

基于可见/近红外光谱技术的便携分析仪的应用

袁雷明¹, 郭珍珠¹, 陈孝敬¹, 蔡健荣^{2*}, 孙力², 施一剑¹

(1. 温州大学物理与电子信息工程学院, 温州 325035; 2. 江苏大学食品与生物工程学院, 镇江 212013)

摘要: **目的** 为解决水果内部品质信息的快速无损检测, 自主研发了一台基于可见/近红外光谱技术的便携式分析仪, 通过试验验证其可行性及所建模型的鲁棒性。**方法** 以红富士苹果为检测对象, 采集透射光谱曲线, 与化学指标可溶性固形物含量(soluble solid content, SSC)分别建立基于平均光谱、基于各采样光谱的偏最小二乘(partial least squares, PLS)回归模型, 比较预测精度并对非同批次样本进行预测。**结果** 试验表明该分析仪对苹果 SSC 具有较高的测量精度, 特别是基于各采样光谱的 PLS 模型, 对同批次样本预测相关系数(R_p)达到 0.924, 预测均方根误差低至 0.429%Brix, 预测精密度(平均偏差)低至 0.136%Brix, 对非同批次样本 SSC 表现出较强的鲁棒性能, 预测均方根误差为 0.531%Brix。**结论** 通过此项研究, 表明该便携分析仪可用于水果内部品质信息的定量分析, 并建议采用基于各采样光谱建立的回归模型用于外来样本的预测。

关键词: 可见/近红外光谱; 无损检测; 便携分析仪; 苹果; 可溶性固形物

Application of a portably analyzer based on visual/near infrared spectroscopy

YUAN Lei-Ming¹, GUO Zhen-Zhu¹, CHEN Xiao-Jing¹, CAI Jian-Rong^{2*}, SUN Li², SHI Yi-Jian¹

(1. College of Physics & Electronic Engineering Information, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China;
2 School of Food & Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

ABSTRACT: Objective To solve the fast and non-destructive testing of the quality information of fruits, a portable analyzer was independently developed based on visual/near infrared spectroscopy, to validate the feasibility of this analyzer and the robustness of potential model in practical application. **Method** In this experiment, 'Fuji' apples were chosen, and partial least square (PLS) regression model was comparatively built based on the averaged spectrum and every sampling spectrum respectively, and between the transmitted spectra and chemical soluble solids content (SSC). The precision and accuracy of models were compared and validated by external batch samples. **Result** Results showed that this fruit analyzer had a good ability of measurement for apples' SSC, especially the PLS model which was built on the basis of every sampling spectra, with correlation coefficient of prediction (R_p) of 0.924, root mean squared error of prediction (RMSEP) of 0.429%Brix, as well as the precision of prediction (averaged bias) of 0.136%Brix. Additionally, strong robustness was presented on the external batch samples with RMSEP of 0.531%Brix. **Conclusion** Overall, this study indicates the portable analyzer can be used for quantitative analysis of

基金项目: 国家科技部重点研发专项(2017YFD0401300)、大学生创新创业计划项目(DC2016052, DC2016058)、温州大学开放实验室一般项目(17SK29)

Fund: Supported by the National Key Technology R&D Program of China (2017YFD0401300), School-Level Innovation and Entrepreneurship Training Program (DC2016052, DC2016058), and General Project for the Opening Laboratory of Wenzhou University (17SK29)

***通讯作者:** 蔡健荣, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为食品、农产品快速检测技术研究. E-mail: jrcai@ujs.edu.cn

***Corresponding author:** CAI Jian-Rong, Professor, School of Food & Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China. E-mail: jrcai@ujs.edu.cn

fruit internal quality, and the regression model to predict external samples is advised to be created based on every sampling spectrum.

KEY WORDS: visual/near infrared spectroscopy; non-destructive detection; portable analyzer; apple; soluble solids content

1 引言

随着可见/近红外光谱检测技术的快速发展,已广泛应用于农产品的品质检测研究,其快速、简单、低成本等特点备受市场青睐,并由实验室逐步走向生产实际。光感技术及其工艺的日趋成熟,使微型光谱仪器的性价比不断提升,专门用于水果内部品质检测的分析仪也相继问世^[1],国外已有多家商品化的便携式水果品质分析仪,如 NIR-CASE、AccuNIR2200、FQA-NIRGun、TD-2000C、FT-20、K-BA100R 等。国内除聚光科技推出 SupNIR 系列产品外,其他商业化的便携分析仪鲜有报道。进口国外设备,价格昂贵,且售后维护、模型更新困难。开发自主知识产权的便携式水果品质分析仪,不仅有助于提升我国农产品的商品化处理水平,还可降低应用成本。

刘燕德等用多个 LED(light-emitting diode)灯作为光源,自制手持式便携检测分析仪,这些 LED 灯的中心波长为检测水果内部指标的特征波段^[2],对脐橙品质进行检测^[3]。康志高等采用光谱漫反射的方法,设计一种水果破损检测的装置^[4]。常冬等对比了 3 种不同商品化便携分析仪对苹果可溶性固形物的预测能力,认为 K-BA100R 检测结果最好^[5]。Saranwong 等应用 FT-20 便携分析仪检测芒果糖度,预测标准偏差达到 0.4%Brix^[6]。陈明林结合微型光谱仪自制的水果便携装置,对苹果糖酸度的预测均方根分别达到 0.687 及 0.177,并认为光照设计部分还需要进一步研究^[7]。此外,直接采用便携式分析仪对生长期的苹果^[8]、芒果^[9]进行检测。但上述研究均是基于漫反射或漫透射方式进行检测,不能反映水果的整体信息。

本文以红富士苹果为检测对象,在初期的研究基础上^[10],自制了便携分析仪^[11],并结合化学计量学方法预测苹果的可溶性固形物含量(soluble solid content, SSC),目的在于验证自制便携分析仪检测水果内部品质的可行性,并考察所建模型在自制便携分析仪上的鲁棒性能。

2 材料与方法

2.1 装置简介

便携式水果内部品质检测分析仪,主要分为 3 个区域:数据采集区、采集控制区、数据显示与处理区,包括光谱仪、光纤、卤素灯光源、变压器、温度传感器、风扇、数据采集卡、显示设备等重要部件。便携箱的外部尺寸为 420 mm×335 mm×320 mm,重量小于 6 kg,图 1 为该分析仪的

实物应用,图 2 为其数据采集与控制流程。卤素灯丰富的光谱与待测样本发生一系列光作用后,出来的透射信号经光纤传至光谱仪并光电转换,同时温度传感器 T1 反馈数据采集区温度,通过 A/D 采集卡控制风扇运转, T2 检测样本所处环境的温度,并对预测结果进行温度校正,最后将检测结果显示在屏幕上。基于二次开发包在 VC++6.0 环境里编写光谱采集与处理软件,控制整个流程,以便操作。



图 1 水果内部品质检测的便携分析仪
Fig. 1 Portable analyzer for detection of fruit internal quality

2.2 试验部分

2.2.1 样本准备

134 个山东红富士苹果、26 个陕西红富士苹果分别于 2012 年、2013 年 6 月份购自当地批发市场,要求表皮无破损、外形端正、横径分布在 75~95 mm。光谱采集前,表面清理并编号后于 24 °C 空调室内放置 16 h。所有操作均于 24±2 °C 的空调室内完成。

2.2.2 光谱信号的采集

本研究使用的自制分析仪,内嵌 Maya 2000pro (Ocean Optics Inc., USA)微型光谱仪,信噪比为 450:1,光谱扫描波长为 550.44~985.30 nm,共计 2068 个波数点。光谱采集参数设置为:积分时间 100 ms,平均采集次数 4,平滑窗口 6。光源预热后,采集暗场光谱(*dark*)与参比光谱(*refer*)保存于内存中,而后使样本透射信号(*Intensity*)按式 1 转换为透射率(*T%*)。将测试样本放置样品室,以赤道附近、不同花萼-果梗轴向作为采集点,各样本将分别采集到 4 条光谱曲线。

$$T\% = \frac{Intensity - dark}{refer - dark} \cdot 100 \quad (1)$$

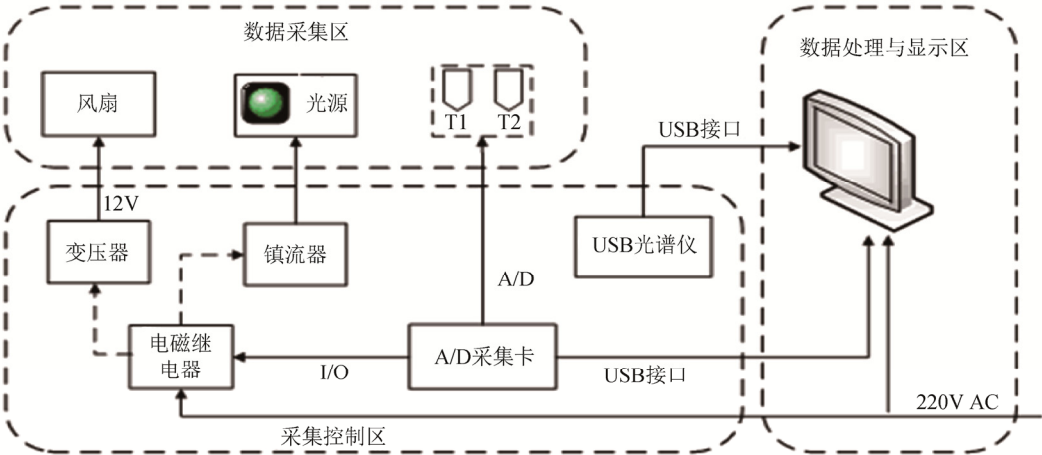


图 2 便携分析仪的工作流程
Fig. 2 Workflow of portable analyzer

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

样本来源	数据集	数值	范围	平均值	标准偏差
2012 年山东	训练集	89	9.7~15.5	12.25	1.16
	预测集 1	45	9.8~14.9	12.21	1.11
2013 年陕西	预测集 2	28	10.8~15.2	13.28	1.08

2.2.3 理化指标测定

取苹果可食用部分 80~130 g 进行榨汁、过滤, 用阿贝折射仪(型号: WAY-2S, 精度 0.1% Brix, 上海精密科学仪器有限公司)测定可溶性固形物含量(soluble solid content, SSC), 每个样本测量 3 次, 取相近 2 次的平均值作为该样本理化指标, 结果如表 1 所示。

2.3 数据处理与分析

采用偏最小二乘法(partial least square, PLS)用于回归模型的训练与预测, 将各训练集样本的光谱作为模型的输入项, 理化指标 SSC 作为模型的输出项。采用训练集内部 5 等份交互验证方法、以最小交互均方根误差(root mean squared error of cross validation, RMSECV)为原则确定最佳主成分因子。针对不确定性引入的噪声, 采用多元散射校正(multiplicative scatter correction, MSC)、标准正态分布(standard normal variate, SNV)、一阶微分(first derivation, D^{1st})等预处理方法改善光谱的性噪比。将训练后的回归模型对预测集各样本光谱进行预测, 式 2 用于考察该自制便携分析仪的重复测定能力, 即精密度。

$$\begin{aligned} \bar{y} &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \\ \bar{d} &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \bar{y}| \\ Rd &= \bar{d} / \bar{y} \times 100\% \end{aligned} \tag{2}$$

其中 y_i 为各光谱样本的预测值, $\bar{y}$ 为多次预测的平均值, $\bar{d}$ 为各次预测值的绝对平均偏差, Rd 为相对平均偏差。有时式 2 对大偏差 $\bar{d}$ 反映不够充分, 故引入式 3 的标准偏差(S)、相对标准偏差(RSD)来描述精密度水平。上述处理均于 Matlab (the Mathworks Inc., USA, vision2008a)软件中进行。

$$\begin{aligned} S &= \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 / (n-1)} \\ RSD &= S / \bar{y} \times 100\% \end{aligned} \tag{3}$$

3 结果与讨论

3.1 光谱曲线

图 3 为部分样本多次采样的透射光谱曲线, 同一样本各次采样光谱并不完全相同, $T\%$ 在 600~650 nm、波峰 715 nm 附近差异较大, 说明摆放方式、测量位点对该光谱区域影响较大; $T\%$ 在 740 nm 之后差异变小, 说明对此区域光谱信号影响较小。图 4 为所有样本的平均透射光谱曲线, 光谱在 678 nm 附近受叶绿素的吸收呈现较大波谷, 在 780 nm 附近受到水吸收倍频的影响使光信号衰减。短波近红外信号易受到水分干扰, 且穿透能力相对较弱, 在 850 nm 之后光谱信号明显减弱, 趋于平缓^[12]。由于检测器工艺问题使光谱两端存在一定的干扰, 故截取 553~982 nm 波段,

共计 2051 个变量作为分析区域。

3.2 基于平均光谱建模预测

将训练集中样本各采样光谱进行平均、7 点平滑处理后作为 PLS 回归模型的训练光谱, 预测光谱分别为预测集 1 样本的平均光谱、各采样光谱, 结果见表 2。其中光谱无预处理时 PLS 模型对预测集 1 的平均光谱预测均方根误差 (root mean squared error of prediction, RMSEP) 为 0.438%Brix, 但精密度还有待进一步提高, 而通过多元散射校正 (multiplicative scatter correction, MSC) 后的各采样光谱, 预测精密度最好, 样本的总体平均偏差为 0.29%Brix, 相对平均偏差为 3.38%, 说明通过 MSC 预处理能够减少同一样本内各采样光谱间的差异。

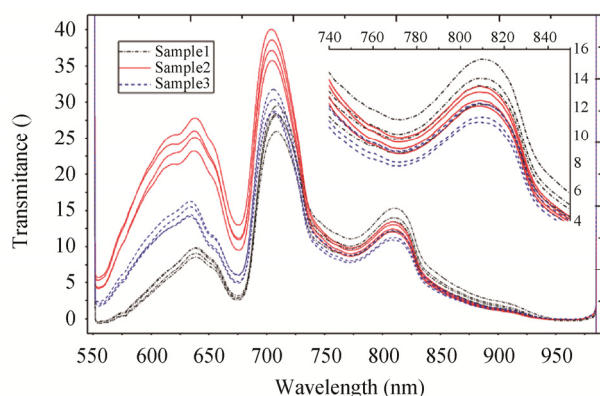


图3 部分样本各透射光谱曲线

Fig. 3 Transmitted spectra of several samples

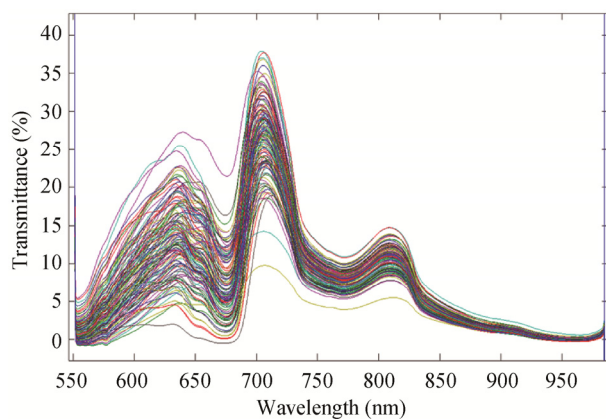


图4 样本平均透射光谱曲线

Fig. 4 Averaged transmitted spectra of all samples

3.3 基于各采样光谱建模预测

将训练集中样本各采样光谱作为 PLS 回归模型的输

入项, 预测光谱分别为预测集样本 1 的平均光谱、各采样光谱, 结果见表 3。其中光谱无预处理时 PLS 模型对预测集 1 平均光谱的 RMSEP 为 0.42%Brix, 对各采样光谱的 RMSEP 为 0.468%Brix, 总体平均偏差 $\bar{d}$ 为 0.15%Brix, 但通过 MSC 预处理后精密度 $\bar{d}$ 轻微提高至 0.14%Brix。而在实际应用中, MSC 预处理方式会增加模型的计算量, 且其模型并非具有最小的 RMSEP, 使得无预处理时的 PLS 模型可能更多地被应用。

3.4 外来样本预测

图 5 为该所建 PLS 模型对非同批次的 28 个外来样本集 2 预测结果。从图中可以看出, 采用基于平均光谱 PLS 模型, 虽表明光谱信号与样本 SSC 之间存在 0.918 的相关度, 但预测值与实际值存在偏差 Bias, 达到 -3%Brix, 透射光谱可能受样本产地、树龄、气候、土壤等条件影响^[13], 使预测值出现系统性地偏移; 而采用基于各采样光谱 PLS 模型, 预测均方根误差为 0.531%Brix, 预测偏差 Bias 减少至 -0.241%Brix, 表明基于各采样光谱 PLS 模型更能够加大具有有效信息透射光谱区的光谱权重。在实际应用中, 建议采取基于各采样光谱建立的 PLS 回归模型, 对样本进行一次(耗时 0.4 s)或多次光谱扫描透射光谱进行预测。

3.5 模型分析

从表 2、表 3 可以看出, 该自制便携分析仪对苹果 SSC 具有较好的预测精度, 最佳 PLS 模型对预测集 1 样本的 RMSEP 为 0.429%Brix, 与其他团队研发的便携式水果分析仪检测结果接近^[14,15], 且好于漫反射的多点采集方式^[7]。在探讨模型的预测精密度时, 基于各采样光谱建立的 PLS 模型较好, 对样本预测具有可靠的精密度。此外该分析仪采用透射方式检测水果的内部指标, 更能反映水果整体品质, 而不局限于漫反射局部信息的检测。

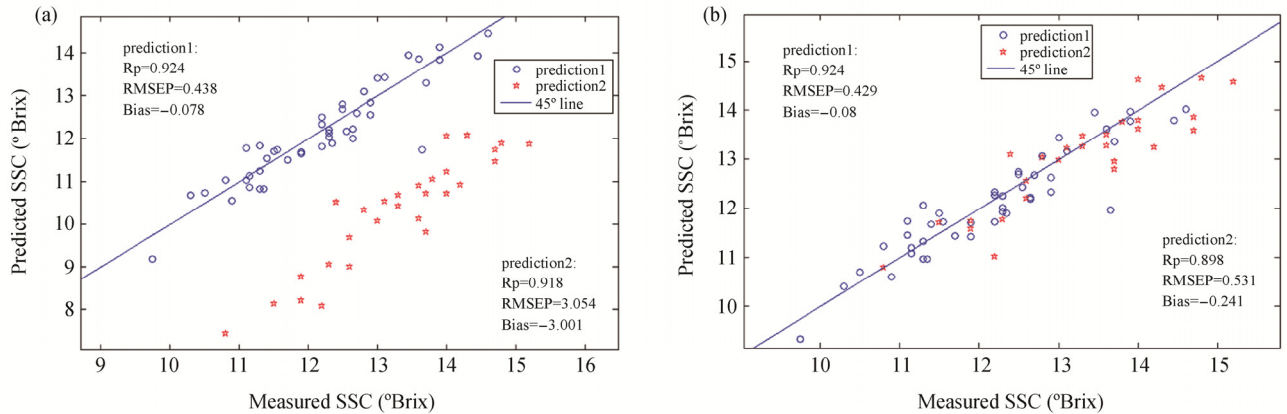
在 PLS 定量模型中, 通常前几主贡献绝大部分原始信息, 通过分析各光谱点的权重值大小来指导后续变量筛选、模型优化等。图 6 为基于各采样光谱 PLS 模型前 3 主成分的载荷权重, 其绝对值越大, 表明此区域内的光谱对模型越重要, 与苹果 SSC 含量越相关。从图中可见, 第一主分有主要贡献作用的光谱区域为 690~850 nm; 第二主分有主要贡献的光谱区域为 590 nm 附近、710~830 nm, 其他波长对模型拟合目标值的贡献较少, 这些权重绝对值大的光谱波段与 3.1 节描述的苹果组分特征官能团光谱位置相匹配, 说明所建 PLS 模型包含了这些特征官能团的光谱信息。由于上述 PLS 模型引入 2051 个变量, 从图 6 中可以看到一些无效变量, 造成信息冗余^[16]。因此, 在今后研究中, 可采取变量筛选方法, 筛选与化学组合高度相关且受位置影响较小的特征变量, 旨在建立稳健的多变量回归模型^[16,17]。

表 2 基于平均光谱样本的 PLS 模型预测
Table 2 Prediction of PLS model based on the averaged spectrum

处理方法	主成分数	校正集		预测集 1(平均光谱)		预测集 1(各采样光谱)					
		<i>R</i> _c <i>v</i>	RMSECV	<i>R</i> _p	RMSEP	<i>R</i> _p	RMSEP	$\bar{d}$	$\bar{Rd}$ (%)	<i>S</i>	RSD(%)
NONE	19	0.894	0.526	0.924	0.438	0.874	0.577	0.31	2.57	0.41	3.47
MSC	19	0.921	0.453	0.926	0.44	0.879	0.574	0.29	2.48	0.4	3.38
SNV	19	0.924	0.445	0.926	0.44	0.874	0.587	0.31	2.62	0.43	3.58
1D st	17	0.819	0.679	0.899	0.499	0.822	0.684	0.35	2.98	0.47	3.93

表 3 基于各采样光谱样本的 PLS 模型预测
Table 3 Prediction of PLS model based on the every sampling spectrum

处理方法	主成分数	校正集		预测集 1(平均光谱)		预测集 1(各采样光谱)					
		<i>R</i> _c <i>v</i>	RMSECV	<i>R</i> _p	RMSEP	<i>R</i> _p	RMSEP	$\bar{d}$	$\bar{Rd}$ (%)	<i>S</i>	RSD(%)
NONE	18	0.927	0.434	0.924	0.429	0.908	0.468	0.15	1.27	0.2	1.71
MSC	17	0.94	0.394	0.92	0.447	0.909	0.48	0.14	1.13	0.18	1.52
SNV	17	0.94	0.393	0.921	0.444	0.909	0.479	0.14	1.15	0.19	1.54
1D st	14	0.849	0.614	0.889	0.506	0.859	0.567	0.22	1.86	0.3	2.53



(a) 基于平均光谱的 PLS 模型; (b) 基于各采用光谱预测

图 5 外来样本集 2 预测散点图

Fig. 5 Scatter plot of prediction on external set 2

4 结 论

基于可见/近红外光谱技术, 自行设计一种便携式水果内部品质检测分析仪。通过采集红富士苹果的透射光谱信号, 与其可溶性固形物含量(SSC)建立定量回归模型, 表明: (1)自制水果分析仪具有较高的检测精度, 对外部样本 SSC 预测均方根误差低至 0.429%Brix, 总体平均偏差为 0.136%Brix; (2)基于各采样光谱建立的 PLS 模型具有较强的鲁棒性, 预测非同一批次样本 SSC 的 RMSEP 为 0.531%Brix; (3)关于温度、水果品种等影响因素及便携分析仪的美化包装将在今后的试验中进一步研究。

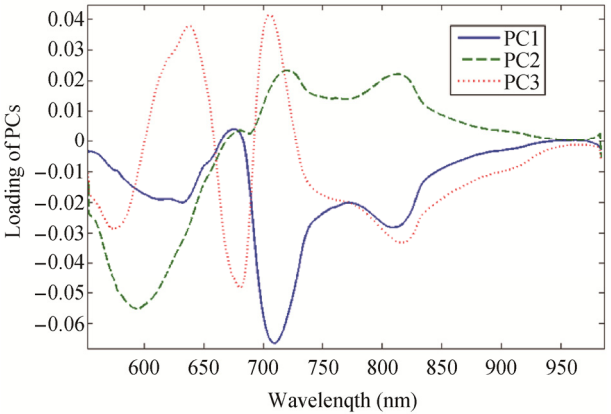


图 6 PLS 模型的前三主成分载荷

Fig. 6 Loadings of top three principal components in PLS model

参考文献

- [1] 刘燕德, 高荣杰, 孙旭东. 便携式水果内部品质近红外检测仪研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(10): 2874-2878.
Liu YD, Gao Rong J, Sun XD. Review of portable NIR instruments for detecting fruit interior quality [J]. Spectrosc Spect Anal, 2010, 30(10): 2874-2878.
- [2] 刘燕德, 孙旭东, 章海亮, 等. 一种基于 LED 组合光源的便携式水果品质无损检测装置: 中国, CN101876630A[P]. 2010-11-03.
Liu YD, Sun XD, Zhang HL, *et al.* A portable fruit quality nondestructive testing device based on LED combination light source: China, CN101876630A [P]. 2010-11-03.
- [3] Liu YD, Gao RJ, Hao Y, *et al.* Improvement of near-infrared spectral calibration models for brix prediction in 'Gannan' navel oranges by a portable near-infrared device [J]. Food Bioprocess Tech, 2012, 5(3): 1106-1112.
- [4] 康志高, 陈韵羽, 王思, 等. 便携式受损水果检测装置的设计[J]. 农机化研究, 2010, 32(12): 52-56.
Kang ZG, Chen YY, Wang S, *et al.* Design of portable detector for damaged fruit [J]. J Agric Mech Res, 2010, 32(12): 52-56.
- [5] 常冬, 王加华, 蒋圣楠, 等. 三种不同便携式可见/近红外分析仪对比研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2011, 2(5): 231-234.
Chang D, Wang JH, Jiang SN, *et al.* Comparative study of three different portable visible/ near-infrared analyzers [J]. J Food Saf Qual, 2011, 2(5): 231-234.
- [6] Saranwong S, Sornsrivichai J, Kawano S. Performance of a portable near infrared instrument for brix value determination of intact mango fruit [J]. J Near Infrared Spec, 2003, 11(3): 175-181.
- [7] 陈明林. 基于便携式近红外光谱仪的水果内部品质无损检测研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
Chen ML. Based on the portable near-infrared spectrometer (nir), the internal quality of non-destructive testing was studied [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [8] Geyer M, Herold B, Zude M, *et al.* Non-destructive evaluation of apple fruit maturity on the tree [J]. Veget Crops Res Bull, 2007, 66(1): 161-169.
- [9] Saranwong S, Sornsrivichai J, Kawano S. On-tree evaluation of harvesting quality of mango fruit using a hand-held NIR instrument [J]. J Near Infrared Spec, 2003, 11(4): 283-293.
- [10] 袁雷明, 高海宁, 蔡健荣, 等. 可见/近红外光谱半透射法检测苹果中可溶性固形物[J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 3(5): 448-452
Yuan LM, Gao HN, Cai JR, *et al.* Non-destructive analysis of soluble solids content in apple by vis/NIR semi-transmittance [J]. J Food Saf Qual, 2012, 3(5): 448-452.
- [11] 蔡健荣, 袁雷明, 孙力, 等. 一种便携式水果内部质量无损检测装置及方法: 中国, CN102866117A[P]. 2013-01-09.
Cai JR, Yuan LM, Sun L, *et al.* A portable fruit internal quality nondestructive testing device and method: China, CN102866117A [P]. 2013-01-09.
- [12] Yuan LM, Cai JR, Sun L, *et al.* Nondestructive measurement of soluble solids content in apples by a portable fruit analyzer [J]. Food Anal Method, 2016, 9(3): 785-794.
- [13] Nicolai BM, Theron KI, Lammertyn J. Kernel PLS regression on wavelet transformed NIR spectra for prediction of sugar content of apple [J]. Chemometr Intell Lab, 2007, 85(2): 243-252.
- [14] 樊书祥. 基于可见/近红外光谱及成像技术的苹果可溶性固形物检测研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016.
Fan SX. Research on determination of soluble solids content of apples based on visible/near infrared spectroscopy and hyperspectral imaging [D]. Yangling: North West Agriculture and Forestry University, 2016.
- [15] 郎雷. 水果糖度可见/近红外光谱检测仪的研发[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
Lang L. Research and development of a measuring instrument for fruit sugar content by visible/NIR spectroscopy [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [16] Zou XB, Zhao JW, Malcolm JWP, *et al.* Variables selection methods in near-infrared spectroscopy [J]. Anal Chem Acta, 2010, 667(1-2): 14-32.
- [17] 袁雷明, 孙力, 林颢, 等. 基于感官品尝的柑橘糖度近红外光谱模型的简化[J]. 光谱学与光谱技术, 2013, 33(9): 2387-2391.
Yuan LM, Sun L, Lin H, *et al.* Simplification of NIR model for sugar content based on sensory methods [J]. Spectrosc Spect Anal, 2013, 33(9): 2387-2391.

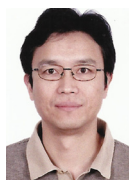
(责任编辑: 武英华)

作者简介



袁雷明, 博士, 主要研究方向为光电无损检测技术及农产品在线快速检测装备方面研究。

E-mail: leiming_0407@126.com



蔡健荣, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为食品、农产品快速检测技术研究。

E-mail: jrcai@ujs.edu.cn