

用于果蔬内部品质无损检测的 NIRS 技术新进展

杨春梅, 李 宁, 赵学珏, 汪 曩
(天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072)

摘 要:文中对近红外光谱在水果和蔬菜内部品质检测研究中的最新进展进行了介绍,总结了光谱检测和光谱信号处理中新技术的应用及便携式检测系统的发展状况,分析了近红外光谱技术在果蔬内部品质检测中存在的问题和发展方向。

关键词:近红外光谱;水果;蔬菜;品质;无损检测

中图分类号:0657.3 **文献标识码:**A

Recent developments of NIRS technique for nondestructive measurement of fruit and vegetable interior quality

YANG Chun-mei, LI Ning, ZHAO Xue-hong, WANG Yan

(College of Precision Instrument and Opto-electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In this paper, recent developments of near infrared spectroscopy in measuring interior quality attributes of fruit and vegetable were reported. The measuring modes and application of novel calibration techniques, as well as the preceding of portable systems, were briefly summarized. Issues concerning the application and future research trends were also addressed.

Key words: near infrared spectroscopy; fruit; vegetable; quality; nondestructive measurement

1 引 言

我国是一个果蔬生产和消费大国。虽然我国的果蔬出口量很大,但是整体质量与国际标准还有相当程度的差距。随着我国加入世贸组织和人民生活水平的不断提高,果蔬市场竞争日益加剧。因此,迫切需要提高我国的果蔬检测技术,改善果蔬品质,增强果蔬产业的竞争力。

传统的果蔬内部品质检测方法主要是通过抽样方式进行破坏性检验,检测过程工作量很大,检测成本高,无法满足果蔬快速分级分选的现实要求。果蔬品质的无损检测是在不破坏果蔬外形的前提下对其品质参数进行测量,有助于指导果蔬生长、加工和储存过程中的科学管理和监督,促进果蔬质量和价值的提高,确保食品安全,对国民经济有重要意义。

近几年来,利用近红外光谱(NIRS)技术进行果蔬内部品质的检测,逐渐引起人们的兴趣,正在形成一个新的热点研究领域^[1]。图1描述了近10年来

科学引文索引(SCI)数据库中NIRS用于果蔬品质检测的文献数量增长情况,可见NIRS在果蔬品质检测中占据的地位日益重要。现在,NIRS技术已经被广泛用于果蔬内部品质的快速、无损检测,包括:大白菜、洋葱、马铃薯、西红柿、桃、苹果、梨、柑橘和西瓜等常见瓜果蔬菜^[2-4]。可以预期,NIRS技术必将成为果蔬无损检测最具发展前景的分析技术之一。

尽管近红外技术有着比较坚实的实践基础和较长时间的应用历史,但是由于果蔬品质与物理参数之间的复杂关系,主要研究还是停留在实验室阶段,研究成果离大规模推广乃至实际应用还需一个很长的过程。本文主要对NIRS用于果蔬内部品质检测研究的关键技术的最新发展状况和存在的问题进行分析和总结。

作者简介:杨春梅(1972-),女,博士,副教授,主要研究方向为光谱信号处理。E-mail: yangcm@tju.edu.cn

收稿日期:2009-05-25; **修订日期:**2009-07-22

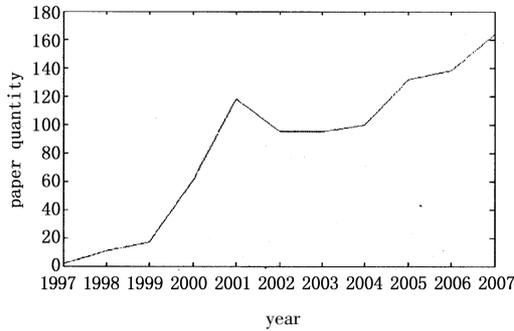


图1 SCI数据库中NIRS用于果蔬品质检测的年论文数量

Fig.1 the number of papers concerning fruit and vegetable quality measurement with NIRS in SCI database

2 光谱检测

2.1 检测模式

近红外光(NIR)在果蔬组织中的传播受其微观结构的影响。当光遇到样品时,它可以被反射、吸收或传播,光谱特性因样品组织的散射和吸收过程而改变,该变化与样品的化学组成和微观结构相关。

表1 NIRS用于果蔬品质检测的测量方式和波长选择实例

Tab.1 typical acquisition modes and wavelength in references of fruit and vegetable quality measurement with NIRS

种类	品质	检测模式	波长范围	文献
苹果	SSC	漫反射	380~2000	[8]
	坚实度、SSC	漫反射	450~1000	[9]
鳄梨	干物质含量	漫反射	300~1140	[1]
猕猴桃	密度、果肉颜色	透射/反射	300~1100	[6]
柑橘	干物质含量	漫反射	720~950	[10]
	SSC	透射	500~1000	[11]
西瓜	干物质含量	漫反射	306~1130	[10]
油桃	果肉含量	漫反射	735~932	[12]
桃	糖含量、有效酸度	漫反射	800~2500	[13]
	坚实度、SSC	漫反射	780~1700	[14]
梨	坚实度	规则反射	780~1700	[14]
西红柿	坚实度、有效酸度、SSC、pH值	漫反射	400~1500	[15]
香菜、茴香	必需油含量及组成	规则反射	1108~2490	[16]
胡萝卜	糖、胡萝卜素	规则反射	833~2500	[16]
黄瓜	擦伤	透射	950~1650	[17]

2.2 多谱和超谱成像技术的应用

在大部分的应用中,NIRS都是选取果蔬的少数几个点进行测量的。比如,选取水果赤道上的4个点^[11]。但是,NIRS容易受到取样位置的影响,不同测试位置的差异常常是不能忽略的。Long等^[18]研究表明西瓜近果皮处SSC在花柱端比茎柄端高3°Brix。因此,为了尽可能全面地获得果蔬内部品质特性,应该在果蔬的多个位置反复测量光谱。

成像光谱技术集光谱与成像为一体,具有获得高空间分辨率和光谱分辨率、多波段光谱图像的技术能力。多谱和超谱成像技术可以获得多个波长或

果蔬产品的典型NIRS检测方式主要有三种:规则反射模式、透射模式和漫反射模式。在光谱检测时,应该先了解待测样品的穿透深度,根据测量波长范围和精度要求,选择合适的测量方法和设备,以最大限度地保留样品信息。Fraser^[5]发现,苹果在700~900nm范围内穿透深度至少为25mm,而在1400~1600nm则小于1mm。对柑橘等厚皮水果来说,穿透的主要壁垒是表皮。Schaare等^[6]比较了规则反射、透射和漫反射方式测量猕猴桃可溶性固形物含量(SSC)、密度和内部果肉颜色的效果,他们发现,漫反射模式光谱提供了最准确的预测。而Nicolai等^[7]的研究则表明:在果蔬的NIRS检测中,选择合适的信噪比和分辨率是十分必要的。

表1列举了部分文献中果蔬品质特性的测量方式及波长选择。从表1可见,NIRS已被用于大范围果蔬内在品质的测量。

连续波长的三维谱数据——每一个二维空间位置的光谱信息,能提供大量关于样品空间结构/物理特性的有用信息,因而有助于更好地预测果蔬的内部品质。

近来,多谱和超谱成像已成为农产品和食品质量评价的有力工具^[8]。Lu^[9]用图2所示的超谱成像系统在450~1000nm区域获取苹果的超谱散射光谱,结合三参数的Lorentzian分布函数和多元线性回归算法实现了桃坚实度的准确预测,结果显著优于常规NIRS方法。采用多谱和超谱技术,果实成熟度、坚实度、表面及内部缺陷、SSC空间分布等

品质特性都能够很好地预测^[17]。

果蔬的光散射特性通过聚焦在果蔬表面光束的背散射反射图像来量化, Lorentzian 分布函数常被用来描述水果的多谱散射图谱^[19]。但是,不同的模型和变量参数对水果的品质预测结果存在显著影响。要得到高精度的预测,每个水果的表面曲率、果实大小等参数在分析超谱散射图像时都是必须考虑的因素^[9]。因此,能够有效描述超谱散射图像的模型和模型参数的研究是超谱成像技术应用中的一个关键问题。

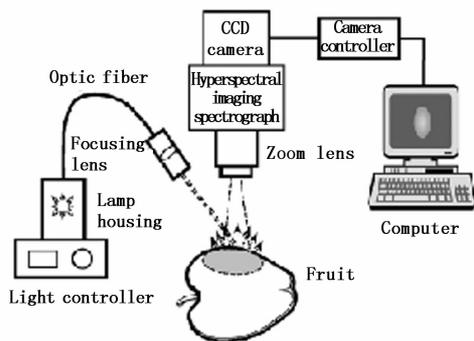


图2 超谱成像系统示例

Fig. 2 illustration of hyperspectral imaging system

在早期的成像系统中, NIR 相机被用来获得一系列空间图像^[18]。尽管该方法获取速度较快,但只能分析事先已知的有限几个波长。后来, Martinzen 等^[20]采用光谱摄制仪顺序获取整个谱范围中每一像素点的一系列空间信息来构建大量的空间谱数据,得到每一位置上的全谱信息。现在,共焦平面阵列照相机、液晶调谐光滤波器、声光可调谐光滤波器等新颖设备的成像速度更快。而超谱相机、光谱摄制仪和 NIR 显微镜的诞生则给在线缺陷检测带来了美好的前景,它们将可能提供组织或细胞水平糖及其他感兴趣生化成分的微观分布。可以预期,这些先进的光谱成像技术结合更精确的光传输模型,将在果蔬品质检测中取得更大进展。

2.3 空间和时间分辨光谱学

果蔬的反射及透射光谱同时包含吸收和散射信息。吸收与化学成分相关,散射与组织的微观和宏观结构特性有关,吸收和散射效应的区分将改善水果品质特性的预测^[21]。McGlone^[22]测量了 864 nm 处猕猴桃在 20° ~ 55° 间不同角度的散射光强度,发现散射光强对硬度和破裂力的回归 R^2 为 72% 和 67%。Lu^[6]提出使用空间分辨技术在 NIR 多个波长描绘水果的光散射特性。他们使用 688 ~ 940 nm 宽带激光光束照射储存期的苹果表面,通过 CCD 相机测量光斑范围作为散射量指标,对散射谱的分析得到苹果的 SSC 为 0.78% Brix。

Cubeddu^[23]提出用可调激光器或固态激光阵列产生皮秒或飞秒级 NIR 脉冲序列照射水果,通过获得时域反射光谱 (TRS) 来测量水果的品质特性。由于水果组织的散射特性不同,光子在水果中将行走不同的路径,探测器测量出光子的飞行时间分布,从而得到吸收和散射系数,并进一步关联到水果的内部品质特性。通过比较传统 NIR 反射法和 TRS 法测量得到的梨的吸收和散射系数谱, Nicolai^[14]发现 NIR 反射比主要决定于散射,随波长变化不大。TRS 是一个令人振奋的发展,但是设备十分复杂。由于仪器漂移、波长范围有限等因素限制,得到的吸收和散射谱与品质属性(如 SSC, 坚实度)间的相关性比较低^[14]。当然,光在果蔬中的传播同时受到组织吸收和反射特性的影响,定标技术能否真实反映这一物理过程并有效区分与散射或吸收特性相关的信息,也是一个重要方面。

虽然空间和时间分辨光谱学用于区分果蔬的吸收和散射效应还未被充分探索,但是,它必将开启果蔬品质检测的新局面,并催生新型的定标模型更好地进行品质属性的测量。

3 光谱信号处理

水是大部分果蔬中最主要的化学组成。由于水高度吸收近红外光,且 NIRS 本质上包含大量倍频和合频带,再加上果蔬复杂的化学组成,多重带和谱峰展宽效应使得 NIRS 表现为很宽的重叠,非常费解。此外,波长相关的散射效应、组织异质性、仪器噪声、环境因素等进一步使光谱复杂化。其结果是,很难将特定的吸收带分配给特定的功能组。图 3 是 Nicolai^[7]测得的苹果、柑橘、油桃和梨的反射谱,可以看到:各谱线十分相似,并被水的光谱所占据。因此,必须采用有效的多元统计技术来提取隐藏在 NIRS 中的品质特性信息。

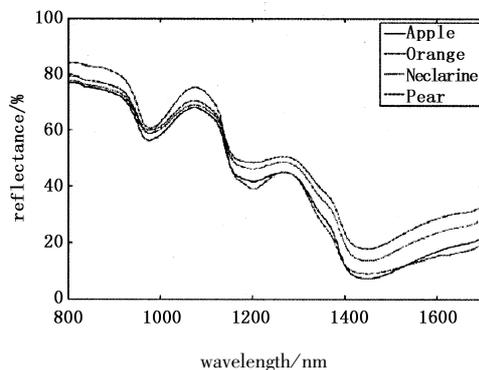


图3 典型水果的 NIR 反射谱

Fig. 3 typical NIR reflectance spectra of some fruit

3.1 温度效应

温度对化学成分的 NIRS 有相当大的效应。在

果蔬应用中,校正集和测试集间的温度差异将产生显著偏差^[12]。因此,大多数文献针对特定温度开发不同的模型。这种单一温度下建立的模型的预测效果很差,实用性也不高。特别地,当温度作为一个连续参数时,很难判断样品和模型之间的最大温度偏差,就可能用一个错误的模型来预测样品的品质参数。

Roger^[24]采用外部参数正交化算法来排除光谱矩阵中受温度影响最大的部分,有效地排除了 SSC 中温度引入的偏差。Peirs^[8]则尝试对温度进行测量并作为变量包含在 X 矩阵中,采用多变量 PLS 同时预测温度效应与 SSC,得到了较好的结果。但是,采用两步-PLS 程序:先用一个内在变量构建温度定标模型,然后用剩余矩阵构建 SSC 的定标模型,得到的结果却很差。关于这些技术的应用及效果,还需要更多的研究。

3.2 光谱信号的定标及模型评价

考虑到果蔬组织的特异性,研究者^[15,25]试图将基于扩散近似的光传输模拟、双倍法及蒙特卡洛方法等用于光谱定标,取得了有趣的结果。但是,模型如何与 NIR 光传输的实际物理过程密切关联,从而区分出与组织的物理或化学特性有关的信息?这已成为目前 NIRS 用于果蔬品质检测的研究热点之一。

而且,水果的光谱矩阵受到树龄、果龄、树木场所、光照、土壤和气候环境及季节变化等各种因素的综合影响。因此,对于果蔬的 NIRS 来说,样品的批次可能是影响模型稳健性的最重要因素。例如, Nicolai 等^[7]研究了两个不同果园及季节中 Jonagold 苹果 SSC 的测量数据对预测结果的影响,发现一个季节和果园得到的定标模型用于不同季节和果园的谱数据时,缺乏稳健性。此外,对苹果、柑橘、哈密瓜和桃的研究都得到类似的结果^[10,12]。因此,适当的外部验证对多元定标模型的成功应用至关重要。为了获得足够稳健的定标模型,定标数据集必须足够大并富于变化,尽可能包含多个果园和季节的样品。

4 便携式水果品质检测仪的研制

果蔬无损检测及分级系统是当前的研究热点之一。近 20 年来,日本、美国和欧洲的一些国家对可见/近红外光无损检测果蔬品质的方法、仪器设备进行了深入的研究。目前,日本 MAKI 公司生产的水果分选设备,可以对苹果同时在线检测多个指标(糖度、酸度、大小、质量等),并可判断苹果内部是否有异常,速度可以达到每秒检测 3 个以上的苹果。

自 20 世纪 90 年代以来,我国 NIRS 技术的应用有了较大发展,但研究相对较晚。应义斌等人^[13,26]在 NIRS 无损检测水果内部品质方面做了大量研究工作。2004 年,他们开发了我国第一套拥有自主知识产权的水果品质智能化实时检测与分级生产线,可用于柑桔、胡柚、苹果、西红柿和土豆等多种果蔬的检测与分级。但是,这些检测系统体积庞大,价格昂贵,只能在实验室进行分析。而且,大部分应用是在实验室的静态条件下实施的,研究成果离大规模推广应用尚有一定距离,还需要解决很多问题。

便携式水果品质检测仪可以对水果进行实时质量监测和控制,将极大地方便果农对果品生长过程的科学管理和质检等部门对果品质量的检查、鉴定,具有广阔的市场前景。某欧洲研究联合会研制了便携式手套型仪器,用于采摘时测量 SSC、机械特性、内部颜色和成熟度^[27]。目前,商业化的低成本小型分光光度计在光谱分辨率、稳定性、灵敏度、信噪比、温度可变性及校准性能方面存在显著差异。而且,绝大部分便携式设备预测准确性都比较低。因此,高性能、低成本、操作简便的便携式 NIRS 水果品质检测仪是水果品质检测仪的一个重要研究方向。

5 总结

基于现代二极管阵列的 NIR 分光光度计积分时间低于 100 ms,这种高获取速度结合先进的光谱技术和有力的多元定标技术,终将实现果蔬内部品质特性的实时在线检测和分类。

校正模型应充分考虑果蔬品质与物理参数之间的复杂关系,真实反映 NIR 光在果蔬组织中传播的实际物理过程。并且,实际应用的定标模型应基于大的数据集,包含多个果园、季节、气候条件和操作环境,并结合适当的预处理方法以提高稳健性。

尽管主要研究还停留在实验室阶段,离大规模推广应用还需要一个很长的过程。但是,NIRS 必将成为果蔬无损检测最具发展前景的分析技术之一。特别是便携式水果在线检测仪器的研制,具有广阔的应用前景,市场潜力大,将是近红外仪器的未来发展方向之一。

参考文献:

- [1] Clark C J,McGlone V A,Requejo C,et al. Dry matter determination in 'Hass' avocado by NIR spectroscopy [J]. Postharvest Biol. Technol. ,2003,29:300-307.
- [2] Nicolai B M,Beullens K,Bobelyn E,et al. Nondestructive

- measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2007, 46: 99 – 118.
- [3] 毕卫红,付兴虎,王魁荣,等. 水果品质近红外检测技术的研究现状与发展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2006, 43(4): 3 – 7.
- [4] 谢丽娟,应义斌,于海燕,等. 近红外光谱分析技术在蔬菜品质无损检测中的应用研究进展 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(6): 1131 – 1135.
- [5] Fraser D G, Künemeyer R, McGlone V A, et al. Letter: Near infrared light penetration into an apple [J]. *Postharvest Biol. Technol.*, 2000, 22: 191 – 194.
- [6] Schaare P N, Fraser D G. Comparison of reflectance, inter-actance and transmission modes of visible-near infrared spectroscopy for measuring internal properties of kiwifruit [J]. *Postharvest Biol. Technol.*, 2000, 20: 175 – 184.
- [7] Nicolai B M, Theron K I, Lammertyn J. Kernel PLS regression on wavelet transformed NIR spectra for prediction of sugar content of apple [J]. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2006, 85: 243 – 252.
- [8] Peirs A, Scheerlinck N, Nicolai B M. Temperature compensation for near infrared reflectance measurement of apple fruit soluble solids contents [J]. *Postharvest Biol. Technol.*, 2003, 30: 233 – 248.
- [9] Peng Y K, Lu R F. Analysis of spatially resolved hyperspectral scattering images for assessing apple fruit firmness and soluble solids content [J]. *Postharvest Biol. Technol.*, 2008, 48(91): 52 – 62.
- [10] Guthrie J A, Reid D J, Walsh K B. Assessment of internal quality attributes of mandarin fruit II. NIR calibration model robustness [J]. *Aust. J. Agric. Res.*, 2005, 56: 417 – 426.
- [11] 田海清,应义斌,陆辉山,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(6): 1113 – 1117.
- [12] Golic M, Walsh K B. Robustness of calibration models based on near infrared spectroscopy for the in-line grading of stonefruit for total soluble solids content [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 555: 286 – 291.
- [13] Ying Y B, Liu Y D. Nondestructive measurement of internal quality in pear using genetic algorithms and FT-NIR spectroscopy [J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 84: 206 – 213.
- [14] Nicolai B M, Verlinden B E, Desmet M, et al. Time-resolved and continuous wave NIR reflectance spectroscopy to predict soluble solids content and firmness of pear [J]. *Postharvest Biol. Technol.*, 2008, 47: 68 – 74.
- [15] Clement A, Dorais M, Vernon M. Multivariate approach to the measurement of tomato maturity and gustatory attributes and their rapid assessment by Vis-NIR Spectroscopy [J]. *Journal of Agricultural And Food Chemistry*, 2008, 56(5): 1538 – 1544.
- [16] Schulz H, Drews H H, Quilitzsch R, et al. Application of near infrared spectroscopy for the quantification of quality parameters in selected vegetables and essential oil plants [J]. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1998, 6: A125 – A130.
- [17] Ariana D, Lu R, Guyer D E. Near-infrared hyperspectral reflectance imaging for detection of bruises on pickling cucumbers [J]. *Comp. Electron. Agric.*, 2006, 53: 60 – 70.
- [18] Long R L, Walsh K B. Limitations to the measurement of intact melon total soluble solids using near infrared spectroscopy [J]. *Aust. J. Agric. Res.*, 2006, 57: 403 – 410.
- [19] Lu R. Multispectral imaging for predicting firmness and soluble solids content of apple fruit [J]. *Postharvest Biol. Technol.*, 2004, 31: 147 – 157.
- [20] Martinsen P, Schaare P. Measuring soluble solids distribution in kiwifruit using near-infrared imaging spectroscopy [J]. *Postharvest Biol. Technol.*, 1998, 14: 271 – 281.
- [21] Oey M L, Vanstreels E D, Baerdemaeker J, et al. Effect of turgor on micromechanical and structural properties of apple tissue: a quantitative analysis [J]. *Postharvest Biol. Technol.*, 2007, 44: 240 – 247.
- [22] McGlone V A, Kawano S. Kiwifruit firmness by near infrared light scattering [J]. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1997, 5: 83 – 89.
- [23] Cubeddu R, Pfifferi P, Taroni P, et al. Nondestructive quantification of chemical and physical properties of fruits by time-resolved reflectance spectroscopy in the wavelength range 650 ~ 1000 nm [J]. *Appl. Opt.*, 2001, 40: 538 – 543.
- [24] Roger J M, Chauchard F, Bellon-Maurel V. EPO-PLS external parameter orthogonalisation of PLS application to temperature-independent measurement of sugar content of intact fruits [J]. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2003, 66: 191 – 204.
- [25] Thennadil S N, Martens H, Kohler A. Physics-based multiplicative scatter correction approaches for improving the performance of calibration models [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2006, 60: 315 – 321.
- [26] 刘燕德,应义斌,傅霞萍,等. 一种近红外光谱水果内部品质自动检测系统 [J]. *浙江大学学报*, 2006, 40(1): 53 – 61.
- [27] Hernández Sánchez N, Lurol S, Roger J M, et al. Robustness of models based on NIR spectra for sugar content prediction in apples [J]. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 2003, 11: 97 – 107.