

文章编号: 1001 - 9014(2008)02 - 0119 - 04

可见 / 近红外光谱的南丰蜜桔可溶性固形物含量定量分析

刘燕德, 罗吉, 陈兴苗

(江西农业大学工学院, 江西 南昌 330045)

摘要: 基于可见 / 近红外漫反射光谱定量分析技术对南丰蜜桔的可溶性固形物含量进行实验研究. 采用偏最小二乘法对南丰蜜桔完整果和果肉的可见 / 近红外光谱进行了分析, 并且比较和讨论了不同光谱预处理的建模结果. 实验结果表明: 在波长范围 350 ~ 1800 nm, 一阶微分光谱所建模型效果最佳. 其中完整果所建校正模型的预测相关系数为 0.825 和预测均方根偏差为 0.899; 果肉所建校正模型的预测相关系数为 0.893, 预测均方根偏差为 0.749.

关键词: 可见近红外光谱; 偏最小二乘法; 可溶性固形物含量; 南丰蜜桔

中图分类号: TP242.6 **文献标识码:** A

ANALYSIS OF SOLUBLE SOLID CONTENT IN NANFENG MANDARIN FRUIT WITH VISIBLE NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

LIU Yan-De, LUO Ji, CHEN Xing-Miao

(College of Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: Soluble solids content (SSC) of Nanfeng mandarin fruit was studied by quantitative analysis technique based on visible/near infrared diffuse reflectance spectroscopy (Vis/NIR). Partial least squares (PLS) regression was carried out to analyze the Vis/NIR of Nanfeng mandarin fruit and its flesh. Calibration results for SSC were compared and discussed by using different spectral pretreatment methods. The result shows that the best calibration models, in the wavelength range of 350 ~ 1800 nm, can be obtained by the first derivative spectrum ($D^1 \log(1/R)$). The best prediction results for the mandarin fruit are 0.825 and 0.899 for correlation coefficient (r_p) and root mean square errors of prediction (RMSEP) respectively. The best prediction results for its flesh are 0.893 and 0.749 for r_p and RMSEP respectively.

Key words: Vis/NIR spectroscopy; PLS; soluble solids content; nanfeng mandarin fruit

引言

多数有机物在近红外区域具有特定的吸收光谱, 因此, 近红外光谱可以用来分析某些物质中有机物的含量和性质. 近红外光谱分析所含信息非常丰富, 但每个近红外谱带可能是若干个不同基频的倍频和合频谱带的组合, 而且大量的重叠谱峰和肩峰, 因此, 精确近红外谱带的归属很困难^[1,2]. 随着化学计量学的发展, 使光谱特征提取难的问题得以解决, 也使得近红外光谱分析技术成为一种新型的快速无损检测方法^[3,4]. 从而替代检测速度慢、分析时间长的传统化学分析方法.

化学计量学方法可有效提取成分复杂而谱峰重叠的光谱信息, 其中偏最小二乘法 (PLS) 是普遍使用的定量分析方法, 该方法可有效地除去噪声, 解决光谱共线问题, 有效地提取光谱信息^[5,6].

近红外光谱技术在水果内部品质检测方面的研究主要有以下指标: 可溶性固形物含量 (SSC, 主要指各种糖, 包括葡萄糖、蔗糖和果糖)、酸度、坚实度、干物质等. 相关报道了可见光区域对水果成熟度指标的影响 (特别是 680 nm 附近水果果皮叶绿素对红光的吸收)^[7,8]. 因此, 本文应用可见 / 近红外光谱技术开展南丰蜜桔可溶性固形物含量的无损检测实验研究, 并比较了不同光谱采集对象和光谱

收稿日期: 2007 - 02 - 13, 修回日期: 2007 - 09 - 27

基金项目: 国家自然科学基金 (60468002, 30560064) 资助项目

作者简介: 刘燕德 (1967-), 女, 江西泰和人, 教授, 主要从事生物光电及应用研究.

Received date: 2007 - 02 - 13, revised date: 2007 - 09 - 27

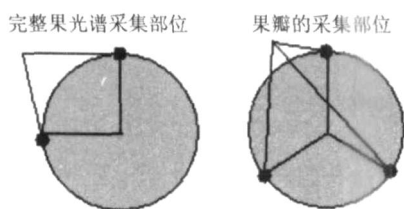


图1 光谱采集部位示意图

Fig. 1 Positions for spectral collection

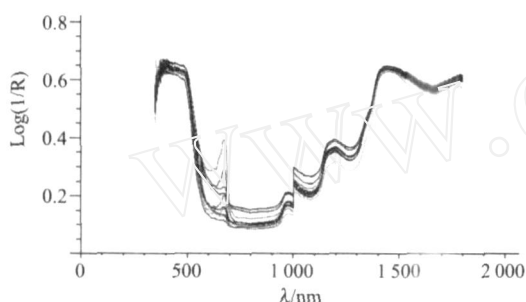


图2 南丰蜜桔完整果漫反射光谱

Fig. 2 Diffuse reflectance spectra of Nanfeng mandarin fruit

微分处理方法对分析结果的影响。

1 实验部分

1.1 可见近红外光谱数据的获取

利用 QualitySpec 型可见近红外光谱仪 (美国 ASD 公司) 来采集水果的漫反射光谱。室温条件下, 测量波段范围设为 350 ~ 1800 nm, 采样间隔为 1 nm, 采用次数为 10 次。样品光谱采集前, 先对标准白板 (特伏龙 聚四氟乙烯) 测量一个空白光谱作为参比。本实验水果样品分为完整果和果肉。完整果在其赤道部位取 2 个点来采集光谱; 而果肉光谱是在每个水果样品相隔 120 取 3 个果瓣来进行采集, 光谱采集示意图如图 1 所示。采集光谱过程中, 实验室内的温度、湿度基本保持恒定。完整果和果肉的漫反射光谱分别如图 2 和图 3 所示。

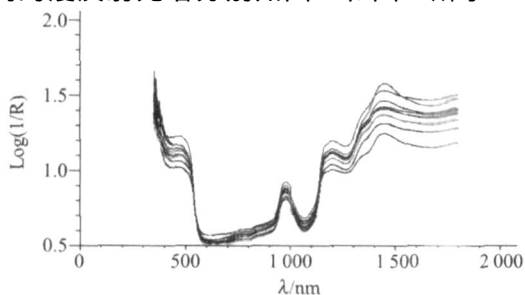


图3 南丰蜜桔果肉的漫反射光谱

Fig. 3 Diffuse reflectance spectra of Nanfeng mandarin sarcocarp

表 1 80个南丰蜜桔完整果实验的可溶性固形物含量统计表
Table 1 Statistics of soluble solids content in Nanfeng mandarin samples

Index	SSC ($^{\circ}$ Brix)
No. of samples	160
Min ~Max	9.3 ~ 16.6
Mean	12.85
Standard deviation	1.62

表 2 40个南丰蜜桔果肉实验的可溶性固形物含量统计表
Table 2 Statistics of soluble solids content in Nanfeng mandarin sarcocarp

Index	SSC ($^{\circ}$ Brix)
No. of samples	120
Min ~Max	9.5 ~ 17.2
Mean	12.79
Standard deviation	1.74

1.2 可溶性固形物含量的测定

样本光谱采集后, 在其对应部位分别获取可溶性固形物含量值, 该值即为测量部位的可溶性固形物含量化学值。本实验采用 PR-101 型折射式数字糖度计 (日本) 来测量样本可溶性固形物含量。南丰蜜桔完整果 80 个样品 (每个样品测试 2 个部位) 的可溶性固形物如表 1 所列; 南丰蜜桔果肉 40 个样品 (每个样本测试 3 个果瓣部位) 的可溶性固形物如表 2 所列。

1.3 数据处理与分析

实验采用 Excel 2003 和定量分析软件 Unscrambler 9.5 进行数据处理和分析, 以校正样品的相关系数 (r) 和校正均方根偏差 (RMSEC) 以及预测样品的相关系数 (r_p) 和预测均方根偏差 (RMSEP) 来进行评价与对比。所建模型的 r 和 r_p 越高, RMSEC 和 RMSEP 越小, 模型的效果越好。

2 结果与讨论

2.1 完整果可溶性固形物模型的建立

以 PLS 校正方法来建立可溶性固形物含量与完整果漫反射光谱间的定量关系。在建模前, 150 个样品被分为校正组和预测组 (总样品数为 160 个, 剔除 10 个异常样品), 其中校正组样品数 101 个, 预测组样品 49 个。

本实验在全光谱范围内比较了原始光谱、一阶微分光谱和二阶微分光谱与可溶性固形物含量所建模型的结果, 如表 3 所列。

从分析结果来看, 一阶光谱结果最好, 其校正模型相关系数较高 $r = 0.963$, 预测均方根偏差较低 $RMSEP = 0.899$, 其校正模型的实测值与预测值的散

表 3 原始光谱、一阶微分光谱、二阶微分光谱的 PLS可溶性固形物模型及其预测结果

Table 3 Results of PLS calibration models for SSC by using the fruit log (1/R), first derivative $D^1 \log(1/R)$ and second derivative $D^2 \log(1/R)$ spectrum

Parameter	Spectrum		
	log(1/R)	$D^1 \log(1/R)$	$D^2 \log(1/R)$
No. of factors	7	10	7
r	0.875	0.963	0.925
r_p	0.839	0.825	0.819
RMSEC	0.801	0.449	0.631
RMSEP	0.848	0.899	0.896

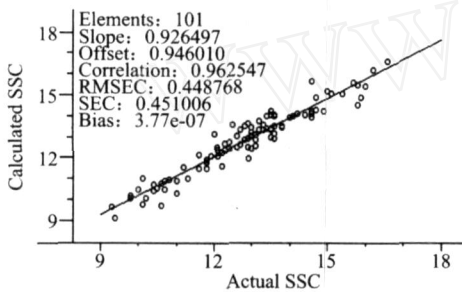


图 4 校正集样本可溶性固形物的实测值与预测值的散点关系

Fig. 4 Actual value versus the calculated value of SSC for calibration samples

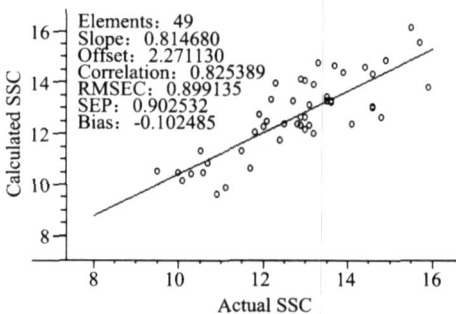


图 5 预测集样本可溶性固形物的实测值与预测值的散点关系

Fig. 5 Actual value versus the calculated value of SSC for prediction samples

点关系如图 4所示。用建好的校正模型对预测组样品进行预测,其实测值与预测值的散点关系如图 5所示。

2.2 果肉可溶性固形物含量模型的建立

同样以 PLS校正方法来建立可溶性固形物含量与果肉漫反射光谱间的关系。在建模前,115个样品被分为校正组和预测组(总样本数为 120个,剔除 5个异常样本),其中校正组样本数 78个,预测组样本 37个。本实验比较了以原始光谱、一阶微分光谱和二阶微分光谱所建可溶性固形物含量模型的结果,如表 4所列。

表 4 原始光谱、一阶微分光谱、二阶微分光谱的 PLS可溶性固形物模型及其预测结果

Table 4 Results of PLS calibration models for SSC using the sarcocarp log (1/R), first derivative $D^1 \log(1/R)$ and second derivative $D^2 \log(1/R)$ spectrum

Parameter	Spectrum		
	log(1/R)	$D^1 \log(1/R)$	$D^2 \log(1/R)$
No. of factors	18	13	11
r	0.973	0.970	0.954
r_p	0.904	0.893	0.845
RMSEC	0.404	0.431	0.534
RMSEP	0.845	0.749	0.914

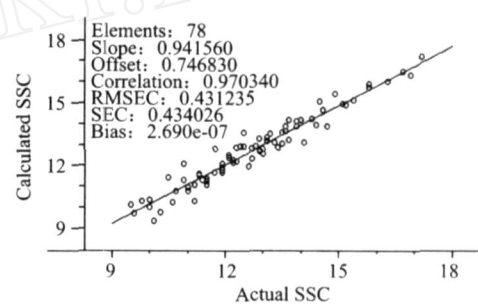


图 6 校正集样本可溶性固形物的实测值与预测值的散点关系

Fig. 6 Actual value versus the calculated value of SSC for calibration samples

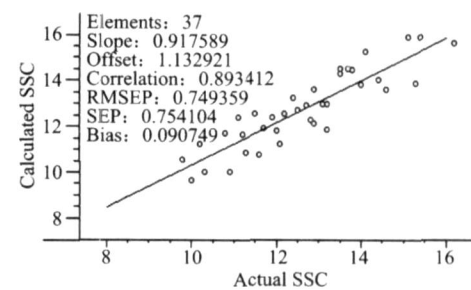


图 7 预测集样本可溶性固形物的实测值与预测值的散点关系

Fig. 7 Actual value versus the calculated value of SSC for prediction samples

从分析结果来看,3种光谱都能得到比较好的校正模型,模型的相关系数 r 都在 0.95以上,大小依次关系是:原始光谱($r=0.973$, RMSEC = 0.404),一阶光谱($r=0.970$, RMSEC = 0.431),二阶光谱($r=0.954$, RMSEC = 0.534)。可以看出,原始光谱与一阶光谱所建校正模型的相关系数相差不多,二阶光谱的相对要差。预测均方根偏差的大小关系依次是:一阶光谱(RMSEP = 0.749),原始光谱(RMSEP = 0.845),二阶光谱(RMSEP = 0.914)。可以看出,一阶微分光谱所建模型的预测均方根偏差

最小. 综合比较认为, 一阶微分光谱所建模型性能最好, 其校正模型相关系数较高 ($r=0.970$), 预测均方根偏差较低 ($RMSEP=0.749$), 其校正模型的实测值与预测值的散点关系如图 6 所示. 用建好的校正模型对预测组样品进行预测, 其实测值与预测值的散点关系如图 7 所示.

3 结语

本文利用偏最小二乘法 (PLS) 对不同的漫反射光谱, 分别建立了完整果和果肉的可溶性固形物含量定量模型. 实验结果表明: 在全谱范围, 用一阶微分光谱所建的完整果和果肉的可溶性固形物含量校正模型都具有比较好的结果. 完整果所建校正模型相关系数为 0.963, 预测均方根偏差为 0.899, 预测集的相关系数达到了 0.825. 果肉所建校正模型相关系数为 0.970, 预测均方根偏差为 0.749, 预测集的相关系数达到了 0.893.

REFERENCES

- [1] LU Wan-Zhen, YUAN Hong-Fu, XU Guang-Tong, *et al* *Modern Near Infrared Spectroscopy Analysis Technology* [M]. Beijing: China Petrochemical Press (陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 等. 现代近红外光谱分析技术. 北京: 中国石化出版社), 2000.
- [2] LU Yan-De, YNG Yi-Bin The pear acidity quantified analysis using PLS methods and Fourier transform near-infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (刘燕德, 应义斌. 傅里叶近红外光谱的雪青梨酸度偏最小二乘法定量分析. 光谱学与光谱分析), 2006, 26 (8): 1454—1456
- [3] HE Yong, LI Xiao-Li Discrimination varieties of waxberry using near infrared spectra[J]. *J. Infrared Millim. Waves* (何勇, 李晓丽. 用近红外光谱鉴别杨梅品种的研究. 红外与毫米波学报), 2006, 25 (3): 192—194, 212
- [4] SHAO Yong-Ni, HE Yong Method for predicting acidity of bayberry juice by using vis/near infrared spectra [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (邵咏妮, 何勇. 可见近红外光谱预测杨梅汁酸度的方法研究. 红外与毫米波学报), 2006, 25 (6): 478—480.
- [5] ZHU Er-Yi, YANG Peng-Yuan *Application and Technique of Chemometrics* [M]. Science Press (朱尔一, 扬芑原. 化学计量学技术及应用. 北京: 科学出版社), 2001.
- [6] LU Yan-De, YNG Yi-Bin Study on predicting sugar content and valid acidity of apples by near infrared diffuse reflectance technique [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (刘燕德, 应义斌. 近红外漫反射用于检测苹果糖度及有效酸度的研究. 光谱学与光谱分析), 2005, 25 (11): 1793—1796
- [7] McGlone V A, Kawano S Firmness Dry-matter and soluble-solids assessment of postharvest kiwifruit by N R spectroscopy [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 1998, 13 (2): 131—141.
- [8] McGlone V A, Fraser D G, Jordan R B, *et al* Internal quality assessment of mandarin fruit by vis/N R spectroscopy [J]. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2003, 11 (5): 323—332