



# 农产品质量安全 光学无损检测技术及应用

Technology and Application of Optical Nondestructive Inspecting Quality  
and Safety for Agricultural Products

刘木华 编著



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

# 农产品质量安全光学无损检测技术及应用

OPTICAL TECHNOLOGY AND APPLICATION  
OF NONDESTRUCTIVE INSPECTING QUALITY  
AND SAFETY FOR AGRICULTURAL PRODUCTS

刘木华 编著

华中科技大学出版社  
中国·武汉

## 内 容 简 介

本书根据现代光学无损检测新技术的发展趋势,结合作者长期从事农产品质量安全无损检测技术研究的科研成果与实际经验编写而成。本书系统地介绍了光谱图像、荧光光谱、激光诱导击穿光谱、激光拉曼光谱、近红外光谱、X射线图像等农产品及食品无损检测研究中新出现的检测技术,对其概念、原理、仪器设计、数据获取、数据处理、应用实例等方面做了全面的阐述和详尽介绍。

本书内容新颖,叙述力求通俗易懂,可供从事食品及农产品质量安全无损检测、环境监测等学科领域的科研人员、研究生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

农产品质量安全光学无损检测技术及应用/刘木华 编著. —武汉:华中科技大学出版社,2011.6

ISBN 978-7-5609-6858-2

I. 农… II. 刘… III. 农产品-无损检验-研究 IV. S37

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 259646 号

农产品质量安全光学无损检测技术及应用

刘木华 编著

策划编辑:刘 锦 万亚军

责任编辑:吴 晗

封面设计:范翠璇

责任校对:张 琳

责任监印:张正林

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录 排:武汉楚海文化传播有限公司

印 刷:华中科技大学印刷厂

开 本:710mm×1000mm 1/16

印 张:9.25

字 数:181千字

版 次:2011年6月第1版第1次印刷

定 价:29.80元



华中出版

本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换  
全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务  
版权所有 侵权必究

# 前 言

我国是世界上人口最多的国家,一直以来,吃饭问题是首先要解决的问题之一。随着改革开放、经济社会的持续发展,中国人由过去关注“吃饱”逐渐转变为“吃好”、“吃得放心”。在经历了“多宝鱼”、“红心蛋”、“瘦肉精”、“毒奶粉”、“毒豇豆”等事件后,农产品质量安全问题引起了社会各界的高度关注。

农产品质量安全的控制问题涉及多个方面,包括农产品的生产者、销售者,以及农产品质量安全管理者、相应的检测技术机构和工作人员等。我国地域广阔,农产品的生产者、销售者分布异常分散,且从业人员素质较低、人数较多,而配备的农产品质量安全管理者、检测技术机构则非常有限。这两者之间的矛盾使近年来的食品及农产品安全问题频发。要想解决这个日益突出的矛盾,一个重要的途径就是改进农产品质量安全的检测技术和手段,以适应中国的实情,从而有效监控农产品质量安全问题。

目前,农产品质量安全的检测技术和手段主要是实验室检测方式。实验室检测方式首先要现场采样,并将样品送到实验室内,然后采用各种化学分析仪器和手段来确定农产品的安全性。这种方式耗时长、操作复杂。低效率的实验检测方式现在越来越难以保证或控制农产品及食品的质量安全。因此,人们逐渐开始关注一种实时(现场)、快速、无损的农产品质量安全无损检测技术,其中,农产品质量安全光学无损检测技术是非常有前途的检测方法。

农产品质量安全光学无损检测技术,是以光作为检测对象的输入能量,然后通过光子与检测对象表面、内部的物质分子发生相互作用,使光子的频率、波长、能量等相关特性发生改变,由探测器收集性质发生改变的光子,经过对光子信号的解析,在无损状态下识别出农产品的质量安全状况。它涉及光学、电子、图像处理、信息处理、模式识别等多种学科领域。

本书以介绍和研究能用于农产品质量安全无损检测的几种光学技术(如高光谱图像、多光谱图像、荧光光谱、激光诱导击穿光谱、激光拉曼光谱、近红外光谱、X射线图像等)为主线,对农产品及食品质量安全无损检测新技术的概念、原理、仪器设计、数据获取、数据处理、应用实例等方面向读者作全面的阐述和分析。全书共有7章,内容包括绪论、光谱图像无损检测技术、荧光光谱无损检测技术、激光诱导击穿光谱无损检测技术、激光拉曼光谱无损检测技术、近红外光谱无损检测技术和X射线图像无损检测技术。各章内容按照技术方法、原理、无损检测装置或系统设计、应用实例等栏目进行阐述,构思新颖、内容丰富、图文并茂。

全书主要由刘木华撰写,薛龙、黎静、姚明印、林怀蔚、赵进辉、何秀文、林金龙、刘仲寿、范苑等参与了写作工作,研究生沈杰、王晓、李秋连、涂冬成、罗春生、吕萍、张露、吁芳、雷泽剑、张道东、刘晓、蔡丽英等也参加了本书的编写工作。

在写作过程中,主要参考了编者课题组的科研论文及相关科研成果,同时也参考了美国学者 Chen Y. R. 课题组、Lu R. 课题组、Yang Tao 课题组及其他一些研究小组、企业的资料和研究论文。在此对所有参考资料的作者表示衷心感谢。

本书由教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-09-0168)、国家“863”计划(2008AA10Z209)、江西省青年科学家(井冈之星)培养对象计划、国家自然科学基金项目(30760101、30972052)联合资助。希望本书对从事农产品及食品质量安全无损检测、环境检测、生物光电仪器开发的科技工作者具有一定参考意义。

由于时间仓促,书中难免存在错误和缺陷,敬请读者不吝指正。

刘木华

2010年6月于江西南昌

# 目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 农产品质量安全的定义	(1)
1.2 农产品质量安全光学无损检测技术	(3)
1.2.1 近红外光谱法	(4)
1.2.2 光谱图像	(5)
1.2.3 激光拉曼光谱	(6)
1.2.4 荧光光谱	(6)
1.2.5 激光诱导击穿光谱	(7)
1.2.6 X 射线图像	(8)
1.3 农产品质量安全光学无损检测技术的发展趋势	(9)
第 2 章 光谱图像无损检测技术	(11)
2.1 光谱图像基本概念及技术背景	(11)
2.2 多光谱成像器	(12)
2.2.1 液晶可调滤波器工作原理	(13)
2.2.2 声光可调滤波器工作原理	(14)
2.3 高光谱成像器	(15)
2.3.1 成像光谱仪工作原理	(15)
2.3.2 成像光谱仪的色散元件	(16)
2.3.3 常用高光谱成像器	(19)
2.4 光谱图像无损检测系统	(21)
2.4.1 多光谱图像无损检测系统	(21)
2.4.2 高光谱图像无损检测系统	(24)
2.5 高光谱及多光谱图像技术在农产品质量安全无损检测中的应用	(26)
2.5.1 高光谱图像技术在苹果表面缺陷、污染检测中的应用	(26)
2.5.2 可见/近红外高光谱图像技术无损检测脐橙表面农药残留	(28)
2.5.3 激光诱导荧光高光谱图像技术无损检测脐橙表面农药残留	(32)
2.5.4 可见/近红外高光谱图像技术无损检测梨表面损伤	(36)
第 3 章 荧光光谱无损检测技术	(39)
3.1 荧光光谱概述	(39)
3.1.1 荧光产生机理	(39)

3.1.2	物质产生荧光的条件	(40)
3.1.3	荧光的相关参数	(41)
3.1.4	荧光光谱分析法	(42)
3.2	荧光光谱无损检测装置	(45)
3.2.1	基于PMT探测的激光诱导荧光光谱无损检测装置	(45)
3.2.2	基于增强型CCD的激光诱导荧光光谱无损检测装置	(46)
3.2.3	荧光高光谱图像无损检测装置	(46)
3.2.4	基于普通CCD光谱仪的荧光光谱无损检测装置	(47)
3.3	荧光光谱无损检测技术在农产品质量安全检测中的应用	(48)
3.3.1	水果表面农药残留的激光诱导荧光高光谱无损检测技术	(48)
3.3.2	水果表面农药残留的紫外光荧光光谱无损检测技术	(51)
3.3.3	水果表面农药残留的紫外光荧光光谱无损检测技术	(55)
第4章	激光诱导击穿光谱无损检测技术	(60)
4.1	概述	(60)
4.1.1	激光诱导击穿光谱原理	(60)
4.1.2	激光诱导击穿光谱发展历程	(61)
4.1.3	激光诱导击穿光谱技术优缺点	(61)
4.2	激光诱导击穿光谱无损检测装置设计	(62)
4.2.1	激光器	(63)
4.2.2	样品室	(64)
4.2.3	光谱采集系统	(64)
4.2.4	基于AvaSpec多通道光谱仪的LIBS无损检测系统设计	(66)
4.2.5	商品化激光诱导击穿光谱系统	(67)
4.3	激光诱导击穿光谱建模方法	(70)
4.4	激光诱导击穿光谱在农产品品质检测中的应用	(70)
4.4.1	激光诱导击穿光谱快速检测南丰蜜橘矿质元素	(70)
4.4.2	新鲜蔬菜中痕量元素的激光诱导击穿光谱检测	(73)
4.4.3	基于飞秒激光诱导击穿光谱的细菌识别	(76)
第5章	激光拉曼光谱无损检测技术	(80)
5.1	激光拉曼光谱概述	(80)
5.1.1	拉曼光的基本概念	(80)
5.1.2	拉曼光谱的基本原理	(80)
5.1.3	拉曼光谱的优缺点	(81)
5.1.4	共振拉曼光谱法	(82)
5.1.5	表面增强拉曼光谱法	(83)

5.2	激光拉曼光谱无损检测系统设计	(83)
5.2.1	普通拉曼光谱无损检测系统	(84)
5.2.2	共振拉曼光谱无损检测系统	(89)
5.2.3	表面增强拉曼光谱检测系统	(90)
5.3	激光拉曼光谱检测在农产品品质检测中的应用	(92)
5.3.1	动物饲料和食物中三聚氰胺的激光拉曼光谱检测	(92)
5.3.2	拉曼光谱无损检测细菌	(94)
<b>第6章</b>	<b>近红外光谱无损检测技术</b>	<b>(96)</b>
6.1	近红外光谱概述	(96)
6.2	近红外光谱无损检测系统	(97)
6.2.1	近红外光谱仪	(97)
6.2.2	近红外光谱仪的性能指标	(98)
6.3	近红外光谱在水果表面农药残留无损检测中的应用	(99)
6.3.1	基于 OSC/PLS 法识别被不同浓度氰戊菊酯农药污染的水果	(100)
6.3.2	基于 PLS 法识别被不同浓度氧乐果农药污染的水果	(103)
6.3.3	基于 SVM/GA 方法识别农药污染水果	(106)
<b>第7章</b>	<b>X 射线图像无损检测技术</b>	<b>(112)</b>
7.1	X 射线图像概述	(112)
7.1.1	X 射线产生原理	(112)
7.1.2	X 射线成像原理	(113)
7.2	X 射线图像无损检测系统设计	(113)
7.2.1	无损检测系统工作原理	(113)
7.2.2	X 射线图像无损检测系统设计方法	(114)
7.2.3	商品化 X 射线图像异物检测机介绍	(118)
7.3	采用 X 射线成像技术剔除禽肉中骨头的实时检测	(121)
7.3.1	检测系统的构建	(121)
7.3.2	X 射线图像的厚度补偿	(123)
7.3.3	X 射线图像处理与分析	(128)
	<b>参考文献</b>	<b>(131)</b>



# 第1章 绪 论

## 1.1 农产品质量安全的定义

农产品是指来源于农业的初级产品,即在农业(大农业概念)活动中获得的植物、动物、微生物及其产品。

农产品质量安全是指农产品符合保障人的健康、安全的要求。农产品质量安全的概念有不同的表述方式,比较通用的表述是指农产品及食品中不应包含可能损害或威胁人体健康的有毒、有害物质和其他不安全因素,不可导致消费者急性、慢性中毒或感染疾病,不能产生危及消费者及后代健康的隐患。

农产品质量安全的关系到人们生命安全和国民经济发展的重大问题,也是近年来社会关注的突出问题。在农产品的国际贸易中,世界各国都把质量安全问题放在首位,并把质量安全检测作为抵御外来竞争的一种手段。目前,我国农产品质量安全往往达不到出口的技术指标,导致国内农产品出口企业屡屡受挫于其他国家的“绿色壁垒”。解决农产品的质量安全问题需要从农产品生产过程和质量检测体系两方面努力。因此,农产品质量安全的检测成为当前科学研究热点之一。

农产品质量安全的检测经历了传统手工操作检测和仪器分析两个阶段。在目前的农产品质量安全分析检测中,仪器分析方法基本代替了传统手工操作方法,如高效液相色谱仪法、气相色谱仪法、色谱-质谱联用法、氨基酸自动分析仪法、原子吸收分光光度计法等。同时,计算机技术的引入,使仪器分析方法所具有的快速、灵敏、准确等特点更加突出,多种技术的结合与联用使仪器分析方法应用更加广泛,使得农产品质量安全检测分析进入了一个崭新的时代(杨玉霞,2009)。现代分析仪器的种类十分庞杂,应用的原理不尽相同。根据工作原理及应用范围不同,检测仪器可划分为电化学分析仪器、光学式分析仪器、射线式分析仪器、色谱类分析仪器、离子光学式分析仪器、磁学式分析仪器、热学式分析仪器、电子光学物性测定仪器及其他专用型和多用型仪器(关海宁,2006)。

农产品质量安全的检测方法包括电化学分析法、光谱分析法、色谱分析法、质谱分析法和生物芯片检测技术。

(1) 电化学分析法 电化学分析法可分为电导法、电位分析法及电解分析法三类。电位分析法及电解分析法是利用被测物质在溶液中进行电化学反应,检测

所产生的电位或电量变化,进行定量、定性分析的方法,属于物理化学分析方法。电导法分为电导分析法和电导滴定法。电导分析法是测量溶液的导电性能进行定量分析的方法,测量时并未发生电化学反应,纯属物理分析方法。因为不论研究电池反应或是电解反应,都离不开溶液的导电问题,因此习惯上也把电导分析法算为电化学分析方法之一。电导滴定法是测量滴定过程中溶液的电导变化,确定终点的方法,属电化学方法。

(2) 光谱分析法 光谱分析法是食品分析中应用最多的方法之一,其中涉及紫外-可见分光光度技术、原子吸收分光光度技术、荧光等分光光度技术。由物质吸收波长范围在 200~760 nm 区间的电磁辐射能而产生的分子吸收光谱称为该物质的紫外-可见吸收光谱,利用紫外-可见吸收光谱进行物质的定性、定量分析的方法称为紫外-可见分光光度法。紫外-可见分光光度法在食品分析领域应用相当广泛,特别是在测定食品中的铅、铁、铝、铜、锌等离子含量的应用中。原子吸收分光光度法能较准确地测定生物样品中痕量矿物质。利用荧光分光光度法对食品中的铅进行原子荧光法测定时,检出限为 0.3  $\mu\text{g/L}$ ,线性范围为 1.00~500  $\mu\text{g/L}$ ,回收率为 87%~98%;对食品中的硒用荧光法进行相关性研究测定时,发现变异系数为 0.63%~0.66%,平均回收率为 95.1%。

(3) 色谱分析法 色谱分析法主要有气相色谱法、液相及高效液相色谱法、离子色谱法。气相色谱法是 20 世纪 50~60 年代发展起来的一种高效、快速分析方法。在食品分析检测中,凡在气相色谱仪操作许可的温度下,能直接或间接气化的有机物质,如蛋白质、氨基酸、核酸、糖类、脂肪酸、残留农药等,均可采用气相色谱仪进行分析测定。液相色谱法在食品组分分析(如维生素分析等)及部分外来物分析中,有着其他方法不可替代的作用。近年来,很多新型专用的高效液相色谱仪不断问世,如氨基酸分析仪、糖分析仪等,分别在检测食品中的污染物、营养成分、添加剂、毒素等方面得到了充分应用。离子色谱法是 1975 年 Small 等人首次提出并建立的,在食品分析检测中应用日益广泛,所分析的样品几乎涉及食品工业分析的各个领域,如水、啤酒、奶制品、肉制品等。

(4) 质谱分析法 质谱仪是用一束电子流轰击被研究的物质,把形成的正离子碎片的图谱定量地记录下来的仪器,记录下来的图谱就是质谱图。利用质谱仪进行检测的方法称为质谱分析法,质谱分析法在食品分析中能够定性或定量地检测出食品中挥发性成分、糖类组分、氨基酸(蛋白质)、香味成分及有毒有害物质成分等。

(5) 生物芯片检测技术 生物芯片检测技术是一种全新的微量分析技术。其基本技术包括方阵构建、样品制备、化学反应和结果检测。这项技术在食品微生物领域、食品卫生检测领域、食品毒理学、营养学、转基因产品检测中均有应用。

农产品质量安全的传统手工操作方法或仪器分析方法均要进行样品前处理。

样品前处理技术是农产品质量安全检测的关键技术。由于农产品基体复杂,有害污染物含量极微,同时越来越严格的最大残留限量标准对分析方法的检出限提出了更高要求,使得复杂的基体中有害残留的分析需要更为有效的前处理方法。因此样品前处理是农产品质量安全检测中最复杂和最薄弱的环节。由于样品前处理复杂、耗时长、仪器条件要求高,对样品有破坏性,不可避免地带来检测分析时间长且难以满足现场、快速、实时检测需要的问题。即使目前最先进的仪器分析方法同样存在检测周期漫长、检测成本昂贵、检验人员专业素质要求较高等特点。这些都严重困扰着农产品质量安全检测作用的充分发挥。

因此,人们竭力寻求对所用的样品没有破坏性、检测速度快、能实现自动检测的方法,即农产品质量安全的无损检测技术。

无损检测技术是从外部给检测对象输入能量,利用对象本身的光特性、电特性、力学特性或声特性等,得到相应的输出能量,通过能量的输入输出关系来检测对象的外部 and 内部状态信息。无损检测技术最早应用在工业检测。对于农产品及食品而言,其品质的无损检测方法通常是从外部给农产品或食品以光、电、声、力等类型的能量,利用相应的传感器得到从检测对象中输出的能量,将输出能量与对象品质有关的物理化学信息进行关联并建立数学模型,从而在不破坏农产品或食品的情况(即在无损状态)下检测出定性或定量的品质信息。无损检测具有如下优点:

- ① 所用的对象可以反复使用,便于必要的连续跟踪测定;
- ② 可检测外观品质,也可检测内在品质;
- ③ 检测速度快,有利于实现农产品和食品品质的在线检测;
- ④ 操作简便,无需具备专业知识;
- ⑤ 能节约检测试剂,环保。

农产品质量安全的无损检测技术研究是从农产品内部品质无损检测技术研究过程引申出来的。从目前的研究情况来看,农产品内部品质的无损检测技术主要有可见-近红外光谱技术、超声波技术、力学检测技术、电子嗅觉技术、软 X 射线图像技术、电特性技术等。农产品质量安全的传统手工操作方法和仪器分析方法进行样品前处理非常复杂,人们正在致力于农产品质量安全的无损检测技术的摸索和探讨。

## 1.2 农产品质量安全光学无损检测技术

目前,农产品质量安全光学无损检测技术还处于初步研究阶段。一般可分为近红外光谱法、高光谱及多光谱图像法、激光拉曼光谱法、激光诱导荧光光谱法、激光诱导击穿光谱法、X 射线图像法等。

### 1.2.1 近红外光谱法

在目前的农产品光学无损检测技术中,近红外光谱(NIR)法是研究最多的方法。各国研究者用近红外光谱研究了苹果、梨、柑橘、西瓜等的内部糖酸度检测,目前已有实用化的无损检测设备。美国及其他国家的许多研究者也进行了鸡肉、牛肉食用品质的近红外光谱检测方法。在我国,北京农林科学院蔬菜中心、中国农业大学、浙江大学、江苏大学、江西农业大学等单位也利用近红外光谱进行过或正在进行相关农产品内部品质无损检测技术的研究工作。

现代近红外光谱分析技术是近年来分析化学领域迅猛发展的研究热点。近红外光是指波长在 780~2526 nm 范围内的电磁波。现代近红外光谱分析是将光谱测量技术、计算机技术、化学计量学技术与常规化学测试技术的有机结合。应用时,首先将近红外光谱所反映的样品基团、组成或性质数据与用标准的或认可的参比方法测得的组成或性质数据用化学计量学方法建立校正模型,然后通过未知样品光谱的测定,运用建立的校正模型来快速预测未知样品的组成或性质。

近红外光谱定性分析技术在农产品质量安全方面已经有一些研究(张宁, 2008)。吴静珠等以 50 个奶粉样品作为实验材料,采用高斯径向基函数(RBF)为核函数,根据支持向量机(SVM)的不同输入量调整核参数  $\gamma$  建立了最佳 SVM 模型,对真假奶粉进行了分类判别,结果发现,对学习集 38 个奶粉样品识别率可达到 100%,对预测集 12 个奶粉样品预测率也可达到 100%。陈全胜等利用近红外光谱分析技术结合支持向量机(SVM)模式识别原理建立了碧螺春茶真伪鉴别模型,结果显示,通过标准正态变量校正(SNV)预处理,选取 6 500~5 500  $\text{cm}^{-1}$  波长范围内的光谱经过主成分分析后,提取 11 个主成分,选用径向基函数(RBF)作为核函数建立的模型最佳,对训练集的 138 个茶叶样本识别率达到 93.48%,对 90 个独立样本的预测率达到 84.44%。张萍等以苦荞、甜荞及其制品为原料,采用聚类分析研究苦荞的掺假问题,结果表明,对处理后的样品光谱信息数据集进行聚类分析,可明显区分出甜荞及苦荞。Pontes 等用 SIMCA 模式识别技术为几种酒精饮料建立了分类模型,在此基础上利用主成分得出分图来鉴别饮料中掺水、乙醇、甲醇的问题,结果证明了近红外光谱技术可以鉴别酒精饮料的掺假。周向阳等采用近红外光谱对十字花科、旋药科、菊科等 20 余种叶菜类中有机磷农药残留的鉴别进行了系统研究,以农药甲胺磷为主要研究对象,结合其他 3 种高、中、低毒有机磷类进行分析测试,讨论了各种蔬菜样品谱图的差异,利用含磷基团在倍频区的特征吸收,采用差谱技术、导数预处理等进行指认,与 GC-MS 法比对,取得满意的鉴别效果,为有机磷农药残留的快速分析提供了一种简便、快速、可靠的手段。

近红外光谱分析技术除了可测定饲料中的常量和微量营养成分外,还能快速测定饲料中的某些有毒有害成分、抗营养因子及药物成分,如棉酚、植酸磷和葡萄苷等(李辉,2006)。黎静、刘木华等利用可见/近红外光谱,采用多元散射校正(MSC)、标准正态变量校正(SNV)、一阶微分(FD)、二阶微分(SD)、正交信号法(OSC)等不同光谱预处理方法,以偏最小二乘法(PLS)、支持向量机(SVM)等建立的预测模型,使预测脐橙表面农药污染程度具有很高的相关系数,同时均方根误差RMSEP也很小。

### 1.2.2 光谱图像

虽然近红外光谱能较好地表征农畜产品内部品质信息,但这种信息是一维的。由于农产品往往是不规则体,表面各部分可能有形状、颜色甚至组织特征的差别。而光纤探头检测的部位又很小,所以光谱表达的信息就显得不全面。此外,采用近红外光谱进行内部品质检测时一般要求光纤探头距离检测对象比较近(需附加一套压紧、固定装置),这会影响检测效率。与光谱检测技术相比,计算机图像能表达二维信息,反映了外观品质在内的产品整体特征,且具有远距离测量的优点。此外,用计算机图像可同时检测多个农畜产品对象,检测效率很高。当前,一种能集成光谱检测和图像检测优点的新技术——光谱图像正好能满足农产品检测技术发展的需要。光谱图像是军事领域方面的先进技术,目前已扩展到地球遥感、医疗诊断方面,近几年还应用到农畜产品的品质和安全性检测上。光谱图像一般分为多光谱图像和高光谱图像两类。

目前,用高光谱图像检测禽肉品质的研究主要是美国农业部仪器与传感实验室(ILS)。从1998年起,该实验室就开始了高光谱图像在农畜产品品质与食用安全性检测中的研究(Chen Y R,2002)。Cao K等(2002)用主成分降维处理、模糊分类器方法研究了鸡皮肤肿瘤的高光谱图像检测,他们采用主成分分析得到了三个特征波长465 nm、575 nm、705 nm,提取这三个波长比例图像的特征作为模糊分类器的输入,得到很高的预测准确性。Park B等(2002)研究了排泄物及摄取食物对禽肉的污染问题。高光谱图像在400~900 nm范围内的512个波长处获得,利用主成分分析法得到4个特征波长。研究表明,比例图像(565 nm/517 nm)经直方图拉伸方法处理后,能有效地区分出污染物,预测准确率达到97.3%(线性直方图拉伸处理)和100%(非线性直方图拉伸处理)。Windham等(2003)用线性逐步回归法研究了区分禽肉污染物的特征波长,结果表明,比例图像(574 nm/588 nm)有更好的分辨效果。Kong等(2003)研究了鸡皮肤肿瘤的高光谱荧光图像检测。他们用一级离散小波变换方法对高光谱图像进行预处理,提取两个特征波长处的参数构成模糊分类器的输入。

Lu、Kim、Mehl、Chen等研究了苹果的损伤和污染的高光谱图像检测。Lu采

用主成分分析和最小噪声分离变换(minimum noise fraction transform)算法检测了苹果新、旧损伤,结果表明,检测准确率随苹果损伤后存放天数不同而有所变化。Kim 利用高光谱荧光图像研究了动物排泄物对苹果污染的检测问题,用主成分分析法确定了 4 个最优特征波长,结果表明该检测方法很有效。Mehl、Chen 等用高光谱图像技术进一步研究了不同种类及颜色苹果的损伤、腐烂、疤痕和土壤污染检测。他们设计了不均匀二次差分(asymmetric second difference)算法来分离不同种类苹果中的缺陷或污染,利用该算法能很清楚地区分出各类苹果中的缺陷或污染区域,而且不会把苹果果梗误判为缺陷,并能将其作为完好苹果的一部分。此外,苹果的病变、细菌污染和腐烂也大都能区分出来。由于这种方法仅需 3 个波长且与苹果种类无关,所以很容易应用到实际生产中。

### 1.2.3 激光拉曼光谱

在农产品质量安全检测领域,拉曼光谱在检测农药残留方面还处于尝试阶段。人们应用拉曼光谱对水果、蔬菜等的农药残留和水果损伤的无损检测进行了研究。因为拉曼光谱是借助分子的振动谱来识别物质的,不同农药的分子结构不同,其振动谱也不同,因而可将其作为“分子指纹”来识别不同的农药(周小芳,2004)。拉曼光谱识别农药时,必须先获得各种蔬菜水果的拉曼数据,然后测量各种农药的拉曼光谱,分别形成数据库和评判模型,这样就可识别喷有农药水果的拉曼光谱,从而可以检测出水果表面的各种农药含量。周小芳、方炎等(2004)应用不同波长激光光源研究水果表面农药残留的拉曼检测,他们通过比较研究发现:由于一些水果和农药在可见光激发拉曼中有强的荧光,使得检测遇到困难,若运用激发波长为 1 064 nm 的近红外傅里叶变换拉曼光谱仪对信号进行收集,多次累加来提高信噪比,可以大大减弱荧光背景。已有的研究证明,拉曼光谱检测水果表面是否残留农药是一种不必制样、非破坏性、快速、方便、有效的方法。

### 1.2.4 荧光光谱

许多农产品在光的诱导下能发出荧光,通过对这些荧光的光谱分析,可以达到对农产品质量进行检测的目的。应用比较有效的是激光诱导荧光,它是指介质受到激光激发后,先由基态跃迁到激发态,然后处于激发态上的分子通过弛豫再下降到基态的过程中,以光量子的形式释放出它所吸收的能量,这就是荧光。分子荧光辐射都是从第一电子激发态的最低振动能级向基态中各能级跃迁而产生的,与分子受激时跃迁到哪个高能级无关,所以分子荧光光谱与激发入射光的波长无关,只取决于该分子第一电子激发态最低振动能级和基态中各能级的能级结构,即分子荧光光谱直接反映分子的结构信息。由于每种物质的能级结构不同,因此,在相同的激励条件下其发射荧光的特性也不同。通过对荧光特性参量的测量,可区分不

同种类的物质。

同种农药在不同浓度下的荧光光谱也不相同,因此,利用荧光光谱还可以测定出农药的浓度。2003年,孙玲、周寿桓等(2003)利用 Nd:YAG 激光器和光谱探测系统,成功地测量出 5 种农药的荧光谱,并对它们进行了分辨。

Zude 等(2003)应用激光诱导荧光光谱研究了香蕉等水果的褐变和损伤。Wulf 等(2004)应用激光诱导荧光光谱,研究了苹果、萝卜等在储存过程中胡萝卜素、叶绿素和多酚类物质含量的变化,并以此反映苹果、萝卜等在储存过程中的质量变化。L. AM、Kim MS 等(2003)应用激光荧光图像研究了苹果等农产品表面污染物的检测技术。

### 1.2.5 激光诱导击穿光谱

近年来有越来越多的含有重金属元素的化肥和环境污染物质作用于农业耕作中,因此导致了一些有害金属元素(如铅、镉、铜、汞、铬等)进入水果、蔬菜等农产品中。这些金属元素随食物进入人体后,会转变成具有高毒性的化合物,而且多数金属具有蓄积性,半衰期较长,能产生急性和慢性毒性反应,还有可能致畸、致癌和致突变。例如,汞一旦以有机汞或甲基汞的形态进入人体后,马上与人体内的酶发生反应,分解酶并使之失去活性,还可以侵入大脑及胎盘的供血组织,不仅伤害大脑,还可以传给胎儿。镉在人体内积累的时间长了之后,会引起高血压,导致心血管系统疾病。如日本发现的“骨痛病”就是由于镉积累过多而造成的,这种病还会引起肾脏功能失调。

国内外用于食品(包括水果等农产品)中金属元素的检测方法有化学法、生物法、物理法(杨玉霞,2009;关海宁,2006)。化学法有双硫脲比色法、高效液相色谱法、毛细管电泳分析法、离子色谱法。生物法主要是酶法,指的是添加对金属离子敏感的酶到待测样品中,通过传感器将酶的变构现象显示出来,从而定性、定量地检测出样品中金属离子的含量。物理法有原子吸收光度法、原子发射光谱法、原子荧光光谱法、X 射线荧光光谱法。

当前在航天探测、燃烧、冶金、矿业、水污染、土壤污染、空气污染和其他环境监测等行业的重金属元素检测中,一种具有无损、快速、绿色、大批量、在线等诸多优点的检测方法——激光诱导击穿光谱(也可称为激光诱导等离子体光谱)检测法正引起人们的注意,其检测限能达到 ppm 级,甚至达到 ppt 级。

激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)或称激光诱导等离子体光谱(laser induced plasma spectroscopy, LIPS)技术作为一种新兴无损分析技术,能够实现对所测对象中多种痕量金属元素进行同时测量。LIBS 的基本原理是用一束高能短脉冲激光聚焦到被测样品上,产生等离子体,然后基于物质等离子体发光来探测物质成分。

基于 LIBS 的优秀特性,近几年来在生物医学检测领域也得到重视。Sun 等(2000)将 LIBS 方法用于测量人体皮肤中 Zn 的含量,为了不破坏人体皮肤,所用激光器为 YAG 激光器,能量为 60 mJ/pulse。Michela 等(2003)用 LIBS 方法分析头发组织中的矿物元素。Kumar 等(2006)用 LIBS 方法分析和检测恶性组织。法国研究者 Matthieu、Vincent、Jin Yu 等(Matthieu,2006; Vincent,2008)采用 LIBS 方法对生物样品的金属元素和细菌的检测识别进行了很好的研究。此外,巴西研究者 Lilian 等于 2008 年发表文献报道了采用 LIBS 方法研究蔬菜中营养金属元素的检测技术。中国科学院物理研究所与法国的研究人员合作研究了槐树叶的痕量金属元素(Mg、Fe、Na、Ca、Cu)检测;中国科学院近代物理研究所(兰州)张大成等(2008)采用 LIBS 方法进行了三种水果切片样品(草莓、猕猴桃、苹果)的痕量金属元素(Ca、Na、K、Fe、Al、Mg)检测,该实验工作采用的是 1 064 nm 的 Nd:YAG 纳秒激光器,用四通道光纤光谱仪测量得到了清晰的 LIBS 光谱,并分析了 Ca、Na、K、Fe、Al、Mg 等 6 种元素的特征光谱。

### 1.2.6 X 射线图像

X 射线和可见光一样属于电磁辐射,但其波长比可见光短得多,介于紫外线与  $\gamma$  射线之间,为  $10^{-2} \sim 10^2 \text{ \AA}$ 。X 射线的频率大约是可见光的  $10^3$  倍,所以它的光子能量比可见光的光子能量大得多,表现明显的粒子性。由于 X 射线具有波长短、光子能量大的特性,所以,有很强的穿透性。

X 射线成像是一个非常复杂的过程。简单地可描述为:当 X 射线投射到实验样品上,穿过样品的 X 射线到达荧光材料层,并激发光子,这些光子随后被探测器检测到,然后对该信号进行处理放大,形成图像,再供计算机进一步分析或观察。

X 射线成像包含两个过程:① X 射线穿透样品后被图像增强器所接收,图像增强器把不可见的 X 射线检测信号转换为光学图像;② 用摄像机摄取光学图像,输入计算机进行 A/D 转换,转换为数字图像。

X 射线穿透物质时都会被部分吸收,其强度将被衰减变弱,吸收的程度与物质的组成、密度和厚度有关。由于样品对 X 射线的吸收率或透射率取决于样品所包含材料的成分与比率,而不同的样品材料对 X 射线具有不同的不透明系数,所以,形成的灰度图像显示了被检测物体密度或材料厚度的差异。经计算机处理后,可在显示器屏幕上显示出材料内部缺陷或结构变化的性质、大小、位置等信息,按照有关标准对检测结果进行缺陷或结构变化的等级评定,从而达到检测的目的。

早在 1970 年,Diener 等人利用 X 射线图像研究了依据压伤来对苹果进行分类的方法。1992 年,Tollner 等人研究了 X 射线断层扫描图像检测苹果含水量及



密度的方法,结果表明,X射线吸收率(通过图像特征反映)能预测苹果的体积含水量。从1997年开始,Shahin等人(1999)用苹果的X射线扫描图像提取与苹果水芯有关的图像特征,建立了模糊分类器来预测苹果水芯;2002年,Shahin等人又选择苹果图像面积和图像表征的密度两个空间变量、余弦变换特征、小波变换特征为基本因子,然后用逐步回归法确定了苹果图像面积、密度和10阶余弦变换系数三个因子作为线性贝叶斯分类器的输入量,建立了预测苹果水芯的贝叶斯分类器,预测准确率达到79%。Shahin等人还研究了根据压伤状态进行苹果分类的X射线图像技术。用逐步回归法确定了基于罗伯特算子的空间边缘特征和余弦变换特征两个因子,把它们作为预测旧压伤(1个月)和新压伤(1天)的因子,并建立了相应的神经网络分类器。旧压伤的预测准确率达到60%,两种不同苹果的新压伤预测准确率分别为90%和83%。此外,Shahin等人的研究还涉及洋葱内部缺陷(腐烂叶片)的X射线图像检测方法。通过使用图像边缘特征(如边缘长度、区域面积等)和余弦特征作为检测因子,建立了神经网络和贝叶斯分类器。神经网络分类器识别缺陷的正确率为90%以上,误判率为10%;贝叶斯分类器识别缺陷的正确率为80%,误判率为17%。

2000年,Kim等人也研究了苹果水芯的检测问题。他们抽取X射线苹果图像的8个特征,依据这些特征将苹果分成三类:无水芯、轻微水芯和严重水芯,再用这些数据建立神经网络分类器。结果表明,建立的识别系统预测无水芯和严重水芯的误差不超过5%~8%。

在梨子的X射线图像检测方面,Han和Barcelon等人进行了研究。1992年,Han等人研究了有破裂凹陷和正常凹陷梨的X射线图像检测,他们通过灰度阈值法分割出梨的凹陷区域,设计了凹陷正常与否的检测算法,检测精度达98%。

在美国,对除骨鸡肉的需求量很大。生产上,由工人手工检测鸡骨头是否去除干净,需要耗费大量人力,且不能满足生产线的要求,因此,实现仪器检测很有必要,X射线图像检测是首选技术。在鸡肉的X射线图像中,骨头表现为一群深颜色像素的聚集。但有时厚度不均、肌肉重叠等原因也会在X射线图像中表现出深颜色像素的聚集。这给鸡肉中骨头的图像识别造成了较大困难。Amza等人(2000)通过研究提取骨头像素图像特征和其他情况产生的深颜色像素图像特征的差异,研究了用神经网络方法区分骨头与非骨头区域的技术。为了解决由于鸡肉厚度不均引起鸡骨头误判率高的问题,2000年,Tao.Y等人引入了厚度补偿算法。通过计算鸡块的厚度轮廓函数来获得X射线图像灰度的补偿函数,再通过阈值法分割出骨头区域。在随后的研究中,Tao.Y等人又研究激光3D图像和X射线图像结合技术,用此方法来更好地检测禽肉中的危害物,结果表明,该技术方法具有很好的图像检测效果。