

近红外无损检测甜柿果实质地和品质

王 丹¹, 鲁晓翔^{1,*}, 张 鹏², 陈绍慧², 李江阔²

(1.天津商业大学生物技术与食品科学学院, 天津市食品生物技术重点实验室, 天津 300134;
2.国家农产品保鲜工程技术研究中心, 天津市农产品采后生理与贮藏保鲜重点实验室, 天津 300384)

摘要: 该研究的目的是建立近红外漫反射光谱检测甜柿的果实质地的数学模型, 并评价其应用价值。本文采用果肉硬度、凝聚性、咀嚼性作为评价指标, 在全光谱范围内(400~2500nm), 分别采用不同的预处理方法建立定标模型, 使用最优模型对50个未知样品进行预测。结果显示, 果肉硬度的RMSEP为0.824, R_p^2 为0.844, RPD为2.40; 凝聚性的RMSEP为0.05, R_p^2 为0.862, RPD为2.56; 咀嚼性的RMSEP为0.443, R_p^2 为0.837, RPD为2.37。研究表明, 近红外漫反射技术甜柿果实质地的快速无损检测具有可行性。

关键词: 近红外漫反射光谱, 甜柿, 果实质地

Nondestructive measurement of sweet persimmon texture quality based on NIR spectra

WANG Dan¹, LU Xiao-xiang^{1,*}, ZHANG Peng², CHEN Shao-hui², LI Jiang-kuo²

(1.Tianjin Key Laboratory of Food Biotechnology, College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China;

2.Tianjin Key Laboratory of Postharvest Physiology and Storage of Agricultural Products, National Engineering and Technology Research Center for Preservation of Agricultural Products, Tianjin 300384, China)

Abstract: The aim of this study was to establish mathematical relationship between near infrared diffuse reflection spectroscopy and texture qualities of sweet persimmon, and to evaluate its application value. Flesh firmness, cohesiveness, chewiness were used in this paper as the evaluation index, in the spectral region between 400~2500nm, different pretreatment was used to set up calibration model, then the optimal model was used to predict 50 unknown samples. The results showed that RMSEP of flesh firmness was 0.824, R_p^2 was 0.844, RPD was 2.40; RMSEP of cohesive was 0.05, R_p^2 was 0.862, RPD was 2.56; RMSEP of chewiness was 0.443, R_p^2 was 0.837, RPD was 2.37. This study showed that nondestructive measurement of texture qualities of sweet persimmon using NIR spectroscopy technique was feasible.

Key words: near infrared diffuse reflection spectroscopy; sweet persimmon; fruit texture

中图分类号: TS255.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)24-0053-04

柿子(Diospyros kaki thunb)是我国的传统特色果品, 在我国的河北、河南、山西等地均有较大面积的栽培, 品种多达800多种, 产量占世界柿子总产量的90%^[1]。柿子品种有甜柿和涩柿之分, 涩柿在成熟后要进行人工脱涩才能食用, 而甜柿在树上就能自然脱涩。甜柿营养价值丰富、风味独特、甜脆爽口。甜柿的果实质地在一定程度上决定果品口感的好坏, 并且与果品的新鲜度紧密相关^[2]。表征果实质地特性的参数除了硬度外还包括弹性、黏着性、凝聚性、咀嚼性和回复性等, 这些参数都与果实内部的组织软化有关^[3]。目前, 果实质地评价方法主要是凭口感判

断和硬度计的测定^[4]。然而, 感官评价具有主观性, 仪器测定具有破坏性, 而且耗时, 因此需要一种无损、及时和方便的方法来测定果实质地品质。

近红外无损检测技术具有快速、准确、无损等优点, 对水果品质无损检测的研究已有很多报道^[5-9]。刘卉等^[10]应用近红外漫反射技术无损检测猕猴桃的硬度。目前应用近红外漫反射技术检测水果的果实质地的报道很少, 并且没有柿子果实质地的报道, 因此本研究用近红外漫反射技术无损检测甜柿的果实质地, 建立甜柿果实质地的近红外模型, 为果实品质的快速评价和果品的分级提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

甜柿 于2012年10月16日采自北京平谷县, 采收时挑选成熟度(约为八成熟)一致、无病虫害和机械损伤的果实, 采收当天将果实运回国家农产品保鲜工程技术研究中心实验室(可控温度为15~18℃),

收稿日期: 2013-06-14 * 通讯联系人

作者简介: 王丹(1988-), 女, 在读硕士, 研究方向: 农产品加工与贮藏。

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划(2012BAD38B01); 天津市重点科技攻关项目(11ZCKFNC01900); 天津市农业科学院院长基金项目(12004)。

进行不同的处理,将一部分柿子立即置于1-甲基环丙烯(1-MCP)气体浓度为 $1.0\mu\text{L/L}$ 的密闭塑料帐内,常温下处理18h后用微孔袋(厚度为 0.02mm)包装,以未做处理的柿子作为对照组。然后常温贮藏(可控温度为 $15\sim 18^\circ\text{C}$)。实验前,将果实擦干净,排序标记后进行扫描。实验共抽取200个果实并随机分为定标集和验证集,样品数分别为150个和50个。

NIRS DS2500近红外漫反射光谱仪 丹麦Foss公司;TA.XT. plus物性测定仪 英国。

1.2 光谱的采集

实验使用NIRS DS2500近红外漫反射光谱,采用全息光栅分光系统,硅($400\sim 1100\text{nm}$)和硫化铅($1100\sim 2500\text{nm}$)检测器用于信号采集,扫描波长范围是 $400\sim 2500\text{nm}$,扫描方式为单波长、快速扫描,扫描次数为32次。配制Nova分析软件和WinISI4定标软件,测量时避开表面缺陷部位(如伤疤、污点等),在柿果赤道线上阴阳面各取一点放在Slurry Cup上进行光谱扫描。

1.3 果实质地的测定

在果实光谱扫描点附近,使用内径 14mm 的打孔器取样,然后用切分宽度 4.5mm 的双刀切取居中部位小圆柱体试样。将试样置于英国产TA.XT. plus物性测定仪P/75探头下做质构仪质地多面分析(TPA)实验。测试参数为:测试速度为 2.0mm/s ,测后速度为 2.0mm/s ,柿子果肉受压变形25%,两次压缩停顿时间为5s,触发力是 5.0g 。由质地特征曲线得到评价柿子果肉状况的质地参数:硬度、凝聚性和咀嚼性。甜柿果肉TPA典型质地特征曲线如图1所示。TPA参数定义如下:以双峰曲线中的第1个峰的最大值 F_1 表示硬度,单位:kg;凝聚性指第2次压缩所得的峰面积 A_2 与第1次压缩所得的峰面积 A_1 之比,即 A_2/A_1 ;咀嚼性为硬度、凝聚性和弹性三者乘积,单位kg。

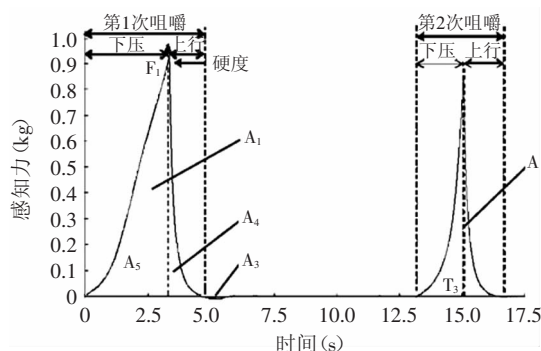


图1 甜柿果肉TPA实验特征曲线

Fig.1 Analysis curve for TPA test of the sweet persimmon flesh

1.4 模型的建立与验证

利用WinISI4软件,对原始光谱进行滤波和平滑处理,以去除噪声和提取有效信息,采用不同预处理来确定柿子硬度无损预测模型,然后再用未参与定标的样品对模型进行验证,评价模型的可行性。本研究,评价所建立的定标模型用交互验证相关系数(R_{CV})和交互验证误差(SECV)作为评价指标。预测模

型的质量通过预测标准误差(SEP)、预测值与化学值相关系数(R_p^2)和相对分析误差(RPD)定量评价。当RPD在 $2\sim 2.5$ 之间,可进行粗略的定量分析,大于2.5或3.0以上具有较好或很好的预测效果。

2 结果与分析

2.1 果实质地参数标准值分布情况

甜柿果实质地采用质构仪多面分析法进行研究,并且选取果肉硬度、凝聚性、咀嚼性作为研究参数。其中,硬度反映的是柿子果肉在外力作用下发生形变所需要的屈服力大小;凝聚性反映的是咀嚼果肉时,果肉抵抗牙齿咀嚼破坏而表现出的内部结合力,反映了果肉组织细胞间结合力的大小,使果实保持完整的性质;咀嚼性模拟的是牙齿将固体样品咀嚼成吞咽稳定状态时所需要的能量,它综合反映了果肉在牙齿咀嚼过程中对外力的持续抵抗作用。本实验预测模型定标集和验证集的平均值、变幅范围和标准偏差见表1。实验中,样品的测定是从采摘当天到常温贮藏50d,甜柿果实质地由脆变软,所以每个参数真实值的分布范围比较广,代表性强,并且样品验证集的含量范围都在定标集范围内。因此,本实验样品可以用于建立甜柿硬度近红外模型。

表1 定标集和验证集样品的分布特征

Table 1 Characteristics of calibration and prediction

样品集	样品数	参数	变幅	均值	标准偏差
定标集	150	硬度(kg)	0.17~9.12	4.96	2.20
		凝聚性	0.17~0.70	0.49	0.14
		咀嚼性(kg)	0.03~4.56	1.91	1.14
验证集	50	硬度(kg)	0.36~9.07	5.00	2.06
		凝聚性	0.17~0.68	0.49	0.13
		咀嚼性(kg)	0.04~4.46	1.90	1.07

2.2 甜柿果实近红外扫描原始光谱

表2展示的是甜柿贮藏28d时,不同处理的果实质地的化学值,可见经过1-MCP处理的果实硬度、凝聚性和咀嚼性都大于对照组。这是因为经过1-MCP处理能不可逆地作用于乙烯受体,从而阻断与乙烯的正常结合,抑制其所诱导的与果实后熟相关的一系列生化反应,达到了保脆的效果,与对照组果实的硬度产生了差异。

经1-MCP处理和未经处理的对照组全波长范围内($400\sim 2500\text{nm}$)的近红外原始光谱图如图2所示。从图2中可知,两条光谱在波长 677 、 978 、 1186 和 1454nm 的吸收峰处有明显差异。通过WinISI4软件分析可知,在第一个吸收峰 677nm 处的差异,主要是因为果实红色含量的不同;而在 978nm 和 1186nm 处的吸收峰主要是水分引起的,这说明水分含量对甜柿的近红外光谱影响很大; 1454nm 处吸收峰附近主要是C-H、-CH₂键的变化,是因为柿子中的可溶性固形物、果胶和蛋白质等物质的含量随着硬度的降低而降低,可溶性果胶则升高,它们的特征官能团就是C-H、-CH₂等。果实中水分和官能团的变化就会产生果实质地的变化,因此,本研究用近红外漫反射光谱无损检测

甜柿的质地,分别建立果肉硬度、凝聚性和咀嚼性的预测模型。

表2 甜柿贮藏28d不同处理的参数指标
Table 2 Parameter index for different treatment of sweet persimmon in 28 days

不同处理	硬度(kg)	凝聚性	咀嚼性(kg)
对照	0.361	0.405	0.073
1-MCP	0.873	1.231	0.239

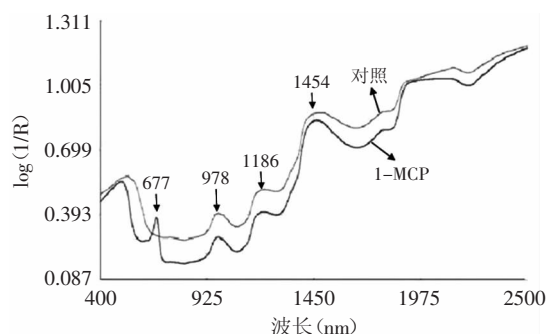


图2 甜柿贮藏28d不同处理的原始吸收光谱图

Fig.2 Original absorption spectrogram for different treatment of the sweet persimmon in 28 days

2.3 不同光谱预处理方法的选择

本文采用改进最小偏二乘法(MPLS),分别研究不同导数处理方法与不同散射和标准化方法相结合的处理模型,从而找到最优的模型。在全光谱范围内比较了原始光谱(Log(1/R)、一阶微分光谱(D1 Log(1/R)、二阶微分光谱(D2 Log(1/R)和标准正常化处理与去散射处理(SNV+Detrend)、标准多元离散校正(SMSC)、加权多元离散校正(WMSC)、反相多元离散校正(IMSC)相结合的方法建立模型。用不同光谱预处理方法建模,结果如表3所示。

表3 不同预处理的定标结果

Table 3 Statistical results of models constructed by different pretreatment

处理方法	硬度		凝聚性		咀嚼性	
	SECV	R _{CV}	SECV	R _{CV}	SECV	R _{CV}
MPLS+原始光谱	0.7963	0.9304	0.0522	0.9318	0.4121	0.9305
MPLS+原始光谱+SNV and Detrend	0.7722	0.9358	0.0507	0.9348	0.4132	0.9310
MPLS+原始光谱+SMSC	0.7685	0.9370	0.0487	0.9410	0.4178	0.9303
MPLS+原始光谱+WMSC	0.7871	0.9325	0.0510	0.9339	0.4144	0.9315
MPLS+原始光谱+IMSC	0.7941	0.9324	0.0526	0.9297	0.4014	0.9346
MPLS+一阶导数	0.7755	0.9351	0.0517	0.9335	0.4232	0.9283
MPLS+一阶导数+SNV and Detrend	0.7459	0.9394	0.0519	0.9328	0.4036	0.9332
MPLS+一阶导数+SMSC	0.7563	0.9382	0.0519	0.9330	0.4171	0.9305
MPLS+一阶导数+WMSC	0.7599	0.9374	0.0518	0.9332	0.4287	0.9264
MPLS+一阶导数+IMSC	0.7672	0.9365	0.0516	0.9338	0.4234	0.9283
MPLS+二阶导数	0.8064	0.9287	0.0513	0.9318	0.4176	0.9285
MPLS+二阶导数+SNV and Detrend	0.7723	0.9363	0.0519	0.9322	0.4238	0.9268
MPLS+二阶导数+SMSC	0.7903	0.9326	0.0520	0.9319	0.4239	0.9281
MPLS+二阶导数+WMSC	0.7939	0.9319	0.0512	0.9345	0.4175	0.9285
MPLS+二阶导数+IMSC	0.7941	0.9324	0.0526	0.9297	0.4014	0.9346

结果表明,采用改进最小偏二乘法、一阶导数、标准正常化处理与去散射处理相结合的光谱预处理方法建立的硬度定标模型效果最好,其SECV为0.7459, R_{CV}为0.9394;采用改进最小偏二乘法、原始光谱、标准多元离散校正处理相结合的光谱预处理方法建立的凝聚性定标模型效果最好,其SECV为0.0487, R_{CV}为0.9410;采用改进最小偏二乘法、原始光谱、反相多元离散校正处理相结合的光谱预处理方法建立的咀嚼性定标模型效果最好,其SECV为0.4014, R_{CV}为0.9346。

2.4 果实质地定标模型的预测评价

为了预测定标模型的可靠性和准确性,用建立好的最优定标模型对50个未知果实的硬度、凝聚性、咀嚼性进行预测分析。结果如图3~图5所示。预测结果表明,果实硬度的RMSEP为0.824, R_p²为0.844, RPD为2.40;凝聚性的RMSEP为0.05, R_p²为0.862, RPD为2.56;咀嚼性的RMSEP为0.443, R_p²为0.837, RPD为2.37。可见,果实硬度和咀嚼性的定标模型只能进行粗略的定量分析,果实凝聚性的定标模型能很好的进行预测分析。因此,利用近红外漫反射对甜柿果实

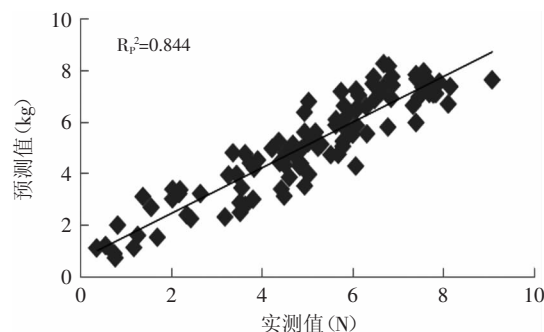


图3 果肉硬度实测值与预测值的相关性

Fig.3 Correlation between predicted values of model optimized and actual values of flesh firmness

质地的快速无损检测具有可行性。

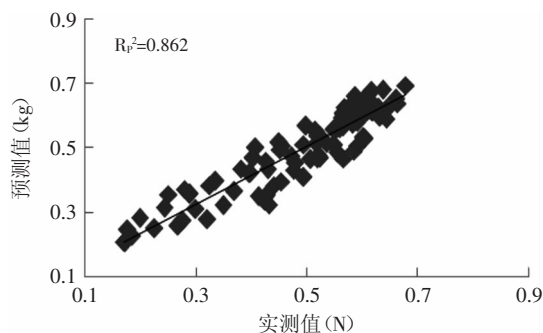


图4 果肉凝聚性实测值与预测值的相关性

Fig.4 Correlation between predicted values of model optimized and actual values of flesh cohesion

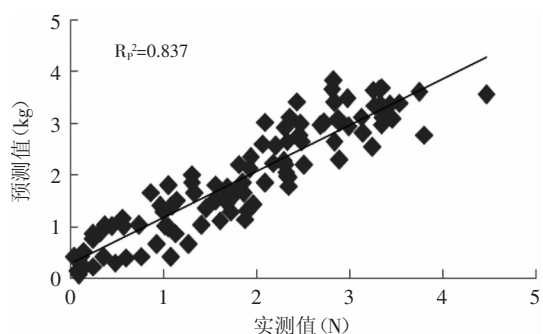


图5 果肉咀嚼性实测值与预测值的相关性

Fig.5 Correlation between predicted values of model optimized and actual values of flesh chewiness

3 结论

果实在贮藏过程中,果实质地是反映果实成熟度的重要指标,也是检测果品品质好坏的依据。本文选用果肉硬度、凝聚性、咀嚼性作为果实质地的评价指标,在预测模型中,果实硬度的RMSEP为0.824, R_p^2 为0.844, RPD为2.40;凝聚性的RMSEP为0.05, R_p^2 为

0.862, RPD为2.56;咀嚼性的RMSEP为0.443, R_p^2 为0.837, RPD为2.37。可见,近红外无损检测技术能够用来检测甜柿的果实质地,为今后评价甜柿果实质地品质提供了新的方法。

参考文献

- [1] 张淑娟,张海红,王凤花,等. 柿子可溶性固形物含量的可见-近红外光谱检测[J]. 农业工程学报,2009,29(2):345-347.
- [2] Zdunek A, Cybulska J, Konopacka D, *et al.* New contact acoustic emission detector for texture evaluation of apples[J]. Journal of Food Engineering,2010,99(1):83-91.
- [3] 李志文,张平,张昆明,等. 1-MCP结合冰温贮藏对葡萄果实质地的影响[J]. 农业机械学报,2011,42(7):177-181.
- [4] 许铭强,陈恺,张艳艳,等. 干制温度对枣果实质地性能的影响[J]. 食品与机械,2012,28(5):59-62.
- [5] 陈香维,杨公明. 测试部位对猕猴桃近红外光谱响应特性的影响[J]. 农业机械学报,2009,40(1):124-128.
- [6] Nicolai B M, Beullens T, Bobelyn E, *et al.* Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: a review[J]. Postharvest Biology and Technology, 2007,46(2):99-118.
- [7] Huirong Xu, Bing Qi, Tong Sun, *et al.* Variable selection in visible and near-infrared spectra: Application to on-line determination of sugar content in pears[J]. Journal of Food Engineering,2012,109(1):142-147.
- [8] Dolores Pérez-Marín, María-Teresa Sánchezb, Patricia Paz, *et al.* Postharvest shelf-life discrimination of nectarines produced under different irrigation strategies using NIR-spectroscopy[J]. LWT-Food Science and Technology,2011,44(6):1405-1414.
- [9] Weiqi Luo, Shuangyan Huan, Haiyan Fu, *et al.* Preliminary study on the application of near infrared spectroscopy and pattern recognition methods to classify different types of apple samples[J]. Food Chemistry,2011,128(2):555-561.
- [10] 刘卉,郭文川,岳线. 猕猴桃硬度近红外漫反射光谱无损检测[J]. 农业机械学报,2011,42(3):146-149.

(上接第52页)

- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 2430-2010,进出口食品中罗丹明B的检测方法[S]. 2010.
- [5] 浙江省质量技术监督局. DB33/T 703-2008,食品和农产品中多种碱性工业染料的测定 液相色谱-串联质谱法[S]. 2008.
- [6] Yoshioka N, Ichihashi K. Determination of 40 synthetic food colors in drinks and candies by high-performance liquid chromatography using a short column with photodiode array detection[J]. Talanta,2008,74(5):1408-1413.
- [7] 赵珊,张晶,杨奕,等. 超高效液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱法检测果汁和葡萄酒中的27种工业染料[J]. 色谱,2010,28(4):356-362.
- [8] 赵延胜,杨敏莉,张峰,等. 液相色谱/四极杆-飞行时间质谱法筛查奶酪中29种禁用和限用合成色素-色谱[J]. 色谱,

2011,29(7):631-636.

- [9] 郭新东,沈燕萍,罗海英,等. 凝胶净化/超高效液相色谱串联质谱法测定调味酱中32种工业染料[J]. 分析测试学报,2012,31(6):658-663.
- [10] Feng F, Yansheng Z, Wei Y, *et al.* Highly sensitive and accurate screening of 40 dyes in soft drinks by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B,2011,879(20):1813-1818.
- [11] 路勇,渠岩,冯楠,等. 超高效液相色谱-串联四极杆质谱法快速筛查食品中的45种工业染料[J]. 食品科学,2012,33(6):176-180.
- [12] 霍艳敏,王骏,张卉,等. 高效液相色谱法同时测定冰淇淋中的10种合成色素[J]. 分析测试学报,2011,30(6):670-673.