

基于近红外光谱技术的黄桃脆片可溶性固形物和硬度定量检测方法

Study on quantitative detection of soluble solids and firmness of yellow peach chips by near-infrared spectroscopy

曹念念¹ 刘 强^{2,3,4} 彭 菁¹ 屠 康¹

CAO Nian-nian¹ LIU Qiang^{2,3,4} PENG Jing¹ TU Kang¹

赵保民⁵ 朱金星⁵ 潘磊庆¹

ZHAO Bao-ming⁵ ZHU Jin-xing⁵ PAN Lei-qing¹

(1. 南京农业大学食品科技学院, 江苏 南京 210095; 2. 南京财经大学食品科学与工程学院,

江苏 南京 210023; 3. 江苏省现代粮食流通与安全协同创新中心, 江苏 南京 210023;

4. 江苏高校粮油质量安全控制及深加工重点实验室, 江苏 南京 210023;

5. 江苏派乐滋食品有限公司, 江苏 徐州 221008)

(1. College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing, Jiangsu 210095, China;

2. College of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance and Economics, Nanjing, Jiangsu

210023, China; 3. Collaborative Innovation Center for Modern Grain Circulation and Safety, Nanjing, Jiangsu

210023, China; 4. Jiangsu Key Laboratory of Quality Control and Further Processing of Cereals and

Oil, Nanjing, Jiangsu 210023, China; 5. Jiangsu Palarich Food Company, Xuzhou, Jiangsu 221008, China)

摘要:以多批次黄桃脆片为分析对象,分别采集了可见/短波近红外光谱(400~1 000 nm)和长波近红外光谱(1 000~2 500 nm)原始信息,分别采用标准正态变量变换(SNV)、多元散射校正(MSC)、移动平均平滑(MS)、一阶导数(1-Der)预处理后,建立了全波段线性偏最小二乘法(PLS)和非线性支持向量机(SVM)预测模型,并结合外部试验进行可行性验证。结果表明,基于 MSC-SVM 的可见/短波红外光谱模型对可溶性固形物预测效果最佳,验证集的決定系数(R_p)、预测均方根误差(RMSEP)、相对预测偏差(RPD)分别为 0.761、1.998% 和 1.532;而基于 MSC-SVM 的长波近红外光谱模型对硬度预测效果相对最佳,对应 R_p 、RMSEP 和 RPD 分别为 0.862、0.292 kg 和 1.991。基于近红外光谱系统可以实现对大批量黄桃

脆片品质参数的快速无损检测。

关键词:黄桃;脆片;近红外光谱;无损检测;可溶性固形物;硬度

Abstract: The spectral data was collected by using two different infrared spectroscopies with 400 to 1 000 nm (visible-shortwave) and 1 000 to 2 500 nm (longwave) from yellow peach chips. Then four mathematic algorithms, i. e. standard normal variate transformation (SNV), multiplicative scatter correction (MSC), moving-average smoothing (MS) and 1st-derivative (1-Der), were utilized in data preprocessing. Regression models by linear partial least squares (PLS) and non-linear support vector machine (SVM) were constructed for the predicting the soluble solids content (SSC) and firmness in yellow peach chips, respectively. Moreover, the feasibility analysis for prediction of SSC and firmness were vitrified by the external experiments. The results showed that the best performance for SSC prediction was obtained with R_p of 0.761, RMSEP of 1.998% and RPD of 1.532 by MSC-SVM algorithm in 400 to 1 000 nm. However, the best performance for firmness prediction was obtained with R_p of 0.862, RMSEP of 0.292 kg and RPD of 1.991 by MSC-SVM algorithm in 1 000 to 2 500 nm. All these findings demonstrated that the near-infrared spectroscopy could be utilized to monitor the quality of fruit chips

基金项目:江苏省重点研发计划项目(编号:BE2019312);国家自然科学基金项目(编号:31671926,31671925)

作者简介:曹念念,女,南京农业大学在读硕士研究生。

通信作者:刘强(1991—),男,南京财经大学讲师,博士。

E-mail: qiangliu@nufe.edu.cn

潘磊庆(1980—),男,南京农业大学教授,博士生导师,博士。E-mail: pan_leiqing@njau.edu.cn

收稿日期:2020-10-09

with non-destructive attributes, and also positively promote the development of online automated grading system.

Keywords: yellow peach; chip; near infrared spectroscopy; non-destructive detection; soluble solid; firmness

黄桃作为中国水果加工领域最具代表性的产品之一,其果实金黄艳丽,肉质细腻,酸甜适口且营养丰富,富含水溶性糖、维生素及多种矿物质元素,具有良好的营养保健价值^[1]。受果实自身生理特性影响,果实组织水分含量高且细胞壁较薄,除部分鲜食销售外,占比超过七成的黄桃用于罐头、脆片、果汁等综合深加工^[2]。然而,当前黄桃产业的发展主要集中在产量提升和市场开拓方面,分级主要停留在人工经验方面,对不同等级黄桃脆片的表面颜色、质地和糖含量等指标还没有明确的界限标准,缺乏可靠性和准确性,不适合大规模生产需要,在精细化分类分级和品牌建设方面有待进一步提高。可溶性固形物(Soluble solids content,SSC)和硬度等是反映黄桃脆片营养成分和质地品质的重要指标,SSC 含量与样本的甜度有直接关联,硬度则是脆片咀嚼时适口性的指标,它们是影响消费者购买的重要依据。但目前市场上流通的果蔬脆片存在明显的硬度以及糖度等不统一的现象,产品质量参差不齐,品牌效益受到限制。如何实现黄桃脆片生产过程中品质无损评价和在线分类分级,确保产品营养质量统一,对维护加工企业品牌建设具有重要现实意义。

新鲜水果组织内部富含水分且微观结构均匀,内部 O—H、C—H 及 N—H 等化学键倍频及伸缩振动等与近红外光谱吸收特性密切相关^[3]。果实软化过程中,多糖类含量的变化直接引起组织结构变化,进而影响组织对光吸收及散射的作用。然而,水果脆片在经过真空冷冻干燥等处理加工后,自由态水含量与微观结构发生了显著改变,这对后期近红外光谱的吸收及漫反射产生了严重的影响^[4]。团队^[5]前期对桃采后果肉光学特性、糖类含量和组织微观形态关联研究表明,桃果肉组织的硬度大小与果实光学特性(散射)相关性显著,这种内在联系为近红外光学技术对果实内部品质的检测提供了理论基础。对此,结合研究基础和产业提升的需求,如何开发或者建立一套黄桃脆片的无损检测方案值得进一步研究。

分子光谱技术(如近红外光谱)可以利用光子在农产品组织内部传播的特性,通过建立吸收、散射特性与化学组分和结构组织的关联性,实现样本成分的无损定性和定量分析^[6]。Cao 等^[7]采用可见近红外光谱技术对葡萄品质参数进行了准确预测,果实 SSC 和 pH 的预测回归系数 R 值分别为 0.978 1、0.906 5;Travers 等^[8]分别采用了 680~1 000 nm 和 1 100~2 350 nm 近红外光谱技术对梨果实 SSC 预测 R 值可达 0.917;类似研究也在苹

果^[8]、猕猴桃^[9]、红枣^[10]和黄桃^[11]等水果样本上成功应用。然而,以近红外光谱为代表的无损检测技术尚且集中在农产品原料的成分预测和缺陷检测方面,在水果加工副产物方面应用分析较少,特别是加工后产品物化特性发生了不同程度改变后,需要对水果加工产品进行可行性分析及研究。

为进一步推动近红外技术在水果深加工领域的应用和发展,研究拟以黄桃脆片为试验对象,分别获取多批次样本的黄桃脆片可见/短波近红外(400~1 000 nm)和长波近红外(1 000~2 500 nm)光谱信息,结合化学计量学方法,分析样本内部 SSC、硬度值与其近红外光谱间关联特性,尝试构建线性和非线性方法建立 SSC、硬度与近红外光谱间的数学模型,以实现根据近红外光谱对黄桃脆片可溶性固形物和硬度值的快速无损预测。

1 试验部分

1.1 材料、试剂与仪器

黄桃脆片:“83”品种的黄桃加工而成,分批共计购买 35 袋黄桃脆片,每袋挑选 9 片完整脆片(大小 $>2.3\text{ cm}^2$)用于试验分析,并于常温下 $[(25\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}]$ 避光贮藏备用,江苏派乐滋食品有限公司;

傅里叶近红外光谱仪:iS5N 型,美国赛默飞世尔科技公司;

面阵照式光纤光谱仪:PG2000-Pro 型,上海富享光学股份有限公司;

食品质构仪:TA-XT Plus 型,英国 Stable Micro System 公司;

台式高速离心机:Sigma 3K1 型,德国 Sigma 公司;

数显折光仪:PAL-1 型,日本 Atago 公司;

恒温水浴锅:HHZK 型,常州市国旺仪器制造有限公司;

商用电磁炉:WK2102T 型,美的集团有限公司;

分析天平:AR64CN 型,精度 0.000 1 g,美国奥豪斯公司。

1.2 硬度测定

采用 TA-XT Plus 质构仪及穿刺法进行硬度测定,选用 P0.25 S 球形探头。探头穿刺深度设为 1.00 cm。触发力设为 5.0 g,自动触发。测试时探头下压速度设为 1.00 mm/s,归程速度设为 1.00 cm/s。根据设备记录的应力—时间变化曲线,以其峰值表示样本硬度,单位为 kg。试验共测试 315 个样本,单个样本完成硬度测定后,收集后用于理化品质检测。

1.3 可溶性固形物测定

待测样本置于研钵中,粉碎研磨后过 40 目孔径筛,称取 $(0.50\pm 0.01)\text{ g}$ 粉末溶于 10 mL 蒸馏水中,沸水浸提 30 min。20 $^{\circ}\text{C}$ 下自然冷却至室温后过滤保留滤液。吸取

3 滴滤液置于折光仪检测端面,读取并记录试验数据。每个样本重复 3 次试验,并设定两组平行。取平均值用于后续数据统计分析与化学计量学建模。共计测试 315 个样本。

1.4 光谱测定

(1) 可见/短波近红外波段:可见/短波近红外光谱系统光源采用卤素灯,光谱仪采用 PG2000-Pro 面阵照式光纤光谱仪,光谱数据收集与预处理采用 Morpho3.2 软件,开机后预热 30 min 进行试验。根据预测试验结果,此次黄桃脆片光谱采集数据对应的平滑数设为 11,单个样本平均采集 40 次,样品与光源间距设为 2.77 mm。采用聚四氟乙烯白板(99%纯度)和关闭电源进行黑白校正。除去前后端噪声较大光谱区域,保留 400~1 000 nm 光谱数据。每个样品扫描 3 次,取平均值用于后续统计分析。

(2) 长波近红外波段:选择积分球固体采集模块,运用 Antaris 傅里叶变换光谱仪采集样品的漫反射光谱。根据预试验结果,设备参数设为光谱范围 1 000~2 500 nm 全波段扫描,分辨率设为 8 cm^{-1} ,扫描次数 64 次,背景光谱每隔 1 h 采集一次。为消除背景噪声对光谱信息干扰,开机预热 30 min 后进行试验。保留 1 000~2 500 nm 光谱数据。每个样本重复扫描 3 次,取平均值用于后续统计分析。

1.5 光谱预处理

采集的原始光谱信息校正后,仍可能存在光散射、随机噪声、吸收峰重叠以及基线漂移等现象。预处理方式分别采用:① 标准正态变量变换(Standard normal variate transformation, SNV);② 多元散射校正(Multiplicative scatter correction, MSC);③ 移动平均平滑(Moving-average smoothing, MS);④ 一阶导数(1st-derivative, 1-Der)对光谱数据进行处理。

1.6 建模方法

研究涉及构建基于近红外光谱的黄桃脆片可溶性固形物及硬度定量预测方法,分别采用偏最小二乘法(PLS)和支持向量机(SVM)数学分析方法构建线性和非线性化学计量模型。PLS 算法通过对数据进行变换后,重新投影成正交、互不相关的隐含变量(Latent variables, LVs)。该算法能同时对自变量 X 和因变量 Y 进行分解,并探讨自变量与因变量间的关联性。SVM 可以实现无损信号与理化指标之间的非线性关联性构建,运行的核函数可以自动实现有限样本信息最佳建模参数筛选(超参数 γ , 核参数 σ),能构造最优的非线性求解平面。试验中共计 315 个黄桃脆片样本,根据 Kennard-Stone 算法按建模集和验证集样本数之比 3:1 划分。

分别通过对建模集和验证集的决定系数(R_c 、 R_p)、建模均方根误差(RMSEC)、交互验证均方根误差(RMSECV)、预测均方根误差(RMSEP)、相对预测偏差

(RPD) 进行计算。其中, R_c 、 R_p 以及 RPD 值越大, RMSEC 和 RMSEP 值越小,代表模型的预测性能越高。

线性和非线性预测模型均利用 PLS 工具箱(the Mathworks Inc., USA)的 PLS 和 SVM 算法建模,对应的模型最优关键参数 LVs、 γ 和 σ 由工具箱中交互验证算法执行筛选,通常 LVs 和 σ 值高表示预测模型存在过拟合。

2 结果与分析

2.1 样本 SSC 和硬度分析

如表 1 所示,试验样本 SSC 和硬度指标覆盖范围较广,SSC 平均值为 85.95%,极值相差 15.08%;硬度平均值为 2.79 kg,极值相差 2.58 kg,表明试验样本对应的理化指标分布区间较大,离散程度较高,具备典型的样本代表性,对应的无损预测模型具有强说服力。

2.2 光谱特性

全体样本可见/短波近红外 400~1 000 nm 及长波近红外 1 000~2 000 nm 的光谱图如图 1 所示。不同样本的平均光谱吸收特性总体趋势相似性较高,重叠性较严重。在 460 nm 和 675 nm 附近处有明显的吸收峰,主要由黄桃脆片中类胡萝卜素、叶绿素等物质所产生;在 1 160,1 410,1 780,1 950,2 100,2 275 nm 附近有明显的特征吸收峰。这些光谱吸收波长分别与组织中 C—H, O—H 以及 N—H 化学键的周期性伸缩振动相关联,它们也是组成有机化合物的最基础化学键^[12-13]。1 160 nm 处吸收峰主要与样品中碳水化合物相关联^[14];游离态水的吸收峰分别对应 1 410 nm 和 1 950 nm 附近,这两个波长也是 O—H 的一级倍频和二级倍频^[15];1 780 nm 处吸收峰与物质中少量的脂肪族化合物相关,它对应了一 CH_2 的一级倍频^[16];而在 2 275 nm 处吸收峰与 C—H 组合频相关^[17]。根据 Cevoil 等^[13]研究结果表明,近红外波长下的光谱吸收大多数与—C—H 和—O—H 化学键的吸收相关,而这些化学键又是组成水分、可溶性糖、纤维素和果胶等物质的基础形式,这些化学物质含量的高低与样品自身的机械强度和营养特性密不可分。考虑到黄桃脆片的可见及近红外波长范围(400~2 500 nm)存在大量的化学信息,也同时包含部分噪声信息,各谱图之间存在基线平移等现象,无法通过普通的线性/非线性回归方程直接建立联系,因此尝试将化学计量学和特征波长提取方案相结合构建理化指标的近红外光谱预测模型。

表 1 黄桃脆片品质参数的统计分析

Table 1 Statistical analysis of quality attributes for yellow peach chips

指标	单位	最大值	最小值	平均值	标准差
SSC	%	91.76	76.68	85.95	3.02
硬度	kg	4.25	1.67	2.79	0.57

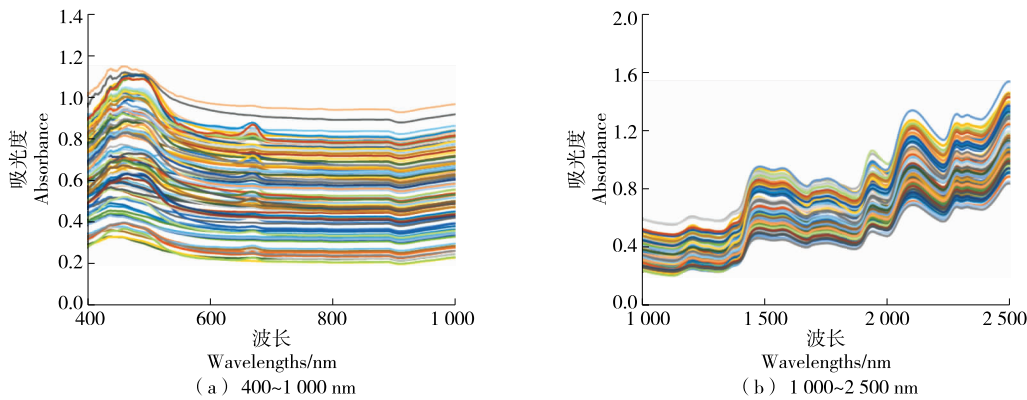


图 1 黄桃样本在 400~1 000 nm 及 1 000~2 500 nm 区域的近红外光谱

Figure 1 Spectral profiles of all samples in the region of 400~1 000 nm and 1 000~2 500 nm wavelengths

2.3 基于 400~1 000 nm 光谱的黄桃脆片内部品质预测模型建立

2.3.1 黄桃脆片 SSC 预测模型 在建立黄桃脆片 SSC 和硬度值预测模型过程中,采用留一法交叉验证寻找最佳模型参数,以 R_c 、 R_p 、RMSEC、RMSEP 和 RPD 值的大小来评价预测模型表现。基于 400~1 000 nm 光谱数据建立的黄桃脆片 SSC 模型结果如表 2 所示。

在不同光谱预处理方法中,除一阶导数光谱外,其他光谱预处理方法均能一定程度地降低模型预测误差,但模型改进效果不明显。在 PLS 建模中,经过 MSC 预处理构建的模型预测效果相对最佳,对应的 R_p 为 0.719,RPD 可达 1.392;在 SVM 建模中,MSC 预处理效果也相对最佳,对应的 R_p 为 0.756,RPD 可达 1.526。MSC 作为应用广泛的预处理方式,在补偿光谱数据中基线漂移和基线倾斜方面具有特定优势^[6]。在近红外光谱采集过程中出现的基线漂移通常由物理效应引起,例如由颗粒的不均匀性和光谱散射不均匀性造成的,MSC 方法则尝试通过将每个光谱曲线线性化至“理想”光谱,从而消除这种散

射影响^[18]。此次黄桃脆片近红外光谱采集过程中出现了大量的基线漂移现象,结合预处理建模效果进一步证实了 MSC 在消除散射不均匀性方面的优势。

对比 PLS 和 SVM 建模效果发现,即使在没有经过光谱预处理的条件下,SVM 算法仍能实现良好的预测效果($R_p=0.740$),而 PLS 算法对应的原始数据建模 R_p 低于 0.65。这表明了黄桃脆片中 SSC 含量与光谱信息间存在大量的线性和非线性关联,更适合采用 SVM 等非线性算法进行预测模型构建。

2.3.2 黄桃脆片硬度预测模型 由表 3 可知,在不同光谱预处理算法中,MSC 和 SNV 预处理后并未提高 PLS 预测模型精度,其中 MSC 处理后,PLS 模型预测效果相对最佳,对应的 R_p 为 0.712、RPD 为 1.472。而在 SVM 模型中,SNV 预处理方式预测效果相对最佳,对应的 R_p 为 0.681、RPD 为 1.415。这表明了不同建模算法对应的最优预处理方式各不相同,有必要在化学计量学建模前进行最优数据预处理方式筛选^[18]。

对比 PLS 和 SVM 建模效果发现,PLS 建模结果均

表 2 基于 400~1 000 nm 光谱的 SSC 建模和预测结果

Table 2 Prediction performance for SSC of yellow peach chips based on 400~1 000 nm wavelengths

模型	预处理	潜在变量	γ	σ	校正集		预测集		
					R_c	RMSEC/%	R_p	RMSEP/%	RPD
PLS	原始光谱	9	—	—	0.768	1.922	0.644	2.397	1.273
	平滑	9	—	—	0.779	1.886	0.657	2.374	1.286
	SNV	7	—	—	0.788	1.854	0.703	2.231	1.366
	MSC	8	—	—	0.792	1.837	0.719	2.190	1.392
	一阶导数	3	—	—	0.684	2.196	0.577	2.499	1.219
SVM	原始光谱	—	1.05×10^3	5.09	0.857	1.569	0.740	2.051	1.503
	平滑	—	1.61×10^3	1.06	0.750	2.041	0.279	2.977	1.025
	SNV	—	2.49×10^5	6.51×10^6	0.794	1.819	0.560	2.802	1.123
	MSC	—	5.76×10^4	1.12×10^3	0.850	1.602	0.756	2.008	1.526
	一阶导数	—	4.62×10^4	9.45×10^2	0.853	1.586	0.751	2.020	1.519

优于 SVM 建模结果,其光谱数据经 MSC 与移动平均平滑处理后的建模预测结果有较大提高。近红外光谱技术不仅可以简单用于果实硬度的预测,甚至可以用于开发应用型数据理论模型用于评价果实贮藏过程中硬度的动力学关联变化^[19]。

2.4 基于 1 000~2 500 nm 光谱的黄桃脆片内部品质预测模型建立

2.4.1 黄桃脆片 SSC 预测模型 由表 4 可知,基于 1 000~2 500 nm 光谱范围 SSC 的 PLS 建模和预测结果中,MSC 预处理方式虽然提高了预测精度,但对应的 R_p 和 RMSEP 仍仅为 0.489 和 2.863%,不能视为合格的品质预测方案。

对比发现,Li 等^[20]采用长波近红外光谱技术(930~2 548 nm)实现了同一批次梨果实 SSC 准确预测,对应的 RMSEC 和 RMSEP 仅为 0.49%和 0.35%,证实了长波红外技术在水果 SSC 预测方面的优势。试验中,黄桃脆片的 SSC 预测准确率低于水果样品,造成这种现象的主要原因

可能是新鲜水果 SSC 与水分含量有极其密切的关联性,而水分在近红外波段有明显的光谱吸收特性,这种 SSC—水分—光谱多维关联性对构建准确的化学计量学极其有用^[21]。管骁等^[22]结合苹果脆片水分、可溶性固形物、总糖等 5 个品质指标的权重系数后进行融合处理,明确了脆片品质等级,进而采用长波近红外光谱(1 000~2 500 nm)可以实现 80.00%~93.33%的准确区分,证实了长波红外技术评价水果脆片加工过程中综合品质的可行性,但预测的效果仅限于等级分类,未涉及品质参数回归判定。试验在此基础上,进一步结合了多元数据建模方案,对比了不同预测模型的效果,进一步证明了非线性 SVM 建模效果更佳,更适合后期产品内部综合品质的判定。

2.4.2 黄桃脆片硬度预测模型 由表 5 可知,基于 1 000~2 500 nm 光谱范围硬度的 PLS 建模和预测结果中,未处理的原始数据效果建模相对最佳,对应 R_c 和 RMSEC 分别为 0.856 和 0.290 kg, R_p 、RMSEP 和 RPD 分别为 0.783,0.353 kg 和 1.653,预处理后对模型精度没

表 3 基于 400~1 000 nm 光谱的硬度建模和预测结果
Table 3 Prediction performance for firmness of yellow peach chips from 400 to 1 000 nm wavelengths

模型	预处理	潜在变量	γ	σ	校正集		预测集		
					R_c	RMSEC/kg	R_p	RMSEP/kg	RPD
PLS	原始光谱	8	—	—	0.751	0.373	0.686	0.414	1.416
	平滑	8	—	—	0.755	0.371	0.684	0.415	1.409
	SNV	7	—	—	0.769	0.362	0.699	0.407	1.443
	MSC	7	—	—	0.767	0.363	0.712	0.398	1.472
	一阶导数	2	—	—	0.672	0.420	0.641	0.433	1.337
SVM	原始光谱	—	1.94×10^5	1.20×10^6	0.781	0.355	0.662	0.426	1.379
	平滑	—	2.17×10^5	2.10×10^6	0.783	0.353	0.665	0.426	1.381
	SNV	—	6.14×10^4	1.04×10^2	0.766	0.367	0.681	0.413	1.415
	MSC	—	2.69×10^4	1.01×10^2	0.776	0.360	0.667	0.423	1.385
	一阶导数	—	2.58×10^3	4.20	0.826	0.323	0.676	0.417	1.399

表 4 基于 1 000~2 500 nm 光谱的 SSC 建模和预测结果
Table 4 Prediction performance for SSC of yellow peach chips from 1 000 to 2 500 nm wavelengths

模型	预处理	潜在变量	γ	σ	校正集		预测集		
					R_c	RMSEC/%	R_p	RMSEP/%	RPD
PLS	原始光谱	9	—	—	0.745	1.776	0.347	3.146	0.976
	平滑	14	—	—	0.685	2.191	0.438	2.904	1.051
	SNV	7	—	—	0.820	1.306	0.471	2.194	1.049
	MSC	7	—	—	0.872	1.004	0.489	2.863	1.066
	一阶导数	3	—	—	0.836	1.138	0.463	2.973	1.038
SVM	原始光谱	—	47.2	6.63	0.915	2.110	0.040	3.211	0.959
	平滑	—	48.1	7.05	0.836	2.095	0.118	3.159	0.978
	SNV	—	9 030.0	140.00	0.695	2.207	0.460	2.696	1.130
	MSC	—	9 120.0	130.00	0.673	2.270	0.497	2.625	1.162
	一阶导数	—	3 540.0	27.50	0.962	0.772	0.559	2.517	1.215

有显著提升。但总体上来看,所有预测模型的说服力不够,预测精度有待进一步提高。

对比不同预处理方式结果表明,MSC 处理后的 SVM 模型建模效果相对最佳,对应的 RMSEP 为 0.292 kg,同时 R_c 和 RMSEC 保持在 0.979 和 0.116 kg,模型精度得到提升。对比不同建模方式发现,SVM 建模对应的预测精度优于 PLS 预测模型,其中 MSC-SVM 模型被确定为最优预测模型。

2.5 外部试验验证

结合上述研究结果,在全波段 SSC 和硬度建模结果

基础上发现,基于 MSC-SVM 下 400~1 000 nm 光谱信息的黄桃脆片 SSC 预测精度较高,而基于 MSC-SVM 下 1 000~2 500 nm 光谱信息的黄桃脆片硬度值预测精度更高。因此,采用外部试验进行独立验证,重新获取90个样本光谱及相关品质参数进行预测,结果如表 6 所示。SSC 对应的 R_p 和 RPD 分别能达到 0.761 和 1.532, RMSEP 为 1.998%;硬度对应的 R_p 、RPD 和 RMSEP 分别为 0.862、0.292 和 1.991 kg。虽然精度有待进一步提高,但初步证实了近红外光谱在水果脆片品质参数方面预测的可行性。

表 5 基于 1 000~2 500 nm 光谱的硬度建模和预测结果

Table 5 Prediction performance for firmness of yellow peach chips from 1 000 to 2 500 nm wavelengths

模型	预处理	潜在变量	γ	σ	校正集		预测集		
					R_c	RMSEC/kg	R_p	RMSEP/kg	RPD
PLS	原始光谱	18	—	—	0.856	0.290	0.783	0.353	1.653
	平滑	18	—	—	0.853	0.293	0.781	0.355	1.645
	SNV	16	—	—	0.887	0.254	0.772	0.368	1.606
	MSC	14	—	—	0.883	0.259	0.776	0.363	1.636
	一阶导数	15	—	—	0.961	0.157	0.735	0.398	1.457
SVM	原始光谱	—	4.72×10^6	4.38×10^9	0.880	0.270	0.686	0.422	1.375
	平滑	—	2.73×10^6	2.69×10^9	0.920	0.216	0.782	0.366	1.582
	SNV	—	7.45×10^3	1.61×10^3	0.976	0.118	0.821	0.334	1.772
	MSC	—	1.39×10^6	8.52×10^6	0.979	0.116	0.862	0.292	1.991
	一阶导数	—	4.53×10^4	2.16×10^3	0.987	0.097	0.734	0.396	1.456

表 6 黄桃脆片 SSC 和硬度的外部验证试验结果[†]

Table 6 Predicted results based on optimal wavelengths for SSC of yellow peach chips

变量	样本数	光谱波段/nm	校正集		预测集		
			R_c	RMSEC	R_p	RMSEP	RPD
SSC	90	400~1 000	0.851	1.595	0.761	1.998 ^a	1.532
硬度	90	1 000~2 500	0.979	0.116	0.862	0.292 ^b	1.991

[†] a 表示单位为%,b 表示单位为 kg。

3 结论

分别采用可见/短波近红外(400~1 000 nm)和长波近红外(1 000~2 500 nm)光谱技术建立了黄桃脆片可溶性固形物和硬度指标的无损预测模型,结合多种数据预处理方法和数据建模方案,实现了预测的模型的优化和改进。结果表明,经多元散射校正预处理后,基于可见/短波近红外光谱(400~1 000 nm)支持向量机模型预测精度相对最优,对应验证集的决定系数和相对预测偏差分别为 0.761 和 1.532;然而,在硬度的预测中,基于长波近红外光谱(1 000~2 500 nm)的支持向量机模型预测精度相对最优,对应验证集的决定系数和相对预测偏差分别为 0.862 和 1.991。试验证明了近红外光谱结合化学计量

模型可实现水果加工制品的无损检测,但研究尚且仅集中在加工成品方面,建议后续研究侧重脆片加工过程的无损监控,以期推动实现果蔬深加工产业智能化控制。

参考文献

[1] 金丽梅, 廖梓钊, 隋世有, 等. 非油炸黄桃脆片的加工工艺[J]. 现代食品科技, 2020, 36(2): 186-193.
[2] 刘春菊, 王海鸥, 牛丽影, 等. 蔗糖调控对气流膨化黄桃片微观结构及品质的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(11): 113-120.
[3] TRAVERS S, BERTELSEN M G, PETERSEN K K, et al. Predicting pear (cv. Clara Frijs) dry matter and soluble solids content with near infrared spectroscopy[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 59(2): 1 107-1 113.

- [4] WEI Kang-li, MA Chen, SUN Ke, et al. Relationship between optical properties and soluble sugar contents of apple flesh during storage [J]. Postharvest Biology and Technology, 2020, 159: 111021.
- [5] MA Chen, FENG Li, PAN Lei-qing, et al. Relationships between optical properties of peach flesh with firmness and tissue structure during storage[J]. Postharvest Biology and Technology, 2020, 163: 111134.
- [6] NICOLA B M, BEULLENS K, BOBELYN E, et al. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review [J]. Postharvest Biology & Technology, 2007, 46(2): 99-118.
- [7] CAO Fang, WU Di, HE Yong. Soluble solids content and pH prediction and varieties discrimination of grapes based on visible-near infrared spectroscopy[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2010, 71: S15-S18.
- [8] BOBELYN E, SERBAN A, NICU M, et al. Postharvest quality of apple predicted by NIR-spectroscopy: Study of the effect of biological variability on spectra and model performance[J]. Postharvest Biology and Technology, 2010, 55(3): 133-143.
- [9] CLARK C J, MCGLONE V A, DE SILVA H N, et al. Prediction of storage disorders of kiwifruit (*Actinidia chinensis*) based on visible-NIR spectral characteristics at harvest[J]. Postharvest Biology and Technology, 2004, 32(2): 147-158.
- [10] WANG Jiang-zhou, NAKANO K, OHASHI S. Nondestructive evaluation of jujube quality by visible and near-infrared spectroscopy[J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(4): 1119-1125.
- [11] 刘燕德, 吴明明, 孙旭东, 等. 黄桃表面缺陷和可溶性固形物光谱同时在线检测[J]. 农业工程学报, 2016(6): 289-295.
- [12] COZZOLINO D, CHREE A, SCAIFE J R, et al. Usefulness of near-infrared reflectance (NIR) spectroscopy and chemometrics to discriminate fishmeal batches made with different fish species[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(11): 4459-4463.
- [13] CEVOLI C, GORI A, NOCETTI M, et al. FT-NIR and FT-MIR spectroscopy to discriminate competitors, non-compliance and compliance grated Parmigiano Reggiano cheese[J]. Food Research International, 2013, 52(1): 214-220.
- [14] KAVDIR I, BUYUKCAN M B, KOCABIYIK H, et al. Nondestructive olive quality detection using FT-NIR spectroscopy in reflectance mode[J]. Acta Horticulturae, 2009(824): 373-380.
- [15] 褚小立. 化学计量学方法与分子光谱分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 150-170.
- [16] HUCK C W, GUGGENBICHLER W, BONN G K. Analysis of caffeine, theobromine and theophylline in coffee by near infrared spectroscopy (NIRS) compared to high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled to mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 538(1/2): 195-203.
- [17] MA Te, LI Xin-ze, INAGAKI T, et al. Noncontact evaluation of soluble solids content in apples by near-infrared hyperspectral imaging[J]. Journal of Food Engineering, 2018, 224: 53-61.
- [18] NICOLA B M, DEFRAEYE T, DE KETELAERE B, et al. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality[J]. Review of Food Science & Technology, 2014, 5(1): 285-312.
- [19] DIJK C V, BOERIU C, PETER F, et al. The firmness of stored tomatoes (cv. Tradiro) 1: Kinetic and near infrared models to describe firmness and moisture loss[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 77(3): 575-584.
- [20] LI Jiang-bo, TIAN Xi, HUANG Wen-qian, et al. Application of long-wave near infrared hyperspectral imaging for measurement of soluble solid content (SSC) in pear[J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(11): 3087-3098.
- [21] WU Di, SUN Da-wen, HE Yong. Application of long-wave near infrared hyperspectral imaging for measurement of color distribution in salmon fillet[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2012, 16: 361-372.
- [22] 管骁, 饶立, 刘静, 等. 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[J]. 食品与机械, 2016, 32(12): 45-49.

信息窗

西班牙强调新面包质量标准所发挥的重要作用

西班牙农渔食品部3月2日发布消息,西班牙于当日召开线上面包会议“CPOAN21”。

西班牙食品产业部部长线上举行了开幕式,强调2019年发布的新面包质量标准皇家法令308/2019所发挥的重要作用,该标准恢复了消费者对该国烘焙产品的信心。

西班牙新面包质量标准内容包括对各类面包的定义及命名,工匠面包的制作要求,原材料以及其他成分

的要求等。其中,主要变化为增加了酸面团和全麦面包的定义以及工匠面包的制作要求等规定。

面包产业是西班牙的重要产业,西班牙政府帮助消费者了解诸如酸面团、全麦面包和工匠面包等产品,提倡公众消费税率被降为4%的更为健康的面包(例如全麦面包,用除小麦或麸皮以外的谷类制成的产品)。

(来源: <http://news.foodmate.net>)