

可见/近红外光谱半透射法检测苹果中可溶性固形物含量

袁雷明¹, 高海宁², 吕松¹, 蔡健荣^{1*}

(1. 江苏大学食品与生物工程学院, 镇江 212013;

2. 镇江格瑞特仪器设备有限公司, 镇江 212013)

摘要: **目的** 检验自行搭建的半透射光谱采集平台检测水果中可溶性固形物含量的可行性, 并比较不同光谱采集方式对光谱模型的影响。 **方法** 以红富士苹果为检测对象, 光谱采集平台中的 USB2000+ 光谱仪采集半透射光谱数据, Antaris II FT-NIR 光谱仪采集漫反射光谱数据, 同标准法检测得到的苹果可溶性固形物含量建立偏最小二乘(PLS)模型, 并结合不同的预处理方式优化近红外光谱模型。 **结果** 比较发现采用半透射的光谱采集方式优于漫反射方式。半透射光谱采用平滑处理后模型预测性能最佳, 对样本预测得到相关系数为 0.937, 均方根误差为 0.517。 **结论** 自行搭建的光谱采集平台可行, 为今后检测水果的光谱采集方式提供参考。

关键词: 可见/近红外; 无损检测; 半透射光谱; 苹果; 可溶性固形物含量

Non-destructive analysis of soluble solids content in apple by VIS/NIR semi-transmittance

YUAN Lei-Ming¹, GAO Hai-Ning², LV Song¹, CAI Jian-Rong^{1*}

(1. School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. Zhenjiang Grate Equipment Co., Ltd, Zhenjiang 212013, China)

ABSTRACT: Objective The feasibility of self-built platform by semi-transmittance mode acquired spectrum in detection of the soluble solid content (SSC) in apples was studied, and the difference of two spectral acquisitions on the model of spectral dataset was also compared. **Methods** Fuji apples were used as detected object. The semi-transmitted and diffuse reflectance spectral datasets were acquired by the USB2000+ and Antaris II FT-NIR spectrometers respectively, and were combined with the apples' SSC determined by national standard method, to establish the partial least squares (PLS) models, which was optimized by several pretreatments. **Results** After comparison of the models, it was found that the spectrum acquired by semi-transmittance mode was better than diffuse reflectance mode, while the performance of the model showed the best after spectral smoothing, with the R_p of 0.937, as well as the RMSEP value of 0.517 for external samples. **Conclusion** The study showed that the self-built platform is useful for detecting apple fruit and can be a good reference for spectral acquisition of non-destructive determination in future.

KEY WORDS: Vis/NIR; non-destructive detection; semi-transmitted spectrum; apple; soluble solids content

基金项目: 国家自然科学基金项目(30771243)

*通讯作者: 蔡健荣, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事食品、农产品快速检测技术、收获机器人技术研究。E-mail: Jrcai@ujs.edu.cn.

1 引言

近些年来, 可见/近红外光谱分析技术已经广泛应用于水果内部品质无损检测的研究^[1,2], 并且逐步由实验室研究向实际生产、在线检测方向发展^[3,4], 对苹果^[5]、梨^[6]、柑橘^[7]、番茄^[8]、猕猴桃^[9]等水果内部品质进行检测。随着光感技术的发展, 光谱仪越来越微型化^[10], 极大方便了现场检测以及成本的降低^[11], 光纤光谱仪的出现, 更是加快了光谱检测技术应用到实际生产的步伐。

当前, 基于可见/近红外光谱技术检测水果内部品质, 虽有一些企业推出了商品化的便携式水果内部品质检测仪, 却并未得到推广, 主要是价格昂贵、检测精度有限。这些检测仪主要以漫反射方式采集光谱信息, 不能够有效反映水果的内部信息。为寻找有效的光谱采集方式, Fraser 等人利用穿刺方法证实光谱可在水果内部穿透^[12], 得到丰富的光谱信息但信号较弱^[13]。Fan^[14]采用透射方式采集苹果光谱信息, 认为模型受苹果摆放位置影响较大。针对当前研究存在的问题, 本研究设计了近红外光谱采集平台, 利用 USB2000+ 光纤光谱仪采集苹果的半透射光谱数据, 并同 Antaris II FT-NIR 光谱仪漫反射方式采集光谱数据进行比较。

2 材料与方法

2.1 试验材料

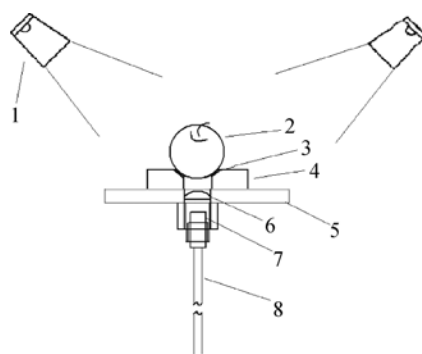
试验选用的山东烟台红富士苹果购自本地批发市场, 挑选 62 个苹果, 外形端正, 最大横径均为 80 mm 左右。用湿布将苹果表面擦净, 编号后置于空调室内 24 h。试验操作均在 20 °C 的空调室内完成。

2.2 光谱数据采集

采用两种近红外光谱仪, 一种为 USB2000+ 微型便携式光谱仪(美国 Ocean Optics 公司), 检测波长 350~1025 nm, 共 2048 个波数点, 信噪比为 250:1; 另一种为 Antaris II 傅里叶变换近红外(FT-NIR)光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司), 检测波长为 1000~2500 nm。

结合自行搭建的光谱采集平台, 利用 USB2000+ 光谱仪采集样本的半透射光谱数据。图 1 为光谱采集平台示意图, 6 个卤素灯光源(Philips, MR16 12V 50W)均匀安置于托盘的周围; 在托盘下方安装凸透镜和一个可以上下调节的准直透镜, 以汇聚透射光线; 托

盘中心附有一层黑色软质材料, 以防漏光; 托盘表面涂有反光材料, 增加光照效率。光谱采集参数设置积分时间为 100 ms, 平均采集次数为 4, 平滑窗口为 6。使用 FT-NIR 光谱仪采集样本的漫反射光谱数据, 采集条件设置以仪器内置背景为参比, 积分球漫反射, 扫描范围为 10000~4000 cm^{-1} , 扫描次数 16 次, 分辨率为 8 cm^{-1} 。光谱采集点均以苹果最大横径处每旋转 120° 为采集, 取三条光谱的平均值作为样本的光谱曲线。图 2 为两种不同采集方式的平均光谱曲线。



1、卤素灯光源; 2、检测样本; 3、黑色软质材料; 4、采样托盘; 5、试验平台; 6、凸透镜; 7、准直透镜; 8、光纤;

图1 样本的半透射光谱采集方式

Fig. 1 Sampling spectrum data by semi-transmission mode

2.3 可溶性固形物含量检测

光谱采集结束后, 取苹果的可食用部分进行榨汁、过滤后用数字阿贝折射仪(WAY-2S, 上海精密科学仪器有限公司)检测可溶性固形物含量(SSC), 三次测量取相近两次的平均值。表 1 为 62 个试验样本按 2:1 的比例分为校正集与验证集的可溶性固形物含量统计结果。

2.4 光谱处理

观察图 2, 由 FT-NIR 采集得到的漫反射光谱噪声较小, 波形平滑, USB2000+ 采集得到的半透射光谱曲线, 两端噪声较大, 结合 700~900 nm 为近红外评判水果内部品质指标的“诊断窗口”^[13], 故选择区间 550~900 nm 作为样本可溶性固形物的光谱分析区域。为减少样本的光谱差异, 比较不同的光谱预处理方法对模型性能的影响, 采用多元散射校正(MSC)、标准归一化(SNV)、平滑以及一阶导数等几种预处理进行比较。TQ analyst v8.1 (美国 Thermo Nicolet 公司) 光谱分析软件将用来对光谱数据进行预处理和建立模型, 并在 Microsoft Excel2003 中画散点图。

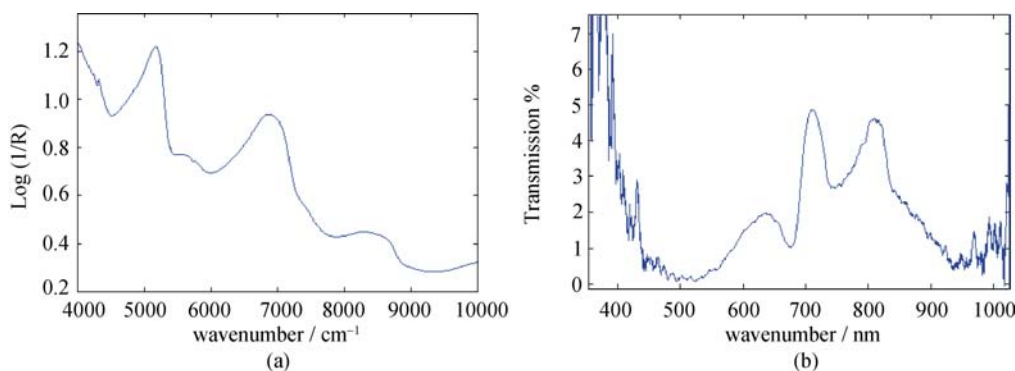


图 2 苹果的平均光谱曲线
a: FT-NIR 采集的漫反射光谱; b: USB2000+采集的半透射光谱
Fig. 2 The average spectrum of apples
a: diffuse reflectance mode by FT-NIR; b: semi-transmission mode by USB2000+

表 1 苹果可溶性固形物含量的统计结果
Table 1 Statistic results of apples' soluble solids content (SSC %Brix)

	样本数	可溶性固形物含量(%Brix)			变异系数(%)
		平均值	区域	标准差	
总样本	62	12.08	9.2~15.2	1.58	13.08
校正集	41	12.12	9.2~15.2	1.65	13.61
验证集	21	11.99	9.6~15.05	1.61	13.4

3 结果与分析

3.1 基于不同光谱仪器的模型比较

两种光谱仪采集得到的不同波段区间的光谱数据, 分别建立偏最小二乘(PLS)模型, 表 2 为不同光谱采集方式的光谱数据建立偏最小二乘(PLS)模型的统计结果, 表中: LVs 表示主成分数, R_c 校正集相关系数, R_p 验证集相关系数, RMSEC 校正集均方根误差, RMSEP 验证集均方根误差。漫反射方式采集的光谱采用 10 个主成分因子建立 PLS 模型, 优于半透射光谱模型, 但对验证集样本的预测能力却不如半透射光谱模型, 说明以漫反射方式采集的光谱不能有效反映整个水果内部的品质信息。这是因为漫反射光谱采集方式是基于检测对象的某一局部, 同时漫反射光线穿透能力有限, 不能够检测到水果的深层信息; 而配有均匀光照的半透射的采集方式可以使透射光线携带更多水果内部信息, 不仅避免引入光线与水果内核组织作用带来的干扰信息, 而且减小因水果阴阳面糖分分布不均带来的影响。

3.2 优化光谱模型

为提高半透射方式的近红外光谱预测模型, 结

合不同的光谱预处理方法, 对验证集样本进行预测。表 3 为不同处理方法模型的统计结果。采用多元线性校正(MSC)、标准正态分布(SNV)预处理方法, 模型的预测性能明显变差; 采用一阶导数(1stD)方法使模型对校正集样本的预测精度虽有所提高, 但对验证集样本的预测性能仍较差; 采用平滑处理后光谱所建模型鲁棒性最好, 验证集的相关系数达 0.937, 预测均方根误差为 0.517, 说明平滑处理可减小光谱噪声、提高模型预测性能。图 3 为光谱平滑后建立 PLS 模型的预测散点图, 从图中可以看出样本可溶性固形物含量的实际值与模型预测值之间存在明显的线性关系。

4 结 论

试验比较了两种光谱仪漫反射和半透射的光谱采集方式对近红外光谱偏最小二乘(PLS)模型的影响, 结果表明: 采用半透射光谱采集方式与漫反射光谱采集方式检测精度基本相当, 但试验所采用的漫反射 FT-NIR 光谱仪体积庞大, 价格昂贵, 而 USB2000+ 光纤光谱仪体积小, 价格相对便宜, 性能可满足生产检测需要, 便于推广应用。结合几种预处理方法优化

表 2 不同光谱范围的建模结果
Table 2 Performance of spectral model based on different wave numbers

光谱采集	LVs	R_c	R_p	RMSEC	RMSEP
漫反射法 1000~2500 nm	10	0.957	0.905	0.452	0.594
半透射法 550~900 nm	4	0.945	0.915	0.481	0.527

表 3 不同光谱预处理的建模结果
Table 3 Performance of spectral model based on different pre-processing

Pre-processing	LVs	R_c	R_p	RMSEC	RMSEP
None	4	0.945	0.915	0.481	0.527
MSC	4	0.941	0.894	0.531	0.566
SNV	4	0.936	0.861	0.551	0.591
1 st D	5	0.957	0.867	0.454	0.533
SMOOTH	4	0.953	0.937	0.472	0.517

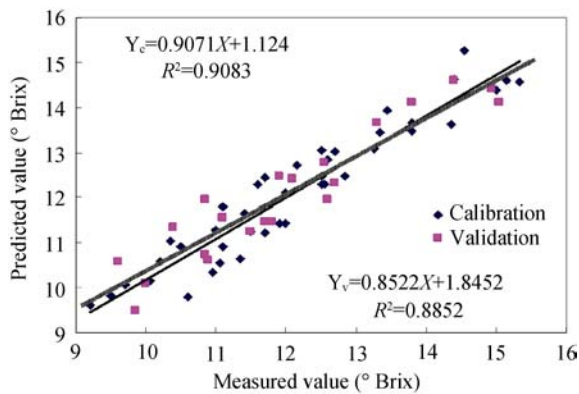


图 3 平滑处理后模型对可溶性固形物含量的预测结果
Fig. 3 Scatter plots of predicted versus measured SSC obtained by SMOOTH pre-process

半透射的近红外光谱模型,发现平滑后的光谱可提高模型性能,表明自行搭建的半透射光谱采集平台可行,为今后实际生产提供参考。

参考文献

[1] Nicolai BM, Beullens K, Bobelyn E, *et al.* Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review[J]. *Postharvest Biol Technol*, 2007, 46(2): 99–118.

[2] Lin T, Ying YB. Review of progress in application visible/near-infrared spectroscopy inn liquid food detection[J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2008, 28(2): 285–290.

[3] Huang HB, Yu HY, Xu HR, *et al.* Near infrared spectroscopy for on/in-line monitoring of quality in foods and beverages: A

review[J]. *J Food Eng*, 2008, 87(3): 303–313.

[4] Sun T, Xu HR, Ying YB. Progress in Application of Near Infrared Spectroscopy to Nondestructive On-line Detection of Products/Food Quality[J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2009, 29(1): 122–126.

[5] Gabioud S, Baumgartner D, Gasser F, *et al.* Non-Destructive Quality Measurements on Apples[J]. *Proc Int ConfRip Regul Postharvest Qual*, 2008, (796): 217–224.

[6] Xu H, Qi B, Sun T, *et al.* Variable selection in visible and near-infrared spectra: Application to on-line determination of sugar content in pears[J]. *J Food Eng*, 2011,72(6):22–28.

[7] Cayuela JA. Vis/NIR soluble solids prediction in intact oranges (*Citrus sinensis* L.) cv. Valencia Late by reflectance[J]. *Postharvest Biol Technol*, 2008, 47(1): 75–80.

[8] Khuriyati NA, Matsuoka, Kawano S. Precise near infrared spectral acquisition of intact tomatoes in interactance mode[J]. *J Near Infr Spectrosc*, 2004, 12(6): 391–395.

[9] 蔡健荣, 汤明杰. 基于 siPLS 的猕猴桃糖度近红外光谱检测[J]. *食品科学*, 2009, 4: 250–253.

[10] Liu YD, Gao RJ, Sun XD. Review of Portable NIR Instruments for Detecting Fruit Interior Quality[J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2010, 30(10): 2874–2878.

[11] Capitán-Vallvey LF, Palma AJ. Recent developments in handheld and portable optosensing—A review[J]. *Anal Chim Acta*, 2011, 696(1–2): 27–46.

- [12] Fraser DG, Jordan RB, Kunnemeyer R, *et al.* Light distribution inside mandarin fruit during internal quality assessment by NIR spectroscopy[J]. *Postharvest Biol Technol*, 2003, 27(2): 185–196.
- [13] Fraser DG, Kunnemeyer R. Letter to the Editor[J]. *Postharvest Biol Technol*, 2001, 22(3): 191–194.
- [14] Fan GQ, Zha JW, Du R, *et al.* Determination of soluble solids and firmness of apples by Vis/NIR transmittance[J]. *J Food Eng*, 2009, 93(4): 416–420.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



袁雷明, 男, 硕士, 主要从事计算机无损检测技术和农产品在线快速检测装备方面研究。

E-mail: leiming_0407@126.com



蔡健荣, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事食品、农产品快速检测技术研究。

E-mail: Jrcai@uj.s.edu.cn

“新资源食品”专题约稿

“新资源食品”是指在我国新研制、新发现、新引进的无食用习惯的, 符合食品基本要求的物品称。卫生部目前批准了二十几项新资源食品, 例如: 仙人掌、金花茶、芦荟、双歧杆菌、嗜酸乳杆菌等。由于新资源食品的重要营养价值, 其研发、利用越来越得到重视。

鉴于此, 本刊特别策划了“新资源食品”专题, 围绕新资源的功能、开发、应用、安全质量控制等的相关技术和方法等问题展开讨论, 计划在2013年出版。编辑部特向各位专家诚征惠稿, 综述、研究论文均可, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。请在2012年12月31日前通过网站或Email投稿。我们将快速处理并优先发表专题论文。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

Email: tougao@chinafoodj.com

《食品安全质量检测学报》编辑部