

光谱技术在食品产地溯源中的应用研究进展

刘文艳, 闫忠心, 郝力壮, 吴海玥, 项洋

Research Progress in the Application of Spectroscopic Technology in the Traceability of Food Origin

LIU Wenyan, YAN Zhongxin, HAO Lizhuang, WU Haiyue, and XIANG Yang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023010069>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于近红外光谱的鸡蛋产地溯源

The Origin of Eggs Based on Near Infrared Spectroscopy

食品工业科技. 2020, 41(22): 227-231 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020020107>

水果成熟度近红外光谱及高光谱成像无损检测研究进展

Research Progress on Nondestructive Detection of Fruit Maturity by Near Infrared Spectroscopy and Hyperspectral Imaging

食品工业科技. 2021, 42(20): 377-383 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020070074>

基于可见-近红外光谱及随机森林的鸡蛋产地溯源

Discrimination of origin of eggs using visible-near-infrared spectroscopy and random forest

食品工业科技. 2017(24): 243-247 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.24.047>

基于近红外光谱与PLS-DA的红枣品种识别研究

Jujube species identification based on near infrared spectroscopy and PLS-DA

食品工业科技. 2017(08): 68-71 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.08.005>

全球食品领域近红外光谱应用研究文献计量分析

Bibliometric Analysis of Near-infrared Spectroscopy in Global Food Areas

食品工业科技. 2021, 42(18): 41-47 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020120265>

一种基于近红外光谱快速鉴别染色橙的新方法

Application PCA Method to Fast Discrimination of Dyed Navel Oranges Using Near Infrared Spectroscopy

食品工业科技. 2019, 40(1): 225-228,233 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.01.040>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘文艳, 闫忠心, 郝力壮, 等. 光谱技术在食品产地溯源中的应用研究进展 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(21): 421-430. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023010069

LIU Wenyan, YAN Zhongxin, HAO Lizhuang, et al. Research Progress in the Application of Spectroscopic Technology in the Traceability of Food Origin[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(21): 421-430. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023010069

· 专题综述 ·

光谱技术在食品产地溯源中的应用研究进展

刘文艳¹, 闫忠心^{1,2}, 郝力壮^{1,2}, 吴海玥¹, 项洋^{1,2,*}

(1. 青海大学, 省部共建三江源生态与高原农牧业国家重点实验室, 青海西宁 810016;

2. 青海省高原放牧家畜动物营养与饲料科学重点实验室, 青海西宁 810016)

摘要: 食品产地溯源技术是国家有效推广实施食品原产地追溯、保护名优特产品的重要手段, 为保护食品在市场上的独特性和真实性, 维护市场秩序、保护生产者和消费者的合法权益, 亟需对食品产地溯源提供快速无损检测。相比较其它检测技术, 光谱技术作为极具有工业化应用前景的检测技术之一因其应用范围广、分析速度快、操作简单、非破坏性、无污染和可进行在线分析, 而被广泛应用于产地溯源。本文介绍了近红外光谱技术 (Near infrared spectroscopy, NIR)、中红外光谱技术 (Mid Infrared Spectroscopy, MIR) 和拉曼光谱技术 (Raman spectroscopy, RS) 这三种常见光谱技术的原理及其在植物源和动物源食品产地溯源中的应用现状, 并对三种光谱技术相比较, 同时系统论述了多光谱数据融合在食品产地鉴别中的应用, 并对未来的发展趋势进行了展望, 以期光谱技术在食品产地溯源中的应用提供一定技术的参考。

关键词: 产地溯源, 近红外光谱, 中红外光谱, 拉曼光谱, 无损检测

中图分类号: O433

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)21-0421-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023010069

本文网刊:



Research Progress in the Application of Spectroscopic Technology in the Traceability of Food Origin

LIU Wenyan¹, YAN Zhongxin^{1,2}, HAO Lizhuang^{1,2}, WU Haiyue¹, XIANG Yang^{1,2,*}

(1. State Key Laboratory of Plateau Ecology and Agriculture, Qinghai University, Xining 810016, China;

2. Key Laboratory of Plateau Grazing Animal Nutrition and Feed Science of Qinghai Province, Qinghai University, Xining 810016, China)

Abstract: The technology of food geographical origin traceability is essential for the country to effectively promote the implementation of food origin traceability and protect famous and unique products. To preserve the uniqueness and authenticity of food products in the market, maintain the market order, and safeguard the rights of producers and consumers, there is an urgent need to provide rapid, non-destructive testing for food geographical origin traceability. Compared with other detection techniques, spectroscopy, one of the most promising detection techniques for industrial application, is widely used for origin traceability due to its wide range of applications, fast analysis, simple operation, non-destructive, non-pollution, and online analysis. Herein, the principles of three standard spectroscopic techniques, namely Near-infrared spectroscopy (NIR), Mid-infrared spectroscopy (MIR), and Raman spectroscopy (RS), and their application status in geographical origin traceability of plant and animal foods are introduced in detail, and comparison is made among them. Besides, the application of multispectral data fusion in food geographical origin identification is also systematically discussed. The future development trend is prospected, providing a measure of technical references for applying spectroscopic techniques in food geographical origin traceability.

收稿日期: 2023-01-11

基金项目: 省部共建三江源生态与高原农牧业国家重点实验室开放基金项目 (2021-KF-07); 牧科院基本科研业务费资助选题项目 (MKY-2019-06); 青海省“昆仑英才·高端创新创业人才”拔尖人才项目 (2020); 青海省高原放牧家畜动物营养与饲料科学重点实验室 (2022-ZJ-Y17)。

作者简介: 刘文艳 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 畜产品加工与安全, E-mail: 1305954129@qq.com。

* 通信作者: 项洋 (1988-), 女, 硕士, 实验师, 研究方向: 畜产品加工与安全, E-mail: Chanrenxy@163.com。

Key words: origin traceability; near infrared spectroscopy; mid infrared spectroscopy; raman spectroscopy; nondestructive testing

近年来,随着时间的推移、工业化的不断发展以及膳食结构的日益科学化,消费者对食品安全、无公害食品、绿色食品有了新的要求,农产品有机安全认证及产品地理标志(即“三品一标”)也受到广泛关注和重视,其销售利润也有所增加。然而,由于检测技术的不完善及不法商家受利益的驱使制售假冒食品的现象屡屡发生,严重扰乱了社会秩序,所以亟待研究和开发食品来源的快速检测技术。食品产地溯源是保证采集材料信息的科学性、真实性和透明度及确保食品质量及规范市场秩序的有效手段^[1],特别是对于高价值和地理标识的食品,如何快速鉴别来应对产地真实性识别问题以确保产品质量具有十分重要的意义。

目前,可用于实现食品产地溯源技术的相关应用及研究很多,其中应用研究较多的有条形码技术^[2]、稳定同位素分析技术^[3-6]、矿物元素指纹分析技术^[7-10]、有机组分指纹图谱技术^[11]等,这些检测技术耗时耗力或对样品有损伤,不能满足快速检测的需求。而光谱技术作为一种潜在的分析工具具有简便、精确、无损、无污染、所需样品量少,检测时间短等优势,其中近红外光谱技术(Near infrared spectroscopy, NIR)、中红外光谱技术(Mid Infrared Spectroscopy, MIR)和拉曼光谱技术(Raman spectroscopy, RS)在食品产地溯源与真实性研究中均有一定的应用,三种技术作为具有无损检测优势的分析技术,是食品检测中广泛使用的光谱分析方法,能够在复杂的背景中分辨出待测物质,适用于各种有限的频率范围,能够实现食品产地来源的在线检测,引起了国内外研究人员的广泛关注^[12-14]。但是在研究中发现单一分析技术的测定结果无法代表产地溯源的全部信息^[15-16],导致产地识别率低。因此针对此状况,本文重点分析了这三种技术在食品产地溯源体系中的研究进展,在此基础上介绍了光谱技术相结合及其光谱与多种技术融合在食品产地溯源中的应用研究,以期可以改善单一光谱技术在识别率上的不足,为食品追溯体系的推广提供新的参考。

1 光谱技术在食品产地溯源中的研究进展

1.1 近红外光谱技术(NIR)

近红外光谱技术(Near infrared spectroscopy, NIR)是介于可见光(VIS)与中红外光(MIR)之间的电磁波,波长范围在 780~2526 nm(图 1^[17])。近红外区域的主要光谱信息来源于 O-H、N-H、C-H 等含氢基团样品的倍频与合频吸收,因此采用 NIR 扫描样品分子表面,可以获得有关含氢有机分子结构特征的信息,通过这些吸收信息即可以对样品进行定性或定量分析,从而有效确定物品来源的可追溯性。

1.1.1 近红外在植物源农产品产地溯源中的应用 不

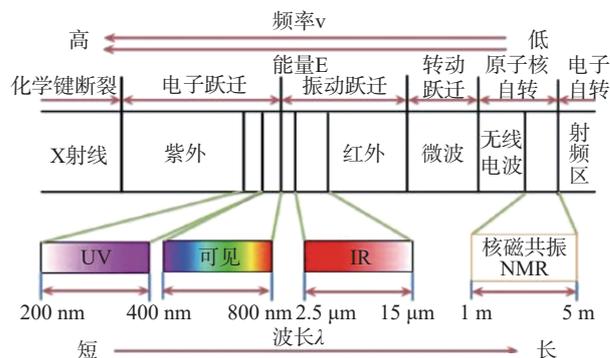


图 1 光谱范围^[17]

Fig.1 Range of the spectrum^[17]

同地域来源的农产品其品质有所差异,使得产品的光谱特性不同,而 NIR 作为一种无损检测技术,具有适用范围广、分析效率高、无污染、操作简单、更适合环境复杂的工业在线分析等优势,借助相应的化学计量学可以反映出待测物中有机物的组分和含量差异,进一步促进检测模型准确率的提高,因此在植物源性食品来源的可追溯性中得到广泛推广和应用。

在水果类研究中, Eisenstecken 等^[18]采用 NIR 结合化学计量学鉴别不同海拔高度和品种的苹果,通过主成分分析后对采集到的光谱数据降维,然后利用基于主成分分析的二次判别分析法建立判别模型,在不同海拔高度下,判别的准确度分别是 93.6%、57.1% 和 77.9%,而在品种判别中准确率达到 100%,可见 NIR 在水果类特色农产品溯源方面的巨大应用前景。但是该技术也存在一些局限性,在检测水果类产品溯源中,例如水果含水量高达 85%~90%,对 NIR 光谱的吸收较强,会干扰其他成分的吸收,从而影响实验结果,导致识别精度较低。因此,在对原产地原始光谱进行预处理提取时,应尽可能控制或适当扣除样品的峰值含水量,操作稍显复杂且制约因素多。同样的,对于苹果类产地的鉴别,张立欣等^[19]选取四个地区的红富士苹果,采用 9 种不同的方式对光谱进行预处理,发现选用多元散射校正对原始光谱进行预处理时总准确率达到 90% 以上,并通过概率神经网络(PNN)模型对产地进行识别,产地的准确率分别为 100%、100%、90%、100%。为了简化模型并提高精度,采用 MSC-CARS-SPA-PNN(MSC 为多元散射校正, CARS 为竞争性自适应重加权算法, SPA 为连续投影算法, PNN 为概率神经网络)来优化模型,使得测试集总准确率和四个产地苹果准确率均有所提高。从研究结果中不难发现四个地区的原始光谱曲线变化趋势大致相同,说明不同产地之间苹果样本具有极大的相似性,但也可以看出原始光谱图中仍有一些波峰和波谷处存在明显的偏离,这是由于苹果中相同成分的含量差异所导致的,这也为使用 NIR 对

苹果产地的识别研究提供了有效的信息帮助。

在蔬菜类研究中, 谷物作为主要的粮食作物之一, 成为农产品溯源的主要研究对象。随着研究的深入, 从一开始的利用 NIR 对不同地区的谷物样品进行区分鉴别, 进而对不同籽粒进行分析, Wadood 等^[20]采用 NIR 结合化学计量学比较了小麦粒和面粉的地理来源, 发现基于面粉的线性判别分析(LDA)模型在 3 个产地分类上的总体性能优于基于全籽粒的 LDA 模型。而 Zhao 等^[21]结合主成分分析(PCA)和判别偏最小二乘(DPLS)的 LDA 对中国四个主要产区小麦样品的籽粒和全麦面粉的来源进行鉴别时发现不同产地小麦光谱存在显著差异, 其中 DPLS 正确率最佳, 且籽粒辨别能力高于全麦面粉。在使用 DPLS 对小麦和面粉进行区分时, González-Martín 等^[22]在 1100~2000 nm 波长范围使用 NIR 区分小麦和面粉的产地溯源同样取得了较好的分类结果, 这些结果都表明 NIR 与化学计量学相结合是一种很有前途的小麦地理分类技术。类似的在其它食药两用产地研究^[23-26]中也已显示出复杂食品基质中快速、强大、有效和可靠地检测产地来源的巨大潜力。

1.1.2 近红外在动物源畜产品产地溯源中的应用

目前, 已有大量关于 NIR 在动物源产地溯源方面的应用报道, 不同产地样品在肌肉组成、脂肪含量、蛋白质的组成等方面具有差异性, 因此样品在 NIR 下有不同的反射模式, 可利用此特点对动物源性产品进行产地鉴别。

在鱼类研究中, Liu 等^[27]利用 NIR 在 4000~10000⁻¹ nm 范围内开发了 SIMCA 模型, 对四个产地的出口罗非鱼片产品进行分类, Xiccato 等^[28]同样采用 NIR 建立不同养殖方式、不同来源的欧洲鲈鱼的 SIMCA 识别分类模型, 结果表明该模型下可以实现对样品的快速鉴别和分类。而 Chidini 等^[29]采用 NIR 结合化学计量学在 1100~2500 nm 范围内研究不同欧洲鲈鱼的地理来源, 准确率达到 100%、88% 和 85%。

除了追踪鱼类产地外, 还成功的对其他肉类食品进行了分类, 包括海参、羊肉和鸡肉等, 其中 Guo 等^[30]开发了两步分类模型利用 NIR 在 800~2500 nm 范围内以识别样品中错误的分类或者未被识别的样品对不同产地的海参进行识别, 采用 PLS 回归法建立了近红外光谱定量分析模型, 获得了 100% 的分类准确率。王靖等^[31]通过提取特征波长, 发现 CARS 结合 PLS-DA 建模, 可以实现不同产地绵羊肉的鉴别。史岩等^[32]利用 NIR 结合 PCA 和聚类分析法(CA)建立来自不同产地的 100 个鸡肉样品的定性判别模型, 结果表明, 鸡肉中脂肪酸的种类和含量、蛋白质肽链的结构以及 C 和 H 同位素的组成不同, 导致了红外光谱中脂肪和蛋白质波段以及 C-H 和 N-H 基团的倍频和合频吸收带的差异, 有效地对样品进行了区分, 模型判别率达到 100% 和 96%。除此之

外, 吴鹏等^[33]对不同地区鸡蛋的产地溯源进行了研究, 结合 PCA 建立的判别模型判别准确率达到 100%, 这些研究结果都证实了 NIR 应用于食品产地溯源是切实可行的, 作为强有力的工具建立完善的动物源性食品原产地追溯体系, 既可以保证动物源性食品的质量安全, 又可以提高消费者对动物源性食品的信任度。

1.1.3 近红外在其它食品产地溯源中的应用 NIR 作为一种新型绿色分析技术, 被广泛应用于植物源和动物源产地分析领域, 且 NIR 用于食品产地追溯的研究主要集中在一些植物源性产品, 而动物源性产品的产地追溯研究相对较少, 但不难发现, 这些研究均证明了 NIR 用于食品产地鉴别是可行的。除此之外, NIR 也被应用于其他可食用食品产地的鉴别研究中, 均达到了理想的鉴别效果。

在茶叶类研究中, 茶叶作为我国的特有饮料已有几千年的历史, Zhuang 等^[34]在 1050~2500 nm 范围内采用 NIR 的多波长统计判别分析方法; Firmani 等^[35]使用 NIR 结合偏最小二乘判别分析(PLS-DA)和类模拟的软独立模型(SIMCA)来鉴别不同地理来源的茶叶; Liu 等^[36]选用 NIR 结合 PLS-DA 和非线性支持向量机(SVM)建立不同地区四个月的绿茶样本, 研究结果取得到了 100% 的准确度和较高的判别准确率; 而胡燕等^[37]通过分析不同产地来源的黑茶样品中红外光谱的峰位、峰形和峰强度, 同样有效地鉴别了茶叶样本的地理来源。但研究发现, 基于 PLS-DA 建立的模型精准度更高, 如 Liu 等^[38]采用 NIR 结合 PLS-DA 在光谱波长 400~2500 nm 范围内研究了四个不同国家的雷司令葡萄酒样品的光谱特征和光谱分类, 结果表明, PLS-DA 模型在这四个地区的雷司令葡萄酒识别率最佳, 达到 97.5%、80% 和 70.5%, 这些结果优于使用 SLDA 获得的分类率。在其他类食品中, PLS-DA 也达到了较高的精准度, 如 Giraudoa 等^[39]利用 NIR 结合 PLS-DA 对不用国家的咖啡豆样品进行产地鉴别, 准确率为 98%, 而咖啡产地国准确率可以达到 100%。刘星等^[40]对两省产地的坛紫菜样品进行分析判别时同样发现 PLS-DA 模型下能够将两省的坛紫菜完全正确溯源, 且对于未知产地的坛紫菜溯源结合化学计量学也能基本实现非破坏性条件下不同来源样品的产地溯源。

在此背景下 NIR 还应用于油料类的地理研究中, 油料作物化学成分的含量和结构受其生长环境因素的影响。NIR 独特的鉴别优势结合化学计量学方法可以反映出被测物的化学组成, Jiménez-Carvelo^[41]等使用 NIR 和荧光激发-发射矩阵光谱(EEMS)结合化学计量学方法对阿根廷 60 种特级初榨橄榄油的产地进行了分析, 结果表明两种光谱下 NIR 更能够准确地鉴别样品的地理来源。

1.2 中红外光谱技术(MIR)

中红外光谱技术(Mid Infrared Spectroscopy,

MIR)是波长在 2500~25000 nm 范围内的一种电磁波,当具有连续波长的红外光通过物质,物质分子中某个基团的振动频率或转动频率和红外光的频率一样时,分子能选择性吸收某些波长的红外线,从而引起分子中振动能级和转动能级的跃迁,特征性强,具有指纹特性。虽起步较晚,但由于具有成熟易用、无污染、分析速度快、准确率高、无损且成本较低等优势,近年来逐渐被广泛应用于产地溯源的研究中。

1.2.1 中红外在植物源农产品产地溯源中的应用
MIR 在植物源食品产地溯源中有较多的研究,而在动物源食品产地溯源中的研究鲜有报道。

在蔬菜类研究中,如朱哲燕等^[42]在不同波段对不同来源的香菇样品建立 5 种辨别模型;何勇等^[43]对四大核桃主产区主要的 10 类核桃样品通过主成分分析法(PCA)对光谱定性分析,采用小波变换算法对提取出的光谱数据进行平滑去噪处理;GORDON 等^[44]对不同产区的澳大利亚大麦样品应用具有交叉验证的偏最小二乘(PLS)回归;HU 等^[45]采用漂移法结合化学计量学对黑胡椒样品进行识别,结果显示对于香菇样品 K 最邻近算法(KNN 模型)、支持向量机(SVM 模型)、相关向量机(RVM 模型)在基于全谱和基于特征波数两种情况下的识别效果相近,但 RVM 算法更有效。对于核桃样品采用无信息变量消除结合连续投影算法(UVE-SPA)从去噪后的光谱中提取特征波数,采用四种不同的算法对全谱和特征波数建模对比,结果显示反向传播神经网络(BPNN)算法的分类效果最优,达到了 97% 的准确率,在品种鉴别中,结合特征波数建模的 BPNN 算法识别精度高达 83.3%。而对于大麦、黑胡椒样品其结果也取得了较好的分类精准度。通过这些研究都可以看出,MIR 结合化学计量学方法在识别光谱差异和相似性方面可以轻松、快速、有效地对不同类型的植物源食品的产地来源进行鉴别,而对于动物源研究较少,希望在今后的研究中对动物源食品的产地溯源也进行相关的研究。

1.2.2 中红外在其它食品产地溯源中的应用
比起 NIR,由于 MIR 是分子的基频振动组成的光谱,因此有显著的吸收特性,提供了更多的频率和强度信息,在一系列新技术的基础上,为研究物质结构提供了更为有效的手段。

在食药两用产品研究中,吕伟奇等^[46]利用傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)在 1800~500 cm^{-1} 波段内建立云南 4 个不同产地的黄硬皮马勃样本判别模型,结果表明预处理方法 ND(7:3)+SD+MSC(ND 为诺里斯导数平滑,SD 为二阶导数,MSC 为多元散射校正)下模型最佳,验证集、校正集样本的分类准确率均达到 100%,可有效为黄硬皮马勃的资源鉴别提供产地鉴别和理论依据。FT-IR 比起 NIR 可提供更多有关分析样品的化学信息,因为它监测的是基本振动,而不是泛音和组

合模式,可以通过读取成分中化学键振动情况,获得更加充分的光谱信息,实现传统分类方法无法实现的高效鉴别。类似的已用于鉴别其它高价值中药的产地溯源中,特别是杜仲、牛膝和龙胆^[47-49]等领域同样实现了快速鉴别,可见红外光谱具有整体性,只要其所含化学成分不同,各成分含量比例有差异,都可以反映在红外图谱上进行鉴别分析。

1.3 拉曼光谱技术

拉曼光谱技术(Raman spectroscopy, RS)是基于印度科学家 C.V.拉曼(Raman)研究的一种拉曼散射效应。通过分析不同频率下的散射光谱,进一步获得反映这些分子振动和旋转的光谱信息,然后通过振动模式的判断来确定材料中的基因类型,是一种应用于分子结构研究中的重要分析方法,具有操作简单、样品处理时间短、良好的信噪比不重叠、无损灵敏度高优势,可满足非破坏和痕量检测的需要,设备原理图见图 2^[14]。

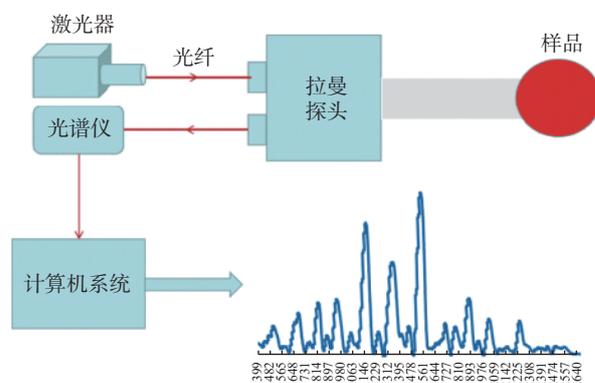


图2 拉曼光谱检测设备原理图^[14]

Fig.2 Schematic diagram of Raman spectrum detection equipment^[14]

1.3.1 拉曼在植物源农产品产地溯源中的应用
植物源产品的产地来源与其品质密切相关,具有区域特征的植物源产品具有反映区域自然环境的独特品质,拉曼光谱分析技术以其独特的优势可以快捷分析植物源产地溯源。

在水果类研究中,尤其对于含水量为主的样品(如葡萄酒^[50]、芒果^[51]等)的分析,拉曼光谱因振动指纹范围内的水分子的信号相对较弱而更显优势。其中对于不同产区不同年份葡萄酒的地理区分中,通过测试对照组,在初始验证和交叉验证中获得了 100% 地理来源辨别。而对芒果类这种受欢迎的水果通过拉曼光谱结合 PCA 进行产地判别时结果显示不同产地芒果存在地域差别,该结果也为不同产地芒果的品质评价提供了一定的依据。

在蔬菜类研究中,大米是最重要的食物之一,也是全球人口的主要能源。沙敏等^[52]采用先剔除差异数据再取平均值的数据处理方式,使同一样本内的差异减小、不同样品间的差异扩大,追踪不同地区的大米产地,可将大米产地鉴别模型的识别准确率提高 12.89%。Zhu 等^[53]结合多变量数据分析利用拉曼光

谱对不同地区的优质大米进行鉴别研究, 结果显示 SIMCA 被有效用于区分这些样本, 比 PCA、HCA(层次聚类分析)和 PLS-DA 获得了更好的模型, 准确率在 80%~100% 之间。通过这些数据显示, NIR、MIR 和拉曼均可实现水稻溯源的快速鉴定, 但是 NIR 和 MIR 在样品中容易受到水吸收干扰, 而拉曼光谱由于水分子的拉曼散射较弱, 从而可以克服这种干扰, 更适用于稻米的溯源研究中。从这些结果中, 都可以看到拉曼光谱结合不同的模式识别技术达到了较高的精准度, 可以有效追溯多种植物源食品的来源, 具有很高的应用价值。

1.3.2 拉曼在动物源畜产品产地溯源中的应用 在动物源食品产地溯源研究中, 拉曼光谱对动物源产品的产地溯源研究少之又少, 而在真实性鉴别^[54-55]中应用较多, 虽然对真实性进行检测和鉴别时结果准确, 分析时间短, 但是同一种食物的不同物种或品种之间的拉曼光谱图差异非常小, 通常需要结合化学计量学提高准确性。

在肉类研究中, Boyaci 等^[56]采用拉曼光谱和 PCA 相结合的方式对不同肉类样品中中提取脂肪样品进行检测, 这种提取方法消除了来自肉类基质的干扰, 结果表明, 拉曼光谱结合化学计量学在脂肪提取后极短的分析时间内可检测肉类物种的来源, 有效的对动物源产品进行产地溯源, 具有广泛的应用前景。

1.3.3 拉曼在其它食品产地溯源中的应用 除了在水果类、蔬菜类的产地研究中, 拉曼光谱还应用于蜂蜜、中药和茶叶等的鉴别中, Francesca 等^[57]采用拉曼光谱确定蜂蜜的地理来源, 为了提高鉴别率采用 PCA 相结合的方式, 通过解释方差估计样本分配到蜂蜜类别的可靠性, 结果表明, 拉曼数据结合适当的主成分分析模型与已知类别具有良好的一致性, 可以成功地识别蜂蜜的地理来源。在中药和茶叶等领域, 俞允^[58]、郑玲等^[59]通过判别谱峰强度, 利用拉曼光谱实现了黄芪饮片、云南三大普洱茶的产地快速溯源。这些研究结果都证明拉曼作为一种新型实用的无损检测技术以足够的优势应用于各个食品产地的检测中。在另外一些行业的检测中, 如郭博远等^[60]总结了拉曼光谱在皮肤领域取得的一系列进展, 拉曼作为新型的无损检测技术可以实时监测皮肤状态, 对部分皮肤类疾病进行分级和诊断。连天星等^[61]将拉

曼光谱应用于骨科疾病, 体现出该技术可有效补充现有医学上的不足, 能够及时发现疾病早期特征性改变, 为骨关节炎、骨质疏松等骨科疾病患者提供有效的帮助。可见拉曼光谱在检测领域具备强大的潜力和适用性, 但是拉曼光谱检测成像结果普遍适用性仍然不高, 国际应用中缺乏统一有效的拉曼光谱成像数据标准格式和新的检测处理方法, 这就需要在未来的研究中更多地汲取各个科学领域的精华, 简化拉曼光谱成像的实际操作步骤, 促进拉曼光谱的广泛应用。

2 光谱技术的比较

近红外、中红外和拉曼光谱各具优势特色, 作为无损分析技术, 可用于研究分子结构和识别材料成分, 能够快速、准确地对食品产地进行溯源。虽然原理、光谱机制各不相同, 但作为重要的光谱分析技术, 既有区别又可以相互补充, 在实现物质定量和定性分析中都具有较高的精准度和研究价值。近红外、中红外和拉曼光谱对比见表 1。

3 光谱融合在食品产地溯源中的应用研究

3.1 光谱融合

目前, NIR、MIR 和 RS 作为新的检测技术, 要想在食品工业中得到广泛应用, 以当前的技术和设备水平, 单独作用很难达到预期的效果, 因此可以考虑多光谱融合, 将不同类型的光谱进行结合和优化, 充分发挥多种光谱之间的互补性, 从而获得更加全面、精准的分类及预测结果, 有效的提高产地判别的准确性, 按照融合策略通常分为低层数据融合(Low level data fusion, LLDF)、中层数据融合(Mid level data fusion, MLDF)和高层数据融合(High level data fusion, HLDF)三大类, 其中 LLDF 和 MLDF 是最常用的融合方法, LLDF 可以获得更全面的信息, 但数据量大, 计算时负担过重, 而 MLDF 优势为减少了数据量, 可剔除无关变量, 有效的提高了计算效率, 因此多数情况下, MLDF 比其它融合表现出了更好的融合效果。

RS 可以用作振动光谱技术, 根据分子的振动特性与 NIR、MIR 等光谱方法相互关联, 相互补充。基于中低层融合策略, 利用 RS 和 NIR 结合化学计量学方法, Bragolusi 等^[65]对意大利和希腊两个国家的特纯橄榄油(EVOO)地理来源进行了鉴别, 中层融合

表 1 光谱技术的比较

Table 1 Comparison of spectral techniques

光谱技术	产生机理	光谱产生方式	检测对象	谱图信息	优点	缺点	应用
近红外光谱技术	振动引起基态向高能级跃迁	吸收光谱 4000~13330 cm ⁻¹	化学分子的偶极矩	主要反映分子的官能团	分析速度快、效率高、非破坏性测定、无需前处理、制样简单、数据库比较完善	灵敏度低、不适合含水样品、分析必须依靠模型、使用受限	定性及定量分析 ^[62]
中红外光谱技术	振动引起偶极矩或电荷分布变化	吸收光谱 400~4000 cm ⁻¹	化学分子的偶极矩	有机化合物的检测, 主要反映分子的官能团	成熟易用、无污染、分析速度快、准确率高、成本较低	若待测物的检测限较低, 则会产生干扰	定性及定量分析 ^[63]
拉曼光谱技术	电子云分布瞬间极化产生诱导偶极	散射光谱 40~4000 cm ⁻¹	分子电子云的极化	大分子化合物的研究, 主要反映分子的骨架	无需前处理、操作简单、时间短、灵敏度高、适合含水样品	拉曼散射信号弱、有荧光干扰、无分离技术、数据库仍然不全、成本较高	定性分析、特定条件下可用于定量 ^[64]

时鉴别率显著提高,可达到快速、准确地识别其产地信息的目的,也为特级初榨橄榄油的认证开辟了新的途径。Sha等^[16]对于四个地理区域的水稻,采用支持向量机与RS和MIR相融合的方式进行产地溯源研究,样品经过精制、粉碎和筛分以获得相对均匀的样品进行分析,避免了米粒中蛋白质、脂肪等分布不均匀导致鉴定结果不理想的现象,融合结果可将识别率提高至97.8%,取得了比单一光谱更好的检测结果,表明光谱融合值得推广应用,这一结果也为人们研究其他类型的水稻产品提供了良好的技术参考。但是研究发现,两种技术相融的研究大多只存在于食用油的鉴别分类、含量预测^[66-67]和蜂蜜品种鉴别中^[68],对于产地溯源的研究少之又少。

同样的,将NIR与MIR相结合进行食品产地鉴别,可快速并准确地识别样品的产地信息,NIR反映了有机分子中含氢基团振动的合频和各级倍频信息,MIR反映的是分子振动的基频、倍频或合频信息,两种光谱相融合比起单一光谱对产地来源进行鉴别更能充分的反映样品中的化学信息。李亚惠等^[69]在对不同产地黑果枸杞的品质信息进行区分时采用了NIR与MIR融合的策略,融合前两个光谱的三维主成分分析(PCA)得分图分别如图3a和图3b所示,融合后光谱最小二乘支持向量机(LS-SVM)模型的识别率如图3c所示,结果显示,两种光谱融合可对样品进行正确的分类,所建立的LS-SVM模型校正集识别率达到100%,预测集识别率达到99.17%,可快速识别枸杞的产地和品质信息。大量文献中报道了

NIR^[38]与MIR^[70]结合化学计量学对葡萄酒产地的鉴别,均可以实现样品的正确判别,但对于NIR与MIR融合的方法来判别葡萄酒产地的研究少之又少,因此将NIR与MIR融合极具有研究的价值。向伶俐等^[71]应用近红外透射光谱和中红外衰减全反射光谱利用PLS-DA建立四个不同产区的葡萄酒样品的判别模型,并采用贝叶斯信息融合进行重新判别,结果发现融合模型训练集和验证集的准确率均在87%以上,成功鉴别四个产区的葡萄酒样品,融合后的模型精度由78.21%(NIR)和82.57%(MIR)提高到87.11%。同样的,利用这两种光谱和贝叶斯信息融合对于不同品种和不同陈酿方式的葡萄酒鉴别同样取得了较好的鉴别效果^[72],说明融合后可以提高模型的判别效果。且随着傅里叶变换(FT)等技术的引入红外更加适用于葡萄酒的检测,在常规分析和分类准确性上会更具有优势^[73],Pei等^[74]采用LLDF、MLDF和HLDF,利用NIR与傅里叶变换红外光谱(FT-MIR)结合PLS-DA和随机森林(RF)对野生云南松进行产地研究,结果显示在主成分特征变量提取的高层数据融合策略中基于RF模型的准确率达到100%,可能是由于HLDF更具有灵活性和强抗干扰性。这些研究结果都表明,光谱融合可有效提高产地的判别准确率,相结合也将成为未来研究的热点。

3.2 光谱与其它检测技术的融合

可见NIR、MIR和RS融合可使不同仪器信息互补,实现光谱检测技术与光谱数据的有机结合,更加全面地描述样品信息,提高模型的准确率及稳健

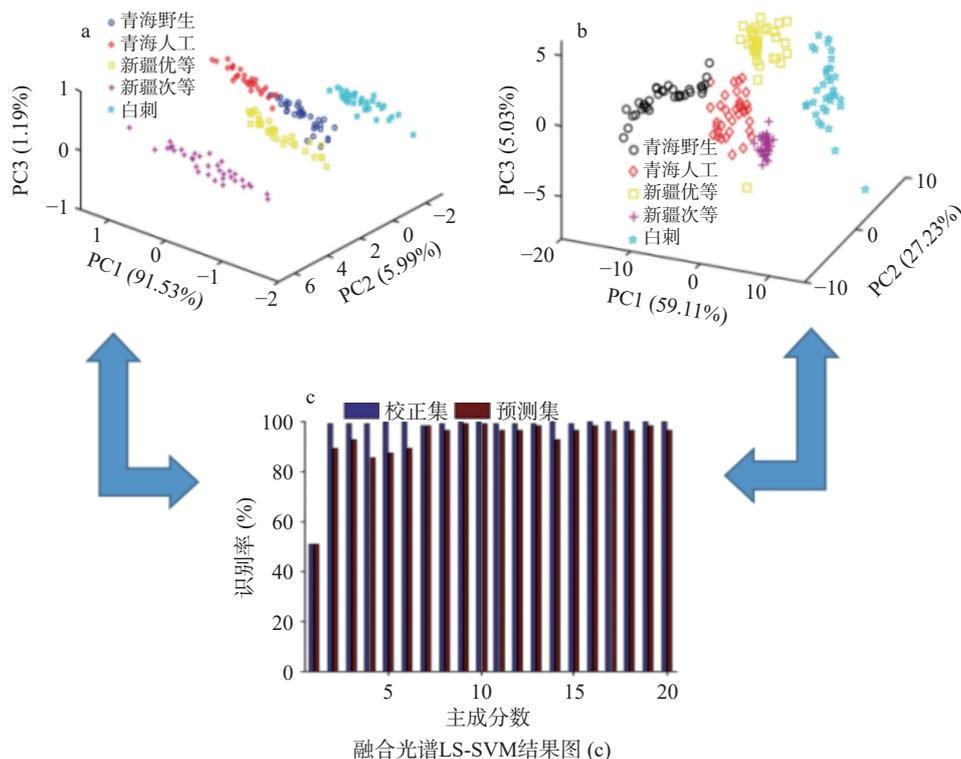


图3 光谱主成分分析三维得分图及光谱融合LS-SVM结果图^[69]

Fig.3 Spectral principal component analysis 3D score map and spectral fusion LS-SVM result map

注:黑果枸杞近红外光谱(a)和中红外光谱(b)主成分分析三维得分图。

性。此外,光谱与其它检测方法的融合同样具有优势,表 2 列举了这类融合用于食品产地分类检测的一些研究成果。可看出,融合技术在食品检测领域正发挥着日益重要的作用。

表 2 光谱与其他检测技术的应用
Table 2 Applications of spectroscopy and other detection techniques

食品	溯源区域	分析技术 (光谱及其它)	化学计量学 方法	融合 等级	模型 准确率(%)
牛肝菌	云南省保山、昆明、玉溪、红河州	FTIR UV-VIS	PLS-DA	低,中,高	97.62 ^[75]
牛肝菌	云南省	FT-IR, UV, ICP-AES	PCA SVM	中	99.04 ^[76]
滇黄精	云南、四川、广西	ATR-FTIR UV-VIS	RF	低,中,高	97.50 ^[77]
青叶胆	近似种植物	FTIR UPLC	HCA RF	低,中	100 ^[78]

注: FTIR: 傅里叶变换红外光谱仪; UV-VIS: 紫外可见分光光度计; ICP-AES: 电感耦合等离子体发射光谱仪; ATR-FTIR: 衰减全反射-傅里叶变换红外光谱; UPLC: 超高效液相色谱指纹图谱; PLS-DA: 偏最小二乘判别分析; PCA: 主成分分析; SVM: 支持向量机; RF: 随机森林; HCA: 系统聚类分析。

4 结论与展望

大量实验研究表明,三种光谱技术(NIR、MIR 和 RS)都可以实现快速无损检测的任务,在食品行业中广泛研究和应用,具有较高的定性和定量分析能力。随着西方各国学者对我国食品溯源检测技术领域的相关研究,NIR、MIR 和 RS 受到广大国内外研究人员的日益青睐,目前研究成果已取得一定阶段性的重要进展,但对于大多数食品而言,该光谱技术在产地溯源上的应用也受到诸多因素的影响,其自身的局限性仍然使得筛选与地域相关的产地溯源指标较为困难。因此,未来光谱技术在食品产地溯源中的发展趋势主要有:

a. NIR、MIR 在食品行业中已发挥出重要的作用,但产地追溯机制和模型建立均处于探索阶段,尚未系统地建立完整的研究评价体系,例如产地溯源指标的筛选,而且溯源范围内的研究还没有形成统一科学的标准,因此在采集样本时,需要制定统一标准,以减少样本差异造成的实验准确性误判。在实现食品分析可行性的基础上,需结合化学计量对光谱信号进行处理,以提取分析中包含的有用信息,并且需要综合考虑适用范围、精度、经济适用性等因素。

b. 在食品溯源的研究中,NIR、MIR 主要集中在一些植物源性产品,而对动物源性产品的溯源研究较少。在未来,应多角度多方面去研究各个领域的地理来源,使用红外光谱与化学计量学方法相结合进行差异分析、降维处理、聚类分析或判别分析等以研究各种因素对检测过程中存在的障碍性问题,提高产地判别率意义重大。

c. RS 光谱特性可以通过光纤探头或玻璃、二氧化硅和光纤直接测量,但是在分析某种物质时,一些食品表面在可见光的激发下就会产生强的荧光,这会

干扰拉曼光谱的信号检测,分析时常会出现曲线的非线性问题,制约了该技术的利用与推广。因此在今后的发展中需要增加拉曼光谱信号,消除荧光等的干扰,确保拉曼光谱技术的准确性。且 RS 仍以高精度和昂贵的实验仪器为主,大大增加了实验成本,今后应考虑成本较低、模型稳定性较高的拉曼仪器设备。

d. 光谱技术对食品产地溯源进行研究时发现仅仅局限于单一技术,在具体的应用过程中会存在一些不足之处,因此可综合考虑多光谱融合及光谱与多种技术融合,如 NIR 和 MIR、RS 和 NIR、MIR 等融合,从而增加模型的多维性,使得多种技术相结合的优势来优化判别模型,使模型更加牢固、更有效地对食品产地溯源进行区分,且与先进的多光谱数据融合能显著提高定性和定量分析结果的稳定性和准确性。

参考文献

- [1] 李政,赵姗姗,郑梦洁,等. 动物源性农产品产地溯源技术研究[J]. 农产品质量与安全, 2019(3): 57-64. [LI Z, ZHAO S S, QIE M J, et al. Study on the technology of origin traceability of animal-derived agricultural products[J]. Quality and Safety of Agro-Products, 2019(3): 57-64.]
- [2] 陆焦焦. 基于 DNA 条形码的冬虫夏草鉴别及产地溯源研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2022. [LU J J. Identification and origin traceability of *Cordyceps sinensis* based on DNA barcode[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2022.]
- [3] LIU H Y, ZHAO Q Y, GUO X Q, et al. Application of isotopic and elemental fingerprints in identifying the geographical origin of goat milk in China[J]. Food Chemistry, 2019, 277: 448-454.
- [4] PENG C Y, ZHANG Y L, SONG W, et al. Using stable isotope signatures to delineate the geographic point-of-origin of Keemun black tea[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(5): 2596-2601.
- [5] 王默涵,高铭,李雅丽,等. 基于稳定同位素和矿物元素的牛奶产地溯源技术[J]. 食品工业科技, 2022, 43(3): 284-290. [WANG M H, GAO M, LI Y L, et al. Traceability technology of milk origin based on stable isotopes and mineral elements[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(3): 284-290.]
- [6] LIU Z, ZHANG Y Z, ZHANG Y, et al. Influence of leaf age, species and soil depth on the authenticity and geographical origin assignment of Green tea[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2019, 33(7): 625-634.
- [7] BERTOLDI D, COSSIGNANI L, BLASI F, et al. Characterisation and geographical traceability of Italian Goji berries[J]. Food Chemistry, 2019, 275: 585-593.
- [8] BENNION M, MORRISON L, BROPHY D, et al. Trace element fingerprinting of blue mussel (*Mytilus edulis*) shells and soft tissues successfully reveals harvesting locations[J]. Science of the Total Environment, 2019, 685: 50-58.
- [9] 李富荣,刘雯雯,文典,等. 基于矿质元素指纹分析的陈皮产地溯源研究[J]. 食品工业科技, 2022, 43(11): 295-302. [LI F R, LIU W W, WEN D, et al. Study on origin tracing of dried Tangerine peel using mineral element fingerprints[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(11): 295-302.]
- [10] KURAS M J, ZIELIŃSKA P M, DUSZYŃSKA J, et al. Determination of the elemental composition and antioxidant properties of dates (*Phoenix dactylifera*) originated from different regions[J]. Journal of Food Science and Technology, 2020, 57: 2828-2839.

- [11] 张蕾蕾, 吴剑荣, 张洪涛, 等. 基于 GC-MS 结合化学计量学方法鉴定四川郫县豆瓣酱[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(13): 268–276. [ZHANG L L, WU J R, ZHANG H T, et al. Identification of Sichuan Pixian bean paste based on GC-MS and chemometrics[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(13): 268–276.]
- [12] 马永杰, 郭俊先, 郭志明, 等. 基于近红外透射光谱及多种数据降维方法的红富士苹果产地溯源[J]. 现代食品科技, 2020, 36(6): 303–309. [MA Y J, GUO J X, GUO Z M, et al. Origin tracing of Red fuji apple based on near infrared transmission spectrum and various dimension reduction methods[J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(6): 303–309.]
- [13] ELHAMDAOUI O, EI O A, CHEIKH A, et al. Assessment of a Non-destructive method for rapid discrimination of Moroccan date palm varieties via mid-Infrared spectroscopy combined with chemometric models[J]. Journal of AOAC International, 2021, 104(6): 1710–1718.
- [14] 卢诗扬, 张雷蕾, 潘家荣, 等. 拉曼光谱结合 LSTM 长短期记忆网络的樱桃产地鉴别研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(4): 1177–1181. [LU S Y, ZHANG L L, PAN J R, et al. Identification of Cherry origin by Raman spectroscopy combined with LSTM short-and long-term memory network[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(4): 1177–1181.]
- [15] 焦俊, 圣阳, 马鑫, 等. 基于近红外和远红外光谱信息融合的核桃品种鉴别方法[J]. 农业工程, 2021, 11(12): 35–41. [JIAO J, SHENG Y, MA X, et al. Identification of Walnut cultivars based on near-infrared and far-infrared spectral information fusion[J]. Agricultural Engineering, 2021, 11(12): 35–41.]
- [16] SHA M, GUI D D, LI P, et al. Enhanced raman and mid-infrared spectroscopic discrimination of geographical origin of rice by data mining and data fusion[J]. Spectroscopy, 2021, 36(3): 34–43.
- [17] 黄志鸿. 基于近红外、中红外和拉曼光谱法甲醇柴油品质检测研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2016. [HUANG Z H. Research on detection of methanol diesel quality based on near-infrared, mid-infrared and Raman spectroscopy[D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2016.]
- [18] EISENSTECKEN D, STÜRZ B, ROBATSCHER P, et al. The potential of near infrared spectroscopy (NIRS) to trace apple origin: Study on different cultivars and orchard elevations[J]. Post-harvest Biology and Technology, 2019, 147: 123–131.
- [19] 张立欣, 杨翠芳, 陈杰, 等. 基于变量优选和近红外光谱技术的红富士苹果产地溯源[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(20): 36–43. [ZHANG L X, YANG C F, CHEN J, et al. Origin traceability of red fuji apple based on variable optimization and near infrared spectroscopy[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(20): 36–43.]
- [20] WADOOD S A, GUO B L, ZHANG X W, et al. Geographical origin discrimination of wheat kernel and white flour using near-infrared reflectance spectroscopy fingerprinting coupled with chemometrics[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2019, 54(6): 2045–54.
- [21] ZHAO H Y, GUO B L, WEI Y M, et al. Near infrared reflectance spectroscopy for determination of the geographical origin of wheat[J]. Food Chemistry, 2013, 138(2-3): 1902–1907.
- [22] GONZÁLEZ-MARTÍN M I, MONCADA G W, GONZÁLEZ-PÉREZ C, et al. Chilean flour and wheat grain: Tracing their origin using near infrared spectroscopy and chemometrics[J]. Food Chemistry, 2014, 145: 802–806.
- [23] 刘秀明, 李涛, 李源栋, 等. 基于 NIR 分析和模式识别技术的葛根品种及产地判别[J]. 食品工业科技, 2018, 39(22): 247–251. [LIU X M, LI T, LI Y D, et al. Identification of Pueraria lobata varieties and origin based on NIR analysis and pattern recognition technology[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(22): 247–251.]
- [24] WU X M, ZHANG Q Z, WANG Y Z. Traceability the provenience of cultivated *Paris polyphylla* Smith var. *Yunnanensis* using ATR-FTIR spectroscopy combined with chemometrics[J]. Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 212: 132–145.
- [25] YANG Y, WU Y J, LI W L, et al. Determination of geographical origin and icariin content of *Herba Epimedii* using near infrared spectroscopy and chemometrics[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 191: 233–240.
- [26] ARNDT M, RURIK M, DREES A, et al. Comparison of different sample preparation techniques for NIR screening and their influence on the geographical origin determination of almonds (*Prunus dulcis* Mill.)[J]. Food Control, 2020, 115: 107302.
- [27] LIU Y, MA D H, WANG X C, et al. Prediction of chemical composition and geographical origin traceability of Chinese export tilapia fillets products by near infrared reflectance spectroscopy[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 60(2): 1214–1218.
- [28] XICCATO G, TROCION A, TULLI F, et al. Prediction of chemical composition and origin identification of european sea bass (*Dicentrarchus labrax* L.) by near infrared reflectance spectroscopy (NIRS)[J]. Food Chemistry, 2003, 86(2): 275–281.
- [29] GHIDINI S, VARRÀ M O, DALL'ASTA C, et al. Rapid authentication of European sea bass (*Dicentrarchus labrax* L.) according to production method, farming system, and geographical origin by near infrared spectroscopy coupled with chemometrics[J]. Food Chemistry, 2019, 280: 321–327.
- [30] GUO X H, CAI R, WANG S S, et al. Non-destructive geographical traceability of sea cucumber (*Apostichopus japonicus*) using near infrared spectroscopy combined with chemometric methods[J]. Royal Society Open Science, 2018, 5(1): 170714.
- [31] 王靖, 丁佳兴, 郭中华, 等. 基于近红外高光谱成像技术的宁夏羊肉产地鉴别[J]. 食品工业科技, 2018, 39(2): 250–254, 260. [WANG J, DING J X, GUO Z H, et al. Identification of Ningxia mutton origin based on near-infrared hyperspectral imaging technology[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(2): 250–254, 260.]
- [32] 史岩, 赵田田, 陈海华, 等. 基于近红外光谱技术的鸡肉产地溯源[J]. 中国食品学报, 2014, 14(12): 198–204. [SHI Y, ZHAO T T, CHEN H H, et al. Traceability of chicken origin based on near-infrared spectroscopy[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2014, 14(12): 198–204.]
- [33] 吴鹏, 宋海燕, 杨威, 等. 基于近红外光谱的鸡蛋产地溯源[J]. 食品工业科技, 2020, 41(22): 227–231. [WU P, SONG H Y, YANG W, et al. Egg origin traceability based on near-infrared spectroscopy[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(22): 227–231.]
- [34] ZHUANG X G, SHI X S, WANG H F, et al. Rapid determination of green tea origins by Near-Infrared spectroscopy and Multi-wavelength statistical discriminant analysis[J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2019, 86(1): 76–82.
- [35] FIRMANI P, DE LUCA S, BUCCI R, et al. Near infrared (NIR) spectroscopy-based classification for the authentication of darjeeling black tea[J]. Food Control, 2019, 100: 292–299.
- [36] LIU Y, HUANG J L, LI M H, et al. Rapid identification of the green tea geographical origin and processing month based on

- near-infrared hyperspectral imaging combined with chemometrics [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 267: 120537.
- [37] 胡燕, 齐桂年. 我国不同产地黑茶的 FTIR 指纹图谱分析 [J]. 核农学报, 2014, 28(4): 684-691. [HU Y, QI G N. FTIR fingerprint analysis of black tea from different regions in China [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2014, 28(4): 684-691.]
- [38] LIU L, COZZOLINO D, CYNKAR W U, et al. Preliminary study on the application of visible-near infrared spectroscopy and chemometrics to classify riesling wines from different countries [J]. *Food Chemistry*, 2008, 106(2): 781-786.
- [39] GIRAUDO A, GRASSI S, SAVORANI F, et al. Determination of the geographical origin of green coffee beans using NIR spectroscopy and multivariate data analysis [J]. *Food Control*, 2019, 99: 137-145.
- [40] 刘星, 范楷, 钱群丽, 等. 基于近红外光谱技术的坛紫菜产地溯源研究 [J]. 农产品质量与安全, 2021(1): 51-55. [LIU X, FAN K, QIAN Q L, et al. Study on provenance traceability of *Porphyra haitanensis* based on near-infrared spectroscopy [J]. *Quality and Safety of Agro-Products*, 2021(1): 51-55.]
- [41] JIMÉNEZ-CARVELO A M, LOZANO V A, OLIVIERI A C. Comparative chemometric analysis of fluorescence and near infrared spectroscopies for authenticity confirmation and geographical origin of Argentinean extra virgin olive oils [J]. *Food Control*, 2019, 96: 22-28.
- [42] 朱哲燕, 张初, 刘飞, 等. 基于中红外光谱分析技术的香菇产地识别研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(3): 664-667. [ZHU Z Y, ZHANG C, LIU F, et al. Identification of *Lentinus edodes* origin based on mid infrared spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(3): 664-667.]
- [43] 何勇, 郑启帅, 张初, 等. 基于中红外光谱和化学计量学算法鉴别核桃产地及品种 [J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(9): 2812-2817. [HE Y, ZHENG Q S, ZHANG C, et al. Identification of walnut origin and variety based on mid infrared spectroscopy and chemometric algorithm [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(9): 2812-2817.]
- [44] GORDON R, CHAPMAN J, POWER A, et al. Mid-infrared spectroscopy coupled with chemometrics to identify spectral variability in Australian barley samples from different production regions [J]. *Journal of Cereal Science*, 2019, 85: 41-47.
- [45] HU L Q, YIN C L, MA S, et al. Assessing the authenticity of black pepper using diffuse reflectance mid-infrared Fourier transform spectroscopy coupled with chemometrics [J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2018, 154: 491-500.
- [46] 吕伟奇, 张霖, 赵艳丽, 等. 不同产地黄硬皮马勃的红外光谱鉴别方法研究 [J]. 河南农业科学, 2016, 45(1): 104-107, 142. [LU W Q, ZHANG J, ZHAO Y L, et al. Study on infrared spectroscopic identification methods of yellow *Sclerotinia mabo* from different origins [J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2016, 45(1): 104-107, 142.]
- [47] 刘庭恺, 胡子康, 龙婉君, 等. 基于近红外和中红外光谱的杜仲产地溯源 [J]. 化学试剂, 2022, 44(7): 952-959. [LIU T K, HU Z K, LONG W J, et al. Origin tracing of *Eucommia ulmoides* Oliv. based on near-infrared and mid infrared spectra [J]. *Chemical Reagents*, 2022, 44(7): 952-959.]
- [48] 解玫莹, 单圣男, 李欢欢, 等. 不同产地药材牛膝的红外光谱及红外导数光谱鉴别研究 [J]. 安徽中医药大学学报, 2021, 40(6): 86-91. [XIE M Y, SHAN S N, LI H H, et al. Study on the identification of *Achyranthes bidentata* from different habitats by infrared spectrum and infrared derivative spectrum [J]. *Journal of Anhui University of Chinese Medicine*, 2021, 40(6): 86-91.]
- [49] LIU L, ZUO Z T, WANG Y Z, et al. A fast multi-source information fusion strategy based on FTIR spectroscopy for geographical authentication of wild *Gentiana rigescens* [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 159: 105360.
- [50] MAGDAS D A, GUYON F, FEHER I, et al. Wine discrimination based on chemometric analysis of untargeted markers using FT-Raman spectroscopy [J]. *Food Control*, 2018, 85: 385-391.
- [51] 林敏. 基于生物大分子指纹的新鲜芒果溯源新技术研究 [D]. 杭州: 中国计量大学, 2018. [LIN M. Research on new traceability technology of fresh mango based on biomacromolecule fingerprint [D]. Hangzhou: China University of Metrology, 2018.]
- [52] 沙敏, 李良翠, 黄家乐, 等. 拉曼光谱数据处理方式对大米产地鉴别模型的影响 [J]. 中国食品学报, 2021, 21(5): 369-376. [SHA M, LI L C, HUANG J L, et al. Effect of Raman spectrum data processing methods on rice origin identification model [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2021, 21(5): 369-376.]
- [53] ZHU L, SUN J, ZHANG H, et al. Identification of rice varieties and determination of their geographical origin in China using Raman spectroscopy [J]. *Journal of Cereal Science*, 2018, 82: 175-182.
- [54] KARUNATHILAKA S R, YAKES B J, HE K Q, et al. First use of handheld Raman spectroscopic devices and on-board chemometric analysis for the detection of milk powder adulteration [J]. *Food Control*, 2018, 92: 137-146.
- [55] 韩爱云, 张振冉, 解立斌, 等. 拉曼光谱技术在肉类掺假检测方面的应用研究进展 [J]. 肉类研究, 2021, 35(7): 50-54. [HAN A Y, ZHANG Z R, XIE L B, et al. Research progress in application of Raman spectroscopy in detection of meat adulteration [J]. *Meat Research*, 2021, 35(7): 50-54.]
- [56] BOYACI İ H, UYSAL R S, TEMİZ T, et al. A rapid method for determination of the origin of meat and meat products based on the extracted fat spectra by using of Raman spectroscopy and chemometric method [J]. *European Food Research and Technology*, 2014, 238(5): 845-852.
- [57] CORVUCCI F, NOBILI L, MELUCCI D, et al. The discrimination of honey origin using melissopalynology and Raman spectroscopy techniques coupled with multivariate analysis [J]. *Food Chemistry*, 2015, 169: 297-304.
- [58] 俞允, 何雁, 陈荣, 等. 基于拉曼光谱的不同产地黄芪鉴别研究 [J]. 江西中医药大学学报, 2015, 27(3): 57-60. [YU Y, HE Y, CHEN R, et al. Identification of *Astragalus membranaceus* from different origins based on Raman spectroscopy [J]. *Journal of Jiangxi University of Chinese Medicine*, 2015, 27(3): 57-60.]
- [59] 郑玲, 赵燕平, 冯亚东. 不同产地和陈化年限普洱茶的表面增强拉曼光谱鉴别分析研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(6): 1575-1580. [ZHENG L, ZHAO Y P, FENG Y D, et al. Study on identification of *Pu'er tea* from different places of origin and aging years by surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(6): 1575-1580.]
- [60] 郭博远, 赵鹏翔, 王惠, 等. 拉曼光谱在皮肤领域的研究进展 [J]. 生物技术进展, 2022, 12(1): 44-49. [GUO B Y, ZHAO P X, WANG H, et al. Research progress of Raman spectroscopy in the field of skin [J]. *Current Biotechnology*, 2022, 12(1): 44-49.]
- [61] 连天星, 刘罡, 李林涛, 等. 拉曼光谱技术在骨科疾病中的应用研究进展 [J]. 国际骨科学杂志, 2021, 42(6): 370-373. [LIAN T X, LIU G, LI L T, et al. Research progress in application of Ra-

- man spectroscopy in orthopaedic diseases[J]. *International Journal of Orthopaedics*, 2021, 42(6): 370–373.]
- [62] 黄珏, 王正亮, 李慕雨, 等. 基于电子舌和近红外光谱技术的进口牛肉产地溯源[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(12): 254–260. [HUANG J, WANG Z L, LI M Y, et al. Origin traceability of imported beef based on electronic tongue and near-infrared spectroscopy[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2021, 21(12): 254–260.]
- [63] 杨承恩, 苏玲, 冯伟志, 等. 中红外光谱结合机器学习对不同产地平菇鉴别[J]. *光谱学与光谱分析*, 2023, 43(2): 577–582. [YANG C E, SU L, FENG W Z, et al. Mid-infrared spectroscopy combined with machine learning for the identification of *Oyster mushrooms* of different origins[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2023, 43(2): 577–582.]
- [64] 卢诗扬. 拉曼光谱结合模式识别的樱桃产地溯源研究[D]. 杭州: 中国计量大学, 2021. [LU S Y. Traceability of *Cherry* origin based on Raman spectroscopy and pattern recognition[D]. Hangzhou: China University of Metrology, 2021.]
- [65] MARCO B, ANDREA M, CARMELA Z, et al. Geographical identification of Italian extra virgin olive oil by the combination of near infrared and Raman spectroscopy: A feasibility study[J]. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2021, 29(6): 359–365.]
- [66] CHEN Y, WANG J, XU Q, et al. Identification of Edible-vegetable-oil types based on Multi-kernel learning and Multi-spectral fusion[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 452(2): 022054.]
- [67] 吴双, 王杰, 俞雅茹, 等. 基于拉曼和近红外光谱特征层融合的食用油 MUFA 和 PUFA 含量检测[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(11): 158–164. [WU S, WANG J, YU Y R, et al. Detection of MUFA and PUFA in edible oil based on fusion of Raman and near-infrared spectral characteristic layers[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2017, 32(11): 158–164.]
- [68] BALLABIO D, ROBOTTI E, GRISONI F, et al. Chemical profiling and multivariate data fusion methods for the identification of the botanical origin of honey[J]. *Food Chemistry*, 2018, 266: 79–89.]
- [69] 李亚惠, 李艳肖, 谭伟龙, 等. 基于近、中红外光谱法融合判定黑果枸杞产地及品质信息[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(12): 3878–3883. [LI Y H, LI Y X, TAN W L, et al. Rapid identification and evaluation of *Lycium ruthenicum* Murr. by nearinfrared and Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(12): 3878–3883.]
- [70] RIOVSNTO R, CYNKAR U, BERZAGHI P, et al. Discrimination between Shiraz wines from different Australian regions: The role of spectroscopy and chemometrics[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(18): 10356–10360.]
- [71] 向伶俐, 李梦华, 李景明, 等. 近、中红外光谱法融合判定葡萄酒产地[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(10): 2662–2666. [XI-ANG L L, LI M H, LI J M, et al. Determination of wine origin by fusion of near-infrared spectroscopy and mid infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(10): 2662–2666.]
- [72] 陶思嘉, 李梦华, 李景明, 等. 红外光谱及 Bayes 信息融合技术的葡萄酒鉴别研究[J]. *分析化学*, 2014, 42(2): 215–220. [TAO S J, LI M H, LI J M, et al. Study on wine identification using infrared spectroscopy and Bayes information fusion technology[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 42(2): 215–220.]
- [73] COZZOLINO D. The role of visible and infrared spectroscopy combined with chemometrics to measure phenolic compounds in grape and wine samples[J]. *Molecules*, 2015, 20(1): 726–737.]
- [74] PEI Y F, ZUO Z T, ZHUANG Q Z, et al. Data fusion of fourier transform Mid-Infrared (MIR) and Near-Infrared (NIR) spectroscopies to identify geographical origin of wild *Paris polyphylla* var. *yunnanensis*[J]. *Molecules*, 2019, 24(14): 52–64.]
- [75] 李秀萍, 李杰庆, 李涛, 等. 多源异构光谱信息融合的食用牛肝菌鉴别方法[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(12): 3897–3904. [LI X P, LI J Q, LI T, et al. Identification method of edible boletus based on multi-source isomeric spectral information fusion[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(12): 3897–3904.]
- [76] YAO S, LI J Q, LI T, et al. Geographical traceability of boletaceae mushrooms using data fusion of FT-IR, UV, and ICP-AES combined with SVM[J]. *International Journal of Food Properties*, 2019, 22(1): 414–426.]
- [77] 张娇, 王元忠, 杨维泽, 等. ATR-FTIR 和 UV-Vis 结合数据融合策略鉴别滇黄精产地[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(5): 1410–1416. [ZHANG J, WANG Y Z, YANG W Z, et al. Data fusion of ATR-FTIR and UV-Vis spectra to identify the origin of *Polygonatum kingianum*[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(5): 1410–1416.]
- [78] 于叶霞, 李鹂, 王元忠. 基于光谱和色谱数据融合策略的青叶胆及近似种的鉴别研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(8): 2440–2446. [YU Y X, LI L, WANG Y Z. Study on differentiation of *Swertia Leducii* and its closely relative species based on data fusion of spectra and chromatography[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(8): 2440–2446.]