

文章编号: 1672-8785(2012)12-0033-07

马铃薯加工品质指标近红外 预测模型研究

张小燕 刘 威 兴 丽 赵凤敏 杨延辰 杨炳南 *

(中国农业机械化科学研究院, 北京 100083)

摘 要: 以 200 个不同品种的马铃薯为样品, 采用真空微波冷冻干燥技术对样品进行了预处理。用基于偏最小二乘法 (PLS) 的傅里叶变换近红外光谱技术建立了马铃薯 4 个主要加工品质指标 (水分、还原糖、淀粉和蛋白质) 的预测模型。以模型决定系数 (R^2)、校正标准差 (RMSECV)、预测标准差 (RMSEP) 和相对分析误差 (RPD) 作为模型精度的评价指标, 利用 50 个未知品种的马铃薯样品对模型预测结果进行了外部检验。外部检验结果表明, 利用近红外吸收光谱技术预测马铃薯主要加工品质指标含量是可行的, 水分和淀粉模型的预测效果理想, 而蛋白质和还原糖模型的精度还有待于进一步提高。

关键词: 近红外光谱; 加工品质; 偏最小二乘法; 马铃薯

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2012.12.006

An Near-infrared Prediction Model for Quality Indexes of Potato Processing

ZHANG Xiao-yan, LIU Wei, XING Li, ZHAO Feng-min, YANG Yan-chen, YANG Bing-nan

(Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: 200 different kinds of potato are taken as samples. The samples are preprocessed with the vacuum microwave freeze-dry technique. A model for predicting four main processing quality indexes (water, reducing sugar, starch and protein) of potato is established by using the Fourier transform near-infrared spectroscopy. By taking the determination coefficient (R^2), root mean square error of cross validation (RMSECV), root mean square error of prediction (RMSEP) and relative predictive determination (RPD) as the accuracy evaluation indexes of the model, the prediction results of the model are verified with 50 kind-unknown potato samples externally. The external verification result shows that it is feasible to predict the main processing quality indexes of potato. The prediction effectiveness is ideal, but the prediction accuracy should be further improved for protein and reducing sugar.

Key words: near-infrared spectroscopy; processing quality; partial least square; potato

收稿日期: 2012-10-24

基金项目: 公益性行业 (农业) 科研专项经费项目 “大宗农产品加工特性研究与品质评价技术” (200903043); 国家马铃薯产业技术体系项目 (NYTYCX-15)

作者简介: 张小燕 (1986-), 女, 安徽安庆人, 硕士研究生, 主要从事现代农产品加工技术方面的研究。

E-mail: bingxia0808@163.com

* 通讯作者: E-mail: yangbn@caams.org.cn

0 引言

马铃薯是世界第四大粮食作物,据联合国粮农组织统计资料显示,2010年我国的马铃薯种植面积为5077.504千公顷,产量达到7479.908万吨,位居世界第一^[1]。不同的马铃薯产品加工,对原料品质有不同的要求。我国现有的品种在各品质指标上存在很大差异,这些指标对马铃薯的加工特性有显著的影响^[2]。因此,在确定加工特性前,有必要对马铃薯各品质指标进行快速测定。近红外光谱技术是近年来新兴的一种间接快速分析技术^[3],目前已在土壤、烟草、药材、饲料、农畜产品分析等方面得到了广泛应用^[4-8],国外在马铃薯可溶性固形物^[9]、干物质及相对密度^[10]、栽培品系^[11]等方面有比较显著的成果,国内也有一些关于马铃薯钾含量、粗纤维等成分的研究报道^[12,13],但有关用近红外光谱技术研究马铃薯加工品质的报道很少。

本实验以200个不同品种的马铃薯为样品,结合文献报道及实际工业生产现状,筛选出四

个主要的马铃薯加工品质指标:水分、淀粉、蛋白质和还原糖,应用PLS法建立四个指标的近红外吸收光谱数学模型,并利用从市场上购入的50个未知品种的马铃薯样品对所建模型进行外部验证,为马铃薯主要加工品质测定提供了高效和准确的分析方法。

1 材料与方 法

1.1 样品的采集与预处理

用于试验的200个马铃薯品种由中国农科院马铃薯种植基地提供,进到实验室后进行统一编号处理,贮藏温度为 6 ± 1 ℃,环境湿度为80~85%,避光贮藏待检。

1.2 实验室理化分析

分别取不同品种的马铃薯块茎3~5个,将它们擦拭干净,然后在室温条件下去皮、打浆,用四分法取可食用部分进行主要加工品质指标的含量测定,实验室化学分析方法均采用国标或国标推荐方法,具体见表1。

表1 马铃薯各品质指标测量方法

项目	检测方法依据	备注
水分	GB 5009.3-2010 食品中水分的测定	烘干法
淀粉	GB/T 5009.9-2008 食品中淀粉的测定	酸解法
还原糖	GB/T 5009.7-2008 食品中还原糖的测定	直接滴定法
蛋白质	GB 5009.5-2010 食品中蛋白质的测定	凯氏定氮法

1.3 近红外光谱收集

试验采用德国布鲁克公司MPA近红外光谱仪,测量范围是 $12500 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 。对打浆后的马铃薯样品直接进行光谱扫描,将样品盛于旋转石英样品杯中,以 16 cm^{-1} 的分辨率对样品扫描64次。同时,为观察水分对近红外扫描效果的影响,在对马铃薯鲜样进行扫描的同时,也对马铃薯微波真空冷冻干燥后的样品进行扫描:取不同品种马铃薯块茎3~5个,去皮,均匀切片,放入洁净的不锈钢托盘,标识后放入微波真空冷冻干燥设备进行干燥,4h后取出,用PE真

空包装袋进行封装,并在尽快时间内进行近红外光谱扫描。

1.4 数据处理与建模方法

以3:1的比例将200个样品随机划分为校正集和验证集,应用PLS方法建立近红外校正模型。利用OPUS 6.0软件进行光谱预处理与模型建立,利用交叉验证法确定模型的最佳维数。模型效果利用 R^2 、RMSECV、RMSEP和RPD进行评价,好的模型模型要求 R^2 和RPD值较高,同时要求RMSECV值和RMSEP值较低且接近^[14]。

2 结果与分析

2.1 实验测量数据

本实验中的样品营养成分化学值分布情况如表2所示。利用变异系数和中位数/均值来衡量样品测量值的差异程度和均匀性。由表2可看出,除水分指标的变异系数小于10%外,其他指

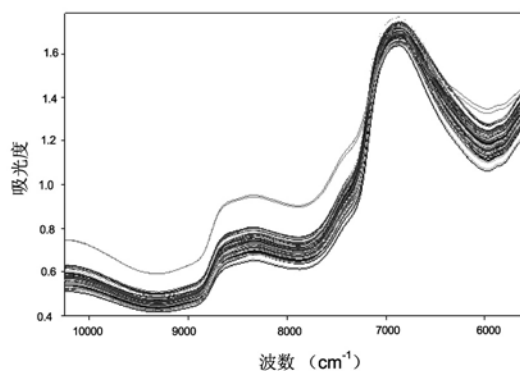
标的变异系数都比较大,说明不同品系马铃薯的指标差异大。均值和中位数的比值均在100%左右,说明各品质的中位数均接近其平均数,分布均匀,离群点较少。因此,测定指标基本涵盖了各品系的所有信息,适合作为建立模型的基本数据。

表2 马铃薯品质指标测量值分布情况

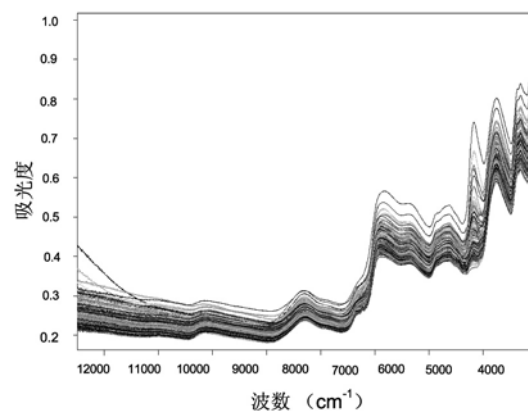
	水分	蛋白质	淀粉	还原糖
观测数	200	200	200	200
最小值	68.84	0.15	7.91	0.03
最大值	85.45	2.74	25.80	1.26
均值	79.11	1.93	16.85	0.37
标准差	2.63	0.35	2.53	0.17
中位数	79.12	1.94	16.90	0.35
中位数/均值	100.02%	100.28%	100.29%	95.89%
变异系数	3.33%	18.31%	15.03%	46.18%

2.2 光谱数据及预处理

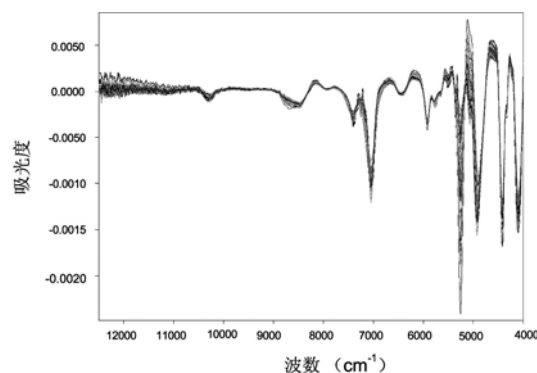
实验收集的200个品种的马铃薯的近红外图谱见图1。由图1(a)可以看出,光谱重合度高,在 6900cm^{-1} 和 8200cm^{-1} 的地方有明显的吸收峰,这正是水分的羟基一倍频和二倍频的吸收带。其它波段很平滑,说明鲜样水分含量过高,掩盖了其他基团的吸收峰。由图1(b)可以同时观察到多种基团吸收峰,这表明样品经过微波冷冻干燥处理后水分含量降低,其他营养成分含量不变。由于一阶导数光谱能够消除常数误差和谱图漂移等误差,实验对每个样品的光谱曲线都进行了一阶导数预处理,如图1(c)所示。



(a) 马铃薯鲜样的近红外光谱



(b) 马铃薯冻干样品的近红外光谱



(c) 马铃薯冻干样品的一阶导数光谱

图1 马铃薯近红外吸收光谱收集

2.3 模型的建立和优化

2.3.1 异常样品的剔除与建模参数优化

异常样品利用不同样品集化学值的绝对误

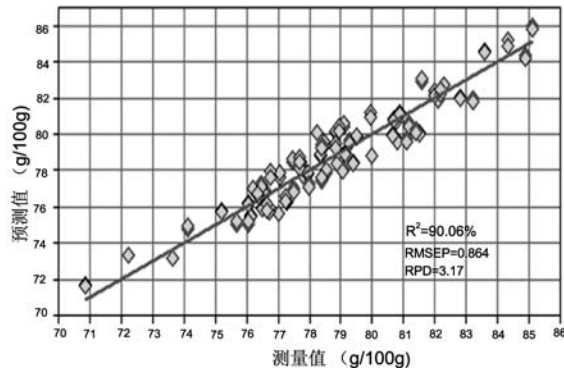
差平均值的 F 检验来剔除^[15]。由于近红外光谱反映不同基团的合频和倍频吸收情况,因此有必要对不同成分分别进行优化。优化结果见表 3。

表 3 预测模型的光谱范围选择、维数及光谱预处理方法

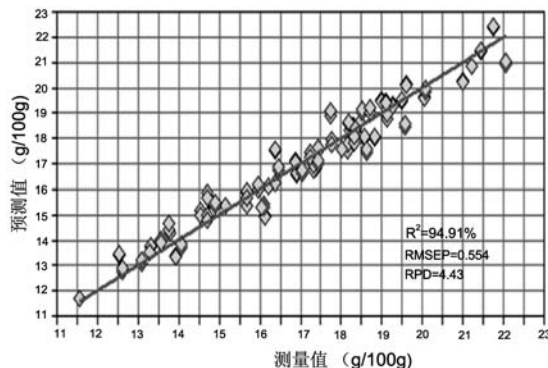
参数	建模样品数	维数	波段选择 (cm^{-1})	光谱预处理方法
水分	200	9	12493.3 7498.3, 6102 4597.7	一阶导数 + 消除常数偏移量
淀粉	198	10	12493.3 6098.2, 5450.2 4246.7	一阶导数
蛋白质	195	3	6102 5446.3, 4601.6 4246.7	一阶导数 + 矢量归一化
还原糖	192	5	6102 4597.2	二阶导数

2.3.2 近红外校正模型的建立

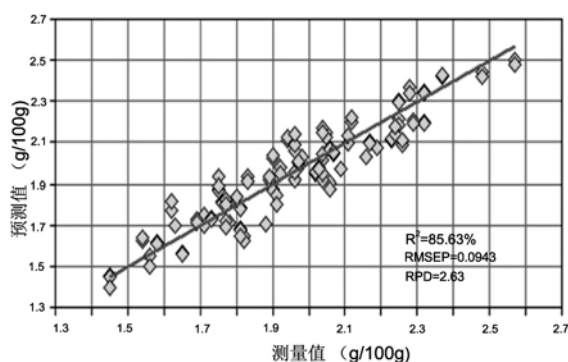
利用校正集样品测量值与近红外光谱信息分别建立水分、还原糖、淀粉、蛋白质四个加工品质指标的预测模型。再使用所建立的预测模型对验证集的样品加工指标含量进行预测。四个模型相应的测量值与预测值的关系如图 2 所示。由图 2 可以看出,模型预测值接近真实测量值,预测效果较好。



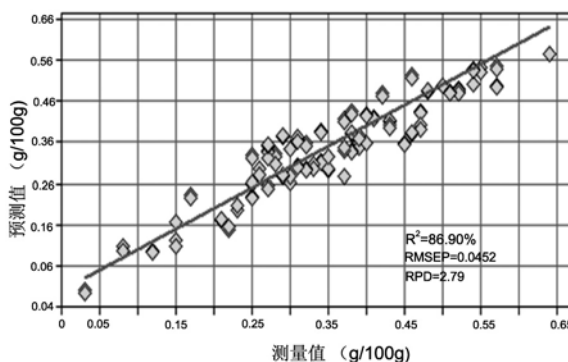
(a)



(b)



(c)



(d)

图 2 马铃薯近红外预测模型 (a) 水分 (b) 淀粉 (c) 蛋白质 (d) 还原糖预测模型

校正模型参数和预测模型参数如表 4 所示,四个模型都获得了较好的参数指标。模型决定系数均超过 85%,这表明模型预测能力较好;模型均方差 RMSECV 和 RMSEP 都较小且接近;水分和淀粉预测模型 $\text{RPD} > 3.0$,表明预测效果良好,可靠性高,建立的预测模型可以用于实

际检测;蛋白质和还原糖预测模型预测误差为 $2.5 < \text{RPD} < 3.0$, 说明模型预测效果较可靠;因此,建立的近红外模型可基本代替常规的化学分析方法。

2.3.3 模型的外部验证

为验证模型的稳定可靠性及预测能力,从不同市场采集 50 份独立的、未知品种的马铃薯样品进行模型的外部检验。通过计算 R^2 和 SEP 来评价模型的外部检验效果。外部检验样品的实验室化学分析结果如表 5 所示,中位数/均值的波动幅度比建模样品集的大,但仍在 100% 左右,变异系数除水分外均高于 10%,说明用于外部检验的样品品质差别显著,适合验证所建模型的预测效果。

图 3 显示了 50 个独立的马铃薯样品的加工品质指标测量值与预测值的分布情况,样品点较均匀地分布在 45° 线周围。由于随机误差及外部检验样品的时序性、未知性等因素,模型外部检验精度相对于近红外校正模型有所不同, R^2 值偏小,SEP 值偏大,但均在可接受的范围内。水分和淀粉外部检验的 $R^2 > 80\%$,说明模型预测值与实验室测量值相关性高,模型预测能力良好;蛋白质外部检验 $R^2 > 70\%$,模型预测值与实验室测量值相关性较明显,模型预测能力较好;还原糖外部检验的 R^2 接近 70%,模型预测值与实验室测量值存在一定的相关性,说明所建模型用于预测还原糖含量是可行的,但模型精度还需进一步提高。

表 4 马铃薯加工品质指标校正模型和预测模型优化结果

参数	模型校正效果			模型预测效果		
	R^2	RMSECV	RPD	R^2	RMSEP	RPD
水分	93.25%	0.684	3.85	90.06%	0.864	3.17
淀粉	91.87%	0.703	3.51	94.91%	0.554	4.43
蛋白质	90.39%	0.0826	3.23	85.63%	0.0943	2.63
还原糖	85.44%	0.0538	2.62	86.90%	0.0452	2.79

表 5 外部验证马铃薯样品测量值分布情况(单位: g/100g)

	水分	蛋白质	淀粉	还原糖
观测数	50	50	50	50
最小值	69.19	0.49	9.52	0.05
最大值	90.84	3.32	24.24	0.59
均值	78.32	2.16	16.98	0.31
标准差	3.84	0.49	3.28	0.15
中位数	77.70	2.16	17.42	0.33
中位数/均值	99.20%	99.72%	102.56%	105.36%
变异系数	4.90%	22.46%	19.31%	46.94%

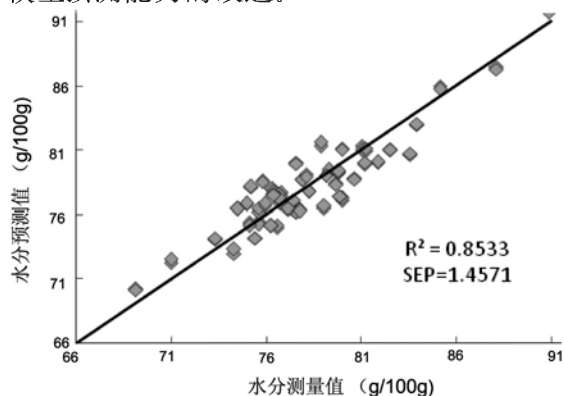
3 结论与讨论

本实验采用偏最小二乘法建立了马铃薯四个主要加工品质指标(水分、淀粉、蛋白质和还原糖)的近红外预测模型,并对所建模型进行了外部检验。

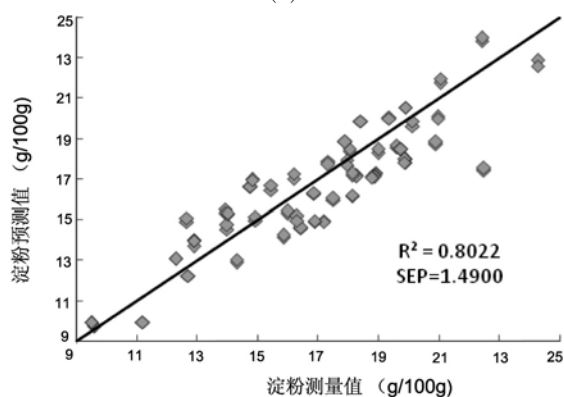
(1) 本实验在样品预处理过程中采用了微波真空冷冻干燥技术,有效降低了水分对近红外模型的影响,同时最大程度保持了样品的营养成分等特性。

(2) 通过筛选建模的最佳光谱预处理方法、

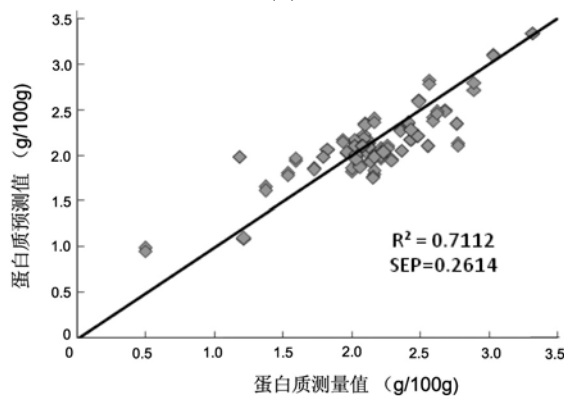
谱区范围和主成分维数,建立了马铃薯4个主要加工品质指标的近红外光谱预测模型。四个模型的预测值与测量值的偏差较小, R^2 值较大,均方差 RMSECV 和 RMSEP 较小并且接近, RPD 值都接近或大于3。水分和淀粉模型效果显著,可基本代替常规化学分析方法。蛋白质和还原糖模型的效果较好,今后可继续探究不同光谱处理技术和数据处理方法,实现模型精度的提高和模型预测能力的改进。



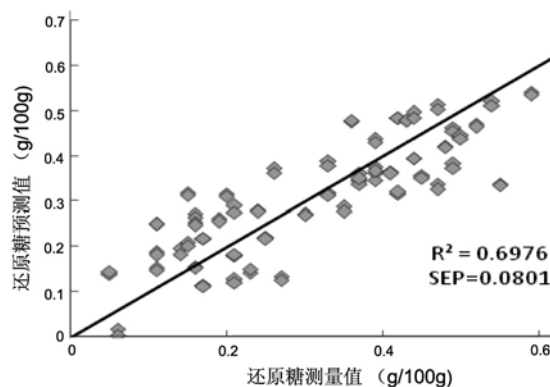
(a)



(b)



(c)



(d)

图3 马铃薯近红外模型的外部验证效果

(3) 为检验模型的稳定性及可靠性,实验对所建模型进行了外部检验。模型外部检验精度略低于近红外校正模型,但均在可接受的范围内。马铃薯水分、淀粉模型的预测值与实验室测量值存在很强的相关性。所建模型可用于预测马铃薯的加工品质指标,但蛋白质与还原糖模型的预测精度还需进一步提高。

参考文献

- [1] NeBambi Lutaladio, Luigi Castaldi. Potato: The hidden treasure[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2009, 22(6): 491-493.
- [2] 农业部农民科技教育培训中心, 中央农业广播电视学校. 脱毒马铃薯良种繁育与丰产栽培技术[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2007, 15-25.
- [3] 陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2001. 1: 26-29.
- [4] 李颖, 张小超, 苑严伟, 等. 北京典型耕作土壤养分的近红外光谱分析[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(2): 183-186.
- [5] SHAO Yong-ni, HE Yong, WANG Yan-yan. A new approach to discriminate varieties of tobacco using vis/near infrared spectra[J]. *European Food Research and Technology*, 2007, 224: 591-596.
- [6] 杨海雷, 刘雪松, 瞿海斌, 等. 一种基于近红外的红参药材质量快速评价方法[J]. *中草药*, 2005, 36(6): 912-915.
- [7] 白琪林, 陈绍江, 董晓玲, 等. 近红外漫反射光谱法测定玉米秸秆 NDF 与 ADF 含量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(11): 1345-1349.
- [8] LU Guo-quan, HANG Hua-hong, ZHANG Da-peng. Application of near-infrared spectroscopy to predict sweetpotato starch thermal properties and noodle

- quality [J]. *Journal of Zhejiang University - Science B*, 2006, **7**(6): 475-481.
- [9] G.P. Krivoshev, R.P. Chalucova, M.I. Moukarev. A Possibility for Elimination of the Interference from the Peel in Nondestructive Determination of the Internal Quality of Fruit and Vegetables by VIS/NIR Spectroscopy [J]. *Food Science and Technology*, 2000, **33**(5):344-353.
- [10] Sukwon Kang, KangJin Lee, Wankyu Choi, et al. A Near-Infrared Sensing Technique for Measuring the Quality of Potatoes. Las Vegas, Nevada, USA, 2003[C]: ASAE Annual International Meeting, 2003.
- [11] N. Yee, W. T. Bussell, G. G. Coghill. Use of near infrared spectra to identify cultivar in potato (*Solanum tuberosum*) crisps [J]. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, 2006, **34**: 177-181.
- [12] 刘翠翠, 高红秀, 李赞, 等. 马铃薯块茎钾含量近红外模型的建立 [J]. *中国马铃薯*, 2011, **25**(2): 65-71.
- [13] 刘波平, 秦华俊, 罗香, 等. 基于偏最小二乘与广义回归神经网络的近红外光谱测定土豆中 3 种营养成分的研究 [J]. *分析试验室*, 2007, **26**(9): 38-41.
- [14] 王惠文. *偏最小二乘回归方法及其应用*[M], 北京: 国防工业出版社, 1999: 97-103.
- [15] 祝诗平, 王一鸣, 张小超, 等. 近红外光谱建模异常样品剔除准则与方法 [J]. *农业机械学报*, 2004, **35**(4):115-119.

新闻动态 News

美国 Sofradir EC 公司推出用于高性能长波红外成像的小型热成像设备

据 www.prweb.com 网站报道, 美国 Sofradir EC 公司在最近举行的 2012 年美国陆军协会 (AUSA) 年会与展览会上展示了一款新的 MiTIE-640LW 型热成像设备。这种小型 MiTIE 设备的与众不同之处是, 它配置了一个工作在 $8 \sim 10 \mu\text{m}$ 长波段的低温制冷红外探测器。因此, MiTIE-640LW 型热成像设备能够更好地透过诸如雾、烟以及尘土之类的遮蔽物进行成像, 甚至在温度较低的环境中也能提供非常高的图像对比度, 同时还可减小太阳光反射带来的影响。

由于结构紧凑并采用了通用接口技术, MiTIE-640LW 型热成像设备可以轻易地集成到各种各样的电光系统中, 包括便携式、移动性以及固定安装的产品, 特别是那些在尺寸、重量

或功率上有所限制的系统。这种 MiTIE 相机设备含有一个基于像元间距为 $15 \mu\text{m}$ 的高性能碲镉汞长波红外焦平面阵列的集成型探测器 / 杜瓦 / 制冷机组件 (IDDCA)。该组件既可产生模拟 NTSC/PA 视频信号, 又可产生 14 位数字数据 (Camera Link 和 HDMI)。MiTIE-640LW 型热成像设备的相机控制接口为 USB 接口或 Camera Link 接口。表 1 列出了其性能参数。

表 1 性能参数

探测器类型	640×512 元碲镉汞 (MCT)
像元间距	$15 \mu\text{m}$
光谱响应	$7.7 \sim 9.5 \mu\text{m}$
读出电路	快照积分 (ITR) 模式
热分辨率 (NETD)	$< 18 \text{ mK}$
势阱容量	12.0 Me^- (ITR)
量子效率	$> 90 \%$
可操作性	$> 99.5 \%$
A/D	14 位
冷屏	f2.0/4.0
积分时间控制	$480 \text{ ns} \sim 8 \text{ ms}$
数字输出	Camera Link/HDMI
视频输出	NTSC/PAL
制冷	Ricor K508
降温时间	$< 4 \text{ min}@20^\circ\text{C};$ $< 7 \text{ min}@55^\circ\text{C}$
重量 (不包括镜片)	$< 0.5 \text{ kg}$
工作温度	$-30^\circ\text{C} \sim 55^\circ\text{C}$

□ 岳桢干

