

DOI:10.3969/j.issn.1000-1298.2010.11.025

洋梨硬度的便携式可见/近红外漫透射检测技术*

王加华^{1,2} 陈卓³ 李振茹⁴ 韩东海²

(1. 许昌学院化学化工学院, 许昌 461000; 2. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083;

3. 中国农业大学水利与土木工程学院, 北京 100083; 4. 北京市大兴区林业局, 北京 102600)

【摘要】 采用便携式可见/近红外检测仪快速检测阿巴特、康佛伦斯和五九香梨硬度。采集洋梨漫透射光谱(500~1 010 nm),经二阶导数和卷积平滑处理后,分别建立偏最小二乘法和多元线性回归模型。相关系数法和遗传算法用于选择偏最小二乘法建模变量,预测均方差分别为7.780 N和8.080 N,相对预测误差分别为26.24%和29.71%。多元线性回归模型使用7个变量,预测均方差和相对预测误差分别为7.740 N和26.10%。结果表明:建立多品种洋梨硬度全局模型是可行的,便携式仪器可用于洋梨硬度现场检测。

关键词: 洋梨 硬度 近红外光谱 漫透射 无损检测

中图分类号: S123; O657.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2010)11-0129-05

Evaluation of European Pear (*Pyrus communis* L.) Firmness Based on Portable Vis/NIR Transmittance Technique

Wang Jiahua^{1,2} Chen Zhuo³ Li Zhenru⁴ Han Donghai²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang 461000, China

2. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

3. College of Water Conservancy and Civil Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

4. Daxing Forestry Administration, Beijing 102600, China)

Abstract

A portable visible (Vis)/near infrared (NIR) spectrometer was performed on pears (*Pyrus communis* L.) cv 'Abate', 'Conference' and 'Wujiuxiang' for firmness assessment by diffused transmittance technique. One set of 96 pears were used to explore the performance of this technique on developing global firmness models with partial least squares (PLS) and multiple linear regression (MLR) methods. The spectra were treated by 2nd order derivation with Savitsky - Golay (polynomial order 2, data point 25). Genetic algorithms partial least squares (GA-PLS) and regression coefficient method were used to select informative variable for PLS calibration. The global models were obtained by PLS to predict firmness yield the root mean standard error of prediction (RMSEP) of 7.780 N and 8.080 N, and the relative standard deviation of prediction (RSD) of 26.24% and 29.71%, respectively. The global model for firmness measurement was also obtained by MLR with RMSEP of 7.740 N and RSD of 26.10%, respectively. The results highlight the potential of portable Vis/NIR instruments for assessing internal quality of European pear on-site.

Key words European pear, Firmness, NIR spectroscopy, Diffused transmittance, Nondestructive measurement

收稿日期: 2009-10-30 修回日期: 2009-12-07

* “十一五”国家科技支撑计划资助项目(2006BAD05A06)和国家自然科学基金资助项目(30571073)

作者简介: 王加华, 讲师, 中国农业大学博士生, 主要从事农产品在线检测与食品信息技术研究, E-mail: w. jiahua@163. com

通讯作者: 韩东海, 教授, 博士生导师, 主要从事食品无损检测技术研究, E-mail: handh@cau. edu. cn

引言

硬度是反映洋梨(又称欧洲梨, *Pyrus communis* L.)成熟度的重要指标,且在运输、贮藏及销售期具有重要意义。近红外(NIR)技术已广泛用于果蔬品质检测^[1~3]。其中,漫反射技术检测单品种西洋梨硬度模型精度较高,而混合品种预测性能较差^[4~6];傅里叶变换近红外(FT-NIR)漫反射技术也用于苹果硬度检测,具有良好的精度^[7];漫透射技术具有穿透深的特点,能够获取更多物料信息,已用于水果品质检测^[1,8~12]。

洋梨果皮厚,漫透射技术更具优势,本文探讨便携式可见/近红外仪器快速检测多品种洋梨硬度的可行性。采集漫透射光谱,进行二阶导数和卷积平滑预处理后,分别建立 PLS 模型和 MLR 模型,以预测标准差和相对预测误差检测 PLS 和 MLR 模型性能。

1 材料与方 法

1.1 仪器设备

实验采用日本 Kubota 株式会社的便携式近红外光谱仪(K-BA100R型),配备光纤采集附件,采用 CCD 检测器。该仪器采用内置光源,发光光纤束为环形设计,其外径为 39.5 mm,内径为 38.7 mm,受光光纤束位于环形发光光纤束中心,直径为 5 mm。光谱测量波长范围 500~1 010 nm,波长点间隔 2 nm,共有 256 个数据点。

洋梨硬度真实值测定采用 TA-XT2i 型组织分

析仪(Stable Micro Systems, Surrey, UK),测试探头选用直径 6.0 mm 的圆平头,加载速度 2.0 mm/s,测试深度 8.0 mm。

1.2 实验样品

3 种洋梨(阿巴特‘Abate’、康佛伦斯‘Conference’、五九香‘Wujiuxiang’)产于北京市大兴区梨果园,采收后贮藏于商业气调库(2.5% O₂, 0.7% CO₂, -1℃,相对湿度 94%~96%)。对于每种梨,随机分为 4 组,每组 8 个样品。

为了获得较宽的硬度范围,样品从气调库移出后置于货架上,维持在(20±2)℃和 70%~75%相对湿度状态。对于每个品种洋梨,4 组样品分别在第 0、2、5、8 天进行光谱采集和硬度测定,移出冷库当天作为第零天。

每个样品在赤道圈上等距离标定 3 个测试区域(直径约为 40 mm),每个测试区域避免明显缺陷,在同一区域进行光谱采集和硬度测定。每个观测点作为一个独立样本,共有 288 个独立样本作为进一步分析。

1.3 统计分析

在建立校正模型前,采用 TQ 软件程序 V7.2(Thermo Nicolet Co., USA)进行异常光谱剔除。在 95%置信度下进行 Chauvenet 检验,当样本的 Rank 值超过 95%的置信度时,则被判为异常。经检验,有 2 个五九香样本异常,剔除异常后剩下的样本采用基于马氏距离的 Kennard-Stone 法分为建模集和预测集,统计参数如表 1 所示。

表 1 建模集和预测集样本参数统计

Tab.1 Statistical analysis of the calibration and prediction sample sets

参数	阿巴特		康佛伦斯		五九香		所有样品	
	建模集	预测集	建模集	预测集	建模集	预测集	建模集	预测集
样本数	72	24	72	24	71	23	215	71
最小值/N	2.89	3.48	2.80	4.68	6.15	7.18	2.80	3.48
最大值/N	43.86	39.66	71.19	66.54	52.69	46.06	71.19	66.54
平均值/N	21.61	21.75	33.73	35.10	30.25	29.91	29.16	29.65
标准偏差	13.05	12.99	14.08	13.53	13.62	13.04	14.52	14.22
变异系数/%	60.37	59.75	41.73	38.56	45.03	43.58	49.79	47.96

1.4 建模方法及模型检测

偏最小二乘法(PLS)具备克服样品成分间相互干扰及吸收波段重叠引起偏离真实线性的能力,用于复杂体系的校正模型建立^[13]。PLS 建模过程中,采用留一法计算内部交互验证标准偏差 R_{MSECV} ,当 R_{MSECV} 最小时对应因子数为最佳。遗传算法(GA)^[14]用于 PLS 建模变量选择,GA-PLS 程序在

Matlab V7.0(The Mathworks Inc., Natick, MA, USA)中实现,以 R_{MSECV} 为目标函数,GA-PLS 运行参数分别为:种群大小 30,每次入选变量数最大值 30,变异概率 0.01,交叉概率 0.5,最大因子数 15。多元线性回归(MLR)可以直观解释被分析物和光谱间的相关关系,且模型简单,适用于快速检测分析,常用于便携式近红外仪器。

模型检测指标主要有建模相关系数 R 、 R_{MSECV} 、预测标准偏差 R_{MSEP} 和相对预测误差 R_{SD} , 当 R 越大, 而 R_{MSECV} 、 R_{MSEP} 和 R_{SD} 值越小则模型性能越好。其中 R_{SD} 计算公式为

$$R_{\text{SD}} = \frac{1}{y_p} \sqrt{\frac{1}{I_p - 1} \sum_{i=1}^{I_p} (\hat{y}_{pi} - y_{pi})^2} \times 100\% \quad (1)$$

式中 I_p ——预测集样本数

y_{pi} ——预测集样本标准值

\hat{y}_{pi} ——预测集样本预测值

\bar{y}_p ——标准值 y_{pi} 的平均值

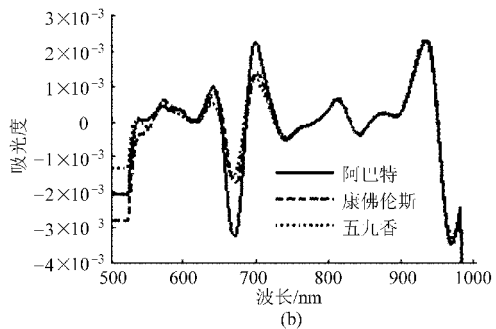
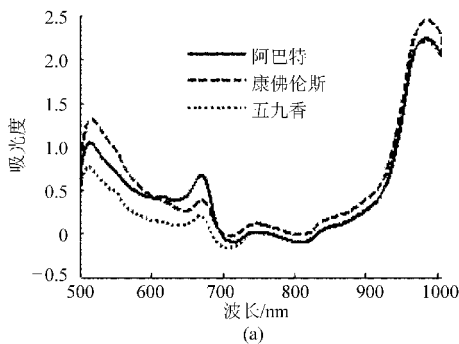


图 1 3 种洋梨平均原始光谱和二阶导数平滑处理后光谱

Fig. 1 Average spectra of each cultivar from original data and data treated by 2nd order derivation

(a) 原始光谱 (b) 二阶导数平滑处理后光谱

2.2 漫透射光谱与硬度相关性

水果成熟和软化是一个复杂的过程, 酶活性可改变和分解细胞壁, 而胶质和半纤维素的解聚和溶解导致洋梨软化^[15-16]。一般来说在洋梨后熟期硬度降到 15 N 左右时, 其食用品质最佳。研究发现, 硬度和漫透射光谱间的相关性可以较好解释软化对光谱的影响。将 3 种洋梨样品混合编为 3 组 (小于 15 N, 大于 15 N 和全部样品), 分别计算硬度相关系数, 如图 2 所示。

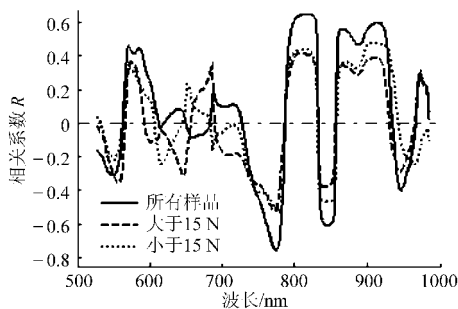


图 2 不同硬度样品相关系数

Fig. 2 Regression coefficients between spectra and firmness of different sample data

图 2 显示, 556、568 ~ 590、774、790 ~ 830、834 ~ 854 和 858 ~ 930 nm 附近洋梨二阶导光谱与硬度有相当高的相关性。叶绿素含量高则硬度值较高, 因此叶绿素吸光度与硬度呈现负相关, 在 648 nm 处光

2 结果与讨论

2.1 光谱特征及预处理

3 种洋梨 (阿巴特、康佛伦斯、五九香) 平均光谱如图 1a 所示, 光谱形状相似, 在 514、670、982 nm 附近有明显吸收峰, 分别表征胡萝卜素、叶绿素和水的 C—H 和 O—H 倍频吸收。在近红外区 (750 ~ 960 nm) 3 种洋梨光谱极其相似, 特征吸收峰不明显, 二阶导数具有放大信号能力, 图 1b 为二阶导数和卷积平滑后的光谱, 平滑窗口大小为 25, 处理后消除了基线漂移, 近红外区信息被放大。

谱主要反映叶绿素吸收, 未成熟洋梨 (大于 15 N) 具有高的相关性, 成熟洋梨 (小于 15 N) 叶绿素很低, 其相关系数很小 (图 2)。洋梨软化, 细胞壁溶解, 水分增加, 近红外信息更加丰富, 在近红外区相关度也较大, 成熟洋梨相关度高于未成熟洋梨。

较高相关系数表明, 可见/近红外漫透射光谱较好地反映了洋梨硬度信息, 实现混合品种洋梨硬度建模可行。

2.3 PLS 模型

2.3.1 GA-PLS 信息变量选择

将经二阶导数和卷积平滑处理后所有样本建模集光谱与硬度数据矩阵导入 Matlab V7.0, 依照上述参数独立运行 GA-PLS 程序 100 次, 每次输出二进制编码字符串, 计算每个波长点标识为“1”的概率。入选变量以方差为目标函数, 当满足 F 检验 ($p < 0.1$) 时为最佳结果, 即图 3a 中水平线为所选择的变量, 共有 24 个变量入选, 对应 R_{MSECV} 值为 7.370 N (图 3b), 最佳因子数为 9。

2.3.2 PLS 模型建立

光谱经二阶导数和卷积平滑处理, 去掉首尾信噪比差的数据点, 在 526 ~ 984 nm 波段建立全谱的 PLS-1 模型, 如表 2 所示。 R 、 R_{MSECV} 、 R_{MSEP} 和 R_{SD} 分别为 0.820、8.367 N、9.127 N 和 30.78%。

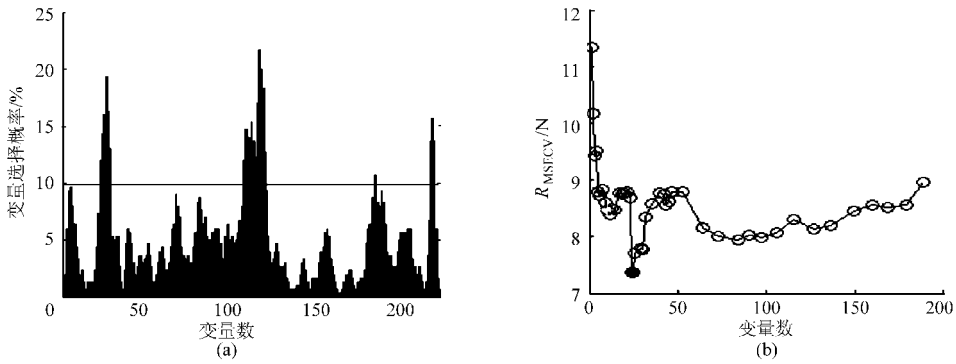


图3 GA-PLS 程序运行结果

Fig. 3 Variables selections accomplished through GA-PLS

(a) 变量选择概率 (b) 不同变量数下的 R_{MSECV} 值

表2 所有洋梨品种不同 PLS 硬度模型及性能检测结果

Tab. 2 Results of PLS modeling for firmness of all cultivar pears and evaluation of the performance of their corresponding models

模型	建模光谱区间/nm	因子数	R	R_{MSECV}/N	R_{MSEP}/N	$R_{SD}/\%$
PLS-1	526~984	9	0.820	8.367	9.127	30.78
PLS-2	568~590, 744~782, 790~830, 834~854, 856~930, 942~952	10	0.856	8.100	7.780	26.24
PLS-3	570~582, 744~770, 904, 972~976	9	0.836	7.367	8.080	29.71

根据图2可知,568~590,744~782,790~830,834~854,856~930,942~952 nm 区间内混合品种洋梨硬度具有较高的相关系数(大于0.4),因此将这些光谱区间用于建立 PLS-2 模型, R_{MSECV} 为 8.100 N, 对应因子数为 10。利用预测集样本对模型性能进行验证,其 R_{MSEP} 和 R_{SD} 分别为 7.780 N 和 26.24%。

采用 GA-PLS 法选择变量建立硬度 PLS-3 模型,如表 2 所示。模型性能由预测集进行检测,其 R 、 R_{MSECV} 、 R_{MSEP} 和 R_{SD} 分别为 0.836、7.367 N、8.080 N 和 29.71%。

从预测结果比较,经过信息区间选择后,其模型(PLS-2 和 PLS-3)预测性能明显优于全谱的模型(PLS-1)。另外建模使用的数据点减少,计算速度提高利于便携式近红外光谱仪器使用。

2.4 MLR 模型

预处理后光谱导入 TQ 7.2 (Thermo Nicolet Co., USA) 软件进行 MLR 建模变量选择,当建模变量增加到 7 时,其 R_{MSECV} 为 7.820 N,继续增加建模变量模型性能没有显著提高,因此 7 个变量为最佳变量,分别为 774、846、618、576、754、556 和 958 nm。从图 2 可知,MLR 所选择的变量都对对应较高的回归相关系数,MLR 回归方程为

$$y = -43.8005 - 1609.436A_{774} + 3421.745A_{846} + 3371.961A_{618} + 6513.65A_{576} + 435170.3A_{754} - 20466.7A_{556} + 83.54059A_{958} \quad (2)$$

MLR 模型的 R 和 R_{MSECV} 分别为 0.854 和 7.520 N。与 PLS 模型具备相当的性能,MLR 模型对未知 71 个预测集样本进行预测,结果如图 4 所示,其预测相关系数(r)、 R_{MSEP} 、 R_{SD} 分别为 0.835、7.740 N 和 26.10%。

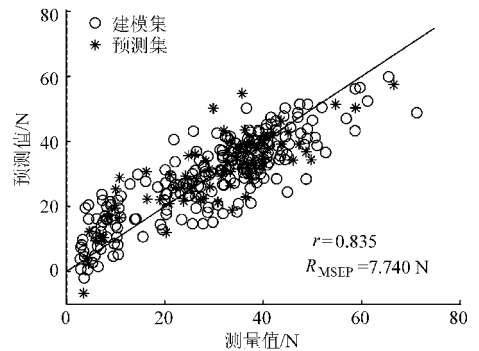


图4 MLR 模型预测结果散点图

Fig. 4 Plots of measured firmness value vs MLR predicted value

3 结束语

应用可见/近红外漫透射结合多元校正技术,探讨了 3 种洋梨硬度检测方法。便携式仪器采集洋梨漫透射光谱(500~1010 nm),经二阶导数和卷积平滑处理,分别建立 PLS 和 MLR 模型。相关系数法和遗传算法可以有效选择信息变量,显著提高 PLS 模型的预测精度,其 R_{MSEP} 分别为 7.780、8.080 N。MLR 模型使用了 7 个变量, R_{MSEP} 为 7.740 N,与 PLS 模型相当。结果表明:建立阿巴特、康佛伦斯和五九

香 3 种洋梨硬度全局模型是可行性的, PLS 和 MLR 模型都满足定性分级要求, MLR 模型可以加载到便携式近红外仪器, 现场快速无损检测洋梨硬度, 为贮藏、运输及销售提供实时数据。

参 考 文 献

- 1 Nicolai B M, Beullens K, Bobelyn E, et al. Non destructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: a review[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2007, 46(2): 99 ~ 118.
- 2 Saranwong S, Kawano S. Applications to agricultural and marine products: fruits and vegetables[M]//Ozaki Y, McClure W F, Christy A A. *Near-infrared Spectroscopy in Food Science and Technology*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2007: 219 ~ 242.
- 3 韩东海, 王加华. 水果内部品质近红外光谱无损检测研究进展[J]. *中国激光*, 2008, 35(8): 1 123 ~ 1 131.
Han Donghai, Wang Jiahua. Review of nondestructive measurement of fruit quality by means of near infrared spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2008, 35(8): 1 123 ~ 1 131. (in Chinese)
- 4 Nicolai B M, Verlinden B E, Desmet M, et al. Time-resolved and continuous wave NIR reflectance spectroscopy to predict soluble solids content and firmness of pear[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2008, 47(1): 68 ~ 74.
- 5 Paz P, Sánchez M T, Pérez-Marín D, et al. Instantaneous quantitative and qualitative assessment of pear quality using near infrared spectroscopy[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2009, 69:24 ~ 32.
- 6 Cavaco A M, Pinto P, Antunes M D, et al. 'Rocha' pear firmness predicted by a Vis/NIR segmented model [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2009, 51(3): 311 ~ 319.
- 7 李桂峰, 赵国建, 刘兴华, 等. 苹果硬度的傅里叶变换近红外光谱无损检测[J]. *农业机械学报*, 2009, 40(1): 120 ~ 123.
Li Guifeng, Zhao Guojian, Liu Xinghua, et al. Using FT-NIR spectra in non-invasive measurements of apple firmness[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2009, 40(1): 120 ~ 123. (in Chinese)
- 8 Schaare P N, Fraser D G. Comparison of reflectance, interactance and transmission modes of visible/near infrared spectroscopy for measuring internal properties of kiwifruit (*Actinidia chinensis*) [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2000, 20(2): 175 ~ 184.
- 9 田海清, 应义斌, 徐惠荣, 等. 西瓜可溶性固形物含量近红外透射检测技术[J]. *农业机械学报*, 2007, 38(5): 111 ~ 113.
Tian Haiqing, Ying Yibin, Xu Huirong, et al. Near-infrared transmittance measuring technique for soluble solids content of watermelon[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2007, 38(5): 111 ~ 113. (in Chinese)
- 10 陆辉山, 傅霞萍, 谢丽娟, 等. 可见/近红外光估测完整柑橘水果可溶性固形物含量的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(9): 1 727 ~ 1 730.
Lu Huishan, Fu Xiaping, Xie Lijuan, et al. Estimation of soluble solids content of intact citrus fruit by Vis/NIR spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27(9): 1 727 ~ 1 730. (in Chinese)
- 11 Fan Guoqiang, Zha Jianwen, Du Ran, et al. Determination of soluble solids and firmness of apples by Vis/NIR transmittance [J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 93(4): 416 ~ 420.
- 12 王加华, 李鹏飞, 曹楠宁, 等. 基于 iPLS 原理最优化信息区间的桃糖度组合权重 PLS 模型研究[J]. *红外与毫米波学报*, 2009, 28(5): 321 ~ 326.
Wang Jiahua, Li Pengfei, Cao Nanning, et al. Study on combination weight PLS model for determination of SSC in peach using the optimal informative regions obtained by different iPLS methods [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2009, 28(5): 321 ~ 326. (in Chinese)
- 13 Lorber A, Wangen L E, Kowalski B R. A theoretical foundation for the PLS algorithm [J]. *Journal of Chemometrics*, 1987, 1(1): 19 ~ 31.
- 14 Fonseca S, Hackler Jr L, Zvara A, et al. Monitoring gene expression along pear fruit development, ripening and senescence using cDNA microarrays [J]. *Plant Science*, 2004, 167(3): 457 ~ 469.
- 15 Fonseca S, Monteiro L, Barreiro M G, et al. Expression of genes encoding cell wall modifying enzymes is induced by cold storage and reflects changes in pear fruit texture[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2005, 56(418): 2 029 ~ 2 036.
- 16 Leardi R. Application of genetic algorithm-PLS for feature in spectral data sets[J]. *Journal of Chemometrics*, 2000, 14(5 ~ 6): 643 ~ 655.