

唐长波,方立刚.黄桃可溶性固形物的近红外漫反射光谱检测[J].江苏农业科学,2013,41(11):331-333.

黄桃可溶性固形物的近红外漫反射光谱检测

唐长波¹,方立刚²

(1. 苏州市职业大学,江苏苏州 215104; 2. 江苏省现代企业信息化应用支撑软件工程技术研发中心,江苏苏州 215104)

摘要:利用傅里叶变换近红外漫反射光谱(NIRS)技术,采用偏最小二乘法(PLS),以 60 个黄桃为标准样品,25 个黄桃为验证样品,研究近红外光谱漫反射技术预测黄桃内部可溶性固形物含量的方法。试验结果表明:对原始光谱选取 9 400 ~ 5 450、4 600 ~ 4 250 cm^{-1} 波数范围,进行减去一条直线处理,采用改进偏最小二乘法建立黄桃可溶性固形物的预测模型, r_c 、 $RMSECV$ 分别为 0.863 2、0.582,外部验证 r_p 、 $RMSEP$ 分别为 0.941 3、0.275,说明近红外漫反射光谱无损检测黄桃的可溶性固形物含量是可行的。

关键词:近红外漫反射光谱;黄桃;可溶性固形物

中图分类号:S662.101;TS201.2

文献标志码:A

文章编号:1002-1302(2013)11-0331-03

黄桃属于蔷薇科桃属,富含胡萝卜素、膳食纤维、铁钙及多种微量元素,肉质紧致香甜,深受广大消费者的喜爱。但黄桃由于产地、栽培条件及品种的不同,其食用品质也会有较大差异。水果中的可溶性固形物主要是糖类,是衡量水果品质的主要指标之一^[1-2],但以往的检测方法需要破坏样品进行分析,无法快速准确地进行水果分级。

收稿日期:2013-02-27

基金项目:江苏省自然科学基金(编号:BK2012164);江苏省苏州市科技计划(编号:SYN201105);江苏省现代企业信息化应用支撑软件工程技术研发中心开放基金(编号: SX201201)。

作者简介:唐长波(1981—),男,博士,讲师,主要从事食品安全与质量控制研究。E-mail: tcb_xueshu@163.com。

通信作者:方立刚,博士,副教授,主要从事精细果业技术研究。E-mail: fanglg@jssvc.edu.cn。

可能会吸收光而影响测试精度。这样的样品应该在测试前用蒸馏水或去离子水稀释(25%或50%)。

(4)含氯样品:由于氯消毒过程导致样品中含有氯,这些氯会影响细菌试剂的活性,从而影响测试结果,这种样品首先要用硫代硫酸钠溶液去氯。

4 结论

根据试验结果分析,使用发光细菌法快速检测水发产品中的甲醛含量并判断是否超标是可行的。综合上述结果,分析可得以下结论:(1)甲醛对青海弧菌 Q67 的毒性存在显著的剂量-效应关系,且效应能够在短时间(5 min 左右)内显现并达到最佳效果,甲醛对青海弧菌 Q67 的 EC_{50} 为 0.044 mg/mL。(2)根据多次试验分析,待测液与发光细菌青海弧菌菌液的体积比为 2:1 或 4:1 时更利于检测,且能得到较准确的结果。(3)甲醛对青海弧菌的最低检测限为 0.01 mg/mL,所以发光细菌法可以用于快速检测并判定其是否超标。综上所述,应用青海弧菌 Q67 快速检测水发产品中的甲醛含量将有很好的应用前景,发光细菌法检测快速、简便、精确度较高,但是目前来说尚存在诸多不足,有很多需要克服的问题。如青海弧菌是一种极其脆弱敏感的细菌,极微

近红外无损检测技术近年来因其具有检测快速简便、无污染、不破坏样品等特点,在果蔬等农产品的内部品质检测方面应用广泛^[3-6]。本研究使用近红外光谱结合偏最小二乘法对黄桃中可溶性固形物含量进行快速无损检测,推动黄桃品质的自动在线检测与分级技术在生产中的应用,有助于实现水果分级,提高水果产业的经济效益。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

黄桃:采摘于江苏省苏州市吴中区某果园;MPA 型傅里叶变换近红外光谱仪(德国 Bruker 公司);PR-101 α 型折射式数字糖度计(0.0~45.0°Brix,精度 0.1%,日本 Atago 公司)。

1.2 近红外光谱采集

应用傅里叶变换近红外光谱仪采集黄桃的近红外漫反射

量的重金属或其他有毒物质就能使青海弧菌致死,从而影响其发光强度;食品中的成分较复杂,前处理又存在诸多限制,故试验结果有很多的不确定性。这些问题有待今后探索解决,以完善甲醛的发光细菌检测方法。

参考文献:

- [1] 聂长春. 商丘市水发产品中甲醛的监测分析[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(7):839-839.
- [2] 林太清,徐天源,王春晓. 广州市售水产品及其水发产品中甲醛的使用情况调查[J]. 中国卫生监督杂志,2005,12(1):42-44.
- [3] 李晶平,陆慧宁,鲁统部. 甲醛毒性及其常用检测方法[J]. 广州化工,2006,34(1):51-53.
- [4] 朱文杰,汪杰,陈晓耘,等. 发光细菌一新种——青海弧菌[J]. 海洋与湖泊,1994(3):273-279.
- [5] 吴淑杭. 发光细菌法快速检测农产品中主要污染物联合毒性技术研究[D]. 上海:华东师范大学,2007.
- [6] 熊蔚蔚. 主要畜产品污染物毒性发光细菌快速检测技术研究[D]. 上海:华东师范大学,2008.
- [7] 郑敬民,赵曙霞,朱文杰,等. 环境因子对青海弧菌生长和发光的影响[J]. 华东师范大学学报:自然科学版,1999,18(1):99-103.

光谱,采集条件:室温(24±2)℃,以仪器内置背景为参比;扫描范围:波数 12 000~4 000 cm⁻¹(833~2 500 nm);扫描次数:32 次;分辨率:8 cm⁻¹;扫描时将黄桃置于积分球上,扫描点为桃的赤道线上的阳面部位,测量时注意避开表面缺陷部位(如伤疤、污点等)。相关文献实测结果表明,鲜桃赤道上与缝线呈 90 度的部位,可以表示平均糖度^[7]。光谱数据由 OPUS(v5.5,德国 Bruker Optics 公司)软件进行采集和转换。

1.3 可溶性固形物的测定

样本测量光谱后,在其光谱采集部位使用数字折光仪分别测量样本的可溶性固形物值,将每个样品去皮去核之后榨汁,取过滤后的澄清果汁进行测量并记数。测定方法参考 GB 12295—90《水果、蔬菜制品可溶性固形物含量的测定—折射仪法》^[8]。

1.4 模型的建立与验证

选用 85 只黄桃样品,在使用 OPUS 软件建立定量分析模型时,随机抽取 60 个样品做校正集,对校正样品集的全部光谱进行全交叉验证;25 个样品做预测集进行外部检验。以校正集样品的校正相关系数(r_c)和交叉验证均方根误差($RMSECV$)以及预测集样品的预测相关系数(r_p)和预测均方根误差($RMSEP$)作为评价模型性能的指标。所建模型的 r_c 、 r_p 越高, $RMSEC$ 、 $RMSEP$ 越小,模型效果越好。 $RMSECV$ 和 $RMSEP$ 由以下公式计算^[9]:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{n_c} \sum_{i=1}^{n_c} (\hat{y}_i - y_i)^2} \tag{1}$$

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{n_p} \sum_{i=1}^{n_p} (\hat{y}_i - y_i)^2} \tag{2}$$

式中: n_c 和 n_p 分别为校正集和预测集中的样品数;式(1)和式(2)中的 \hat{y}_i 和 y_i 分别为校正集和预测集中第 i 个样品的预测值和测量值。

2 结果与分析

2.1 光谱范围的选择

光谱范围的选择过程实际上是样品中各组分光谱信息的筛选过程,直接影响光谱信息的利用效果,从而影响模型的准确性^[10]。本研究的有效全光谱范围为 9 400~4 250 cm⁻¹,将光谱划分为 9 400~5 450 cm⁻¹,5 450~4 600 cm⁻¹,4 600~4 250 cm⁻¹ 3 个波段范围,随机组合这 3 个波段来建立校正模型,根据 r_c 和 $RMSECV$ 来进行比较研究。利用 PLS 方法,对漫反射光谱进行分析,其比较结果如表 1 所示。从表 1 可知,在 9 400~5 450、4 600~4 250 cm⁻¹ 波数范围时, r_c 最大、 $RMSECV$ 最小,预测结果较为理想。选择的波长范围包含了 CH₂ 和 CH₃ 基团的第一倍频(6 000~5 500 cm⁻¹)、COH 基团的第一倍频(8 300~6 000 cm⁻¹)、CH₂ 和 CH₃ 基团的第二倍频(8 800~7 800 cm⁻¹),这正是可溶性固形物中糖类的主要官能团,说明这些主要官能团对近红外模型起着重要的作用。然而,COH 合频(4 800 cm⁻¹附近)并未出现在选择的波长范围内,可能是由于该范围与其他干扰波段混杂,影响了对该段光谱的选择。

2.2 光谱预处理方法的选择

对采集到的原始光谱进行必要的数学预处理,能够过滤噪声、提高信噪比,消除基线飘移的干扰^[11]。选择不同光谱

表 1 不同建模波段对黄桃可溶性固形物 PLS 模型精确性的影响

波长范围 (cm ⁻¹)	维数	相关系数 r	交叉验证均方差 RMSECV
9 400~5 450	9	0.858 5	0.591
9 400~4 600	7	0.805 7	0.686
9 400~4 250	9	0.813 6	0.672
9 400~5 450、4 600~4 250	9	0.863 2	0.582
5 450~46 00	1	0.378 4	1.07
5 450~4 250	5	0.712 2	0.811
4 600~4 250	4	0.736 1	0.781

预处理方法,建立样品的光谱图与黄桃可溶性固形物含量的预测模型,计算模型的 r_c 和 $RMSECV$ 。结果如表 2 所示,经过“减去一条直线”处理建立模型的 r_c 和 $RMSECV$ 分别为最大和最小,说明在建模时,用此法对光谱预处理较适宜,其次是“消除常数偏移量”。因此,本试验选择“减去一条直线”处理样品的 NIR 光谱。

表 2 不同光谱预处理方法对黄桃可溶性固形物 PLS 模型精确性的影响

预处理方法	相关系数 r	交叉验证均方差 $RMSECV$
无预处理	0.777 9	0.728
消除常数偏移量	0.795 4	0.702
减去一条直线	0.863 2	0.582
多元散射校正	0.779 1	0.728
一阶导数	0.637 5	0.888
二阶导数	0.433 3	1.040

2.3 模型参数优化及交叉验证

采用 PLS 建立校正模型时,主成分阶数是影响校正模型质量的一个主要参数。如果建模时采用的主成分数过少,就不能反映未知样品被测组分产生的量测数据(如光谱)变化,其模型预测准确度就会降低;如果采用过多的主成分建模,就会将一些代表噪声的主成分加到模型中,使模型的预测能力下降^[12]。如表 3 所示,本试验采用交叉验证均方差 $RMSECV$ 和决定系数 R^2 来选取主成分阶数,当模型的主成分阶数为 9 时,模型预测的 $RMSECV$ 最小和 R^2 最大,说明模型的预测值与标准方法测定值最接近,预测的准确性最好。采用选定的光谱范围、光谱预处理方法和 PLS 主成分阶数进行建模,得到了黄桃中可溶性固形物含量的模型,图 1 为可溶性固形物含量的模型预测值与真值相关关系散点图。其中 r_c 、 $RMSECV$ 分别为 0.863 2、0.582。

表 3 不同主成分阶数对黄桃可溶性固形物 PLS 模型精确性的影响

维数	交叉验证决定 系数 R^2	交叉验证均方差 $RMSECV$	推荐维数
1	12.79	1.075	
2	15.43	1.059	
3	35.84	0.992 4	
4	43.82	0.863 2	
5	59.47	0.733 1	
6	66.21	0.669 5	
7	67.59	0.655 6	
8	67.85	0.655 3	
9	74.47	0.581 9	+
10	71.94	0.610 1	

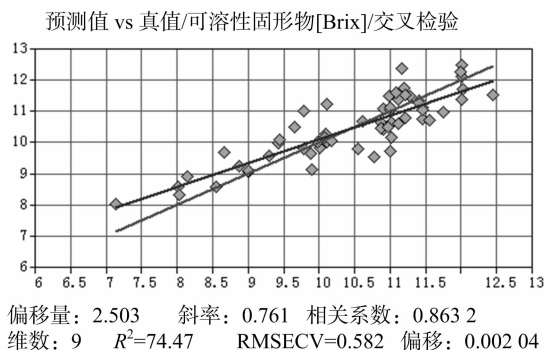


图1 PLS 模型对黄桃可溶性固形物的校正结果

2.4 模型的外部验证^[13]

本试验利用优化后的可溶性固形物含量模型进行预测性能的评价,即利用模型对 25 个预测集样品进行了预测,除了从模型自身的基本参数衡量回归模型的质量优劣外,对回归模型的实际预测能力,我们采用模外检验评价的方法,即将随机抽取的 25 个黄桃样品作为验证样品,用所建的模型对其进行外部验证。如图 2 所示, r_p 值、 $RMSEP$ 分别为 0.941 3、0.275,可见近红外预测值与标准方法测定值之间相关性良好。

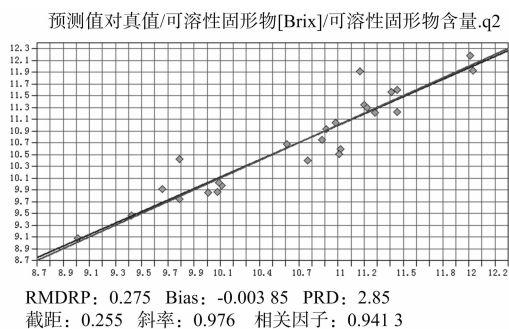


图2 PLS 模型对黄桃可溶性固形物的的预测结果

2.5 方法的验证

采用 Statistix software 9.0 软件对近红外模型的预测值与标准方法测得的化学值进行 t 检验^[14-15],显著性水平为 0.05, $P>0.05$ 表示差异不显著,表明近红外光谱法与标准方法不存在显著性差异,说明 2 种分析方法是一致的。

此外,使用相对分析误差 RPD 对预测精度进行进一步的评价。预测相对分析误差 $RPD = SD/SEP$,式中: SD 为验证集的标准偏差, SEP 为预测的标准偏差。若 $RPD \geq 3$,说明预测效果好,所建的定量模型可用于实际检测;若 $2.5 < RPD < 3$,说明利用 $NIRS$ 定量分析是可行的,但预测精度有待进一步提高^[16]。本试验的 $RPD = 2.85$,说明利用 $NIRS$ 定量分析是可行的,但预测精度有待进一步提高。

3 结论

对原始光谱选取 9 400 ~ 5 450, 4 600 ~ 4 250 cm^{-1} 波长范围,进行减去一条直线处理,采用改进偏最小二乘法建立黄桃可溶性固形物的预测模型, r_c 、 $RMSECV$ 分别为 0.863 2、0.582,外部验证 r_p 、 $RMSEP$ 分别为 0.941 3、0.275,具有良好的相关性。

对近红外模型的预测值与标准方法测得化学值进行 t 检

验, $P>0.05$, 2 种分析方法是一致的;相对分析误差 RPD 对预测精度进行进一步的评价, $RPD = 2.85$;试验结果表明,近红外漫反射光谱无损检测黄桃的可溶性固形物含量是可行的,但预测精度有待进一步提高。

本试验选取的黄桃样品数量偏少且数值分布不均匀,糖度在 11 ~ 12 之间的占了 50% (图 1),进一步的研究需增加定标样品的数量,并尽量使得样品的数值均匀分布并分布较广;关于光谱范围的选择,应根据相关官能团进行进一步细分和选择。通过以上措施来提高近红外光谱模型的预测精度。

参考文献:

- [1] 刘燕德, 欧阳爱国, 罗吉, 等. 近红外漫反射光谱检测赣南脐橙可溶性固形物的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(11): 2190 - 2192.
- [2] Slaughter D C. Nondestructive determination of internal quality in peaches and nectarines[J]. American Society of Agricultural Engineers, 1995, 38(2): 617 - 623.
- [3] Liew C Y, Lau C Y. Determination of quality parameters in Cavendish banana during ripening by NIR spectroscopy[J]. International Food Research Journal, 2012, 19(2): 751 - 758.
- [4] Andaur J E, Guesalaga A R, Agosin E E, et al. Magnetic resonance imaging for nondestructive analysis of wine grapes[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(2): 165 - 170.
- [5] 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.
- [6] 冯晓元, 王宝刚, 李文生, 等. 近红外漫反射光谱预测久保桃可溶性固形物初步试验研究[J]. 食品工业科技, 2008, 29(3): 273 - 275.
- [7] 何东健. 水果品质无损测定最新技术及设备[J]. 农牧与食品机械(5): 41 - 42.
- [8] 马广, 傅霞萍, 周莹, 等. 大白桃糖度的近红外漫反射光谱无损检测试验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(5): 907 - 910.
- [9] 张鹏, 李江阔, 孟宪军, 等. 涩柿可溶性单宁的可见/近红外漫反射光谱无损检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(4): 951 - 954.
- [10] 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, 2000: 146 - 148.
- [11] 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.
- [12] McGlone V A, Clark C J, Jordan R B. Comparing density and VNIR methods for predicting quality parameters of yellow-fleshed kiwifruit (*Actinidia chinensis*) [J]. Postharvest Biology and Technology, 2007, 46(1): 1 - 9.
- [13] 蔡健荣, 汤明杰, 吕强, 等. 基于 siPLS 的猕猴桃糖度近红外光谱检测[J]. 食品科学, 2009, 30(4): 250 - 253.
- [14] 唐长波, 岳田利. 近红外光谱法检测果汁中的富马酸[J]. 西北农业学报, 2007, 16(2): 187 - 189.
- [15] 蒙杰丹, 杨季冬. 近红外漫反射光谱法对益母草颗粒的定量和定性分析[J]. 光谱实验室, 2012, 29(2): 1182 - 1187.
- [16] 牛智有, 林新. 茶叶定性和定量近红外光谱分析方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(9): 2417 - 2420.