

文章编号: 1672-8785(2017)12-0001-05

近红外光谱技术在消费品领域的研究进展及展望

耿 响^{1,2} 周丽萍³ 桂家祥^{2,3} 祝建新^{1,2}

(1. 江西出入境检验检疫局综合技术中心, 江西南昌 330038 ;

2. 江西省红外光谱应用工程技术研究中心, 江西南昌 330038 ;

3. 江西出入境检验检疫局, 江西南昌 330038)

摘 要: 消费品是人类生活和工作的必需品, 其品质关系到每个人的健康和安全, 同时也是政府监管部门和工厂企业需要进行质量监控的重要对象。汇总了近几年来近红外技术在农产品、药品、饲料和纺织等多个消费品领域的研究现状和应用情况, 并对近红外光谱仪器的进展和现状进行了简要介绍。最后, 根据实际检测工作的需要以及发展现状对近红外技术的研究和应用情况提出了几点展望。多项研究结果表明, 作为一种快速、高效、环保的检测技术, 近红外光谱技术必将随着人们进一步的深入研究而得到大范围的推广和应用。

关键词: 近红外; 消费品; 快速检测

中图分类号: O657.3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2017.12.001

Progress and Prospects of Near Infrared Spectroscopy Technology in the Field of Consumer Goods

GENG Xiang^{1,2}, ZHOU Li-ping³, GUI Jia-xiang^{2,3}, ZHU Jian-xin^{1,2}

(1. Jiangxi Inspection and Quarantine Technology Center, Nanchang 330038, China;

2. Jiangxi Provincial Engineering Research Center of Infrared Spectrum Application, Nanchang 330038, China;

3. Jiangxi Inspection and Quarantine, Nanchang 330038, China)

Abstract: Consumer goods are the necessities in people's daily life and work. The quality of consumer goods is related to each person's health and safety. At the same time, it is also the important focus of government regulator, factory and enterprise attention. The research status and applications of near-infrared technology in the fields of agricultural products, pharmaceuticals and textiles etc are summarized. The progress and current status of near-infrared spectroscopic instruments are presented in brief. Finally, according to the demands of practical detection and the development status of near-infrared technology, several prospects are given to the research and application of near-infrared spectroscopy. Many research results show that as a fast, high efficient and environmental friendly detection technology, near-infrared spectroscopy would be used further widely with the deepening of related research.

Key words: near-infrared; consumer goods; fast check

收稿日期: 2017-08-29

基金项目: 江西省科研项目 (20161BBE50102; 20151BBA13045)

作者简介: 耿响 (1981-), 女, 河北辛集人, 高级工程师, 主要研究方向为快速检测技术研究与应用。

E-mail: gengxiang2005@sina.com

0 引言

消费品是指用于满足人们物质和文化生活需要的那部分社会产品,也可称为消费资料或者生活资料。消费品的品质关系到每位消费者的身体健康和合法权益。但是一些不法厂家为了降低生产成本以获得更大的经济收益,利用一些劣质甚至有毒有害原料进行产品生产。消费者作为弱势群体,没有条件和技术能力来辨别产品的品质。因此,政府部门的监管和企业的自我监控就是产品品质的保证。由于存在检测周期长、成本高以及环境污染等问题,现有的常规检测方法无法满足市场上对大量消费品的质量监管与检测需求。

近红外光是介于可见光和中红外光之间的电磁波。美国材料检测协会将近红外光谱区定义为 780 ~ 2526 nm 的区域。它是人们在吸收光谱中发现的第一个非可见光区。近红外光谱区与有机分子中含氢基团(O-H、N-H、C-H)振动的合频和各级倍频的吸收区一致。通过扫描样品的近红外光谱,可以得到样品中有机分子含氢基团的特征信息。而且利用近红外光谱技术分析样品还具有方便快捷、高效准确、成本较低、不破坏样品、不消耗化学试剂以及不污染环境等优点,因此该技术受到人们越来越多的青睐。

在用近红外光谱仪采集样品的近红外光谱时,可以采用漫反射、透射以及漫透射的方式。

图 1 为基于漫反射采集样品近红外光谱的示意图。

作为一种二次分析技术,近红外光谱技术需要采用已有的传统或常规分析方法测定样品的组分或性质的指标数据,然后利用化学计量学方法建立校正分析模型,从而实现未知样品同类指标的分析。由于具有便捷、快速、环保等特点,近红外技术已被广泛应用于食品检测、农产品品质分析^[1]、药品检测^[2]以及纺织生产^[3]等领域,并带来了显著的经济效益和社会效益。下面对近红外技术在纺织品、农产品、烟草、药品、纸张等多个消费品领域的研究和应用情况进行总结。

1 近红外技术在消费品领域的研究进展

1.1 近红外技术在纺织品方面的应用

作为一种日常生活必需品,纺织品的质量与人们的健康密切相关。传统的纺织品质量分析方法主要包括燃烧法、显微镜法和溶解法。这些方法不仅费时费力,而且还需专业人员操作和使用有毒有害的化学试剂。

2006 年,赵国梁等人^[4]利用近红外技术对羊毛和羊绒进行了鉴别。结果表明,判定效果良好,但由于建模样品的数量少,需要通过增加建模样品来提高模型的稳定性和适用性。2010 年,袁洪福等人^[5]收集了包括氨纶、蚕丝、涤纶、棉

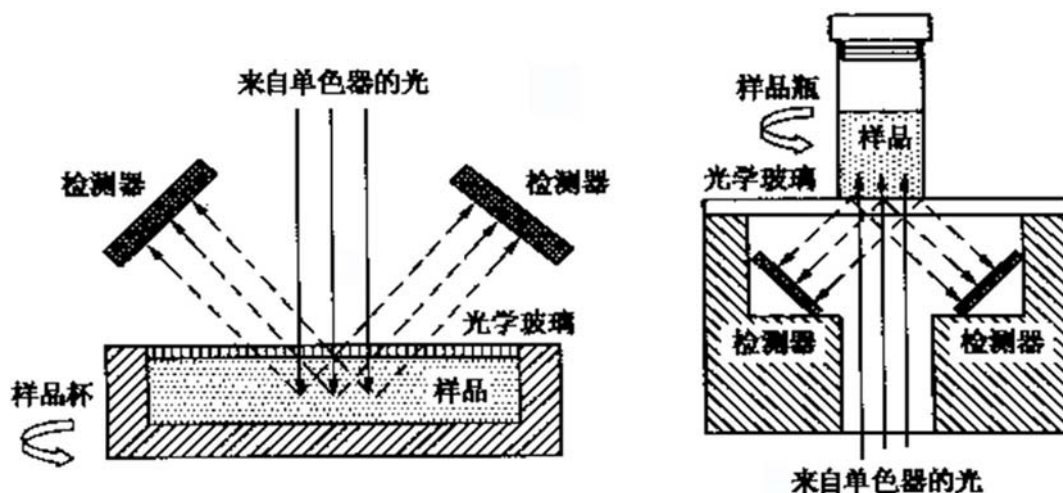


图 1 近红外漫反射附件的示意图

涤等混纺在内的 214 个样品, 并对样品光谱进行了系统分析。由于成分相近的不同种类纤维之间有重叠, 通过结合独立软模式方法对有交叠的纤维进行分类, 可以对化学组成非常接近的不同种类的纤维进行正确的区分。江西出入境检验检疫局的近红外课题组对纺织纤维进行了多年研究^[6], 现已制定了棉/涤、棉/氨、锦/氨、涤/氨、涤/粘的近红外行业标准。潘璐璐等人^[7]以 1260 个丝/棉混纺织品作为研究对象, 利用偏最小二乘法建立了关于丝/棉样品中丝含量的模型, 并对 600 个未参加建模的样品进行了预测。结果表明, 近红外方法与经典方法所得的结果之间不存在显著差异。2009 年, 王戈等人^[8]结合竹原纤维、竹粘纤维和苧麻纤维在纤维素、果胶糖等方面的差异, 利用近红外光谱技术建立了这三种纤维的判别模型。该模型对待测样品的判别准确率达到 100%。2010 年, Cubillas A M 等人^[9]利用基于主成分分析的无监督分类方法对光学纺织染料进行了分析。他们使用紫外-可见-近红外光谱仪得到了纤维染料的吸收光谱, 并用无监督的 K-means 方法对样品进行了分类。结果表明, 该方法行之有效。

自 2009 年起, 江西出入境检验检疫局的近红外项目组就开始对近红外技术在纺织品领域的应用情况进行了研究。截至目前, 项目组实现了近红外技术在棉涤、棉氨、涤氨、锦氨、涤粘等多种二组分混纺样品方面的定量分析应用, 并已制定了 5 个行业标准——《进出口纺织品纤维定量分析近红外法》(SN/T 3896 系列标准)。目前, 项目组仍在继续进行关于其他纺织品混纺样品的方法开发工作。

1.2 近红外技术在农产品领域的应用

传统的农产品品质与有害物质检测方法不仅需要利用各种高端仪器设备, 而且还要由专业操作人员在实验室进行繁琐的前期处理。这些方法检测周期长, 无法实现快速、高效的低成本检测。

于燕波等人^[10]利用近红外技术建立了植物油中棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸的定量分

析模型。实验结果表明, 近红外技术在测定植物油中几种主要脂肪酸的含量方面具有可行性。Marina Cocchi 等人^[11]分别利用偏最小二乘法和小波分析法建立了用于鉴别硬质小麦粉和掺杂普通的面包小麦粉的分析模型, 且均取得了较好的结果。陈全胜等人^[12]结合支持向量机化学计量学方法, 利用近红外技术建立了碧螺春茶的真伪鉴别定性分析模型, 实现了 84.44% 的预测准确率; 李华北等人^[13]以食醋的成分——还原糖为例, 探讨了利用小波变换原理分析近红外光谱并提取有效信息的方法。林涛等人^[14]采用近红外分析方法建立了绍兴酒的酒精度、糖度和 pH 值共 3 个指标的定量分析模型。转基因生物技术近年来发展迅速。在早期, 美国爱荷华州立大学的谷物质量实验室就已成功地用近红外技术区分了 Roundup Ready 大豆和传统种植的大豆。在国内, 芮玉奎等人^[15]以转基因玉米及其亲本作为实验材料, 采用近红外光谱仪对它们进行了识别分析。结果表明, 通过用三层误差反向传播算法进行数据处理, 可以非常准确、方便地识别转基因农产品。

江西出入境检验检疫局的近红外项目组根据日常检测需求, 开发了用近红外技术快速检测茶粕中的茶皂素、蛋白质和水分, 婴幼儿米粉和配方奶粉中的蛋白质、脂肪等以及山茶油掺杂情况等多个领域的方法。通过将其应用于日常的检测工作中, 极大地提高了检测效率。

1.3 近红外技术在烟草行业中的应用

作为一种天然生长的植物, 烟草含有大量对近红外波段比较敏感的 C-H、N-H、O-H 和 C=O 等基团。因此, 利用近红外光谱技术研究烟草品质及其生产过程中的质量控制等方面具有广阔的应用前景。

Cooper P J 等人^[16]研究了储存时间对烟叶质量的影响情况。结果表明, 在用基于储存时间长的烟叶建立的尼古丁近红外分析模型预测新储存烟叶的尼古丁时, 预测准确性会降低; 而在模型中添加新储存的烟叶作为建模样品后, 模型的预测准确性便不会降低了。2003 年, 王家俊^[17]利用约 1000 个具有代表性的烤烟样品, 建立了关于烤烟中总氮、总糖和烟碱含量的近

红外分析方法,并在显著性水平为 5% 的条件下对近红外预测结果与流动注射分析方法的测定结果进行了对比。结果表明,这两种方法不存在显著性差异。该研究所建立的近红外快速分析方法已在烟草中总氮、总糖和烟碱的现场测定中得到了应用,大大提高了检测效率。2005 年,邱军等人^[18]利用近红外光谱技术测定了烟草中的镁,并采用偏最小二乘法建立了近红外光谱与镁含量的分析模型。结果表明,近红外测定值与化学测定值之间的平均相对误差为 9.09%,因此近红外光谱技术可用于对烟草中的镁进行快速测定。然而该技术用于植物中金属元素的检测机理仍需作进一步的研究。

1.4 近红外技术在药品行业中的应用

药品是一种特殊的消费品。在商业利益的驱动下,药品(包括化学药品与中药)的制假售假现象时有发生。中药由于药材本身质量良莠不齐、有效成分难以明确等原因,存在以非药材冒充药材、生药材质量不合格、各类混淆品作为同种药材混用等现象,严重影响了用药的安全性和有效性。因此,打击假劣药品的前提条件之一,就是实现对假劣药品的准确、快速、简便的鉴别。

任玉林等人^[20]利用近红外法对磺胺甲基异恶唑及其伪品进行了分析和辨别。Laasonen M 等人^[21]针对紫锥菊干燥根及其伪品(北美紫锥花、野奎宁等),利用近红外法和偏最小二乘法建立了定性分析模型,得到了较好的分析结果。Ufret C 等人^[22]通过用近红外光谱在线获得搅拌器中药物混合的动态情况,成功建立了用于监控药物中试生产和实际生产中混合过程的临界搅拌量模型。柯博克等人^[23]基于近红外中药药片包衣厚度研究方法,采用漫反射法测定了中药药品的近红外光谱,并建立了生产过程中复方丹参滴丸的包衣平均厚度的近红外分析模型。该方法所得到的结果与滴丸包衣的实际平均厚度数据之间不存在明显差异。2014 年,Wang Y 等人^[19]利用近红外光谱技术对传统中药——八角以及其中的有害物质进行了分析。他们采

用 SPA 方法进行了数据预处理,然后利用 LDA 方法进行了聚类分析。所得校正模型和预测模型的准确率均达到了 95%~100%。

人们不仅对近红外技术在药品质量判定方面的应用有较多研究,而且对其在中药制药过程、提取过程、浓缩过程、纯化过程、粉末混合过程以及包衣过程监测中的应用也有不少的研究。

1.5 近红外技术在饲料检测领域的应用

王旭峰^[24]收集了江西省内的饲料样品,并利用偏最小二乘和人工神经网络等方法建立了水分、粗蛋白、粗纤维和粗脂肪的近红外模型。该模型的各项预测结果与经典方法所得结果之间的绝对误差均小于 0.5%,表明这两种方法不存在显著性差别。2015 年,撤淙武等人^[25]模拟了几种常用的饲料原料在卧式混合机中的混合过程,全程采集了样本的近红外数据并建立了 3 种不同的定性分析模型来判别饲料混合均匀状态。结果表明,该模型的预测准确率均大于 85%。2014 年,Tena N 等人^[26]利用近红外光谱技术对肉骨粉和鱼粉进行了鉴别研究。结果表明,饲料中的脂肪含量是鉴别中的一个重要因素;近红外技术在此领域具有可行性。

1.6 近红外技术在纸张检测方面的应用

纸在日常生活中扮演着重要的角色,如书刊、杂志、书信、一次性纸杯、壁纸和餐巾纸等等。

孟莉莉等人^[27]采用近红外光谱法评估了欧美杨纸张的性能。他们选取不同地区 5 个品系的 85 个欧美杨样品,测定了抄片的定量、白度、抗张指数、撕裂指数和耐破指数,并用偏最小二乘法建立了模型。该模型的预测效果表明,纸张的这五个性能指标与近红外光谱数据之间存在较好的相关性。张大勇等人^[28]采用可见光-近红外高光谱成像技术获取了纸质档案数字化过程中的污迹、霉斑以及涂画笔迹等样本的图像数据,并对其进行了处理。研究结果表明,高光谱成像技术可在数字化过程中有效去除样本图像中的霉斑和涂画笔迹,进而降低数字图像去除污迹的难度,并提高纸质档案数字化中的图像

质量。

1.7 近红外技术在烟花爆竹方面的应用

在对混合炸药进行定量分析时, 国内外主要采用经典的溶剂分离-称量法。该方法操作繁琐、耗时费力, 环境污染严重且存在安全隐患。苏鹏飞等人^[29]采用偏最小二乘法建立了混合炸药中 HMX、符合黏结剂(氟橡胶)、塑料、聚四氟乙烯、石蜡 5 个组分的定标模型。这五个模型的相关系数均达到 0.93 以上。在建立模型后, 他们选择了 10 个不同批次生产的样品作为验证样品。检验统计结果表明, 近红外光谱法和化学法在对混合炸药的组分进行定量分析时没有显著差异, 但两者的分析时间差异很大, 分别为几分钟和两天。

1.8 其他应用

除了多个日用消费品领域之外, 近红外技术还在垃圾分类方面得到了应用。2008 年, 中国第一条近红外垃圾精分选线在奥运期间处理了奥运中心区和各个奥运场馆的垃圾, 使奥运垃圾的资源化率大大提高。这条精分选线分拣出来的物品纯度可达到 90% 以上。从垃圾开始上处理线到最终完成分选, 只需要 5 min 时间, 其处理能力相当于 80 个环卫工人。整条分选线受电脑控制, 无需人工作业。

2 展望

通过分析近红外技术在多个消费品领域的研究进展和应用现状可以看出, 该技术凭借其快速、无损、方便的特点已在众多检测技术中脱颖而出, 并得到了广大学者、科研机构和生产企业的认可。随着仪器制造、化学计量学、网络和成像等技术的发展, 近红外技术的应用范围已经拓展到家具材料、皮革制品、食用油和化妆品等消费品领域。总体说来, 近红外技术还可在以下四个方面加以优化:

(1) 国内的近红外仪器应不断提高信噪比和稳定性, 减小台间差, 同时降低仪器价格。研制专用的小型近红外仪器是近红外光谱仪的一个重要发展方向。

(2) 为了使测样过程更加便利、测定光谱更加稳定, 可针对各种物态的样品装样附件开展研发工作。

(3) 为了扩大近红外光谱技术的应用范围, 软件开发也将是近红外技术推广应用的一个重要发展领域。

(4) 近红外技术在食品、中药、塑料和粮食等多个消费品领域的基础研究工作现已基本完成, 证实了近红外应用的可行性。人们应在已有基础上实现该方法的标准化, 使得近红外应用有法可依。

参考文献

- [1] Chen Q S, Zhao J W, Liu M H, et al. Determination of Total Polyphenols Content in Green Tea Using FT-NIR Spectroscopy and Different PLS Algorithms [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2008, 4(3): 568-573.
- [2] David Donald, Tim Hancock, Danny Coomans, et al. Bagged Super Wavelets Reduction for Boosted Prostate Cancer Classification of Seldit of Mass Spectral Serum Profiles [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2006, 82(1): 2-7.
- [3] Rohe T, Bechker W, Krey A, et al. In-line Monitoring of Polymer Extrusion Processes by NIR Spectroscopy [J]. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 1998, 6(1): 325-332.
- [4] 赵国梁, 徐静. 利用近红外光谱技术进行羊毛、羊绒鉴别 [J]. *毛纺科技*, 2006, 34(1): 42-45.
- [5] 袁洪福, 常瑞学, 田玲玲. 纺织纤维及其制品非破坏性快速鉴别的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(5): 1229-1233.
- [6] 桂家祥, 耿响, 周丽萍, 等. 纺织品原料组份定性、定量快速检测方法研究 - 近红外光谱法 [J]. *检验检疫学刊*, 2013, 23(1): 1-6.
- [7] 潘璐璐, 洪渊泉, 陈智锋, 等. 近红外光谱分析快速检测技术在丝棉混纺织物成分分析中的应用研究 [J]. *科技通报*, 2015, 31(1): 90-93.
- [8] 王戈, 黄安民, 胡小霞. 利用近红外光谱鉴别纺织用竹纤维和麻纤维 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(9): 2365-2367.
- [9] Cubillas A M, Conde O M, Quintela A, et al. Unsupervised Grouping of Industrial Textile Dyes Using K-means Algorithm and Optical Fibre Spectroscopy [C]. *SPIE*, 2010, 7653: 76533J.

(下转第 12 页)