

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

赵杰文¹, 张海东^{1,2}, 刘木华^{1,3}

(1. 江苏大学生物与环境工程学院, 镇江 212013; 2 云南农业大学工程技术学院, 昆明 650201; 3 江西农业大学工学院, 南昌 330045)

摘要: 利用近红外漫反射光谱技术, 研究了1300~ 2100 nm 波长范围内无损检测苹果糖度的可行性。采集了每个苹果去皮前、后最大横径上四个点的近红外平均光谱和整个苹果的糖度值。采用主成分回归(PCR)和偏最小二乘法(PLS)对试验数据进行了多元统计分析。结果表明: 在1300~ 2100 nm 波长范围内无损检测(即带皮检测)苹果的糖度是可靠的, 并且PLS模型的性能更优于PCR模型。本文还对用单测点光谱和多测点平均光谱建立的糖度模型进行了研究, 结果表明用单测点光谱预测整个苹果的糖度, 其精度明显低于多测点平均光谱。这说明用苹果上一个点的光谱来预测整个苹果的糖度, 其精度是不够的。因此, 在利用近红外漫反射光谱在线检测苹果糖度时, 作者建议采用多个光纤探头来采集多点光谱, 然后取其平均值预测。

关键词: 苹果; 糖度; 近红外光谱; 主成分回归法(PCR); 偏最小二乘法(PLS)

中图分类号: TP242.62; S123; O657

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2005)03-0162-04

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

Zhao Jiewen, Zhang Haidong, Liu M uhua Non-destructive determination of sugar contents of apples using near infrared diffuse reflectance[J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(3): 162-165 (in Chinese with English abstract)

0 引言

近红外光谱技术用于水果内部品质检测的历史不长。1986年, 日本三井采矿和熔炼有限公司开始进行桃中可溶性固形物(Soluble Solids)含量的近红外检测研究, 并于1989年研制出了可实用的近红外水果内部品质检测仪, 主要用于桃中可溶性固形物含量的检测^[1]。此后, 水果内部品质的近红外无损检测技术受到了极大的关注^[2-5]。在苹果的近红外内部品质检测研究方面, 自1992年, 三井公司推出第一台苹果可溶性固形物含量检测仪后^[1], L. Bochereau (1992年)^[6]、M akoto Murakami (1994年)^[7]、M aurizio Ventura (1998年)^[8]、J. Lammertyn (1998年)^[9]、V. Steinmetz (1999年)^[10]、Ann Peirs (2000年)^[11]以及Renfu Lu (2000年)^[12]等人先后在不同的波长范围内对苹果中可溶性固形物含量、糖度(Sugar content)、酸度(Acidity)、坚实度(Firmness)和成熟度(Maturity)等品质的近红外检测进行了研究。在我国国内, 对苹果内部品质的近红外检测研究开展较晚。金同铭等(1997年)^[13]利用近红外光谱技术在680~ 1235 nm 区域内对苹果中的蔗糖、葡萄糖、果糖及苹果酸的检测进行了研究; 何东健等(2001年)^[14]利用日本FANTEC公司开发的FRUIT5型水果内部品质近红外检测装置对苹果的糖度、酸度和褐变进行了在线检测试验; 刘燕德等(2004年)^[15]在800~ 2500nm 波长范围内检测了苹果的糖度, 并分析了测量距离对检测精度的影响。

从目前的研究情况来看, 用近红外光谱无损检测苹果的糖度还有几个问题值得进一步探讨: 其一, 带皮检测的结果能否准确反映出苹果的糖度; 其二, 近红外光纤探头的入射光纤束直径是很小的, 苹果上一点的光谱测量结果能否代表整个苹果的糖度; 其三, 目前近红外光谱检测中常用的模型建立法有多种, 其中应用较多的是主成分回归法(PCR)和偏最小二乘法(PLS), 这两种方法究竟哪一种更好? 本文针对这三个问题, 在1300~ 2100 nm 的波长范围内对苹果糖度的近红外检测进行了初步探讨。

1 材料与方法

1.1 仪器装置

试验所用的苹果糖度近红外检测系统主要由近红外光谱仪(Nexus 670 FT-IR, 美国Nicolet公司)、Y字型光纤(美国Nicolet公司)、样品室(暗室)等组成(如图1)。Y字形光纤的探头直径为 $\Phi 16$ mm, 中心部分为直径 $\Phi 4$ mm的入射光纤束, 外圈为接收光纤。工作时, 由光源发出的光通过入射光纤透入苹果内部, 经内部组织漫射后携带相应的组织结构信息的光返出苹果表皮, 再通过接收光纤进入近红外光谱仪的检测器。

收稿日期: 2004-06-08 修订日期: 2005-01-07

基金项目: 国家高技术“863”计划资助项目(2002AA248051); 国家自然科学基金资助项目(30370813)

作者简介: 赵杰文, 教授, 博士生导师, 江苏镇江 江苏大学生物与环境工程学院, 212013. Email: zhao@ujseu.cn

图1 苹果的近红外漫反射检测系统

Fig. 1 Diagram of the system for near infrared measurement of apple

1.2 试验材料

试验选用市售陕西白水水晶富士苹果 120 个, 购回后置于 4℃ 冰柜中贮藏。光谱检测试验在环境温度可控的实验室(本研究中环境温度控制为 26℃)内进行。试验前, 将冰柜中取出的苹果置于实验室中 12 h^[12], 以使苹果整体温度达到与环境温度一致。

1.3 试验方法

1.3.1 带皮苹果与去皮苹果的糖度检测试验

试验前, 先取出冷藏的富士苹果 60 个, 将它们置于实验室温度下 12 h。然后从中随机地选取 40 个作为校正用, 余下的 20 个作为预测用, 并分别编号; 试验时, 在带皮苹果的最大横径上等距离地选取 4 个点进行光谱扫描(扫描波长范围为 1300~ 2100 nm, 采样间隔为 0.5 nm, 分辨率为 0.25 nm, 动镜速度为 0.9494 cm/s, 光圈为 50; 扫描时光纤探头与苹果果皮直接接触, 并尽量避免表面缺陷处), 取这 4 个点的平均光谱作为该带皮苹果的原始光谱; 然后削去果皮, 仍在原来的 4 个点处进行光谱扫描, 取 4 个点的平均光谱作为去皮后苹果的光谱。最后将该削皮苹果的可食用部分榨汁, 并用手持式糖度计(WYT0-32 型, 泉州韦达计量仪器厂)测定其糖度值(按国标 GB 12295-90 执行)。

1.3.2 单测点光谱与多测点平均光谱进行糖度预测的对照试验

为了考察用单测点光谱来预测整个苹果的糖度的可行性, 我们用余下的 60 个带皮水晶富士苹果进行了如下试验(试验过程中, 所用试验设备及试验参数与上文同):

单测点光谱试验。从 60 个苹果中随机地选取 28 个作为校正用, 在每个苹果的最大横径上等距离地选取 4 个点(测点)作为 4 个单独的样本分别进行光谱扫描, 然后取出每个测点周围直径 10mm、深 5 mm 的圆柱形果肉样本, 去皮挤汁并测出——对应点的糖度值。这样, 校正集的样本数为 $28 \times 4 = 112$, 且每个样本都对应各自测点的光谱和糖度。再从余下的 32 个苹果中随机选取 21 个作为预测用, 并在每个苹果的最大横径上任意选取一个测点进行光谱扫描, 然后将苹果去皮, 取可食用部分榨汁并测出整个苹果的糖度。这样, 预测集的样本数仍为 21 个, 每个样本所对应的光谱为测点处的光谱, 而糖度值则对应整个苹果的糖度。

多测点平均光谱试验。将校正集(28 个苹果)的每个苹果完全去皮, 取可食用部分榨汁, 测出糖度值作为这一整个苹果的糖度, 并取每个苹果上 4 个测点的平均光谱作为该苹果的光谱(多测点平均光谱)。这样, 多测点平均光谱试验的校正集样本数为 28 个。再取这 60 个苹果中余下的 11 个作为多测点平均光谱试验的预测集, 在每个苹果的最大横径上等距离地选取 4 个点进行光谱扫描, 取这 4 个点的光谱平均值作为该苹果的光谱, 然后将整个苹果完全去皮, 榨汁, 测出糖度值作为该苹果的糖度。

2 结果与分析

2.1 带皮苹果与去皮苹果的糖度检测结果对比

2.1.1 苹果的近红外漫反射光谱及糖度实测结果

图 2 所示为利用近红外检测系统采集的一个苹果的近红外光谱图(1300~ 2100 nm), 图中实线表示带皮苹果的平均光谱, 虚线为该苹果去皮后的平均光谱。可以看出, 苹果果皮对近红外光的透入是有较大影响的。削去果皮以后, 近红外光线透入苹果内部更深, 被苹果内部组织吸收的光量也更多, 而散射出果肉并由接收光纤传送到近红外仪的光量则相对更少。因此带皮苹果的反射率要大于去皮后苹果的反射率。表 1 列出了苹果糖度实测值的变化范围、平均值及标准偏差。

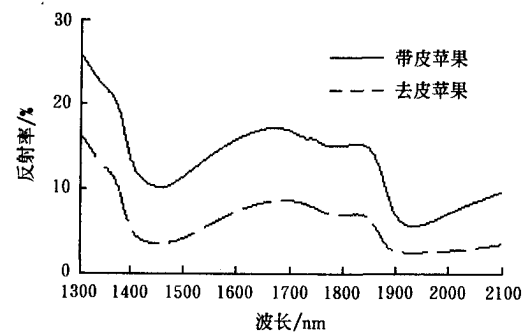


图 2 带皮苹果和削皮苹果的近红外光谱

Fig 2 Near infrared spectrum of peeled and unpeeled apples

表 1 糖度实测值的变化范围、平均值及标准偏差

Table 1 Summary of the means, variation ranges and standard deviation of the sugar contents

样本集	样本数	变化范围/Brix	平均值/Brix	标准偏差
校正集	40	9.35~16.65	12.85	1.509
预测集	20	11.25~15.75	12.78	1.466

2.1.2 数据处理方法

数据分析前, 首先按校正集和预测集分别对光谱进行中心化处理, 然后利用主成分回归法(PCR)和偏最小二乘法(PLS)对试验数据进行多元统计分析。校正模型的最佳因子个数(最佳主成分数) A 由交互验证法(Cross-Validation)确定, 即先从校正集的 40 个样本中随机剔除一个样本 $i(i = 1, 2, 3, \dots, 40)$, 然后用剩余的 39 个样本和 $j(j = 0, 1, 2, \dots, d; d < 40)$, 由人为预先设置)个主因子建立糖度 y 的校正模型, 利用该校正模型去预测被剔除样本 i 的糖度 y_i ; 对校正集的每一个样本 i 重复上述测试, 并计算预测残差平方和 $PRESS = \sum_{i=1}^{40} \sum_{j=1}^d (y_{p,ij} - y_{ij})^2$, 式中 $y_{p,ij}$ 为校正模型对被剔除的第 i 样本的糖度预测值; 计算出不同主因子数对应的 $PRESS$ 值, 然后以最小的 $PRESS$ 值所对应的因子数作为模型的最佳因子数。数据处理过程中的所有计算均由自编的 MATLAB 程序完成。

2.1.3 数据处理结果与讨论

表2和表3分别列出了用主成分回归法(PCR)和偏最小二乘法(PLS)对试验数据进行多元统计分析的结果。

表2 采用主成分回归法(PCR)时的校正和预测结果

Table 2 Summary of the calibration and prediction results by principal component regression for the determination of the sugar contents of apples by near infrared spectra

样本类型	最佳因子数 A	校正集		预测集	
		相关系数 r_c	校正标准偏差 SEC	相关系数 r_p	预测标准偏差 SEP
带皮苹果	18	0.9667	0.3911	0.9340	0.5238
去皮苹果	16	0.9693	0.3601	0.9361	0.5157

表3 采用偏最小二乘法(PLS)时的校正和预测结果

Table 3 Summary of the calibration and prediction results by partial least square for the determination of the sugar contents of apples by near infrared spectra

样本类型	最佳因子数 A	校正集		预测集	
		相关系数 r_c	校正标准偏差 SEC	相关系数 r_p	预测标准偏差 SEP
带皮苹果	11	0.9679	0.3775	0.9387	0.5054
去皮苹果	10	0.9703	0.3272	0.9497	0.4592

从图2看出,苹果果皮对近红外漫反射光谱是有影响的。因此,其对糖度的预测也应该产生影响。但从表2和表3看出,采用带皮苹果的光谱预测糖度时,其校正集的相关系数 r_c 和校正标准偏差 SEC 分别为0.9667和0.3911(PCR法)、0.9679和0.3775(PLS法);预测集的相关系数 r_p 和预测标准偏差 SEP 分别为0.9340和0.5238(PCR法)、0.9387和0.5054(PLS法),这一结果与去皮苹果的光谱对糖度的预测结果非常接近。图3为分别利用带皮苹果和去皮苹果的光谱预测得到的糖度值(PLS法)与糖度实测值的相关图。从图中可以看出,预测集样本点都非常接近45°线。这个结果说明,利用去皮苹果的光谱来预测糖度并不能使预测精度得到非常明显的改善。笔者认为,这是由于在采用主成分回归和偏最小二乘法进行多变量校正的过程中,苹果果皮的影响被减小或被补偿了的缘故。同时这一研究结果也表明,利用近红外光谱技术对带皮苹果直接进行糖度检测是完全可行的。

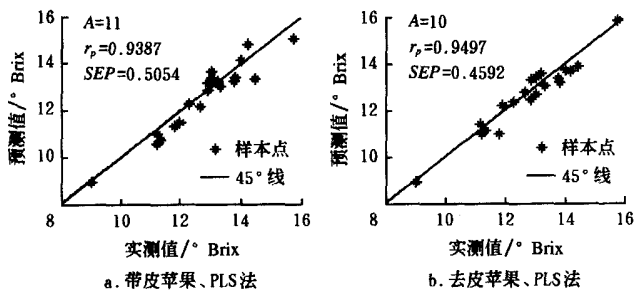


图3 带皮苹果和去皮苹果光谱对糖度的PLS法预测结果

Fig 3 Near infrared spectra prediction results for the sugar contents of apples by partial least square

从表2和表3所列的研究结果还可以看出,无论是带皮苹果还是去皮苹果,主成分回归(PCR)模型和偏最小二乘(PLS)模型都能很好地预测其糖度,但PLS模型的精度要略优于PCR模型。而且,从模型的简洁性来看,PLS模型采纳的最佳因子个数比PCR模型的因子数少得多,即前者比后者更为简洁。因此,从总体上来评价,PLS模型的性能要优于PCR模型。

2.2 单测点光谱与多测点平均光谱糖度预测结果对比

数据分析前,首先分别对各样本集光谱进行中心化处理,然后利用偏最小二乘法(PLS)对试验数据进行多元统计分析。校正模型的最佳因子个数(最佳主成分数) A 由交互验证法(Cross-Validation)确定。

表4为分别利用单测点光谱和多测点平均光谱对苹果糖度进行预测的结果。从表中可以看出,利用单测点光谱预测整个苹果的糖度时,其精度明显低于用多测点平均光谱进行预测的精度。这说明,用苹果上一个点的光谱来预测整个苹果的糖度,其精度是不够的。因此,为了提高检测精度,笔者建议在利用近红外漫反射光谱进行苹果糖度的在线检测时,最好用多个光纤探头进行多点光谱扫描,然后取它们的平均光谱进行预测。

表4 多测点平均光谱和单测点光谱对苹果糖度的校正和预测结果

Table 4 Summary of calibration and prediction results of sugar contents calculated from single-point spectra and mean-spectrum

样本类型	最佳因子数 A	校正集		预测集	
		相关系数 r_c	校正标准偏差 SEC	相关系数 r_p	预测标准偏差 SEP
多测点平均光谱	11	0.9602	0.4150	0.9304	0.5047
单测点光谱	11	0.9514	0.4758	0.8340	0.6765

3 结论

从本研究的试验和数据处理结果可以得出如下结论:

1) 虽然苹果果皮对近红外光透入果肉的光强有一定的影响,但这种影响可以在多变量校正(PCR法或PLS法)过程中被减小或被补偿,所以,利用近红外漫反射光谱技术在1300~2100nm波长范围内无损检测苹果的糖度是可行且可靠的。

2) 对单测点光谱和多测点平均光谱的研究表明,用苹果上一个点的光谱来预测整个苹果的糖度,其精度是不够的。因此,利用近红外漫反射光谱进行苹果糖度的在线检测时,最好用多个光纤探头进行多点光谱扫描,然后取它们的平均光谱进行预测。

3) 对主成分回归法(PCR)和偏最小二乘法(PLS)所建模型比较表明,两种模型都能很好地预测苹果糖度,但PLS模型的精度略高于PCR模型,且PLS模型更为简洁。因此,从总体上评价,PLS模型的性能更优。

[参 考 文 献]

- [1] Eugene Kupfem an N IR sensing of apples in Japan [J]. *TreeFruit Postharvest Journal*, 1997, 8(2): 4- 9.
- [2] Gerald G Dull, Gerald S Birth, Doyle A Smittle, et al Near infrared analysis of soluble solids in intact cantaloupe [J]. *Journal of Food Science*, 1989, 54(2): 393- 395.
- [3] Slaughter D C. Nondestructive detemination of internal quality in peaches and nectarines[J]. *Transactions of the A S A E*, 1995, 38(2): 617- 623.
- [4] V Andrew M cGlone, Sum io Kawano. Firmness, dry-matter and soluble-solids assessment of postharvest kiw ifruit by N IR spectroscopy[J]. *Postharvest B iology and Technology*, 1998, 13: 131- 141.
- [5] Ze'ev Schm ilovitch, A haron Hoffman, Ham Egozi, et al Maturity detemination of fresh dates by near infrared spectrometry[J]. *J Sci Food Agric*, 1999, 79: 86- 90.
- [6] Bochereau L, Bourguine P, Palagos B. A method for prediction by combining data analysis and neural networks: Application to prediction of apple quality using near-infrared spectra [J]. *J Agric Engng Res*, 1992, 51: 207- 216.
- [7] M ako to M urakam i, Jun-ichi H imoto, Kazuhiko Itoh. Analysis of apple quality by near infrared reflectance spectroscopy[J]. *J Fac Agr Hokkaido Univ*, 1994, 66(1): 51- 61.
- [8] M aurizio Ventura, Anton de Jager, Hem an de Putter, et al Non-destructive detemination of soluble solids in apple fruit by near infrared spectroscopy (N IRS) [J]. *Postharvest B iology and Technology*, 1998, 14: 21- 27.
- [9] Lammertyn J, Nicolai B, Oom s K, et al Non-destructive measurement of acidity, soluble solids, and firmness of Jonagold apples using N IR-Spectroscopy [J]. *Transactions of the A S A E*, 1998, 41(4): 1089- 1094.
- [10] Steimmetz V, Roger J M, Molto E, et al On-line fusion of color camera and spectrophotometer for sugar content prediction of apples [J]. *J Agric Engng Res*, 1999, 73: 207- 216.
- [11] Ann Peirs, Lammertyn J, Oom s K, et al Prediction of the optimal picking date of different apple cultivars by means of V IS/N IR-spectroscopy [J]. *Postharvest B iology and Technology*, 2000, 21: 189- 199.
- [12] Lu Renfu, Daniel E Guyer, Randolph M Beaudry. Detemination of firmness and sugar content of apples using near-infrared diffuse reflectance [J]. *Journal Texture Studies*, 2000, 31: 615- 630.
- [13] 金同铭, 崔洪昌. 苹果中蔗糖、葡萄糖、果糖、苹果酸的非破坏检测 [J]. *华北农学报*, 1997, 12(1): 91- 96.
- [14] 何东健, 前川孝昭, 森岛博. 水果内部品质在线近红外分光检测装置及试验 [J]. *农业工程学报*, 2001, 17(1): 146- 148.
- [15] 刘燕德, 应义斌. 苹果糖分含量的近红外漫反射检测研究 [J]. *农业工程学报*, 2004, 20(1): 189- 191.

Non-destructive detemination of sugar contents of apples using near infrared diffuse reflectance

Zhao Jiew en¹, Zhang Ha idong^{1,2}, Liu Muhua^{1,3}

(1. *School of Biological and Environmental Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China;*

2. *Faculty of Engineering and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;*

3. *Engineering College, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)*

Abstract: Diffuse reflectance spectrum of near infrared (N IR) ranging from 1300 nm to 2100 nm was investigated for its feasibility to detemine the sugar content (SC) of apple non-destructively. For each sampled Fuji apple before and after being peeled, the mean spectrum was calculated by averaging the spectra collected at four sampling locations around its equator, and the value of SC was measured with a Brix refractometer after the whole apple being squeezed into juice. Then all data were analyzed by principal component regression (PCR) and partial least square (PLS). Results show that N IR diffuse reflectance between 1300 nm and 2100 nm is applicable to non-destructive detemination of the SCs of apples, and that the PLS could produce a better prediction effect than PCR. Models for predicting SC of whole apple developed from spectra of single measured sampling locations and from mean-spectrum of four spectra collected on each apple were studied. Result indicates that the latter show better prediction precision than the former. So, it is suggested that mean-spectrum of several spectra collected by several fibers around the equator of each apple should be a better solution to predict SC on-line.

Key words: apple; sugar content; near infrared spectrum; principal component regression; partial least square