

基于可见/近红外光谱无损检测苹果可溶性固形物的光照优化

冯尚坤, 徐海菊

(台州科技职业学院, 浙江临海 318020)

摘要:为优化光照在提高可见/近红外光谱无损检测苹果可溶性固形物含量(SSC)精度中的应用,实验比较了四种光照方式对USB2000+微型光谱仪采集苹果随机摆放位置时的透射光谱信号。在剔除光谱异常样本并经光谱预处理后,与常规方法检测的SSC建立偏最小二乘(PLS)回归模型。通过比较模型的预测均方根误差(RMSEP)与相关系数(r_p),结果发现低角度、多光源组合的光照方式最好,模型预测结果为 $r_p=0.804$ 、 $RMSEP=0.635$ 。该光照方式可为今后便携装置、在线检测的光源设计提供参考。

关键词:可见/近红外,无损检测,苹果,可溶性固形物,光源分布

Optimization of light distribution in non-destructive analysis of soluble solids content of apple base on visual/near-infrared spectroscopy

FENG Shang-kun, XU Hai-ju

(Taizhou Vocational & Technical College, Linhai 318020, China)

Abstract:To optimize the distribution of light source in the aspect of non-invasive analysis of soluble solids content (SSC) by visual/near-infrared (Vis/NIR) transmittance, four arrangements of light source distribution were designed to diminish the influence of the random acquisition-spot on 'Red Fuji' apple by USB2000+ portable fiber spectroscopy. After getting rid of the outliers and several pre-treatments on the transmitted spectra, partial least square (PLS) models were built between the spectra and the SSC, which was determined by regular method. Comparison of models' root meant standard error prediction (RMSEP) and correlation coefficient (r_p), it was found that the type of that low angle of light illumination combined with multi-light sources was the best one to show the internal qualities of the fruit, with the corresponding prediction model for SSC as $r_p=0.804$, as well as $RMSEP=0.635$. This might be a good reference to light-source distribution for online or portable device non-destructive determination used for industrial applications.

Key words: Visual/Near-infrared; non-destructive; apple; soluble solids content; light-source distribution

中图分类号: TS212.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)16-0064-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2014.16.005

近年来,可见/近红外光谱分析技术已广泛应用于水果内部品质无损检测研究^[1-2],并在逐步走向在线检测^[3-4]。国内外学者先后采用近红外光谱技术反射法或漫反射法对水果内在品质进行检测,如:苹果^[5-6]、梨^[7]、柑橘^[8-9]、番茄^[10]等水果的可溶性固形物含量(SSC)、总酸度(TA)、干物质(DM)等指标。但水果的表面颜色及各位置品质指标的不一致性,使生产实践中采用基于单点反射或漫反射光谱采集方式来检测水果的内部品质存在较大误差。自McGlone等^[11-12]成功应用近红外光谱透射法检测水果内部品质,以及商业化的便携式光纤光谱仪的发展极大方便了现场检测^[13],并使成本降低^[14],透射光谱采集模式逐渐

成为检测水果内部品质的主要方法。但水果的摆放位置以及检测部位始终受到限制,使得模型的鲁棒性大大降低。Fan^[15]比较了不同检测位置透射光谱信号的影响,认为赤道部位检测效果最好,但并未将其模型对其他位置采集的光谱进行预测。特别是在实际生产中,生产线上水果检测位置存在随机性,都会影响光谱的检测精度。此外,由于透射光谱信号弱,极容易受到外界光线的干扰,所以选择适合的光照强度和可靠的聚光系统就显得尤为重要。本实验是针对水果摆放位置的随机性,寻找最适光源分布,克服当前实际操作中水果的摆放位置不一致,以便提高模型的鲁棒性能,满足生产需要。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

红富士苹果 产自山东烟台。挑选94个苹果,外形端正,苹果的横径分布在为70~85mm左右,用湿布

收稿日期:2013-12-31

作者简介:冯尚坤(1975-),男,硕士研究生,副教授,主要从事食品科学与工程方面的研究。

擦净苹果表面并水笔编号,于12℃的恒温室内放置24h。

USB2000+微型便携式光谱仪 Ocean Optics Ltd, USA; WAY-2S型数字阿贝折射仪 上海精密科学仪器有限公司; JYZ-B550型榨汁机 九阳; MR16卤素灯 飞利浦, 12V 150W。

1.2 光谱数据采集

USB2000+微型光谱仪的检测波长为340~1025nm,分辨率为0.3nm,共计2048个波数点。采集参数经优化后设置为积分时间100ms,平均采集4次,箱车平滑窗口6。光谱采集前,样本先在(20±2)℃的空调室内放置12h。在如图1所示的实验平台上,分别在如图2所示四种光照方式下采集透射光谱信号。其中卤素灯规格为12V 150W,距离托盘中心30cm;在托盘下方安装一个凸透镜,收集透射光信号,经下方的准直透镜,汇聚到光纤传至检测器;托盘表面附一质地柔软材料物,以防漏光。苹果随机摆放,检测点为赤道附近部位,每个样本采集3次,取其平均值作为样本的透射光谱曲线。采集的透射光谱数据分别记作L1、L2、L3、L4。

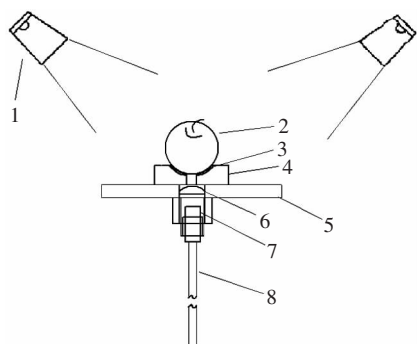


图1 透射光谱采集方式

Fig.1 Sampling spectrum data by Transmission system

注:1-卤素灯光源;2-检测样本;3-黑色皮革;4-采样托盘;
5-实验平台;6-凸透镜;7-准直透镜;8-光纤。

四种光照方式说明如下:

L1: 两只光源对称放置在托盘上方的两侧,光源与检测探头的夹角均为120°;

L2: 两只光源对称放置在托盘的两侧,光源略高于托盘,即光源与检测探头的夹角均为100°;

L3: 在L2的光照基础上增加两只光源,对称放置在托盘的上方,与检测探头的夹角为160°;

L4: 在L2的光照基础上增加两只光源,四只均匀放置在托盘的四周;



图2 四种不同卤素灯摆放形式

Fig.2 Four type of the halogen light placed in different mode

1.3 可溶性固形物的检测

采用国标方法检测苹果的可溶性固形物含量(SSC)。在结束光谱采集后,立即取苹果的可食用部分(约100~150g),利用榨汁机进行榨汁,滤纸过滤一次后的果汁用阿贝折射仪检测SSC,分别测定三次取平均值作为该样本SSC。每次使用榨汁机、阿贝折射仪前都需擦洗干净。

1.4 光谱数据处理

采用Chauvenet检测各光谱与平均光谱之间的距离关系,若样本光谱不在平均光谱标准偏差的95%置信区间内,则判定该样本为光谱异常样本,予以剔除。异常样本剔除后,将样本的光谱数据与SSC指标一一对应,按比例2:1分为训练集与预测集,建立偏最小二乘(PLS)回归模型。在建模过程中采用训练集内部20%样本交互验证方法、以交互验证均方根误差(RMSECV)最小为原则来确定最佳主成分因子数。由于透射光谱较弱,易受噪声干扰^[6],采用5点平滑(5-smooth)、一阶微分(1st diff)、多元散射校正(MSC)和标准归一化(SNV)等几种预处理改善模型的预测性能。所有数据于Matlab(The MathWorks Inc., version 2008a)软件中处理。

2 结果与分析

2.1 理化指标

图3为实验样本的可溶性固形物含量(SSC)频数图。SSC的单位以锤度(°Brix)表示,数值越大,表示水果越甜。样本SSC的平均值为11.59,分布范围为9.1~14.8。从频数图可见其含量服从正态分布,说明选择的样本具有一定代表性。

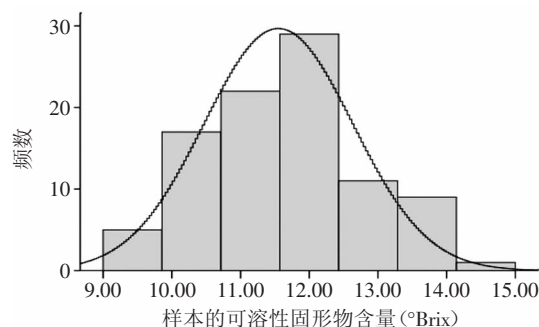


图3 苹果可溶性固形物含量分布频数图

Fig.3 Distributions of apples' SSC

2.2 光谱曲线

图4为光照方式L4下的透射光谱,与其他三种光照方式下的透射光谱曲线走势基本相同,分别在710、815nm处存在明显的波峰,在675、750nm处存在明显的波谷;在透射光谱曲线的两端(350~520、920~1035nm)噪声大,信噪比(RSN)差,不能用于光谱分析;结合700~900nm为近红外评判水果内部品质指标的“诊断窗口”^[17],截取RSN相对较高的570~880nm,共计933个波数点作为光谱分析区域。而后进行异常样本检测,剔除的异常样本数参见表1。经比较发现异常样本多为透射率高的光谱样本,可能是受托盘

漏光的影响。

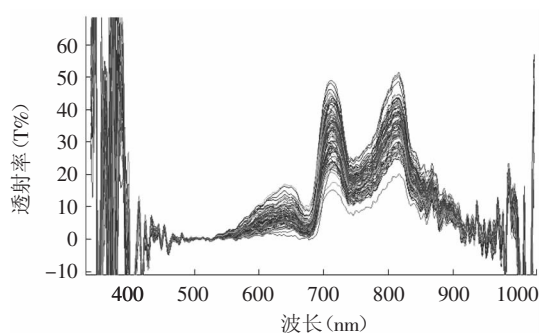


图4 光照方式L4下透射光谱曲线

Fig.4 Transmitted spectra of light-illumination L4

2.3 PLS模型建立

表1为各种光照方式下原始透射光谱以及最佳预处理方法对PLS模型预测的统计结果。从无预处理的预测结果看,L1、L2光照下处理结果较差,L3、L4光照方式较好。通过多种光谱预处理后,PLS模型的预测性能均得到了改善,其中L2的模型预测性能最差,L4的模型预测性能最好,即经MSC预处理后,PLS模型采用6个主成分因子时的性能最佳,模型的交互验证结果为 $r_{cv}=0.816$ 、 $RMSECV=0.655$,预测结果为 $r_p=0.804$ 、 $RMSEP=0.635$,图5为L4光照方式下的模型预测散点图。

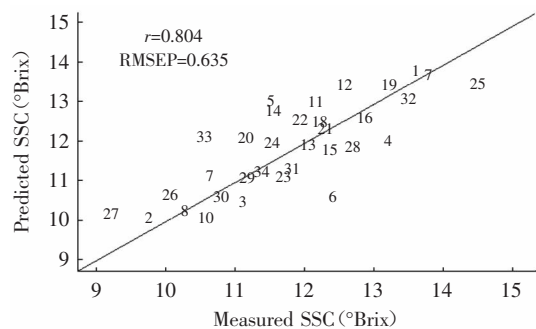


图5 光照方式L4下的PLS模型预测散点图

Fig.5 Scatter plot of PLS model based on the fourth arrangements

2.4 光照分析

L1、L2的模型较差,L3、L4的模型相对较好,说明增加光照可较好地反映水果内部品质信息,提高模型的预测性能。当光源较少,使水果的光照不充分,不能克服水果位置变化带来的光谱差异;由于光照L3下的透射光谱含有果核相关信息,而果核并不能反映苹果SSC,致使L3模型稍差于L4;高角度的光照可能会存在漏光,增加光谱透射率,模型预测受到影响。与L2相比,L4光照分布在托盘周围,可减小苹果非规则摆放产生的影响,提高了模型的鲁棒性。Fan等^[15]只以L1方式来检测苹果糖度与硬度,许等^[18]仅以L2光照方式来检测脐橙SSC,却未考虑L4光照方式,而且高角度的光照极易产生漏光。同时上述均采用固定式的水果摆放,这必将影响今后水果检测的实用性,相比之下L4具有更小的空间体积,便于布置光源,为便携装置、在线检测光照系统的设计提供借鉴。

3 结论

采用便携式USB2000+光谱仪采集透射光谱信号时,低角度光照、多光源组合L4光照可减少水果不同位置带来透射光谱的差异,同时也避免与水果果核组织作用,可较好地反映水果内部品质信息。但模型的预测还有待进一步提高,主要原因可能是:使用的光谱仪检测器灵敏度不高,暗电流较大,特别是在700~1000nm之间,存在较大噪声,使模型受到严重影响;水果尺寸、摆放位置、光谱采集点等不定因素对透射光谱信号影响甚大;光源功率较大,极易灼伤水果表皮;辐射角偏大,应该选择辐射角较小的灯杯。

参考文献

- [1] Nicolai 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 and Technology*, 2007, 46(2): 99-118.
- [2] 孙通,徐惠荣,应义斌. 近红外光谱分析技术在农产品/食品品质在线无损检测中的应用研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(2): 285-290.

表1 四种光照方式下PLS模型的预测结果

Table 1 Result of PLS model's prediction based on four illumination mode

光照方式	剔除光谱异常样本	最佳光谱预处理方法	主成分数	校正集		预测集	
				r_{cv}	RMSECV	r_p	RMSEP
L1	2	-	4	0.632	0.803	0.68	0.775
		MSC	4	0.676	0.762	0.712	0.739
L2	3	-	6	0.704	0.761	0.688	0.759
		5-smooth	5	0.72	0.747	0.709	0.734
L3	2	-	6	0.778	0.705	0.764	0.719
		MSC	6	0.797	0.683	0.788	0.687
L4	1	-	7	0.802	0.688	0.791	0.667
		MSC	6	0.816	0.655	0.804	0.635

注: r_{cv} 为模型训练时的交互验证相关系数;RMSECV为模型训练时的交互验证均方根误差。-表示无预处理。

- [3] Huang H B, Yu H Y, Xu H R, *et al.* Near infrared spectroscopy for on/in-line monitoring of quality in foods and beverages: A review[J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 87(3): 303-313.
- [4] 曾艳明, 杜树新. 基于光谱分析的食品安全在线检测研究进展[J]. *食品工业科技*, 2010, 31(11): 389-393.
- [5] Gabioud S, Baumgartner D, Gasser F, *et al.* Non-Destructive Quality Measurements on Apples[J]. *Proceedings of the International Conference on Ripening Regulation and Postharvest Quality*, 2008, 796: 217-224.
- [6] 袁雷明, 高海宁, 吕松, 等. 可见/近红外光谱透射法检测苹果中可溶性固形物含量[J]. *食品安全检测学报*, 2012, 3(5): 448-452.
- [7] Li J B, Huang W Q, Zhao C J, *et al.* A comparative study for the quantitative determination of soluble solids content, pH and firmness of pears by Vis/NIR spectroscopy[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 116(2): 324-332.
- [8] Cayuela J A. Vis/NIR soluble solids prediction in intact oranges (*Citrus sinensis* L.) cv. Valencia Late by reflectance[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2008, 47(1): 75-80.
- [9] 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]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(9): 2387-2391.
- [10] Khuriyati N, Matsuoka A, Kawano S. Precise near infrared spectral acquisition of intact tomatoes in interactance mode[J]. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2004, 12(6): 391-395.
- [11] McGlone V A, Martinsen P J. Transmission measurements on intact apples moving at high speed[J]. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2004, 12(1): 37-43.
- [12] Carlomagno G, Capozzo L, Attolico G, *et al.* Non-destructive grading of peaches by near-infrared spectrometry[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2004, 46(1-2): 23-29.
- [13] Liu Y D, Gao R J, Sun X D. Review of Portable NIR Instruments for Detecting Fruit Interior Quality[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(10): 2874-2878.
- [14] Capitán-Vallvey L F, Palma A J. Recent developments in handheld and portable optosensing—A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 696(1-2): 27-46.
- [15] Fan G Q, Zha J W, Du R, *et al.* Determination of soluble solids and firmness of apples by Vis/NIR transmittance[J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 93(4): 416-420.
- [16] Fraser D G, Jordan R B, Kunnemeyer R, *et al.* Light distribution inside mandarin fruit during internal quality assessment by NIR spectroscopy[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2003, 27(2): 185-196.
- [17] Fraser D G, Kunnemeyer R, McGlone V A, *et al.* Letter to the Editor[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2001, 22(3): 191-194.
- [18] 许文丽, 孙通, 吴文强, 等. 脐橙放置方位对近红外光谱检测结果的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(11): 2002-2005.

(上接第60页)

- 的黄酮类物质[J]. *时珍国医国药*, 2007, 18(8): 1850-1851.
- [22] 辛华, 丰杰, 程若敏, 等. HPLC测定不同产地金银花中绿原酸和木犀草苷[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2011, 17(2): 60-63.
- [23] Yuan Yan, Song Lipu, Li Guiming, *et al.* Genetic Variation and Metabolic Pathway Intracacy Govern the Active Compound Content and Quality of the Chinese Medicinal Plant *Lonicera Japonica* Thunb[J]. *Genomics*, 2012, 13: 195-211.
- [24] Tarola A M, Velde F V, Salvagni L, *et al.* Determination of Phenolic Compounds in Strawberries (*Fragaria ananassa* Duch) by High Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection[J]. *Food Anal Methods*, 2013, 6(1): 227-237.
- [25] Tian Su, Nakamura K, Cut Tong, *et al.* High-performance Liquid Chromatography Determination of Phenolic Compounds in rice[J]. *J Chromatography A*, 2005, 1063(1/2): 121-128.
- [26] 马亚琴, 叶兴乾, 吴厚玖, 等. 超声处理对琯溪蜜柚皮中多组分酚酸稳定性的影响[J]. *食品科学*, 2013, 34(19): 27-31.
- [27] 刘伟, 郑振佳, 周洁, 等. 良种金银花不同采收期发育程度与品质比较研究[J]. *山东科学*, 2012, 25(2): 35-38.

(上接第63页)

芒、三年芒的生芒果果肉中含有一定量的芒果苷。而且调查发现云南很多地区都有食用生芒果的习惯, 人们将生芒果切片后放上调料直接食用, 因此本研究为生芒果的保健功能开发提供一定的依据。

参考文献

- [1] 广西壮族自治区卫生厅. 广西中药材标准[S]. 南宁: 广西科学技术出版社, 1992: 54.
- [2] 韦国峰, 黄祖良, 何有成. 芒果叶提取物的镇咳祛痰作用研究[J]. *时珍国医国药*, 2006, 17(10): 1954-1955.
- [3] 郭伶伶, 张炜, 刘二伟, 等. 芒果叶中芒果苷含量的测定[J]. *天津中药学大学学报*, 2013, 32(1): 43-45.
- [4] 陆仲毅. 芒果叶化学成分研究[J]. *中草药*, 1982, 13(3): 3-6.
- [5] 郭伶伶, 吴春华, 葛丹丹, 等. 芒果叶化学成分研究 II [J]. *热带亚热带植物学报*, 2012, 20(6): 591-595.
- [6] Janet Rodríguez, Donato Di Piero, Magda Gioia, *et al.* Effects of a natural extract from *Mangifera indica*, and its active compound, mangiferin, on energy state and lipid peroxidation of red blood cells[J]. *Sciences*, 2006, 1760: 1333-1342.
- [7] 李玲, 张植和. 芒果苷类化合物的新用途: 中国, CN200810058019.6[P]. 2008-07-09.
- [8] 张元元, 李进, 陈涛, 等. 高效液相色谱法同时测定金银花中绿原酸和木犀草苷的含量[J]. *天津中医药大学学报*, 2011, 28(2): 107-109.