

水果坚实度的近红外光谱检测分析试验研究

傅霞萍, 应义斌*, 刘燕德, 陆辉山

浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310029

摘要 应用傅里叶漫反射近红外光谱技术探讨了水果坚实度无损检测的方法。利用偏最小二乘法建立了坚实度与漫反射光谱的无损检测数学模型, 同时对不同光谱预处理方法和不同建模波段范围对模型的预测性能进行了对比分析。结果表明: 利用傅里叶变换光谱仪采集的原始光谱的平滑预处理对结果并没有太大影响; 原始光谱在 800~2 500 nm 范围的模型得到了最好的预测结果: 校正集样本的相关系数 r 为 0.869, 校正均方根误差 RMSEC 为 3.88 N; 预测集样本的相关系数 r 为 0.840, 预测均方根误差 RMSEP 为 4.26 N。通过本研究得出: 应用近红外漫反射光谱检测水果坚实度是可行的, 为今后快速无损评价水果成熟度提供了理论依据。

主题词 近红外; 光谱; 漫反射; 坚实度; 水果; 梨

中图分类号: S37; TP216 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)06-1038-04

引言

水果坚实度(Firmness)是指果肉抗压力的强弱, 可以作为判断水果成熟状态和品质的一个重要指标。目前坚实度检测的常用方法是 M-T 戳穿试验方法(Magness-Taylor puncture test)。该方法是用一定直径的钢制压头, 按一定的压缩速度对水果进行压缩试验, 同时测量压缩力, 属于有损检测, 且大量样本逐个检测很不现实^[1-3]。

为了提供高质量的水果, 水果的种植、贮藏和销售都需要一种方便可靠的水果坚实度无损技术, 以取代目前的 M-T 有损检测试验。近红外光谱分析技术是一种快速、无损、简便的检测方法, 在同时检测水果品质的多个指标(糖度、酸度、坚实度等)中起到了广泛应用, 如目前国外已有一些学者在水果坚实度检测方面利用 NIR 技术做过相关的一些研究^[4-8], 研究的水果品种主要有苹果、樱桃、芒果、猕猴桃等, 但国内还未见这方面的相关报道。

本试验主要研究应用傅里叶变换漫反射技术快速获取水果的近红外光谱信息, 寻找光谱吸光度与 M-T 坚实度之间的相关关系, 并对不同光谱预处理方法和不同波段范围建模的预测性能进行了对比分析。

1 材料和方法

1.1 试验材料

试验用的“雪青”梨是从学校果园里分三次采摘的, 前两次采摘分别离水果正常采收日期 20 天和 10 天, 第三次采摘是在梨的正常采收期。实验当天一早, 从果园采得所需的样品数, 带回实验室之后先对水果进行编号、标记, 并测量水果的外观参数(重量、最大直径及最大高度), 整个实验过程都是在室温下进行的(约 20 ℃)。

1.2 近红外光谱测量

水果的近红外漫反射光谱是用美国尼高力(Nicolet)仪器公司的高性能高精度 NEXUS 智能型 FTIR 光谱仪及其所带的智能光纤接收输出漫反射附件测量的, 仪器使用的光源是一个宽波段的 50 W 石英卤素灯。光谱测量的基本参数设置如下: 测量波长范围为 12 500~3 800 cm^{-1} (800~2 630 nm) (由于采集的光谱一端的噪声较大, 所以在分析时只得到了 800~2 500 nm 范围的光谱信息), 扫描次数为 64, 仪器分辨率为 16 cm^{-1} , 动镜速度为 0.949 4 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 光圈大小为 32, InGaAs 检测器。在测量水果光谱之前要先测量标准白板在相同参数设置下的光谱作为实验时的背景参比。图 1 是本次实验系统原理图。

收稿日期: 2005-03-08, 修订日期: 2005-07-28

基金项目: 国家自然科学基金(30270763 和 60468002)资助项目

作者简介: 傅霞萍, 女, 1980 年生, 浙江大学生物系统工程与食品科学学院研究生 *通讯联系人

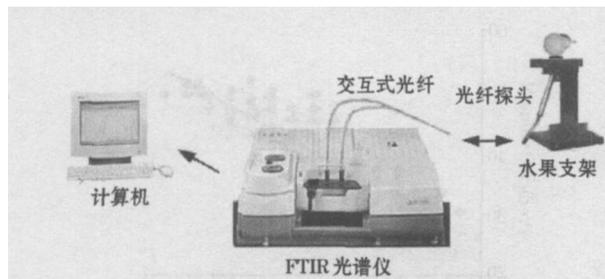


Fig 1 Schematic of spectra detecting system

测量完整水果的漫反射光谱时,将水果置于支架上,果柄-果蒂轴线呈水平,应用交互式双叉光纤进行光信号的传输和采集(入射光纤和接收光纤随机分布在同一个光纤探头中),光纤并不是垂直布置,而是略倾斜,目的是保证水果的有效光谱信息获取。实验时,在样品与光纤探头之间加了一块很薄的橡皮垫块,作为一个柔性支架以适应不同水果表面形状,起到密封圈的作用,减小外界光线对检测的影响。

1.3 坚实度测量

坚实度是在 Instron5534 生物材料万能试验机上进行测量的,试验时的加载速度为 $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,刺入梨的探头直径为 6 mm ,刺入方向由表面指向果心,刺入点位置与光谱采集位置相对应,测量过程中计算机自动采集并记录刺入力和刺入深度。

1.4 光谱处理

光谱处理使用了美国尼高力公司提供的 OMNIC V6.01 软件,该软件能完成吸收率和透射率互换、波数与波长互换、平滑处理、图谱放大缩小和图谱微分处理等功能。数据分析与建模使用了定量分析 TQ Analyst 软件。本试验中采集的光谱记录的是每个波长处的吸光度值 $\log 1/R$, R 是反射光强与入射光强的比值。为了比较光谱平滑处理对预测结果的影响,使用 Savitsky-Golay 方法对光谱进行多个不同点数的平滑处理。

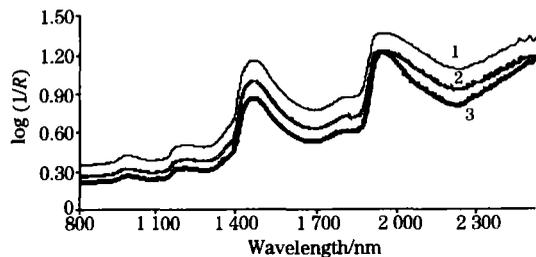


Fig 2 Original spectra of three samples with maximum, minimum and medium firmness values

1: 22.53 N; 2: 37.85 N; 3: 57.58 N

2 结果与讨论

2.1 坚实度测量结果

样品坚实度检测结果:平均值 39.44 N ,最大值 57.58 N ,最小值 22.53 N ,标准偏差 7.85 N 。图 2 所示的是本实验所有样品中具有最大、最小及中等坚实度的三个样品对应的原始光谱曲线。从图中可以看到,具有较大坚实度的样品对

应的吸光度值较小,而坚实度较小的样品相应的吸光度值较大,这一趋势在整个波长范围都是一致的,也即是吸光度与坚实度是负相关的。

2.2 光谱平滑处理对预测结果的影响

为了考察不同平滑点数对预测结果的影响,首先用方差分析方法进行定性分析。对 144 个样的原始光谱用 Savitsky-Golay 方法分别进行平滑处理,并对未平滑、5 点平滑和 25 点平滑的结果进行比较。比较的方法是:分别求出 144 个样经四种不同处理后在每个波长处的光谱吸光度值与坚实度的相关系数,每种处理都能得到一组相关系数,对四组数据进行方差分析,分析结果如表 1 所示,可知 F 值远小于 F 临界值,因而得出原始光谱进行平滑处理对坚实度预测不会造成很大的影响。

Table 1 Variance analysis of the correlation coefficients between absorbance and firmness of four different gaps smoothing

方差来源	偏差平方和	自由度	方差分析	F 值	F 临界值
平滑点数因素	5.789×10^{-5}	3	1.930×10^{-5}	0.005	2.607
误差	18.226	4508	0.004		
总计	18.226	4511			

为了对以上结果进行验证,接着又进行了定量的分析。在 TQ 软件中用 PLS 方法对样品原始光谱经不同点数平滑处理后(未平滑、3 点至 25 点平滑处理)的结果与坚实度进行建模,因为在这里暂不考虑其他因素的影响,所以将 144 个样全部作为校正集样品,校正结果如表 2 所示。

Table 2 Results of spectra smoothing process of different gaps

平滑点数	原始光谱	
	相关系数(r)	RMSEC/N
未平滑	0.861 71	3.97
3	0.861 71	3.97
5	0.859 37	4.00
7	0.857 30	4.03
9	0.855 38	4.05
11	0.854 64	4.06
13	0.854 36	4.07
15	0.853 72	4.07
17	0.853 22	4.08
19	0.852 82	4.09
21	0.852 35	4.09
23	0.851 66	4.10
25	0.851 23	4.11

从表 2 中可知,3 点平滑和未平滑的预测结果是一样的,从 5 点平滑开始预测结果比未平滑时稍有下降,并随着平滑点数的增加逐渐略有下降,但从总体上来说,不同点数的平滑处理对原始光谱的预测结果的影响不太明显,这与方差分析的结果相符。得到这样的结果,考虑与所使用的仪器有关。本试验所用的光谱仪是傅里叶变换光谱仪,在光谱采集

时就经过了傅里叶变换去噪,而光谱平滑处理的目的是去噪,因为采集的原始光谱本身就有很好的信噪比,所以不经平滑处理或是经几点平滑处理对结果并不会太大的影响。而且光谱中一些微弱的信息很有可能因平滑点数增大而丢失,因而导致预测结果的稍差。

2.3 原始与微分光谱预测结果的比较

为了比较不同光谱处理的预测结果,用偏最小二乘法(PLS)分别对原始光谱和一阶、二阶微分光谱进行建模,建模时选用了三段不同的波长范围:800~2500 nm 是全波段范围,800~1890 nm 是根据全波长范围内吸光度与坚实度的相关系数图(见图 3)选用的相关性较大的波长范围,832~872 nm 是光谱分析软件 TQ 推荐的波长范围。建模预测结果如表 3 所示。从图 3 中我们可以清楚地看到,水果吸光度与坚实度的相关系数是负的,这表明二者是负相关的,这一点与图 2 得出的结论一致。

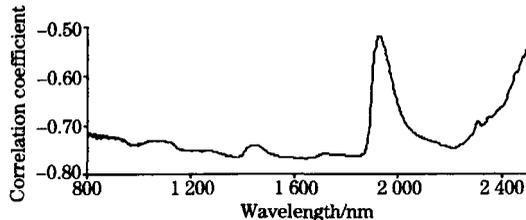


Fig 3 Correlation coefficients of pear absorbance and firmness in the range of 800-2500 nm

分析表 3 中的试验结果,运用 PLS 方法建立水果吸光度与坚实度之间的相关模型,全波段范围的预测效果要比我们选定的波长范围或是软件推荐的波长范围的预测效果都好,此外,原始光谱的预测结果无论是在全波段或是选定波段都要比微分光谱的预测结果好,原始光谱在全波段范围的预测相关系数能达到 0.869。图 4 是用 PLS 方法对原始光谱在全波段进行建模的校正和预测结果。

以上所用的 N 即为牛顿(Newton, 力的单位)。

Table 3 PLS prediction results of original, first derivative and second derivative spectra in three different wavelength ranges

	波长范围/nm	相关系数(r)	RMSEC/(N)	RMSEP/(N)
原始光谱	800~2500	0.869	3.88	4.26
	800~1890	0.860	4.00	3.76
	832~872	0.850	4.13	5.23
一阶微分光谱	800~2500	0.848	4.15	5.41
	800~1890	0.787	4.82	4.21
	832~872	0.751	5.17	5.37
二阶微分光谱	800~2500	0.855	4.06	5.64
	800~1890	0.850	4.12	5.18
	832~872	0.685	5.71	5.59

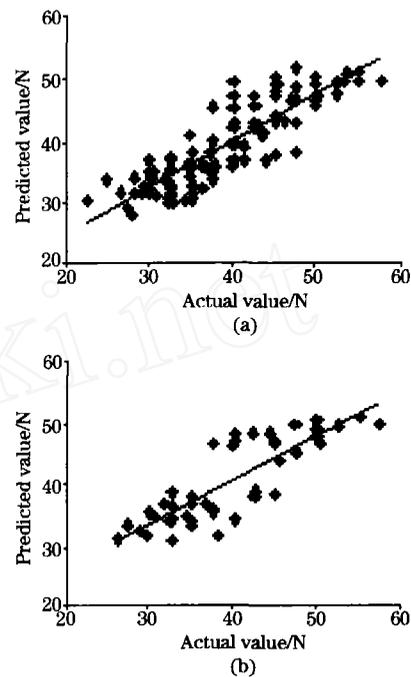


Fig 4 Calibration and validation results of original spectra PLS models in the range of 800-2500 nm

(a): Calibration 101 samples, $r=0.869$, RMSEC=3.88 N;
(b): Prediction 43 samples, $r=0.840$, RMSEP=4.26 N

3 结论

对“雪青”梨坚实度进行近红外光谱分析检测试验,可以得到以下结论。

(1)用傅里叶变换光谱仪采集的原始光谱不经平滑预处理或是经几点平滑处理对结果的影响不是很明显;

(2)通过对 144 个样品在各波长处的吸光度值与坚实度的相关分析得出,水果在近红外波段的吸光度与坚实度呈负相关;

(3)用偏最小二乘法建立预测数学模型,三种不同光谱处理(原始光谱、一阶微分光谱和二阶微分光谱)在三个不同波段 800~2500 nm, 800~1890 nm 和 832~872 nm 的预测结果显示:原始光谱的预测结果要比微分光谱的预测结果好,全波段范围的预测效果要比我们选定的波长范围或是软件推荐的波长范围的预测效果都好;

(4)原始光谱在全波段范围的模型得到了最好的预测结果:校正集样本的相关系数 r 为 0.869,校正均方根误差 RMSEC 为 3.88 N;预测集样本的相关系数 r 为 0.840,预测均方根误差 RMSEP 为 4.26 N。

本试验结果表明,应用近红外漫反射光谱检测水果坚实度是可行的。但进一步的深入研究还是必需的,包括尝试别的建模化学计量学方法(主成份回归、人工神经网络等)、不同的光检测方法(透射、半透射等)以及不同的光谱预处理(标准归一化、多元散射校正等)等等,以提高水果坚实度的预测精度。另外,不同果园、不同水果品种对坚实度预测结果的影响也是值得研究的。

参 考 文 献

- [1] JIAO Qun-ying, WANG Shu-mao (焦群英, 王书茂). *Advances in Mechanics (力学进展)*, 1999, 29(4): 583.
- [2] LU Qiu-jun, WANG Jun, WANG Jiarping, et al (陆秋君, 王 俊, 王剑平, 等). *Journal of Zhejiang University (Agri. and Life Sci.) (浙江大学学报·农业与生命科学版)*, 2002, 28(6): 679.
- [3] WANG Duo-jia, ZHOU Xiang-yang, JIN Tong-ming, et al (王多加, 周向阳, 金同铭, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2004, 24(4): 447.
- [4] Lu R F. *Trans. of American Society of Agricultural Engineers*, 2001, 44(5): 1265.
- [5] Lu R F, Ariana D. *Applied Engineering in Agriculture*, 2002, 18(5): 585.
- [6] Schmilovitch Z, Mizrach A, Hoffman A, et al. *Postharvest Biology and Technology*, 2000, 19: 245.
- [7] McGlone V A, Kawano S. *Postharvest Biology and Technology*, 1998, 13: 131.
- [8] Lammertyn J, Nicolay B, Ooms K, et al. *Trans. of American Society of Agricultural Engineers*, 1995, 38(2): 617.

Detection of Pear Firmness Using Near Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy

FU Xia-ping, YING Yi-bin*, LIU Yan-de, LU Hui-shan

College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China

Abstract The objective of the present research was to study the potential of NIR diffuse reflectance spectroscopy as a way for nondestructive measurement of the firmness of "Xueqing" pear. NIR spectral data were collected in the spectral region between 800 nm and 2 630 nm, but only the data between 800 nm and 2 500 nm were used for the analysis. Spectral data smoothing of different gaps using Savitsky-Golay method was discussed both qualitatively and quantitatively. The results showed that the smoothing of NIR original spectra had little influence on spectral data analysis. Statistical models were developed using partial least square method. Models for three kinds of mathematical treatments of spectra (original, first derivative and second derivative) were established in three spectral regions: 800-2 500 nm, 800-1 890 nm and 832-872 nm. The original spectra showed better results than the first derivative spectra and second derivative in all the three spectral regions. And for the three spectral regions, the full wavelength range of 800-2 500 nm offered the best result. The PLS model of original spectra in the range of 800-2 500 nm gave best predictions of pear firmness, with correlation coefficient (r) of 0.869 and root mean square errors of calibration (RMSEC) of 3.88 N for the calibration sample set and with correlation coefficient (r) of 0.840 and root mean square error of prediction (RMSEP) of 4.26 N for the validation sample set. The results of the study show that NIR diffuse reflectance spectroscopy can be used to predict the firmness of "Xueqing" pear.

Keywords Near infrared; Spectroscopy; Diffuse reflectance; Firmness; Fruit; Pear

(Received Mar. 8, 2005; accepted Jul. 28, 2005)

* Corresponding author