

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.08.026

基于 NIR 和 Raman 光谱的果蔬质量检测研究进展与展望*

傅霞萍 应义斌
(浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 杭州 310058)

摘要: 主要回顾了可见/近红外光谱分析技术和拉曼光谱分析技术在果蔬品质与安全检测领域的研究进展。可见/近红外光谱分析技术在果蔬品质的定量分析(包括糖、酸等内部成分含量和坚实度等组织物理属性等)、果蔬品质的定性分析(如缺陷检测、成熟度分级、货架期/储藏期判断等)、果蔬生长/加工过程监测、果蔬生长环境条件分析以及果蔬安全检测、果蔬品种与产地溯源等方面获得了广泛应用。拉曼光谱分析技术在果蔬内部成分分析(尤其是类胡萝卜素含量)、品质分级、成熟度辨别、缺陷/损伤检测等方面获得成功应用,在果蔬农残与微生物污染检测方面也比可见/近红外光谱分析技术更具潜力。此外,还分析归纳了光谱分析技术在果蔬品质与安全检测领域的优势与不足,并展望了今后的发展趋势。

关键词: 果蔬 光谱分析 近红外光谱 拉曼光谱 品质安全 无损检测

中图分类号: TS255.3; O433.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)08-0148-17

Application of NIR and Raman Spectroscopy for Quality and Safety Inspection of Fruits and Vegetables: A Review

Fu Xiaping Ying Yibin
(College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: This review mainly focused on researches and applications of visible/near infrared (Vis/NIR) spectroscopy and Raman spectroscopy for quality and safety inspection of fruits and vegetables. Vis/NIR spectroscopy was widely and successfully applied in fruits and vegetables for quantitative quality analysis (including internal components like sugar content and acidity, and tissue properties like firmness, etc.), qualitative quality analysis (including defects detection, maturity classification, storage time/on-shelf life discrimination, etc.), growing or processing monitoring, growing condition analysis, safety inspection, variety and geographical origin tracing, and so on. Raman spectroscopy was used for internal components analysis (especially for carotenoids), quality classification, maturity discrimination and defects detection of fruits and vegetables. It is even a more potential way for detecting pesticide residues and microbiological contaminations in fruits and vegetables. At the end of this review, advantages and disadvantages of spectroscopy techniques for quality and safety inspection of fruits and vegetables were summarized, and also the future trends.

Key words: Fruits and vegetables Spectral analysis Near infrared spectroscopy Raman spectroscopy Quality and safety Nondestructive detection

引言

点问题,食品从农场到餐桌的每一个阶段都有可能面临各种隐患或威胁,越来越多的人力、物力和财力被投入到食品质量与安全检测和控制的相关

食品质量安全问题已成为全球关注的热点焦

收稿日期: 2013-04-27 修回日期: 2013-05-02
* “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2011BAD20B12)
作者简介: 傅霞萍,讲师,主要从事基于光谱及光传输特性的农产品品质检测研究,E-mail: fuxp@zju.edu.cn
通讯作者: 应义斌,教授,博士生导师,主要从事农产品/食品品质与安全快速检测 and 智能装备研究,E-mail: yingyb@zju.edu.cn

领域,共同的目标是为人们提供安全、健康、优质的食品。

我国是世界果蔬生产大国,果蔬产业在国民经济中占据重要地位,蔬菜和水果总产值在种植业中仅次于粮食,分列二、三位。联合国粮农组织(Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO)发布的2011年农业统计数据^[1],我国位列世界生产总值第一的蔬菜主要有:卷心菜、蚕豆、茄子、南瓜、葫芦、茼蒿、土豆、芦笋、黄瓜、洋葱、菠菜、番茄、菜花、西兰花、辣椒、大蒜等,位列世界生产总值第一的水果主要有:梨、橘子、苹果、西瓜、葡萄、柿子、李、桃(和油桃)等。另一方面,FAO的2010年农业贸易数据统计则显示^[2],虽然中国的诸多果

蔬生产总值很大,但其出口贸易总值、尤其是单位产值的世界排名落后于其他国家,以我国生产总值位列世界第一的农产品中选出的10种典型果蔬为例,图1a是这些果蔬的出口贸易总值世界排名,图1b是它们的出口单位产值及其与对应的世界最高出口单位产值的比较,由图1可以看出,我国的果蔬产品在国际市场明显处于劣势。提高果蔬的单位产值,主要依赖于提高果蔬的品质质量,从图1b还可以发现,日本的诸多果蔬产品的出口单位产值是我国的十几倍甚至几十倍,也远远高于世界其他国家,除了日本果蔬产业有比较完善的种植技术体系外,普遍使用的果蔬品质安全检测与分级装备起到了极为关键的作用。

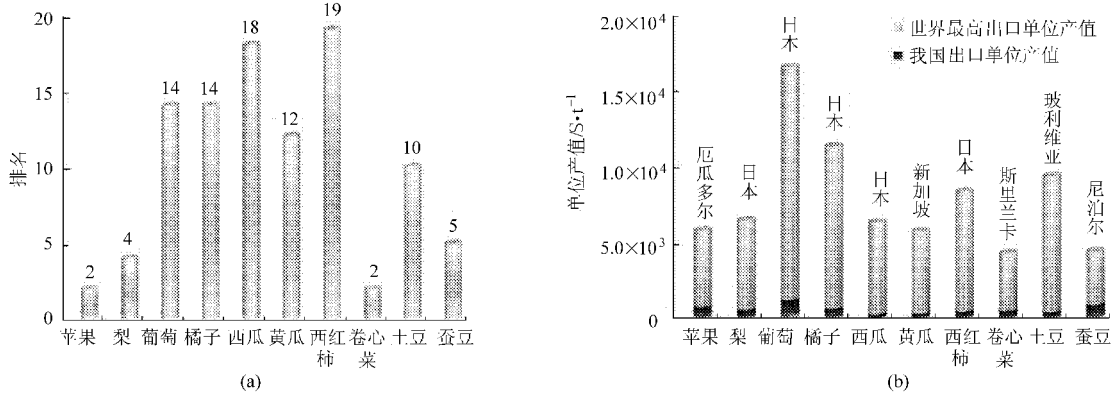


图1 我国主要果蔬产品的出口贸易总值世界排名及出口单位产值与世界最高出口单位产值对比
Fig.1 World rankings of gross export trade and per unit value contrast of export trade of fruits and vegetables

果蔬品质主要是指果蔬形态、颜色、密度、硬度以及含糖量、水分、酸度、病变等。安全的食品是指既不受毒素、农药、化学和物理污染,又不含微生物病原体如细菌和病毒,因此食品安全问题可以被描述为化学、微生物或物理危害^[3];新技术引起的食品安全考量(特别是转基因技术的引入)受到越来越多的关注;果蔬的安全检测指标无外乎以上这些。此外,果蔬品质与安全的溯源和认证也成为该领域关注的重要研究内容之一。果蔬品质与安全检测技术作为保障果蔬质量、提升产品市场竞争力的一种手段,可以分为有损检测和无损检测两种。有损检测一般需要借助传统的化学分析测定方法或是现代仪器分析方法(如高效液相色谱分析、气相色谱分析、质谱分析等),测定过程比较烦琐、人力物力耗费大、检测成本非常高。无损检测又称为非破坏性检测,是利用果蔬的物理性质,如力学性质、热学性质、电学性质、光学性质和声学性质等,在获取样品信息的同时保证了样品的完整性,检测速度较传统的化学方法迅速,且能有效地判断出从外观无法获得的样品内部品质信息^[4]。目前,果蔬品质与安全的无损检测技术主要包括:光谱分析技术、光谱成像

技术、机器视觉技术、介电特性检测技术、声学特性及超声波检测技术、力学检测技术、核磁共振检测技术、生物传感器技术、电子鼻与电子舌技术等等。针对不同的检测对象和检测指标,这些无损检测技术各具优势。

纵观近10多年来果蔬品质与安全检测领域的研究成果,光谱分析技术因其快速、简便、绿色等优点,发展最为迅速,在果蔬品质检测(尤其是内部品质)方面应用极广。本文主要回顾光谱分析技术在果蔬品质与安全无损检测领域的研究进展,并展望未来发展趋势。

1 检测原理和基础

当一束光照到物体上时,部分入射光被表面反射,其余的光进入物体中。进入物体中的光有一部分被物体吸收,有一部分被反射回表面,只有少部分光透过物料,被物体吸收的光有一部分可能转变成另一种形式的射线,如荧光和延迟发光等,因此反射、吸收、透射和发光等构成了农业物料的光学特性,这些射线能量的大小与物体的特性及入射能大小有关,因此测定物体的这些光学特性即可了解物

体的其他特性^[5]。光谱分析技术就是利用物体不同光学特性所对应的特征光谱研究物质结构或测定化学成分的方法,目前在果蔬品质与安全检测中最常用的无损光谱分析技术类型主要是近红外光谱(Near infrared spectroscopy, NIRS)分析和拉曼光谱(Raman spectroscopy)分析。

近红外光谱分析法是一种吸收光谱分析法。近红外光是指波长介于可见光和中红外光之间的电磁波,美国材料检测协会定义的近红外光谱区域的波长为 780 ~ 2 526 nm(波数 12 820 ~ 3 959 cm^{-1});近红外区域的主要光谱信息来源于—CH、—NH 和—OH 等含氢基团的倍频与合频吸收,因此,绝大多数的化学和生物化学样品在 NIR 区域均有相应的吸收带,通过这些吸收信息即可以对样品进行定性或定量分析。物质在 NIR 区域的吸收强度比其在中红外区基频吸收的 1% ~ 10%,吸收强度小的特点使得 NIR 可用于直接分析强吸收的样品(如对光线散射性极强的样品如匀浆、悬浮液、糊状和粉末等)。NIR 光谱中除了包含样品的化学组成信息外,还包含样品的物理信息,如颗粒度等。近红外光谱分析法是一种间接分析技术,由于近红外光谱谱峰较宽、谱区重叠的问题,近红外光谱定量分析往往需要结合化学计量学方法在样品待测属性值与近红外光谱数据之间建立一个关联模型,然后对未知样品进行预测;近红外光谱定性分析则通过区分同类物质或不同类物质在近红外光谱或其压缩变量组成的多维空间中的分布,考察未知样品的光谱是否位于某类物质所在空间^[6]。近红外光谱仪的光谱响应范围很大程度上取决于检测器,通常基于 CCD 阵列检测器的光谱仪检测范围含可见光波段,因而当检测器的检测范围涵盖可见光波段时,可称之为可见/近红外光谱分析。

拉曼光谱分析法是一种散射光谱分析法。光照射到物质上发生弹性散射和非弹性散射,弹性散射的散射光与激发光波长相同,占了大部分;非弹性散射的散射光由于试样中分子振动和分子转动的作用波长发生偏移(比激发光波长长或短),只占一小部分,统称为拉曼效应。拉曼效应起源于分子振动(和点阵振动)与转动,因此从拉曼光谱中可以得到分子振动能级(点阵振动能级)与转动能级结构的信息。拉曼光谱中常常出现一些尖锐的峰,是试样中某些特定分子的特征,这使得拉曼光谱具有进行定性分析并对相似物质进行区分的功能;而且拉曼光谱的峰强度与相应分子的浓度呈正比,故也能用于定量分析。拉曼光谱分析主要分析各拉曼峰的高度、宽度、面积、位置(频移)和形状,通常首先确定

拉曼光谱中含有欲测信息的那部分光谱,然后将有用的拉曼信号从光谱的其他部分(噪声)中分离出来,最后确立将拉曼光谱信号与试样信息间相关联的数学关系(或化学计量学关系)。拉曼光谱仪常见的有滤光器型的单道检测拉曼光谱仪、分光型(以 CCD 为代表)的多道检测拉曼光谱仪以及采用迈克尔逊干涉仪的傅里叶变换拉曼光谱仪。拉曼光谱分析法是一种弱信号分析方法,在微量和痕量物质分析时,通常需要采用表面增强和共振增强方式增强拉曼光谱信号^[7]。

2 果蔬品质与安全快速无损检测研究进展

2.1 可见/近红外光谱分析技术在果蔬品质与安全检测中的应用

2.1.1 品质检测

Nicolai 等^[8]较全面地综述了 2007 年以前近红外光谱分析技术在果蔬品质无损检测方面的研究进展,故本文将只对 2007 年以来的应用研究进行回顾。表 1 列举了 2007 年至今可见/近红外光谱分析技术在果蔬成分和坚实度等品质指标定量分析中的应用研究,从这些研究可以发现:

(1)糖度(Sugar content, SC)或可溶性固形物含量(Soluble solids content, SSC)预测依旧是内部品质检测研究的热点,其次是酸度和坚实度,虽然检测结果因仪器、品种、建模方法差异等不甚相同,总体而言糖度的预测结果相对较好;除了这几个常规指标外,有部分研究结合其他仪器分析方法(如高效液相色谱分析等)开展了成分糖(如果糖、蔗糖、葡萄糖)和成分酸(如苹果酸、柠檬酸)的检测,也有部分研究尝试开展了针对检测对象的特殊指标检测,如杏和香蕉中的类胡萝卜素、葡萄中的单宁和糖化香气化合物、蓝莓中的花青素和黄酮类物质、橄榄中含油量、西红柿中的番茄红素等。

(2)这些研究中所使用的光谱仪器,大部分产自全球著名光谱仪器公司如美国 FOSS 公司、美国 Thermo Electron 公司(现已并入 Thermo Fisher Scientific)、美国 Ocean Optics 公司、美国 ASD (Analytical Spectral Devices)公司、德国 Bruker Optics 公司、德国 Carl Zeiss 公司等,除了实验室专用型仪器如 Thermo Electron 的 Nexus FT-NIR 和 Antaris II analyser、FOSS 的 FNS-6500、Bruker 的 MPA 等以外,随着便携式小型光谱仪的发展,越来越多的研究中采用了便携式仪器,美国 Ocean Optics 和 ASD 公司以及德国的 Carl Zeiss 公司都是著名的便携式光谱仪生产商,这一现象从一个侧面反映出,可见/近红外光谱分析技术正在从实验室研究向在

线检测、现场检测发展。

(3)建模分析作为可见/近红外技术应用的重要环节,建模方法的选择甚为关键,在果蔬品质检测研究中,偏最小二乘(Partial least square, PLS)回归仍是应用最普遍、预测效果相对较好的方法,部分研究中采用了改进的 PLS 方法如多元偏最小二乘法(Multiway partial least square regression, MPLS)、区间偏最小二乘法(Interval partial least square, iPLS)、反向区间偏最小二乘法(Backward interval partial least square, BiPLS)、正向区间偏最小二乘法(Forward interval partial least square, FiPLS)等,也有一些研究采用遗传算法(Genetic algorithm, GA)、小波变换(Wavelet transform, WT)等对 PLS 建模的原始光谱变量进行了压缩处理;多元线性回归(Multiple linear regression, MLR)、主成分回归(Principal component regression, PCR)、人工神经网络(Artificial neural network, ANN)、最小二乘支持向量机(Least squares support vector machine, LS-SVM)等方法因预测效果、方法复杂性等原因应用极少;

Sánchez 等^[29,62]应用了一种 Local 算法,该方法是通过在大型数据库中寻找或选择包含类似的样品分析的光谱样本,用这些所选择的样本计算出一个基于 PLS 回归分析的特定校正方程,用于未知样本的预测,他们的研究结果认为 Local 算法可有效降低模型的预测误差。

(4)这些研究多是实验室条件下的静态检测,大部分研究采用漫反射检测模式,实验时常通过采集多个部位的漫反射光谱取平均后进行建模分析;在极少数采用透射检测模式的研究中,Sun 等^[34]研究了动态条件下梨的 SSC 检测,并比较了不同传输速度 0.3 m/s、0.5 m/s 和 0.7 m/s,研究结果显示,传输速度对光谱和模型的影响不显著。

(5)该技术在蔬菜中的应用不如水果普遍,大部分研究仍多以水果为研究对象,特别是大宗水果如苹果、橘/橙、梨等,以蔬菜为研究对象的比较少,除了西红柿之外,其他如青椒、菊苣、甘蓝菜、芦笋和甜椒都仅是个例研究,且这些研究中的检测指标也相对比较特殊。

表 1 可见/近红外光谱分析技术在果蔬成分及坚实度等品质定量分析中的应用(2007 年 1 月~2013 年 4 月)

Tab. 1 Applications of Vis/NIR spectroscopy in quantitative quality evaluation of fruits and vegetables							
果蔬名称	光谱仪	检测模式	检测光谱范围	检测指标	建模方法	分析结果	文献
苹果	Nexus FT-NIR (Thermo Electron, USA)	漫反射	波数 12 500 ~ 4 000 cm ⁻¹	SC	PLS	R_p 为 0.918 5	[9]
	Corona45 VIS-NIR (Carl Zeiss, Germany)	漫反射	波长 800 ~ 1 690 nm	SC	Kernel PLS、WT	RMSEP 为 0.44°Brix	[10]
	AvaSpec - 2048 - SPU (Avantes, Netherlands)	漫反射	波长 600 ~ 1 100 nm	SSC、坚实度、水分	PLS	R_v 为 0.94、0.89、0.96	[11]
	Nexus FT-NIR (Thermo Electron, USA)	漫反射	波数 11 000 ~ 3 800 cm ⁻¹	SSC	iPLS、BiPLS、FiPLS	R_p 为 0.913	[12]
	Nexus FT-NIR (Thermo Electron, USA)	漫反射	波数 11 000 ~ 3 800 cm ⁻¹	SSC	iPLS、BiPLS、FiPLS、GA - iPLS、GA - PLS	R_p 为 0.927	[13]
	Antaris II analyser (Thermo Electron, USA)	漫反射	波长 1 000 ~ 2 500 nm	坚实度	PLS	R_t 为 0.748 9	[14]
	LabSpec Pro A108310 (ASD, USA)、FNS - 6500 (FOSS, USA)、NIR - 512 (Ocean Optics, USA)	漫反射	波长 350 ~ 2 500 nm 波长 400 ~ 2 500 nm 波长 900 ~ 1 700 nm	SSC、坚实度	MPLS	RPD 为 2.35 ~ 3.87、0.99 ~ 1.49	[15]
	9310MT (Beijing Ince Instrument Co., China)	透射	波长 500 ~ 1 100 nm	SSC、坚实度	PLS	R_p^2 为 0.953 2、0.813 6	[16]
	Corona(Carl Zeiss, Germany)	漫反射	波长 380 ~ 1 690 nm	SSC、坚实度	PLS	RMSEP 为 0.6 ~ 0.8°Brix、5.9 ~ 8.8 N	[17]
	EPP 2000(StellarNet, USA)	透射	波长 900 ~ 1 700 nm	TSS、酸度、酸糖比	PLS、MLR	R_c 为 0.887、0.890、0.893	[18]
	Nicolet Nexus 670 FTIR (Thermo Electron, USA)	漫反射	波数 3 800 ~ 11 000 cm ⁻¹	SC	SMLR	R_p^2 为 0.45	[19]

续表 1

果蔬名称	光谱仪	检测模式	检测光谱范围	检测指标	建模方法	分析结果	文献
橘/橙	Labspec (ASD, USA), Luminar 5030(Brimrose, USA)	漫反射	波长 350 ~ 1 000 nm 波长 1 100 ~ 2 300 nm	SSC、TA、成熟指数、果肉坚实度等	PLS	RPD 为 1.0 ~ 2.33	[20]
	QualitySpec Pro A122300 (ASD, USA)	漫反射	波长 350 ~ 1 800 nm	SSC	PLS、PCA - BPNN	R_p 为 0.90	[21]
	S 3904 256Q(Hamamatsu, Japan)	漫反射	波长 400 ~ 1 000 nm	TSS、TA	PLS	R_p 为 0.84、0.85	[22]
	USB2000(Ocean optics, USA)	漫反射	波长 350 ~ 1 050 nm	SSC、TA、SSC/TA、BrimA	PCR、PLS	R_p 为 0.96、0.86、0.87、0.92	[23]
	USB4000(Ocean Optics, USA)	漫反射	波长 200 ~ 1 100 nm	SSC	WT - PLS、WT - LSSVR	R_p 为 0.877 ~ 0.918	[24]
猕猴桃	HR - 1024(SVC, USA)	透射	波长 350 ~ 2 500 nm	SSC、TA	PLS、PCR	R_p 为 0.91、0.73	[25]
	MMS1-NIR(Carl Zeiss, Germany)	漫反射	波长 330 ~ 1 140 nm	DM、SSC、颜色	PLS	R_p^2 为 0.97、0.93、0.88	[26]
	FP - 6200(Jasco, Japan)	透射	波长 400 ~ 1 000 nm	SSC、pH 值	PCA - PLS	R_p 为 0.93、0.943	[27]
桃子/油桃	Nexus FT-NIR (Thermo Electron, USA)	漫反射	波长 800 ~ 2 500 nm	坚实度	PLS	R_c 为 0.948	[28]
	Phazir 2400(Polychromix, USA)	漫反射	波长 1 600 ~ 2 400 nm	SSC、坚实度	MPLS、Local 算法	RPD 为 2.81、1.72	[29]
梨	QualitySpec spectrometer (ASD, USA)	漫反射	波长 350 ~ 1 800 nm	SSC、坚实度	MLR、PCR、PLSR	R_p 为 0.9121、0.8541	[30]
	Corona Fibre VIS/NIR(Carl Zeiss, Germany)	漫反射	波长 780 ~ 1 700 nm	SSC	PLS	RMSEP 为 0.44 °Brix	[31]
	USB4000 - VIS - NIR(Ocean Optics, USA)	漫反射	波长 350 ~ 1 035 nm	坚实度	PLS	SDR 为 0.88 ~ - 3.35	[32]
	LabSpec Pro A108310 (ASD, USA)、FNS - 6500 (FOSS, USA)、NIR - 512 (Ocean Optics, USA)	漫反射	波长 350 ~ 2 500 nm 波长 400 ~ 2 500 nm 波长 900 ~ 1 700 nm	SSC、坚实度	MPLS	RPD 为 1.28 ~ 2.04、1.34 ~ 2.20	[33]
	USB4000(Ocean Optics, USA)	透射	波长 550 ~ 850 nm	SSC	PLSR、LS - SVM	RPD 为 2.08	[34]
	NIR-Case (SACM, Italy)	透射	波长 600 ~ 1 000 nm	SSC、坚实度	线性回归	R_v 为 0.6 ~ 0.82、0.12 ~ 0.35	[35]
杏	MPA(Bruker Optics, Germany)	漫反射	波长 800 ~ 2 500 nm	β 隐黄质、 γ 胡萝卜素、 β 胡萝卜素、番茄红素、维生素 A 等	PLS	R^2 小于 0.45 (交互验证)	[36]
	MPA(Bruker Optics, Germany)	漫反射	波长 800 ~ 2 700 nm	SSC、TA、成分糖、成分酸、乙烯等	PCA、PLS	R_v 为 0.77 ~ 0.92	[37]
	S - 2000(Ocean optics, USA)	漫反射	波长 650 ~ 1 200 nm	SSC、TA、坚实度	PLS	R_c 为 0.96、0.97、0.90	[38]
	S - 2000(Ocean optics, USA)	漫反射	波长 650 ~ 1 200 nm	SSC、坚实度	PLS	R_p 为 0.84 ~ 0.86、0.85 ~ 0.87	[39]
	MATRIX-F FT-NIR(Bruker Optics, Germany)	漫反射	波数 12 000 ~ 4 000 cm^{-1}	坚实度、SSC、pH 值、苹果酸、柠檬酸	PLS	RPD 为 1.6 ~ 1.9、2 ~ 2.9、2.6、1.1 ~ 1.3、1.1 ~ 1.2	[40]

续表 1							
果蔬名称	光谱仪	检测模式	检测光谱范围	检测指标	建模方法	分析结果	文献
葡萄	Corona45 VIS-NIR (Carl Zeiss, Germany)	漫反射	波长 380 ~ 1 700 nm	SSC、还原糖、pH 值、TA、酒石酸、苹果酸	MPLS	RPD 为 2.53 ~ 3.34、1.93 ~ 3.91、1.43 ~ 1.81、1.21 ~ 1.35、1.19 ~ 1.38、1.11 ~ 1.40	[41]
	AvaSpec - 2048 (Avantes, Netherlands)	漫反射	波长 400 ~ 1 000 nm	SSC、TA、pH 值、花青素、总多酚	PLS	R_p 为 0.75 ~ 0.82、0.81 ~ 0.85、0.80 ~ 0.81、0.67 ~ 0.84、0.68 ~ 0.70	[42]
	NIRSystem 5000 (FOSS ,USA)	漫反射	波长 1 100 ~ 2 500 nm	糖化香气化合物	PLS	RPD 为 1.0 ~ 2.9	[43]
	6500(FOSS,USA)	漫反射	波长 400 ~ 2 500 nm	单宁、干物质	PLS	RPD 为 1.7、2.2	[44]
柚子	HR4000(Ocean Optics,USA)	透射	波长 350 ~ 1 040 nm	SSC、TA	iPLS	R_p 为 0.791 ~ 0.841、0.693 ~ 0.741	[45]
李/ 梅子	MPA(Bruker Optics, Germany)	漫反射	波长 800 ~ 2 700 nm	TSS、TA、糖酸比、坚实度、质量	PLS	R_v^2 为 0.817 ~ 0.959、0.608 ~ 0.830、0.718 ~ 0.896、0.623 ~ 0.791、0.577 ~ 0.817	[46]
	Phazir 2400 (Polychromix, USA)、Perten DA - 7000 (Perten,USA)	漫反射	波长 1 600 ~ 2 400 nm 波长 400 ~ 1 700 nm	SSC、坚实度	PLS	R_p^2 为 0.66 ~ 0.68、0.22 ~ 0.61	[47]
蓝莓	MPA(Bruker Optics, Germany)	漫反射	波数 12 000 ~ 3 600 cm^{-1}	TSS、总酚、总黄酮类物质、花青素、抗坏血酸	PLS	RPD 为 2.52、2.05、1.74、2.03、2.06	[48]
鳄梨	Matrix-F FT-NIR (Bruker Optics, Germany)	漫反射	波长 780 ~ 2 500 nm	干物质	PLS	SDR 为 1.92 ~ 2.75	[49]
香蕉	Labspec Pro Vis-NIR(ASD,USA)	漫反射	波长 367 ~ 2 388 nm	总类胡萝卜素、 β 胡萝卜素、 α 胡萝卜素、c 胡萝卜素、单宁	PLS	RPD 为 3.34、2.74、1.68、1.96、1.16	[50]
枣	Handy Lambda II(Spectra,Japan)	漫反射	波长 310 ~ 1 100 nm	SSC	PLS	R_p 为 0.63 ~ 0.91	[51]
枇杷	Nexus FT-NIR (Thermo Nicolet, USA)	漫反射	波长 800 ~ 2 500 nm	SSC、pH 值	PLS	R_c 为 0.842 ~ 0.991、0.831 ~ 0.820	[52]
杨梅	Nexus FT-NIR (Thermo Nicolet, USA)	漫反射	波长 800 ~ 2 500 nm	TA、苹果酸、柠檬酸	PLS	R_c 为 0.895 9、0.668 9、0.897 0	[53]
芒果	Corona 45 VIS-NIR (Carl Zeiss, Germany)	漫反射	波长 305 ~ 1 134 nm	坚实度	PLS	SDR 为 2.36	[54]
	Luminar 5030(Brimrose, USA)	漫反射	波长 1 200 ~ 2 200 nm	TSS、pH 值	PLS、MLR	R_p 为 0.762、0.705	[55]
	AOTF-NIR Luminar 5030 (Brimrose, USA)	漫反射	波长 1 100 ~ 2 300 nm	游离酸、油产量、果肉重、干物质	PLS	R_{ce} 为 0.771、0.895、0.625、0.605	[56]
	Labspec(ASD, USA)	漫反射	波长 350 ~ 1 000 nm	水分、干物质、含油量、成熟指数、游离酸	PLS	RPD 为 2.51 ~ 3.18	[57]
橄榄	Antaris(Thermo Nicolet, USA)	漫反射	波数 4 000 ~ 10 000 cm^{-1}	含油量、含水量	PLS	R_p^2 为 0.96、0.97	[58]
	AOFT-NIR Luminar 5030 (Brimrose, USA)	漫反射	波长 1 100 ~ 2 300 nm	含油量、含水量	PLS	R_{ce} 为 0.85 ~ 0.96、0.83 ~ 0.93	[59]
	NIRSystems 6500 SY-II (FOSS, USA)	漫反射	波长 400 ~ 2 498 nm	含油量、含水量、果重、核质量、成熟指数、果实形状、果皮形状等	MPLS	RPD 为 1.05 ~ 4.88	[60]

续表 1

果蔬名称	光谱仪	检测模式	检测光谱范围	检测指标	建模方法	分析结果	文献
	S2000 – TR (Ocean Optics, USA)	漫反射	波长 350 ~ 1 500 nm	损伤体积、吸收能	MPLS	R_p^2 为 0. 87、0. 90	[61]
草莓	Phazir 2400 (Polychromix , USA)	漫反射	波长 1 600 ~ 2 400 nm	SSC、pH 值、TA、坚实度	MPLS、Local 算法	RPD 为 1. 11 ~ 2. 15	[62]
桑葚	FieldSpec Pro FR (ASD, USA)	漫反射	波长 325 ~ 1 075 nm	TSS、pH 值	PLS、LSSVM、MLR	RPD 为 1. 823 2 ~ 2. 042 8、0. 780 3 ~ 3. 691 3	[63]
	FieldSpec Pro FR/A110070 (ASD, USA)	漫反射	波长 350 ~ 2 500 nm	SSC、pH 值、坚实度 (F_c, F_p)	PLS、PCR	R_p 为 0. 90、0. 83、0. 82、0. 84	[64]
	Varian Cary 500 (Labsphere, USA)	漫反射	波长 400 ~ 1 500 nm	成熟度、味觉、SSC	因子分析、PLS	R_e 为 0. 933、0. 176、0. 160	[65]
西红柿	Varian Cary 500 (Labsphere, USA)	漫反射	波长 400 ~ 1 500 nm	颜色指数、番茄红素、SS (提取)、坚实度、TA 等	PLS	SDR 为 5. 40、6. 35、1. 12、2. 03、1. 23	[66]
	FNS – 6500 (FOSS, USA)、DA – 7000 Flexi-Mode (Perten Instruments, USA)	漫反射	波长 400 ~ 2 500 nm 波长 400 ~ 1 700 nm	SSC、TA	MPLS	RPD 为 2. 22、1. 51	[67]
	UV3600 UV/VIS/NIR (Shimadzu, Japan)、FQA-NIR-GUN (FANTEC, Japan)	漫反射	波长 800 ~ 900 nm 波长 588. 2 ~ 1 091. 7 nm	摄氧率	ANN	R_e 为 0. 79	[68]
	BRAN + LUEBBE InfraAlyzer 500 (Bran + Luebbe Gmbh, Germany)	漫反射	波长 1 100 ~ 2 500 nm	结构参数、SSC、酒精不溶性固形物	PCA、PLS	RPD 为 1. 0 ~ 2. 71、1. 62、1. 00	[69]
青椒	USB2000 (Ocean Optics, USA)、Liga SWIR (STEAG Micro Parts, Germany)	漫反射	波长 340 ~ 1 014 nm 波长 850 ~ 1 888 nm	维生素 C	PLS	RPD 为 1. 85 ~ 2. 4	[70]
菊苣	FieldSpec Pro Jr. (ASD, USA)	漫反射	波长 350 ~ 2 500 nm	脆、甜、苦 (专家评分)	PLS	RPD 为 2. 35、2. 58、3. 23	[71]
芦笋	LabSpec Pro A108310 (ASD, USA)、FNS – 6500 (FOSS, USA)	漫反射	波长 350 ~ 2 500 nm 波长 400 ~ 2 500 nm	剪切力、切割能	MPLS	R_p^2 为 0. 55 ~ 0. 67、0. 60 ~ 0. 74	[72]
甘蓝菜	MPA FT-NIR (Bruker Optics, Germany)	漫反射	波长 780 ~ 2 500 nm	总氮含量	PLS	R_p^2 为 0. 988 1	[73]
甜椒	Corona Fibre VIS/NIR (Carl Zeiss, Germany)	漫反射	波长 780 ~ 1 690 nm	SSC、坚实度	PLS	RPD 为 2. 08、1. 71	[74]

注:TSS:总可溶性固形物;TA:滴定酸度;Kernel PLS :核偏最小二乘法;WC:小波压缩;PCA:主成分分析;BPNN: 反向传播神经网络;LSSVR:最小二乘支持向量回归; $R_c/R_p/R_e/R_t/R_w$:校正集/预测集/验证集/测试集/交互验证的相关系数 ; R_p^2/R_e^2 :预测集/验证集的决定系数;RMSEP:预测集均方根误差;RPD:相对差异百分比;SDR:标准偏差比。

除了果蔬品质的定量分析外,可见/近红外光谱分析技术在品质定性分析方面应用也较多,包括缺陷检测、成熟度或品质分级、储藏期/货架期判断等。

(1)果实缺陷检测:Teerachaichayut 等^[75]应用短波近红外 (波长 640 ~ 980 nm) 透射光谱预测山竹果实的半透明果肉缺陷情况,研究确定了最佳的光谱采集条件,留一交互验证判别分析结果的最佳分类精度为 92%,不过也指出,硬质果皮缺陷对检测有一定影响。Xing 等^[76]提出了一种基于苹果组织

弹性模量的软化指数进行苹果损伤检测的方法,采用德国 Carl Zeiss 公司的 Corona 光谱仪 (波长 400 ~ 1 700 nm) 获取光谱信息,用偏最小二乘回归模型预测 E-弹性模量,然后计算苹果表面感兴趣区域的软化指数来判别完好果和损伤果,判别正确率达到 95% 以上。Fu 等^[77]比较了透射和漫反射两种可见/近红外光谱检测模式对梨内部褐心缺陷的检测效果,研究采用的 3 种检测器的光谱范围分别为 400 ~ 1 028 nm、670 ~ 1 110 nm、800 ~ 2 630 nm,判别

分析模型预测结果显示,在水果柄蒂轴水平放置方位下获得的透射光谱的分类正确率最高,达到92%。Shenderoy 等^[78]研制了一种动态的光谱检测装置用于检测苹果的内部霉心,装置采用 Ocean Optics 公司的 USB2000 微型光谱仪(波长 400 ~ 1 000 nm),光谱采集后将样品切开,分别计算发霉区域面积和总截面面积,然后采用 PLSR 和典型判别分析方法对苹果霉心进行鉴别分析,对完好果的判别正确率为 92%,对腐烂值为 30% 的缺陷果的判别正确率为 100%。Magwaza 等^[79]研究了采自不同冠层的柑橘果皮缺陷的可见/近红外光谱预测潜力,样品采集完光谱后被置于 8℃ 下储藏 8 周,然后进行理化指标分析(包括果皮缺陷、颜色指数、果皮干物质、果皮糖类等),虽然直接用光谱进行果皮缺陷的检测因样品问题(校正集和预测集样品中有相当大比例的样品没有缺陷)难以实现,但光谱信息与果皮生化属性间的高相关性显示,该技术还是可以用于判断柑橘是否容易产生果皮缺陷。通过这些研究可以发现,可见/近红外光谱在果蔬内部和表面缺陷的鉴别中具有很大潜力,透射光谱更适宜于内部缺陷的检测,漫反射光谱可以对表面或近表面的缺陷进行有效鉴别。

(2) 成熟度或品质分级: Guidetti 等^[42]使用 AvaSpec - 2048 便携式光谱仪(Avantes, Eerbeek, Netherlands),采用 PLS - DA 方法进行葡萄的成熟度分类分析,通过对潜变量的旋转投影,将葡萄的光谱(波长 450 ~ 980 nm)按糖、酸度差异分成两组,基于 SSC 的分类正确率为 89%,基于酸度的分类正确率为 83%。Zou 等^[19]用 5 150、6 630、8 300 和 4 010 cm^{-1} 这 4 个波数的吸光度所建立的多元线性回归模型计算苹果的糖度,然后将苹果按糖度大于等于 13°Brix 和小于 13°Brix 分成 2 个等级,分类正确率达到 83%。Sirisomboon 等^[69]研究了西红柿不同成熟度(绿、粉、红)的近红外光谱(波长 1 100 ~ 2 500 nm)特征,并采用光谱主成分分析和簇类独立软模式法(Soft independent modeling of class analogies, SIMCA)方法建立了成熟度分类模型,基于绿色番茄平均归一化光谱的 PCA 分类模型具有最高的成熟度分辨能力(96.85%),对红色和粉色两种成熟度番茄的识别率达 100%。以上研究显示,目前果蔬的成熟度分级主要还是根据表皮色泽或是成分含量人为设定阈值进行分级,由于成分含量分布的连续性,在阈值附近容易产生较大的判别误差。

(3) 储藏期/货架期判断。果蔬的品质很大程度上取决于适当的采收时间。Paz 等^[15]应用 3 种光谱仪检测苹果糖度和坚实度之外,还对苹果的货架—

储藏期(0、8、14 d)进行了判别分类分析,通过建立 PLS - DA 分类模型,混合品种样品的判别正确率为 86.1%,单个品种样品的分类正确率为 86.6%。应用类似的研究方法,Paz 等^[33]还对梨的货架—储藏期(0、6、8 d)进行了判别分析,对应不同的仪器,判别正确率为 81.1% ~ 94.4%。Egidio 等^[80]研究了不同温度下鲜切菠萝的新鲜度变化情况,采集鲜切菠萝片的近红外漫反射光谱(波数 12 500 ~ 3 900 cm^{-1})及红外光谱,用二阶微分光谱的主成分光谱分析储存过程中化学和生化属性变化,在新鲜和“老”的样品间有明显的区分,并且可以定义不同温度下开始丧失新鲜度的时间,两种光谱的分析结果具有很好的一致性,结果显示:5.3、8.6 和 15.8℃ 下菠萝切片开始丧失新鲜度的时间分别是 4 ~ 5、3 ~ 4 和 1 d。Berardinelli 等^[40]研究了用可见/近红外光谱辨别杏在采后是否经过储藏,应用 SIMCA 方法建立采后样品(采后立即分析、采摘 3 d 后分析)光谱分类模型,分类正确率为 80% ~ 100%。Pérez-Marín 等^[47]对李子采摘后的冷藏时间(0、6、9 d)开展了研究,使用 Phazir 2 400 手持式 MEMS 光谱仪(Polychromix, USA)和 Perten DA - 7000 二极管阵列 VIS-NIR 光谱仪(Perten Instruments North America, USA),光谱范围分别为波长 1 600 ~ 2 400 nm 和波长 400 ~ 1 700 nm,采用 PLS-DA 方法建立判别模型,多品种混合的李子冷藏时间的最佳判别正确率为 83.7%,单个品种的李子冷藏时间最佳判别正确率为 94.5%;Pérez-Marín 等^[81]还对采后经不同冷藏时间的油桃样品进行了判别分析,220 个样品在(0℃,相对湿度 95%)储存 28 d,每间隔 7 d 进行光谱采集和理化分析,PLS2 - DA 分类模型对不同冷藏时间的油桃样品的判别正确率为 72.4% ~ 100%,验证结果为 66.7% ~ 100%。果蔬在采后储藏或出售过程中,成分会发生改变,导致新鲜度的变化,以上研究显示,通过可见/近红外光谱可准确判断果蔬采后的储藏期/货架期,该技术可作为判断采后果蔬新鲜程度的有效手段。

可见近红外光谱分析技术除了在以上常见的果蔬品质定量定性分析应用外,该技术还被用于果蔬生长或加工过程的监测,研究中使用的仪器、分析的方法等基本上大同小异,只是过程的监测往往需要持续一段时间。Zude 等^[82]应用德国 Carl Zeiss 公司的 MMS1 手持式光谱仪(波长 450 ~ 1 100 nm)监测树上柑橘的 SSC,建立经环境光校正的室外水果光谱与 SSC 的 PLS 模型,该模型在所记录的水果温度范围内对结果并无显著影响,研究结果显示高降水率对果实品质有严重影响,他们以特定品种的平均

收获日期为参考来预估对应品种单个水果的采收日期,并指出光谱无损监测可用于精细园艺管理中。Camps 等^[39]研究了基于可见/近红外光谱的杏采收日期判别,应用 Ocean Optics 公司的便携式光谱仪 S-2000(波长 650~1 200 nm, USA),跟踪监测果实在树上的成熟过程,按收获期将样本分成绿色果 P1(盛花期后 75~77 d)、果实成熟中间阶段 P2 和 P3(盛花期后 88~97 d)、果实成熟期 P4(盛花期后 106~108 d),每个品种在每个阶段的采摘量为 25 个,采用阶乘判别分析方法(Factorial discriminant analysis, FDA)对果实按采收期(成熟度)进行分类,基于光谱的分类模型的正确率达到 96%。Fernández-Navales 等^[83]对葡萄生长、酿酒以及陈酿过程中的还原糖含量进行了近红外光谱分析研究,应用 Ocean Optics 公司生产的便携式光谱对石英流动池内的样品进行扫描分析,用 PCA、PLS、MLR 等方法建立还原糖预测模型,通过 PLS 模型的潜变量载荷确定敏感波长,并用 MLR 模型进行验证,4 波长(909、951、961、975 nm) MLR 模型的决定系数 R^2 为 0.92,认为该研究结果可以证明近红外光谱分析技术对白葡萄酒和红葡萄酒的生产过程(包括葡萄生长、发酵及陈酿)进行监测是可行的。Pérez-Marín 等^[84]利用 NIR 光谱对树上成熟过程中油桃理化属性变化进行了研究,所使用的光谱仪器与文献[47]研究中的一样,选定了 144 个样品进行树上成熟过程分析,用便携式光谱仪在收获前每间隔 2~4 d 或 7 d 进行光谱采集,每次都从其中选 24 个样品用另一光谱仪采集其光谱并进行理化分析, MPLS 模型对 SSC 和坚实度的最佳预测结果分别为 $R^2=0.89$ 和 $R^2=0.86$ 。Sinelli 等^[85]应用近红外光谱分析技术检测蓝莓的空气渗透脱水过程,脱皮蓝莓被浸置于果糖、蔗糖和葡萄糖渗透溶液中 24 h,渗透交换过程通过质量平衡(水损失、固体增益、糖的摄入、总酚和花青素的变化)来确定,然后对未经处理和浸置处理后的浆果进行空气干燥,在此过程中,通过采集样品的近红外傅里叶变换漫反射光谱(MPA, Bruker Optics, Germany)对蓝莓化学营养成分和结构的变化进行监测,数据分析结果显示,近红外光谱能够区分未经处理和经渗透脱水的蓝莓样品,为了研究渗透脱水过程中糖和水这两种主要成分的变化还进行了二维相关光谱分析,认为 NIR 光谱分析技术适合用于渗透和空气干燥脱水控制系统的过程监控。Bertone 等^[86]为了实现通过苹果在树上生长时的每个成熟阶段的特征来判断最佳采收期,采用 UV-VIS(波长 350~800 nm, Cary 500, Varian Co., USA)和 NIR(波数 4 000~12 000 cm^{-1} , Matrix-F,

Bruker Optics, Germany)光谱分析监测果实的 SSC、坚实度、淀粉含量和叶绿素含量的变化,在预计采收期的前 3 周至后两周时间段内,每间隔 5 d 对 60 个样本进行检测分析,对单个水果的采收时间预测标准误差为 2.8 d,对每个检测阶段所有样本平均的采收时间预测标准误差为 1.0 d。通过分析可见/近红外光谱差异监测果蔬生长过程中品质指标的变化情况,更能精确表达果实的实际成熟状态,这比通常的计算生长期、人为主观经验分析等方法更客观、也更能合理确定果蔬适宜的采收日期;在果蔬加工过程中应用该技术也可以根据能不同加工阶段的实际状态更合理地控制或调整加工时间和方法。过程监控中研究中(特别是果蔬生长过程监控)往往使用便携式光谱仪,在持续的监测过程中,环境等变化因素比较多,有可能对光谱分析和建模结果造成影响,现有研究较少关注。

此外,可见/近红外光谱还被用于与果蔬品质相关的生长环境条件分析研究。Nagl 等^[87]研究了灌溉条件对应用 NIR 光谱预测芒果成熟期的影响,在成熟阶段的最后三周选 6 d 对灌溉和非灌溉果树的果实进行抽样分析,光谱分析结果显示,灌溉和非灌溉的果实在早期有区别,但后期差异不明显,灌溉果实的干物质光谱预测相关系数较高,相反的非灌溉果实的酸度光谱预测相关系数较高,作者建议在考虑灌溉效果时可以将酸度作为采收指标。Pérez-Marín 等^[81]在研究采后经不同冷藏时间的油桃样品的判别时,也对不同灌溉方式进行了分析,220 个样品非别采自 2 种不同灌溉方式的果树(Full irrigation, FI 和 Regulated deficit irrigation, RDI), PLS2-DA 分类模型对不同灌溉方式对应的油桃判别正确率为 56.7%~84.4%,验证结果为 33.3%~100%。

2.1.2 安全检测

可见/近红外光谱分析技术在果蔬安全检测方面的应用不如品质检测普遍,但也获得一定的关注和认可。农产品易受病虫侵染,近红外光谱分析技术在谷物的病虫侵染鉴别中应用较多,果蔬的研究相对较少。Peshlov 等^[88]对蓝莓病虫感染的近红外光谱分析方法开展了研究,他们利用判别偏最小二乘方法对三种光谱仪(Ocean Optics SD2000, 波长 650~1 100 nm; Perten DA700, 波长 600~1 690 nm; MS-257, 波长 950~1 390 nm)在野生蓝莓幼虫检测中的效果进行了对比,前两个光谱仪的最佳判别正确率是 77.9% 和 81.7%, MS-257 因光谱噪声比较大鉴别效果较差。Wang 等^[51]在应用可见/近红外漫反射光谱(波长 300~1 100 nm)检测枣的 SSC

同时,还对果实外部病虫害感染进行了研究,通过逐步判别分析方法分别选出原始光谱和微分光谱用于区分虫侵的最佳波长,建立分类模型,结果显示,校正模型对完好果和病虫害感染果的区分正确率为 87%~100%,预测集的区分正确率为 86.7%~100%。果蔬类型不同,易受虫侵危害的概率和影响程度亦不同,现有的相关研究较少,检测结果差异较大。转基因技术引起了全球对转基因食品的安全性考量,转基因食品的鉴别技术也因而获得关注,谢丽娟等^[89~91]成功地应用 NIR 光谱分析技术对转基因番茄进行鉴别,分类正确率极高。近红外光谱分析技术在微量成分检测方面的局限性在一定程度上抑制了它在化学危害和生物危害检测领域的推广,虽有个别学者尝试将该技术用于对农药残留、细菌污染等食品安全问题的检测,但研究不具普遍性,可行性需要更多可靠的研究结果才能得以验证。

2.1.3 品质与安全的溯源

果蔬产品的可追溯性指的是对果蔬产品在种植、采收、加工、销售的各个阶段的跟踪能力,可以控制和改善果蔬的品质和安全问题。用于原材料及其成分的检测技术是溯源系统必不可少的部分,目前有许多技术可提供可追溯信息,如稳定同位素测量、光谱技术、色谱技术、质谱技术等,NIR 光谱分析技术因其在果蔬品种、产地检测方面有很好的识别能力,已逐渐成为果蔬品质与安全溯源的一个有效手段。不同品种果蔬在形态或成分含量上的差异、不同地域果蔬易受气候、环境、地理条件等影响,果蔬或其产品的某些有机化合物的近红外光谱响应是不同的。葡萄酒和橄榄油是基于近红外光谱的品种和产地鉴别研究中最常见的两种对象,只是大多数都是对成品的区分,对原材料葡萄或是橄榄的研究比较少。Arana 等^[92]采用 NIR 光谱分析方法鉴别来自 2 个产地(Cadreira & Villamayor de Monjardin)的 2 种葡萄(Viura & Chardonnay),判别分析结果对品种的分辨率为 97.2%、对产地的分辨率为 79.2%。Fu 等^[93]应用 FT-NIR 光谱鉴别 2 个产地的 2 种枇杷,应用 PCA-PNN 方法分别建立了同品种样本的产地鉴别模型、同产地样本的品种鉴别模型、混合产地的品种鉴别模型、混合品种产地鉴别模型以及混合品种及产地鉴别模型,训练集的正确率为 76%~96%,测试集的正确率为 69%~93%,结果显示单品种或单产地模型的鉴别效果明显优于混合模型的鉴别效果。Tewari 等^[94]采用 FT-NIR 技术和 GA-ANN 及 CA(Correspondences analysis)方法开展了柑橘品种和产地的分类鉴别研究,他们认为该方法对柑橘品种具有非常好的鉴别效果(平均正确率达

85%),对柑橘产地也具有比较好的鉴别效果。Camps 等^[38]在应用便携式可见/近红外光谱开展杏品质检测的同时,也对样品的品种(Bergarouge、Harostar 和 Kioto)进行了分类鉴别研究,阶乘判别分析(FDA)结果显示品种的分类正确率大于 86%。Dupuy 等^[58]采用 K-Means 方法对橄榄的近红外光谱进行聚类分析,研究所用的橄榄样品含不同品种、产地和采摘时间,K-means 聚类结果将样品按品种分成了 5 类,达到了 100%的正确率。Sánchez 等^[62]在进行草莓品质的检测时,应用近红外光谱(波长 1 600~2 400 nm)和 PLS-DA 分类方法对草莓进行品种鉴别研究,分类正确率为 57%~78%。以上研究结果显示,可见/近红外光谱分析技术对果蔬品种与产地识别率还是相当高的,特别是当模型针对相同产地或相同品种时,识别率极高,由此可见,在进行果蔬产地或品种追溯时,为了提高识别效果,建立或选择模型时要充分考虑模型的针对性。

2.2 拉曼光谱分析技术在果蔬品质与安全检测中的应用

2.2.1 品质检测

与近红外光谱分析类似,拉曼光谱同样可用于果蔬成分的定量分析。拉曼光谱定量分析应用最多的是类胡萝卜素含量的检测,因多烯链中 C—C 键伸缩振动,类胡萝卜素在波数 1 100~1 200 cm⁻¹和波数 1 400~1 600 cm⁻¹有 2 个明显的拉曼峰,这个特征可用于各种不同组织中类胡萝卜素的鉴别和定量。在果蔬类胡萝卜素检测中,Bhosale 等^[95]应用共振拉曼光谱预测完整果蔬(西红柿、胡萝卜、橙、菠菜、黑葡萄)及其果汁中的类胡萝卜素含量,并与 HPLC 的检测结果建立相关关系,西红柿表面的拉曼信号与 HPLC 测得的类胡萝卜素水平在完全成熟、部分成熟、未成熟 3 个阶段的决定系数 R^2 分别为 0.96、0.986、0.90,稀释果汁和未经稀释果汁的拉曼信号与 HPLC 检测结果的相关系数分别为 0.98 和 0.94。Schulz 等^[96]应用 RFS100 型 NIR-FT-Raman 光谱仪进行多种蔬菜(胡萝卜、西红柿、法国豆、西兰花、南瓜、玉米、红辣椒)和水果(油桃、杏和西瓜)中的类胡萝卜素检测,结果显示拉曼光谱可用于类胡萝卜素的顺反异构研究,还应用拉曼映射技术研究了单个类胡萝卜素的分布,表明同一样本中的 7-、8-和 9-双键共轭类胡萝卜素可以独立地进行分析。Baranska 等^[97]比较了傅里叶拉曼光谱、红外光谱和近红外光谱检测番茄及番茄制品中的番茄红素和 β -胡萝卜素,番茄的拉曼光谱有明显的类胡萝卜素谱峰,番茄红素和 β -胡萝卜素的拉曼光谱预测模型决定系数 R^2 分别为 0.91 和 0.89,这

一预测精度介于红外光谱和近红外光谱之间。Bicanic 等^[98]也开展了类似的研究,使用拉曼光谱检测新鲜番茄匀浆的反式番茄红素含量,最显著的拉曼峰出现在波数 $1\,520\text{ cm}^{-1}$,该峰位置对应番茄红素中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动,但该峰强度与反式番茄红素相关性较低($R^2=0.52$);还采用共振拉曼光谱检测芒果匀浆中的 β -胡萝卜素含量^[99],拉曼信号强度和 β -胡萝卜素浓度间的相关性极高($R=0.961\,8$)。González 等^[100]应用传输共振拉曼光谱直接监控鲜食葡萄在低功率 UV-LED 照射过程中的 β 胡萝卜素含量,这是拉曼光谱分析技术在果蔬成分检测领域走向实际应用的开始。

除类胡萝卜素以外,Muik 等^[101]结合傅里叶拉曼光谱和偏最小二乘回归方法,预测橄榄中的游离脂肪酸含量,橄榄样品的游离脂肪酸含量(以油酸计)范围为 $0.15\% \sim 3.79\%$,预测模型的 RMSEP 为 0.28% 。Schulz 等^[102]除了开展了果蔬中类胡萝卜素检测外,也应用傅里叶拉曼光谱分析了辣椒中的胡椒、精油等含量,还研究了不同样品的显微图像和胡椒分布的拉曼映射,拉曼光谱和色谱分析结果具有较高相关性,其中胡椒、精油、 α -pinene、 β -pinene 和柠檬烯的决定系数 R^2 为 $0.82 \sim 0.84$ 。Nikbakht 等(2011)^[103]应用色散拉曼光谱仪测量西红柿质量参数(SCC,颜色指数),波数 $800 \sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 的 PCR 和 PLS 模型对颜色指数的预测误差为 0.33 和 0.38 ,对 SSC 的预测误差为 0.30% 和 0.38% 。

拉曼光谱分析技术在果蔬品质定性分析中的应用有:①品质分级,如:Muik 等^[108]在开展橄榄脂肪酸含量定量分析的同时,还根据欧盟的规定对橄榄按脂肪酸含量进行分级,分类的正确率达到 80% 。②成熟度辨别,如:López-Sánchez 等^[104]通过获取不同生长阶段橄榄不同部位(果皮、果肉、果核)的拉曼光谱信息,追踪油分的累积过程,研究发现拉曼光谱在波数 $1\,440\text{ cm}^{-1}$ 的频谱特征跟果实油含量有很好的相关性,波数 $1\,525\text{ cm}^{-1}$ 和波数 $1\,605\text{ cm}^{-1}$ 处的频谱特征可以用于辨别橄榄生长过程中类胡萝卜素和酚类物质的增加以及成熟过程中这 2 种物质的减少。③缺陷或损伤检测,如:Muik 等^[105]结合傅里叶拉曼光谱和模式识别方法鉴别橄榄的不同品质(完好的、有冻伤的、从地上捡起的、发酵的、有疾病的),SIMCA 模型的预测准确率大于 92% ,橄榄果的有效分选有助于提高橄榄油的品质,其研究还证实橄榄在成熟过程中类胡萝卜素和酚醛含量会增加。Guzmán 等^[106]也开展了类似研究,应用低分辨率拉曼光谱仪对橄榄油加工前的橄榄进行分级,结合 SIMCA、PLS-DA、KNN 等分类方法,对“从树上采的

果”和“从地上捡的果”(含冻伤果和发酵果)的最佳的辨别正确率分别为 100% 和 97% 。高晓阳等^[107~108]研发了基于拉曼光谱的实时无损自动检测分类虚拟仪器分级系统样机,系统依据所研究的苹果表面擦伤拉曼光谱,通过设计的 LabVIEW 虚拟仪器控制系统实时完成苹果分级,对无擦伤、轻擦伤和重擦伤苹果组的分级平均准确率分别为 100% 、 99% 、 97% 。

虽然拉曼光谱在果蔬品质检测中的应用不是很广,特别是在定量分析中能检测的成分指标极少,但由于拉曼光谱具有指纹特征,所以对它所检测的成分含量(特别是类胡萝卜素)能够获得极好的预测效果,基于这一原因,目前拉曼光谱的检测对象也具有一定的选择性,主要对象是那些在成熟过程中或加工过程中类胡萝卜含量变化较显著的果蔬。

2.2.2 安全检测

拉曼光谱在果蔬安全检测中的应用主要是对农残的检测。Shende 等^[109~110]发明了一种 SERS 采样装置用于检测水果表面及提取的果汁中的农残,大部分有机磷农药的检出限为 $100 \sim 10\text{ mg/L}$,苹果表面的地虫磷检出限为 1% ;之后又发明了改进的金属掺杂溶胶-凝胶采样装置可以使农残的检出限提高到 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 。Zhang 等^[111]的研究也证实了傅里叶拉曼光谱可用于检测果蔬的有效成分以及果蔬表面的农残,还比较了两个激发波长(514.5 nm 和 $1\,064\text{ nm}$)的光谱差异,发现 $1\,064\text{ nm}$ 激发波长下胡萝卜素的共振拉曼效应减小、可有效抑制荧光。张丹等^[112]采用显微激光拉曼光谱技术研究了未经任何处理和经过清洁处理的多种蔬菜和水果表面的拉曼光谱,结果同样显示拉曼光谱在研究蔬菜、水果表面的组成和农残具有可行性;Liu 等^[113]、孙云云等(2011)^[114]也开展了显微拉曼光谱技术用于水果表面农残检测的研究。Xie 等^[115]应用表面增强拉曼光谱快速检测蔬菜的甲胺磷农残,研究结果显示,蔬菜表面甲胺磷农残在 $0.01 \sim 1\,000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的拉曼信号有非常好的线性相关性,在 $4, 8, 15\text{ }\mu\text{g/mL}$ 3 个水平下进行的回收率试验结果为 $86.7\% \sim 99.6\%$,标准偏差为 $1.2\% \sim 2.5\%$,显示了该方法良好的可重复性。Liu 等^[116]研究了应用银涂层纳米金拉曼增强光谱识别和检测多种水果表皮的农残,研究显示: Au@Ag 纳米粒子对含硫农药的拉曼增强效应比 Au 或是 Ag 纳米粒子要高约 2 个数量级,可用于苹果、葡萄、芒果、梨、桃等水果表面农残(如硫代氨基甲酸盐和有机磷化合物)的检测,该技术在农产品农残的现场评估和鉴定中有巨大潜力。Liu 等^[117]也采用了表面增强拉曼光谱技术检测水果表面的农残

(西维因、亚胺硫磷、谷硫磷),用 PLS 和 PCA 方法进行定性和定量建模分析,在 99.86% 的置信区间,苹果表面的西维因检出限为 4.51 mg/L、亚胺硫磷检测限为 mg/L、谷硫磷检测限为 6.66 mg/L,西红柿表面这 3 种农残的检出限分别为 5.35 mg/L、2.91 mg/L、2.94 mg/L,回收率为 78% ~ 124%,该研究结果再次证明表面增强拉曼光谱技术是检测果蔬农残的一种快速有效的方法。从以上研究可见,拉曼光谱在果蔬农残检测中有极好的应用潜力,特别是光谱增强技术的采用提高了检测精度,明显优于近红外光谱。

微生物污染是引起食源性疾病的主要因素,拉曼光谱在微生物污染检测方面也有一些研究。

Yang 和 Irudayaraj^[118]首次用傅里叶拉曼检测了苹果表面的食源性微生物,研究显示 5 株不同的大肠杆菌可以被成功地检测出来且能 100% 区分其是病原菌还是非病原菌。Bonora 等^[119]应用傅里叶拉曼光谱鉴别微生物疾病,研究发现拉曼光谱可用于猕猴桃皮病的早期预测。虽然以上两个研究都显示拉曼光谱在该研究中对检测对象具有极好的鉴别效果,但鲜少的应用还是容易引起对拉曼技术在该研究方向推广可行性的疑虑,仍需要更多的相关研究来验证。

2.3 两种光谱分析技术在果蔬品质与安全检测中的优势与不足

表 2 概括了近红外光谱分析技术和拉曼光谱分析技术在果蔬品质与安全检测中的优势与不足。

表 2 近红外光谱分析技术与拉曼光谱分析技术在果蔬品质与安全检测中的优势与不足
Tab.2 Comparison of advantages and disadvantages of near infrared spectroscopy and Raman spectroscopy in quality and safety inspection of fruits and vegetables

近红外光谱分析技术		拉曼光谱分析技术
优点	样品	可直接测定完整果蔬、果汁、果肉匀浆等;激光束聚焦直径小,样品可以是毫克甚至微克的数量级。
	采样方式	灵活,无需样品预处理,可对果蔬样品进行非接触的无损伤检测。
	分析速度	快,可同时对果蔬样品多个组分或指标进行分析。
	特殊性	拉曼光谱具有指纹光谱特性,选择性强;水是很弱的拉曼散射物质,而无需考虑水分子振动的影响,适合高含水样品的检测。
不足		由于测定的是倍频和合频吸收故灵敏度较低,不适合果蔬中微痕量成分分析。
		是一种间接方法,需大量果蔬样本建立相关的模型。模型通用性差,检测条件或仪器参数变化时模型需更新或重建。

3 展望

20 世纪 90 年代以来,快速、无损、绿色的光谱分析技术在果蔬品质与安全检测领域的开展广泛研究,现有的研究成果不仅显示了光谱分析技术在该领域的成功应用,也体现出其强劲的发展势头和潜力。纵观可见/近红外光谱和拉曼光谱分析技术在果蔬品质与安全检测领域的发展过程及目前现状,推测其今后发展趋势:

(1)在研究方面:检测对象和检测指标将会更广泛;为了提高光谱模型稳定性和预测精度以及模型对不同环境参数的适应性,新的或改进的化学计量学方法及参数补偿算法将被尝试和采用;光与果蔬组织的实际相互作用和传输过程研究将引起更多重视;随着光谱成像技术的发展,光谱与图像信息的结合将更普遍。

(2)在应用方面:应用于果蔬生长和采后储藏

加工监测的便携式果蔬品质光谱分析仪器开发将是本领域发展重点之一,更突出小型化、低成本、低功耗、专用化等优势;随着先进光谱仪、光纤技术的发展,融合了光谱分析技术的大型果蔬品质与安全分级生产线将进一步发展,更突出功能齐全、自动化程度高等优点;无论是便携式仪器还是大型分级生产线,操作简便、受环境干扰影响小、模型稳定精度高都仍将是仪器研发的关键点。

实际上,除了本文所述的 2 种在果蔬品质与安全检测研究中应用最普遍的光谱无损检测技术外,其他如荧光光谱分析、X 射线光谱分析以及时间分辨光谱分析也在本领域有一些相关研究;此外,近年来逐渐兴起的太赫兹光谱分析技术也吸引了越来越多的关注,已有研究人员尝试将该技术用于果蔬的品质与安全检测(如西红柿损伤、水果表面农残等)。光谱分析技术作为果蔬品质与安全检测的一种有效手段,它的发展也将进一步推动果蔬产业的健康发展。

参 考 文 献

- 1 Preliminary 2011 Data Now Available. <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>.
- 2 The agricultural trade domain covers detailed food and agriculture exports and imports. <http://faostat.fao.org/site/342/default.aspx>.
- 3 Roberts C A. The food safety information handbook [M]. USA, Oryx Press, 2001.
- 4 莫润阳. 无损检测技术在水果品质评价中的应用[J]. 物理, 2004, 33(11): 848 ~ 851.
Mo Runyang. Nondestructive quality testing of fruit[J]. Physics, 2004, 33(11): 848 ~ 851. (in Chinese)
- 5 周祖镠. 农业物料学[M]. 北京: 农业出版社, 1994.
- 6 陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007.
- 7 杨旭纲, 吴琪琳. 拉曼光谱的分析与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- 8 Nicolai B M, Beullens K, Bobelyn E, et al. Nondestructive measuring of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: a review [J]. Postharvest Biology and Technology, 2007, 46(2): 99 ~ 118.
- 9 Liu Y, Ying Y, Fu X, et al. Experiments on predicting sugar content in apples by FT-NIR technique [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80(3): 986 ~ 989.
- 10 Nicolai B M, Theron K I, Lammertyn J. Kernel PLS regression on wavelet transformed NIR spectra for prediction of sugar content of apple [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2007, 85(2): 243 ~ 252.
- 11 Qing Z, Ji B, Zude M. Wavelength selection for predicting physicochemical properties of apple fruit based on near-infrared spectroscopy [J]. Journal of Food Quality, 2007, 30(4): 511 ~ 526.
- 12 Zou X, Zhao J, Li Y. Selection of the efficient wavelength regions in FT-NIR spectroscopy for determination of SSC of 'Fuji' apple based on BiPLS and FiPLS models [J]. Vibrational Spectroscopy, 2007, 44(2): 220 ~ 227.
- 13 Zou X, Zhao J, Huang X, et al. Use of FT-NIR spectrometry in non-invasive measurements of soluble solid contents (SSC) of 'Fuji' apple based on different PLS models [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2007, 87(1): 43 ~ 51.
- 14 Saritporn V, Zhao J, Chen Q, et al. Application of FT-NIR spectroscopy to the measurement of fruit firmness of "Fuji" apples [J]. Maejo International Journal of Science and Technology, 2008, 2(1): 13 ~ 23.
- 15 Paz P, Sánchez M, Pérez-Marín D, et al. Evaluating NIR instruments for quantitative and qualitative assessment of intact apple quality [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2009, 89(5): 781 ~ 790.
- 16 Fan G, Zha J, Du R, et al. Determination of soluble solids and firmness of apples by Vis/NIR transmittance [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 93(4): 416 ~ 420.
- 17 Bobelyn E, Serban A, Nicu M, et al. Postharvest quality of apple predicted by NIR-spectroscopy: study of the effect of biological variability on spectra and model performance [J]. Postharvest Biology and Technology, 2010, 55(2): 133 ~ 143.
- 18 Jha S N, Ruchi G. Non-destructive prediction of quality of intact apple using near infrared spectroscopy [J]. Journal of Food Science and Technology, 2010, 47(2): 207 ~ 213.
- 19 Zou X, Zheng J, Li Y. Objective quality assessment of apples using machine vision, NIR spectrophotometer, and electronic nose [J]. Transactions of the ASABE, 2010, 53(3): 1 351 ~ 1 358.
- 20 Cayuela J A, Weiland C. Intact orange quality prediction with two portable NIR spectrometers [J]. Postharvest Biology and Technology, 2010, 58(2): 113 ~ 120.
- 21 Liu Y, Sun X, Ouyang A. Nondestructive measurement of soluble solid content of navel orange fruit by visible-NIR spectrometric technique with PLSR and PCA - BPNN [J]. LWT - Food Science and Technology, 2010, 43(4): 602 ~ 607.
- 22 Antonucci F, Pallottino F, Paglia G, et al. Non-destructive Estimation of mandarin maturity status through portable Vis-NIR spectrophotometer [J]. Food and Bioprocess Technology, 2011, 4(5): 809 ~ 813.
- 23 Jamshidi B, Minaei S, Mohajerani E, et al. Reflectance Vis/NIR spectroscopy for nondestructive taste characterization of Valencia oranges [J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2012, 85: 64 ~ 69.
- 24 Liu Y, Gao R, Sun X, et al. Improvement of near-infrared spectral calibration models for Brix prediction in 'Gannan' navel oranges by a portable near-infrared device [J]. Food and Bioprocess Technology, 2012, 5(3): 1 106 ~ 1 112.
- 25 Ruslan R, Ehsani R, Lee W S. Quantification of total soluble solids and titratable acidity for citrus maturity using portable Vis-NIR spectroradiometer [J]. Applied Engineering in Agriculture, 2012, 28(5): 735 ~ 743.
- 26 McGlone V A, Clark C J, Jordan R B. Comparing density and VNIR methods for predicting quality parameters of yellow-fleshed kiwifruit (*Actinidia chinensis*) [J]. Postharvest Biology and Technology, 2007, 46(1): 1 ~ 9.
- 27 Moghimi A, Aghkhani M H, Sazgarnia A, et al. Vis/NIR spectroscopy and chemometrics for the prediction of soluble solids content and acidity (pH) of kiwifruit [J]. Biosystems Engineering, 2010, 106(3): 295 ~ 302.
- 28 Fu X, Ying Y, Zhou Y, et al. Application of NIR spectroscopy for firmness evaluation of peaches [J]. Journal of Zhejiang University Science B, 2008, 9(7): 552 ~ 557.
- 29 Sánchez M, Habaa M, Guerrero J, et al. Testing of a local approach for the prediction of quality parameters in intact nectarines using a portable NIRS instrument [J]. Postharvest Biology and Technology, 2011, 60(2): 130 ~ 135.

- 30 Liu Y, Chen X, Sun X, et al. Non-destructive measurement of pear internal quality indices by visible and near-infrared spectrometric techniques [J]. New Zealand Journal of Agricultural Research, 2007, 50(5): 1 051 ~ 1 057.
- 31 Nicolai B M, Verlinden B E, Desmet M, et al. Time-resolved and continuous wave NIR reflectance spectroscopy to predict soluble solids content and firmness of pear [J]. Postharvest Biology and Technology, 2008, 47(1): 68 ~ 74.
- 32 Cavaco A M, Pinto P, Antunes M D, et al. 'Rocha' pear firmness predicted by a Vis/NIR segmented model [J]. Postharvest Biology and Technology, 2009, 51(3): 311 ~ 319.
- 33 Paz P, Sánchez M, Pérez-Marín D, et al. Instantaneous quantitative and qualitative assessment of pear quality using near infrared spectroscopy [J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2009, 69(1): 24 ~ 32.
- 34 Sun T, Lin H, Xu H, et al. Effect of fruit moving speed on predicting soluble solids content of 'Cuiguan' pears (*Pomaceae pyrifolia Nakai cv. Cuiguan*) using PLS and LS-SVM regression [J]. Postharvest Biology and Technology, 2009, 51(1): 86 ~ 90.
- 35 Machado N P, Fachinello J C, Galarca S P, et al. Pear quality characteristics by Vis/NIR spectroscopy [J]. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 2012, 84(3): 853 ~ 863.
- 36 Ruiz D, Reich M, Bureau S, et al. Application of reflectance colorimeter measurements and infrared spectroscopy methods to rapid and nondestructive evaluation of carotenoids content in Apricot (*Prunus armeniaca* L.) [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2008, 56(13): 4 916 ~ 4 922.
- 37 Bureau S, Ruiz D, Reich M, et al. Rapid and non-destructive analysis of apricot fruit quality using FT-near-infrared spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2009, 113(4): 1 323 ~ 1 328.
- 38 Camps C, Christen D. Non-destructive assessment of apricot fruit quality by portable visible-near infrared spectroscopy [J]. LWT - Food Science and Technology, 2009, 42(6): 1 125 ~ 1 131.
- 39 Camps C, Christen D. On-tree follow-up of apricot fruit development using a hand-held NIR instrument [J]. Journal of Food, Agriculture and Environment, 2009, 7(2): 394 ~ 400.
- 40 Berardinelli A, Cevoli C, Silaghi F A, et al. FT-NIR Spectroscopy for the quality characterization of apricots (*Prunus Armeniaca* L.) [J]. Journal of Food Science, 2010, 75(7): 462 ~ 468.
- 41 González-Caballero V, Sánchez M, López M, et al. First steps towards the development of a non-destructive technique for the quality control of wine grapes during on-vine ripening and on arrival at the winery [J]. Journal of Food Engineering, 2010, 101(2): 158 ~ 165.
- 42 Guidetti R, Beghi R, Bodria L. Evaluation of grape quality by a simple Vis/NIR system [J]. Transactions of the ASABE, 2010, 53(2): 1 ~ 8.
- 43 Boido E, Fariña L, Carrau F, et al. Characterization of glycosylated aroma compounds in tannat grapes and feasibility of the near infrared spectroscopy application for their prediction [J]. Food Analytical Methods, 2013, 6(1): 100 ~ 111.
- 44 Cozzolino D, Cynkar W U, Damberg R G, et al. Measurement of condensed tannins and dry matter in red grape homogenates using near infrared spectroscopy and partial least squares [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2008, 56(17): 7 631 ~ 7 636.
- 45 Puangsombut A, Pathaveerat S, Terdwongworakul A, et al. Evaluation of internal quality of fresh-cut pomelo using Vis/NIR transmittance [J]. Journal of Texture Studies, 2012, 43(6): 445 ~ 452.
- 46 Louw E D, Theron K I. Robust prediction models for quality parameters in Japanese plums (*Prunus salicina* L.) using NIR spectroscopy [J]. Postharvest Biology and Technology, 2010, 58(3): 176 ~ 184.
- 47 Pérez-Marín D, Paz P, Guerrero J, et al. Miniature handheld NIR sensor for the on-site non-destructive assessment of post-harvest quality and refrigerated storage behavior in plums [J]. Journal of Food Engineering, 2010, 99(3): 294 ~ 302.
- 48 Sinelli N, Spinardi A, Egidio V D, et al. Evaluation of quality and nutraceutical content of blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.) by near and mid-infrared spectroscopy [J]. Postharvest Biology and Technology, 2008, 50(1): 31 ~ 36.
- 49 Wedding B B, White R D, Grauf S, et al. Non-destructive prediction of 'Hass' avocado dry matter via FT-NIR spectroscopy [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, 91(2): 233 ~ 238.
- 50 Davey M W, Saeys W, Hof E, et al. Application of visible and near-infrared reflectance spectroscopy (Vis/NIRS) to determine carotenoid contents in banana (*Musa* spp.) fruit pulp [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2009, 57(5): 1 742 ~ 1 751.
- 51 Wang J, Nakano K, Ohashi S. Nondestructive evaluation of jujube quality by visible and near-infrared spectroscopy [J]. LWT - Food Science and Technology, 2011, 44(7): 1 119 ~ 1 125.
- 52 Fu X, Li J, Zhou Y, et al. Determination of soluble solid content and acidity of loquats based on FT-NIR spectroscopy [J]. Journal of Zhejiang University Science B, 2009, 10(2): 120 ~ 125.
- 53 Xie L, Ye X, Liu D, et al. Prediction of titratable acidity, malic acid, and citric acid in bayberry fruit by near-infrared spectroscopy [J]. Food Research International, 2011, 44(7): 2 198 ~ 2 204.
- 54 Valente M, Leardi R, Self G, et al. Multivariate calibration of mango firmness using Vis/NIR spectroscopy and acoustic impulse method [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 94(1): 7 ~ 13.
- 55 Jha S N, Jaiswal P, Narsaiah K, et al. Non-destructive prediction of sweetness of intact mango using near infrared spectroscopy [J]. Scientia Horticulturae, 2012, 138: 171 ~ 175.
- 56 Cayuela J A, García J M, Caliani N. NIR prediction of fruit moisture, free acidity and oil content in intact olives [J]. Grasas Y

- Aceities, 2009, 60(2): 194 ~ 202.
- 57 Cayuela J A, Camino M D C P. Prediction of quality of intact olives by near infrared spectroscopy [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2010, 112(11): 1 209 ~ 1 217.
- 58 Dupuy N, Galtier O, Dre u Y L, et al. Chemometric analysis of combined NIR and MIR spectra to characterize French olives. European Journal of Lipid Science and Technology, 2010, 112(4): 463 ~ 475.
- 59 Gracia A, León L. Non-destructive assessment of olive fruit ripening by portable near infrared spectroscopy [J]. Grasas Y Aceities, 2011, 62(3): 268 ~ 274.
- 60 Morales-Sillero A, Fernández-Caban s V, Casanova L, et al. Feasibility of NIR spectroscopy for non-destructive characterization of table olive traits [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 107(1): 99 ~ 106.
- 61 Jiménez-Jiménez F, Castro-García S, Blanco-Rold n G L, et al. Non-destructive determination of impact bruising on table olives using Vis-NIR spectroscopy [J]. Biosystems Engineering, 2012, 113(4): 371 ~ 378.
- 62 Sánchez M, Haba M J D, Ben tez-López M, et al. Non-destructive characterization and quality control of intact strawberries based on NIR spectral data [J]. Journal of Food Engineering, 2012, 110(1): 102 ~ 108.
- 63 Huang L, Wu D, Jin H, et al. Internal quality determination of fruit with bumpy surface using visible and near infrared spectroscopy and chemometrics: a case study with mulberry fruit [J]. Biosystems Engineering, 2011, 109(4): 377 ~ 384.
- 64 Shao Y, He Y, G mez A, et al. Visible/near infrared spectrometric technique for nondestructive assessment of tomato ‘Heatwave’ (*Lycopersicum esculentum*) quality characteristics [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 81(4): 672 ~ 678.
- 65 Clement A, Dorais M, Vernon M. Multivariate approach to the measurement of tomato maturity and gustatory attributes and their rapid assessment by Vis-NIR spectroscopy [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2008, 56(5): 1 538 ~ 1 544.
- 66 Clement A, Dorais M, Vernon M. Nondestructive measurement of fresh tomato lycopene content and other physicochemical characteristics using visible-NIR spectroscopy [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2008, 56(21): 9 813 ~ 9 818.
- 67 Flores K, Sánchez M, Pérez-Marín D, et al. Feasibility in NIRS instruments for predicting internal quality in intact tomato [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 91(2): 311 ~ 318.
- 68 Makino Y, Ichimura M, Oshita S, et al. Estimation of oxygen uptake rate of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) fruits by artificial neural networks modeled using near-infrared spectral absorbance and fruit mass [J]. Food Chemistry, 2010, 121(2): 533 ~ 539.
- 69 Sirisomboon P, Tanaka M, Kojima T, et al. Nondestructive estimation of maturity and textural properties on tomato ‘Momotaro’ by near infrared spectroscopy [J]. Journal of Food Engineering, 2012, 112(3): 218 ~ 226.
- 70 Ignata T, Schmilovitch Z, Fefoldi J, et al. Non-destructive measurement of ascorbic acid content in bell peppers by Vis-NIR and SWIR spectrometry [J]. Postharvest Biology and Technology, 2012, 74: 91 ~ 99.
- 71 Francois I M, Winsa H, Buysens S, et al. Predicting sensory attributes of different chicory hybrids using physico-chemical measurements and visible/near infrared spectroscopy [J]. Postharvest Biology and Technology, 2008, 49(3): 366 ~ 373.
- 72 Flores-Rojas K, Sánchez M, Pérez-Marín D, et al. Quantitative assessment of intact green asparagus quality by near infrared spectroscopy [J]. Postharvest Biology and Technology, 2009, 52(3): 300 ~ 306.
- 73 Szigedi T, L n rt J, Dernovics M, et al. Protein content determination in Brassica oleracea species using FT – NIR technique and PLS regression [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2012, 47(2): 436 ~ 440.
- 74 Penchaiya P, Bobelyn E, Verlinden B E, et al. Non-destructive measurement of firmness and soluble solids content in bell pepper using NIR spectroscopy [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 94(3 ~ 4): 267 ~ 273.
- 75 Teerachaichayut S, Kil K Y, Terdwongworakul A, et al. Non-destructive prediction of translucent flesh disorder in intact mangosteen by short wavelength near infrared spectroscopy [J]. Postharvest Biology and Technology, 2007, 43(2): 202 ~ 206.
- 76 Xing J, Baerdemaeker J D. Fresh bruise detection by predicting softening index of apple tissue using Vis/NIR spectroscopy [J]. Postharvest Biology and Technology, 2007, 45(2): 176 ~ 183.
- 77 Fu X, Ying Y, Lu H, et al. Comparison of diffuse reflectance and transmission mode of visible-near infrared spectroscopy for detecting brown heart of pear [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 83(3): 317 ~ 323.
- 78 Shenderay C, Shmulevich I, Alchanatis C, et al. NIRS detection of moldy core in apples [J]. Food and Bioprocess Technology, 2010, 3(1): 79 ~ 86.
- 79 Magwaza L S, Opara U L, Terry L A, et al. Prediction of ‘Nules Clementine’ mandarin susceptibility to rind breakdown disorder using Vis/NIR spectroscopy [J]. Postharvest Biology and Technology, 2012, 74: 1 ~ 10.
- 80 Egidio V D, Sinelli N, Limbo S, et al. Evaluation of shelf-life of fresh-cut pineapple using FT – NIR and FT – IR spectroscopy [J]. Postharvest Biology and Technology, 2009, 54(2): 87 ~ 92.
- 81 Pérez-Marín D, Sánchez M, Paz P, et al. Postharvest shelf-life discrimination of nectarines produced under different irrigation strategies using NIR-spectroscopy [J]. LWT - Food Science and Technology, 2011, 44(6): 1 405 ~ 1 414.
- 82 Zude M, Pflanz M, Kaprielian C, et al. NIRS as a tool for precision horticulture in the citrus industry [J]. Biosystems Engineering, 2008, 99(3): 455 ~ 459.
- 83 Fernández-Novales J, López M, Sánchez M, et al. Shortwave-near infrared spectroscopy for determination of reducing sugar content during grape ripening, winemaking, and aging of white and red wines [J]. Food Research International, 2009, 42(2):

- 285 ~ 291.
- 84 Pérez-Marín D, Sánchez M, Paz P, et al. Non-destructive determination of quality parameters in nectarines during on-tree ripening and postharvest storage [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2009, 52(2): 180 ~ 188.
- 85 Sinelli N, Casiraghi E, Barzaghi S, et al. Near infrared (NIR) spectroscopy as a tool for monitoring blueberry osmo-air dehydration process [J]. *Food Research International*, 2011, 44(5): 1 427 ~ 1 433.
- 86 Bertone E, Venturello A, Leardi R, et al. Prediction of the optimum harvest time of ‘Scarlet’ apples using DR-UV-Vis and NIR spectroscopy [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2012, 69: 15 ~ 23.
- 87 Nagl M, Mahayothee B, Rungpichayapichet P, et al. Effect of irrigation on near-infrared (NIR) based prediction of mango maturity [J]. *Scientia Horticulturae*, 2010, 125(4): 771 ~ 774.
- 88 Peshlov B N, Dowell F E, Drummond F A, et al. Comparison of three near infrared spectrophotometers for infestation detection in wild blueberries using multivariate calibration models [J]. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2009, 17: 203 ~ 212.
- 89 Xie L, Ying Y, Ying T, et al. Discrimination of transgenic tomatoes based on visible/near-infrared spectra [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 584(2): 379 ~ 384.
- 90 Xie L, Ying Y, Ying T. Combination and comparison of chemometrics methods for identification of transgenic tomatoes using visible and near-infrared diffuse transmittance technique [J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 82(3): 395 ~ 401.
- 91 Xie L, Ying Y, Ying T. Classification of tomatoes with different genotypes by visible and short-wave near-infrared spectroscopy with least-squares support vector machines and other chemometrics [J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 94(1): 34 ~ 39.
- 92 Arana I, Jarén C, Arazuri S. Maturity, variety and origin determination in white grapes (*Vitis Vinifera* L.) using near infrared reflectance technology [J]. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2005, 13(6): 349 ~ 357.
- 93 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.
- 94 Tewari J C, Dixit V, Chob B, et al. Determination of origin and sugars of citrus fruits using genetic algorithm, correspondence analysis and partial least square combined with fiber optic NIR spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2008, 71(3): 1 119 ~ 1 127.
- 95 Bhosale P, Ermakov I V, Ermakova M R, et al. Resonance Raman quantification of nutritionally important carotenoids in fruits, vegetables, and their juices in comparison to high-pressure liquid chromatography analysis [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(11): 3 281 ~ 3 285.
- 96 Schulz H, Baranska M, Baranski R. Potential of NIR - FT - Raman spectroscopy in natural carotenoid analysis [J]. *Biopolymers*, 2005, 77(4): 212 ~ 221.
- 97 Baranska M, Schutze W, Schulz H. Determination of lycopene and β -carotene content in tomato fruits and related products: comparison of FT - Raman, ATR - IR, and NIR spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(24): 8 456 ~ 8 461.
- 98 Bicanic D, Dimitrovski D, Luterotti S, et al. Correlation of trans-lycopene measurements by the HPLC method with the optothermal and photoacoustic signals and the color readings of fresh tomato homogenates [J]. *Food Biophysics*, 2010, 5(1): 24 ~ 33.
- 99 Bicanic D, Dimitrovski D, Luterotti S, et al. Estimating rapidly and precisely the concentration of beta carotene in mango homogenates by measuring the amplitude of optothermal signals, chromaticity indices and the intensities of Raman peaks [J]. *Food Chemistry*, 2010, 121(3): 832 ~ 838.
- 100 Gonzálvez A G, Martínez N L, Telle H H, et al. Monitoring LED-induced carotenoid increase in grapes by transmission resonance Raman spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 559: 26 ~ 29.
- 101 Muik B, Lendl B, Molina-Díaz A, et al. Direct, reagent-free determination of free fatty acid content in olive oil and olives by Fourier transform Raman spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 487(2): 211 ~ 210.
- 102 Schulz H, Baranska M, Quilitzsch R, et al. Characterization of peppercorn, pepper oil, and pepper oleoresin by vibrational spectroscopy methods [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(9): 3 358 ~ 3 363.
- 103 Nikbakht A M, Hashjin T T, Malekfar R, et al. Nondestructive determination of tomato fruit quality parameters using Raman spectroscopy [J]. *Journal of Agriculture Science Technology*, 2011, 13(4): 517 ~ 526.
- 104 López-Sánchez M, Joseyora-Canada M, Molina-Díaz A. Olive fruit growth and ripening as seen by vibrational spectroscopy [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(1): 82 ~ 87.
- 105 Muik B, Lendl B, Molina-Díaz A, et al. Discrimination of olives according to fruit quality using Fourier transform Raman spectroscopy and pattern recognition techniques [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(20): 6 055 ~ 6 060.
- 106 Guzmán E, Baeten V, Piernaj J A F, et al. A portable Raman sensor for the rapid discrimination of olives according to fruit quality [J]. *Talanta*, 2012, 93: 94 ~ 98.
- 107 高晓阳, Heinemann P, Irudayaraj J. 苹果擦伤拉曼光谱无损检测虚拟系统研究[J]. *农业工程学报*, 2005, 21(3): 130 ~ 133.
Gao Xiaoyang, Heinemann P, Irudayaraj J. Non-destructive apple bruise detection with Raman spectroscopy and its virtual instrumentation[J]. *Transactions of the CSAE*, 2005, 21(3): 130 ~ 133. (in Chinese)
- 108 高晓阳, Heinemann P H, Irudayaraj J. 基于 LabVIEW 的苹果擦伤分级系统设计 [J]. *农业机械学报*, 2006, 37(4): 152 ~ 154.

- 109 Shende C, Gift A, Inscore F, et al. Inspection of pesticide residues on food by surface-enhanced Raman spectroscopy [C] // Proceedings of SPIE, 2004, 5 271: 28 ~ 34.
- 110 Shende C, Inscore F, Gift A, et al. Analysis of pesticides on or in fruit by surface-enhanced Raman spectroscopy [C] // Proceedings of SPIE, 2004, 5 587: 170 ~ 176.
- 111 Zhang P X, Zhou X F, Cheng A Y S, et al. Raman spectra from pesticides on the surface of fruits [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2006, 28: 7 ~ 11.
- 112 张丹, 王俊红. 蔬菜和水果的显微激光拉曼光谱研究 [J]. 光谱实验室, 2010, 27(4): 1 389 ~ 1 392.
- 113 Liu Yande, Lin Tao. Determination of pesticide residues on the surface of fruits using micro-raman spectroscopy [M] // Li Daoling, Liu Yande, Chen Yingyi, et al. Computer and Computing Technologies in Agriculture, IV IFIP Advances in Information and Communication Technology, 2011, 347: 427 ~ 434.
- 114 孙云云, 李永玉, 彭彦昆, 等. 基于拉曼光谱无损检测苹果农药残留的研究 [C] // 中国农业工程学会 2011 年学术年会论文摘要集, 重庆, 2011.
- 115 Xie Y, Mukamurezi G, Sun Y, et al. Establishment of rapid detection method of methamidophos in vegetables by surface enhanced Raman spectroscopy [J]. European Food Research and Technology, 2012, 234(6): 1 091 ~ 1 098.
- 116 Liu B, Han G, Zhang Z, et al. Shell thickness-dependent Raman enhancement for rapid identification and detection of pesticide residues at fruit peels [J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(1): 255 ~ 261.
- 117 Liu B, Zhou P, Liu X, et al. Detection of pesticides in fruits by surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with gold nanostructures [J]. Food and Bioprocess Technology, 2013, 6(3): 710 ~ 718.
- 118 Yang H, Irudayaraj J. Rapid detection of foodborne microorganisms on food surface using Fourier transform Raman spectroscopy [J]. Journal of Molecular Structure, 2003, 646(1 ~ 3): 35 ~ 43.
- 119 Bonora S, Francioso O, Tugnoli V, et al. Structural characteristics of 'Hayward' kiwifruits from elephantiasis-affected plants studied by DRIFT, FT-Raman, NMR, and SEM techniques [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(11): 4 827 ~ 4 832.
-

(上接第 93 页)

- 8 徐幼林, 郭敬坤, 郑加强. 农药在线混合均匀度高速摄影分析 [J]. 农业机械学报, 2011, 42(8): 75 ~ 79.
Xu Youlin, Guo Jingkun, Zheng Jiaqiang. Mixing uniformity of chemical and water in direct injection system [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(8): 75 ~ 79. (in Chinese)
- 9 Vondricka J, Lammers P S. Real-time controlled direct injection system for precision farming [J]. Precision Agric., 2009, 10(5): 421 ~ 430.
- 10 Vondricka J, Lammers P S. Measurement of mixture homogeneity in direct injection systems [J]. Transactions of the ASABE, 2009, 52(1): 61 ~ 66.
- 11 Doerpmund M, Cai X, Walgenbach M, et al. Assessing the cleanability of a direct nozzle injection system [J]. Biosystems Engineering, 2011, 110(7): 49 ~ 56.
- 12 王玉田, 王忠东. 一种新型农药浓度荧光测量系统的研究 [J]. 测试技术学报, 2005, 19(2): 128 ~ 132.
Wang Yutian, Wang Zhongdong. Study on a new type of fluorescence measuring system for pesticides [J]. Journal of Test and Measurement Technology, 2005, 19(2): 128 ~ 132. (in Chinese)
- 13 田晓华, 常彦琴, 于助, 等. 光折射法快速测量牛乳乳糖质量分数研究 [J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2011, 23(5): 60 ~ 63.
Tian Xiaohua, Chang Yanqin, Yu Zhu, et al. Study on quick measurement of lactose content in milk with dioptric method [J]. Journal of Heilongjiang Bayi Agricultural University, 2011, 23(5): 60 ~ 63. (in Chinese)
- 14 管贤平, 邱白晶. 不同农药剂型的透光特性研究 [J]. 安徽农业科学, 2012, 40(31): 15 236 ~ 15 238.
Guan Xianping, Qiu Baijing. Transmittance characteristics of different pesticide formulations [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, 40(31): 15 236 ~ 15 238. (in Chinese)
- 15 刘丽萍. 用单片机实现溶液浓度的自动检测 [J]. 石家庄铁道学院学报, 1999, 12(4): 22 ~ 25.
Liu Liping. Auto-measurement of solution concentration by chip microcomputer [J]. Journal of Shijiazhuang Railway Institute, 1999, 12(4): 22 ~ 25. (in Chinese)
- 16 农业部农药检定所. 关于加强百草枯和敌草快登记管理的通知 [C] // 2004 中国农药发展年会——农药管理与高毒农药替代战略研讨会专题报告集, 2004.
- 17 陈志刚, 朱树礼, 邱白晶. 在线射流混药浓度控制系统 [J]. 排灌机械工程学报, 2012, 30(4): 463 ~ 468.
Chen Zhigang, Zhu Shuli, Qiu Baijing. Online jet mixing control system of pesticide concentration [J]. Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering, 2012, 30(4): 463 ~ 468. (in Chinese)
- 18 邱白晶, 徐溪超. 射流混药装置二维和三维流场对比分析 [J]. 排灌机械工程学报, 2011, 29(5): 441 ~ 445.
Qiu Baijing, Xu Xichao. Contrast and analysis between 2D and 3D flow field of jet-mixing apparatus [J]. Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering, 2011, 29(5): 441 ~ 445. (in Chinese)