



多光谱 食品品质

检测技术与信息处理研究

Research on Measurement Techniques and Data Analysis
Methods of Spectra Used for Food Quality Detection

刘翠玲 孙晓荣 吴静珠 于重重 著



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

多光谱食品品质检测技术与 与信息处理研究

刘翠玲 孙晓荣 吴静珠 于重重 著



机械工业出版社

本书结合我国当下“食品安全”热点问题，以果蔬农残、食用植物油、小麦粉、茶叶等检测对象为例，系统介绍了作者所在课题组采用多种光谱技术（近红外、中红外、拉曼及紫外等）在农产品和食品品质快速检测中的研究理论、方法以及应用成果，并重点探讨了多种光谱技术在农产品和食品品质快速检测领域中的应用可行性及存在问题。

本书系作者及所在课题组多年从事光谱技术应用的经验总结，适合从事食品、卫生、检测技术、自动化、信息处理等专业的研究生、本科生及相关工程技术人员和科研人员阅读。

图书在版编目（CIP）数据

多光谱食品品质检测技术与信息处理研究/刘翠玲等著. —北京：机械工业出版社，2017. 11

ISBN 978-7-111-58430-8

I. ①多… II. ①刘… III. ①光电子技术—应用—食品检验—研究
IV. ①TS207

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2017）第 276459 号

机械工业出版社（北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037）

策划编辑：顾 谦 责任编辑：顾 谦

责任校对：王 延 封面设计：马精明

责任印制：常天培

唐山三艺印务有限公司印刷

2018 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

184mm × 260mm · 16.75 印张 · 443 千字

0 001—2600 册

标准书号：ISBN 978-7-111-58430-8

定价：69.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线：010-88361066

机工官网：www.cmpbook.com

读者购书热线：010-68326294

机工官博：weibo.com/cmp1952

010-88379203

金书网：www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网：www.cmpedu.com

前 言

食品安全，是“管”出来的，高效、快捷、准确的食物检测技术正是保障监管制度和监管手段的重要技术基础之一。近年来，近红外、中红外和拉曼等光谱检测技术以其快速、便捷的技术特点引起了国内外科研工作者极大的关注，日趋成为食品品质快速检测领域新兴的研究热点。本书正是作者及所在课题组多年来采用多种光谱技术进行农产品和食物检测相关课题的研究成果总结，是为解决实际问题所进行的科学研究和实践经验而著的。

本书的编写和出版受到了多项国家和省部级课题资助：北京市教育委员会科技规划重点项目“基于多光谱技术的食物安全快速无损检测方法研究”（项目编号：KZ201310011012）、北京市自然科学基金项目“基于拉曼及红外光谱技术的果蔬类农药残留量快速检测研究”（项目编号：4142012）、北京市自然科学基金项目“基于 NIR - Raman 光谱技术的食用植物油综合品质快速诊断机理研究”（项目编号：4132008）、北京市自然科学基金项目“基于光谱技术的农药残留量快速智能检测方法研究”（项目编号：4073031）、北京市优秀人才资助项目“基于多光谱信息技术的面粉品质快速检测方法研究”（项目编号：2012D005003000007）等。

本书重点介绍了多种光谱分析技术在食物及农产品食品品质检测中的应用研究成果，内容涉及多种光谱分析法的理论基础、分析特点以及发展简介；多种光谱分析技术在果蔬农药残留量、食用油理化指标、营养指标检测以及掺伪识别，小麦粉、淀粉、茶叶品质检测中的应用；并初步探索了深度学习方法在高光谱成像信息处理中的应用。

本书由北京工商大学刘翠玲、孙晓荣、吴静珠、于重重著，共分 14 章内容。刘翠玲教授执笔了第 2~7 章；孙晓荣副教授执笔了第 10~12 章；吴静珠副教授执笔了第 8~9 章；于重重教授执笔了第 13 章；作者共同完成了第 1 章和第 14 章；赵琦参加了第 1~7 章的资料整理工作。在本书的著作过程中，得到了北京工商大学研究生隋淑霞、郑光、索少增、李慧、吴胜男、董秀丽、苗雨晴、石瑞杰、胡玉君、窦颖、张宇靖、赵琦、刘倩、邢瑞芯、周兰等人在校期间的实验工作与协助，孙晓荣、吴静珠老师指导了实验。同时本书在著作过程中，参考了国内外一些优秀的相关研究内容（见各章参考文献），在此对相关作者一并表示诚挚的感谢。

由于作者研究尚浅，有些学术观点乃一家之言，仅供参考，错误和不妥之处在所难免，欢迎读者批评指正，共同探讨。

作 者
2017 年 6 月 1 日

目 录

前 言

第 1 章 绪论	1
1.1 光谱技术概述	1
1.1.1 光谱技术的起源	1
1.1.2 光谱技术的主要应用领域	1
1.1.3 光谱技术的应用特点	2
1.2 光谱技术在食品品质检测中的应用现状	2
1.2.1 光谱技术在农药残留检测中的 应用现状	2
1.2.2 光谱技术在食用植物油品质检测中的 应用现状	7
1.2.3 光谱技术在面粉品质检测中的 应用现状	8
1.3 完成的相关科学研究项目概况	9
1.4 本书主要内容概述	10
参考文献	11
第 2 章 光谱分析技术基础	13
2.1 光谱分析理论基础及技术特点	13
2.1.1 近红外光谱技术	13
2.1.2 傅里叶变换红外光谱衰减 全反射技术	15
2.1.3 拉曼散射光谱技术	16
2.1.4 紫外-可见分光光度法	17
2.2 光谱分析流程	17
2.3 常规光谱预处理方法	18
2.3.1 中心化	18
2.3.2 平滑法	19
2.3.3 导数法	20
2.3.4 标准正态变量变换法	20
2.3.5 去趋势法	21
2.3.6 多元散射校正	21
2.3.7 小波变换	21
2.3.8 连续投影算法	22
2.3.9 正交信号校正	22
2.4 典型校正模型建立方法	23
2.4.1 MLR 法	23
2.4.2 PCR 法	23
2.4.3 PLS 法	24

2.4.4 BP 神经网络	26
2.4.5 SVM	26
2.5 光谱模型评价指标	29
2.6 光谱仪器介绍	30
2.6.1 红外光谱仪	30
2.6.2 拉曼光谱仪	31
2.6.3 紫外光谱仪	32
2.7 小结	33
参考文献	33

第 3 章 农药残留检测方法 & 光谱仪

概述	37
3.1 农药残留检测方法介绍	37
3.1.1 色谱法	37
3.1.2 光谱法	38
3.1.3 酶抑制法	38
3.1.4 酶联免疫法	39
3.1.5 生物传感器检测法	39
3.1.6 发光菌检测法	39
3.2 光谱仪设备概述	40
3.3 小结	40
参考文献	41

第 4 章 基于近红外光谱技术的农药

残留检测方法研究	42
4.1 简介	42
4.2 基于近红外光谱的农药溶液定量 分析方法研究	42
4.2.1 样本制备及光谱采集	42
4.2.2 基于近红外光和 PLS 法的农药溶液 定量分析方法研究	43
4.2.3 基于近红外光和 BP 神经网络的农药 溶液定量分析方法研究	47
4.3 基于近红外光谱的萝卜农药残留 (毒死蜱) 检测方法研究	50
4.3.1 样本制备及光谱采集	50
4.3.2 基于近红外光和 PLS 法的萝卜农药 残留检测方法研究	51
4.3.3 基于近红外光和 BP 神经网络的萝卜	

农药残留检测方法研究	52	6.3.1 无样本前处理的 SERS 分析及建模	75
4.4 基于近红外光 HSI 技术的皇冠梨农药残留无损检测方法研究	52	6.3.2 基于 QuEChERS 的样本前处理的 SERS 分析及建模	77
4.4.1 样本制备及高光谱采集	53	6.4 基于 SERS 光谱技术的苹果农药残留定量检测方法研究	78
4.4.2 光谱特征提取	54	6.4.1 基于 SERS 光谱和 PLS 法的苹果农药残留定量检测方法研究	78
4.4.3 基于 BP 神经网络的皇冠梨农药残留(毒死蜱)检测方法研究	54	6.4.2 基于 SERS 光谱和 SPA 的苹果农药残留定量检测方法研究	80
4.4.4 基于 BP 神经网络的皇冠梨农药残留(炔螨特)检测方法研究	56	6.4.3 基于 SERS 光谱和 BP 人工神经网络的苹果农药残留定量检测方法研究	80
4.5 小结	56	6.5 基于 SERS 光谱技术的苹果多农药残留的定性及定量分析	81
参考文献	57	6.5.1 样本制备及数据采集	81
第 5 章 基于 ATR-FTIR 光谱技术的农药残留检测方法研究	58	6.5.2 基于判别分析的不同农药定性分析	83
5.1 简介	58	6.5.3 基于距离匹配的不同农药定性分析	83
5.2 基于 ATR-FTIR 的农药溶液定量分析方法研究	58	6.5.4 多农药残留定量分析	86
5.2.1 基于 FTIR 峰高和峰面积的农药溶液定量分析方法研究	58	6.5.5 国标检测方法对比结果	88
5.2.2 基于 FTIR 和 PLS 的农药溶液定量分析方法研究	62	6.6 小结	89
5.2.3 基于 FTIR 和 BP 神经网络的农药溶液定量分析方法研究	65	参考文献	89
5.3 基于 ATR-FTIR 的萝卜农药残留(毒死蜱)检测方法研究	67	第 7 章 二噁农多类光谱敏感性研究比较分析	92
5.3.1 基于 FTIR 峰高和峰面积的萝卜农残检测方法研究	67	7.1 简介	92
5.3.2 基于 FTIR 和 PLS 的萝卜农残检测方法研究	69	7.2 实验材料	92
5.3.3 基于 FTIR 和 BP 神经网络的萝卜农残检测方法研究	70	7.3 二噁农的 4 类光谱分析	92
5.4 小结	71	7.3.1 二噁农近红外光谱分析	92
参考文献	71	7.3.2 二噁农中红外光谱分析	94
第 6 章 基于 SERS 光谱技术的农药残留检测方法研究	72	7.3.3 二噁农 SERS 光谱分析	94
6.1 简介	72	7.3.4 二噁农紫外光谱法检测	97
6.2 SERS 光谱技术中不同表面增强剂效果的研究	72	7.4 小结	98
6.2.1 基于金、银基底的 SERS 光谱分析	72	参考文献	99
6.2.2 基于金、银基底的 SERS 光谱建模分析	73	第 8 章 多光谱技术在食用植物油安全品质检测中的应用研究	100
6.3 SERS 光谱技术中 QuEChERS 样本前处理的研究	75	8.1 简介	100
		8.2 基于近红外光谱技术的食用油安全品质检测方法研究	100
		8.2.1 基于聚类分析的食用油种类鉴别方法研究	100
		8.2.2 基于 SVM 的花生油掺伪检测研究方法	104

8.3 基于 ATR - FTIR 光谱技术的食用油安全品质检测方法研究	109	方法研究	155
8.3.1 基于 ELM 的芝麻油掺伪检测方法研究	109	9.4.1 实验材料	155
8.3.2 基于 ELM 的芝麻油制假检测方法研究	113	9.4.2 光谱采集	155
8.4 基于拉曼光谱技术的食用油安全品质检测方法研究	116	9.4.3 基于近红外光谱的芝麻油酸值定量分析	157
8.4.1 基于 PLS - LDA 法的食用油种类鉴别方法研究	116	9.4.4 基于中红外光谱的芝麻油酸值定量分析	158
8.4.2 基于距离匹配法的食用植物油掺伪检测方法研究	119	9.4.5 基于拉曼光谱的芝麻油酸值定量分析	158
8.4.3 食用植物油中的外源性动物油脂检测方法研究	123	9.5 基于多光谱技术的食用油酸值和过氧化值检测方法研究	159
8.5 小结	127	9.5.1 实验材料与光谱采集	159
参考文献	127	9.5.2 光谱模型比较分析	159
第 9 章 多光谱技术在食用油营养及理化品质检测中的应用研究	131	9.6 基于近红外 - 中红外光谱融合技术的食用油酸值和过氧化值的定量模型探索研究	161
9.1 简介	131	9.6.1 实验材料与光谱采集	161
9.2 基于近红外光谱技术的食用油脂脂肪酸检测方法研究	131	9.6.2 近红外 - 中红外的光谱融合	161
9.2.1 实验材料与光谱采集	131	9.6.3 近红外 - 中红外融合光谱的酸值定量分析结果	161
9.2.2 基于窗口移动的 PLS 法介绍	132	9.6.4 近红外 - 中红外融合光谱的过氧化值定量分析结果	161
9.2.3 食用油油酸近红外光特征谱区筛选与模型优化方法研究	132	9.6.5 单一光谱与融合光谱方法的模型结果分析	161
9.2.4 食用油亚油酸近红外光特征谱区筛选与模型优化	136	9.7 小结	163
9.2.5 食用油硬脂酸近红外光特征谱区筛选与模型优化	140	参考文献	163
9.2.6 食用油棕榈酸近红外光特征谱区筛选与模型优化	145	第 10 章 多光谱技术在小麦粉品质检测中的应用研究	167
9.3 基于拉曼光谱技术的食用油脂脂肪酸检测方法研究	149	10.1 简介	167
9.3.1 实验材料与光谱采集	149	10.2 小麦粉品质的常规检测方法介绍	167
9.3.2 拉曼特征谱区筛选	149	10.3 基于近红外光谱技术的小麦粉品质检测方法研究	168
9.3.3 食用油油酸拉曼特征谱区筛选及模型优化	149	10.3.1 实验材料与光谱采集	169
9.3.4 食用油亚油酸拉曼特征谱区筛选及模型优化	151	10.3.2 基于近红外光全光谱的小麦粉品质检测方法研究	169
9.3.5 食用油硬脂酸拉曼特征谱区筛选及模型优化	152	10.3.3 基于遗传算法的小麦粉品质近红外光模型优化方法研究	174
9.3.6 食用油棕榈酸拉曼特征谱区筛选及模型优化	154	10.3.4 基于模拟退火算法的小麦粉品质近红外光模型优化方法研究	181
9.4 基于多光谱技术的芝麻油酸值检测		10.4 基于 ATR - FTIR 光谱的小麦粉种类鉴别方法研究	185
		10.4.1 实验材料与光谱采集	186
		10.4.2 光谱预处理	186
		10.4.3 异常样本剔除	187
		10.4.4 基于 SVM 的小麦粉种类鉴别模型的建立与测试	188
		10.5 小结	188

参考文献	188	鉴别方法研究	224
第 11 章 多光谱技术在淀粉种类鉴别中的应用	190	12.3.1 实验材料与光谱采集	224
11.1 简介	190	12.3.2 基于近红外光谱的茶叶产地鉴别模型建立与分析	226
11.2 淀粉种类鉴别的研究现状	191	12.4 小结	229
11.3 基于近红外光谱的淀粉种类快速鉴别方法研究	192	参考文献	229
11.3.1 实验材料与光谱采集	192	第 13 章 HSI 技术在食品品质检测中的应用研究	231
11.3.2 基于聚类分析的淀粉种类鉴别模型建立与分析	193	13.1 HSI 技术在食品品质检测分析中的应用概述	231
11.4 基于中红外光的淀粉种类快速鉴别方法研究	197	13.1.1 HSI 技术在食品品质检测应用中的发展现状	231
11.4.1 实验仪器、材料及光谱采集	197	13.1.2 HSI 技术原理	232
11.4.2 聚类分析模型的建立	198	13.1.3 HSI 检测系统的构成	233
11.4.3 对样本进行预测分析	198	13.2 HSI 检测系统中的图像处理方法	233
11.4.4 本节小结	201	13.2.1 HSI 检测系统中的图像处理基本流程	234
11.5 基于拉曼光谱的淀粉种类快速鉴别研究	201	13.2.2 高光谱图像的特征提取方法	234
11.5.1 拉曼光谱的定性分析方法	201	13.2.3 HSI 检测系统中的分类与预测方法	235
11.5.2 实验材料与光谱采集	202	13.3 深度学习在 HSI 检测系统中的应用	237
11.5.3 基于判别分析法的淀粉种类建模分析	203	13.3.1 深度学习概述	237
11.5.4 基于距离匹配法的淀粉种类建模分析	206	13.3.2 基于深度学习的高光谱数据分类	245
11.6 小结	209	13.3.3 CNN 在高光谱数据分类中的实验	247
参考文献	209	13.4 小麦不完善粒高光谱检测分类的应用实例	248
第 12 章 多光谱技术在茶叶品质检测中的应用研究	211	13.4.1 材料与方法	249
12.1 简介	211	13.4.2 结果分析	250
12.1.1 茶叶产地及新旧鉴别的 研究背景	211	13.5 小结	252
12.1.2 茶叶产地及新旧鉴别的 研究现状	212	参考文献	252
12.2 基于多光谱技术的新、老茶叶鉴别方法研究	216	第 14 章 结论和展望	254
12.2.1 实验材料与光谱采集	216	14.1 结论	254
12.2.2 基于近红外光谱的新、老茶叶鉴别模型建立与分析	218	14.2 展望	255
12.2.3 基于中红外光谱的新、老茶叶鉴别模型建立与分析	221	附录	256
12.3 基于多光谱技术的茶叶产地快速		附录 A 近红外光谱采集步骤	256
		附录 B 中红外光谱采集步骤	256
		附录 C 表面增强拉曼散射光谱采集步骤	257
		附录 D 紫外光谱采集步骤	257

第 1 章 绪 论

1.1 光谱技术概述

1.1.1 光谱技术的起源

光谱学是光学的一个分支学科，它主要研究各种物质的光谱的产生及其同物质之间的相互作用。根据研究光谱方法的不同，习惯上把光谱学区分为发射光谱学、吸收光谱学与散射光谱学。光谱学是一门从实验发展起来的科学技术，关于光谱学的研究至今已有一百多年的历史了。1666年，牛顿把通过玻璃棱镜的太阳光分解成了从红光到紫光的各种颜色的光谱，他发现白光是由各种颜色的光组成的。这可算是最早对光谱的研究，使得人们第一次接触到了光的客观的和定量的特征。其后一直到1802年，沃拉斯顿观察到了光谱线，其后在1814年夫琅和费也独立地发现了它。牛顿之所以没有能观察到光谱线是因为他使太阳光通过了圆孔而不是通过狭缝。1814~1815年，夫琅和费公布了太阳光谱中的许多条暗线，并以字母来命名，其中有些命名沿用至今。此后便把这些线称为夫琅和费暗线。

实用光谱学是由基尔霍夫与本生在19世纪60年代发展起来的，他们证明光谱学可以用作定性化学分析的新方法，并利用这种方法发现了几种当时还未知的元素，并且证明了太阳里也存在着多种已知的元素。就这样，基尔霍夫和本生找到了一种根据光谱来判别化学元素的方法——光谱分析技术，即根据各种结构的物质的特征光谱，利用光谱学的原理和实验方法来确定物质的结构和化学成分的分析方法。

1.1.2 光谱技术的主要应用领域

光谱技术有着十分广泛的应用。通过光谱的研究，人们可以得到原子、分子等的能级结构、能级寿命、电子的组态、分子的几何形状、化学键的性质、反应动力学等多方面物质结构的知识。但是光谱学技术并不仅是一种科学工具，它为化学分析提供了重要的定性与定量的分析方法。利用光谱技术，人们发现了许多新元素，例如铷和铯就是从光谱中看到了以前所不知道的特征谱线而被发现的。可以说光谱分析技术开创了化学和分析化学的新纪元。光谱技术除了在化学分析中得到广泛应用外，在研究天体的化学组成中，同样也起到很重要的作用。19世纪初，科学家们在研究太阳光谱时，发现它的连续光谱中有许多暗线。最初不知道这些暗线是怎样形成的，后来在了解了吸收光谱的成因后，才知道这是太阳内部发出的强光经过温度比较低的太阳大气层时产生的吸收光谱。仔细分析这些暗线，把它跟各种原子的特征谱线对照，于是就知道了太阳大气层中含有氢、氦、氮、碳、氧、铁、镁、硅、钙、钠等几十种元素。

随着数字化、智能化、网络化光谱分析检测技术和光谱仪器的不断发展，目前光谱技术已广泛地用于地质、冶金、石油、化工、农业、医药、生物化学、环境保护等许多方面。诸如现代航空航天、环境生态保护、自然灾害预测预报、全球性传染病[艾滋病、禽流感、重症急性呼吸综合征(非典型肺炎)、疟疾]控制、大规模战争和恐怖活动控制等领域的分析检测，而且会更多应用在现场、生产线、战场实地工作、无人监守、连网工作的环境下，成为在线测控、野外环

境监测等领域必不可少的分析检测手段。并且,今后光谱技术仍会沿着20世纪末已开始的应用面拓宽、转移的方向发展,将由传统科技基础学科(物理、化学、天文、生物)、矿物分析、工业产品质量控制等理论研究、物质生产领域继续向生物医学、环境生态、社会安全、国防建设等与人直接相关的领域拓展。近年来,国内外已经发展出多种直接与人相关的光谱仪器,可直接获取来自人体皮肤的荧光,从而检测化妆品、药品的应用效果、皮肤增生、头发损伤、紫外线防护效果等,仪器不必样品制备,也无样品池,使用方便;也可用于水质分析、土壤分析、环境分析以及农产品、食品、化妆品分析等。

1.1.3 光谱技术的应用特点

1) 分析速度较快。原子发射光谱用于炼钢炉前的分析,可在1~2min完成,同时给出20多种元素的分析结果。

2) 操作简便。有些样品不经任何化学处理,即可直接进行光谱分析,采用计算机技术,有时只需按一下键盘即可自动进行分析、数据处理和打印出分析结果。在毒剂报警、大气污染检测等方面,采用分子光谱法遥测,不需采集样品,在数秒内,便可发出警报或检测出污染程度。

3) 不需纯样品。只需利用已知谱图,即可进行光谱定性分析。这是光谱分析中一个十分突出的优点。

4) 可同时测定多种元素或化合物,省去复杂的分离操作。

5) 选择性好。可测定化学性质相近的元素和化合物。如测定铈、钽、锆、铪和混合稀土氧化物,它们的谱线可分开而不受干扰,成为分析这些化合物的得力工具。

6) 灵敏度高。可利用光谱法进行痕量分析。目前,相对灵敏度可达到 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ g,绝对灵敏度可达到 $10^{-9} \sim 10^{-8}$ g。

7) 样品损坏少。可用于古物以及刑事侦查等领域。

随着新技术的采用(如应用等离子体光源),定量分析的线性范围变宽,使高低含量不同的元素可同时测定。还可以进行微区分析。

虽然现代光谱检测技术的发展十分迅速,应用领域也更加广泛,但还是存在一定的局限性:光谱定量分析建立在相对比较的基础上,必须有一套标准样品作为基准,而且要求标准样品的组成和结构状态应与被分析的样品基本一致,这常常比较困难。

1.2 光谱技术在食品品质检测中的应用现状

光谱技术如近红外光谱法、红外光谱法、拉曼光谱法、紫外-可见光光谱法等作为近些年蓬勃发展起来的快速检测方法,在石化、医药、食品和农业方面的检测领域得到了广泛研究和应用。光谱检测方法属二次检测技术,只要在首次建模时建立优秀的标准模型数据库并定期进行维护、模型修正和转移,即可将此检测方法对农产品进行快速、无损、无污染地直接测量,无需像生物化学原理方法每次测量都进行复杂的样本前处理,非常适用于现场检测。

1.2.1 光谱技术在农药残留检测中的应用现状

1874年欧特马·勤德勒首次合成DDT(双对氯苯基三氯乙烷),1939年瑞士化学家P. H. Müller发现了化合物DDT强大的杀虫剂功效,使农药从天然药物与无机合成农药并存的阶段直接进入了合成有机农药的阶段。当农药使农作物产量增加、提高经济效益时,带来的问题也逐渐显露。1962年农药残留的概念被首次提出,1970年美国成立国家环境保护局(US EPA),

开始对包括农药残留在内的全部农产品环境进行检测。目前全世界化学合成的农药大约有 1.4 万种，常用的有 80 种左右，美国环境工作组（EWG）连续 10 年发布的受农药污染最严重的农产品排行榜中，约 65% 的农产品样本检测呈阳性，其中苹果位居 12 种农药污染排行榜之首，几乎每个样本的农药残留量都高达 99%，残留农药种类至少有一种。20 世纪 70 年代以来，伴随着气相色谱和液相色谱的发展，农药残留分析技术不断成熟，农药残留开始被人们关注。经过半个多世纪的研究与发展，农药残留检测技术种类日益增多，成本逐渐降低，检测过程更加方便和快捷。目前研究中的检测技术多达几十种，检测原理涉及各个学科。依据我国的实际蔬菜种植和销售状况，我国农药残留的检测体系主要分为田间地头、市场和实验室三步检测，不同农药残留检测方法适用于其中不同的步骤，例如，试纸法和传感器法被广泛应用于田间地头的初步筛查，酶抑制法和光谱技术等适用于市场快速检测，而条件较好的实验室则常用 GC（气相色谱法）、LC（液相色谱法）、HPCE（毛细管电泳）技术、薄层色谱技术、色谱-串联质谱法等对农药残留进行检测、准确地分析。

农药残留量检测方法主要是生物、化学检测方法，检测时针对被测物化学组分比较复杂的问题，也为了得到准确可信的检测结果并方便检测，需要使用一定的样本前处理方法，传统的前处理方法有振荡提取、液-液分配、索氏提取、离心、柱层析等，近年来随着色谱技术的快速发展，微波辅助萃取（MAE）、固相微萃取（SPME）、快速溶剂提取（ASE）、超临界流体萃取（SFE）和凝胶渗透色谱（GPC）等技术也被广泛地应用于农药残留检测的前处理中。虽然这些样本处理方法对于检测结果有突出的贡献，但是其操作的高度复杂性和高成本特点限制了现场检测的应用，并且基于生物化学原理的检测方法耗时长，结果的等待周期长。在使用特殊化学方法提取待测成分的过程中，可能会出现污染环境的情况，检测后的样本通常情况下都无法继续正常食用。因此，此领域迫切需要新型的农药残留量检测技术来克服基于生物、化学方法的农药残留量检测方法的弊端。

近年来，在农药残留量检测领域，研究者分别使用各种不同的光谱做了一些研究，得到了较为理想的结果。

1. 近红外光谱技术在农药残留量检测中的应用

近红外光谱检测方法是理论基础较为成熟、应用非常广泛的光谱检测技术。近红外（NIR）光谱是由于分子在振动和转动过程中向高能级跃迁时反映物质中含氢基团如 C-H、O-H、N-H 等振动过程的倍频跟合频的吸收，根据样本的待测成分在近红外光谱区 700~2500nm 范围内的吸光度特性来实现定量和定性的分析检测。

自 1800 年被天文学家 William Herschel 发现后，经过研究者的努力，近红外光谱技术日益完善，并且由于兼有可见区光谱数据容易获取和红外区光谱数据信息量丰富的优点，而被广泛应用于农药残留量检测研究领域。

国外方面，Bahareh 等人使用可见/近红外（Vis/NIR）光谱技术来探究无损检测黄瓜中二嗪农残留的可行性。研究用 450~1000nm 波长处光谱对二嗪农的浓度变化进行定量分析，所得校正标准方均差为 0.366；针对二嗪农含量高于和低于最大残留限量的两种黄瓜样本，基于不同的光谱预处理建立了其偏最小二乘判别（PLS-DA）的分类模型，该模型校正集和预测集的分类准确率分别为 97.5% 和 92.31%。结果表明，可见/近红外光谱可以适当、快速、无损地对黄瓜中的二嗪农含量进行控制。Arias 等人对苹果中的农药代森锰锌和克菌丹进行了研究，实验获取了两种农药液体样本的近红外光谱，建立了基于 SIMCA 法的分类模型，该模型对农药含量在最大残留限量水平之上和之下的两类样本的分类准确率为 99%~100%。Lourdes 等人对近红外光谱技术检测橄榄中除草剂敌草隆的可行性进行了评估，实验制备了敌草隆含量在最大残留限量之上

和之下的橄榄样本 216 个, 用一组不含敌草隆的样本作控制样本集, 采用二阶导数结合多元散射校正 (MSC) 的前处理方法建立了定性判别模型, 该模型对敌草隆含量在最大残留量之上和之下的两类橄榄样本的判别正确率为 85.9%, 表明近红外光谱技术适合对完整橄榄的敌草隆含量进行质量控制。Sánchez M. T. 等人详细研究了含农药及不含农药的无损青椒、青椒粉碎液和青椒粉碎液烘干物的近红外光谱, 采用主成分分析法对光谱进行预处理, 采用马氏距离法对样本进行校准, 确定了青椒及其所含农药的特征谱区。

国内方面, Xue 等人采用近红外光谱技术研究了脐橙表面的敌敌畏残留量, 研究共使用 330 个脐橙样本, 其中 220 个作校正样本, 110 个作预测样本, 用自来水将敌敌畏稀释至不同浓度后喷洒至脐橙表面。12h 后, 采集所有样本的近红外光谱, 然后用 GC 法测定每个样本的敌敌畏含量作为标准值, 使用粒子群优化 (PSO) 算法进行波长选择后结合偏最小二乘 (PLS) 法建立了定量模型, 结果表明该 PSO-PLS 模型不仅可以优化模型复杂度还能够提高定量模型的精度, 对 220 个校正样本的校正标准方均差 (RMSECV) 为 0.8692, 对 110 个预测样本的预测标准方均差 (RMSECP) 为 0.8743。Xu 等人将超高压技术与近红外光谱技术相结合应用于大白菜中的农药乐果残留检测, 结果表明: 超高压提取不影响近红外光谱的吸收, 在 $4100 \sim 11000\text{cm}^{-1}$ 的近红外光谱范围内建立了基于 PLS 的数学模型, 相关系数为 87.14%, RMSECV 为 0.139, 其中 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 浓度范围内相对误差较小, 预测效果也较好, 通过进一步处理和样本的选择可以扩大样本预测浓度的范围。沈飞等人对近红外光谱分析技术在辛硫磷农药残留检测中的应用研究中, 纵观近红外光谱技术的新发展, 综合考虑后采用的优化手段为以硅胶为吸附剂来吸附微量的农药, 这种方法需要将需要扫描的对象掺入硅胶, 然后再扫描其近红外数据, 并以此建立 PLS 数学模型, 建立模型后的评价手段采取留一法交互验证。结果表明, 以 0.5mg/L 作为间隔选取的 21 个待测目标的评价参数如下: 交互验证相关系数为 0.958, RMSECV = 0.872mg/L。以间隔为 0.25mg/L 选取另外一组待检测目标集的 41 个待测目标的评价结果如下: 交互验证相关系数为 0.924, RMSECV = 1.15mg/L。模型的预测能力虽然在间隔为 0.25mg/L 的样本中有所损失, 但是其相关系数仍是较优的, 以硅胶吸附样本中农药的方法对痕量农药残留量的近红外光谱检测技术是有效的。刘丽丽基于近红外光谱技术研究了白菜乐果残留的分析和检测探索, 使用的主要样本制作手段为以超高压对蔬菜进行预处理, 压力持续 3min, 并且保持 300MPa 的压强, 并在其中掺入 50mL 的萃液, 需要 25g 农作物。仪器参数的设置情况大致如下, 光谱扫描的分辨率: 4cm^{-1} , 按采集 32 次进行光谱平均处理, 光程 1mm, 以此建立了近红外光谱仪器扫描到的数据的分析模型。结果表明, 使用超高压处理过的蔬菜样本的相关系数为 87.14%, 模型的 RMSECV = 0.139, 根据研究结果, 此方法的分析精度为 10^{-5} , 比同等条件下不进行超高压处理的样本数据的分析精度高 100 倍, 并且此方法的快捷程度为 NY/T 761—2008 所规定的国标有机磷农药分析快速程度的 20 倍左右。吴泽鑫等人基于近红外光谱的番茄农药残留无损检测方法研究中, 建立的基于误差反传理论的神经网络方法数学校正分析模型, 试验得到了如下结果: 对校正集外的样本的正确判断高达 96%, 在模型的建立过程中, 对神经网络模型的训练仅有 0.015 的偏差, $R = 0.971$, 表明了 BP 神经网络在近红外光谱法检测农药残留量研究中的可行性。代芬等人在基于近红外光谱分析的桂圆表面农药残留无损检测研究中, 对桂圆上存在的 O, O-二甲基-(2, 2, 2-三氯-1-羟基乙基) 磷酸酯和 O, O-二甲基-O-(2, 2-二氯乙烯基) 磷酸酯残留含量分析进行了新的探索, 仪器的扫描波数为 500~1000nm, 扫描用不同浓度的 O, O-二甲基-(2, 2, 2-三氯-1-羟基乙基) 磷酸酯和 O, O-二甲基-O-(2, 2-二氯乙烯基) 磷酸酯喷洒的桂圆, 对扫描到的取样值进行主成分分析、聚类分析, 并建立 BP 神经网络模型, 结果表明, 模型判断两种农药物质的微量残留结果高达 93% 和 80%, 为 BP 神经网络在近红外光谱检测中应用的可行性

提供了实验依据。

2. ATR - FTIR 技术在农药残留量检测中的应用

红外光谱波段的电磁波波数在 $4800 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 的范围，常用于定量分析和结构定量分析。由于衰减全反射傅里叶变换红外光谱 (ATR - FTIR) 技术的独特优势，其应用极其广泛，在农药残留检测领域应用研究都有较多的文献记载。

李志倩等人在研究中确定了农药敌敌畏和敌百虫在中红外波段的特征峰，对 42 个农药敌百虫的水溶液样本进行光谱扫描后结合 PLS 法建立了其多变量数学模型，模型相关系数为 0.95，预测残差在 40ppm^{\ominus} 以内，从而表明 ATR - FTIR 技术在检测农药残留方面具有理论依据和实验操作的双重可行性。索少增等人使用 ATR - FTIR 光谱技术定量分析研究了萝卜中的毒死蜱残留含量，从线性和非线性两种角度出发将 ATR - FTIR 光谱数据用矢量归一化法优化后建立了基于 PLS 法和 BP 神经网络的两种数学模型，其中基于 PLS 的模型校正标准差为 0.168，预测标准差为 0.127，基于 BP 神经网络的模型校正标准差为 0.100，预测标准差为 0.106，表明 ATR - FTIR 光谱技术在萝卜中农药毒死蜱残留检测方面有潜能和研究价值。徐琳等人首先分析了 ATR/FTIR 技术和红外透射技术原理上的区别，然后通过实验证明了 ATR/FTIR 技术检测蔬菜中氯氰菊酯含量比传统红外透射技术效果好、灵敏度高。Xiao 等人使用苹果中毒死蜱为研究材料，分析了苹果挥发物中的 ATR - FTIR 光谱，观测到毒死蜱在 $830 \sim 990\text{cm}^{-1}$ 和 $990 \sim 1259\text{cm}^{-1}$ 处具有明显的特征峰，然后在苹果上喷洒浓度分别为 1:20、1:10、1:1000 的毒死蜱，加上干净的苹果，采集这 4 组样本挥发物的中红外光谱，并使用主成分分析 (PCA) 方法进行归类，结果表明中红外光谱技术在完全无损条件下可将 4 组样本准确分类。Wei Liao 等人以 ATR - FTIR 光谱法监测 DNA 结合过程中的蛋白质和小分子，将此技术用于生化反应过程的检测。在农药残留检测领域的应用中，徐琳使用 ATR - FTIR 光谱技术对抑虫琳在青菜表面的残留进行了分析，作者通过自己的试验方法进行了检测限的研究。在衰减全反射红外光谱法测定蔬菜农残的实验研究中，徐琳以氯氰菊酯和抑虫琳为研究对象，对多种叶菜类农作物产品进行了残留检测分析，对检测限进行了研究，为 ATR - FTIR 红外光谱技术在蔬菜农药残留检测领域提供了方法上的依据。朱春艳在 FTIR/ATR 检测蔬菜有机磷农药残留研究中，初步研究了敌百虫在常用蔬菜上的残留检测，确定了更低的检测限。

3. 表面增强拉曼散射光谱技术及其在农药残留检测中的应用

拉曼光谱是一种散射光谱，广泛应用于物质结构鉴定的分析检测并适用于许多领域。拉曼光谱有诸多优点，检测时需要的样本量极少，而且可以实现痕量分析；可以对样本直接测量而不损坏样本，可实现无接触无损测量；根据拉曼散射机理，拉曼光谱的频移特性不受限于光源频率，因此可以根据样本特性选择不同激发波长的光源进行检测；由于激发光源激光在光纤内部传播时损耗小，拉曼光谱技术还可以实现远程检测。拉曼光谱发现的时间比红外光谱晚，因此拉曼光谱检测方法的研究起步也比较晚。拉曼表面增强技术的出现，使得样本的拉曼强度提高了几个数量级，大大提高了拉曼光谱技术检测的灵敏度，改善了常规的拉曼光谱方法检测的有效性，并且随着拉曼表面增强技术的不断进步，拉曼光谱的检测限还在不断降低甚至直逼单个分子。还有傅里叶变换拉曼光谱技术，采用近红外激光作为激发光源能够消除大量的荧光干扰信号，同时结合化学计量学统计方法，可以通过比较分析光谱间的相似度来实现物质的鉴别检验。

国外对表面增强拉曼散射光谱技术的应用研究时间较长，在食品品质和食品安全特别是农药残留方面取得了一定的进展。Wisiani 等人使用表面增强拉曼散射光谱技术对烟碱类杀虫剂啉虫脒进行了快速检测，以金属银为表面增强剂获得其 SERS，研究发现其在 634cm^{-1} 处出现明显特征

\ominus $1\text{ppm} = 1 \times 10^{-6}$ 。

峰, 在甲醇 - 水 1:1 溶剂、苹果汁和苹果表面的检测限分别为 $0.5\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $3\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $0.125\mu\text{g}/\text{mL}$ 。Benjamin Saute 等人采用 785nm 激发波长, 以金纳米棒为表面增强拉曼散射基底对 3 个不同的二硫代氨基甲酸杀菌剂: 福美双、福美铁和福美锌进行了检测, 3 种杀菌剂的定性检测限分别为 $(11.00 \pm 0.95)\text{ nM}$ 、 $(8.00 \pm 1.01)\text{ nM}$ 、 $(4.20 \pm 1.22)\text{ nM}$; 定量检测限为 $(34.43 \pm 0.95)\text{ nM}$ 、 $(25.61 \pm 1.01)\text{ nM}$ 、 $(12.94 \pm 1.22)\text{ nM}$, 实现了 3 种农药的 nM 级检测。Trang 等人利用金纳米棒和石墨烯作为关键材料制造了高性能表面增强拉曼散射拉曼基底, 对谷硫磷、西维因和亚胺硫磷 3 种杀虫剂进行了检测研究, 结果表明石墨烯 - 镀金膜 - 金纳米棒组合基底对 3 种农药有最强的拉曼增强效果, 对谷硫磷、西维因和亚胺硫磷 3 种杀虫剂的最低检测限分别为 5ppm 、 5ppm 、 9ppm , 用 PLS 法建立定量模型分析光谱数据, 谷硫磷、西维因和亚胺硫磷 3 种杀虫剂模型的相关系数分别为 0.94、0.87、0.86。Jitraporn 等人分别使用金、银纳米溶胶粒子作为表面增强基底获得了农药地虫磷的表面增强拉曼散射光谱, 发现地虫磷分子在两种金属表面的吸附特性不同, 特征信号的增强效果也不同, 其中基于银纳米粒子的地虫磷检测限可达 10ppm 。Shintaro 等人采用纳米银作为表面增强基底研究了水胺硫磷、氧化乐果、甲拌磷和丙溴磷 4 种农药的表面增强拉曼散射光谱, 主成分分析显示 4 种农药的检测限分别为 1ppm 、 5ppm 、 0.1ppm 和 5ppm 。Carrillo - Carrión C 等人采用色谱分析结合 SERS 技术的方法对特丁津、绿麦隆、敌草隆和阿特拉津 4 种农药进行了检测, 实验表明 4 种农药的检测限为 $0.2 \sim 0.5\text{ng}$ 。

近年来国内也渐渐将拉曼光谱技术应用于果蔬中的农药残留检测。其中李小舟等人选用苹果和有机磷农药倍硫磷、甲拌磷为研究对象, 采用表面增强拉曼散射光谱技术探索了两种农药在苹果表面的快速无损检测方法, 实验发现: 表面增强拉曼散射光谱可有效识别倍硫磷和甲拌磷的特征信号, 然后分别以 728cm^{-1} 、 1512cm^{-1} 波段处的拉曼信号作为甲拌磷和倍硫磷定标峰建立两种农药的定量标准曲线, 为表面增强拉曼散射光谱技术定量分析甲拌磷、倍硫磷的含量提供了参考。王晓彬等人对空心菜中的农药噻菌灵进行了研究, 采用快速前处理方法萃取了空心菜菜汁, 分别采集了以水和菜汁为背景的不同浓度的噻菌灵的表面增强拉曼散射光谱, 结果表明水溶液中的噻菌灵表面增强拉曼散射信号在 $0.1 \sim 10\text{mg}/\text{L}$ 范围内具有良好的线性关系, 以 1009cm^{-1} 波段处峰强建立的噻菌灵定量分析曲线相关系数为 0.9922; 空心菜菜汁中噻菌灵溶液表面增强拉曼散射光谱最低检测浓度为 $0.2\text{mg}/\text{L}$, 在该浓度下, 990cm^{-1} 、 1225cm^{-1} 和 1527cm^{-1} 波段处的特征峰明显, 与水溶液中的噻菌灵表面增强拉曼散射特征峰一致, 可以作为定性鉴别叶菜中噻菌灵农药残留的依据的同时也为叶菜中农药残留的快速检测提供了方法支持。徐莹等人采用一种新型的基于银修饰的氨基改性粉末多孔材料作为表面增强拉曼散射基底对农药乐果和水胺硫磷进行的检测, 将两种农药的检测限从单纯银溶胶作为基底的 $100\text{mg}/\text{L}$ 和 $7\text{mg}/\text{L}$ 降低到了 $0.5\text{mg}/\text{L}$ 和 $0.14\text{mg}/\text{L}$, 并且在低浓度下乐果和水胺硫磷的混合农药溶液中各农药的特征峰仍然可显著识别, 为有机磷农药的检测提供了一种新的检测手段。赵进辉等人采集分析了四环素水溶液的 SERS 光谱, 使用自适应迭代惩罚最小二乘法 (air - PLS) 消除其荧光背景, 探索了四环素浓度对其表面增强拉曼散射信号强度的影响, 最后以 1274cm^{-1} 波段处峰强定标, 建立了水溶液中四环素浓度的标准曲线, 相关系数为 0.9897, 为之后快速分析检测水中四环素残留提供了参考。Liu B 等人采用 SERS 技术结合金纳米基底对苹果及西红柿样本中的 3 种农药 (西维因、亚胺硫磷和谷硫磷) 进行了定性定量分析, 其中西红柿中亚胺硫磷的检测限可达 2.91ppm 。Yu 等人采用 SERS 方法检测了苹果中的甲拌磷和倍硫磷, 结果表明两种有机磷农药都有较易识别的特征频率, 然后选取甲拌磷的 728cm^{-1} 波段和倍硫磷的 1512cm^{-1} 波段的拉曼信号做定量分析, 采用内标法建立了两者的线性回归模型。周小芳等人用激发波长为 1064nm 的拉曼光谱仪测定了梨、香蕉、苹果等常见水果中常用农药的特征拉曼光谱, 结果表明拉曼光谱能同时显示出水果和农药的特征谱, 从而

可以判断出水果表面所含的各种不同农药。

由此可见，国内外学者、机构基于紫外-可见光、近红外、ATR-FTIR 和表面增强拉曼散射光谱的农药残留检测研究都取得了一定效果，为农药残留检测的快速化、现场化和绿色化奠定了基础。

4. 紫外-可见光分光光度法在农药残留检测中的应用

目前的研究中，紫外光谱结合高效液相色谱分析技术在检测农药残留方面取得了较好的效果。吴国旭等人研究了高效液相色谱中 94 种化合物在紫外光波段中的特征吸收波长，找出了分别适宜这些化合物定性分析和定量分析的最大吸收波长和适宜分析波长，通过简化检测操作步骤降低了分析时长。黄明元等人建立了一种快速分析肉制品中瘦肉精盐酸克伦特罗含量的方法：将盐酸克伦特罗与环糊精混合后再测定其紫外光谱的吸光度值，实验发现 358nm 波长处吸收峰强能够线性体现盐酸克伦特罗浓度的变化，据此所建立标准曲线检测限为 0.015mg/L，线性范围为 0.05 ~ 0.15mg/L，线性相关系数为 0.9995，残差比为 2.20% ~ 6.04%，回收率为 95.0% ~ 106.0%。林静佳等人将乳及乳制品溶解于水中，进行一定的前处理后利用双波长紫外-可见光分光光度法测定其中的硝酸盐含量，实验结果表明乳和乳制品中硝酸盐加标回收率为 92.0% ~ 96.6%，与国标方法检测结果无显著差异，相对标准偏差为 2.5% ~ 3.3%，该方法快速经济，适合在大批量乳制品硝酸盐含量的快速测定中推广。马仁坤将紫外-可见光分光光度法进行改进后对水中总氮的含量进行了检测：首先通过双波长法快速判断水体消解过程，然后结合 BP 神经网络消除了碘离子和溴离子的干扰，建立了水中总氮的分析模型，结果表明误差范围在 2% 以内时总氮的检测上限为 6mg/L，误差范围在 8% 以内时总氮的检测上限为 10mg/L，大大提高了总氮的测定效率。上述研究显示，紫外-可见光分光光度法可以用于农药残留检测，但对被测样本背景单一度要求较高，一般只能使用单波长法或双波长法进行分析。

1.2.2 光谱技术在食用植物油品质检测中的应用现状

食用植物油在近红外光谱区可以获得包含大量有用信息的近红外吸收光谱，不同种类的食用油各个成分也都包含了特有的吸收光谱特征，为实现定量或是定性检测分析提供了有力的基础。但是近红外光谱范围比较宽，组分共存使各组分光谱之间产生重叠而造成了严重的干扰，需要结合多元校正方法实现有效的定量分析，对于定性分析也需要结合模式识别的方法，进行有效的分类判别。

吴静珠、刘翠玲等人针对花生油掺伪的问题，采用近红外光谱技术区分花生油与按照 10 个梯度的体积比掺入大豆油、棕榈油、菜籽油以及调和油的掺伪花生油。将 40 个掺伪样本与 5 个花生油样本结合支持向量机算法建立了花生油的掺伪鉴别模型，识别和预测的结果正确率均能达到 100%，模型具有一定的可行性与实用性。张辉、吴迪等人基于近红外光谱方法实现了对食用油主成分中的 α -亚麻酸及亚油酸的定量快速检测，采用偏最小二乘回归算法和最小二乘支持向量机算法分别建立定量分析模型，并比较不同预处理方法对模型结果的影响，为食用油脂脂肪酸含量的快速检测提供了依据。Luna A. S、da Silva A. P 等人采用近红外光谱法对转基因和非转基因大豆油进行了分类识别，应用主成分分析算法提取特征光谱并剔除了异常样本，然后分别用支持向量机算法和 PLS 法对结果进行了分析，分类结果的正确率约为 90%。结果表明，应用近红外光谱技术可以实现识别转基因与非转基因大豆油。

中红外 (MIR) 光谱通过基频、倍频及合频吸收产生的吸收峰来表征分子的结构特征。根据某物质的中红外光谱便能够像指纹识别一样判断是否存在该物质或是某个化学基团，实现定性判别分析；或是根据某组分的吸收峰强度，结合朗伯比尔定律实现对该组分的定量预测分析。

Vincent Baeten 等人采用 FTIR 光谱方法检测橄榄油掺入榛子油的比例,对油品及其皂化物质采集中红外光谱,结果表明该方法对于橄榄油中掺入榛子油的鉴别是完全可行的,且对于榛子油掺杂量的检测限为不低于 8%。Yoke W. Lai 等人应用 FTIR 光谱技术,结合主成分分析与判别分析算法检测玉米油、葵花油、菜籽油等 8 个种类食用油,并利用 $2800 \sim 3100\text{cm}^{-1}$ 和 $100 \sim 1800\text{cm}^{-1}$ 范围的光谱信息进行食用油的聚类分析,根据橄榄油与其他种类油的明显差异实现掺假橄榄油的定性鉴别分析。Hong Yang、Joseph Irudayaraj 等人利用 FTIR、FTNIR 和拉曼检测方法对食用油和脂肪酸分别进行分类辨别,并应用 LDA (Linear Discriminant Analysis, 线性判别式分析) 和 CVA (Canonical Variate Analysis, 规范变量分析) 的分析方法对光谱数据进行分析处理。结果表明,采用 FTIR 检测方法得到的分类结果最好,准确率为 98%,而另外两种方法分类的准确率略低于 FTIR 检测方法,但是 3 种方法都是可行的。

拉曼光谱有诸多优点,检测时需要的样本量极少,而且可以实现痕量分析;可以对样本直接测量而不损坏样本,可实现无接触无损测量。拉曼光谱在食用油检测领域一方面可以应用于食用油的真伪和掺假识别,如判断食用油的真伪以及产地或者对食用油种类的分析识别,另一方面也可以应用于食用油理化指标的定量检测分析中。

章颖强、董伟等人研究了橄榄油中掺杂葵花籽油、大豆油、玉米油的定性识别和掺伪定量预测分析,对 117 个掺伪的橄榄油样本用拉曼光谱法定性分析检测,采用经过优化的最小二乘支持向量机算法实现定性识别,准确率为 97%。比较采用最小二乘支持向量机、人工神经网络算法、偏最小二乘回归算法建立的掺伪定量分析模型预测结果表明,采用最小二乘支持向量机算法建立的定量模型预测方均根误差 (RMSEP) 为 $0.0074 \sim 0.0142$,预测效果最好。Jun Luo、Tao Liu 等人使用拉曼光谱法检验掺入体积比为 5% ~ 20% 的大豆油、玉米油和花生油的掺假芝麻油,应用主成分分析法与 PLS 法分别对光谱进行定性建模,分类结果准确率可达 100%,表明拉曼光谱技术能够实现检测芝麻油是否掺伪。冯巍巍、付龙文等人实现了基于光谱技术的食用油检测系统,并利用此系统获取了某餐馆回收地沟油、油烟机油、压榨花生油以及某品牌花生油 4 类食用油样本的拉曼光谱及荧光光谱信号,结果表明食用油样本可以检测到包含特征信息的拉曼信号和荧光光谱信号,且不同种类的食用油的光谱信号有一定的区别。因此,采用激光拉曼法和激光诱导荧光检测法相结合的检测手段能够应用于食用油品质的快速检测。

上述光谱技术以其快速、无损、绿色的检测优势在食用油的品质及掺伪分析检测领域有广阔的应用前景。

1.2.3 光谱技术在面粉品质检测中的应用现状

我国小麦粉品质分析基本上是由物理品质检验、化学品质检验、食用品质检验 3 个部分组成的:物理品质包括加工精度、粗细度、面筋质、磁性金属物等;化学品质包括灰分、含砂量、脂肪酸值、水分等;食用品质包括熟食品质、有害残留物测定、判断其气味和口味等。其中,水分、灰分及面筋的含量是影响小麦粉品质的重要因素,也是工厂日常检测的主要工作,3 项指标需要实时检测,同时也对指导实时生产起到重要作用。目前小麦粉的品质检测采用传统的实验室测定法,存在检测时间较长、操作复杂及人为因素影响较大等问题,比如小麦粉的水分、灰分定量分析的测定至少需要 3 ~ 4h,即使检测人员全力以赴,每日的检验也只能做 1 ~ 2 次,而面筋的检验不仅耗时长而且受人为因素的影响较大,这对保证产品质量的稳定性是远远不够的,特别是生产自动化高度发展的今天,小麦粉厂的配粉工艺要求品质研发部及时提供品质检验结果,以便及时采取措施,调整小麦粉的生产工艺和搭配,减少不合格产品的生产。

针对目前小麦粉品质检测方法的种种弊端和实际生产的需要,研究一种简便、快速、准确、