

近红外光谱分析技术在水果品质无损检测上的应用

雷松泽^① 姚红革

(西安工业大学计算机科学与工程学院 西安市 710032)

摘 要 近红外光谱分析技术具有快速、非破坏性、低成本及同时测定多种成分等特点,在很多领域得到广泛应用。本文简介了近红外光谱技术的检测原理,指出其检测优点和不足。综述了国内外将近红外光谱技术应用于水果品质无损检测方面的研究进展,并对利用近红外光谱技术进行水果品质无损检测的研究前景进行了展望。

关键词 近红外光谱; 水果; 品质; 无损检测

中图分类号: O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2009)04-0775-05

1 前言

水果品质检测技术多年来一直是农业工程领域的重要研究课题。随着计算机技术的迅速发展以及化学计量学方法研究的日益深入,近红外光谱技术在农畜产品品质检测领域得到较快发展。近红外光谱法是利用物质对光的吸收、散射、反射和透射等特性来确定其成分含量的一种非破坏性检测技术。将近红外光谱技术应用于水果内部品质的检测,检测时间仅需数秒钟,而且可以同时检测多种成分,实现水果品质的快速分析,对水果生产、加工质量的控制,具有十分重要的作用。

2 近红外光谱分析技术

2.1 近红外光谱原理

近红外光 NIR(Near Infrared)是介于可见光谱区和中红外光谱区之间的电磁波,其波长范围约为 780—2526nm,波数范围约为 12820—3959 cm^{-1} 。有机物以及部分无机物分子中化学键结合的各种基团(如 $\text{C}=\text{C}$, $\text{N}=\text{C}$, $\text{O}=\text{C}$, $\text{O}=\text{H}$, $\text{N}=\text{H}$)的运动(伸缩、振动、弯曲等)都有它固定的振动频率。当分子受到红外线照射时,被激发产生共振,同时光的能量一部分被吸收,测量其吸收光,可以得到极为复杂的图谱。这种图谱就表示被测物质的特征。不同物质在近红外区域有丰富的吸收光谱,每种成分都有特定的吸收特征,这为近红外光谱定量分析提供了基础。

2.2 近红外光谱法的特点

近红外光谱具有的优势为:(1)它属于非破坏性检测,可保留农产品完整外表而得其内在品质;(2)测试简单,无繁琐的前处理和化学反应过程;(3)测试速度快,大大缩短测试周期;(4)近红外吸收光谱包含了待测农产品的所有成分吸收信息,可同时检测多种内部成分;(5)对测试人员无专业化要求,且单人可完成多个化学指标的测试;(6)测试过程无污染,检测成本低;(7)随模型中

^① 联系人,电话:(029)88132866; E-mail:lei-sz@163.com

作者简介:雷松泽(1974—),男,辽宁省辽中县人,讲师,在读博士,主要研究领域为模式识别,智能检测等。

姚红革(1968—),男,陕西省临潼市人,讲师,在读博士,主要研究领域为机器视觉,计算机仿真等。

收稿日期:2009-02-08;接受日期:2009-02-23

优秀数据的积累,模型不断优化,测试精度不断提高;(8) 测试范围可以不断拓展。

近红外光谱也有其固有的弱点如:(1) 由于物质在近红外区吸收弱,灵敏度较低,一般含量应 $> 0.1\%$;(2) 近红外光谱技术只提供对检验个体一个小区域的检测,并且水果的品质在空间上存在差异;(3) 建模工作难度大,需要有经验的专业人员和来源丰富的有代表性的样品,并配备精确的化学分析手段;(4) 每一种模型只能适应一定的时间和空间范围,因此需要不断对模型进行维护,用户的技术会影响模型的使用效果^[1]。

3 国内外研究进展

光谱采集模式主要有透射(Transmission)、漫反射(Interactance)等。透射可以检测果实内部特征,适宜检测苹果内部水心、褐腐病、鸭梨内部褐变等果皮较厚的果实。漫反射只能获取一个方向且为果皮附近果肉信息,适宜检测果皮较薄的桃、梨、苹果等果实的糖酸度^[2]。

近红外无损检测研究成果内容包括水果内部成分含量,如糖度、酸度、硬度及其维生素含量等,水果的内部品质判别,如苹果的水心、褐腐病、果肉褐变及梨黑心病等,以及浅层损伤,苹果碰伤等。以下总结了近两年的国内外近红外水果无损检测的研究进展。

3.1 国外研究现状

Sirisomboon^[3]等人(2007年)选用 2nm 光谱间隔,通过光纤光度相互作用采集 1100—2500nm 之间完整日本梨和梨汁的近红外漫反射光谱,预测 1997—1998 年收集的日本梨的胶质组成,对原始光谱和二阶微分光谱进行多元线性回归。但试验结果显示,1998 年的梨子模型不适合预测 1997 年的梨子数据。

Zou^[4]等人(2007年)用近红外光谱测定苹果的可溶性固体含量,研究快速有效地选择光谱波长区域的方法。使用向前间隔偏最小二乘和向后间隔偏最小二乘方法取得了满意的结果。

Xing^[5]等人(2007年)使用近红外光谱检测苹果擦伤的方法。在 400—1700nm 下获取漫反射光谱数据,使用预测变软指数的方法检测苹果擦伤,变软指数与苹果组织的 E-系数相关联。利用为变软指数开发的算法进行分类取得了超过 95% 的正确率。

Fu^[6]等人(2007年)比较了可见/近红外光谱检测梨褐心病的在漫反射方式和透射方式下的不同。实验在两种方式下分别获取梨的数据,使用分类算法将有褐心病和没有褐心病的梨分类。结果显示透射方式下分类正确率高于漫反射方式。

Sinelli^[7]等人(2008年)用近/中红外反射光谱无损测量蓝莓的营养成分,使用偏最小二乘法(PLS)建立预测模型。实验结果显示在近红外反射光谱区域能估计出酚类、类黄酮和花青素总含量,在中红外光谱区域能估计酚类元素含量。但在近/中红外光谱区域均不能很好地估计出抗坏血酸成分。

Liu^[8]等人(2008年)用可见/近红外反射光谱(光谱范围在 350—1800nm)无损测量梨的可溶性固体含量和硬硬度。使用多元线性回归(MLR)、主成分回归(PCR)和偏最小二乘法回归(PLSR)进行预测。其结果为在梨的赤道位置使用偏最小二乘法回归(PLSR)获得最佳的预测结果。

3.2 国内研究现状

3.2.1 苹果品质检测

董一威^[9]等人(2007年)采用 CCD 近红外光谱系统,通过 Y 型光纤采集红富士苹果的漫反射光谱,利用偏最小二乘回归(PLSR)建立苹果糖度、酸度的定量预测模型。

方法。在近红外苹果糖度无损检测中, 将遗传算法(GA)应用在偏最小二乘法(PLS)校正模型的波段优化选择中具有显著的效果。

庆兆^[12]等人(2008年)利用可见-近红外激光漫反射光谱图像法及化学计量学方法检测了苹果的可溶性固形物含量和硬度。

杜冉^[13]等人(2008年)运用近红外透射光谱技术, 使用偏最小二乘法建立预测模型, 快速分析了苹果的糖度和硬度。

3.2.2 梨品质检测

傅霞萍^[14]等人(2007年)应用傅里叶漫反射近红外光谱技术, 利用偏最小二乘法、主成分回归、逐步多元线性回归等建立数学模型, 分析梨的坚实度。

张楠^[15]等人(2007年)在波长 643.26—928.35nm 范围内, 用近红外透射光谱测定水晶梨糖度。

孙通^[16]等人(2008年)应用近红外透射技术, 使用偏最小二乘回归(PLS)和主成分回归(PCR)建立梨可溶性固形物(SSC)的在线预测模型, 在 550—850nm 波段的建模结果好。

纪淑娟^[17]等人(2008年)获得南果梨样品的光谱数据, 分别以可溶性固形物含量(SSC)、还原糖含量(RSC)、总酸度含量(TA)和有效酸度(pH)为定标参数建立四项指标近红外定标模型。

刘燕德^[18, 19]等人(2008年)应用可见/近红外光谱, 采用偏最小二乘法和主成分回归等方法, 对梨水果的可溶性固形物、梨表面色泽进行无损检测研究。

3.2.3 柑橘、脐橙品质检测

夏俊芳^[20, 21]等人(2007年)利用小波变换对柑橘和脐橙的近红外光谱信号进行了消噪处理, 并运用偏最小二乘法建立了柑橘可溶性固形物、糖度、酸度、维生素 C 含量和脐橙维生素 C 含量的校正预测模型。

陆辉山^[22]等人(2007年)用可见/近红外光谱漫透射方式对柑橘类水果的可溶性固形物含量进行无损定量分析。

文建萍^[23]等人(2007年)采用色差计来测量赣南脐橙的表面颜色, 用近红外漫反射光谱并结合多元校正算法偏最小二乘法(PLS), 建立了赣南脐橙颜色指标 L、a、b 的定量模型。

刘燕德^[24—28]等人(2007, 2008年)应用可见/近红外光谱, 采用偏最小二乘法和主成分回归方法, 对赣南脐橙可溶性固形物、南丰蜜桔可溶性固形物、南丰蜜桔维生素 C 含量、南丰蜜桔糖度进行无损检测研究。

3.2.4 其他水果品质检测

田海清^[29]等人(2007年)采用偏最小二乘法(PLS)和主成分回归法(PCR)建立了西瓜坚实度与漫透射光谱的无损检测数学模型, 其结果表明: 光谱经二阶微分处理并使用 Savitsky-Golay 法滤波后, 采用 PLS 法可以得到最好的西瓜坚实度建模结果。

马广^[30]等人(2007年)在 800—2500nm 光谱范围, 用近红外漫反射光谱, 采用偏最小二乘回归方法建模无损检测大白桃糖度。

冯晓元^[31]等人(2008年)在 600—1848nm 近红外漫反射光谱区域, 采用改进偏最小二乘法建立的预测模型预测久保桃样品的可溶性固形物, 具有较高的相关性。

4 发展前景与展望

从目前国内外研究进展情况来看, 由于近红外光谱法的快速、非破坏性、无试剂分析、安全、高效、低成本及同时测定多种成分等特点, 必将成为水果无损检测经济、有效且最具发展前景的分析

技术之一。传统化学方法分析耗时、费力,许多现代化的仪器又体积重量大、实时性差,因而能实时测量水果各项品质的便携式水果品质检测仪将是迫切需要的设备。随着近红外光谱仪硬件设备成本不断降低,进一步完善软件的算法,提高从复杂的近红外光谱中提取有效信息的效率,增加光谱的信噪比,近红外光谱法的应用前景将更加广阔。

参考文献

- [1] 王多加,周向阳,金同铭等.近红外光谱检测技术在农业和食品分析上的应用[J].光谱学与光谱分析,2004,24(4):447—450.
- [2] 韩东海,王加华.水果内部品质近红外光谱无损检测研究进展[J].中国激光,2008,35(8):1123—1131.
- [3] Sirisomboon P, Tanaka M, Fujita S *et al.* Evaluation of Pectin Constituents of Japanese Pear by Near Infra-Red Spectroscopy[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 78(2): 701—707.
- [4] Zou X, Zhao J, Li Y. Selection of the Efficient Wavelength Regions in FT-NIR Spectroscopy for Determination of SSC of 'Fuji' Apple Based on BiPLS and FiPLS Models[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2007, 44(2): 220—227.
- [5] Xing J, De Baerdemaeker J. Fresh Bruise Detection by Predicting Softening Index of Apple Tissue using VIS/NIR Spectroscopy[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2007, 45(2): 176—183.
- [6] Fu X, Ying Y, Lu H *et al.* Comparison of Diffuse Reflectance and Transmission Mode of Visible-Near Infrared Spectroscopy for Detecting Brown Heart of Pear[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 83(3): 317—323.
- [7] Sinelli N, Spinardi A, Di Egidio V *et al.* Evaluation of Quality and Nutraceutical Content of Blueberries (*Vaccinium Corymbosum* L.) by Near and Mid-Infrared Spectroscopy[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2008, 50(1): 31—36.
- [8] Liu Y, Chen X, Ouyang A. Nondestructive Determination of Pear Internal Quality Indices by Visible and Near-Infrared Spectrometry[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2008, 41(9): 1720—1725.
- [9] 董一威,籍保平,史波林等.苹果中糖酸度的 CCD 近红外光谱分析[J].食品科学,2007,28(8):376—380.
- [10] 王加华,孙旭东,潘璐等.基于可见/近红外能量光谱的苹果褐腐病和水心鉴别[J].光谱学与光谱分析,2008,28(9):2098—2102.
- [11] 王加华,韩东海.基于遗传算法的苹果糖度近红外光谱分析[J].光谱学与光谱分析,2008,28(10):2308—2311.
- [12] 庆兆,籍保平,史波林等.苹果品质检测的可见-近红外激光漫反射光谱图像法的方法研究[J].光谱学与光谱分析,2008,28(6):1273—1277.
- [13] 杜冉,阚建文,付家庭等.运用近红外透射光谱技术检测苹果内部品质[J].农机化研究,2008,(9):139—141.
- [14] 傅霞萍,应义斌,陆辉山等.应用多种近红外建模方法分析梨的坚实度[J].光谱学与光谱分析,2007,27(5):911—915.
- [15] 张楠,程玉来,李东华等.近红外透射光谱测定水晶梨糖度的初步研究[J].食品工业科技,2007,28(3):214—216.
- [16] 孙通,应义斌,刘魁武等.梨可溶性固形物含量的在线近红外光谱检测[J].光谱学与光谱分析,2008,28(11):2536—2539.
- [17] 纪淑娟,李东华,重藤和明.南果梨糖、酸度近红外光谱无损检测模型建立定标参数的确定[J].食品科学,2008,29(10):512—516.
- [18] 刘燕德,孙旭东,陈兴苗.近红外漫反射光谱检测梨内部指标可溶性固性物的研究[J].光谱学与光谱分析,2008,28(4):797—800.
- [19] 刘燕德,陈兴苗,欧阳爱国.梨表面色泽的可见/近红外漫反射光谱无损检测研究[J].红外与毫米波学报,2008,27(4):266—268.
- [20] 夏俊芳,李小昱,李培武等.基于小波消噪柑橘内部品质近红外光谱的无损检测[J].华中农业大学学报,2007,26(1):120—123.
- [21] 夏俊芳,李小昱,李培武,等.小波变换在脐橙维生素 C 含量近红外光谱预测中的应用[J].中国农业科学,2007,40(8):1760—1766.
- [22] 陆辉山,傅霞萍,谢丽娟等.可见/近红外光估测完整柑橘水果可溶性固形物含量的研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(9):1727—1730.
- [23] 文建萍,陈兴苗,孙旭东等.可见近红外漫反射光谱法测定赣南脐橙的表面色泽[J].安徽农业科学,2007,35(36):2190—2192.
- [24] 刘燕德,欧阳爱国,罗吉等.近红外漫反射光谱检测赣南脐橙可溶性固形物的研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(11):2190—2192.

[25] 刘燕德, 陈兴苗, 欧阳爱国. 可见/ 近红外光谱法无损检测赣南脐橙可溶性固形物[J]. 光学学报, 2008, 28(3): 478—481.

[26] 刘燕德, 陈兴苗, 孙旭东. 可见/ 近红外漫反射光谱无损检测南丰蜜桔维生素 C 的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(10): 2318—2320.

[27] 刘燕德, 罗吉, 陈兴苗. 可见/ 近红外光谱的南丰蜜桔可溶性固形物含量定量分析[J]. 红外与毫米波学报, 2008, 27(2): 119—122.

[28] 刘春生, 周华茂, 孙旭东等. 最小二乘法-可见/ 近红外光谱测定南丰蜜桔糖度的研究[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2008, 32(6): 788—797.

[29] 田海清, 应义斌, 陆辉山等. 可见/ 近红外光谱漫透射技术检测西瓜坚实度的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6): 1113—1117.

[30] 马广, 傅霞萍, 周莹等. 大白桃糖度的近红外漫反射光谱无损检测试验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(5): 907—910.

[31] 冯晓元, 王宝刚, 李文生等. 近红外漫反射光谱预测久保桃可溶性固形物初步实验研究[J]. 食品工业科技, 2008, 29(3): 273—275.

Applications of Near Infrared Spectrum Technique
for Non-Destructive Measurement of Fruit Quality

LEI Song-Ze YAO Hong-Ge

(Computer Science and Engineering College, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, P. R. China)

Abstract Near infrared spectrum technique is rapid, non-destructive technique, and is cheap to implement and can measure many ingredients at the same time. It has been widely used in many fields. The principle of measurement by near infrared spectrum is briefly introduced, and the advantages and shortcomings are pointed out. The latest studies of China and foreign countries are reviewed, and the research prospect is predicted in this field.

Key words Near Infrared Spectrum; Fruit; Quality; Non-Destructive Measurement

北京高校图书馆期刊工作研究会最新评选结果汇编
北 京 大 学 出 版 社 出 版
《中文核心期刊要目总览》(2008)
化学/ 晶体学类核心期刊一览表

序号	刊 名	序号	刊 名	序号	刊 名
1	高等学校化学学报	10	分析测试学报	19	化学试剂
2	分析化学	11	化学通报	20	功能高分子学报
3	化学学报	12	分子科学学报	21	光谱实验室
4	催化学报	13	分析科学学报	22	合成化学
5	无机化学学报	14	中国科学(B 辑), 化学	23	人工晶体学报
6	物理化学学报	15	化学进展	24	影像科学与光化学
7	有机化学	16	理化检验(化学分册)	25	计算机与应用化学
8	分析试验室	17	分子催化	26	核化学与放射化学
9	色谱	18	化学研究与应用		