

ICS 65.020

B 20

团体标准

T/AFFIXXX-2024

石榴品质无损快速测定 近红外法

20XX-XX-XX 发布 20XX-XX-XX 实施

阿拉尔果业行业联合会 发布

目录

前言 1

1 范围..... 2

2 规范性引用文件..... 2

3 术语和定义..... 2

4 原理..... 3

5 仪器..... 3

6 测定..... 3

7 结果处理和表示..... 5

8 异常样品的确认和处理..... 5

9 准确性和精密度..... 6

10 测试报告..... 6

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》给出的规则起草。

本文件由新疆兵团第一师阿拉尔市果业行业联合协会提出。

本文件由新疆兵团第一师阿拉尔市果业行业联合协会归口。

本标准主要起草单位：新疆维吾尔自治区分析测试研究院、新疆师范大学、新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院、阿拉尔市食品药品检验所、新疆林业测试中心、新疆大学生命科学与技术学院、新疆维吾尔自治区标准化研究院、新疆兵团第一师阿拉尔市果业行业联合协会、新疆瑞合食品有限公司、新疆御农果业有限责任公司。

本标准主要起草人：严欢、阿依古丽·塔什波拉提、马玉花、孙蕾、李国柱、何军、向超、杨璐、李慕春、胡小明、刘军、王苗苗、艾合买提江·艾海提、田合、沈珂、卢彬、贾淑华、李玉路、郭姝含、李运干。

本文件实施应用中的疑问，请咨询新疆维吾尔自治区分析测试研究院（乌鲁木齐市新市区科学二街 374 号）。

新疆维吾尔自治区分析测试研究院：联系电话：0991-3835261；邮编：830011。

本文件为首次发布。

石榴品质无损快速测定近红外法

1 范围

本标准规定了无损快速测定石榴硬度、可溶性固形物含量近红外光谱方法。

本标准适用于石榴品质（硬度、可溶性固形物含量）的无损快速测定的原理、仪器、测定方法、结果处理和表示、异常样品的确认和处理、准确性和精密度、测试报告。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。标注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。未标注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

NY/T 2009-2011 水果硬度的测定

NY/T 2637-2014 水果和蔬菜可溶性固形物含量的测定 折射仪法

3 术语和定义

3.1 定标模型 calibration model

利用化学计量学方法建立的样品近红外光谱与对应化学标准值之间关系的数学模型。

3.2 样品集 sample set

具有代表性的、基本覆盖相关组分含量范围的样品集合。

3.3 定标样品集 calibration set

用于建立定标模型，具有代表性的，基本覆盖定标模型相关组分含量范围的样本集合，一般定标样本数量占全部样本集的 60%左右。

3.4 验证样品集 validation set

用于建立定标模型，内部交叉验证定标模型的预测效果。验证集中各组分含量应包含在定标集样品各组分含量范围以内，其数量占全部样品集的 20%左右。

3.5 预测样品集 prediction set

用于外部验证近红外定标模型的准确性和重复性的样品集，预测样品集中各组分含量应包含在定标集样品对应组分含量范围以内，其数量占全部样品集的 20%左右。

3.6 定标模型验证 calibration model validation

使用预测样品集外部验证定标模型准确性和重复性的过程。

3.7 离群值 outlier

离开其他测定值较远的样品测定值，表示样品可能与定标模型使用的样品差异较大。

3.8 标准方法 standard method

测定样品组分含量标准值时所采用的国家、行业或国际标准测试方法。

3.9 定标模型验证 calibration model validation

使用验证样品集验证定标模型准确性和重复性的过程。

3.10 定标标准偏差 standard error of calibration (SEC)

表示定标样品集样品近红外光谱法测定值与标准理化分析方法测定值间残差的标准差。

3.11 预测标准偏差 standard error of prediction (SEP)

预测样品组分的近红外测定值扣除系统偏差后与其标准值之间的标准差,表示定标模型调整后的准确度。近红外分析仪扣除系统偏差后,预测样品成分的测定值与其标准理化分析方法测定值之间的标准偏差,表示定标调整后的准确度。

3.12 决定系数 (R^2 或 r^2) correlation coefficient square

近红外光谱法测定值与标准理化分析方法测定值之间相关系数的平方,定标集以 R^2 表示;验证集用 r^2 表示。

3.13 马氏距离 mahalanobis distance

表示数据的协方差距离、计算两个未知样本集的相似度的方法,通常用字母 H 表示。

3.14 马氏距离阈值 mahalanobis distance limitation value (H_L)

3.15 异常样品 abnormal sample/超限样品 gauge samples

出现离群值的样品,即:试样的马氏距离 (H) 大于马氏距离阈值 (H_L),已超出了该定标模型的分析能力的样品。

3.16 重复性 repeatability (S_r)

在同一实验室,由同一操作者使用同一台仪器,按相同的测试方法,在短时间内通过重新对同一被测样品,连续多次测定获得结果的一致性,以标准差计算,用 S_r 表示。

4 原理

近红外反射光谱(Near infrared reflection spectroscopy, NIRS)无损伤分析石榴中硬度、可溶性固形物的原理是:利用分子中的 C—H、N—H、O—H、C—O 等化学键的泛频振动或转动对近红外光的吸收特性,以漫反射方式获得在近红外区的吸收光谱,通过逐步多元线性回归、主成分回归、偏最小二乘法等现代化学计量学手段,建立物质的特征光谱与待测成分含量之间的线性或非线性模型,从而实现利用物质近红外光谱信息对目标样品成分的快速测定。

5 仪器

近红外光谱分析仪:扫描范围 1000 nm~2500 nm;仪器波长准确度优于 0.2 nm,波长重现性优于 0.02 nm;近红外光谱仪附带软件具有近红外数据的采集、处理功能,能够建立可靠的定标模型。

6 测定

6.1 测试前的准备

6.1.1 将完整的石榴样品表面适当地清洁,果实表面应无尘土、伤痕、腐烂、生理性病害、侵染性病害、叶摩擦等。

6.1.2 按照近红外分析仪要求进行仪器预热和自检测试。

6.1.3 在使用状态下每天至少用监控样品对近红外分析仪监测一次。应跟踪每天监测的结果,同一监控样品的测定结果与最初的测定结果比较,应保证符合 9.2 的规定。

6.2 定标模型的建立

6.2.1 样品集的选择

参与定标的石榴样品应具有代表性,样品应包含不同成熟度,不同大小,即硬度、可溶性固形物的含量范围能涵盖未来要分析的样品特性,创建一个新的模型,至少要收集 100 个以上石榴果实,通常以 100 个~150 个果实为宜。

6.2.2 光谱数据收集

光谱数据收集过程中,测定条件以及样品和环境温度尽量保持一致。每个果实相对阴、阳面各取一点,每点扫描3次,定时取三点扫描的光谱平均值。当样品温度与环境温度相差大时,应取不同温度下的果实5个,采集光谱数据加到预测模型中。

6.2.3 预测值的标准理化分析方法

光谱采集后,在每个果实阴、阳面相应的位置上取样,按 NY/T 2009-2011 方法分别测定果实硬度,然后按 NY/T 2637-2014 方法分别测定果实中可溶性固形物含量。

6.2.4 定标模型建立

采用建模软件,优化参数,进行光谱预处理,同时,使用改进的偏最小二乘法(modified partial least square,简称 MPLS)或马氏距离判别法等,利用化学计量学原理建立定标模型。

定标模型的决定系数(定标集 R^2 、验证集 r^2)、定标标准差(SEC)和预测标准差(SEP)参见附录 A,具体计算见公式(1)、(2)、(3)。

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_c} (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_c - k - 1}} \quad (1)$$

式中:

y_i ——样品*i*的标准理化分析方法测定值;

$\hat{y}_i$ ——样品*i*的近红外光谱法测定值;

n_c ——定标集样品数;

k ——回归因子数目。

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i - Bias)^2}{n - 1}} \quad (2)$$

式中:

$\hat{y}_i$ ——样品*i*的近红外光谱法测定值;

y_i ——样品*i*的标准理化分析方法测定值;

n ——样品数;

Bias——系统偏差,即偏差之和除以样品数, $Bias = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i$ 。式中 d_i 为验证样品*i*组成的近红外测定值与标准值的差,即 $d_i = \hat{y}_i - y_i$ 。

$$R^2(r^2) = \left[1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \right] \times 100\% \quad (3)$$

式中:

y_i ——样品*i*的标准理化分析方法测定值;

$\hat{y}_i$ ——样品*i*的近红外光谱法测定值;

$\bar{y}$ ——标准参考值的平均值;

n ——样品数目,定标样品集为 n_c ,验证样品集为 n_p 。

6.2.5 定标模型验证

使用定标样品集之外的样品(预测样品集)验证定标模型的准确性和重复性,选择定标集样品数量的1/5~1/4(20~30个果实),应用建立的模型进行检测,然后采用6.2.3方法分析其化学值,比较定标标准偏差(SEC)和预测标准偏差(SEP)等参数,硬度的 $SEP \leq 0.8$;可溶性固形物含量的 $SEP \leq 0.8$ 。

6.3 试样的测定

6.3.1 定标模型的选择

6.3.1.1 选择原则

根据试样选用对应的定标模型,即定标样品的NIRS光谱应能代表试样的NIRS光谱。

6.3.1.2 选择方法

比较二者光谱间的马氏距离(H)。如果试样的 H 小于或等于马氏距离阈值(H_L),则可选用该定标模型;如果试样的 H 大于 H_L ,则不能选用该定标模型。具体计算公式见(4)、(5)。

$$H_i = \sqrt{(t_i - \bar{T}) \times M^{-1} \times (t_i - \bar{T})'} \quad (4)$$

式中：

H_i ——定标集样品 z 的马氏距离；

t_i ——定标集样品 i 的光谱得分；

$\bar{T}$ ——定标集 n_c 个样品光谱的平均得分矩阵， $\bar{T} = \frac{\sum_{i=1}^{n_c} t_i}{n_c}$ ；

M ——定标集样品的马氏矩阵（Mahalanobis 矩阵）， $M = \frac{(T - \bar{T})(T - \bar{T})'}{n_c - 1}$ ；

T ——定标集样品光谱得分矩阵。

$$H_L = \bar{H} + 3 \times SD_{MD} \dots \dots \dots (5)$$

式中：

$\bar{H}$ ——定标集样品马氏距离的平均值；

SD_{MD} ——定标集样品马氏距离的标准差。

6.3.2 定标模型的升级

在对来自与建模所用样品集不同产地、不同成熟度、不同栽培方式或不同年份等的果实进行检测前，如果试样的 H 大于 H_L ，需要升级定标模型，操作上是将新采集到的具有代表性的石榴果实 25~45 个，扫描其近红外光谱，用标准理化分析方法测定相应的硬度和可溶性固形物含量，然后将这些样品相应参数加入到定标样品集中，用原有的定标方法进行计算，即获得升级的定标模型。

6.3.3 试样的测定

测试样品温度应和环境温度尽量保持一致。在每个果实的相对阴、阳面各取一点，进行标记，标记的每点附近扫描 3 次，定标时取三点扫描的光谱平均值，根据试样的 NIR 光谱，将其在各波长点处的吸光度值代入相应的定标模型，即可得到相应的检测结果，如果试样的 H 小于或等于则仪器将直接给出试样的测定结果，计算平均值，作为果实的测定结果，单位为质量百分数（%），硬度小数点后保留二位，可溶性固形物小数点后保留一位。

7 结果处理和表示

7.1 为了得到有效的结果，测试结果应在仪器使用的定标模型所覆盖的成分含量范围内。

7.2 两次测定结果的绝对差应符合 9.2 的要求，取两次数据的平均值为测定结果，测定结果保留小数点后一位。

7.3 如果两个测试结果的绝对差值不符合 9.2 的要求，则必须再进行 2 次独立测试，获得 4 个独立测试结果。若 4 个独立测试结果的极差（ $X_{max} - X_{min}$ ）等于或小于允许差的 1.3 倍，则取 4 个独立测试结果的平均值作为最终测试结果；如果 4 个独立测试结果的极差（ $X_{max} - X_{min}$ ）大于允许差的 1.3 倍，则取 4 个独立测试结果的中位数作为最终测试结果。

7.4 对于仪器报警的异常测定结果，所得数据不应作为有效数据。异常样品的确认和处理按第 8 章的要求执行。

8 异常样品的确认和处理

8.1 异常样品的确认

8.1.1 形成异常测定结果的原因，可能来自于以下几个方面：

- 该样品硬度、可溶性固形物含量超过了该仪器定标模型的范围；
- 该样品品种与参与该仪器定标样品集的品种有很大差异；
- 采用了错误的定标模型；
- 光谱扫描过程中样品发生了位移；
- 样品温度超出定标模型规定的温度范围。

8.1.2 应对造成测定结果异常的原因进行分析和排除，再进行第二次近红外测定，如仍出现报警，则确认为异常样品。

8.2 异常样品的处理

8.2.1 异常样品的再次测定

异常样品的硬度应按 NY/T 2009-2011 规定的方法进行测定；异常样品的可溶性固形物含量应按 NY/T 2637-2014 规定的方法进行测定，并封存样品。

8.2.2 确定异常样品类型

如果异常样品加入定标模型后，SEC 不会显著增加（变化范围小于 5%），将其加入到定标模型中，对定标模型进行升级；如果异常样品加入定标模型后，SEC 将显著增加，则表示该样品需要放弃。

8.2.3 通报异常样品

应将异常样品的情况通报标准制定单位，以利于今后对定标模型进行升级。

9 准确性和精密度

9.1 准确性

验证样品集硬度扣除系统偏差后的近红外测定值与其按 NY/T 2009-2011 规定的方法进行测定的结果之间的标准差（SEP）应不大于 0.8%。

验证样品集可溶性固形物含量扣除系统偏差后的近红外测定值与其按 GB/T 5009.88 规定的方法进行测定的结果之间的标准差（SEP）应不大于 0.8%。

9.2 重复性

在同一实验室，由同一操作者使用相同的仪器设备，按相同测定方法，在短的时间内通过重新分样和重新装样，对同一被测样品相互独立进行测定，获得的两次硬度、可溶性固形物含量测定结果的绝对差，当硬度、可溶性固形物在 10% 以下时，应不大于 0.7%，当可溶性固形物含量在 10% 以上时，应不大于 0.5%。

10 测试报告

测试报告应包括（但不限于）：

- 定标模型名称及编号；
- 定标模型的适用浓度范围；
- 定标模型允许温度范围；
- 近红外分析仪，应提供以下信息：
 - 验证样品集含量范围；
 - 验证样品集的测试温度范围；
 - 验证单位及验证时间；
- 仪器型号与序列号；
- 监控样品日常监控信息；
- 试样的名称及编号；
- 试样采样方法；
- 试样制备方法；
- 试样测试时的温度；
- 试样测定结果；
- 采用的测定方法标准；
- 出现异常样品时，应提供异常样品类型及处理的有关信息；
- 测试单位、测试人及测试时间；
- 本标准未规定的，或认为是非强制性的，以及可能影响测定结果的全部细节。

附录 A（资料性）

定标模型的评价参数包括：定标模型的决定系数（ R^2 、 r^2 ）和定标标准差（SEC）、预测标准差（SEP）。

表 A 定标模型的评价参数

参数指标	含量范围 %	RC	RP	SEC	SEP
硬度	3.99~12.07	>0.90	>0.85	≤0.6	≤0.8
可溶性固形物	7.0~17.0	>0.90	>0.85	≤0.6	≤0.8

团体标准《石榴品质无损快速测定 近红外法》编制说明

标准名称	石榴品质无损快速测定 近红外法	标准主要起草人	严欢、阿依古丽·塔什波拉提、马玉花、孙蕾、李国柱、何军、向超、杨璐、李慕春、胡小明、刘军、王苗苗、艾合买提江·艾海提、田合、沈珂、卢彬、贾淑华、李玉路、郭姝含、李运干
标准制订背景： 新疆是著名的瓜果之乡，有着丰富的水果资源。然而，新疆的水果产后处理技术和再加工水平较低，水果检测和分选手段技术也相对落后，技术上的不足影响了水果的品质与销售，进而降低了新疆水果在国内国际市场上的竞争力。近年来，近红外光谱技术凭借快速、无损、无污染、在线检测及多组分同时测定等优点，被广泛应用于农产品内部品质的快速无损检测中。目前水果检测一般采用大型近红外光谱仪进行抽样检测，主要检测水果酸度、甜度等性质的含量大小。而石榴中硬度和可溶性固形物含量是衡量水果口感和营养价值的关键指标，也是判断水果成熟度的主要依据，所以检测石榴的硬度和可溶性固形物含量对于判断其内部品质和采收时间具有非常重要的意义。对推进新疆林果业的全面发展，为充分开发利用新疆林果业资源、良种选育与精深加工提供理论依据；同时也对优质新疆林果业品种适生区划、深化新疆林果产业精准升级、增加经济和生态效益有重要的指导意义；该标准是对新疆林果业有序发展的科技保障，更是对目前新疆全面深入推进脱贫攻坚的有力支持。			
主要工作过程： 为确保标准内容的准确性、实用性和客观真实性，标准起草组主要开展了以下工作： （1）2020年1月4日，根据新疆维吾尔自治区科学技术厅资助的2020年自治区创新环境（人才、基地）建设专项——科技创新基地建设（资源共享平台建设）：新疆地理标志林果产品品质特征成分数据库构建（项目编号：PT2009）的项目成立标准起草组，明确责任分工，进行了大量的前期走访、调研、资料研究等工作，制定项目推进计划，明确标准的研究思路 and 标准编制框架。 （2）工作分工：新疆维吾尔自治区分析测试研究院、新疆师范大学、新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院、新疆林业测试中心提出制定本标准的计划并进行近红外建模、验证等工作；协作单位：新疆大学生命科学与技术学院、阿拉尔市食品药品检验所、新疆兵团第一师阿拉尔市果业行业联合会、新疆瑞合食品有限公司、新疆御农果业有限责任公司参与了用标准方法测定水分、硬度和可溶性固形物的工作，新疆维吾尔自治区标准化研究院负责指导本标准的构架及撰写。			
标准编制原则与主要内容： 编制原则：本标准的起根据 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写》及《中华人民共和国 食品安全法》的相关规定进行。 主要内容：无损快速测定石榴果实中硬度、可溶性固形物含量近红外光谱方法。			
采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况： 本标准与已有的标准相比，具有无损、快速、同时测定多个反应品质的参数等优点。			
与现行有关法律法规和强制性标准的关系： 本标准是建立在标准方法基础上的苹果品质（硬度、可溶性固形物）近红外无损快速测定方法，是现行法律法规和强制性标准的升级和有益补充。			
备案前的公示（征求意见）及意见采纳情况说明： 此行业标准经过“全国团体标准信息平台管理系统”在2024年9月23日-10月23日网上征求意见，未收到任何意见。			