

## 基于可见/近红外能量光谱的苹果褐腐病和水心鉴别

王加华<sup>1</sup>, 孙旭东<sup>2</sup>, 潘璐<sup>1</sup>, 孙谦<sup>1</sup>, 韩东海<sup>1\*</sup>

1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083

2. 中国农业大学工学院, 北京 100083

**摘要** 快速无损鉴别苹果内部品质的优劣是当前苹果行业亟待解决的一项重要课题。针对这一现状, 提出了直接采用可见-近红外能量光谱对苹果褐腐病、水心鉴别的新方法, 考察了不同判别分析方法对苹果类别判定的准确性。在能量光谱经 MSC 或者一阶导数处理后, 分别采用了峰面积判别法 (PADA)、主成分分析判别法 (PCADA)、偏最小二乘判别法 (PLSDA) 建立判别模型。结果显示, 三种方法对褐腐病苹果判别正确率都为 100%; 对水心苹果分别是 79.2%, 95.0% 和 96.7%; 对正常苹果分别是 88.6%, 98.2% 和 98.8%。其中, PCADA 和 PLSDA 明显优于 PADA, 而 PLSDA 总判别率最高, 达到 98.1%, 其建模标准差 RMSEC 为 0.449, 预测标准差 RMSEP 为 0.392, 说明可见-近红外能量光谱结合化学计量学算法可以快速、无损鉴别苹果褐腐病和水心。

**关键词** 可见-近红外; 能量光谱; 鉴别; 褐腐病苹果; 水心苹果

**中图分类号**: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)09-2098-05

### 引言

水心苹果亦称糖心苹果, 是一种生理失调现象, 最后自吸收或者导致褐变, 与正常苹果区别在于水心苹果组织细胞间充满山梨(糖)醇 (Sorbitol, D-Sorbitol), 其风味独特越来越受到人们青睐。苹果褐腐病则是一种病虫害, 始发部位在果核空腔, 随着苹果生长以及采后贮藏病理部位发展至果肉区, 不仅严重影响食用, 还损害商业信誉。为了剔除褐腐病苹果和提高水心苹果的附加值, 需求一种快速、准确、无破坏的检测方法对其鉴别分选。

近红外光谱技术已广泛应用于水果品质评价。基于化学功能基团在近红外区的倍频和合频吸收强度的差异, 采用近红外吸光度光谱结合相关化学计量学算法对苹果内部品质进行了评价, 如糖度、酸度、坚实度等<sup>[1-4]</sup>; 同时也对苹果内部病变进行了检测, 如近红外单波长差分法对苹果水心的检测<sup>[5]</sup>、可见-近红外透射法对苹果褐变的检测<sup>[6]</sup>。

褐腐病和水心鉴别属于定性分析。褐腐病、水心、正常苹果内部理化特性差异大, 引起的光谱能量吸收和散射差别明显。本文提出了直接采用透过能量谱对苹果类别鉴定的新方法, 选用峰面积判别法、主成分判别法、偏最小二乘三种

判别法, 分别对苹果褐腐病、水心进行了鉴别。相比采用吸光度光谱法判别, 该方法具有无需数据转换及复杂预处理, 可现实在线快速检测, 同时排除了参比选择不合适引入的信息干扰。

### 1 实验材料和方法

#### 1.1 实验材料

苹果样品产自甘肃某县, 均为同一果园, 同一时间采摘。样品包装后运回实验室置于恒温冷库(4℃)贮藏。实验前检查剔除碰伤苹果, 样品共有 636 个, 直径范围为 72.8~84.6 mm, 平均值为 80.2 mm, 标准偏差 3.21。实验前将苹果置于实验室(22℃, 相对湿度 54%) 8 h 至室温, 苹果样品的光谱采集和感官评定当天完成。感官评定结果显示, 褐腐病苹果有 62 个(占 9.75%), 水心苹果 240 个(占 37.74%), 正常苹果 334 个(占 52.51%)。将所有种类样品均分为两组, 一组用于建立模型, 另一组用于预测。

#### 1.2 实验仪器

短波近红外透射仪(北京英贤仪器有限公司生产)外光路结构示意图如图 1 所示。光源为石英卤素灯(50 W, OS-RAM 德国西门子), 除顶灯外其余 6 盏呈对称分布, 灯间夹

收稿日期: 2007-06-16, 修订日期: 2007-09-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(30571073)资助

作者简介: 王加华, 1979 年生, 中国农业大学食品科学与营养工程学院博士研究生 e-mail: w. jiahua@163.com

\*通讯联系人 e-mail: caundt@cau.edu.cn

角为 45°, 倾斜度 60°。采用德国 M. U. T 核心技术的 CCD 检测器 (2048 Pixels), 波长范围 500 ~ 1 100 nm, 采用光纤传输光信号。样品承载台为凹面设计, 避免入射光直接进入检测器。聚光系统光通道内径为 60 mm。出射光由透镜汇聚到光纤头, 经光纤传输至检测器。

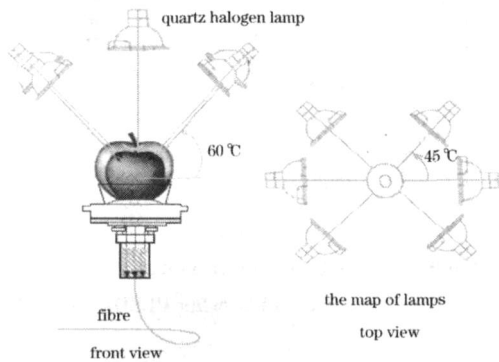


Fig 1 Schematic diagram of Vis/ NIR transmission systems

### 1.3 光谱采集

苹果样品置于样品承载台上, 保持果柄向上 (果柄-花萼轴为垂直方向), 采集透射能量光谱, 积分时间为 200 ms, 光谱数据点间隔 1 nm, 光谱范围 500 ~ 1 100 nm。由于苹果水心在果肉中分布不均, 为消除其对光谱影响, 每个样品采集两次光谱, 第一次随机采集, 第二次将苹果样品旋转 90° 后采集, 将两条光谱平均作为该样品光谱。

在测量苹果光谱期间间隔 20 个样品采集一次标准聚四氟乙烯标准板能量光谱, 积分时间 3 ms。共采集 33 条标准板能量光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品光谱特征分析

图 2 为 3 类苹果样品照片, 虽然外观无显著差异, 剖面图可以看出有明显不同, 褐腐病发部位在果核周围, 水心部位在果肉区。图 3 为三种苹果 (水心、正常和褐腐病) 样品的能量光谱图, 在 550 ~ 900 nm 波段间差异明显, 其他波段无显著差异。水心和正常苹果的光谱在红色区的 637 与 704 nm

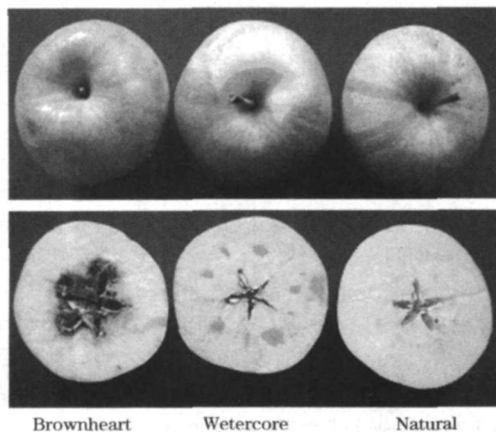


Fig 2 Section pictures of three sorts of apple samples

和近红外区的 802 nm 左右有明显波峰, 褐腐病苹果光谱在整个光谱区没有明显波峰。水心苹果能量光谱高于正常苹果, 褐腐病苹果能量光谱最低。

水果内部组织属于混浊介质, 吸收与散射同时存在。光在水果组织中的传输是一个复杂的过程, 既被反射和透射, 又被吸收和散射, 而且是非均匀分布。水果组织中, 散射效应大大强于吸收效应<sup>[7]</sup>。正常苹果细胞间为空气, 散射严重导致透过能量损失, 而水心苹果部分细胞间充满山梨糖醇溶液, 局部果肉呈透明水渍状, 光散射较弱, 光容易透过, 因此在 550 ~ 900 nm 波段要高于正常和褐腐病苹果光谱。褐腐病苹果发病部位在果核周围, 由于病菌颜色和其繁殖代谢, 病发区呈黑色或者棕灰色, 对光的吸收较强, 光能透过较少, 其能量光谱值最低。

### 2.2 光谱预处理

研究光谱仪光源能量的稳定性, 对所采集的 33 条聚四氟乙烯板能量光谱数据进行分析, 结果显示每个波长点的相对标准偏差  $CV(\%) (= SD / \text{Mean})$  值在 0.12 ~ 0.70 % 区间内。可以认为仪器光源能量稳定, 因此直接采用能量谱计算建立模型是可行的。

可见-近红外光谱不仅受被检测物的化学成分浓度影响, 还受到其物理特性的影响, 相对来说光谱间差异主要是由于物理特性的影响<sup>[8]</sup>。有必要对光谱进行预处理以提高检测目标的光谱信息。在近红外光谱分析时, 样品的均匀性、粒径大小和光程长短影响光谱的形状, 而多元散射校正技术 (MSC) 则在解决样品的粒径不均匀或测样容器不一致对光谱的影响上有良好的效果<sup>[9, 10]</sup>。导数光谱可有效地消除基线和其他背景的干扰, 分辨重叠峰, 提高分辨率和灵敏度。但它同时会引入噪声, 降低信噪比。

### 2.3 判别分析

#### 2.3.1 峰面积判别分析

采用近红外光谱吸收峰峰面积积分值与样品浓度建立回归方程, 定量预测维生素 E, 取得较好效果<sup>[11]</sup>。由于水心苹果、正常苹果与褐腐病苹果的能量谱存在很大差异 (图 3), 先对光谱进行 MSC 校正, 再采用 OMNIC (Thermo Nicolet, USA) 分析软件计算样品能量谱峰面积。

$$PA = \int_{500}^{1100} [F(\lambda) - f(\lambda)] d\lambda = 1 \times \int_{i=500}^{1100} [F(i) - f(i)] \quad (1)$$

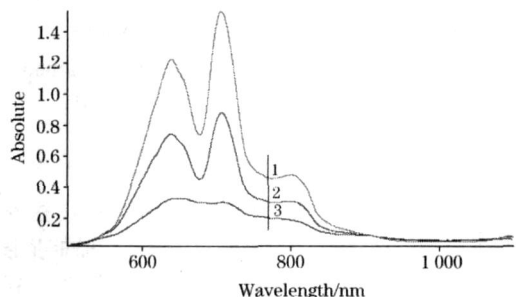


Fig 3 Average spectra of absolute energy of watercore, natural and brownheart apples

1: Watercore; 2: Natural; 3: Brownheart

其中  $F(\lambda)$ ,  $f(\lambda)$  分别为能量谱曲线方程和基线方程,  $F(\lambda_i)$  为在波长  $\lambda_i$  处的光谱能量值,  $f(\lambda_i)$  为基线在波长  $\lambda_i$  处的值,  $\Delta\lambda$  为光谱数据间隔。

根据能量谱计算峰面积, 其结果如下

$$PA = \begin{cases} 21.27 \sim 62.38 (\text{brownheart}) \\ 62.41 \sim 202.04 (\text{natural}) \\ 107.07 \sim 324.21 (\text{watercore}) \end{cases} \quad (2)$$

从式 2 可以看出, 褐腐病苹果峰面积与正常苹果和水心苹果的峰面积没有重叠, 可以很好分开, 但是正常苹果与水心苹果的峰面积有较大重叠, 主要是因为苹果大小差异引起。对预测组进行峰面积计算得到, 其褐腐病苹果、水心苹果和正常苹果判别正确率分别为 100%, 79.2% 和 88.6%。水心苹果和正常苹果间有较大误判, 总误判率为 13.8% (表 1)。

### 2.3.2 主成分判别分析

样品集通过主成分分析进行降维处理, 用得到的光谱因子得分计算 Mahalanobis 距离的方法, 既利用了 PCA 降维处理不丢失信息的特点又可利用 Mahalanobis 距离便于建立定量域值的优点<sup>[12]</sup>。

采用 TQ Analyst V6.2 (Thermo Nicolet, USA) 软件进行主成分判别分析, 光谱不经任何预处理, 前 8 个主成分的累计可信度达到 99.82%。采用前 8 个主成分建立定性判别模型, 每个样品到两类的 Mahalanobis 距离散点图如图 4 所示。褐腐病苹果与水心苹果和正常苹果能够很好分开, 水心和正常苹果间有很小部分区域重叠, 可能是由于苹果大小或者水心体积很小引起。判别统计结果如表 1 所示, 其中有 6 个水心苹果被判成正常, 4 个正常苹果被判成水心, 褐腐病苹果、水心苹果、正常苹果正确判别率分别为 100%, 95.0% 和 98.2%, 总正确判别率为 96.9%。

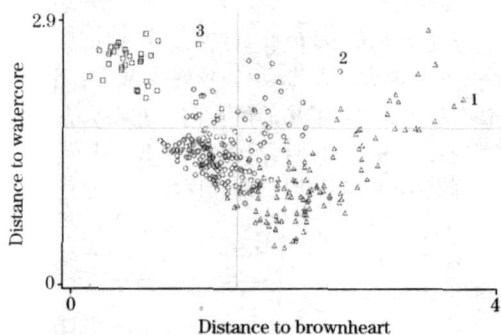


Fig 4 Classification of watercore, natural and brownheart apples using PCADA method

1: Watercore; 2: Natural; 3: Brownheart

### 2.3.3 偏最小二乘判别分析

采用偏最小二乘法 (PLS) 结合近红外光谱建立校正模型, 对样品进行定性判别。根据图 3 不同类样品能量谱, 按正相关规律对每个样品分别标定为 2 (褐腐病苹果)、4 (正常苹果) 和 6 (水心苹果), 对光谱一阶导处理后, 选取 560~835 nm 波段, 利用 TQ Analyst V6.2 软件建立 PLS 模型。建模过程中, 采用交互校验预测残差平方和 (PRESS) 确定最佳主

因子数, 最佳因子数为 10。所建 PLS 模型的相关性  $r$  为 0.935, 建模标准差 RMSEC 为 0.449, 预测标准差 RMSEP 为 0.392 (图 5)。

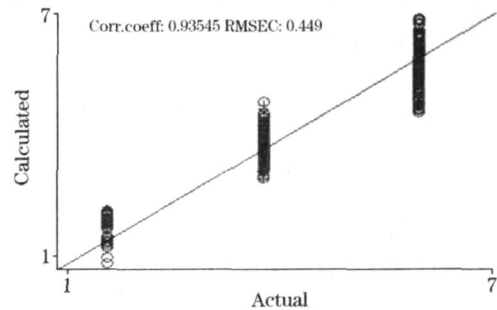


Fig 5 Correlation between actual values and calculated values using PLSDA method

当一个样品预测值在其标定值为中心某一假定区域内时, 认为判别正确, 否则认为误判<sup>[13, 14]</sup>。由建模结果可知参与建模所有样品计算值都在标定值的  $\pm 1$  范围内, 因此设定预测输出值在某类样品标定值  $\pm 1$  以内时, 认为该样品属于该类。即模型预测输出值在  $2 \pm 1$  内时认为该样品是褐腐病苹果, 在  $4 \pm 1$  内时为正常苹果, 在  $6 \pm 1$  内时为水心苹果。

根据上述标准, 采用 PLSDA 模型对预测集样品进行预测, 预测结果如图 6 所示, 图中可以看出水心和正常苹果计算值在 5 左右有很小重叠。预测结果统计如表 1 所示, 其中有 4 个水心苹果误判为正常苹果, 只有 2 个正常苹果被误判为水心苹果。褐腐病苹果、水心苹果和正常苹果预测正确率分别为 100%, 96.7% 和 98.8%, 总正确判别率为 98.1%。

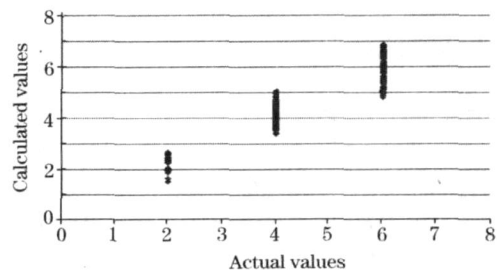


Fig 6 Plot of actual vs. calculated values using PLSDA method

## 3 结论

本文提出了直接采用可见-近红外能量光谱进行苹果褐腐病、水心鉴别的新方法, 该方法对仪器光源稳定性要求较高, 即在实验期间光源能量没有衰减或者变化可以忽略, 否则需要采用标准板光谱对样品光谱进行校正。

光谱采取 MSC 预处理后, 采用 PLS 法建立判别模型, 对褐腐病、水心和正常苹果的判别正确率分别为 100%, 79.2% 和 88.6%; 光谱在无何预处理情况下, 经主成分分析后采用 8 个主成分建立 PCADA 模型, 褐腐病、水心、正常的正确判别率分别为 100%, 95.0% 和 98.2%; 能量光谱

经一阶导数处理后, 建立 PLSDA 判别模型, 褐腐病、水心、正常苹果的正确判别率分别为 100%, 96.7% 和 98.8%。PLSDA 总正确判别率最高, 达到 98.1%, 建模标准差 RM-

SEC = 0.449, 预测标准差 RMSEP = 0.392。实验结果表明, 可见-近红外能量光谱结合化学计量学算法可以快速、无损鉴别苹果褐腐病和水心。

Table 1 Statistic results of discrimination using PADA, PCADA and PLSDA

From group	PADA			PCADA			PLSDA		
	Brown heart	Water core	Natural	Brown heart	Water core	Natural	Brown heart	Water core	Natural
Brownheart	31	0	0	31	0	0	31	0	0
Watercore	0	95	19 **	0	114	4 **	0	116	2 **
Natural	0	25 *	148	0	6 *	163	0	4 *	165
Accuracy rate/ %	100	79.2	88.6	100	95.0	98.2	100	96.7	98.8
Total accuracy rate/ %		86.2			96.9			98.1	

\*: Means the number of watercore apples were mistaken as natural apples;

\*\* : Means the number of natural apples were mistaken as watercore apples

### 参 考 文 献

- [1] YING Yi-bin, LIU Yan-de, FU Xia-ping (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.
- [2] 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.
- [3] FU Xia-ping, YING Yi-bin, LIU Yan-de, et al (傅霞萍, 应义斌, 刘燕德, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1038.
- [4] ZHAO Jie-wen, ZHANG Hai-dong, LIU Mu-hua (赵杰文, 张海东, 刘木华). Acta Optica Sinica (光学学报), 2006, 26(1): 136.
- [5] HAN Dong-hai, LIU Xin-xin, ZHAO Li-li, et al (韩东海, 刘新鑫, 赵丽丽, 等). Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery (农业机械学报), 2004, 35(5): 143.
- [6] HAN Dong-hai, LIU Xin-xin, LU Chao, et al (韩东海, 刘新鑫, 鲁超, 等). Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery (农业机械学报), 2006, 37(6): 86.
- [7] Ishimaru A. Wave Propagation and Scattering in Random Media. New York: Academic Press, 1978.
- [8] Lafargue M E, Feinberg M, Daudin J J. Journal of Near Infrared Spectrosc., 2003, 11: 109.
- [9] Isaksson T, Naes T. Appl. Spectrosc., 1988, 42: 1273.
- [10] Chen J Y, Iyo C, Teradab F. Journal of Near Infrared Spectrosc., 2002, 10: 301.
- [11] SHI Yue-hua, XU Guang-ming, SHEN Xiao-yan, et al (史月华, 徐光明, 沈晓燕, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2000, 28(5): 588.
- [12] XU Guang-tong, YUAN Hong-fu, LU Wan-zhen (徐光通, 袁洪福, 陆婉珍). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 134.
- [13] Mouazen A M, Karoui R, De Baredemaeker J, et al. Written for Presentation at the 2006 ASABE Annual International Meeting Sponsored by ASABE, Oregon Convention Center, Portland, Oregon, 2006.
- [14] Xie Li-juan, Ying Yi-bin, Ying Tie-jin, et al. Anal. Chim. Acta, 2007, 584: 383.

## Discrimination of Brownheart and Watercore of Apples Based on Energy Spectrum of Visible/ Near Infrared Transmittance

WANG Jia-hua<sup>1</sup>, SUN Xu-dong<sup>2</sup>, PAN Lu<sup>1</sup>, SUN Qian<sup>1</sup>, HAN Dong-hai<sup>1\*</sup>

1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

**Abstract** It is urgent to develop a quick and precise method for the discrimination of the internal quality of apple. Vis/NIR spectroscopy combined with multivariate analysis after the appropriate spectral data pre-treatment has been proved to be a very powerful tool for judgment of objects that have very similar exterior properties. In the present study, peak area discriminant analysis (PADA), principal component analysis discriminant analysis (PCADA) and partial least squares discriminant analysis (PLSDA)

were applied to classify apples with different internal properties such as brownheart and watercore. Energy spectra were processed using MSC or one-order derivative, and three models using PDA, PCADA and PLSDA were built, respectively. The accuracy rates of prediction for brownheart apple were 100%, for watercore apple were 79.6%, 95.0% and 96.7%, and for natural apple were 88.4%, 98.2% and 98.8%, respectively. The PLSDA model was better than the others remarkably. And the overall correct ratio of PLSDA was 98.1%, with RMSEC = 0.449 and RMSEP = 0.392. The results in the present study show that Vis/NIR spectroscopy together with chemometrics techniques could be used to differentiate brownheart and watercore apple, which offers the benefit of avoiding time-consuming, costly and sensory analysis.

**Keywords** Visible/ near infrared; Energy spectrum; Discrimination; Brownheart apple; Watercore apple

(Received Jun. 16, 2007; accepted Sep. 19, 2007)

\* Corresponding author

(上接 2076 页)

4. 墙报展示: 作为本次会议的主要交流和展示形式之一, 继续设立“优秀墙报奖”, 以表彰那些研究水平高、能突出展示研究内容要点、现场讲解清楚的墙报。无论是口头报告还是墙报展示均属大会同等学术交流, 无水平高低之分。组委会将格外关注本次会议“墙报展示”, 并尽量为大家提供便利, 将制作统一的墙报模板, 统一制作墙报。为尊重个人意见和便于组委会的安排, 请投稿人注明选择自己的稿件为“口头报告”或“墙报”的字样。在安排“口头报告”和“墙报”时, 将充分考虑作者的意见, 一般投寄多篇稿件时希望有墙报展示的稿件。

#### 会前课程

为了使光谱工作者能够学习和了解光谱学技术的发展, 本次会议将继续设立会前课程, 欢迎大家就课程内容提出意见和建议, 我们根据大家的提议确定主题, 在第二轮通知中告诉大家, 我们会在第一时间刊登在我们的网站上。

#### 重要时间

论文截稿日期: 2008 年 6 月 30 日      第二轮会议通知: 2008 年 7 月上旬

第三轮会议通知: 2008 年 8 月下旬      会议召开期: 2008 年 10 月 17~20 日

请您经常浏览我们的主页, 了解会议筹备情况和会议具体安排! 网址: <http://chem.tsinghua.edu.cn/ncms15/>; <http://www.sinospectroscopy.org.cn>.

#### 产品展示

会议热忱邀请国内外仪器厂商前来展示红外、近红外、拉曼、荧光光谱仪以及其他各种仪器设备。我们将在本次会议的网站和会议现场提供展出场所, 希望各厂商充分利用这次机会展示自己的最新产品。

#### 联系方式

大家若有对召开本次会议的建议和想法, 可以随时与组委会联系, 若您决定参加会议请到网上浏览, 请以电子邮件传到组委会电子邮箱, [xiemx@bnu.edu.cn](mailto:xiemx@bnu.edu.cn) 或 [spectroscopy@126.com](mailto:spectroscopy@126.com), 北京师范大学分析测试中心 谢孟峡收, 以便我们为您提供更多的有关会议的信息。

中国光学学会光谱委员会 (代章)  
中国化学会物理化学委员会  
清华大学  
北京大学  
北京师范大学  
北京理工大学  
中国林业科学研究院  
2007 年 12 月