

基于紫外/可见光谱技术的李子硬度无损检测

尚静, 孟庆龙, 张艳
(贵阳学院, 贵阳 550005)

摘要: **目的** 探究采用紫外/可见光谱技术结合化学计量学预测李子硬度的可行性。**方法** 以“红”李子和“青”李子为研究对象, 采用光谱采集系统获取李子样本的平均光谱; 采用标准正态变换对原始光谱数据进行预处理, 并利用连续投影算法 (SPA) 和竞争性自适应重加权算法 (CARS) 从全光谱的 1024 个波长中分别提取 2 个 (513.04 nm 和 636.72 nm) 和 10 个 (230.01, 244.67, 274.71, 287.66, 290.90, 300.59, 311.78, 423.08, 515.39, 631.31 nm) 特征波长; 分别建立基于全光谱和提取的特征波长预测李子硬度的误差反向传播 (BP) 网络模型。**结果** 将采用 SPA 和 CARS 特征波长选择方法提取的特征变量作为 BP 网络输入, 明显提升了 BP 网络模型的运行效率, 且 SPA-BP 网络模型具有相对较好的李子硬度预测能力 ($r_p=0.695$, 预测样本集均方根误差为 1.610 kg/cm^2)。**结论** 采用紫外/可见光谱技术结合特征波长提取方法可实现李子硬度的快速无损检测。

关键词: 李子; 硬度; 光谱技术; 连续投影算法; 竞争性自适应重加权算法; 无损检测

中图分类号: TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)03-0051-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.03.008

Nondestructive Detection of Firmness of Plums Based on UV/VIS Spectroscopy

SHANG Jing, MENG Qing-long, ZHANG Yan

(Guiyang University, Guiyang 550005, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the feasibility of predicting firmness of plums by ultraviolet radiation/visible spectroscopy technology combined with chemometrics. The spectra acquisition system was used to collect the average spectral reflectance of “Red” and “Green” plums. The standard normal variation (SNV) was used to preprocess original spectral reflectance. Then the successive projection algorithm (SPA) and competitive adaptive reweighted sampling (CARS) method were used to select characteristic wavelengths of 2 (513.04 nm and 636.72 nm) and 10 (230.01, 244.67, 274.71, 287.66, 290.90, 300.59, 311.78, 423.08, 515.39 and 631.31 nm) from 1024 wavelengths, respectively. An error back propagation (BP) network model was established based on full spectra and selected characteristic wavelengths for predicting the firmness of plums. The characteristic wavelengths extracted by SPA and CARS were used as the input of BP network model, which obviously improved the working efficiency of BP network model, and SPA-BP model had the best ability of predicting firmness of plums ($r_p=0.695$, RMSEP= 1.610 kg/cm^2). Ultraviolet radiation/visible spectroscopy technology combined with the characteristic wavelength selection methods is effective for rapid nondestructive de-

收稿日期: 2019-06-12

基金项目: 国家自然科学基金 (61505036); 贵州省科技计划 (黔科合基础[2019]1010号); 贵州省教育厅青年科技人才成长项目 (黔教合 KY 字[2018]290); 贵州省普通高等学校工程研究中心项目 (黔教合 KY 字[2016]017); 贵阳市科学技术局-贵阳学院科技专项资金 (GYU-KYZ [2019—2020] PT05-01)

作者简介: 尚静 (1988—), 女, 硕士, 贵阳学院讲师, 主要研究方向为农产品无损检测。

通信作者: 张艳 (1977—), 女, 博士, 贵阳学院教授, 主要研究方向为农产品无损检测。

tection on firmness of plums.

KEY WORDS: plums; firmness; spectroscopy technology; successive projection algorithm; competitive adaptive re-weighted sampling; nondestructive detection

李子中含有非常高的抗氧化剂，被称为防疾病、抗衰老的“超级水果”，深受广大消费者的青睐。通常果实硬度是判别李子成熟度的主要指标之一，检测李子硬度对于指导李子的采收时间、采后贮藏与加工等都具有非常重要的意义。李子硬度的传统检测方法是采用探头压入李子果肉进行测量^[1]，该方法最大的缺点是有损检测，因此，开发研制一种无损、快速、高效的李子硬度检测方法在李子品质检测领域中具有广泛的应用前景。近年来，基于光谱技术的无损检测以其无损、快速、高效等诸多优点深受广大研究人员的青睐，被广泛应用于食品行业、医药行业以及化工行业等各领域^[2-8]。国内外研究学者已利用光谱技术研究了苹果^[9-10]、桃^[11-12]、蓝莓^[13-14]和梨^[1,15]等水果的硬度，并取得了一定成果。采用光谱技术结合化学计量学无损预测李子硬度的研究相对较少。

文中以“红”李子和“青”李子为试验材料，采用反射式光谱采集系统获取采后贮藏期间李子的反射光谱。然后利用连续投影算法和竞争性自适应重加权算法对原始光谱数据进行降维，并基于化学计量学和误差反向传播网络提出了李子硬度检测方法，进而为李子硬度的无损检测提供一种快速、高效的方法。

1 试验

1.1 材料

试验所用“红”李子和“青”李子购买于当地的沃尔玛超市，从买回来的李子中挑选大小均匀一致，且完好无损的“红”李子样本 120 个和“青”李子样本 60 个。将选好的李子样本依次编号后放在室温(22+2) °C 下贮藏，每隔 1 天取样 1 次，每次取样 45 个(其中“红”李子 30 个、“青”李子 15 个)，共测样本 180 个。

1.2 光谱采集系统

试验采用的反射式光谱采集系统见图 1，主要由高性能光谱仪 QEPro (检测器为 CCD)、卤钨灯光源 HL-2000、光纤 R600-7-VIS-125F (由 7 股光纤紧紧捆扎在一起组成，光纤的直径为 600 μm)、反射探头支架 RPH-1 (用于固定反射探头的表面镀铝的探头架，反射探头与表面呈 90°)、RPH-ADP 适配器 (用于使探头适合于 RPH-1 型探头架)、标准反射白板 WS-1 和计算机等构成。光谱仪的波长范围为 198.2~1006.4 nm，共 1044 个波段；光学分辨率为 0.8 nm (FWHM)；信噪比为 1000 : 1；A/D 分辨率为 18 位；量子效率为 90%。在采集样本光谱前先借助标准

反射白板对光源强度进行调节，通过适当降低光源强度避免产生镜面反射，然后将待测李子样本紧贴在反射探头支架 RPH-1 表面上 (反射探头通过 RPH-ADP 适配器固定在反射探头支架 RPH-1 上，样本距离反射探头支架表面约 1 cm)。光谱采集部位为李子赤道位置，5 次测量结果的平均值作为李子样本的光谱反射率，样本集的光谱反射率由 OceanView (Ocean Optics, Copyright 2013) 软件来完成采集，得到的光谱数据以文本形式存入计算机内。反射式光谱采集系统的积分时间是 110 ms，扫描平均次数为 8，滑动平均宽度为 1。



图 1 反射式光谱采集系统示意
Fig.1 Schematic diagram of reflecting spectra acquisition system

1.3 李子硬度的测量

在获取李子光谱反射率数据后立即进行硬度值测量。硬度的测量选用杭州绿博仪器有限公司的 GY-4 型数显果实硬度计，测量时选用直径为 7.9 mm 的探针，探头压入深度为 10 mm，计量单位为 kg/cm²。将李子样本去皮后，利用 GY-4 测量李子样本的硬度值，测量时将探头正对果肉处，缓慢均匀压入，至刻线处为止，每个样本分别测量 2 个位置 (部位为李子赤道处)，2 个位置的平均值作为该样本硬度的真实测量值。

1.4 特征波长提取方法

试验采用竞争性自适应重加权算法 (Competitive Adaptive Reweighted Sampling, CARS) 和连续投影算法 (Successive Projection Algorithm, SPA) 在 Matlab R2016b 软件中提取特征波长，并分析 2 种提取方法对李子硬度预测效果的影响。

1.5 建模方法和模型评价

试验采用误差反向传播(Error Back Propagation , BP) 网络分别建立了基于全光谱和提取的特征波长的李子硬度检测模型, BP 网络模型是目前应用非常广泛的人工神经网络模型之一^[12]。以校正样本集的相关系数 (r_c) 及其均方根误差, 预测样本集的相关系数 (r_p) 及其均方根误差作为评价模型检测性能的重要指标。通常一个性能好的检测模型具有较大的 r_c 和 r_p 值, 以及较小的校正样本集均方根误差和预测样本集均方根误差值。

2 结果与分析

2.1 光谱特征和预处理

由于原始光谱的首尾两端包含较多噪声的信息, 因此剔除前 5 个和后 15 个波段, 选择中间波段 (202.25~995.38 nm) 为有效光谱区域, 该区域共有 1024 个波段。通常对光谱数据进行预处理的方法包括: 一阶导数 (Derivative)、标准正态变换 (Standard Normal Variation , SNV) 和多元散射校正 (Multi-scatter Calibration , MSC) 等^[16]。通过几种光谱预处理对李子原始光谱数据的处理结果分析发现, SNV 预处理后的光谱具有较好的硬度预测能力, 因此, 此研究采用 SNV 对李子反射光谱数据进行预处理。所有李子样本在 202.25~995.38 nm 波段内的原始反射光谱和经过 SNV 预处理后的光谱见图 2。

120 个“红”李子样本的原始光谱平均反射率曲线和 60 个“青”李子样本的原始光谱平均反射率曲线分别见图 3。从图 3 中可以看出, 在 202.25~995.38 nm 波段内, “红”李子和“青”李子的平均光谱曲线的变化趋势基本一致。在 675 nm 处具有明显的吸收峰, 主要由李子表面叶绿素的吸收引起的, 反映了李子的表面颜色信息; 980 nm 处的吸收峰则主要由李子中的水分吸收引起的, 反映了李子的水分含量信息^[17]。

2.2 样本划分

采用 SPXY 方法^[18-19]对 180 个李子样本按照 3 : 1 的比例划分为校正样本集和预测样本集, 得到 135 个校正集样本和 45 个预测集样本。校正样本集和预测样本集中李子硬度的统计结果见表 1。从表 1 可以看出, 校正集中李子样本硬度值的最小值小于预测集中李子样本硬度值的最小值, 且校正集中李子样本硬度值的最大值大于预测集中李子样本硬度值的最大值, 进而说明校正集具有较宽的硬度值范围, 这样划分的样本非常合理, 有助于后续建立良好的检测模型。

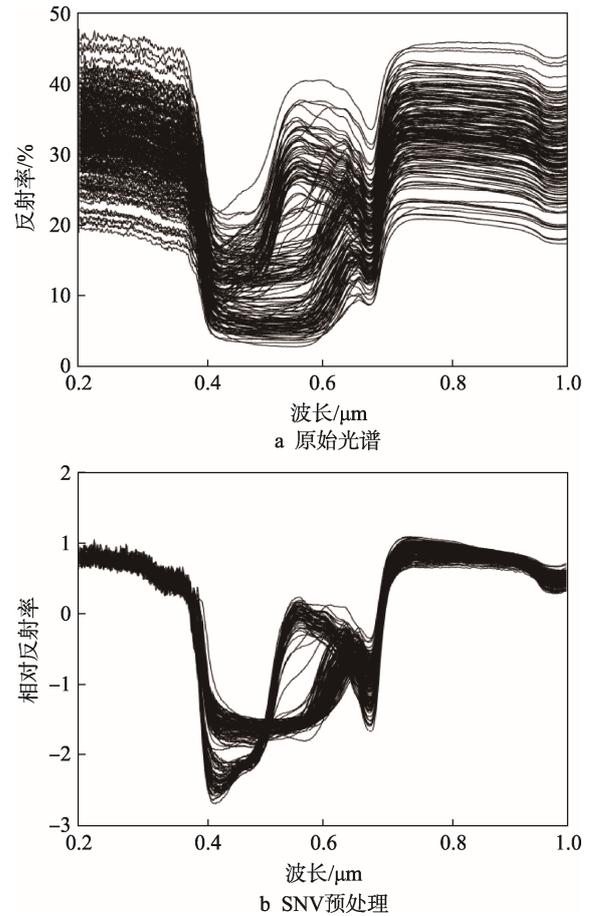


图 2 光谱反射率曲线
Fig.2 Reflectance spectra curves

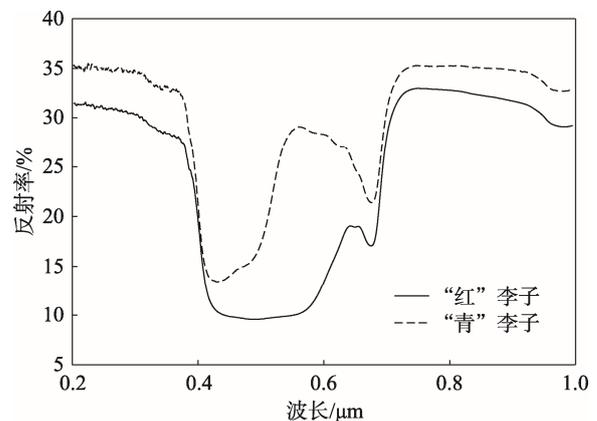


图 3 不同品种的李子平均光谱反射率曲线
Fig.3 Average spectral curves of the different varieties of plums

表 1 校正集和预测集李子样本硬度的统计结果
Tab.1 Statistics of firmness of plums in calibration and prediction set

样本集	样本数	硬度/(kg·cm ⁻²)			
		最小值	最大值	平均值	标准差
校正集	135	0.44	10.49	5.45	2.25
预测集	45	0.45	9.62	5.43	1.87

2.3 光谱数据降维

2.3.1 采用 SPA 选取特征波长

采用 SPA 选取有效波长时，分别计算 SPA 在不同有效波长数下的预测样本集均方根误差，通常根据预测样本集均方根误差的最小值来确定最佳有效波长数。预测样本集均方根误差随 SPA 中有效波长数的变化规律见图 4，可知预测样本集均方根误差随有效波长数的增加而减小，当有效波长数大于 2 时，预测样本集均方根误差变化不显著。变量太多反而会增加检测模型的运算量和复杂性，因此文中选取 2 个波长作为特征波长，这 2 个特征波长分别为 513.04 nm 和 636.72 nm。

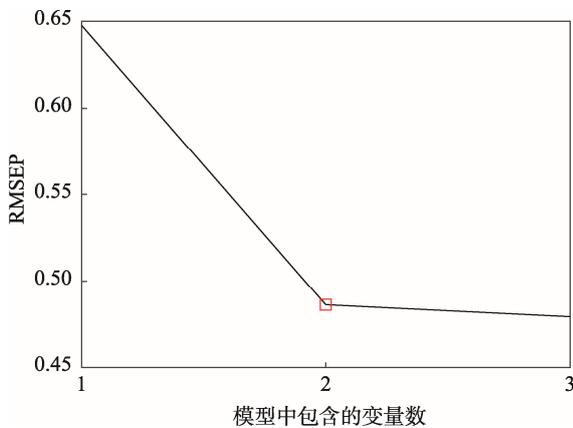


图 4 预测样本集均方根误差随 SPA 中有效波长数的变化规律

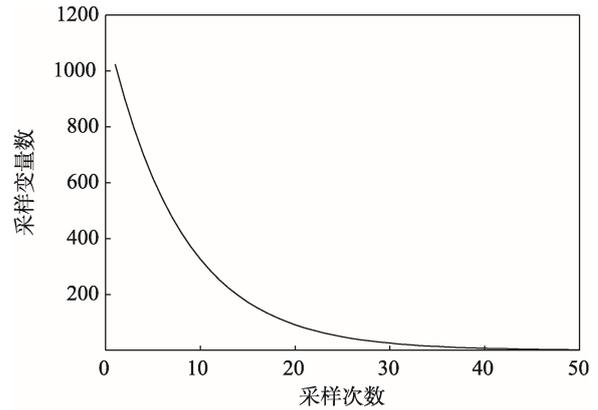
Fig.4 Variation of RMSEP with the number of effective wavelengths in SPA

2.3.2 采用 CARS 选取特征波长

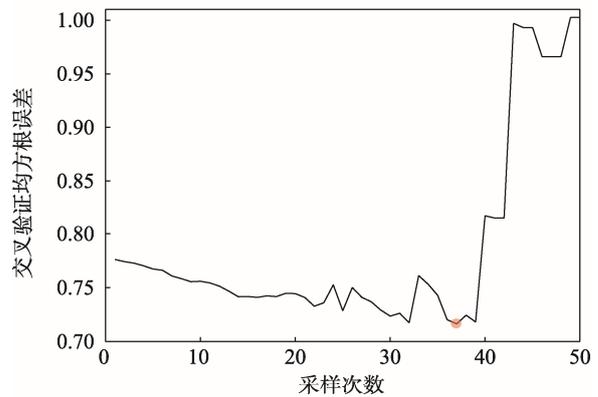
在采用 CARS 方法选取特征波长的过程中，先设定蒙特卡洛采样次数为 50，利用五折交叉验证方法计算建立的偏最小二乘模型的交叉验证均方根误差。CARS 算法对全光谱特征波长选取结果见图 5。从图 5b—c 可以看出，利用第 37 次采样过程中获得的波长集建立的偏最小二乘模型的交叉验证均方根误差值最小，该最优波长集包含 10 个特征波长，分别为 230.01，244.67，274.71，287.66，290.90，300.59，311.78，423.08，515.39 和 631.31 nm。

2.4 BP 网络模型建模结果

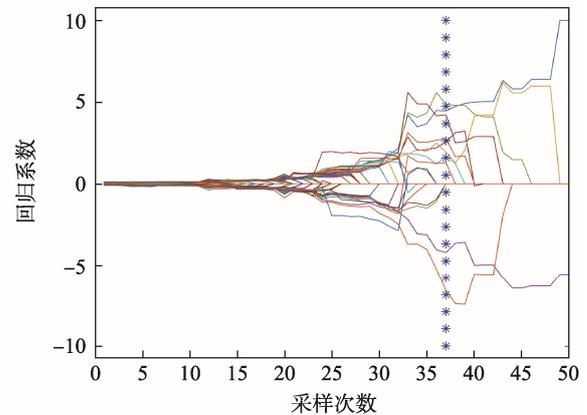
文中将全光谱 (Full Spectra, FS) 以及经 SPA 和 CARS 分别选择的特征波长输入 BP 网络模型中。模型的隐含层节点数设为 10，输出层节点数为 1，训练算法为 Levenberg-Marquardt。由于 BP 网络模型是随机地选取初始权值，因此文中将 50 次重复建模结果的平均值作为最终检测结果，见表 2。



a CARS 中变量数量的变化



b 不同采样次数下的交叉验证均方根误差



c 每次采样中回归系数的变化路径

图 5 CARS 算法对全光谱特征波长选取结果

Fig.5 Characteristic wavelengths selection from full spectra by CARS algorithm

表 2 不同变量选取方法下 BP 模型对李子硬度的检测结果
Tab.2 Detection of firmness of plums by BP model based on different variable selection methods

光谱降维方法	变量数	校正集		预测集	
		相关系数	均方根误差/($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	相关系数	均方根误差/($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$)
FS	1024	0.972	0.543	0.577	2.026
SPA	2	0.757	1.401	0.695	1.610
CARS	10	0.858	1.140	0.687	1.636

从表 2 可以看出, 基于全光谱建立的 FS-BP 网络模型具有最高的 r_c (0.972) 和最小的校正样本集均方根误差 (0.543 kg/cm^2), 说明 FS-BP 模型具有最好的校正性能。SPA-BP 具有最高的 r_p (0.695) 和最小的预测样本集均方根误差 (1.610 kg/cm^2), 说明 SPA-BP 模型具有最好的预测性能。虽然 SPA-BP 和 CARS-BP 的校正性能劣于 FS-BP, 但预测性能均优于 FS-BP 模型。此外, 采用 SPA 和 CARS 特征波长选择方法分别从 1024 个全光谱波段中分别选择了 2 个和 10 个特征变量作为 BP 网络的光谱输入, 明显提升了 BP 网络模型的运行效率。以上结果表明基于特征光谱建立的 BP 网络对李子硬度的无损检测均具有较好的预测能力, 可应用于李子硬度的无损检测。其中, 李子硬度的实测值和预测值见图 6。

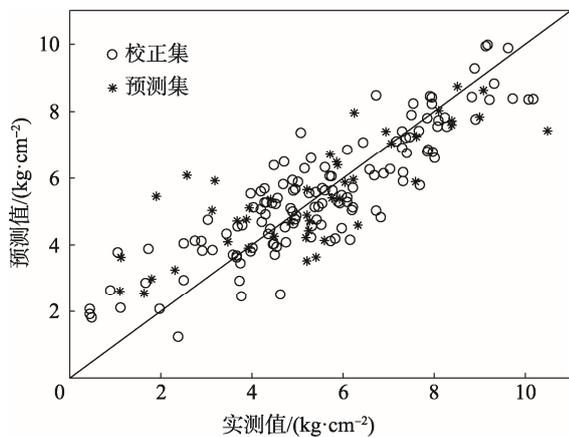


图 6 李子硬度的预测结果

Fig.6 Prediction results of firmness of plums

3 结语

文中针对李子内部品质无损检测的应用需求, 利用 SPA 和 CARS 从全光谱的 1024 个波长中分别提取了 2 个 (513.04 nm 和 636.72 nm) 和 10 个 (230.01, 244.67, 274.71, 287.66, 290.90, 300.59, 311.78, 423.08, 515.39, 631.31 nm) 特征波长。比较了基于全光谱和提取的特征波长建立的 BP 网络模型对李子硬度预测性能的影响, 特征波长的提取有利于提高模型的运算速度。基于全光谱建立的 BP 网络模型的校正性能最好, 其 r_c 和校正样本集均方根误差分别为 0.972 和 0.543 kg/cm^2 , 而 SPA-BP 网络模型具有较好的李子硬度预测能力 ($r_p=0.695$, 预测样本集均方根误差= 1.610 kg/cm^2)。结果表明, 采用光谱采集系统获取的紫外/可见光谱信息, 并结合化学计量学可以实现李子硬度的检测, 这为开发水果内部品质的在线快速检测系统提供了基础。

参考文献:

- [1] 朱伟兴, 江辉, 陈全胜. 特征波长筛选在近红外光谱测定梨硬度中的应用[J]. 农业工程学报, 2010, 26(8): 368—372.
ZHU Wei-xing, JIANG Hui, CHEN Quan-sheng. Application of Characteristic Wavelengths Selection in Determination of Pear Firmness by Near Infrared (NIR) Spectroscopy[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(8): 368—372.
- [2] CHENG J, SUN D. Recent Applications of Spectroscopic and Hyperspectral Imaging Techniques with Chemometric Analysis for Rapid Inspection of Microbial Spoilage in Muscle Foods[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2015, 14(4): 478—490.
- [3] YANG D, HE D, LU A, et al. Detection of the Freshness State of Cooked Beef during Storage Using Hyperspectral Imaging[J]. Applied Spectroscopy, 2017, 71(10): 2286—2301.
- [4] SINEENART S, SONTISUK T. Non-destructive Quality Assessment of Hens' Eggs Using Hyperspectral Images[J]. Journal of Food Engineering, 2017, 215: 97—103.
- [5] ERKINBAEV C, HENDERSON K, PALIWAL J. Discrimination of Gluten-free Oats from Contaminants Using Near Infrared Hyperspectral Imaging Technique[J]. Food Control, 2017, 80: 197—203.
- [6] 徐惠荣, 李青青. 皇冠梨糖度可见/近红外光谱在线检测模型传递研究[J]. 农业机械学报, 2017, 48(9): 312—317.
XU Hui-rong, LI Qing-qing. Calibration Model Transfer between Visible/NIR Spectrometers in Sugar Content Online Detection of Crown Pears[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(9): 312—317.
- [7] SIEDLISKA A, BARANOWSKI P, ZUBIK M, et al. Detection of Pits in Fresh and Frozen Cherries Using a Hyperspectral System in Transmittance Mode[J]. Journal of Food Engineering, 2017, 215: 61—71.
- [8] 董金磊, 郭文川. 采后猕猴桃可溶性固形物含量的高光谱无损检测[J]. 食品科学, 2015, 36(16): 101—106.
DONG Jin-lei, GUO Wen-chuan. Nondestructive Detection of Soluble Solid Content of Postharvest Kiwifruits Based on Hyperspectral Imaging Technology[J]. Food Science, 2015, 36(16): 101—106.
- [9] MENDOZA F, LU R, CEN H. Grading of Apples Based on Firmness and Soluble Solids Content Using Vis/SWNIR Spectroscopy and Spectral Scattering Techniques[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 125(1): 59—68.
- [10] 王转卫, 迟茜, 郭文川, 等. 基于近红外光谱技术的发育后期苹果内部品质检测[J]. 农业机械学报, 2018, 49(5): 348—354.
WANG Zhuan-wei, CHI Qian, GUO Wen-chuan, et al.

- Internal Quality Detection of Apples during Late Developmental Period Based on Near-infrared Spectral Technology[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(5): 348—354.
- [11] FU X, YING Y, ZHOU Y, et al. Application of NIR Spectroscopy for Firmness Evaluation of Peaches[J]. Journal of Zhejiang University Science B, 2008, 9(7): 552—557.
- [12] 郭文川, 董金磊. 高光谱成像结合人工神经网络无损检测桃的硬度[J]. 光学精密工程, 2015, 23(6): 1530—1537.
- GUO Wen-chuan, DONG Jin-lei. Nondestructive Detection on Firmness of Peaches Based on Hyperspectral Imaging and Artificial Neural Networks[J]. Optics and Precision Engineering, 2015, 23(6): 1530—1537.
- [13] LEIVA-VALENZUELA G A, LU R, AGUILERA J M. Assessment of Internal Quality of Blueberries Using Hyperspectral Transmittance and Reflectance Images with Whole Spectra or Selected Wavelengths[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2014, 24: 2—13.
- [14] 李瑞, 傅隆生. 基于高光谱图像的蓝莓糖度和硬度无损测量[J]. 农业工程学报, 2017, 33(1): 362—366.
- LI Rui, FU Long-sheng. Nondestructive Measurement of Firmness and Sugar Content of Blueberries Based on Hyperspectral Imaging[J]. Transactions of the CSAE, 2017, 33(1): 362—366.
- [15] LI B, HOU B, ZHANG D, et al. Pears Characteristics (Soluble Solids Content and Firmness Prediction, Varieties) Testing Methods Based on Visible-near Infrared Hyperspectral Imaging[J]. Optik, 2016, 127(5): 2624—2630.
- [16] 倪力军, 张立国. 基础化学计量学及其应用[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2011: 64—69.
- NI Li-jun, ZHANG Li-guo. Basic Chemometrics and Its Application[J]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2011: 64—69.
- [17] 黄文倩, 陈立平, 李江波, 等. 基于高光谱成像的苹果轻微损伤检测有效波长选取[J]. 农业工程学报, 2013, 29(1): 272—277.
- HUANG Wen-qian, CHEN Li-ping, LI Jiang-bo, et al. Effective Wavelengths Determination for Detection of Slight Bruises on Apples Based on Hyperspectral Imaging[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(1): 272—277.
- [18] GALVÃO R K H, ARAUJO M C U, JOSÉ G E, et al. A Method for Calibration and Validation Subset Partitioning[J]. Talanta, 2005, 67(4): 736—740.
- [19] 展晓日, 朱向荣, 史新元, 等. SPXY 样本划分法及蒙特卡罗交叉验证结合近红外光谱用于橘叶中橙皮苷的含量测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(4): 964—968.
- ZHAN Xiao-ri, ZHU Xiang-rong, SHI Xin-yuan, et al. Determination of Hesperidin in Tangerine Leaf by Near-infrared Spectroscopy with SPXY Algorithm for Sample Subset Partitioning and Monte Carlo Cross Validation[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(4): 964—968.