

DOI:10.3969/j.issn.1000-1298.2010.09.036

醋糟有机基质含水率的可见/近红外光谱检测*

朱咏莉 李萍萍 孙德民 毛罕平

(江苏大学现代农业装备与技术省部共建教育部重点实验室, 镇江 212013)

【摘要】 以醋糟有机基质为研究对象,采用便携式可见/近红外光谱仪采集了不同含水率基质样品(69个)的漫反射光谱,通过选择不同的光谱预处理方法并确定其主要成分数,建立了基于偏最小二乘法(PLS)的醋糟基质含水率定量分析模型。结果表明,以滑动平均滤波(MAF)和一阶微分(FD)相结合作为原始光谱的预处理方法所建立的模型(主成分数为5)对基质含水率的检测效果较好,其校正模型和预测模型决定系数分别为0.993 0和0.990 1,校正均方根误差(RMSEC)和预测均方根误差(RMSEP)分别为0.067 6和0.071 5。因此,可见/近红外光谱技术可以作为醋糟有机基质含水率快速检测的一种可靠方法。

关键词: 醋糟 有机基质 含水率 偏最小二乘法 近红外光谱

中图分类号: O657.33 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2010)09-0178-04

Detection of Moisture Content in Vinegar Residue Substrate Using Visible-near-infrared Spectroscopy

Zhu Yongli Li Pingping Sun Demin Mao Hanping

(Key Laboratory of Modern Agricultural Equipment and Technology, Ministry of Education & Jiangsu Province, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract

In order to develop a method for rapid detection of moisture content in vinegar residue substrate, the spectral data of 69 representative samples were collected by using visible-near-infrared spectroradiometer, and the oven-drying method was applied to obtain the data of these samples' moisture content. Partial least squares regression (PLS) method was selected to perform the calibration models for predicting the moisture content. For determining the number of principal component factors in the PLS model and the method of spectra preprocessing, the model with the lowest prediction residual error sum of square based on cross-validation for the calibration samples set was chosen. The determination coefficient between the predicted and the reference results for the prediction samples set, along with the root mean squared error of prediction (RMSEP), was used as evaluation parameters for the models. The results indicate that the forecast result of spectral data is optimal through the spectra preprocessing method of moving average filter (MAF) and first derivative (FD), with 5 principal component factors. The determination coefficients of the calibration and prediction models are 0.993 0 and 0.990 1, with root mean squared error of calibration (RMSEC) and prediction (RMSEP) of 0.067 6 and 0.071 5, respectively. Therefore, visible-near-infrared spectroscopy with PLS method can be used successfully to determine the moisture content of vinegar residue substrates.

Key words Vinegar residue, Organic substrate, Moisture content, Partial least squares regression, Near-infrared spectroscopy

收稿日期: 2009-11-12 修回日期: 2009-12-15

* “十一五”国家科技支撑计划资助项目(2008BADA6B04)、国家农业科技成果转化资金资助项目(2008GB2C100106)和江苏省教育厅项目(08KJD210006)

作者简介: 朱咏莉, 副研究员, 主要从事农业生物与环境研究, E-mail: zhuyongli76@126.com

通讯作者: 李萍萍, 教授, 博士生导师, 主要从事农业废弃物资源化利用研究, E-mail: lipingping@ujs.edu.cn

引言

目前对制醋业有机废弃物——醋糟再利用的研究表明,将其进行堆制发酵后开发成栽培基质是一个十分有效的途径^[1]。但无论对于醋糟的发酵效果还是栽培效果,含水率的调控都至关重要。然而,目前的含水率测定方法中,最为常用的是干燥称重法,其测量周期长、过程复杂、费时费力,很难应用于含水率的实时快速检测,而其他方法(TDR法、电阻法等),也由于受其方法本身的限制而难以对有机基质类含水率进行快速准确的测定。因此,针对该类有机基质,研究一种简单、快速的检测含水率的方法显得十分必要。

可见/近红外漫反射光谱(visible-near-infrared reflectance spectroscopy,简称VNIR)技术具有快速、无损、易操作及稳定性好等特点,已广泛应用于工业、农业、医学等领域^[2]。在对有机废弃物物料各种组分(水分、氮、有机质等)含量的近红外光谱检测方法方面,国内外已有一定的报道^[3-6],其研究结果均表明,NIR作为有机物料性状检测的一种有效方法是可行的。但由于不同物料种类及其配比的近红外光谱信息存在较大差异,因此针对每一类特定的研究对象,均需要对其光谱特征进行研究和分析。

本文以醋糟为对象,通过采集其发酵不同阶段的样品和作为常规栽培的基质样品,采用便携式可见/近红外光谱仪获取其漫反射光谱,对基于该光谱信息的醋糟有机基质含水率定量分析方法进行探讨,旨在建立一种适宜于该类有机基质含水率的快速、准确测定方法。

1 材料与方法

1.1 样品采集

试验材料包括纯醋糟基质(采于新鲜醋糟发酵堆制过程的不同阶段),以及醋糟与其他有机物料(菇渣和牛粪)经不同配比后组成的混合基质(采于不同配比基质栽培效果试验的不同时期),共计72个样品。样品采集后立即装入保鲜袋中,保存于4℃冰箱。测定时混匀,一部分用于含水率测定,另一部分用于光谱采集。

1.2 试验方法

1.2.1 仪器设备

采用美国ASD(Analytical Spectral Device)公司生产的Field Spec 3型便携式光谱分析仪。该仪器光谱测量范围350~2 500 nm;在350~1 000 nm光谱区采样间隔为1.4 nm,分辨率为3 nm;在1 000~2 500 nm光谱区采样间隔为2 nm,分辨率为10 nm;

采样频率10 Hz。

1.2.2 光谱反射率测量

测量在室内进行。将光谱探头及光源固定于三角架上,传感器探头位于工作台上方7 cm左右处,垂直于被测物,试验设定视场为25°。测量前进行系统配置优化标准白板标定。

测定时,将样品装于1.5 cm深度的圆形器皿中。光谱测量以6次扫描平均为一个采样点光谱(光谱采样时取每6个数据平均作为一次光谱采样,以消除采样误差),以其平均值作为该样品的原始光谱。在整个光谱采集过程中,保持相同的测定条件以及较为一致的装样厚度和紧密性等。

1.2.3 样本含水率测定

采用干燥称重法测定样品的含水率,并以干燥前、后样品质量差值与干燥后样品质量的比值表示。

1.3 数据处理方法

光谱数据的处理采用江苏大学自主开发的NIRSA软件系统。该系统专门用于近红外光谱数据分析和建模,由数据编辑、数据预处理、样品分析、谱图比较、模型校正、样品预测等功能模块组成。

2 结果与分析

2.1 醋糟基质含水率测定结果及其光谱特征

通过异常样本检测,剔除异常值,最终确定49个醋糟基质样本建立偏最小二乘法(PLS)校正模型,20个作为预测集来验证模型的稳健性,其含水率的统计结果见表1。总样品集69个,含水率变化在0.316~3.277之间,其平均值、标准差和变异系数分别为1.255、0.896和67.8%。

表1 样品含水率的统计结果

Tab.1 Statistic results of the samples moisture content

	样本数	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数/%
校正集	49	0.316	3.249	1.205	0.816	67.7
预测集	20	0.418	3.277	1.424	0.986	69.3
总样品集	69	0.316	3.277	1.255	0.896	67.8

醋糟基质样品的近红外光谱如图1所示, R 为样本光谱的反射值。可见,尽管样品由纯醋糟和醋糟与其他有机物料组成的混合物所构成,但其光谱曲线的变化趋势基本一致。在350~780 nm的可见光区域,基质样品均有较高的吸光度,并且呈下降的变化趋势,下降至1 000~1 300 nm区间光谱曲线变得较为平滑;在1 300~2 250 nm区间,存在2个较为明显的水分吸收峰,分别位于在1 430~1 480 nm、1 900~1 950 nm,且不同样品的吸收峰位置也大致

相同。这与以往报道的水分特征吸收峰在 1 450 和 1 930 nm 处左右基本一致^[2]。在 2 250 ~ 2 500 nm, 所有基质样品又开始出现呈上升趋势的末端吸收。

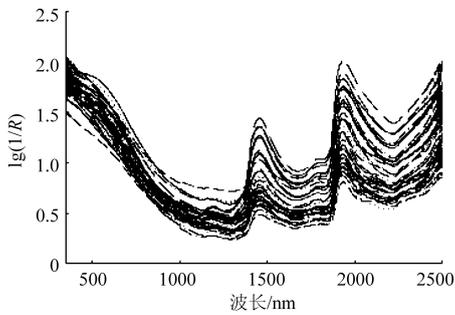


图1 校正集样本的原始光谱图

Fig.1 Original reflectance spectra of calibration samples set

2.2 光谱的预处理方法及其主成分数确定

含氢基团的倍频和组合频吸收峰主要分布在 NIR 光谱区(700 ~ 2 500 nm), 该区吸收强度弱, 灵敏度相对较低, 吸收带较宽且重叠严重, 这直接干扰近红外光谱与样品内组分含量间的关系, 并直接影响所建模型的可靠性和稳定性。因此, 需要对光谱进行适当的处理或变换, 以减弱甚至消除各种非目标因素对光谱的影响, 提高分辨率和灵敏度。在光谱的预处理方法中, 滑动平均滤波(MAF)、一阶导数(first derivative, 简称 FD)、二阶导数(second derivative, 简称 SD), 归一化(normalization, 简称 NM)等均是最常见的方法, 可以对近红外原始光谱进行有效的校正^[7]。对比分析这 4 种光谱预处理方法的不同组合(滑动平均滤波 MAF, 先平滑后一阶导数 MAF + FD, 先平滑后二阶导数 MAF + SD, 先平滑后归一化 MAF + NM, 先平滑后归一化和一阶导数 MAF + NM + FD)对光谱校正的效果, 以优选最佳的预处理方法。

偏最小二乘法(PLS)广泛用于化学计量学中^[7-8]。在建立 PLS 模型的过程中, 合理确定参加建立模型的主成分因子数是充分利用光谱信息和滤除噪音的有效方法之一, 直接影响着所建校正模型的精度。试验中设置置信度为 95%, 以交互验证预测残差平方和(prediction residual error sum of square, 简称 PRESS)最小来选择最佳的光谱预处理方法, 并确定校正模型的主成分因子数^[2]。图 2 为分别采用不同预处理方法建立的 PLS 模型中交互验证 PRESS 与主成分因子数间的关系图。可以看出, 随主成分的增加, 不同光谱预处理下的预测残差平方和均呈递减趋势, 但当预测残差平方和值达到最低点后又开始呈现微小的上升或波动。一般认为 PRESS 值最低点对应的主成分数即为适宜的主成分数。不同光谱预处理方法对应的适宜主成分数存

在差异, MAF + FD、MAF + SD 和 MAF + NM + FD 分别为 5、8 和 12, MAF 和 MAF + NM 则均为 7。

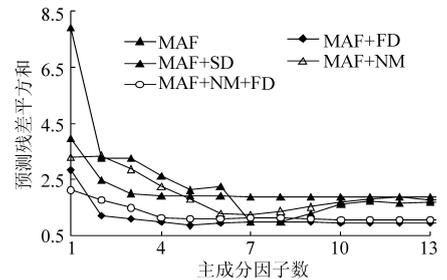


图2 交互验证 PRESS 随主成分因子数的变化

Fig.2 Number of principal component factors vs prediction residual error sum of square

2.3 醋糟基质含水率校正模型的建立与预测

由采用不同预处理方法所建立的 PLS 模型的结果如表 2 所示, 综合考虑, 选择 MAF + FD 作为预处理方法。MAF + FD 预处理方法得到的模型的预测决定系数 r_p^2 为最高, 达到 0.990 1, 且其预测均方根误差(RMSEP)为最小, 仅为 0.071 5。这也进一步说明, 采用滑动平均滤波和一阶导数相结合的预处理方法可以有效提高原始光谱所建立校正模型的预测精度。图 3 为 MAF + FD 预处理下含水率预测值与实测值的关系, 从图中也可以看出, 二者具有较好的相关性。预测值一般低于实测值, 其平均绝对误差和相对误差分别为 -0.031 和 -1.341%。

表2 不同预处理方法建立模型比较

Tab.2 Compare of calibration models for moisture content with different preprocessing methods and principal component factors

预处理方法	主成分因子数	校正集		预测集	
		r_c^2	RMSEC	r_p^2	RMSEP
原始光谱	7	0.986 8	0.092 2	0.955 1	0.107 6
MAF	7	0.985 9	0.095 6	0.941 2	0.092 4
MAF + FD	5	0.993 0	0.067 6	0.990 1	0.071 5
MAF + SD	8	1.000 0	0.007 3	0.981 1	0.086 1
MAF + NM	7	0.979 9	0.114 0	0.953 6	0.076 6
MAF + NM + FD	12	1.000 0	0.003 2	0.960 0	0.077 2

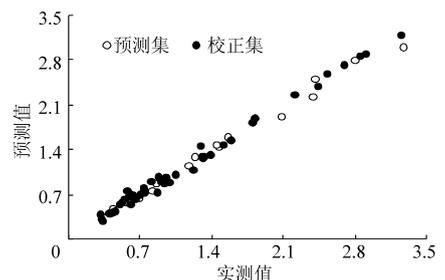


图3 有机基质含水率实测值与预测值关系

Fig.3 Measured values vs spectra prediction for water content

3 结束语

对于醋糟有机基质类样品,平滑和一阶微分相结合可以作为降低其光谱干扰信息的有效预处理方法。采用 PLS 法建立醋糟基质含水率的可见/近红外光谱定量分析模型,其含水率预测值与常规干燥

称重法所测得的结果之间具有较好的相关性,校正决定系数和预测决定系数达到 0.993 0 和 0.990 1,其预测均方根误差为 0.071 5。这说明可见/近红外光谱技术可以作为醋糟有机基质含水率的一种可靠、快速检测方法。

参 考 文 献

- 1 李萍萍,胡永光,赵玉国,等.不同物质调节醋糟基理化性状分析及其应用效果[J].安徽农业科学,2007,35(11):3146~3147,3149.
Li Pingping, Hu Yongguang, Zhao Yuguang, et al. Analysis and application of physical and chemical properties of vinegar residue substrate adjusted by different substances [J]. Journal of Anhui Agri. Sci., 2007, 35 (11): 3146 ~ 3147, 3149. (in Chinese)
- 2 陆婉珍.现代近红外光谱分析技术[M].北京:中国石化出版社,2007.
- 3 黄光群,王晓燕,韩鲁佳.基于支持向量机的有机肥总养分含量 NIRS 分析[J].农业机械学报,2010,41(2):93~98.
Huang Guangqun, Wang Xiaoyan, Han Lujia. Near-infrared reflectance spectroscopy for total nutrient analysis in organic fertilizer using linear support vector machine [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(2):93~98. (in Chinese)
- 4 Smidt E, Meissl K. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management [J]. Waste Management, 2007, 27(2):268~276.
- 5 Grube M, Lin J G, Lee P H, et al. Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy [J]. Geoderma, 2006, 130(3~4):324~333.
- 6 吴玉萍,杨宇虹,晋艳,等.近红外光谱法快速测定烤烟漂浮育苗基质中的有机质和水分[J].中国烟草科学,2008,29(4):15~17.
Wu Yuping, Yang Yuhong, Jin Yan, et al. Rapid determination of organic matter and water contents in substrate of flue-cured tobacco floating system by NIR [J]. Chinese Tobacco Science, 2008, 29 (4): 15 ~ 17. (in Chinese)
- 7 赵杰文,郭志明,陈全胜,等.近红外光谱法快速检测绿茶中儿茶素的含量[J].光学学报,2008,28(12):2302~2306.
Zhao Jiewen, Guo Zhiming, Chen Quansheng, et al. Feasibility study on use of near-infrared spectroscopy in quantitative analysis of catechins in green tea [J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28 (12): 2302 ~ 2306. (in Chinese)
- 8 刘波平,秦华俊,罗香,等.PLS-BP法近红外光谱同时检测饲料组分的研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(10):2005~2009.
Liu Boping, Qin Huajun, Luo Xiang, et al. Determination of four contents of feedstuff powder using near infrared spectroscopy by PLS-BP model [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27 (10): 2005 ~ 2009. (in Chinese)