

梨果实近红外光谱无损检测技术研究进展

王 蒙, 冯晓元*

(北京农业质量标准与检测技术研究中心, 北京 100097)

摘 要: 梨果实容易发生果肉褐变, 即使外观完好, 也有可能内部发生劣变。近红外光谱(NIRS)分析技术以其快速、无损、多组分同时测定等优势, 近年来在梨果实无损检测应用的研究中取得重要进展。本文介绍了 NIRS 检测技术的原理与方法, 综述了国内外应用 NIRS 无损检测技术在梨糖度、酸度、硬度等内部品质、褐变和损伤等内部缺陷方面及便携式检测的研究进展, 并对其存在的问题及应用前景进行了展望。

关键词: 近红外光谱; 梨; 无损检测

Progress on near-infrared non-destructive testing technology of pears

WANG Meng, FENG Xiao-Yuan*

(Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing (BRCAT), Beijing 100097, China)

ABSTRACT: Brown heart is an internal disorder mostly seen in pears. The symptoms of the disorder contain unsightly flesh browning around the core, and cavities in affected flesh where browning extends into the cortex. But the external symptoms signaling the presence of the disorder are absent. Near infrared spectroscopy (NIRS) had been widely used in the non-destructive analysis for pears due to its rapid, non-destructive and multicomponent simultaneous determination. This review introduced the principle and methods of NIRS technology, and summarized the progress on NIRS applications in internal and external quality measurement of pear fruit, and also on portable detection NIRS. Finally, future prospects for NIRS were explored.

KEY WORDS: near infrared spectroscopy; pear; non-destructive testing

中国是世界上生产梨的第一大国, 根据联合国粮食及农业组织(FAO)数据的统计结果, 2012 年世界梨总产量为 2160 万 t, 我国为 1707 万 t, 占世界总产量的 79%。由于受到检测技术、商品化处理能力、评判标准等方面的限制, 我国梨出口比例仍然较低, 目前仅占生产总额的 6%左右, 占全球梨出口总额的 9.1%^[1]。因此, 梨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。在梨的品质检测中, 果实的糖度、酸度、硬度、黑心及果肉褐变等

是衡量梨品质的重要指标。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、费力, 难于实现即时监控等不足, 而且会对果肉造成损坏, 给检验带来不便^[2]。此外, 由于梨果实自身的生物学特性, 有的品种易发生果肉褐变, 即使外观完好, 也有可能内部发生劣变。因此, 迫切需要通过先进的无损检测技术来提高检测效率, 改善梨品质, 提高我国梨在国内外市场的竞争力。

近红外光谱(near infrared reflectance spectroscopy)

基金项目: 北京市农林科学院科技创新能力建设专项(KJCX20140302)

Fund: Supported by Innovation and Capacity-building Projects by Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences (project KJCX20140302).

*通讯作者: 冯晓元, 研究员, 博士, 主任助理, 主要研究方向为果品质量与安全。E-mail: fengxiaoyuan2014@126.com

*Corresponding author: FENG Xiao-Yuan, Professor, Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Room 703, Block A, Beijing Agricultural Building, No.11 Middle Road of Shuguang Huayuan, Haidian District, Beijing 100097, China. E-mail: fengxiaoyuan2014@126.com

py, NIRS)分析技术具有高效、快速、不破坏样品、在线检测及多组分同时测定等优点,是水果内部品质检测的主要发展方向之一。近年来,随着近红外光谱仪器硬件技术的不断提高,以及化学计量学软件的不完善,近红外光谱技术的应用研究已取得一定进展^[3]。目前国内外学者利用近红外技术在梨品质检测及其分级方面做了大量的研究,且研究的热点是建立果品的可溶性固形物、酸度、硬度、褐变等品质参数预测模型。本文对近红外技术在梨检测中的研究情况进行综述与分析,以期为从事梨的无损检测的科研工作者提供技术参考。

1 NIRS 检测技术原理及方法

NIRS 是介于可见光谱区和中红外光谱区之间的电磁波,波长范围为 780~2526 nm,波数范围 12820~3959 cm^{-1} 。NIRS 主要是由于分子振动的非谐性使分子振动从基态向高能级跃迁时产生的,测量的主要是含氢基团如 C-H、O-H、N-H 等振动的倍频和合频吸收。当分子受到红外线照射时,频率相同的光线和基团将发生共振现象,光的能量通过分子偶极矩的变化传递给分子;而近红外光的频率和样品的振动频率不相同,该频率的红外光就不会被吸收。因此,选用连续改变频率的近红外光照射某样品时,由于试样对不同频率近红外光的选择性吸收,通过试样后的近红外光线在某些波长范围内会变弱,透射出来的红外光线就携带有机物组分和结构的信息。通过检测器分析透射或反射光线的光密度,就可以确定该组分的含量。这为 NIRS 分析技术提供了理论基础。

NIRS 分析技术包括定性分析和定量分析,定性分析的目的是确定物质的组成与结构,而定量分析则是为了确定物质中某些组分的含量或是物质的品质属性的值。与常用的化学分析方法不同,NIRS 是一种应用化学计量学方法建立校正模型的间接分析技术^[4]。化学计量学方法是 NIRS 分析技术必不可少的组成部分,用于光谱信号的处理和定性定量分析模型的建立。定量校正模型的建立是近红外光谱分析的核心技术之一,在果蔬的 NIRS 分析中,建模变量和方法的选择是极其重要的一步,选取适合的建模变量和方法可有效提高模型预测精度,减少噪音信息的影响^[5]。现在常用的数学模型主要有:多元线性回

归(MLR),主成分分析(PCA),主成分回归(PCR),偏最小二乘法(PLS),人工神经网络(ANN)和支持向量机(SVM)等方法。

NIRS 作为近年来发展起来的一项高新分析技术具有如下优点^[2]:样品不需预处理,分析速度快,可多组分同时测定,属无损分析技术,重现性好,适合于多种状态的分析对象以及能实现在线分析等。但 NIRS 分析技术也有一些弱点与不足,如近红外光谱区的吸收强度较弱,光谱信噪比低,因此用于 NIRS 技术测定的组分含量应大于 0.1%^[6];另外,NIRS 分析过程中受到很多因素的影响,主要为来自样品、仪器、操作三大类影响因素,其中针对水果样品来说,成熟度、硬度、大小、品种、产地和收获时间等都对近红外的分析结果有影响^[7]。

2 NIRS 分析技术在梨果实品质检测中的定量分析

2.1 梨果实糖度和酸度的无损检测研究

随着人民生活水平的提高以及消费观念的转变。消费者在选购水果时除了注重大小、颜色、形状等外部品质之外,水果的口感、甜味、酸度和维生素含量等指标也越来越受到重视,可溶性固形物(SSC)包括糖、酸等可溶成分。目前 NIRS 分析方法已广泛用于梨果实 SSC 的预测,大多采用经典的 PLS 或区间偏最小二乘法(iPLS)来建立梨果实 SSC 的预测模型。已有研究表明:在梨果实赤道部位采集光谱,经一阶微分预处理后用 PLS 所建的模型预测 SSC 准确度较高,预测样本的相关系数(R_p)和均方根误差(RMSEP)分别为 0.851 和 0.879^[8]。潘璐等^[9]分别建立了不同梨品种 PLS 模型,结果表明:丰水梨和黄金梨的 GA-PLS 模型精度高于全谱 PLS 模型,而圆黄梨 GA-PLS 模型精度与全谱 PLS 模型相当。此外,为减少分别建模的成本及一定程度上提高模型精度,作者还建立了三个砂梨品种的通用模型,结果表明混合模型具有较高稳健性和预测性(RMSEP=0.641)。朱伟兴等^[10]研究表明利用 iPLS 建立 SSC 的预测模型性能优于 PLS 模型, R_p 和 RMSEP 分别为 0.940 和 0.325。iPLS 模型不仅有效地减少了建模所需的变量数和时间,而且也提高了模型的稳定性和预测精度。最新研究表明联合区间偏最小二乘法(SiPLS)比 PLS 和 iPLS 得到的模型精度更高,预测性能最佳;利用 SiPLS 所建模型

预测集的 R_p 和 RMSEP 分别为 0.963 和 0.203^[5]。王铭海等^[11]基于近红外漫反射光谱检测技术分别建立了不同成熟期砀山酥梨 SSC 的 PLS、广义回归神经网络(GRNN)和偏最小二乘支持向量机动态预测模型(LSSVM)。结果表明: 无信息变量消除法(UVE)算法能够很好地提高建模效率、有效改善模型预测性能, 其中 UVE-LSSVM 模型具有最佳预测精度和适用性, 其预测 R_p 和 RMSEP 分别为 0.922 和 0.162。Paz 等^[12]用扫描单色式、二极管扫描单色式和二极管式三种仪器(FNS-6500, 400~2500 nm; LabSpec Pro A108310, 350~2500 nm; NIR-512, 900~1700 nm)漫反射技术对梨的 SSC 进行检测, 结果表明: 这三种仪器所建立的 SSC 模型, 其验证时的标准偏差在 $0.59^\circ\text{Brix}\sim 1.49^\circ\text{Brix}$ 之间。

水果的酸度也与水果的品质和口感有密切的关系, 若酸味太低或完全无酸, 则果实缺少风味。NIRS 分析方法已应用于梨果实酸度的预测。刘燕德等^[13]在 800~2500 nm 波长范围内, 利用 PLS 建模方法预测雪青梨 pH 值, 模型的 R_p 和 RMSEP 分别为 0.790 和 0.019。Ying 等^[14]用 NIRS 技术检测梨果实的 SSC、pH 和可滴定酸(TA), 结果表明: PLS-GA 所建立的 SSC, TA 和 pH 预测模型比全谱 PLS 模型效果好, 其 RMSEP 分别为 0.395, 0.0195 和 0.0087。但上述研究未比较不同参数预测模型的准确性。已有研究表明: 在 NIRS 分析中, 所选参数的基础数据测量的准确性直接关系着建立模型的准确性。纪淑娟等^[4,15]采用 NIRS 透射技术预测梨果实糖度, 由于 SSC 预测值与真实值间的相对误差较小, 因此以 SSC 为定标参数建立模型的预测效果优于以还原糖为参数的模型。对于酸度模型而言, 由于 pH 和 TA 测量的准确度均较高, 因此 pH 模型和 TA 模型的预测效果都较好^[15]。由此可见, 基础数据越准确, 所建模型的精度越高, 其对未知样本的预测结果也越准确, 模型的稳定性和适应性越好。一个预测效果和稳定性好的近红外模型要求残差正、负值在零点上下分布均匀, 且残差之和接近于零; 而且实际生产中水果口感和风味的好坏往往取决于水果的糖酸比或固酸比, 由于 TA 模型的残差之和更趋近零, 故以 TA 作为酸度模型的定标参数较好^[15]。章海亮等^[16]应用近红外漫反射光谱技术(350~1800 nm)无损检测早熟梨的糖度和 pH 值, 结果表明: 以 pH 值为定标参数建立的 PLS 模型稳定

性要好于 SSC 为参数的 PLS 模型, 其 R_p 和 RMSEP 分别为 0.825 和 0.139。尽管果实 pH 值和 SSC 测定的准确度都较高, 但由于梨果实 SSC 并不是几个多糖或单糖成分的简单累加, 在某些近红外区域, 梨的光谱信息与其 SSC 之间缺乏相关性, 造成一定的噪音信息。在建模过程中, 这些噪音和冗余信息的介入容易扩大估计方差, 进而降低模型的精度和稳定性。因此, 选择合适的消噪方法将成为今后 NIRS 技术在水果内部品质预测中的研究重点之一。

2.2 梨果实硬度的无损检测研究

硬度是描述果实质地最常用的术语之一, 是影响果实品质和贮藏期的重要指标。目前, 水果硬度的检测普遍采用压力硬度计或质构仪等破坏性检测, 这种方法费时, 检验后果实失去商品价值。因为水果硬度这个物理指标不能直接吸收光线, NIRS 的可行性曾受到质疑, 但近几年来国内外已有一些学者利用 NIRS 技术对苹果、芒果、樱桃、桃子、蜜桔、梨等水果的硬度进行了相关的研究^[17,18], 证明即使不具备近红外吸收的信息也可与光谱间接地相关。傅霞萍等^[19]在 800~2500 nm 波长范围内采用 PLS 建立了雪青梨坚实度与漫反射光谱的无损检测数学模型, 并比较不同预处理方法对预测结果的影响, 研究表明: 原始光谱的预测结果要比微分光谱的预测结果好, 其预测样本的 R_p 为 0.840, RMSEP 为 4.26 N。然而, 在可见/近红外光谱区域(350~1800 nm), 采用一阶微分结合 PLS 预测梨果实硬度效果最好^[18,20,21]。为了提高应用 NIRS 分析技术快速测定梨果实硬度的精度和稳定性, Cavaco 等^[22]通过比较成熟期和非成熟梨硬度值的差异来建立预测模型以提高模型预测精度。朱伟兴等^[23]研究表明: siPLS-G 模型不仅可以有效减少建模所用的变量数, 同时也有效地提高了模型的预测精度和稳定性, 最佳预测模型 R_p 和 RMSEP 分别为 0.9083 和 0.5573。最新研究结果表明: 有效波长(EW)与 LS-SVM 相结合的模式可用于预测梨果实硬度, 其 R_p 和 RMSEP 分别为 0.8912 和 0.6247^[24]。而且最关键的是, 由于较少的 EW, 在实际应用中可以直接采用 EW 的数据作为输入值进行建模, 大大降低了模型的复杂性, 也为便携式 NIRS 分析仪的开发提供了理论基础。此外, 李东华等^[25]采用 Purespect 型近红外透射仪研究不同分区波段建模模型的性能, 结果表明: 全波段 643.26~954.15 nm

光谱建立的硬度模型优于其他两个分段光谱建立的模型;利用剔除异常样品和主成分分布图法对模型进行优化,建立了鞍山、海城两产区混合的硬度模型,其 R_p 和 RMSEP 分别为 0.970 和 0.139,模型适用于预测范围在 2~15 kg/cm² 的南果梨硬度。因此, NIRS 技术用于无损、快速测定梨的硬度是可行的。但有待于进一步的深入研究,包括探索与硬度相关性更大的其他化学指标,改进建模化学计量学方法及不同的光谱预处理等,以提高水果硬度的预测精度。另外,同一品种的果实由于生长发育的外部因素不同(包括海拔、降雨量和土壤条件等),其内部品质也有较大差异。这些内部品质的差异可能导致 NIRS 分析时水果对模型的适应性不同,进而影响对水果品质预测的准确性^[26]。因此,不同果园、不同水果品种对硬度预测结果的影响也是值得研究的。

3 NIRS 分析技术在梨果实品质检测中的定性分析

3.1 梨果实品种和成熟度的无损检测研究

我国目前栽培的梨品种较多,品种间差异较大、良莠不齐,需要研究一种简单、快速、无损的梨品种鉴别方法,不仅具有极大的经济价值,而且对于梨产业的健康持续发展具有重要意义。由于不同品种的梨表面色泽、皮厚以及表皮光滑程度等特征具有较大差异,这些表面光学特性和表皮微观结构的差异,预示着可利用 NIRS 技术鉴别不同梨的品种。刘雪梅等^[27]应用 PCA 结合偏最小二乘判别(DPLS)和 LS-SVM 建立了梨品种鉴别的模型,两种模型的预测效果都较好,识别率达到 100%。李江波等^[28]研究也表明利用 LS-SVM 建立的模型对不同梨品种判别的准确率为 100%。说明 NIRS 技术可以快速、准确、无损地对梨品种进行鉴别。

梨是一个有生命的活体,采摘后的果实品质会逐渐下降,如品质下降、发生生理病害等。对梨果实成熟期的科学监测和预测,有利于了解果实成熟进程和果实发育状况、预测最佳采收期,是现代果实生产、经销和加工企业的迫切需求。早在 1996 年,日本学者 Tanaka 等^[27]通过在梨树上安装近红外装置,研究其果实成熟过程中各种单糖含量变化及其与光谱特征的相关性,探讨了通过光谱检测果实单糖含量而确定梨成熟期和采摘期的可能性。李东华等^[30]

研究不同成熟度的南果梨内部化学成分含量的差异性,并建立不同成熟度的南果梨 SSC、TA 近红外模型,结果表明:利用 PLS 建立晚采收的南果梨 SSC、TA 模型适用范围明显高于其他两个成熟度的模型,说明实际应用过程中要达到模型性能的广泛适用性,在南果梨的建模过程中就需要充分的扩大样品集的成熟度范围。因此,利用 NIRS 预测果实成熟期时,除了保证预测模型的精确度外,还需考虑模型的通用性;而且研究果实的不同光学特性、电学特性与其内部品质和果实成熟期的相关性,可提高 NIRS 技术预测果实成熟期的效率和准确性^[31]。

3.2 梨果实贮藏期和褐变的无损检测研究

生产中一些品种的梨采摘后需经过一周左右的后熟过程,然后进行常温直售或低温贮藏后销售。在贮藏期内,随着时间的增长,其水分含量显著减少,糖、酸含量等内部成分都会发生不同程度的变化。因此,利用果实近红外模型建立最佳贮藏时间来实现梨的无损分级具有重大意义。李东华等^[32]采用可见/近红外光谱确定了不同贮藏期南果梨的糖、酸度 NIRS 模型的适用性和适用时间,即采后 6 d 所建立的糖、酸模型对常温贮藏 12 d 或冷藏 120 d 的样品预测精度都较高,其预测 R_p 均在 0.80 以上,表明模型能满足一定贮藏时期内样品的预测要求。Paz 等^[12]用 PLS 建立梨的贮藏时间(0 d, 6 d 和 8 d)判别模型,其判别正确率在 81.1%~94.4%。马本学等^[26]利用近红外漫反射光谱技术判别库尔勒香梨中的脱萼果和宿萼果,研究表明:在 1100~2500 nm 波段内,用原始光谱所建立的判别分析模型效果最好,其预测集正确分类率为 95%。

梨果心褐变(黑心病)是白梨系统中的梨在摘后贮藏中经常发生的一种生理病害。多数果实在病变初期果心上出现褐色斑点,褐色逐步扩展到整个果心时,果肉部分也出现界限不明显的褐变。这种水果内部逐渐褐变在果实的外表一般是观察不到的,但病果的色泽、味道变劣,严重时不能食用。韩东海等^[34]分析了鸭梨黑心病与鸭梨果面颜色、糖度和硬度的差异关系。首先将鸭梨果实按照果心褐变程度分成不同等级,其中 3 级和 4 级果肉发生不同程度的褐变。结果表明:各质量等级的鸭梨果面颜色呈显著差异,其中中部的果面颜色呈极显著差异,病果和正常果之间的糖度有显著性差异,各等级之间的硬度值无显

著差异,但同一等级(3级或4级)的梨上部硬度和中部硬度差异显著。这些初步的研究结果为利用NIRS分析技术进行梨果实黑心病的无损检测提供理论依据。冯世杰等^[35]在NIRS基础上,首次利用SVM的多级分类器对黑心病梨果和正常梨果进行分类,并比较了多项式函数、径向基函数和Sigmoid函数对黑心病梨果的预测率。结果表明:在多项式核函数下对黑心病果的识别准确率为95%。说明应用NIRS可以作为一种准确、可靠和无损的检测方法用于评价梨果实内部病变黑心病,这对于实现褐变病果的在线检测具有积极的现实意义。

3.3 梨表面光泽度和损伤的无损检测研究

水果的表面色泽也是人们感官评价其品质的一个重要因素。每种水果有其固有的颜色,即使同一品种间的表面色泽也有差异。明度(L^*)、色调(a^*)、饱和度(b^*)是识别每一种颜色的三个指标。目前研究表明可应用NIRS检测水果表面光泽度来进行分级。刘燕德等^[36]在350~1800 nm光谱区间,应用可见/近红外漫反射光谱对梨表面色泽进行无损检测研究,结果表明:梨表面色泽 L^* 、 a^* 、 b^* 指标在一个定标模型中难以实现同时优化, L^* 、 a^* 采用原始吸收光谱及应用PLS校正算法获得较优结果,而 b^* 采用标准化光谱及应用PCR校正算法获得较优结果。因此可以将 L^* 、 a^* 和 b^* 三个指标转换成两种色调之间的总色差(ΔE^*)来进行建模分析,可能会获得较稳定的数学模型。在此基础上,郝勇等^[37]采用基于小波变换的蒙特卡罗无信息变量消除(WT-MC-UVE)PLS法对梨的表面色泽(ΔE)建模,结果表明:WT-MC-UVE法可以有效地选择建模变量,既能提高模型的稳定性,又能提高多元校正的预测精度。

长期以来对水果分级采用的是人工方法,不仅分级速度慢,而且受人为主观因素影响大、分级结果一致性差;现有的水果分级机械也缺乏对损伤区域的鉴别。杨磊^[38]应用NIRS漫反射技术在800~2500 nm波长范围内建立了砀山梨糖度的数学模型,结果发现梨子表面碰伤以后的相关性比完好时要好得多,碰伤与完好的梨子 R_p 分别为0.992和0.940,表明利用NIRS实现梨果实的损伤检测是可行的。曹芳等^[39]进一步利用可见/近红外光谱技术和多光谱成像技术预测鸭梨受损程度和受损天数。结果表明,利用LS-SVM方法能够较好地预测鸭梨损伤程度,利用

PLS方法能够较好地预测鸭梨损伤天数。最新研究也表明利用NIR高光谱成像技术可实现梨果实的损伤预测,其判别正确率为92%^[40]。未来的研究可考虑增加样本量并拓宽品种,更广泛地研究近红外光谱数据与梨损伤部位的对应关系,使得NIRS检测技术能够越来越多地应用于生产各个方面。此外,应考虑进一步改进算法,对梨进行早期检测,争取能够在人的肉眼能够发现损伤之前检测出损伤。这样,未来梨的分级和无损检测将更为快捷、便利,在水果整体品质检测方面将取得突破。

3.4 梨光谱影响因素研究

应用NIRS光谱对梨进行无损检测的研究结果受不同影响因素的制约,包括环境和样品温度、仪器状态和参数设置等。样品温度的变化会引起近红外区域分子键振动强度和频率的变化,进而影响近红外校正模型的性能^[41]。徐惠荣等^[42]应用可见/近红外光谱透射技术探讨了样品在不同温度条件(5℃、10℃、15℃、20℃)下香梨糖度的快速无损检测。在波长500~900 nm范围内比较四种多元校正法的预测效果。结果表明:预测结果从优到差依次为LS-SVM、GA-PLS、PLS、MLR。在复杂的温度变化条件下,MLR已不足以进行温度的补偿。GA-PLS通过遗传算法选取了与温度无关的波段,使预测精度较全波段PLS高。而LS-SVM采用了非线性模型可以有效地补偿温度的非线性影响。另外,将温度引入了校正模型矩阵中,在一定程度上补偿了温度的影响并提高了检测精度。纪淑娟等^[43]利用近红外透射光谱仪研究不同的扫描方式对南果梨预测结果的影响。结果表明:单测点扫描6次光谱无显著性差异,多测点扫描4次建立的SSC、pH模型,其相关系数均达到0.9以上,RMSEP都在0.3以下。最终确定180°转动扫描2次(正反两面扫描两次)的模型为最佳模型。由于在实验室相对稳定的环境内得到的漫反射光谱建立的模型对于实际应用可能有一定的局限性,吴方龙等^[3]研究了在四种不同的光源强度下对近红外漫反射无损检测梨SSC的影响,通过二阶求导预处理,PLS所建的模型得到优化,四种光强的相关系数为0.947~0.970,混合模型的相关系数值达到了0.958, RMSEP为0.307。分析结果表明光强对梨的近红外漫反射光谱无损检测SSC的影响差异不大,因此,为将来田间推广的NIRS检测技术提供参考建议。

4 便携式 NIRS 分析技术在梨果实品质检测中的应用

目前,国内外 NIR 无损检测技术研究中使用的仪器多是实验室近红外检测仪,其精度高、稳定性好;然而,其分析过程需采样、运输、记录,而且价格昂贵,限制了近红外光谱仪在水果采收预测以及作物长势监控等方面的进一步应用和在无力或无需购买大型水果分选设备的水果商中的应用^[44]。而便携式近红外分析仪体积小、质量轻、易于携带,可以满足采后果实品质的检测要求,并可监控生长期果实品质的动态变化,实现由采后管理向产中管理的延伸,进而指导果树生产,提高果实品质^[6]。另外,便携式近红外光谱分析仪还可以用在质量检验部门对果实的抽检中,不需要破坏果实,即可快速地完成检测工作,既有效避免果实的浪费,又提高了检测效率,还可将外表有缺陷但内部品质很好的水果分选出来销售,从而提高水果的附加值。因此,便携式近红外光谱仪将是近红外检测仪器发展的另一个方向。目前,国际上有多种商品化的便携式近红外专用水果分析仪,其中日本 K-BA-100R 分析仪的市场保有量最大。国内在便携式水果内部品质近红外光谱检测仪的研制方面起步较晚,但也取得了一些成就,比如聚光英贤科技有限公司的产品 SupNIR-1000 系列、中浪科技有限公司的产品 TOP-5000 系列等^[44]。王伟明等^[45]以 850 nm 激光二极管作为背景光源,905 nm 作为特征光源,设计了梨果的糖浓度无损便携式检测系统。采用 PLS 建立了梨的糖度建模,其预测集相关系数为 0.826, RMSEP 为 0.0081,初步证明所设计仪器可对同一品种梨的糖浓度进行无损检测。

目前在梨果实(SSC、硬度)便携式近红外光谱仪无损检测中王加华等^[46-48]做了大量的应用研究。王加华等^[46]采用日本 Kubota 株式会社的便携式近红外光谱仪(K-BA-100R 型)检测水蜜桃、黄金梨和富士苹果的 SSC,结果显示,桃、梨和苹果 PLS 模型的 RMSEP 分别为 0.417、0.372 和 0.654; MLR 模型的 RMSEP 分别为 0.381、0.382 和 0.417,模型预测精度均满足现场检测应用要求。随后采用便携式可见/近红外检测仪快速检测阿帕特、康佛伦斯和五九香梨的硬度。在 500~1010 nm 波长范围内,经二阶导数和卷积平滑处理,分别建立三种梨的 PLS 和 MLR 普适性模型。结果表明:PLS 和 MLR 模型都满足定性分级

要求,且 MLR 模型降低了变量选择^[47]。最新研究也表明:多品种洋梨 SSC 的 MLR 普适性模型可用于便携仪器,能实现现场洋梨 SSC 精确定量检测^[48]。便携式仪器方便灵活的特性,但其准确性和精度以及建模方法选择等方面不如实验室大型仪器,有待于进一步研发便携式检测技术的稳定性、精确性,提高模型的适用性。

5 存在问题及应用前景

目前,尽管 NIRS 分析法克服了传统化学分析方法的破坏性检测及耗时、费力等缺点,具有操作简单、快速、无损等优点,成为了梨无损检测分级的经济而有效的分析技术之一。尤其是便携式近红外光谱仪的应用,可以在梨的生长过程中,及时了解果实内部成分(糖度、SSC、酸度等)的含量,既可以指导果农采取科学合理栽培技术措施,提高果实品质,同时无损检测又可指导种植者根据市场需求,适期采收,提高水果附加值。然而,由于 NIRS 存在的一些固有的缺陷如灵敏度较低、相对误差较大;果实品质与物理参数之间的复杂关系,建模难度大、模型建立后需要进行不断的维护修正,模型质量受参比方法制约性大,不同仪器之间模型传递困难;大多数模型是在统计数据基础上的线性和非线性拟合,可靠性和普及性较难保证^[49]。并且仪器成本相对较高,使得该技术在实际生产中应用受到一定的限制。

在今后的研究中应提高模型的适用性、稳定性和精确度;也要特别注重所建立模型的通用性及其模型的传递特性,使其适用于不同类型的 NIRS,确保模型传递之后的效果;同时开发便捷式、低成本的近红外仪器将对实际应用产生巨大的推动作用。此外,应加强 NIRS 在梨果实安全检测中的应用研究。目前国内外有一些学者将 NIRS 用于水果果实农残^[50]和重金属^[51]方面的检测。随着计算机技术、光谱学、图像识别处理技术和化学计量学融合的深入,以及 NIRS 技术在研究中存在问题的解决,近红外技术必将有更广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 王晓娜. 加入 WTO 以来中国水果出口分析[J]. 世界农业, 2013, 8: 77-79.
Wang XN. Analysis for the import and export of China fruit since joining the WTO[J]. World Agric, 2013, 8: 77-79.

- [2] 宫元娟, 匡立学, 冯叙桥. 苹果近红外光谱无损检测技术的研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2012, 31(6): 570-574.
Gong YJ, Kuang LX, Feng XQ. Advances on near-infrared non-destructive testing technology of apples[J]. J Food Sci Biotech, 2012, 31(6): 570-574.
- [3] 吴方龙, 沈黄通, 吴晨凯, 等. 基于近红外漫反射光谱无损检测梨可溶性固形物的光强影响探究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(10): 2671-2674.
Wu FL, Shen HT, Wu CK, *et al.* Study on the influence of light intensity on near-infrared diffuse reflectance spectra of pear soluble solids content[J]. Spectrosc Spec Anal, 2013, 33(10): 2671-2674.
- [4] 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.
Ji SJ, Li DH, Shigefuji K. Determination of optimum parameters of near infrared spectroscopy models for nondestructive detection of sugar content and acidity of Nanguo pears[J]. Food Sci, 2008, 29(10): 512-516.
- [5] 易克传, 曾其良, 张新伟, 等. 基于 SiPLS 算法的近红外光谱检测梨可溶性固形物含量[J]. 光谱实验室, 2013, 30(1): 68-72.
Yi KC, Zeng QL, Zhang XW, *et al.* Measurement of soluble solids content in pear by NIR spectroscopy based on synergy interval partial least-squares[J]. Chin J Spectr Lab, 2013, 30(1): 68-72.
- [6] 张鹏, 李江阔, 陈绍慧. 苹果品质近红外光谱无损检测技术研究进展[J]. 保鲜与加工, 2013, 13(3): 1-7.
Zhang P, Li JK, Chen XH. Research advances in non-destructive measurement technology of apple quality by means of near infrared spectroscopy[J]. Storage and Proc, 2013, 13(3): 1-7.
- [7] Segtnan VH, Mevik BH, Isaksson T, *et al.* Low-cost approaches to robust temperature compensation in near-infrared calibration and prediction situations[J]. Appl Spectrosc, 2005, 59(6): 816-825.
- [8] 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.
Liu YD, Sun XD, Chen XM. Research on the soluble solids content of pear internal quality index by near-Infrared diffuse reflectance spectroscopy[J]. Spectrosc Spec Anal, 2008, 28(4): 797-800.
- [9] 潘璐, 王加华, 李鹏飞, 等. 砂梨糖度近红外光谱波段遗传算法优化[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 129(15): 1246-1250.
Pan L, Wang JH, Li PF, *et al.* Region optimization of SSC model for Pyrus Pyrifolia by genetic algorithm[J]. Spectrosc Spec Anal, 2009, 129(15): 1246-1250.
- [10] 朱伟兴, 江辉, 陈全胜, 等. 梨可溶性固形物含量 NIR 与变量筛选无损检测[J]. 农业机械学报, 2010, 41(10): 129-134.
Zhu WX, Jiang H, Chen QS, *et al.* Measurement of soluble solids content in pear by FT-NIR spectroscopy and variable selection[J]. Trans Chin Soc Agric Mach, 2010, 41(10): 129-134.
- [11] 王铭海, 郭文川, 谷静思, 等. 成熟期梨可溶性固形物含量的近红外漫反射光谱无损检测[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2013, 41(12): 113-119.
Wang MH, Guo WC, Gu JS, *et al.* Nondestructive detection of soluble solids contents in pears during ripening period using near infrared diffused spectroscopy[J]. J NWAUFU (Nat Sci Ed), 2013, 41(12): 113-119.
- [12] Paz P, Sánchez MT, Pérez-Marín D, *et al.* Instantaneous quantitative and qualitative assessment of pear quality using near infrared spectroscopy[J]. Comput Electron Agric, 2009, 69: 24-32.
- [13] 刘燕德, 应义斌. 傅里叶近红外光谱的雪青梨酸度偏最小二乘法定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 126(18): 1454-1456.
Liu YD, Ying YB. The pear acidity quantified analysis using PLS methods and fourier transform near-infrared spectroscopy[J]. Spectrosc Spec Anal, 2006, 126(18): 1454-1456.
- [14] Ying YB, Liu YD. Nondestructive measurement of internal quality in pear using genetic algorithms and FT-NIR spectroscopy[J]. J Food Eng, 2008, 84: 206-213.
- [15] 纪淑娟, 柏兰, 李东华, 等. 南果梨糖度近红外光谱无损检测模型的建立[J]. 食品工业科技, 2008, 29(4): 281-283, 286.
Ji SJ, Bai L, Li DH, *et al.* Establishment of non-destructive determination model of sugar content in Nanguo pear by near infrared spectroscopy. Sci Tech Food Indus, 2008, 29(4): 281-283, 286.
- [16] 章海亮, 孙旭东, 郝勇, 等. 近红外漫反射无损检测梨果糖度及 pH 值的研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2010, 38(4): 128-132.
Zhang HL, Sun XD, He Y, *et al.* Study on nondestructive detecting sugar content and pH value of pear by using near infrared diffuse reflectance spectroscopy[J]. J NWAUFU (Nat Sci Ed), 2010, 38(4): 128-132.
- [17] 彭彦昆, 李永玉, 赵娟, 等. 基于高光谱技术苹果硬度快速无

- 损检测方法的建立[J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 3(6): 667-671.
- Peng YK, Li YY, Zhao J, *et al.* Establishment of rapid and non-destructive detection method of apple firmness using hyper-spectral images[J]. J Food Saf Qual, 2012, 3(6): 667-671.
- [18] 曾一凡, 刘春生, 孙旭东, 等. 可见/近红外光谱技术无损检测果实坚实度的研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24(5): 250-252.
- Zeng YF, Liu CS, Sun XD, *et al.* Nondestructive measurement of firmness of pear using visible and near-infrared spectroscopy technique[J]. Transac CSAE, 2008, 24(5): 250-252.
- [19] 傅霞萍, 应义斌, 刘燕德, 等. 水果坚实度的近红外光谱检测分析试验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(6): 1038-1041.
- Fu XP, Ying YB, Liu YD, *et al.* Detection of pear firmness using near infrared diffuse reflectance spectroscopy[J]. Spectrosc Spec Anal, 2006, 26(6): 1038-1041.
- [20] 章海亮, 孙旭东. 近红外漫反射检测梨可溶性固形物 SSC 和硬度的研究[J]. 中国农机化, 2011, 1: 101-104.
- Zhang HL, Sun XD. Study on predicting sugar content and hardness of pear by near infrared diffuse reflectance technique[J]. Chinese Agric Mechan, 2011, 1: 101-104.
- [21] Liu YD, Chen XM, Ouyang AG. Nondestructive determination of pear internal quality indices by visible and near-infrared spectrometry[J]. Food Sci Technol, 2008, 41: 1720-1725.
- [22] Cavaco AM, Pinto P, Antunes MD, *et al.* 'Rocha' pear firmness predicted by a Vis/NIR segmented model[J]. Postharvest Biol Tec, 2009, 51(3): 311-319.
- [23] 朱伟兴, 江辉, 陈全胜. 特征波长筛选在近红外光谱测定梨硬度中的应用[J]. 农业工程学报, 2010, 26(8): 368-372.
- Zhu WX, Jiang H, Chen QS. Application of characteristic wavelengths selection in determination of pear firmness by near infrared (NIR) spectroscopy[J]. Trans CSAE, 2010, 26(8): 368-372.
- [24] Li JB, Huang WQ, Zhao CJ, *et al.* A comparative study for the quantitative determination of soluble solids content, pH and firmness of pears by Vis/NIR spectroscopy[J]. J Food Eng, 2013, 116: 324-332.
- [25] 李东华, 纪淑娟. 南果梨果实硬度近红外无损检测模型的建立[J]. 食品工业科技, 2012, 33(21): 312-314.
- Li DH, Ji SJ. Establishment of firmness value nondestructive detecting models on Nanguo pears by NIRS technology[J]. Sci Tec Food Ind, 2012, 33(21): 312-314.
- [26] 毛莎莎, 曾明, 何绍兰, 等. 近红外光谱技术在水果成熟期预测中的应用[J]. 亚热带植物科学, 2010, 39(1): 82-87.
- Mao SS, Zeng M, He SL, *et al.* Application of near infrared spectra (NIRS) technology in prediction of maturity stage of fruit[J]. Subtop Plant Sci, 2010, 39(1): 82-87.
- [27] 刘雪梅, 章海亮. 基于 DPLS 和 LS-SVM 的梨品种近红外光谱识别[J]. 农业机械学报, 2012, 43(9): 160-164.
- Liu XM, Zhang HL. Identification of varieties of pear using near infrared spectra based on DPLS and LS-SVM model[J]. Trans Chinese Soc Agric Mach, 2012, 43(9): 160-164.
- [28] 李江波, 赵春江, 陈立平, 等. 基于可见/近红外光谱谱区有效波长的梨品种鉴别[J]. 农业机械学报, 2013, 44(3): 153-158.
- Li JB, Zhao CJ, Chen LP, *et al.* Variety identification of pears based on effective wavelengths in visible/near infrared region[J]. Trans Chin Soc Agric Mach, 2013, 44(3): 153-158.
- [29] Tanaka M, Ojima T. Near infrared monitoring to the growth period of Japanese pear fruit based on constituent sugar concentrations[J]. J Agric Food Chem, 1996, 44(8): 2272-2277.
- [30] 李东华, 纪淑娟, 重藤和明. 果实成熟度对南果梨近红外无损检测技术模型的影响[J]. 食品科学, 2009, 30(12): 266-269.
- Li DH, Ji SJ, Shigefuji K. Effects of maturity on near infrared spectral detection of "Nanguo" pears[J]. Food Sci, 2009, 30(12): 266-269.
- [31] 王瑞庆, 唐燕, 黄森, 等. 基于电学特性进行果实品质无损检测的可行性研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 3(5): 471-474.
- Wang RQ, Tang Y, Huang S, *et al.* Feasibility of non-destructive quality test of fruit based on electrical properties[J]. J Food Saf Qual, 2012, 3(5): 471-474.
- [32] 李东华, 纪淑娟, 重藤和明. 南果梨糖、酸度近红外光谱模型适用的贮藏期研究[J]. 农业工程学报, 2009, 25(4): 270-275.
- Li DH, Ji SJ, Shigefuji K. Applicability of visible-near infrared spectroscopy models for determining soluble solid and total acid contents in 'Nanguo' pears during storage[J]. Trans CSAE, 2009, 25(4): 270-275.
- [33] 马本学, 饶秀勤, 应义斌, 等. 基于近红外漫反射光谱的香梨类别定性分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(12): 3288-3240.
- Ma BX, Rao XQ, Ying YB, *et al.* Qualitative analysis of fragrant pear class based on near infrared diffuse reflectance spectroscopy[J]. Spectrosc Spec Anal, 2009, 29(12): 3288-3240.
- [34] 韩东海, 涂润林, 刘新鑫, 等. 鸭梨黑心病与其果皮颜色、硬度和糖度的方差分析[J]. 农业机械学报, 2005, 36(3): 71-74.
- Han DH, Xu RL, Liu XX, *et al.* Variance analysis of color, hard-

- ness, sugar content and blackheart of Chinese pear 'Yali'[J]. *Trans Chin Soc Agric Mach*, 2005, 36(3): 71-74.
- [35] 冯世杰, 戴小鹏, 王艳平. 基于 NIR-SVM 对鸭梨褐变病果的识别[J]. *农业网络信息*, 2008, 3: 133-135.
- Feng SJ, Dai XP, Wang YP. Identification of Yali with brown heart base on NIR with SVM[J]. *Agric Network Info*, 2008, 3: 133-135.
- [36] 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.
- Liu YD, Chen XM, Ouyang AG. Non-destructive measurement of surface color of pear by visible /near-infrared diffuse reflectance spectra[J]. *J Infrared Millim Waves*, 2008, 27(4): 266-268.
- [37] 郝勇, 孙旭东, 潘圆媛, 等. 蒙特卡罗无信息变量消除方法用于近红外光谱预测果品硬度和表面色泽的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(5): 1225-1229.
- He Y, Sun XD, Pan YY, *et al.* Detection of firmness and surface color of pear by near infrared spectroscopy based on Monte Carlo uninformative variables elimination method[J]. *Spectrosc Spec Anal*, 2011, 31(5): 1225-1229.
- [38] 杨磊. 近红外漫反射光谱技术测定砀山梨糖度的初步试验研究[J]. *江西农业学报*, 2013, 25(11): 108-110.
- Yang L. Preliminary experimental study on determination of sugar content in Dangshan pear by near infrared diffuse reflectance spectrum technique[J]. *Acta Agric Jiangxi*, 2013, 25(11): 108-110.
- [39] 曹芳, 吴迪, 郑金土, 等. 基于可见-近红外光谱和多光谱成像技术的梨损伤检测研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(4): 920-923.
- Cao F, Wu D, Zheng SS, *et al.* Detection of pear injury based on visible-near infrared spectroscopy and multispectral image[J]. *Spectrosc Spec Anal*, 2011, 31(4): 920-923.
- [40] Lee WH, Kim MS, Lee H, *et al.* Hyperspectral near-infrared imaging for the detection of physical damages of pear[J]. *J Food Eng*, 2014, 130: 1-7.
- [41] Cozzolino D, Liu L, Cynkar WU, *et al.* Effect of temperature variation on the visible and near infrared spectra of wine and the consequences on the partial least square calibrations developed to measure chemical composition[J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 588(2): 224-230.
- [42] 徐惠荣, 陈晓伟, 应义斌. 基于多元校正法的香梨糖度可见/近红外光谱检测[J]. *农业机械学报*, 2010, 41(12): 126-130.
- Xu HR, Chen XW, Ying YB. Multivariate approach to determine sugar content of fragrant pears with temperature variation by visible/NIR spectroscopy[J]. *Trans Chin Soc Agric Mach*, 2010, 41(12): 126-130.
- [43] 纪淑娟, 李东华, 柏兰, 等. 扫描方式对南果梨近红外光谱无损检测模型建立的影响研究[J]. *食品科学*, 2008, 29(6): 383-386.
- Ji SJ, Li DH, Bai L, *et al.* Effect of scan manners on non-destructive detecting model establishment for Nanguo pears with near infrared technology[J]. *Food Sci*, 2008, 29(6): 383-386.
- [44] 赵艳茹, 余克强, 刘志鹏, 等. 便携式近红外水果分析仪研究进展[J]. *山西农业科学*, 2012, 40(6): 698-700.
- Zhao YR, Yu KQ, Liu ZP, *et al.* Research progress of portable NIR instrument for fruit quality detection[J]. *J Shanxi Agric Sci*, 2012, 40(6): 698-700.
- [45] 王伟明, 张文涛, 董大明, 等. 基于近红外光谱的梨果糖浓度无损检测系统[J]. *电子科技*, 2012, 25(9): 6-9.
- Wang WM, Zhang WT, Dong DM, *et al.* Nondestructive testing system for sugar content of pears based on near infrared spectroscopy[J]. *Electronic Sci Tech*, 2012, 25(9): 6-9.
- [46] 王加华, 韩东海. 便携式近红外水果糖度分析模型简化研究[J]. *食品安全质量检测技术*, 2009, 1(1): 32-38.
- Wang JH, Han DH. Simplification of NIR model for determination of SSC in fruits by portable Vis/NIR instrument[J]. *J Food Saf Qual*, 2009, 1(1): 32-38.
- [47] 王加华, 陈卓, 李振茹, 等. 洋梨硬度的便携式可见/近红外漫透射检测技术[J]. *农业机械学报*, 2010, 41(11): 129-133.
- Wang JH, Chen Z, Li ZR, *et al.* Evaluation of European pear (*Pyrus communis* L.) firmness based on portable Vis/NIR transmittance technique[J]. *Trans Chin Soc Agric Mach*, 2010, 41(11): 129-133.
- [48] 王加华, 王一方, 韩东海. 多品种洋梨糖度近红外普适性模型的建立[J]. *食品安全质量检测学报*, 2012, 3(5): 443-447.
- Wang JH, Wang YF, Han DH. Development of general soluble solids content model of European pear (*Pyrus communis* L.) by Vis/NIR transmittance technique[J]. *J Food Safe Qual*, 2012, 3(5): 443-447.
- [49] 李晓婷, 王纪华, 朱大洲, 等. 果蔬农药残留快速检测方法研究进展[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(2): 363-370.
- Li XT, Wang JH, Zhu DZ, *et al.* Research progress of fast detection methods of fruit and vegetables pesticide residues[J]. *Trans CSAE*, 2011, 27(2): 363-370.

- [50] 黎静, 薛龙, 刘木华, 等. 基于可见-近红外光谱识别氧乐果污染的脐橙[J]. 农业工程学报, 2010, 26(2): 366-369.

Li J, Xue L, Liu MH, *et al.* Recognition of navel orange contaminated by omethoate based on Vis-NIR spectroscopy[J]. Trans CSAE, 2010, 26(2): 366-369.

- [51] 张旭, 姚明印, 刘木华. 脐橙果皮镉铅含量激光诱导无损检测试验[J]. 农业工程学报, 2010, 29(2): 260-265.

Zhang X, Yao MY, Liu MH. Nondestructive determination for concentration of Pb and Cd in navel orange peel by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Trans CSAE, 2010, 29(2): 260-265.

(责任编辑: 邓伟)

作者简介

王蒙, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全与标准。

E-mail: ameng-001@163.com

冯晓元, 研究员, 博士, 主任助理, 主要研究方向为果品质量与安全。

E-mail: fengxiaoyuan2014@126.com