

基于激光光致发光光谱的果实成熟度测试方法研究

王乐妍, 张冬仙, 章海军, 王晓萍

浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 浙江 杭州 310027

摘 要 介绍了一种探测果实成熟度的新方法。采用红光半导体激光器(655 nm)对果实样品进行照射, 所得激光光致发光光谱在685 nm附近产生明显峰值。通过传统的糖度含量检测法测定样品的糖度含量, 得到果实的激光光致发光光谱峰值强度随糖度含量增加而降低。利用最小二乘法原理对光致发光强度与糖度含量值进行比较分析, 建立了两者的拟合曲线。以红心李和桃子为例, 两者之间的相关系数分别为98.92%与97.31%。设计针对该激光光致发光光谱检测系统的分析软件, 实现了生成标准成熟光谱及检测未知成熟度的果实光致发光光谱两部分功能。通过比较可以自动得出果实成熟度等级的判定。结果证明, 激光光致发光光谱的成熟度检测方法具有非破坏性、设备小型化、低能耗的优点, 在果实成熟度的实时快速检测方面具有应用价值。

关键词 激光光致发光; 果实成熟度; 糖度含量检测; 最小二乘法; 光谱分析

中图分类号: TG115.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2772-05

引 言

果实成熟度是农业生产中的一项关键品质指标, 在果实最佳采摘期的确定以及果实新鲜度的判定等方面具有重要意义。传统农业生产中主要依靠视觉对果实颜色进行判定实现不同成熟度的区分, 这种方法受经验等人为因素影响较大, 同时对于部分表皮颜色不能准确反映成熟度变化的果实(如红心李等)不再适用。因此, 研究一种客观简便的果实成熟度检测方法具有重要的现实意义。目前已有许多相关的研究, 例如利用贴纸检验水果成熟时释放的乙烯气体判断水果是否成熟, 但对于成熟时只释放少量乙烯的水果不适用; 利用非破坏性电极测试法检测果实阻抗特征频率变化法判断果实成熟度等方法^[1-4], 由于设施较为复杂, 同时精确度受限, 无法得到广泛应用。

生物光子学检测技术是另外一种常见的果实成熟度检测方法^[5-7], 目前大多数研究中采用近红外漫反射光谱分析技术, 通过分析果实对近红外光源的反射光谱, 经过随后的变换处理, 得出对果实成熟度或其他品质参数的判定^[8-12]。但这种方法受到反射光谱抗干扰性差、灵敏度不高等限制, 同时大多需要经过运算处理等步骤, 无法达到便携应用的目的。本文应用激光光致发光光谱开展了果实成熟度测试的新方法研究, 利用红光半导体激光激发果实发射荧光, 通过光

谱分析软件对果实激光光致发光光谱进行分析处理, 给出果实成熟度等级判定。方法灵敏度高, 分析速度快, 可实现对果实的实时非破坏性检测, 同时具有小型化、低能耗的优点, 具有广泛的应用前景。

1 原理与方法

1.1 激光光致发光原理

光致发光光谱是生物光子学检测中一类具有重要应用意义的光谱。所谓光致发光现象是指当某些物质受到电磁辐射时, 其分子吸收光子后能量升高, 从基态跃迁到激发态, 当从激发态回复到基态时, 以光辐射的形式释放能量。荧光是光致发光现象中最常见的类型, 其寿命一般为 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ s。经特定波长的光照之后能发出荧光的物质称为荧光物质。造成荧光物质产生荧光的电磁辐射称为激发光, 其波长称为激发波长。所谓荧光(发射)光谱就是在激发波长和强度不变的条件下, 荧光物质所产生的光致发光强度随发光波长变化的关系^[13, 14]。

利用光致发光光谱可以定量测定许多无机和有机物质, 它已成为一种很有用的分析方法^[15-18]。同时, 由于发射荧光时所放出的能量比从入射光所吸收的能量略小些, 发光波长比入射光的波长稍长, 因此与反射光谱法相比, 光致发光光谱分析不易受到激发光的干扰。作为激发光源, 激光光源与

收稿日期: 2007-05-28, 修订日期: 2007-09-08

基金项目: 国家“863”计划项目(2006AA06Z406)资助

作者简介: 王乐妍, 女, 1984年生, 浙江大学现代光学仪器国家重点实验室博士 e-mail: wly@zju.edu.cn

复色光源相比,具有很高的能量峰值和很窄的脉冲宽度,无需采取滤光、信号放大、去噪声等措施;同时红光半导体激光器与普遍采用的蓝紫光相比,能耗较低且价格便宜。

我们提出利用红光半导体激光器激发果实的光致发光光谱。绝大多数果实具有光致发光特性,这种特性由它们的生理化学活性所决定,成熟度不同的果实中叶绿素等光致发光物质的含量不同^[19],从而在特征光谱中对果实的成熟程度有所反映。初步实验表明,大部分果实的光致发光光谱在 685 nm 附近有明显的峰值,且峰值强度随果实成熟度不同发生变化。从而通过对果实激光光致发光光谱的分析,可以给出成熟度的判定。

1.2 激光光致发光光谱检测系统

设计了基于激光光致发光光谱的果实成熟度测试系统,如图 1 所示。该系统主要由激光光源、光纤探头、样品、光谱仪及计算机系统几部分组成。

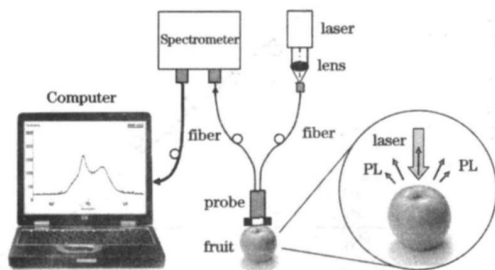


Fig 1 Measurement system of fruit maturity based on laser induced photoluminescence spectrum

该检测系统采用红光半导体激光作为荧光激发光源,激发波长为 655 nm,输出功率 10 mW。红光半导体激光器与其他激发光源相比,具有体积小,能耗低的特点。荧光信号的采集通过耦合式光纤探头实现,激发光入射光纤与荧光接收光纤分布在同一个光纤探头中,在样品和探头之间加入黑色塑胶环,使得探头与不同果实表面保持相同的检测距离和角度,同时对局部探测表面起到密封作用,减小周围光线对探测光谱的影响。

系统中采用美国 Ocean Optics 公司生产的 HR-2000 系列高分辨率微型光纤光谱仪,它集成了分光光度计、CCD 前级电信号处理电路以及 A/D 数据采集卡,通过串行接口与计算机相连接,配合光谱分析软件构成完整的光谱分析系统。

1.3 果实成熟度的糖度检测方法

为了验证激光光致发光光谱法的可信度,在探测果实的荧光光谱后,采用传统的糖度测量法对果实成熟度进行了比较分析。糖度检测法是一种传统的破坏性方法。它通过测量果实内部糖度含量来对果实成熟度做出判断,对大部分果实而言,其糖度含量随成熟度的升高而升高^[20]。

实验中采用日本爱宕公司的 PR 201 自动折射仪,它能测量低到中度的糖度浓度 0~60.0%。最小显示单位为糖度 0.1%。待测果实在进行激光光致发光探测后,在室温下进行去皮榨汁,果汁通过糖度计检测得出相应的糖度含量值。

1.4 激光光致发光光谱分析软件

为了实现激光光致发光光谱法的实时检测功能,我们自行开发了相应的激光光致发光光谱分析软件。该软件主要包括生成标准光谱和检测待测光谱两部分模块。通过该软件可以实现利用已知的一定数量的成熟果实光谱,生成该果实品种标准成熟光谱,以及利用该标准成熟光谱对待测果实成熟度做出半定量判断的功能。将该软件与光纤光谱仪结合,为激光光致发光光谱法对果实成熟度的实时、快速检测提供了更进一步的可能。

2 实验及结果

2.1 样品准备及筛选

实验中采用的样品为红心李(40个)、桃子(40个)等。为了确立激光光致发光方法与糖度含量检测法的相关性,在采用激光照射样品产生光致发光光谱后,各选取一组相对光谱强度值较为分散的样品,于 2 h 内在室温下分别去皮榨汁,检测其糖度含量。

2.2 激光光致发光光谱分析

采用红光半导体激光器照射红心李样品(40个),记录所得激光光致发光光谱。从所有光谱图中选取一组(6幅)峰值较为分散的样品,按相对峰值强度递减的顺序进行编号。图 2 所示为所选 6 个红心李样品的激光光致发光光谱。从中可见,红心李的激光光致发光光谱在 685 nm 处存在一个明显的峰值。以同样方法对桃子样品进行筛选处理,即得到 6 幅

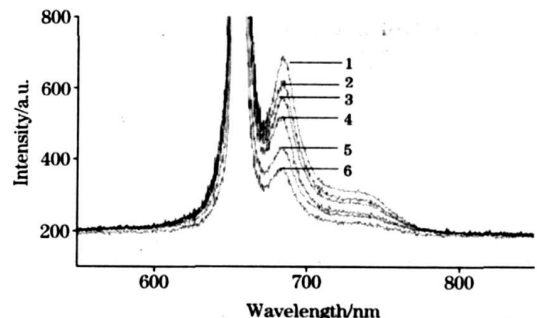


Fig. 2 Laser-induced photoluminescence spectrum of red-inside plum

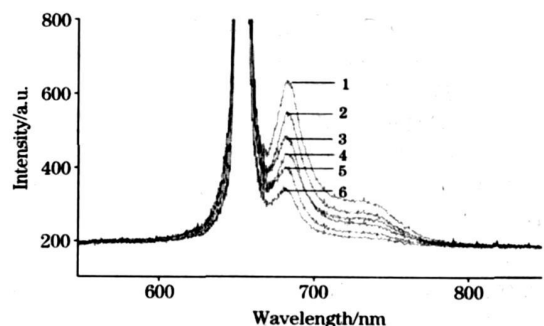


Fig. 3 Laser-induced photoluminescence spectrum of nectarine

光致发光峰值强度较为分散的样品光谱图, 将样品按相对峰值强度递减的顺序编号。图 3 所示为所选 6 个桃子样品的激光光致发光光谱。

对于图 2 和图 3 中各样品激光光致发光的相对强度曲线, 利用软件分别获得其 685 nm 峰值处的相对强度值。

2.3 激光光致发光光谱法与糖度检测法比较分析

进行光谱采集及分析后, 将两组样品分别在室温条件下进行去皮榨汁, 采用糖度含量检测法测定果实样品的糖度值, 并与以上记录的光致发光光谱 685 nm 峰值处的相对强度值进行比较。表 1 和表 2 分别为红心李和桃子样品的糖度含量与其激光光致发光光谱中 685 nm 峰值对应的光致发光相对强度的关系。

Table 1 Statistics of the sugar content of red inside plums and the peak intensity value at 685 nm of their laser induced photoluminescence spectrum

	糖度含量/ %	光致发光相对强度(685 nm)
1	8.3	677.944
2	9.5	607.222
3	10.2	566.944
4	11.7	509.556
5	12.2	429.148
6	13.8	371.111

Table 2 Statistics of the sugar content of nectarine and the peak intensity value at 685 nm of their laser induced photoluminescence spectrum

	糖度含量/ %	光致发光相对强度(685 nm)
1	8.0	626.074
2	8.9	540.056
3	9.8	477.667
4	10.7	432.000
5	12.0	393.778
6	13.3	334.000

根据最小二乘法原理, 对两种样品分别利用 Matlab 拟合出糖度含量与光致发光相对强度的线性回归方程, 得到两者拟合曲线图, 并在图中显示出实验测得的各个散点, 如图 4 所示。图 4(a) 为红心李糖度含量与其光致发光光谱中光致发光峰值强度拟合曲线, 其相关系数 $r = 98.92\%$; 图 4(b) 为桃子糖度含量与其光致发光光谱中光致发光峰值强度拟合曲线, 其相关系数 $r = 97.31\%$ 。

从上述比较分析可以看出, 两种样品的激光光致发光光谱在 685 nm 附近都有一个明显的峰值, 且该峰值强度与样品糖度含量近似为线性关系, 即激光光致发光相对强度随样品中糖度含量的增大而降低。从而通过糖度含量检测法对激光光致发光光谱法进行了验证, 可以根据果实的激光光致发光光谱对其成熟度做出判断, 即果实的光致发光光谱相对峰值强度随果实成熟度的升高而减小。

2.4 利用光谱分析软件实现果实成熟度实时检测

为了对从光纤光谱仪中得到的光谱进行分析处理, 给出

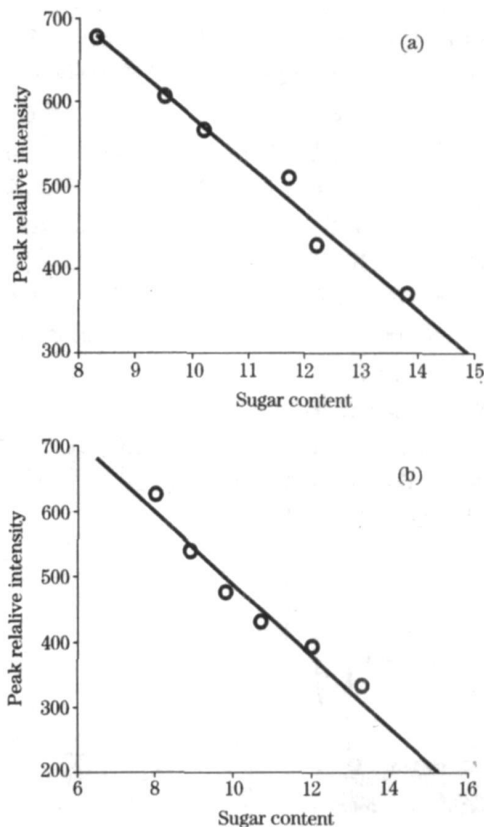


Fig. 4 Fitting curve of the sugar content of specimens and the peak intensity value of their laser-induced photoluminescence spectrum

(a): Red-inside plum; (b): Nectarine

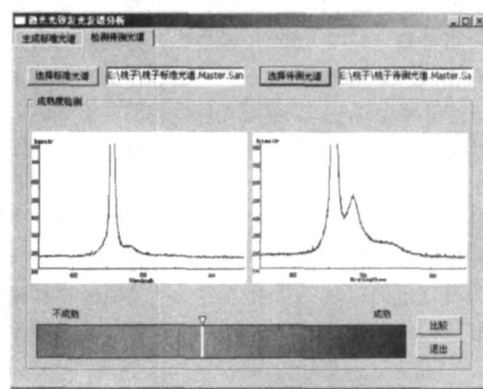


Fig. 5 Operation interface of the spectrum analysis program

实时、具体化的成熟度判断结果, 我们进一步开发了光致发光光谱分析软件。该软件主要包括生成标准光谱和检测待测光谱两部分。生成标准光谱界面首先根据已检测到的一定数量的成熟果实光致发光光谱, 生成该果实种类的标准成熟光谱; 再在检测待测光谱界面中, 分别选择标准成熟光谱和待测成熟度的果实光谱, 就可以由软件对两幅光谱图进行显示, 同时给出相应的成熟度判定。该软件具有方便简洁的控制界面, 为激光光致发光光谱检测系统的便携化提供了可能, 有利于非专业人士的操作, 对激光光致发光光谱法在果

实成熟度检测方面的应用推广具有探索意义。图 5 所示为软件检测待测光谱界面图。

3 结 论

本文基于生物光子学原理, 提出采用红光半导体激光器 (655 nm) 作为激发光源, 照射果实产生激光光致发光光谱。所得光谱在 685 nm 处具有明显峰值, 其相对强度值与果实成熟程度具有对应关系。通过传统蔗糖含量检测法进行验

证, 伴随着果实成熟度的变化, 果实的激光光致发光光谱具有相应的规律性变化, 因此可以通过检测其激光光致发光光谱的方法实现对果实成熟度的检测。并设计了相应的光谱分析软件, 与激光光致发光光谱检测系统相配合。实验证实, 激光光致发光光谱法对于检测果实成熟度具有潜在的应用价值。本文结果对于生物光子技术应用于多种化合物的检测等领域也具有参考意义。更进一步的研究将致力于改进光谱测量技术, 从而获得对于果实成熟度判定的更高的精确度。

参 考 文 献

- [1] YE Qizheng, YAO Honglin, LI Li, et al(叶齐政, 姚宏霖, 李黎, 等). Plant Physiology Communications(植物生理学通讯), 1999, 35(4): 304.
- [2] L'homme C, Peschet J L, Puigserver A, et al. Journal of Chromatography A, 2001, 920: 291.
- [3] Noboru Muramatsu, Naoki Sakurai, Naoki Wada, et al. Postharvest Biology and Technology, 1999, 15: 83.
- [4] Marc Valente, Jean Yves Ferrandis. Postharvest Biology and Technology, 2003, 29: 219.
- [5] RIU Yurkui, HUANG Kurlun, WANG Weimin, et al(芮玉奎, 黄昆仑, 王为民, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(12): 2190.
- [6] LIU Jie, YU Changqing, LI Jiarze, et al(刘杰, 于常青, 李家泽, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(6): 769.
- [7] Sarah Schotte, Nele De Bellie, Josse De Baerdemaeker. Postharvest Biology and Technology, 1999, 17: 105.
- [8] YING Yibin, LIU Yande, FU Xiaping(应义斌, 刘燕德, 傅霞萍). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 63.
- [9] YING Yibin, RAO Xiurqin, MA Jurfu(应义斌, 饶秀勤, 马俊福). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (CSAE)(农业工程学报), 2004, 20(2): 144.
- [10] XU Huirong, YING Yibin(徐惠荣, 应义斌). Journal of Zhejiang University • Agriculture and Life Science(浙江大学学报 • 农业与生命科学版), 2002, 28(4): 460.
- [11] Sirinnapa Saranwong, Jinda Sornsrivichai, Sumio Kawano. Postharvest Biology and Technology, 2004, 31: 137.
- [12] HAN Donghai, LIU Haixin, ZHAO Lili, et al(韩东海, 刘海鑫, 赵丽丽, 等). Transaction of the Chinese Society of Agricultural Machinery(农业机械学报), 2003, 34(6): 112.
- [13] Paras N Prasad. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004, 8: 11.
- [14] Jennifer Riesz, Joel Gilmore, Paul Meredith. Spectrochimica Acta Part A, 2005, 61: 2153.
- [15] Polder G, G W A M van der Herjden, et al. Postharvest Biology and Technology, 2004, 34: 117.
- [16] Vogel R, Meredith P, Harvey M D, et al. Spectrochimica Acta Part A, 2004, 60: 245.
- [17] SONG Yi, ZHANG Dongxian, LIU Chao(宋奕, 张冬仙, 刘超). Optical Instruments(光学仪器), 2006, 28(3): 17.
- [18] DUAN Hongtao, ZHANG Bai, LIU Diarwei, et al(段洪涛, 张柏, 刘殿伟, 等). J. Infrared Millim. Waves(红外与毫米波学报), 2006, 25(6): 355.
- [19] Hyun Kwon Noh, Renfu Lu. Proc of SPIE, 2005, 5996: 5996F1.
- [20] Ziena H M S. Food Chemistry, 2000, 71: 167.

Measurement of Fruit Maturity Based on Laser-Induced Photoluminescence Spectrum

WANG Leyan, ZHANG Dongxian, ZHANG Hairun, WANG Xiaoping

State Key Laboratory of Modern Optical Instruments, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract Grounding on the concepts of biophotonics measurement, the authors first used a red semiconductor laser (655 nm) to irradiate fruits. Compared with other kinds of illuminating sources, the red semiconductor laser is less expensive and takes little space. The laser-induced photoluminescence spectrums could be detected by coupling fibre optics probe when the fruits are illuminated by laser. And the spectrum has a distinct peak of relative intensity around the 685 nm wavelength that varies with the

degree of fruit maturity. Sugar content measurement was used to prove the laser induced photoluminescence measurement. The authors tested the sugar content of the fruit specimens, and found that the relative peak value of the fruits' laser induced photoluminescence spectrum decreases with the increase in their sugar content. The authors used partial least squares (PLS) regression to perform an analysis of the relationship between the laser induced photoluminescence intensity and the sugar content, fitting a curve of the two parameters. The correlation coefficient r of the fitted value and the actual value is 98.92% for red inside plum and 97.31% for nectarine. So the authors could generalize that there is an approximate linear relationship between the peak value of laser induced photoluminescence intensity and the sugar content of fruits, and we could use the maturity measurement based on this concept to decide the fruit ripeness. The authors designed the analytic program for this laser induced photoluminescence spectrum measurement system, which mainly realizes two functions: generating the standard ripe spectrum of a certain kind of fruit from a quantity of their spectra, and, according to this standard spectrum, determining the maturity degree of an unknown spectrum, and at the same time, displaying the unknown laser induced photoluminescence spectrum. Incorporating this analytic program with the optical spectrometer, it becomes conceivable to test the fruit maturity very conveniently and quickly. The measurement system of fruit maturity based on laser induced photoluminescence spectrum has also been used to test various fruits. This measurement is nondestructive and inexpensive, and does not require complicated equipment, a feature of great importance in real time measurement of fruit maturity.

Keywords Laser induced photoluminescence; Fruit maturity; Sugar content measurement; Partial least squares; Spectral analysis

(Received May 28, 2007; accepted Sep. 8, 2007)

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者,本刊要求作者重写,这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文,要求言简意明、确切地论述文章的主要内容,突出创新之处。

2. 应拥有与论文同等量的主要信息,包括四个要素,即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素,例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下,英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围,以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据,如检测限、相对标准偏差等;结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3. 句型力求简单,尽量采用被动式,通常应有 2000 个印刷字符,300 个英文单词为宜,不能太短;也不要太长。用 A4 复印纸单面隔行打印。

4. 摘要不应有引言中出现的内容,换言之,摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论,不得简单重复题名中已有的信息;不用非公知公用的符号和术语;不用引文,除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号,除相邻专业的读者也能清楚地理解外,在首次出现时必须加以说明,例如用括号写出全称。