

基于可见/近红外光谱的乙烯利催熟西瓜与 正常成熟西瓜分类试验研究

田海清^{1,2}, 应义斌^{1*}, 陆辉山¹, 徐惠荣¹, 谢丽娟¹

1. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310029

2. 内蒙古农业大学机电工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010018

摘 要 针对国内常有瓜农采摘远离成熟期的西瓜, 采用高浓度乙烯利处理, 诱导其快速成熟的现象, 对未经乙烯利处理和经乙烯利处理的西瓜进行了可见/近红外漫透射光谱的分类试验研究, 在判别分析中, 提出一种简单的透过率之比判别分析法, 对未经乙烯利处理样品的误判率为 32.5%, 经乙烯利处理样品的误判率为 20%; 采用马氏距离判别分析和偏最小二乘法判别分析都可以取得理想的判别结果, 一阶微分光谱经 Norris 微分滤波处理后, 利用马氏距离判别, 判别结果为未经乙烯利处理样品校正集误判率 1.67%, 经乙烯利处理样品校正集、预测集均没有出现误判的情况; 二阶微分光谱利用偏最小二乘法判别, 没有误判情况发生。在使用这两种判别方法进行判别分析时, 光谱预处理方法影响判别效果, 应根据采用的判别方法决定所需采用的光谱预处理方法。

关键词 可见/近红外光谱; 乙烯; 西瓜; 催熟; 分类

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)04-0940-05

引 言

乙烯是一种调节植物生长、发育和衰老的激素, 乙烯具有促进果实成熟作用。果实对乙烯的敏感程度与果实的成熟度密切相关, 远离成熟期的果实对乙烯的敏感程度很低, 要诱导其成熟, 不仅需要较高的乙烯浓度, 而且需要较长的处理时间^[1-3]。由于乙烯在常温下为气态, 使用起来也十分不便。为此, 科研人员研制出许多乙烯发生剂, 农业生产中最常用的制剂有 40% 乙烯利水剂、40% 乙·健水剂(健壮素、植物细胞分裂素)等, 乙烯利含毒, 对皮肤、黏膜和眼睛有刺激作用。乙烯利主要用于棉花、番茄、西瓜、梨、香蕉、咖啡、柿子等果实的催熟。不同水果的使用方法不同, 例如香蕉是在采后喷果或浸果(使用浓度 0.03%~0.05%)、桃子是果实长饱满尚未着色时喷果枝(使用浓度 0.05%~0.1%)、咖啡是喷绿色熟果植株(使用浓度 0.08%~0.12%)。对于西瓜来讲, 果实长大后喷果和后熟期喷果是常用的两种方法(使用浓度 0.015%~0.03%)^[4-6]。

在农业生产实际中, 对于外运的水果, 为便于运输, 在

成熟前收获, 采用少量、低浓度乙烯利催熟是常用的方法。适量的乙烯利处理也有积极意义, 会使得接近成熟的水果加快成熟, 一般不会对人体造成危害^[4-6]。但对于离成熟期较远的水果催熟, 则需要大量的浓度较高的乙烯利催熟, 这样的水果吃了后对人体有害。而目前, 国内瓜农为抢占市场、追求最大的经济利益, 常常采摘远离成熟期的西瓜, 此时西瓜便于运输, 但内源乙烯含量很少, 单靠内源乙烯达到生理成熟在短时间内比较困难, 因此常常采用加大剂量的高浓度乙烯利处理后, 运往全国各地。这样的西瓜不仅品质、口感较差, 而且对人体是有危害的, 因此此类西瓜与正常成熟瓜的科学鉴别是非常重要的。

可见/近红外光谱含有丰富的物质信息, 光谱与物质本身的组成及含量是密切相关的, 因此可见/近红外光谱可用于物质定性判别分析上, 即通过比较未知样品与已知样品或标准样品的光谱来确定未知样品的归属。由于光谱差异通常很小, 而且光谱具有复杂性与多变性, 通过人眼直接对照的可靠性大受影响, 在可见/近红外光谱定性分析中多依靠计算机和算法来进行光谱的比较和识别, 利用算法来分离提取光谱信息特征^[7]。可见/近红外光谱技术已在聚类分析与

收稿日期: 2007-11-08, 修订日期: 2008-02-13

基金项目: 国家科技支撑计划课题项目(2006BAD11A12)和浙江省科技计划项目(2005012012)资助

作者简介: 田海清, 1973 年生, 内蒙古农业大学机电工程学院副教授 e-mail: hqtian@126.com

* 通讯联系人 e-mail: ybying@zju.edu.cn

品种鉴别中得到广泛研究,如苹果褐变分类^[8]、鉴别赤芍^[9]、大黄品种^[10]、中药材^[11]、肉类^[12]、芦笋品种^[13]、鱼类^[14]、瓜子油^[15]等。

本文为对乙烯利催熟西瓜与正常成熟西瓜进行有效鉴别与分类,采用可见/近红外光谱进行了分类试验研究,并采用了三种算法来分离提取光谱信息特征从而对两类西瓜进行区分,其结果较为理想。

1 实验部分

1.1 试验材料及光谱采集系统

购置采摘前后均未使用乙烯利催熟的上海产“早春红玉”西瓜 150 颗(其中 50 颗为人工挑选的未熟瓜),将浓度为 40 % 的乙烯利水剂配制为浓度为 0.05 % 的乙烯利溶液,均匀喷淋于 50 颗未熟西瓜表面,将所有西瓜困置于温度为 22 °C 的室内 60 h 后,采用如图 1 所示的光谱采集系统进行漫透射光谱采集。采集系统主要由特制光源、光纤光谱仪、西瓜柔性支撑物、检测探头、光纤及用于存储光谱信号的计算机组成^[12]。基本工作原理为光源发出的光线进入西瓜内部组织中漫射,从西瓜内部漫透射出来的光谱信号经检测探头和光纤进入光谱仪,光谱仪与计算机连接,采用插入式光谱采集卡,漫透射光谱信号通过光谱采集卡采集到计算机中,由光谱处理软件进行处理。盛放西瓜的托盘固定有柔性支撑物,既对入射光线起到密封作用,同时可以适应不同形状的西瓜。每个西瓜进行 3 次光谱测量,平均处理后作为样品特征光谱,检测结果以 %T 来表达。

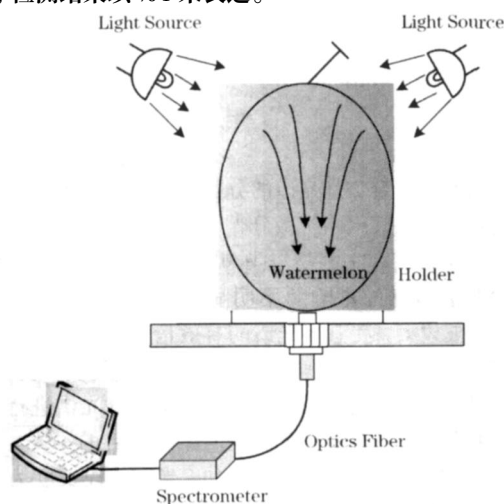


Fig 1 Schematic of spectra detecting system

1.2 可见/近红外光谱获取

图 2(a) 和 (b) 分别是未经乙烯利处理(100) 和经乙烯利处理(50) 西瓜样品的可见/近红外漫透射光谱图。图 3(a) 和 (b) 分别是未经乙烯利处理和经乙烯利处理样品内部组织结构对比。

从图 3 可以看到正常成熟的西瓜,果肉呈粉红色,瓜籽发育正常,但采用加大浓度的乙烯利处理后的西瓜,颜色呈鲜红,瓜籽发育不正常,部分在人工挑选未成熟瓜与成熟瓜

时误判的成熟瓜,在乙烯利处理后,果肉软化,水渍化现象严重,并开始出现败坏现象。

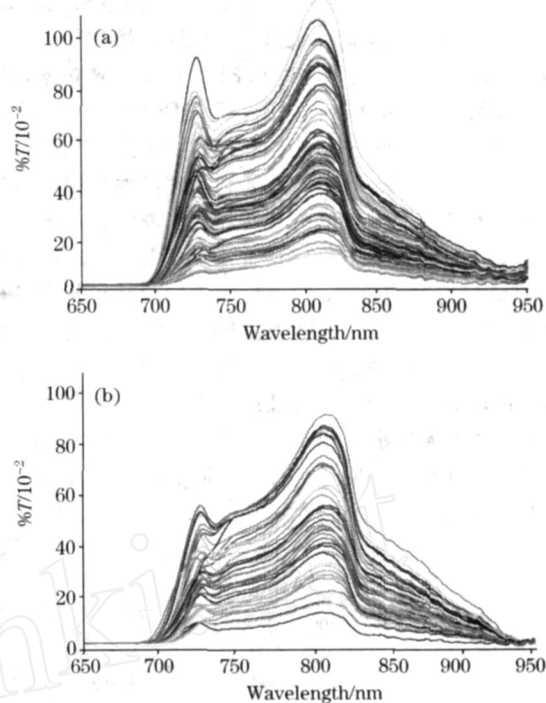


Fig 2 Contrast of the spectra of samples treated without (a) and with ethephon (b)



Fig 3 Contrast of internal structures for samples treated without (a) and with ethephon (b)

2 结果与讨论

2.1 透过率之比判别分析

从西瓜的原始光谱图,我们发现未经乙烯利处理的瓜和经乙烯利处理的瓜,两个明显的波峰均出现在 727 和 810 nm,但在 810 处和 727 nm 处透过率之比却有较为明显的差异,因此,我们首先采用透过率比值法进行判断。

不同波段处光谱的透过率之比曾被研究用来作为果实内部是否褐变的标志。Unchurch 在 650~950 nm 波长范围内研究了苹果的褐变,将两个特征峰处的透射率之比作为辨别好果与坏果的特征值。当褐变程度增加时,比值减少,并且与褐变的程度有关,利用这一方法对 420 个含褐变果的苹果

进行检测, 结果有 6.3 % 的好果被误判, 超过 12.0 % 的坏果因褐变轻微而被误判^[8]。

本次试验发现对于上海产“早春红玉”西瓜来说, 727 和 810 nm 处有两个重要的特征峰, 对于经乙烯利处理和未经乙烯利处理的西瓜来说 727 处和 810 nm 处的透过率之比有较为明显的差异。在本次试验中, 我们任意从 100 个未经乙烯利处理的西瓜中挑选 60 个样品作为校正集, 其余 40 个作为预测集, 同样, 从 50 个经乙烯利处理的西瓜中任意挑选 30 个作为校正集, 其余 20 个作为预测集进行聚类分析。

首先计算校正集中每一样品在 727 nm 处的透过率与 810 nm 处的透过率之比, 然后分别求两个校正集中各样品透过率之比的平均值, 分别为: 未经乙烯利处理(60)的为 0.632, 经乙烯利处理(30)的为 0.558。那么对于预测集中的样品来说, 727 处与 810 nm 处透过率之比应该分别分布在 0.632(未经乙烯利处理)和 0.558(经乙烯利处理)周围, 这样就存在一个分布范围问题, 需要特征值对分布范围进行限定, 本文对这两个值再进行平均, 结果为 0.595, 取 0.595 为

未经乙烯利处理和经乙烯利处理样品的特征值, 将透过率之比大于这一特征值的样品认为是未经乙烯利处理的样品, 小于这一特征值的样品为经过乙烯利处理的样品。依据这一原则, 求出预测集中各样品在 727 与 810 nm 处的透过率之比, 将这一比值与 0.595 相减, 对于未经乙烯利处理的样品, 这一差值(偏差)应该大于 0; 经乙烯利处理的样品, 偏差应该小于 0, 基本分析流程如图 4 所示。图 5 为预测集中各样品偏差值的分布情况。从图中可以看到, 未经乙烯利处理的样品误判率为 32.5 %, 经乙烯利处理的样品误判率为 20 %。利用透过率之比进行判别分析结果不太理想。

2.2 马氏距离判别分析

在可见/近红外光谱定性判别分析中, 经常需要利用测得的光谱来对样品进行归属指定, 即要决定该样本是否归属某一个总体, 这就是差距分析的范围。在多元统计分析中, 常用的有马氏距离判别法、贝叶斯判别法等。从根本上说, 判别分析就是利用样本的光谱所提供的最大信息差异或相似性来进行识别。

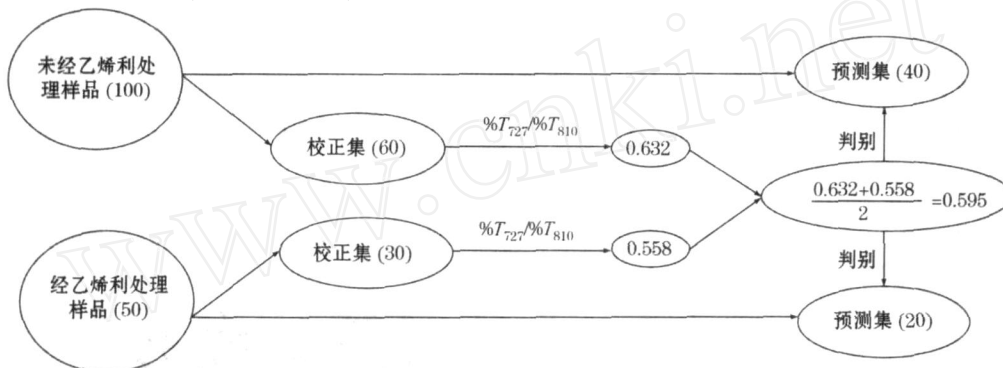


Fig 4 Discrimination procedure using the transmittance ratio at 727 and 810 nm

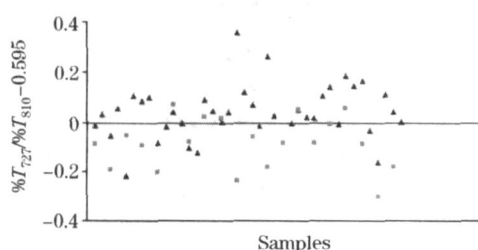


Fig 5 Discrimination result using the transmittance ratio at 727 and 810 nm

本文采用马氏距离判别法, 判别分析是在主成分分析的

基础上进行的, 表 1 是光谱的分类错误个数以及误判率, 从表中可以看到, 采用一阶微分光谱与二阶微分光谱进行判别分析误判率较高, 这主要与噪声有关, 对于原始光谱来说, 噪声对光谱信息的影响并不明显, 但对于一、二阶微分光谱, 噪声被放大, 甚至将光谱的有效信息掩盖。所以由于样品的归属不同造成的光谱差异由于噪声的干扰表现得并不明显。采用 Norris 微分滤波器对一、二阶微分光谱进行消噪处理后, 再进行判别分析, 发现经消噪处理后的一、二阶微分光谱均有效地减小了误判率, 例如, 当取分段长度为 13, 分段间距为 5 时, 对滤波后的一阶微分光谱进行判别分析, 误判率为 1.67 %。

Table 1 Number and ratio of discrimination mistake using Mahalanobis distance method

样品光谱	校正集(90)		预测集(60)	
	未经乙烯利处理(60)	乙烯利处理(30)	未经乙烯利处理(40)	乙烯利处理(20)
原始光谱	1(1.67 %)	0(0.00 %)	1(2.50 %)	0(0.00 %)
一阶微分光谱	6(10.00 %)	3(10.00 %)	0(0.00 %)	0
二阶微分光谱	6(10.00 %)	3(10.00 %)	0(0.00 %)	1(5.00 %)
一阶微分光谱 + Norris 微分滤波(13, 5)	1(1.67 %)	0(0.00 %)	0(0.00 %)	0(0.00 %)
二阶微分光谱 + Norris 微分滤波(25, 5)	2(3.33 %)	0(0.00 %)	1(2.50 %)	0(0.00 %)

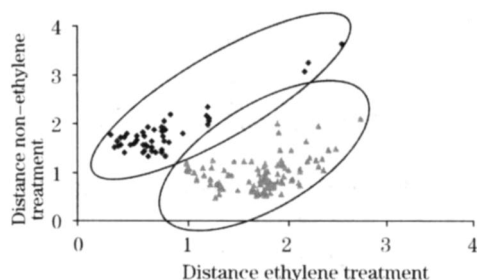


Fig 6 Discrimination result using Mahalanobis distance method

Table 2 Number and ratio of discrimination mistake using PLS method

样品光谱	校正集(90)		预测集(60)	
	未经乙烯利处理(60)	乙烯利处理(30)	未经乙烯利处理(40)	乙烯利处理(20)
原始光谱	0(0.00 %)	30(100 %)	0(0.00 %)	0(0.00 %)
一阶微分光谱	8(13.33 %)	20(66.67 %)	3(7.50 %)	7(35.00 %)
二阶微分光谱	0(0.00 %)	0(0.00 %)	0(0.00 %)	0(0.00 %)

采用 PLS 法进行分类研究,原始光谱并没有能够对上述两类西瓜进行有效分类,对一阶微分光谱分类效果较差,二阶微分光谱可以实现 100 % 的分类效果,这主要是因为采用偏最小二乘法进行判别分析时,是将所有给定的名义参考值与光谱信息全部压缩在一系列主成分中进行的,而每个主成分都代表一个独立的变量源 (An independent source of variation in the data), 如果将这一系列主成分按照所代表的变量数目多少 (The amount of variance) 排序,那么第一个主成分代表绝大多数变量,其他主成分代表剩余的变量,第一个主成分承载了数据的主要信息,其他主成分代表的是较少变量数的某些具体信息。我们分析各光谱下第一主成分所承载的信息在分类中所起的作用,如表 3。

Table 3 Loading values of PC1 for %T, D¹(%T) and D²(%T)

样品光谱	相关系数	载荷值>Loading value)	
		光谱信息/ %	名义变量信息/ %
原始光谱	0.155	91.2	2.4
一阶微分光谱	0.378	63.0	14.3
二阶微分光谱	0.985	23.7	97.1

从表 3 中我们可以看到,对于原始光谱来说,虽然第一主成分承载了 91.2 % 的光谱信息,却只承载 2.4 % 的名义变量信息,两者的相关系数只有 0.155,但对于二阶微分光谱虽然只承载光谱信息的 23.7 %,却承载了 97.1 % 的名义变量信息,两者相关系数 0.985。因此采用最小二乘法对经乙烯利处理和未经乙烯利处理的西瓜进行分类,采用二阶微分更为有效。图 7 是对二阶微分光谱的判别分析结果。

对比马氏距离法和偏最小二乘判别分析法的判别原理,马氏距离法是以样品的光谱来代表样品进行马氏距离计算,而对于偏最小二乘法,是以描述样品的光谱与名义变量间的相关关系为基础的,是以不同样品二者的相关性差别来判断的。因此不能一概而论样品的原始光谱还是微分光谱有利于

对于原始光谱进行马氏距离判别分析,发现未经乙烯利处理的样品,校正集和预测集分别有一个样品被误判,经乙烯利处理的样品没有误判情况发生,如图 6 所示。

2.3 偏最小二乘法(PLS)判别分析

偏最小二乘法也是常用的判别分析方法。在偏最小二乘法的使用中,每一个样品作为一个变量都被赋予一个名义参考值,这个参考值可以是任意值,在本次试验中,如果样品属于经乙烯利处理后的样品,则被赋值 1,如果不是,则被赋值 2,然后通过两种回归方法关联样品光谱与样品所赋的名义值,表 2 为误判个数及误判率。

判别分析,而应该考虑所采用的判别分析方法和判别原理。

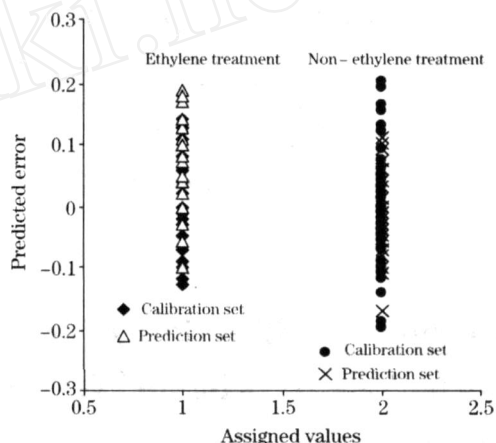


Fig 7 Discrimination result using PLS method

3 结论^[16]

采用可见/近红外光谱技术对采用高浓度乙烯利处理诱导快速成熟的西瓜和未经乙烯利处理自然成熟的西瓜进行了分类试验研究,研究表明利用可见/近红外漫透射技术可以实现两类西瓜的分类。在判别分析中,提出一种简单的透过率之比判别分析法,利用 727 nm 处的透过率与 810 nm 处的透过率之比作为判别两类西瓜的特征值,未经乙烯利处理“早春红玉”样品误判率为 32.5 %,经乙烯利处理样品误判率为 20 %;采用马氏距离判别分析和偏最小二乘法判别分析都可以取得理想的判别结果,一阶微分光谱经 Norris 微分滤波处理后,利用马氏距离判别,判别结果为未经乙烯利处理样品校正集误判率 1.67 %,经乙烯利处理样品的校正集、预测集均没有出现误判的情况;二阶微分光谱利用偏最小二乘法判别,没有误判情况发生。在使用这两种判别方法进行判别分析时,光谱预处理方法影响判别效果,应根据采用的判别方法决定所需采用的光谱预处理方法。

参 考 文 献

- [1] WANG Zhong(王 忠). Plant-Physiology(植物生理学). Beijing: China Agriculture Press(北京: 中国农业出版社), 2000. 291.
- [2] WU Wei-hua(武维华). Plant-Physiology(植物生理学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2003. 330.
- [3] ZOU Li-ji(邹立基). Plant-Physiology(植物生理学). Chengdu: Sichuan Science and Technology Press(成都: 四川科技出版社), 1987. 164.
- [4] LIU Qian-kai, ZHU Guo-nian(刘乾开, 朱国念). New Pesticide User Manual(新编农药使用手册). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press(上海: 上海科技出版社), 1999. 591.
- [5] YE Zhong-yin(叶钟音). Modern Pesticide Practicality Technique(现代农药应用技术全书). Beijing: China Agriculture Press(北京: 中国农业出版社), 2002. 462.
- [6] ZHOU Ji-tang(周继汤). New Pesticide User Manual(新编农药使用手册). Harbin: Heilongjiang Science and Technology Press(哈尔滨: 黑龙江科技出版社), 1998. 431.
- [7] YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, HAN Dong-hai, et al(严衍禄, 赵龙莲, 韩东海, 等). Near Infrared Spectroscopy Analysis Foundation and Application(近红外光谱分析基础与应用). Beijing: China Light Industry Press(北京: 轻工业出版社), 2005. 73.
- [8] Upchurch B L, Throop J A, Aneshansley D J. Postharvest Biology and Technology, 1997, 10(1): 15.
- [9] DONG Bin, SUN Su-qin, ZHOU Hong-tao, et al(董 彬, 孙素琴, 周红涛, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 23(2): 232.
- [10] TANG Yan-feng, ZHANG Zhuo-yong, FAN Guo-qiang(汤彦丰, 张卓勇, 范国强). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 521.
- [11] LIU Shu-hua, ZHANG Xue-gong, ZHOU Qun, et al(刘沛华, 张学工, 周 群, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 878.
- [12] Ding H B, Xu R J. Journal of Food Science, 1999, 64: 814.
- [13] Perez D P, Sanchez M T, Cano G, et al. Journal of Food Science, 2001, 66: 323.
- [14] Murray I, Aucott L, Pike I H. Journal of Near Infrared Spectra, 2001, 9: 297.
- [15] Downey G, McIntyre P, Davies A N. J. Agric. Food Chem., 2002, 50(5): 520.
- [16] TIAN Hai-qing, YING Yi-bin, LU Hui-shan, et al(田海清, 应义斌, 陆辉山, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(6): 1113.

Study on Classification of Ethylene Treated and Non-Ethylene Treated Watermelons by Visible/ Near Infrared Spectroscopy

TIAN Hai-qing^{1,2}, YING Yi-bin^{1*}, LU Hui-shan¹, XU Hui-rong¹, XIE Li-juan¹

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

2. College of Machinery and Electrical Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Huhhot 010018, China

Abstract According to the fact that farmers often picked unripe watermelon and treated them with high concentration ethylene to quicken ripeness, classification experiments on the two classes of watermelon mentioned above were conducted based on the Vis/ NIR spectroscopy diffuse transmittance technique. In the discriminant analysis, a method to classify them by diffuse transmittance ratio at two wavelengths was adopted to discriminate them. Result of mistake ratio 32.5 % for samples without ethylene treatment and 20 % for ethylene treatment samples indicated that this method could discriminate the two classes of watermelons roughly. Mahalanobis distance and partial least square methods were also used here for discriminant analysis and satisfied results were obtained. The first derivative spectra with Norris derivative filtering of samples without being ethylene-treated using Mahalanobis distance discriminant analysis got the result of mistake ratio 1.67 % for calibration set, no mistake for prediction set and no mistake for samples being ethylene treated. No mistake took place for the second derivative spectra using partial least square method. In discriminant analysis, spectral data pretreatment methods influence the discriminant results and it should be selected according to the analysis methods.

Keywords Vis/ NIR spectroscopy; Ethylene; Watermelon; Accelerating ripeness; Classification

* Corresponding author

(Received Nov. 8, 2007; accepted Feb. 13, 2008)