

猕猴桃硬度近红外漫反射光谱无损检测^{*}

刘 卉 郭文川 岳 绒

(西北农林科技大学机械与电子工程学院, 陕西杨凌 712100)

【摘要】 为了给猕猴桃成熟度判定提供一种无损检测手段,进行了基于近红外漫反射光谱定量分析技术检测冷藏期间猕猴桃硬度的试验研究。采用偏最小二乘法对“华优”猕猴桃的近红外光谱进行了分析,并且比较和讨论了4种光谱预处理方法的建模结果。试验结果表明,在全谱范围内,一阶微分光谱所建模型效果最佳,其校正相关系数为0.963,预测相关系数为0.852。

关键词: 猕猴桃 硬度 偏最小二乘法 近红外光谱 无损检测

中图分类号: O433.5; S663.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2011)03-0145-05

Non-destructive Detection of Kiwifruit Firmness Based on Near-infrared Diffused Spectroscopy

Liu Hui Guo Wenchuan Yue Rong

(College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract

In order to explore a non-destructive method in identifying kiwifruit ripeness, a near infrared diffused spectroscopy technology was used to determine firmness of Huayou kiwifruits during cool storage. Partial least squares (PLS) regression was carried out to analyze the spectroscopy. Four different spectral pretreatment methods were used to compare calibration results for firmness. The result showed that the best calibration models, in the whole wavelength range, could be obtained by the first derivative spectrum with the correlation coefficient of calibration of 0.963 and the correlation coefficient of prediction of 0.852.

Key words Kiwifruit, Firmness, PLS, NIR spectroscopy, Non-destructive detection

引言

猕猴桃是呼吸跃变型水果。在呼吸作用下,释放的乙烯量不断增加,同时 PG(多聚半乳糖醛酸酶)活性迅速提高,致使原果胶大量降解为可溶性果胶,细胞结构受损,胞壁纤维松弛,细胞器逐步空泡化,果肉由硬变软而适于食用^[1]。因此,硬度是反映猕猴桃成熟程度的一个重要指标。传统检测猕猴桃硬度的方法是采用果实硬度计或以手捏的方式感知果实硬度情况,分别存在有损伤和判断粗糙的缺点。因此研究无损、精确检测猕猴桃硬度的方法

对于猕猴桃的贮藏和销售具有重要的意义。

由于决定猕猴桃硬度的果胶物质含有吸收近红外光的 O—H、C—H 等化学键,因此应用近红外光谱(NIRs)技术检测猕猴桃的硬度从理论上是可行的^[2-5]。在此方面,国内外也有相关报道^[6-8]。而有关猕猴桃贮藏期近红外光谱预处理方法优选及硬度模型建立方面的研究却较少报道。

为了实现猕猴桃的近红外无损分级,建立适应贮藏期检测、性能稳定的猕猴桃硬度近红外光谱模型,本文以“华优”猕猴桃为试验材料,测定冷藏期间猕猴桃的近红外漫反射光谱,建立光谱与硬度的

收稿日期: 2010-06-09 修回日期: 2010-10-11

^{*} 陕西省自然科学基金资助项目(SJ08-ZT06)和西北农林科技大学青年学术骨干项目(Z111020711)

作者简介: 刘卉,硕士生,主要从事农产品品质检测研究,E-mail: liuhui_rabbit@yahoo.cn

通讯作者: 郭文川,教授,博士,主要从事农产品和食品品质无损检测技术研究,E-mail: guowenchuan69@126.com

相关模型,以为研究快速、准确无损判定猕猴桃成熟度的方法提供基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用“华优”猕猴桃于2009年10月10日采自陕西杨凌夏家沟村一猕猴桃果园,样品随机从不同的果树上采摘。剔除有病虫害、受损伤及形状异常的果实后,将样品放在室温下适当冷却后,分别将10~12个样品用聚乙烯保鲜袋包装后置于2℃的冷藏室中冷藏,每次取一包进行试验,共进行了10次。

1.2 主要仪器设备

MPA型近红外光谱仪(布鲁克集团公司,德国),采集条件:以仪器内置背景为参比,固体光纤漫反射,扫描范围为12 000~4 000 cm⁻¹(833~2 500 nm),扫描次数32次,分辨率8 cm⁻¹;GY-3型果实硬度计(艾德堡仪器公司,中国)。

1.3 试验方法

1.3.1 测定时间的选择

试验开始于猕猴桃采后第18天,而后分别间隔11、11、10、7、7、7、6、6、8d进行冷藏期猕猴桃近红外光谱及硬度测定,直至猕猴桃开始腐烂为止。期间共检测10次,检测了106个果品,历时74 d。

1.3.2 近红外光谱的测定

试验前一天从冷藏室中取出一组样品,令其在(24±2)℃的室温下回温。按顺序标号,并在每个猕猴桃的赤道上选取均匀分布且无缺陷的4个点作为光谱采集部位。开机预热MPA型傅里叶变换近红外光谱仪20~60 min后,采集标记部位的近红外漫反射光谱,通过计算机运行MPA光谱仪自带的OPUS 5.5软件,实现光谱数据的获取和存储。测定时光纤探头与猕猴桃果皮直接接触,将每个猕猴桃4条近红外光谱的平均值作为该猕猴桃样品的光谱。

1.3.3 硬度的测定

采用果实硬度计测定猕猴桃硬度,硬度计测头直径为11 mm,测量范围为1~24 kg/cm²。测量时削去测点果皮,然后将硬度计垂直插入猕猴桃果肉至刻线处,读数,取4个测点的硬度平均值作为整果硬度值。

1.3.4 近红外数据的处理方法

本试验采用定量分析软件Unscrambler(version 9.8,CAMO公司,挪威)进行数据处理和分析。采用内部交叉检验进行PLS模型验证,交叉检验的步长为1个样品,通过交叉检验的结果对模型进行评价。以校正样品的相关系数 r_c 和校正均方根偏差 R_{MSEC}

以及预测样品的相关系数 r_p 和预测均方根偏差 R_{MSEP} 作为评价标准。所建模型的 r_c 和 r_p 越高, R_{MSEC} 和 R_{MSEP} 越小,模型的效果越好。 R_{MSEC} 和 R_{MSEP} 定义为

$$R_{MSEC} = \sqrt{\frac{1}{n_c} \sum_{i=1}^{n_c} (\hat{y}_i - y_i)^2} \tag{1}$$

$$R_{MSEP} = \sqrt{\frac{1}{n_p} \sum_{i=1}^{n_p} (\hat{y}_i - y_i)^2} \tag{2}$$

式中 n_c ——校正集中样品数
 $\hat{y}_i$ ——预测集中第*i*个样品的预测值
 y_i ——校正集中第*i*个样品的测量值
 n_p ——预测集中样品数

2 结果与分析

2.1 低温贮藏期间猕猴桃硬度及光谱的变化

试验所用猕猴桃样品的硬度测量结果如表1所示。由结果可见,贮藏前期硬度的标准偏差大于贮藏后期,说明前期组内猕猴桃样品的个体差异较大,随着贮藏时间的延长,组内样品的硬度趋于一致。

表1 贮藏期间猕猴桃样本硬度的变化及分析
Tab.1 Comparison of firmness of kiwifruit samples during storage kg/cm²

试验 序号	硬度			
	平均值	最大值	最小值	标准偏差
1	11.330	15.700	2.075	4.467
2	7.613	13.375	4.975	2.755
3	5.718	10.225	2.025	2.576
4	2.148	3.425	1.125	0.853
5	1.940	2.625	1.350	0.540
6	1.740	2.800	1.050	0.572
7	1.668	2.050	1.200	0.335
8	1.475	2.050	1.050	0.331
9	1.318	2.400	1.000	0.448
10	1.271	1.625	1.050	0.277

从整个贮藏期来看,猕猴桃硬度呈整体下降趋势,且覆盖范围较广,说明样品具有一定的代表性,可用于评价模型的质量。贮藏期间猕猴桃的原始近红外吸收光谱如图1(图中*R*表示反射率)所示。由图1可以看出,在波数10 198.04、8 304.22、6 857.83、5 183.87和4 323.75 cm⁻¹等处出现吸收峰。Polesello等^[9]的研究结果说明水的吸收峰出现在10 309.28、8 547.01和6 896.55 cm⁻¹处。该结果分别与波数10 198.04、8 304.22和6 857.83 cm⁻¹非常接近。除此之外,水在5 170.63 cm⁻¹也有强烈的

吸收。猕猴桃果实中水占 81% ~ 90% ,猕猴桃的吸收峰与水的吸收峰非常接近或几乎相等,说明猕猴桃的光谱主要决定于水。另外,果胶物质的主要特征官能团是 C—H 和 O—H,C—H 键的吸收峰出现在 4 249. 89 cm^{-1} [10],与本文吸收峰 4 323. 75 cm^{-1} 非常接近,表明样本光谱能够为猕猴桃硬度定量分析提供相应的光谱信息。

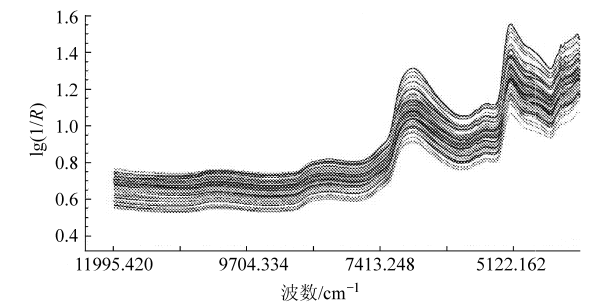


图 1 猕猴桃样本的近红外吸收光谱图
Fig.1 Near infrared spectra of kiwifruit samples

为了发现贮藏过程中吸光度与时间及波峰位置之间的关系,尝试对 10 次试验中 5 个主要吸收峰处的吸光度 (ABS) (表 2) 进行方差分析,结果见表 3。

表 2 10 次试验 5 个主要吸收峰处吸光度的平均值
Tab.2 ABS of five main wave crests during ten tests

试验 序号	波数/ cm^{-1}				
	10 198. 04	8 304. 22	6 857. 83	5 183. 87	4 323. 75
1	0. 613	0. 668	1. 038	1. 229	1. 814
2	0. 556	0. 606	0. 841	0. 974	0. 968
3	0. 623	0. 67	1. 022	1. 235	1. 160
4	0. 734	0. 803	1. 313	1. 515	1. 443
5	0. 689	0. 739	1. 085	1. 288	1. 222
6	0. 711	0. 761	1. 131	1. 348	1. 271
7	0. 699	0. 749	1. 116	1. 322	1. 263
8	0. 719	0. 773	1. 172	1. 384	1. 310
9	0. 728	0. 778	1. 142	1. 338	1. 281
10	0. 704	0. 755	1. 132	1. 341	1. 282

表 3 贮藏期内不同波峰位置吸光度的方差分析
Tab.3 Variance analysis of ABS at five different wave crest positions during storage

变异来源	离差 平方和	自由度	均方差	F 值	$F_{0.01}(4,9)$
吸收峰间	3. 636 2	4	0. 909 1	91. 169 4	6. 42
贮藏日期间	0. 437 3	9	0. 048 59	4. 872 6	6. 42
误差	0. 358 9	36	0. 009 9		
总变异	4. 432 4	49			

从表 3 可看出,吸收峰 F 值远大于 $F_{0.01}(4,9)$,说明在上述 5 个吸收峰处猕猴桃吸光度差异极显

著。另外,贮藏日期的 F 值小于 $F_{0.01}(4,9)$,说明在整个贮藏过程中猕猴桃的吸光度随时间变化不大,这可能是因为方差分析中所用吸光度为每次试验的平均吸光度所致。若要准确分析二者之间的关系,需要选用一批样品专用于贮藏期光谱的测定。

2.2 光谱预处理方法的选择

以偏最小二乘 (PLS) 校正方法建立硬度与果实漫反射光谱之间的定量关系。在建模前,97 个样品被分为校正集和预测集 (总样品数 106 个,根据光谱值和标准样本测定值并结合二审剔除法剔除 9 个异常样品),其中校正集样品数 80 个,预测集样品数 17 个。

在全光谱范围内比较了原始光谱 ($\lg(1/R)$)、一阶微分光谱 ($D_1\lg(1/R)$)、二阶微分光谱 ($D_2\lg(1/R)$)、多元散射校正 (MSC) 处理光谱和标准正态变量变换 (SNV) 处理光谱与硬度所建模型。其中一阶微分和二阶微分可以有效消除由背景引起的干扰和基线漂移或旋转,但同时会造成噪声放大;MSC 和 SNV 都可以减少表面散射特性和光程变化对光谱产生的影响,但是二者在计算过程中分别基于光谱矩阵的列和行,故对建模精度的影响随光谱特性变化而不同[11]。用不同光谱预处理方法建模结果如表 4 所示。

表 4 不同光谱预处理方法下硬度的全波段建模结果
Tab.4 Modeling results of firmness at whole wavelength with different spectral pretreatments

处理方法	因子数	r_c	R_{MSEC}	r_p	R_{MSEP}
$\lg(1/R)$	9	0. 917	1. 435	0. 853	1. 896
$D_1\lg(1/R)$	5	0. 963	0. 965	0. 852	1. 891
$D_2\lg(1/R)$	3	0. 953	1. 085	0. 856	1. 866
SNV	10	0. 913	1. 464	0. 804	2. 173
MSC	10	0. 913	1. 467	0. 805	2. 166

从表 4 可以看出,一阶微分和二阶微分处理后所建模型的 r_c 由原始光谱的 0. 917 分别提高到 0. 963 和 0. 953, R_{MSEC} 从 1. 435 下降到 0. 965 和 1. 085, R_{MSEP} 从 1. 896 下降到 1. 891 和 1. 866,而 r_p 变化不大;SNV 和 MSC 处理后光谱所建模型较原始光谱精度有所下降。

总体来看一阶微分处理光谱所建模型精度最高,但是二阶微分模型的 r_p 却高于一阶微分,所以不能单一用以上指标作为最优模型的判定标准。文献 [12] 提供了一种有效评判定标模型优劣的方法,即构造目标函数 $f(x) = r^2/(1 + R_{\text{MSECV}})$ 来评估检测模型的预测性能(r^2 为预测值与实测值的相关系数, R_{MSECV} 为交互验证标准差),目标函数值越大,校正

模型的预测效果越好。据此方法得到的硬度全波段建模结果如表 5 所示。

表 5 不同光谱预处理方法下目标函数优选结果
Tab.5 Optimization result of target function with different spectral pretreatments

处理方法	因子数	r^2	R_{MSECV}	f
lg(1/R)	9	0.841	1.896	0.316 7
D ₁ lg(1/R)	5	0.928	1.891	0.333 2
D ₂ lg(1/R)	3	0.909	1.866	0.332 7
SNV	10	0.834	2.173	0.287 8
MSC	10	0.834	2.166	0.288 5

由表 5 可见,在波数 12 000 ~ 4 000 cm^{-1} 区段范围内,光谱预处理效果的优劣排序依次为:一阶微分、二阶微分、原始光谱、MSC、SNV。结合表 1 结果可知最优光谱预处理方法为一阶微分。这与刘燕德等^[13]对南丰蜜桔可溶性固形物含量的研究结果相吻合。

2.3 模型的建立与预测

2.1 节中提及 5 个吸收峰的重要性,故尝试采用它们的综合光谱或其中几个峰处的光谱建模,但是所建模型的校正相关系数及预测值与实测值之间的相关系数均低于全光谱建模。所以本文利用 Unscrambler 9.8 软件对冷藏期间的 80 个校正集样品的全光谱建立猕猴桃硬度的近红外定标模型,结果如图 2 所示。一阶微分光谱所建模型的 r_c 和 r_p 分别为 0.963、0.852, R_{MSEC} 和 R_{MSEP} 分别为 0.965、1.891。由此可知,校正集模型的相关系数 r_c 很高,校正均方根误差 R_{MSEC} 较低,这对一个可靠模型的建立是十分必要的。可以看出一阶微分预处理光谱所建模型具有最好的提取有效特征信息的能力。

为了检验模型的可靠性,利用已建立的猕猴桃硬度的 PLS 数学模型对 17 个未知样品进行预测。

图 3 为硬度校正模型对未知样品的硬度预测值与实测值的比较。结果表明,在 12 000 ~ 4 000 cm^{-1} 波数范围内,采用 PLS 校正方法建立的硬度模型预测相关系数只有 0.721,预测值与真实值之间相关性一般,这可能是由猕猴桃样品数量较少、大多数个体硬度差异不大引起的。

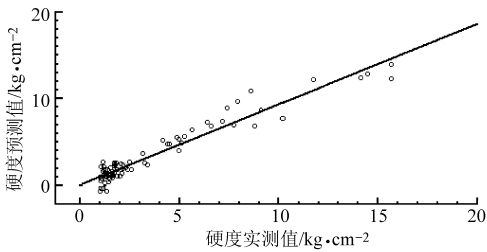


图 2 一阶微分光谱校正集模型实测值与预测值散点图
Fig.2 Measured firmness vs the calculated for calibration samples with the first derivative pretreatment

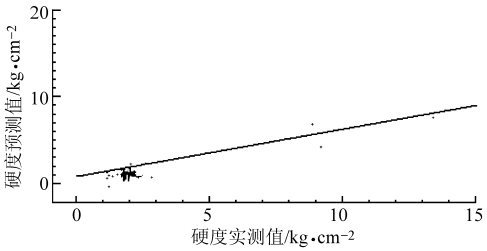


图 3 一阶微分光谱预测集模型实测值与预测值散点图
Fig.3 Measured firmness vs the calculated for prediction samples with the first derivative pretreatment

3 结束语

利用偏最小二乘法对不同预处理的漫反射光谱建立了猕猴桃硬度的定量模型。试验结果表明,在 12 000 ~ 4 000 cm^{-1} 波数范围内,用一阶微分光谱可以建立较好的定量模型,其校正相关系数为 0.963,校正均方根偏差为 0.965,预测相关系数为 0.852,预测均方根偏差为 1.891。

参 考 文 献

1 杨德兴,戴京晶,庞向宇,等. 猕猴桃衰老过程中 PG、果胶质和细胞壁超微结构的变化[J]. 园艺学报, 1993, 20(4): 341 ~ 345.
Yang Dexing, Dai Jingjing, Pang Xiangyu, et al. Changes of polygalacturonase, pectin and ultra-structure of cell wall in kiwifruit during senescence [J]. Acta Horticulturae Sinica, 1993, 20(4): 341 ~ 345. (in Chinese)

2 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.

3 Clark C J, McGlone V A, De Silva H N, et al. Prediction of storage disorders of kiwifruit (*Actinidia chinensis*) based on visible-NIR spectral characteristics at harvest [J]. Postharvest Biology and Technology, 2004, 32(2): 147 ~ 158.

4 McGlone V A, Clark C J, Jordan R B. Comparing density and VNIR methods for predicting quality parameters of yellow-fleshed kiwifruit (*Actinidia chinensis*) [J]. Postharvest Biology and Technology, 2007, 46(1): 1 ~ 9.

5 陈香维,杨公明. 测试部位对猕猴桃近红外光谱响应特性的影响[J]. 农业机械学报, 2009, 40(1): 124 ~ 128.
Chen Xiangwei, Yang Gongming. Influences of test locations on sugar content prediction of kiwifruit with near-infrared diffuse

- reflectance technique [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(1): 124 ~ 128. (in Chinese)
- 6 蔡健荣, 汤明杰, 吕强, 等. 基于 siPLS 的猕猴桃糖度近红外光谱检测[J]. 食品科学, 2009, 30(4): 250 ~ 253. Cai Jianrong, Tang Mingjie, Lü Qiang, et al. Near infrared determination of sugar content in kiwifruits based on siPLS [J]. Food Science, 2009, 30(4): 250 ~ 253. (in Chinese)
- 7 McGlone V A, Kawano S. Firmness, dry-matter and soluble-solids assessment of postharvest kiwifruit by NIR spectroscopy [J]. Postharvest Biology and Technology, 1998, 13(2): 131 ~ 141.
- 8 吕强, 汤明杰, 赵杰文, 等. 近红外光谱预测猕猴桃硬度模型的简化研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(7): 1768 ~ 1771. Lü Qiang, Tang Mingjie, Zhao Jiewen, et al. Study of simplification of prediction model for kiwifruit firmness using near infrared spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(7): 1768 ~ 1771. (in Chinese)
- 9 Polesello A, Giangiacomo R, Dull G G. Application of near infrared spectrophotometry to the nondestructive analysis of foods: a review of experimental results [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1983, 18(3): 203 ~ 230.
- 10 严衍禄. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004: 17 ~ 59.
- 11 刘洁, 李小昱, 李培武, 等. 基于近红外光谱的板栗水分检测方法[J]. 农业工程学报, 2010, 26(2): 338 ~ 341. Liu Jie, Li Xiaoyu, Li Peiwu, et al. Determination of moisture in chestnuts using near infrared spectroscopy [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2010, 26(2): 338 ~ 341. (in Chinese)
- 12 李君霞, 闵顺耕, 张洪亮, 等. 水稻糙米粗蛋白近红外光谱定量分析模型的优化研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(5): 833 ~ 837. Li Junxia, Min Shungeng, Zhang Hongliang, et al. The PLS calibration model optimization and determination of rice protein content by near-infrared reflectance spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(5): 833 ~ 837. (in Chinese)
- 13 刘燕德, 罗吉, 陈兴苗. 可见/近红外光谱的南丰蜜桔可溶性固形物含量定量分析[J]. 红外与毫米波学报, 2008, 27(2): 119 ~ 122. Liu Yande, Luo Ji, Chen Xingmiao. Analysis of soluble solid content in Nanfeng mandarin fruit with visible near infrared spectroscopy [J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2008, 27(2): 119 ~ 122. (in Chinese)

(上接第 95 页)

参 考 文 献

- 1 李岚清. 行走式节水灌溉[M]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- 2 康绍忠, 蔡焕杰, 冯绍元. 现代农业与生态节水的技术创新与未来研究重点[J]. 农业工程学报, 2004, 20(1): 1 ~ 6. Kang Shaozhong, Cai Huanjie, Feng Shaoyuan. Technique innovation and research fields of modern agricultural and ecological water-saving in the future [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2004, 20(1): 1 ~ 6. (in Chinese)
- 3 李红, 杨炎财, 向清江, 等. PXS B 型双向步进式全射流喷头的原理及结构设计[J]. 排灌机械, 2008, 26(5): 59 ~ 63. Li Hong, Yang Yancai, Xiang Qingjiang, et al. Theory and structure design of two-way step running complete fluidic sprinkler of PXS B type [J]. Drainage and Irrigation Machinery, 2008, 26(5): 59 ~ 63. (in Chinese)
- 4 李世英. 喷灌喷头理论与设计[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.
- 5 GB/T 19795.1—2005 农业灌溉设备 旋转式喷头 第1部分: 结构和运行要求[S].
- 6 脱云飞, 杨路华, 柴春岭, 等. 喷头射程理论公式与试验研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(1): 23 ~ 26. Tuo Yunfei, Yang Luhua, Chai Chunling, et al. Experimental study and theoretical formula of the sprinkler range [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2006, 22(1): 23 ~ 26. (in Chinese)
- 7 Cuming K D. Irrigation control system [P]. United States Patent US4. 1990: 934 ~ 952.
- 8 李红, 陈超, 谢福祺, 等. 全射流喷头水力尺寸对运转可靠性的影响[J]. 中国农村水利水电, 2007(1): 22 ~ 24. Li Hong, Chen Chao, Xie Fuqi, et al. Effects of fluidic sprinkler's hydraulic size on its running reliability [J]. China Rural Water and Hydropower, 2007(1): 22 ~ 24. (in Chinese)
- 9 Dawit Zerihum, Zhi Wang, Suman Rimal, et al. Analysis of surface irrigation performance terms and indices [J]. Agricultural Water Management, 1997, 34(1): 25 ~ 46.
- 10 John D Valiantzas. Hydraulic analysis and optimum design of multi-diameter irrigation laterals [J]. Journal of Irrigation and Drainage Engineering, 2002, 128(2): 78 ~ 86.
- 11 朱兴业, 袁寿其, 李红, 等. 全射流喷头转折角喷管运动力学分析与试验[J]. 农业机械学报, 2010, 41(4): 69 ~ 74. Zhu Xingye, Yuan Shouqi, Li Hong, et al. Mechanical analysis and experiment on effuser with turning angle for complete fluidic sprinkler [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(4): 69 ~ 74. (in Chinese)