

基于近红外光谱技术的发育后期苹果内部品质检测

王转卫^{1,2} 迟 茜^{1,2} 郭文川^{1,2} 赵春江³

(1. 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 陕西杨凌 712100; 2. 农业部农业物联网重点实验室, 陕西杨凌 712100; 3. 国家农业信息化工程技术研究中心, 北京 100097)

摘要: 为了解发育后期苹果内部品质与近红外光谱特性之间的关系, 给田间管理、实时采收等提供依据, 利用近红外漫反射技术测量了发育后期3个月内“富士”苹果在833~2500 nm波长范围内的光谱特性, 并测量了各样品的内部品质参数(可溶性固形物含量、硬度、pH值和含水率), 分析了单一波长下吸光强度与各内部品质参数之间的线性关系。结果表明, 单一波长下吸光强度与苹果各内部品质参数之间的线性相关性均较弱, 基于单一波长下的吸光强度很难预测苹果的内部品质。为此, 结合化学计量学方法建立了预测可溶性固形物含量、硬度、pH值和含水率的最小二乘支持向量机和极限学习机(ELM)模型, 并分析了主成分分析(PCA)、连续投影算法(SPA)和无信息变量消除法等3种降维方法对模型预测性能的影响。结果表明, 预测可溶性固形物含量、pH值的最优模型为SPA-ELM, 其 R_{MSEP} 分别为0.443 5°Brix和0.006 8; 预测硬度、含水率的最优模型为PCA-ELM, 其 R_{MSEP} 分别为0.261 2 kg/cm²和0.623 5%。

关键词: 苹果; 发育后期; 内部品质; 近红外光谱技术

中图分类号: O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2018)05-0348-07

Internal Quality Detection of Apples during Late Developmental Period Based on Near-infrared Spectral Technology

WANG Zhuanwei^{1,2} CHI Qian^{1,2} GUO Wenchuan^{1,2} ZHAO Chunjiang³

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China
2. Key Laboratory of Agricultural Internet of Things, Ministry of Agriculture, Yangling, Shaanxi 712100, China
3. National Engineering Research Center for Information Technology in Agriculture, Beijing 100097, China)

Abstract: With the aim to understand the relationship between internal properties and near-infrared (NIR) characteristics of apples during late developmental period, and provide a basis for field management and harvest in time, NIR diffuse reflection technology was used to measure the absorbance of ‘Fuji’ apples over the wavelength range of 833 ~ 2 500 nm during the last three months of fruits’ late developmental period. Then, the internal qualities (soluble solids content (SSC), firmness (F), pH value and moisture content (MC)) of apples were measured. The linear correlations between each internal quality and the light absorption intensity at a single wavelength were analyzed. The results showed that there were weak linear correlations between the internal quality and the light absorption intensity at a single wavelength. It was difficult to predict the internal qualities of apples based on the intensity of light absorption at a given wavelength. Therefore, combined with chemometrics, the least squares support vector machine and extreme learning machine (ELM) models were established for predicting SSC, F, pH value and MC, and the effect of three data reduction methods (principal component analysis (PCA), successive projection algorithm (SPA) and uninformative variable elimination (UVE)) on the prediction performance of models was analyzed. Modeling results revealed that the optimal models for predicting SSC and pH value were SPA-ELM, whose R_{MSEP} was 0.443 5°Brix and 0.006 8, respectively; the optimal models for F and MC were PCA-ELM, whose R_{MSEP} was 0.261 2 kg/cm² and 0.623 5%, respectively. Comparing three kinds of data reduction methods, SPA

收稿日期: 2018-02-04 修回日期: 2018-03-31

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2015BAD19B03)和陕西省农业科技创新与攻关项目(2016NY170)

作者简介: 王转卫(1974—),女,讲师,主要从事农产品无损检测技术与应用研究,E-mail: wzw630@126.com

通信作者: 赵春江(1964—),男,研究员,中国工程院院士,主要从事农业信息技术与精准农业研究,E-mail: zhaocj@nrcita.org.cn

had better data reduction effect than those of PCA and UVE, which not only could make the model have better prediction performance and robustness, but also have obvious data reduction effect. The number of characteristic wavelength extracted by SPA was only 0.29% ~ 0.53% of the original data.

Key words: apples; late developmental period; internal quality; near-infrared spectral technology

0 引言

苹果发育后期良好的田间管理和成熟后的适时采收,可以使果实具有更佳的颜色与风味,并且可以减少果实在运输和存储过程中的损伤及病害。由于苹果在生长发育过程中会受到光照、温度、降水量、土壤养分等多方面环境因素的影响,很难根据其外观特征直观判断其内部品质的变化。因此,无损检测生长发育后期苹果的内部品质,对于指导苹果的生产与采收具有重要的意义。

由于近红外光谱技术具有无损、高效、简单、低成本等优势,使其在水果品质检测^[1-3]、果树栽培调控、果实贮藏^[4]、果酒的分级^[5]和成分含量检测^[6],以及其他农产品品质检测与评价^[7-9]等方面得到了广泛应用。在苹果品质检测方面,李敏^[10]研究了不同产地苹果的近红外光谱识别方法,识别正确率达到97.5%。李桂峰等^[11]验证了通过傅里叶变换近红外光谱检测苹果硬度的可行性。范国强等^[12]研究表明,应用近红外漫反射技术可对苹果糖分和硬度进行准确的定量分析。杜艳民等^[13]研究得出,套袋苹果可溶性固形物含量的预测结果优于未套袋的苹果。SCHMUTZLER等^[14]利用近红外漫反射光谱法和傅里叶变换近红外光谱法成功地进行了苹果可溶性固形物含量预测以及产地识别。YUAN等^[15]研究了使用便携式光纤光谱仪与多变量筛选分析相结合对苹果可溶性固形物含量进行无损检测的可行性,结果表明能满足实际使用要求。刘静等^[16]利用支持向量机方法,基于近红外光谱吸收强度对苹果脆片的品质指标进行预测,为果蔬脆片的品质评价提供了新的参考方法。FAN等^[17]研究了不同果实取向对光谱测量质量的影响,并为进一步在线检测富士苹果的可溶性固形物含量设计了合适的校准模型。郭志明等^[18]研究了近红外光谱技术在线检测苹果内部品质的模型优化问题,结果表明,近红外光谱结合特征变量提取方法可以建立高效的苹果可溶性固形物含量在线检测模型。IGNAT等^[19]利用可见/近红外光谱技术对采收和贮藏期间的苹果品质参数进行检测,研究表明这项技术为无损预测果实成熟度与贮藏期苹果内部组分变化提供了可能。综上,近红外光谱技术用于苹果内部品质检测方面的研究,多集中在果实采后或贮藏期,关于苹果发育后

期近红外光谱的变化规律及其内部品质检测方法方面,尚未见报道。

为此,本文以“富士”苹果为研究对象,测量其生长发育后期3个月内果实在833~2500 nm间的吸光强度以及内部品质参数(可溶性固形物含量、硬度、pH值和含水率等),分析不同发育时间苹果近红外光谱特性的变化规律以及基于单一波长下的吸光强度预测内部品质的可能性,进而利用化学计量学方法建立预测苹果内部品质的定量模型,为苹果成熟度检测仪以及内部品质无损检测仪的设计提供依据。

1 材料与方 法

1.1 材 料

试验样品为处于生长发育后期的“富士”苹果,于试验前1~2 d随机采摘于陕西杨凌某果园的50多棵树龄约11a的苹果树,采摘时综合考虑果树阳面和阴面对果实品质的影响,并挑选晴好天气的下午采摘。“富士”苹果从开花到成熟一般需要180 d左右,试验从苹果果实生长发育的第112天(细胞膨大期后)持续到第197天,每隔10 d左右采样1次,共采样9次。每次挑选外形相似、大小相近、完好无损的果实20~30个,建模样品总数为233个。

1.2 测 量 方 法

1.2.1 近红外光谱测量方法

利用MPA型傅里叶变换近红外光谱仪(德国布鲁克公司)。扫描范围:833~2500 nm,共2074个波长点;扫描次数:32次;分辨率:8 cm⁻¹;探头视场角:90°采集试验样品的近红外光谱。测量前预热仪器30~60 min。采集条件:室温(23~25℃),仪器内置背景为参比,固体光纤漫反射。光谱采集部位:无损苹果赤道上均匀分布的4点,光纤探头与果皮直接接触,取4点的平均光谱作为该样品的光谱值。光谱数据由OPUS软件(德国布鲁克公司)采集。

1.2.2 内部品质测量方法

在光谱数据采集完成后,用GY-3型硬度计(中国艾德堡仪器公司)测量光谱采集点处果肉的硬度,在每个采集点附近,取适量果肉用PR-101α型数字折射仪(日本Atago有限公司)测量果汁的可溶性固形物含量,再取适量果肉采用干燥法测量果肉的含水率。每个样品4个点处硬度、可溶性固形

物含量和含水率的平均值作为各参数的测量结果。将剩余果肉挤出果汁,用 PHSJ-3F 型 pH 计(中国上海精密科学仪器公司)测量果汁的 pH 值,3 次测量的平均值作为测量结果。所有测量均在室温下进行。

1.3 数据分析与处理方法

1.3.1 样品集划分方法

X-Y 共生距离法(Sample set partitioning based on joint X-Y distances, SPXY)是基于 KS 方法发展起来的一种样品集划分方法,它的优点是同时考虑各样品浓度与光谱数据间的欧氏距离,使所划分进校正集的样品集更具代表性^[20]。

1.3.2 光谱降维方法

主成分分析(Principal component analysis, PCA)方法的原理是沿协方差最大的方向由高维数据空间向低维数据空间投影,获得相互独立的主成分向量。该方法既可以去除原始数据中的大量冗余信息,又可以最大限度上表征原始信息^[21]。

连续投影算法(Successive projection algorithm, SPA)是经过多次迭代,从变量中选取含有最少冗余信息的变量组,可以有效解决信息重叠和共线性的问题^[22]。由于去除了大量重复信息,所以选择的变量更有代表性,且大大减少了模型的运算量。

无信息变量消除法(Uninformative variable elimination, UVE)是在光谱矩阵中人为地加入一个随机矩阵,建立偏最小二乘回归交互验证模型。将回归系数均值与标准差的商作为衡量指标,决定光谱变量是否被选取^[23]。

1.3.3 建模方法

最小二乘支持向量机(Least square support vector machine, LSSVM)由传统的支持向量机发展而来,以求解一组线性方程组代替传统 SVM 中复杂的二次优化问题,可以极大改善近红外光谱定性、定量检测模型的预测性能^[24]。

极限学习机(Extreme learning machine, ELM)是针对单隐层前馈神经网络提出的算法^[25]。该算法具有学习速度快、泛化能力强等优点,在模式识别和非线性拟合方面具有明显优势。

本研究主要采用校正集均方根误差 R_{MSEC} 、预测集均方根误差 R_{MSEP} 以及 $|R_{MSEP} - R_{MSEC}|$ 等指标对模型的性能进行综合评价。

2 结果与分析

2.1 发育后期苹果的近红外光谱特性

图 1 为室温下 833~2 500 nm 范围内不同发育时间苹果样品的吸光强度变化曲线。由图 1 可见,

不同发育时间苹果的吸光强度随波长变化的规律一致,只是在数值上有差异。在所测波长范围内有 5 个明显的吸收峰,分别在 978、1 203、1 450、1 930、2 440 nm 附近。1 450 nm 和 1 930 nm 附近是水分子的两个吸收峰,是由于其结构中的羟基(OH—)伸缩振动和变角振动而产生^[26],相比较可知,1 930 nm 附近对水的变化更敏感。另外,980、1 200、2 440 nm 附近的吸收峰是由于糖类、淀粉、纤维素等物质的存在而产生,而 2 440 nm 处更为敏感。

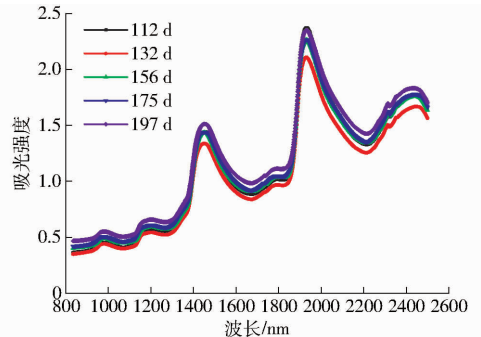


图 1 不同发育时间苹果在 833~2 500 nm 范围内的吸光强度

Fig. 1 Absorbance of apples with different development days (833~2 500 nm)

2.2 发育时间对苹果吸光强度和内部品质的影响

图 2 给出了 5 个吸收峰处苹果样品的吸光强度随发育时间增加的变化曲线。由图 2 可以看出,随着发育时间的延长,苹果的吸光强度在各波峰处的变化趋势基本一致。其中,在发育第 132 天时,出现极小值;在 167~184 d 之间苹果吸光强度相对稳定;第 197 天时,又有所增加。吸光强度的变化应该与苹果果实成熟过程中内部物质的变化有关。内部组分及结构的变化,在发育中期相对稳定,发育初期、成熟期会有较大变化,反映在对光的敏感性有所不同。

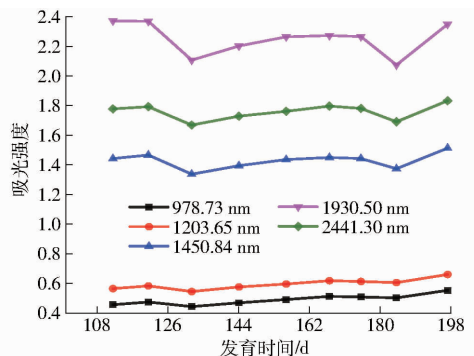


图 2 5 个吸收峰处苹果吸光强度随发育时间增加的变化曲线

Fig. 2 Changing curves of absorbance of apples at five absorption peaks with different development days

表 1 为不同发育时间下苹果样品内部品质的测

定结果。由表 1 可知,随着果实发育时间的增加,可溶性固形物含量和 pH 值总体呈现增大的趋势,硬度呈现减小的趋势,含水率变化规律不明显。这与苹果不断发育成熟过程中,含糖量增加、酸度减小的变化规律相一致。

表 1 不同发育时间苹果的内部品质测量结果

Tab.1 Obtained internal quality values of apples with different development days

发育时间/d	可溶性固形物含量/°Brix	硬度/(kg·cm ⁻²)	pH 值	含水率/%
112	(10.1 ± 0.5) ^d	(6.86 ± 0.62) ^a	(3.48 ± 0.05) ^e	(85.8 ± 0.7) ^b
121	(9.6 ± 0.4) ^d	(6.19 ± 0.36) ^b	(3.36 ± 0.05) ^f	(87.0 ± 0.6) ^a
132	(11.4 ± 0.9) ^c	(6.72 ± 0.50) ^a	(3.50 ± 0.07) ^e	(84.3 ± 1.0) ^{cd}
144	(13.3 ± 1.3) ^b	(6.21 ± 0.47) ^b	(3.63 ± 0.07) ^d	(84.5 ± 1.4) ^{cd}
156	(13.3 ± 1.7) ^b	(6.23 ± 0.76) ^b	(3.61 ± 0.10) ^d	(84.0 ± 1.3) ^d
167	(14.5 ± 1.6) ^a	(5.85 ± 0.70) ^{bc}	(3.75 ± 0.11) ^c	(83.3 ± 2.2) ^d
175	(13.2 ± 1.5) ^b	(5.15 ± 0.32) ^d	(3.73 ± 0.09) ^c	(85.2 ± 1.5) ^{bc}
184	(13.6 ± 1.2) ^b	(4.85 ± 0.39) ^d	(3.80 ± 0.13) ^b	(84.6 ± 1.6) ^{cd}
197	(14.5 ± 1.8) ^a	(5.75 ± 0.93) ^c	(3.91 ± 0.07) ^a	(84.0 ± 2.6) ^d

注:同列中不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

2.3 近红外光谱特性与内部品质的关系

为了解发育后期苹果单一波长下的吸光强度与内部品质之间的关系,建立了 2 074 个测试波长下苹果样品的吸光强度分别与可溶性固形物含量、硬度、pH 值和含水率之间的线性关系式

$$y = Ax + B \quad (1)$$

式中 y ——吸光强度

x ——可溶性固形物含量、硬度、pH 值或含水率

$A、B$ ——回归系数

图 3 为苹果吸光强度分别与各内部品质参数(可溶性固形物含量、硬度、pH 值和含水率)之间的线性相关系数 R_{SSC} 、 R_F 、 R_{pH} 和 R_{MC} 。

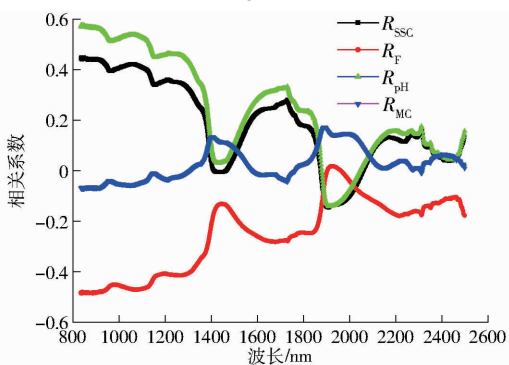


图 3 苹果吸光强度与各内部品质参数的线性相关系数(833 ~ 2 500 nm)

Fig. 3 Linear correlation coefficients between absorbance and internal quality of apples from 833 nm to 2 500 nm

由图 3 可以看出,在整个波长范围内, R_{SSC} 和 R_{pH} 的变化趋势一致,即在 833 ~ 1 200 nm 范围内,相

关系数较高,且是正相关,说明果实内糖、果胶、纤维素等物质的变化对此波长范围内光的吸收影响较大。 R_{SSC} 和 R_{pH} 的最小值出现在两个主要吸收峰(1 450 nm 和 1 930 nm)附近,证明该波长下吸光强度与果实内部的糖、果胶、纤维素等物质的关系很弱。整个波长范围内, R_F 小于零,说明果实内的硬度与吸光强度呈负相关。同可溶性固形物含量与 pH 值相似,在 833 ~ 1 200 nm 内,相关性较好,最弱的相关性同样表现在两个主要吸收峰附近。整个波长范围内 R_{MC} 的绝对值小于 0.2,说明水分变化与吸光强度之间的相关性也较弱,但是最高的相关系数出现在两个主要吸收峰(1 450 nm 和 1 930 nm)附近,这进一步说明引起 1 450 nm 和 1 930 nm 吸收峰的主要原因是水分。

同时,图 3 说明,单一波长下苹果的吸光强度与各内部品质指标间的线性相关性均较弱,利用单一波长下的吸光强度预测苹果的内部品质参数具有一定的难度。由于光谱范围较宽且重叠较严重,原始谱除了包含反映内部成分的信息外还含有大量冗余信息,为此将化学计量学方法与人工神经网络方法相结合,用于建立发育后期苹果内部品质的预测模型。

2.4 发育后期苹果内部品质预测模型的建立

以发育后期苹果样品的内部品质(可溶性固形物含量、硬度、pH 值和含水率)作为预测对象,基于 SPXY 法划分校正集与预测集;以 PCA、SPA 与 UVE 方法对光谱进行降维;分别建立预测可溶性固形物含量、硬度、pH 值和含水率的 LSSVM 和 ELM 预测模型。

2.4.1 光谱预处理

为了减少原始谱数据中由于仪器、环境等因素带来的干扰信息的影响,需要首先对光谱进行预处理,以简化后续建模处理运算过程,提高分析准确度。本文采用的预处理方法为标准正态变量变换(Standard normal variate transformation, SNV)。SNV 处理可以有效消除或减小样品大小、表面散射以及光程变化等对近红外漫反射光谱的影响。图 4 为原始光谱在进行 SNV 处理前、后的光谱图。

2.4.2 样本划分

采用 SPXY 方法按照 3:1 划分样本集,校正集样本数 175,预测集样本数 58。各样本集中苹果样品的可溶性固形物含量、硬度、pH 值和含水率的统计结果见表 2。

由表 2 可以看出,可溶性固形物含量、硬度、pH 值和含水率均具有较宽的数据范围,表明所选样本具有普遍性和一定的代表性;测试集样本数值范围均包含于校正集样本数值范围内,说明样本划分合理。

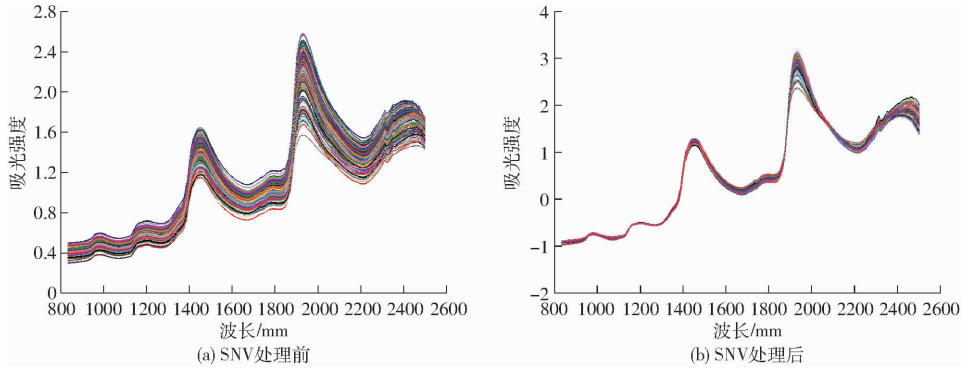


图4 SNV处理前、后所有样品的近红外光谱图

Fig. 4 Near infrared spectra of all apples before and after SNV processing

表2 样本集划分结果

Tab. 2 Samples division results by SPXY

内部品质参数	校正集			预测集		
	最大值	最小值	平均值 ± 标准差	最大值	最小值	平均值 ± 标准差
可溶性固形物含量/°Brix	17.7	8.9	12.7 ± 2.1	16.3	9.1	11.6 ± 2.0
硬度/(kg·cm ⁻²)	8.19	4.23	6.10 ± 0.90	7.40	4.37	6.00 ± 0.65
pH值	4.10	3.29	3.63 ± 0.18	3.87	3.29	3.53 ± 0.14
含水率/%	89.6	79.5	84.8 ± 2.0	87.9	81.2	85.1 ± 1.5

2.4.3 光谱降维

基于 Unscrambler 10.2 软件对样品原始光谱进行主成分分析,当主成分数大于等于 12 时,各主成分的贡献率小于 0.001%,此时累计贡献率达到 99.99%,所以采用主成分分析法选择出前 12 个主成分用于后续建立定量预测模型。

在 SPA 处理过程中, R_{MSEC} 值随变量数的增多大体呈现逐渐减小的趋势。本研究中以 R_{MSEC} 不再显著减小(在 0.05 显著水平下)为停止选择的判断依据,针对可溶性固形物含量、硬度、pH 值和含水率所选择的最优特征波长数见表 3。

表3 不同光谱降维方法下对各内部品质参数所选择的特征波长数

Tab. 3 Amounts of characteristic variables selected by different data reduction methods for internal qualities prediction

光谱降维方法	选定的特征波长数			
	可溶性固形物含量	硬度	pH 值	含水率
PCA	12	12	12	12
SPA	11	10	6	6
UVE	438	166	600	235

表4 不同降维方法下 LSSVM 预测模型参数设置

Tab. 4 Modeling parameters of LSSVM models for internal qualities prediction by different data reduction methods

光谱降维方法	可溶性固形物含量		硬度		pH 值		含水率	
	γ	σ^2	γ	σ^2	γ	σ^2	γ	σ^2
PCA	70.05	169.66	4.83	31.98	2.59	9.06	1 724.73	1 951.10
SPA	366.79	71.19	1 102.57	305.48	2 939.33	738.62	41 848.74	2 768.61
UVE	16 071.40	8 503.54	158.69	305.18	33 689.24	47 447.37	8 118.29	18 456.31

在应用 UVE 选择特征波长时,设定无信息变量数为 2 074,根据交互原则,由 R_{MSEC} 的最小值确定可溶性固形物含量、硬度、pH 值和含水率模型的最佳因子数;再计算其他参数,确定稳定系数,根据稳定系数曲线的波动确定优选的特征波长。基于 UVE 法所确定的预测可溶性固形物含量、硬度、pH 值和含水率的特征波长数见表 3。

2.4.4 建模结果

在建模之前,首先需要确定各模型的主要建模参数。对于预测可溶性固形物含量、硬度、pH 值和含水率分别确定的 LSSVM 模型(以径向基函数作为核函数)的正规化参数 γ 和最佳核宽 σ^2 ,以及 ELM 模型的各层节点数,分别见表 4、5。

表 6 为不同降维方法下对于各内部品质参数所建 LSSVM 和 ELM 模型的建模结果。

由表 6 可知,对于可溶性固形物含量,SPA-ELM 模型具有最小的 R_{MSEP} (0.443 5° Brix),且 $|R_{MSEP} - R_{MSEC}|$ 最小,说明模型不仅具有良好的预测性能,且模型的稳健性比较好。对于硬度,PCA-ELM 具有最小的 R_{MSEP} (0.2612 kg/cm²),但是其

表 5 不同降维方法下 ELM 预测模型参数设置

Tab. 5 Modeling parameters of ELM models for internal quality prediction by different data reduction methods

参数	可溶性固形物含量			硬度			pH 值			含水率		
	PCA	SPA	UVE	PCA	SPA	UVE	PCA	SPA	UVE	PCA	SPA	UVE
输入层节点数	12	11	438	12	10	166	12	6	600	12	6	235
隐含层节点数	15	26	26	37	21	30	28	14	20	27	15	34
输出层节点数	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

表 6 不同降维方法下对于各内部品质参数所建的 LSSVM 和 ELM 模型的建模结果

Tab. 6 Modeling results for internal quality prediction of LSSVM and ELM by different data reduction methods

内部品质参数	建模方法	光谱降维方法	R_{MSEC}	R_{MSEP}	$ R_{MSEP} - R_{MSEC} $
可溶性固形物含量/ $^{\circ}$ Brix	LSSVM	PCA	0.573 0	0.621 9	0.048 9
		SPA	0.551 2	0.573 0	0.021 8
		UVE	0.342 5	0.491 4	0.148 9
	ELM	PCA	0.487 9	0.451 5	0.036 4
		SPA	0.429 1	0.443 5	0.014 4
		UVE	0.893 1	1.270 4	0.377 3
硬度/ $(\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2})$	LSSVM	PCA	0.410 3	0.484 5	0.074 2
		SPA	0.537 3	0.551 5	0.014 2
		UVE	0.422 6	0.488 1	0.065 5
	ELM	PCA	0.243 8	0.261 2	0.017 4
		SPA	0.356 5	0.294 3	0.062 2
		UVE	0.382 2	0.380 2	0.002 0
pH 值	LSSVM	PCA	0.057 9	0.085 8	0.027 9
		SPA	0.089 4	0.070 2	0.019 2
		UVE	0.058 7	0.063 4	0.004 7
	ELM	PCA	0.009 0	0.008 3	0.000 7
		SPA	0.007 5	0.006 8	0.000 7
		UVE	0.012 7	0.010 9	0.001 8
含水率/%	LSSVM	PCA	0.727 8	0.740 3	0.012 5
		SPA	0.988 9	0.626 6	0.362 3
		UVE	0.669 2	0.743 3	0.074 1
	ELM	PCA	0.622 0	0.623 5	0.001 5
		SPA	0.975 1	0.380 1	0.595 0
		UVE	0.924 8	0.574 3	0.350 5

$|R_{MSEP} - R_{MSEC}|$ 大于 UVE - ELM, 而 UVE - ELM 的 R_{MSEP} 偏大, 综合比较, 确定 PCA - ELM 是预测硬度的最好模型。对于 pH 值, SPA - ELM 模型的 R_{MSEP} 最小, 为 0.006 8, 且 $|R_{MSEP} - R_{MSEC}|$ 也最小, 说明

SPA - ELM 是预测 pH 值的最佳模型。对于含水率, SPA - ELM 虽具有最小的 R_{MSEP} (0.380 1%), 但其 $|R_{MSEP} - R_{MSEC}|$ 最大, 为 0.595 0%, 说明模型的稳健性最差。综合比较认为, 稳健性最好的 PCA - ELM 是预测含水率的最优模型, 其 R_{MSEP} 为 0.623 5%。

两种建模方法比较可知, ELM 的建模效果优于 LSSVM。在多种降维方法中, SPA 的降维效果整体优于 PCA 和 UVE, 不仅能使模型具有较好的预测性能和稳健性, 而且降维效果明显, 所提取的特征波长数仅是原始光谱的 0.29% ~ 0.53%。

综上所述, 化学计量学方法与人工神经网络方法相结合, 可以较好地预测生长发育后期“富士”苹果的内部品质。

3 结论

(1) 在 833 ~ 2 500 nm 波长范围内, 苹果的吸光强度在 978、1 203、1 450、1 930、2 440 nm 附近出现明显的吸收峰, 且吸光强度随着发育时间的增加呈现先减小、中期相对稳定而后增大变化趋势。

(2) 在“富士”苹果的生长发育后期, 可溶性固形物含量和 pH 值随发育时间总体呈现增大的趋势, 硬度呈现减小趋势, 含水率变化规律不明显。

(3) 单一波长下苹果的吸光强度与各内部品质参数之间的线性相关性均较弱, 基于单一波长的吸光强度较难预测生长发育后期“富士”苹果的内部品质。

(4) 预测可溶性固形物含量、pH 值的最优模型为 SPA - ELM, 其 R_{MSEP} 分别为 0.443 5 $^{\circ}$ Brix 和 0.006 8; 预测硬度、含水率的最优模型为 PCA - ELM, 其 R_{MSEP} 分别为 0.261 2 kg/cm² 和 0.623 5%。

参 考 文 献

- 刘燕德, 吴明明, 孙旭东, 等. 黄桃表面缺陷和可溶性固形物光谱同时在线检测[J]. 农业工程学报, 2016, 32(6): 289 - 295. LIU Yande, WU Mingming, SUN Xudong, et al. Simultaneous detection of surface deficiency and soluble solids content for *Amygdalus persica* by online visible near infrared transmittance spectroscopy[J]. Transactions of the CSAE, 2016, 32(6): 289 - 295. (in Chinese)
- 徐惠荣, 李青青. 皇冠梨糖度可见/近红外光谱在线检测模型传递研究[J/OL]. 农业机械学报, 2017, 48(9): 312 - 317. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx? flag=1&file_no=20170939&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.09.039. XU Huirong, LI Qingqing. Calibration model transfer between visible/NIR spectrometers in sugar content on-line detection of Crown pears[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(9): 312 - 317. (in Chinese)
- AMODIO M L, CEGLIE F, CHAUDHRY M M A, et al. Potential of NIR spectroscopy for predicting internal quality and discriminating among strawberry fruits from different production systems[J]. Postharvest Biology & Technology, 2017, 125: 112 - 121.

- 4 白倩,周金池. 近红外光谱技术在水果产业中的最新应用[J]. 光谱实验室, 2014, 31(6): 662-667.
BAI Qian, ZHOU Jinchi. The latest application of near-infrared spectroscopy in the fruit industry [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2014, 31(6): 662-667. (in Chinese)
- 5 JAKUBÍKOVÁ M, SÁDECKÁ J, KLEINOVÁ A, et al. Near-infrared spectroscopy for rapid classification of fruit spirits[J]. Journal of Food Science & Technology, 2016, 53(6): 2797.
- 6 YE M, YUE T, YUAN Y, et al. Application of FT-NIR spectroscopy to apple wine for rapid simultaneous determination of soluble solids content, pH, total acidity, and total ester content[J]. Food & Bioprocess Technology, 2014, 7(10): 3055-3062.
- 7 SEMENIUK I, KRZYŚIAK-WARZALA B, KOREN-SZWARC B, et al. Use of FT-NIR spectroscopy for determination of free fatty acids in the sunflowerseed oil[J]. Przemysł Chemiczny, 2016, 95(11): 2359-2362.
- 8 刘国海,韩蔚强,江辉. 基于近红外光谱的橄榄油品质鉴别方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(9): 2798-2801.
LIU Guohai, HAN Weiqiang, JIANG Hui. Study on quality identification of olive oil based on near infrared spectra [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(9): 2798-2801. (in Chinese)
- 9 孙海霞,张淑娟,薛建新,等. 鲜枣内部综合品质光谱评价指标建立与分析[J/OL]. 农业机械学报, 2017, 48(9): 324-329. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20170941&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.09.041.
SUN Haixia, ZHANG Shujuan, XUE Jianxin, et al. Establishment and analysis of internal comprehensive quality spectral evaluation index for fresh jujube[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(9): 324-329. (in Chinese)
- 10 李敏. 不同产地苹果的近红外光谱分类识别法[J]. 红外, 2014, 35(12): 41-44.
LI Min. Near infrared spectral classification method of apples from different regions[J]. Infrared, 2014, 35(12): 41-44. (in Chinese)
- 11 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 measurement of apple firmness[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(1): 120-123. (in Chinese)
- 12 范国强,阚建文. 运用近红外漫反射技术检测苹果内部品质[J]. 农业装备与车辆工程, 2006(11): 33-35.
FAN Guoqiang, KAN Jianwen. Determination of apple interior qualities with near infrared diffuse reflectance technique[J]. Agricultural Equipment and Vehicle Engineering, 2006(11): 33-35. (in Chinese)
- 13 杜艳民,王文辉,贾晓辉,等. 苹果和梨不同品种及品质特性对近红外反射光谱无损测定 SSC 的影响[J]. 保鲜与加工, 2014, 14(2): 25-29.
DU Yanmin, WANG Wenhui, JIA Xiaohui, et al. Effects of varieties and quality characteristics of apple and pear on detecting soluble solid content based on non-destructive measurement of near-infrared reflectance spectroscopy[J]. Storage and Process, 2014, 14(2): 25-29. (in Chinese)
- 14 SCHMUTZLER M, HUCK C W. Automatic sample rotation for simultaneous determination of geographical origin and quality characteristics of apples based on near infrared spectroscopy (NIRS)[J]. Vibrational Spectroscopy, 2014, 72(20): 97-104.
- 15 YUAN L, CAI J, SUN L, et al. Nondestructive measurement of soluble solids content in apples by a portable fruit analyzer[J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(3): 785-794.
- 16 刘静,杜广全,管骁. 基于近红外光谱的果蔬脆片品质评价方法研究[J]. 分析科学学报, 2017, 33(1): 71-75.
LIU Jing, DU Guangquan, GUAN Xiao. Study on quality evaluation of fruit and vegetable chips based on near infrared spectroscopy[J]. Journal of Analytical Science, 2017, 33(1): 71-75. (in Chinese)
- 17 FAN S, GUO Z, ZHANG B, et al. Using VIS/NIR diffuse transmittance spectroscopy and multivariate analysis to predicate soluble solids content of apple[J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(5): 1333-1343.
- 18 郭志明,黄文倩,陈全胜,等. 近红外光谱的苹果内部品质在线检测模型优化[J]. 现代食品科技, 2016, 32(9): 147-153.
GUO Zhiming, HUANG Wenqian, CHEN Quansheng, et al. Model optimization for the on-line inspection of internal apple quality by shortwave near-infrared spectroscopy[J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(9): 147-153. (in Chinese)
- 19 IGNAT T, LURIE S, NYASORDZI J, et al. Forecast of apple internal quality indices at harvest and during storage by VIS-NIR spectroscopy[J]. Food & Bioprocess Technology, 2014, 7(10): 2951-2961.
- 20 ZHU X, SHAN Y, LI G, et al. Prediction of wood property in Chinese Fir based on visible/near-infrared spectroscopy and least square-support vector machine[J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2009, 74(2): 344-348.
- 21 迟茜,王转卫,杨婷婷,等. 基于近红外高光谱成像的猕猴桃早期隐性损伤识别[J/OL]. 农业机械学报, 2015, 46(3): 235-241, 234. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150334&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.03.034.
CHI Qian, WANG Zhuanwei, YANG Tingting, et al. Recognition of early hidden bruises on kiwifruits based on near-infrared hyperspectral imaging technology[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(3): 235-241, 234. (in Chinese)
- 22 ANDERSON S S, TELMA W L, DANIEL V L, et al. Spectroscopic multicomponent analysis using multi-objective optimization for variable selection[J]. Computer Technology and Application, 2013, 4(9): 466-475.
- 23 郭文川,董金磊. 高光谱成像结合人工神经网络无损检测桃的硬度[J]. 光学精密工程, 2015, 23(6): 1530-1537.
GUO Wenchuan, DONG Jinlei. Nondestructive detection on firmness of peaches based on hyperspectral imaging and artificial neural networks[J]. Optics and Precision Engineering, 2015, 23(6): 1530-1537. (in Chinese)
- 24 张淑娟,张海红,赵艳茹,等. 鲜枣可溶性固形物可见/近红外光谱检测建模方法比较[J/OL]. 农业机械学报, 2012, 43(3): 108-112. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20120321&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.03.021.
ZHANG Shujuan, ZHANG Haihong, ZHAO Yanru, et al. Comparison of modeling methods of fresh jujube soluble solids measurement by NIR spectroscopy[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012, 43(3): 108-112. (in Chinese)
- 25 HUANG G, ZHU Q, SIEW C. Extreme learning machine: theory and applications[J]. Neurocomputing, 2006, 70(1): 489-501.
- 26 杰尔·沃克曼,洛伊斯·文依. 近红外光谱解析实用指南[M]. 北京:化学工业出版社, 2009: 49-67.