

近红外光谱法快速鉴别成安草莓

庞艳苹¹, 刘坤², 闫军颖¹, 李佩珊¹

(1. 河北大学质量技术监督学院, 河北保定 071000) (2. 唐山市产品质量监督检验所, 河北唐山 063000)

摘要: 为实现对成安草莓的快速鉴别, 本文采集了不同产地草莓样品的近红外吸收光谱, 选择不同的光谱范围, 经二阶导数、一阶导数+矢量归一化、最小-最大归一化等预处理, 利用因子化法、合格性测试和主成分分析法 (PCA) 建立了成安草莓的鉴别模型, 并取样对该模型进行验证。结果表明: 三种模式识别方法对于其他产地草莓的识别正确率高于93.3%, 因此认为, 采用近红外光谱结合模式识别技术可快速、准确地鉴别成安草莓的真伪。

关键词: 近红外光谱; 成安草莓; 真伪鉴别

文章编号: 1673-9078(2013)5-1160-1162

Rapid Identification of Cheng'an Strawberry with Near Infrared Spectroscopy

PANG Yan-ping¹, LIU Kun², YAN Jun-ying¹, LI Pei-shan¹

(1. College of Quality & Technical Supervision, Hebei University, Baoding 071000, China)

(2. Tangshan city of Quality and Technical Supervision, Tangshan 063000, China)

Abstract: In order to determine the authenticity of Cheng'an strawberry, near infrared spectra of sample from different areas were adopted in the study. Near infrared spectra were pretreated with second derivate, first derivate, SNV and 5 points moving-smooth to set up a model of identification of samples based on factor analysis qualification testing and principal component analysis (PCA). The results showed that the identifying rate of Cheng'an strawberry from different area samples tested by three models on the basis of pattern recognition was greater than 93.3%. In conclusion, near-infrared spectroscopy pattern recognition technology had significant potential as a rapid and accurate method for identification of Cheng'an strawberry.

Key words: near infrared spectroscopy (NIR); Cheng'an strawberry; identification

成安草莓果实较大, 长圆锥形, 鲜红色且有光泽, 果形整齐美观; 果肉淡红色, 髓心小, 肉质细, 可溶性固形物含量高, 风味甜酸浓, 硬度特大, 耐贮运。果皮韧性强。成安县的草莓已有近 30 年的种植历史, 现已成为冀南最大的草莓生产基地县, 被河北省农业厅命名为“河北草莓之乡”。其在国家工商局注册“映雪红”牌商标, 被授予“河北省名优产品”称号。

近红外光谱(NIR)分析技术以其无污染、非破坏性、分析速度快等特点, 已广泛应用于食品和农产品品质检测。如利用近红外光谱技术对对苹果^[1]、南果梨^[2]、猕猴桃^[3]、草莓^[4-6]等水果内部品质指标的评价, 但对用近红外技术在产地鉴别方面的报道却很少。本文以“全明星”品种的草莓为例, 通过建立成安草莓的近红外光谱鉴别模型实现对未知样品的鉴别, 旨在为成安草莓真伪鉴别和质量控制提供依据, 为其申报

收稿日期: 2012-12-20

基金项目: 河北省科技支撑计划项目 (12221003D)

作者简介: 庞艳苹 (1981-), 女, 讲师, 硕士, 研究方向: 食品质量检测

地理标志产品提供技术支持。

1 材料与方法

本实验中用到的成安全明星草莓共 92 个, 采自当地何横城、西二城、林里堡村不同的果园, 其他产地 (栾城范台、满城韩村) 不同果园的全明星草莓共 133 个进行试验, 试验样品均为成熟度、大小、果色相当的商品草莓。

取上述不同产地的全明星草莓分别置于测量杯中, 使用德国 BRUKER 公司 MPA 型傅立叶近红外光谱仪在温度保持基本恒定的情况下对样品进行吸收光谱扫描, 在每个样品赤道线上均匀取 3 个点进行扫描。扫描范围: 4000~12500 cm^{-1} , 分辨率: 8 cm^{-1} 。采用 OPUS 化学计量学分析软件对样品的光谱进行处理。

2 结果与分析

尽管草莓果实成分复杂, 但是其大部分的化学组成区别不大, 其近红外光谱肉眼看起来相差不大, 不

能直接从谱图上看出来不同产地全明星草莓的谱图差别,图1为不同产地全明星草莓的原始近红外光谱图。近红外光谱受样品不均匀、光散射和仪器的随机噪音等因素影响,因此应采用合理的光谱预处理方法以消除干扰因素的影响,提高模型的预测精度和稳定性。

本研究分别采用线性补偿差减法、矢量归一化、最小-最大归一、多元散射校正、一阶导数、一阶导数+直线差减、一阶导数+矢量归一化、一阶导数+多元散射校正、二阶导数、二阶导数+矢量归一化10种数学方法进行谱图预处理,最终确定最优的处理办法进行后续的模式建立。

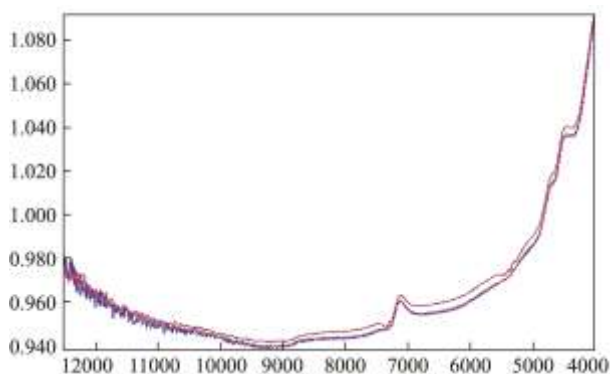


图1 不同产地草莓的近红外光谱图

Fig.1 Spectra of strawberry from different areas

2.1 聚类分析

对不同产地的全明星草莓光谱图进行预处理,在8003.8~4000 cm^{-1} 范围内采用二阶导数,平滑点数5的条件进行预处理。对经预处理的全明星草莓的近红外光谱进行聚类分析,选择因子化法作为分析方法,因子数选择6,并以第二主成分PC2为X轴,第三主成分PC4为Y轴,第四主成分PC3为Z轴,作聚类分析3D形式的得分图,如图2所示,聚类分析树形图见图3。

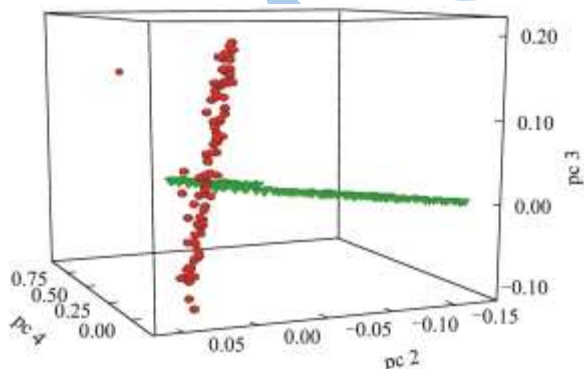


图2 聚类分析3D形式得分图

Fig.2 Score chart of 3D cluster analysis

从图2中可以看出采用因子化分析方法的聚类分析将不同产地全明星草莓的近红外光谱分成了两类,用绿色锥形表示的一类分布集中是栾城和满城的全明星草莓,用红色球形表示的一类,是成安草莓。因为

光谱的距离表明了谱图的相似度,光谱的距离随着谱图差别的增加而增大,所以大部分成安草莓和其他产地草莓主成分含量差异明显,区分度较高,结果准确可靠。



图3 聚类分析报告树形图

Fig.3 Cluster analysis of tree diagram

聚类分析诊断报告显示:其中92个成安草莓分为一类,133个其他产地草莓分为一类。区分成安草莓和其他产地草莓的准确率高达100%。通过对另外30个样品的测试,准确率达96.7%。

2.2 合格性测试

首先,计算每个波长吸收值的平均和标准偏差。平均值加(或减)标准偏差决定光谱范围的置信范围,并给出特定产品可接受光谱的每个波长;其次,检查被测试样品的光谱图在谱区内是否在置信范围里。大于这个置信范围,被测试样品不与参考样品同属一类;小于或等于置信范围,则与参考样品同属一类。对每个波长计算样品与参考样品的平均值的偏差,在对应波长通过相应的标准偏差对绝对偏差加权,其相对偏差的结果称为置信系数(CI)。由此可见,合格性测试主要用于特定产品的质量的控制。

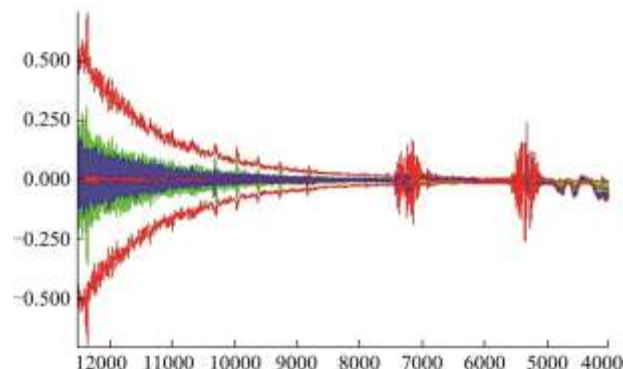


图4 预处理光谱图

Fig.4 First derivative spectra of strawberry from different areas

将成安草莓光谱做为参考光谱,其他产地草莓的近红外光谱作为测试光谱,预处理选择一阶导数+矢量归一化,平滑点数为5,光谱范围:4000~12485 cm^{-1} ,

可得预处理光谱图如图4所示,合格性测试索引范围选择7.8,可得参考光谱和测试光谱的最大合格性索引如图5所示。

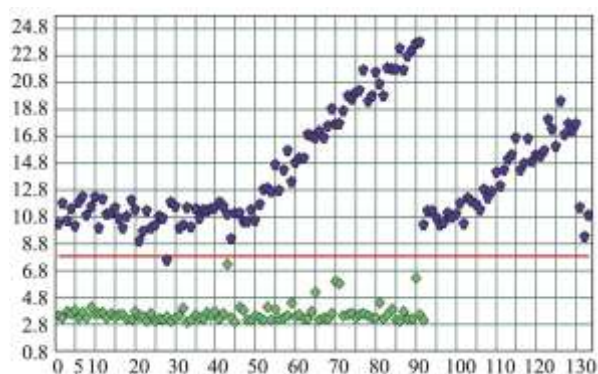


图5 参考光谱和测试光谱的最大合格性索引图

Fig.5 Discriminating analysis of samples

图5显示参考光谱的索引值稳定分布在CI=2.4~4.8范围内,表明成安全明星草莓质量较稳定,而测试光谱的索引值分布在8~24之间,波动范围大且不稳定,表明其与成安全明星草莓间的质量差异明显。

合格性测试报告显示:有1个满城草莓样品低于最大CI范围,被误判。可见此模型可将成安全明星草莓明显的区分开,准确率高达99%。通过对另外30个样品的测试,准确率达93.3%。

2.3 主成分分析

主成分分析是将原变量进行变换,用数目较少的新变量代替原变量,且新变量能最大限度地表征原变量的数据结构特征,同时去除无用信息。对谱图进行最小-最大归一化处理,校正范围: $8007.6 \sim 4003.8 \text{ cm}^{-1}$,经预处理后的真伪成安草莓近红外谱图进行主成分分析,并以第一主成分PC1为X轴,第二主成分PC2为Y轴,作主成分(PCA)得分图如图6所示。

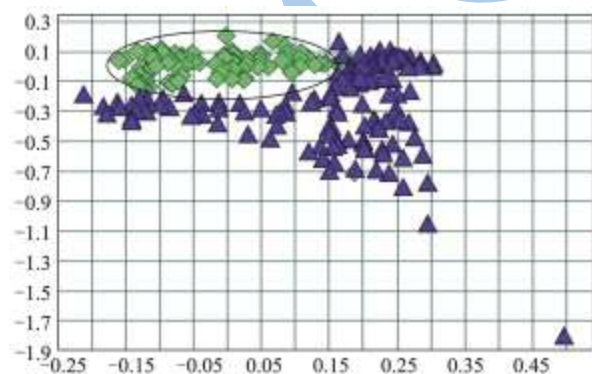


图6 成安草莓与其他产地草莓样品主成分分析判别图

Fig.6 Discriminating analysis of samples with PCA

由图6中可看出,同一类别的样品在主成分特征空间上的分布较为集中,成安草莓聚集在图中标识的椭

圆型区域内,而其余为其他不同产地的草莓,在主成分特征空间上的分布距离真品区有一定的距离,表明其与真品质量差异较明显。采用主成分分析法可以对成安草莓进行鉴别这一结论和合格性测试的结论相吻合。

3 结论

本文建立了三种基于近红外光谱技术的成安草莓的快速鉴别方法。对其他不同产地的133个的草莓光谱信息进行二阶导数、一阶导数+矢量归一化、最小-最大归一化预处理,分别运用聚类分析、合格性测试以及主成分分析法建立成安草莓的真伪鉴别模型,结果表明所建立的聚类分析、合格性测试模型能准确鉴别成安草莓,正确识别率高于93.3%,因此认为该方法可作为成安草莓原产地识别的技术依据,为其申报地理标志产品提供真伪鉴别和质量控制方面的技术支持。

参考文献

- [1] Zou Xiao-bo, Zhao Jie-wen. Use of FT-NIR spectrometry in non-invasivemeasurements of soluble solid contents (SSC) of Fuji apple based on different PLS models [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2007, 87(1): 43-51
- [2] 周亚凤,马岩松,张平.南果梨采收前与褐变有关的生理生化指标的变化[J].沈阳农业大学学报,2001,32(4):263-265
- [3] 陈香维,岳田利,杨公明.猕猴桃品质光谱无损检测技术研究进展[J].农业工程学报,2006,22(8): 240-245
- [4] Ito H, Fukino-Ito N, Horie H. Non-destructive determination of soluble solids content in strawberries using near infrared (nir) spectroscopy with fiber optics in interactance modes: what is needed for the instrument [J]. Acta Hort. 2005, 687: 271-276
- [5] Nishizawa T, Mori Y, Fukushima S, et al. Non-destructive Analysis of Soluble Sugar Components in Strawberry Fruits Using Near-infrared Spectroscopy [J]. Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology, 2009, 56(4): 229-235
- [6] Kim S W, Min S R, Kim J, et al. Rapid discrimination of commercial strawberry cultivars using Fourier transform infrared spectroscopy data combined by multivariate analysis [J]. Plant Biotechnology Reports, 2009, 3(1): 87-93