

张海芳, 纳日, 韩育梅, 等. 光谱无损检测技术在农产品产地溯源中的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(8): 17–25. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022080091

ZHANG Haifang, NA Ri, HAN Yumei, et al. Research Progress of Spectral Nondestructive Testing Technology in Traceability of Agricultural Products[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(8): 17–25. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022080091

· 未来食品 ·

光谱无损检测技术在农产品产地溯源中的研究进展

张海芳¹, 纳日¹, 韩育梅², 苏晓燕¹

(1. 内蒙古化工职业学院材料工程系, 内蒙古呼和浩特 010070;
2. 内蒙古农业大学食品科学与工程学院, 内蒙古呼和浩特 010018)

摘要: 实现农产品产地溯源的无损检测, 是建立农产品质量安全追溯体系的重要途径, 也是保障食品安全质量、维护消费者合法权益的有效手段。相比于传统的检测方法, 无损检测技术因其能实现不破坏被检样品的同时获取内外部有效信息的优点而被广泛应用于食品的产地溯源领域。本文主要概述了近红外光谱、高光谱成像、拉曼光谱三种光谱检测技术的原理及其在不同种类可食用农产品产地溯源中的最新应用现状, 得出各光谱检测技术在农产品产地鉴别方面具有一定的可行性, 同时对未来的研究方向作了展望, 以期农产品产地溯源的无损检测技术体系研究提供理论参考。

关键词: 产地溯源, 农产品, 近红外光谱, 高光谱成像, 无损检测

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)08-0017-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022080091

本文网刊:



Research Progress of Spectral Nondestructive Testing Technology in Traceability of Agricultural Products

ZHANG Haifang¹, NA Ri¹, HAN Yumei², SU Xiaoyan¹

(1. Department of Materials Engineering, Inner Mongolia Chemical Vocational College, Hohhot 010070, China;

2. Food Science and Engineering College, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

Abstract: Realizing nondestructive testing for traceability of the origin of agricultural products is an important way to establish a traceability system for the quality and safety of agricultural products, and an effective means to guarantee the quality of food safety and safeguard the legitimate rights and interests of consumers. Compared with traditional testing methods, nondestructive testing technology is widely used in the field of food traceability because it can achieve the advantages of obtaining internal and external effective information without damaging the inspected samples. This paper provides an overview of NIR spectroscopy, NIR testing, and NIR testing. In this paper, the principles of three spectral detection techniques, namely, near-infrared spectroscopy, hyperspectral imaging and Raman spectroscopy, and their latest applications in the origin traceability of different types of edible agricultural products are outlined, and the feasibility of each spectral detection technique in the origin identification of agricultural products is concluded. At the same time, the future research directions are prospected in order to provide theoretical references for the research of nondestructive testing technology system for origin traceability of agricultural products.

Key words: origin traceability; agricultural products; near infrared spectroscopy; hyperspectral imaging; nondestructive testing

收稿日期: 2022-08-10

基金项目: 内蒙古自治区高等学校科学研究项目 (NJZY17449)。

作者简介: 张海芳 (1978-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向: 农产品加工及贮藏, E-mail: zhanghaifang1999@sina.com。

无损检测技术(Nondestructive Determination Technologies, NDT)是一门新兴的综合性应用学科,其在不破坏被检测对象物理状态和化学性质的前提下,准确获取其内外部性质、成分等理化信息的检测技术^[1]。相比于传统检测方法存在的检测效率低、准确度不高、易破坏检测对象等弊端而言,无损检测技术具有更加高效、准确、且能做到实时检测等优点。

食品安全问题是重大民生工程之一,近年来受到诸多关注与重视。建立健全完善的农产品追溯体系是实现食品质量安全的坚实保障。为了避免产品的假冒伪劣、以次充好等问题,实现对地方特色产品的保护、满足广大消费者的需求,针对可食用农产品的产地追溯问题进行及时、准确的检测,具有深刻的现实意义^[2]。

目前用于农产品产地溯源的技术层出不穷,传统的检测技术的主要有稳定同位素技术、矿物元素指纹技术和 DNA 溯源技术等,不同的技术特点不一,在农产品产地溯源中发挥着不同作用。相比于其他产地溯源技术而言,光谱检测技术凭借检测简捷、快速高效、绿色无污染、可在线实时检测等诸多优点,被广泛应用于水果^[3-5]、谷物^[6-7]、肉类^[8-10]等领域,在食品工业中极具发展前景。本文着重研究了近红外光谱(near infrared spectroscopy, NIRS)、高光谱成像(hyperspectral imaging, HSI)和拉曼光谱(Raman spectroscopy, RS)这 3 种光谱检测技术在农产品产地溯源中的应用进展,对国内外研究成果做出总结与展望,为光谱检测技术在可食用农产品的产地鉴别无损检测的应用领域提供借鉴意义。

1 光谱检测技术概述

1.1 近红外光谱技术

近红外光(NIRS)是一种介于可见光(VIS)和中红外光(MIR 或 IR)之间的电磁波,波长范围为 780~2526 nm,波数范围为 12800~4000 cm^{-1} ,其主要来源是对含氢基团 X-H(X=C、N、O)振动的倍频和合频吸收,其反射信息包含了大多数类型有机化合物的组成成分和分子结构信息^[11]。根据朗伯-比尔定律(Lambert-Beer law),样品的光谱特征会随着其内部成分或结构的改变而发生变化^[12]。不同产地来源的样品对不同频率的近红外光吸收程度会产生差异,样品的近红外光在某些波段范围因被吸收而变弱,在某些波段未被吸收而变强,因此地理来源的差异性也使得样品的主要结构组成在它们的光谱信息中产生不同的特征信号。基于果蔬内部各种碳氢化合物(糖、酸、水分、维生素等)在近红外波段有不同的吸收峰,因此可利用这一理论基础建立相关模型,考虑到近红外光谱区的谱带复杂、重叠严重等问题,需借助于一些化学计量方法来提取样品的有效信息,进而实现对样品的定量与定性分析^[13]。

1.2 高光谱成像技术

高光谱成像技术是一种基于非常多窄波段的影

像数据技术,它将成像技术与光谱技术相结合,通过探测被测目标的二维几何空间及一维光谱信息,获取高光谱分辨率的连续、窄波段的图像数据^[14]。基于高光谱图像为“图谱合一”特点的三维数据立方体,因此高光谱图像既可以在特定波长下在空间域进行图像的处理和分析,也可以在指定像素坐标位置情况下在光谱域进行光谱处理和分析,并能做到同时在空间域和光谱域进行处理和分析^[15]。

图 1 为基于光谱仪的高光谱成像系统^[16],主要由 CCD 相机、成像光谱仪、镜头、线光源和计算机及控制部件组成。光源是高光谱成像系统的重要组成部分,为整个成像系统提供照明,当光源照射样品时,其辐射信息由高光谱成像相机获取,随后光谱信息和图像数据传输至计算机加以处理分析。根据高光谱图像采集方式的不同,高光谱图像获取方式又可分为点扫描、线扫描和面扫描^[17],其中,通过线扫描可以获得扫描线上的光谱信息,适用于传送带上物体的实时检测,目前在果蔬定性检测中应用广泛。

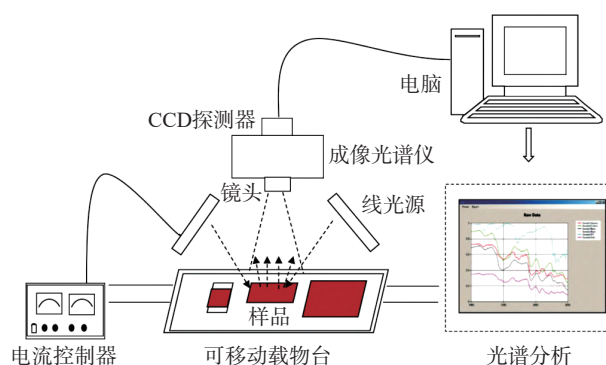


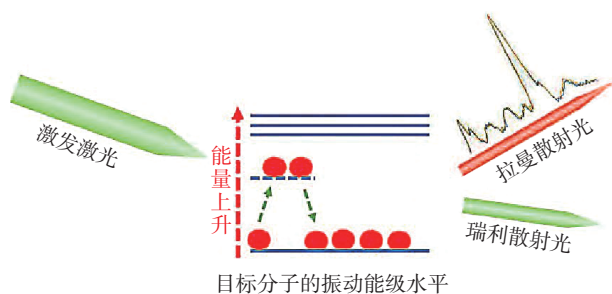
图 1 高光谱成像系统示意图^[16]

Fig.1 Schematic diagram of hyperspectral imaging system^[16]

1.3 拉曼光谱技术

拉曼光谱是一种基于拉曼散射效应的非弹性光谱,其原理是通过被测样品内部分子的振动或转动来获得其结构、对称性、电子环境等分子信息^[18]。因不同物质拉曼光谱的差异性,其又被称为“指纹谱”。拉曼光谱和近红外光谱同属于振动光谱,且拉曼光谱可以捕捉到近红外光谱捕捉不到的振动信息,通常可作为与近红外光谱形成互补作用的一种检测技术,可实现从分子水平对样品进行定性、定量和结构的分析。拉曼光谱的检测原理如图 2 所示,当分子处于较低能量的振动激发态时,发生电子能的跃迁,最终产生拉曼散射光谱^[19]。

不同于近红外光谱,拉曼光谱的产生是由于单色光照射后产生光的综合散射效应,能够弥补红外光谱无法对没有极性的对称分析进行检测的缺陷^[20]。影响产品化学成分的过程条件,如地理来源或品种等因素,会引起特定波长的光谱辐射吸收水平产生差异,因此,借助化学计量学可实现基于拉曼光谱信息的产品的准确区分^[21]。

图 2 拉曼光谱检测原理示意图^[19]Fig.2 Schematic diagram of Raman spectroscopy detection principle^[19]

1.4 结合化学计量学的产地鉴别模型建立过程

实现农产品产地鉴别,关键在于建立样品光谱数据与某些理化信息的预测模型,仅凭获取样品光谱数据相应的原始光谱图像并不能很好地反应样品内部的光谱特性^[22],且其易受内部分子官能团或外部环境等因素的影响,因此往往需要结合各种化学计量学分析工具的应用。通常,建立精准、稳健的品种预测模型需要在获取样品光谱信息的基础上,对其光谱数据预处理、提取特征波长、建立与评价预测模型等,即化学计量分析。具体流程如图 3 所示。

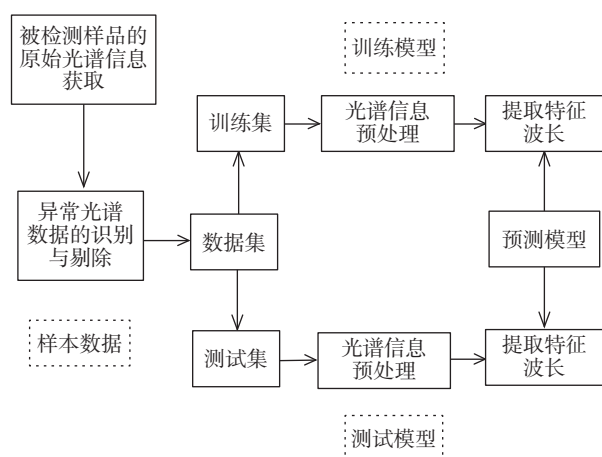


图 3 农产品产地检测模型的建立过程

Fig.3 Process of establishing a model for the detection of the origin of agricultural products

2 近红外光谱在农产品产地溯源中的应用

近红外光谱技术应用于食品产地溯源始于 20 世纪 80 年代,随着光谱技术的迅速发展和日益成熟,近红外光谱在农产品产地鉴别领域不断取得突破性进展,并涉及到水果、谷物、肉类及其他农产品等方方面面。近红外技术与化学计量学、信息融合等结合,将进一步促进检测模型准确率的提高。

2.1 近红外光谱在水果溯源中的应用

不同地域来源的产品作物受气候、环境、土壤等因素的影响,其内部组分(水分、蛋白质、微量元素等)的结构和含量存在一定差别,这导致不同产品的的光谱特征产生差异。同时,水果高含水率的特性会对近红外光谱的吸收造成强烈干扰,因此在对水果进行

产地溯源的研究中,应采取对原始光谱进行预处理时将水分峰扣除等操作来减少误差。

国内外学者对近红外光谱应用于苹果、柑橘和枣类等大宗水果的产地溯源研究颇多。苏学素等^[23]通过对来自江西、重庆和湖南 3 个产地脐橙样品 1140~1170 nm 波段的近红外光谱进行一阶导数(9 点平滑)预处理,分别建立 SIMCA 法和偏最小二乘判别法(PLS-DA)模型进行溯源研究,结果显示所建模型对 3 个产地的样品的识别率均为 100%。马永杰等^[24]将红富士苹果近红外光谱与深度学习算法相结合,建立了 K 最近邻法产地溯源模型,建模集和预测集的产地识别率分别为 97.30% 和 92.30%。而 Eisenstecken 等^[3]应用近红外光谱技术对金冠苹果从不同海拔高度水平(225、650 和 1000 m 海拔)及 9 个品种分析发现,果园海拔正确分类率为 87.5%,品种正确分类率为 86.3%,这使得从果园海拔来追踪苹果来源成为可能。孙晓明等^[25]收集了 3 个省份的各 50 个水蜜桃样品的光谱信息,采用标准正态变换(standard normal distribution, SNV)方法对光谱数据进行预处理,建立了 SVM 产地识别模型,结果表明此模型准确率和召回率均高达 94.47%。Fu 等^[26]采用傅里叶变换近红外漫反射光谱仪对波长范围为 800~2500 nm 来自浙江檀溪和淳安的枇杷进行分析,结合主成分分析-概率神经网络进行产地鉴别,结果发现其校正集和验证集样品的识别率分别为 97% 和 86%,能将 2 个地区的枇杷正确分类。陈璐等^[27]采用便携式近红外光谱仪并结合簇类独立软模式分类(SIMCA)和偏最小二乘判别分析(PLS-DA)两种建模方法进行沾化冬枣和陕西冬枣的溯源,结果表明 PLS-DA 方法的准确度更高,对冬枣验证集样品识别率为 100%。

以上国内外对水果产地溯源的研究表明近红外光谱可用于食品地域区分,对样品的预处理方式也有一定的共性,但为了提高识别效果,在建立或选择模型时要充分考虑模型的适用性。

2.2 近红外光谱在谷物溯源中的应用

早年学者对谷物的溯源研究一般侧重于容重、体积与密度、颜色、光泽及营养成分含量等,这些特征耗时且准确率不高,严重制约了谷物的产地判别效率。近红外光谱技术因具有高效、快速、无损的特点在谷物产地溯源中的应用较为广泛。

雷渊雄等^[28]对来自阿根廷、巴西、美国和加拿大的转基因大豆光谱信息采用平滑—标准正态变量变换方法进行预处理,利用 Kennard-Stone(KS)算法划分训练集和预测集,建立 PLS-DA 和误差反向传播神经网络(BP-ANN)比较发现:BP-ANN 方法能够准确的判别 4 种转基因大豆,模型判别正确率为 100%。Teye 等^[29]采集加纳、泰国、越南等不同产地大米的光谱数据,将其采用去趋势、多元散射校正等预处理后进行基于 PCA 的属性对比,建立 K-最

近邻判别模型,其训练集和预测集中的最佳识别率分别为 90.84% 和 90.64%。李佳洁等^[30]选取来自浮山、沁县、洪洞县的当季晋谷 21 号小米样品,应用近红外漫反射光谱技术结合化学计量学对不同状态的小米进行产地溯源研究,结果显示基于最优主成分分析的线性判别模型对 3 个不同产地的小米亦实现完全准确判别。赵海燕等^[31]应用近红外光谱分析仪检测中国 2007/2008 和 2008/2009 这 2 个年度、4 个省份的 240 份小麦样品,近红外光谱经均值标准化、一阶求导和多元散射校正处理结合偏最小二乘判别分析法,结果显示,4 个地区的小麦籽粒样品总体正确判别率分别为 87.5%、91.7%、48.3%、82.5%。这说明近红外技术可用于多个年份大米的产地鉴别。

以上研究表明,近红外光谱用于常见谷物产地检测的效果是比较理想的,建立的模型能有效的区分不同种类的谷物产品,这也为其他有机物分类鉴别提供了新的思路和方法。未来需进一步深入研究不同地域谷物的掺假鉴别以保证谷物产品安全性和真实性。

2.3 近红外光谱在其他农产品溯源中的应用

除水果、谷物外,近红外光谱技术也被应用于其他可食用农产品产地的鉴别研究,且主要集中在植物源农产品和动物源农产品领域。这些研究初步证明了近红外光谱技术用于农产品的产地鉴别是可行的(见表 1)。通过表 1 可看出,基于近红外光谱建立的预测模型准确率是非常理想的,但被测样品是否有代表性,该项技术能否推广到其他或大部分可食用农产品中仍需大量研究。

3 高光谱成像在农产品溯源中的应用

高光谱成像技术结合了传统成像技术和现代光谱技术,对于生物材料的光谱学特征差别识别敏感度高,因此能全面地反映被测物的种类差异。与近红外光谱类似,高光谱成像在水果、谷物、肉类等农产品的产地溯源中的应用十分普遍,且体现出更为明显的优势。

3.1 高光谱成像在水果溯源中的应用

高光谱成像技术用于水果溯源的应用近年来发展较快,与传统的近红外光谱相比,高光谱成像可充分反应被测样品的空间分布信息,因此能快速反应水

果内部的空间分布。Sun 等^[38]开发了一种基于高光谱成像结合组稀疏表示分类器(GSR)的有效方法,用于验证洋山地区桃子地理来源鉴别的有效性。实验根据洋山地区桃子高光谱反射率图像的指纹差异,建立桃子认证分类模型,在足够样品的条件下,可实现 98.83% 的鉴别准确率。Tian 等^[39]采用高光谱成像技术获得了来自不同地区(靖宁、罗川、栖霞)的苹果高光谱数据,对其分别采用 SG、SNV、MSC 和 DT 预处理后,结合特征波长建立 SVM 产地识别模型,结果表明基于 DT 预处理的 VISSA-SR-SVM 模型表现最好,且建模时间仅为 131.96 s。类似地,张立欣等^[40]对外观相似的阿克苏、静宁、灵宝、烟台的红富士苹果进行产地溯源研究,结果表明:最优模型 MSC-CARS-SPA-PNN 的测试集的总准确率为 98.75%,4 个产地的红富士苹果准确率均在 95% 以上。二者的研究表明,高光谱成像技术结合机器学习的算法能够实现无损、准确的苹果产地溯源,同时可为进一步开发相关的无损检测设备提供了理论方法和实验依据。

上述研究表明,高光谱成像技术在一些外观相似、体型完整的水果产地无损检测方面已崭露头角,但未来是否能将该项技术推广至小体积、空间不一致的水果产地溯源识别有待考究。

3.2 高光谱成像在谷物溯源中的应用

近几年,高光谱成像技术已经被作为一种快速无损技术用于谷物化学成分定性和定量的分析,并取得了一定成果。吉海彦等^[41]收集了东北地区、河北、陕西、山东和山西共 5 类小米样品的高光谱数据,将选择后的特征子集应用到测试集并将其分别代入 SVM 和 LR 模型,采用模型预测结果的混淆矩阵和模型的受试者工作特征曲线(ROC)作为评价方法。结果表明 SVM-RFE 模型的综合分类性能总体优于 LR-RFE。王庆国等^[42]利用高光谱成像技术实现了玉米产地和年份的鉴别,在确定了最佳光谱预处理方法后,建立了 PLS-DA 的多变量鉴别模型,结果显示在忽略年份特征时,一定程度上有助于提高产地鉴别的模型精度。Kim 等^[43]在 420~780 nm 的波长范围内以 4.8 nm 的间隔获得了韩国和中国水稻样品的高光谱荧光图像,建立了一种利用高光谱荧光成像

表 1 近红外光谱在其他农产品产地鉴别中的应用

Table 1 Application of near-infrared spectroscopy in the identification of other agricultural products

农产品类型		检测光谱范围(nm)	检测模式	预处理方法	最优预测模型	模型准确率(%)
植物源农产品	葡萄酒	1100~2500	透射	SG、FD、SD等	PLS-DA	86.7 ^[32]
	枸杞	950~1650	漫反射	FD、SD、MSC等	SIMCA	100 ^[33]
	红茶	400~2498	漫反射	IMSC	SVM	100 ^[34]
动物源农产品	鸡蛋	500~900	透射	SNV、DOSC、SG	DOSC-t-SNE-RF	98.33 ^[35]
	羊肉	950~1650	漫反射	SG、MSC等	PCA-LDA	91.2 ^[36]
	鲈鱼	1100~2500	漫反射	SNV、SD、SG	OPLS-DA	100 ^[37]

注: SG: 卷积平滑; FD: 一阶导数; SD: 二阶导数; MSC: 多元散射校正; IMSC: 逆乘法散射校正; SNV: 标准正态变换; DOSC: 直接正交信号校正; PLS-DA: 偏最小二乘判别分析; SIMCA: 软独立模式分类; SVM: 支持向量机; t-SNE: t分布式随机邻域嵌入; RF: 随机森林; PCA: 主成分分析; LDA: 线性判别分析; OPLS-DA: 正交偏最小平方判别; 表2~表3同。

技术和多元分析来区分韩国和中国水稻的地理来源的 SG-PLS 鉴别模型,该方法下的区分准确率高达 98.89%。类似地,吴静珠等^[44]对来自我国东北和非东北 10 产地、波长 950~1700 nm 区间的水稻高光谱图像数据分析,成功区分了外部表征差异不明显的不同产地水稻样品。这二者的研究也充分体现了用于水稻地理来源分类的数据融合策略。

上述对水稻、玉米等产地鉴别研究中表明,高光谱成像技术结合化学计量学方法可有效地区分不同产地的谷物产品,但限于样本种类及数量,模型的有效性和稳健性还有待验证。

3.3 高光谱成像在其他农产品溯源中的应用

除此之外,高光谱成像技术的应用还集中在一些植物源农产品、肉类鉴别、食用油掺假分类方面。表 2 总结了一些常见的 HIS 在其他农产品产地溯源中的详细信息。由表 2 中文献可发现,不同产地的样品内部成分及含量的差异,可以反应出样品内部含氢基团对光谱区间有着不同的吸收强度,这为建立不同的产地鉴别模型提供了依据。同时,高光谱结合了近红外光谱和图像信息,即含有丰富的图像与光谱信息,能实现无损、批量地采集非均匀性的样本光谱信息。

4 拉曼光谱在农产品溯源中的应用

作为一种无损且高效的无损检测技术,拉曼光谱近年来发展迅速。影响食品化学成分的工艺条件、地理来源或品种等因素与特定波长下辐射吸收的不同水平有关,借助化学计量学方法,依据样品的拉曼光谱信息对各种食品进行区分和分类方面的应用也呈上升趋势。

4.1 拉曼光谱在水果溯源中的应用

拉曼光谱早期多应用于宝石、铁矿等领域,但运用拉曼光谱技术进行水果产地溯源的研究成果并不是很丰富。卢诗扬等^[50]获取了来自美国、山东省、四川省产地樱桃的拉曼光谱数据,利用数据训练了 LSTM 网络,构建了对樱桃产地实现鉴别的 LSTM 网络鉴别模型,结果表明采用 SG+MSC 的预处理方法模型的鉴别准确度最好,鉴别准确率达到了 99.12%,这为樱桃产品的产地溯源技术提供了新思路。Traksele 等^[51]采用表面增强拉曼光谱(SERS)结

合主成分分析(PCA)对波罗的海-北欧不同地区的野生越橘进行了研究,使用 532 nm 激光作为激发源获取了样品提取物(pH4)的 SERS 特征峰光谱,实验结果明确了光谱的显著差异性是由花青素和糖分的定性、定量组成决定的,实现了在分子水平上快速鉴别越橘的地理来源。除此之外,拉曼光谱还被应用于葡萄及葡萄初加工产品的产地追溯。Dos Santos 等^[32]分析比较了拉曼光谱、近红外光谱等检测技术的单独或组合用于葡萄牙不同产地的葡萄产地溯源,结果显示光谱集的联合使用并没有提高模型的预测能力,拉曼光谱取得了较好的区分效果,从侧面也证实了拉曼光谱在葡萄酒鉴别领域的开发潜力。

拉曼光谱可用于产品的分子结构分析,但目前拉曼光谱技术多用于水果领域的成分分析、药残检测等,对于水果产地的快速溯源还有待于研究、探索。

4.2 拉曼光谱在谷物溯源中的应用

由于谷物内部化学成分(淀粉、水分、矿物质)的含量与类型差异,拉曼光谱可根据其形成的光谱信息差异进行分析,这也为快速识别谷物的种类、产区和市场的有序监测提供了可能。Dib 等^[52]利用拉曼光谱和化学计量学工具对转基因/非转基因玉米的鉴别效果进行了评价,结果显示,不同来源玉米内部碳水化合物和类胡萝卜素的光谱带差异是造成类别区分的原因,建立的线性判别分析(LDA)的分类器模型有 87.5% 的预测准确率。此外,拉曼光谱用于水稻的产地追溯方面研究较多。Wang 等^[53]对同一品种不同产地的水稻籽粒样品的特征拉曼光谱峰进行提取和分类,利用 PCA 提取的 8 个特征值建立 4 层 BP 神经网络识别模型,循环检验后对样本的平均预测准确率达到 97.5%。孙娟等^[54]对来自黑龙江、江苏、湖南 3 个产地共 123 份大米样品的光谱数据进行采集,并对得到的拉曼图谱进行主成分分析(PCA)和偏最小二乘判别分析(PLS-DA),建立大米快速分类判别方法。其建立的不同产地大米的分类模型相关系数为 0.98,判别准确率高达 100%。上述研究再一次证实,拉曼光谱结合化学计量学能够在食品产地鉴别领域提供快速、准确的检测,为保障食品安全提供了新的检测方法。

以上研究也从侧面反映出,拉曼光谱分析技术

表 2 高光谱成像在其他农产品产地鉴别中的应用

Table 2 Application of hyperspectral imaging in the identification of other agricultural products

农产品类型		检测光谱范围(nm)	检测模式	预处理方法	最优预测模型	模型准确率(%)
植物源农产品	枸杞	900~1700	NIR	/	New-Hybrid-CNN	86.7 ^[45]
	红参	898~1751	NIR	SG、FD、SD等	GLRLM-SVC	100 ^[46]
	红茶	900~1735	NIR	SNV	PCA-SVM	97.5 ^[47]
动物源农产品	羊肉	900~1700	NIR	SG、SNV等	CARS-PLS-DA	98.33 ^[48]
	牛肉	400~1000	VNIR	NM、MSC、SNV	MSC-KNN	91.2 ^[49]

注: NIR: 近红外光谱; VNIR: 可见近红外光谱; NM: 规范化; New-Hybrid-CNN: 新的混合卷积神经网络; GLRLM: 灰度游程矩阵; CARS: 竞争性自适应重加权算法; KNN: K最近邻法。

多适用于一些特定的农产品产地识别,但受本身属性及外部条件的影响较大,具有一定的局限性。

4.3 拉曼光谱在其他农产品溯源中的应用

除此之外,拉曼光谱的应用还集中在中药产地

区分、蜂蜜和食用油掺假鉴别等方面,表3列举了一些拉曼光谱用于其他农产品分类检测的研究成果。可看出,拉曼光谱技术在食品认证领域正发挥着日益重要的作用。

表3 拉曼光谱在其他农产品分类鉴别中的应用

Table 3 Application of Raman spectroscopy in the classification and identification of other agricultural products

农产品类型		检测光谱范围(cm^{-1})	激发波长(nm)	预处理方法	最优预测模型	模型准确率(%)
植物源农产品	黄连	600~1800	532、633、785	IAsLS	DPLS	91.43 ^[55]
	蜂蜜	1150~1900	785	归一化	SIMCA	100 ^[56]
	食用油	848~3299	780	FD、SNV	PLS	95.28 ^[57]
动物源农产品	肉制品	200~2000	785	FD、SG等	PCA	96.26 ^[58]
	牛奶	200~2000	532	Baseline Correction	PLS-DA	93% ^[59]

注: IAsLS: 不对称最小二乘基线校正; DPLS: 偏最小二乘判别模型。

总体而言,拉曼光谱因其优秀的指纹功能成为物质结构及其变化的有力工具,通过拉曼光谱数据建立合适的数学模型,可实现无损、快速、准确的农产品类别判断及掺假鉴别,这为市场的有序监控提供了可能。

5 结论与展望

目前国内外基于光谱的无损检测技术多应用于产品品质检测方面,在可食用农产品的产品鉴别方面仍有较大的开发潜力。国际上在应用近红外光谱、高光谱成像等光谱技术进行品种分类方面已进行了一些探索性研究工作,初步证明了此类光谱的检测技术是有效可行的。但目前对于大多数可食用农产品而言,还有许多问题亟待研究解决,因此仍有广阔的发展空间。未来我国在光谱技术的农产品产地溯源中的发展趋势主要有:

a.近红外光谱技术在果蔬、农作物等的检测中显示出了良好的应用前景,然而商业化的专用便携式近红外仪器很少,且目前现有的设备成本较高。进一步开发便捷、精确、可靠和通用的近红外光谱无损检测方法是将来研究方向。

b.高光谱成像技术可根据具体的检测对象要求,寻找最佳的检测波长等参数,减少数据量,设计对应的光谱图像系统。在不降低精度的前提下,降低成本和节约时间。随着科学技术的发展,无损检测方法越来越成熟,以数字化、图像化和信息化为代表的无损检测方法是未来检测方法发展的必然趋势。

c.随着激光、纳米技术的进步,拉曼光谱产生了不同的分析技术,未来在加强研发该项技术的同时,在结合化学计量学、建立数学模型等方面需进行深入研究;同时,小巧便捷、模型稳定性较高、成本较低的拉曼光谱分析仪将是仪器开发的关键所在。

d.随着化学计量学方法的不断更新发展,选取与检测样品光谱信息高度匹配、针对性强的新型化学计量方法,将有利于降低预测模型的偏差,提高和优化模型预测精度,为无损检测技术的应用扩大化提供技术支撑。

参考文献

- [1] 潘立刚,张缙,陆安祥,等.农产品质量无损检测技术研究进展与应用[J].农业工程学报,2008,24(S2):325-330. [PAN L G, ZHANG J, LU A X, et al. Research progress and application of non-destructive testing technology for agricultural product quality[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008, 24(S2): 325-330.]
- [2] AFSAH HEJRI L, HAJEB P, ARA P, et al. A comprehensive review on food applications of terahertz spectroscopy and imaging [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2019, 18(5): 1563-1621.
- [3] EISENSTECKEN D, STÜRZ B, ROBATSCHER P, et al. The potential of near infrared spectroscopy (NIRS) to trace apple origin: Study on different cultivars and orchard elevations [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2019, 147: 123-131.
- [4] 张欣欣,李尚科,李跑,等.近红外光谱的不同产地柑橘无损鉴别方法[J].光谱学与光谱分析,2021,41(12):3695-3700. [ZHANG X X, LI S K, LI P, et al. Non-destructive identification methods of citrus of different origins in near-infrared spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(12): 3695-3700.]
- [5] LEIVA-VALENZUELA G A, LU R, AGUILERA J M. Assessment of internal quality of blueberries using hyperspectral transmittance and reflectance images with whole spectra or selected wavelengths [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2014, 24: 2-13.
- [6] WANG L, LIU D, PU H, et al. Use of hyperspectral imaging to discriminate the variety and quality of rice [J]. *Food Analytical Methods*, 2015, 8(2): 515-523.
- [7] 谭峰,才巧玲,马志欣,等.基于拉曼光谱分析寒地水稻叶片的有机结构[J].江苏农业科学,2016,44(4):358-361. [TAN F, CAI Q L, MA Z X, et al. Analysis of the organic structure of cold-land rice leaves based on Raman spectroscopy [J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2016, 44(4): 358-361.]
- [8] 李可,闫路辉,赵颖颖,等.拉曼光谱技术在肉品加工与品质控制中的研究进展[J].食品科学,2019,40(23):298-304. [LI K, YAN L H, ZHAO Y Y, et al. Research progress of Raman spectroscopy in meat processing and quality control [J]. *Food Science*, 2019, 40(23): 298-304.]

- [9] LI H, CHEN Q, ZHAO J, et al. Nondestructive detection of total volatile basic nitrogen (TVB-N) content in pork meat by integrating hyperspectral imaging and colorimetric sensor combined with a nonlinear data fusion[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 63(1): 268–274.
- [10] 张丽华, 郝莉花, 李顺峰, 等. 基于支持向量机的近红外光谱技术快速鉴别掺假羊肉[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(23): 289–293. [ZHAG L H, HAO L H, LI S F, et al. Near-infrared spectroscopy based on support vector machine to quickly identify adulterated lamb[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2015, 36(23): 289–293.]
- [11] 刘爽, 柴春祥. 近红外光谱技术在水产品检测中的应用进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(21): 8590–8596. [LIU S, CHAI C X. Application progress of near infrared spectroscopy in aquatic product detection[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(21): 8590–8596.]
- [12] 马冬红, 王锡昌, 刘利平, 等. 近红外光谱技术在食品产地溯源中的研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(4): 877–881. [MA D H, WANG X C, LIU L P, et al. Research progress of near-infrared spectroscopy in food origin traceability[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(4): 877–881.]
- [13] 马佳佳, 王克强. 水果品质光学无损检测技术研究进展[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(23): 427–437. [MA J J, WANG K Q. Research progress of optical nondestructive testing for fruit quality[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(23): 427–437.]
- [14] ZAREEF M, ARSLAN M, HASSAN M M, et al. Recent advances in assessing qualitative and quantitative aspects of cereals using nondestructive techniques: A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 116: 815–828.
- [15] 张保华, 李江波, 樊书祥, 等. 高光谱成像技术在果蔬品质与安全无损检测中的原理及应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(10): 2743–2751. [ZHANG B H, LI J B, FAN S X, et al. Principle and application of hyperspectral imaging technology in nondestructive testing of quality and safety of fruits and vegetables[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(10): 2743–2751.]
- [16] 梁慧芳, 张惠芳, 从明芳, 等. 高光谱成像技术在纺织检测领域的研究进展[J]. *现代纺织技术*, 2022, 30(6): 211–218, 260. [LIANG H F, ZHANG H F, CONG M F, et al. Research progress of hyperspectral imaging in textile inspection[J]. *Advanced Textile Technology*, 2022, 30(6): 211–218, 260.]
- [17] QIN J, CHAO K, KIM M S, et al. Hyperspectral and multi-spectral imaging for evaluating food safety and quality[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 118(2): 157–171.
- [18] 刘燕德, 靳昱昱. 拉曼光谱技术在农产品质量安全检测中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(9): 2567–2572. [LIU Y D, JIN T T. Application of Raman spectroscopy in quality and safety detection of agricultural products[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(9): 2567–2572.]
- [19] 高振, 赵春江, 杨桂燕, 等. 典型拉曼光谱技术及其在农业检测中应用研究进展[J]. *智慧农业(中英文)*, 2022, 4(2): 121–134. [GAO Z, ZHAO C J, YANG G Y, et al. Research progress on typical Raman spectroscopy and its application in agricultural detection[J]. *Smart Agriculture*, 2022, 4(2): 121–134.]
- [20] GUO Z, CHEN P, YOSRI N, et al. Detection of heavy metals in food and agricultural products by surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Food Reviews International*, 2021(4): 1–22.
- [21] XU Y, ZHONG P, JIANG A, et al. Raman spectroscopy coupled with chemometrics for food authentication: A review[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 131: 116017.
- [22] 马雪亭, 罗华平, 高峰, 等. 近红外光谱技术在苹果检测方面的研究与应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(13): 4219–4227. [MA X T, LUO H P, GAO F, et al. Research and application of near-infrared spectroscopy in apple detection[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(13): 4219–4227.]
- [23] 苏素素, 张晓焱, 焦必宁, 等. 基于近红外光谱的脐橙产地溯源研究[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(15): 240–245. [SU X S, ZHANG X Y, JIAO B N, et al. Study on the origin tracing of navel orange based on near infrared spectroscopy[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012, 28(15): 240–245.]
- [24] 马永杰, 郭俊先, 郭志明, 等. 基于近红外透射光谱及多种数据降维方法的红富士苹果产地溯源[J]. *现代食品科技*, 2020, 36(6): 303–309. [MA Y J, GUO J X, GUO Z M, et al. Origin traceability of red Fuji apple based on near-infrared transmission spectroscopy and multiple data dimensionality reduction methods[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2020, 36(6): 303–309.]
- [25] 孙晓明, 陈小龙, 余向阳, 等. 基于近红外光谱分析技术的水蜜桃产地溯源[J]. *江苏农业学报*, 2020, 36(2): 507–512. [SUN X M, CHEN X L, YU X Y, et al. Origin traceability of peaches based on near-infrared spectroscopy[J]. *Jiangsu Journal of Agricultural Sciences*, 2020, 36(2): 507–512.]
- [26] FU X, YING Y, ZHOU Y, et al. Application of probabilistic neural networks in qualitative analysis of near infrared spectra: Determination of producing area and variety of loquats[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 598(1): 27–33.
- [27] 陈璐, 谷晓红, 王文博, 等. 近红外光谱技术识别沾化和陕西冬枣产地的研究[J]. *山东农业科学*, 2016, 48(3): 133–136. [CHEN L, GU X H, WANG W B, et al. Identification of winter jujube origin in Zhanhua and Shanxi by near infrared spectroscopy[J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2016, 48(3): 133–136.]
- [28] 雷渊雄, 夏阿林, 黄炜, 等. 基于近红外光谱结合化学计量学的转基因大豆产地判别[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(12): 6. [LEI Y X, XIA A L, HUAG W, et al. Identification of transgenic soybean origin based on near-infrared spectroscopy combined with stoichiometry[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(12): 6.]
- [29] TEYE E, AMUAH C L Y, MCGRATH T, et al. Innovative and rapid analysis for rice authenticity using hand-held NIR spectrometry and chemometrics[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 217: 147–154.
- [30] 李佳洁, 吴建虎, 张海波. 利用可见/近红外光谱技术对小米产地进行溯源研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(8): 3037–3043. [LI J J, WU J H, ZHANG H B. The visible/near infrared spectroscopy was used to trace the origin of millet[J]. *Jour-*

- nal of Food Safety & Quality, 2017, 8(8): 3037–3043.]
- [31] 赵海燕, 郭波莉, 魏益民, 等. 近红外光谱对小麦产地来源的判别分析[J]. 中国农业科学, 2011, 44(7): 1451–1456. [ZHAO H Y, GUO B L, WEI Y M, et al. Discriminant analysis of wheat origin by near infrared spectroscopy[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2011, 44(7): 1451–1456.]
- [32] DOS SANTOS C A T, PÁSCOA R N M J, SARRAGUÇA M C, et al. Merging vibrational spectroscopic data for wine classification according to the geographic origin[J]. Food Research International, 2017, 102: 504–510.
- [33] 汤丽华, 刘敦华. 基于近红外光谱技术的枸杞产地溯源研究[J]. 食品科学, 2011, 32(22): 175–178. [TANG L H, LIU D H. Research on the origin traceability of *Lycium barbarum* based on near-infrared spectroscopy[J]. Food Science, 2011, 32(22): 175–178.]
- [34] WU T H, TUNG I C, HSU H C, et al. Quantitative analysis and discrimination of partially fermented teas from different origins using visible/near-infrared spectroscopy coupled with chemometrics[J]. Sensors, 2020, 20(19): 5451.
- [35] 王彬, 王巧华, 肖壮, 等. 基于可见-近红外光谱及随机森林的鸡蛋产地溯源[J]. 食品工业科技, 2017, 38(24): 243–247. [WNAG B, WNAG Q H, XIAO Z, et al. Traceability of egg origin based on visible-near infrared spectroscopy and random forest[J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(24): 243–247.]
- [36] 孙淑敏, 郭波莉, 魏益民, 等. 近红外光谱指纹分析在羊肉产地溯源中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(4): 937–941. [SUN S M, GUO B L, WEI Y M, et al. Application of near-infrared spectral fingerprint analysis in traceability of mutton origin[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(4): 937–941.]
- [37] GHIDINI S, VARRÀ M O, DALL'ASTA C, et al. Rapid authentication of European sea bass (*Dicentrarchus labrax* L.) according to production method, farming system, and geographical origin by near infrared spectroscopy coupled with chemometrics[J]. Food Chemistry, 2019, 280: 321–327.
- [38] SUN Y, LI Y, PAN L, et al. Authentication of the geographic origin of Yangshan region peaches based on hyperspectral imaging[J]. Postharvest Biology and Technology, 2021, 171: 111320.
- [39] TIAN Y, SUN J, ZHOU X, et al. Research on apple origin classification based on variable iterative space shrinkage approach with stepwise regression–support vector machine algorithm and visible-near infrared hyperspectral imaging[J]. Journal of Food Process Engineering, 2020, 43(8): e13432.
- [40] 张立欣, 杨翠芳, 陈杰, 等. 基于变量优选和近红外光谱技术的红富士苹果产地溯源[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(20): 36–43. [ZHANG L X, YANG C F, CHEN J, et al. Origin tracing of red fuji apple based on variable selection and near infrared spectroscopy[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(20): 36–43.]
- [41] 吉海彦, 任占奇, 饶震红. 基于高光谱成像技术的不同产地小米判别分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(7): 2271–2277. [JI H Y, REN Z Q, RAO Z H. Discriminant analysis of millet from different regions based on hyperspectral imaging[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(7): 2271–2277.]
- [42] 王庆国, 黄敏, 朱启兵, 等. 基于高光谱图像的玉米种子产地与年份鉴别[J]. 食品与生物技术学报, 2014, 33(2): 163–170. [WANG Q G, HUANG M, ZHU Q B, et al. Identification of maize seed origin and year based on hyperspectral image[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2014, 33(2): 163–170.]
- [43] KIM M J, LIM J, KWON S W, et al. Geographical origin discrimination of white rice based on image pixel size using hyperspectral fluorescence imaging analysis[J]. Applied Sciences, 2020, 10(17): 5794.
- [44] 吴静珠, 李晓琪, 林琬, 等. 基于 AlexNet 卷积神经网络的大米产地高光谱快速判别[J]. 中国食品学报, 2022, 22(1): 282–288. [WU J Z, LI X Q, L L, et al. Hyperspectral identification of rice origin based on AlexNet Convolutional neural network[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22(1): 282–288.]
- [45] MU Q, KANG Z, GUO Y, et al. Hyperspectral image classification of wolfberry with different geographical origins based on three-dimensional convolutional neural network[J]. International Journal of Food Properties, 2021, 24(1): 1705–1721.
- [46] 沈国芳, 黄俊航, 许麦成, 等. 基于近红外高光谱成像鉴别不同产地的红参[J]. 世界中医药, 2021, 16(23): 3419–3423. [SHEN G F, HAUNG J H, XU M C, et al. Identification of red ginseng from different habitats based on near-infrared hyperspectral imaging[J]. World Chinese Medicine, 2021, 16(23): 3419–3423.]
- [47] LIU Y, HUANG J, LI M, et al. Rapid identification of the green tea geographical origin and processing month based on near-infrared hyperspectral imaging combined with chemometrics[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2022, 267: 120537.
- [48] 王靖, 丁佳兴, 郭中华, 等. 基于近红外高光谱成像技术的宁夏羊肉产地鉴别[J]. 食品工业科技, 2018, 39(2): 250–254, 260. [WANG J, DING J X, GUO Z H, et al. Identification of mutton origin in ningxia based on near-infrared hyperspectral imaging[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(2): 250–254, 260.]
- [49] 郑守国, 翁士状, 刘瑜凡, 等. 融合高光谱成像多类特征的名优牛肉种类鉴别[J]. 激光杂志, 2021, 42(8): 57–61. [ZHENG S G, WNEG S Z, LIU Y F, et al. Identification of famous beef species based on multi-class hyperspectral imaging features[J]. Laser Journal, 2021, 42(8): 57–61.]
- [50] 卢诗扬, 张雷蕾, 潘家荣, 等. 拉曼光谱结合 LSTM 长短期记忆网络的樱桃产地鉴别研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(4): 1177–1181. [LU S Y, ZHANG L L, PAN J R, et al. Raman spectroscopy combined with lstm long short-term memory network for cherry origin identification[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(4): 1177–1181.]
- [51] TRAKSELE L, SNITKA V. Surface-enhanced Raman spectroscopy for the characterization of *Vaccinium myrtillus* L. bilberries of the Baltic–Nordic regions[J]. European Food Research and Technology, 2022, 248(2): 427–435.
- [52] DIB S R, SILVA T V, NETO J A G, et al. Raman spectroscopy for discriminating transgenic corns[J]. Vibrational Spec-

troscopy, 2021, 112: 103183.

[53] WANG Y, TAN F. Extraction and classification of origin characteristic peaks from rice Raman spectra by principal component analysis[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2021, 114: 103249.

[54] 孙娟, 张晖, 王立, 等. 基于拉曼光谱的大米快速分类判别方法[J]. *食品与机械*, 2016, 32(1): 41-45. [SUN J, ZAHNG H, WANG L, et al. Rapid classification and discrimination method of rice based on Raman spectroscopy[J]. *Food & Machinery*, 2016, 32(1): 41-45.]

[55] HE S, LIU X, ZHANG W, et al. Discrimination of the *Coptis chinensis* geographic origins with surface enhanced Raman scattering spectroscopy[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2015, 146: 472-477.

[56] MAGDAS D A, GUYON F, BERGHIAN-GROSAN C, et al. Challenges and a step forward in honey classification based on Raman spectroscopy[J]. *Food Control*, 2021, 123: 107769.

[57] 杜馨, 孙晓荣, 刘翠玲, 等. 拉曼光谱结合偏最小二乘法对食用油品质快速检测研究[J]. *中国酿造*, 2019, 38(12): 171-174.

[DU X, SUN X R, LIU C L, et al. Study on rapid detection of edible oil quality by Raman spectroscopy combined with partial least squares method[J]. *China Brewing*, 2019, 38(12): 171-174.]

[58] BOYACI İ H, UYSAL R S, TEMİZ T, et al. A rapid method for determination of the origin of meat and meat products based on the extracted fat spectra by using of Raman spectroscopy and chemometric method[J]. *European Food Research and Technology*, 2014, 238(5): 845-852.

[59] YAZGAN N N, GENIS H E, BULAT T, et al. Discrimination of milk species using Raman spectroscopy coupled with partial least squares discriminant analysis in raw and pasteurized milk[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(13): 4756-4765.