

近红外漫反射光对水果的穿透能力研究

张欣欣¹, 李尚科¹, 李跑^{1,2*}, 单杨², 蒋立文¹, 刘霞¹

(¹ 湖南农业大学食品科学技术学院 食品科学与生物技术湖南省重点实验室 长沙 410128

² 湖南省农业科学院 湖南省农产品加工研究所 长沙 410125)

摘要 基于化学计量学方法探究近红外漫反射光对不同水果的穿透能力。采集梨子、猕猴桃、苹果、砂糖橘、沃柑、蜜桔、甜橙、胡柚、沙田柚等 9 种水果的完整果实、果皮、果皮包裹塑料、果皮包裹金属等 4 类近红外漫反射光谱,发现果皮与完整果实的光谱相似度较高,且果皮越厚相似度越大,说明果皮对近红外光有较大吸收。采用主成分分析法对不同水果的 4 类光谱数据进行聚类分析,聚类结果随果皮厚度的增加而变差。梨子、猕猴桃、苹果数据的聚类分析结果较好,表明近红外漫反射光能穿透这些薄皮水果的果皮,从而采集到果肉的信息。从柑橘类水果的近红外光谱聚类分析结果可知,近红外漫反射光能穿透砂糖橘、沃柑、蜜桔和甜橙的果皮,而无法穿透胡柚及沙田柚等更厚水果的果皮。

关键词 近红外漫反射光; 穿透能力; 水果果皮; 主成分分析

文章编号 1009-7848(2022)01-0298-08 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.01.032

我国是水果生产和消费大国,水果品质的检测是水果消费过程中的重要一环。利用水果组织的光学性质进行快速、无损检测是近年来的检测趋势。近红外光(NIR)是一种电磁波,波长范围 780~2 500 nm,待测物中的含氢基团如 C-H、O-H、S-H、N-H 等利用近红外电磁波的波粒二象性发生倍频与合频振动,引起分子变化或伴随能级的跃迁,从而获得待测物的 NIR 光谱图^[1-2]。现阶段该技术被广泛应用于果蔬^[3]、粮食^[4]、肉禽^[5]、水产^[6]及其副产品^[7-9]的定性、定量分析。基于 NIR 光谱技术的果蔬内部品质无损检测技术,是利用果蔬产品的皮、叶、肉、核等对 NIR 的反射、透射、散射、吸收等特点,反映果蔬内部品质的一种无损检测方法^[10]。该项技术自美国农业部 1985 年提出以来,经过 30 多年的发展,现已广泛用于各类果蔬及农副产品的检测^[11-12]。NIR 光谱技术根据采集方式分为漫反射、透射与漫透射,其中基于积分球的漫反射光谱是最常用的测定模式。NIR 光谱技术

具有无需样品预处理,速度快,效率高,重现性好等优点^[13],同时也存在谱带较宽,吸收峰重叠严重,信噪比低等局限性^[14]。光谱采集点^[15]、样品自身性质^[16-17]等都有可能引起 NIR 光谱的低信噪比,需采用化学计量学方法对原始光谱进行预处理,消除干扰,挖掘有效信息。主成分分析法(Principal component analysis,PCA)是一种常见的聚类分析方法,可以衡量不同数据源间的相似性以及把数据源分到不同的类别中。

NIR 需穿透果皮才能检测水果内部品质,然而,由于果皮有一定的厚度,表面有许多角质层和气孔^[18],与果肉有不同的光学性质,因此果皮对 NIR 可能存在干扰。少量研究者考察了带皮水果的 NIR 光学效应。如 Saey 等^[18]在 350~2 200 nm 的 Vis-NIR 范围对苹果皮和苹果肉的光学性质进行探究,发现随着波长的增加,苹果的散射系数会直线下降,其中果皮的散射是果肉散射的 3 倍,因此果皮与果肉的光学性质有较大差别。Fraser 等^[19]研究了 NIR 在穿透柑橘过程中的衰减程度,用 NIR 光谱仪穿刺法测定柑橘内部光的分布,初步证明 NIR 能有效穿透柑橘果皮,而且发现光开始照射的厚皮部分的衰减程度很强,说明柑橘果皮有较强的干扰;比较而言,光在果肉部分的衰减程度较缓;在照射的远端果皮部分穿透力迅速下降,说明水果果皮对试验结果会有影响。石舒宁等^[20]考察了不同厚度的苹果果皮(0.01~0.05 cm)和柑

收稿日期: 2021-01-14

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(31601551,31671931);湖南省自然科学基金青年科学基金项目(2019JJ50240);湖南省教育厅科学研究项目优秀青年项目(18B118);中国博士后科学基金面上项目(2019M650187)

作者简介: 张欣欣(1997—),女,博士生

通信作者: 李跑 E-mail: lipao@mail.nankai.edu.cn

橘果皮(0.2~0.6 cm)对光的透射率、穿透深度、漫反射率和内部吸收率等光传输特性的影响,发现果皮越薄,透射率和穿透深度越大。当采用漫反射的检测方式时,在径向距离 0.2~1.2 cm 之间,果皮厚度与漫反射率成正比,在 1.2~4.0 cm 之间,果皮厚度与漫反射率成反比。柑橘类水果果皮厚度跨度较大(0.2~3.0 cm),对光的影响可能更复杂。

虽然有学者比较了不同薄厚皮水果的果皮的光学性能,探索了 NIR 在水果中的穿透历程,但是操作较为复杂,尚缺乏 NIR 特别是漫反射光对果皮的穿透能力研究。NIR 对果皮的穿透能力研究是 NIR 技术用于水果内部品质无损检测的先决条件。本试验选择 9 种厚度的水果果皮(其中 6 种属于柑橘类水果),通过包裹与果肉信息不同的物质探究 NIR 漫反射光谱对水果果皮的穿透性,并采用 PCA 对数据进行聚类分析,为后续基于 NIR 光谱技术快速、无损分析水果内部品质提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

从本地超市购买试验所需的梨子、猕猴桃、苹

果、蜜桔、砂糖橘、沃柑、甜橙、胡柚、沙田柚,样品按照果皮厚度由薄到厚排列,擦拭表面尘土,保持果皮干净完整,将样品置于室温下保存 12 h,使样品温度与室温基本一致。

1.2 仪器与设备

NIR 光谱的采集:傅里叶变换 NIR 光谱仪 AntarisII,美国赛默飞世尔,采用积分球漫反射模式采集完整光谱。

聚类分析:MATLAB R2010b 软件,美国迈斯沃克。

1.3 试验方法

1.3.1 光谱采集 本试验设置的 NIR 波数范围为 10 000~4 000 cm^{-1} ,最小间隔为 4 cm^{-1} ,共采集 1 557 个数据点。每个样品测量 3 次,取 3 条光谱的平均值作为该样本的原始光谱,为了证明 NIR 能穿透果皮采集到果皮后面的信息,将每种样品的光谱采集分为果皮、完整果实、果皮包裹塑料瓶盖、果皮包裹金属板 4 类,考察 NIR 能否透过果皮采集到塑料和金属板的信息,总计获取 10 条光谱。图 1、图 2 为 9 种水果的 4 类 NIR 光谱采集过程示意图。

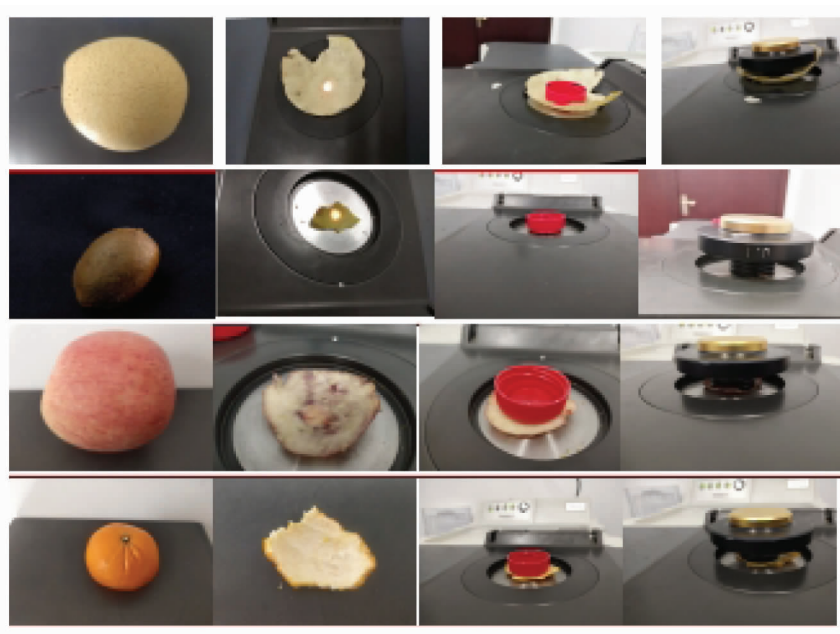


图 1 梨子、猕猴桃、苹果、砂糖橘的 NIR 光谱采集

Fig.1 NIR spectra collection of pear, kiwi fruit, apple and 'Shatangju' mandarin

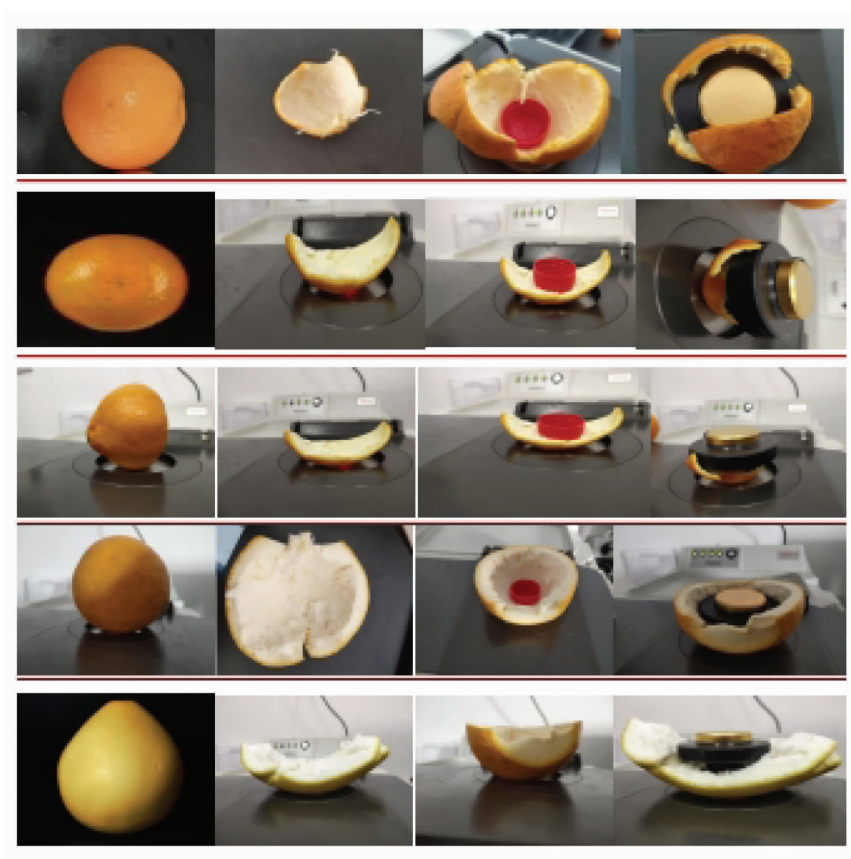


图2 沃柑、蜜桔、甜橙、胡柚、沙田柚的NIR光谱采集

Fig.2 NIR spectra collection of fertile orange, mandarin, sweet orang, Hu You and Shatian pomelo

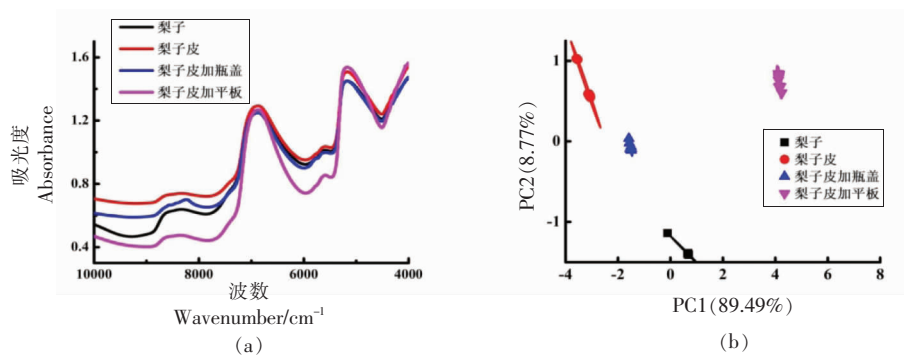
1.3.2 数据处理 由于仪器与环境的干扰,光谱易出现噪音及基线漂移,为挖掘有效信息,提高信噪比,对不同的光谱数据进行分类,需采用化学计量学对光谱进行预处理,本试验采用PCA对水果果皮样品数据进行聚类分析。

2 结果与分析

2.1 NIR光对薄皮水果果皮的穿透能力

为了探究漫反射光谱能否穿透薄皮水果果皮

采集到塑料及金板的信息,以梨子、猕猴桃和苹果为对象,图3a,3c,3e为梨子、猕猴桃和苹果的NIR原始光谱图,从图中可发现完整果实、果皮、果皮加塑料和果皮加金板的NIR光谱曲线在 $10\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 至 $7\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 内存在较大的差异。可能是NIR漫反射光谱成功穿透梨子、猕猴桃、苹果等薄皮水果采集到完整果实中果肉以及果皮上的塑料和金板信息所致。为了更直观地体现原始光谱中所携带的信息,采取PCA法对3种水果的原



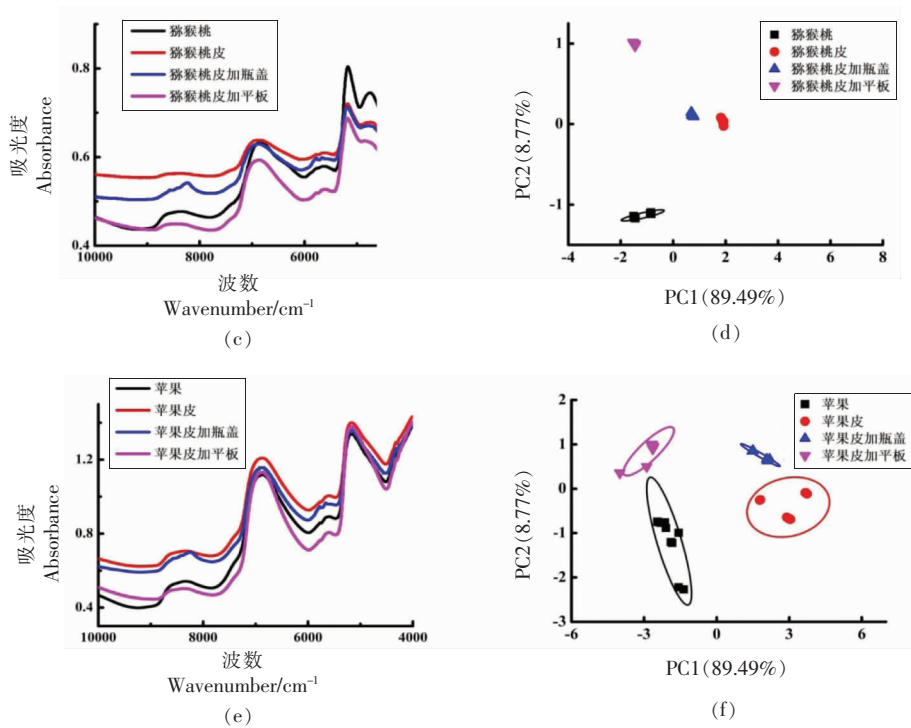


图 3 NIR 漫反射光谱技术对梨子(a,b),猕猴桃(c,d)和苹果(e,f)果皮的穿透试验

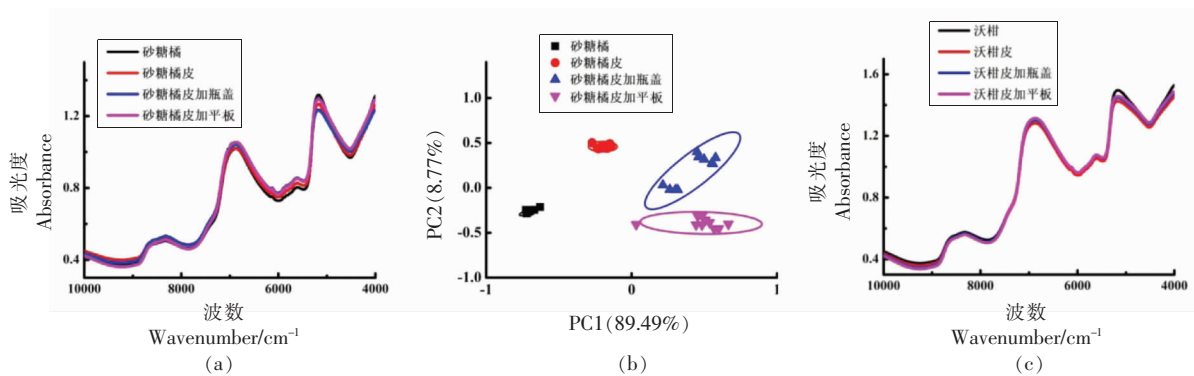
Fig.3 Penetration test of pear (a,b), kiwi fruit (c,d) and apple (e,f) peel by NIR diffuse reflectance spectroscopy

始光谱数据进行聚类分析,图 3b,3d,3f 为 3 种水果的聚类分析结果。由图可见,梨子与猕猴桃的聚类分析结果得到完美的区分,苹果的 NIR 光谱谱线分布情况与梨子、猕猴桃等薄皮水果情况相似,进行聚类分析后所呈现的结果也能实现完美区分。3 种水果的完整果实、果皮、果皮加塑料和果皮加金板 4 类置信椭圆没有重叠之处,说明漫反射光能成功穿透梨子、猕猴桃以及苹果的果皮,采集到果肉信息。

2.2 NIR 对中厚果皮水果果皮的穿透能力

为了探究漫反射光谱能否穿透中厚皮水果果

皮采集到塑料及金板的信息,以果皮厚度不一的砂糖橘、沃柑、蜜桔、甜橙为对象,将所采集到的光谱数据绘制成 NIR 光谱图,图 4 为上述 4 种水果的 NIR 原始光谱图以及聚类分析图。由图 4a,4c,4e,4g 代表的原始光谱图可知,随着水果果皮厚度的逐渐增加,果皮对光谱的干扰逐渐加大,相较于薄皮水果的 NIR 光谱谱线,中厚皮水果的光谱谱线在被测波数范围内呈现出相似或相同的趋势,所对应的波峰、波谷存在少量的差异,可能是一定的背景干扰,导致了基线漂移现象的产生。为了挖掘隐藏在柑橘皮干扰中的隐藏信息,利用 PCA 对



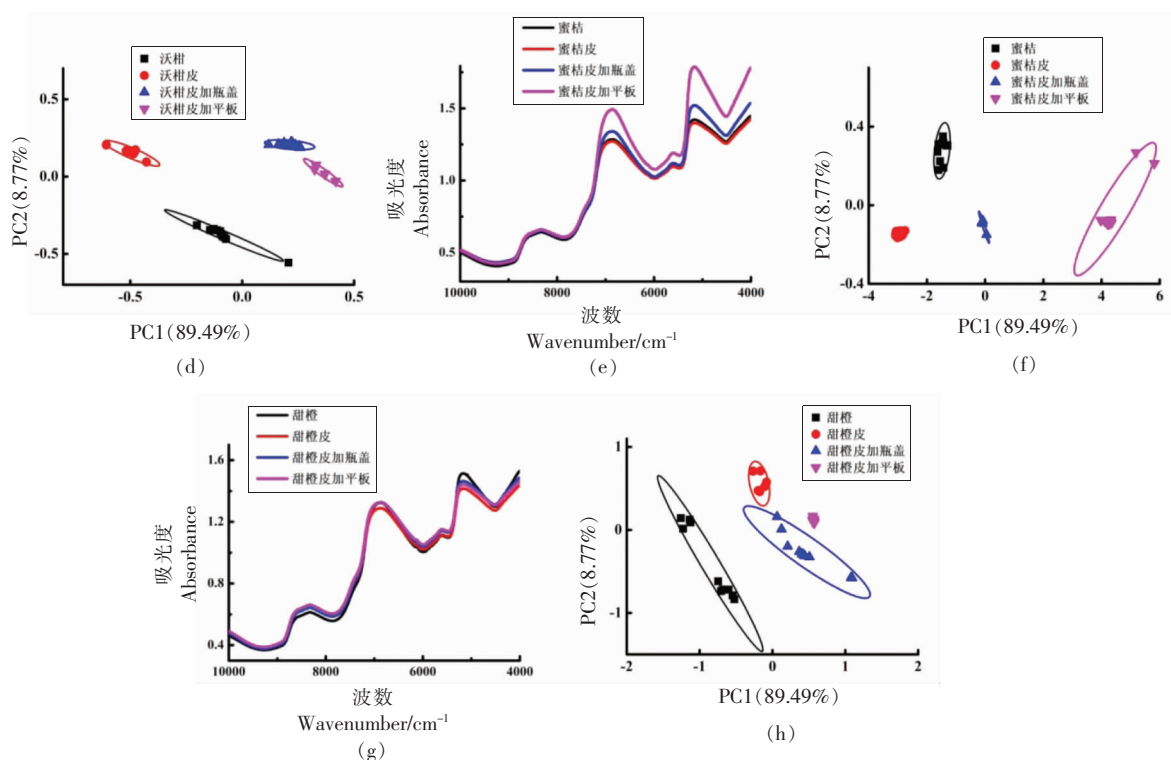


图4 NIR漫反射光谱技术对砂糖橘(a,b)、沃柑(c,d)、蜜桔(e,f)和甜橙(g,h)的果皮穿透试验

Fig.4 Penetration test of Shatangju mandarin (a,b), fertile orange (c,d), mandarin (e,f) and sweet orange (g,h) peel by NIR diffuse reflectance spectroscopy

其进行聚类分析,结果如图4b,4d,4f,4h所示,从图中可发现,砂糖橘的NIR原始光谱谱线无法直接观测到的信息,通过PCA处理后,完整砂糖橘、砂糖橘皮、砂糖橘皮加塑料以及砂糖橘加金板的光谱数据均得到良好的区分,砂糖橘皮与完整砂糖橘的有效区分也间接说明在一定程度上NIR光谱所采集的完整砂糖橘信息与砂糖橘皮的信息存在差异,完整砂糖橘的NIR光谱中包含有除砂糖橘皮以外的信息。同样的,从图4d,4f,4h中可以看出沃柑、蜜桔、甜橙的聚类分析结果仍可以得到较好的区分,说明漫反射光在采集这3种柑橘水果的光谱信息时,仍可穿透果皮采集到内部属性信息。

2.3 NIR对厚果皮水果果皮的穿透能力

为了探究漫反射光谱能否穿透厚皮水果果皮采集到塑料及金板的信息,以果皮厚度超过0.5 cm的胡柚、沙田柚为试验对象,进行果皮穿透能力考察。图5为胡柚和沙田柚的NIR原始光谱图

及其聚类分析结果。图5a中胡柚的NIR光谱谱线虽然与中厚度果皮的柑橘水果的光谱图类似,即4类光谱谱线走势一致甚至接近重叠,通过PCA处理后可发现图5b中4类置信椭圆完全交织在一起,这说明在采集胡柚的光谱信息中,所测得的信息绝大部分来自于果皮,漫反射光并未穿透果皮采集到塑料及金板的信息。随着水果果皮厚度逐渐增加,从胡柚的聚类分析结果来看,漫反射光已无法穿透胡柚果皮,为了进一步验证是否漫反射无法穿透厚皮柑橘水果,对果皮更厚的沙田柚同步进行漫反射光穿透试验,图5c,5d为沙田柚的NIR原始光谱图以及聚类分析结果。由图5可见,沙田柚的聚类分析结果显示出并无区分的迹象,沙田柚、沙田柚皮、沙田柚加金板以及沙田柚加塑料4者之间的置信椭圆重叠率极高,与胡柚聚类分析结果一致。这说明当被测水果的果皮厚度超过2 cm时,仅用漫反射光已无法穿透果皮。

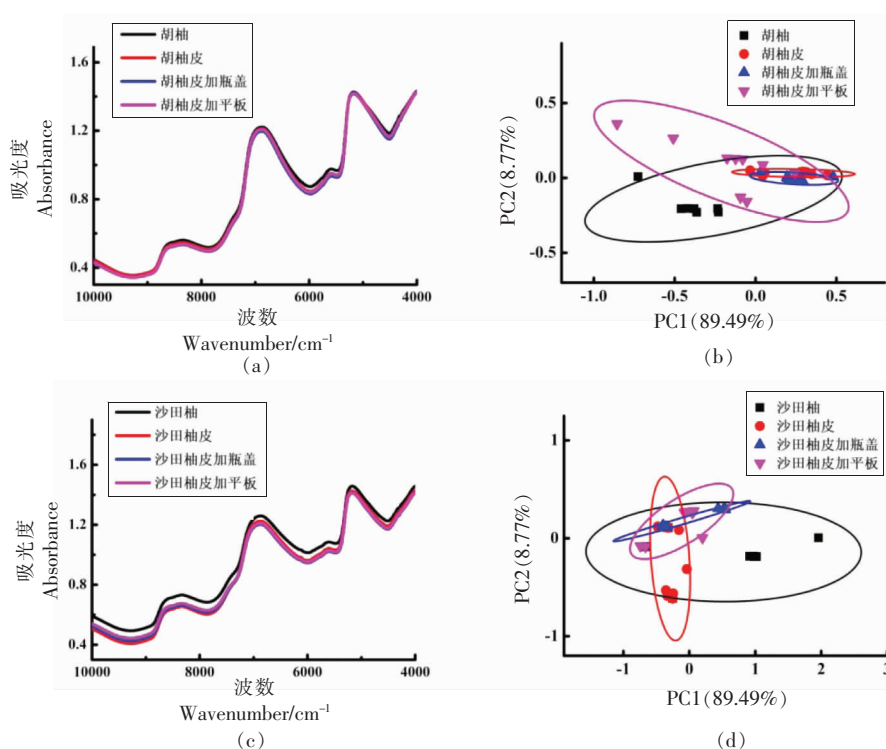


图 5 NIR 漫反射光谱技术对胡柚(a,b)和沙田柚(c,d)的穿透试验

Fig.5 Penetration test of Hu You (a, b) and Shatian pomelo (c, d) peel by NIR diffuse reflectance spectroscopy

3 结论

本试验考察了 NIR 漫反射光穿透薄皮水果(梨、猕猴桃和苹果)、中厚度果皮水果(砂糖橘、蜜桔、沃柑和甜橙)和厚果皮水果(胡柚和沙田柚)的果皮的能力以及穿透多厚果皮采集到内部属性信息的能力。为探究 NIR 漫反射光能否穿透果皮采集到果皮后的信息,同时采集水果完整果实、果皮、果皮包裹塑料、果皮包裹金板的光谱,并结合 PCA 方法对光谱数据进行聚类分析。结果表明:漫反射光对梨子、猕猴桃和苹果这类薄皮水果的穿透性较好,可以获得深层果肉的品质信息。随着果皮的逐渐增厚,果皮对光谱的干扰逐渐加大,原始光谱图不能直观看出光谱差异,经 PCA 预处理后,发现砂糖橘、蜜桔、沃柑和甜橙的 4 类光谱可以完全区分开来,漫反射光可以穿透中厚度果皮的水果,而无法获得胡柚以及沙田柚等较厚果皮(2 cm 以上)水果的内部信息。

参 考 文 献

[1] LI P, LI S K, DU G R, et al. A simple and non-

destructive approach for the analysis of soluble solid content in citrus by using portable visible to near-infrared spectroscopy[J]. Food Science & Nutrition, 2020, 8(5): 2543–2552.

[2] 李尚科, 董怡青, 李跑, 等. 不同品牌豆浆粉与假冒豆浆粉无损鉴别方法的建立[J]. 中国食品学报, 2020, 20(4): 240–245.

LI S K, DONG Y Q, LI P, et al. Establishment of non-destructive identification method for different brands and counterfeit soybean milk powder[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(4): 240–245.

[3] THEANJUMPOL P, WONGZEEWASAKUN K, MUENMANEE N, et al. Non-destructive identification and estimation of granulation in 'Sai NumPung' tangerine fruit using near infrared spectroscopy and chemometrics[J]. Postharvest Biology and Technology, 2019, 153: 13–20.

[4] 李跑, 吴红艳, 李尚科, 等. 近红外光谱技术结合化学计量方法用于大米的快速分析[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(19): 117–124.

LI P, WU H Y, LI S K, et al. Near infrared spectroscopy combined with chemometrics method for

- rapid analysis of rice[J]. *Food Research and Development*, 2018, 39(19): 117-124.
- [5] 王丽, 韩晓祥, 徐欢, 等. 近红外光谱法测定金华火腿生产过程中的品质参数[J]. *中国食品学报*, 2011, 11(7): 181-184.
- WANG L, HANG X X, XU H, et al. Quality parameters detection of Jinhua ham during processing by FT-NIR spectroscopy[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2011, 11(7): 181-184.
- [6] 励建荣, 俞启, 王丽. 近红外光谱技术检测鱼丸凝胶温度的方法研究[J]. *中国食品学报*, 2013, 13(2): 188-192.
- LI J R, YU Q, WANG L, et al. Predicting the gel molding temperature of fish-balls using near-infrared reflectance spectroscopy[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2013, 13(2): 188-192.
- [7] LI P, ZHANG X X, LI S K, et al. A rapid and nondestructive approach for the classification of different-age citri reticulatae pericarpium using portable near infrared spectroscopy[J]. *Sensors*, 2020, 20(6): 1586.
- [8] 宋海燕, 秦刚, 陆辉山, 等. 基于可见/近红外透射光谱的山西老陈醋产地的判别分析[J]. *中国食品学报*, 2010, 10(4): 267-271.
- SONG H Y, QING G, LU H S, et al. Discriminatory analysis of Shanxi aged vinegars with different geographical origin varieties by VIS/NIRS[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2010, 10(4): 267-271.
- [9] 邹婷婷, 王莹, 宋焕禄. 牛乳清粉掺伪羊乳粉的近红外光谱法快速无损检测[J]. *中国食品学报*, 2017, 17(8): 261-267.
- ZOU T T, WANG Y, SONG H L, et al. Near infrared spectroscopy combined with support vector regression applied for rapid and nondestructive detection of adulterate goat milk powder[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2017, 17(8): 261-267.
- [10] SIRISOMBOON P. NIR spectroscopy for quality evaluation of fruits and vegetables[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(10): 22481-22486.
- [11] 褚小立, 史云颖, 陈瀑, 等. 近五年我国近红外光谱分析技术研究与应用进展[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(5): 603-611.
- CHU X L, SHI Y Y, CHEN P, et al. Research and application progresses of near infrared spectroscopy analytical technique in china in past five years[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2019, 38(5): 603-611.
- [12] TSOUVALTZIS P, BABELLAHI F, AMODIO M L, et al. Early detection of eggplant fruit stored at chilling temperature using different non-destructive optical techniques and supervised classification algorithms[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2020, 159: 111001.
- [13] 潘圆媛, 刘燕德, 孙旭东. 水果内部品质近红外动态在线检测研究进展[J]. *激光与红外*, 2010, 40(8): 805-810.
- PAN Y Y, LIU Y D, SUN X D, et al. Research progress of on-line detection of fruit quality using near infrared spectroscopy [J]. *Laser & Infrared*, 2010, 40(8): 805-810.
- [14] 第五鹏瑶, 卞希慧, 王姿方, 等. 光谱预处理方法选择研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(9): 2800-2806.
- DIWU P Y, BIAN X H, WANG Z F, et al. Study on the selection of spectral preprocessing methods[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(9): 2800-2806.
- [15] XU X, MO J, XIE L, et al. Influences of detection position and double detection regions on determining soluble solids content (SSC) for apples using on-line visible/near-infrared (Vis/NIR) spectroscopy [J]. *Food Analytical Methods*, 2019, 12(9): 2078-2085.
- [16] GUO Z, HUANG W, PENG Y, et al. Color compensation and comparison of shortwave near infrared and long wave near infrared spectroscopy for determination of soluble solids content of Fuji' apple[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2016, 115: 81-90.
- [17] PEIRS A, SCHEERLINCK N, NICOLAÏ B M. Temperature compensation for near infrared reflectance measurement of apple fruit soluble solids contents[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2003, 30(3): 233-248.
- [18] SAEYS W, VELAZCO-ROA M A, THENNADIL S N, et al. Optical properties of apple skin and flesh in the wavelength range from 350 to 2200 nm[J]. *Applied optics*, 2008, 47(7): 908-919.

- [19] FRASER D G, JORDAN R B, KÜNNEMEYER R, et al. Light distribution inside mandarin fruit during internal quality assessment by NIR spectroscopy[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2003, 27(2): 185–196.
- [20] 石舒宁, 谭佐军, 谢静, 等. 果皮厚度对水果组织中光传输特性的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(7): 1817–1823.
- SHI S N, TAN Z J, XIE J, et al. The effects of skin thickness on optical transmission characteristics in fruits tissues[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(7): 1817–1823.

Studies on the Penetration Ability of Near Infrared Diffuse Light on Fruits

Zhang Xinxin¹, Li Shangke¹, Li Pao^{1,2*}, Shan Yang², Jiang Liwen¹, Liu Xia¹

(¹*College of Food Science and Technology, Hunan Provincial Key Laboratory of Food Science and Biotechnology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128*

²*Hunan Agricultural Product Processing Institute, Hunan Academy of Agricultural Sciences, Changsha 410125*)

Abstract To investigate the penetration ability of near infrared diffuse light on different fruit pericarp based on chemometric methods. Pear, kiwi fruit, apple, Shatangju mandarin, fertile orange, mandarin, sweet orange, Hu You, and Shatian pomelo were analyzed and the original spectra of intact fruit, pericarp, pericarp with plastic, pericarp with metal plate were obtained. It was found that the pericarp spectra were almost the same as those of the intact fruit. The thicker the pericarp, the greater the similarity. The results showed that that the pericarp has great absorption of near infrared light. Furthermore, principal component analysis was used to cluster the four spectra. The spectral clustering results of pear, kiwi fruit and apple showed perfect differentiation, indicating that near infrared diffuse light could penetrate the pericarp of these thin-skinned fruits. According to the results of near infrared spectral clustering analysis of citrus fruits, the near infrared diffuse light could penetrate the pericarp of Shatangju mandarin, fertile orange, mandarin, sweet orange, and could not penetrate the pericarp of Hu You and Shatian pomelo.

Keywords near infrared diffuse light; penetration ability; fruit peel; principal component analysis