

磨盘柿褐变指标的可见/近红外漫反射无损预测研究

张 鹏^{1,2}, 李江阔¹, 陈绍慧^{*1}, 冯晓元³, 王宝刚³, 周志江²

(1. 国家农产品保鲜工程技术研究中心 天津农产品采后生理与贮藏保鲜重点实验室,天津 300384; 2. 天津大学 化工学院,天津 300072; 3. 北京市农林科学院 林业果树研究所,北京 100093)

摘要: 为了建立可见/近红外漫反射光谱与磨盘柿果皮和果肉褐变之间的关系,作者在全光谱区域(570~1 848 nm)对比分析了不同处理方法对磨盘柿果皮颜色 b^* 和果肉浊度定标模型的影响。结果表明,应用 MPLS、原始光谱和无散射处理建立果皮颜色 b^* 的定标模型预测性能较好, R_p^2 为 0.968, RMSEP 为 1.417 7, RPD 为 7.92。应用 PLS、一阶导处理和无散射处理建立磨盘柿果肉浊度的定标模型预测性能较好, R_p^2 为 0.757, RMSEP 为 0.107 9, RPD 为 2.22。因此,可见/近红外漫反射技术对磨盘柿果皮颜色 b^* 和果肉浊度的快速无损检测具有可行性。

关键词: 可见/近红外漫反射光谱;磨盘柿;无损检测;果皮褐变;果肉褐变

中图分类号: S 665.2 文献标志码:A 文章编号:1673—1689(2012)011—1167—06

Research on Nondestructive Measurement of Browning Indexes of Mopan Persimmon Using Visible and Near Infrared Diffuse Reflection Spectroscopy

ZHANG Peng^{1,2}, LI Jiang-kuo¹, CHEN Shao-hui^{*1},
FENG Xiao-yuan³, WANG Bao-gang³, ZHOU Zhi-jiang²

(1. National Engineering and Technology Research Center for Preservation of Agricultural Products, Tianjin Key Laboratory of Post-harvest Physiology and Storage of Agricultural Products, Tianjin 300384, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology of Tianjin University, Tianjin 300072, China; 3. Institute of Forestry and Pomology, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100093, China)

Abstract: In order to establish the relationships of the visible and near infrared diffuse reflection (VIS/NIR) spectroscopy and peel browning and flesh browning of Mopan persimmon, calibration results for peel color b^* and flesh turbidity of Mopan persimmon were compared with different treatment methods in the whole spectral region between 570 and 1 848 nm. The results showed that the modified partial least squares (MPLS) model, with respect to original spectra and None treatment, provided better prediction performance for peel color. In order to establish the relationships of the visible and near infrared diffuse reflection (VIS/NIR) spectroscopy and peel browning and flesh browning of Mopan persimmon, calibration results for peel color b^* and flesh

收稿日期: 2012-02-01

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAD38B01); 天津市农业科技成果转化与推广项目(201002020); 天津市自然科学基金项目(11JCYBJC08500)。

作者简介: 张 鹏(1981—), 女, 辽宁大连人, 工学博士, 主要从事果蔬采后保鲜及无损预测研究。E-mail: zhangpeng811202@163.com

* 通信作者: 陈绍慧(1961—), 男, 黑龙江肇源人, 理学博士, 研究员, 主要从事农产品物流及冰温保鲜研究。E-mail: chshhui888@sohu.com

turbidity of Mopan persimmon were compared with different treatment methods in the whole spectral region between 570 and 1 848 nm. The results showed that the modified partial least squares (MPLS) model, with respect to original spectra and None treatment, provided better prediction performance for peel color b^* of persimmon, with correlation coefficient of prediction (R_p^2) and the root mean square error of prediction (RMSEP), ratio performance deviation (RPD) of 0.968, 1.417 7, and 7.92 respectively. And the partial least squares (PLS) model, with respect to the first derivative D1 log (1/R) and None treatment, provided better prediction performance for flesh turbidity of persimmon, with R_p^2 , RMSEP and RPD of 0.757, 0.107 9, and 2.22 respectively. Therefore, nondestructive measurement of peel color b^* and flesh turbidity of Mopan persimmon using VIS/NIR spectroscopy technique was feasible. of persimmon, with correlation coefficient of prediction (R_p^2) and the root mean square error of prediction (RMSEP), ratio performance deviation (RPD) of 0.968, 1.4177, and 7.92 respectively. And the partial least squares (PLS) model, with respect to the first derivative D1 log (1/R) and None treatment, provided better prediction performance for flesh turbidity of persimmon, with R_p^2 , RMSEP and RPD of 0.757, 0.107 9, and 2.22 respectively. The above results demonstrated that VIS/NIR spectroscopy technique was feasible to nondestructive determination of peel color b^* and flesh turbidity of Mopan persimmon.

Keywords: visible and near infrared diffuse reflection spectroscopy, Mopan persimmon, nondestructive measurement, peel browning, flesh browning

磨盘柿是中国北方的主栽涩柿品种,也是天津、北京及周边地区主要经济型特色水果,脱涩后香甜可口,深受人们的喜爱。磨盘柿成熟期较为集中,采后 7~10 d 果肉迅速软化、褐变,易造成果实大量损耗。近年来,果农或企业将部分磨盘柿采用低温贮藏来延长保鲜期,缓解销售压力,但磨盘柿低温贮藏中容易出现不同程度的褐变现象,目前对磨盘柿褐变情况仍是采用人为判断以及破坏果实进行分级,这既缺乏客观性又减慢了检测速度与准确性,因此,建立一种无损高效快速的磨盘柿褐变指标检测技术迫在眉睫。

近红外光谱检测技术由于信息量极为丰富,吸收弱,可以直接透过样品内部,样品不需经过任何预处理便可取得深层信息,被称为“具有解决全球农业分析的潜力”,该技术已广泛用于果品、谷物和肉类等多种农产品内部成分分析。近红外光谱区丰富的结构与组成信息及其信号特征是近红外光谱分析应用到水果品质无损检测的物理基础。目前,国内外学者围绕着近红外无损检测苹果^[1-4]、梨^[5-8]、猕猴桃^[9]等褐变情况作了大量研究,均认为利用近红外光谱无损检测水果内部褐变具有可行性,但在柿果实褐变方面的研究未见相关报道。作者利用近

红外光谱分析技术建立磨盘柿褐变指标(果皮颜色 b^* 、果肉浊度)的无损预测模型,探讨了模型应用可行性。

1 材料与方法

1.1 试验材料

磨盘柿采自天津蓟县盘山,采收时挑选无病虫害和机械损伤的果实。采收当天将果实运回实验室,经不同处理入冷库($0\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$)和冰温库($-0.5\sim -0.2\text{ }^\circ\text{C}$)贮藏。试验前,将果实从库中取出,置于常温($18\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$)下放置 24 h,进行排序标记。试验共抽取 160 个果实并随机分为定标集和验证集,样品数分别为 120 个和 40 个。

1.2 光谱采集

试验所用光谱仪为丹麦产 FOSS 公司 InfraXact™ Lab 型可见/近红外漫反射光谱仪,采用全息光栅分光系统,硅(570~1 098 nm)和铟镓砷(1 100~1 848 nm)检测器采集信号,配置了 ISIScan 分析软件以及 WinISI 定标软件。仪器扫描参数为分辨率 7 nm,光谱数据间隔为 2 nm,波长准确度小于 0.5 nm。在果实赤道线上阴阳面各取一个测试点进行近红外光谱采集。

1.3 测定项目与方法

扫描后测定标记部位的果皮颜色 b^* 和果肉浊度。果皮颜色 b^* :采用日本产柯尼卡美能达 CR-400 色差计测量标记部位 b^* 。 b^* 值代表色度中黄蓝色差指标,正值代表黄色程度,正值越大,黄色越深,负值代表蓝色程度,负值越小,蓝色越深。果肉浊度采用消光值法测定^[10]。

1.4 模型的建立与精度评价

分析 3 种处理方法:不同数学建模算法、不同导数处理方法和不同散射及标准化处理;均采用内部交互验证均方根误差(RMSECV)、交互验证相关

系数(R_{cv})作为评价指标。在优化后模型采用预测均方根误差(RMSEP),预测参数值相关系数(R_p^2)和相对分析误差(RPD=SD/RMSEP)^[11]作为评价指标。

2 结果与分析

2.1 磨盘柿褐变指标标准值分布情况

从表 1 可以看出,磨盘柿果皮色泽 b^* 、果肉浊度真实值基本涵盖不同阶段果实的褐变情况,代表性较强,而且样品验证集的取值范围均在定标集范围内,可以准确评价模型的质量。

表 1 定标集和验证集样品的分布特征

Tab.1 Characteristics of calibration and prediction

样品集	样品数	指标	变幅	均值	标准偏差
定标集	120	果皮颜色 b^*	15.36~58.92	45.49	9.43
		果肉浊度	0.57~1.68	1.02	0.25
验证集	40	果皮颜色 b^*	20.88~58.21	43.19	11.23
		果肉浊度	0.59~1.40	0.98	0.24

2.2 磨盘柿褐变指标的光谱分析

磨盘柿果皮颜色 b^* 可以反映果皮的衰老褐变程度。 b^* 代表果实蓝色到黄色变化,是评定果皮褐变程度的关键指标。磨盘柿果肉浊度可以判别果肉的衰老褐变程度,反映果实的内在品质。随着贮藏时间的延长,果实衰老褐变的加剧,果肉浊度不断增加。统计光谱数据显示果皮颜色 b^* 、果肉浊度不同的磨盘柿近红外光谱存在着一定的变化规律(见表 2、3 和图 1、2)。可见/近红外光谱法可以同时检测果皮颜色和果肉浊度,综合评价果皮和果肉色泽变化,也常规分析相比,具有无损、快速和多种成分同时检测等优点。

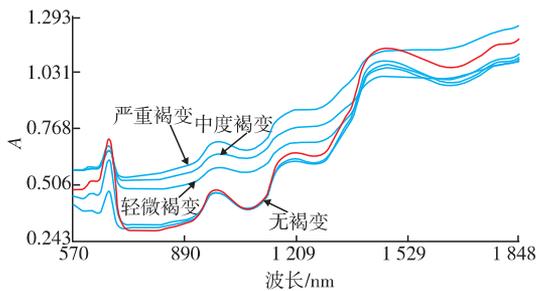


图 1 果皮不同褐变程度的磨盘柿原始吸收光谱

Fig.1 Raw absorption spectrogram for different peel browning degree of Mopan persimmon

表 2 果皮不同褐变程度磨盘柿与果皮颜色 b^* 的关系

Tab.2 Relationship between different peel browning degree and peel color b^* of Mopan persimmon

褐变程度	果皮颜色 b^*
严重褐变	20~35
中度褐变	35~40
轻微褐变	40~45
无褐变	45~60

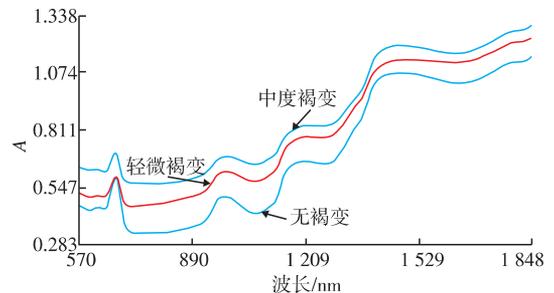


图 2 果肉不同程度褐变的磨盘柿原始吸收光谱

Fig.2 Raw absorption spectrogram for different flesh browning degree of Mopan persimmon

2.3 数学建模算法的选择

为了比较不同数学建模算法对磨盘柿果皮颜色 b^* 、果肉浊度模型建立的影响,表 4 比较了改进

偏最小二乘回归(MPLS)、偏最小二乘回归(PLS)和主成分回归(PCR)的模型定标结果差异。结果表明,果皮颜色 b^* 用 MPLS 的 R_{cv} 高于其他方法, RMSECV 也最小,建模最佳。而 3 种数学建模方法对果肉浊度模型精度影响不明显,其中 PLS 建模较好。

表 3 果肉不同褐变程度磨盘柿与果肉浊度的关系

Tab.3 Relationship between different flesh browning degree and flesh turbidity of Mopan persimmon

褐变程度	果肉浊度
中度褐变	1.15~1.68
轻微褐变	0.85~1.15
无褐变	0.57~0.85

表 4 数学建模算法的定标结果差异

Tab.4 Statistical results difference of models constructed by regression techniques

不同数学建模算法	指标	RMSECV	R_{cv}
MPLS	果皮颜色 b^*	1.568 7	0.972 3
	果肉浊度	0.116 3	0.771 3
PLS	果皮颜色 b^*	2.088 1	0.950 6
	果肉浊度	0.114 3	0.776 6
PCR	果皮颜色 b^*	2.870 2	0.907 3
	果肉浊度	0.115 0	0.774 0

2.4 导数处理方法的选择

应用 MPLS 对比分析不同导数处理磨盘柿果皮色泽 b^* 、应用 PLS 对比分析不同导数处理果肉浊度的定标建模结果(见表 5)。结果表明, b^* 指标吸光度原始光谱与其它导数处理相比其 R_{cv} 最大, RMSECV 最小,建模较好。而果肉浊度指标吸光度一阶导光谱的定标模型较好。

2.5 散射及标准化处理的选择

应用 MPLS 和原始光谱对比分析散射及标准化处理的磨盘柿果皮颜色 b^* 、应用 PLS 和一阶导光谱对比分析散射及标准化处理的磨盘柿果肉浊度定标建模,表 6 比较了无散射处理(None)、标准正常化处理(SNV)、去散射处理(DET)、多元离散校正(MSC)、标准正常化和散射处理(SNVD)、反相多元离散校正(IMSC)、加权多元离散校正(WMSC)的模型定标结果差异。结果表明,果皮颜色 b^* 、果肉浊度用无散射处理的 R_{cv} 高于其他方法,相应 RMSECV

也最小,模型质量最佳。果皮颜色 b^* 指标应用 MPLS、原始光谱和无散射处理建立定标模型的 R_{cv} 为 0.978 8, RMSECV 为 1.377 5。果肉浊度应用 PLS、一阶导处理和无散射处理建立定标模型的 R_{cv} 为 0.776 6, RMSECV 为 0.114 3。

表 5 导数处理方法的定标结果差异

Tab.5 Statistical results difference of models constructed by derivative treatments

不同导数处理方法/阶	指标	RMSECV	R_{cv}
0	果皮颜色 b^*	1.377 5	0.978 8
	果肉浊度	0.117 4	0.766 9
1	果皮颜色 b^*	1.568 7	0.972 3
	果肉浊度	0.114 3	0.776 6
2	果皮颜色 b^*	1.630 5	0.966 8
	果肉浊度	0.120 1	0.747 6
3	果皮颜色 b^*	1.991 5	0.950 6
	果肉浊度	0.125 6	0.723 6
4	果皮颜色 b^*	2.270 9	0.933 3
	果肉浊度	0.126 4	0.720 4

表 6 散射及标准化处理的定标结果差异

Tab.6 Statistical results difference of models constructed by scatter and standard treatments

不同散射及标准化处理	指标	RMSECV	R_{cv}
None	果皮颜色 b^*	1.377 5	0.978 8
	果肉浊度	0.114 3	0.776 6
SNV	果皮颜色 b^*	1.819 5	0.958 0
	果肉浊度	0.120 4	0.746 1
DET	果皮颜色 b^*	1.813 8	0.963 4
	果肉浊度	0.113 4	0.771 5
MSC	果皮颜色 b^*	2.069 0	0.951 3
	果肉浊度	0.120 4	0.746 0
SNVD	果皮颜色 b^*	2.032 5	0.943 1
	果肉浊度	0.118 8	0.753 0
IMSC	果皮颜色 b^*	1.969 0	0.948 5
	果肉浊度	0.121 1	0.743 3
WMSC	果皮颜色 b^*	2.260 3	0.940 8
	果肉浊度	0.116 3	0.761 6

2.6 磨盘柿褐变指标模型预测评价

为了预测褐变指标的定标模型可靠性和准确性,对未参与定标的40个果实的果皮颜色 b^* 、果肉浊度来预测分析,结果如图3、4所示。果皮颜色 b^* 模型 R_p^2 为0.968, RMSEP为1.4177, RPD为7.92,具有很好的预测结果,表明可见/近红外漫反射技术对磨盘柿果皮颜色 b^* 的快速无损检测具有良好的可行性。果肉浊度模型 R_p^2 为0.757, RMSEP为0.1079, RPD为2.22,可粗略的进行定量分析,表明可见/近红外漫反射技术对磨盘柿果肉浊度的快速无损检测具有一定的可行性。

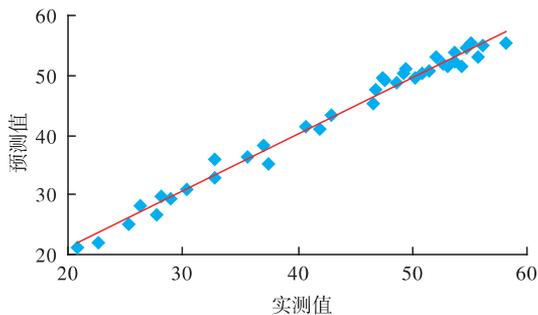


图3 果皮颜色 b^* 模型的预测值与实测值相关性

Fig.3 Correlation between predicted values of model optimized and actual values measured color indices b^* for Mopan persimmon

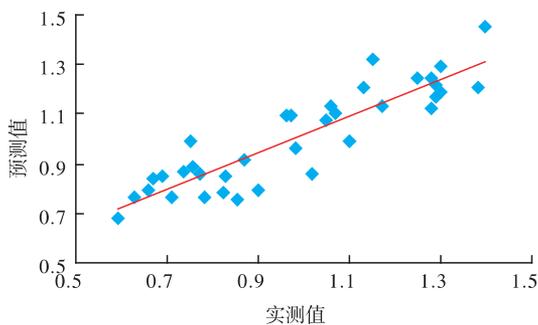


图4 果肉浊度模型的预测值与实测值相关性

Fig.4 Correlation between predicted values of model optimized and actual values of Mopan persimmon flesh turbidity

3 结语

果实在贮藏过程中产生的组织褐变主要是由于酶促褐变所引起的^[13-15],其3大要素为细胞内酚类物质含量、多酚氧化酶活性以及氧气的存在。果实组织褐变的发生还与果实生物膜结构完整程度密切相关,随着果实细胞膜结构的破坏,区域性分布被打破,果实组织褐变逐渐加重。近红外光谱区产生吸收的官能团主要是含氢官能团,包括C—H、O—H、S—H、N—H等。一般二级倍频近红外谱带位于1100~1600 nm,三级和四级倍频近红外谱带位于780~1100 nm。研究发现,随着果实褐变程度的加深即细胞膜结构破坏程度加剧,果实组织结构发生了相应变化导致了果实中含氢官能团积累,近红外光谱吸收值增加,呈现出图1、2的变化规律。

果皮色泽是果实重要的外观品质之一,色泽的变化与内部品质有着密切联系。资料表明,刘燕德等^[12]应用可见/近红外漫反射光谱对梨表面色泽进行无损检测研究,认为可见/近红外光谱技术对梨表面色泽的无损检测具有可行性。而果皮颜色 b^* 代表着色度中黄蓝色差指标,可以反映柿果表皮褐变程度,即 b^* 值越小果实褐变越为严重。 b^* 指标采用MPLS、原始光谱和无散射处理建立定标模型的 R_{cv} 为0.9788, RMSECV为1.3775, R_p^2 为0.968, RMSEP为1.4177, RPD为7.92;模型具有很好的预测结果,可以进行精确的定量分析。果肉浊度可以反映不同贮藏期果实内部品质的变化,从完好到果肉衰老褐变。果肉浊度指标采用PLS、一阶导处理和无散射处理建立的定标模型最好, R_{cv} 为0.7766, RMSECV为0.1143; R_p^2 为0.757, RMSEP为0.1079, RPD为2.22,只可以进行粗略的定量分析。综上所述,利用可见/近红外漫反射技术对磨盘柿果实不同部位的褐变程度进行快速无损预测具有一定的可行性,其中果皮颜色 b^* 模型精度优于果肉浊度模型。

参考文献:

[1] Upchurch B L, Throop J A. Detecting internal breakdown in apples using interactance measurements[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 1997, 10(1): 15-19.

[2] 韩东海, 刘新鑫, 赵丽丽. 苹果水心病的光学无损检测[J]. *农业机械学报*, 2004, 35(5): 143-146.

HAN Dong-hai, LIU Xin-xin, ZHAO Li-li. Research of nondestructive detection of apple watercore by optical means[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery*, 2004, 35(5): 143-146. (in Chinese)

- [3] 韩东海,刘新鑫,鲁超,等. 苹果内部褐变的光学无损检测研究[J]. 农业机械学报,2006,37(6):86-89.
HAN Dong-hai,LIU Xin-xin,LU Chao,et al. Study on optical-nondestructive detection of breakdown apples[J]. **Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery**,2006,37(6):86-89.(in Chinese)
- [4] 王加华,孙旭东,潘璐,等. 基于可见/近红外能量光谱的苹果褐腐病和水心病鉴别[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(9) 2098-2102.
WANG Jia-hua,SUN Xu-dong,PAN Lu,et al. Discrimination of brownheart and watercore of apples based on energy spectrum of visible/Near infrared transmittance[J]. **Spectroscopy and Spectral Analysis**,2008,28(9):2098-2102.(in Chinese)
- [5] FU Xia-ping,YING Y-ibin,LU Hui-shan,et al. Comparison of diffuse reflectance and transmission mode of visible-near infrared spectroscopy for detecting brown heart of pear[J]. **Journal of Food Engineering**,2007,83(3):317-323.
- [6] Zerbini P E,Grassi M,Rinaldo. Nondestructive detection of brown heart in pears by time-resolve reflectance spectroscopy[J]. **Postharvest Biology and Technology**,2002,25(1):87-97.
- [7] 冯世杰,戴小鹏,王艳萍. 基于 NIR-SVM 对鸭梨褐变病果的识别[J]. 农业网络信息,2008,(3):133-135.
FENG Shi-jie,DAI Xiao-peng,WANG Yan-ping. Identification of Yali with brown heart base on NIR with SVM[J]. **Agriculture Network Information**,2008,(3):133-135.(in Chinese)
- [8] 刘文生,燕晓辉,李明珠. 鸭梨褐变的近红外反射光谱分析[J]. 食品工业科技,2006,27(10):178-180,185.
LIU Wen-sheng,YAN Xiao-hui,LI Ming-zhu. Near-infrared reflect spectral analysis of brown heart of "Yali"[J]. **Science and Technology of Food Industry**,2006,27(10):178-180,185.(in Chinese)
- [9] Clark C J,McGlone V A,DeSilva H N,et al. Prediction of storage disorders of kiwifruit (*Actinidia chinensis*) based on visible-NIR spectral characteristics at harvest[J]. **Postharvest Biology and Technology**,2004,32(2):147-158.
- [10] 王清章,刘怀超,孙颀. 莲藕贮藏中褐变度及多酚氧化酶活性的初步研究[J]. 中国蔬菜,1997,(3):4-6.
WANG Qing-zhang,LIU Huai-chao,SUN Jie. Study on browning degree(B.D) and polyphenoloxidase(P.P.O) activity of Lotus rhizome during the storage[J]. **China Vegetables**,1997,(3):4-6.(in Chinese)
- [11] Cozzolino D,Esler M B,Damberg R G,et al. Prediction of colour and pH in grapes using a diode array spectrophotometer (400-1100nm)[J]. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**,2004,12(2):105-111.
- [12] 刘燕德,陈兴苗,欧阳爱国. 梨表面色泽的可见/近红外漫反射光谱无损检测研究[J]. 红外与毫米波学报,2008,27(4):266-268.
LIU Yan-de,CHEN Xing-miao,OUYANG Ai-guo. Non-destructive measurement of surface color of pear by visible/near-infrared diffuse reflectance spectra[J]. **Journal of Infrared and Millimeter Wave**,2008,27(4):266-268.(in Chinese)
- [13] Franck C,Lammertyn J,Ho Q T,et al. Browning disorders in pear fruit[J]. **Postharvest Biology and Technology**,2007,43(1):1-13.
- [14] SUN Jian,JIANG Yue-ming,Shi J,et al. Antioxidant activities and contents of polyphenol oxidase substrates from pericarp tissues of litchi fruit[J]. **Food Chemistry**,2010,119(2):753-757.
- [15] 刘军波,张愨,任志灿. 莲藕汁防褐变预处理工艺的研究[J]. 食品与生物技术学报,2010,29(6):829-834.
LIU Jun-bo,ZHANG Min,REN Zhi-can. Study of pretreatment technology against browning in Lotus root juice[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2010,29(6):829-834.(in Chinese)