

与哈姆林甜橙果实内在品质主要参数同步相关的特征光谱研究

邓烈¹, 何绍兰^{4*}, 易时来¹, 郑永强¹, 谢让金², 张璇³, 毛莎莎³

- 1 西南大学中国农业科学院柑桔研究所, 重庆 400712
- 2 国家柑桔工程技术研究中心, 重庆 400712
- 3 西南大学园艺园林学院, 重庆 400716
- 4 重庆市教委果树学重点实验室, 重庆 400716

摘要 基于光谱分析的甜橙内在品质检测技术近年得到较快发展,但目前采用的大多为单一品质指标的光谱分析,而甜橙果实品质往往取决于果实多项品质指标的共同作用。本研究的目的在于研究甜橙果实反射光谱与果实内在品质的相关性,筛选与哈姆林甜橙果实多个品质指标同步相关的特征光谱,为建立甜橙果实在内品质的实时检测技术提供依据。以哈姆林甜橙(*Citrus sinensis* (L) cv. Hamlin sweet orange)成熟果实为试材,逐个果实进行果实反射光谱和果实可溶性固形物(TSS)、柠檬酸、维生素C(Vc)含量和固酸比等在内品质主要参数的分析,对所获数据采用Excel, Spss Statg 和 View SpecPro 软件进行统计与分析。结果表明,哈姆林甜橙果实 TSS、固酸比和 Vc 均与波长 988 nm 近红外光反射光谱呈极显著或显著正相关,相关系数分别为 0.387^{**} , 0.440^{**} 和 0.309^{*} , TSS 和固酸比与该波长反射率的最佳拟合方程分别为 $y = 13.957x + 5.405$ 和 $y = 75.120x + 37.256$; 可见光 429 nm 光谱二阶导数与 TSS 和 Vc 呈显著和极显著正相关,相关系数分别为 0.35072^{*} 和 0.3869^{**} 。波长 944 nm 近红外光谱倒数对数与固酸比呈显著正相关($r = 0.304^{*}$)。试验结果为柑桔果实内在品质主要参数的同步、快速无损检测奠定了基础。

关键词 哈姆林甜橙; 内在品质; 反射光谱; 相关性

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)04-1049-04

引言

光谱分析技术作为一种现代分析检测技术,与常规实验室分析相比,具有样品前处理简单,能快速无损进行多组份大批量样品的分析测定,且检测成本较低等优点。近年来,光谱定量分析方法已被广泛应用于农业多作物的分析检测领域^[1-3],并显示出良好的应用前景。国内外研究表明,光谱反射与多种水果的内在品质具有显著相关性^[4,9]。柑桔是我国最主要果树作物之一,实现柑橘果实内在品质的快速无损检测,有利于对果实品质的实时监测与评价,可促进柑橘优质化栽培和果品竞争力提升。近年,基于光谱分析的甜橙内在品质分析技术得到较快发展,日本、韩国等已应用近红外光谱技术实现了对柑橘果实糖度的在线无损检测^[10,11]。我国近年来关于果实品质光谱分析技术的研究较多,在特征波段

筛选、计算方法优化和检测装备研发等都取得了重要进展,开发的部分糖度在线检测分级设备也得到生产应用。但国内外在该领域的研究大多是针对果实糖度或维生素含量等单一指标的检测,而对于影响果实风味的糖酸比指标的光谱测定技术研究较少,有关采用同一特征长光谱进行多个品质指标同步分析的试验报道更为少见。甜橙果实的风味品质一般取决于果实糖度、酸度和糖酸比例,应用光谱分析技术检测果实糖度,特别是采用单一波段光谱同步检测多项果实品质指标,可以提高检测效率,减少多项品质指标检测时的多套仪器设备购置成本,对生产实践具有重要应用价值。本实验的目的在于,探索采用单一光谱进行多个品质指标检测的可能性,筛选具有与多个品质指标显著相关的特征光谱,旨在研发柑桔果实多个品质指标的同步实时无损检测技术奠定基础。

收稿日期: 2009-01-09, 修订日期: 2009-05-02

基金项目: 科技部科技支撑计划项目(2007BAD47B02-3), 重庆市重大攻关项目(CSTC, 2008AB1053) 和果树学重庆市市级重点实验室开放基金项目资助

作者简介: 邓烈, 1957年生, 中国农业科学院柑桔研究所研究员 e-mail: liedeng@163.com

* 通讯联系人 e-mail: heshalan@163.com

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试果实采自重庆忠县新立镇重庆三峡建设集团甜橙示范园。2008 年 1 月上旬在示范园选择生长健壮、结果正常的 8 年生枳橙砧 (*Carrizo citrange*) 哈姆林甜橙 (*Citrus sinensis* (L.) cv. Hamlin sweet orange) 植株 6 株, 分别从每株树外围中上部随机采集成熟果实 10 个, 共 60 个果实供光谱分析和内在品质常规检测。

1.2 光谱数据采集

用美国 ASD 公司研究生产的 Fieldspec-HH 光谱仪, 在暗室中对采集的果实逐个进行反射光谱测定。光谱采集间隔波长约 1.5 nm, 光谱分辨率 3.5 nm。测定时探头视场角为 25°, 探头离果实的距离 4 cm, 保证探头的视野范围落在测定的果实上。每个果实测定 4 个不同的位点, 几个位点的反射图谱平均即为果实的反射光谱。每点测定 10 条曲线, 形成的每条光谱曲线为 10 次测定的平均值。

1.3 内在品质检测

对果实进行光谱数据采集后, 按国家标准 GB8210-87 《进出口柑橘鲜果检验方法》, 立即逐一对样品果进行可溶性固形物(TSS)、柠檬酸、维生素 C (Vc) 含量和固酸比等果实内在品质指标的分析。

1.4 数据处理与曲线拟合

数据处理: 数据采用 ViewSpecPro, spss17.0, Excel 和 Statg 软件进行统计与分析。由于在预备试验中发现 Fieldspec-HH 光谱仪所测得小于 400 nm 和大于 1000 nm 的光谱曲线噪声较大, 因此仅对 400~1000 nm 范围的光谱数据进行处理与分析。

曲线拟合: 选择与果实内在品质指标相关系数 r 最大的光谱变量作为自变量, 使用简单线性函数 $y = a + bx$ 、对数函数 $y = a + b \ln(x)$ 、一元二次函数 $y = a + bx + cx^2$ 、一元三次函数 $y = a + bx + cx^2 + dx^3$ 和指数函数 $y = a \cdot \exp(bx)$ (各式中, y 代表内在品质拟合值, x 代表光谱变量, a, b, c, d 为常数) 等 5 种模型对果实品质各项指标进行曲线拟合, 从中选择一个能产生最大拟合度 (R^2) 的模型。

2 结果与分析

2.1 哈姆林甜橙果实反射光谱与内在品质的相关性

图 1 为从果实反射光谱与果实内在品质建立的相关曲线。可以看出, 在波长 400~1000 nm 范围内, 果实柠檬酸含量与光谱反射率呈负相关趋势, 但未达到显著水平。果实 TSS、固酸比及 Vc 与果实反射光谱均呈正相关, 其中固酸比与果实光谱反射率的相关系数始终大于 TSS 和 Vc。在可见光 400~537 nm 区域, Vc 与反射光谱的相关系数大于 TSS, 而在 537~1000 nm 区域, TSS 与反射光谱的相关系数则明显高于 Vc。

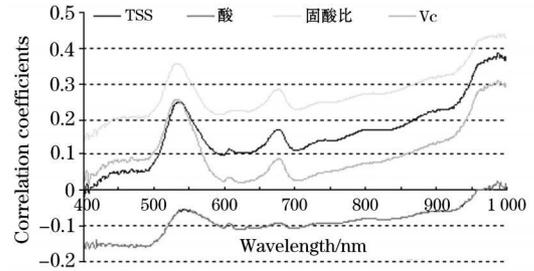


Fig 1 Correlation between fruit catoptrie spectrum values and internal quality of Hamlin fruit

在近红外波段 988 nm 处, 哈姆林甜橙果实 TSS、柠檬酸、固酸比和 Vc 含量与光谱反射率的相关系数均达最大值。TSS 和固酸比与反射光谱的相关系数分别为 0.387^{**} 和 0.440^{**} , 均达极显著相关水平 ($n=60, r_{0.05}=0.273, r_{0.01}=0.354$, 下同); Vc 与反射光谱的相关系数为 0.309^{*} , 达到显著相关水平。柠檬酸含量与果实反射光谱的相关系数未达到显著水平。TSS 和固酸比是影响柑橘果实风味和评价果实内在品质的重要指标, 从本试验结果看, 哈姆林甜橙成熟果实柠檬酸含量与反射光谱均呈负相关关系, 但相关性未达显著水平; 固酸比与近红外波段 988 nm 处的反射光谱值呈极显著正相关, 且固酸比与反射光谱的相关系数明显高于 TSS, 可能是柠檬酸与反射光谱总体呈负相关趋势导致了固酸比与反射光谱相关水平的提高。

在对光谱反射率与相关品质指标相关性进行 5 种相关模型拟合的基础上, 筛选出具有最大相关性波长 988 nm 处的果实光谱反射率与 TSS 的线性拟合方程为 $y = 13.957x + 5.405$ (x 为果实反射光谱, y 为 TSS 含量, $R^2 = 0.1497$), 与固酸比的响应拟合方程为 $y = 75.120x + 37.256$ (y 为固酸比, x 为果实反射光谱, $R^2 = 0.1938$), 与 Vc 含量的响应拟合方程为 $y = 16.455x + 6.081$ (y 为 Vc 含量, $R^2 = 0.1000$)。

本试验结果表明, 在近红外波段 988 nm 处的反射光谱值与固酸比、TSS 含量和 Vc 含量的相关性都达到显著或极显著水平, 初步建立了不同的拟合方程, 可以作为果实多项品质指标的同步检测的定量模型。

2.2 哈姆林甜橙果实内在品质与反射光谱二阶导数的相关性

对果实反射光谱进行二阶导数处理后, 为了更直观清晰地辨别反射光谱二阶导数表征, 对获得的光谱曲线分 3 个区段进行光谱二阶导数与果实内在品质相关性分析。从果实光谱二阶导数与果实内在品质的相关性曲线动态可见 (图 2), 果实不同品质指标的光谱二阶导数在不同波长区间表现出不同的相关性或不同的相关水平。在 400~450 nm 区域 [图 2 (a)], 果实内在品质各项指标与反射光谱二阶导数的相关系数波动较大, 但在 429 和 409 nm 附近出现 2 个强吸收峰。在 450~555 nm 和 940~1000 nm 波长区域, 果实光谱二阶导数与果实内在品质指标的相关系数为柠檬酸 > TSS > Vc > 固酸比 [图 2 (b), (c)]; 而在 560~940 nm 区域, 则呈固酸比 > Vc > TSS > 柠檬酸的趋势 [图 2 (b)]。从图 2 可看出, 反射光谱二阶导数与哈姆林甜橙果实内在品质指标相关的有效信息

大多集中在波长 400~440 nm 之间。

进一步的统计结果表明,在波长 429 nm 处, V_c 与果实反射光谱二阶导数呈极显著正相关, 相关系数 $r = 0.3869^*$ 。用 5 种相关模型进行拟合, 筛选出与 V_c 含量相关程度最高的光谱二阶导数响应拟合方程为: $y = 63.3250e^{671.093 - 556.4x}$ (y 为 V_c 含量, x 为果实光谱二阶导数, $R^2 = 0.1497$)。TSS 与 429 nm 反射光谱二阶导数呈显著正相关, 相关系数 $r = 0.35072^*$, 二者响应拟合方程为 $y = 10.2619e^{554.647 - 356.9x}$ (y 为 TSS 含量, x 为果实光谱二阶导数, $R^2 = 0.1230$)。由此可见, 采用光谱二阶导数统计分析, 在波长 429 nm 处, V_c 含量和 TSS 含量均与果实反射光谱二阶导数呈极显著和显著正相关关系, 并可建立不同的拟合方程。因此, 采用 429 nm 波长的反射光谱二阶导数可以进行哈姆林甜橙果实 V_c 含量和 TSS 含量的同步分析。

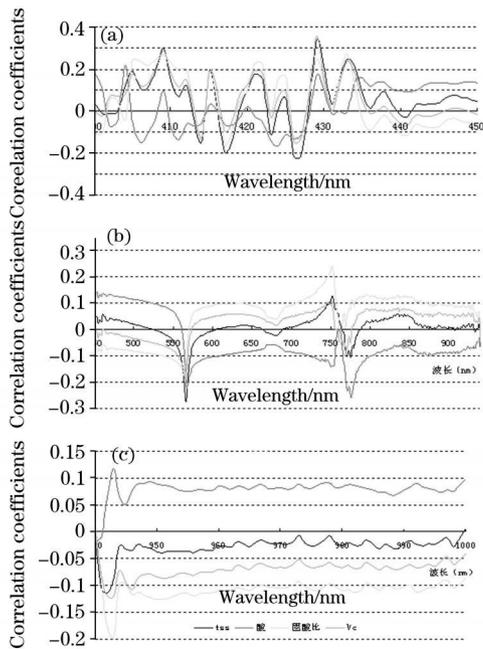


Fig 2 Correlation between the fruit surface second derivative of the reflective spectrum values and the internal quality of Hamlin fruit

2.3 哈姆林甜橙果实内在品质与果实光谱倒数对数的相关性

为了获得果实反射光谱与果实内在品质相关性更多的信息, 对果实反射光谱进行了倒数对数处理。通过对果实品质指标和果实反射光谱相关性分析表明(图 3), 在波长 944 nm 处, 哈姆林甜橙果实固酸比与反射光谱倒数对数呈最大正相

关, 相关系数为 0.304^* , 达到显著水平。通过对固酸比与光谱倒数对数响应进行拟合, 筛选出二者响应的最佳拟合方程为: $y = 10.525x + 7.589$ (y 为果实固酸比, x 为果实光谱倒数对数, $R^2 = 0.9220$)。而果实 TSS、柠檬酸及 V_c 含量与光谱倒数对数的相关性未达显著水平。

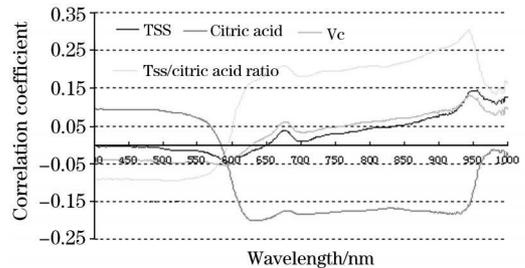


Fig 3 Correlation between fruit catoptrie-spectrum values reciprocal logarithm and internal quality of fruit

3 结 论

(1) 本试验利用 FieldSpec- HH 光谱仪对哈姆林甜橙果实光谱与果实内在品质的相关性进行了研究, 其结果表明哈姆林甜橙果实内在品质光谱检测的有效信息波长范围为 400~1000 nm, 这与夏俊芳、刘燕德^[7-9]等的研究结果基本吻合。

(2) 本试验对能够同时与多个内在品质指标建立显著相关性的特征光谱进行了筛选。初步试验证明, 429 和 988 nm 波长果实光谱反射率与 TSS 含量、固酸比和 V_c 含量的相关性均达到了显著或极显著水平, 并获得了不同的拟合方程。可见, 通过对果实 429 或 988 nm 波长光谱反射率探测和特定模拟方程运算, 可以同时进行 TSS 含量、固酸比和 V_c 含量等果实品质指标的同步、无损、实时检测。

(3) 哈姆林甜橙成熟果实 TSS、 V_c 和固酸比等内在品质重要参数与光谱反射率线性、二阶导数和倒数对数呈显著或极显著正相关, 柠檬酸与反射光谱及其二阶导数和倒数对数的相关性未达显著水平, 不同的相关统计方式可以获得不同的相关性水平。因此, 在建立果实品质与光谱反射率相关性和拟合方程时, 应该从更多的统计方式中筛选相关程度最高的模拟算法, 以提高检测技术的准确度。

(4) 本试验仅对哈姆林甜橙成熟果实进行了内在品质光谱探测技术研究, 但不同品种果实风味和果实色泽等存在一定差异, 同一品种果实成熟期受气象因子的影响也较大。因此今后需对多种品种、不同检测环境等因子开展进一步研究, 以建立柑橘果实内在品质无损实时光谱检测技术体系。

参 考 文 献

- [1] LU Wan-zhen, YUAN Hong-fu, XU Guang-tong, et al(陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 等). The Modern Analysis Technique of Near-Infrared Spectra(现代近红外光谱分析技术). Beijing: China Petrochemical Press(北京: 中国石化出版社), 2000. 73.
- [2] WEI Liang-ming, YAN Yan-lu, DAI Jing-rui(魏良明, 严衍禄, 戴景瑞). Scientia Agricultura Sinica(中国农业科学), 2004, 37(5): 630.
- [3] TANG Yan-lin, HUANG Jing-feng, WANG Ren-chao(唐延林, 黄敬峰, 王人潮). Scientia Agricultura Sinica(中国农业科学), 2004, 37

(9): 1282.

- [4] WU Gui-fang, HUANG Ling-xia, HE Yong(吴桂芳, 黄凌霞, 何勇). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(9): 2090.
- [5] ZHAO Jie-wen, ZHANG Hai-dong, LIU Mu-hua(赵杰文, 张海东, 刘木华). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2005, 21(3): 162.
- [6] CHEN Xiang-wei, YUETian-li, YANG Gong-min(陈香维, 岳田利, 杨公民). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2006, 22(8): 240.
- [7] XIA Jun-fang, LI Xiaoyu, LI Pei-wu, et al(夏俊芳, 李小昱, 李培武, 等). Journal of Food Engineering(食品工程学报), 2007, 23(6): 170.
- [8] LIU Yan-de, CHEN Xing-miao, SUN Xu-dong(刘燕德, 陈兴苗, 孙旭东). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(10): 2318.
- [9] Kavdir I, LU R, Ariana D, et al. Postharvest Biology and Technology, 2007, 42(2): 165.
- [10] HE Dong-jian, Takaaki Maekawa, Hiroshi Morishima(何东健, 前川孝昭, 森岛博). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2001, 17(1): 146.
- [11] Kupferman D E. Tree Fruit Postharvest Journal, 1997, 8(2): 4.

Study on Synchronous Correlation between Fruit Characteristic Spectrum and the Parameter of Internal Quality for Hamlin Sweet Orange Fruit

DENG Lie¹, HE Shao-lan^{4*}, YI Shi-lai¹, ZHENG Yong-qiang¹, XIE Rang-jin², ZHANG Xuan³, MAO Sha-sha³

1. Citrus Research Institute, Southwest University of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Chongqing 400712, China

2. National Engineering Research Center for Citrus Technology, Chongqing 400712, China

3. College of Horticulture and Landscape Architecture, Southwest University, Chongqing 400716, China

4. Key Pomology Lab of Chongqing Education Committee, Chongqing 400716, China

Abstract The purpose of our study is to study the relationship between the reflective spectrum of fruit and the internal quality of the orange fruit and find the suitable mark spectrum that can synchronously measure the several fruit quality index at same time to lay a foundation for the development of a rapid and nondestructive field fruit quality analysis technique by analyzing the visible-near infrared spectrum. Mature Hamlin orange (*Citrus sinensis* (L) cv. Hamlin sweet orange) fruits were individually mensurated for their reflective spectrum by using FieldSpec-HH spectrometer and for their contents of total soluble solid (TSS), citric acid and vitamin C (Vc) by chemistry analysis. The experiment results showed that the fruit reflectivity values (x) at 988 nm was significantly correlated to both TSS (y) ($r=0.387^{**}$, $y=13.957x+5.405$), TSS/acid ratio (y) ($r=0.440^{**}$, $y=75.120x+37.256$), and Vc ($r=0.309^*$). Both of TSS and Vc contents were positively correlated with the second derivatives of the reflective spectrum at 943 nm, with correlation coefficients of 0.339^* and 0.355^{**} . TSS/acid ratio was positively correlated only with the reciprocal log values of the reflective spectrum at 944 nm ($r=0.304^*$). The results in this study indicated that fruit quality indexes TSS, Vc and TSS/acid can be synchronously, rapidly and nondestructively field measured at the same time by the 988 or 429 nm reflective spectrum test and special regress equation operation.

Keywords Hamlin sweet orange (*Citrus sinensis* (L)); Internal quality; Reflective spectrum; Correlation

(Received Jan. 29, 2009; accepted May 2, 2009)

* Corresponding author