

近红外反射光谱(NIRS)分析技术及其在农业上的应用

李 炎¹, 张月学², 徐香玲¹, 蒿若超²

(1. 哈尔滨师范大学生命与环境科学学院生物系, 哈尔滨 150080;
2. 黑龙江省农业科学院草业研究所, 哈尔滨 150086)

摘要: 论述了近红外光谱(NIRS)分析技术的原理、技术特点, 介绍了近红外光谱仪、光谱预处理方法以及化学计量学研究的发展过程, 最后重点论述近红外反射光谱技术的应用现状及其发展前景。

关键词: 近红外光谱分析技术; 农业; 应用

中图分类号: S124⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1002-2767(2008)01-0105-04

Applications of Near Infrared Reflectance Spectroscopy Technology in Agriculture

LI Yan¹, ZHANG Yue-xue², XU Xiang-ling¹, HAO Ruo-chao²

(1. Biology Department, Life and Environment Science College, Harbin Normal University, Harbin 150080; 2. Pratacultural Sciences Institute, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086)

Abstract: The principles and technical characteristics of NIRS techniques were discussed, and then NIRS instrument, spectroscopy preprocessing methods and the history of chemical stoichiometry study were introduced. Finally, NIRS technical application situation and development were made major focus on.

Key words: NIRS; agriculture; application

近红外光是波长在 780 ~ 2 526 nm 范围内的电磁波, 近红外反射光谱技术(Near infrared reflectance spectroscopy)就是利用有机化学物质在近红外光谱区的光学特性快速评估样品中一种或几种化学成分含量的新技术^[1]。该技术最早于 20 世纪 70 年代由美国农业部(UNDA)的 K H Norris 博士研究开发^[2], 率先将近红外技术应用于农产品品质测试, 并相继指出谷物中水分、蛋白质、淀粉、油分在近红外光谱区的吸收较强, 适于用该技术进行分析。20 世纪 70 年代后期, 各种数学算法与光谱处理方法应运而生, 进一步消除了由于光谱重叠造成的测试差异, 经过几十年的改进, 目前已广泛应用于需要大量准确测定产品成份的育种、粮油、食品、饲料、烟草、石油、制药、生命科学、化工以及土壤等组分含量的分析^[3-7], 并日渐取代传统的分析方法, 为提高测试效率做出贡献。

1 近红外光谱分析的基本原理

红外光是介于可见光的红光和微波之间的电磁辐射, 波长在 0.8 ~ 1 000.0 μm 之间, 它不能引起视觉但有显著的热效应。红外光又可分为近红外(0.8 ~ 2.5 μm)、中红外(2.5 ~ 50.0 μm)和远红外(50.0 ~ 1 000.0 μm)。有机物质都是由一些分子构成化学基团后组成的, 各种基团(如 C=C, N=C, O=C, O=H, N=H)的伸缩、振动、弯曲等运动都有它固定的振动频率。当分子受到红外线照射时, 被激发产生共振, 同时光的能量一部分被吸收, 测量其吸收光, 可以得到极为复杂的图谱, 这种图谱表示被测物质的特征^[9]。不同物质在近红外区域有丰富的吸收光谱, 每种成分都有特定的吸收特征, 这就为近红外光谱定量分析提供了基础。但有机物对近红外光的吸收是有选择性的, 只有与物质特征频率有关的辐射波(频率与特征频率相同或倍频)才会被吸收。物质的结构组成不同, 其特征频率不同, 产生的红外线吸收光谱也不同。

近红外光谱分析技术利用样品中含量较多的有机成分在近红外光谱区域的最强吸收波长不同, 及

收稿日期: 2007-06-27

第一作者简介: 李炎(1979-), 女, 河南省新乡市人, 在读硕士研究生, 从事牧草分子育种研究。Tel: 15945079481; E-mail: lyha-erbin2008@yahoo.com.cn。

通讯作者: 张月学, E-mail: zyxnky@163.com。

吸收的强度与有机成分含量呈线性关系的原理进行定量分析,通过对已知有机成分含量的样品与其近红外光谱特征的回归分析,建立起定标方程,即可对于含同一种有机成分的未知样品进行定量估测(见图1)。定标方程准确性的度量通常用定标方程的预测标准误(SEP)来表示。SEP表示测定值与“真值”间的相近程度。

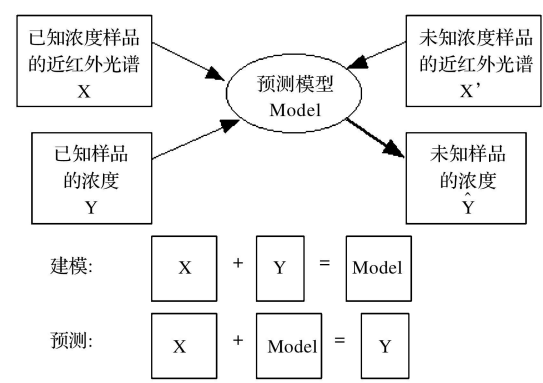


图1 近红外光谱定量分析流程

2 近红外光谱法的特点

近红外光谱具有的优势为:(1)测试简单,无繁琐的前处理和化学反应过程;(2)测试速度快,测量过程大多可以在一分钟之内完成,大大缩短测试周期;(3)测试效率提高,对测试人员无专业化要求,且单人可完成多个化学指标的大量测试;(4)测试过程无污染,检测成本低;(5)测试精度不断提高,随模型中优秀数据的积累,模型不断优化,重复性好^[8];(6)适用的样品范围广,通过相应的测样器件可以直接测量液体、固体、半固体和胶状体等不同物态的样品,光谱测量方便;(7)对样品无损伤,可以在活体分析和医药临床领域广泛应用;(8)近红外光在普通光纤中具有良好的传输特性,便于实现在线分析。

但近红外光谱也有其固有的弱点如:(1)由于物质在近红外区吸收弱,灵敏度较低,一般含量应>0.1%;(2)建模工作难度大,需要有经验的专业人员和来源丰富的有代表性的样品,并配备精确的化学分析手段;(3)每一种模型只能适应一定的时间和空间范围,因此需要不断对模型进行维护,用户的技术会影响模型的使用效果^[9];(4)需要用标样进行校正对比,很多情况下仅是一种间接分析技术;(5)注意如何利用伪相关等现象。

3 近红外光谱技术的发展

近红外技术在硬件、软件算法和应用领域方面都经历了一系列的发展过程,下面分别予以阐述:

3.1 硬件技术

主要是指光谱仪的原理以及采样附件,光谱仪

按照其综合性能由低到高的顺序有以下几种原理:滤光片、光栅扫描、声光调制技术、二极管阵列光栅、偏振干涉傅立叶、麦克尔逊干涉傅立叶。按其发展顺序依次为光栅扫描、滤光片、二极管阵列光栅、偏振干涉傅立叶、麦克尔逊干涉傅立叶、声光调制技术^[10]。

采样附件的基本原理主要分为三种,即透射、漫反射、透反射。这三种采样原理在液体、固体、半液体样品分析中都有应用;具体应用应根据实际测试要求和样品而定,并不是每一种测试技术能够满足所有样品的测试,如对不规则固体样品,一般不采用透射测量方式^[11]。

3.2 软件算法

软件算法随着化学计量学的发展也经历了不同的发展里程,其中包括光谱预处理算法、定量分析的回归算法。

光谱预处理的算法主要用于消除光谱基线的漂移、样品之间的散射系数、透射液体的光程变化、降低仪器的噪声等,主要的光谱处理方法包括:平滑(Smooth)一阶或二阶倒数处理(First or Second Derivative)、常数偏移消除(Constant Offset Elimination)、矢量归一化处理(Vector Normalization)、最大-最小归一(Max-Min Normalization)、附加散射校正(Multiplicative Scattering Correction)、一阶倒数加矢量归一(First Derivative+Vector Normalization)和一阶倒数加附加散射校正(First Derivative+Multiplicative Scattering Correction)。不同的建模样品集和分析组分用哪一种光谱预处理方法是需要通过人工或自动优化实验进行选择的。

定量分析是根据利用多组分分析提取技术,提取混合物光谱与需要分析的组分含量相关的光谱信息进行关联,计算出相关的数学模型。利用该模型对未知混合物进行预测时,可以得到混合物中需要分析的组分含量。现在的定量分析算法主要包括:多元线性回归(MLR)、主成分分析(PCA)、主成分回归(PCR)、偏最小二乘法(PLS)、拓扑学方法(Topological)和人工神经网络方法(ANN)等^[12]。MLR、PCR和PLS属于线性回归方法,主要用于样品浓度与光谱为线性关系的关联。拓扑学方法和ANN方法等常用于非线性关系的关联。在进行建模预测时,常用到的多元校正方法是PLS。

4 近红外光谱仪在农业上的应用

4.1 在谷物种子中检测的应用

早在20世纪60年代Karl Norris最早使用近红外光谱和多元线性回归分析测定出谷物的水分、蛋白质、脂肪含量。后来,Hymowitz、Rinne、Law、

William 等人利用近红外技术测定了禾谷类作物的蛋白质、脂肪、氨基酸等的含量。Stefanis 把用 NIRS 测定的小麦样品与常规方法测定的样品相比较,发现:水分含量相关系数 $r=0.95$,干面筋的相关系数 $r=0.92$,蛋白质含量的相关系数 $r=0.98$ 。最后他认为近红外技术是一种准确、快捷、无损检测小麦蛋白质、水分和干面筋含量的方法^[13]。陈峰等将 NIRS 用于小麦籽粒硬度的研究,将小麦划分为硬麦、软麦、混合麦三种进行有效的分级,这有助于品质的快速检测和育种早代的品质筛选^[14]。毕京翠等比较稻谷、米粒、米粉 3 种形态的样品建立的模型,结果模型米粉优于米粒,稻谷次之^[15]。李冬梅等用凯氏法、不破坏籽粒的 DA7200 法和 8620 近红外法测定蛋白质含量,比较三种蛋白质含量测定方法的相关性大小,得出可以用 DA7200 近红外法对育种材料进行比较准确的早期预测,快速准确而又不破坏实验材料^[16]。谢新华等还建立了单粒糙米蛋白质的近红外数学模型,说明近红外定量分析具有很高的准确度^[17]。

4.2 在水果蔬菜检测中的应用

为了满足人们对绿色水果、绿色蔬菜的需求,需要快速、无损的在线检测,近红外分析就显得特别重要。近红外技术可以用来检测蔬菜中的农药残留量、维生素含量、叶面的破损情况等。李廷莉等利用 NIRS 技术分析油菜中的低芥酸、低硫代葡萄糖苷的含量常规育种之外,还能够测定高含油率、高蛋白质、高油酸和亚油酸等的含量^[18],不仅提高了品质测试速度,同时还解决了油菜低世代材料由于种子量少不能进行品质测定的难题^[19]。在水果中也有很大的应用,日本 FANTEC 公司开发的近红外分光测定法,可以同时测定水果的成熟度、含糖度、含酸度、糖蜜含量以及检验有无病斑等。可以说,在检测水果中,取得了划时代的进展。利用反射光法在线检测水果,即将近红外光照射到水果赤道附近,并测定经内部扩散之后由果实表面反射光线^[20]。刘升等利用 NIRS 法研究不同冻藏时间对速冻草莓营养品质的影响,结果表明冻藏过程中速冻草莓维生素 C、柠檬酸和蔗糖含量逐渐降低;苹果酸、葡萄糖和果糖含量逐渐增加^[21]。傅霞萍等应用傅立叶漫反射近红外光谱技术探讨了水果坚实度无损检测的方法,为今后快速无损评价水果成熟度提供了理论依据^[22]。

4.3 在烟草类检测中的应用

在烟草行业,近红外技术已经被广泛应用于测试水分含量,近几年来,还应用于烟草常规化学成分含量的日常检测。王东丹、李天飞等人利用 BRUK-

ER VECTOR22/N 型傅立叶变换近红外漫反射光谱仪对烟草的总糖、还原糖、总氮、尼古丁含量建模分析结果表明:相对误差不超过 5%,相关系数大于 0.98^[23]。在 2002 年,他们利用傅立叶变换近红外光谱漫反射技术对青烟叶的总糖、还原糖、尼古丁、总氮、总氯等五种主要品质参数进行分析研究,并建立关系模型,经内部交叉证实并预测样品,结果是各种成分的决定系数 R^2 都大于 95%,近红外预测值与实测值之间的平均相对误差小于 19%^[24]。

4.4 在油料作物检测中的应用

油类作物以大豆(粕)、菜籽(粕)、葵花籽(粕)、芝麻(粕)、花生(粕)、成品油为主,近红外测定技术在这类作物中有很大的应用,在东海粮油(张家港)工业公司,采用美国帝强公司 INSTRALAB610SBI 型近红外品质分析仪,在原料收购、预榨饼、浸出粕、成品粕中检测原料质量、监测预榨粕含油量、监测浸出粕残含油量、监测成品粕水分、蛋白、含油量^[25]。杨海锋等人将近红外光谱分析技术应用在豆粕质量监控中,较好地实现豆粕生产质量的在线监控^[26]。

4.5 在饲料行业的应用

NIRS 技术在饲料工业中广泛用于饲料(如饲料原料、全价料、预混料、浓缩料)的质量控制分析,如对水分、蛋白质、脂肪、灰分、糖、淀粉、纤维、总氨基酸量^[27]和可消化的氨基酸量^[28]等的测定,而可消化氨基酸是多数饲料企业需要对其进行实测,获得较为准确的数据,总结出饲料配方并获得最佳动物生产性能,而传统的方法费时昂贵,用近红外可以降低成本,也可以随时监控配合饲料的营养质量。刘国东还将近红外光谱法用于维生素 A 的检测^[29]。王乐凯采用滤光片型近红外分析仪完成了上万份大豆、玉米等饲料原料中蛋白质、脂肪、淀粉、赖氨酸等指标的定标及测定。由于近红外光谱仪在饲料检测中速度快、效率高,大大节约了检测时间。黑龙江省农业科学院草业研究所和农产品质量检验中心分别采用 DA7200 二极管阵列和傅立叶变换近红外光谱法已完成了对牧草之王一首蓿的蛋白、纤维、脂肪的测定,其准确性和精度可以达到在国标允许的误差范围内。

4.6 在乳制品品质检测中的应用

近红外技术在乳制品生产中得到了很大的应用。黑龙江省双城雀巢公司、石家庄三鹿集团等从 20 世纪 90 年代起即配备有瑞典产的近红外分析仪。用于检测奶粉的物理特性和化学组成。徐宗良、夏元军等人利用瑞典波通仪器公司的 8620 型近红外奶粉分析仪来分析奶粉和乳清粉的蛋白质、脂肪、水分和酸度,结果表明:近红外检测技术无需称

重和化学试剂,可在 1 min 内快速检测奶粉和乳清粉的蛋白质、脂肪、水分等指标,其准确性和精度可以达到在国标允许的误差范围内^[30]。

4.7 在其他方面的应用

还用于检测可耕土壤的物理和化学变化,以及科学育种、粮食仓储、质量监督、检验检疫、草坪管理、仓储害虫识别等方面。

5 NIRS 的应用前景

由于 NIRS 法具有快速、方便、简单、准确及同时可测定多种组分的优点,所以它具有广阔的应用前景。用 NIRS 估测样品由最初的谷物种子发展到牧草、食品、油料和土壤,估测项目由原来的水分、粗蛋白质、淀粉、纤维素发展到氨基酸、微量元素和许多有害成分的分析。随着计算机技术的发展,NIRS 法用于现场测试、港口检验、产品质量及原料在线分析将成为可能。化学计量学技术的发展也使近红外测定仪的精确性能够逐步提高。特别是在土壤科学领域里,根据不同土壤养分建立 NIR 模型和土壤养分自动检测系统,使 NIRS 走进田间地头,快速测定各种养分含量指导农民科学施肥将成为可能。

参考文献:

[1] 张子仪,陈雪秀,任鹏,等.近红外光谱分析技术[M].北京:中国农业科技出版社,1992.

[2] Norris K H, Barnes R F, Moore J E, et al. Prediction forage quality by NIRS[J]. Animal Science, 1976, 43(4): 899-897.

[3] 彭玉魁,张建新,何绪生,等.土壤水分、有机质和总氮含量的近红外光谱分析研究[J].土壤学报,1998,35(4): 553-559.

[4] 彭玉魁,李菊英.NIRS 法同时测定小麦种子水分、粗蛋白、赖氨酸和粗淀粉含量研究[J].西北农业学报,1996,5(3): 31-34.

[5] 彭玉魁,李菊英,祁振秀.近红外光谱分析技术在小麦营养成分鉴定上的应用[J].麦类作物,1997,17(2): 33-34.

[6] 马学增,王吉祥,彭玉魁.近红外光谱法估测饲料用裸大麦品质的应用研究[J].西北农业学报,1992,1(2): 69-74.

[7] 魏瑞兰.近红外光谱分析技术在花生(粕)可利用氨基酸评定中的应用[J].中国畜牧杂志,1987(6): 3-7.

[8] 王乐凯.近红外定量分析技术在粮食中的应用[J].粮食与饲料工业,1999(4): 45-46.

[9] 王多加,周向阳,金同铭,等.近红外光谱检测技术在农业和食品分析上的应用[J].光谱学与光谱分析,2004,24(4): 447-450.

[10] 朱雨杰,李东方.现代傅立叶变换近红外光谱仪器技术及其应

[11] 苏秦.近红外光谱分析仪器之分析技术及其应用[J].科仪新知,1988,20(5): 13-30.

[12] 梁逸曾.白灰黑复杂多组分分析体系及其化学计量学算法[M].北京:教育出版社,1996: 12-84.

[13] de Stefanis E, Sgrulletta D. Use of NIT(nearinfrared transmission)spectroscopy for semolina analysis[J]. Tecnicamolitoria, 1996, 47(9): 861-866.

[14] 陈峰,何中虎,崔党群.利用近红外透射光谱技术测定小麦籽粒硬度的研究[J].作物学报,2004,30(5): 455-459.

[15] 毕京翠,张文伟,肖应辉,等.应用近红外光谱技术分析稻米蛋白质含量[J].作物学报,2006,32(5): 709-715.

[16] 李冬梅,田纪春,翟红梅,等.小麦蛋白质含量测定方法比较[J].山东农业科学,2006(3): 83-84.

[17] 谢新华,肖昕,李晓芳,等.单粒糙米蛋白质含量的近红外分析数学模型[J].农业机械学报,2006,37(8): 120-122.

[18] 李延莉,庄静,王伟荣,等.近红外光谱分析技术在油菜品质育种中的应用[J].上海农业学报,2006,22(3): 32-34.

[19] Velasco L, Becker H C. Estimation the fatty acid composition of the oil in intact seed rapeseed(Brassica napus L.) by near infrared reflectance spectroscopy [J]. Euphytica, 1998, 101: 221-250.

[20] Hiroshi Maeda. Nondestructive determination of internal quality of fruits using near infrared (NIR) spectrometry[J]. O Plus E, 1999, 21(10): 1259-1263.

[21] 刘升,金同铭.不同冻藏时间对速冻草莓营养品质的影响[J].制冷学报,2006,27(5): 48-50.

[22] 傅露萍,应义斌,刘燕德,等.水果坚实度的近红外光谱检测分析试验研究[J].光谱学与光谱分析,2006,26(6): 1038-1041.

[23] 王东丹,李天飞.近红外光谱分析技术在烟草化学分析上的应用研究[J].云南大学学报(自然科学版),2001,23(2): 135-137.

[24] 王东丹,李军会.FT-NIR 法测定青烟叶品质参数的研究[J].西南农业大学学报,2002(2): 64-67.

[25] 万钧.近红外品质分析技术在油脂工业中的应用[J].四川粮油科技,2000(3): 13-16.

[26] 杨海锋,吕小文,秦玉昌.近红外光谱分析技术在豆粕质量监控中的应用研究[J].饲料工业,2006,27(19): 31-34.

[27] 任继平,黄苏西.应用近红外技术快速测定饲料原料氨基酸含量[J].中国饲料,2005(5): 24-26.

[28] 刘永刚.饲料原料的变异及用近红外光谱仪检测可消化氨基酸与代谢功能[J].中国饲料,2006(17): 40-43.

[29] 邓国东,王亚吨,毛乾慧.饲料中维生素 A 分析方法研究进展[J].中国饲料,2006(12): 32-34.

[30] 徐宗良,夏元军.近红外快速检测奶粉乳清粉成分研究[J].中国乳品工业,2002,30(2): 40-42.

正确著录期刊文献的年、卷、期、页

例 1:年,卷(期): 页—2005, 10(2): 15—20

例 2:年,卷: 页—2005, 35: 123—129

例 3:年(期): 页—2005(1): 90—94

例 4:年(合期号): 页—2005(1/2): 40—43