

近红外漫反射光谱法快速检测高纤维素、木质素物料水分含量

Rapid determination of moisture content of high cellulose and lignin materials by near-infrared diffuse reflectance spectroscopy

姚 力^{1,2} 李宗军¹ 朱门君² 戴海容² 李小妍²

YAO Li^{1,2} LI Zongjun¹ ZHU Menjun² DAI Hairong² LI Xiaoyan²

(1. 湖南农业大学食品科学技术学院, 湖南 长沙 410128; 2. 湖南皇爷实业有限公司, 湖南 湘潭 411228)

(1. College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China; 2. Hunan Onyear Industry Co., Ltd., Xiangtan, Hunan 411228, China)

摘要:目的:建立一种快速检测高纤维素、木质素物料水分含量的方法。方法:以槟榔这种含高纤维素、木质素的中药材为原料,用近红外光谱仪采集近红外漫反射光谱,运用 NIR Cal 建模软件对光谱数据进行预处理,优选特征波长,并运用偏最小二乘法(PLS)分析建立槟榔水分含量定量模型。结果:槟榔水分含量定量模型校正集决定系数为 0.994 2,校正误差均方根(RMSEC)为 0.50;验证集决定系数为 0.986 7,预测误差均方根(RMSEP)为 0.68。结论:该方法简便、快速、安全、实用、准确,适用于含高纤维素、木质素物料的水分含量的快速测定。

关键词:纤维素;木质素;水分含量;近红外漫反射

Abstract: **Objective:** To establish a rapid method for moisture detection of high cellulose and lignin materials. **Methods:** The areca nut, a Chinese herbal medicine containing high cellulose and lignin, was selected. Use a near-infrared spectrometer to collect near-infrared diffuse reflectance spectra. Apply NIR Cal modeling software to preprocess the spectral data, select the optimal feature wavelengths, and use partial least squares (PLS) analysis to establish a quantitative model for areca nut moisture content. **Results:** A quantitative model for areca nut moisture content was acquired, with the coefficient of determination of 0.994 2, the root mean square of the calibration error (RMSEC) of 0.50, the coefficient of determination for the validation set of 0.986 7, the root mean square of the prediction error (RMSEP) of 0.68. **Conclusion:** This method is simple, fast, safe, practical, and

accurate, suitable for the rapid determination of moisture content in materials containing high cellulose and lignin.

Keywords: cellulose; lignin; moisture content; near-infrared diffuse reflection

农林产品中的竹类、棉麻、稻草、木材、药材等含有丰富的纤维素和木质素。高纤维素、木质素物料品质不仅受种植产地与采收时间影响,还与产地初加工密切相关^[1]。高含水率的物料可为真菌、细菌的生长繁殖提供有利环境,导致高纤维素、木质素物料在贮藏过程中易发霉腐烂^[2];物料含水率的变化将影响材料的收缩或膨胀,改变其物理和机械性能,不利于物料的运输以及加工,因此,需按照相应物料的加工工艺要求,将高纤维素、木质素物料的水分控制在合理范围内^[3-4]。在物料交易环节中,含水量会影响高纤维素、高木质素物料的质量值,从而影响交易价格。因此,精确、快速测量高纤维素、木质素物料产品的水分含量,对公平结算、合理控制相关加工仓储物流环节以及提升产品品质等具有重要意义^[5]。传统的烘箱恒重法作为标准测试方法,其测定准确性高,但耗时过长(≥ 4 h),因此,建立一种快速、高效、准确的高纤维素、木质素物料的水分含量测定方法很有必要。

近红外光谱法(NIR)是利用有机物中含氢基团(如 C—H、N—H、O—H 和 C=O 等化学键)的泛频振动或转动,以漫反射方式获得在近红外区的吸收光谱,通过主成分分析、偏最小二乘法、人工神经网络等现代化学和计量学的手段,建立物质光谱与待测成分含量间的线性或非线性模型,从而实现用物质近红外光谱信息对待测成分含量的快速计算^[6-7]。随着光谱技术的快速发展,越来越多的近红外光谱方法已被制定为国家标准、行业标

作者简介:姚力,女,湖南农业大学在读硕士研究生。

通信作者:李宗军(1967—),男,湖南农业大学教授,博士。

E-mail: hnlizongjun@163.com

收稿日期:2023-11-10 改回日期:2024-01-25

准、地方标准,被广泛应用于粮油、茶叶、酿酒等行业^[8]。近红外光谱技术日趋成熟,被广泛应用于农业、食品、制药等领域^[9-14]。张静等^[15]使用便携式近红外和可见光光谱仪结合多变量分析方法无损检测水稻水分含量,基于近红外光谱的连续投影算法(SPA)—偏最小二乘回归(PLSR)模型,预测集相关系数为 0.810 3,校正误差均方根(RMSEC)为 0.412,其预测效果好于可见光光谱。苏鹏飞等^[16]采用近红外光谱技术建立了高粱水分指标的快速分析模型,所建模型的线性关系较好, R^2 为 0.955 8,模型质量较好,具有较好的预测能力。王超等^[17]将近红外光谱分析与化学计量方法相结合,构建玉米水分含量快速检测模型,联合间隔偏最小二乘法(SiPLS)优选特征谱区的建模精度最高,其验证集的决定系数、均方根误差和残余预测偏差分别为 0.994,0.023,12.777,能够满足玉米水分含量快速检测的需求。赵艳莉等^[18]提出了一种基于连续投影法的特征波长选择和麻雀搜索算法(SSA)优化正则化极限学习机(RELM)的菠萝含水率检测模型,其检测精度最高。研究拟将近红外光谱技术与化学计量学相结合,考察预处理方法、波段及建模方法对模型性能的影响,以槟榔为研究对象,建立槟榔水分含量的快速定量检测模型,以期为农林高纤维素、木质素物料的品质评价提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

槟榔:共取 311 份样品,其中 291 份用于建模,20 份用于模型外部验证,湖南皇爷实业有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

电热鼓风干燥箱:DHG-9245A 型,上海一恒科学仪器有限公司;

电子天平:FA2104N 型,上海菁海仪器有限公司;

高速多功能粉碎机:RRH-A1000 型,上海维沃工贸有限公司;

傅立叶变换近红外光谱仪:NIRM54 型,附带 NIRareOperator 光谱分析软件、NIRCal 5.4-化学计量学软件、Manangementconsole 软件,瑞士 BUCHI 公司。

1.2 方法

1.2.1 槟榔样品预处理 将所有槟榔沿中心线对称切开后去核并均分为 2 份:一份用切籽刀切碎,检测水分(参考 T/HNBFIA01—2023);另一份用粉碎机粉碎后进行近红外扫描采集光谱图。两种方法检测水分同时进行,可避免样品检测不及时,储存时间过长导致的水分流失。

1.2.2 样品近红外光谱图采集条件 开机前检查工作环境电源、温度和湿度等条件,当电压稳定、室温为(25±5)℃、湿度≤80%时,开机预热 15 min。取适量待测槟榔

样品用粉碎机粉碎后,袋装密封等待测量。将样品平铺至高性能杯中,盖好高性能透反射适配器。正确输入待测样品信息后,点击启动按钮,仪器自动完成光谱采集,通过 NIRareOperator 光谱分析软件输出结果。光谱扫描范围为 12 000~4 000 cm^{-1} ,仪器分辨率为 8 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次,以内置背景及外部背景作为参比,重复 3 次取平均光谱。每 24 h 进行系统适应性测试(SST)以监控和检验系统性能。每次重新启动仪器应进行外参比测量,以保证结果质量和测量稳定性。仪器使用时也应按照系统提示每小时测量一次外参比。

1.2.3 模型的建立与质量评价 首先利用近红外光谱仪 NIRareOperator 光谱分析扫描槟榔样品的光谱图,同时利用 T/HNBFIA01—2023《精制槟榔》附录 P 方法检测槟榔样品水分含量,利用 Manangementconsole 软件的样品管理对样品的光谱信息进行赋值。最后运用 NIRCal 建模软件对光谱经平滑处理(Sa3)、标准化(Mf)、趋近归一化(Ncl)、最大归一化(Mma)、0~1 间归一化(N01)、单位长度归一化(Nle)、一阶导数(Db1)、二阶导数(Db2)、标准归一化(Snv)、多元散射校正(Msc)等光谱预处理后^[19],选出最佳预处理方法,利用 PLS 偏最小二乘法建立槟榔水分检测模型,探讨全波段和特征波段所建模型的预测效果,所建模型用决定系数 R^2 、交叉验证误差均方 RMSECV 评价。 R^2 越大,RMSECV 越小,模型预测性能越好。

2 结果与分析

2.1 光谱扫描及光谱数据分析与处理

在 1.2.2 测定条件下,扫描槟榔近红外光谱。采用 T/HNBFIA01—2023《精制槟榔》附录 P 方法检测的水分含量为输入的手工值,为建立定标模型赋值。对槟榔样品按择二留一法进行样本集划分,去除异常样,最终得到 285 个样品光谱,其中 192 个样本为校正集作为建模使用,93 个样本为验证集以最终评价模型的稳定性和准确度。由表 1 可知,校正集样品完全包含了验证集,且校正集的偏差小于验证集的,符合近红外光谱检测要求。

由图 1 和图 2 可知,通过预处理 Mf、Db1 方法处理后,光谱更加光滑,样品之间的差异性更加明显,Q 值有较为明显的改善,该处理有利于定标过程中对光谱信息

表 1 校正集、验证集样品基本信息

Table 1 Basic information of samples in calibration set and validation set

模型	样品数	水分含量/%	极差/%
校正集	195	11.4~43.9	32.5
验证集	96	11.4~40.4	29.0

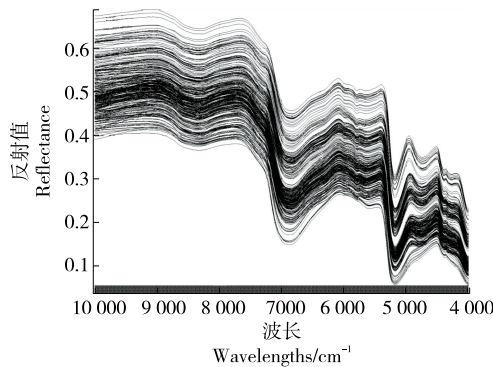


图 1 槟榔样品原始光谱图

Figure 1 NIR original spectra of betel nut samples

的进一步选择。

2.2 槟榔水分检测模型的建立

根据不同主成分数、波段选择、预处理方式选择最佳定量模型(Q 值最高),结果见表 2。

由表 2 可知,模型的最佳 Q 值为 0.849 0(0.6<Q 值<1.0),主成分数为 8,对应的预处理方法为 Mf 和 Db1,说明利用近红外漫反射光谱进行水分检测,全波段均能观察到明显的特征峰。由图 3 可知,精制槟榔水分的实测值与预测值线性相关性较好,该定量模型校正集

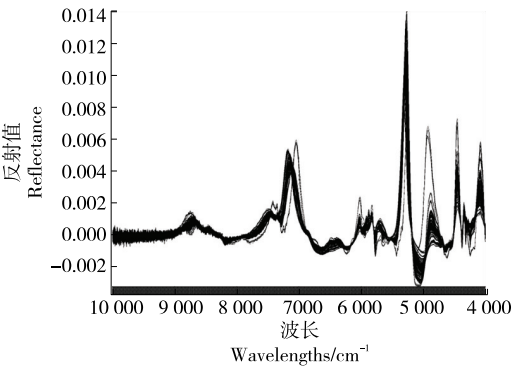


图 2 槟榔样品预处理光谱图

Figure 2 NIR pretreated spectra of betel nut samples

的决定系数 R^2 为 0.994 2,校正误差均方根(RMSEC)为 0.50。

2.3 模型的验证与评价

2.3.1 内部验证 采用验证样品集进行定标模型准确性验证,验证集的决定系数 R^2 为 0.986 7,预测误差均方根(RMSEP)为 0.68(图 4)。

2.3.2 外部验证 为验证槟榔水分检测模型的准确性,随机取 20 份样本不参与建模,作预测集样本。将预测集样本按 T/HNBFIA01—2023《精制槟榔》附录 P 方法测得

表 2 不同次/主成分数、波段选择和预处理方法对 Q 值的影响

Table 2 Effects of different secondary/primary PCs, wave selection and pretreatments on Q values

预处理方法	主成分数	次成分数	波段占比/%	特征波段范围/cm ⁻¹	Q 值
Mf、Db1	8	1~6	100	4 000~10 000	0.849 0
Snv、Db1	9	1~6	100	4 000~10 000	0.843 6
Db1	13	1~6	100	4 000~10 000	0.820 5
Ncl、Db1	13	1~4	83	5 000~10 000	0.817 7
Ncl	10	1~6	100	4 000~10 000	0.816 3
Ncl	8	1~5	83	5 000~10 000	0.814 3
Sa3、Ncl、Db1	10	1~4	83	5 000~10 000	0.810 6
Snv、Db1	11	1~5	79	5 000~7 144,7 404~10 000	0.806 1
Mf、Db1	13	1~2	83	5 000~10 000	0.803 6

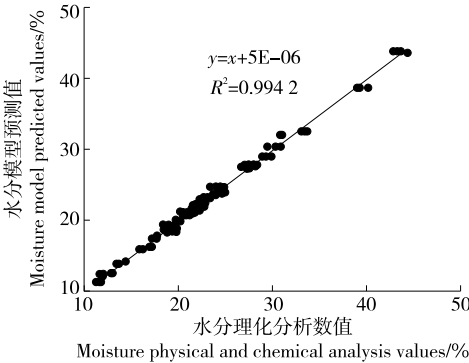


图 3 校正集中模型验证拟合图

Figure 3 Model validation fitting diagram in the C-set

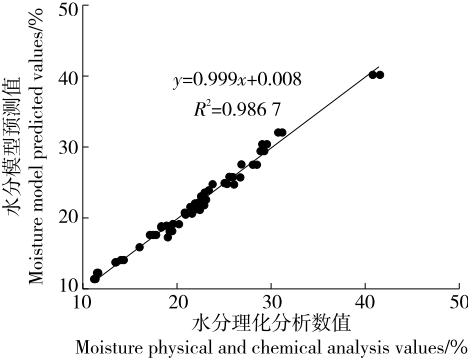


图 4 验证集中模型验证拟合图

Figure 4 Model validation fitting diagram in the V-set

的水分含量(即真实值),与建立的槟榔水分模型所预测水分含量(即理论值)进行比较,计算模型的方法精密度,验证其准确性。

由表 3 可知,槟榔的水分指标模型预测的平均相对误差(精密度)较小,为 1.52%,满足水分检测现行精制槟

榔团体标准及相关国家标准精密度要求(方法精密度要求:在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%),说明模型具有较好的预测能力,在实际生产过程中,可用于精制槟榔水分含量的检测,以提高日常分析效率。

表 3 验证数据

Table 3 Validation data

样品号	真实值	理论值	绝对差值	精密度/%	样品号	真实值	理论值	绝对差值	精密度/%
1	23.48	23.71	0.23	0.97	11	14.06	13.77	0.29	2.08
2	24.83	25.09	0.26	1.04	12	10.28	10.62	0.34	3.25
3	20.14	20.55	0.41	2.02	13	12.92	12.78	0.14	1.09
4	21.38	21.38	0.00	0.00	14	39.04	39.28	0.24	0.61
5	21.11	20.41	0.70	3.37	15	19.25	19.03	0.22	1.15
6	20.68	20.37	0.31	1.51	16	22.34	22.61	0.27	1.20
7	22.96	23.18	0.22	0.95	17	33.42	33.98	0.56	1.66
8	22.50	21.92	0.58	2.61	18	42.11	42.89	0.78	1.84
9	38.65	39.30	0.65	1.67	19	28.23	28.44	0.21	0.74
10	40.39	40.72	0.33	0.81	20	13.64	13.89	0.25	1.82

3 结论

研究利用近红外光谱技术建立了精制槟榔水分快速定量分析模型,所建立模型涵盖槟榔原籽、过程品及成品,覆盖整个精制槟榔生产周期的样本。模型光谱以近红外漫反射的方式采集,采用现行精制槟榔团体标准测定其水分含量,并与光谱对应选用预处理方法标准化和一阶导数,主成分数为 8,建立精制槟榔水分含量最佳偏最小二乘法模型。所构建的精制槟榔水分含量模型校正集的决定系数 R^2 为 0.994 2,校正误差均方根(RMSEC)为 0.50;验证集的决定系数 R^2 为 0.986 7,预测误差均方根(RMSEP)为 0.68。此外,利用外部预测集样本作为外部验证,对模型进行了预测效果的外部判断,最终精密度在允许的检测误差范围内,该模型预测效果是比较稳定、可靠的。与精制槟榔团体标准相比,研究所建立的近红外漫反射光谱法检测水分含量具有操作简单、检测效率高优点。但槟榔果长度在 (45 ± 15) mm,直径在 (22 ± 8) mm,由于其尺寸原因,应用 NIRM54 型仪器不能实现近红外无损检测水分,样本需要进行粉碎处理。随着近红外光谱技术的发展,特别是近年来便携式近红外光谱技术迅速发展,如果能实现槟榔水分无损检测,并结合全自动选籽分选机应用于生产线,该技术在农林产品加工领域能应用得更广泛。

参考文献

[1] 王乐意,李长河,刘明政,等.中药材干燥技术与装备研究现状[J/OL]. 农业工程学报. (2023-12-22) [2023-12-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2047.S.20231221.0942.002.html>.

WANG L Y, LI C H, LIU M Z, et al. Chinese herbal medicine drying technology and equipment research [J/OL]. Journal of Agricultural Engineering. (2023-12-22) [2023-12-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2047.S.20231221.0942.002.html>.

[2] 邓建阳,李浩,蒋雪薇,等.食用槟榔加工工艺及其化学与微生物污染研究进展[J].食品与机械,2018,34(1):173-176.

DENG J Y, LI H, JIANG X W, et al. Research progress on processing technology and chemical and microbial contamination of edible betel nut[J]. Food & Machinery, 2018, 34(1): 173-176.

[3] 刘艳.对中药现代化及中药国际化发展的思考[J].现代医学与健康研究电子杂志,2018,2(18):163,165.

LIU Y. Thinking on the modernization and internationalization of traditional Chinese Medicine[J]. Journal of Modern Medicine and Health Research, 2018, 2(18): 163, 165.

[4] 阚相成.不同温度下木材含水率近红外光谱无损检测研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2022:1-5.

KAN X C. Nir nondestructive testing of wood moisture content under different temperature research [D]. Harbin: The Northeast Forestry University, 2022: 1-5.

[5] 杨舒涵.基于近红外的棉花回潮率检测系统设计与研究[D].西安:西安理工大学,2021:1-3.

YANG S H. Based on near infrared moisture regain of cotton testing system design and research[D]. Xi'an: Xi'an Polytechnic University, 2021: 1-3.

[6] 钱晓庆,朱萌,石钢鹏,等.冻融循环过程中鲢鱼片 K 值的近红外预测模型研究[J].食品与机械,2021,37(1):137-142.

QIAN X Q, ZHU M, SHI G P, et al. Research on near-infrared

- prediction model of K value of channel catfish filet during freeze-thaw cycle[J]. Food & Machinery, 2021, 37(1): 137-142.
- [7] 曹念念, 刘强, 彭菁, 等. 基于近红外光谱技术的黄桃脆片可溶性固形物和硬度定量检测方法[J]. 食品与机械, 2021, 37(3): 51-57.
- CAO N N, LIU Q, PENG J, et al. Quantitative detection method of soluble solids and hardness of yellow peach chips based on near-infrared spectroscopy[J]. Food & Machinery, 2021, 37(3): 51-57.
- [8] 褚小立, 史云颖, 陈瀑, 等. 近五年我国近红外光谱分析技术研究与应用进展[J]. 分析测试学报, 2019, 38(5): 603-611.
- CHU X L, SHI Y Y, CHEN P, et al. Advances in research and application of near-infrared spectroscopy in China in recent five years[J]. Chinese Journal of Analytical and Testing, 2019, 38(5): 603-611.
- [9] 孙晓荣, 郑冬钰, 刘翠玲, 等. 小麦粉品质在线无损快速检测系统设计与实现[J]. 食品与机械, 2022, 38(12): 87-91.
- SUN X R, ZHENG D Y, LIU C L, et al. Design and implementation of online non-damage and rapid testing system for wheat flour quality[J]. Food & Machinery, 2021, 38(12): 87-91.
- [10] 夏长栋, 冉乾松, 李芮, 等. 红茶发酵过程中品质评价技术研究进展[J]. 食品与机械, 2023, 39(3): 233-240.
- XIA C Y, RAN Q S, LI R, et al. Research progress on quality evaluation technology of black tea during fermentation[J]. Food & Machinery, 2023, 39(3): 233-240.
- [11] 黄积微, 李洋, 袁迪, 等. 基于便携式近红外光谱仪的蓝莓热风干燥过程模型的建立[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(16): 283-290.
- HUANG J W, LI Y, YUAN D, et al. Establishment of blueberry hot air drying process model based on portable near infrared spectrometer[J]. Food and Fermentation Industry, 2023, 49(16): 283-290.
- [12] 姜洪喆, 杨雪松, 李兴鹏, 等. 油茶果自然霉变程度的可见/近红外与中短波近红外光谱检测[J]. 食品科学, 2023, 44(4): 272-277.
- JIANG H Z, YANG X S, LI X P, et al. Detection of natural mildew degree of Camellia oleifera fruit by visible/near infrared and short wave near infrared spectroscopy[J]. Food Science, 2023, 44(4): 272-277.
- [13] 黄志伟, 郭拓, 黄文静, 等. 近红外光谱技术在名贵中药材质量评价中的研究进展[J]. 中草药, 2022, 53(20): 6328-6336.
- HUANG Z W, GUO T, HUANG W J, et al. Research progress of near-infrared spectroscopy in quality evaluation of rare Chinese medicinal materials[J]. Chinese Herbal Medicine, 2022, 53(20): 6328-6336.
- [14] 褚小立, 陈瀑, 李敬岩, 等. 近红外光谱分析技术的最新进展与展望[J]. 分析测试学报, 2020, 39(10): 1181-1188.
- CHU X L, CHEN P, LI J Y, et al. Recent progress and prospect of near-infrared spectroscopy[J]. Chinese Journal of Analysis and Testing, 2020, 39(10): 1181-1188.
- [15] 张静, 郭榛, 王思花, 等. 便携式近红外和可见光光谱仪检测水稻水分含量方法比较研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(7): 2059-2066.
- ZHANG J, GUO Z, WANG S H, et al. Comparative study on the detection methods of rice water content by portable near-infrared and visible light spectrometers[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2023, 43(7): 2059-2066.
- [16] 苏鹏飞, 刘丽丽, 闫宗科, 等. 基于近红外高粱水分的快速分析研究[J]. 酿酒, 2021, 48(1): 87-90.
- SU P F, LIU L L, YAN Z K, et al. Rapid analysis of sorghum moisture based on near infrared[J]. Brewing, 2021, 48(1): 87-90.
- [17] 王超, 王春圻, 徐黎莉, 等. 基于近红外光谱的玉米水分含量快速检测研究[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2022, 34(4): 93-99.
- WANG C, WANG C Q, XU L L, et al. Rapid detection of corn moisture content based on near-infrared spectroscopy[J]. Journal of Heilongjiang Baiyi Agricultural University, 2021, 34(4): 93-99.
- [18] 赵艳莉, 赵倩, 李志强. 基于近红外光谱的 SSA-RELM 的菠萝含水率快速检测[J]. 食品与机械, 2023, 39(11): 79-86.
- ZHAO Y L, ZHAO Q, LI Z Q. Rapid detection of water content of pineapple by SSA-RELM based on near-infrared spectroscopy[J]. Food & Machinery, 2023, 39(11): 79-86.
- [19] 段学, 赵小波, 邹胜琼, 等. 近红外分析技术快速检测白酒基酒中的总酯含量[J]. 酿酒科技, 2021(3): 105-108.
- DUAN X, ZHAO X B, ZOU S Q, et al. Rapid detection of total ester content in liquor base liquor by near infrared analysis[J]. Brewing Technology, 2021(3): 105-108.
- (上接第 68 页)
- [17] 李超, 李孟芝, 崔占虎, 等. 艾粉及常见混伪品的紫外—可见—近红外指纹图谱鉴别研究[J]. 南阳理工学院学报, 2021, 13(6): 98-103.
- LI C, LI M Z, CUI Z H, et al. Study on UV-VIS-NIR fingerprint identification of artemisia argyi powder and common counterfeits[J]. Journal of Nanyang Institute of Technology, 2021, 13(6): 98-103.
- [18] 张思敏, 张也, 伍红年, 等. 不同产地竹节参中 7 种皂苷含量测定及化学计量学评价[J]. 食品与机械, 2022, 38(3): 65-70, 79.
- ZHANG S M, ZHANG Y, WU H N, et al. Determination of seven kinds of saponins in Panax japonicus C. A. Mey from different regions by chemometric evaluation[J]. Food & Machinery, 2022, 38(3): 65-70, 79.
- [19] 杨莉, 夏阿林, 张榆, 等. 基于低场核磁共振技术的奶粉品牌快速判别[J]. 食品与机械, 2021, 37(8): 105-109.
- YANG L, XIA A L, ZHANG Y, et al. Fast identification of milk powder brand based on low field nuclear magnetic resonance technology[J]. Food & Machinery, 2021, 37(8): 105-109.