DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2016.12.010

结合数据融合技术与近红外光谱的休闲苹果脆片综合品质评价

Quality assessment of apple chips based on data fusion processing and NIRS method

管 骁[1] 饶 立[1] 刘 静[2] 匡静云[1]

GUAN Xiao[1] *RAO Li*[1] *LIU Jing*[2] *KUANG Jing-yun*[1]

(1. 上海理工大学医疗器械与食品学院,上海 200093;2. 上海海事大学信息工程学院,上海 200135)

(1. *School of Medical Instruments and Food Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai* 200093, *China*; 2. *College of Information Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai* 200135, *China*)

摘要:以加工过程中的苹果脆片为对象,对其水分、可溶性固形物、总糖、可滴定酸和硬度 5 个品质指标进行综合分析,得到各指标的权重和脆片品质的综合得分,根据综合得分情况,将脆片分为 A(高品质)、B(中品质)、C(低品质)三类。利用近红外光谱技术获取苹果脆片光谱信息,运用偏最小二乘判别分析(partial least-squares discriminant analysis, PLS-DA)方法建立基于光谱特征的苹果脆片综合品质得分的判别模型,对 3 类脆片进行分类的实际值和预测值的相关系数 R 分别为 0.84,0.63,0.89,均方根误差 RMSEC 分别为 0.26,0.34,0.22,预测集样本的判别准确率分别为 83.33%,80.0%,93.33%,说明了结合数据融合技术与近红外光谱评价加工过程中苹果脆片综合品质具有较好的可行性。

关键词:苹果脆片;数据融合;近红外;品质评价

Abstract: In this study, five quality indicators, i.e. moisture, soluble solid content, total sugar content, titratable acid content and hardness, of apple chips during processing period were analyzed by analytic hierarchy process, and quality scores was obtained. Near infrared spectroscopy (NIRS) combined with partial least-squares discriminant analysis (PLS-DA) was applied for the prediction of quality scores of apple chips. The results showed that the correlation coefficients between predicted category variable of calibration and the measured category variable were 0.84, 0.63 and 0.89, and the root mean square error of cross validation were 0.26, 0.34 and 0.22 for each quality category, respectively. The discrimination accuracy for this model were found 83.33%, 80% and 93.33%. Thus, this suggested that NIRS combined with PLS-DA method was a potential way to assess quality of apple chips processing period.

Keywords: apple chips; data fusion processing; NIR; quality assessment

非油炸苹果脆片具有口感酥脆、低脂营养、便于贮存等特点,近年来市场需求不断扩大,并且表现出强劲的发展势头及潜力[1]。一般而言,水分、硬度、可溶性固形物、总糖和可滴定酸含量可作为评价苹果脆片品质的核心指标,据相关文献[2-3][4][4-5]报道,融合以上品质指标数据建立综合品质评价模型对指导苹果脆片加工生产具有现实意义。但是,采用传统检测方法对以上指标进行检测破坏性大、制样繁琐、检测时间长、需要专业人员操作,难以实现快速无损监控加工过程中苹果脆片品质变化情况。

近红外光谱技术凭借其快速简便、无损绿色和易实现实时在线检测等优点,被广泛应用于果品品质检测研究。近年来,国内外学者[5-8]利用近红外光谱方法建立了果蔬中可溶性固形物、总糖、总酸、质构性质等定量模型。然而,对于加工过程中的苹果脆片而言,单一指标并不能体现脆片总体品质优劣情况。层次分析法结合定性与定量分析方法,常用于解决难以单独用定量法分析的复杂问题[9-10],国内外已有将该方法应用于金花梨果实[11]、油桃果汁[12]、豉曲[13]、水蜜桃果实[14]和苹果脆片[4]6-7[15]等品质评价方面的研究。

目前近红外光谱技术在苹果脆片品质评价方面尚未见诸于相关文献报道。基于此,本研究提出利用层次分析法融合多元数据,评价休闲苹果脆片综合品质;再利用近红外光谱技术获取苹果脆片光谱信息,运用偏最小二乘判别分析(PLS-DA)方法建立基于光谱特征的苹果脆片综合品质得分预测模型。

基金项目:上海市自然科学基金(编号:14ZR1419200)

作者简介:管骁,男,上海理工大学副教授,博士。

通信作者:刘静(1979—),女,上海海事大学副教授,博士。
E-mail:jingliu@shmtu.edu.cn

收稿日期:2016-11-25

1 材料和方法

1.1 样品制备

苹果原料选用 2015 年产山东烟台红富士品种成熟苹果。随机挑选 24 个大小相似(约 300 g/个)、无机械损伤的苹果进行清洗、削皮,均匀切片至 5 mm,置于 0.5 g/100 mL 抗坏血酸钠溶液中浸泡 30 min,然后将苹果薄片放入 65 ℃烘箱进行热风干燥处理 6 h,每隔 1 h 取样 24 个测定,共得到 144 组样本。

1.2 仪器与设备

物性分析仪:Ta.XT2i/50 型,英国 Stable Micro System 公司;

傅里叶变换近红外光谱分析仪:Antais II 型,美国 Thermo Fisher 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 品质指标的测定方法

(1) 水分的测定:按 GB/T 5009.3—2010 执行。

(2) 可溶性固形物的测定:按 GB/T 12295—1990 执行。

(3) 总糖的测定:蒽酮比色法[4]12。

(4) 可滴定酸的测定:按 GB 12293—1990 执行。

(5) 硬度的测定:采用质构分析法(Texture Profile Analysis,TPA)测定法。参数设置:测前、测后、测试速度 1.0 mm/s,压缩距离 80%,数据采集速率 200 次/s,探头为 P/1S。应力变化曲线中力的峰值为硬度值,硬度值与样品硬度成正比。

1.3.2 苹果脆片品质评分的数据融合处理 采用层次分析法结合数据标准化进行。该方法先将问题分解为相互独立的若干个层次及因素,然后根据各层次及因素之间的相对重要程度将判断定量化,通过判断矩阵计算得出各因素的权重,并将各因素进行标准化处理后结合权重进行融合处理,得到苹果脆片品质综合评分[15]。

1.3.3 光谱采集 近红外光谱分析仪仪器参数设置:光谱范围为 10 000~4 000 cm^{-1},分辨率为 8 cm^{-1},扫描次数为 64 次。开机预热 30 min 后先进行背景扫描,消除背景对光谱信息的影响,再用积分球固体采集模块对样本进行光谱扫描。每组样本测量 5 次,取平均值作为该样本的典型光谱。数据采集软件为 OMNIC,数据处理分析软件为 The Unscrambler 9.7。

1.3.4 光谱分类建模方法 对近红外光谱进行分类建模采用 PLS-DA 方法进行。PLS-DA 是由 PLS 回归分析法衍生而来的一种模式识别方法。首先,将参考值设为虚拟变量,该变量用于描述相应类别;然后将虚拟变量和光谱信息分别作为因变量 Y 和独立变量 X 建立判别模型[16-17]。该方法以预测值 Y_{pre} 与偏差值 Y_{dev} 为标准评价模型对预测集样品的分类能力进行判断。根据 Galtier 的判断准则:若 $Y_{dev}<0.5$,则当 $Y_{pre}>0.5$ 时,判断样品属于该类别,当 $Y_{pre}<0.5$ 则反之;若 $Y_{dev}>0.5$,则说明样品的归属问题无法确定[18]。

2 结果与分析

2.1 苹果脆片品质评分分层模型的建立

苹果脆片加工过程中的品质综合评价模型包括水分、可溶性固形物、总糖、可滴定酸含量和硬度共 5 个品质指标,及其基本性质、相关性影响和层次隶属关系。如图 1 所示,该评价体系结构共三层:第一层为目标层(O),即苹果脆片品质综合评分;第二层为准则层(C),即与苹果脆片品质相关的 m 个影响因子,记为 $C=(C_1, C_2, \cdots, C_m)$=(水分,可溶性固形物,总糖,可滴定酸,硬度),$m=5$;第三层为方案层($P$),即不同加工阶段的脆片样本,记为 $P=(P_1, P_2, \cdots, P_n)$,$n=144$。

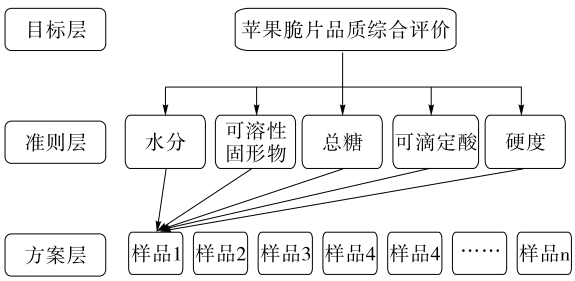


图 1 苹果脆片品质评分分层模型

Figure 1 Hierarchical model of apple chips quality evaluation system

2.2 判定矩阵的构造及一致性检验

由于不同指标对苹果脆片品质的影响有不同的权重,参照对苹果脆片各指标重要性的定性评价[4]18-19,依照层次分析法提出的 1~9 比例标度法建立判断矩阵,见表 1。

通过进行一致性检验可判断矩阵所得各指标权重是否合理,并求得一致性指标。由表 1 随机一致性标准值(RI=1.12,CR<0.1)可知,一致性检验是满意的,可判断矩阵的构建合理[11]。

表 1 判断矩阵 O-C 及一致性检验†

Table 1 Judgement matrix of O-C and the results of judgement matrix

O	水分	可溶性固形物	可滴定酸	硬度	总糖	m_i
水分	1	1/2	3	2	1/2	0.19
可溶性固形物		1	5	1	1	0.28
可滴定酸			1	1/2	1/5	0.06
硬度				1	1/2	0.15
总糖					1	0.32

† $\lambda_{max}=5.16$, $CI=(\lambda-n)/(n-1)=0.04$, $RI=1.12$, $CR=CI/RI=0.036<0.10$。

2.3 加工过程中的苹果脆片品质综合得分及排名

按照 1.3.1 所述方法测定苹果脆片品质指标,统计结果见表 2。由于各指标的量纲和数量级不同,因此需要先利用 SPSS 18.0 软件对原始数据进行标准化处理,再计算苹果脆片品质评分。按照 2.2 结果可知,苹果脆片品质评分公式可由式(1)计算。苹果脆片品质综合得分计算结果及排名见表 3。

表 2　苹果脆片品质评价指标数据

Table 2　The quality evaluation index data of apple chips

指标	水分含量	总酸/(10^{-2}mmol·g^{-1})	总糖/(10^{-2}g·g^{-1})	可溶性固形物/%	硬度/g
最大值	0.84	25.80	0.80	0.05	21 210.90
最小值	0.01	1.41	0.07	0.00	642.25
平均值	0.39	11.57	0.37	0.02	4 948.59
标准偏差	0.29	6.50	0.16	0.01	3 023.87
变异系数	0.75	0.56	0.45	0.42	0.61

表 3　苹果脆片品质综合得分及排名†

Table 3　The scores and ranking of apple chips

编号	得分	排名	编号	得分	排名	编号	得分	排名	编号	得分	排名	编号	得分	排名	编号	得分	排名
6-6	2.21	1	16-6	1.01	25	7-4	0.49	49	21-4	0.00	73	16-2	−0.64	97	6-2	−1.08	121
9-6	1.68	2	18-5	1.00	26	5-4	0.48	50	3-3	−0.03	74	19-2	−0.65	98	10-2	−1.08	122
10-6	1.66	3	20-5	0.99	27	13-6	0.47	51	19-3	−0.06	75	7-3	−0.65	99	12-1	−1.08	123
2-6	1.49	4	17-6	0.94	28	20-4	0.46	52	20-3	−0.07	76	24-2	−0.66	100	1-1	−1.08	124
1-5	1.49	5	7-6	0.91	29	11-4	0.44	53	21-3	−0.11	77	23-3	−0.67	101	20-1	−1.10	125
24-6	1.46	6	24-5	0.89	30	2-4	0.43	54	6-4	−0.11	78	6-3	−0.67	102	9-1	−1.12	126
2-5	1.45	7	11-5	0.88	31	21-5	0.39	55	13-4	−0.12	79	1-2	−0.69	103	15-1	−1.13	127
1-6	1.38	8	4-4	0.87	32	17-4	0.38	56	17-3	−0.16	80	4-2	−0.74	104	7-1	−1.14	128
9-5	1.36	9	3-6	0.86	33	12-5	0.37	57	22-3	−0.18	81	20-2	−0.74	105	13-2	−1.15	129
11-6	1.28	10	17-5	0.84	34	10-4	0.33	58	24-3	−0.21	82	11-2	−0.74	106	3-1	−1.16	130
8-5	1.28	11	19-5	0.81	35	15-5	0.31	59	8-3	−0.23	83	21-2	−0.75	107	9-2	−1.19	131
10-5	1.27	12	8-4	0.80	36	23-6	0.29	60	4-3	−0.24	84	9-3	−0.75	108	5-1	−1.20	132
3-5	1.22	13	14-5	0.79	37	23-5	0.29	61	22-2	−0.28	85	8-2	−0.77	109	21-1	−1.20	133
18-6	1.20	14	5-5	0.77	38	16-3	0.25	62	23-4	−0.35	86	7-2	−0.77	110	17-1	−1.22	134
14-6	1.17	15	12-6	0.73	39	24-4	0.21	63	12-3	−0.42	87	18-1	−0.83	111	6-1	−1.24	135
6-5	1.14	16	13-5	0.69	40	22-4	0.20	64	11-3	−0.44	88	22-1	−0.87	112	11-1	−1.24	136
8-6	1.13	17	21-6	0.65	41	3-4	0.19	65	14-3	−0.47	89	15-2	−0.88	113	2-1	−1.31	137
16-5	1.13	18	4-5	0.65	42	14-4	0.12	66	18-2	−0.48	90	19-1	−0.89	114	13-1	−1.33	138
22-6	1.11	19	22-5	0.58	43	1-3	0.09	67	12-2	−0.50	91	2-2	−0.91	115	14-1	−1.36	139
7-5	1.08	20	18-4	0.58	44	9-4	0.07	68	10-3	−0.51	92	5-2	−0.94	116	23-1	−1.42	140
5-6	1.08	21	4-6	0.55	45	2-3	0.07	69	15-3	−0.55	93	3-2	−0.94	117	24-1	−1.43	141
20-6	1.05	22	19-4	0.53	46	18-3	0.06	70	5-3	−0.55	94	10-1	−0.98	118	8-1	−1.47	142
15-6	1.05	23	16-4	0.52	47	12-4	0.03	71	13-3	−0.58	95	14-2	−1.04	119	16-1	−1.49	143
19-6	1.02	24	1-4	0.51	48	15-4	0.01	72	17-2	−0.60	96	23-2	−1.04	120	4-1	−1.50	144

† 编号 9-6 表示在 9 号苹果干燥 6 h 情况下收集的脆片样本,其他以此类推。

$$y=0.189\ 3\times C_1+0.276\ 7\times C_2+0.064\ 1\times C_3+0.152\ 0\times C_4+0.317\ 9\times C_5, \quad (1)$$

式中:

y——品质评分,分;

C_1——标准化后水分含量,%;

C_2——标准化后可溶性固形物,%;

C_3——标准化后可滴定酸含量,mmol/100 g;

C_4——标准化后硬度,g;

C_5——标准化后总糖含量,g/100 g。

根据式(1)计算得到的不同干燥时间段的样品品质评分分布情况见图 2。由图 2 可知,大部分苹果脆片品质综合得分都处于−1.5～1.5 分,且随着干燥时间的增加,脆片品质得分逐渐增加;同时,加工初期样品得分能比较明显地区分开来,如加工 1 h 的样品得分处于−1.5～−1.0 分,加工 4 h 的样品处在−0.5～0.5 分,随着干燥时间的进一步延长,5 h 与 6 h 的样品得分差异不明显,这与样品的品质逐步趋于稳定有关。总体来看,该品质评分模型与实际情况基本一致,可用于下一步试验。

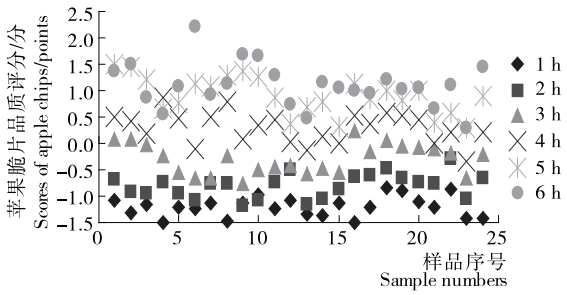


图 2 不同加工时间的苹果脆片品质综合得分分布图

Figure 2 The scatterplot of scores of apple chips obtained from processing period

2.4 基于 NIRS 的苹果脆片品质评分数学模型的建立

根据以上品质综合得分结果，可将苹果脆片分为三类：A(＞0.5)、B(－0.5～0.5)、C(＜－0.5)，并采集所有样品的近红外漫反射光谱信息。汇总后采用随机划分数据集的方法，提取其中 114 组训练集样品的近红外光谱数据用于建立 PLS2-DA 模型，另外 30 组样品作为预测集进行分类判别检验，验证模型的预测结果。加工过程中的苹果脆片近红外漫反射光谱见图 3。

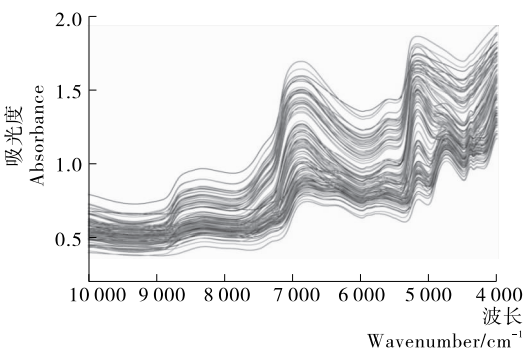


图 3 144 个苹果脆片样品的近红外漫反射光谱图

Figure 3 NIR diffuse reflectance spectra obtained from the 144 apple chips

2.4.1 PLS-DA 判别模型的建立与验证 根据表 4 所示训练集样本的分类变量组，建立分类变量与光谱的偏最小二乘回归模型，训练及预测结果见表 5。由表 5 可知，分类变量的实际值与预测值的相关系数在 0.56～0.89，其中 A、C 两类的判别结果相关系数均在 0.8 以上，而 B 类的相关系数在 0.6 左右，而且均方根误差值也明显高于前两者，这可能是 A、C 两类处于加工的初始和最终状态，品质趋于稳定，因此预测较为准确；而加工过程中的苹果脆片化学成分在发生较为迅速的变化，甚至取样及采集数据过程中这些变化都不可避免的持续发生，从而导致 B 类脆片品质预测与实际值存在较大差异，判别准确难度增大。

表 4 训练集样本的分类变量组

Table 4 Category variables of three kinds of apple chips in calibration set

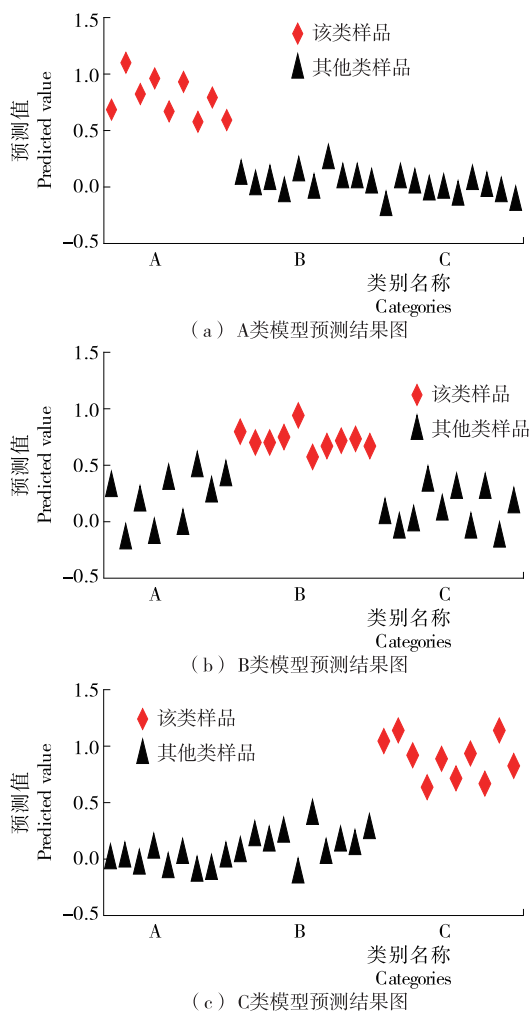
分类	A	B	C
分类变量	Y_A[1,0,0]	Y_B[0,1,0]	Y_C[0,0,1]

表 5 PLS-DA 模型的训练和预测结果

Table 5 Calibration and validation results of PLS-DA models

样本集	参数	A	B	C
训练集	R	0.84	0.63	0.89
	RMSEC	0.26	0.34	0.22
	Bias	-2.0×10^{-9}	-1.72×10^{-8}	-6.15×10^{-8}
预测集	R	0.82	0.56	0.87
	RMSECV	0.28	0.36	0.24
	Bias	7.82×10^{-4}	1.53×10^{-3}	7.56×10^{-4}

2.4.2 PLS-DA 模型对未知样品的检验 利用 2.4.1 中建立的苹果脆片品质判别模型，对未参与建模的 30 组预测集样本进行类别判别分析，结果见表 6 与图 4。由表 6 和图 4(a)可知，预测集中有 10 组样本属于 A 类，根据 Galtier 的判断准则，满足预测值 Y_{pre}＞0.5 的样本有 9 组；B、C 两类样本的预测值 Y_{pre} 均小于 0.5，即全部判别正确。但是，判断正确的样本中有 4 组的偏差值 Y_{dev}＞0.5，即无法确定其归属，所以 PLS-DA 模型对 A 类苹果脆片的判别准确率为 83.33％。



(a) A类模型预测结果图

(b) B类模型预测结果图

(c) C类模型预测结果图

图 4 预测集中苹果脆片样品的 PLS-DA 模型的判别结果

Figure 4 Discriminant results for 3 kinds of apple chips by PLS-DA model

表 6　预测模型的统计结果

Table 6　Statistical results of prediction set by PLS-DA model

类别	A	B	C
判断正确	25	24	28
判断错误	1	1	0
无法确定归属	4	5	2
判别准确率/%	83.33	80.00	93.33

图 4(b)和(c)分别为采用上述已建立的 B、C 类苹果脆片的 PLS-DA 模型对预测集进行预测的结果图。其分析方法与 A 类苹果脆片分析方法相同,由此可知 B、C 类苹果脆片的判别准确率为 80.00%和 93.33%。

3　结论

本研究采用层次分析法对加工过程中的苹果脆片建立综合品质评分体系,在此基础上将苹果脆片分为 A、B、C 三类,最后应用 PLS-DA 方法建立这三类苹果脆片的近红外光谱品质判别模型,其分量变量的实际值和预测值的相关系数 R 分别为 0.84,0.63,0.89,均方根误差 RMSEC 分别为 0.26,0.34,0.22;三类样品的预测集判别准确率分别为 83.33%,80.00%,93.33%,说明了通过层次分析法结合近红外光谱技术评价加工过程中苹果脆片综合品质具有较好的可行性。

参考文献

[1] ZOU Ke-jian, TENG Jian-wen, HUANG Li, et al. Effect of osmotic pretreatment on quality of mango chips by explosion puffing drying[J]. LWT - Food Science and Technology, 2013, 51(1): 253-259.

[2] WANG Pei, BI Jin-feng, FANG Fang, et al. The Current Situation and Prospects of Apple Chips Quality Assessment Technology[J]. Food and Fermentation Industries , 2010, 32(9): 138-142.

[3] BI Jin-feng, YANG Ai-jin, LIU Xuan, et al. Food and fermentation industries[J]. LWT - Food Science and Technology, 2015, 60(2, Part 2): 1 136-1 142.

[4] 王沛. 苹果变温压差膨化脆片品质评价体系的建立及应用[D]. 北京: 中国农业科学院, 2012.

[5] 褚小立, 陆婉珍. 近五年我国近红外光谱分析技术研究与应用进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2014(10): 2 595-2 605.

[6] 郭志明. 基于近红外光谱及成像的苹果品质无损检测方法和装置研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2015: 9-11.

[7] 谢丽娟, 应义斌, 于海燕, 等. 近红外光谱分析技术在蔬菜品质无损检测中的应用研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2007(6): 1 131-1 135.

[8] LIU Yan-de, YING Yi-bin. Use of FT-NIR spectrometry in non-invasive measurements of internal quality of 'Fuji' apples Post harvest[J]. Biology & Technology, 2005, 37(1): 65-71.

[9] FOGLIATTO F S, ALBIN S L. An AHP-based procedure for sensory data collection and analysis in quality and reliability applications[J]. Food Quality & Preference, 2003, 14(5/6): 375-385.

[10] SRDJEVIC B, SRDJEVIC Z. Synthesis of individual best local priority vectors in AHP-group decision making[J]. Applied Soft Computing, 2013, 13(4): 2 045-2 056.

[11] 刘遵春, 包东娥, 廖明安. 层次分析法在金花梨果实品质评价上的应用[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2006(8): 125-128.

[12] 焦艺, 刘璇, 毕金峰, 等. 基于灰色关联度和层次分析法的油桃果汁品质评价[J].中国食品学报, 2014(12): 154-163.

[13] 钱家亮, 孔菲, 宋俊梅, 等. 层次分析法构建豉曲质量评价体系[J]. 中国调味品, 2009(9): 105-108.

[14] 范芳娟. 水蜜桃果实品质综合评价体系及数据库的建立与应用[D]. 浙江: 浙江大学, 2014: 11-16.

[15] 刘璇, 王沛, 毕金峰, 等. 基于层次分析法的晚熟品种苹果脆片品质评价[J]. 食品与机械, 2012, 28(5): 46-50.

[16] 郝学飞, 苏东民, 余大杰, 等. 近红外方法预测馒头品质[J]. 中国粮油学报, 2014(4): 113-117.

[17] 张文海, 姬中伟, 艾斯卡尔·艾拉提, 等. FT-IR 结合 SIMCA 法识别糯米产地[J]. 食品科学, 2012(8): 225-228.

[18] GALTIER O, DUPUY N, LEAU Y, et al. Geographic origins and compositions of virgin olive oils determinated by chemometric analysis of NIR spectra[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 595(1/2): 136-144.

信息窗

欧盟开始实施预包装食品营养素信息强制性标签

食品伙伴网讯 据食品导航网消息,根据欧盟消费者食品信息(FIC)条例 1169/2011 的规定,自 2016 年 12 月 13 日起,食品标签需标注营养素信息。

按照规定,厂家须在食品标签上标注能量值、脂肪量、饱和物、碳水化合物、糖、蛋白质、盐、补充信息(例如单不饱和脂肪酸、多不饱和脂肪酸、糖醇、淀粉、纤维、部分维生素和矿物质)的详细信息。

欧盟(FIC)1169/2011 条例自 2016 年 12 月 13 日起开始实施,合并了 2000/13/EC 食品标识、外观与广告与 90/496/EEC 食品营养标签两条指令。

欧盟食品饮料组织、欧盟零食协会等对这个规定表示欢迎。

据了解,除以上规定外,欧盟许多生产商与供应商已经通过"参考摄入量"图标在食品包装正面提供了每份食品的营养素信息与热量信息。

(来源:www.foodmate.net)