

新鲜苹果汁可溶性固形物含量的傅里叶变换近红外光谱检测

陆辉山, 应义斌*, 傅霞萍, 于海燕, 刘燕德, 田海清

浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310029

摘 要 用傅里叶变换近红外 (FTNIR) 光谱透射方式对新鲜苹果汁溶性固形物含量 (SSC) 进行了快速定量分析。实验共测定了 60 个果汁样品的 SSC, 并采集了样品的近红外光谱数据。42 个样品用来建模, 剩下的 18 个用来验证模型的性能。对实验室测得的 SSC 与 FTNIR 光谱数据进行相关性分析, 以 TQ 6.2.1 定量分析软件中集成的主成分回归法 (PCR) 和偏最小二乘回归法 (PLS) 建立了检测模型。该研究对比了不同光谱范围内建立的检测模型的性能。根据预测平方根误差 (RMSEP) 和相关系数 (r^2) 进行不同模型的预测性能, 最好的新鲜苹果汁 SSC 预测模型的 RMSEP = 0.603 °Brix, r^2 = 0.997。结果表明 FT-NIR 可以作为一种可靠、准确、快速的无损检测方法来评价新鲜果汁的可溶性固形物含量。

关键词 新鲜苹果汁; 傅里叶变换; 近红外光谱; 可溶性固形物; 无损检测

中图分类号: TP242.6 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)03-0494-05

引 言

近红外光谱作为一种快速无损检测技术已经被广泛的运用在水果内在品质的评价中。Kawano 等^[1]在 680 ~ 1 235 nm 光谱范围内检测了桃子的糖度, 实验表明近红外光谱与糖度之间有好的相关性 (相关系数 r^2 = 0.97, 标准预测偏差 SEP = 0.05 °Brix)。Slaughter^[2]在 400 ~ 1 000 nm 光谱范围内建立了完整桃子和油桃内部成分的预测模型, 其中可溶性固形物 (r^2 = 0.92, SEP = 1.0 °Brix); 山梨(糖)醇含量 (r^2 = 0.88, SEP = 0.23 °Brix); 蔗糖含量 (r^2 = 0.87, SEP = 0.58 °Brix); 叶绿素 A 含量 (r^2 = 0.97, SEP = 0.23 °Brix)。Lammertyn 等^[3]在 380 ~ 1 650 nm 光谱范围内评价近红外光谱对 Jonagold 苹果的酸度、硬度和可溶性固形物的预测性能, PLS 预测模型的 SEP 值分别为 0.068, 0.61 和 0.26 °Brix。Chang 等^[4]用近红外光谱 (1 000 ~ 2 500 nm) 检测罗马甜瓜瓜汁和瓜肉的糖度。Peirs 等^[5]借助于 PLS 建立了近红外反射光谱 (800 ~ 1 650 nm) 与 Jonagold 苹果可溶性固形物的相关关系, 获得的相关系数为 0.91。Chen 等^[6]在 950 ~ 1 650 nm 波长范围内用便携式近红外光谱仪检测了“Sinwater”和“New-century”梨子的糖度, 结果表明 PLS 模型和二阶微分处理的标定曲线的相关系数为 0.92, 此外标准标定偏差 SEC = 0.48 °Brix, SEP = 0.49 °Brix。Lu^[7]在 800 ~ 1 700 nm 光谱范围内

对甜樱桃进行近红外反射光谱检测, 对于糖度的预测模型, 其 r^2 = 0.80, SEP = 0.49 °Brix。Lu 等^[8]又在 900 ~ 1 700 nm 光谱区域预测了两个苹果品种的糖度, 糖度预测 r^2 大于等于 0.81, 预测误差在 0.5 到 0.7 °Brix。Slaughter 等^[9]研究了基于近红外光谱技术的光学方法来检测完整新鲜李子的可溶性固形物含量, 预测结果为: r^2 = 0.96, SEP = 1.02 °Brix。Liu 和 Ying 等^[10,11]研究了三种不同数学方法 (原始、一阶和二阶光谱) 在 800 ~ 2 500 nm 范围检测苹果糖度的结果^[1-12]。

目前近红外光谱检测技术在农产品及食品无损检测领域中得到了广泛的应用。然而, 有关检测新鲜水果汁的报道还相当少, 尤其在国内外。利用傅里叶近红外光谱来评价新鲜水果汁的 SSC 也很少, 本文旨在寻找一种快速、准确的方法来检测新鲜水果汁的 SSC, 为食品卫生领域提供一种可行、可靠的检测方法, 对新鲜水果汁给出质量的评价。研究要完成的目标有: (1) 通过 FTNIR 光谱检测新鲜苹果汁中可溶性固形物含量; (2) 建立 FTNIR 光谱与可溶性固形物的相关关系; (3) 对比不同建模方法下模型的预测能力; (4) 找出最优光谱波长范围, 建立最优预测模型。

1 材料与方法

1.1 实验材料

从水果超市买来的 60 个“金帅”苹果, 清洗干净。然后

收稿日期: 2005-12-08, 修订日期: 2006-03-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30671197 和 60468002), 教育部“新世纪优秀人才”支持计划 (NCET-04-0524) 和国家博士点基金项目 (20030335060) 资助

作者简介: 陆辉山, 1975 年生, 浙江大学生物系统工程与食品科学学院博士研究生

*通讯联系人

e-mail: ybying@zju.edu.cn

一台家用榨汁机(HL-56, 中国上海)对清洗去皮后的苹果榨汁。对刚榨好的苹果汁进行过滤, 滤去悬浮的杂质。每个苹果得到的果汁分两份注入石英比色皿作为待测样品(22~24, 湿度: 57%~60%), 这样得到60个果汁样品。其中42个果汁样品作为定标集, 18个样品作为预测集。

制好的样品备用光谱检测和SSC检测。实验室测得的数据平均后水果样品的SSC的分布如图1所示。

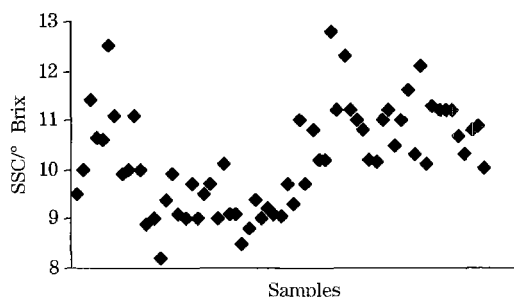


Fig 1 The soluble solids content of apple juice samples

1.2 实验室分析

每个果汁样品在22~24 温度和57%~60%湿度下使用数字折光仪(Atago Co., Ltd., Tokyo, Japan)。测量它的可溶性固形物含量。

1.3 FT-NIR 光谱检测

用FTNIR近红外光谱仪(NEXUS FTIR Spectrometer, Thermo Nicolet Co., USA)采集果汁样品的近红外光谱。该近红外光谱仪主要由: 干涉仪、InGaAs 检测器、一个宽波段光源(Quartz Tungsten Halogen, 50W)等部分构成, 提供果汁样品的光谱透射检测。用5 mm 石英比色皿, 测量时静止放在托架附件上。该光谱仪的光谱检测范围是12 500~4 000 cm^{-1} 。实验以室内条件下的空气光谱作为参比。没有经过任何预处理的果汁样品在通常室内环境条件下进行光谱分析检测, 检测结果以%T(T: transmittance)来表达。为了获得果汁透射光谱检测足够的敏感性, 近红外光谱检测的实验参数设计如表1所示。光谱检测系统的示意图如图2所示。

Table 1 The experimental setup of the FTNIR spectrometer

Preferences	Value
Spectral range/ cm^{-1}	12 500~4 000
Sampling interval/ cm^{-1}	2.0
Scan number (n)	64
Resolution/ cm^{-1}	16
Mirror velocity/($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.949 4
Aperture size	32

1.4 多变量数据分析

1.4.1 光谱区域选择

选择合适的光谱范围是建模的关键步骤, 也是模型预测性能好坏的一个重要条件。由于小于5 000 cm^{-1} 时 InGaAs 检测器的敏感性会大大降低, 光谱吸收强度显著下降, 所以样品的透射光谱的信噪比会显著降低, 如图3所示。所以基

本上5 000~4 000 cm^{-1} 范围对建模没有贡献, 只需选择在12 500~5 000 cm^{-1} 范围内建模效果会比较好。

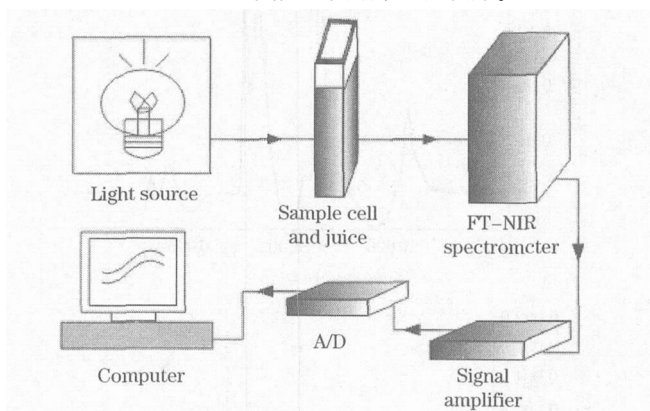


Fig 2 Schematic of NIR sensing system for background and samples spectra acquisition

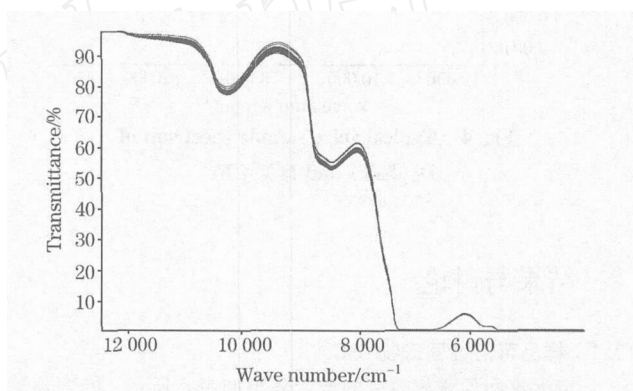


Fig 3 Original transmittance spectra of 60 apple fresh juice samples

1.4.2 回归分析方法

商用的软件包 TQ Analyst v6.2.1(Thermo Nicolet Co., USA) 被用来处理光谱数据和建立预测模型, 对光谱的一阶、二阶微分处理后进行偏最小二乘回归和主成分回归分析得到相对较好的预测模型。典型一阶和二阶微分光谱如图4(1D , 2D 为一阶和二阶微分)所示。

本研究中, 预测模型的质量通过 RMSEC、RMSEP 和预测参数值与实际测得参数值的相关系数 r^2 定量评价。一个好的模型应该是具有低的 RMSEC 和 RMSEP 值, 以及较高的 r^2 值, 此外 RMSEC 和 RMSEP 值的差异也应该相对较小。RMSEC 和 RMSEP 的计算方法如下所示:

$$\text{RMSEC} = \sqrt{\frac{1}{N_c - 1} \sum_i^{I_c} (\hat{y}_i - y_i)^2}$$

$$\text{RMSEP or RMSECV} = \sqrt{\frac{1}{N_p - 1} \sum_i^{I_p} (\hat{y}_i - y_i - \text{bias})^2}$$

其中, $\hat{y}_i$ = 模型预测值; y_i = 实际测量值; I_c = 标定集中样品的个数; I_p = 预测集中样品的个数,

$$\text{bias} = \frac{1}{I_p} \sum_i^{I_p} (\hat{y}_i - y_i)$$

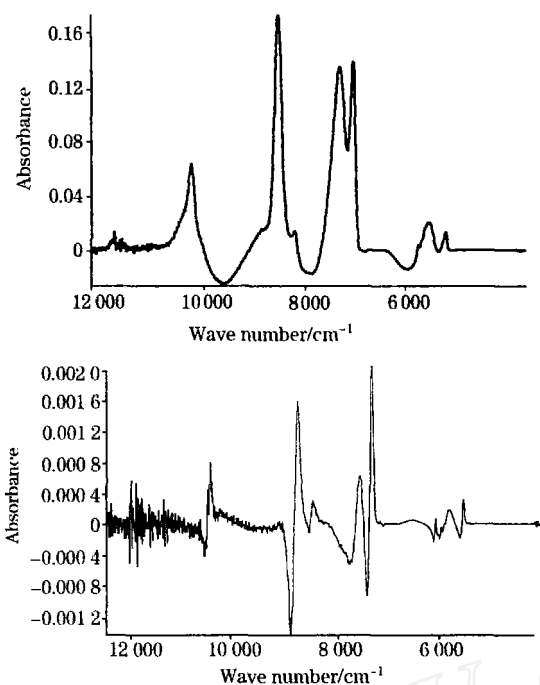


Fig 4 Typical juice sample spectrum of D^1 (%T) and D^2 (%T)

2 结果与讨论

2.1 样品可溶性固形物 SSC

定标集和预测集简单的统计分布如表 2 所示。模型预测结果的好坏很大程度上取决于样品评价参数的实验室化学检测的精度和样品评价参数值覆盖的范围。被测果汁的 SSC 值覆盖范围是 8.2 ~ 12.8 °Brix, 其平均值为 10.2 °Brix, 标准偏差为 1.02 °Brix。对于本次实验而言, 60 个样品的 SSC 测量值较好地分布在平均值的左右 ($\max = 12.8$ °Brix, $\min = 8.2$ °Brix), 且果汁样品的 SSC 值覆盖了足够大的范围, 为建模提供有利的帮助。

Table 2 Statistic of SSC values in calibration and prediction sets

Sample sets	Observations	Minimum / °Brix	Maximum / °Brix	Mean / °Brix	S D
Fresh juices	60	8.2	12.8	10.22	1.02
Calibration	42	8.2	12.8	10.23	1.00
Prediction	18	8.8	12.7	10.35	1.07

2.2 标定模型波长选择

选择最佳的波长范围建立模型是必须考虑的事情。对于那些噪声较大的光谱数据, 因为它不能对模型的预测性能提供有利的帮助, 所以应该在回归建模之前就剔除它。本研究中, 选择了不同光谱区域进行建模研究, 全波长范围的 12 500 ~ 4 000, 11 760 ~ 8 000, 7 500 ~ 5 200 和 7 100 ~ 5 000 cm^{-1} , 这些光谱区域内包含了碳水化合物、糖和水的

典型的吸收谱段。最优波长范围的预测模型通过 TQ Analyst 6.2.1 分析软件的 PLS 方法得到, 不同波长范围内的预测结果如表 3 所示。结果表明, 在全波长范围建立的模型预测效果最好: $r^2 = 0.99765$, RMSEC = 0.068 °Brix, RMSEP = 0.603 °Brix。

Table 3 Results of PLS calibration modeling for the %T with 12 500~4 000, 11 760~8 000, 7 500~5 200 and 7 100 ~ 5 000 cm^{-1} wave number ranges

Parameter	Wavenumber range/ cm^{-1}	No. of factors	r^2	RMSECV	RMSEC
SSC	12 500 ~ 4 000	10	0.998	0.538	0.068
	11 760 ~ 8 000	5	0.945	0.325	0.325
	7 500 ~ 5 200	10	0.994	0.443	0.111
	7 100 ~ 5 000	2	0.744	1.030	0.666

2.4 标定模型的统计参数

一个好的模型的预测误差要尽量小, 要求所参与的变量应该能描述 90 % 的信息^[12], 我们借助于 TQ 软件建立预测模型。根据不同的方法 (PLS, PCR) 建立的模型 (对原始光谱, 一阶光谱和二阶光谱) 的结果如表 4 所示。

Table 4 Results of PLS and PCR calibration modeling for the original D^0 (%T), first derivative D^1 (%T), and second derivative D^2 (%T) with full spectral range

Parameter	Regression method	Statistical parameter	Spectrum		
			D^0 / %T	D^1 / %T	D^2 / %T
SSC	PLS	No. of factors	10	10	5
		r^2	0.997	0.999	0.980
		RMSEC	0.068	0.019	0.199
	PCR	No. of factors	4	2	4
		r^2	0.728	0.323	0.519
		RMSEC	0.682	0.942	0.851

显然, D^1 (%T) 处理后 PLS 方法得到最好 SSC 建模结果。如图 5 所示, 是 FTNIR 对实验测量值的 SSC 标定结果。图中横坐标和纵坐标轴分别代表了 SSC 的测量值和预测值。但是, PCR 得到的结果要远远不如 PLS。

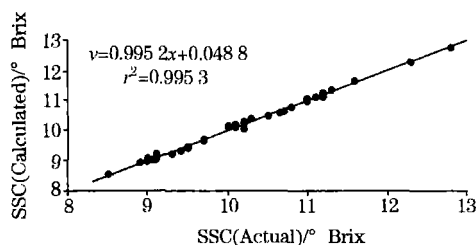


Fig 5 PLS calibration results of SSC of 42 apple fresh juice samples

2.5 统计预测分析

根据以上研究, PLS 回归模型被用来对预测集的样品进行分析。预测平方根标准偏差 (RMSEP) 借助于和计算 RM-

SEC 相同的公式计算, 它用来说明模型预测的敏感性, 预测的结果如表 5 所示。对比 PLS 和 PCR 的结果表明, PLS 方法的预测结果要比 PCR 方法的好得多。PLS 方法预测信息水果汁的 SSC 结果的散点图如图 6 所示, 由图可知, SSC 的测量值和预测值的相关性较高。

Table 5 Results of PLS and PCR prediction modeling for the original D^0 (%T), first derivative D^1 (%T), and second derivative D^2 (%T) with full spectral range

Parameter	Regression method	Statistical parameter	Spectrum		
			D^0 / %T	D^1 / %T	D^2 / %T
SSC	PLS	No. of factors	10	10	5
		r^2	0.997 65	0.999 81	0.979 91
	PCR	RMSEC	0.603	0.908	1.04
		No. of factors	4	4	3
		RMSEP	1.09	0.964	1.04

3 结 论

本研究在 12 500 到 5 000 cm^{-1} 光谱范围内利用近红外光谱透射方法估测了新鲜苹果汁的 SSC 含量。本研究建立了

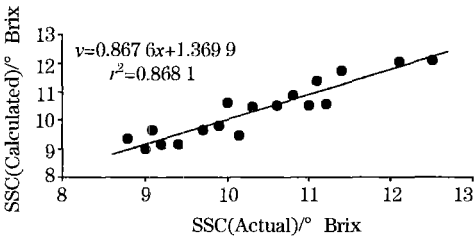


Fig 6 PLS prediction results of SSC of 18 apple fresh juice samples

基于傅里叶变换近红外光谱检测新鲜水果汁的 SSC 含量的方法。

实验共研究 60 个果汁样品, 其中 42 个样品用来建模, 剩下的 18 个用来验证模型的性能。对实验室测得的 SSC 与 FTNIR 光谱数据进行相关性分析, 使用主成分回归法 (PCR) 和偏最小二乘回归法 (PLS) 建立检测模型。研究对比了不同光谱范围内建立的检测模型的性能, 就预测平方根误差 (RMSEP) 和相关系数 (r^2) 进行不同模型的预测性能, 最好的新鲜苹果汁 SSC 预测模型的 RMSEP = 0.603 % T, r^2 = 0.997。结果表明 FTNIR 可以作为一种可靠、准确、快速的无损检测方法来评价新鲜水果的可溶性固形物含量。

参 考 文 献

[1] Kawano S, Sato T, Iwamoto M. Determination of Sugars in Satsuma Orange using NIR Transmittance. In Proceedings of the Fourth International Conference on NIR Spectroscopy, by Ed. Murray I, School of Agriculture, Aberdeen, Scotland, 1992.

[2] Slaughter D C. Trans. of the American Society of Agricultural Engineers, 1995, 38(2) : 617.

[3] Lammertyn J, Nicolay B, Ooms K, et al. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, 1998, 41(4) : 1089.

[4] Chang W, Chen S, Guo L. Journal of Agricultural Machinery, 1998, 7(1) : 87.

[5] Peiris K H S, Dull G G, Leffler R G, et al. Hort Science, 1999, 34(1) : 114.

[6] Chen C, Shaw J. Journal of Agricultural Machinery, 1999, 8(1) : 49.

[7] Lu R. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, 2001, 44(5) : 1265.

[8] Lu R, Ariana D A. Applied Engineering in Agriculture, 2002, 18: 585.

[9] Slaughter D C, Thompson J F, Tan E S. Postharvest Biology and Technology, 2003, 28: 437.

[10] Liu Y, Ying Y, Chen Z, et al. Proceedings of SPIE- The International Society for Optical Engineering, 2004, 5271: 347.

[11] Ying Y, Liu Y, Wang J, et al. Proceedings of SPIE- The International Society for Optical Engineering, 2004, 5272: 263.

[12] LIU Yan-de, YING Yi-bin, FU Xia-ping(刘燕德, 应义斌, 傅霞萍). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(11) : 1793.

Estimation of Soluble Solids Content of Apple Fresh Juice by FTNIR Spectroscopy

LU Hui-shan, YING Yi-bin^{*}, FU Xia-ping, YU Hai-yan, LIU Yan-de, TIAN Hai-qing

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

Abstract The feasibility of Fourier transform near infrared (FTNIR) spectroscopic technology for rapid quantifying the soluble solids content (SSC) of apple fresh juice was investigated by means of spectral transmittance technique. A total of 60 juice samples were used to develop the calibration models. The relationship between laboratory SSC and FTNIR spectra of apple fresh juices was analyzed *via* principal component regression (PCR) and partial least squares (PLS) regression method using TQ 6.2.1 quantitative software. Models based on different spectral ranges were compared. Performance of different models was assessed in terms of root mean square errors of prediction (RMSEP) and correlation coefficients (r^2) of validation set of samples. The best prediction models had a RMSEP of 0.603 °Brix and correlation coefficient (r^2) of 0.997 for SSC. The results show that FTNIR transmittance technique is a feasible, accurate and fast method for non-invasive estimation of fruit fresh juice soluble solids content.

Keywords Apple fresh juice; Fourier transform; Near infrared spectrun; Soluble solids content; Non destructive measurement

(Received Dec. 12, 2005; accepted Mar. 6, 2006)

^{*} Corresponding author