

近红外漫反射光谱预测 久保桃可溶性固形物初步实验研究

冯晓元^{1,2}, 王宝刚², 李文生², 闫国华², 张开春², 姜微波¹

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100097;

2. 北京市农林科学院林业果树研究所, 北京 100093)

摘要:以 150 个久保桃果实为标准样品, 20 个果实为验证样品, 研究近红外光谱漫反射技术预测久保桃内部可溶性固形物含量的方法。实验结果表明, 一阶微分处理的光谱和化学值采用改进偏最小二乘法建立的预测模型具有较高的相关性, 预测久保桃样品的可溶性固形物含量范围为 10.2~13.2°Brix, 其平均值为 12.0°Brix, 实测值与预测值偏差 (bias) 为 -0.381, 标准预测误差 (SEP) 为 0.427, 相关系数为 0.701。预测结果表明, 采用 600~1848nm 近红外漫反射光谱无损检测久保桃可溶性固形物是可行的。

关键词:近红外漫反射光谱, 久保桃, 可溶性固形物含量, 改进偏最小二乘法

Study on predicting soluble solid content of peaches using near infrared diffuse reflection spectroscopy

FENG Xiao-yuan^{1,2}, WANG Bao-gang², LI Wen-sheng², YAN Guo-hua², ZHANG Kai-chun², JIANG Wei-bo¹

(1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agriculture University, Beijing 100097, China;

2. Institute of Forestry and Pomology, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100093, China)

Abstract: The nondestructive method for evaluating soluble solid content (SSC) of intact peach using diffuse near infrared reflectance was investigated. The prediction model was established by modified partial least squares (modified PLS) analysis with spectral and constituent measurement of calibration sample of 150 peach fruit. The results of validation with 20 peach fruit showed that the first derivative spectra with modified PLS provided the better predication of SSC of peach fruit with the bias of 0.381 between predicted and measured values, the standard error of prediction of 0.427 and the correlation coefficient of 0.701. It suggested that the diffuse near infrared reflectance technique be feasible for nondestructive detection of soluble solid content of peach fruit in the wave number range of 600~1848nm.

Key words: diffuse near infrared reflectance; peach fruit; soluble solid content; modified PLS

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2008)03-0273-03

久保桃是桃的主栽品种之一, 果实成熟时柔软多汁, 易溶于口, 营养丰富, 深受消费者欢迎。但不同产地、不同栽培条件下, 该品种的品质会产生较大差异。桃果实的品质指标主要有糖和酸, 但以往的糖酸检测需要抽样, 将果实切开分析, 破坏了果实。生产上经常将可溶性固形物作为糖度的指标。水果内部的可溶性固形物主要是糖, 还有少量的酸和可溶性蛋白质等, 含有 H 基团 (O-H, C-H, N-H 等), 能形成特征近红外光谱, 因此可通过近红外光谱法检测果品内部可溶性固形物含量。目前, 国内外许多专家研究利用近红外光谱检测苹果^[1-5]、梨^[6]、桃和

油桃^[7,8]、樱桃^[9]、李子^[10]等水果的内在品质。本研究的主要目的是研究利用近红外光谱法无损检测北京地区久保桃可溶性固形物含量, 以推动该技术在生产中的应用, 有望为水果贴上营养标签, 既有利于满足消费者需求, 又有利于提高水果经营者的效益。

1 材料与方法

1.1 实验材料

久保桃 由北京市平谷区大兴镇北埝头村、吉卧村, 马坊镇梨羊村、蒋里庄村、河奎村, 东高镇东高村, 大华山镇后北宫村、挂甲峪村、大峪子村、瓦关头村、大华山村泉水峪村, 马昌营镇前芮营村, 夏各庄镇纪太务村, 山东庄镇小北关村, 南独乐河镇新立村、北独乐河村、刘家河村; 房山区长阳镇夏场村等提供, 这些桃采收于 2007 年 7 月 27~28 日。建模用桃为 150 个桃, 模型验证为 20 个桃。实验前, 先将桃的外表用干净的干纱布轻微擦拭, 将表皮清洁干净。

收稿日期: 2007-08-17

作者简介: 冯晓元 (1965-), 女, 副研究员, 研究方向: 果品保鲜及品质检测。

基金项目: 北京市农委资助项目 (20070605)。

1.2 桃光谱采集

光谱仪为 (InfraXact™ Lab, FOSS, Analytical AB); 测量方式为反射 + 透反射, 后分光系统; 仪器波长范围为 570~1848nm; 检测器为硅 (570~1098nm) 和锑碲 (1100~1848nm); 数据采集频率为每次扫描 3 秒; 光谱数据间隔为 2nm; 噪音小于 50micro AU (RMS); 波长准确度小于 0.5nm; 波长精确度小于 0.02nm; 带宽精度小于 0.1nm。

测量时, 将桃果实放在 Slurry Cup 上, 扫描点为桃的赤道线上, 在阳面和阴面各测量一点, 测量时注意避开表面缺陷部位 (如伤疤、污点等), 通过计算机运行 InfraXact 光谱仪自带的 ISIScan 软件, 获取久保桃的光谱数据并存储, 此光谱为桃的漫反射光谱。

1.3 化学数据测量

扫描之后测量相应的扫描点上可溶性固形物含量 (SSC), 测定方法参考水果、蔬菜制品可溶性固形物含量的测定—折射仪法 (GB12295-90), 使用的折射仪型号为 PAL-1 (Atago, Japan)。

1.4 模型建立与验证

利用 WinISI III 软件, 对原始光谱进行滤波和平滑处理, 以去除噪声和提取有效信息, 同时采用不同多元回归方法建立预测模型。通过比对, 确定理想建模方法, 建立桃可溶性固形物无损预测模型, 然后再用未参与定标的样品对模型进行验证, 评价模型的可行性。

2 结果与分析

2.1 桃可溶性固形物的近红外光谱范围

由图 1 可看出, 久保桃原始光谱与可溶性固形物 (SSC) 的相关性较差, 最大相关系数仅为 0.20, 在波长 716~890nm 区间。

经一阶微分处理后, SSC 与光谱的相关性增加 1 倍以上, 由图 2 可看出, 桃果实的 SSC 在 970、1062、1192、1670、1766nm 处有较强的红外吸收。

2.2 不同数学处理方法建立回归模型比较

选择全波段 (574~1848nm) 扫描, 但实验结果表明, 在 574~600nm 处干扰较大, 而在 600~1848nm 建模相关性较好。

无损检测模型建立常用的数学处理方法有偏最小二乘法和主成分分析法。将久保桃的原始光谱进行了一阶微分处理 (1, 4, 4, 1), 然后分别采用改进最小二乘法 (Modified PLS)、最小二乘法 (PLS) 和主成分分析法 (PCR), 并利用 WinISI III 软件建立桃可溶性固

表 1 不同数学处理方法建立桃糖度预测的回归模型比较 (600~1840nm)

回归方程方法	改进最小二乘法	最小二乘法	主成分分析法
偏差	-0.31	-0.35	-0.52
检验标准差	0.66	0.76	1.13
主成分数	11	11	8
定标样品平均值 (°Brix)	10.93	10.91	10.86
定标样品最大值 (°Brix)	13.85	13.71	13.68
定标样品最小值 (°Brix)	7.99	8.10	8.04
定标标准差	0.45	0.53	0.87
定标相关系数	0.79	0.68	0.14
内部交互验证标准差	0.50	0.58	0.87
交互验证相关系数	0.73	0.62	0.16

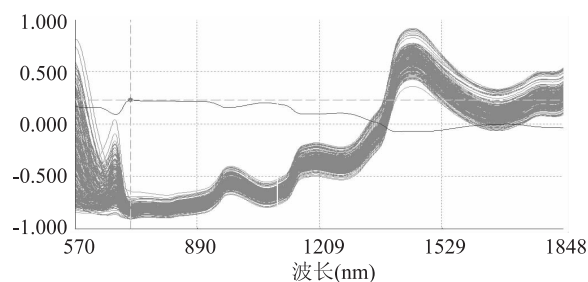


图 1 久保桃可溶性固形物与原始光谱相关性图

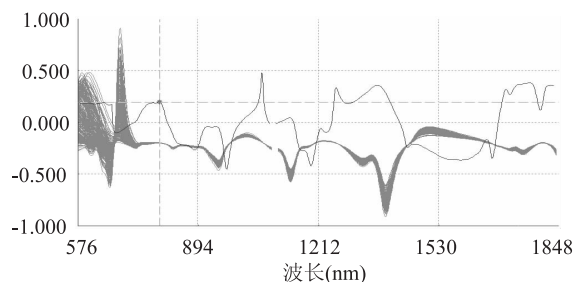


图 2 久保桃果实可溶性固形物与一阶微分后光谱的相关性图形物含量预测的回归模型。结果表明, 改进最小二乘法建立的模型误差小, 相关系数相对较大 (表 1)。

2.3 模型验证

用 20 个未参与定标的久保桃样品对采用改进最小二乘法建立的回归模型进行验证, 验证用久保桃果实可溶性固形物含量范围为: 10.2~13.2°Brix, 其平均值为: 12.0°Brix。预测结果表明, 实测值与预测值偏差 (bias) 为 -0.381, 标准预测误差 (SEP (C)) 为 0.427, 相关系数为 0.701 (见图 3)。

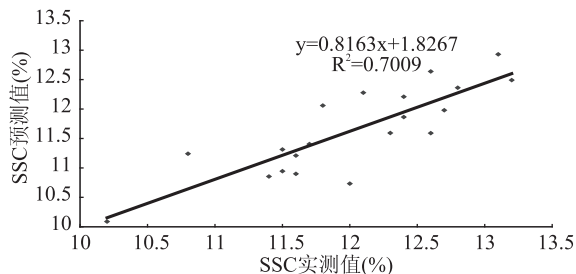


图 3 久保桃可溶性固形物含量实测值与预测值的相关性

3 结论

3.1 实验结果表明, 利用波长 600~1848nm 近红外漫反射光谱无损检测桃果实的可溶性固形物含量是可行的。对原始光谱进行一阶微分处理, 采用改进偏最小二乘法建立久保桃果实可溶性固形物的预

测模型具有较高的相关性,预测偏差为-0.381,预测标准差(SEP)为0.43,相关系数为0.701。

3.2 久保桃近红外漫反射的光谱经过一阶微分处理建模比原始光谱好,这与马广等^[7]用大白桃进行实验的结果不一致,他们的研究结果显示,微分光谱建立的模型不如原始光谱建立的模型结果好。这一方面可能是由于使用不同仪器和分析方法不同而造成的差异,也可能是由于不同品种的桃果实内部结构的差异所致,有待于进一步研究。

3.3 本实验采用的果实选自北京久保桃主产地的不同村,但均在同1~2d内采收,成熟度较均匀,可溶性固形物含量范围趋于正态分布,在平均值附近的样品数量较多,而非均匀分布,因此可能导致相关系数不是非常高。同时也发现相关系数虽然是判断模型的适用性的重要指标,但不是唯一指标。如果样品覆盖范围广,所预测指标含量有一定梯度时,相关系数大,模型的预测准确度亦高;如果样品的含量范围变化相对较小时,只要建模的样品量满足需求,所建立的模型尽管相关系数相对较小,但对类似样品的预测,其准确度亦较高。由于水果内部的品质在动态变化,所建立的无损检测模型需要不断的验证和调整,因此,需要进一步研究不同水果品质近红外检测模型的判断标准。

参考文献:

[1] 刘燕德,应义斌,蒋焕煜. 基于光纤传感的富士苹果糖度

检测试验研究[J]. 传感技术学报,2003,9(3):328~331.

[2] 应义斌,刘燕德,傅霞萍. 苹果有效酸度的近红外漫反射无损检测[J]. 农业机械学报,2004,35(6):124~126.

[3] 傅霞萍,应义斌,刘燕德. 苹果糖度近红外光谱检测的初步试验研究[J]. 中国食品学报,2005,5(2):103~107.

[4] 张海东,赵杰文,刘木华. 基于混合线性分析的苹果糖度近红外光谱检测[J]. 农业机械学报,2006,37(4):149~151.

[5] 邹小波,赵杰文,夏蓉,等. 苹果糖度近红外光谱小波去噪和iPLS建模[J]. 农业机械学报,2006,37(6):79~82.

[6] 张楠,程玉来,李东华,重藤和明. 近红外透射光谱测定水晶梨糖度的初步研究[J]. 食品工业科技,2007,28(3):215~216,228.

[7] 马广,傅霞萍,周莹,等. 大白桃糖度的近红外漫反射光谱无损检测试验研究[J]. 光谱学与光谱分析,2007,2(5):907~910.

[8] Slaughter D C. Nondestructive determination of internal quality in peaches and nectarines[J]. Trans of the ASAE,1995,38(2):617~623.

[9] Lu R. Predicting firmness and sugar content of sweet cherries using near-infrared diffuse reflectance spectroscopy[J]. Transactions of the ASAE,2001,44(5):1265~1271.

[10] Slaughter D C, Thompson J F, Tan E S. Nondestructive determination of total and soluble solids in fresh prune using near infrared spectroscopy[J]. Postharvest Biology and Technology, 2003,28(3):437~444.

(上接第272页)

是一种极有效的催化剂。缺铜会引起贫血,并由于黑色素不足常形成毛发脱色症,甚至可产生白化病,有研究证明,缺铜可引起心脏增大,血管变弱,心肌变性,心肌肥厚等症状,故与冠心病有关。

3 结论

芦笋果肉含有丰富的蛋白质、糖类等营养物质,但是糖类含量较高,糖尿病患者不宜多食。芦笋果肉中含有较高的胡萝卜素,可以清除活性氧,具有抗氧化作用。芦笋果肉中含有丰富的Mg、K、Na、Fe、Zn等矿物质元素,对儿童智力发育、防治贫血等都是很有益的。

综上所述,芦笋是一种食药兼用的名贵蔬菜,其果肉中含有丰富的营养成分,因此,开发利用前景广阔。

参考文献:

[1] 孙建华,左春旭,杨尚军,等. 芦笋茎皮化学成分的研究[J]. 中草药,1999,30(12):889~890.

[2] 安玉会,吴铁汉,郑春梅. 芦笋口服液中氨基酸含量分析[J]. 河南医科大学学报,1998,33(4):12~13.

[3] 李长秀,张铁垣,李华民. 芦笋根部化学成分的分析研究[J]. 质谱学报,1995,16(4):31~36.

[4] 徐梓辉,周世文. 植物多糖及其降血糖作用的研究进展[J]. 华西药理学杂志,2001,9(5):365~366.

[5] 周健,赵劲风,范春. 芦笋对高脂血的影响[J]. 中国现代

医学杂志,1999,98(5):10~11.

[6] 冯翠萍,程红艳,刘喜文,等. 芦笋皮对小鼠抗疲劳的试验研究[J]. 营养学报,2003,25(3):330~333.

[7] 汤新惠,高静. 芦笋汁的抗突变作用[J]. 南京大学学报(自然科学),2001,37(5):567~573.

[8] 李凤琴,张大锤,曲显俊,等. 芦笋提取物抗癌作用的研究[J]. 癌症,1993,12(3):200~203.

[9] 王秀奇,秦淑媛,高天慧,等. 基础生物化学实验[M]. 北京:高等教育出版社,1982. 113~119.

[10] 李合生,孙群,赵世杰,等. 植物生理生化实验原理和技术[M]. 北京:高等教育出版社,2000. 225~227.

[11] 李合生,孙群,赵世杰,等. 植物生理生化实验原理和技术[M]. 北京:高等教育出版社,2000. 197~199.

[12] 何照范,张迪清. 保健食品化学及其检测技术[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999. 91.

[13] 罗平. 营养分析与检验[M]. 北京:中国轻工业出版社,1991. 134~136.

[14] 孙成贺,蔡文贵,王玉方,金春爱. 微波法与常规湿法消解的比较-原子吸收法测定轮叶党参中铁元素[J]. 特产研究,2003(3):44~46.

[15] 叶春勇,林媚. 芦笋营养成分分析研究[J]. 中国果菜,2005(2):37~38.

[16] 易美华. 食品营养与健康[M]. 北京:中国轻工业出版社,2000.

[17] 何志谦. 人类营养学[M]. 北京:人民卫生出版社,279~283.