

近红外漫反射无损检测梨果糖度及 pH 值的研究

章海亮,孙旭东,郝 勇,刘燕德

(华东交通大学 机电工程学院,江西 南昌 330013)

【摘 要】 【目的】应用近红外漫反射光谱技术无损检测梨果的糖度和 pH 值。【方法】采集完整梨果的近红外漫反射光谱(350~1 800 nm),光谱经移动窗口平滑处理、一阶微分和多元散射校正预处理后,再分别采用多元线性回归、主成分回归和偏最小二乘法,建立梨果糖度和 pH 值的定量预测数学模型。【结果】采用一阶微分结合偏最小二乘法所建模型的预测效果较好,糖度和 pH 值定量预测数学模型的相关系数分别为 0.928 5 和 0.858 4,均方根误差分别为 0.436 4 和 0.120 5。【结论】近红外漫反射光谱作为一种无损的检测方法,可用于评价梨果的糖度和 pH 值。

【关键词】 近红外漫反射光谱;糖度;pH 值;梨

【中图分类号】 O433.5;S661.2

【文献标识码】 A

【文章编号】 1671-9387(2010)04-0128-05

Study on nondestructive detecting sugar content and pH value of pear by using near infrared diffuse reflectance Spectroscopy

ZHANG Hai-liang,SUN Xu-dong,HAO Yong,LIU Yan-de

(School of Mechanical and Electronical Engineering,East China Jiao-Tong University,Nanchang,Jiangxi 330013,China)

Abstract: 【Objective】 The objectives of the study were to predict sugar content and pH value of pear fruit by using the near-infrared diffuse reflectance(NIR) spectra. 【Method】 After three point windows moving smooth treatment,the first derivative $D\log(1/R)$ and multivariant scattering correction were used to preprocess the primitive spectrum (350—1 800 nm) of pear fruit respectively. Multi-linear regression (MLR),principal component regression(PCR) and partial least square (PLS) regression were taken to build prediction models which were used to quantitatively analyze sugar content and pH value of pear fruit respectively. 【Result】 The PLS model with $D\log(1/R)$ data treatment is prior to the other two ways based on the comparative analysis. The results show that the correlation coefficients of sugar and pH value are 0.928 5 and 0.858 4 respectively, and root mean standard error of sugar and pH is 0.436 4 and 0.120 5 respectively. 【Conclusion】 The research indicates that NIR spectroscopy could provide an accurate, reliable and nondestructive method for assessing the internal quality index sugar content and pH value of pear fruit.

Key words: Near-infrared diffuse reflectance spectroscopy; sugar content;pH;pear

水果品质分级是水果销售或加工中非常重要的环节之一,因为适当的品质分级不但可以延长水果的贮藏期限和运输距离,而且可以提高其经济价值和销售价格。近年来,近红外光谱(Near-infrared

Spectroscopy, NIR)分析技术已成功应用于食品与农产品成分分析中。如利用近红外漫反射光谱分析技术检测梨、苹果、脐橙和蜜橘等水果的糖度、pH 值、 V_c 含量、可溶性固形物含量、硬度以及表面色泽

* [收稿日期] 2009-09-26

[基金项目] 国家科技支撑计划项目(2008BAD96B04);国家自然科学基金项目(30560064);江西省科技支撑计划项目(2009BHC00300);江西省青年科学基金项目(2009GQS0012);江西省教育厅青年科学基金项目(GJJ09139)

[作者简介] 章海亮(1977—),男,江西南昌人,讲师,主要从事光机电检测研究。E-mail:hailiang.zhang@163.com

[通信作者] 刘燕德(1967—),女,江西泰和人,教授,博士生导师,主要从事光机电检测研究。E-mail:jxliuyd@163.com

等^[1-10];Kim 等^[11]建立了近红外透射光谱和柑桔缺陷与成熟度之间的数学模型;Camps 等^[12]评价了便携式近红外光谱技术检测李子品质指标的效果;Paz 等^[13]、Zou 等^[14]和 Kawano 等^[15]选用不同的回归方法分析了近红外光谱对水果品质的预测效果。但这些研究中有有的选用单一的建模方法进行研究,有的仅仅检测单一指标,如只检测糖度、pH 值或 V_c 含量,有的尽管同时检测了糖度和 pH,但未对不同光谱预处理方法所得到的预测结果进行对比分析。本研究对梨果的原始光谱分别采用 3 点移动窗口平滑处理、一阶微分(17 点, Savitzky-Golay)和多元散射校正 3 种预处理方法进行变换,然后采用多元线性回归(MLR)、主成分回归(PCR)和偏最小二乘法(PLS)3 种不同的建模方法,构建了梨果糖度和 pH 值的预测模型,并对预测模型进行了优化和误差分析,以期建立采用漫反射光谱分析技术,无损检测梨果糖度和 pH 值的最优预测模型。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

试验用梨果均采自江西都昌县某果园,品种为翠冠、黄花和清香 3 个赣北早熟梨品种,每个品种各采 80 个。试验仪器使用美国 ASD 公司的 QualitySpec Pro 光谱仪,其波长为 350~1 800 nm,光谱采样间隔 1 nm;扫描次数 10 次,分辨率为 3 nm (700 nm)和 10 nm (1 400 nm),探头视场角 45°,检测距离 3 cm,光源为 12 V/45 W 卤钨灯。近红外光谱仪的检测原理见图 1。

1.2 梨果近红外光谱的采集及糖度和 pH 的测定

梨果清洗晾干后进行排序标记,将其分为校正

集和预测集,校正集样品 180 个,每品种 60 个;剩余样品作为预测集。在环境温度为 20 ℃、相对湿度为 60%的条件下放置 2 d 后,沿梨果赤道部位 120°等间隔采集 3 次光谱,将 3 次测量的光谱均值作为该样品的建模光谱。采集光谱时尽可能避免病斑、伤疤等表面缺陷部位。光谱数据由 Indico (version 4.0, Analytical Spectral Devices, INC, USA)软件进行采集和转换,分析软件为 Unscrambler 9.5 (CAMO AS, Trondheim, Norway)和 Excel 2003。建模时,在分析软件 Unscrambler 9.5 中设置光谱的最大主成分数为 20。采集光谱后,将梨果样品切块放入 ML218 型榨汁机中榨汁并过滤,然后用折射式数字糖度计(PR-101α, Atago, Japan)重复取样测量 3 次,取均值作为样品的糖度值。梨果的 pH 值采用 pH 计(Testo 230, German)测定,重复取样测量 3 次,取均值作为样品的 pH 值。表 1 为供试梨果样品糖度和 pH 值的实测结果。

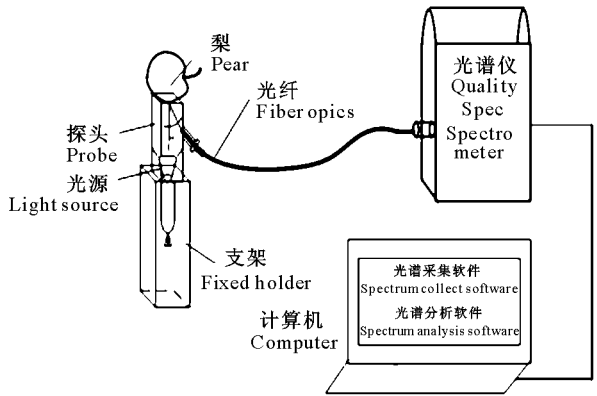


图 1 近红外光谱仪的测量原理图
Fig. 1 Schematic diagram of NIR measurement

表 1 梨果样品糖度和 pH 值的实测结果

Table 1 Range, mean, and standard deviation of calibration and prediction data sets of samples

分组 Group item	糖度(°Brix) Sugar content			pH		
	范围 Range	平均值 Mean value	标准差 Standard deviation	范围 Range	平均值 Mean value	标准差 Standard deviation
校正集 Calibration set	7.50~14.30	10.780	1.174	4.426~6.363	4.907	0.260
预测集 Prediction set	8.23~13.30	10.828	1.152	4.493~5.400	4.910	0.241

1.3 光谱数据的处理与分析

本研究对 3 点移动窗口平滑处理、一阶微分和多元散射校正 3 种预处理方法的消噪效果进行比较。应用 MLR、PCR 和 PLS 3 种数学校正方法分别建模。用校正样本均方根误差(RMSEC)、预测样本均方根误差(RMSEP)和相关系数(R)评价模型的预测能力。R 值越大, RMSEC 和 RMSEP 越小, 表明模型的预测能力越强。

2 结果与分析

2.1 最佳光谱预处理方法的确定

梨果大小会引起光程的变化,电噪声、梨果背景和杂散光等均会影响光谱的信噪比。因此,采用 3 点移动窗口平滑处理、一阶微分和多元散射校正 3 种方法,对梨果的原始光谱进行预处理,然后采用 PLS 法建模,结果如表 2 所示。通过比较分析可知,

采用一阶微分光谱建立的 PLS 回归模型的预测能力优于另外 2 种预处理方法(表 2)。

表 2 不同光谱预处理方法对梨果糖度和 pH 测定的 PLS 模型精确性的影响

Table 2 Influence of the accuracy of PLS models with different spectral pretreatment methods on pear fruit sugar content and pH

参数 Parameter	光谱预处理方法 Spectral pretreatment	主成分数 Principal Component	R	RMSEC
糖度 Sugar content	平滑处理 smoothing	6	0.890 1	0.652 4
	一阶微分 First derivative	6	0.928 5	0.436 4
	多元散射校正 Multivariant scattering correction	8	0.814 5	0.578 9
pH	平滑处理 smoothing	8	0.864 0	0.378 9
	一阶微分 First derivative	9	0.858 4	0.120 5
	多元散射校正 Multivariant scattering correction	6	0.890 1	0.352 4

2.2 最佳定标模型的确定

为了确定最佳建模因子数,分别对糖度和 pH 模型的 R 、 $RMSEP$ 随主成分数的变化关系进行分析。图 2 为梨果糖度模型的 R 、 $RMSEP$ 与主成分数的关系。由图 2 可以看出,随着主成分数的增加, R 值随之增大, $RMSEP$ 值随之减小,当主成分数增

加到 6 以后, R 、 $RMSEP$ 值均趋于稳定。故为了降低模型的复杂度,主成分数取 6 即可。图 3 是 pH 模型的 R 、 $RMSEP$ 与主成分数的关系。由图 3 可知, pH 模型的 R 、 $RMSEP$ 的变化趋势与糖度模型基本一致,其主成分数取 9 即可。

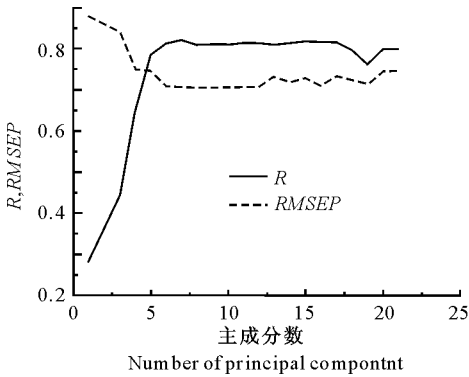


图 2 梨果糖度模型相关系数(R)、均方根误差($RMSEP$)与主成分数的关系

Fig. 2 Relationship between number of principal component and R , $RMSEP$ of sugar content

采用一阶微分光谱预处理方法,分别建立梨果糖度和 pH 的 MLR、PCR、PLS 校正模型,结果如表 3 所示。

表 3 采用 PLS、PCR、MLR 方法建立的梨果糖度和 pH 模型的精确性比较

Table 3 Accuracy of comparative models using PLS, PCR and MLR methods to establish pear fruit sugar content and acidity model

参数 Parameter	建模方法 Modeling method	R	RMSEC
糖度 Sugar content	PLS	0.928 5	0.436 4
	PCR	0.830 2	0.610 4
	MLR	0.880 5	0.510 2
pH	PLS	0.858 4	0.120 5
	PCR	0.740 1	0.150 4
	MLR	0.8405	0.120 4

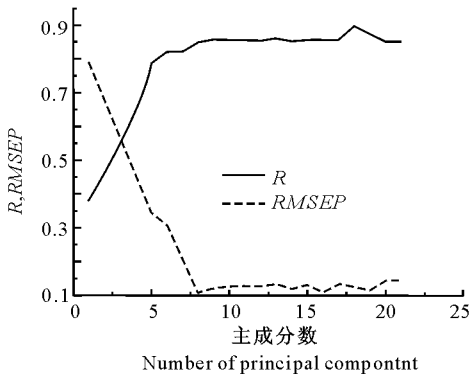


图 3 梨果 pH 模型相关系数(R)、均方根误差($RMSEP$)与主成分数的关系

Fig. 3 Relationship between number of principal component and R , $RMSEP$ of pH

从表 3 可知,采用 PLS 方法所建模型的精确性优于另外 2 种方法。

图 4 为基于一阶微分光谱的 PLS 回归模型对梨果糖度和 pH 的校正结果,图 5 为采用光谱一阶微分处理后 PLS 模型对梨果糖度和 pH 的预测结果。

2.3 3 种模型的可靠性验证

为了检验校正模型的可靠性和适应性,分别将优化后的 MLR、PCR 和 PLS 回归模型用于预测集中的样本,预测结果如表 4 所示。由表 4 可知,对于糖度,MLR 模型的 $RMSEP$ 值最小,为 0.572 4,表面上看 MLR 模型的预测性能优于 PLS 和 PCR 模型,但是进一步将 3 种模型与所建立的定标模型综合对比分析后可知,MLR 校正模型的稳定性和适

应性较差,从而可能导致模型在预测时造成预测失误,而 PLS 预测模型在实际应用中更加稳定与可靠。刘燕德等^[4]利用 PLS 建模方法预测雪青梨 pH

值时模型的相关系数为 0.79,预测标准偏差为 0.018 6,而本研究建立的梨果 pH PLS 模型的相关系数更高,为 0.824 7。

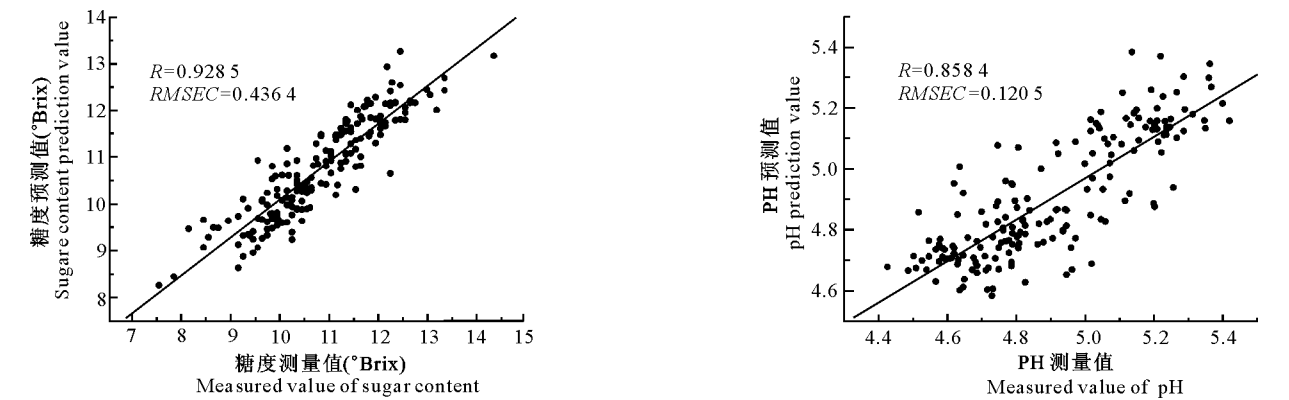


图 4 PLS 模型对梨果糖度和 pH 的校正结果
Fig. 4 Calibration results of pear fruit sugar content and pH using PLS model

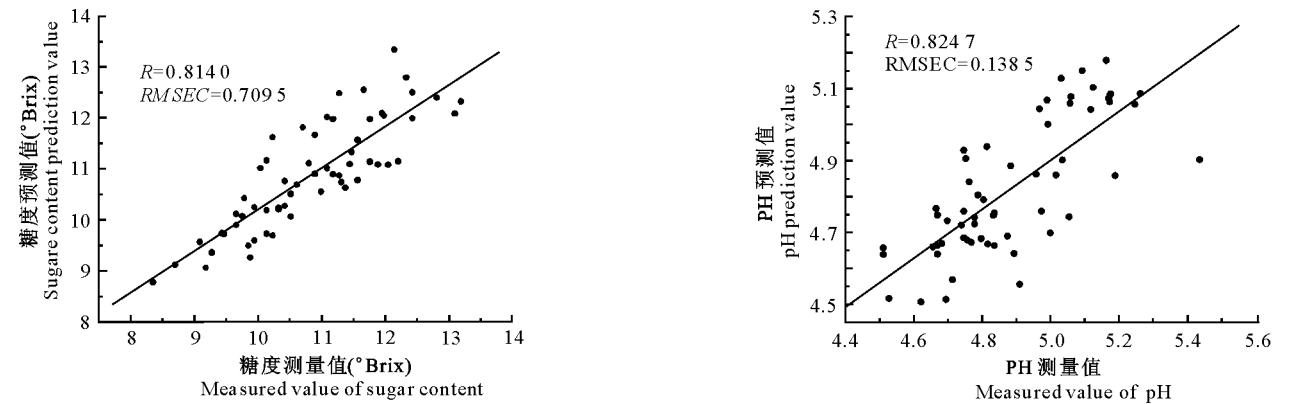


图 5 PLS 模型对梨果糖度和 pH 的预测结果
Fig. 5 Prediction of pear fruit sugar content and pH with PLS model

表 4 采用 PLS、PCR、MLR 模型 对梨果糖度和 pH 预测结果的比较			
Table 4 Comparative results of pear fruit sugar content and pH using PLS,PCR and MLR model			
参数 parameter	建模方法 Modeling method	R	RMSEP
糖度 Sugar content	PLS	0.8140	0.709 5
	PCR	0.714 4	0.879 4
	MLR	0.771 2	0.572 4
pH	PLS	0.824 7	0.138 5
	PCR	0.781 2	0.152 3
	MLR	0.782 1	0.142 3

RMSEC 和 RMSEP 值分别为 0.436 4 和 0.709 5,从比较结果可知,模型存在过拟合现象,这是因为校正样品信息无法涵盖验证样品的全部信息,因此该模型稳定性较差,需进一步增加校正样品的信息;对于 pH 的 PLS 模型,其校正和预测相关系数分别为 0.858 4 和 0.824 7,对应的 RMSEC 和 RMSEP 值分别为 0.120 5 和 0.138 5,可知校正和预测结果相近,说明该模型不存在过拟合和欠拟合现象,模型比较稳健。

4 结 论

1) 对梨果的原始光谱采用 3 点移动窗口平滑处理、一阶微分和多元散射校正 3 种方法分别进行光谱预处理,然后分别应用 MLR、PCR 和 PLS 3 种数学方法建模,发现经一阶微分预处理后采用 PLS 法建模,对梨果糖度和 pH 的预测效果优于其他预

3 讨 论

为了对模型的稳定性进行分析,分别对梨果糖度、pH 模型的校正和预测相关系数、RMSEC、RMSEP 值进行比较。对于糖度的 PLS 模型,其校正相关系数为 0.928 5,预测相关系数为 0.814 0,对应的

测模型。

2) 应用 PLS 方法建立的预测模型,对未知梨果的糖度和 pH 进行预测,结果表明,对于糖度预测模型,需要进一步增加校正样品信息,使得模型更加稳定;而 pH 模型的拟合结果较好。由此可知,采用近红外光谱检测梨果的糖度和 pH 值是可行的。

3) 本研究是对赣北 3 个早熟梨品种混合建模,提高了模型的适应范围,研究结果为近红外漫反射光谱无损检测技术应用于梨果等薄皮类水果内部指标糖度和 pH 值的分析,提供了参考。

[参考文献]

- [1] 刘燕德,孙旭东. 近红外漫反射光谱检测梨内部指标可溶性固性物的研究 [J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(4):797-800.
Liu Y D, Sun X D. Research on detecting internal quality SSC of pear using NIR diffuse reflection spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(4): 797-800. (in Chinese)
- [2] 刘燕德,应义斌,傅里叶近红外光谱的雪青梨酸度偏最小二乘法定量分析 [J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(8):1454-1456.
Liu Y D, Ying Y B. The pear acidity quantified analysis using PLS methods and fourier transform near infrared spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(8): 1454-1456. (in Chinese)
- [3] 刘燕德,应义斌,傅霞萍. 近红外漫反射用于检测苹果糖度及有效酸度的研究 [J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(11):1793-1796.
Liu Y D, Ying Y B, Fu X P. Research on detecting internal quality SSC and pH of apple using NIR diffuse reflection spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(11): 1793-1796. (in Chinese)
- [4] 刘燕德,陈兴苗,欧阳爱国. 梨表面色泽的可见/近红外漫反射光谱无损检测研究 [J]. 红外与毫米波学报,2008,27(4):266-268.
Liu Y D, Chen X M, Ouyang A G. Non-destructive measurement of surface color of pear by visible/near-infrared diffuse reflectance spectra [J]. Journal of Infrared Millimeter Waves, 2008, 27(4): 266-268. (in Chinese)
- [5] 刘燕德,陈兴苗,欧阳爱国. 可见/近红外光谱法无损检测赣南脐橙可溶性固形物 [J]. 光学学报,2008,28(3):478-481.
Liu Y D, Chen X M, Ouyang A G. Non-destructive measurement of soluble solid content in Gannan navel oranges by visible/near-infrared spectroscopy [J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(3): 478-481. (in Chinese)
- [6] 赵杰文,张海东,刘木华. 利用近红外漫反射光谱技术进行苹果糖度无损检测的研究 [J]. 农业工程学报,2005,21(3):162-165.
- [7] 孙通,应义斌,刘魁武,等. 梨可溶性固形物含量的在线近红外光谱检测 [J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(11):2536-2539.
Sun T, Ying Y B, Liu K W, et al. Online detection of soluble solids content of pear by near infrared transmission spectrum [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(11): 2536-2539. (in Chinese)
- [8] 严衍禄,赵龙莲,韩东海,等. 近红外光谱分析基础与应用 [M]. 北京:中国轻工业出版社,2005:8-9.
Yan Y L, Zhao L L, Han D H, et al. The foundation and application of near-infrared spectroscopy [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2005: 8-9. (in Chinese)
- [9] 夏俊芳,李小昱,李培武,等. 基于小波变换的柑橘维生素 C 含量近红外光谱无损检测方法 [J]. 农业工程学报,2007,23(6):170-174.
Xia J F, Li X Y, Li P W, et al. Approach to nondestructive measurement of vitamin C content of orange with near-infrared spectroscopy treated by wavelet transform [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2007, 23(6): 170-174. (in Chinese)
- [10] Hernandez A G, He Y. Non-destructive measurement of acidity, soluble solids and firmness of Satsuma mandarin using Vis/NIR-spectroscopy techniques [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 77: 313-319.
- [11] Kim G, Lee K, Choi K, et al. Defect and ripeness inspection of citrus using NIR transmission spectrum [J]. Key Engineering Materials, 2004, 270/271/272/273: 1008-1031.
- [12] Camps C, Christen D. Non-destructive assessment of apricot fruit quality by portable visible-near infrared spectroscopy, LWT [J]. Food Science and Technology, 2009, 42(6): 1125-1131.
- [13] Paz P, Sánchez M T, Dolore P M, et al. Instantaneous quantitative and qualitative assessment of pear quality using near infrared spectroscopy [J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2009, 69(1): 24-32.
- [14] Zou X B, Zhao J W, Li X Y. Use of FT-NIR spectrometry in non-invasive measurement of soluble solid contents (SSC) of 'Fuji' apple based on different PLS models [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2007, 44(2): 220-227.
- [15] Kawano S. New application of nondestructive methods for quality evaluation of fruits and vegetables in Japan [J]. Journal of the Japanese Society for Horticultural Science, 1998, 67(6): 1176-1179.