

doi:10.3788/gzxb20134212.1486

可见/近红外漫反射与漫透射检测脐橙可溶性固形物的对比研究

许文丽, 孙通, 吴文强, 刘木华

(江西农业大学 生物光电技术及应用重点实验室, 南昌 330045)

摘要:研究了可见/近红外漫反射与漫透射两种检测方式对赣南脐橙的可溶性固形物含量检测结果的影响. 采用波长范围为 350~1 800 nm 的 QualitySpec 型光谱仪采集 196 个脐橙样品的可见/近红外漫反射和漫透射光谱, 取其中 148 个样品作为建模集用来建模, 剩余 48 个样品作为预测集用于预测模型. 用多种预处理结合偏最小二乘回归法分别建立两种检测方式下单次光谱及三次光谱并求平均, 得到光谱相对应的脐橙可溶性固形物预测模型, 对比该模型可知漫透射方式明显优于漫反射方式; 最优结果为漫透射三次光谱求平均所得光谱结合多元散射校正预处理建立的赣南脐橙的可溶性固形物含量预测模型, 其校正模型及预测模型的相关系数分别为 0.980 和 0.949, 均方根误差分别为 0.230°Brix 和 0.374°Brix. 由此得出近红外漫透射光谱更适合用于检测脐橙的可溶性固形物含量.

关键词:可见/近红外光谱; 漫反射; 漫透射; 偏最小二乘; 可溶性固形物; 赣南脐橙

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2013)12-1486-5

Contrast of Vis/NIR Reflection and Diffuse Transmission in Detecting the SSC of Ganan Navel Oranges

XU Wen-li, SUN Tong, WU Wen-qiang, LIU Mu-hua

(China Optics-Electronics Application of Biomaterials Lab, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: The impact of using visible/near infrared reflection and diffuse transmission spectra to detect the soluble solids content of Gannan navel oranges was studied. Vis/NIR reflection and diffuse transmission spectra of 196 Gannan navel orange samples were acquired by using a QualitySpec spectrometer in the wavelength range of 350 ~ 1 800 nm. Regarding these 196 samples, 147 samples were used as the calibration set to build calibration model, and balance 49 samples were used as the prediction set to validate model. Then a variety of pretreatment methods combined with partial least squares regression was used to develop the prediction models of SSC of navel oranges corresponding to a single spectrum and an average of three times spectra for Vis/NIR reflection and diffuse transmission spectra respectively. It is found that the diffuse transmission spectra prediction model is much better than the models of a single spectrum and an average of three times spectra. The partial least squares regression prediction model of Gannan navel orange based on the average of three times diffuse transmission spectra combined with multiplicative scattering correction pretreatment method performs the best, and the correlation coefficient and the root mean square errors in the calibration and prediction model are 0.980, 0.230°Brix and 0.949, 0.374°Brix respectively. So the average of multiple diffuse transmission

基金项目: 国家自然科学基金(No. 30760101)、国家科技支撑计划(No. 2007BAD61B07)和留学人员科技活动项目(No. 2012)资助

第一作者: 许文丽(1990-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为农产品无损检测. Email: xuwenli.1990@163.com

导师(通讯作者): 刘木华(1969-), 教授, 博士, 主要研究方向为光学检测技术研究. Email: suikelmh@sohu.com

收稿日期: 2013-03-05; 录用日期: 2013-06-28

spectra is more suitable for detecting the SSC of navel oranges.

Key words: Near-infrared spectroscopy; Reflection; Diffuse transmission; Partial least squares regression; Soluble solids content; Gannan navel orange

0 引言

水果品质检测一直是农产品加工研究的重要课题,随着人们生活水平的提高,消费者在选购水果时除了注重大小、颜色、外观等外部品质之外,对诸如口感、可溶性固形物、酸度、维生素含量等内部品质也极为看重.可溶性固形物(Soluble Solids Content, SSC)是评价脐橙内部品质的主要特性指标,快速、准确和无损伤的检测脐橙 SSC 的方法具有重要的现实意义.

可见/近红外光谱技术具有处理样品简单、分析快速、无污染、无损等特点,已在果品成分含量的检测中得到广泛应用,如苹果中糖度和酸度的检测^[1]、杏子的可溶性固形物含量与总酸度以及硬度的检测^[2]、芒果中糖度的检测^[3]、猕猴桃中可溶性固形物含量与酸度的检测^[4].目前,众多学者利用可见/近红外漫反射光谱技术对脐橙的 SSC 检测做了一些研究^[5-13],少数学者利用可见/近红外漫透射光谱技术对脐橙的 SSC 检测做了一些研究^[13-15],但尚未有可见/近红外不同检测方式对脐橙 SSC 检测结果影响的报道.

本文利用可见/近红外漫反射和漫透射两种检测方式对脐橙可溶性固形物进行检测,并应用偏最小二乘回归(the Partial Least Squares Regression, PLSR)建立两种采集方式下单次光谱与多次平均所得光谱的预测模型,对比分析不同检测方式对脐橙 SSC 预测结果的影响.

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验所用的脐橙样品于南昌市水果批发市场一次性购买.采集实验数据前,将脐橙样品的表皮擦拭清理干净,于果梗附近编号,将样品置于室温下保存 12 h,使样品温度与室温基本一致.实验共采用脐橙样品为 196 个,将脐橙样品按可溶性固形物含量值的大小排序,从可溶性固形物含量值相同的样品中挑选一部分作为校正集,这使得建模样品的可溶性固形物含量范围涵盖了所有预测样品的可溶性固形物含量,从而使得脐橙样品校正集所建立的模型能较好地适用于预测集样品.脐橙样品按 3:1 比例分配至校正集和预测集,校正集 148 个样品用于建立脐橙 SSC 预测模型,预测集 48 个样品用于评价 SSC 预测模型的性能.

1.2 实验装置

脐橙样品采用可见/近红外光谱检测系统采集其相对应的漫反射与漫透射光谱.图 1 为可见/近红外光谱检测系统示意图.实验所用光谱仪为 QualitySpec 型可见/近红外光谱仪(ASD 公司,美国),其测量波长范围为 350~1 800 nm;应用 Indico 4.0 (Analytical Spectral Devices, Inc, USA)软件 and 与之配套的标准白板(材质为特伏龙-聚四氟乙烯)对光谱仪进行校正;漫反射光源为 12 V/30 W 卤钨灯,漫透射光源为两个 15 V/150 W 卤钨灯.

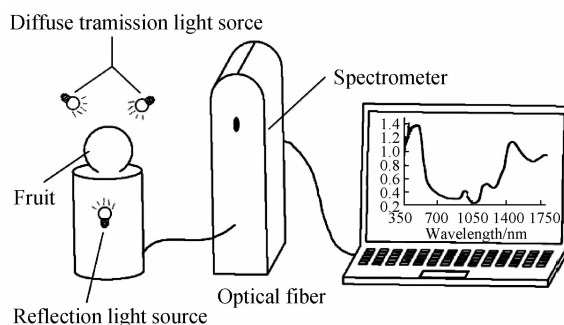


图 1 脐橙可见/近红外光谱检测系统

Fig. 1 Schematic diagram of the setup for Vis/NIR measurement of navel orange fruit

1.3 光谱数据的采集

实验前先将装置预热 30 min,采集光谱数据前先使用标准白板对光谱仪进行校正.按漫反射方式采集时,开启漫反射光源,选用标准白板为参比,将脐橙样品标记对应的赤道部位作为采集的第一幅光谱图,接着于赤道部位按顺时针方向依次旋转约 120°分别采集第二、三副光谱图,采集时间为 136 ms,扫描次数为 1 次,样品光谱以 $\log(1/R)$ 表示, R 为光谱漫反射率;按漫透射方式采集时,关闭漫反射光源,开启漫透射光源,选用直径为 80 mm 的聚四氟乙烯球为参比,参比采集时间为 17.41 s,每个脐橙样品采集方法同漫反射方式相同,于赤道部位按顺时针方向等距依次采集 3 幅光谱图,采集时间为 2 s,扫描次数为 1 次,样品光谱以 $\lg(1/T)$ 表示, T 为光谱透射率.

1.4 SSC 数据的采集

选用 PR-101 α 型折射式数字糖度计(Atago 公司,日本)测量脐橙样品的可溶性固形物.脐橙样品光谱采集完成后,按照国标 GB12295-90 方法测定的 SSC 含量.先将脐橙样品去皮,然后将果肉部分切成小块放入压汁机压榨成汁,晃动混匀后经滤纸过滤,将过滤后的果汁晃动均匀,取部分的果汁滴于

PR~101 数字式折射仪的测试窗口上测量其 SSC 含量, 读数单位为 $^{\circ}$ Brix, 将重复测量两次所得相同值作为脐橙的样品 SSC 含量的真实值.

1.5 数据处理方法

应用 PLSR 建立两种检测方式下单次光谱以及三次平均所得光谱相对应的脐橙 SSC 预测模型. 在两种不同检测方式下的最佳预测模型上, 结合平滑处理 (Moving Average, MA)、小波变换 (Wavelet Transformation, WT)、标准正交变量变换 (Standard Normal Variate, SNV) 以及多元散射校正 (Multiplicative Scattering Correction, MSC) 等预处理方法建立脐橙 SSC 预测模型. PLSR 及预处理方法采用化学计量学软件 The Unscrambler x 10.1 (CAMO AS, Trondheim, Norway) 和 Matlab 7.1 (The Math Works, Inc, USA) 实现.

对于本研究建立的校正模型, 选择校正均方根误差 (the Root Mean Square Errors of Calibration, RMSEC)、预测均方根误差 (the Root Mean Square Errors of Prediction, RMSEP)、建模相关系数 (correlation coefficient of calibration, r_c) 以及预测集相关系数 (correlation coefficient of calibration, r_p) 作为评价的标准. 模型的相关系数越高, 预测均方根误差和建模均方根误差越小, 且越接近, 模型的预测能力则越强.

2 结果与讨论

2.1 可溶性固形物数据的统计结果

表 1 为本研究所测得的样本可溶性固形物含量的统计结果. 本研究脐橙样品的可溶性固形物含量为 $7.6 \sim 13.4^{\circ}$ Brix, 建模集脐橙样品的可溶性固形物含量为 $7.4 \sim 13.4^{\circ}$ Brix, 预测样本的可溶性固形物含量的范围为 $7.9 \sim 12.8^{\circ}$ Brix.

表 1 脐橙可溶性固形物的统计结果

Table 1 The statistical results of soluble solids content of navel orange

Parameter	Data set	N	Range	Mean	S. D.
SSC/ $^{\circ}$ Brix)	Total samples	196	7.4~13.4	9.95	1.16
	Calibration set	148	7.4~13.4	9.89	1.15
	Prediction set	48	8~12.9	10.11	1.18

N: number of samples; S. D.: standard deviation.

2.2 可见/近红外光谱的对比

图 2 和图 3 分别为漫反射与漫透射方式下全部光谱求平均后的光谱图. 由图可知, 漫反射光谱波峰位于 481、974、1 198、1 452 nm 处, 波谷位于 882、

1 071、1 265、1 657 nm 处; 而对于漫透射光谱 (检测器仅检测到波段范围为 350~1 000 nm 的有效光谱) 波峰位于 768、940 nm 处, 波谷位于 696、803 nm 处. 波峰波谷部分代表的是样品的一些内部品质, 因此为了更好地对比两种方式的优劣, 实验选用的透射光谱建模范围为 350~1 000 nm, 漫反射光谱的建模范围分别选取 350~1 000 nm 以及 350~1 800 nm.

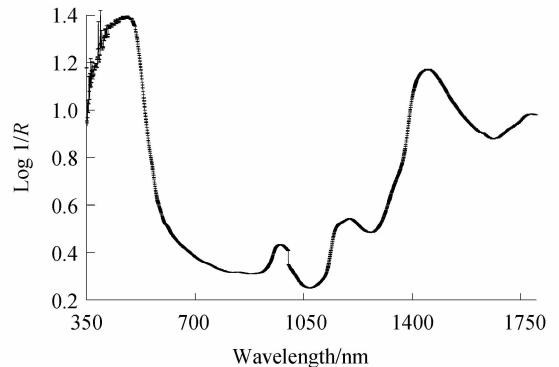


图 2 漫反射光谱
Fig. 2 Reflection spectrum

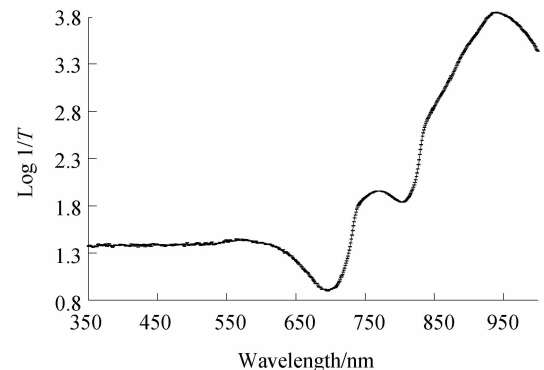


图 3 漫透射光谱
Fig. 3 Diffuse transmission spectrum

2.3 可见/近红外光谱模型的对比

2.3.1 检测方式结合不同光谱对比

表 2 为两种检测方式下的脐橙 SSC 的偏最小二乘法 (Partial Least Squares, PLS) 建模结果. 表 2 中 t 所代表的为三次漫透射光谱的平均光谱所建立的 PLS 模型, t_1 、 t_2 、 t_3 分别为第一、二、三次采集的漫透射光谱所建立的 PLS 模型; 而 r 则代表的为三次漫反射光谱的平均光谱所建立的 PLS 模型, r_1 、 r_2 、 r_3 分别为第一、二、三次采集的漫反射光谱所建立的 PLS 模型. 从表 2 可知, 就采集方式而言, 无论漫反射波段范围是选择 350~1 000 nm 或是 350~1 800 nm, 半透射方式的 r_c 与 r_p 值明显高于漫反射方式, 均方根误差的值明显低于漫反射方式; 就单次光谱与多次平均所得光谱的结果而言, 多次平均所得光谱整体优于单次光谱, 其性能更稳定. 造成该现象的原因是, 当采用漫反射方式采集时, 因脐橙的大

小、均匀度、形状、样品表面反射光均对漫反射光的强度有一定影响,最终得到的漫反射光谱受较多因素影响,且所反映信息不够全面,所以运用漫反射光谱检测时,为了提高检测准确度需要多次采集不同部位的光谱信息;当采用漫透射方式采集时,几乎可以得到整个脐橙的组成信息,减少了表面反射光与外部光线等其它干扰,因此三次平均所得漫透射光谱最适于用来建模预测

表 2 两种可见近红外检测方式下脐橙 SSC 的 PLS 建模结果
Table 2 PLS modeling results of navel orange SSC based on two Vis/NIR detection methods

	Wavelength range	r_c	RMSEC	r_p	RMSEP
t	350~1 000	0.978	0.241	0.945	0.376
r	350~1 000	0.586	0.927	0.520	1.015
	350~1 800	0.870	0.564	0.767	0.786
t_1	350~1 000	0.946	0.372	0.932	0.424
r_1	350~1 000	0.510	0.986	0.482	1.032
	350~1 800	0.862	0.581	0.749	0.776
t_2	350~1 000	0.980	0.230	0.924	0.449
r_2	350~1 000	0.659	0.862	0.378	1.221
	350~1 800	0.783	0.713	0.474	1.270
t_3	350~1000	0.980	0.227	0.938	0.406
r_3	350~1 000	0.495	0.995	0.373	1.093
	350~1 800	0.397	1.052	0.348	1.103

2.3.2 检测方式结合预处理对比

表 3 为两种不同方式下采集的三次平均所得光谱结合不同预处理方法所建立的模型,其中 r_+ 或者 t_+ 后为数据所用预处理方法. 表 3 结果表明,对于漫透射方式而言,结合 MSC 预处理最佳,对应的相关系数都有所增加,而均方根误差都有所下降;对于漫反射方式而言,结合 WT 预处理方式较优,其预测相关系数由 0.767 增加到 0.852,而预测均方根误差由 0.786 下降到 0.669. 就表 3 整体而言,无论结合哪种预处理方式建立两种不同检测方式的脐

表 3 两种可见近红外检测方式结合不同预处理方法下脐橙 SSC 的 PLS 建模结果

Table 3 PLS modeling results of navel orange SSC based on two Vis/NIR detection methods combining with different pretreatment methods

	Wavelength range	r_c	RMSEC	r_p	RMSEP
t	350~1000	0.978	0.241	0.945	0.376
r	350~1800	0.870	0.564	0.767	0.786
t +SNV	350~1000	0.977	0.277	0.949	0.374
r +SNV	350~1800	0.862	0.581	0.805	0.727
t +MSC	350~1000	0.980	0.230	0.949	0.374
r +MSC	350~1800	0.843	0.617	0.779	0.771
t +MA	350~1000	0.974	0.260	0.950	0.389
r +MA	350~1800	0.858	0.589	0.769	0.785
t +WT	350~1000	0.922	0.443	0.929	0.436
r +WT	350~1800	0.859	0.587	0.852	0.669

橙 SSC 模型,漫透射方式都要明显优于漫反射方式. 漫反射和漫透射最优的预测模型对预测集的预测结果如图 4 和图 5.

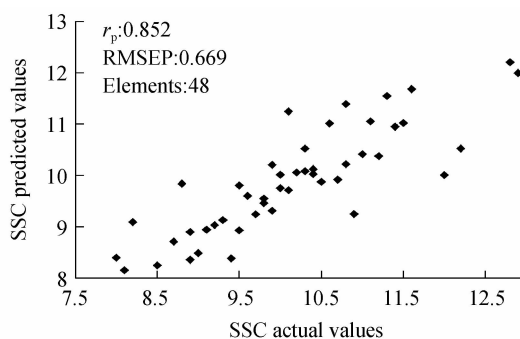


图 4 赣南脐橙漫反射预测集 SSC 的实际值与真实值关系图
Fig. 4 Correlation of predicted values and actual values of Gannan navel orange in reflection validation set

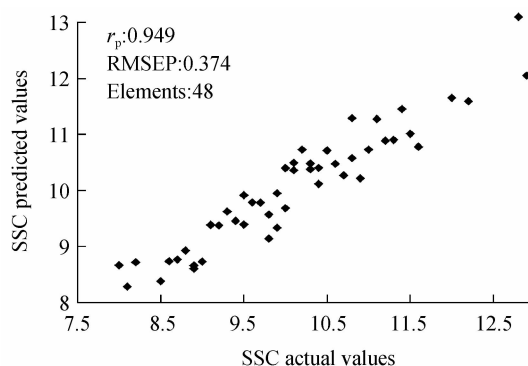


图 5 赣南脐橙漫透射预测集 SSC 的实际值与真实值关系图
Fig. 5 Correlation of predicted values and actual values of Gannan navel orange in diffuse transmission validation set

3 结论

本研究应用可见/近红外漫反射与漫透射光谱两种不同方式检测赣南脐橙的可溶性固形物含量,分别应用 PLS 建立两种检测方式下单次光谱以及三次平均光谱相对应的脐橙 SSC 预测模型. 漫反射与漫透射两种不同检测方式下光谱所建立的脐橙可溶性固形物的 PLS 模型性能差异显著,无论是单次光谱所建立的模型,或是三次平均所得光谱所建立的模型,结果均表明漫透射方式明显优于漫反射方式. 然后,结合不同预处理方法建立两种不同检测方式下三次平均所得光谱的 SSC 模型,最优结果为漫透射三次平均所得光谱结合 MSC 所建立的模型,其相关系数 $r_c=0.980$, $RMSEC=0.230^\circ\text{Brix}$, $r_p=0.949$, $RMSEP=0.374^\circ\text{Brix}$. 本实验的研究结果对应用可见/近红外光谱对水果检测方式的选择提供一个参考,可以将检测方式纳入考虑范围,用以提高检测系统的检测准确度.

参考文献

[1] JHA S N, GARG R. Non-destructive prediction of quality of

- intact apple using near infrared spectroscopy[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2010, **47**(2): 207-213.
- [2] CAMPS C, CHRISTEN D. Non-destructive assessment of apricot fruit quality by portable visible-near infrared spectroscopy[J]. *LWT-Food science and technology*, 2009, **42**(6): 1125-1131.
- [3] JHA S N, JAISWAL P, NARSAIAH K, *et al.* Non-destructive prediction of sweetness of intact mango using near infrared spectroscopy[J]. *Scientia Horticulturae*, 2012, **138**: 171-175.
- [4] MOGHIMI A, AGHKHANI M H, SAZGAMIA A, *et al.* Vis/NIR spectroscopy and chemometrics for the prediction of soluble solids content and acidity (pH) of kiwifruit [J]. *Biosystems engineering*, 2010, **106**(3): 295-302.
- [5] LIU Yan-de, CAO Rong-jie, HAO Yong, *et al.* Improvement of near-infrared spectral calibration models for brix prediction in 'gannan' navel oranges by a portable near-infrared device [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2012, **5**(3): 1106-1112.
- [6] CAI Li-jun, LIU Yan-de, WAN Chang-lan. Selection of NIR variables for online detecting sugar content of navel orange[J]. *Journal of Northwest A & F University (Nature Science Edition)*, 2012, **40**(1): 215-220.
蔡丽君, 刘艳德, 万常澜. 脐橙糖度近红外光谱在线检测的建模变量优选[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2012, **40**(1): 215-220.
- [7] ZHANG Hai-liang, SUN Xu-dong, HAO Yong, *et al.* Determination of soluble solids and total acidity in gannan navel orange by near infrared diffuse reflection spectroscopy [J]. *Food Science*, 2011, **32**(6): 151-154.
章海亮, 孙旭东, 郝勇, 等. 近红外漫反射无损检测赣南脐橙中可溶性固形物和总酸[J]. 食品科学, 2011, **32**(6): 151-154.
- [8] SUN Xu-dong, HAO Yong, GAO Rong-jie, *et al.* Research on optimization of model for detecting sugar content of navel orange by online near infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(5): 1230-1235.
孙旭东, 郝勇, 高荣杰, 等. 脐橙糖度近红外光谱在线检测数学模型优化研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, **31**(5): 1230-1235.
- [9] HU Run-wen, GAO Hai-zhou, XIA Jun-fang. Nondestructive determination of sugar-acid ratio of navel orange by near infrared spectroscopy[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2011, **50**(13): 2753-2756.
胡润文, 高海洲, 夏俊芳. 脐橙糖酸比的近红外光谱检测[J]. 湖北农业科学, 2011, **50**(13): 2753-2756.
- [10] ZHAO Ke, XIONG Yan, ZHAO Min. Rapid non-destructive testing of navel orange based on near infrared spectroscopy [J]. *Laser & Infrared*, 2011, **41**(6): 649-652.
赵珂, 熊艳, 赵敏. 基于近红外光谱技术的脐橙快速无损检测[J]. 激光与红外, 2011, **41**(6): 649-652.
- [11] XUE Long, LI Jing, LIU Mu-hua, *et al.* Nondestructive detection of soluble solids content on navel orange with Vis/NIR based on genetic algorithm[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, **47**(12): 109-113.
薛龙, 黎静, 刘木华, 等. 基于遗传算法的脐橙可溶性固形物的可见/近红外光谱无损检测[J]. 激光与光电子学进展, 2010, **47**(12): 109-113.
- [12] 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.
- [13] SUN Tong, XU Wen-li, LIN Jin-long, *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.
- [14] XU Wen-li, SUN Tong, WU Wen-qiang, *et al.* Near-infrared spectrum detection result influenced by navel oranges placed position [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, **32**(11): 3002-3005.
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): 3002-3005.
- [15] LU H, JIANG H, FU X, *et al.* Non-invasive measurements of the internal quality of intact 'gannan' navel orange by VIS/NIR spectroscopy [J]. *Transactions of the ASABE*, 2008, **51**(3): 1009-1014.