

基于近红外漫反射光谱技术判别柿子品种和贮藏期的研究

张鹏¹, 王丹², 李江阔^{1*}, 鲁晓翔², 陈绍慧¹

(1. 国家农产品保鲜工程技术研究中心, 天津市农产品采后生理与贮藏保鲜重点实验室, 天津 300384;
2. 天津商业大学生物技术与食品科学学院, 天津市食品生物技术重点实验室, 天津 300134)

摘要: **目的** 通过近红外漫反射光谱技术建立了柿子不同品种和贮藏期的快速判别方法。**方法** 实验对贮藏冷库(0±0.5 °C)20 d、40 d、60 d的磨盘柿和阳丰甜柿的近红外光谱(400~2500 nm)进行平滑、一阶倒数和标准正常化处理(SNV)处理, 采用主成分分析法(PCA)建立判别模型。**结果** 在全波长范围内, 不同品种定标模型的正确分类率达到100%; 阳丰甜柿不同贮藏期的正确分类率达到97.78%; 磨盘柿不同贮藏期的正确分类率达到98.89%。3个预测模型的累积准确率达到96.67%。**结论** 通过近红外漫反射光谱技术, 判别不同品种的柿子并预测其贮藏期具有应用价值。

关键词: 近红外漫反射光谱; 柿子; 品种; 贮藏期; 判别

Identification of different varieties and storage time of persimmon by near infrared diffuse reflectance spectroscopy

ZHANG Peng¹, WANG Dan², LI Jiang-Kuo^{1*}, LU Xiao-Xiang², CHEN Shao-Hui¹

(1. National Engineering and Technology Research Center for Preservation of Agricultural Products, Tianjin Key Laboratory of Postharvest Physiology and Storage of Agricultural Products, Tianjin 300384, China;
2. College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin Key Laboratory of Food Biotechnology, Tianjin 300134, China)

ABSTRACT: Objective A rapid method was developed for identification of different varieties and storage time of persimmon by near infrared diffuse reflectance spectroscopy(NIRS). **Methods** 'Mopan' permissions and 'Yangfeng' sweet persimmons were collected and refrigerated at 0±0.5 °C for 20 d, 40 d and 60 d storage, and their spectra were acquired respectively by NIRS. After smooth processing, first derivative and standard normal variate (SNV), principal component analysis(PCA) was used to establish identification models. **Results** The calibration model for different varieties of persimmon, the correct classification rate was 100%. The calibration model for different storage time of 'Yangfeng' sweet persimmon, the correct classification rate was 97.78%. The calibration model for different storage time of mopan persimmon, the correct classification rate was 98.89%. Three prediction models cumulative accuracy rate was 96.67%. **Conclusion** The qualitative identification of different kinds of persimmon and their storage time by near infrared diffuse reflectance spec-

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAD38B01)、天津市重点科技攻关项目(11ZCKFNC01900)、天津市农业科学院院长基金项目(12004)

Fund: Supported by the National Science and Technology Support Project of China (2012BAD38B01), Key scientific and technological project in Tianjin(11ZCKFNC01900), and President Foundation of Tianjin academy of agriculture sciencest (12004).

*通讯作者: 李江阔, 副研究员, 主要研究方向为农产品贮运保鲜及无损检测。E-mail: lijkuo@sina.com

*Corresponding author: LI Jiang-Kuo, Associate Professor, National Engineering and Technology Research Center for Preservation of Agricultural Products, Jinjing Road, Xiqing District, Tianjin 300384, China. E-mail: lijkuo@sina.com

troscopy has application value.

KEY WORDS: near infrared diffuse reflectance spectroscopy; persimmon; different varieties; storage time; identification

1 引言

柿果原产于我国, 品种多样, 占世界产量的 60%, 柿果营养丰富, 风味独特, 具有较高的经济价值。但在贮藏过程中, 柿果易衰老褐变, 并逐步腐烂, 使食用品质下降, 终而失去商品价值。因此, 研究一种快速的柿子品种及其贮藏期的判别方法是十分必要的。

近年来, 近红外无损检测技术已经被广泛应用于果蔬内部品质的检验^[1-3]、不同成熟度的检验^[4-6]、品种^[7-12]及贮藏期^[13-15]的鉴别等。现有柿子品质近红外无损检测多为定量分析, 在柿子品种与贮藏期的定性判别方面相关报道较少。张淑娟等^[16]应用近红外检测技术研究了柿子的可溶性固形物含量。张鹏等^[17-19]利用近红外漫反射技术定量分析了柿子硬度、单宁及表面颜色。本研究以阳丰甜柿和磨盘柿两个品种, 应用近红外漫反射光谱技术分别对柿子的品种和贮藏期进行定性判别, 从而建立近红外快速判别模型, 为今后无损、在线检测分析提供依据。

2 材料与方法

2.1 实验材料与处理

磨盘柿、阳丰甜柿于 2012 年 10 月 16 日采自北京平谷县, 采收时挑选成熟度(约为八成熟)一致、无病虫害和机械损伤的果实, 采收当天将果实运至实验室进行处理。

柿子预冷 24 h 后用 0.025 mm 厚微孔袋包装, 置于冷库(0 ± 0.5 °C)中贮藏。分别于贮藏 20、40、60 d

取出, 在室温($18\sim 20$ °C)下平衡 24 h 后进行测定。测定前, 将果实擦干, 排序标记后进行扫描。

2.2 光谱的采集

实验使用 NIRS DS2500 近红外漫反射光谱仪(丹麦 Foss 公司), 采用全息光栅分光系统, 硅(400~1100 nm)和硫化铅(1100~2500 nm)检测器用于信号采集, 扫描波长范围是 400~2500 nm, 扫描方式为单波长、快速扫描, 扫描次数为 32 次。配置 Nova 分析软件和 WinISI4 定标软件。测量时避开表面缺陷部位(如伤疤、污点等), 在柿果赤道线上阴阳面各取一点放在 Slurry Cup 上进行光谱扫描。

2.3 模型的建立与验证

分别建立不同品种柿子、阳丰甜柿贮藏期、磨盘柿贮藏期的判别模型, 并用未知样品进行验证。样品集的个数如表 1 所示。

利用 WinISI4 分析软件, 对原始光谱进行平滑处理、一阶倒数和标准正常化处理(SNV)处理, 以去除噪声和提取最有效信息。采用主成分分析(PCA)的方法结合偏最小二乘法(PLS)建立判别模型。PCA 方法能将数据降维, 在不丢失主要光谱信息的前提下选择为数较少的新变量来代替原来较多的变量, 使数目较少的新变量成为原始变量的线性组合, 主成分累积率越高, 结果越准确。而偏最小二乘法则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别的。然后再用未参与定标的样品对判别模型进行验证, 评价模型的可行性。预测模型的质量通过判断正确率作为评价指标。

表 1 样品集个数

Table 1 Composition of the sample collection

样品集	不同品种		阳丰甜柿冷藏期			磨盘柿冷藏期		
	阳丰甜柿	磨盘柿	20 d	40 d	60 d	20 d	40 d	60 d
定标集	180	180	60	60	60	60	60	60
预测集	60	60	20	20	20	20	20	20

3 结果与分析

3.1 柿子原始光谱

近红外光谱是介于可见光谱区和中红外光谱区之间的电磁波, 波长范围为 780~2526 nm。近红外光谱主要是由分子中含氢基团(如 O-H, N-H, C-H, S-H)的倍频和合频产生特征性吸收。图 1 为磨盘柿和甜柿的近红外光谱图, 图 2 为不同贮藏期柿子的近红外光谱图。从图 1 中可见, 磨盘柿和甜柿的原始光谱图中存在着差异, 波长范围 780~1400 nm 内差异较为明显, 此波长范围主要是含氢官能团三级和二级倍频的吸收带, 而波长范围 1500~1800 nm 主要是含氢官能团一级倍频的吸收带。柿子不耐贮藏, 贮藏 60 d 后果实褐变加重、腐烂率增加, 本文试验选取了贮藏 20 d、40 d、60 d 的完好柿果进行试验。从图 2 磨盘柿和阳丰甜柿不同贮藏期的近红外光谱图存在同一个规律, 即随着贮藏期的延长, 在近红外光谱区其吸光度值逐渐增大, 表明伴随着果实品质的劣变, 果实组织结构发生了变化进而导致果实中含氢官能团积累, 近红外光谱的吸光度值增加。以上均说明近红外光谱图捕获的信息与柿子内在品质之间有着一定的变化规律。因此, 本研究用近红外漫反射光谱对不同品种柿子及其贮藏期进行快速定性判别分析。

3.2 柿子不同品种的判别模型

对磨盘柿和阳丰甜柿不同品种的原始光谱进行平滑处理、一阶倒数和标准正常化处理(SNV)处理后, 进行了 PCA 分析, 分析以前两个主成分为纵横坐标, 建立了两个品种柿子的二维得分图, 如图 3 所示。从图中可以看出, 主成分 PC1 和主成分 PC2 贡献率分别为 78.65%、18.32%, 两个品种的柿子可以

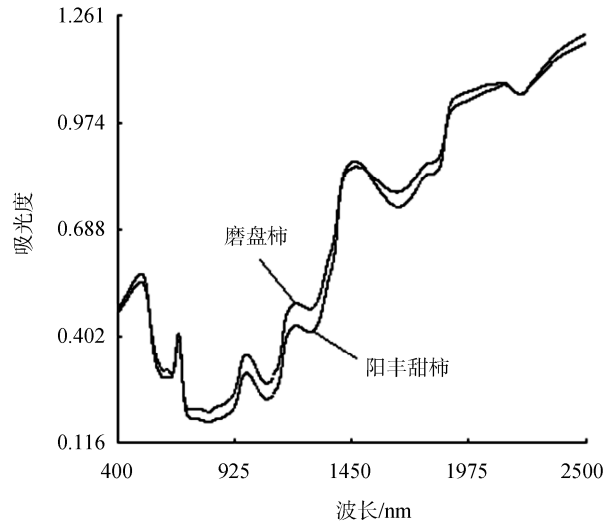


图 1 不同品种柿子的原始光谱图
Fig. 1 Raw absorption spectra of different varieties of persimmon fruit

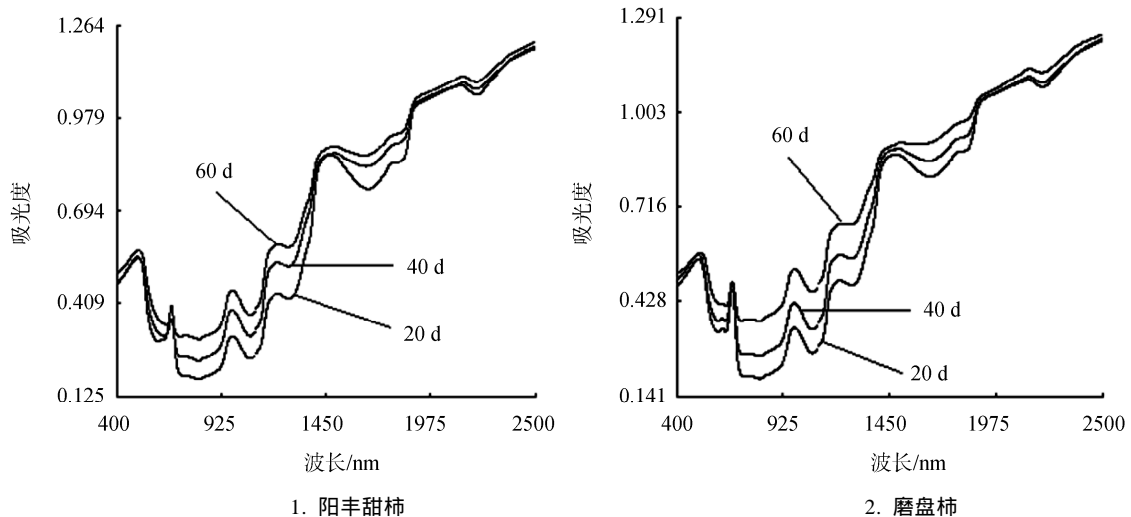


图 2 不同贮藏期柿子的原始光谱图
Fig. 2 Raw absorption spectra of persimmon fruit with different storage period

被完全的区分开, PCA-PLS 建立判别模型的正确分类率达到 100%。

3.3 甜柿不同贮藏期的判别模型

为了研究阳丰甜柿的贮藏期, 在贮藏 20、40、60 d 的甜柿, 采用 PCA 方法提取样品光谱数据的前 3 个主成分, 得到 3 维坐标空间图, 如图 4 所示。从图中可以看出, 主成分 PC1、主成分 PC2 和主成分 PC3 贡献率分别为 80.25%、12.41%和 5.78%, 3 个不同贮藏时间的甜柿可以被分离开, 也就说明判别模型能够用来预测甜柿的贮藏期。PCA-PLS 建立该模型的正确分类率达到 97.78%, 表 2 为统计结果。

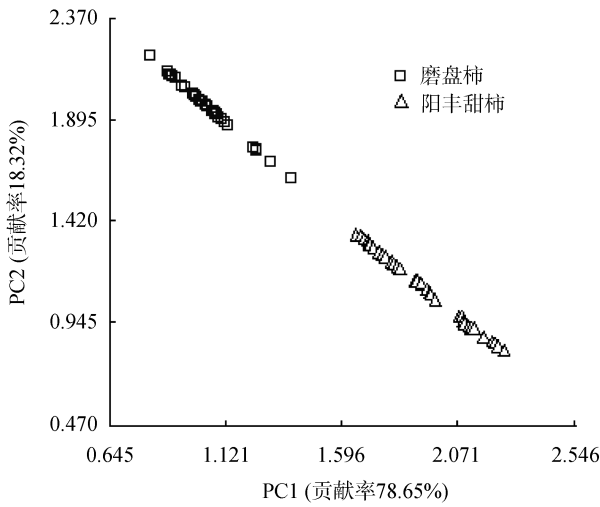


图 3 不同品种柿子的聚类分析图

Fig. 3 Cluster analysis spectrogram of different varieties of persimmon

表 2 采用 PCA-PLS 方法的统计结果

Table 2 Statistical results of discrimination using PCA-PLS

贮藏时间	正确个数	错误个数	正确率
20 d	60	0	100%
40 d	58	2	96.67%
60 d	58	2	96.67%
总计	176	4	97.78%

3.4 磨盘柿不同贮藏期的判别模型

同 3.3 的方法一样, 研究磨盘柿不同贮藏期的判别模型, 得到的三维效果图, 如图 5 所示, 主成分 PC1、主成分 PC2 和主成分 PC3 贡献率分别为 70.36%、20.83%和 3.17%, 统计结果见表 3。PCA-PLS 建立模型的正确分类率达到 98.89%。

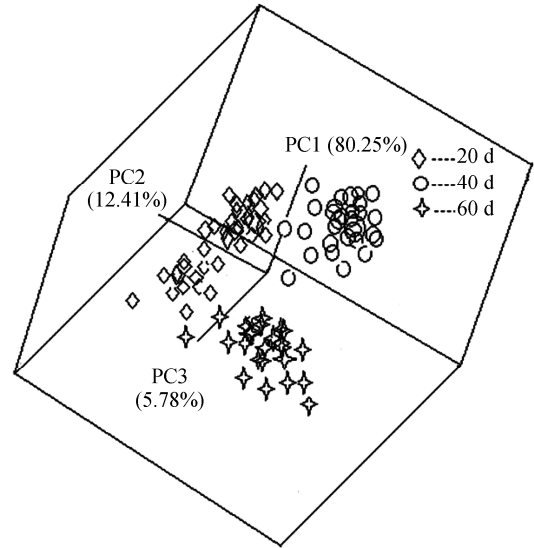


图 4 甜柿不同贮藏期的三维效果图

Fig. 4 Three-dimensional renderings of different storage time of 'Yangfeng' sweet persimmon

表 3 采用 PCA-PLS 方法的统计结果

Table 3 Statistical results of discrimination using PCA-PLS

贮藏时间	正确个数	错误个数	正确率
20 d	60	0	100%
40 d	59	1	98.33%
60 d	59	1	98.33%
总计	178	2	98.89%

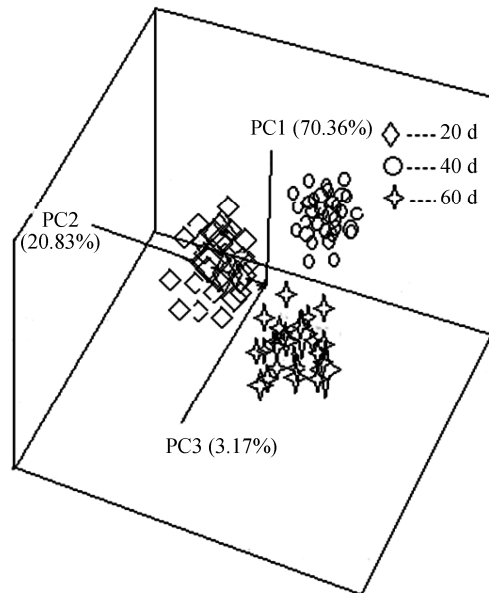


图 5 磨盘柿不同贮藏期三维效果图

Fig. 5 Three-dimensional renderings of different storage time of Mopan persimmon

表4 预测模型的统计结果
Table 4 Statistical results of forecasting model

	不同品种		阳丰甜柿不同贮藏期			磨盘柿不同贮藏期			总计
	阳丰甜柿	磨盘柿	20d	40d	60d	20d	40d	60d	
正确个数	60	59	20	18	20	20	17	18	232
错误个数	0	1	0	2	0	0	3	2	8
正确率	100%	98.33%	100%	90%	100%	100%	85%	90%	96.67%

3.5 判别模型的预测

为了验证模型的可靠性和准确性, 分别对3个定标模型进行验证。3个模型的预测结果如表4所示, 在不同品种柿果预测结果为阳丰甜柿判断正确率为100%, 磨盘柿判断正确率为98.33%; 甜柿和磨盘柿不同贮藏期的预测结果中阳丰甜柿40 d、磨盘柿40 d、60 d判断正确率分别为90%、85%、90%, 其他均为100%, 3个模型的累积准确率达到96.67%。

4 讨论

刘雪梅等^[10]研究了应用近红外光谱仪对翠冠、黄花和清香三个品种梨进行快速鉴别, 结果表明, 应用主成分分析(PCA)结合偏最小二乘判别(PLS-DA)建立的不同品种梨鉴别模型, 正确分类率达到100%。近红外光谱在苹果^[8]、桃^[11]、葡萄^[7]、草莓^[12]、杨梅^[9]品种鉴别模型的正确分类率分别为92.1%、95%、97.41%、97%、95%, 但本文中柿子的品种仅为磨盘柿和阳丰甜柿, 以后可以研究多种柿子品种的鉴别模型, 增加模型的适用性。

刘辉军等^[20]应用近红外光谱仪对柑橘货架期进行鉴别研究, 模型的正确分类率达到了90%, 而本文对柿子贮藏期的近红外鉴别模型研究表明, 其模型的正确分类率为96.56%, 但对不同贮藏期果实近红外判别效果取决于不同贮藏期果实的差异性, 本文仅对贮藏20、40、60 d柿果进行了研究, 以后需要缩短贮藏期研究近红外鉴别柿果贮藏期的判别效果。另外, 本文仅采用固定波长范围及光谱预处理方法对模型进行探讨, 以后可以从不同波长选择, 不同预处理方法、建模方法等方面提供模型的判断准确率。

5 结论

本文提出了一种基于近红外漫反射光谱的柿子品种和贮藏期的无损快速判别方法。PCA分析建立

的柿子品种和贮藏期判别模型的正确分类率达到95%以上。这充分说明运用近红外漫反射光谱技术能够快速而准确的对柿子品种和贮藏期进行判别。

参考文献

- [1] Xu HR, 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*, 2012, 109(1): 142–147.
- [2] Wang J, Nakano K, Ohashi S. Nondestructive evaluation of ju-jube quality by visible and near-infrared spectroscopy[J]. *LWT - Food Sci Technol*, 2011, 44 (4): 1119–1125.
- [3] Niclai BM, Theron IK, Lammertyn IJ. Kernel PLS regression on wavelet transformed NIR spectra for prediction of sugar content of apple[J]. *Chemometr Intell Lab Syst*, 2007, 85(2): 243–252.
- [4] Gonzalez-Caballero V, Sanchez MT, Fernandez-Novales J, *et al.* On-Vine Monitoring of Grape Ripening using Near-Infrared Spectroscopy [J]. *Food Anal Methods*, 2012, 5(6): 1377–1385.
- [5] 李永玉, 赵洪卫, 常冬, 等. 小型西瓜果实成熟度的无损定性判别[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(6): 1526–1530.
Li YY, Zhao HW, Chang D, *et al.* Maturity qualitative discrimination of small watermelon fruit [J]. *Spectrosc Spectral Anal*, 2012, 32(6): 1526–1530.
- [6] Panmanas S, Munehiro T, Takayuki K, *et al.* Nondestructive estimation of maturity and textural properties on tomato 'Momotaro' by near infrared spectroscopy[J]. *J Food Eng*, 2012, 112(3): 218–226.
- [7] 曹芳, 吴迪, 何勇, 等. 基于可见-近红外反射光谱技术的葡萄品种鉴别方法的研究[J]. *光学学报*, 2009, 29(2): 527–540.
Cao F, Wu D, He Y, *et al.* Variety discrimination of grapes based on visible-near reflection infrared spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(2): 527–540.
- [8] Luo WQ, Huan SY, Fu HY, *et al.* Preliminary study on the application of near infrared spectroscopy and pattern recognition methods to classify different types of apple samples[J]. *Food Chem*, 2011, 128(2): 555–561.
- [9] 何勇, 李晓丽. 近红外光谱杨梅品种鉴别方法的研究[J]. *红外与毫米波学报*, 2006, 25(3): 192–194.
He Y, Li XL. Discrimination of varieties of waxberry using near

- infrared spectra[J]. *J Infrared Millimeter Waves*, 2006, 25(3): 192-194.
- [10] 刘雪梅, 章海亮. 基于DPLS和LS-SVM的梨品种近红外光谱识别[J]. *农业机械学报*, 2012, 43(9): 160-164.
- Liu XM, Zhang HL. Identification of varieties of pear using near infrared spectra based on DPLS and LS-SVM model[J]. *Transaction Chin Soc Agric Mach*, 2012, 43(9): 160-164.
- [11] 李晓丽, 胡兴越, 何勇. 基于主成分和多类别分析的可见近红外光谱水蜜桃品种鉴别新方法[J]. *红外与毫米波学报*, 2006, 25(6): 417-420.
- Li XL, Hu XY, He Y. New approach of discrimination of varieties of juicy peach by near infrared spectra based on PCA and MDA mode[J]. *J Infrared Millim Waves*, 2006, 25(6): 417-420.
- [12] 牛晓颖, 邵利敏, 赵志磊, 等. 基于BP-ANN的草莓品种近红外光谱无损鉴别方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(8): 2095-2099.
- Niu XY, Shao LM, Zhao ZL, *et al.* Nondestructive discrimination of strawberry varieties by NIR and BP-ANN[J]. *Spectrosc Spectral Anal*, 2012, 32(8): 2095-2099.
- [13] Xing J, Bravo C, Moshou D, *et al.* Bruise detection on golden delicious apples by Vis/NIR spectroscopy [J]. *Computers Electronics in Agric*, 2006, 52(1-2): 11-20.
- [14] 刘辉军, 孙斌, 陈华才. 基于近红外光谱的不同产地苹果货架期鉴别方法[J]. *光电工程*, 2011, 38(5): 86-91.
- Liu HJ, Sun B, Chen HC. Shelf-life identification method of different origin apples based on near infrared spectroscopy[J]. *Opto-Electronic Eng*, 2011, 38(5): 86-91.
- [15] Paz P, Sanchez MT, Perez-Marin D, *et al.* Instantaneous quantitative and qualitative assessment of pear quality using near infrared spectroscopy[J]. *Computers Electronics Agric*, 2009, 69(1): 24-32.
- [16] 张淑娟, 张海红, 王凤花, 等. 柿子可溶性固形物含量的可见-近红外光谱检测[J]. *农业工程学报*, 2009, 25(2): 345-347.
- Zhang SJ, Zhang HH, Wand FH, *et al.* Measurement of soluble solid content in persimmon using visible-near infrared spectroscopy[J]. *Trans Chin Society Agric Eng*, 2009, 25(2): 345-347.
- [17] 张鹏, 李江阔, 孟宪军, 等. 可见/近红外漫反射光谱无损检测磨盘柿果实硬度的研究[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(7): 423-428.
- Zhang P, Li JK, Meng XJ, *et al.* Study on nondestructive measurement of firmness of Mopan persimmon using visible and near infrared diffuse reflection spectroscopy[J]. *Sci Technol Food Ind*, 2011, 32(7): 423-428.
- [18] 张鹏, 李江阔, 孟宪军, 等. 涩柿可溶性单宁的可见/近红外漫反射光谱无损检测研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(4): 951-954.
- Zhang P, Li JK, Meng XJ, *et al.* Research on nondestructive measurement of soluble tannin content of astringent persimmon using visible and near infrared diffuse reflection spectroscopy[J]. *Spectrosc Spectral Anal*, 2011, 31(4): 951-954.
- [19] 张鹏, 李江阔, 陈绍慧, 等. 磨盘柿褐变指标的可见/近红外漫反射无损预测研究[J]. *食品与生物技术学报*, 2012, 31(11): 1673-1689.
- Zhang P, Li JK, Chen SH, *et al.* Research on nondestructive measurement of browning indexes of Mopan persimmon using visible and near infrared diffuse reflection spectroscopy[J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2012, 31(11): 1673-1689.
- [20] 刘辉军, 李文军, 吕进, 等. 近红外光谱柑橘货架期的快速鉴别模型[J]. *农机化研究*, 2009, (5): 174-176.
- Liu JH, Li WJ, Wu J, *et al.* Rapid shelf-life identification model of citrus based on principal component analysis and rapid neural network by near infrared spectroscopy[J]. *J Agric Mech Res*, 2009, (5): 174-179.

(责任编辑: 邓伟)

作者简介



张鹏, 主要研究方向为果蔬贮运保鲜及无损检测。

E-mail: zhangpeng811202@163.com



李江阔, 副研究员, 主要研究方向为农产品贮运保鲜及无损检测。

E-mail: lijkuo@sina.com