

基于近红外光谱漫透射技术的苹果可溶性固形物含量在线检测

On-line detection research of apple's soluble solids content of diffuse transmission technology based on near infrared spectroscopy

陆辉山 陈鹏强 闫宏伟 高 强 王福杰

LU Hui-shan CHEN Peng-qiang YAN Hong-wei GAO Qiang WANG Fu-jie

(中北大学机械与动力工程学院,山西 太原 030051)

(School of Mechanical and Power Engineering, North University of China, Taiyuan, Shanxi 030051, China)

摘要:为研究苹果的内部品质,提高检测的速度和稳定性,将近红外光谱漫透射技术应用于在线检测研究,并采取偏最小二乘回归(PLSR)算法结合不同光谱预处理方法建立苹果内部的可溶性固形物含量(SSC)的定量模型。结果表明:采用一阶微分结合多元散射校正(MSC)预处理后的模型最稳定,校正集和预测集的标准差分别为 0.17 和 0.39,校正集的相关系数也达到 0.988 3。试验结果说明近红外光谱漫透射技术能够快速、无损地检测出苹果的可溶性固形物含量。

关键词:近红外光谱;在线检测;偏最小二乘回归;可溶性固形物含量

Abstract:To study on internal quality of the fruit, in order to improve the detection speed and robustness, near infrared spectral diffuse transmission is applied to on-line detection research, using partial least squares regression (PLSR) algorithm combined with different pre-processing methods to establish the quantitative models of soluble solids content (SSC) of internal quality of the apple. The results of final model were achieved as follow: the model was stability which was used by first derivative combined with multiplicative signal correction (MSC), rootmean square errors of calibration and root-mean square errors of prediction are 0.17 and 0.39, respectively, the correlation coefficient of calibration is 0.988 3. The results indicated that the diffuse transmission of NIRS could be applied successful determine the SSC in apple as a fast and nondestructive method.

Keywords: near infrared spectroscopy; on-line detection; partial least squares regression; soluble solids content

中国水果产量居世界第一,在国际市场上具有较强的竞争力。最近几年由于自身内部品质上存在诸多的问题且受

基金项目:国家自然科学基金(编号:41201294);山西省自然科学基金(编号:2013011026-2)

作者简介:陆辉山(1975—),男,中北大学副教授,博士。

E-mail:13934597379@139.com

收稿日期:2014-12-15

到检测技术、评判标准等方面的限制,极大地影响了中国果品在国际贸易中的竞争力和创汇能力。

近红外光谱分析技术^[1-3]是一种波长在 780~2 500 nm 的电磁波,近年来被广泛应用于农产品^[4]、医疗^[5]、食品^[6]领域。其较强的穿透性可对可溶性固形物中的 O—H、N—H 等基团产生合频与倍频的吸收谱带,达到分析内部成分的目的。章海亮等^[7]采用间隔偏最小二乘法分析了苹果的可溶性固形物模型的差异性,结果显示静态模型优于在线模型。刘燕德等^[8]应用不同光谱预处理对梨可溶性固形物建立模型,并对比了 MLR、PCR 和 PLS 3 种算法的稳定性,结果表明:经一阶微分预处理后用 PLS 所建 SSC 模型预测准确度较高。Clara Shenderey 等^[9]应用可见近红外光谱在线检测苹果的霉心病,采用判别分析和偏最小二乘回归建立数学模型,达到了较高的预测精度。本试验拟以苹果内部的可溶性固形物为研究对象,开展近红外光谱漫透射技术的在线检测^[10-12]研究,选用偏最小二乘法,对比不同光谱预处理方法下模型效果的优劣,旨在探索近红外光谱漫透射技术在苹果内部品质在线检测方面的应用。

对于一些漫反射光谱采集系统,大多数只能检测苹果的表面品质,当被测苹果的果皮较厚时,漫反射虽然产生,但其仅仅能够检测到苹果浅层组织信息的光,不代表苹果内部成分的信息,因此漫反射难以完成苹果的内部品质检测。图 1 为苹果内部品质漫透射光谱的检测装置,它是应用于在线检测中最广泛的一种检测方式,能够深入苹果的内部,对装置的要求也不像漫反射那样苛刻,托盘的设计可以解决其与检测探头之间的距离问题,苹果的尺寸问题可以先进行大小分类再检测其内部成分信息,有时候可以完全忽略不计。对于

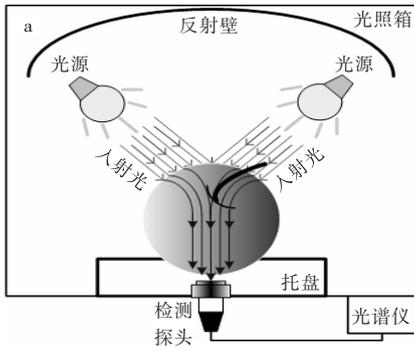


图1 光谱漫透射检测装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of detection device by diffuse transmission spectrum

光源的要求只需在苹果托盘和检测探头处避光,便可有效避免杂散光的干扰。

1 试验部分

1.1 材料和仪器

试验材料为山西省吉县苹果,其可溶性固形物含量包含能溶于水的糖、酸、维生素和矿物质等多种成分,是一个复杂的综合指标。总样本数为200,其中用来建立定量模型的校正集共150个,其余50个为预测集,用来预测模型的稳定性。试验采用北京铭成基业科技有限公司制造的 Spectrastar2500XL型号的近红外光谱仪,波长范围4 000~12 000 cm⁻¹,分辨率为16 cm⁻¹,光谱格式为Log(1/R),扫描次数32 s⁻¹,动镜速度0.632 9 cm/s。

1.2 理化结果分析

本次试验的苹果经过简单的表面清洁后,在室温下放置2 d后进行理化分析,采用上海迪诺力泰仪器设备有限公司的Dinolite数字折光仪测定苹果的SSC。图2为200个苹果的可溶性固形物含量的分布图,样品主要集中在11~15 °Brix,其中13~14 °Brix的苹果达到42个,分布范围比较广,整体呈现正态分布。

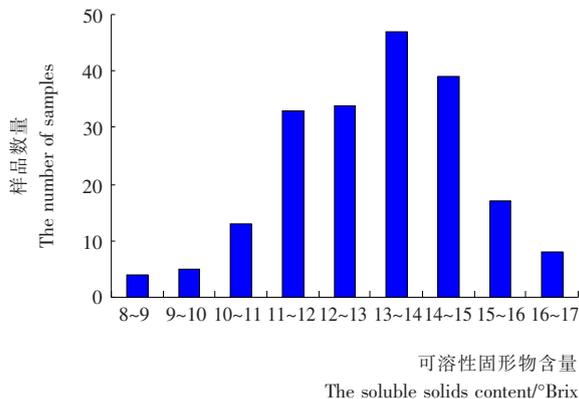


图2 苹果可溶性固形物含量的分布图

Figure 2 Distribution of SSC in apple

1.3 模型评价指标

本次试验采用相关系数(R)、校正集均方根误差(RMSEC)和预测集均方根误差(RMSEP)来评价模型的稳定性和预测能力。相关系数越高则与真实值越相近,RMSEC和RMSEP的值小且接近说明模型的稳定性和预测能力高。RMSEC和RMSEP的值按式(1)和(2)计算:

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (1)$$

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (\tilde{y}_i - \hat{y}_i)^2}{m}} \quad (2)$$

式中:

n ——校正集样品个数;

y_i ——校正集样品*i*的定标值;

\hat{y}_i ——回归模型对校正集样品*i*的预测值;

m ——预测集样品个数;

\tilde{y}_i ——预测集样品*i*的定标值;

\hat{y}_i ——回归模型对预测集样品*i*的预测值。

2 结果分析

对每个样品的漫透射光谱分别采集3次,取其平均值作为原始光谱,以达到最佳的建模效果。图3为200个苹果样品的平均原始光谱图,在5 000 cm⁻¹和7 000 cm⁻¹处有较明显的吸收峰,判断其与水分子的吸收带有关,而在8 500 cm⁻¹和10 500 cm⁻¹处较小的波峰很可能与苹果的糖度有关,具体结果还需建模加以分析。

在线检测过程中一般考虑模型的精度以及检测的速度,模型所受的不稳定因素影响较多,整个检测的实现是通过检测装置各个环节的结合共同完成的,试验过程中会受到许多噪声的干扰,如何选择较合适的光谱预处理方法显得尤为重要。研究采用偏最小二乘回归算法结合不同光谱预处理方法建立了200个苹果样品可溶性固形物的定量模型,对比分

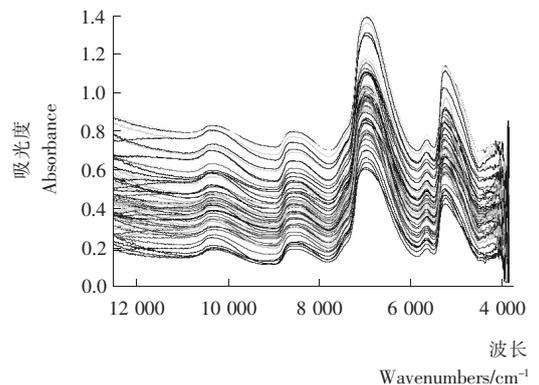


图3 200个苹果样品的平均原始光谱图

Figure 3 The average original spectra of 200 apple samples

析了一阶微分、一阶微分+MSC、一阶微分+标准归一化处理(SNV)、二阶微分、二阶微分+MSC 和二阶微分+SNV 的模型效果,结果见表 1。

表 1 不同光谱预处理下在线检测的结果

Table 1 On-line detection results through different pre-processing methods

光谱预处理方法	相关系数 R^2	校正标准差 (RMSEC)	预测标准差 (RMSEP)
原始光谱	0.649 7	0.95	1.31
一阶微分	0.968 6	0.29	0.95
一阶微分+MSC	0.988 3	0.17	0.39
一阶微分+SNV	0.630 5	0.98	1.13
二阶微分	0.247 3	1.40	1.75
二阶微分+MSC	0.248 1	1.42	1.76
二阶微分+SNV	0.007 9	5.61	7.73

由表 1 可知,一阶微分处理后模型都比较稳定,尤其是经过多元散射校正(MSC)后相关系数达到了 0.988 3,而且校正集和预测集的标准差也比较相近,RMSEC 和 RMSEP 分别为 0.17 和 0.39,模型的预测能力比较强;相比原始光谱,经过二阶微分处理后模型变得较差,相关系数较低,说明

二阶微分处理后谱图的一些位置变得更加尖锐,加大了噪声的影响,最佳的建模结果见图 4。

3 结论

本试验以苹果内部的可溶性固形物为研究对象,针对在线检测的一些问题,围绕近红外光谱漫透射技术,分析了基于不同光谱预处理方法下的定量模型。发现经过一阶微分+MSC 预处理后的模型最佳,校正集和预测集的标准差分别为 0.17 和 0.39,校正集的相关系数也达到 0.988 3,表明应用近红外光谱对水果内部成分检测是可行的,而且也进一步提高了检测速度和精度。

参考文献

- 1 严衍禄. 近红外光谱分析的原理、技术与应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2013.
- 2 宋海燕. 土壤近红外光谱检测[M]. 北京:化学工业出版社,2013.
- 3 Wedding B B, Wright C, Graul S, et al. Effects of seasonal variability on FT-NIR prediction of dry matter content for whole Hass avocado fruit[J]. Postharvest Biology and Technology, 2013, 75(1): 9~16.
- 4 曹霞,周学成,范品良. 基于近红外漫反射光谱技术的芒果糖度无损检测方法研究[J]. 农机化研究,2013(1):177~180.
- 5 陈丽娟. 近红外双波长全固态激光特性研究[D]. 济南:山东大学,2013.
- 6 安泉鑫,陈莉,庞林江,等. 近红外光谱技术在食品中的应用进展[J]. 食品与机械,2012, 28(5): 239~242.
- 7 章海亮,孙旭东,刘燕德,等. 近红外光谱检测苹果可溶性固形物[J]. 农业工程学报,2009, 25(S2): 340~343.
- 8 刘燕德,孙旭东,陈兴苗. 近红外漫反射光谱检测梨内部指标可溶性固形物的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2008, 28(4): 797~800.
- 9 Shenderey C, Shmulevich I, Alchanatis V, et al. NIRS detection of moldy core in apples[J]. Food Bioprocess Technol., 2010, 3(1): 79~86.
- 10 徐彦,李忠海,付湘晋,等. 近红外光谱技术在稻米品质快速检测中的应用[J]. 食品与机械,2011, 27(1): 158~161.
- 11 廖宜涛,樊玉霞,武学千,等. 猪肉 pH 值的可见近红外光谱在线检测研究[J]. 光谱学与光谱分析,2010, 30(3):681~684.
- 12 Lourdes Salguero-Chaparro, Vincent Baeten, Juan A Fernández-Pierna, et al. Near infrared spectroscopy (NIRS) for on-line determination of quality parameters in intact olives[J]. Food Chemistry, 2013, 139(1~4):1 121~1 126.

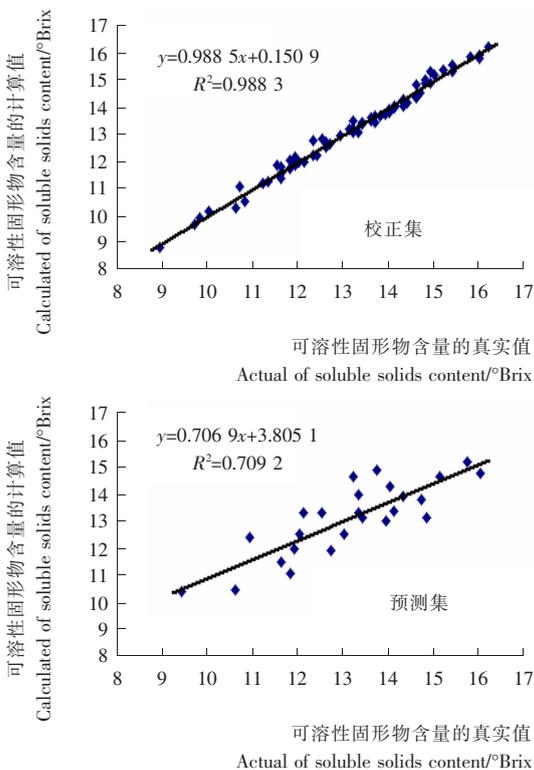


图 4 一阶微分+MSC 光谱下预测值与真实值的散点图

Figure 4 Scatter diagrams of predicted values and real value under first derivative and MSC