

彭云发,罗华平,王 丽,等. 3 种不同红枣水分检测方法的比较[J]. 江苏农业科学,2016,44(1):308-310.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.01.091

3 种不同红枣水分检测方法的比较

彭云发^{1,2}, 罗华平^{1,3}, 王 丽^{1,3}, 詹 映¹, 胡晓男¹, 罗雪宁¹

(1. 塔里木大学机械电气化工程学院,新疆阿拉尔 843300;2. 上海创和亿电子科技有限公司,上海 200092;

3. 新疆维吾尔自治区普通高等学校现代农业工程重点实验室,新疆阿拉尔 843300)

摘要:针对新疆南疆地区红枣的水分检测,选用烘干减质量法、卤素测定仪法和近红外光谱法对红枣水分进行检测,分析不同方法测定过程中的优缺点,并将进行结果数理统计分析。结果表明,卤素测定仪法较另外 2 种方法所测的结果偏低约 0.72 百分点(5.38%),近红外光谱法与烘干减质量法测定的结果没有显著差异。

关键词:红枣;含水率;近红外光谱

中图分类号: S665.101;O657.34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)01-0308-03

枣为鼠李科枣属植物,原产于中国,已有 4 000 多年的栽培历史。红枣不仅味道鲜美、营养丰富,而且具有独特的药用价值^[1]。

红枣是新疆南疆地区重要的经济作物,由于其呼吸作用旺盛,且富含多种营养物质和微量元素,贮藏或者加工过程中易发生变质。在评定红枣品质、选择贮藏条件和加工方式时,水分是必须测量的重要质量指标。新鲜红枣的含水率因品种、产地和栽培管理的不同有很大的差异,采收后的红枣随贮藏条件和时间的变化表现不同水分的散失率,因此参照固定值作为红枣含水率无法满足生产过程工艺参数的要求,并且红枣的含水率决定其口感,通常认为含水率在 20% 左右的红枣口感最佳,只有准确测量其含水率,才能合理评定红枣品质,优化选择贮藏条件和加工方式,提高产品质量和经济效益。目前最常用的红枣水分测定方法是烘干减质量法(包括烘箱法、红外线烘干法)和电子水分仪速测法(包括电阻式、电容式和微波式水分速测仪)。现在红枣水分检测主要采用传统的烘干法,即对样品进行切片、称量、烘烤、再称量等处理后计算红枣的含水率,新疆南疆地区多数红枣加工厂加工红枣时对其水分测定大多采用卤素水分测定仪法,这些方法需要破坏样品,且检测时间较长,只能实现抽样检测。研究一种快速无损检测红枣含水率的技术,实现大批量、规模化生产的在线检测,对于减少红枣采后损失,提高产业经济效益具有重要意义。

近红外(NIR)光谱技术在食品加工和农产品质量检测中越来越受欢迎,近红外光主要是对含氢基团 X—H(X=C、N、O)振动的倍频和合频吸收,其中包含了大多数类型有机化合物的组成和分子结构的信息,结合化学计量学方法快速实现对含有上述基团的物质进行定性或者定量分析^[2]。其优点

是速度快、操作简单、无损,特别适用于农产品品质分析和食品品质检测,利用丰富的光谱信息可实现对水果和食品中水分的快速无损检测^[3-5]。本研究尝试运用标准烘干法(国标)、卤素水分测定仪法和近红外光谱法对南疆红枣进行水分测定,并比较 3 种方法的优缺点。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用红枣为新疆生产建设兵团农一师阿拉尔 10 团生产的骏枣。

1.2 实验设备

聚光科技便携式光栅扫描光谱仪型号为 supNIR1520(聚光科技杭州股份有限公司),光源为卤钨灯,检测器规格 InGaAs,平面漫反射,波长范围 1 000~1 800 nm,光谱平均次数 10 次,光谱分辨率≤12 nm,波长准确性±0.2 nm,波长重复性≤0.05 nm,处理软件为聚光科技自带的聚光世达近红外分析测量软件。G2X-9 140MBE 电热鼓风干燥箱(上海博迅实业有限公司医疗设备厂)。MS-100 红外(卤素)水分仪(上海佳实电子科技有限公司),测量水分最小质量>1.5 g,水分分辨率 0.01%,也可以作为精密电子天平,精度为 0.005 g。

1.3 试验方法

1.3.1 烘干减质量法 将红枣果肉(约 3 g,红枣加工厂测量红枣水分时是取果肉测量其含水率,并不是测量整果含水率)放入红外(卤素)水分仪上称质量,精确到 0.005 g 记为 m_0 ,然后放入温度为 70 ℃ 的电热鼓风干燥箱内烘干,每隔 4 h 称质量 1 次,至质量变化小于 0.01 g 时从烘箱中取出,并放入干燥箱内冷却至室温,称质量直至恒质量记为 m_1 。

红枣含水率 W,按下式计算:

$$W = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%$$

式中: m_0 为称取红枣果肉样品烘干前质量,g; m_1 为称取红枣果肉样品烘干后质量,g。

1.3.2 卤素快速水分测定仪法 红外(卤素)水分仪是根据热失重原理进行测定,开始测定时,红外(卤素)水分仪称量

收稿日期:2014-11-19

基金项目:国家自然科学基金(编号:10964009,11164023)。

作者简介:彭云发(1984—),男,江西贵溪人,硕士研究生,农产品近红外光谱检测技术的研究。E-mail:pengyunfa1984@163.com。

通讯作者:罗华平,教授,硕士生导师,主要进行农产品品质无损检测技术研究。E-mail:luohuaping739@163.com。

红枣样品的质量(约 3 g)。然后,红枣样品在内置的卤素干燥单元缓慢均匀加热(因为红枣是含糖样品,温度过高或者上升过快烘干时表面会形成外壳,加热上升保持在 100 ℃),使水分蒸发。在干燥过程中,仪器连续称取样品的质量并显示水分含量。干燥结束后,最终显示红枣样品的水分含量。

计算方式如下式表示:

$$MC = \frac{\text{湿质量} - \text{干质量}}{\text{湿质量}} \times 100\%。$$

1.3.3 近红外光谱法 近红外光谱法来测定红枣样品的含水率是一种间接的测量方法。首先,采集红枣果肉近红外光谱;其次,采用国标法(本研究采用烘干减质量法)来测定其含水率;再次,通过化学计量学方法建立红枣光谱与其含水率之间的定量校正模型;最后,通过定量校正模型对未知红枣样品进行预测。

1.4 建立近红外模型

选出没有损伤、伤疤的 160 颗红枣。对其依次进行编号及去除灰尘等处理,然后取红枣果肉约 3 g。近红外光谱仪开机预热 30 min 后,对每个红枣果肉光谱扫描 10 次,光谱采集时光源口与红枣需保持一定测试距离(2 cm 左右),并垂直照射。

红枣果肉光谱测量完之后采用烘干减质量法来测量其含水率。

1.4.1 光谱数据与处理 光谱除含有样品自身的化学信息外,还包含其他无关信息和噪声,如电噪声、样品背景和杂散光等。因此,在用化学计量学方法建立定量校正模型时,消除光谱数据无关信息和噪声的预处理方法变得十分关键和必要。目前光谱预处理方法很多,例如均值中心化(mean centering)、标准化(autoscaling)、平滑、求导、标准正态变量变换(SNV)、多元散射校正(MSC)、傅里叶变化和其他一些新的方法。这些方法可以单独使用也可以结合在一起使用,本研究试图比较 3 种经典的光谱预处理方法,分别是均值中心化、多元散射校正(MSC)和导数。均值中心化是用来增强样品光谱之间的差异,从而提高模型的稳健性和预测能力。MSC 主要是消除颗粒分布不均匀及颗粒大小产生的散射影响。导数光谱能有效地消除基线和其他背景干扰,分辨重叠峰,提高分辨率和灵敏度。

通过比较 3 种光谱预处理,MSC 预处理效果最好。因此本研究采用 MSC 预处理方法。图 1-a 为红枣果肉原始光谱,图 1-b 为经过 MSC 预处理后的光谱。

1.4.2 校正样本划分 利用 SPXY 法划分 100 个红枣样本作为校正集和 60 个样本作为验证集。校正集用于建立红枣水分近红外光谱模型,验证集用于验证所建模型的准确性和可靠性。统计结果如表 1 所示,从表 1 可以看出,校正集样品含水率范围大于验证集样品含水率范围,说明校正集样品划分是合理的。

1.4.3 建立偏最小二乘模型 在校正模型中,采用留一交叉验证法(leave one out cross validation, LOOCV)来建立校正模型。留一交叉验证法就是:每次从样本集中取出 1 个样本,用余下的样本来建立模型,用建好的模型来预测之前取出的这个样本,直到样本集中每个样本都被取出过 1 次。

建立的模型校正集中的 RMSECV(交互验证标准偏差) =

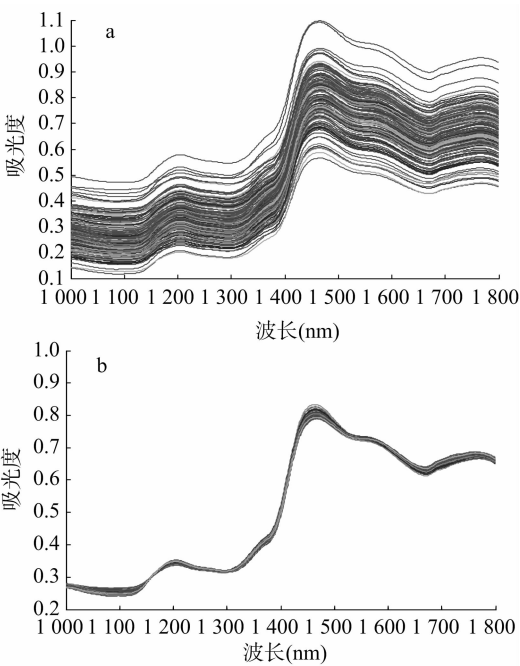


图1 红枣原始光谱图(a)经MSC处理后光谱(b)

表 1 红枣水分样本的划分情况

集合	样品数 (个)	均值 (%)	最大值 (%)	最小值 (%)	标准差 (%)	变异系数 (%)
校正集	100	17.173 9	22.927 7	10.872 9	2.288 1	13.323 3
验证集	60	17.141 1	20.940 2	12.969 3	1.963 6	11.455 6

0.937 2, r (相关系数) = 0.946 2;验证集中的 RMSEP(预测标准偏差) = 0.664 0, r (相关系数) = 0.948 4。

2 结果与分析

2.1 测定数据比较

取独立样本 30 颗红枣采用烘干减质量法、卤素水分测定仪法和近红外方法进行含水率测定,考虑同一颗红枣各部分含水率相同,因此取同一红枣的 3 个果肉分别用 3 种方法来测定其含水率。图 2 为用 3 种方法测定 30 个红枣样本的结果,烘干减质量法测得的均值为 13.39%、近红外光谱法预测得的均值为 13.33%、卤素水分测定仪法测得的均值为 12.67%,可以看出烘干减质量法和近红外光谱法测得结果相似,而卤素水分测定仪法较它们的结果都低,原因可能是红枣是含糖较多的样品,烘干时表面会形成外壳,水分完全烘干时需要时间较长,卤素水分测定仪法是在较短时间内使水分蒸发,所以测得含水率偏低。

2.2 可测数量与测定时间的比较

烘干减质量法 1 次可以同时多个样品进行测定,但是单个样品与多个样品的测定时间一致,步骤主要包括准备工作、称质量、烘箱干燥、冷却、称质量计算,总共需要 12 h 左右。对样品进行破坏。

卤素水分测定仪法 1 次只可以测定 1 个样品,测定时间为 0.5 h 左右,测定时间有所减少,但是对于样品数量较多时(以本试验测定数量 30 个为例,累计测定时间需要 15 h 左右),反而超过烘干减质量法。而且该检测方法也需要对样品进行破坏。

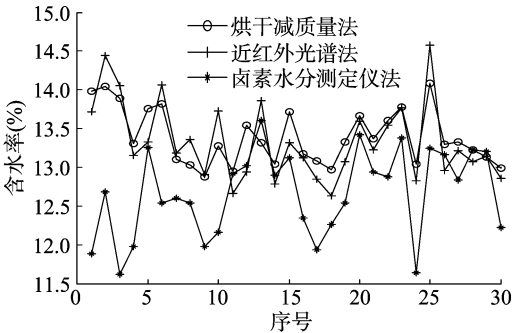


图2 3种方法测定红枣含水率的结果

近红外光谱法模型建立以后检测 1 个样品的时间只需要 5 s 左右,测定时间大大减少,检测 30 个红枣样品的时间不超过 3 min,而且检测样品时不需要对样品进行破坏。

2.3 显著性检验

利用 F 检验法判断分析 2 种含水率测定方法的精密度,采用 F 双尾检验。通过表 1 可以得出 $F_{0.975}(29,29) < F < F_{0.25}(29,29)$,因此 2 种测量方法的方差没有显著性差异,即 2 种方法的精密度是一致的,然后再进行 t 检验系统误差。

表 2 F 检验法结果

S^2		F	查表 $F_{0.025}(29,29)$	$F_{0.975}(29,29)$
烘干减质量法	近红外光谱法			
0.129 9	0.257 1	0.505 2	2.08	0.483 1

把 2 组数据之差的总体平均值与零值或其他指定值进行比较,采用统计量为

$$t = \frac{\bar{d} - d_0}{S_d / \sqrt{n}} \sim t(n - 1)。$$

式中: d_0 可取零值或者给定的值, \bar{d} 本研究取零值,是成对测定值之差的算术平均值,即

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}。$$

S_d 是 n 对试验值之差的样本标准差,即

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n - 1}}。$$

采用 t 双尾检验,本研究给定显著水平 $\alpha = 0.05$,如果 $|t| < t_{\alpha/2}$,则成对数据之间不存在显著的系统误差,否则 2 组数据之间存在显著的系统误差。从表 3 显然可以看出 $|t| < t_{\alpha/2}$,所以烘干减质量法与近红外光谱法测量方法的正确度是一致的。

表 3 烘干减质量法和近红外光谱法 t 检验法结果

d_0	\bar{d}	S_d	$ t $	$t_{0.025}(29)$
0	0.002 0	0.289 5	0.001 3	2.045 2

3 结论

卤素水分仪测定法较其他 2 种方法结果偏低,烘干减质量法与近红外光谱法测定结果无显著差异。

烘干减质量法可以在一批次中同时对大量样品进行测定,但对于单独样品由于测定时间长、费时费成本、效率低且检测方法对样品破坏,而显得不太适宜。

卤素水分仪测定法对单个样品测定时相对于烘干减质量法可以大大缩短时间,但是对于样品数量较多时,其累计测定时间反而超过烘干减质量法,而且其测定结果较国标法偏低 1% 左右,其测定方法也需要对样品进行破坏。

近红外光谱法在定量模型建好以后,对样品测定时操作简单、迅速,检测单个样品的时间只需要 5 s,而且无需对样品进行破坏。其测定结果与国标法基本一致。

该结果在新疆南疆地区红枣水分检测中有着重要的实际意义,近红外光谱技术在新疆红枣产业中具有广阔的应用前景,红枣收购、加工、贮藏和销售过程中可以采用近红外光谱技术快速测定红枣的含水率,实现大批量、规模化生产的在线检测,对于减少红枣采后损失,提高产业经济效益具有重要意义。

参考文献:

[1] 闫忠心,鲁周民,刘 坤,等. 我国红枣资源加工利用研究现状与展望[J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版,2010,38(6): 102-108.

[2] 陆婉珍,袁洪福,徐广通,等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京:中国石化出版社,2000.

[3] Nicolai B M, Beullens K, Bobelyn E, et al. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: a review[J]. Postharvest Biology and Technology, 2007, 46(2): 99-118.

[4] Sundaram J. Sensing of moisture content of in-shell peanuts by NIR reflectance spectroscopy[J]. Journal of Sensor Technology, 2012, 2(1): 1-7.

[5] 刘 洁,李小昱,李培武,等. 基于近红外光谱的板栗水分检测方法[J]. 农业工程学报,2010,26(2): 338-341.

[6] 曹艳峰,陆丁伟,周章华,等. 烘箱法和卤素水分测定仪法方法比较[J]. 山西建筑,2013,39(21): 134-135.

[7] Corredor C C, Bu D, Both D. Comparison of near infrared and microwave resonance sensors for at-line moisture determination in powders and tablets[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 696(1/2): 84-93.

[8] Yi X K, Wu W F, Zhang Y Q, et al. Thin-layer drying characteristics and modeling of Chinese jujubes[J]. Mathematical Problems in Engineering, 2012, 18: 1-18.

[9] 彭云发,彭海根,詹 映,等. 近红外光谱对南疆红枣水分无损检测的研究[J]. 食品科技,2013,38(11): 260-263.