



食品安全光谱检测技术研究进展

毛耕顺^{1,*}, 孙晓蓉¹

¹北京工商大学, 北京 100048

学术编辑: 马慧璿; 收稿日期: 2025-02-26; 录用日期: 2025-03-17; 发布日期: 2025-03-27

*通讯作者: 毛耕顺, 1589711638@qq.com

摘要

随着社会对食品安全问题的关注度不断提高, 食品安全检测技术的市场需求也在持续扩大和成熟。光谱检测技术以其无损、高效的优点, 在食品安全检测领域的应用日益广泛。这些技术包括红外光谱 (NIRS、FTIR)、拉曼光谱、高光谱成像 (HSI) 和太赫兹时域光谱 (THz-TDS)。每种技术在食品安全检测的不同领域都有不同的应用, 其应用范围受到穿透力、准确性、检测速度以及区分有机物质能力等因素的影响。本文将系统综述光谱检测技术在食品安全检测中的应用及研究进展。这些技术凭借其独特的优势, 如高灵敏度、无损检测、快速分析等, 为食品安全检测提供了新的思路和方法。综述将分别介绍这些技术的基本原理、在食品安全检测中的具体应用, 并探讨其研究进展和未来发展方向。

关键词: 光谱技术, 食品安全, 食品检测

Research Progress in Spectroscopic Techniques for Food Safety Detection

Xiaorong Sun

Academic Editor: Huijun Ma; Submitted: 2025-02-26; Accepted: 2025-03-17; Published: 2025-03-27

*Correspondence Author: Gengshun Mao 1589711638@qq.com

Abstract

With the increasing attention to food safety issues in society, the market demand for food safety detection technologies is also continuously expanding and maturing. Spectroscopic detection technologies, with their advantages of being non-destructive and efficient, are increasingly widely used in the field of food safety detection. These technologies include infrared spectroscopy (NIRS, FTIR), Raman spectroscopy, hyperspectral imaging (HSI), and terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). Each technology has different applications in different areas of food safety detection, and its scope of application is affected by factors such as pen-

etration power, accuracy, detection speed, and the ability to distinguish organic substances. This paper will systematically review the applications and research progress of spectroscopic detection technologies in food safety detection. These technologies, with their unique advantages such as high sensitivity, non-destructive detection, and rapid analysis, provide new ideas and methods for food safety detection. The review will introduce the basic principles of these technologies, their specific applications in food safety detection, and discuss their research progress and future development directions.

Keywords: spectral technology, food safety, food testing

文章引用

毛耕顺, 孙晓蓉. 食品安全光谱检测技术研究进展. 自然科学学报, 2025, 2(1): 2-18.

Citation

Gengshun Mao (2025). Research Progress in Spectroscopic Techniques for Food Safety Detection. Chinese Journal of Natural Science, 2(1), 2-18.

© 2025 ASP (Advancing Science Press Limited). Personal use is permitted, but republication/redistribution requires ASP permission.

1 光谱技术概述

1.1 光谱技术的分类与原理

随着现代高新技术的迅猛发展, 分析技术和分析仪器日新月异, 光谱检测为食品安全检测技术革新带来新的可能。这些技术不仅提高了检测的灵敏度、特异性和便捷性, 还推动了食品安全检测从传统的实验室检测向现场快速检测转变。未来, 多学科和多技术的相互渗透融合、相互补充, 将进一步提升食品安全检测的效率和准确性。

(1) 高光谱成像技术 (HSI) 利用高光谱分辨率的光谱仪将入射光分解为多个波长通道, 每个通道记录特定波长范围内的光强度。在成像过程中, 目标物体的光谱信息非均匀且内在地耦合到每个像素。通过智能重建算法, 从每一帧中恢复多通道图像, 从而实现具有高空间和时间分辨率的实时高光谱成像。

(2) 近红外光谱 (NIR) 是一种基于分子振动和旋转吸收光谱的分析技术, 主要用于分析有机分子中的 X-H 化学键 (如 C-H、O-H、N-H)。其原理是测量样品在近红外区域 (780-2500nm) 的吸收光谱。这些吸收带对应于分子振动的倍频和组合频, 能够快速、无损地分析样品成分 [2]。

(3) 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 是一种基于分子振动和旋转吸收光谱的分析技术。其原理是利用干涉仪 (如迈克耳孙干涉仪) 生成干涉图, 然后通过傅里叶变换技术将其转换为光谱。FTIR 的波长范围通常为 400-4000 cm^{-1} , 涵盖中红外区域, 适用于分析有机和无机化合物中的各种化学键和官能团。通过测量样品在红外区域的吸收光谱, 可以获得关于分子结构和化学键的详细信息, 从而快速准确地分析样品成分 [3]。

(4) 拉曼光谱是一种基于分子振动和旋转散射光谱的分析技术。其原理是用激光照射样品, 使入射光与样品中的分子相互作用, 导致光子能量发生变化, 从而产生拉曼散射光。这些散射光的频率与样品分子的振动和旋转模式有关。通过测量这些散射光的频率变化, 可以获得样品的化学和结构信息。拉曼光谱仪主要由几个部件组成, 包括激发光源、样品室、滤光片、色散系统、探测器和信号处理模块。根据原理, 它们主要分为基于光栅光谱仪的拉曼光谱仪和傅里叶变换拉曼光谱仪 [4]。

(5) 太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 是一种基于太赫兹波的光谱技术。其原理是利用飞秒激光脉冲激发非线性电光晶体 (如 LiNbO_3) 产生太赫兹脉冲。这些脉冲与样品相互作用, 然后被电光 (EO) 探针晶体检测。通过应用傅里叶变换 (FFT), 将时域信号转换为频域信号, 从而获得样品的光谱信息。太赫兹波的频率范围通常从 0.1 到 10THz, 位于微波和红外光之间。太赫兹波具有低光子能量、高透过率和独特的光谱指纹特性, 使其在材料分析和无损检测方面具有很高的价值 [4]。

1.2 光谱技术在食品安全检测中的优势

光谱技术在食品安全检测中具有诸多显著优势, 使其成为该领域的重要工具。首先, 光谱方法能够实现无损检测, 无需损坏样品, 这对于保持样品完整性尤为重要。例如, 高光谱成像可用于评估水果的新鲜度和成熟度而不造成任何损害。其次, 这些技术检测速度快, 能够显著提高检测效率。例如, 拉曼光谱可以在几分钟内检测食品中的特定成分。此外, 光谱技术具有高灵敏度和分辨率, 能够检测食品中微量有害物质, 并提供详细的光谱信息, 以准确识别和定量食品中的成分。它们还可以同时分析食品中的多种成分, 减少多次检测的需求, 这对于复杂的食品样品尤其有价值。从环境影响来看, 光谱方法通常不需要化学试剂, 从而减少了试剂的使用和废物的产生, 更加环保。

先进的数据处理方法, 多元散射校正 (MSC)、标准正态变换 (SNV) 以及 SG 平滑算法对所采集光谱数据预处理; 采用连续投影算法 (SPA)、主成分分析 (PCA) 以及竞争性自适应重加权采样 (CARS) 进行特征波段选择; 采用偏最小二乘 (PLS)、支持向量机 (SVM) 以及人工神经网络 (ANN) 对检测结果数据进行分析, 能够有效处理光谱数据, 提高检测的准确性和可靠性 [5][11][12][13][14]。

便携式光谱设备的出现使检测更加灵活方便, 能够实现食品样品的现场快速分析, 及时发现潜在的安全问题。总之, 光谱技术在食品安全检测中具有无损性、快速性、精确性、多组分分析、环保性、数据处理和便携性等多重优势, 有效提高了检测效率和准确性, 为食品质量和安全监管提供了有力的技术支持 [6]。

2 光谱技术在食品安全检测中的应用

光谱技术在食品安全检测中的应用广泛且多样。这些技术在水果和蔬菜、肉类和乳制品、粮食和油脂以及饮料和酒类的检测中表现出无损、快速和环保的优势。它们能够有效提高食品安全检测的效率和准确性, 为食品质量和安全监管提供更有力的技术支持。

2.1 年份检测

水稻是全球关键的粮食作物之一, 为世界能源需求贡献了重要份额。然而, 在储存期间, 稻米会逐渐变质和老化。这主要表现为酶活性降低、细胞呼吸强度减弱, 营养价值下降, 以及长时间储存可能导致的质量下降 [7][8]。老化对大米的化学成分和整体质量产生不利影响, 通常会导致颜色加深、风味变差、营养严重流失, 以及黄曲霉毒素等有毒物质的产生 [9][10]。

刘翠玲等人利用高光谱技术快速无损地鉴定水稻贮藏年份, 通过收集不同年份水稻样本的高光谱图像和近红外光谱数据, 采用多种预处理方法 (如乘法散射校正、标准归一化变量和一阶导数) 去除噪声和干扰信号, 使用主成分分析和 t 分布随机邻域嵌入进行数据降维可视化。通过竞争性自适应重加权采样和最小绝对收缩选择算子筛选光谱特征波长, 利用灰度共生矩阵、局部二值模式和 Tamura 算法提取纹理特征。基于提取的光谱和纹理特征, 分别使用鲸鱼优化算法-支持向量机和极限梯度提升模型进行分类建模, 并通过混淆矩阵评估模型性能, 最终发现融合光谱和纹理特征的模型具有更高的分类准确性, 其中 MSC-CARS-LBP-WOA-SVM 模型准确率最高, 可达 98.89%。

在具体操作上, 光谱数据预处理采用了三种方法: 乘法散射校正 (MSC)、标准归一化变量 (SNV) 和一阶

导数 (1st Derivative)。这些方法分别用于消除光散射效应、消除颗粒大小和固体表面散射的影响以及消除基线和其他外部背景的干扰。通过这些预处理方法对原始光谱数据进行处理, 以提高预测模型的准确性和稳定性。

光谱数据降维方面, 研究使用了主成分分析 (PCA) 和 t 分布随机邻域嵌入 (tSNE) 两种方法。PCA 通过将高维数据投影到低维平面来简化计算量和存储空间; tSNE 是一种基于流形学习的非线性降维算法, 能够恢复数据在高维样本空间中的低维流形结构。将 224 维的光谱数据通过 PCA 和 tSNE 降维到 2 维, 并进行可视化展示, 以便更直观地观察不同贮藏年份水稻样本之间的差异。

光谱特征选择方面, 研究采用了竞争性自适应重加权采样 (CARS) 和最小绝对收缩和选择算子 (Lasso) 两种方法来筛选光谱特征波长。CARS 基于光谱数据的特征, 通过计算特征波长之间的相关性来确定它们的依赖关系; Lasso 则是一种用于处理高维数据集的线性回归算法, 能够自动选择数据中最重要的特征。

纹理特征提取方面, 研究使用了灰度共生矩阵 (GLCM)、局部二值模式 (LBP) 和 Tamura 算法来提取图像纹理特征。GLCM 通过计算图像中像素灰度值在一定距离和方向上的相关性来提取纹理特征; LBP 是一种描述图像局部纹理特征的算子, 具有旋转不变性和灰度不变性; Tamura 算法则通过提取图像的粗糙度、对比度和方向性等特征来描述图像的纹理。

分类方法方面, 研究使用了鲸鱼优化算法-支持向量机 (WOA-SVM) 和极限梯度提升 (XGBoost) 两种分类方法。WOA-SVM 通过鲸鱼优化算法对支持向量机的参数进行优化, 以提高模型的预测准确性; XGBoost 则是一种优化的梯度提升算法, 通过引入正则化项和对目标函数进行二阶泰勒展开来提高模型的训练精度、速度和泛化能力。

模型评估方面, 研究采用了混淆矩阵来可视化监督算法的分类结果, 并基于混淆矩阵中的真正例 (TP)、真负例 (TN)、假正例 (FP) 和假负例 (FN) 四个重要指标, 扩展得到了准确率、精确率、召回率和 F1-score 四个重要的多分类模型评估指标。通过计算模型在测试集上的预测结果与真实标签之间的混淆矩阵, 得到上述四个评估指标, 从而全面评估模型的性能 [15]。

洪绍勇等人近红外光谱 (NIRS) 与三种机器学习方法相结合, 包括最小二乘支持向量机 (LSSVM)、随机森林 (RF) 和主成分神经网络 (PC-NN)。通过对相关参数的网格搜索进行具体设计, LSSVM 模型在区分 3 个标记存储年时以 95.7% 的最高准确率进行了最优分类, RF 模型和 PC-NN 模型在模型训练和优化过程中具有接近的准确性。与 PLS 方法 (NIRS 数据分析中的典型化学计量学方法) 相比, 提出的三种机器学习方法在模型训练和模型测试方面都优于 PLS 模型。特别是 RF 和 PC-NN 模型通过超参数训练进行了优化, 获得了 90% 的测试准确率, 并将模型训练和测试之间的误差差异降低到 ~5.0% [16]。

钱成静等人共分析了 482 个水稻样品, 其中包括 2015-2016 年、2017-2018 年和 2020-2021 年期间生产的 74、100 和 308 个样品。最初对光谱应用了五种预处理方法, 以提高鉴别模型的准确性。随后, 使用二维相关光谱和竞争性自适应重加权采样 (CARS) 提取与存储时间相关的特征光谱。最后, 比较了三种模式识别方法 (K-最近邻分析、线性判别分析和最小二乘支持向量机 (LS-SVM)) 在构建分类模型方面的有效性。结果表明, 对标准正态变量和一阶导数进行光谱预处理, 使用 CARS 算法选择特征波长, 并应用 LS-SVM 建模方法, 共同得到校准和验证集的正确识别率分别为 99.72% 和 91.67%, 从而建立了识别水稻贮藏时间的最佳模型 [17]。

2.2 蛋白质检测

准确且快速地测定蛋白质含量对于食品的质量控制和法规符合至关重要。传统方法, 如凯氏定氮法和杜马斯燃烧法 [18], 尽管可靠, 但存在耗时、劳动密集以及需要大量样品制备的缺点, 难以满足大规模食品生产场景下的快速分析需求 [18]。近年来, 近红外光谱 (NIR) 和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 技术因其快速、无损、成本低等优势, 成为食品样品分析的有力工具。这些技术能够提供食品基质中各种成分的详细信息, 包括蛋白

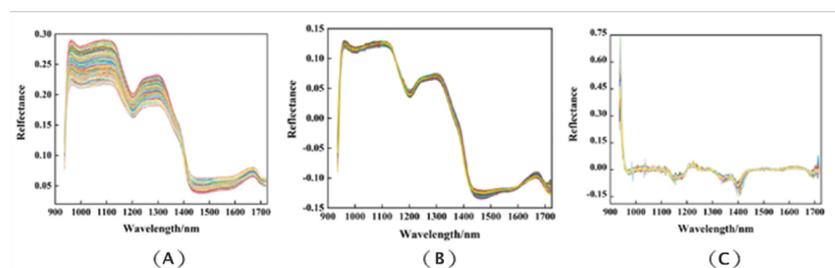


图 1. 预处理结果: (A) MSC 光谱 (B) SNV 光谱 (C) 一阶导数光谱 [15]

质。此外,一些无需色谱的质谱方法,如流式注射质谱 [19][20] 和 MALDI[21], 凭借其高灵敏度和特异性,也展现出快速分析食品样品的潜力。这些方法因其无损分析和它们提供的关于样品组成的详细分子见解而受到重视 [22][23][24]。化学计量学方法,尤其是偏最小二乘法 (PLS) 和偏最小二乘判别分析 (PLS-DA), 在光谱数据分析中的应用日益广泛 [25]。PLS 回归能够建立稳健模型,将光谱数据与参考值相关联,从而实现特定分析物的定量分析。这些技术的结合不仅提高了分析效率,还为食品质量控制提供了更精准的解决方案 [25]。

唐宁等人运用 FTIR-ATR 技术结合 PCA 和 PLS 方法,对掺杂了乳清粉的乳清蛋白浓缩物进行检测和定量分析。通过制备不同比例的 WPC 和 MWP 混合样品,利用 FTIR-ATR 光谱技术获取其光谱特征,经过背景扣除和归一化处理后,使用 PCA 对样品进行区分和表征,结果显示蛋白质和碳水化合物区域是主要的变异来源。进一步采用 PLS 回归模型对蛋白质含量及 WPC 和 MWP 的添加量进行预测,模型表现出低预测误差和高精度,表明 FTIR-ATR 与化学计量学方法结合能够准确检测 WPC 中的掺杂情况。

在具体操作上,研究中分析了 38 个样本,其中 36 个是不同比例的 WPC 和 MWP 混合物,WPC 的替代水平从 0 到 100% (以 2.5% 为间隔)。每个样本的粉末混合至总重量为 10 克,并通过旋涡混合器进行 5 次强烈均质化处理,每次 2 分钟。然后称取 250 毫克的样本,用研钵和研杵重新均质化,并使用自动液压机在 3 吨压力下压制 3 秒,制成直径 10mm、厚度 1mm 的片剂,用于后续的 FTIR-ATR 光谱分析。

光谱数据采集后,进行背景扣除以消除环境背景噪声,并对选定的光谱区域进行归一化 (0-1) 处理,以标准化变量,减少大尺度变量的影响并突出光谱中的细微差异。使用 OriginPro 8.0、Minitab 16.1.1 和 MS-Excel 进行数据分析。将归一化的光谱数据输入到 PCA 和 PLS 模型中,PCA 用于表征不同掺杂水平的样本的光谱特征,PLS 用于建立基于分析方法获得的定量结果的预测模型,以预测样本中的蛋白质含量以及 WPC 和 MWP 的添加量 [26]。

乔纳森·安德拉德等人评估了使用衰减全反射 (FTIR-ATR) 的傅里叶变换红外光谱在表征和检测乳清蛋白浓缩物 (WPC) 掺假方面的潜在应用。通过用牛奶乳清粉 (MWP) 代替 WPC 来掺假样品。主成分分析 (PCA) 用于表征光谱。应用偏最小二乘法 (PLS) 回归对样品中蛋白质含量以及 WPC 和 MWP 的克数进行建模和预测 [27]。

弗朗切斯科 G. 根蒂利将 Lowry 和 BCA 蛋白质测定以及通过 N 比率进行蛋白质测定与更新颖的光谱方法进行了比较。采用漫反射红外傅里叶变换光谱 (DRIFTS) 的酰胺 II 波段下高度或积分面积的线性回归预测海藻蛋白,具有良好的预测性能。对 DRIFTS 和近红外 (NIR) 光谱均进行偏最小二乘回归 (PLSR),预测精度更高。光谱学的性能与计算的蛋白质预测 4.14 的 N 比相似或更好。这些光谱预测方法需要最少的样品制备和

化学品使用，并且易于执行，使其在环境中具有可持续性和经济可行性，可用于快速估计海藻蛋白 [28]。

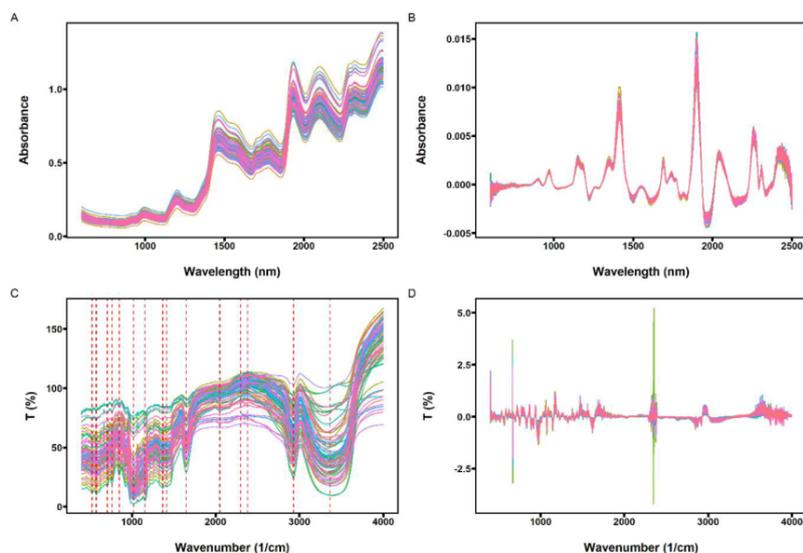


图 2. (A) 米粉样品的原始近红外光谱 (B) 米粉样品的近红外光谱一阶导数 (C) 米粉样品的原始傅里叶变换红外光谱 (D) 米粉样品的傅里叶变换红外光谱一阶导数 [26]

2.3 添加剂检测

世界上超过 95% 的钛 (T_i) 矿石被提炼成二氧化钛 (T_iO_2) [29]。 T_iO_2 因其光学特性而用于各种应用，包括油漆、化妆品、制药和食品包装 [30]。 只有一小部分专门用于食用色素。 T_iO_2 ，在欧盟称为 E171，几十年来一直在全球范围内用作食品添加剂。 然而，由于担心其安全性和潜在的健康影响，2022 年 1 月 14 日，根据欧盟委员会法规，欧盟不再授权将其用作食品添加剂。 伊万娜·比安奇及其团队专注于使用 ICP 技术在完全消化样品后定量测量钛 (Ti) 水平。 或者，拉曼光谱可以快速筛选钛白粉残留物，提供定性见解。 遵守欧盟限制需要检测颗粒状 T_iO_2 ，拉曼光谱能够巧妙处理。 重要的是，拉曼方法避免了 ICP 分析中 T_iO_2 消化所需的强酸。 该研究有两个目标：一是描绘典型食品中的 Ti 水平，二是探索一种新的拉曼协议，通过温和的食品酸消化来检测 T_iO_2 ——一种快速、安全的定性筛选方法。 通过将宏观拉曼定性数据与同一样品的 ICP 结果进行比较，验证了这种拉曼方法是否符合欧盟标准。 分析了来自意大利、比利时和法国的六种食品类型的 22 个样本，这些样本在欧盟 E171 禁令前后采集。 定性检测阈值为 50mgkg^{-1} ，由文献支持，基本涵盖了含有 E171 的食品。 拉曼筛选结果与标签声明和参考定量数据非常接近 [44]。 近年来，被禁用的食品添加剂因其对人体健康的危害而在食品安全领域引起了越来越多的关注。 苏丹 I 染料和罗丹明 B 被用作食品着色剂，因为它们成本低且易于获得。 此外，孔雀石绿已被证明对卵菌 *Saprolegnia* 具有活性，广泛用于商业水产养殖 [39]。 然而，据报道，这三种食品添加剂被怀疑具有致癌或有害性，因此被禁止用于食品添加剂和商业水产养殖 [40][41][42][43]。

张伟等人采用一种将迭代三次样条拟合基线校正方法与判别偏最小二乘定性分析相结合的新策略来分析禁用的表面增强拉曼散射 (SERS) 光谱食品添加剂，如食品中的苏丹 I 染料和罗丹明 B，养殖鱼中的孔雀石绿残留物。 采用多元定性分析方法，分别将光谱预处理迭代三次样条拟合 (ICSF) 基线校正与主成分分析 (PCA) 和判别偏最小二乘法 (DPLS) 分类相结合，研究 SERS 光谱预测未知禁用食品添加剂类别分配的有效性。 PCA 不能用于预测未知样本的类分配。 然而，DPLS 分类可以使用相对强度差异的信息来区分未知禁用添加剂的类别分配。 结果表明，SERS 光谱结合 ICSF 基线校正法和探索性分析方法 DPLS 分类可用于区分食品安全领域禁用的食品添加剂 [45]。

微塑料 (MP) 被定义为直径小于 5mm 的塑料碎片和颗粒。 它们分布广泛，比表面积大，并且很容易吸附

环境污染 [31]。它们在环境和食物中的污染引起了全球的广泛关注 [32][33]。微塑料的微观尺寸和物理特性决定了它们很容易进入人类的食物链。除了微塑料带来的直接健康风险 [34][35][36]，塑料制造中使用的化学添加剂以及对环境污染、重金属和有害微生物的吸收也存在潜在危害 [37][38]。因此，检测食品中的微塑料含量对于确保人类食品安全具有相当重要的意义。

陈全生提出了一种基于便携式拉曼光谱仪结合混合变量选择方法 (siPLS 和 MFE-LASSO) 的微塑料含量非破坏性检测方法，用于检测面粉中的聚苯乙烯 (PS) 和聚乙烯 (PE) 微塑料含量。通过制备不同丰度的 PS 和 PE 掺杂面粉样品，采集拉曼光谱并进行 ALS 基线校正、SNV 散射校正和高斯滤波器平滑处理等预处理步骤，使用 siPLS 和 MFE-LASSO 等方法进行变量选择，建立 PLS 回归模型。结果表明，siPLS-MFE-LASSO 模型在预测集上表现最佳，能够准确预测面粉中 PS 和 PE 的含量，为微塑料的非破坏性检测提供了新方法。

在具体操作上，研究中使用了 10 个不同品牌的面粉样品，分别添加不同丰度的 PS 和 PE 微塑料颗粒 (0.01% 到 1%)，通过迷你混合器充分混合，制备出 120 个 PS 含量的面粉样品和 120 个 PE 含量的面粉样品。光谱采集使用团队自制的便携式拉曼光谱仪，波数范围为 200-3100 cm^{-1} ，激光波长为 785nm，功率为 150mW，积分时间为 5000ms。每个样品取 10 克面粉，直接用金属勺取出并平整后进行光谱采集，每个样品取三个不同点的平均光谱作为代表光谱。光谱数据采集后，进行 ALS 基线校正、SNV 散射校正和高斯滤波器平滑处理，以提高光谱数据的质量和信噪比。具体步骤为：使用不对称最小二乘 (ALS) 算法进行基线校正，参数设置为不对称权重 $p=0.01$ ，平滑参数 $\lambda=100$ ；使用标准正态变量 (SNV) 算法处理基线校正后的数据，以减少散射效应；使用高斯滤波器对数据进行平滑和去噪处理，标准差设为 1。

数据分析采用偏最小二乘法 (PLS) 回归、协同区间偏最小二乘法 (siPLS)、最小绝对收缩和选择算子 (LASSO) 以及基于最小绝对收缩和选择算子的多个特征空间集成 (MFE-LASSO) 等方法。首先使用 siPLS 对原始光谱数据进行初步筛选，选择最佳的子区间组合；然后应用 LASSO 和 MFE-LASSO 对特征区间进行最终筛选，选择最佳的特征子集。模型评估采用五折交叉验证方法选择潜在变量数量，使用 RMSEC、 R^2C 、RMSEP 和 R^2P 作为评价指标 [46]。

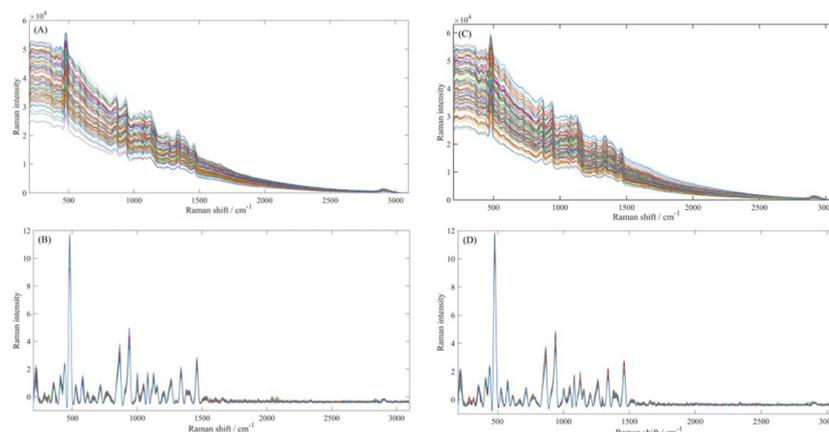


图 3. 面粉样品的原始光谱 (A) PS (C) PE 经过 ALS-SNV-Gaussian 滤波处理后的光谱 (B) PS (D) PE[46]

2.4 质量分级

太赫兹光谱学已经证明了它在研究分子的振动特性 (包括扭转和旋转模式) 方面的宝贵用途。各种分子在太赫兹范围内表现出独特的吸收或散射模式，使太赫兹辐射成为 X 射线的特殊非电离替代方案，用于生成物体内部结构的详细图像 [47]。太赫兹光谱揭示了许多软物质和生物系统中不同的光谱特征 [48][49][50][51]。最近，它也成为农业应用中的有力工具 [52]。

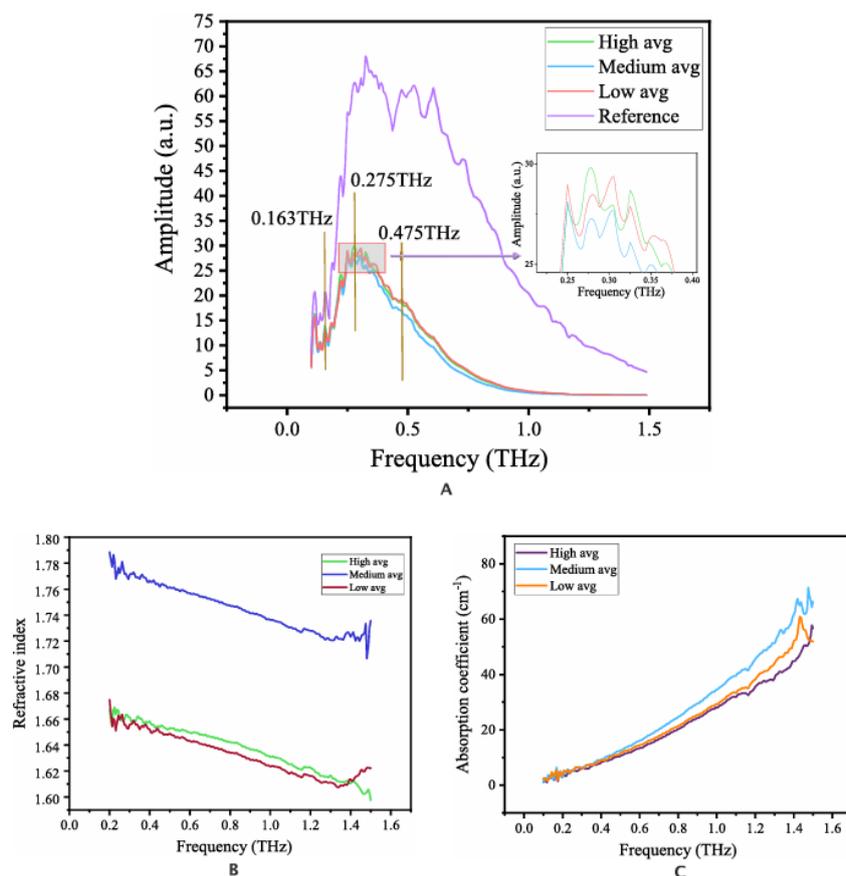


图 4. (A) 小麦样品的频域光谱 (B) 小麦样品的折射率光谱 (C) 小麦样品的吸收系数光谱 [54]

多梅尼科·帕帕罗及其团队研究了太赫兹时域高光谱成像 (THz-TDHIS) 与无监督学习相结合, 用于检测栗子中的真菌感染。这种方法与传统的光衰减技术不同, 利用感染区域的独特光谱特征。利用主成分分析、K-Means 聚类 and 层次聚类算法, 他们成功区分了栗子的健康和患病部分。研究表明, 光谱细微差别, 而不仅仅是简单的强度变化, 是感染的更可靠指标。此外, 这些分析工具还能够测量栗子中真菌侵入的程度。无监督学习算法在处理广泛和多样化的数据集方面的韧性, 突出了它们在农业领域的适用性。THz-TDHIS 与机器学习的结合为保护栗子产品的质量和安全提供了一条可行的途径 [53]。

沈寅等人利用太赫兹时域光谱技术 (THz-TDS) 结合化学计量学和机器学习方法, 对不同类型面筋强度的小麦进行识别。通过采集小麦样本的时域光谱信息, 计算得到频域光谱、折射率光谱和吸收系数光谱。采用竞争自适应重加权采样 (CARS) 方法选择特征频率, 建立基于支持向量机 (SVM)、反向传播神经网络 (BPNN)、改进的卷积神经网络 (CNN) 和麻雀搜索算法优化的支持向量机 (SSA-SVM) 的判别模型。结果表明, SSA-SVM 模型对面筋强度的判别性能最佳, 准确率达到 100%。

在具体操作上, 实验使用 163 个小麦样本 (61 个低面筋、61 个中面筋和 41 个高面筋)。样本被研磨成粉末, 与聚乙烯粉末混合后压制成均匀的薄片。采用 Menlo Systems GmbH 生产的 TERA K15 太赫兹时域光谱仪采集样本的时域光谱数据。光谱仪的中心波长为 1550nm, 光功率为 33mW。样本被放置在充满氮气的封闭太赫兹透射单元中进行扫描, 采集的时域信号范围为 0 至 80 皮秒 (ps), 通过快速傅里叶变换 (FFT) 获得 0 至 6.394 太赫兹 (THz) 的频域光谱信息。使用 Savitzky-Golay 滤波器 (SG 滤波器) 对光谱数据进行预处理, 以提高信噪比和数据质量。采用 CARS 算法进行特征频率选择, 通过连续迭代计算, 满足预设收敛条件后, 选择最佳波长组合结果。在 0.2THz 至 1.5THz 的频率范围内, CARS 算法经过 30 次迭代, 最终选择了 58 个特征频率。基于 SVM、BPNN、改进的 CNN 和 SSA-SVM 建立模型。模型训练过程中, 以折射率和吸收系数等参

数的模型分辨率准确度作为评估指标,同时采用交叉验证均方根误差(RMSECV)和均方误差(MSE)作为辅助评价指标[54]。

熊侃林等人提出了一个使用卷积神经网络(CNN)机器学习方法的太赫兹波成像系统。太赫兹波能够穿透种子壳以识别花生的质量,而不会对种子造成任何损害。研究了太赫兹波图像上种子质量的特异性,并总结了5种不同质量的图像特征。太赫兹波图像被数字化并用于卷积神经网络的训练和测试,从而在质量识别方面实现了98.7%的高模型准确率。经过训练的THz-CNNs系统可以准确识别标准种子、霉变种子、缺陷种子、干燥种子和发芽种子,平均检测时间为2.2s。该工艺不需要任何样品制备步骤,例如浓缩或培养。我们的方法可以快速准确地无损地评估带壳种子的质量[55]。

2.5 农药残留检测

由于每年在农业中使用数百万吨农药,确保食品安全已成为一个主要问题[56][57]可食用作物表面存在的农药残留可能对人类健康构成威胁[58],因此需要快速有效的程序来监控和规范农药的应用。目前,食品中农药的检测方法主要依赖于分光光度法[59]、色谱法[60]、电化学方法[61]和酶联免疫吸附测定法[62]等。尽管这些传统的分析技术表现出高灵敏度和准确性,但它们存在一些缺点,因为它们价格昂贵,需要繁琐耗时的样品预处理和样品分析前的大量培训,因此限制了现场应用[63][64][65]。虽然他们在准确检测低浓度的复杂农药组合方面也面临挑战,这需要高度灵敏的方法才能获得可靠的结果[66]。

马本雪等人利用微观荧光高光谱成像(MF-HSI)技术结合机器学习算法,开发了一种用于检测哈密瓜中农药残留的新方法。通过在新疆石河子的实验田中对92个哈密瓜样本进行喷洒处理,收集了368张光谱图像,并使用掩膜方法提取感兴趣区域(ROI)。研究选择了400-1000nm波长范围作为研究区域,以识别哈密瓜中的农药种类。通过顺序投影算法(SPA)选择最优特征波长,并将通过颜色统计方法提取的图像信息与最优特征波长融合,以优化模型的分类结果。

研究比较了三种模型(ELM、PLS-DA和KNN),以寻找最佳分类结果。基于SPA特征提取的PLS-DA模型表现更好,训练集和测试集的准确率分别为89.35%和86.99%,比全波长数据高出2.76%和1.74%。基于融合数据的优化SPA-PLS-DA模型在所有性能评估指标(特异性、敏感性、精确度和准确度)上均取得了最佳结果。其中,基于4个重要图像特征(GBVL)融合的PLS-DA模型测试集的准确率为93.48%,分别比全波长和特征波长高出8.23%和6.49%。这些结果表明,融合图像信息与光谱数据构建的PLS-DA模型优于仅使用单光谱数据构建的PLS-DA模型。因此,MF-HSI可以通过融合光谱和图像数据构建快速、高精度的模型,用于识别哈密瓜中的农药残留。

在具体操作上,研究中使用了120个哈密瓜样本,分为三组,分别喷洒了三种农药:Beta-Cypermethrin、Difenoconazole和Acetamiprid。农药在果实设定和果实膨胀两个关键生长阶段施用,共进行了7次喷洒。样本在成熟度达到80%时被收集,共收集了92个样本。样本被切成2.5×5×0.8cm的薄片,每90度切取一片,共4片。使用冷冻干燥机进行冷冻干燥,冷阱温度设置为-45°C,真空过程从大气压降至15Pa,冷冻时间为10小时。编号后,将切片存放在-20°C的冰箱中12小时。光谱数据采集使用MF-HSI成像系统(HSI-RS2-sCMOS, Isuzu Optics Corp, 台湾, 中国),光谱带范围为400-1000nm,共474个波段。在暗室中进行测量,以消除杂散光的干扰。通过袖套透镜将激发光聚焦到样本表面,实现扫描。相机曝光时间设置为200毫秒,以减少过曝或欠曝导致的图像噪声。最终,共采集了368张MF-HSI图像。

光谱和图像特征提取方面,通过MATLAB R2016a软件处理MF-HSI图像,选择完整的荧光区域作为感兴趣区域(ROI)。从ROI图像中提取9个图像特征参数,包括RGB颜色空间的红(R)、绿(G)、蓝(B)通道,HSV颜色空间的色调(H)、饱和度(S)、亮度(V),以及Lab颜色空间的亮度(L)、红-绿轴(a)、黄-蓝轴(b)。使用标准正态变量(SNV)算法对原始光谱数据进行预处理,以减少背景噪声和杂散光的影响。通过

CARS、GA 和 SPA 算法从预处理后的光谱数据中提取特征波长，以降低数据维度并提高模型的检测准确性和速度。

模型建立与评估方面，使用 k-最近邻 (KNN) 算法、极限学习机 (ELM) 和偏最小二乘判别分析 (PLS-DA) 建立分类模型。采用 10 折交叉验证，将样本集按 3:1 比例分为训练集和测试集。使用特异性、敏感性、精确度和准确度作为指标评估模型的可靠性和稳定性 [67]。

李阳等人为了动态维持银纳米颗粒的表面活性，设计了一种增强基底，提出了结合机器学习策略区分果皮上农药的“表面热点”两步增强表面增强拉曼散射 (SERS) 检测平台。首先，将银纳米颗粒与硼氢化钠 (Ag@B) 孵育，以防止表面氧化，并吸附农药中的氮和硫以获得初始增强的拉曼信号。随后，引入钠离子作为聚集剂形成银纳米颗粒的“热点”，进一步增强目标农药的 SERS 信号。在增强基底系统中，农药没有添加任何额外的标记基团。Ag@BNNPs 被应用于从水果表面检测农药，如苯并咪唑类、有机磷类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类、有机锡类、沙蚕毒素类和氯代烟碱类农药。此外，尝试对噻苯达唑和噻虫嗪进行多组分检测以进行定量分析。此外，还尝试在五种农药的混合物中识别单个农药。结合 t 分布随机邻域嵌入 (t-SNE)、主成分分析 (PCA)、层次聚类分析 (HCA) 和卷积神经网络 (CNN) 来区分和预测水果表面十种农药的 SERS 信号。该策略为多种农药残留的原位检测提供了一种快速、高效、通用且可行的方法 [68]。

曾朝元等人设计并合成了一种新型的近红外荧光探针 PT-CES，它对 CES 具有极强的响应性。该探针可瞬间达到最强荧光强度，并长期保持稳定。此外，PT-CES 表现出优异的特异性和抗干扰能力，对 CES 高度敏感，检测限低至 0.00396u/mL。值得注意的是，PT-CES 基于酶抑制原理在检测 OPS 方面具有显著的潜力。此外，我们成功地将 PT-CES 应用于蔬菜中农药残留的检测。实现了对敌敌畏和敌百虫的准确、快速、稳定检测。此外，我们采用 PT-CES 研究 OPS 对细胞线粒体中 CES 的影响，并监测肝组织中 CES 的动态变化。总之，PT-CES 为快速、准确和直接检测食品和生物样品中的 CES 和 OPS 残留物提供了一种新方法 [69]。

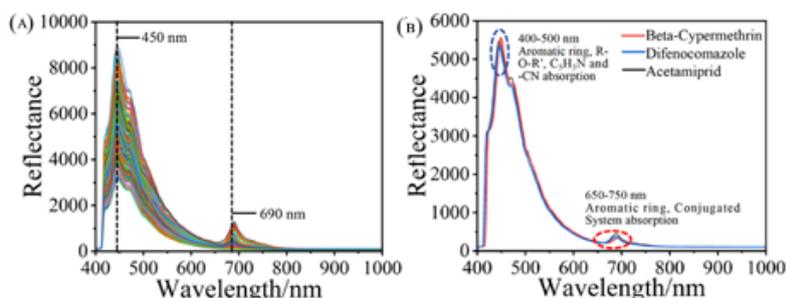


图 5. (A) 全部样本的光谱曲线 (B) 平均光谱曲线 [67]

2.6 鱼类新鲜度评估

鱼类产品通常具有含水量高且极易变质的特点。在储存、加工、运输和销售过程中，鱼类产品在自身的酶水解和微生物的作用下易腐烂，导致鱼类产品质量下降 [70]。随着鱼类产量的增加，活鱼的销售已经无法满足市场的需求。为了延长保质期并避免因距离和季节造成的短缺，鱼类产品被冷冻出售。解冻是冰晶融化的过程，使解冻的食物难以恢复到原来的新鲜状态。因此，人们致力于研究新的解冻方法，以更好地解决冷冻食品在解冻过程中的质量变化。如果解冻方法不合适或解冻时间过长，可能会导致水分流失 [71] 和风味 [72]，质地变化 [73]，脂质氧化 [74] 并导致食品质量下降。新鲜度是最重要的质量属性之一。因为鲜鱼很易腐烂，受到生产者和消费者的高度关注，也是决定价格的关键参数之一。评估新鲜度的两种方法是感官评估和客观分析评估。感官评估通常由高技能的分析进行，但是一种主观评估，提供了关于样品研究的感官特性的定性和定量信息 [75]。分析技术包括高效液相色谱法 (HPLC) [76] 和气相色谱法 (GC)，它们只能间接评估新鲜度，包括

TVB-N、pH 值和 TVC。然而，它们是破坏性的、耗时的和不合适的。

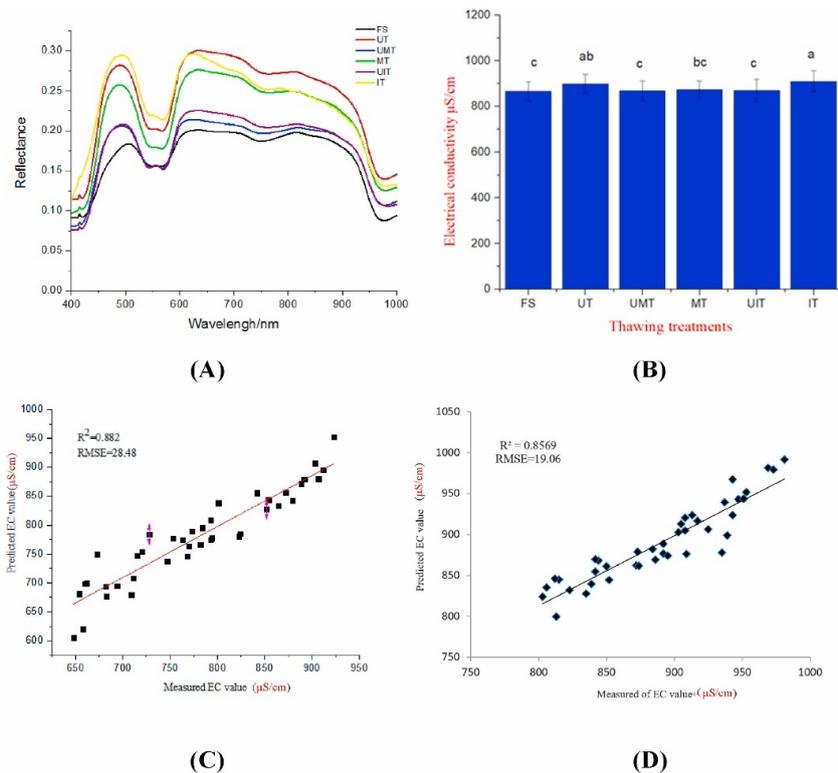


图 6. 不同解冻方法下测试鱼片的平均光谱特征 (A) 不同解冻方法下大口黑鲈鱼片的 (B) 使用全光谱范围的电导率 (C) PLSR 模型的预测和实测电导率值，以及使用 SPA 确定的特征光谱的 (D) SPA-PLSR 回归模型的预测和实测电导率值 “a-c” 字母表示显著差异 ($p < 0.05$)。误差条表示标准差 [78]

因此，为了满足快速无损检测肉类新鲜度的要求，Mike Hardy 等人利用高光谱成像技术结合机器学习算法，对鲑鱼片在连续四天储存过程中的新鲜度进行评估。通过高光谱相机在 400-1000nm 范围内进行吸收光谱测量，采集了 12 个不同区域的高光谱图像，并使用 K-Nearest Neighbours (KNN) 算法和主成分分析 (PCA) 等方法对数据进行处理和分析。研究发现，高光谱成像技术能够有效检测鱼片不同区域的新鲜度变化，为鱼类新鲜度评估提供了新的方法。

在具体操作上，研究中使用了一块鲑鱼片，从新鲜鱼店获取后，真空包装并存放在聚苯乙烯容器中，附带冰袋。鱼片被分为头部和尾部两部分以便于测量。设置了一个中央鱼片部分，进一步分为参考 A 和参考 B 切片。参考 A 切片在 -20°C 下冷冻保存，直至核苷酸测定分析；参考 B 切片在第 1、2 和 3 天取出解冻，并进行高光谱成像测量，之后再放回冰箱。主要的鱼片部分（头部和尾部）在不进行分析时存放在 4°C 的冰箱中。

光谱数据采集使用 HinaLea4250 高光谱相机，光谱分辨率为 4nm，波长范围为 400-1000nm。相机镜头与样本的距离约为 40cm，测量的样本面积约为 100cm^2 。通过在样本上标记贴纸来确保每天测量的区域大致相同。在四天的实验期间，每天对鱼片的 12 个不同区域进行高光谱成像测量。

数据处理方面，使用 HinaLea HSI 集成软件包进行初步数据分析。采用 HinaLea 标准缩放算法 (K-Means 聚类) 对数据进行分类，设置相似性分类阈值为 3% 或 5%。匹配区域在图像上显示为灰色，其余部分显示为黑色，用于直方图像素分析。使用 KNN 算法对所有波长 (变量) 的数据进行分类分析，设置 k 值为 5。为了减少数据维度，还使用 PCA 对数据进行降维处理，保留前五个主成分 (PCs) 构建 PCA-KNN 模型。研究发现，高光谱成像技术能够有效检测鱼片不同区域的新鲜度变化，特别是尾部区域的新鲜度下降趋势最为明显。通过 KNN 模型和 PCA 分析，研究揭示了鱼片在储存过程中不同区域的新鲜度变化规律，表明高光谱成像技术在鱼

类新鲜度评估中的应用潜力 [77]。

蔡陆云等人探讨使用 HSI (400–1000nm) 无损快速测定不同解冻方法下大口黑鲈鱼片的电导率 (EC) 值的适用性。为了改进 HSI 的应用, 需要连续投影算法 (SPA) 结合多变量线性逐步回归 (MLSR) (SPA-MLSR) 和 SPA 结合偏最小二乘回归 (PLSR) (SPA-PLSR) 来建立预测模型。此外, 还采用光谱算法的最优预测模型建立 EC 的视觉分布图 [78]。

陈金丽等人通过商用 MQ 系列气体传感器和 AS7265x 光谱传感器的组合, 开发了一种用于评估鱼类新鲜度的传感系统。传感器生成的信号由机器学习模型进行处理, 例如多元线性回归 (MLR)、偏最小二乘回归 (PLSR) 和支持向量回归 (SVR)。为了校准这些模型, 真正的鱼新鲜度由 T-VBN 和 K 值确定, 然后将其提供给机器学习算法。这种开发的传感系统不仅提供了经济高效的解决方案, 而且表现出了高精度。在整个研究过程中, 利用 T-VBN、K 值和传感器信号等指标监测、估计和讨论石斑鱼片的新鲜度变化, 从活鱼状态到变质 [81]。

2.7 对比分析

表 1 对比了太赫兹时域高光谱成像、近红外光谱法 (NIR) 与傅里叶变换红外光谱法 (FTIR)、高光谱技术以及拉曼光谱四种常用光谱检测技术的主要优点与缺点。各技术在光谱分辨率、结构信息提取、无损检测能力以及操作复杂性等方面各有优势和局限 [79-80]。通过该比较, 有助于根据具体应用需求选择合适的光谱检测方法。

表 1. 常用光谱检测技术的优缺点比较

| 技术名称 | 技术优点 | 技术缺点 |
|---------------------------------|--|---|
| 太赫兹时域高光谱成像 | 可获得丰富的光谱和空间信息, 能识别物质的独特光谱特征, 对复杂样本的分析具有优势, 且无监督学习方法在处理大型异构数据集方面表现出色。 | 设备成本较高, 技术相对复杂, 对操作人员的专业要求较高。 |
| 近红外光谱法 (NIR) 和傅里叶变换红外光谱法 (FTIR) | 分析速度快, 无需复杂的样品预处理, 可实现对样品的快速无损检测, 适合现场快速筛查和在线监测; FTIR 的分辨率和信噪比较高, 能够提供丰富的结构信息。 | 对于成分复杂的样品, 可能存在光谱重叠等问题, 影响分析的准确性; NIR 的定量分析精度相对较低, FTIR 对样品的制备要求较高。 |
| 高光谱技术 | 同时获取图像和光谱信息, 能够实现对物质的空间分布和成分信息的同步分析, 具有较高的空间分辨率和光谱分辨率。 | 数据量大, 处理和分析较为复杂, 需要借助专业的软件和算法; 成像速度相对较慢, 不适合实时在线检测。 |
| 拉曼光谱 | 具有较好的分子结构特异性, 能够提供丰富的化学信息, 适用于对物质的定性和定量分析; 无需复杂的样品前处理, 可直接对固体、液体等不同状态的样品进行检测。 | 拉曼信号较弱, 检测灵敏度相对较低, 易受荧光干扰; 仪器成本较高, 且对操作环境的要求较为严格。 |

3 总结与分析

3.1 应用分析

快速筛查: 对于需要快速现场筛查的场景, 如农贸市场、食品加工车间等, 试纸条检测和免疫检测是较好的选择, 它们操作简便、快速, 能够快速判断食品中是否含有目标成分或成分含量是否超标。

成分分析：若要对食品中的特定成分进行准确的定量分析，如蛋白质、重金属、农药残留等，色谱法、质谱法、近红外光谱法等较为合适，这些方法准确性高，但操作相对复杂，适合在实验室环境中使用。

质量分级与品质评估：对于农产品等的质量分级和品质评估，太赫兹时域高光谱成像和高光谱技术能够提供丰富的空间和光谱信息，有助于实现对食品品质的全面评估。

复杂体系分析：在面对成分复杂、需要获取详细分子结构信息的食品检测任务时，拉曼光谱可以发挥其优势，尽管灵敏度相对较低，但其特异性强，能提供独特的化学指纹。

3.2 面临的挑战

成本方面：光谱检测设备通常价格昂贵，如高光谱成像仪、傅里叶变换红外光谱仪等，这限制了其在一些小型检测机构或发展中国家的广泛应用。此外，光谱设备的运行需要消耗大量的电能，且对环境条件要求较高，如温度、湿度等，需要专门的实验室环境，增加了运行成本。设备的维护和维修也需要专业的技术人员和昂贵的零部件。

技术复杂性方面：光谱数据通常是高维度、复杂的，需要进行大量的数据预处理和特征提取工作，如散射校正、平滑处理、特征波段选择等，这对数据分析人员的专业知识和技能要求较高。为了准确地从光谱数据中提取有用信息，需要建立复杂的数学模型，如偏最小二乘法、支持向量机、人工神经网络等。这些模型的参数选择、优化和验证过程较为繁琐，且模型的适用性和可移植性较差。光谱技术涉及到光谱学、化学计量学、计算机科学等多个学科的知识，操作人员需要具备扎实的理论基础和丰富的实践经验，才能正确地进行设备操作、数据采集和结果分析。

标准化方面：目前，光谱技术在食品安全检测中的应用还缺乏统一的标准和规范，不同实验室之间采用的方法和参数可能不同，导致检测结果的可比性和重复性受到限制。光谱检测模型通常是针对特定的食品种类和检测目标建立的，缺乏通用性。当检测对象或检测条件发生变化时，需要重新建立模型，这增加了实际应用的难度。

其他方面：光谱检测对环境条件较为敏感，如实验室中的光照、温度、湿度等都会对光谱数据的采集产生影响，需要严格控制实验环境，这在实际应用中可能会受到限制。为了获得准确的光谱数据，样品需要进行严格的制备和处理，如均匀性、平整度等要求较高，这在实际检测中可能会增加工作量和难度。

3.3 结论与展望

光谱技术作为现代分析检测的关键参与者，在提高食品安全检查方面具有重大潜力。未来需要持续研究将光谱方法与智能控制和人工智能等新技术相结合。迅速推进和部署这些集成技术对于提高光谱方法的可靠性和影响力至关重要。这一进步将推动检测技术的持续改进和创造性飞跃，为确保我们食品供应的安全提供更有力和更可靠的支撑系统。随着技术的不断发展，光谱技术在食品安全检测中的应用将更加广泛和深入。例如，高光谱成像技术（HSI）可以实现对食品成分的快速、无损检测，而近红外光谱（NIR）和傅里叶变换红外光谱（FTIR）则能够提供更精确的成分分析。此外，拉曼光谱和太赫兹时域光谱（THz-TDS）等技术也在不断拓展其应用范围，为食品安全检测提供了更多可能性。未来的研究方向不仅包括技术本身的优化和创新，还应注重多学科的交叉融合。例如，将光谱技术与大数据分析、机器学习等技术相结合，可以进一步提高检测的准确性和效率。此外，开发便携式和现场快速检测设备，也将是未来的重要发展方向。总之，光谱技术在食品安全检测中的应用前景广阔，通过持续的技术创新和多学科合作，有望为食品安全提供更加全面和高效的保障。

参考文献

- [1] Xu, C., Xu, T., Shi, G., Wang, X., Fan, A., Zhang, Y., & Li, J. (2023). Compressive Hyperspectral Computational Imaging via Spatio-Spectral Coding. *Acta Optica Sinica*, **43**(15), 1511003.
- [2] Zahir, S. A. D. M., Omar, A. F., Jamlos, M. F., Azmi, M. A. M., & Muncan, J. (2022). A review of visible and near-infrared (Vis-NIR) spectroscopy application in plant stress detection. *Sensors and Actuators A: Physical*, **338**, 113468.
- [3] Zhou, J., Zhang, Q., Jiang, J., Nie, Q., & Bai, Z. (2021). Study on the Rapid Identification of Flavonoids in Chestnut Rose (*Rosa Roxburghii* Tratt) by FTIR. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **41**(10), 3045.
- [4] Jiang, J., Li, C., Yao, S., Shen, S., Ran, N., & Zhang, J. (2024). Principles and typical applications of Raman spectrometers. *The Journal of Light Scattering*, **36**(3), 305.
- [5] Li, X., Zhang, Y., Ma, D., Tian, J., Zhang, B., & Chen, J. (2023). Review on the Application of Spectroscopy Technology in Food Detection. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **43**(8), 2333.
- [6] Shi, X., Wu, Y., Hou, M., et al. (2012). Application of Molecular Spectroscopy in Food Safety Analysis. *Modern Scientific Instruments*, **18**(3), 6-10.
- [7] Scariot, M. A., Karlinski, L., Dionello, R. G., Radünz, A. L., & Radünz, L. L. (2020). Effect of drying air temperature and storage on industrial and chemical quality of rice grains. *Journal of Stored Products Research*, **89**, 101717.
- [8] Wang, F., Wang, R., Jing, W., & Zhang, W. (2012). Quantitative dissection of lipid degradation in rice seeds during accelerated aging. *Plant Growth Regulation*, **66**, 49-58.
- [9] Miao, X., Miao, Y., Tao, S., Liu, D., Chen, Z., Wang, J., ... & Yu, Y. (2021). Classification of rice based on storage time by using near infrared spectroscopy and chemometric methods. *Microchemical Journal*, **171**, 106841.
- [10] Chinma, C. E., Anuonye, J. C., Simon, O. C., Ohiare, R. O., & Danbaba, N. (2015). Effect of germination on the physicochemical and antioxidant characteristics of rice flour from three rice varieties from Nigeria. *Food Chemistry*, **185**, 454-458.
- [11] Junior, S. B., Mastelini, S. M., Barbon, A. P. A. C., Barbin, D. F., & Ulrici, A. (2020). Multi-target prediction of wheat flour quality parameters with near infrared spectroscopy. *Information Processing in Agriculture*, **7**(1), 13.
- [12] Fan, Y., Ma, S., & Wu, T. (2020). Individual wheat kernels vigor assessment based on NIR spectroscopy coupled with machine learning methodologies. *Infrared Physics & Technology*, **105**, 103213.
- [13] Benes, M. R. A. (2020). Comprehensive chemometric classification of snack products based on their near infrared spectra. *LWT-Food Science and Technology*, **133**, 110130.
- [14] Tziolas, N., Ordoudi, S. A., Tavlaridis, A., Karyotis, K., Zalidis, G., & Mourtzinis, I. (2021). Rapid assessment of anthocyanins content of onion waste through visible-near-short-wave and mid-infrared spectroscopy combined with machine learning techniques. *Sustainability*, **13**(12), 6588.
- [15] Sun, X., Zhou, X., Liu, C., Li, C., Zhang, S., & Zheng, D. (2025). Rapid and nondestructive identification of rice storage year using hyperspectral technology. *Food Control*, **168**, 110850.
- [16] Huang, F., Peng, Y., Li, L., Ye, S., & Hong, S. (2023). Near-Infrared spectroscopy combined with machine learning methods for distinction of the storage years of rice. *Infrared Physics & Technology*, **133**, 104835.
- [17] Zhai, C., Wang, W., Gao, M., Feng, X., Zhang, S., & Qian, C. (2024). Rapid classification of rice according to storage duration via near-infrared spectroscopy and machine learning. *Talanta Open*, **10**, 100343.
- [18] Moore, J. C., DeVries, J. W., Lipp, M., Griffiths, J. C., & Abernethy, D. R. (2010). Total protein methods and their potential utility to reduce the risk of food protein adulteration. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **9**(4), 330-357.
- [19] Chen, D., Wang, Z., Cui, W., Zhang, J., Zhang, J., Wu, D., ... & Xu, X. (2022). High throughput screening of steroid

- adulterants in foods via stable isotope labelling and flow injection analysis-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1667**, 462891.
- [20] Wang, Z., Zhang, J., Gao, M., Cui, W., Xu, L., Zhu, X., ... & Xu, X. (2021). Stable isotope labelling-flow injection analysis-mass spectrometry for rapid quantification of 5-hydroxymethylfurfural in drinks. *Food Control*, **130**, 108386.
- [21] Bu, X., Zhao, W., Zhang, M., Wu, D., Wu, J., Xu, X., & Chen, D. (2023). Matrix-assisted laser desorption/ionization high-resolution mass spectrometry for high-throughput analysis of androgenic steroid adulteration in traditional Chinese medicine. *Talanta*, **253**, 124006.
- [22] He, Y., Bai, X., Xiao, Q., Liu, F., Zhou, L., & Zhang, C. (2021). Detection of adulteration in food based on nondestructive analysis techniques: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **61**(14), 2351-2371.
- [23] Kharbach, M., Mansouri, M. A., Taabouz, M., & Yu, H. (2023). Current application of advancing spectroscopy techniques in food analysis: Data handling with chemometric approaches. *Foods*, **12**(14), 2753.
- [24] Qu, J., Liu, D., Cheng, J., Sun, D., Ma, J., Pu, H., & Zeng, X. (2015). Applications of near-infrared spectroscopy in food safety evaluation and control: A review of recent research advances. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **55**(13), 1939-1954.
- [25] Lackey, H. E., Sell, R. L., Nelson, G. L., Bryan, T. A., Lines, A. M., & Bryan, S. A. (2023). Practical guide to chemometric analysis of optical spectroscopic data. *Journal of Chemical Education*, **100**(7), 2608-2626.
- [26] Zhang, J., Cheng, Y., & Tang, N. (2025). Rapid analysis of protein content in rice noodles using NIR and FTIR spectroscopy for quality control of river snail rice noodle products. *Food Control*, **168**, 110906.
- [27] Andrade, J., Pereira, C. G., Almeida Junior, J. C., Viana, C. C. R., Neves, L. N. O., Silva, P. H. F., ... & Anjos, V. C. (2019). FTIR-ATR determination of protein content to evaluate whey protein concentrate adulteration. *LWT*, **99**, 166-172.
- [28] Niemi, C., Mortensen, A. M., Rautenberger, R., Matsson, S., Gorzsás, A., & Gentili, F. G. (2023). Rapid and accurate determination of protein content in North Atlantic seaweed by NIR and FTIR spectroscopy. *Food Chemistry*, **404**(Part B), 134700.
- [29] U.S. Geological Survey. (2023). Mineral commodity summaries 2023.
- [30] Racovita, A. D. (2022). Titanium dioxide: Structure, impact, and toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **19**(9), 5681.
- [31] Andrady, A. L. (2017). The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin*, **119**, 12-22.
- [32] Browne, M. A., Crump, P., Niven, S. J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., & Thompson, R. (2011). Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks. *Environmental Science & Technology*, **45**(21), 9175-9179.
- [33] Schymanski, D., Goldbeck, C., Humpf, H. U., & Fürst, P. (2018). Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic particles from different packaging into mineral water. *Water Research*, **129**, 154-162.
- [34] Meng, X., Zhang, J., Wang, W., Gonzalez-Gil, G., Vrouwenvelder, J. S., & Li, Z. (2022). Effects of nano- and microplastics on kidney: Physicochemical properties, bioaccumulation, oxidative stress and immunoreaction. *Chemosphere*, **288**, 132631.
- [35] Prata, J. C., da Costa, J. P., Lopes, I., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2020). Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects. *Science of the Total Environment*, **702**, 134455.
- [36] Fackelmann, G., & Sommer, S. (2019). Microplastics and the gut microbiome: How chronically exposed species may suffer from gut dysbiosis. *Marine Pollution Bulletin*, **143**, 193-203.
- [37] Kirstein, I. V., Kirmizi, S., Wichels, A., Garin-Fernandez, A., Erler, R., Löder, M., & Gerdt, G. (2016). Dangerous hitchhikers? Evidence for potentially pathogenic *Vibrio* spp. on microplastic particles. *Marine Environmental Research*, **120**, 1-8.

- [38] Rao, B. M. (2019). Microplastics in the aquatic environment: Implications for post-harvest fish quality.
- [39] Bilandžić, N., Varenina, I., Kolanović, B. S., Oraić, D., & Zrnčić, S. (2012). Malachite green residues in farmed fish in Croatia. *Food Control*, **26**, 393-396.
- [40] Cheung, W., Shadi, I. T., Xu, Y., & Goodacre, R. (2010). Quantitative analysis of the banned food dye sudan-1 using surface enhanced Raman scattering with multivariate chemometrics. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 7285-7290.
- [41] Ye, W., Shen, C., Tian, J., Wang, C., Bao, L., & Gao, H. (2008). Self-assembled synthesis of SERS-active silver dendrites and photoluminescence properties of a thin porous silicon layer. *Electrochemistry Communications*, **10**, 625-629.
- [42] Geiman, I., Leona, M., & Lombardi, J. R. (2009). Application of Raman spectroscopy and surface-enhanced Raman scattering to the analysis of synthetic dyes found in ballpoint pen inks. *Journal of Forensic Sciences*, **54**, 947-952.
- [43] Lee, S., Choi, J., Chen, L., Park, B., Kyong, J. B., Seong, G. H., ... & Lee, K. H. (2007). Fast and sensitive trace analysis of malachite green using a surface-enhanced Raman microfluidic sensor. *Analytica Chimica Acta*, **590**, 139-144.
- [44] Bianchi, I., El Hadri, H., Geiss, O., Cheyons, K., Mast, J., Ferraris, F., ... & Auger, F. (2025). A screening method for detection of TiO₂ in food based on Raman spectroscopy and its applicability in a regulatory context. *Food Control*, **168**, 110868.
- [45] He, S., Xie, W., Zhang, W., Zhang, L., Wang, Y., Liu, X., ... & Du, C. (2015). Multivariate qualitative analysis of banned additives in food safety using surface enhanced Raman scattering spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **137**, 1092-1099.
- [46] Kan, J., Deng, J., Ding, Z., Jiang, H., & Chen, Q. (2025). Feasibility study on non-destructive detection of microplastic content in flour based on portable Raman spectroscopy system combined with mixed variable selection method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **326**, 125195.
- [47] Blanchard, F., Razzari, L., Bandulet, H. C., Sharma, G., Morandotti, R., Kieffer, J. C., & Hegmann, F. A. (2007). Generation of 1.5 μ J single-cycle terahertz pulses by optical rectification from a large aperture ZnTe crystal. *Optics Express*, **15**(20), 13212-13220.
- [48] George, D. K., & Markelz, A. G. (2013). Terahertz spectroscopy of liquids and biomolecules. In *Terahertz spectroscopy and imaging* (pp. 229-248). Springer.
- [49] Mou, S., Rubano, A., & Paparo, D. (2017). Complex permittivity of ionic liquid mixtures investigated by terahertz time-domain spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, **121**, 7351-7358.
- [50] Tielrooij, K. J., Paparo, D., Piatkowski, L., Bakker, H. J., & Bonn, M. (2009). Dielectric relaxation dynamics of water in model membranes probed by terahertz spectroscopy. *Biophysical Journal*, **97**, 2484-2492.
- [51] Mou, S., Rubano, A., & Paparo, D. (2018). Broadband terahertz spectroscopy of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, **122**, 3133-3140.
- [52] Afsah-Hejri, L., Akbari, E., Toudeshki, A., Homayouni, T., Alizadeh, A., & Ehsani, R. (2020). Terahertz spectroscopy and imaging: A review on agricultural applications. *Computers and Electronics in Agriculture*, **177**, 105628.
- [53] Martinez, A., Di Sarno, V., Maddaloni, P., Rocco, A., Paturzo, M., Ruocco, M., & Paparo, D. (2025). Chestnut quality classification by THz Time-Domain Hyperspectral Imaging combined with unsupervised learning analysis. *Food Control*, **168**, 110878.
- [54] Peng, S., Wei, S., Zhang, G., Xiong, X., Ai, M., Li, X., & Shen, Y. (2025). Discrimination of wheat gluten quality utilizing terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **328**, 125452.
- [55] Jiang, W., Wang, J., Lin, R., Chen, R., Chen, W., Xie, X., ... & Chen, H.-Y. (2024). Machine learning-based non-destructive terahertz detection of seed quality in peanut. *Food Chemistry: X*, **23**, 101675.
- [56] Goh, M. S., Lam, S. D., Yang, Y., Naquiuddin, M., Addis, S. N. K., ... & Ma, N. L. (2021). Omics technologies used in

- pesticide residue detection and mitigation in crop. *Journal of Hazardous Materials*, **420**, 126624.
- [57] Umaphathi, R., Ghoreishian, S. M., Sonwal, S., Rani, G. M., & Huh, Y. S. (2022). Portable electrochemical sensing methodologies for on-site detection of pesticide residues in fruits and vegetables. *Coordination Chemistry Reviews*, **453**, 214305.
- [58] Narendran, S., Meyyanathan, S., & Babu, B. (2020). Review of pesticide residue analysis in fruits and vegetables. Pre-treatment, extraction and detection techniques. *Food Research International*, **133**, 109141.
- [59] Harshit, D., Charmy, K., & Nrupesh, P. (2017). Organophosphorus pesticides determination by novel HPLC and spectrophotometric method. *Food Chemistry*, **230**, 448-453.
- [60] Balkan, T., & Yılmaz, Ö. (2022). Method validation, residue and risk assessment of 260 pesticides in some leafy vegetables using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, **384**, 132516.
- [61] Zhao, G., Zhou, B., Wang, X., Shen, J., & Zhao, B. (2021). Detection of organophosphorus pesticides by nanogold/mercaptomethamidophos multi-residue electrochemical biosensor. *Food Chemistry*, **354**, 129511.
- [62] Zhang, B., Hao, J., Sun, Z., Zhao, X., Zhang, J., & Ma, Z. (2023). Non-food bioactive products for botanical pesticides: Insights into residue and dissipation kinetics of matrine-type alkaloids from *Sophora alopecuroides*. *Industrial Crops and Products*, **192**, 116032.
- [63] Wang, S.-Y., Shi, X.-C., Zhu, G.-Y., Zhang, Y.-J., Jin, D.-Y., Zhou, Y.-D., ... & Laborda, P. (2021). Application of surface-enhanced Raman spectroscopy using silver and gold nanoparticles for the detection of pesticides in fruit and fruit juice. *Trends in Food Science & Technology*, **116**, 583-602.
- [64] Wang, T., Wang, S., Cheng, Z., Wei, J., Yang, L., Zhong, Z., ... & Li, P. (2021). Emerging core-shell nanostructures for surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection of pesticide residues. *Chemical Engineering Journal*, **424**, 130323.
- [65] Xu, M.-L., Gao, Y., Han, X. X., & Zhao, B. (2017). Detection of pesticide residues in food using surface-enhanced Raman spectroscopy: A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **65**(32), 6719-6726.
- [66] Xu, L., Abd El-Aty, A., Eun, J.-B., Shim, J.-H., Zhao, J., Lei, X., ... & Wang, J. (2022). Recent advances in rapid detection techniques for pesticide residue: A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **70**(41), 13093-13117.
- [67] Bian, H., Ma, B., Yu, G., Dong, F., Li, Y., Xu, Y., & Tan, H. (2024). Fusion features of microfluorescence hyperspectral imaging for qualitative detection of pesticide residues in Hami melon. *Food Research International*, **196**, 115010.
- [68] Wang, X., Jiang, S., Liu, Z., Sun, X., Zhang, Z., Quan, X., ... & Li, Y. (2024). Integrated surface-enhanced Raman spectroscopy and convolutional neural network for quantitative and qualitative analysis of pesticide residues on pericarp. *Food Chemistry*, **440**, 138214.
- [69] Fan, C., Wei, L., Limeng, Y., Li, Y., Zheng, M., Song, Y., ... & Zeng, C. (2025). A novel ultrafast and highly sensitive NIR fluorescent probe for the detection of organophosphorus pesticides in foods and biological systems. *Food Chemistry*, **463**(Part 2), 141172.
- [70] Cai, L., Cao, M., Regenstein, J., & Cao, A. (2019). Recent advances in food thawing technologies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **18**(7).
- [71] Anderssen, K. E., Stormo, S. K., Skra, T., Skjelvareid, M. H., & Heia, K. (2020). Predicting liquid loss of frozen and thawed cod from hyperspectral imaging. *LWT-Food Science and Technology*, **132**, 110093.
- [72] Cai, L., Cao, M., Cao, A., & Zhang, W. (2019). The effect of magnetic nanoparticles plus microwave thawing on the volatile flavor characteristics of largemouth bass (*Micropterus salmoides*) fillets. *Food and Bioprocess Technology*.
- [73] Cai, L., Dai, Y., & Cao, M. (2020). The effects of magnetic nanoparticles combined with microwave or far infrared thawing on the freshness and safety of red seabream (*Pagrus major*) fillets. *LWT*, **128**, 109456.
- [74] Mousakhani-Ganjeh, A., Hamdami, N., & Soltanizadeh, N. (2016). Effect of high voltage electrostatic field thawing

- on the lipid oxidation of frozen tuna fish (*Thunnus albacares*). *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **36**, 42-47.
- [75] Stefanowicz, P. (2013). Sensory evaluation of food principles and practices. *Journal of Wine Research*, **24**(1), 80-81.
- [76] Plakidi, E. S., Maragou, N. C., Dasenaki, M. E., Megoulas, N. C., Koupparis, M. A., & Thomaidis, N. S. (2020). Liquid chromatographic determination of biogenic amines in fish based on pyrene sulfonyl chloride pre-column derivatization. *Foods*, **9**(5), 609.
- [77] Hardy, M., Moser, B., Haughey, S. A., & Elliott, C. T. (2024). Does the fish rot from the head? Hyperspectral imaging and machine learning for the evaluation of fish freshness. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **245**, 105059.
- [78] Zhang, W., Cao, A., Shi, P., & Cai, L. (2021). Rapid evaluation of freshness of largemouth bass under different thawing methods using hyperspectral imaging. *Food Control*, **125**, 108023.
- [79] Zhang, L., Wang, H., Cheng, L., & Fang, F. (2025). Tighter regulation is needed for AI companions. *Nature*, **642**(8068), 572-572.
- [80] Cheng, L., Du, L., Liu, C., Hu, Y., Fang, F., & Ward, T. (2024). Multi-modal fusion for business process prediction in call center scenarios. *Information Fusion*, **108**, 102362.
- [81] Chen, C. L., Liao, Y. C., & Fang, M. (2024). Freshness evaluation of grouper fillets by inexpensive e-Nose and spectroscopy sensors. *Microchemical Journal*, **198**, 110145.