

基于 PLSR 及红外光谱技术的冻干过程诺丽果粉水分含量预测

Prediction of moisture content of noni fruit powder by freeze-drying process based on PLSR and infrared spectroscopy

何云啸^{1,2} 张晓青^{1,2} 张阳^{1,2} 刘红^{1,2,3}

HE Yun-xiao^{1,2} ZHANG Xiao-qing^{1,2} ZHANG Yang^{1,2} LIU Hong^{1,2,3}

(1. 海口市热带特色药食同源植物研究与开发重点实验室, 海南海口 571127;

2. 海南师范大学化学与化工学院, 海南海口 571127; 3. 海南南派实业有限公司, 海南海口 571199)

(1. Haikou Key Laboratory of Research and Development on Topical and Special Medicine and Edible Plant, Haikou, Hainan 571127, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou, Hainan 571127, China; 3. Hainan Nanpai Industrial Co., Ltd., Haikou, Hainan 571199, China)

摘要:以经喷雾干燥加工的水分含量为 15.33% 的诺丽果粉为原料,采用真空冷冻干燥机干燥不同时间后,获得不同含水量(0.44%~9.00%)的样本,并结合偏最小二乘回归分析(PLSR)建立诺丽果粉在真空冷冻干燥过程中水分含量与红外光谱的定量模型。试验结果表明,水分的红外光谱吸收峰出现在 1 640 cm⁻¹ 左右;冷冻干燥的时间越长,诺丽果粉水分含量越少,吸收峰值越弱。水分含量在 0.44%~9.00% 时,所建 PLSR 预测模型的决定系数为 0.91,交互验证均方根误差为 0.62;而水分含量在 5.00%~9.00% 时,所建 PLSR 预测模型的决定系数为 0.98,交互验证均方根误差为 0.26。说明该方法可用于真空冷冻干燥过程中诺丽果粉水分含量(0.44%~9.00%)的快速预测,且当水分含量为 5.00%~9.00% 时,模型准确度更高。

关键词:诺丽果粉;真空冷冻干燥;傅立叶红外光谱;水分;PLSR

Abstract: Noni powders with the moisture content of 15.33% were prepared from fresh noni fruit by spray drying, then vacuum freeze drying to obtain samples with moisture content (0.44%~9.00%) by different drying time respectively. Then the model between IR and water content of all samples with partial least squares regression (PLSR) was established. The results showed that IR absorption peak

of water appeared about 1 640 cm⁻¹, and the absorption peak was influenced by the freeze drying time. PLSR model with moisture content in range of 0.44%~9.00% in the noni fruit powder was also built, and the square of determination coefficient for prediction is 0.91, with the interactive authentication root mean square error (RMSECV) 0.62. However, the square of determination coefficient for prediction was 0.98, with the interactive authentication root mean square error (RMSECV) 0.26 in the model for moisture content in the noni fruit powder from 5.00% to 9.00%. It showed that the predicted value of moisture content was close to the measured value. The infrared spectroscopy could be used to detect the content of the water (0.44%~9.00%) in the noni fruit with high accuracy in the moisture content range from 5.00% to 9.00%.

Keywords: Noni; vacuum freeze drying; infrared spectrum of Fourier; moisture; PLSR

诺丽果为热带水果,果实中含有赛洛宁原(Proxeronine)、赛洛宁转化酶(Proxeronase)以及维生素、矿物质、天然氨基酸等多种营养成分^[1]。赛洛宁原可以在人体内转化成赛洛宁,参与细胞代谢、修复和再生全过程^[2]。新鲜诺丽果常温采摘后不易储存和运输,工业上常被加工成酵素或诺丽果粉。诺丽果汁经喷雾干燥后,因过高的进风温度和出风温度会破坏诺丽的营养成分,使其失去部分营养价值;而真空冷冻干燥制备诺丽果粉时,则需要设备的冷冻面积大,干燥时间长,能耗也高。采用喷雾干燥和真空冷冻干燥联合处理果粉,不仅保持了果粉的营养成分,还提高了冷冻干燥的工作效率,节省能耗。加工时,先采用较低的喷雾干燥温度使诺丽果脱除 80% 以上的水分后,再进一步冷冻干燥脱水,

基金项目:海南省社会发展专项项目(编号:2015sf11);海口市应用技术研究与开发项目(编号:2016013);国家自然科学基金(编号:81360478);国际合作项目(编号:2014DFA4085)

作者简介:何云啸,男,海南师范大学在读硕士研究生。

通信作者:刘红(1967—),女,海南师范大学教授,博士。

E-mail:lhdy123@126.com

收稿日期:2017-07-03

经过一段时间的冷冻干燥处理,获得不同含水量的诺丽果粉。

红外光谱是指某一物质受红外光照射后,其分子吸收一部分能量并转变为分子的振动与转动内能。以波长或者波数为横坐标,透过率或吸光度为纵坐标,得到该物质的红外吸收光谱图。不同的分子具有不同的振动与转动内能,故而吸收峰的位置与峰高均有所不同,由此可以判断物质的存在与含量^[3]。红外光谱可用于食品、化工产品的水分、化学成分的检测。而PLSR即偏最小二乘回归是将多因变量对多自变量进行回归建模,尤其是当各变量总体内部拥有较高程度的相关性时,用此法进行回归建模分析,依次比对每个因变量做多元回归更加有效,其结论更加可靠,整体性更强^[4-6]。刘世龙^[7]采用了红外光谱法检测玉米粉和乙醇中水分含量;黄红梅等^[8]研究了大豆油煎炸过程的衰减全反射红外光谱;王凯悦等^[9]研究了干燥条件影响诺丽中水分和萜醌类化合物含量。运用传统的研究方法测定样品的含水量不仅耗时长,而且消耗量大,无法满足对样品中含水量的实时监测。本试验研究喷雾干燥后的诺丽果粉在真空冷冻干燥过程中水分含量的变化,通过运用偏最小二乘法回归建模,探索红外光谱测定真空冷冻干燥过程中的果粉水分含量,旨在实现果粉冷冻加工过程中的快速检测。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

可溶性淀粉:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;
麦芽糊精:DE值为18,山东滨州西王食品有限公司;
新鲜诺丽果:海南西沙诺丽公司。

1.1.2 仪器设备

微型喷雾干燥实验装置:L-117型,天津大学北洋化工实验设备有限公司;

冷冻干燥机:LGJ-10型,北京四环仪器厂有限公司;

智能傅里叶变换红外光谱仪:6700型,美国Thermo Scientific公司。

1.2 方法

1.2.1 样品处理 将新鲜诺丽果清洗干净,切片,打浆,过滤得到诺丽果汁,冷藏备用。取诺丽果汁加入一定比例的助干剂,即果汁:可溶性淀粉:麦芽糊精的比例为15:1:0.1。喷雾干燥的条件:进风流量25 m³/h,进风温度105℃,进料速度20 r/min。最终得到水分含量为15.33%的诺丽果粉。

1.2.2 冷冻干燥条件设置 准确称取0.5 g的诺丽果粉27份,密封,然后将其进行5 h冷冻预处理后再进行真空冷冻干燥。设置真空度10 Pa,冷冻干燥温度-40℃。真空度和温度达到设定值后开始计时,每隔2 h,依次取出1份样品,迅速将样品移到干燥器中放至室温后,称量(m),按式(1)进行计算冷冻干燥过程中诺丽果粉中的水分含量。

$$T = \frac{m - 0.5 \times (1 - 15.33\%)}{0.5 \times (1 - 15.33\%)} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

T ——诺丽果粉的水分含量,%;

m ——干燥后的质量,g。

1.2.3 红外光谱扫描 取诺丽果粉约1 mg,加入约150 mg干燥的溴化钾,研磨,混合,压片,于400~4 000 cm⁻¹进行红外光谱扫描^[10],采集光谱数据。每份样品均扫描3次,取平均值,校正基线处理,平滑处理,标记相应的峰值,便于数据分析。

1.2.4 光谱数据处理 将采集的果粉光谱数据与实测含水量相对应,利用Unscrambler 9.7软件的偏最小二乘回归法建模,并预测和验证模型。首先在波数为400~4 000 cm⁻¹范围内,对水分含量(0.44%~9.00%,5.00%~9.00%)进行建模分析,得到含水量在5.00%~9.00%内所建模型较优,接着在波数范围400~1 953 cm⁻¹和2 806~2 998 cm⁻¹以及3 673~3 650 cm⁻¹内获得优化模型;最后分别在波数为400~1 953,1 640,400~3 673,1 460~1 640 cm⁻¹时,简化建模,通过分析建模和预测的有效决定系数 R^2 以及均方根误差RMSE,选择最优的建模区间。

2 结果与分析

2.1 红外光谱图分析

冷冻干燥时间分别为4,16,48 h的诺丽果粉,水分含量分别为9.00%,5.00%,1.28%。在波数为399~4 001 cm⁻¹时,诺丽果粉样品的透过率与水分含量(9.00%,5.00%,1.28%)之间的变化关系,见图1。Pogorelov等^[11-13]研究发现由于氢键的作用使液体水在浓缩过程保持了液体水的特性。冷冻干燥是将水分由固态变为气态发生相变。诺丽粉在-53℃冷冻干燥过程中的红外光谱图与常温下相似,说明冷冻干燥对诺丽粉的结构没有造成较大的影响。但诺丽粉的水分含量增加时,透过率增加^[14-15]。从诺丽粉的振动光谱看,喷雾干燥的诺丽粉在1 640 cm⁻¹处出现明显的吸收峰。经过冷冻干燥的诺丽粉有较明显的肩峰,说明诺丽粉在水分含量较低时,水分由自由水转变为结合水,可能与其表面自由能的变化有关。

2.2 红外光谱的一阶导数和二阶导数

将不同水分含量诺丽粉的红外光谱进行一阶和二阶导数运算,得到图2、3。由图2、3可知,诺丽粉在400~1 953,2 806~2 998,3 673~3 650 cm⁻¹3个区间的透过率变化较大。

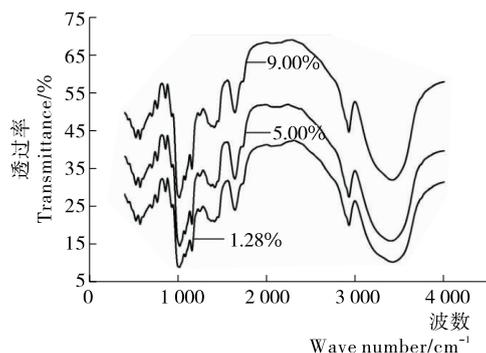


图1 不同水分含量的诺丽粉的红外光谱图

Figure 1 Infrared spectra of noni powder with different moisture content

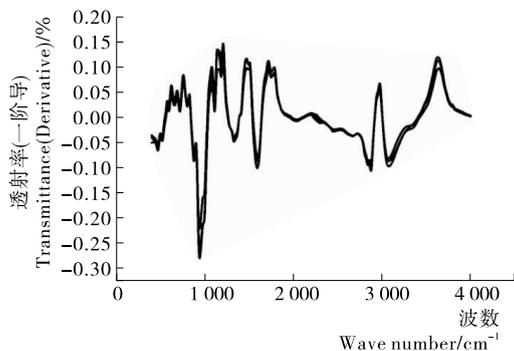


图 2 诺丽粉红外光谱一阶导数图

Figure 2 Derivative spectra calculation of IR spectra of Noni powder

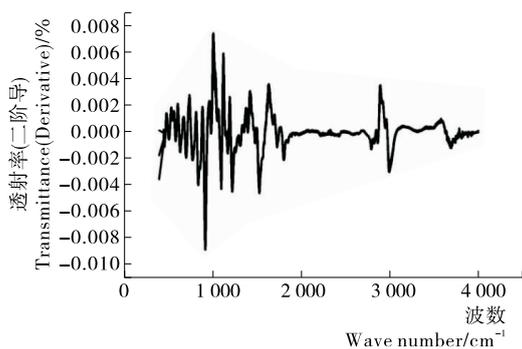


图 3 诺丽粉的红外光谱二阶导数图

Figure 3 Two order derivative calculation of IR spectra of Noni powder

2.3 水分模型的建立

本试验的自变量是光谱的透射率,因变量是水分含量。运用 The Unscrambler 软件分析数据,利用 PLSR 法对数据进行验证分析。具体做法:将 27 份样品数据分成两部分,其一,任意抽取 18 个数据组成校正集,用于建立模型,剩余 9 份的数据组成预测集用于验证模型^[16-18]。选主因素为 5,取样品水分含量为 0.44%~9.00%的诺丽粉,选择一定波数范围进行建模并预测,结果见表 1。在上述的样品中选择水分含量 5.00%~9.00%的诺丽样品 20 个,12 个组成样品集,8 个为预测集。

由表 1 可知,在 400~4 000 cm^{-1} 进行建模,水分含量为 0.44%~9.00% 时得到模型的有效决定系数 R_c^2 为 0.93,模型校正的均方根误差 (RMSEC) 为 0.600。当水分含量为 5.00%~9.00% 时,相互验证模型的有效决定系数 $R_{cv}^2 = 0.98$,均方根误差 RMSECV 为 0.26,模型的预测结果见图 4、5。由图 4、5 可知,分段计算水分含量时,含水量为 5.00%~9.00% 的模型较优。

当果粉的含水量为 5.00%~9.00% 时,在 400~1 953, 2 806~2 998, 3 673~3 650 cm^{-1} 优化的模型,有效决定系数为 0.98,见表 1,建模均方根误差低,模型较优。

2.4 模型的简化运算

由图 1~3 可知,由于在红外光谱中,水的吸收峰出现在

表 1 诺丽粉水分的 PLSR 分析结果

Table 1 PLSR analysis results of water in Noli

波长范围/ cm^{-1}	建模		相互验证	
	RMSEC	R_c^2	RMSECV	R_{cv}^2
400~4 000(水分含量 0.44%~9.00%)	0.600	0.93	0.620	0.91
400~4 000(水分含量 5.00%~9.00%)	0.440	0.96	0.260	0.98
400~1 953, 2 806~2 998, 3 673~3 650 (水分含量 5.00%~9.00%)	0.309	0.98	0.307	0.98

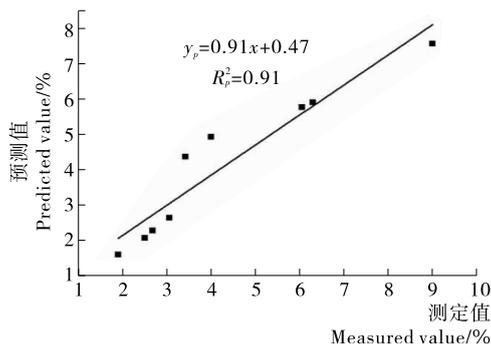


图 4 水分范围 0.44%~9.00% 的预测结果

Figure 4 Prediction results of moisture range 0.44%~9.00%

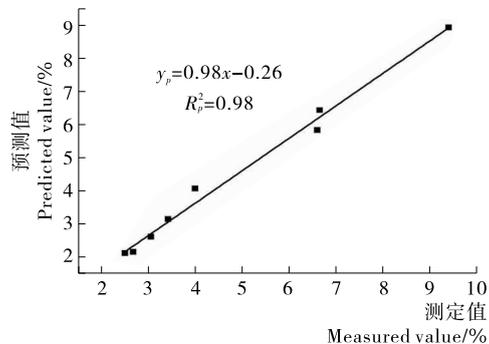


图 5 水分范围 5.00%~9.00% 的预测结果

Figure 5 Prediction results of moisture range 5.00%~9.00%

1 640, 3 300 cm^{-1} 左右,根据具体数据的波数值,选取区间为 400~1 953, 1 640, 400~3 673, 1 460~1 640 cm^{-1} , 然后分析在这 4 个区间内,透射率随水分含量的变化情况,运用 PLS 法依次将 4 个区间一起建模见表 2。400~3 673 cm^{-1} 的数据更加精确,400~3 673 cm^{-1} 的有效决定系数 R_c^2 为 0.95,建模均方根误差为 0.533,方程为 $Y = 0.18 + 0.95X$ 。400~1 953 cm^{-1} 的建模(图 6)有效决定系数 R_c^2 为 0.94。1 460~1 640 cm^{-1} 的建模有效决定系数高于 1 640 cm^{-1} 的(图 7)^[19]。水分含量变化主要影响的位置在 1 460~1 640 cm^{-1} ,其拟合方程为 $Y = 0.63 + 0.82X$, $R_c^2 = 0.82$ 。

3 结论

经试验研究表明,冷冻干燥的时间越久,诺丽果粉中的

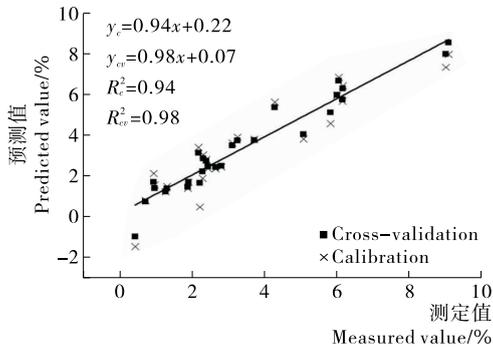


图6 波长范围为400~1953 cm⁻¹的简化模型

Figure 6 Simple model with wavelength range of 400~1953 cm⁻¹

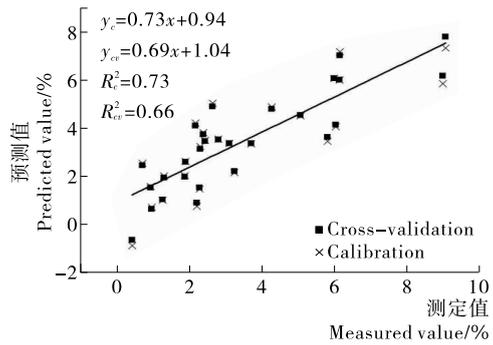


图7 波长为1640 cm⁻¹的简化模型

Figure 7 Simple model with wavelength of 1640 cm⁻¹

表2 模型的简化运算[†]

Table 2 Model simplification

区间/cm ⁻¹	RMSEC	R ²	拟合方程	RMSEP	R ₀ ²
400~1953	0.588	0.94	Y=0.22+0.94X	0.62	0.93
1640	1.210	0.73	Y=0.94+0.73X	0.81	0.89
400~3673	0.533	0.95	Y=0.18+0.95X	0.56	0.97
1460~1640	0.990	0.82	Y=0.63+0.82X	0.32	0.87

[†] 拟合方程中,X表示实测值,Y表示预测值。

水分含量越少,在1640 cm⁻¹的红外光谱吸收峰值变弱,并且基于红外光谱技术和PLSR在1640 cm⁻¹建模的有效决定系数为0.73。利用红外光谱(400~4000 cm⁻¹)和PLSR对真空冷冻干燥过程中诺丽果粉水分含量(0.44%~9.00%,5.00%~9.00%)的快速预测,预测模型的决定系数分别为0.91,0.98。因此,基于PLSR和红外光谱技术可用于真空冷冻干燥过程中诺丽果粉水分含量(0.44%~9.00%)的快速预测,且当水分含量为5.00%~9.00%时,模型准确度更高。

参考文献

[1] 李法营, 蓝增全, 刘昌芬, 等. 诺丽国内外研究进展[J]. 安徽农业科学, 2009, 32(4): 34-36.
 [2] WEST B J, JENSEN C J, WESTENDORF J. Noni juice is not hepatotoxic[J]. World Journal of Gastroenterology, 2006, 22(6): 51-52.
 [3] 曾安, 陈仓, 陈闽杰. 红外光谱法检测润滑油中水分含量的研究[J]. 润滑与密封, 2009, 34(9): 102-104, 119.

[4] 王相友, 魏忠彩, 孙传祝, 等. 胡萝卜切片红外辐射干燥水分迁移特性研究[J]. 农业机械学报, 2015, 46(12): 240-245.
 [5] 周镇华, 谢顺康. 水分红外测量原理及方法[J]. 半导体光电, 1992, 13(2): 114-117, 125.
 [6] 孙巧红, 伊博文, 闫小平, 等. 多功能红外水分测定仪快速测定颗粒剂水分含量[J]. 时珍国医国药, 2016, 27(10): 2408-2409.
 [7] 刘世龙. 红外光谱法对玉米粉和乙醇中水分含量的检测研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2010: 6-10.
 [8] 黄红梅, 李亮星, 陈文静, 等. 大豆油煎炸过程的衰减全反射红外光谱跟踪分析[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(8): 1169-1173.
 [9] 王凯悦, 廖小伟, 刘红, 等. 干燥条件对海巴戟天果中水分和萜醌类化合物含量的影响[J]. 海南师范大学学报: 自然科学版, 2016, 29(1): 55-60.
 [10] 张晓青, 牛鹤颖, 何云啸, 等. 基于红外光谱技术快速检测椰子油氧化指标的研究[J]. 海南师范大学学报: 自然科学版, 2016, 29(3): 293-296, 332.
 [11] POGORELOV V, DOROSHENKO I, PITSEVICH G, et al. From clusters to condensed phase-FT IR studies of water[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 235: 7-10.
 [12] STAACK N, AHRNÉ L, BORC E, et al. Effects of temperature, pH, and controlled water activity on inactivation of spores of Bacillus cereus in paprika powder by near-IR radiation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2008, 89(3): 319-324.
 [13] KEVORKVANTS R, RUDAKOVA A V, CHIZHOV Y V, et al. The origin of 1560 cm⁻¹ band in experimental IR spectra of water absorb on TiO₂ surface: Ab initio assessment [J]. Chemical Physics Letters, 2016, 662(1): 97-101.
 [14] 吴晓磊, 张寄阳, 刘浩, 等. 基于红外热像仪的棉花水分状况诊断方法[J]. 应用生态学报, 2016, 27(1): 165-172.
 [15] 陈乐, 张华峰, 郝森, 等. 淫羊藿水分和灰分的近红外快速检测[J]. 中草药, 2015, 46(9): 1368-1373.
 [16] 朱逢乐, 何勇, 邵咏妮. 应用近红外高光谱成像预测三文鱼肉的水分含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(1): 113-117.
 [17] 刘聪, 郭康权, 张强, 等. 基于近红外光谱的室温贮藏下鲜枣霉菌污染动力学模型[J]. 农业工程学报, 2013, 29(1): 278-284.
 [18] 汪岳刚, 邓云, 王丹凤, 等. 鲑鱼片远红外热泵干燥中水分迁移及品质变化[J]. 食品与机械, 2013, 29(6): 34-37, 53.
 [19] 黄春燕, 王登伟, 肖莉娟, 等. 基于红外热图像的水分胁迫指数与叶片水势的关系研究[J]. 红外, 2013, 34(10): 44-48.