

光源照射角度对苹果糖度近红外光谱检测的影响研究

龚志远 李轶凡 刘燕德* 孙旭东

华东交通大学机电工程学院, 江西 南昌 330013

摘要 讨论光源照射角度对近红外光谱检测苹果糖度模型的影响, 得出最佳的光源照射方式。以苹果为研究对象, 糖度为检测指标, 2盏100 W卤素灯作为光源, 从3种不同光源照射角度(30°、45°、60°)照射放置于中间的苹果样品, 得到漫透射光谱数据并建立偏最小二乘回归(PLS)模型。当光照角度为45°时, 模型的精度最高, 其校正集相关系数 $R_c=0.91$, 校正集均方根误差 $x_{\text{RMSEC}}=0.57$, 验证集相关系数 $R_p=0.84$, 验证集均方根误差 $x_{\text{RMSEP}}=0.73$ 。不同的光照角度对模型精度有一定的影响, 为建立实际模型时选择最佳的光照角度提供了可靠的依据。

关键词 光谱学; 糖度; 近红外光谱; 苹果; 光照角度

中图分类号 S123; O657.33

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP53.023004

Study on Influence of Irradiation Angle on Detection of Sugar Content of Apple by Near Infrared Spectroscopy

Gong Zhiyuan Li Yifan Liu Yande Sun Xudong

School of Mechatronics Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang, Jiangxi 330013, China

Abstract The effect of irradiation angle on detecting apple sugar by near infrared spectroscopy is discussed, and the best irradiative way of light source is obtained. An apple is selected as the object and sugar content of the apple is measured. The apple sample is irradiated in the middle of two lights of 100 W with three irradiation angles (30°, 45°, 60°). The spectra are collected using diffuse transmittance and the partial least squares regression model (PLS) is established. When the light angle is 45°, the precision of the model is the highest. The correlation coefficient of the calibration set (R_c) is 0.91, root mean square error of the calibration set (x_{RMSEC}) is 0.57, the correlation coefficient of the prediction set (R_p) is 0.84 and the root mean square error of the prediction set (x_{RMSEP}) is 0.73. The results show that the irradiation angle has certain effect on the model accuracy, and the study provides a basis for selecting the best irradiation angle in the building of actual models.

Key words spectroscopy; sugar content; near infrared spectroscopy; apple; irradiation angle

OCIS codes 300.6320; 130.3060; 120.5700; 300.6340; 160.2290

1 引言

糖度是衡量水果品质的一项重要指标, 糖度的准确、快速检测对于水果生产、加工以及市场交易具有重要的意义^[1-3]。目前国内对于水果糖度的检测与分级, 大多采用传统的化学分析方法。这种方法虽然可以对水果的糖度进行较高精度的测定, 但是会破坏被测水果。在检测水果相关内部品质之前, 要对被测水果进行预处理, 操作过程繁琐, 检测过程需要消耗大量化学试剂, 检测时间较长^[4-7], 显然, 传统的化学分析方法已无法满足当代市场快速发展的要求。近红外光谱(NIRS)分析技术是近年来比较热门、发展较快并得到广泛应用的一种定量、定性分析技术。近红外光谱分析技术综合利用了光谱技术和化学计量学来检测被测物质

收稿日期: 2015-05-25; 收到修改稿日期: 2015-09-28; 网络出版日期: 2016-01-08

基金项目: 国家863计划(2012AA101906)、赣鄱英才555工程领军人才培养计划(2011-64)、江西省光电检测工程技术研究中心资助(赣科发财字[2012]155号)

作者简介: 龚志远(1966—), 男, 副教授, 主要从事光机电一体化方面的研究。E-mail: gongzhiyuan0514@163.com

*通信联系人。E-mail: jxliuyd@163.com

的组成和含量,具有无破坏性、检测成本低、检测速度快、样品无需预处理、无需化学试剂和无污染等优点,已在食品、农业、医药、化学、生物和石油化工等行业得到了广泛应用^[8-19]。

但是,近红外光谱自身的特点决定了其吸收强度弱、信噪比低、谱峰重叠严重,这使得近红外光谱易受样品来源、样品种类、样品状态、装样条件、样品温度和测试时的光照角度等内在和外在因素的影响,造成检测光谱的不确定性^[20-22]。

在水果糖度近红外光谱分析技术中,由于水果的形状差别较大,同时还存在果核的影响,所以在不同的光照角度下,光线在水果样品内部的分布差异较大,从而对检测精度产生一定的影响。本文以苹果为研究对象,苹果糖度为检测指标,通过设置3种不同的光照角度,研究光照角度对近红外光谱技术检测水果糖度的影响,为建立实际模型时选择最佳的光照角度提供可靠的依据。

2 实验材料和实验方法

2.1 实验样品

在南昌某大型水果批发市场购买实验所需的81个红富士苹果样品,保证了实验样品来源、种类相同。使用湿毛巾将水果表面的灰尘等擦洗干净,排除表面杂物对采集光谱的影响,保证了样品状态相同。将水果样品放在温度和湿度恒定的环境中贮藏24 h,保证了装样条件和样品温度相同。将实验样品依次编号,并在每个样品的赤道位置等间隔120°作3个不同标记,作为该样品光谱采集和糖度标准值测定的位置。所有预处理步骤使得每个苹果的外在和内在品质相同,然后再进行光谱的采集工作。

2.2 光谱采集

采用美国海洋公司型号为USB2000+的光谱仪对苹果样品透射光谱进行采集,该光谱仪自身携带Spectrasuite软件(Ocean Optics Inc.,美国),可对采集的光谱数据进行储存和转化。使用光谱仪时,需对一些参数进行设计,如积分时间设置为100 ms,平均数设置为1,平滑度设置为15。如图1所示,照射光源选用2盏卤素灯(12 V, 100 W, Osram),对称布置于被测样品的两侧,苹果样品放置在2盏灯光源的交汇处,保持2个光源与苹果样品在同一平面内,果梗平行于水平面且与光照角度垂直,苹果样品置于软橡胶垫(厚度为10 mm、直径为50 mm)上。测试时,打开卤素灯,其照射光透过苹果样品通过软橡胶垫圆心处10 mm的圆孔到达光纤,在光纤上靠近苹果样品一端加装光纤探头(74-UV,直径为5 mm,波长为200~2000 nm, Ocean Optic Company)。使用光谱仪采集苹果样品赤道上3个标号处的光谱,采集到的3个光谱的平均值作为该苹果样品的光谱值。

光源的3种放置方式如图1所示。图1(a)中光源的照射方向与水平方向的夹角为30°,图1(b)中光源的照射方向与水平方向的夹角为45°,图1(c)中光源的照射方向与水平方向的夹角为60°。

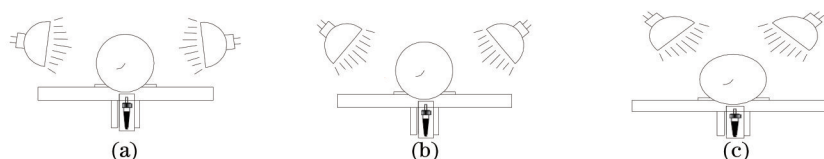


图1 3种不同光源照射角度的实验装置图。(a) 30°; (b) 45°; (c) 60°

Fig.1 Experimental setup of light sources of three different irradiation angles. (a) 30°; (b) 45°; (c) 60°

2.3 可溶性固形物标准值的测定

采集苹果样品的光谱,随后立即测定苹果样品3个标号位置的糖度标准值。在标号位置切取一小块果肉并取其果汁2~3滴滴于手持式糖量仪(PR-101 Cat. No3442, ATGO, 日本)上,进行糖度测量,将每个样品3次测得的糖度值作为该水果样品的糖度标准值。

2.4 光谱处理和数据分析

采用软件Matlab R2010a和Unscrambler 8.0完成光谱数据的处理以及建模和预测过程。使用相关系数 R 、校正集均方根误差(x_{RMSEC})以及验证集均方根误差(x_{RMSEP})来综合评价模型性能,一个性能良好的模型具有较高相关系数 R ,较低的 x_{RMSEC} 和 x_{RMSEP} ,并且 x_{RMSEC} 和 x_{RMSEP} 应当非常接近。 x_{RMSEC} 、 x_{RMSEP} 和 R 的计算方法如下^[15]:

$$x_{\text{RMSEC}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{I_c} (\hat{y}_i - y_i)^2}{I_c - f - 1}}, x_{\text{RMSEP}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{I_p} (\hat{y}_i - y_i)^2}{I_p - 1}}, R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}}, \quad (1)$$

式中 \hat{y}_i 为模型预测值; y_i 为实际测量值; I_c 为校正集中的样品个数; I_p 为验证集或预测集中的样品个数, \bar{y}_i 为样品实际测量值的平均值, f 为独立变量数。

3 实验结果与讨论

3.1 校正集和验证集的划分

采集苹果样品的光谱之后,立即测定苹果的糖度标准值。全部实验样品约以 2:1 的比例随机划分为校正集和预测集,糖度标准值最大和最小的样品需放入校正集。对于不同光照角度下建立的模型,其校正集和预测集完全相同。表 1 列出了 81 个苹果样品糖度标准值的统计结果。由此可知校正集适用于对预测集样品进行预测。

表 1 苹果样品糖度标准值的统计

Table 1 Measured values of apple sugar content

	Number of samples	Minimum value	Maximum value	Average	Standard deviation	Variation coefficient /%
Calibration set	54	7.97	14.70	11.65	1.41	12.10
Prediction set	27	8.10	13.43	11.51	1.33	11.56

3.2 光谱差异

图 2 所示为 81 个苹果样品的原始光谱进行平均后获得的光谱。进行分析、对比可知,对于不同的光源照射角度,光谱形状略有差异,但波峰、波谷位置基本一致。在不同的光照角度下,光谱的强度有明显的差异,其中光照角度设置为 45° 时,光谱的强度最大,光照角度设置为 60° 时次之,光照角度设置为 30° 时最低,且明显低于前两者。通过不同光照角度下建立模型来预测苹果的糖度,从而考察不同光照角度对检测精度的影响。

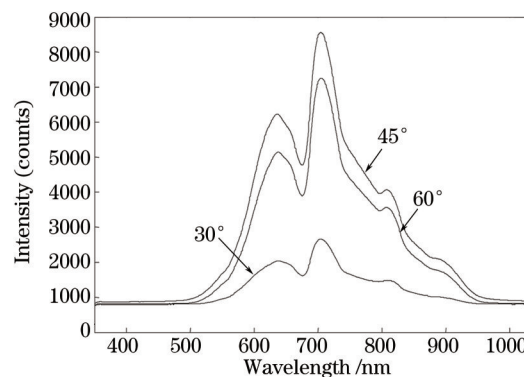


图 2 不同光照角度下苹果样品的平均光谱对比图

Fig.2 Average spectra of apple samples under different irradiation angles

3.3 不同光照方式下实验结果的对比分析

为了消除样品背景、高频随机噪声、电噪声、仪器漂移、样本不均匀等因素对检测结果的影响,需要对光谱数据进行预处理^[23-25]。对于采集的苹果样品原始光谱,采用一阶导数(FD)、二阶导数(SD)、多元散射校正(MSC)、标准正态变量变换(SNV)以及几种方法的组合等预处理方法进行预处理,然后在 350~1030 nm 波段范围内建立不同光照角度下的偏最小二乘(PLS)模型,并对各模型进行比较,从而选出较优的光源照射角度。分别在 3 种光照角度下,经过不同预处理方法后,苹果糖度的建模及预测情况如表 2~4 所示。

表2 光照角度设置为30°时苹果糖度的建模结果

Table 2 Statistics of calibration and prediction results with irradiation angle of 30°

Pre-treatment	Principal component	R_c	x_{RMSEC}	R_p	x_{RMSEP}
None	8	0.87	0.68	0.76	0.85
FD	6	0.90	0.62	0.74	0.91
SD	2	0.78	0.88	0.67	0.99
MSC	6	0.85	0.75	0.82	0.74
SNV	8	0.91	0.59	0.80	0.79
SNV+FD	4	0.83	0.77	0.73	0.92
MSC+FD	2	0.74	0.93	0.75	0.87
SNV+SD	2	0.80	0.84	0.70	0.95
MSC+SD	2	0.87	0.70	0.74	0.90

表3 光照角度设置为45°时苹果糖度的建模结果

Table 3 Statistics of calibration and prediction results with irradiation angle of 45°

Pre-treatment	Principal component	R_c	x_{RMSEC}	R_p	x_{RMSEP}
None	6	0.83	0.78	0.63	1.07
FD	9	0.94	0.49	0.76	0.86
SD	7	0.99	0.07	0.72	0.91
MSC	9	0.91	0.57	0.84	0.73
SNV	12	0.96	0.41	0.82	0.77
SNV+FD	8	0.93	0.50	0.81	0.77
MSC+FD	2	0.73	0.95	0.77	0.85
SNV+SD	2	0.73	0.95	0.74	0.88
MSC+SD	2	0.75	0.93	0.77	0.84

表4 光照角度设置为60°时苹果糖度的建模结果

Table 4 Statistics of calibration and prediction results with irradiation angle of 60°

Pre-treatment	Principal component	R_c	x_{RMSEC}	R_p	x_{RMSEP}
None	6	0.82	0.81	0.74	0.88
FD	5	0.83	0.78	0.74	0.88
SD	2	0.76	0.91	0.67	0.97
MSC	4	0.80	0.83	0.78	0.82
SNV	6	0.83	0.78	0.78	0.82
SNV+FD	4	0.83	0.79	0.77	0.83
MSC+FD	5	0.84	0.77	0.77	0.83
SNV+SD	2	0.76	0.91	0.72	0.91
MSC+SD	2	0.78	0.88	0.75	0.87

经过比较,在不同入射光角度下,用MSC作为光谱预处理方式,所建立的模型的预测结果表明,入射光角度为45°时建立模型的预测精度比其他角度建立模型的预测精度高。结合图1分析可知,光照角度设置为30°时,虽然照射到水果样品上的光线较多,但是光线穿过的果肉较厚,所以光谱仪得到的光谱信息较少,得到的光谱强度较弱,预测效果并不是最好的。光照角度设置为60°时,虽然光线较容易透过样品,但照射到水果表面的光线较少,所以得到的光谱信息较少,预测效果也不是非常好。光照角度设置为45°时,照射到

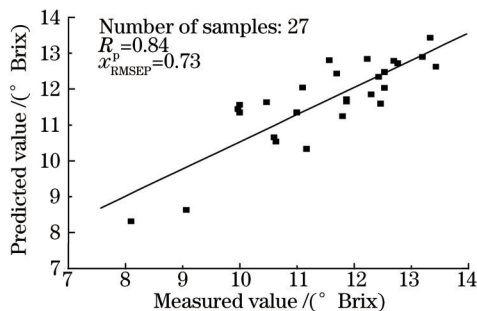


图3 光照角度为45°时苹果糖度最优PLS模型预测集的预测结果

Fig.3 Results of optimal PLS model of apple sugar content with irradiation angle of 45°

水果表面的光线较多,且穿过果肉的厚度适中,所以预测效果最好。图3所示为光照角度为45°时苹果样品糖度最优PLS模型预测集的预测结果。

4 结 论

实验结果表明,近红外无损检测技术对于苹果糖度的快速、准确检测是可行的。因为受苹果样品的大小、形状、内部结构和光源照射角度等因素的影响,只使用原始光谱建立的模型预测精度较低,可以通过对建模前的光谱数据进行预处理来提高模型的预测精度。入射光角度的不同对于模型的精度具有很大的影响。实验结果表明,入射光角度为30°时透过苹果样品的光线较多,但是所携带的苹果糖度信息较少;入射光角度为60°时,透射光携带的苹果糖度信息较多,但是透过的有效光线较少。经比较可知,入射光角度为45°时,可取得最理想的效果。

参 考 文 献

- 1 Xia Junfang. The Method Study to Nondestructive Determination Qualification of the Storage Navel Orange Based on Near-Infrared Spectroscopy[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2007.
夏俊芳. 基于近红外光谱的贮藏脐橙品质无损检测方法研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2007.
- 2 Sun Tong, Xu Wenli, Lin Jinlong, *et al.*. Determination of soluble solids content in navel oranges by Vis/NIR diffuse transmission spectra combined with CARS method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(12): 3229-3233.
孙 通, 许文丽, 林金龙, 等. 可见近红外漫透射光谱结合 CARS 变量优选预测脐橙可溶性固形物[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(12): 3229-3233.
- 3 Liu Yande, Zhou Yanrui. Principle and application of nondestructive evaluation for fruit internal quality using portable near-infrared spectrometry[J]. *Journal of Chinese Agricultural Mechanization*, 2013, 34(4): 204-209.
刘燕德, 周延睿. 便携式近红外水果内部品质检测仪原理及应用进展[J]. *中国农机化学报*, 2013, 34(4): 204-209.
- 4 Dai Fen, Hong Tiansheng, Yue Xuejun, *et al.*. Nondestructive examination of sugar content of intact 'Shatangju' with visible-near infrared spectroscopy based on variables selection[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2011, 42(4): 133-138.
代 芬, 洪添胜, 岳学军, 等. 砂糖橘可溶性总糖可见近红外光谱无损检测[J]. *农业机械学报*, 2011, 42(4): 133-138.
- 5 Yan Yanlu. *Near Infrared Spectrum Analysis and Application*[M]. Beijing: Chinese Light Industry Press, 2005.
严衍禄. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
- 6 Hao L, Chen Q S, Zhao J W, *et al.*. Determination of free amino acid content in Radix Pseudostellariae using near infrared (NIR) spectroscopy and different multivariate calibrations[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2009, 50(5): 803-808.
- 7 Li Qingbo, Huang Yanwen, Zhang Guangjun, *et al.*. Chlorophyll content nondestructive measurement method based on vis/NIR spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(12): 3275-3278.
李庆波, 黄彦文, 张广军, 等. 基于可见-近红外光谱的植物叶绿素含量无损检测方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(12): 3275-3278.
- 8 Liu Wei, Chang Qingrui, Guo Man, *et al.*. Detection of leaf nitrogen content of summer corn using visible/near infrared spectra [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2011, 30(1): 48-54.
刘 炜, 常庆瑞, 郭 曼, 等. 夏玉米可见/近红外光小波主成分提取与氮素含量神经网络检测[J]. *红外与毫米波学报*, 2011, 30(1): 48-54.
- 9 Li Minzan, Han Donghai, Wang Xiu. *Spectral Analysis Technique and Application*[M]. Beijing: Science Press, 2006.
李民赞, 韩东海, 王 秀. 光谱分析技术及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- 10 He Yong, Li Xiaoli. Discriminating varieties of waxberry using near infrared spectra[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2006, 25(3): 192-194.
何 勇, 李晓丽. 用近红外光谱鉴别杨梅品种的研究[J]. *红外与毫米波学报*, 2006, 25(3): 192-194.
- 11 Hao Yong, Chen Bin. Quantitative determination of low amino acid contents in tea by using near-infrared spectroscopy[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2014, 45(6): 216-220.
郝 勇, 陈 斌. 茶叶中低含量氨基酸近红外光谱定量分析模型研究[J]. *农业机械学报*, 2014, 45(6): 216-220.
- 12 Cao Pengfei, Li Hongning, Luo Yanlin, *et al.*. Selection of feature bands for *Phaseolus vulgaris* leaves based on multi-spectral

- imaging[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(1): 011101.
曹鹏飞, 李宏宁, 罗艳琳, 等. 基于多光谱成像选取四季豆叶片的特征波段[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(1): 011101.
- 13 Yu Haichao, Liu Gang, Ma Dianxu, *et al.*. Study of different Chinese rose varieties by FTIR[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(7): 073003.
于海超, 刘刚, 马殿旭, 等. 不同月季花品种的 FTIR 研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(7): 073003.
- 14 Luo Xia, Hong Tiansheng, Luo Kuo, *et al.*. Application of hyperspectrum technology in non-destructive measurement of soluble solid content in pitaya[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(8): 083002.
罗霞, 洪添胜, 罗阔, 等. 高光谱技术在无损检测火龙果可溶性固形物中的应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(8): 083002.
- 15 Wu Xiaohong, Sun Jun, Wu Bin, *et al.*. Qualitative analysis model of near infrared spectra of pork based on synergy interval partial least squares discriminant analysis[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(4): 043003.
武小红, 孙俊, 武斌, 等. 基于联合区间偏最小二乘判别分析的猪肉近红外光谱定性建模分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(4): 043003.
- 16 Tang Jinya, Huang Min, Zhu Qibing, *et al.*. Discrimination of maize seeds by near infrared ray hyperspectral imaging with local learning[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(4): 041102.
唐金亚, 黄敏, 朱启兵, 等. 基于局部学习的玉米种子近红外高光谱图像鉴别[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(4): 041102.
- 17 Sun Tong, Wu Yiqing, Li Xiaozhen, *et al.*. Discrimination of camellia oil adulteration by NIR spectra and subwindow permutation analysis[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(6): 0630005.
孙通, 吴宜青, 李晓珍, 等. 基于近红外光谱和子窗口重排分析的山茶油掺假检测[J]. *光学学报*, 2015, 35(6): 0630005.
- 18 Xiong Yang, Si Minzhen, Gao Fei, *et al.*. Study on cervical cancer oxyhemoglobin using near-infrared surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(1): 0115001.
熊洋, 司民真, 高飞, 等. 基于 NIR-SERS 光谱技术分析宫颈癌氧合血红蛋白[J]. *中国激光*, 2015, 42(1): 0115001.
- 19 Bai Shi, Zhou Weiping, Ma Ying, *et al.*. Ag periodic nanostructures and morphology controlled by ultraviolet-visual photo reduction for surface-enhanced Raman scattering[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(3): 0303013.
白石, 周伟平, 马颖, 等. 紫外-可见光还原控制银纳米周期结构与形貌及其在表面增强拉曼散射中的应用[J]. *中国激光*, 2015, 42(3): 0303013.
- 20 Jiang Huanyu, Xie Lijuan, Peng Yongshi, *et al.*. Study on the influence of temperature on near infrared spectra[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(7): 1510-1513.
蒋焕煜, 谢丽娟, 彭永石, 等. 温度对叶片近红外光谱的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(7): 1510-1513.
- 21 Wu Jingzhu, Xu Yun. NIR quantitative model optimization of fatty acid in edible oil based on CARS-PLS[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2011, 42(10): 162-166.
吴静珠, 徐云. 基于 CARS-PLS 的食用油脂脂肪酸近红外定量分析模型优化[J]. *农业机械学报*, 2011, 42(10): 162-166.
- 22 Fu Nailin, Huang Fei. Research on NIR calibration model of corn starch content based on subset selecting and a series of PLS method[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2011, 39(36): 22571-22573.
伏乃林, 黄飞. 基于样本挑选和不同偏最小二乘方法的近红外光谱玉米淀粉组分校正模型的研究[J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(36): 22571-22573.
- 23 Liu Yande, Peng Yanying, Sun Xudong. A study on variable selection of vis-NIR spectral information for online detection albumen PH of eggs[J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis (Natural Sciences Edition)*, 2010, 32(5): 1075-1080.
刘燕德, 彭彦颖, 孙旭东. 鸡蛋蛋白 pH 可见/近红外光谱在线检测信息变量提取研究[J]. *江西农业大学学报*, 2010, 32(5): 1075-1080.
- 24 Lu Wanzhen, Yuan Hongfu, Xu Guangtong, *et al.*. *Modern Near Infrared Spectroscopy Analytical Technology*[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007.
陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 等. *现代近红外光谱分析技术*[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007.
- 25 Chu Xiaoli, Yuan Hongfu, Lu Wanzhen. Progress and application of spectral data pretreatment and wavelength selection methods in NIR analytical technique[J]. *Progress in Chemistry*, 2004, 16(4): 528-542.
褚小立, 袁洪福, 陆婉珍. 近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用[J]. *化学进展*, 2004, 16(4): 528-542.

栏目编辑: 吴秀娟