

苹果近红外光谱无损检测技术的研究进展

宫元娟^{1,2}, 匡立学^{1,3}, 冯叙桥^{*1,3}

(1. 沈阳农业大学 食品营养、质量与安全研究所, 辽宁 沈阳 110866; 2. 沈阳农业大学 工程学院, 辽宁 沈阳 110866; 3. 沈阳农业大学 食品学院, 辽宁 沈阳 110866)

摘要: 介绍了 NIR(近红外)无损检测技术的基本原理和数据处理方法, 综述了国内外应用 NIR 无损检测技术在苹果糖度、酸度等内部品质以及褐变和病害等内部缺陷方面的研究现状, 展望了苹果 NIR 光谱无损检测技术研究方向和应用前景。

关键词: 近红外, 无损检测, 苹果

中图分类号: TS 207.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-1689(2012)06-0570-05

Advances on Near-Infrared Nondestructive Testing Technology of Apples

GONG Yuan-juan², KUANG Li-xue^{1,2}, FENG Xu-qiao^{*1,2}

(1. Institute of Food Nutrition, Quality and Safety, Shenyang Agricultural University, Shenyang, 110866; 2. College of Engineering, Shenyang Agriculture University, Shenyang, 110866; 3. College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang, 110866)

Abstract: The review firstly introduce the fundamental principles and experimental data handling methods of NIR spectroscopy. Then the progress of the nondestructive testing application on apples in the aspects of internal attributes such as sugar degree and acidity and of internal defect such as browning and diseases were summarized. Furthermore, the perspectives of research and application of near-infrared nondestructive testing technology on apples were provided.

Key words: near-infrared, nondestructive testing, apple

中国是世界上生产苹果的第一大国, 苹果品质的好坏直接影响食用口感, 进而影响到出口及中国国内的销售情况^[1]。因此, 苹果品质的判断和检测一直是果农、企业和科研工作者关注的重要研究课题。在苹果的品质检测中, 苹果的糖度、酸度、硬度、脆度以及含水量等都是衡量苹果品质重要的指标。传统的检测方法往往采用抽样方式的化学检测, 这些方法大多存在分析过程比较复杂、耗时长、检测费用高、技术条件复杂、难于实现即时监控及

需要破坏样品等缺点^[2]。NIR(近红外, Near Infrared)光谱检测技术结合了光谱测量技术、计算机技术和化学计量学技术, 是利用 NIR 光源对检测对象进行照射, 然后对携带物质信息的反射光或透射光等进行分析, 从而快速估测出测定对象中某一项或几项成分含量的测量技术^[3]。该技术具有简单无损、分析效率高、分析速度快、分析成本低、重现性好、样品无需预处理、光谱测量方便、适合于现场检测和在线分析等独特优势, 因此, 应用该技术对苹

收稿日期: 2012-03-20

基金项目: 沈阳市科技计划项目(F11-123-3-00)。

作者简介: 宫元娟(1963-), 女, 辽宁瓦房店人, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事农产品深加工研究。

E-mail: yuanjuangong@163.com

果进行无损检测不仅具有可能性,而且意义重大。

1 NIR无损检测技术概述

1.1 NIR 光谱分析技术原理

NIR 是波长范围介于可见光与中红外区之间的电磁波,波长范围为 $780\sim 2\,526\text{ nm}$,波数范围 $12\,820\sim 3\,959\text{ cm}^{-1}$ 。其光谱的产生来源于物质的化学键(如 O-H、N-H、C-H、C=C、N=C、O=C、O=H、N=H)对红外线产生倍频和合频吸收。NIR 无损检测技术具有漫反射、透射和漫透射 3 种测量形式,反射光谱是根据反射与入射光强的比例关系来获得物质在 NIR 区的吸收光谱,其正常工作范围是 $1\,100\sim 2\,500\text{ nm}$ 。透射光谱是根据透射与入射光强的比例关系来获得物质在 NIR 的吸收光谱,其正常的工作波长范围是 $850\sim 1\,050\text{ nm}$ ^[4]。

1.2 NIR 光谱数据处理方法

1.2.1 光谱数据的预处理 NIR 光谱在检测过程中,测到的光谱信号除含样品待测成分信息外,还包括各种仪器噪声,如基线漂移、杂散光、样品背景等,在此条件下建立的校正模型准确性较差。所以,在建立校正模型前要对测量的光谱进行预处理来减弱甚至消除各种非目标因素对光谱信息的影响。常用的预处理方法包括:滤除高频噪声(卷积平滑、傅里叶变换、小波变换等)、光谱信号的代数运算(中心化、标准化处理等)、消除仪器背景和漂移影响的基线校正(多元散射校正、微分处理、标准归一化处理等)等方法^[5]。

刘燕德(2006 年)^[6]等人比较了多元散射校正、微分处理、标准归一化处理以及将多元散射校正分别与一阶微分、二阶微分相结合的六种不同的光谱预处理方法,对用 PLS(偏最小二乘法)建立模型的预测结果的影响,结果显示标准归一化处理和一阶微分处理最好,校正相关系数都为 0.967。史波林等人(2009 年)^[7]通过 PLS 分别建立去皮前后苹果硬度的 NIR 回归模型,采用 MSC(光谱多元散射校正)、微分处理(Derivative)、DOSC(直接正交信号校正)等预处理方法,利用 GA(遗传算法)的有效波段选择方法来消除果皮对模型精度的影响,使所建模型的相关系数 r 由 0.753 提高到 0.805,预测 RS-DP(相对误差)从 16.71%显著下降到 12.89%,接近采用苹果果肉建模的预测性能(12.36%),达到

了对苹果硬度的 NIR 无损检测要求。

1.2.2 NIR 光谱数据的建模方法 目前,在利用 NIR 光谱无损检测过程中,建立数学模型有 MLR(多元线性回归)、SMR(逐步回归)、PCA(主成分分析)、PCR(主成分回归)、PLS(偏最小二乘法)、ANN(人工神经网络)、TP(拓扑)和 SVM(支持向量机)等方法。MLR 和 SMR 法在分析样品时只用了一些特征波长点的光谱信息,其他点的信息被丢失,建立的模型准确性较差。PCR 和 PLS 的显著特点是利用了全部光谱信息,可以压缩所需样品数量,不需专门寻找建模波长,将高度相关的波长点归入一个独立变量中,根据维数不多的独立变量建立回归方程,分析精度比 MLR 和 SMR 高。ANN 可以很好的对数据模式进行解析和分类,适合非线性模型的建立,抗干扰,抗噪声能力强。TP 和 SVM 两种方法由于过程复杂,难于直接理解,目前应用较少^[8]。

王加华和韩东海(2008 年)^[9]将 GA 应用到 PLS 校正模型的波段优化选择中,能更快达到更优解,有效提高测量精度,减少建模所用变量。Zhu 等(2009 年)^[10]运用 HLA(混合线性分析)、PLS(偏最小二乘法)和 LS-SVM(偏最小二乘支持向量机)3 种不同的建模方法,对苹果糖度分别建立了预测模型并对模型的预测标准偏差和相关系数进行了比较,结果显示 LS-SVM 模型预测效果较 HLA 和 PLS 好,且对异常样品包容性好,是较理想的线性多元校正模型。

2 NIR无损检测技术在苹果上的应用

2.1 苹果糖度和酸度无损检测研究

可溶性固形物包括糖和酸等可溶成分,但主要是指可溶性糖类,所以常将测得的可溶性固形物含量称为糖度,是判定苹果品质优劣的重要指标。在国外,Davenel et al(1987 年)^[11]、Murakami et al(1994 年)^[12]、Bellon-Maurel 和 Vigneau(1995 年)^[13]、Lammertyn et al(2000 年)^[14]、McGlone et al(2002 年)^[15]和 Peirs et al(2005)^[16]等人先后研究了在不同的波长内,利用 NIR 无损检测方法检测苹果的糖度、酸度,并取得了可喜成果,用 PLS 建立模型相关系数达 0.92。在国内,刘燕德等(2005 年)^[17]应用 NIR 漫反射光谱技术,并结合光纤传感

技术在 $10\,341\sim5\,461\text{ cm}^{-1}$ 光谱范围内建立了苹果糖度的数学模型和在 $10\,341\sim3\,818\text{ cm}^{-1}$ 光谱范围内建立了酸度的数学模型,样品预测值和真实值之间的相关系数分别为 0.970、0.906。赵杰文等(2005 年)^[18]在 $1\,300\sim2\,100\text{ nm}$ 波长范围内,利用 NIR 漫反射光谱技术检测了果皮对苹果糖度检测的影响,发现用带皮苹果的光谱预测糖度时,校正集的相关系数和 SEC(校正标准偏差)与去皮苹果的光谱对糖度的预测结果非常接近,从而认为在 $1\,300\sim2\,100\text{ nm}$ 波长范围内无损检测(即带皮检测)苹果的糖度是可靠的。周丽萍等人(2009 年)^[19]采用可见 NIR 光谱技术对苹果可溶性固形物含量的检测进行了研究,获取了苹果样本在 $345\sim1\,039\text{ nm}$ 波段的漫反射光谱,并且结合 PCA 和 BP 神经网络技术建立了苹果可溶性固形物含量的预测模型,其结果是 98% 以上预测样本的预测相对误差在 5% 以下,说明采用 NIR 光谱技术来建立苹果可溶性固形物的预测模型是可行的。

2.2 苹果硬度和脆度无损检测研究

在国外,对苹果硬度和脆度的相关研究也很多。Lammertyn 等(1998 年)^[20]利用可见光谱和 NIR 光谱($380\sim1\,650\text{ nm}$)来检测苹果硬度。Lu 等^[21](2002 年)利用波长为 $700\sim1\,700\text{ nm}$ NIR 漫反射光谱来检测苹果硬度,并建立了准确的苹果硬度的数学模型。Peng 和 Lu(2005 年)^[22]利用多光谱成像系统在 $680, 880, 905$ 和 940 nm 4 波段建立苹果硬度与漫反射光谱的数学模型,预测值和实际值的相关系数为 $0.76\sim0.82$ 。Tu(2009 年)^[23]应用 NIR 光谱技术建立了苹果坚实度的数学模型,将 GA 应用于 PLS 模型的波长选择,模型的预测相对误差下降了 3.9%。在国内,李桂峰等(2008 年)^[1]通过在波长 $800\sim2\,500\text{ nm}$ 范围内,选择合适的特征波长分别建立了苹果的硬度和脆度的数学模型并进行了指纹分析,其中硬度的特征波长为 $1\,657, 1\,725, 1\,790, 2\,455, 1\,929, 2\,304\text{ nm}$,模型的预测标准偏差和相关系数分别为 0.271 kg/cm^2 和 90.30% ,脆度的特征波长为 $1\,613, 1\,725, 1\,895, 2\,304, 2\,058, 2\,087, 2\,396\text{ nm}$,脆度的预测标准偏差和相关系数分别为 0.304 kg/cm^3 和 91.64% ,说明用 NIR 无损检测技术可有效地预测苹果的质地品质。

2.3 苹果褐变和病害无损检测研究

Clark(2005 年)^[24]和 McGlone 等(2005 年)^[25]

利用波长在 $700\sim900\text{ nm}$ 处 NIR 漫反射光谱检测“Braeburn”苹果的褐心病,所建模型的决定系数最高达 0.91。韩东海等(2004 年)先后对受损苹果颜色和组织的可见 NIR 光谱特性以及苹果水心病的光学无损检测进行了研究^[26],并探讨利用可见 NIR 光谱技术检测苹果内部褐变的可行性^[27]。田秀丽和付广伟(2005 年)^[28]以 NIR LED 为光源进行便携式苹果水心病快速分析仪的研制,但目前由于理论研究及多学科交叉研究不足,不能探索出苹果糖度、硬度等内部质量与水心病之间的内在联系,使得该仪器不能同时测量多种水果成分。

2.4 苹果 NIR 光谱影响因素研究

应用 NIR 光谱对苹果进行无损检测的研究结果受不同影响因素的制约,其中包括环境和样品温度、苹果的产地和品种、仪器的状态和参数设置等。刘燕德(2006 年)^[29]研究了不同测量距离、不同测试部位、不同表面颜色和不同仪器信号能量对仪器状态、样品参数、采样环境和测试条件等因素对苹果糖酸度 NIR 光谱响应特性的影响,从而得出了糖酸度检测的重要优化匹配参数。蔡宋宋等(2008 年)^[30]研究了测试部位和样品温度对分析模型精度的影响,发现在苹果的阳面和阴面各取 2 点测其光谱,将所测得的 4 个点的光谱混合后平均所得光谱建立模型的预测精度最高,当不同温度样品的添加量达到校正集样品数的 20% 时,基本可以消除温度波动对定量分析模型的影响。

3 NIR无损检测技术的研究展望及应用前景

随着消费者对水果内部营养价值的关注程度日益加深,传统的化学检测方法和人工视觉检测已不能完全满足生产发展的需求。NIR 无损检测技术具有简单、快速、无损等优点,其不仅能够测定和监控水果的外部品质,而且能够在不损坏样品的基础上检测水果的化学成分及其在生长和储存过程中的含量变化。有报道称,极少数研究人员开始对存在于果皮和果肉上的生理失调反应进行了评估、预测和监测^[31]。国内的 NIR 无损检测技术大都处于静态的实验室研究阶段,由于在线实时检测中所受的不稳定的影响因素太多,整个检测的实现是通过检测装置各个环节的结合共同完成的,所以检测系统中某些参数的波动或异常都会导致采集到的

光谱质量,所以在生产实际中并未得到广泛的应用。

对于 NIR 无损检测技术,以下几个方面将会成为今后的研究方向:(1)提高模型的适用性、稳定性和精确度。应更加广泛的采集苹果样品,增加样品数量,进一步维护和优化数学模型,对影响数学模型的各种因素进行修正,选择合适的光谱预处理方法和建模方法确保分析结果的准确性。(2)建立通用的苹果近红外无损检测模型,使其适用于不同类

型的近红外光谱仪,确保模型传递之后的效果。(3)开发能够准确测定苹果成熟度和预测苹果成熟期便携装置,并在此基础上实现动态条件下的苹果内部品质的实时在线监测与分级。(4)从长远角度分析,科研人员应以软件技术和网络技术为依托,发展免建模型的专用仪器,发展新的算法,发展智能化软件,使 NIR 无损检测技术得到更广泛的应用。

参考文献(References):

- [1] 李桂峰, 赵国, 王向东, 等. 苹果质地品质近红外无损检测和指纹分析[J]. 农业工程学报, 2008, 24(6): 169—173.
LI Gui-feng, ZHAO Guo-jian, WANG Xiang-dong, et al. Nondestructive measurement and fingerprint analysis of apple texture quality based on NIR spectra[J]. **Transactions of the CSAE**, 2008, 24(6): 169—173. (in Chinese)
- [2] 朱登胜, 俞冬丽, 张冬生. 基于光谱技术的苹果糖度快速无损检测研究[J]. 金华职业技术学院学报, 2009, 9(6): 37—41.
ZHU Deng-sheng, YU Dong-li, ZHANG Dong-sheng. A quick and Non-destructive measurement of soluble solids content of apple based on Visible/Near infrared spectroscopy[J]. **Journal of Jinhua College of Profession and Technology**, 2009, 9(6): 37—41. (in Chinese)
- [3] 李桂峰. 苹果果肉褐变机理和近红外无损检测技术研究[D]. 陕西: 西北农林科技大学, 2008, 8.
- [4] 潘立刚, 张缙, 陆安祥, 等. 农产品质量无损检测技术研究进展与应用[J]. 农业工程学报, 2008, 24(2): 325—327.
PAN Li-gang, ZHANG Jin, LU An-xiang, et al. Review on non-destructive determination technology for agricultural product quality[J]. **Transactions of the CSAE**, 2008, 24(2): 325—330. (in Chinese)
- [5] 刘建学. 实用近红外光谱分析技术[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 98.
- [6] 刘燕德. 水果糖度和酸度的近红外光谱无损检测研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2006: 50—61.
- [7] 史波林, 庆兆坤, 籍保平, 等. 应用 GA-DOSC 算法消除果皮影响近红外漫反射光谱分析苹果硬度的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(3): 665—675.
SHI Bo-lin, QING Zhao-kun, JI Bao-ping, et al. Using GA-DOSC method to eliminate interference of peel with prediction of apple firmness based on Near Infrared diffuse reflection spectra[J]. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, 2009, 29(3): 665—675. (in Chinese)
- [8] 刘建学. 实用近红外光谱分析技术[M]. 北京: 科学出版社, 2008. 12.
- [9] 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.
WANG Jia-hua, HAN Dong-hai. Analysis of near infrared spectra of apple SSC by genetic algorithm optimization[J]. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, 2008, 28(10): 2308—2311. (in Chinese)
- [10] Zhu DZ, Ji BP, Meng CY, et al. A comparison of near regression methods for the detection of apple quality by near infrared spectroscopy[J]. **Computer and Computing Technologies in Agriculture**, 2009, 3: 1671—1680.
- [11] Davenel A, Crochon M, Sevila F, et al. Nondestructive fruit control: Sugar content by near infrared reflectance[J]. **Euro. Food Chem.**, 1987, (4): 171—191.
- [12] Murakami M, Himoto J, Itoh K. Analysis of apple quality by near infrared reflectance spectroscopy[J]. **Faculty of Agriculture**, 1994, 66(1): 51—61.
- [13] Bellon-Maurel V, Vigneau JL. NIR fast spectrometer for fruit internal quality assessment[J]. **Harvest and postharvest technologies for fresh fruit and vegetables**, 1995: 471—476.
- [14] Lammertyn J, Peirs A, Baerdemaeker JD, et al. Light penetration properties of NIR radiation in fruit with respect to

- nondestructive quality assessment[J]. **Postharvest Biology and Technology**, 2000, 18: 121—132.
- [15] McGlone VA, Jordan RB, et al. VIS/NIR estimation at harvest of pre-and post-storage quality indices for 'Royal Gala' apple[J]. **Postharvest Biology and Technology**, 2002, 25: 135—144.
- [16] Peirs A, Schenk A, Nicola BM. Effect of natural variability among apples on the accuracy of VIS-NIR calibration models for optimal harvest date prediction [J]. **Postharvest Biology and Technology**, 2005, 35: 1—13.
- [17] 刘燕德, 应义斌, 傅霞萍. 近红外漫反射用于检测苹果糖度及有效酸度的研究[J]. **光谱学与光谱分析**, 2005, 25(11): 1793—1796.
- LIU Yan-de, YING Yi-bin, FU Xia-ping. Study on predicting sugar content and valid acidity of apples by Near Infrared diffuse reflectance technique[J]. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, 2005, 25(11): 1793—1796. (in Chinese)
- [18] 赵杰文, 张海东, 刘木华. 利用近红外漫反射光谱技术进行苹果糖度无损检测的研究[J]. **农业工程学报**, 2005, 21(3): 162—165.
- ZHAO Jie-wen, ZHANG Hai-dong, LIU Mu-hua. Non-destructive determination of sugar contents of apples using near infrared diffuse reflectance[J]. **Transactions of the CSAE**, 2005, 21(3): 162—165. (in Chinese)
- [19] 周丽萍, 胡耀华, 陈达, 等. 苹果可溶性固形物含量的检测方法[J]. **农机化研究**, 2009, 4(4): 104—106.
- ZHOU Li-ping, HU Yao-hua, CHEN Da, et al. Prediction model for soluble solids content of apple[J]. **Journal of Agricultural Mechanization Research**, 2009, 4(4): 104—106. (in Chinese)
- [20] Lammertyn J, Nicolai B, Ooms K, et al. Nondestructive measurement of acidity soluble solids and firmness of Jonagold apples using NIR spectroscopy[J]. **Trans of the ASAE**, 1998, 41(4): 1089—1094.
- [21] Lu R, Ariana DA. Near infrared sensing technique for measuring internal quality of apple fruit[J]. **Trans of the ASAE**, 2002, 8(5): 585—590.
- [22] Peng Y, Lu R. Modeling multispectral scattering profiles for prediction of apple fruit firmness[J]. **Trans of the ASAE**, 2005, 48(1): 235—242.
- [23] 屠振华, 籍保平, 孟超英. 基于遗传算法和间隔偏最小二乘的苹果硬度特征波长分析研究[J]. **光谱学与光谱分析**, 2009, 29(10): 2760—2764.
- TU Zhen-hua, JI Bao-ping, MENG Chao-ying. Analysis of NIR characteristic wavelengths for apple flesh firmness based on GA and iPLS[J]. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, 2009, 29(10): 2760—2764. (in Chinese)
- [24] Clark CJ, McGlone RB. Detection of brown heart in 'Braeburn' apple by transmission NIR spectroscopy[J]. **Postharvest Biology and Technology**, 2003, 28(1): 87—96.
- [25] McGlone VA, Martinsen PJ, Clark CJ, et al. On-line detection of brown heart in Braeburn apples using near infrared transmission measurements[J]. **Postharvest Biology and Technology**, 2005, 37(2): 142—151.
- [26] 韩东海, 刘新鑫, 赵丽丽, 等. 受损苹果颜色和组织的近红外光谱特性[J]. **农业机械学报**, 2003, 34(6): 112—115.
- HAN Dong-hai, LIU Xin-xin, ZHAO Li-li, et al. Color, tissue and Near-infrared spectrum characteristics of bruised apples[J]. **Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery**, 2003, 34(6): 112—115. (in Chinese)
- [27] 韩东海, 刘新鑫, 鲁超, 等. 苹果内部褐变的无损检测研究[J]. **农业机械学报**, 2006, 37(6): 86—88.
- HAN Dong-hai, LIU Xin-xin, LU Chao, et al. Study on optical-nondestructive detection of breakdown apples[J]. **Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery**, 2003, 34(6): 112—115. (in Chinese)
- [28] 田秀丽, 付广伟. 基于近红外便携式苹果水心病自动无损检测仪的研制[J]. **计算机与信息技术**, 2005, 5(8): 1—3.
- TIAN Xiu-li, FU Guang-wei. Based on Near Infrared Portable apple water core automatic nondestructive testing instrument[J]. **Computer and Information Technology**, 2005, 5(8): 1—3. (in Chinese)
- [29] 蔡宋宋, 王宝刚, 冯晓元, 等. 测试部位、温度对苹果品质近红外分析准确度的影响[J]. **食品科学**, 2009, 30(4): 217—220.
- CAI Song-song, WANG Bao-gang, FENG Xiao-yuan, et al. Effects of testing position and temperature on accuracy of Near-Infrared prediction model for apple quality[J]. **Food Science**, 2009, 30(4): 217—220. (in Chinese)
- [30] Magwaza LS, Opara UL, Nieuwoudt H, et al. NIR spectroscopy applications for internal and external quality analysis of citrus fruit—A Review[J]. **Food Bioprocess Technol.**, 2011, 10(2): 1007—1027.