

近红外光谱分析技术在农产品/食品品质 在线无损检测中的应用研究进展

孙 通, 徐惠荣*, 应义斌

浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310029

摘 要 农产品/食品品质问题一直受到人们的广泛关注, 而由品质问题引起的农产品/食品安全事故越来越多, 所以急需对农产品/食品品质进行快速无损检测。目前常用的快速检测方法有化学比色分析法、近红外光谱法、免疫学分析法、生物传感器技术、生物芯片检测法以及生物学发光检测法等。近红外光谱分析技术因具有分析时间短、无需样品预处理、非破坏性、无污染以及成本低等特点, 已成为一种快速的现代分析技术, 广泛应用于农产品/食品领域的品质检测。国内外许多学者对其进行了深入的研究, 并且从实验室的静态研究向在线检测研究方向发展。文章概述了近红外光谱分析技术在水果、鱼类、畜肉类、牛奶、谷物以及奶酪酒精发酵上的在线品质检测/监控应用上的研究进展, 指出了近红外光谱分析技术尚存在的问题, 并对今后的近红外光谱分析技术作了展望。提出近红外光谱分析技术将会与网络技术相结合, 实现近红外分析模型的在线更新与升级, 指出光谱成像技术将成为 21 世纪近红外光谱分析技术的发展趋势。

关键词 近红外光谱; 在线检测; 农产品/食品品质

中图分类号: S123 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)01-0122-05

引 言

随着人们生活水平的不断提高, 农产品/食品品质问题已受到越来越多的关注。而由农产品/食品品质所导致的农产品/食品安全事故越来越多, 所以农产品/食品品质的快速检测是当前急需解决的一个问题。目前常用的快速检测方法^[1]有化学比色分析法、近红外光谱法、免疫学分析法、生物传感器技术、生物芯片检测法以及生物学发光检测法等。近红外光谱方法因其具有非破坏性检测、无需样品预处理、分析时间极短、无污染以及成本低等优点而受到许多学者的关注。

1 国内外研究进展

现代近红外光谱分析技术是从农业分析开始的。20 世纪 60 年代, 美国的 Norris 等^[2]首先开始研究应用近红外光谱分析技术测定谷物中的水分、蛋白质、脂肪等含量, 并致力于其他农产品品质的研究。此后, 学者们开始应用近红外光谱分析技术对农产品/食品品质进行研究。主要的研究对

象有水果^[3-5]、谷物^[6]、畜肉类^[7, 8]、乳制品^[9, 10]等。随着近红外光谱分析技术和化学计量学的不断发展, 国外学者们开始对农产品/食品品质进行在线检测研究, 国内在这方面的研究尚处于起步阶段。

1.1 水果内部品质在线检测

图 1 为 McGlone 等^[11]构建的两种近红外在线检测系统(示意图): TDIS(time-delayed integration spectroscopy)和 LAS(large aperture spectrometer)。两个系统均采用二维 CCD 检测器, 波长轴上有 532 个像素, 而空间轴上有 250 个像素, 波长范围为 650~950 nm。2004 年, McGlone 等^[11]对高速运动的完整苹果($0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)的干物质进行透射检测, 并建立了苹果的干物质预测模型, 其结果为 LAS($R^2 = 0.87$, RMSEP = 0.43%), TDIS($R^2 = 0.81$, RMSEP = 0.48%)。2005 年, McGlone 等^[12]应用相同的两种近红外在线检测系统对“Braeburn”苹果的内部褐心面积的百分比进行了无损检测。LAS 系统最好的结果为 $R^2 = 0.88$, RMSEP = 4.7%, TDIS 系统最好的结果为 $R^2 = 0.75$, RMSEP = 7.6%。

2006 年, 陆辉山在他的论文中曾构建了水果的近红外在线检测系统, 并开发了在线检测的软件系统。近红外光谱仪为微型光纤光谱仪, CCD 检测器, 2 048 个像素, 波长范围

收稿日期: 2007-09-16, 修订日期: 2007-12-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(60778024)和国家科技支撑计划课题项目(2006BAD11A12)资助

作者简介: 孙 通, 1983 年生, 浙江大学生物系统工程与食品科学学院博士研究生 * 通讯联系人 e-mail: hrxu@zju.edu.cn

为 345~1 100 nm, 信噪比为 250 : 1, 光源为卤钨灯, 环形布置。他们利用此系统对砂糖橘等水果的糖度和酸度进行了初步的在线检测研究。

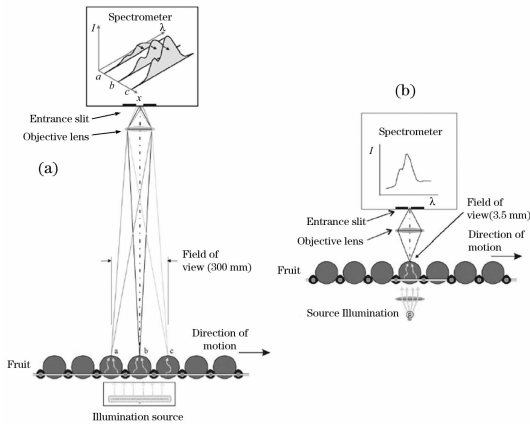


Fig. 1 Concept views of NIR transmission systems viewed from above. (a) TDIS system and (b) LAS system

1.2 鱼、畜肉类品质在线检测

Tügersen 等^[13]利用近红外仪器(MM55, Infrared Engineering Ltd, Maldon, Essex, United Kingdom)构建了肉品质在线检测系统(图 2)。在近红外仪器上安装了波长为 1 441, 1 510, 1 655, 1 728 和 1 810 nm 的滤光片, 并以 20 Hz 的频率旋转滤光片, 获得各个波长下的肉的吸光度。Tügersen 等^[13]对 154 个肉样本(猪肉和牛肉)的脂肪、水分以及蛋白质含量(工业范围)进行在线检测, 建立了猪肉和牛肉的脂肪、水分、蛋白质含量联合模型以及猪肉和牛肉各自的脂肪、水分、蛋白质含量模型。其结果如下: 脂肪($r=0.87 \sim 0.97$, $SEP=0.82\% \sim 1.49\%$), 水分($r=0.84 \sim 0.96$, $SEP=0.35\% \sim 0.70\%$), 蛋白质($r=0.62 \sim 0.90$, $SEP=0.94\% \sim 1.33\%$)。Tügersen 等^[14]在工业范围内对半冰冻牛肉的化学成分(脂肪、湿度、蛋白质)进行在线检测。实验研究了不同温度对光谱的影响以及不同的颗粒度对建模结果的影响。建立了颗粒度为 4 和 13 mm 的样本的模型以及所有样本的模型。

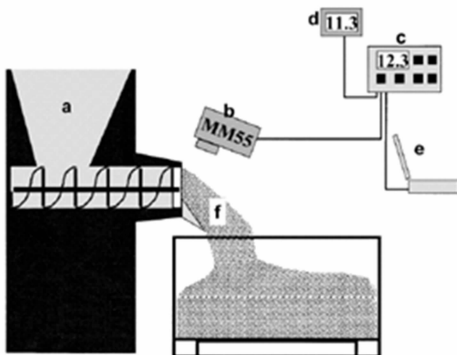


Fig. 2 Illustration of the on-line NIR system

(a): Grinder; (b): MM55 sensing head; (c): Electronic control unit; (d): Remote display; (e): Laptop; (f): Meat stream

Anderson 等^[15]利用 DA-700 近红外分析系统建立了肉品质在线检测系统(图 3)。DA-700 近红外分析系统有两个二极管阵列检测器, 波长检测范围分别为 400~975 nm 和 950~1 700 nm。为使绞细牛肉能比较均匀地从绞肉机出口进入到传送带, 绞肉机出口安装一个成型的模子, 传送带速度为 $1.0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ 。Anderson 等对绞细牛肉的脂肪含量进行在线检测。应用 PLS 方法建立 50% 和 15% 脂肪含量的牛肉的预测模型, 其结果: 50% 的牛肉样本($R^2=0.957$, $SEP=2.28\%$), 15% 的牛肉样本($R^2=0.955$, $SEP=2.15\%$)。Anderson 等^[16]对不同脂肪含量的绞细牛肉流进行了在线混合获得指定脂肪含量的绞细牛肉流进行模拟研究。将名义上为 15% 和 50% 脂肪含量的绞细牛肉流进行了模拟混合获得 30%, 35% 和 40% 脂肪含量的绞细牛肉流, 并对三种不同绞细牛肉流的流速控制方式的优劣进行了比较研究。

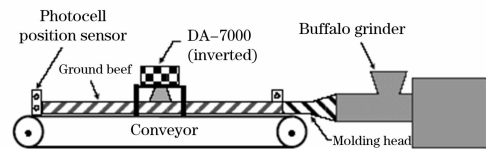


Fig. 3 Integrated analysis system

Nilsen 研究小组^[17]应用近红外反射仪器(Corona 45)对传送带上的绞细牛肉成分进行在线检测。检测器为 InGaAs, 波长范围为 950~1 700 nm, 光源为钨灯(5 V/W)。研究发现牛肉的脂肪、水分和蛋白质之间存在一定的关系。同年, Nilsen 等^[18]发现在在线检测绞细牛肉成分的过程中, 由于传送带输送的绞细牛肉不均匀, 采集的牛肉光谱信息中有可能含有传送带的光谱信息, 提出利用 SIMCA 方法来区分传送带和绞细牛肉的光谱信息。

Wold 等^[19]利用商业的近红外成像仪(Titech Visionsort AS, Oslo, Norway)构建了一个在线检测系统, 对于干燥腌制黑鳕的湿度进行在线检测。研究比较了不同的光谱采集部位对建模精度的影响, 同时对三种光谱采集方式(漫反射、接触式漫透射、非接触式漫透射)进行比较。结果发现, 对于粉末样品, 三种方式都能获得很好的结果, 但对于完整的样品, 则接触式漫透射和非接触式漫透射的结果要比漫反射的结果好得多。

1.3 牛奶品质在线检测

Kawamura 等利用光栅光谱仪等构建了牛奶品质的在线检测系统(图 4)。检测器为 CCD 检测器, 2 048 个像素, 波长范围为 600~1 050 nm, 光谱积分时间为 10 s。Kawamura 等^[20-22]分别在 2003 年, 2004 年和 2007 年对奶牛个体的牛奶质量进行了在线检测。检测的指标主要有牛奶成分(脂肪、蛋白质、乳糖), 肉细胞数目, 牛奶尿素氮。应用 PLS 方法建立各检测指标的模型, 测得脂肪($R^2=0.95$, $SEP=0.24 \sim 0.42$), 蛋白质($R^2=0.72 \sim 0.91$, $SEP=0.09 \sim 0.15$), 乳糖($R^2=0.85 \sim 0.94$, $SEP=0.05 \sim 0.18$), 肉细胞数目($R^2=0.62 \sim 0.82$, $SEP=0.27 \sim 0.32$), 牛奶尿素氮($R^2=0.68 \sim 0.90$, $SEP=1.33 \sim 2.08$)。

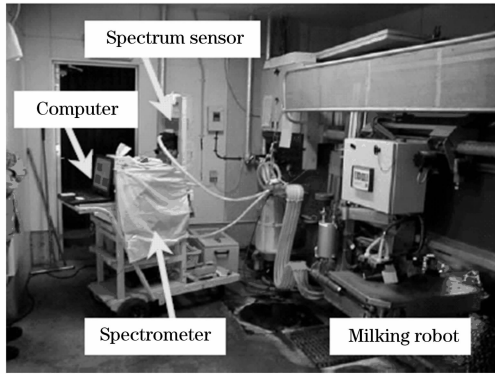


Fig. 4 On-line near-infrared spectroscopic sensing system installed in an automatic milking system

1.4 谷物类品质在线检测

Maertens 等^[23]在常用的 New Holland TX64 联合收割机上安装了 Zeiss Corona 45 NIR 1.7 传感器(D-07740, OEM spectral sensors, Carl Zeiss Jena GmbH, Jena, Germany)(图 5), 对谷物的蛋白质和湿度浓度进行了在线检测。该系统的波长范围为 940~1 700 nm, 光源为 9 W 的卤钨灯。研究了四种不同的预处理方法, 即 multiplicative scatter correction (MSC), standard normal variate(SNV), first-order Savitsky-Golay(SG1)和 second-order Savitsky-Golay(SG2)对模型预测精度的影响。结果发现, 蛋白质的最优预处理方法为 SNV, 而湿度是不进行预处理的效果最好。

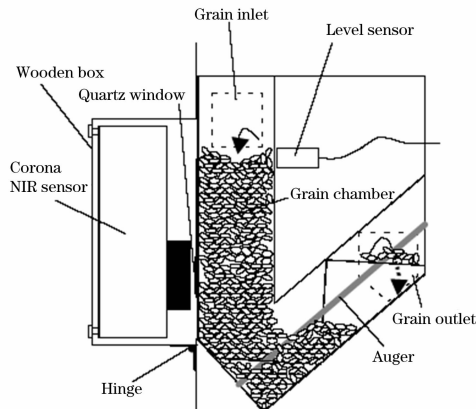


Fig. 5 Measurement configuration on the bypass of the elevator

Long 等^[24]在装有近红外分析器、GPS 和产量监控器的联合收割机上对小麦的蛋白质浓度进行在线检测。近红外分析器光源由 14 个近红外发光二极管组成, 这样可以使得近红外分析器不需要移动的滤光片或是光栅, 只需要相对便宜的硅检测器即可, 波长范围在 893~1 045 nm 之间。

Engel 等^[25]对农田谷物的蛋白质分布的测量进行了研究。在实验室条件下建立了春小麦的预测模型, 其 $R^2 = 0.99$, $SEC = 0.081\%$ 。并应用该模型在农田上对春小麦的蛋白质浓度进行了在线预测, 其 $R^2 = 0.55$, $SEP = 0.66\%$ 。但在线获得的农田谷物蛋白质含量分布图却与实验室获得的结

果很相似, 相关系数 $r = 0.93$ 。

Montes 等^[26]在 960~1 690 nm 波段范围内对玉米的干物质(DM)、天然蛋白质(CP)以及淀粉含量(ST)进行在线检测。应用 PLS 算法建立各个成分的模型, 其结果: DM($R^2_v = 0.95$, $SEP = 1.2\%$), CP($R^2_v = 0.88$, $SEP = 0.3\%$), ST($R^2_v = 0.79$, $SEP = 1.0\%$)。

1.5 奶酪酒精发酵品质在线监控

2001 年, Adamopoulos 等^[27]应用 Instalab600-Dickey-John 分析仪对羊乳酪生产过程进行在线监控。该分析仪集成了近红外仪器和化学计量学算法。建立了羊乳酪生产过程中 6 个关键点的湿度、脂肪以及蛋白质浓度的在线预测模型, 发现所建立模型的 R^2 都在 0.86 以上, SEC 都在 0.5 以下。

Mandenius 等^[28, 29]应用电子鼻、近红外光谱仪和标准的生物反应器探针等传感器对酸乳酪发酵过程进行监控(图 6)。电子鼻有 10 个金属氧化物半导体场效应晶体管传感器和 19 个金属氧化物半导体传感器; 近红外光谱仪为 Model 6500(Foss-NIRSystem, Inc), 波长范围为 400~2 500 nm, 扫描次数为 32 次。2002 年, Mandenius^[28]通过级联神经网络对 3 个传感器的信号进行融合。神经网络模型选取 6 个电子鼻信号、4 个近红外信号(1 402, 1 404, 1 406, 1 408 nm 波长的吸光度信号)以及温度信号作为输入。2004 年, Mandenius^[30]应用上述系统对酸乳酪和瑞典类似酸乳酪产品的发酵进行在线监控。建立了 pH 值和总酸的预测模型, 使用 5 或 6 个 PLS 因子就可以获得令人满意的预测精度。得出 6 个 PLS 因子的结果: pH 值($R^2 = 0.996$, $SEP = 0.17$), 总酸($R^2 = 0.999$, $SEP = 6.6$)。

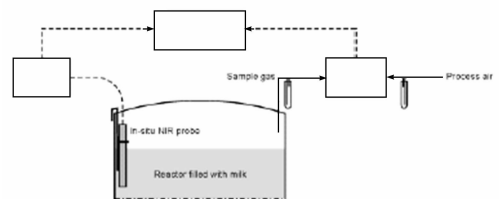


Fig. 6 Experimental setup for on-line monitoring of yogurt fermentation

Cozzolino 等^[39]对应用近红外光谱技术与多元变量回归技术对红葡萄酒发酵过程进行在线监控的可行性进行探索。光谱仪为 FOSS NIR Systems 6500, 波长范围为 400~2 500 nm, 光谱采集软件为 Vision software(version 1.0, FOSS NIRSystems)。研究了不同的温度以及不同的酵母对发酵过程的影响, 结果温度和酵母种类的影响均不显著。

2 近红外光谱分析技术存在的问题

虽然近红外光谱分析技术在在线检测农产品/食品品质上的研究已将近持续了 10 年, 但大多数还只是在实验室范围内进行在线检测, 形成真正的商业化产品的很少。目前, 农产品/食品品质的在线检测研究还存在着以下几个方面的问题。

(1) 大多数研究只是进行可行性探索, 没有进行深入研

究。

(2) 近红外光谱很容易受到各个因素的影响(如样品的温度、样品检测部位以及装样条件等)。而对于在线检测来说,样品是运动的,因而近红外光谱更容易受到影响,如何获得较稳定的光谱仍是一个问题。

(3) 在在线检测研究中所应用的模型大多为 PLS 或是神经网络模型,而这些模型都是抽象的,不可描述的。对可描述模型的研究以及可描述模型在在线检测中的应用研究有所欠缺。

一种快速的现代分析技术。光纤技术与近红外技术结合必然使近红外在线检测技术广泛应用于农产品/食品以及其他各个领域,并在今后的发展中逐渐形成成熟的在线检测装备投放于市场。随着近红外光谱分析技术应用的不断深入,近红外光谱分析技术必然将与网络技术结合,实现近红外分析模型的在线更新与升级。

成像光谱学将是近红外未来的发展方向,二维阵列检测器的开发,使测量成分和成分分布成为可能。光谱成像技术将成为 21 世纪近红外光谱分析技术的发展趋势^[31]。

3 近红外光谱分析技术展望

经过 40 多年的发展,近红外光谱分析技术已逐渐成为

参 考 文 献

- [1] XIE Li-bin, HUANG Jian, HUO Jun-sheng(解立斌, 黄建, 霍军生). Foreign Medical Sciences(Section Hygiene)(国外医学·卫生学分册), 2007, 34(3): 192.
- [2] Norris K H, Barnes R F, Moore J E, et al. Journal of Animal Science, 1976, 43(4): 899.
- [3] LIU Yan-de, YING Yi-bin, FU Xai-ping(刘燕德, 应义斌, 傅霞萍). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(11): 1793.
- [4] FU Xia-ping, YING Yi-bin, LIU Yan-de, et al(傅霞萍, 应义斌, 刘燕德, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1038.
- [5] MA Guang, FU Xia-ping, ZHOU Ying, et al(马广, 傅霞萍, 周莹, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(5): 907.
- [6] WANG Wei-dong, GU Yun-hong, QIN Guang-yong, et al(王卫东, 谷运红, 秦广雍, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(4): 697.
- [7] ZHAO Jie-wen, ZHAI Jian-mei, LIU Mu-hua, et al(赵杰文, 翟剑妹, 刘木华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(4): 640.
- [8] ZHAO Li-li, ZHANG Lu-da, SONG Zhong-xiang, et al(赵丽丽, 张录达, 宋忠祥, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 46.
- [9] CHANG Min, CHU Peng-jiao, XU Ke-xin(常敏, 褚鹏蛟, 徐可欣). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 43.
- [10] HAN Dong-hai, LU Chao, LIU Yi, et al(韩东海, 鲁超, 刘毅, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(3): 465.
- [11] McGlone V A, Martinsen P J. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2004, 12: 37.
- [12] McGlone V A, Martinsen P J, Clark C J, et al. Postharvest Biology and Technology, 2005, 37: 142.
- [13] Tügersen G, Isaksson T, Nilsen B N, et al. Meat Science, 1999, 51: 97.
- [14] Tügersen G, Arnesen J F, Nilsen B N, et al. Meat Science, 2003, 63: 515.
- [15] Anderson N M, Walker P N. Transaction of the ASAE, 2003, 46(1): 117.
- [16] Anderson N M, Walker P N. Transactions of the ASAE, 2003, 46(4): 1135.
- [17] Hildrum K I, Nilsen B N, Westad F, et al. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2004, 12: 367.
- [18] Westad F, Nilsen B N, Wahlgren N M, et al. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2004, 12: 377.
- [19] Wold J P, Johansen I R, Haugholt K H, et al. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2006, 14: 59.
- [20] Kawamura S, Tsukahara M, Natsuga M, et al. 2003, ASAE Annual International Meeting, Paper Number: 033026.
- [21] Kawamura S, Tsukahara M, Morita S, et al. 2004, ASAE/CSAE Annual International Meeting, Paper Number: 043155.
- [22] Kawamura S, Kawasaki M, Nakatsuji H, et al. Sens. & Instrument Food Qual., 2007, (1): 37.
- [23] Maertens K, Reyns P, Baerdemaeker J D. Transactions of the ASAE, 2004, 47(4): 1135.
- [24] Long D, Rosenthal T. The 5th European Conference on Precision Agriculture, Uppsala, Sweden, 2005.
- [25] Engel R E, Long D S, Carpenter F M. Crop Management, 2005, (5): 1.
- [26] Montes J M, Utz H F, Schipprack W, et al. Plant Breeding, 2006, 125: 591.
- [27] Adamopoulos K G, Goula A M, Petropakis H J. Journal of Food Composition and Analysis, 2001, 14: 431.
- [28] Cimander C, Carlsson M, Mandenius C F. Journal of Biotechnology, 2002, 99: 237.

- [29] Navratil M, Cimander C, Mandenius C F. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52: 415.
- [30] Cozzolino D, Parker M, Damberg R G, et al. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 95(6): 1101.
- [31] WANG Jia-hua, HAN Dong-hai(王加华, 韩东海). *New Technology & New Process(新技术新工艺)*, 2006, 2: 50.

Progress in Application of Near Infrared Spectroscopy to Nondestructive On-line Detection of Products/Food Quality

SUN Tong, XU Hui-rong*, YING Yi-bin

College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China

Abstract Increasing safety events caused by products/food quality problems has caught more and more attention, therefore non-destructive fast detection of products/food quality becomes necessary. At present, fast detection methods commonly used include chemical colorimetric method, near infrared spectroscopy (NIRS) technique, immunoassay method, bio-sensor technique, biomicroarray method, bioluminescence method, and so on. NIRS technique has found wide application in products/food quality detection because of its characteristics such as very high speed, no sample preparation, non-destruction, no pollution, low cost etc. Many research works have been done on products/food quality detection using NIRS technique both home and abroad, from static laboratory investigations to online investigations. In the present paper, basic knowledge of NIRS and its analysis process were briefly introduced. The applications of NIRS technique in online quality detection and control of fruit, fish, meat, milk, grain, fermentation of cheese and alcohol etc were reviewed. Finally, the existing problems of NIRS were pointed out and the prospect of NIRS technique was discussed. In the future, NIRS technique will combine with network technique to realize online update and upgrade of NIR models. And spectral imaging technique will be the development trend of NIRS technique in the 21st century.

Keywords Near infrared spectroscopy; On-line detection; Products/food quality

(Received Sep. 16, 2007; accepted Dec. 26, 2007)

* Corresponding author