

# 光谱技术在核桃检测领域的研究进展

焦俊, 圣阳, 王标, 马卿效, 李春, 蒋玲\*

南京林业大学信息科学技术学院, 江苏 南京 210037

**摘要** 近年来,光谱技术发展极为迅速,可利用物质对光的吸收、反射和透射等特性对物质进行定性和定量分析,是一种快速无损检测技术,被广泛应用于农产品的检测研究。核桃,作为我国栽培历史悠久的一种营养价值丰富的重要农产品,众多学者对其进行了长期而深入的研究。从品种鉴别、长势监测、品质鉴定、分选加工 4 个方面总结了高光谱和红外光谱技术在核桃检测领域的研究进展,并对对比分析了各种光谱检测技术的优劣,提出了核桃相关检测中尚存的问题,并对核桃无损检测研究的发展前景进行了展望。

**关键词** 光谱学; 光谱技术; 无损检测; 核桃; 高光谱; 红外光谱技术

中图分类号 TN29

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.2200003

## Research Progress on Spectroscopy in Walnut Detection

Jiao Jun, Sheng Yang, Wang Biao, Ma Qingxiao, Li Chun, Jiang Ling\*

College of Information Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu 210037, China

**Abstract** Recently, the spectroscopy technology has advanced extremely rapidly. It can utilize the characteristics of light absorption, reflection, and transmission of materials to perform the qualitative and quantitative analysis of materials. It is a fast, nondestructive detection technology widely used in the testing of agricultural products. Walnut is an important agricultural product with rich nutritional value and long cultivation history in my country. Many scholars have conducted long-term and in-depth research on walnut. This review summarizes the research progress on hyperspectral and infrared spectroscopy with respect to walnut detection from four aspects: variety identification, growth monitoring, quality identification, and sorting and processing. Furthermore, this review compares and analyzes the advantages and disadvantages of various spectral detection technologies and proposes existing problems in walnut correlation detection. The development prospect of walnut nondestructive testing is prospected.

**Key words** spectroscopy; spectral technology; non-destructive detecting; walnut; hyperspectrum; infrared spectroscopy

**OCIS codes** 300.6170; 300.6340; 300.6495

## 1 引言

核桃(Walnut),又名胡桃,羌桃,是胡桃科胡桃属植物,在我国栽培历史悠久,分布广泛,品种众多。较有名的品种有新新 2 号、新温 185 号、温 138、新翠丰等,含有丰富的优质脂肪,蛋白质,碳水化合物,

磷、钙、铁、钾等矿物元素及维 B、维 C、维 E 等,被认为是天然营养补品,具有很高的经济价值<sup>[1]</sup>。由于产地和品种不同,核桃在品质上也有优劣,另外核桃的生长环境也是影响品质的重要因素,因此找到无损快速鉴别核桃产地及品种的方法很有必要,对核桃生产园物质的营养状况进行适时监测也具有重要

收稿日期: 2020-12-10; 修回日期: 2021-01-13; 录用日期: 2021-01-21

基金项目: 国家自然科学基金(31200541)、江苏省自然科学基金(BK20161526)

通信作者: \*jiangling@njfu.edu.cn

的应用价值。

近年来,随着光谱技术和计算机技术的不断发展,光谱技术应用于物质检测的研究案例屡见不鲜。高光谱成像技术<sup>[2-3]</sup>因可将图像和光谱信息结合,采集到的信息量丰富,且具有取样量少、操作简单、无损、适合在线处理等特点,在农产品品质检测、分级等方面得到了广泛的运用。红外光谱技术<sup>[4-5]</sup>因可利用物质对光的吸收、反射和透射等特性来确定其成分含量,且具有快速、非破坏性、高效的特点,广泛应用于农产品的定性和定量检测。

光谱技术应用于核桃检测的研究方向包括核桃品种鉴别、品质鉴定、核桃各部位活性成分及营养元素含量、含水量测量等。为跟踪国内外在该方面的最新研究进展,本文总结了高光谱成像技术和红外

光谱技术在核桃无损检测中的研究成果。

## 2 光谱技术简介

目前,应用较为广泛的光谱技术包括高光谱成像技术和红外光谱技术,而红外光谱又分为近、中、远红外光谱,它们在核桃的定性和定量分析中各有优劣。

### 2.1 高光谱成像技术

高光谱成像技术是在连续的光谱波段内以非常多窄的光谱间隔成像的影像数据技术,将传统的成像与光谱技术相结合,以此来获取物体的空间和光谱信息,广泛应用在食品安全、医学诊断、农业等领域<sup>[6]</sup>。因此,与传统光谱相比,高光谱具有较宽的测试带宽和图谱合一的优点,如表 1 所示。

表 1 高光谱与传统光谱比较

Table 1 Comparison of hyperspectrum and traditional spectrum

Comparison item	Traditional spectrum	Hyperspectrum
Band number	Less	A lot
Resolving power	>100 nm	10-20 nm
Atlas	Detached	Consolidated
Is the channel continuous	Discontinuous	Successive

核桃由壳、仁和分心木组成,由于各部位颜色和成分等均有差别,高光谱成像技术能对其进行识别,甚至还可定量分析内部成分的具体含量<sup>[7]</sup>。如通过探究光谱指数与核桃叶片中成分含量的定量关系,借助化学计量学方法建立数学模型,便可检测核桃叶片含水量和叶片微量元素含量等。

典型的高光谱分析系统如图 1 所示。成像装置放置于黑箱内。传输带一般由步进电机控制,运动方式多为往复式,即扫描完一个样品后,载物平台需要返回初始位点才可以进行下一个样品扫描。其成像原理是,光源照射样品,样品的辐射信息通过高光谱成像相机收集,光谱数据和图像信息传输给外联计算机进行处理。

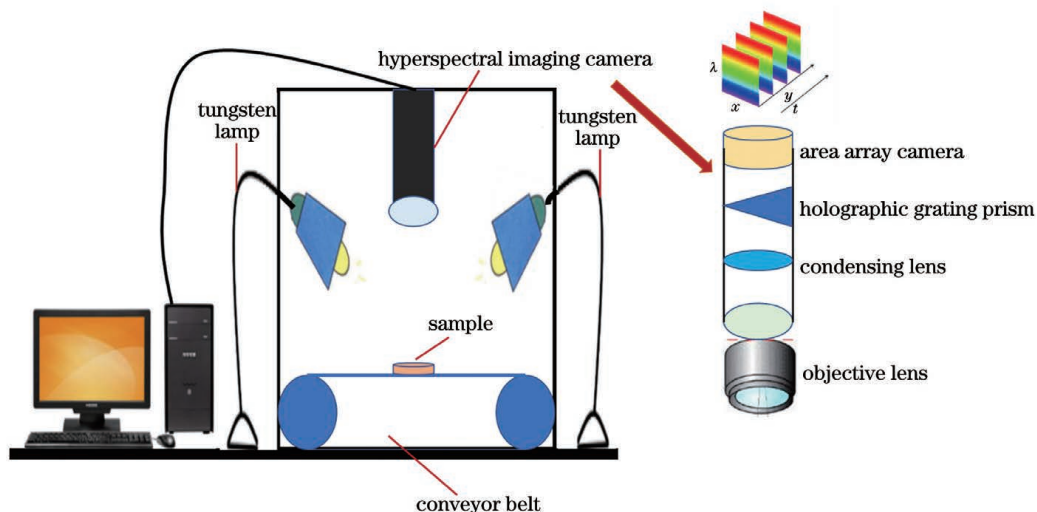


图 1 高光谱成像系统

Fig. 1 Hyperspectral imaging system

## 2.2 红外光谱技术

红外光谱包含近红外、中红外和远红外光谱,覆盖波段为  $0.78\sim 1000\ \mu\text{m}$ 。红外光谱技术是一种利用物质对光的吸收、反射和透射等特性来确定其种类或成分含量的无损检测技术,有许多可供选择的特征波长,以 Lambert-Beer 定律为理论基础,无论气体、液体还是固体,均可利用红外光谱定量分析。因此,关于该技术检测核桃内部活性成分及营养元素含量的研究已屡见不鲜,并且可以同时检测多种成分。针对核桃农产品的无损检测,近红外光谱技术应用最为广泛。近红外光谱技术以独有的无损、前处理简单、操作简便、环保、高效等优

点,应用于水果、坚果、蔬菜、烟草、粮食作物检测等领域<sup>[8]</sup>。

红外光谱技术包括干涉技术和散射技术,在核桃检测方面,多采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)。傅里叶变换红外光谱仪主要由红外光源、分束器、干涉仪、样品池、探测器、计算机数据处理系统、记录系统等组成,是干涉型红外光谱仪的典型代表。原理是利用迈克耳孙干涉仪获得干涉光,将该干涉光照射样品,通过探测器接收信号,经放大滤波得时域干涉图,将其传送给与光谱仪相连的计算机进行处理,可得红外光谱图。典型的傅里叶变换红外光谱分析系统如图 2(a) 所示。

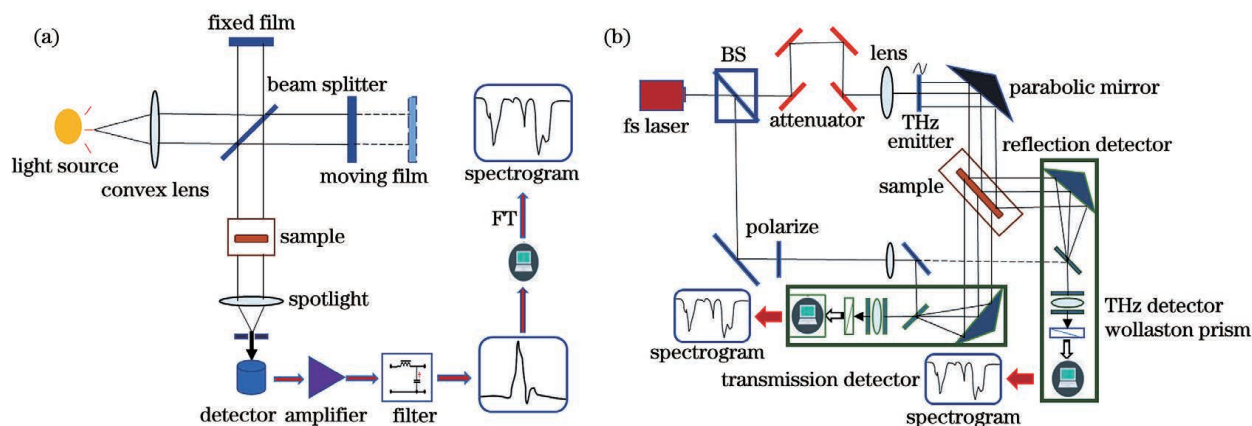


图 2 红外光谱分析系统。(a)傅里叶变换红外光谱系统;(b)太赫兹时域光谱系统

Fig. 2 Infrared spectroscopy analysis system. (a) Fourier transform infrared spectroscopy system; (b) terahertz time domain spectroscopy system

太赫兹波,也称 T 射线,处于远红外的较低波段,指在  $0.1\sim 10\ \text{THz}$ (对应波长  $3\ \text{mm}\sim 30\ \mu\text{m}$ ) 范围内的电磁辐射。太赫兹辐射对很多介电材料和非极性的液体有良好的穿透性,许多有机分子在太赫兹频段具有强的吸收和色散特性,物质的太赫兹光谱(发射、反射和透射光谱)包含丰富的物理和化学信息,使得它们具有类似指纹的唯一特点。同时太赫兹辐射的能量只有毫电子伏 ( $1\sim 12\ \text{meV}$ ),低于各种化学键的键能,不会引起有害的电离反应,因此被广泛应用于物质的无损检测<sup>[9]</sup>。

目前太赫兹光谱测试仪除了 FTIR 外,还有太赫兹时域光谱仪 (THz-TDS),同样采用了相干技术,可获得样品在太赫兹波段内的光学参数,如吸收率、传输率和折射率等。一般地,THz-TDS 辐射源稳定性比 FTIR 要高,但 FTIR 通量大,适合测量微弱信号,且覆盖的光谱波段范围广。另外,在信噪比方面,THz-TDS 在低于  $4\ \text{THz}$  时占优,而 FTIR 在  $4\ \text{THz}$  以上频段内更具优势<sup>[10]</sup>。

典型的太赫兹时域光谱系统主要由飞秒激光器、太赫兹辐射产生装置、太赫兹辐射探测装置和延时装置 4 部分构成,如图 2(b) 所示。其工作原理是,飞秒激光经延时系统入射到太赫兹辐射产生装置激发太赫兹脉冲,太赫兹脉冲经透射或反射光路后产生含有样本信息的太赫兹信号,对比样本信号与太赫兹脉冲在自由空间传播同样距离后的参考信号的相位和振幅差异,进一步计算出样本的吸收系数等参数,从而得到光谱图。

## 2.3 高光谱成像技术和红外光谱技术的对比

高光谱成像技术结合了成像技术和光谱检测技术,不仅能研究样品的色泽、形状、缺陷等外部特征和内部特性,还可对样品分布进行可视化呈现。相比于红外光谱技术的点检测,高光谱成像技术的面检测虽更加丰富,但对于内部成分含量微小的差异无法精确体现,且具有数据维度高、数据处理速度较慢等特点<sup>[11]</sup>。而红外光谱数据能反映大多数类型的有机物样品分子组成、品质组分等内部结构,达到

定量检测的目的,这可以在一定程度上弥补高光谱技术的缺陷。此外,随着太赫兹光源和太赫兹探测器的迅猛发展,太赫兹光谱技术在农产品检测等多个领域展现出巨大的潜力<sup>[12]</sup>。

### 3 光谱技术研究方法概述

样品受到频率连续变化的光照射时,分子会吸收某些频率的辐射,产生能级跃迁,使相应吸收区域的透射光强度减弱,而光谱图就是记录光的百分透射比与波数或波长关系的曲线,光谱图是基于光谱数据绘制的,高光谱成像的原理与之类似。考虑样品中某些分子官能团的干扰和实际操作中其他诸多因素的影响可能会使得到的光谱图不准确,因此研

究物质光谱特性时往往需要对光谱数据进行预处理和化学计量分析。

#### 3.1 光谱信息预处理

对光谱信息进行预处理,是为了减小背景环境、随机噪声等影响,提高光谱数据的稳定性和准确性,同时也为之后能够快速有效地提取关键信息的建模分析过程作铺垫。光谱信息预处理的方法较多,在实际操作中常用的光谱预处理方法<sup>[13]</sup>包括一阶导数、二阶导数、卷积平滑、移动平均法、多元散射校正、标准正态化、小波变换、归一化及不同组合方法,对原始光谱进行预处理,以选出合适的预处理方法。表 2 归纳了各种方法的特点和用途。

表 2 应用于光谱分析的数据预处理方法

Table 2 Data preprocessing methods applied to spectral analysis

Preprocessing algorithm	Method	Application and characteristics
Data enhancement	Mean centralization, standardization, normalization	Redundant data are deleted to enhance the difference between the data.
Smoothing	Car average, moving average smoothing, convolution smoothing	The average value of spectral information data is obtained by multiple measurements to reduce the random error and improve the signal-to-noise ratio.
Derivative	Difference, first derivative, second derivative	The interference caused by baseline drift or flat background can be eliminated, overlapping peaks can be resolved, and resolution and sensitivity can be improved.
Light scattering correction	Multivariate scattering correction,	It is mainly used to eliminate the scattering phenomenon caused by uneven particle distribution and particle size.
	standard normal variable transformation	It is mainly used to eliminate the influence of solid particle size, surface scattering, and optical path transformation on diffuse reflection.
Fourier transform		It can not only decompose the original data into sine wave, but also compress, filter, and smooth the original data.
Wavelet transform		According to the different frequency, the chemical signal is decomposed into a variety of scale components, and the corresponding sampling step size is adopted to achieve the complete extraction of the signal data.

#### 3.2 化学计量学方法

光谱技术在核桃检测过程中所得的谱图蕴含丰富的信息。但无法仅凭谱图直观地区分核桃品种、鉴定核桃品质,深入研究核桃各部位的特性,因此要借助化学计量学方法<sup>[14]</sup>获取数据的有效信息和特征并建立数学模型。不同的建模方法会直接影响模型的准确性和稳定性,因而了解不同化学计量学方

法(如表 3 所示)的应用场景和特点是很必要的。

#### 3.3 理论分析工具

每种物质与其光谱图往往是一一对应的,这是物质的单分子、多聚体和晶胞结构的不同导致的。一方面,为验证实验光谱图的合理性,需要通过量子化学软件或分子动力学方法进行模拟光谱计算;另一方面,由于光谱重叠严重,谱图复杂和多变,进行



表 3 应用于光谱分析的化学计量学方法

Table 3 Chemometrics methods applied to spectral analysis

Method	Application and characteristics
Principal component analysis (PCA)	It is an unsupervised dimensionality reduction technology, which can keep the most effective information and simplify the calculation.
Support vector regression (SVR)	It is an algorithm through finding the optimal hyperplane to minimize the total deviation of all sample points from the hyperplane.
Partial least square (PLS)	It is used for linear regression analysis of data, and is often used for quantitative analysis.
Multiple linear regression (MLR)	It is simple in calculation and suitable for regression analysis with less variables.
Linear discriminant analysis (LDA)	It is a supervised learning dimensionality reduction technique. Each sample of the data set has a category output.
Cluster analysis (CA)	Classification using the principle of similarity, K-means and k-center algorithms are common in data classification.
Genetic algorithm (GA)	A subset search algorithm is based on biological evolution theory and natural selection.
Artificial neural network (ANN)	Parallel distributed system, adaptive, self-organizing, and real-time learning pattern classification.
Simple linear regression (SLR)	The simplest linear regression is to study the covariance between variables.
Ordinary least square (OLS)	It can find the best matching function by summing the squared sum of the actual value and the minimum value of the fitted value.
Support vector machine (SVM)	The model has excellent generalization ability and good robustness, which can solve the classification problem of a small number of samples.

定性和定量分析时要依靠化学计量学软件来充分提取光谱信息的特征,进而识别光谱。

对于光谱理论计算软件,近些年 Gaussian 在量子化学计算的应用领域中占比很大,该软件可以分析振动频率,以便预测红外/拉曼光谱,它能计算很宽范围的光谱并得到吸收特征<sup>[15]</sup>。Gaussian 提供了分子力学和电子结构这两种理论计算方法。CRYSTAL 软件是振动光谱模拟中使用较多的一种量化软件,主要针对具有周期性结构的体系构建固态模型,极大提升计算精度,还能模拟分子内和分子间的振动<sup>[16-17]</sup>。

目前一些光谱仪器都可外联电脑并自带光谱数据分析软件,如 An-taris II FT-NIR 傅里叶变换型光谱仪就自带 TQ-Analyst 软件,FTIR 自带 OPUS 软件,Fontier FTIR 自带 spectrum 分析软件等。此外,SIMCA-P、spectrum 和 VASP 软件也曾被应用于光谱特性的研究中。因此,无论是数据分析还是理论仿真软件,对于光谱技术来说,在无损检测应用中不可或缺,理论分析和实验结果相互支撑。

#### 4 光谱技术在核桃检测中的研究现状

随着光谱技术的迅速发展和完善,光谱技术在

核桃的品种鉴别、长势监测、品质鉴定、分选加工等方面取得了一定的研究成果,从信息获取与数据处理到模型建立与应用都有了很大的进展。

##### 4.1 品种鉴别

核桃品种众多,无论是等级区分还是销售需要,对核桃的品种进行鉴别是很有必要的<sup>[18]</sup>。马文强等<sup>[19]</sup>对新疆“温 185”核桃、云南泡核桃、新疆铁核桃和东北山核桃 4 个品种的核桃仁样本进行近红外光谱扫描,所有核桃品种的光谱吸收峰位置大致相同,但吸收强度有差异。利用主成分分析和支持向量机建立识别模型,总体正确分类识别率达 96%,显然近红外光谱技术应用于核桃仁品种的快速无损识别是可行的。

核桃仁无疑是区分核桃品种的重要部位,当然也有学者选取核桃壳作为扫描样本进行品种鉴别。贾昌路等<sup>[20]</sup>在不破坏核桃硬壳的前提下,通过对核桃近红外光谱进行扫描和分析来确定核桃品种间的差异,结果如图 3 所示,选取特征波数后通过吸光度的差异实现了品种鉴别。

上述研究给核桃品种的鉴别提供了思路,但也有缺陷,如样本的训练集样本不够大,而且只是选

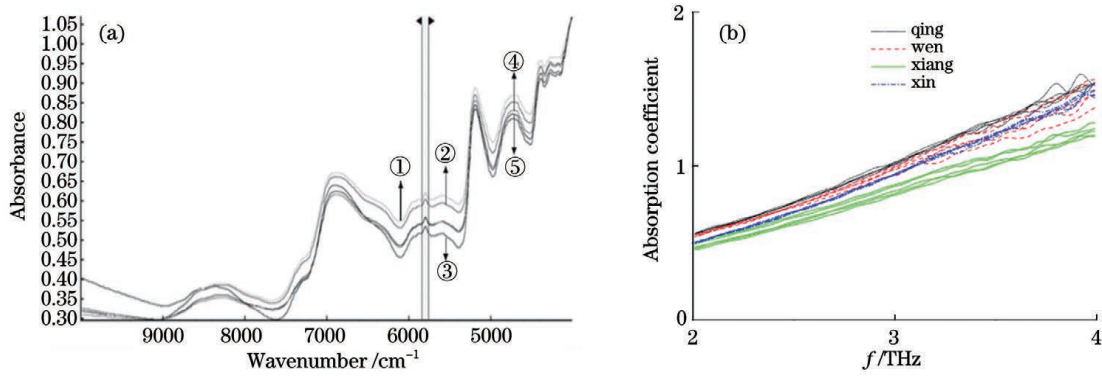


图 3 光谱图。(a)5 种核桃壳的近红外漫反射吸光度原始光谱图<sup>[20]</sup>;(b)4 种核桃仁的太赫兹吸收谱

Fig. 3 Spectrogram. (a) Original spectra of near-infrared diffuse reflectance absorbance of five walnut shells<sup>[20]</sup>; (b) terahertz absorption spectra of four walnut kernels

取了少数几种不同品种的核桃进行鉴别,能否推广到其他或者大部分品种核桃仍需进行大量研究。

2019 年,何勇等<sup>[21]</sup>选用中红外光谱进行分析,

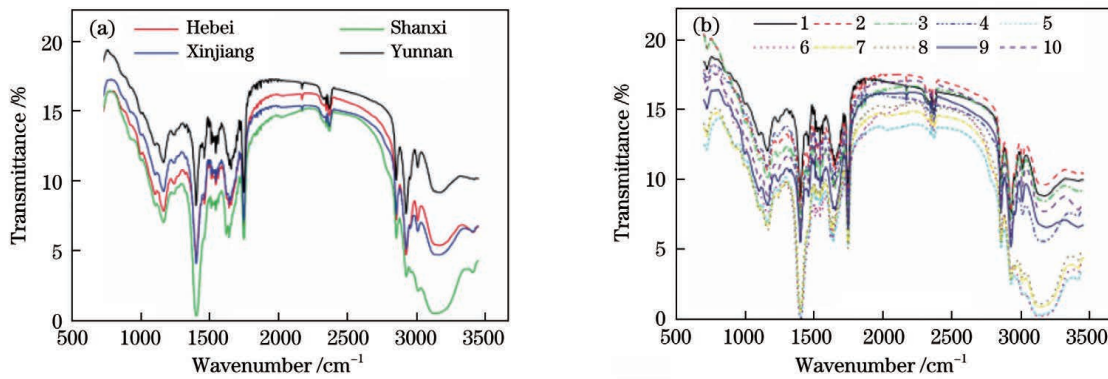


图 4 核桃仁的中红外光谱<sup>[21]</sup>。(a)4 种产地的核桃光谱;(b)10 类品种的核桃光谱

Fig. 4 Mid-infrared spectra of walnut kernel<sup>[21]</sup>. (a) Spectra of walnut from 4 producing areas; (b) spectra of 10 varieties of walnut

因核桃的营养价值在各品种间存在差异,除国内学者广泛研究外,意大利学者 Amendola 等<sup>[22]</sup>发现在意大利南部的索伦托地区出产的核桃因独特的感官特性而具有较其他地区更高的商业价值。分别对索伦托及其他地区的核桃样品的仁、壳进行了光谱扫描,采用近红外光谱技术结合偏最小二乘判别分析准确地鉴别出索伦托核桃。Nogales-Bueno 等<sup>[23]</sup>利用三种不同的光谱设备进行了核桃近红外光谱采集实验,同样实现了核桃品种的鉴别,为今后核桃品种鉴别的研究提供了思路。

针对核桃品种的鉴别,相比远红外技术,近红外和中红外光谱技术应用更为广泛,这是因为核桃壳、仁在近红外和中红外波段都有明显的吸收峰,区分效果明显。笔者利用傅里叶红外光谱仪测得 4 种核桃仁的太赫兹光谱图,如图 3(b)所示,发现核桃在

不仅对 10 类核桃品种进行了鉴别,还对产地进行了判别,结果如图 4 所示。发现基于特征波数分类的正确率均高于全谱的分类结果,品种和产地鉴别效果分别达 97%和 83.3%。

远红外波段不具有明显的特征峰且品种间出现光谱混叠,导致区分效果较差。这是因为太赫兹波除对分子内部振动产生吸收峰外,对分子间的振动也表现出较强的吸收,它们互相会产生干扰,致使频谱特性表现不明显并产生交叠现象,增加了数据处理的复杂度。

#### 4.2 长势监测

核桃产地遍布我国大江南北,然而核桃喜湿润,水分欠缺会影响核桃的正常生长发育、果实产量与品质。在水资源紧缺的华北山区种植核桃,对核桃树木水分含量的监测显得极为重要。

核桃叶片含水量能反映核桃生长过程中的水分状况,对其准确快速地估算能及时调整对核桃水分的管理措施,以促进核桃产业的发展。对此,许多学者在如何快速准确地估算核桃叶片含水量问题上投

入了大量的研究精力。2019 年,潘庆梅等<sup>[24]</sup>以华北低山丘陵地区 5 年生核桃为研究对象,通过脱水实验探究叶片光谱反射率变化与水分状况改变的关系,建立了基于光谱指数的快速、无损诊断核桃叶片水分含量估算模型并进行验证,模型表现出良好的敏感性和稳定性。为进一步探究不同品种核桃叶片含水量与叶片高光谱反射特征的相关性,潘庆梅等<sup>[25]</sup>测定了脱水过程中叶片水分含量及其同步反射光谱响应曲线,探讨了核桃叶片水分敏感波段的品种间差异,得出不同品种核桃叶片含水量与高光谱反射率的相关关系,在波长为 704~1243 nm 时具有明显的品种间差异,为核桃叶片水分的准确诊断提供了参考。可以看出,针对含水量问题的研究采用的都是高光谱技术,这是由于红外光谱仪在检测过程中对含水物质较为敏感,水分子对红外光谱信号吸收较大,特别是在远红外波段的吸收尤其明显。

除水分以外,叶片中某些微量元素如铁、钾元素是植物生长发育不可或缺的营养元素,叶绿素也是评价植物长势的重要指标,监测营养状况是果树栽培管理过程中的主要指标之一。早在 2010 年,谢小赞等<sup>[26]</sup>通过模拟酸雨大棚实验,发现杜英和山核桃的叶绿素含量及其光谱反射率在不同 pH 值的酸雨

下呈截然不同趋势,这表明叶片的光谱反射率同酸雨危害程度之间存在定量或定性关系。

瞿余红等<sup>[27]</sup>对阿克苏红旗坡地区 8 个核桃生产园进行随机采样,分析了核桃叶片 Fe 元素含量与叶片光谱之间的关系,从而达到监测核桃活体叶片 Fe 元素含量的目的。胡珍珠等<sup>[28]</sup>采用回归分析构建“温 185”核桃果实不同生育时期叶片 K 元素含量估测模型,实验结果表明,光谱技术在核桃叶片微量元素营养信息探测方面有较强的应用潜力,为核桃叶片微量元素含量快速诊断提供理论依据和技术支撑。

核桃叶片中所含微量元素远不止 Fe 和 K 元素,利用现有技术研究并分析核桃叶片其他元素(Ca、Mg、Mn、Cu、Zn 等)含量与光谱敏感波段之间的数学规律,建立对应的数学模型或相应的光谱数据库是将来的重点研究方向。

#### 4.3 品质鉴定

根据国家坚果品质衡量标准,水分、蛋白质和脂肪等的含量是重要衡量指标。对于核桃中这些含量的准确测定可以通过传统化学方法,只是这些方法在操作上极为繁琐,比较耗时。表 4 总结出了一些针对核桃等坚果水分、蛋白质和脂肪的传统化学提取方法。

表 4 传统化学测量方法

Table 4 Traditional chemical measurement methods

Target	Traditional chemical method	Theory	Characteristic
Water content	Drying test method	Based on the characteristics of water evaporation, the samples were dried continuously at 100–105 °C to make the water volatilize. According to the weight loss, the corresponding water content (%) could be calculated.	The sample must contain no or little volatile components
	Kjeldahl determination	The sample reacts with concentrated sulfuric acid and catalyst for heating, then the nitrogen is dissociated by alkali distillation, absorbed by boric acid, titrated with hydrochloric acid standard solvent, and the protein content is obtained by conversion.	Low sensitivity and long time consuming
Protein	Coomassie brilliant blue	Coomassie brilliant blue reacts with the protein in the sample to produce colored substance. The content of protein can be determined by measuring the optical density of the reactant in the ultraviolet spectrophotometer.	High sensitivity and short time consuming
	Soxhlet extraction method	The fat in the sample is dissolved in the organic solvent ether, and the content of the crude fat can be obtained by extracting the sample circularly and weighing the extracted crude fat.	High sensitivity and time consuming

针对大多数传统化学提取方法耗时费力的缺点,光谱技术以快速无损检测的优点被广泛应用。

早在 2009 年,汪庆平等<sup>[29]</sup>采集了山核桃的近红外光谱数据,利用多元线性回归法建立了粗脂肪和蛋



白质的经典法测定值与光谱值之间的相关性,为山核桃中成分含量的测定提供了一种新的思路。李勇等<sup>[30]</sup>基于近红外光谱技术对新疆“温 185”核桃进行了水分检测,对获取的近红外光谱采用标准正态变换(SNV)预处理并建立偏最小二乘(PLS)回归模型,结果表明该技术能够对壳较薄的坚果的水分进行无损检测。马文强等<sup>[31-32]</sup>对核桃成分的研究更为深入,观察不同粒度大小的近红外光谱图,发现核桃

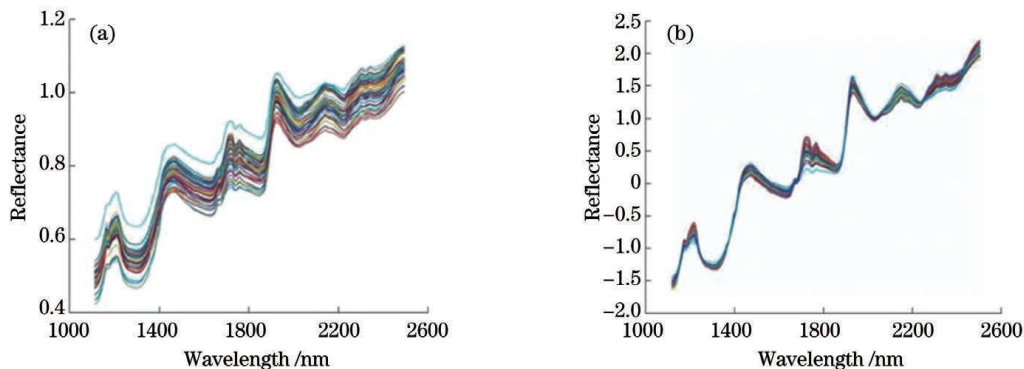


图 5 核桃仁近红外光谱<sup>[32]</sup>。(a)原始光谱;(b)预处理后光谱

Fig. 5 Near-infrared spectra of walnut kernel<sup>[32]</sup>. (a) Original spectra; (b) pretreated spectra

为探究近红外其余波长范围内核桃的光谱特性,Yi 等<sup>[33]</sup>采集到核桃在 570~1840 nm 波长范围内的近红外反射光谱,分别建立了核桃内水分、蛋白质和脂肪含量的预测模型,预测精度分别为 95.2%、97.7% 和 99%,说明近红外反射光谱是预测核桃中主要成分的可靠技术。Ferreira 等<sup>[34]</sup>结合近红外和中红外两种光谱技术以及化学计量学方法,分别测定了核桃中水分、蛋白质和脂肪的含量,说明近红外和中红外技术均具有较好的预测能力。

目前,核桃在近红外光谱全波段的特性已被研究得较为透彻,且光谱吸收峰都有较好的呈现。在定量分析中,即使是非纯样品的内部物质含量差异,也能在近红外光谱上得到较好的呈现,而中红外波段效果稍差,太赫兹波段则几乎无法做到。至于高光谱技术,光谱数据多以图像的形式呈现,很难做到高精度的定量,因此中红外光谱、太赫兹光谱和高光谱技术在核桃品质鉴定上的应用较少。

检测核桃品质除了直接检测内部水分、蛋白质和脂肪的含量外,还可以从导致品质变化的原因入手,如环境因素和人为因素。这些因素使核桃在生长、采摘、运输及贮藏过程中产生缺陷,导致品质不佳。前人已利用光谱技术分别对发生虫害<sup>[35]</sup>、黑斑<sup>[36]</sup>、虫蛀霉变<sup>[37]</sup>、变质酸化<sup>[38]</sup>的核桃进行了识

别,发现与正常果之间的差异明显。仁粒度大小对核桃仁蛋白质含量的预测效果无显著影响。并研究了同波段下光谱信息与核桃脂肪含量的关系,不同脂肪含量的核桃仁样品的近红外光谱图如图 5 所示。分别采用偏最小二乘回归和支持向量机回归建立预测模型,实现了核桃仁脂肪含量较高精度的检测。同时证明了支持向量机回归算法的建模质量较优,且基于特征波段建立的支持向量机回归预测模型能大幅降低建模复杂度。

别,发现与正常果之间的差异明显。

#### 4.4 分选加工

核桃作为一种经济林果,在产品加工中,核桃仁中往往会混入一些杂质,而核桃壳及其分心木是最常见的内源污染物。于是在贸易中,对核桃壳、仁等进行快速、准确地鉴别分选是核桃生产加工中的重要事项。另外,核桃各部位都有各自的营养价值,如核桃磕开以后核桃仁之间的分心木是可以入药的,平时它还能直接用来泡水喝,对人体有多种好处。因此,对于核桃壳、仁及其分心木的分类识别具有一定研究价值。2018 年,雷凯栋<sup>[39]</sup>利用高光谱成像技术和计算机视觉技术对核桃壳、仁、分心木分类的可行性进行探索,实现了分类识别。陈彩虹等<sup>[40]</sup>利用高光谱成像技术识别核桃壳、仁及分心木,最小二乘支持向量机(LS-SVM)建模效果非常好,为核桃后期加工在线分选系统及相关设备开发提供了理论支持。2020 年,Wang 等<sup>[41]</sup>探讨了太赫兹光谱成像技术检测复杂食品基质中内源污染物的可能性,通过比较不同浓度的核桃仁和核桃壳的典型吸收光谱来检测核桃中的内源性异物,结果如图 6 所示。通过主成分分析实现光谱分类,准确率在 95% 以上,并利用太赫兹成像对压片中的壳、仁进行定位,证明了区分壳、仁的可行性。

近年来红外光谱技术应用于物质分类时效果都



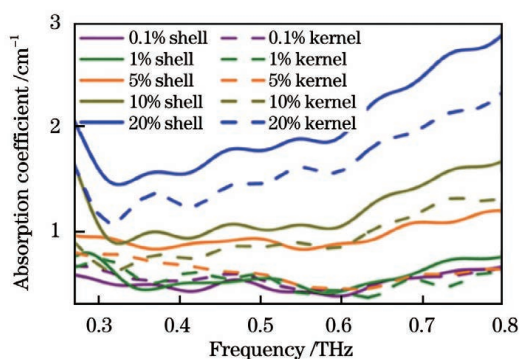


图 6 不同浓度的核桃壳、仁与聚乙烯混合后的太赫兹光谱<sup>[41]</sup>

Fig. 6 Terahertz spectra of walnut shell and kernel with different concentrations combined with polyethylene<sup>[41]</sup>

较为理想,即使相同浓度的物质对应光谱的吸收峰位置相同,只要不完全重合,通过某些化学计量学方法都能实现较好区分,而光谱成像技术对于实现分类的效果更为直观。在实际研究中,将化学计量学方法和成像技术结合起来对问题进行分析将是很好的选择。

## 5 结 论

与国外相比,我国研究高光谱技术和红外光谱技术起步较晚,但近些年其在核桃检测领域中取得了很大的进展。光谱技术应用于核桃无损检测,有利于提高核桃商品化处理的精度和效率,但仍然存在问题。

目前核桃内外部品质综合定性和定量的研究主要针对少数特有品种的核桃,且关于新疆一些特有品种核桃的品质分级的研究严重不足,需要建立起光谱与核桃品质对应的大型数据库,在此过程中必须通过复杂的传统化学提取方法测定核桃内部营养物质的真实含量,需要耗费大量的人力和物力。对核桃成分含量的定量检测也多是针对单一指标,而针对综合指标的研究少之又少,所以探究核桃各部位的各指标间的内在关系,建立多指标变量、多特征信息融合的定量分析模型是未来研究的重要方向。核桃种类繁多,在品质鉴定中所建立的预测模型能否推广到其他品种的核桃仍有待商榷,于是探寻一种通用性的分析模型也是亟待解决的问题。因此,可以针对某一类相似问题,通过多组实验建立相应模型,选取普适性最佳的模型,再进行详细的参数优化得到最佳检测模型和方法,这或许是未来核桃检测领域的研究趋势。

获取光谱有效信息、优化预测模型一直是光谱分析技术未来发展的重要方向,而数据挖掘和深度学习则是实现模型优化的重要手段。因此,在未来的光谱分析中应该将数据挖掘和深度学习的思想融入到光谱无损检测中来,为光谱有效信息提取和模型优化提供新的思路和方法。

诚然,也不能局限于利用数学手段提高光谱检测精度,更为细致地揭示光谱机理的同时,开发带有有效波段信息的多光谱成像系统和采集速度更快、效率更高的便携式光谱检测系统成为农产品检测领域迫切需要攻克的关键问题。市场亟需结构简单、操作快捷、准确率高、物美价廉的综合检测系统和装置,以此激发更多的创新性研究。

## 参 考 文 献

- [1] Ma Q G, Yue J X, Song X B, et al. Fruit scientific research in New China in the past 70 years: walnut [J]. *Journal of Fruit Science*, 2019, 36(10): 1360-1368.  
马庆国, 乐佳兴, 宋晓波, 等. 新中国果树科学研究 70 年: 核桃[J]. *果树学报*, 2019, 36(10): 1360-1368.
- [2] ElMasry G M, Nakauchi S. Image analysis operations applied to hyperspectral images for non-invasive sensing of food quality: a comprehensive review[J]. *Biosystems Engineering*, 2016, 142: 53-82.
- [3] Hussain A, Pu H B, Sun D W. Innovative nondestructive imaging techniques for ripening and maturity of fruits: a review of recent applications[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2018, 72: 144-152.
- [4] Daoud S, Bou-Maroun E, Waschatko G, et al. Detection of lipid oxidation in infant formulas: application of infrared spectroscopy to complex food systems[J]. *Foods*, 2020, 9(10): 1432.
- [5] Yang X, Zhao X, Yang K, et al. Biomedical applications of terahertz spectroscopy and imaging [J]. *Trends in Biotechnology*, 2016, 34(10): 810-824.
- [6] Qu J H, Lei J, Li Y S, et al. Structure tensor-based algorithm for hyperspectral and panchromatic images fusion[J]. *Remote Sensing*, 2018, 10(3): 373.
- [7] Xue L H, Yang L Z. Deriving leaf chlorophyll content of green-leafy vegetables from hyperspectral reflectance [J]. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 2009, 64(1): 97-106.
- [8] Li C B, Xiao Z S. Application of near infrared spectroscopy technology in agricultural product [J]. *Modern Animal Husbandry*, 2020, 4(2): 51-54.  
李长滨, 肖忠闪. 近红外光谱技术在农产品中的应用

- [J]. 现代牧业, 2020, 4(2): 51-54.
- [9] Hangyo M. Development and future prospects of terahertz technology[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2015, 54(12): 120101.
- [10] Ma Q X, Li C, Li T Y, et al. Research progress of terahertz spectroscopy in the field of pesticide detection [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(13):130006.  
马卿效, 李春, 李天莹, 等. 太赫兹光谱技术在农药检测领域的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(13): 130006.
- [11] Wang L, Wang W, Liu B N. Hermitian compressed sensing reconstruction algorithm for hyperspectral images[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(14): 141032.  
王丽, 王威, 刘勃妮. 高光谱图像的埃尔米特压缩感知重构算法[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(14): 141032.
- [12] Li B, Du X Y, Liu Y D, et al. Detection research of seed potato starch in kudzu using terahertz time-domain spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(20): 203001.  
李斌, 杜秀洋, 刘燕德, 等. 太赫兹时域光谱葛粉掺薯粉检测研究[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(20): 203001.
- [13] Wang H L, Peng J Y, Xie C Q, et al. Fruit quality evaluation using spectroscopy technology: a review [J]. Sensors, 2015, 15(5): 11889-11927.
- [14] Liu J, Wu M T, Tan Z L, et al. Overview of data analysis methods in near-infrared spectroscopy nondestructive testing[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(5): 496-502.  
刘军, 吴梦婷, 谭正林, 等. 近红外光谱无损检测技术中数据的分析方法概述[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(5): 496-502.
- [15] Ullah R, Li H, Zhu Y M. Terahertz and FTIR spectroscopy of 'Bisphenol A' [J]. Journal of Molecular Structure, 2014, 1059: 255-259.
- [16] King M D, Hakey P M, Korter T M. Discrimination of chiral solids: a terahertz spectroscopic investigation of L- and DL-serine [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114(8): 2945-2953.
- [17] Yu Q. Research on terahertz theoretical spectra of biomolecule[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2018.  
余琦. 生物样品的太赫兹光谱特性计算方法研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2018.
- [18] Peng J Y, Liu F, Kong W W, et al. Rapid identification of varieties of walnut powder based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Transactions of the ASABE, 2017, 60(1): 19-28.
- [19] Ma W Q, Zhang M, Li Z X. Rapid classification method of walnut kernel varieties based on near-infrared diffuse reflectance spectra[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(S1): 128-133.  
马文强, 张漫, 李忠新. 基于近红外光谱的核桃仁品种快速分类方法[J]. 农业机械学报, 2015, 46(S1): 128-133.
- [20] Jia C L, Gao S, Zhang H, et al. Identification and quality comparison of southern walnut varieties by NIR [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2016, 55(10): 2559-2563, 2676.  
贾昌路, 高山, 张宏, 等. 近红外技术对南疆核桃品种的鉴定及品质比较[J]. 湖北农业科学, 2016, 55(10): 2559-2563, 2676.
- [21] He Y, Zheng Q S, Zhang C, et al. Identification of walnut origins and varieties with mid-infrared spectroscopy analysis technique[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(9): 2812-2817.  
何勇, 郑启帅, 张初, 等. 基于中红外光谱和化学计量学算法鉴别核桃产地及品种[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(9): 2812-2817.
- [22] Amendola L, Firmani P, Bucci R, et al. Authentication of Sorrento walnuts by NIR spectroscopy coupled with different chemometric classification strategies[J]. Applied Sciences, 2020, 10(11): 4003.
- [23] Nogales-Bueno J, Feliz L, Baca-Bocanegra B, et al. Comparative study on the use of three different near infrared spectroscopy recording methodologies for varietal discrimination of walnuts[J]. Talanta, 2020, 206: 120189.
- [24] Pan Q M, Zhang J S, Meng P, et al. Hyperspectral estimation of water content in walnut leaves in hilly areas of North China [J]. Journal of Northeast Forestry University, 2019, 47(7): 68-74.  
潘庆梅, 张劲松, 孟平, 等. 华北低山丘陵区核桃叶片水分含量的高光谱估算[J]. 东北林业大学学报, 2019, 47(7): 68-74.
- [25] Pan Q M, Zhang J S, Zhang J P, et al. Analysis of correlation and differences between leaf moisture and hyperspectral reflectance among different walnut varieties[J]. Forest Research, 2019, 32(6): 1-6.  
潘庆梅, 张劲松, 张俊佩, 等. 不同品种核桃叶片含水量与高光谱反射率的相关性差异分析[J]. 林业科学研究, 2019, 32(6): 1-6.
- [26] Xie X Z, Jiang H, Song X D, et al. Hyperspectral characteristics of elaeocarpus glabripetalus merr and carya cathayensis at different levels of simulated acid rain[J]. Remote Sensing Information, 2010, 25(1): 32-38.

- 谢小赞, 江洪, 宋晓东, 等. 模拟酸雨不同水平下杜英和山核桃的高光谱特点[J]. 遥感信息, 2010, 25(1): 32-38.
- [27] Qu Y H, Wang Z X, Ding Y, et al. Research on the inversion model for predicting Fe content in *Juglans regia* L. leaves based on hyperspectral method[J]. Xinjiang Agricultural Sciences, 2018, 55(7): 1264-1273.
- 瞿余红, 王振锡, 丁雅, 等. 基于高光谱的核桃叶片铁元素含量反演模型研究[J]. 新疆农业科学, 2018, 55(7): 1264-1273.
- [28] Hu Z Z, Pan C D, Xiao B, et al. Spectral characteristic parameters estimation models for potassium content of *Juglans regia* 'Wen185' leaves[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2016, 27(5): 1393-1400.
- 胡珍珠, 潘存德, 肖冰, 等. 基于光谱特征参量的'温 185'核桃叶片钾含量估测模型[J]. 应用生态学报, 2016, 27(5): 1393-1400.
- [29] Wang Q P, Li Q W, Dong B S, et al. Study on the prediction of oils of *carya cathayensis* Sargent using near infrared reflectance spectroscopy[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2009, 22(3): 873-875.
- 汪庆平, 黎其万, 董宝生, 等. 近红外光谱法快速测定山核桃品质性状的研究[J]. 西南农业学报, 2009, 22(3): 873-875.
- [30] Li Y, Zhang H, Hao Z C. Experiment on shell-breaking and kernel-fetching for Wen 185 walnut[J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2014, 36(7): 174-177.
- 李勇, 张宏, 郝忠诚. 温 185 薄壳核桃破壳取仁试验研究[J]. 农机化研究, 2014, 36(7): 174-177.
- [31] Ma W Q, Zhang M, Li Z X, et al. Detection and analysis of walnut protein content based on near infrared spectroscopy[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(S1): 407-411.
- 马文强, 张漫, 李忠新, 等. 基于近红外光谱的核桃仁蛋白质含量检测分析[J]. 农业机械学报, 2017, 48(S1): 407-411.
- [32] Ma W Q, Zhang M, Li Y, et al. Non-destructive detection for fat content of walnut kernels by near infrared spectroscopy[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2019, 50(S1): 374-379.
- 马文强, 张漫, 李源, 等. 核桃仁脂肪含量的近红外光谱无损检测[J]. 农业机械学报, 2019, 50(S1): 374-379.
- [33] Yi J H, Sun Y F, Zhu Z B, et al. Near-infrared reflectance spectroscopy for the prediction of chemical composition in walnut kernel[J]. International Journal of Food Properties, 2017, 20(7): 1633-1642.
- [34] Ferreira D S, Galão O F, Pallone J A L, et al. Comparison and application of near-infrared (NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopy for determination of quality parameters in soybean samples[J]. Food Control, 2014, 35(1): 227-232.
- [35] Li B, Wang N, Zhang W L, et al. Preliminary research on insect damage detection in pecans using terahertz spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(5): 1196-1200.
- 李斌, 王宁, 张伟立, 等. 基于太赫兹光谱技术的山核桃内部虫害检测初步研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(5): 1196-1200.
- [36] Li C J, Zhang S J, Ren R, et al. Research on black spot recognition of walnut based on hyperspectral imaging technology[J]. Farm Products Processing, 2020(8): 69-71.
- 李成吉, 张淑娟, 任锐, 等. 基于高光谱成像技术的核桃黑斑识别研究[J]. 农产品加工, 2020(8): 69-71.
- [37] Qi S Y, Zhang Z W, Zhao K, et al. Evaluation of walnut by terahertz nondestructive technology[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(12): 3390-3393.
- 戚淑叶, 张振伟, 赵昆, 等. 太赫兹时域光谱无损检测核桃品质的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(12): 3390-3393.
- [38] Jensen P N, Sørensen G, Engelsen S B, et al. Evaluation of quality changes in walnut kernels (*Juglans regia* L.) by vis/NIR spectroscopy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(12): 5790-5796.
- [39] Lei K D. Classification of walnut kernel, shell and distracter by high-spectrum and computer vision[D]. Taigu: Shanxi Agricultural University, 2018.
- 雷凯栋. 基于高光谱、计算机视觉对核桃壳、仁及分心木的识别[D]. 太谷: 山西农业大学, 2018.
- [40] Chen C H, Zhang S J, Sun H X, et al. Application of hyperspectral imaging technology in identification of walnut shell and kernels[J]. Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition), 2018, 38(11): 27-32.
- 陈彩虹, 张淑娟, 孙海霞, 等. 高光谱成像技术在核桃壳仁检测中的应用[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2018, 38(11): 27-32.
- [41] Wang Q, Hameed S, Xie L J, et al. Non-destructive quality control detection of endogenous contaminations in walnuts using terahertz spectroscopic imaging[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2020, 14(5): 2453-2460.