

基于透射光谱技术的红提pH和硬度无损检测

高升, 王伟, 解万翠

Non-destructive Detection of pH and Firmness of Red Globe Grapes Based on Infrared Transmission Spectroscopy

GAO Sheng, WANG Wei, and XIE Wancui

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023070156>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

可见/近红外光谱技术无损检测新鲜鸡蛋pH及蛋白质的研究

Vis/NIR spectroscopy nondestructive examination of fresh eggs pH and protein detection

食品工业科技. 2017(20): 280-283 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.20.050>

宁夏赤霞珠葡萄水分含量的高光谱无损检测研究

Non-destructive determination of moisture composition in Ningxia wine grapes based on visible near-infrared hyperspectral imaging technique

食品工业科技. 2017(02): 79-83 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.02.007>

无损检测技术在水果品质评价中应用的研究进展

Research Progress of Non-destructive Detection Technique in Fruit Quality Evaluation

食品工业科技. 2020, 41(24): 354-359 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019110103>

芒果品质无损检测技术研究进展

Progress of Non-destructive Testing Technology in Mango Quality

食品工业科技. 2021, 42(22): 413-422 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020090195>

基于近红外高光谱成像快速无损检测注胶肉研究

Rapid Nondestructive Detection of Glue-injected Meat by NIR Hyperspectral Imaging Technology

食品工业科技. 2020, 41(10): 219-223 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.10.036>

基于可见/近红外高光谱成像技术的牛肉品种鉴别

Identification of Beef Breeds Based on the Vis/NIR Hyperspectral Imaging Technique

食品工业科技. 2019, 40(12): 241-247 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.12.039>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

高升, 王伟, 解万翠. 基于透射光谱技术的红提 pH 和硬度无损检测 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(11): 29-36. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023070156

GAO Sheng, WANG Wei, XIE Wancui. Non-destructive Detection of pH and Firmness of Red Globe Grapes Based on Infrared Transmission Spectroscopy[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(11): 29-36. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023070156

· 特邀主编专栏—人工智能在食品工业中的应用 (客座主编: 闵巍庆、郭志明、朱金林) ·

基于透射光谱技术的红提 pH 和硬度无损检测

高升^{1,*}, 王伟¹, 解万翠²

(1. 青岛理工大学信息与控制工程学院, 山东青岛 266520;
2. 青岛科技大学海洋与生物工程学院, 山东青岛 266042)

摘要: 红提 pH 和硬度决定着果实的口感和收获后的品质。本文提出了一种基于透射光谱的红提 pH 和硬度 (Firmness, FI) 的检测方法。首先采集 360 个全生长周期红提样本光谱数据并通过不同光谱预处理建模, 以此确定最好的光谱预处理方法。然后分别采用竞争性自适应加权算法 (Competitive Adaptive Reweighted Sampling, CARS)、连续投影算法 (Successive Projection Algorithm, SPA)、无信息变量消除算法 (Uninformative Variable Elimination, UVE)、CARS-SPA、UVE-SPA 数据降维方法对光谱进行特征变量提取, 分别建立红提 pH 和硬度的偏最小二乘回归算法 (Partial Least Squares Regression, PLSR) 检测模型。红提果粒的 pH 和硬度的最优预测模型分别为移动平均法 (Moving-Average Method, MA)-CARS-SPA-PLSR 和 MA-UVE-SPA-PLSR, 两个模型预测集相关系数 (Correlation Coefficient of Prediction, R_p) 分别为 0.9882、0.9588, 残差预测偏差 (Residual Predictive Deviation, RPD) 分别为 6.5857、3.5167。结果表明, 透射光谱技术可应用于红提果粒 pH 和硬度的检测, 为全生长周期红提果粒 pH 和硬度的检测提供了一种新思路和新方法。

关键词: 红提, pH, 硬度, 可见/近红外透射技术, 无损检测

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)11-0029-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023070156



本文网刊:

Non-destructive Detection of pH and Firmness of Red Globe Grapes Based on Infrared Transmission Spectroscopy

GAO Sheng^{1,*}, WANG Wei¹, XIE Wancui²

(1. School of Information and Control Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China;

2. College of Marine Science and Biological Engineering, Qingdao University of Science and Technology,

Qingdao 266042, China)

Abstract: The pH and firmness index (FI) of red globe grapes determine the taste and post-harvest quality of the fruit. In this paper, a method for the detection of pH and firmness of red globe grapes based on transmission spectroscopy technology was proposed. Spectral data were first collected from 360 full-growth-cycle red globe grape samples, which were pre-processed and modeled by different spectral pre-processing methods as a way to determine the best spectral pre-processing method. Then competitive adaptive reweighted sampling (CARS), successive projection algorithm (SPA), uninformative variable elimination (UVE) and CARS-SPA, UVE-SPA composite data dimensionality reduction methods were used respectively for extracting feature variables from spectra. Finally, partial least squares regression (PLSR) detection models for pH and firmness of red globe grapes were established, respectively. The optimal prediction models for pH and firmness of red globe grape samples were moving-average method (MA)-CARS-SPA-PLSR and MA-UVE-SPA-PLSR. The correlation coefficient of prediction (R_p) of the prediction sets of the two models were 0.9882 and 0.9588, and the residual predictive deviation (RPD) were 6.5857 and 3.5167, respectively. The results showed that transmission

收稿日期: 2023-07-14

基金项目: 国家自然科学基金 (31871863; 32072302; 32072348); 中央引导地方发展专项资金项目 (YDZX2022176); 湖北省自然科学基金 (2012FKB02910); 湖北省研究与开发计划项目 (2011BHB016); 山东省自然科学基金 (ZR2023QC114)。

作者简介/通信作者*: 高升 (1988-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 农产品无损检测技术, E-mail: gaosheng@qut.edu.cn。

spectroscopy could be applied to the detection of pH and firmness of red globe grapes, which provided a new idea and a new method for the detection of pH and firmness of red globe grapes in the whole growth cycle.

Key words: red globe grapes; pH; firmness; Vis-NIR transmission technique; non-destructive detection

水果的 pH 和硬度决定着果实的口感和收获后的品质。果实硬度能反映出果实的成熟度和贮藏时间,主要原因是受细胞壁原果胶含量的影响。原果胶是保持细胞壁结构完整的果胶成分,在成熟前期,果实内部原果胶含量较多,果实硬度大,随着果实的逐渐成熟,在果胶酶的作用下细胞壁中的原果胶分解成果胶酸,导致果实硬度下降。随着贮藏时间的增加,原果胶逐渐降解为可溶性果胶,细胞壁支持作用变弱甚至消失,组织结构松散,细胞间隙扩大,进而硬度下降,导致果实软化^[1-3]。Alenazi 等^[4]研究发现番茄果实的硬度随其成熟度变化较为明显,利用果实硬度对番茄成熟度分类的效果最佳^[5]。在水果加工过程中合适控制水果的 pH 可有效防止酶促褐变、抑制酶的活性和微生物生长。同时水果的 pH 是反映水果果实酸度的重要品质指标,直接影响着果实的味道,现在研究认为酸味是由舌黏膜受到氢离子刺激而引的,由此可以得到,酸味产生的原因是溶液中离解出氢离子的化合物导致的。pH 反映的是溶液中氢离子的浓度,因此水果的酸度(pH)可以用来表征水果的酸味^[6]。

传统 pH 和硬度检测方法为进行破坏生化试验进行测定,存在检测时间长、只能抽样检测、检测后样本遭到破坏等缺点。光谱技术在水果和蔬菜内部品质的无损检测研究中获得广泛应用^[7-9]。Huang 等^[10]利用可见/近红外光谱实现了番茄果实硬度的预测,所建近红外的 PLS 模型预测相关系数为 0.846,证明了利用光谱技术预测果实硬度的可行性。Al-hamdan 等^[11]建立了海枣的果实硬度、粘结性和咀嚼性 3 种理化特性的光谱预测模型,所建预测模型的硬度的决定系数分别为 0.905、0.803 和 0.675,证明了光谱预测的准确性。岳绒等^[12]选择 12000~4000 cm^{-1} 波段的近红外光谱,应用 PLS 建立的可溶性固形物含量、pH 和硬度的光谱模型,所建模型的预测集预测值与测量值之间的相关系数分别为 0.812、0.703 和 0.919,证明了应用近红外漫反射技术检测贮藏期间损伤猕猴桃的内部品质是可行的。黄玉萍等^[13]建立了近红外光谱的番茄 SSC、pH 和坚实度检测方法,证明了波长比法结合自动缩放预处理可有效提高可见/短波近红外光谱对 SSC、pH 和坚实度的预测精度($R_p=0.779$ 、0.796 和 0.917)实现了番茄 SSC、pH 和坚实度的无损检测。Clément 等^[14]利用可见/近红外漫反射光谱技术建立番茄 SSC 和 pH 的预测模型,所建光谱模型的番茄红素含量预测模型的交叉验证均方根误差(RMSECV)=3.15 mg/kg,硬度预测的模型的 r^2 为 0.75。Xie 等^[15]使用傅立叶变换近红外光谱仪在 800~2400 nm 波长

范围内对总共 200 个番茄汁进行了近红外光谱分析,通过偏最小二乘(PLS)回归分析了番茄汁的 SSC、pH 和傅立叶变换近红外光谱之间的关系,所建番茄汁中 SSC 的 PLS 回归预测模型的 R_c 、RMSEC、RMSEP 和 RMSECV 分别为 0.92、0.0703°Brix、0.150°Brix 和 0.138°Brix,所建番茄汁中 pH 的 PLS 回归预测模型的 R_c 、RMSEC、RMSEP 和 RMSECV 分别为 0.90、0.0333、0.0316 和 0.0489,证明了将近红外透射光谱法和 PLS 法相结合,可实现番茄汁中 SSC 和 pH 的方便、准确和快速检测。然而,上述研究所选样本的成熟度范围有一定的局限性,鲜有对全生长周期样本的光谱进行建模分析,还未有学者用透射光谱技术对全生长周期不同成熟度红提的 pH 和硬度进行分析研究。

本文通过可见/近红外透射光谱技术,对比分析红提的不同放置模式对模型的影响,并确定了最好的放置模式以此来获得最好的光谱原始数据;通过对比分析光谱预处理结果确定了最佳预处理方式;最后采用不同降维方法对经过最优预处理的光谱数据进行特征变量提取,基于全生长周期的样本,采用变量筛选方法提高模型的预测能力,建立了红提果粒 pH 和硬度的最优预测 PLSR 模型,从而实现全生长周期红提果粒 pH 和硬度的无损检测。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

实验材料为“晚红”品种红提 当天采摘于武汉当地葡萄园。从红提开花后生长发育的第 61 d 开始采摘,每次采摘间隔 5 d,每次采集 10 串,共采集 12 次。每次试验时分别在每串红提中挑选外形相似、大小相近、表面干净且完好的红提果粒作为实验样本,12 次实验样本分别选取红提的直径分别为 14±0.5、16±0.5、18±0.5、20±0.5、22±0.5、24±0.5、26±0.5、28±0.5、29±0.5、30±0.5、30±0.5、30±0.5 mm。硬度测量时,果粒受到挤压,果汁流出无法进行 pH 的测定,pH 和硬度单独选择实验样本,分别进行试验采集并建模。每串挑选 12 粒果粒,首先在每串中挑选 3 粒作为 pH 的一个实验样本,每串得到 3 个 pH 样本数据。然后将剩余的 3 粒果粒作为硬度的实验样本,整个研究共获得 pH 和硬度的样本总数各为 360。将样本编号并于实验前 12 h 放入恒温恒湿箱中^[11]。

TMS-PRO 型高精度专业食品物性分析装置(质构仪) 美国 FTC 公司; PHS-25 型 pH 计 上海仪电科学仪器股份有限公司; Maya2000 pro 光谱仪 美国 Oceanoptics 公司; HPX-160BSH-III 恒温恒湿箱 上海新苗医疗器械制造有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 实验装置搭建及光谱采集 搭建的 Maya 2000 pro 光谱透射采集装置如图 1 所示, 该装置中间位置安装有中间隔板, 隔板上有直径为 12 mm 的圆孔, 84UV 透镜安装于圆孔的正上方, 聚光透镜安装于圆孔的正下方。实验时, 将红提果粒放到中间带有圆孔的隔板上, 卤素灯光源(型号 LS-3000, 100 W)利用石英光纤将光传输到聚光透镜, 聚光透镜发出的光从中间隔板圆孔的孔洞由下到上的方向穿透过样本, 透的光被上方 84UV 透镜采集并通过上端的光纤传输到光谱仪实现样本的光谱数据采集。分别将样本竖放和横放在光谱仪上提取光谱信息(竖放即纵轴方向横放为垂直于纵轴), 每个样本采集 3 次光谱并进行平均作为一个样本采集的光谱数据。



图 1 Maya2000 pro 光谱透射采集装置
Fig.1 Maya2000 pro spectral transmission acquisition device

采用搭建的 Maya2000 pro 光谱透射采集装置, 将恒温后的样本进行光谱采集。光谱采集前, 先开机半个小时对仪器进行预热。利用 SpectraSuit 软件设置采集参数: 积分时间 100 ms, 平均次数 4, 平滑宽度 3。将红提果粒放到中间隔板的圆孔中, 进行光谱采集时 LS-3000 卤素灯光源发出的光通过石英光纤传输到聚光透镜, 经过透镜后的光照射到放在中间隔板的红提果粒样本上, 84UV 透镜收集透射红提果粒后的光, 并通过光纤传输到光谱装置。

1.2.2 红提 pH 和硬度测定方法 pH 测定: 为保证实验精度, pH 测量仪器在使用前需提前开机进行校准, 然后用挤压装置将样本的果汁挤压出来并过滤, 经离心后用 pH 计进行测定。

硬度测定: 质构仪的压缩探头选择 P100/R 探头, 因为穿刺实验时可能会接触到红提果粒内部有果核, 直接影响实验的测定结果的准确性。压缩样本前的速度设置为 2.0 mm/s, 压缩样本过程的速度为 1.0 mm/s, 压缩完样本后速度为 2.0 mm/s, 压缩测定

的起始力设置为 0.05 N, 整个压缩的距离为 8.0 mm。实验时, 将样本横放于质构仪的平台上, 压缩的位置为样本的中间部位, 硬度选择在整个压缩过程中样本所能承受的最大压力值。

1.2.3 模型建立及评价方法 PLSR 作为一种新型的多元统计数据分析方法, 集主成分分析、典型相关分析和多元线性回归分析 3 种分析方法的优点于一身, 广泛应用于近红外光谱模型的建立, 且达到了较好的预测效果^[16]。

数据处理及建模使用 Matlab 2014a, 模型的预测性能由预测集相关系数(R_p)、预测集均方根误差(Root Mean Square Error of Prediction set, RMSEP)和残差预测偏差(RPD)进行评价^[17]。

2 结果与分析

2.1 原始光谱

本文剔除噪声较大及不稳定的光谱区域, 最终选择 400~1000 nm 的波长范围, 共包含 1361 个波长点。从图 2 中可以得出, 实验的原始光谱的变化趋于一致, 波峰及波谷的位置相对稳定, 全生长周期中不同成熟度的曲线有所差异, 波峰及波谷的位置也产生了一定的差异。图中可以看到两个明显的波谷(676 和 956 nm)和两个明显的波峰(635 和 725 nm)。

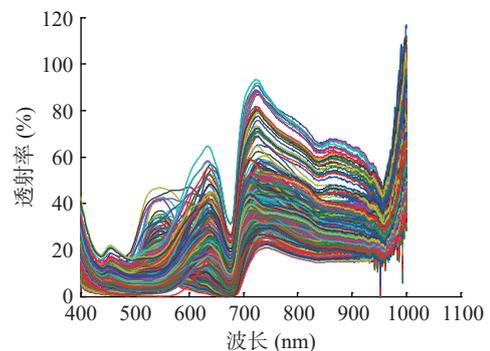


图 2 原始光谱信息
Fig.2 Raw spectral information

2.2 样本集的划分

SPXY 法可同时考虑光谱数据及预测结果值两部分进行合理划分校正集和预测集。本文利用 SPXY 法按照 3:1 比例, 将所有实验样本(360 个)划分为校正集样本(270 个)和预测集样本(90 个), 见表 1。全生长周期中 pH 分布范围为(2.68~4.62), 划分后校正集的 pH 分布范围为(2.68~4.62)和预测集的 pH 分布范围为(2.70~4.50); 全生长周期中硬度分

表 1 利用 SPXY 算法划分样本集的数据统计

Table 1 Data statistics of partitioning sample sets by SPXY algorithm

品质参数	校正集				预测集			
	数量	最小值	最大值	平均值	数量	最小值	最大值	平均值
pH	270	2.68	4.62	3.62	90	2.70	4.50	3.61
FI(N)	270	9.414	121.305	33.633	90	15.838	111.594	34.936

布范围为(9.414~121.305 N),划分后校正集的硬度分布范围为(9.414~121.305 N)和预测集的硬度分布范围为(15.838~111.594 N)。划分后的校正集和预测集的平均值近似相等,证明了通过 SPXY 法划分的校正集数据比较平均。

2.3 光谱预处理

通常为了去除外界及仪器本身等干扰信息本文采用标准正态变量变换(Standard Normal Variable Transformation, SNV)^[7-8]、Savitzky-Golay 卷积平滑处理法(Savitzky-Golay, SG)^[8]、多元散射校正(Multivariate Scatter Correction, MSC)^[18]、移动平均法(Moving-Average Method, MA)^[19]、归一化(Normalization, Nor)等算法对原始光谱(RAW)进行了预处理。处理结果如表2所示。

表2 采用不同预处理方法的全波长 PLSR 检测模型
Table 2 Full-wavelength PLSR detection model using different pre-processing methods

指标	预处理	主因子数	校正集		预测集		RPD
			R_c	RMSEC	R_p	RMSEP	
pH	RAW	20	0.9838	0.0951	0.9654	0.1353	3.7730
	SNV	18	0.9831	0.0972	0.9625	0.1418	3.6430
	SG	20	0.9872	0.0846	0.9741	0.1175	4.3892
	MSC	20	0.9849	0.0921	0.9639	3.7304	3.7304
	MA	20	0.9867	0.0863	0.9857	0.0880	5.8522
	Nor	16	0.9793	0.1076	0.9625	0.1441	3.6726
	RAW	20	0.9531	7.0213	0.8986	10.8071	2.2891
FI	SNV	13	0.9174	9.2291	0.8947	10.9550	2.2234
	SG	11	0.9157	9.3199	0.9097	10.4679	2.3142
	MSC	14	0.9266	8.7231	0.8882	11.2427	2.1681
	MA	16	0.9260	8.7578	0.9102	9.9891	2.3687
	Nor	15	0.9248	8.8230	0.8941	11.0704	2.2307
	RAW	20	0.9531	7.0213	0.8986	10.8071	2.2891

SNV 算法可消除固体颗粒大小、光程变化对光谱的影响,修正因散射形成的光谱误差;SG 算法可消除基线漂移对结果的影响,降低重叠光谱的干扰;MSC 算法能有效地降低因检测对象表面不均匀产生的散射影响;MA 算法是消除噪声最常用的一种方法,其基本假设是光谱含有的噪声为零均随机白噪声,若多次测量取平均值可降低噪声提高信噪比可以消除噪声等干扰的影响。Nor 算法可消除数据间不同量纲的影响,并删除无用的噪声信息,实现不同量纲或单位的比较及运算。

对于 pH 指标,原始光谱进行 MA 预处理所建 PLSR 模型预测集 R_p 和 RPD 分别为 0.9857 和 5.8522,均大于其他算法,表明采用 MA 预处理算法建立的模型的预测准确性最好;RMSEP 较小,表明预测的稳定性较好。

对于硬度指标,原始光谱进行 MA 预处理所建 PLSR 模型的预测集 R_p 和残差 RPD 分别为 0.9102 和 2.3687,均大于其他预处理方式,表明原始光谱经过 MA 预处理后所建模型的预测准确性越好;RMSEP 较小,表明预测的稳定性较好。

pH 的预测性能明显好于硬度的预测性能,两者

之间的预测准确性有一定的差距。pH 和硬度指标下文都利用经过 MA 预处理的原始光谱进行进一步的研究。

2.4 放置模式对比分析

平均光谱为将横放和竖放的原始光谱数据取平均值,分别对横放、竖放和平均光谱建立 PLSR 模型,根据模型评价方法,确定最优的放置模式。表3为不同放置模式下建立的 PLSR 检测模型。

表3 不同放置模式的全波长 PLSR 检测模型
Table 3 Full-wavelength PLSR detection model with different placement modes

放置模式	指标	主因子数	校正集		预测集		RPD
			R_c	RMSEC	R_p	RMSEP	
横放	pH	19	0.9826	0.0979	0.9537	0.1599	3.1552
	FI	15	0.8990	10.125	0.8642	12.3390	1.8534
竖放	pH	19	0.9829	0.0956	0.9570	0.1489	3.1539
	FI	10	0.9064	9.5200	0.8772	11.7802	1.9581
平均光谱	pH	20	0.9838	0.0951	0.9654	0.1353	3.7730
	FI	20	0.9531	7.0213	0.8986	10.8071	2.2891

由表3可知,根据平均光谱所建 PLSR 模型的 R_p 和 RPD 明显大于其他两种放置模式所建模型的 R_p 和 RPD,说明平均光谱所建模型的预测准确性效果最好,平均光谱所建 PLSR 模型的 RMSEP 明显小于横放和竖放模式下所建模型的 RMSEP,表明平均光谱所建模型的预测稳定性较好。对比竖放和横放两种模式,竖放模式下所建模型的 R_p 和 RPD 明显大于横放模式。综上所述平均光谱所建模型效果最佳,竖放模式下所建模型次之,横放模式最差。三种模式下,采集的光谱数据均为透射模式下获得的,因红提果粒呈椭圆形,纵轴的长度大于横轴的长度,横放模式下,聚光透镜发出的光透过红提果粒中部位置,竖放模式下,聚光透镜发出的光透过红提果粒的体积范围大于横放模式透过红提果粒的体积,而平均光谱为将横放和竖放模式下光谱的平均,所获得的红提光谱信息更加全面,建模效果最好,下文中利用平均光谱作为原始光谱进行研究。

2.5 特征波长提取

2.5.1 CARS 算法提取特征波长 利用 CARS 算法^[7]对经过预处理的原始光谱进行 pH 和硬度特征波长提取。因利用该算法对 pH 和硬度特征波长提取的过程相同,文中基于 CARS 算法的红提 pH 特征波长选取为例进行说明。CARS 算法在提取 pH 特征波长的过程见图3。CARS 算法中设定蒙特卡罗采样为 50 次,设定 5 折交叉验证计算,以 RMSECV 值作为最佳运行次数的选择依据。当 RMSECV 值为 24 时达到最小值时,所建 PLSR 模型效果最好。

2.5.2 SPA 算法提取特征波长 利用 SPA 算法^[20]对经过预处理的原始光谱进行 pH 和硬度特征波长提取。因利用该算法对 pH 和硬度特征波长提取的过程相同,文中基于 SPA 算法的红提 pH 特征波长

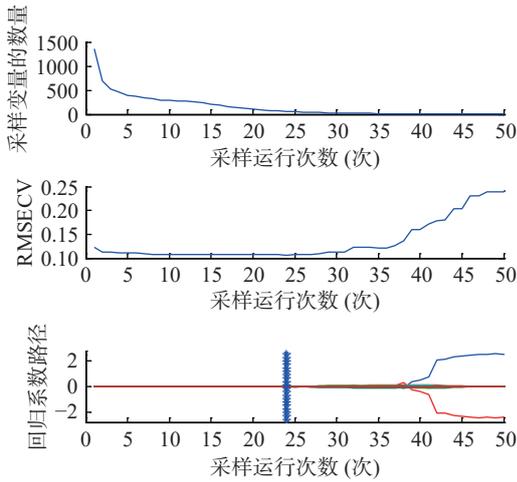


图 3 基于 CARS 算法的红提 pH 特征波长选取

Fig.3 Characteristic wavelength selection of pH in red globe grape extraction based on CARS algorithm

选取为例进行说明。CARS-SPA 算法在提取 pH 特征波长的过程见图 4。SPA 算法中以 RMSE 值作为建模效果优劣及最佳波长个数的选择依据。当 RMSE 值为 0.095 时达到最小值时,所建 PLSR 模型效果最好,如图 4(a)所示,当 RMSE 取得最小值时对应的波长数为 15,作为最优的波长点个数,红提样本的 pH 经 CARS-SPA 提取的特征波长位置见图 4(b)。

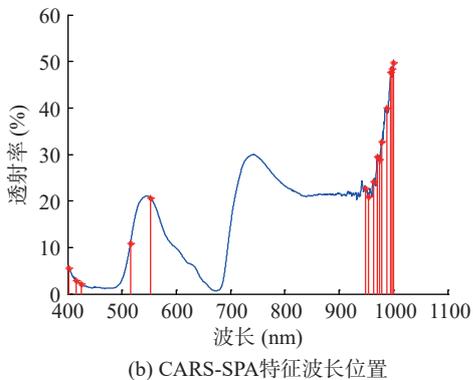
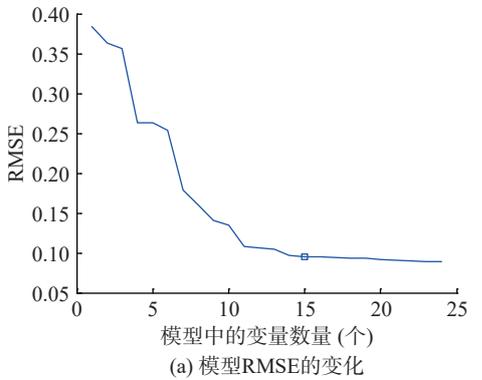


图 4 基于 CARS-SPA 算法的红提 pH 特征波长选取

Fig.4 Characteristic wavelength selection of pH in red globe grape extraction based on CARS-SPA algorithm

2.5.3 UVE 算法提取特征波长 利用 UVE 算法^[21]对经过预处理的原始光谱进行 pH 和硬度特征波长提取。因利用该算法对 pH 和硬度特征波长提取的

过程相同,文中基于 UVE 算法的红提 pH 特征波长选取为例进行说明,利用 UVE 算法在进行红提 pH 特征波长时设定噪声矩阵处最大稳定性绝对值的 99% 作为剔除阈值,两条蓝色虚线(± 40.55)外部的光谱波长为最终选择的光谱波长。UVE 算法在提取 pH 和硬度特征波长的过程见图 5。红提样本 pH 和 FI 经 UVE-SPA 提取的特征波长位置见图 6。

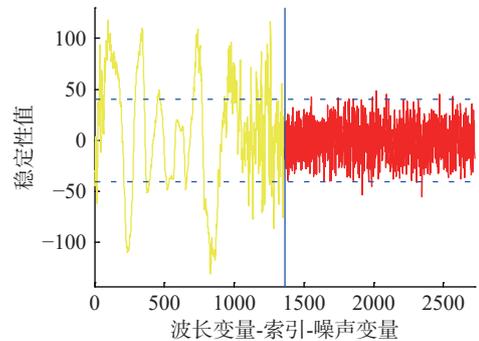
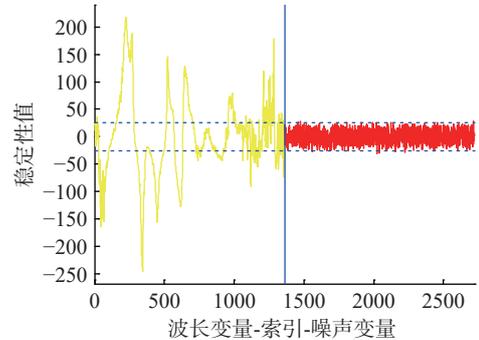


图 5 基于 UVE 算法的红提 pH 和 FI 特征波长选取

Fig.5 Characteristic wavelength selection of pH and FI in red globe grape extraction based on UVE algorithm

2.6 模型建立及结果比较

在进行特征波长提取时,结合相关的研究论文的组合方式及不同特征波长提取算法后建模的效果,本文确定的波长提取方法组合见表 4 所示^[7,11]。由表 4 可知,利用 MA 预处理后的光谱数据建立的 pH 含量的模型预测集的 RMSEP 和 RPD 分别为 0.0880 和 5.8522,模型的效果达到了较好的效果,但建模所用的特征波点个数为 1361,需要对较多的波长点进行建模。为了简化模型需进一步利用特征波长提取方法进行降维。原始光谱经过 MA-CARS 所建模型预测集的 RPD 为 5.5115,原始光谱经过 MA-SPA 所建模型预测集的 RPD 为 5.8123,原始光谱经过 MA-CARS-SPA 所建模型预测集的 RPD 为 6.5857,表明原始光谱经过 MA-CARS-SPA 所建模型的预测性能最好,与原始光谱建模相比,MA-CARS-SPA 所建模型提取的特征波长数量为 15,占原始光谱数量的 1.102%,不仅简化了模型,而且提高了模型的预测性能。

由表 4 可知,原始光谱经过 MA 预处理建立的硬度的 PLSR 模型预测集的 RMSEP 和 RPD 分别

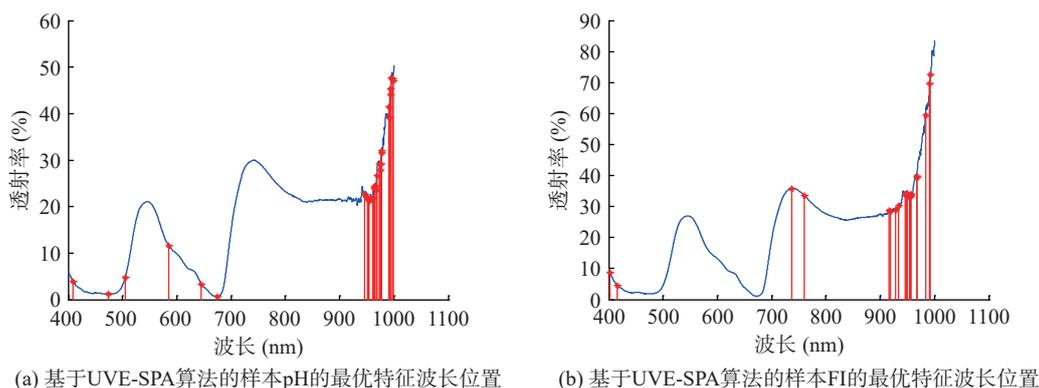


图6 基于 UVE-SPA 算法的样本 pH 和 FI 的最优特征波长位置

Fig.6 Optimal feature wavelength positions for pH and FI of samples based on UVE-SPA algorithm

表4 基于不同特征波段提取方法建立的 PLSR 模型效果

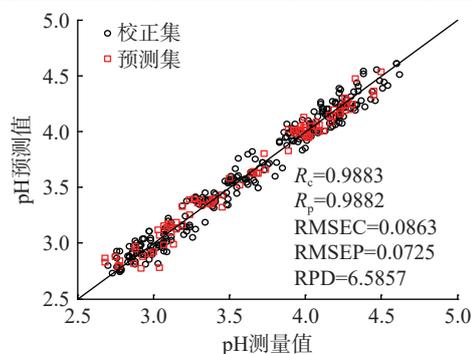
Table 4 Effects of PLSR models based on different feature band extraction methods

指标	特征波段提取方法	主因子数	特征波点个数	校正集		预测集		RPD
				R_c	RMSEC	R_p	RMSEP	
pH	MA	20	1361	0.9867	0.0863	0.9857	0.0880	5.8522
	MA-CARS	13	49	0.9822	0.0999	0.9812	0.0923	5.5115
	MA-SPA	20	37	0.9842	0.0940	0.9841	0.0899	5.8123
	MA-UVE	20	838	0.9859	0.0888	0.9859	0.0869	5.8940
	MA-CARS-SPA	13	15	0.9883	0.0836	0.9882	0.0725	6.5857
	MA-UVE-SPA	20	29	0.9819	0.1005	0.9810	0.0935	5.4855
FI	MA	16	1361	0.9260	8.7578	0.9102	9.9891	2.3687
	MA-CARS	9	29	0.9143	3.3965	0.9217	9.2093	2.5325
	MA-SPA	20	23	0.9116	9.5370	0.9370	8.2755	2.8593
	MA-UVE	9	666	0.9125	9.4891	0.9164	9.6027	2.4893
	MA-CARS-SPA	17	21	0.9158	9.3175	0.9217	9.0741	2.5219
	MA-UVE-SPA	20	20	0.9590	6.5848	0.9588	6.6782	3.5167

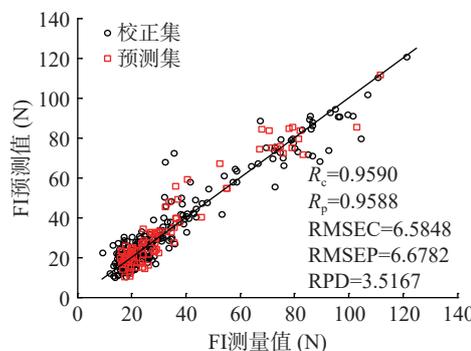
为 9.9891 和 2.3687, 模型的效果有待提高, 且建模所用的特征波点个数为 1361, 需要较多的波长点进行建模。为了简化模型需进一步利用特征波长提取方法进行降维。原始光谱经过 MA-CARS 所建模型预测集的 RPD 为 2.5325, 原始光谱经过 MA-SPA 所建模型预测集的 RPD 为 2.8593, 原始光谱经过 MA-UVE-SPA 所建模型预测集的 RPD 为 3.5167, 表明原始光谱经过 MA-UVE-SPA 所建模型的预测性能最好, 与原始光谱建模相比, MA-UVE-SPA 所建模型提取的特征波长数量为 20, 占原始光谱数量的 1.470%, 不仅简化了模型, 而且提高了模型的预测性能。

2.7 红提 pH 及硬度预测

红提样本的 pH 及 FI 进行预测, 结果见图 7。所建立的 pH 和硬度的最优 PLSR 模型的 R_c 分别为 0.9883、0.9590, RMSEC 为 0.0863、6.5848; R_p 分别为 0.9882、0.9588, RMSEP 为 0.0725、6.6782, 模型的 RPD 分别为 6.5857、3.5167, 所建模型的 RPD 均大于 2.5, 说明预测效果较好, 能够准确的进行预测; 对于 pH 和硬度指标, 采用同样的光谱处理方法, 所建最优模型的预测效果不同, 对 pH 的预测效果明显好于对硬度的预测效果, 两者虽有一定差距但都满足实际预测的要求。基于 Maya2000 pro 透射光谱采集装置可有效的对 pH 和硬度进行精准预测。



(a) 基于MA-CARS-SPA红提pH最优PLSR模型



(b) 基于MA-UVE-SPA红提硬度最优PLSR模型

图7 基于最优特征波长组合建立的红提内部品质各指标的 PLSR 模型

Fig.7 PLSR model of various indexes of internal quality of red globe grapes based on optimal characteristic wavelength combination

3 结论

本文采集 360 个全生长周期红提样本光谱数据并通过不同光谱预处理、不同放置模式建模,然后分别采用 CARS、SPA、UVE、CARS-SPA、UVE-SPA 算法提取光谱的特征波长,分别建立红提 pH 和硬度的 PLSR 预测模型。结果表明,红提的放置模式对 pH 和硬度检测有较大影响,对比分析竖放、横放、平均三种光谱数据结果可知平均光谱建立的模型效果最好,竖放模式次之,横放模式最差;红提 pH 和硬度的最优 PLSR 模型波长提取方法为 MA-CARS-SPA 和 MA-UVE-SPA;红提 pH 和硬度的最优 PLSR 模型分别为 MA-CARS-SPA-PLSR 和 MA-UVE-SPA-PLSR,最优模型的预测集相关系数分别为 0.9882、0.9588,RPD 分别为 6.5857、3.5167。透射光谱技术可应用于红提果粒 pH 和硬度的检测,为全生长周期红提果粒 pH 和硬度的检测提供了一种新思路和新方法。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

[1] 王静,张辉,逢焕明,等.不同成熟度赛买提杏货架期品质变化的研究[J].新疆农业科学,2010,47(6):1117-1121. [WANG J, ZHANG H, PANG H M, et al. The study on the quality changes of the different maturities saimaiti apricot during the shelf-life[J]. Xinjiang Agricultural Sciences, 2010, 47(6): 1117-1121.]

[2] 黎丽莎,刘燕德,胡军,等.近红外无损检测技术在水果成熟度判别中的应用研究[J].华东交通大学学报,2021,38(6):95-105. [LI L S, LIU Y D, HU J, et al. Application of near infrared nondestructive testing technology in fruit maturity discrimination[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2021, 38(6): 95-105.]

[3] 贾楠,尹勇刚,李敏敏,等.‘玫瑰香’葡萄果实成熟过程中质地与解剖结构的变化[J].中国农业大学学报,2022,27(2):78-86. [JIA N, YIN Y G, LI M M, et al. Changes in fruit texture and anatomical structure of 'Muscat Hamburg' grapevines during ripening[J]. Journal of China Agricultural University, 2022, 27(2): 78-86.]

[4] ALENAZI M M, SHAFIQ M, ALSADON A A, et al. Non-destructive assessment of flesh firmness and dietary antioxidants of greenhouse-grown tomato (*Solanum lycopersicum* L.) at different fruit maturity stages[J]. Saudi Journal of Biological Sciences, 2020, 27: 2839-2846.

[5] 李圆圆,罗安伟,李琳,等.采前氯吡啶处理对‘秦美’猕猴桃贮藏期间果实硬度及细胞壁降解的影响[J].食品科学,2018,39(21):273-278. [LI Y Y, LUO A W, LI L, et al. Effect of preharvest 1-(2-chloropyridin-4-yl)-3-phenylurea treatment on fruit firmness and cell wall degradation of 'Qinmei' kiwifruit during cold storage[J]. Food Science, 2018, 39(21): 273-278.]

[6] 赵静,匡立学,徐方旭,等.橘子不同放置方式对近红外无损检测有效酸度模型差异性的影响[J].中国食品学报,2014,14(4):246-250. [ZHAO J, KUANG L X, XU F X, et al. Diversity of models by near infrared technology with different placed atti-

tude in oranges[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2014, 14(4): 246-250.]

[7] 高升,王巧华,李庆旭,等.基于近红外光谱的红提维生素 C 含量、糖度及总酸含量无损检测方法[J].分析化学,2019,47(6):941-949. [GAO S, WANG Q H, LI Q X, et al. Non-destructive detection of vitamin C, sugar content and total acidity of red globe grape based on near-infrared spectroscopy[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(6): 941-949.]

[8] 高升,徐建华.基于近红外光谱的红提内部品质无损检测研究[J].食品工业科技,2022,43(22):7-14. [GAO S, XU J H. Non-destructive detection of the internal quality of red globe grapes based on near infrared spectroscopy[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(22): 7-14.]

[9] 余松柏,黄张君,吴奇霄,等.基于近红外光谱构建酒用高粱主要理化指标的快速无损分析模型[J].食品工业科技,2023,44(10):311-319. [YU S B, HUANG Z J, WU Q X, et al. Constructing rapid and undamaged detection models for main physicochemical indexes of brewing sorghum based on near infrared spectrum[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(10): 311-319.]

[10] HUANG Y, LU R, CHEN K. Prediction of firmness parameters of tomatoes by portable visible and near-infrared spectroscopy[J]. Journal of Food Engineering, 2018, 222(APR.): 185-198.

[11] ALHAMDAN A M, FICKAK A, ATIA A R. Evaluation of sensory and texture profile analysis properties of stored Khalal Barhi dates nondestructively using Vis/NIR spectroscopy[J]. Journal of Food Process Engineering, 2018, 222(APR.): 185-198.

[12] 岳绒,郭文川,刘卉.近红外漫反射光谱检测损伤猕猴桃的内部品质[J].食品科学,2011,32(10):141-144. [YUE R, GUO W C, LIU H, et al. Non-destructive testing of internal qualities of bruised kiwi fruits in storage by near-infrared diffuse reflectance spectroscopy[J]. Food Science, 2011, 32(10): 141-144.]

[13] 黄玉萍,LU Renfu,戚超,等.波长比和近红外光谱的番茄品质检测方法[J].光谱学与光谱分析,2018,38(8):2362-2368. [HUANG Y P, LU R F, QI C, et al. Measurement of tomato quality attributes based on wavelength ratio and near-infrared spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(8): 2362-2368.]

[14] CLÉMENT A, DORAIS M, VERNON M. Nondestructive measurement of fresh tomato lycopene content and other physicochemical characteristics using visible-NIR spectroscopy[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2008, 56(21): 9813-9818.

[15] XIE L, YING Y, LIN H, et al. Nondestructive determination of soluble solids content and pH in tomato juice using NIR transmittance spectroscopy[J]. Sensing & Instrumentation for Food Quality & Safety, 2008, 2(2): 111-115.

[16] 黄亮,薛建新,穆炳宇.基于可见/近红外光谱技术快速检测花椰菜中硫代葡萄糖苷的含量[J].现代食品科技,2021,37(4):269-274,310. [HUANG L, XUE J X, MU B Y. Rapid detection of glucosinolates in cauliflower based on visible/near-infrared spectroscopy[J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(4): 269-274,310.]

[17] DONG J L, GUO W C. Nondestructive determination of apple internal qualities using near-infrared hyperspectral reflectance imaging[J]. Food Analytical Methods, 2015, 8(10): 2635-2646.

[18] 姜小刚,朱明旺,姚金良,等.基于近红外在线装置苹果糖度

模型参数优化研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(1): 116-121.

[JIANG X G, ZHU M W, YAO J L, et al. Research on parameter optimization of apple sugar model based on near-infrared on-line device[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2023, 43(1): 116-121.]

[19] 田喜, 陈立平, 王庆艳, 等. 全透射近红外光谱的苹果整果糖度在线检测模型优化[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(6): 1907-1914. [TIAN X, CHEN L P, WANG Q Y, et al. Optimization of online determination model for sugar in a whole apple using full transmittance spectrum[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(6): 1907-1914.]

[20] 赵昕, 刘鑫, 王韵彭, 等. 基于近红外光谱的酸枣仁不同伪品掺假检测[J]. 食品工业科技, 2022, 43(21): 294-301. [ZHAO X, LIU X, WANG Y P, et al. Detection for different adulterants of *Ziziphi spinosae* semen based on near infrared spectroscopy[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(21): 294-301.]

[21] 刘雪梅, 柳建设. 基于 MC-UVE 的土壤碱解氮和速效钾近红外光谱检测[J]. 农业机械学报, 2013, 44(3): 88-91. [LIU X M, LIU J S. Detection for different adulterants of *Ziziphi spinosae* semen based on near infrared spectroscopy in China[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(3): 88-91.]

客座主编

闵巍庆, 中国科学院计算技术研究所副研究员, 主要研究方向为多媒体内容分析和食品计算。在 *Cell* 子刊 *Patterns*、*IEEE Trans. on Pattern Analysis and Machine Intelligence*、*ACM Computing Surveys*、*Trends in Food Science & Technology*、*Food Chemistry*、*Computers and Electronics in Agriculture* 等人工智能、食品科学和农业领域主流期刊和会议上发表论文 50 余篇。连续两年分获国际多媒体领域主流期刊 *ACM TOMM* 和 *IEEE MM* 的年度唯一最佳论文奖。获北京市科技进步二等奖及 *ACM* 中国 SIGMM 新星奖。是 *IEEE/CIFST/CCF/CSIG* 高级会员, *CCF* 多媒体专委会秘书长, *ACM MM'21/ICME'22* 领域主席, 国际多媒体和食品领域主流期刊 *IEEE Transactions on Multimedia*、*IEEE Multimedia* 和 *Food Chemistry* 的客座编委。主持国家自然科学基金联合基金项目子课题、面上项目、博士后特别资助项目等。



郭志明, 江苏大学食品与生物工程学院教授、博士生导师, 专注于食品营养安全的分子光谱快速无损感知技术与智能装备研究。入选“神农青年英才”和江苏高校“青蓝工程”优秀青年骨干教师等, 也是全国高校黄大年式教师团队“食品无损检测与智能加工装备教师团队”骨干和国家现代农业(苹果)产业技术体系智能检测与分级岗位团队骨干。兼任江苏省食品科学与技术学会理事兼副秘书长、中国食品科学技术学会果蔬加工技术分会理事、中国农业机械学会农副产品加工机械分会副秘书长、中国苹果产业协会理事等。近年主持了国家重点研发计划(课题和任务)、国家自然科学基金(面上和青年)、江苏省重点研发计划、江苏省产学研合作项目等国家/省部级项目 10 余项。申请专利 60 余件, 已授权发明专利 38 件, 登记软著 8 件; 发表 *SCI* 检索论文 60 余篇, 其中 *ESI* 高被引论文 6 篇。研究成果获教育部自然科学二等奖、江苏省科学技术一等奖和中国商业联合会科技进步特等奖等。



朱金林, 博士, 2016 年毕业于浙江大学。于 2017 年至 2020 年, 分别在香港科技大学和新加坡南洋理工大学进行博士后研究。目前于江南大学食品学院担任校聘研究员, 从事人工智能与精准营养交叉相关研究。在 *Microbiome* 等国际期刊以第一作者发表 *SCI* 论文 20 余篇。

