

·光电系统·

AOTF 近红外光谱技术及在食安领域的应用

刘子毓¹, 侯玉文^{1,2}, 许强^{1,3}, 刘东培¹

(1.东北电子技术研究所, 辽宁 锦州 121000; 2.天津城市建设学院, 天津 300000;
3.光电系统控制和安全技术重点实验室, 河北 三河 065201)

摘要:针对近年来多发的食品安全问题, 概括性地介绍了近红外光谱分析技术的原理、近红外光谱仪器分类、优势对比及其在食品质量与安全检测中的研究和应用情况。同时, 探索性地提出了一种新型的食品安全网络测试分析系统, 该系统是由多台基于声光可调滤波器的近红外光谱分析仪器联网组成的。并介绍了该光谱仪器的组成、原理及技术特点, 对其在食品安全领域的应用前景进行了展望。最后, 对近红外光谱分析技术未来的发展提出了几点建议。

关键词:近红外光谱(NIRS); 声光可调滤波器(AOTF); AOTF-NIRS; 食品安全; 网络化

中图分类号: O433.5⁺9

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255(2012)01-0025-04

Application of AOTF-NIRS Technology in Food Safety Field

LIU Zi-yu¹, HOU Yu-wen^{1,2}, XU Qiang^{1,3}, LIU Dong-pei¹

(1. Northeast Research Institute of Electronics Technology, Jinzhou 121000, China; 2. Tian Jin Institute of Urban Construction, Tianjin 300000, China; 3. Science and Technology on Electro-optical Information Security Control Laboratory, Sanhe 065201, China)

Abstract: According to the problems of the food safety in recent years, the principle of the near infrared spectroscopy (NIRS) analysis technology, the classification, comparison, research and application of the NIRS instruments in food quality detection are introduced. Meanwhile, a new food safety network test and analysis system is proposed, this system is composed of near infrared spectroscopy instruments based on the acousto-optic tunable filter (AOTF), and compositions, principles and technical features of the spectroscopy instruments are also introduced. In addition, its application prospects in the field of food safety are also showed. Some suggestions on the future development of the near infrared spectroscopy are given.

Key words: near infrared spectroscopy (NIRS); acousto-optic tunable filter (AOTF); AOTF-NIRS (AOTF-near infrared spectroscopy); food safety; network

近红外光(NIR)是指介于可见光(VIS)和中红外光(MIR)之间的电磁波, 美国材料检测协会(ASTM)定义的近红外光谱的波长范围为0.78 ~ 2.526 μm , 本谱区于1800年被Herschel所发现^[1]。近红外光谱分析技术(NIRS)是从近红外光谱中获取信息的技术, 是近年来发展较为迅速的一种物理测定技术。20世纪90年代以来, 随着光学、计算机数据处理技术、化学计量理论和方法、近红外光谱分析仪器的不断发

展和软件版本的不断更新, 加上近红外光谱技术在测样技术上所独有的不破坏样品的特点, 近红外光谱技术已成为发展最快、最引人注目的光谱分析技术, 应用领域也更加广泛。主要包括: 石油及石油化工、基本有机化工、精细化工、冶金、生命科学、制药、医学临床、农业、食品、烟草、纺织、化妆品、质量监督、环境保护等领域。

随着近红外光谱分析技术的研究和应用日趋活

收稿日期: 2012-02-18

基金项目: 天津市“十二五”科技支撑计划

作者简介: 刘子毓(1985-), 女, 河南濮阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为光电检测及信息处理。

跃,对光谱分析仪器的信噪比、分辨率、实时性、稳定性等指标提出了更高的要求。国内外逐渐研制出种类繁多的近红外光谱分析仪器^[2]。分析仪器的主要组成有:光源组件(用火花放电激发金属元素使之发光)、分光部件(分离和选择元素固有的发射光谱的谱线)、测光部件(对选定的谱线进行测光)和数据处理部件(对测定的信号进行处理)。

根据分光系统可以将分析仪器分为:固定波长滤光片型、光栅色散型、快速傅里叶变换型和声光可调滤光器(AOTF)型。AOTF被誉为“20世纪90年代近红外光谱仪器最突出的进展”^[3-5],它采用声光调制产生单色光,即通过超声射频的改变实现光谱的扫描,消除了仪器的可移动部件,采用全固态设计,使仪器的可靠性大大提高,满足了工业在线分析和现场分析的需要。

1 AOTF-NIRS 网络化检测系统的研究

AOTF 近红外光谱分析仪器已经开始应用于食品安全方面的检测,但是其本身仍然存在很大的提升和发展空间以及一些尚未解决的问题,比如尚未实现网络化、数字化及图像化在线传输等。以下部分对 AOTF-NIRS 食品安全网络化检测系统的架构、原理及特点进行探讨。

1.1 系统架构

以 AOTF 为分光元件的红外光谱测量系统由单色红外发射系统、光谱接收系统及计算机控制系统组成,可称为一个 AOTF 工作站(如图 1 所示)。系统基于远程网络监控平台设计,多个 AOTF 工作站可进行组网(如图 2 所示),支持对近红外光谱分析仪器的环境温度、电流、电压、光源光强进行远程监控,保证

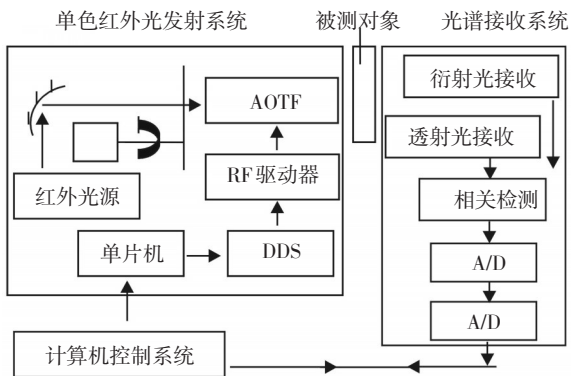


图 1 AOTF 工作站框图

仪器工作在一个稳定的环境中;可在近红外仪器运行时精确、实时地记录下仪器的运行状况,为仪器的调整和维修提供丰富的参考。

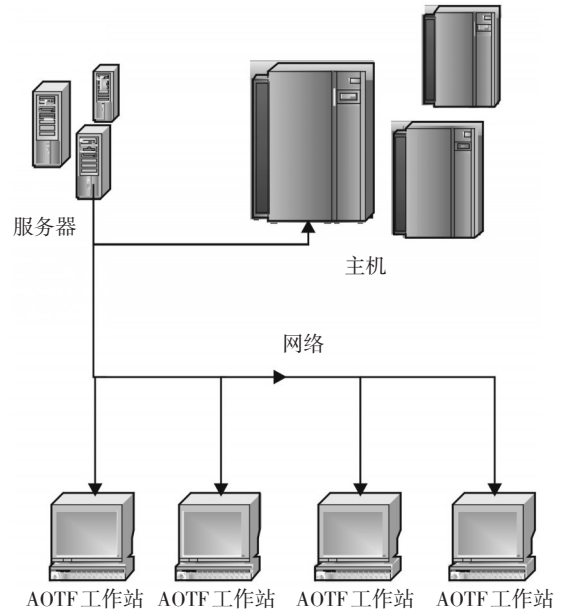


图 2 AOTF 近红外食品安全网络化检测系统示意图

1.2 技术原理

从图 1 中可以看出,光源室的红外辐射经调制系统进入分光单色器,单色器发出的单色光进入测量组件,由探测器接收。探测器将探测到的光信号转成电信号,经前置放大器将弱电信号放大。放大后的信号经信号提取供嵌入式测控系统采集处理。最后将数据导入计算机分析软件,由分析软件将物质含量分析结果通过光谱曲线图方式表现出来。

光源照射到样品后,在其表面和内部产生漫反射,经检测器即得到该样品的近红外漫反射光谱,光谱经一阶导数预处理后根据所建立的数学模型从近红外光谱来计算同类型食品的相关化学成分含量。

由于不同样品的成分不同,对近红外吸收作用不同,近红外反射光谱也不会完全相同,所以应用近红外光谱进行检测技术的关键就是在两者之间建立一种定量的函数关系,即数学模型。依靠这种关系,就能从未知样品的光谱中求出样品的成分和含量。但样品的近红外光谱与其待测组分含量或质量指标之间的关系往往是非线性、多因子的复杂关系。目前所采用的多元线性回归、逐步多元线性回归、主成份回归和偏最小二乘等分析方法都是假设被研究体系为线性加合体系,因而都有其局限性。

神经网络模仿人脑处理信息,具有分布并行处理、非线性映射、自适应学习和鲁棒容错等特性,对处理灰色、黑色体系与非线性体系的信息有着突出的优点。

处理控制单元采集光谱信号,可实现红外波长的单步或连续扫描,并能够选择工作方式、显示测量结果。

系统可通过智能控制运行环境,远程监控仪器运行参数,以保证仪器运行正常。近红外光谱仪器在工作时有许多外界因素影响红外光谱吸收峰特征,其中有环境状态和样品的温度、仪器供电电压、光源的工作电流等。

1.3 技术特点

AOTF近红外光谱分析仪与传统的检测分析仪器相比,具有以下优点:

(1)全固化设计,小巧轻便,长时间不需对波长进行校准,免维护;建立模型速度快^[6],模型移植性好(可以方便地在不同仪器间转移)。

(2)不受温度、湿度及灰尘等外界环境的影响,能够适应各种工况,既可以在实验室应用也可以现场应用,为在线检测提供了不同的解决方案,并体现了一机多用。

(3)系统灵敏度高、信噪比高。

(4)波长的重复性和稳定性好,可以实现连续或非连续波长选择。扫描速度快,光谱可在任意光谱范围和任意光谱分辨率调谐。

(5)测试效率高,样品测量用时少、测量样品数量多。一台近红外光谱仪通过光纤可连接数十个检测点,实现生产过程中不同检测点的在线高速实时检测分析。

2 应用

2.1 NIRS技术的应用原理

近红外光谱属于分子振动光谱,是基频振动的倍频和组合频,谱峰较宽,信号易获取且信息量大,它主要是由分子的振动能级变化产生的,它是由含氢基团(C-H、O-H、N-H、S-H)的伸缩振动产生的。近红外谱区光的频率与有机分子含氢基团振动的合频^[7]及各级倍频的频率一致。研究表明,只有与氢原子有关的官能团能在NIR区形成有适当强度的倍频

振动的频带^[8]。因此,通过扫描样品的近红外光谱可以得到样品有机分子中含氢基团的特征信息。例如图3是饱和烃正己烷的近红外光谱。图3中1 700~1 800 nm(5 882~5 555 cm^{-1})处的一组吸收带分别是甲基和亚甲基的不对称与对称伸缩振动的一级倍频吸收,它们的合频吸收带在2 300~2 350 nm(4 348~4 255 cm^{-1})附近。图3中1 150~1 250 nm(8 698~8 000 cm^{-1})处是C-H的二倍频吸收带。

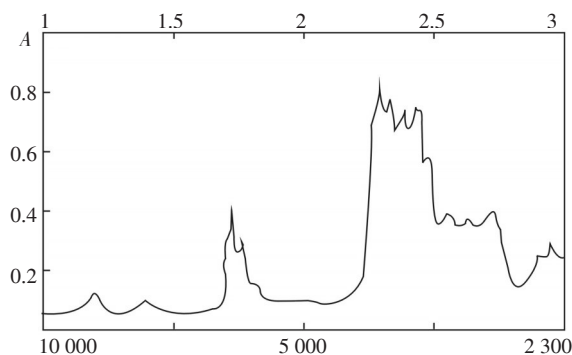


图3 饱和烃正己烷的近红外光谱

众所周知,食品的主要组成部分就是有机物,而且出现的食品安全问题中涉及的绝大部分有毒或有害物质也都是有机物。因此,通过扫描样品的近红外光谱可以得到样品有机分子中含氢基团的特征信息。这样,几乎所有的有机物的一些主要结构和组成都可以在它们的近红外光谱中找到信号,不需要其他试剂,在测定光谱时原样测量液体、粉末、胶体等,不破坏或消耗样品,对样品的外观和内在结构不产生影响,样品测试后可原样保存。

虽然近红外光谱在理论上非常适合用于碳氢有机物质的组成性质测量,但是在该区域内,含氢基团化学键振动的倍频与合频吸收程度很弱,灵敏度相对较低,吸收带较宽且重叠严重,因此,依靠传统的建立工作曲线方法进行定量分析是十分困难的,这也是早期影响近红外光谱分析技术发展的致命原因所在。随着光学、计算机数据处理技术、化学计量学技术的不断发展,以及近红外光谱分析仪器的不断更新换代,采用性能优异的近红外光谱仪获取正确的分析数据,结合适当的化学计量学方法^[9],建立稳定的应用模型才能实现近红外光谱分析的实际应用。

2.2 NIRS技术在食品安全领域的应用

三聚氰胺、染色馒头、地沟油,塑化剂等食品安

全事件频频曝光,且有愈演愈烈之势。食品安全问题屡屡成为舆论关注焦点,这也促使食品质量安全的检测成为国际范围内广泛研究的热门课题。“民以食为天,食以安为先”,食品安全也是一门专门探讨在食品加工、存储、销售等过程中确保食品卫生及食用安全,降低疾病隐患,防范食物中毒的一个跨学科领域,更是事关国计民生的重点与难点问题,是确保居民消费安全的最基本手段。

目前,近红外光谱分析技术在解决食品安全领域的难题方面做出了突出的贡献,越来越受到社会的肯定和重视,该技术相继被应用到食品真伪以及掺假鉴别、食品种类鉴别、食品产地追溯、农药残留检测、污染物鉴别以及食品质量评估与分级等方面。

(1) 食品真伪、掺假鉴别

食品真伪^[10]、成分掺假问题用一般的化学方法分析费时费力,近红外光谱定性分析技术无需复杂的前处理即可通过光谱信息的分析提取出物质的特征信息,实现食品品质的快速鉴别。

(2) 追溯原料产地

对原料产地^[11]进行追溯,一旦出现食品安全问题,可快速溯源,采取及时有效的措施控制食品安全事故的扩散。

(3) 鉴别食品种类

不同食品品种^[12]间口感、品质等差别较大,为提高食品品质,品种鉴别愈显重要。

(4) 检测有机农药残留

食品中有机农药残留^[13]数量级基本都在 ppm 级,理论上超出近红外最低检测限,因此以高灵敏的检测仪器加上实际检测应用中的光谱实际采集、模型建立是有效的措施。

(5) 食品质量评估与分级

近红外光谱分析技术可以用于食品加工中的过程控制,对食品采取实时品质监控可以有效保证食品质量安全。

2.2.1 在奶制品检测方面的应用

奶产品^[14]的成分需要进行严格的控制,奶制品中不同成分的含量及添加剂的含量都有较为严格的规定。同时,奶制品在生产过程及消费过程中都应当保持足够的新鲜及安全,这要从原料乳开始抓起。而传统的成分测定方法,都需要太长的时间不能满足工业对加工过程进行控制的要求。近红外光

谱分析技术的出现恰好为这种需求提供了可能性,多年来也一直在实践中进行应用。

用近红外光谱技术快速分析奶中的脂肪、蛋白和总固形物的含量已对奶产业产生了巨大的影响。此外,对奶制品尤其是原料乳的检测还包括理化检测、掺假检测和微生物检测。用近红外光谱分析方法检测牛乳成分的主要困难是牛乳为非透明液体。经长期试验验证,长波近红外反射、透射法及短波近红外透射法可以较好地用于牛奶中各种成分含量的检测。

2.2.2 在酒精饮料检测方面的应用

近红外光谱分析技术被广泛用来分析各种酒精^[15]饮料(包括啤酒、葡萄酒和白酒)中乙醇的含量及水溶液中的乙醇、果糖和葡萄糖的含量,样品不用进行预处理,即可获得满意结果。比传统的比重法、重铬酸盐氧化法、分光光度法、气相色谱法及国外学者提出的紫外检测高效液相色谱法、酶法、核磁共振法、流动注射分析法更快速、准确、简便、廉价。

3 结束语

随着经济、社会的发展、科技的进步,近红外光谱分析技术在食品安全的各个领域都已经得到广泛的应用。发展产生需求,需求推动科技进步,近红外光谱分析技术也在不断发展中得到拓展和提升。

尤其近年来,出现了地沟油、瘦肉精等有毒、有害物质出现在人民日常生活所必需的食品中的公共安全问题,给人民的日常生活带来了极大的恐慌。这些有毒、有害物质的出现也要求技术手段上尽快找到合适的手段、建立稳定而又简单的模型来确定其检测方法,力争在问题食品进入消费市场之前查处。

在推动近红外光谱分析技术的发展,使其在食品安全检测发挥更有效的作用方面,建议采取以下措施:

(1)应完善近红外光谱数据库的建设,并做到资源共享;(2)目前的近红外检测仪器多为庞大的实验室仪器,应多发展适合于现场快速检测的便携式近红外分析仪;(3)面向食品公共安全重大需求,瞄准世界先进科技前沿,以民生安全需求为导向,以关键和集成技术创新为动力,以提升产业自主创新能力

(下转第 70 页)

- al. A Neural Network for Nonuniformity and Ghosting Correction of Infrared Image Sequence [J]. Lecture Notes in Computer Science(S1611-3349), 2005, 3656: 1208-1216.
- [5] Flavio Torres, Sergio N Torres, Cesar San Martin. A Recursive Least Square Adaptive Filter for Nonuniformity Correction of Infrared Image Sequences [J]. Lecture Notes in Computer Science, 2005, 3773: 540-546.
- [6] Sergio N Torres, Majeed M Hayat. Kalman Filtering for Adaptive Nonuniformity Correction in Infrared Focal-plane Arrays [J]. JOSA A, 2003, 20(3): 470-480.
- [7] Bradley M Ratliff, Majeed M Hayat, Russell C. Hardie. An Algebraic Algorithm for Nonuniformity Correction in Focal-plane Arrays [J]. JOSA A, 2002, 19(9): 1737-1747.
- [8] Bradley M Ratliff, Majeed M Hayat, J Scott Tyo. Generalized Algebraic Scene-based Nonuniformity Correction Algorithm [J]. JOSA A, 2005, 22(2): 239-249.
- [9] Russell C Hardie, Frank Baxley, Brandon Brys, et al. Scene-based Nonuniformity Correction with Reduced Ghosting using A Gated LMS Algorithm [J]. Optics Express, 2009, 17(17): 14918-14933.
- [10] J E Dennis, Jr Robert, B Schnabel. Numerical Methods for Unconstrained Optimization and Nonlinear Equations [M]. Pennsylvania: SIAM, 1987: 155-157.
- [11] D Keren, S Peleg, R Brada. Image Sequence Enhancement using Sub-pixel Displacements [C]// Washington D. C: Proceedings of the IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, 1988: 742-746.

(上接第28页)为核心。数字化、智能化、网络化光谱分析检测技术和光谱仪器必将是光谱技术和光谱仪器持续发展的主要方向。同时,产品应实现系列化、规模化,涵盖专用级、便携级、研究级等低、中、高端,不断拓展应用,形成规模效应。

参考文献

- [1] 吴瑾光,近代傅里叶变换近红外光谱技术及其应用(上卷).北京:科学技术文献出版社,1994.
- [2] 邬云山,等.近红外分析仪[J].光学精密工程,1993,1(1):47-53.
- [3] Turner J F, Treado P J. App 1 Spectrosc, 1996, 50(2):277.
- [4] Fulton G, Horlick G. App 1 Spectrosc, 1996, 50(7):885.
- [5] Exander A, Gao G H, Tran C D. App 1 Spectrosc, 1997, 51: 1603.
- [6] 吉海彦.近红外光谱仪器技术[J].现代科学仪器,2001,6: 25-28.
- [7] 徐广通,袁洪福,陆婉珍.现代近红外光谱技术及应用进展[J].光谱学与光谱分析,2000,20(2):134-142.
- [8] 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.
- [9] Thomas E V, Haaland D M. Anal Chem, 1990, 62:1091-1099.
- [10] 徐云,王一鸣,等.用近红外光谱检测牛奶中的三聚氰胺[J].红外与毫米波学报,2010,29(1).
- [11] 马东红,王锡昌,等.近红外光谱技术在食品产地溯源中的研究进展[J].光谱学与光谱分析,2011,31(4): 877-881.
- [12] 周子立,张瑜,等.基于近红外光谱技术的大米品种快速鉴别方法[J].农业工程学报,2009,8(5):131-135.
- [13] 刘翠玲,郑光,等.近红外光谱技术在农药残留量检测中的研究[J].北京工商大学学报,2010,4(5):52-55.
- [14] 陈兰珍,赵静,等.蜂蜜真伪的近红外光谱鉴别研究[J].光谱学与光谱分析,2008,11(4):2565-2568.
- [15] 徐玮,谭红,等.近红外光谱法快速测定白酒中的酒精度[J].中国农学学报,2010,26(19):70-72.

(上接第36页)

- [5] A D Gleckler. Multiple-Slit Streak Tube Imaging Lidar (MS-STIL) Applications [J]. Proc. SPIE, 2000, 4035: 266-278.
- [6] Asher Gelbart, Chris Weber, Shannon Bybee-Driscoll, et al. FLASH lidar data collections in terrestrial and ocean environments [J]. SPIE, 2003, 5086: 27-38.
- [7] Mark Kushina, Geoff Heberle, et al. ALMDS Laser System [J]. SPIE, 2003, 4968: 163-168.
- [8] Andrew J Nevis. Automated Processing For Streak Tube Imaging Lidar Data [J]. SPIE, 2003, 5089: 119-129.
- [9] A D Gleckler, A Griffis, J Plath, et al. Streak Tube Imaging Lidar for Electro-Optic Identification [C]// Proceeding of the Fourth International Symposium on Technology and Mine Problem. Naval Post Graduate School, Monterey, CA, 2000: 12-16.
- [10] Anthony D Gleckler, Asher Gelbart. Three-dimensional imaging polarimetry [J]. SPIE, 2001, 4377: 175-185.
- [11] 魏靖松,程元丽,徐强,等.单狭缝条纹管激光雷达的成像[J].中国激光,2008,35(4):496-500.
- [12] 孙剑峰,郜键,魏靖松,等.条纹管激光成像雷达水下探测成像研究进展[J].红外与激光工程,2010,39(5): 811-814.
- [13] 孙剑峰,魏靖松,刘金波,等.条纹管激光成像雷达目标重构算法[J].中国激光,2010,37(2):510-513.