

无损检测技术在食品质量安全检测中的 典型应用

韩东海*

(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘要: 本文以无损检测为手段、食品为对象、典型案例为导向, 全面系统地介绍了无损检测技术在食品检测中的应用。本文案例多取自国内专家和学者的研究内容。共涉及 12 个具体技术, 其中包括了最新的太赫兹、近红外显微、高光谱等技术。

关键词: 无损检测; 食品; 质量; 安全

Typical applications of non-destructive testing technology in food quality and safety detecting

HAN Dong-Hai*

(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: This paper provided a typical case-oriented, comprehensive introduction of non-destructive testing technology applied in food inspection, taking non-destructive testing as the means, and food as the object. All the cases demonstrated were mainly cited from the studies of domestic experts and scholars. It involved a total of 12 specific techniques, including the latest terahertz and near-infrared microspectroscopy, hyperspectral technology and so on.

KEY WORDS: non-destructive testing; food; quality; safety

1 引言

在工业上, 无损检测是工业发展必不可少的有效工具, 在一定程度上反映了一个国家的工业发展水平, 其重要性已得到公认。中国早在 1978 年 11 月就成立了全国性的无损检测学术组织——中国机械工程学会无损检测分会。工业无损检测的主要对象是核电站、成套设备、铁路、飞机、桥梁、大楼、地下埋设物等, 材料主要为混凝土、金属; 主要方法有目视法、射线法、超声波法、磁粉法、渗透法、涡流法等。

在农业、食品、医药、生物以及石油制品等化学领域上的生化无损检测发展迟于工业无损检测, 它

与工业无损检测技术既有联系又有区别。在工业无损检测的基础之上, 由于检测对象多数含有一定的水分, 生化无损检测诞生了许多新技术, 例如, 近红外光谱分析技术、拉曼光谱技术、太赫兹光谱技术等。

生化无损检测技术应用于食品和农产品加工业是近 40 年的事, 它是电子计算机技术和应用物理技术以及农业科学和食品科学相结合的新兴的交叉学科, 伴随着各种高精度的光学、电学、磁学、声学、力学等传感器的研制开发, 生化无损检测技术在技术发达国家已得到越来越广泛的应用。如加拿大对出口的小麦蛋白质含量进行测量时, 早就于 90 年代采用了近红外无损检测法代替传统的凯式定氮法。

*通讯作者: 韩东海, 博士、教授、博士生导师, 研究方向: 食品无损检测。E-mail: handh@cau.edu.cn

在我们的日常生活中,人们已经直接或间接地接触到了许多无损检测技术。例如,在医院进行X光胸部透视诊断是否患有疾病;拍打西瓜判别成熟度;根据松花蛋的颤动程度挑选松花蛋好坏;用铁锤敲打钢轨,通过声音判断钢轨是否有裂纹;用特制小锤轻轻敲击罐头盖,根据音质鉴别罐头是否合格;鸡蛋经可见光透射检测内部是否变质以及观色闻味等。

食品是指各种供人食用或者饮用的成品和原料以及按照传统既是食品又是药品的物品,但是不包括以治疗为目的的物品。农产品按传统和习惯一般可分为粮油、果蔬及花卉、林产品、畜禽产品、水产品 and 农副产品六大类。其中,农副产品包括烟叶、茶、蜂产品、棉花、麻、蚕茧。食品所包括的范围要小于农产品,或者说农产品中除了食品以外,还包含一些动物性饲料和工业用原料。

食品质量可定义为反映实体满足明确或隐含需要能力的特性总和,也可定义为一组固有特性满足要求的程度。食品安全是指食品无毒、无害,符合应当有的营养要求,对人体健康不造成任何急性、亚急性或者慢性危害。食品质量是反映某一物体的某些性质的一个模糊概念,通常具有三个方面的内容,一是反映物体外表特征的外表质量;二是反映物体基本物理性质的质量;三是反映物体内部特征的内在质量。外表质量有表面颜色、表面光泽、表面平整度、物体的外表形状以及尺寸大小等;物体基本物理性质主要有质量、密度、弹性、硬度和粘性等;内在质量有安全性、成熟度、新鲜度、营养成分的组成、味觉、口感、病虫害等。

在国内教育界,无损检测技术在部分高校只是一门选修课,尚无一所高校开设无损检测专业基础课,但开展生化无损检测研究的高校和研究单位众多,难以精确统计。不论是在参与人员的数量上,还是涉及的技术种类上,还有研究业绩的积累上,中国农业大学均是首屈一指的。

结合食品物料特性发展起来的无损检测技术为食品质量安全提供了雄厚的技术支持,对促进食品产业健康蓬勃发展、提高国民生活质量发挥着独特的积极作用,越来越受到世人的关注,为此,我们特别筹划了此次“食品无损检测”专题,以便读者更好地了解 and 掌握无损检测技术,鉴于水平有限,不足之处敬请谅解。

2 无损检测技术简介

向被检测物施加能量,能量通过被检测物后,

呈衰减变化,即产生能量变化,能量的变化大小与被检测物品质相关,通过对能量变化进行解析,定量或定性分析即可得到被检测物的理化学特性,这就是无损检测的原理。

实际上,无损检测法至今为止并没有明确定义,通常是指对检测对象不进行物理的和化学的处理、不改变物质的组织、形状、功能的分析和测量。在工业上,泛指以最终产品形状、内部缺陷等的性质、特性为对象的无伤害的检测手法。在农业、食品、医药等生物,以及石油制品等化学领域,无损检测是一个新的品质评价方法。在这些领域,只要不改变测量对象的化学特性即使是进行了粉碎、切断等物理的前处理,也作为无损检测来考虑。

无损检测过程主要由数据或信号采集、数据处理、信号控制三大部分组成。信号控制的目的是将检测结果在显示器上显示,或为了下一工序输出控制信号;数据处理主要是指利用计算机等先进手段,运用数学知识进行数据的分析处理;而数据或信号采集是无损伤检测中的重点,也是难点。重点是指数据的采集将对得出正确结论起着关键作用,难点是指检测方法、手段如何选择运用。无损检测技术在现代机电一体化水果分选分级系统中得到了充分应用,对分级自动化的发展起着关键性作用,它已经成为研究开发的重点。

无损检测与湿式化学分析不同,因不使用化学药品,分析成本低,不必担心因化学药品造成的实验室污染;因样品不需要前处理,可迅速进行分析;同一样品还可反复使用;分析时不需要特殊的熟练技术;因可进行实时分析检测,适合工厂的品质分析管理。如应用到在线检测,可实现品质管理自动化;因分析时不需要称量,即使在摇摆的船上等也可进行正常操作;有些方法,可以同时获得多项数据信息,因此,可以求出各种成分相互关联的综合品质特性。

无损检测法用于化合物的定量分析时,需要在由无损检测法获得的数据与化学法或感官评价法获得的数值间建立数学模型。无损检测法的检测精度依赖于化学分析值或感官评定值的精度。所以,化学分析或感官评价更应准确无误。

3 无损检测分类

无损检测技术涉及信息技术、化学分析、生物技术、计算机技术、传感技术、无机材料、有机材料、

材料技术等基础,在食品安全质量方面的分类如表 1 所示。随着科学技术的进步与发展,无损检测技术的内容会被不断地充实和壮大,例如太赫兹、拉曼技术等。

4 光学法及其应用

光学法是利用物质的折射、反射、散射、吸收等现象的方法。光与物质相互作用因波长而异,用于化学成分分析的无损检测光主要有紫外(UV)、可见(VIS)、近红外(NIR)和红外(IR)。光学法利用了物质吸收、放射光的特性。多数情况,UV 和 VIS 是利用

物质内部的电子、NIR 和 IR 是依据分子对光的吸收、放射。因为这些光很容易产生,实际应用非常广泛。

4.1 紫外的应用

紫外是波长 200~380 nm 的紫外光线。紫外检测方法有两种:紫外照片法(Ultraviolet UP):根据紫外照射的吸收程度,记录照片浓淡的技术。紫外荧光法(Fluorescence FP):将紫外线作为激发光,记录可见区域荧光图像浓淡的技术。可检测被微生物污染的鸡蛋、花生黄曲霉毒素、黄瓜的新鲜度、鱼脊肉片中的残留鱼骨、小鱼干中的异物。

表 1 食品安全质量无损检测技术分类
Table 1 Classification of food safety quality non-destructive detection technology

能量形式			检测项目			
无损检测	光学法	分光法	吸收	紫外分光法	成分分析	
				可见光法	反射、透过	颜色、色素、表面
				近红外分光法	扩散反射	成分分析
				红外光分光法	透过 ATR	成分分析
				光音响分光法	PAS 可见~红外	成分分析、热性质
			发光	紫外激发荧光	荧光物质的检测	
		延迟光(DLE)		叶绿素、低温伤害		
		化学发光		油脂氧化		
		图像检测	可见光	形状、损伤		
			红外光	温度分布		
		激光检测	衍射的利用	粉粒体的粒径		
			扩散的利用	表面缺陷、异物		
			干涉的利用	变位、变性		
		其他	浊度测定	浑浊物的浓度		
	折射率测定		糖度			
	反射率的测定		光泽、表面粗糙			
	磁学法	磁性	核磁共振(NMR)	质子量、存在状态		
			自旋共振(ESR)	油脂氧化		
		电性	阻抗法	水分、内部状态		
			生物电测量	熟度		
	力学法	动法	振动激发法	硬度、粘弹性		
			敲打解析法	硬度、粘弹性		
			超声波测定	脉冲透过	弹性	
		脉冲反射		内部缺陷、组织结构		
		静法	蠕动	粘弹性		
			应力缓和	粘弹性		
其它		放射线	X线	内部缺陷、组织结构		
			γ线	组织结构		
	β线		水分、密度			
	中子线		水分			
	生物传感器	特定有机物质				
	气相色谱仪法	挥发性物质				

案例:柑橘腐烂紫外荧光检测

柑橘常被分装到果箱中出售,或在果筐中长期贮藏。箱中一旦有一个柑橘腐烂,一般不出一周时间,箱中柑橘将全部烂掉,传染性危害极大。在上世纪90年代初期的日本,针对柑橘分级中损伤果的检测是当柑橘在传送带上向前移动和滚动过程中,通过人的目视进行的。由于人的疲劳和柑橘损伤程度及大小不同,时常有漏检情况。随着劳动力费用的增加和分级自动化的发展,自动检测损伤果成为重要课题之一。

在常用白炽灯光灯下,目视可检测出受损伤的柑橘,而用 CCD 摄像机摄取的图像有时很难清晰地分辨出正常部和损伤部,这是受损柑橘的正常部和损伤部的整体颜色差别不大的缘故,而在紫外光源下可利用图像检测。根据韩东海等人研究表明^[1]:在柑橘果皮的精油细胞里含有被称为七甲氧基黄酮(heptamethoxyflavone)的物质,当该物质从破损的细胞中漏出果皮表面受到紫外光(352 nm)照射时,在波长 560 nm 处发出很强的荧光,而正常部的发光强度极弱。这样就产生了正常部与损伤部的辉度差,利用正常部与损伤部的发光强度的不同,通过计算机图像处理即可进行判断检测,如图 1 所示。

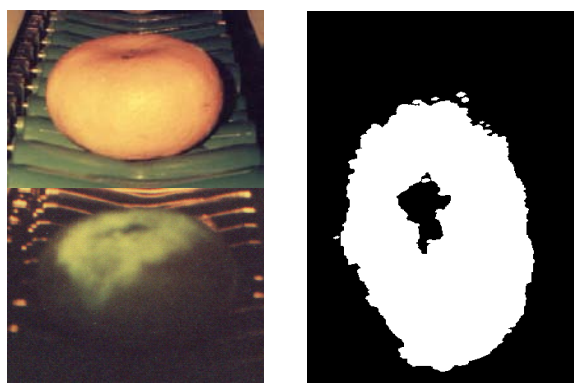


图1 左上为可见柑橘照片,左下为紫外荧光照片,右图为二值化图像,白色部分为柑橘腐烂部位。

Fig.1 Visible orange photo (left), ultraviolet fluorescence photo(below), the white part of orange(right), for rotten parts.

4.2 可见光的应用

可见光的波长范围在 380~780 nm 之间。波长不同的电磁波,引起人眼的颜色感觉不同。780~622 nm,感觉为红色;622~597 nm,橙色;597~577 nm,黄色;577~492 nm,绿色;492~455 nm,蓝靛色;455~380 nm,紫色。

波长越长越容易被水吸收,故可见光被水吸收少,易穿透水。可见光的无损检测主要利用光的反射和透射。光透射程度用透射率(T),或吸光度(A)来表示。当一束平行光通过被测物料时,光的一部分被吸收,一部分被反射。设入射光强度为 I_0 ,透射光强度为 I_t ,则透射光强度(I_t)与入射光强度(I_0)之比称为透射比(亦称透射率),用 T 表示,则有:

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

被检测物的 T 越大,表明它对光的吸收越弱;反之, T 越小,表明它对光的吸收越强。为了更明确地表明溶液的吸光强弱与表达物理量的相应关系,常用吸光度(A)表示物质对光的吸收程度,其定义为:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right)$$

A 值越大,表明物质对光吸收越强。 T 及 A 都是表示物质对光吸收程度的一种量度,透射比常以百分率表示,称为百分透射比, $T \times 100\%$;吸光度 A 为一个无因次的量,两者可通过上式互相换算。

反射率(R)为物体表面所反射的光量和它所接受的光量之比。常用百分率和小数表示。由反射率求得的 $\log(1/R)$ 相当于吸光度。另外,两个不同波长的光学密度差用 ΔOD 表示时,该变量具有消除被检测物的大小和离散光影响、光源功率波动、检测器灵敏度的功能,常见实际应用中。

外观检测由 CCD 系统利用反射光摄取图像,并自动解析得出结论。有时,食品中的异物检测系统也用透射光或反射光进行操作。

可见光无损检测是物料外观(颜色、大小、伤疤、形状、粗细、弯曲度等)检测和评价不可或缺的重要技术。

案例:涩柿可见光判别

柿子中的呈涩物质为单宁。单宁呈细胞状分布在果肉中,易在口中破碎流出,与口腔黏膜中的蛋白质结合产生独特的涩感。柿子脱涩后,产生涩感的可溶性单宁变为不溶性,失去了与口腔黏膜蛋白结合的性质。另外,通过果肉颜色也可区分涩与不涩。单宁不溶性褐变型单宁细胞,俗称“芝麻点”是判断是否脱涩的指标之一。果肉没有“芝麻点”的是涩果,相反为脱涩果。秋元浩一对涩柿判别进行了一系列研究^[2]。若果肉颜色用 L^* 数值表示的话,“芝麻点”越多, L^* 值越小,可溶性单宁含量也少,涩感弱。相反,没有“芝麻点”, L^* 值则大,可溶性单宁含量高,涩感

强。涩柿和脱涩柿的透射光谱实验表明, 500 nm 左右和 600~670 nm 间为判别适宜波长。涩柿易透光, 颜色鲜艳, 脱涩后发暗。图 2 为采用 600 W 以上强光照射进行涩柿判别的实用装置。

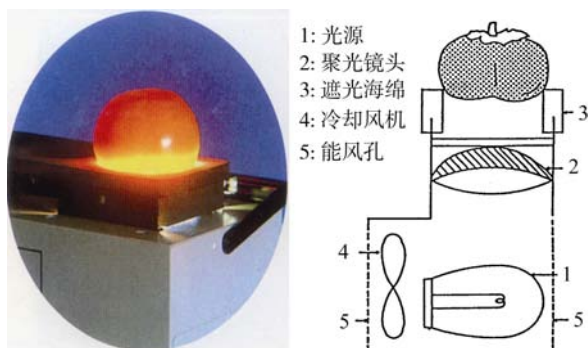


图 2 左图为涩柿照片, 右图为判别装置示意图

Fig. 2 Astringent persimmon photos (left), discrimination apparatus schematic diagram (right)

4.3 近红外的应用

近红外光谱几乎可以用于所有与含氢基团有关的样品化学和物理性质的分析, 可以广泛地应用于定性分析和定量分析领域, 被称为“具有解决全球农业分析的潜力”; 由于动植物性食品和饲料的成分大多含氢基团, 基团的吸收频谱便可表征这些成分的化学结构。由于吸收强度低, 近红外光谱分析可以不需对样品作任何化学或物理的预处理, 便可取得样品内部深处的物质信息, 因此可用于对复杂样品(如生物样品)进行非破坏性测定、原位分析、在线分析和活体分析; 近红外光谱分析速度快, 近红外分析过程不消耗试剂、不产生污染, 属于“绿色分析”技术; 虽然近红外光谱分析检测极限不如中红外光谱低, 但对于常量分析, 近红外光谱分析确实是一种“多快好省”、较为理想的现代分析技术, 应用领域极为广泛。

例如食品和农产品的常见成分水、脂肪、淀粉、蛋白质的吸收反映出基团 C-H 的特征波峰。根据这些基团特征波峰出现的位置、吸收强度等, 可定性、定量地描述某种成分的化学结构。在已知化学结构的基础上, 可检测出某种成分, 并确定其含量。近红外光谱对食品、农产品的成分检测有特殊意义。

近红外光谱分析技术是无损检测中的主流技术。由近红外技术可以产生三类仪器, 适应不同场所需要, 即实验室通用型、生产车间在线型和移动

便携手持型仪器。

案例: 聚乙烯包装奶酪的成分检测

皮付伟等利用近红外技术对聚乙烯包装奶酪的成分检测进行了实验^[3]。奶酪成分多以化学方法抽样检测, 该方法除相对耗时、速度慢、使用化学试剂外, 还造成检测后样品浪费。近红外技术可实现包装奶酪脂肪、蛋白等成分的逐一快速无损检测, 不需化学试剂, 避免检测样品的浪费。

聚乙烯包装膜在近红外长波区 $5960\sim 5600\text{ cm}^{-1}$ 和 $4500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 两个波段有明显吸收, 这是聚乙烯膜中 C—H 基团的倍频和合频吸收所致, 在其他波段几乎无吸收。膜的吸收波段恰巧与奶酪成分吸收光谱重叠。为了获取更丰富奶酪光谱信息, 有必要对包装奶酪光谱进行处理以消除聚乙烯影响, 这也是聚乙烯包装奶酪成分近红外检测的难点。

对于有包装(玻璃瓶、聚乙烯膜等)食品的近红外检测, 包装材料通常对样品光谱有较大影响。一般采用一阶导数处理消除包装材料影响, 如玻璃瓶装腐乳成分分析中采用一阶数处理消除瓶对样品光谱影响, 因为无机材料近红外一般没有明显吸收峰; 或者建模时选择波长范围避开包装材料的吸收波段。包装奶酪的聚乙烯膜中有大量的 C—H 基团, 在近红外区的光谱信息丰富, 特别是在 $6000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 区与奶酪光谱重叠严重, 如图 3 右上所示, 避开该波段建模势必损失大量有信息。采用常规的一阶导数处理也无法完全消除聚乙烯膜对样品光谱影响, 如图 3 左下, 在 $6000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 波段处两条光谱存在较大差异, 某种程度上放大了噪声。包装膜聚乙烯中的 C—H 基团在 $5960\sim 5620\text{ cm}^{-1}$ 和 $4500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 两个波段为高频吸收, 为消除聚乙烯膜对样品光谱影响, 须对光谱滤波。Norris 导数滤波用于消除随机噪声, 提高弱信息量。对于同一样品有、无包装膜的光谱经 Norris 导数滤波处理后, 基本消除了聚乙烯包装膜的影响, 如图 3 右下所示。

4.4 近红外显微法及其应用

近红外显微成像分析(NIR Micro-Imaging Analysis)属于化学成像, 是一种将成像技术和光谱分析相结合的新型分析技术, 在国际上该项技术处于刚起步阶段, 在国内尚未被广泛认识。近红外显微成像技术几乎具有近红外光谱技术的一切特点, 例如, 不需将样品进行复杂的预处理, 即可直接采集图像。

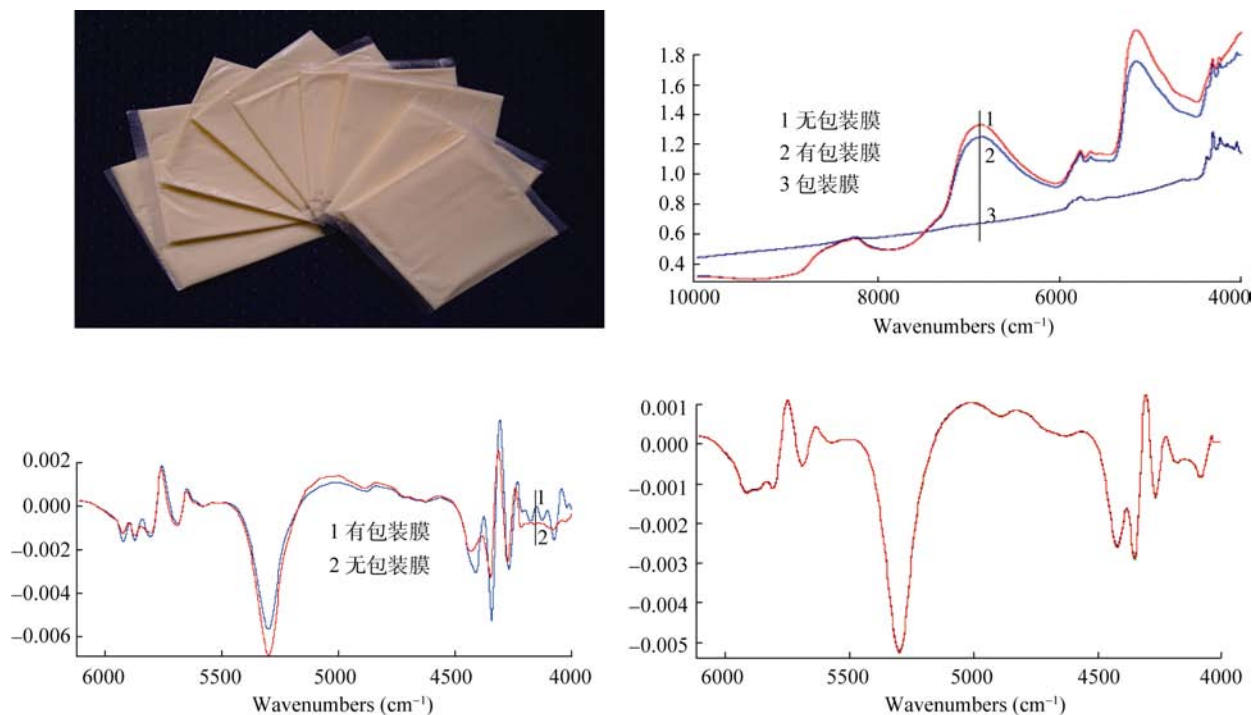


图 3 左上为测试奶酪, 右上为三种状态原始光谱图, 左下为有无包装同一样品常规二阶导光谱, 右下为有无包装的同一样品 Norris 导数滤波处理后的光谱图

Fig. 3 Test of cheese(left up), three kinds of original spectra (right up), there is no packing of the same samples of conventional two derivative spectrum (left down), there is no packaging to the same sample filtering Norris derivative spectrum (right down)

该项分析技术的原理是采用极细的(微米级) 近红外光束逐点采集视野内指定区域中各像素的近红外光谱, 并用所采集到的光谱构成近红外显微图像。其数据不同于传统的光谱数据, 而是包含了空间坐标(X 、 Y)、波数(λ)和吸光度(A)的多维数据, 图像上的每一个像素都是一条完整的近红外光谱, 如图 4 所示, 其表现形式可以有平面伪彩色图、平面灰度图、等高线图、3D 图等多种形式。由此可知, 近红外显微成像技术不仅提供了样品微区的光谱信息, 还提供了样品在微区的空间分布信息, 在一定程度上排除其他物质的干扰提供了可能。

由此可见, 近红外显微成像技术会在农产品质量安全快速检测中发挥其快速、无损、环境友好以及可在线分析的优点, 将对农产品质量安全监管及快速筛查提供一定的参考价值。

案例: 检测小麦粉中的石灰颗粒

WANG^[4]等人采用人工样本来模拟实际问题, 即向没有任何添加剂的小麦粉中人工添加石灰类物质, 充分混合, 用作研究对象。经分析天平(感量 0.1 mg)称量并记录, 石灰类物质的添加量为 0.6831 %。采用近红外显微成像系统采集人工样本的近红外显微图像。

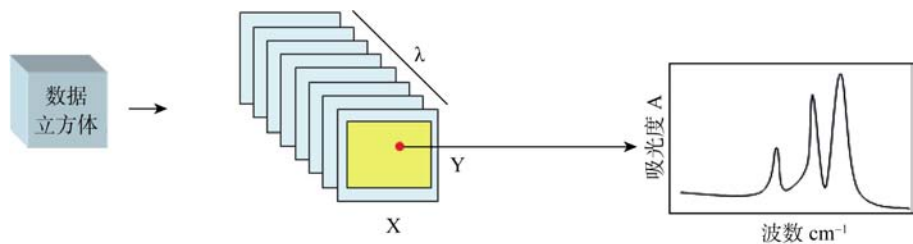


图 4 近红外显微成像数据结构示意图

Fig. 4 Near-infrared microscopy imaging data structure diagram

图像数据的处理主要采用化学成像,即采用一定波数范围内的光谱积分值进行成像的方法。一般地,采用目标物质的特征峰作为光谱积分值的计算区间,即针对目标物质的特征峰进行积分。因此,化学成像可以有效地突出显示富集目标物质像素在图像上的分布情况。

近红外显微图像是基于近红外光谱分析技术的新型分析技术,其数据分析需要建立在对目标物质的近红外光谱学研究的基础上。

图5是石灰类物质和没有添加任何物质的小麦粉的近红外光谱。图5A中,石灰类物质最主要的特征峰出现在 7079 cm^{-1} 处。通过图5可见, 7079 cm^{-1} 处的特征峰可以作为识别石灰类物质的光谱学依据。

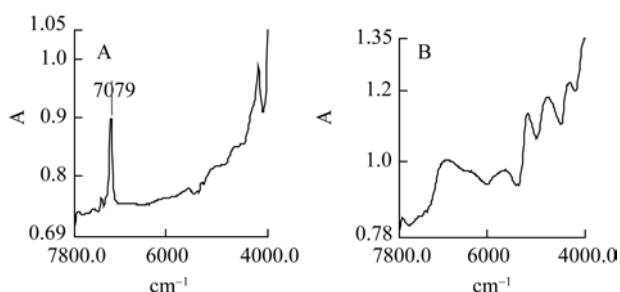


图5 石灰类物质近红外光谱(A)和小麦粉近红外光谱(B)

Fig. 5 Lime material near infrared spectroscopy (A) and wheat flour of near infrared spectroscopy (B)

图6是人工样本的近红外显微成像及其二阶导数成像,每个图像皆由1369个像素构成,即每个图像中包含了1369条近红外光谱。由于微区样品的表

面不均匀性等特征,总吸收图一般不能直接反映图像中目标物质真实的分布情况。

采用石灰类物质的特征峰,即 7079 cm^{-1} 处的吸收峰的积分面积进行成像分析,即化学成像,如图7(A)所示。图7(A)中,右下角高亮像素表示此处富集石灰类物质的微粒(虚线圈所示位置)。

为了增强成像质量,即增大成像对比度,将二阶导数与化学成像相结合,即二阶导数化学成像,如图7(B)所示。这里需要指出的是,二阶导数预处理会使原光谱的吸收峰“倒置”,因此在二阶导数化学成像中,低亮像素表示该处富集石灰类物质的微粒(虚线圈所示位置)。

通过图7分析可见,化学成像和二阶导数化学成像可以直观地检出小麦粉中人工掺入的石灰类物质微粒,两幅图像具有非常相似的分布趋势。当使用二阶导数化学成像方法后,成像对比度更大,所得成像较直接的化学成像更为清晰。

4.5 高光谱法及其应用

高光谱成像是一种在测得的大量连续的光谱带上同时获得空间位置的成像技术,因此每个高光谱图像的像素单元都包含光谱信息。高光谱图像是三维的,其中的两维是图像的横纵坐标信息(以坐标 x 和 y 表示),第三维是光谱信息(以 λ 表示)。高光谱成像技术进行食品品质检测的原理是在特定波长处,食品不同的化学组成和物理特征有着不同的反射比、分散度、吸收度以及电磁能,不同波长处的关键峰值可以表示不同化合物的物质属性(光谱指纹),从而通过分

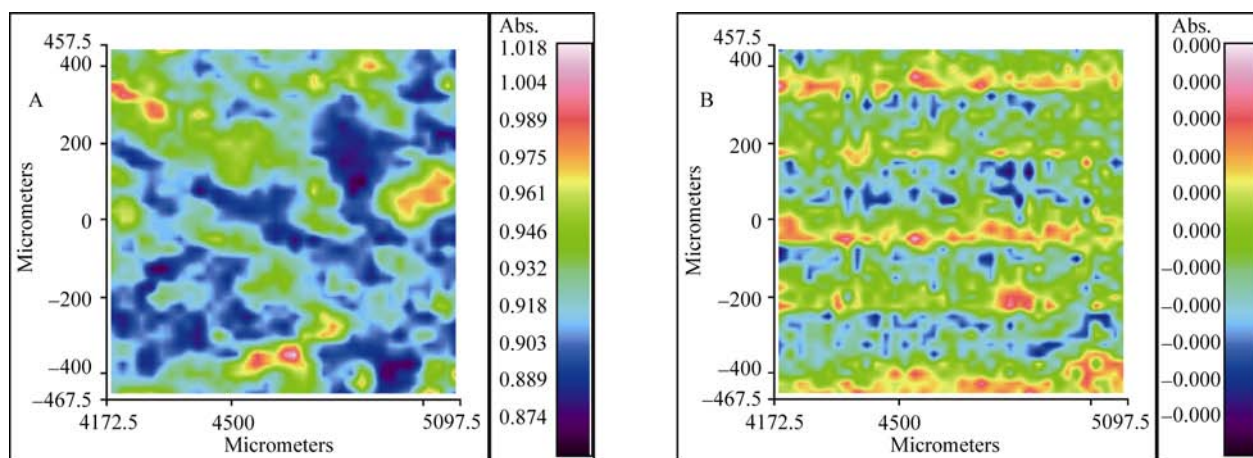


图6 人工样本总吸收图(A)和二阶导数总吸收图(B)

Fig. 6 Artificial sample total absorption diagram (A) and two derivative absorption diagram (B)

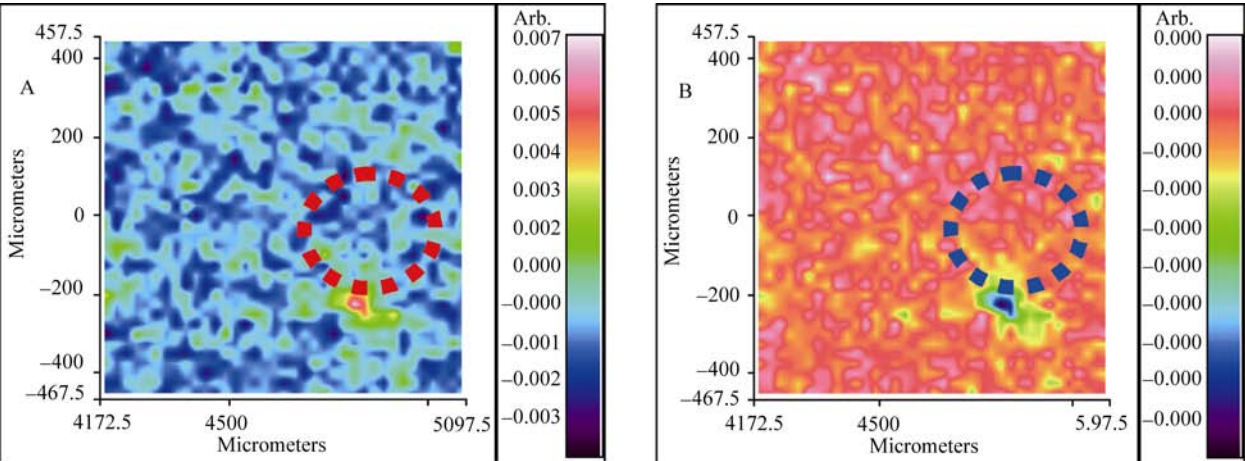


图 7 石灰的化学成像(A)和二阶导数化学成像(B)

Fig. 7 Lime chemical imaging (A) and two order derivative chemical imaging (B)

析光谱信号实现食品品质信息的定性或定量检测,并根据高光谱图像提供的光谱空间分布信息,实现食品品质信息的可视化表达,从而实现食品的分级和品质检测工作。

案例：牛肉大理石花纹的评估

高晓东在波长 380~1092 nm 范围内获取牛肉样品 520 个波长的图像^[5]。图 8 是一块等级为 2.5 级牛肉样品,图像中前 7 幅图分别为波长 470、550、600、660、720、850 和 950 nm 处的光谱图,利用 ENVI4.3 进行 2%线性拉升后的图像,第 8 幅图像为红(720 nm)、绿(550 nm)、蓝(470 nm) 三个波长的组合彩色图像。可以发现,牛肉样品在红色和近红外波段处,肌肉反射较强,亮度较高,而在绿色和蓝色等可见光处,肌肉和脂肪颜色反差较大。而颜色反差大则有利于大理石花纹的分割,所以选择肌肉和脂肪比值最大的波段用于大理石花纹分割。用 ENVI4.3 在牛肉高光谱图像上选择脂肪和肌肉区域(ROI),脂肪和肌肉各选择三个位置,其中脂肪区域共为 141 个像素点,肌肉共 159 个像素点。分别对脂肪和肌肉的兴趣区域进行平均,并取得 450~1000 nm 处 392 个波段的反射光谱曲线。按照同样的方法,取得 33 个样品脂肪和肌肉的光谱曲线,平均后求各个波段处的比值。如图 9 所示,在波长 530 nm 处有最大的比值,该波段为氧合血红蛋白吸收波段。所以选择 530 nm 处牛肉样品图像提取牛肉大理石花纹。

4.6 红外热成像的应用

自然界任何物体,只要温度高于绝对零度,就会以电磁辐射的形式在非常宽的波长范围内发射能量,产生电磁波(辐射能)。红外热成像技术就是利用

物体自身各部分的这种红外辐射的差异,把物体不

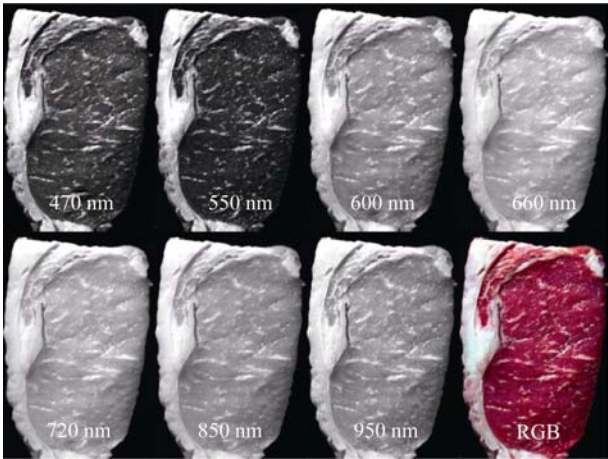


图 8 牛肉样品在 7 个波段处图像和 1 个组合图像

Fig. 8 Beef samples in 7 wavelength image and the 1 image combination

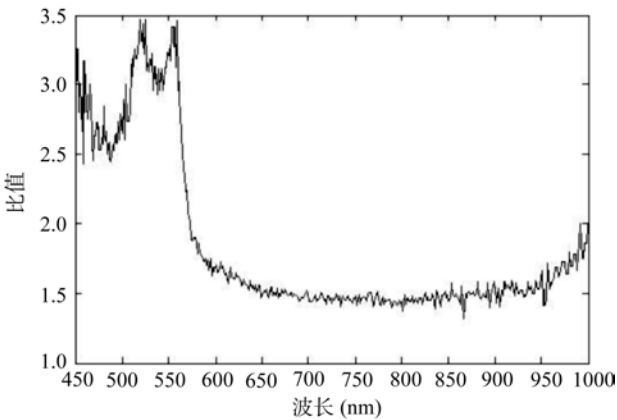


图 9 脂肪和肌肉反射强度比值

Fig. 9 The fat and the muscle reflex intensity ratio

可见的热辐射情况转换为可视热图的技术。红外热像仪由两个基本部分组成：光学系统和探测器。物体的红外辐射经过光学系统聚集到探测器上，探测器把入射的辐射转换成电信号，电信号数字化到热像仪的电子处理部分，再转换成看到的红外图像，即热图。红外热成像技术对温度具有高敏感性，是一种非接触无破坏实时快速检测方法，能检测小于 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度变化，能在线检测物体表面温度，已开始广泛应用于现代农业、生物、食品检测等领域。

苹果、温州蜜橘等损伤部位的温度低于正常部位，受精卵高于未受精卵 $0.3\sim 1.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，柿子、梨、西红柿等果实因成熟度不同，体温略有差异，这些均可根据红外图像进行分级。事实上，常温下的水果表面缺陷部位与完好部位的发射率差异极小，水果表面温差又很小，约存在 $0.2\sim 1.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温差，而普通热像仪的最小热分辨率大约在 $0.05\sim 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，仅靠热像仪无法获得所需的温度场信息。正是基于这个局限性，往往通过加载如红外热波、脉冲激励、超声波和热风等主动外部激励以达到增强温度差异的目的。

周建民等^[6]从采集到的红外图像(图 10) 看，有缺陷的苹果部位与无缺陷部位的热传导系数不同，从而导致这两个地方的温度有差异。首先利用温度曲线来判断苹果是否有缺陷，有缺陷的地方温度比无缺陷地方的温度低，所以曲线存在下降。

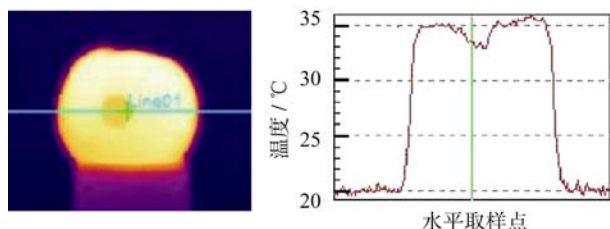


图 10 苹果损伤水平轮廓温度曲线分布图

Fig. 10 Apple injury profile temperature curve graph

4.7 拉曼光谱法及其应用

拉曼光谱是利用散射光的强度与拉曼位移作图而产生并获得基于键的延伸和弯曲振动模式的信息。拉曼光谱法快速、简单、可重复，更重要的是可实现无损的定性定量分析，无需样品准备，可直接通过光纤探头或者通过玻璃、石英和光纤测量。此外还具有以下特点：

由于水的拉曼散射很微弱，拉曼光谱是研究水

溶液中的生物样品和化学化合物的理想工具。

拉曼一次可以同时覆盖 $50\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 的区间，可对有机物及无机物进行分析。相反，若让红外光谱覆盖相同的区间则必须改变光栅、光束分离器、滤波器和检测器。

拉曼光谱谱峰清晰尖锐，更适合定量研究、数据库搜索、以及运用差异分析进行定性研究。在化学结构分析中，独立的拉曼区间的强度可以和功能基团的数量相关。

因为激光束的直径在它的聚焦部位通常只有 $0.2\sim 2\text{ mm}$ ，常规拉曼光谱只需要少量的样品就可以得到。这是拉曼光谱相对常规红外光谱一个很大的优势。而且，拉曼显微镜物镜可将激光束进一步聚焦至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 甚至更小，可分析更小面积的样品。

共振拉曼效应可以用来有选择性地增强生物大分子特征发色基团的振动，这些发色基团的拉曼光强能被选择性地增强 $1000\sim 10000$ 倍。

案例：食用植物油快速鉴别

周秀军等^[7]人针对食用植物油品种的分类问题，首先基于已知类别的食用植物油样本进行建模，在利用已知食用植物油样本构建训练样本库的基础上，对未知食用植物油品种的样本进行自动种类识别。在特征选取时，采用食用油不饱和度特征两点法，使得各个类型的植物油类间距都较大，可获得良好的鉴别效果。

首先对原始拉曼谱图进行整数插值；接着，选取谱图信息比较丰富的波数段 $701\sim 1808\text{ cm}^{-1}$ ，采用 Lieber 等提出的荧光背景扣减算法，利用 5 阶多项式拟合原始谱图的荧光背景，将原始谱图减去荧光背景后进一步对谱图进行半窗宽为 5 个波数的多项式平滑滤波，并以 1450 cm^{-1} 附近饱和烃峰的强度为基准，将每条谱图均除以该峰值强度实现谱图的归一化，处理结果如图 11 所示。以归一化谱图中不饱和特征峰 1260 cm^{-1} 和 1658 cm^{-1} 处的拉曼相对强度为特征变量(以下简称“两点法”)，对其进行标准正态变换，并绘制二元散点图，如图 12 所示。图中，7 类食用植物油样本各自聚集，存在明显的类间距，每个类别样本都可以相互鉴别。

拉曼光谱在糖类、蛋白质、脂肪、DNA、维生素和色素等成分分析中具有广泛应用。在食品工业快速检测、质量控制、无损检测等方面，拉曼光谱也发挥着越来越大的作用。

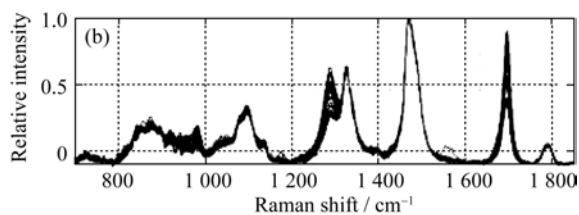


图 11 植物油归一化拉曼光谱

Fig. 11 Vegetable oil normalized Raman spectroscopy

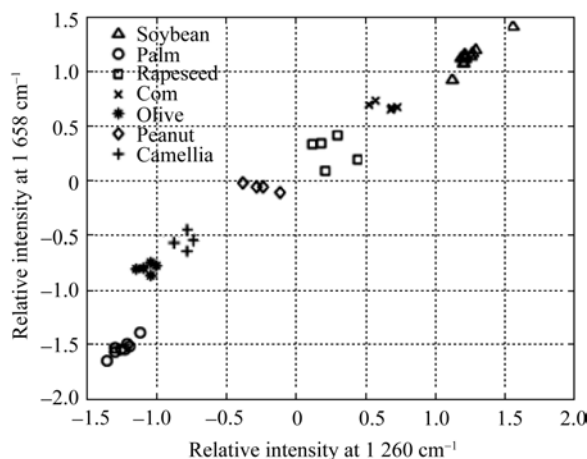


图 12 植物油两点法分析结果

Fig. 12 Vegetable oil analysis results

5 射线法及其应用

伦琴 1895 年夏天发明 X 射线, 因当时难解其因, 故称 X 射线。19 世纪 20 年代后期得到破解。1901 年伦琴获得了第一届诺贝尔物理学奖。射线法是利用原子核崩溃时生成的高能量的电磁波以及粒子的方法, 对物质的高透过性检测物质内部的物理缺陷、构造进行检测。X 射线源由于可以小型化, 在医疗器械上应用广泛。在农产品食品检测方面, 主要用于检测农产品的内部缺陷和食品中的异物以及计算外形尺寸。

案例: X 射线检测柑橘品质

X 射线数据常利用图像法处理并得出结论。基于面阵检测器采集的图像, 信息全面、直观、判断准确, 被广泛应用。在生产实践中, 对于一些特殊检测指标, 为了减少数据处理时间, 提高生产率, 还可采用波形法。波形法特指面阵上的某一点或检测器只有一点时获取的波形。

韩东海^[8]研究的柑橘皱皮果的波形检测法就是其中一例, 如图 13 所示。其原理是当 X 射线通过柑

橘时, 由于正常果与皱皮果间的密度不同, X 射线的透过率也不同, 如图 13 下图所示。正常果某一断面的波形较圆滑地增减变化, 而皱皮果的波形出现凸凹不平现象。凸凹不平现象就是透过率突变造成的。具体的检测方法如下: 首先将某一正常果的波形作为基准预先存入计算机内, 然后计算新测波形和基准波形的面积差并作为判断阈值。当判断值超过某设定阈值时, 判定该果为皱皮果。

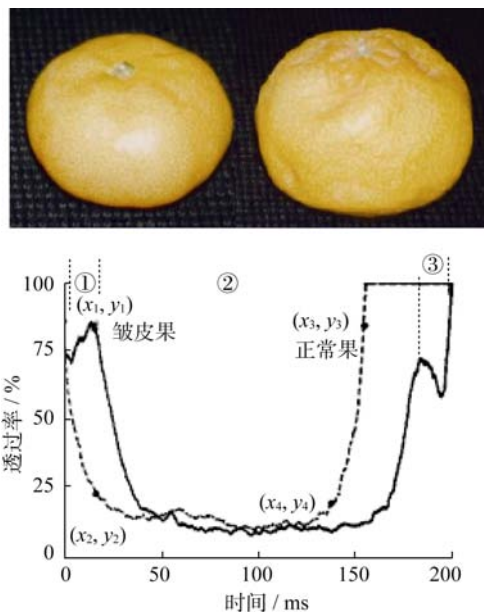


图 13 上图正常果和皱皮果, 下图正常果和皱皮果波形

Fig. 13 Normal fruit and creasing fruits(on), normal fruit and creasing fruits waveform(below)

6 电学法及其应用

电学法是利用测量物的电导率、电阻抗等特性检测物性的方法。当测量物为固体时, 该方法需将电极插入测量物中测量。通过对电学测量方法的不断改进, 应用范围越来越广。因生物传感器通过特制的物质吸附引起电导率、电阻抗的变化, 所以划归为电学方法。

案例: 苹果品质介电无损检测

果品介电特性参数的测定方法是将待测果品直接放入实验平台的两平行电极板间测定其介电特性参数值。根据果品与电极板接触与否, 果品介电特性检测方法可分为接触法和非接触法, 都属于无损检测。实验表明, 介电特性参数的检测结果基本可以反映水果的实际品质情况。因此, 基于介电特性的无损检测技术实现果品品质在线无损自动化评定是完全

可行的。农产品的介电特性无损检测系统主要由 4 部分组成,即精确的介电特性参数测量仪器、放置待测样品的夹具、分析处理样品介电特性参数测量数据的软件和计算机。

李元祥^[9]用果品介电特性无损检测装置对果品介电特性进行无损检测,其无损检测系统如图 14 所示。对苹果的外形尺寸参数进行了界定,用中径×纵径来表征苹果的外形尺寸大小。通过大量实验分析得到最佳测量条件为:

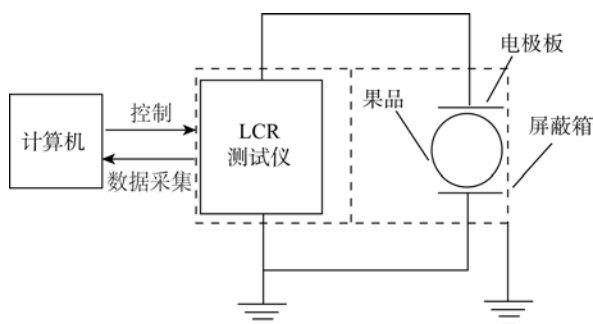


图 14 果品介电特性无损检测系统示意图

Fig. 14 Fruit dielectric property nondestructive detection system diagram

1) 选用 3.4 MHz 频率点作为本实验最佳测量频率点;

2) 选用 1.0 V 作为本实验施加的电激励信号电压;

3) 选用极板直径为 9.0 cm、极板厚度为 1 mm 的圆形铝板作为本实验平行板电容器的电极板。

4) 根据实验苹果样品的具体情况(较大苹果的纵径为 6.5~7.5 cm 之间),当检测内部品质基本一致的苹果纵径尺寸变化时,选取极板间距为 8.0 cm;当检测纵径尺寸基本一致的苹果内部品质变化时,选取极板间距为 9.0 cm。

另外还分析研究了苹果介质尺寸、放置角度对苹果介电特性测量值的影响:

1) 随着苹果介质尺寸的增大,串联电容值增大,等效阻抗值和串联电感值减小。苹果介质尺寸沿着垂直于极板方向增大时,介电特性参数值变化的趋势更明显。当苹果介质垂直于极板方向的尺寸越接近于两极板间距时,介电特性参数值变化趋势越明显。当苹果介质垂直于极板方向的尺寸为两极板间距时,串联电容值出现一较大的跳跃值;

2) 苹果介质放置的角度不同,其介电特性参数值不同,垂直极板方向的尺寸越大,串联电容值越大,

等效阻抗值和串联电感值越小。

7 电磁学法及其应用

电磁法分为主动特性法和被动特性法两种。主动特性法是利用待测物自身所具有的某种电磁特性(如生物电等)的测量方法;被动特性是将待测物置于电磁场内,利用其电磁影响后反过来对外部环境施加影响的特性测量方法,例如核磁共振(NMR)和电子共鸣(ESR)。NMR 对于在液体中能溶解的物质,具有较高的灵敏度;对于固体和糊状物在液态存在的情况下,也能获得较高的灵敏度;ESR 对于测定自由基和自由金属离子较方便,适于测定油脂的自动氧化初期产生的含有过氧化物的反应中间物质。通过数据算法的开发,可以推测构成分子的原子空间配置。例如,在溶液状态下可以实现对不结晶难以分析的蛋白质等结构的分析。ESR 以具有游离基、金属离子等奇数电子的物质为对象,随着精度和灵敏度的不断提高,应用范围越来越广。

案例:鸡蛋变性过程监控

核磁共振是一种无损、快速,并且可以从空间上直观反映食品内部结构特性的方法。金志强等^[10]通过核磁共振成像原理对带壳鸡蛋在不同煮熟时间下,内部结构的变化进行了研究。实验结果如图 15 所示,白色部分代表水分含量相对较高,自由水相对比较多,有很强的弛豫信号;黑色部分代表水分含量相对较低,水分基本上被束缚,不能游离出来,弛豫信号很弱;中间的白点是鸡蛋内部有一小白心,即蛋黄芯颜色由亮到暗,表示弛豫信号由强到弱。从蛋清的角度来看,信号从加热 1 min 开始逐渐变弱,直到大约 6 min 信号又开始逐渐加强,还可以发现,与蛋壳接触的那部分蛋清更加明显地反映了这一现象。蛋黄弛豫信号,从加热 1~10 min 的过程中逐渐加强,蛋黄在完全没有被煮的时候,水分的含量是很低的,大约是蛋清的一半,在煮熟的过程中,水分不断的从蛋清向内扩散,使得蛋黄的信号逐渐增强。从图中可以看到,煮熟到 8 min 已经完全成熟,继续加热进行煮熟基本上没有变化。从煮熟时间 5 min 的图像上看,蛋黄左上方有弛豫信号较强的一部分,那是蛋清中的水分和蛋黄相混合造成的。整个过程中,蛋清和蛋黄接触的部分弛豫信号比较强,并且有逐渐向内渗透和蛋黄内部水分逐渐释放的趋势。

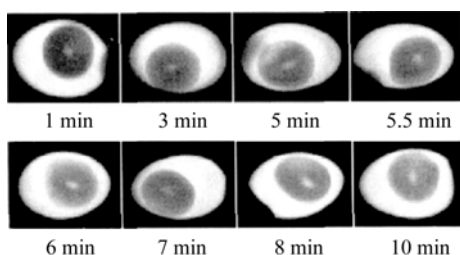


图 15 带壳鸡蛋在不同煮熟时间下的核磁共振成像

Fig. 15 Shell eggs cooked in different time under magnetic resonance imaging

8 力学法及其应用

力学方法是利用农产品的力学特性(如振动频率、振动吸收、硬度、弹性等)进行检测的方法。利用声波和振动可测出农产品的品质指标和内部组织状态,例如利用超声波透射法测定牛乳中脂肪含量及大豆水分。利用超声波在物体中密度有差异处的反射波不同来检测家禽的肉质、脂肪层厚度、里脊肉断面等。利用激振法或打击反响音法测定苹果、西瓜等成熟度和内部缺陷以及测定禽蛋和罐头食品的新鲜度等。

案例:甜瓜成熟度无损检测

林节男等^[11]人利用敲打甜瓜声等速传播,且随甜瓜的不断成熟而降低的原理,对生长中的甜瓜进行了成熟度无损检测,如图 16(上)所示。

甜瓜成熟度敲打检测装置如图 16(中)所示。敲打声传播速度是由两个麦克风间的距离、敲打声通过两个麦克风的时间差以及果实硬度与传播速度的相关关系式求得。经实验获得,麦克风的位置位于赤道上方、与敲打点成 $45^{\circ}\sim 90^{\circ}$;麦克风距甜瓜表面 $1\sim 4$ mm;适宜果实硬度范围为 $250\sim 700$ gf;传播速度 $37\sim 50$ m/s。

敲打传播速度随着甜瓜的不断生长和周长增大而升高,达到峰值时甜瓜表面产生龟裂,形成网纹,之后,传播速度逐渐降低,采收后急剧减少,由此可以推测出果实的生理变化。特别是传播速度峰值时期与果农用手指敲打甜瓜管理浇灌的实际经验一致。

9 太赫兹光谱法及其应用

太赫兹波(又称 THz 波、T 射线)通常是指频率在 $0.1\sim 10$ THz ($1\text{ THz}=1024\text{ GHz}$)范围内的电磁辐射,在电磁波谱上位于微波和红外线之间。THz 频段是一个非常具有科学价值但尚未被完全认识和利用的最后一个电磁辐射区域。许多年来,由于缺乏切实可行的 THz 波产生方法和检测手段,人们对 THz 波段的特性知之甚少,以至于该波段被称为电磁波谱中的“THz

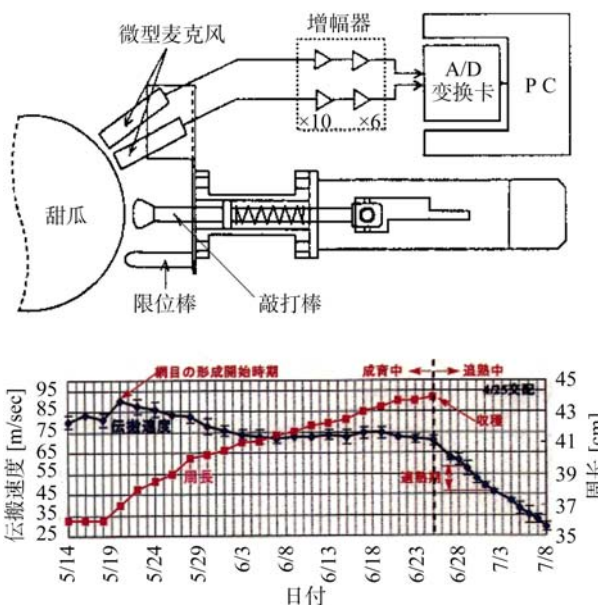


图 16 甜瓜成熟度实测(上),仪器构造示意图(中),振动传播速度曲线(下)

Fig. 16 Melon maturity test (on), instrument structure diagram (in), vibration velocity curve (below)

空隙”。太赫兹波段位于电子学与光子学的交界处,用传统的电子学和光学方法均难以产生和检测太赫兹波。20 世纪 90 年代以后,激光技术、量子阱技术和化合物半导体等技术的发展,为太赫兹辐射提供了稳定、可靠的激发光源。由超快激光技术发展出来的太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)为太赫兹波的研究提供了有效的手段,因此 20 世纪末对于太赫兹波段的研究取得了很大的进展。尽管目前太赫兹波科学技术还远未成熟,但是其重要的理论研究价值和广泛的应用前景已经引起了学术界的普遍关注和极大兴趣,对于该波段的研究已成为 21 世纪科学研究最前沿的领域之一。

太赫兹波独特的特点:

透视性。太赫兹波对于很多介电材料和非极性的液体有良好的穿透性,能以很小的衰减穿透如陶瓷、脂肪、碳板、布料、塑料等物质。因此太赫兹波可以

对不透明物体进行透视成像。太赫兹波一个很有吸引力的应用前景就是作为 X 射线成像和超声波成像等技术的补充,用于安全检查或者在质量控制中进行无损探伤。

低能性。频率为 1 THz 的电磁波的光子能量只有大约 4 meV, 约为 X 射线光子能量的百万分之一, 不会使得生物分子产生光致电离, 这一点在针对旅客身体的安全检查、生物医学的检测和诊断等应用中尤其重要。如利用太赫兹时域光谱技术研究酶的特性、进行 DNA 鉴别等。另外由于水对太赫兹波有非常强烈的吸收, 太赫兹波不能穿透人体的皮肤, 因此即使强烈的太赫兹辐射, 对人体的影响也只能停留在皮肤表层, 而不像微波可以穿透到人体的内部。

指纹性。不同分子对于太赫兹波的吸收和衍射特性的不同, 可以使用太赫兹波对物质的成分进行鉴定和分析。不同的分子对于太赫兹波的吸收和色散特性是与分子的振动和转动能级有关的偶极跃迁相联系的, 而分子的偶极跃迁就如同人的指纹, 是千差万别的, 因此可以通过光谱分析实现分子的识别, 就如

同人的指纹识别一样。

案例: 太赫兹时域光谱无损检测核桃

核桃含水低, 且壳的主要成分为木素、纤维素和半纤维素, 可有效发挥太赫兹技术高透性检测的优势, 用以解决变质核桃的剔除问题。戚淑叶等^[12]首先提出: 对于虫蛀、霉变核桃来说, 核仁的脂肪酸、氨基酸等相关有效成分会发生量变甚至质变, 利用 THz 技术的指纹特性可知变质核桃 THz 谱图特征区别于正常核桃, 通过两者谱图的比较分析可判别虫蛀或霉变的异常核桃。

将正常、霉变、虫蛀的核桃壳、核桃仁片样置于透射式太赫兹时域光谱系统下, 获得如图 17 左图所示太赫兹时域光谱, 将谱图进行 Savitzky-Golay 平滑 (25,3) 和一阶处理得到图 17 右图。图中水平坐标为时间, 单位为皮秒; 纵坐标为信号强度。图 17 左图可知, 尽量保持片样厚度一致的前提下, 由于折射率的不同, 参比、核桃壳、核桃仁的时域信号具有不同的延迟, 且壳的信号迟于仁的信号; 图 17 右图可知, 由于吸收情况的不同, 核桃壳、仁的波形发生变化。

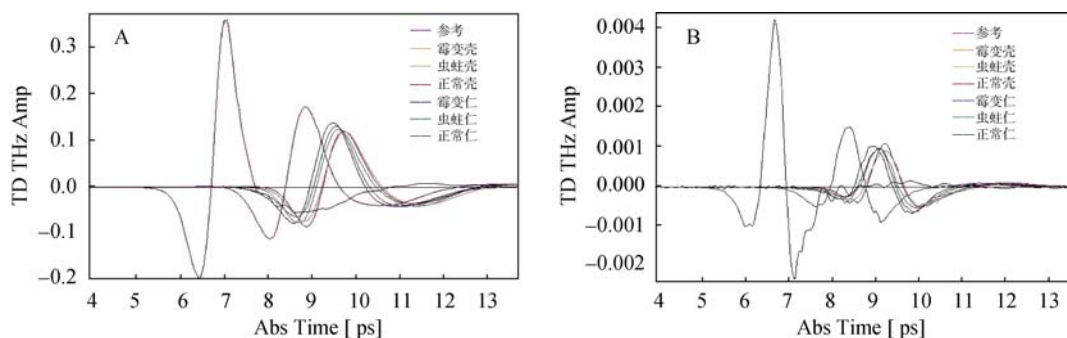


图 17 不同核桃样品以及参比的 THz-TDS(左图: 原始时域谱; 右图: 预处理后时域谱)

Fig. 17 Different walnut sample and reference THz-TDS(left: the original time-domain spectroscopy; right: after pretreatment time-domain spectroscopy)

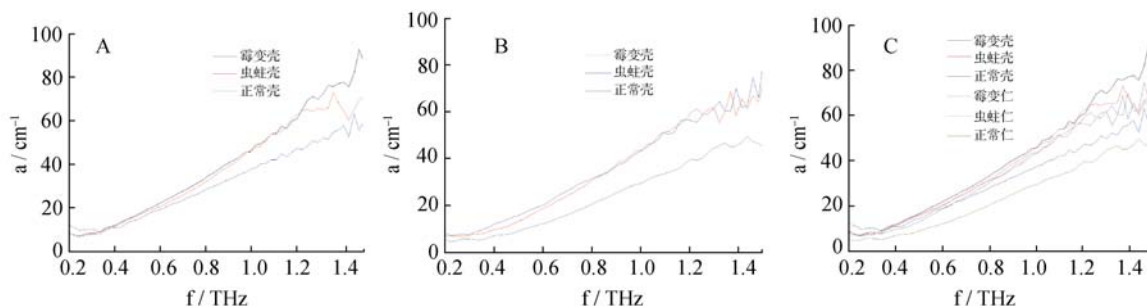


图 18 霉变、虫害、正常核桃壳/仁的吸收谱(左图: 壳的吸收谱; 中图: 仁的吸收谱; 右图: 壳和仁叠加的吸收谱)

Fig. 18 Mildew, pest, normal walnut shell / core absorption spectrum (left: shell absorption spectrum; absorption spectrum graph: benevolence; right: shell and kernel superposition of the absorption spectrum)

将太赫兹时域光谱作傅里叶变换,提取频率 f 、折射率 n 、消光系数 k 、吸收系数 a 四项数据,绘制 0.2~1.5 THz 频段的吸收谱和折射谱,如图 18 所示,在有效频段下核桃壳和仁对太赫兹均有吸收,壳和仁的吸收谱线有一定程度的重合或交叉。由图 18 左图或中图可知,霉变、虫害的变质核桃不论是壳还是仁的吸收系数均大于正常核桃,表明核桃变质后分子间相互作用、构象或所处环境发生改变,必然存在核桃成分的量变和质变,甚至体现为核桃表面褐变、生霉、开裂等感官缺陷。此外,由图 18 右图得,对同一个核桃而言,壳的吸收系数要大于仁的吸收系数,这除与其本身不同成分间弱作用力差异有关之外,还可能受制样压力的影响,壳的制样压力远大于仁,导致片样致密度存在差异,造成壳片样低频集体振动强烈,即体现为分子对太赫兹辐射吸收较多。

参考文献

- [1] 韩东海, 安部武美. 用紫外线自动检测柑橘损伤果的研究[J]. 农业机械学报, 1999, 1: 54-57.
- [2] 秋元浩一. 食品の非破壊計測ハンドブック[M]. SCIENCE FORUM, 2003.
- [3] 皮付伟, 王加华, 孙旭东, 等. 基于聚乙烯膜包装奶酪成分的 NIRS 检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(10): 2321-2324.
- [4] Wang D, Ma ZH, Han P, et al. Research on NIR Micro-Imaging for Lime in Wheat Flour[J]. Sensor Letters, 2012, 10(1-2): 252-257.
- [5] 高晓东. 基于高光谱成像技术的牛肉大理石花纹的评估[D]. 中国农业大学, 2009.
- [6] 周建民, 张瑞丰. 基于主动热成像技术的苹果表面缺陷分类方法[J]. 华东交通大学学报, 2012, 29(1): 86-89.
- [7] 周秀军, 戴连奎, 李 晟. 基于拉曼光谱的食用植物油快速鉴别[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(7): 1829-1833.
- [8] 韩东海. 用 X 射线自动检测柑橘皱皮果的研究[J]. 农业机械学报, 1998, 12: 97-101.
- [9] 李元祥. 基于介电特性的果品品质无损检测技术研究[D]. 宁夏大学, 2011.
- [10] 金志强, 张锦胜, 刘玉环, 等. 利用核磁共振及成像原理研究鸡蛋的煮熟过程[J]. 食品工业科技, 2008, 29(8): 112-114.
- [11] 林節男, 杉山純一, 乙部和纪, 等. 打音によるメロンの熟度の非破壊評価[J]. 日本食品工業学会誌, 1992, 39(6): 465-470.
- [12] 戚淑叶, 张振伟, 韩东海. 探讨太赫兹时域光谱无损检测核桃品质[J]. 光谱学与光谱分析, 已录用.

(责任编辑: 张宏梁)



韩东海, 博士、教授、博士生导师, 1958 年出生。1997 年回国至今, 曾主持过多项国家科研项目。包括 2 项国家自然科学基金、1 项农业部 948 引进项目和 1 项国际合作以及多项十五、十一五、863 子项目。发表了 SCI、EI 收录的论文 26 篇, 获得发明专利 5 项, 主编或副主编专业书籍 5 册。在科研和教学工作中曾多次获奖。2003 年“软 X 射线农畜产品质量无损检测数字图像处理技术的应用研究”获得中国食品科学技术学会第三届学术年会论文一等奖、2008 年“基于 MWPLS 结合 SiPLS 最优化信息区间的组合权重模型”获得全国第 2 届近红外光谱学术优秀论文奖、2008 年“Determination of protein in raw milk using shortwave near infrared transmittance”获得第 1 届亚洲近红外光谱研讨会墙报二等奖。2009 年“鲜牛奶成分及还原奶、掺假奶的快速检测判别的研究”被确认为河南省科学技术成果。2011 年被科技部评为“十一五”国家星火计划工作先进个人。现学术主要兼职有亚洲近红外协会常务理事、中国近红外专业委员会副主任委员、北京农产品质量安全学会常务理事、中国食品科学技术学会高级会员等。