

光谱技术在水产品异物残留检测中的研究进展

李鑫星^{1,2}, 马殿坤¹, 谢天铎³, 张春艳¹, 胡金有^{3*}

1. 中国农业大学信息与电气工程学院食品质量与安全北京实验室, 北京 100083
2. 南昌理工学院新能源与环境工程学院, 江西 南昌 330044
3. 中国农业大学工学院, 北京 100083

摘要 十四五期间,我国渔业总产量预计持续增长,水产品进一步成为消费者重要饮食组成,但因销售者与消费者食品安全知识和操作过程存在差距导致的安全事件频频发生。光谱技术因快速、无损、测试重现度高的优点,既体现物体的光谱属性,也体现了样品的空间信息,已成为水产品检测技术的热点,但多聚焦于新鲜度检测。该文综述了近10年来光谱技术在水产品异物残留检测的研究进展,分别从鱼骨检测、掺伪分析、寄生虫检测与重金属检测四方面介绍常见光谱技术应用及进展,包括X射线技术(X-Rays)、可见光成像(VIS)、近红外成像(NIR)、高光谱成像(HSI)等,介绍目前存在问题的同时,展望光谱技术在水产品异物残留检测的发展前景:传统检测算法进一步优化,多光谱技术被用于水产品异物残留检测;深度学习在特征提取的巨大优势得以应用,光谱技术在水产品异物残留检测的应用领域研究更加深入;光谱技术与多种检测技术的有机融合成为必然趋势,在线实时检测成为可能。

关键词 光谱技术; 水产品; 鱼骨; 异物检测

中图分类号: S985.1 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)06-1661-05

引言

“十四五”期间,我国渔业总产量预计达到每年6 600~7 100万吨^[1],水产品为消费者饮食组成中占比进一步加重,与此同时,新冠肺炎疫情的防控促使冷冻预制水产品跳过批发市场与餐饮行业、直接进入消费者餐桌^[2],但也更易发生消费者因食品安全知识和操作能力存在差距导致的安全事件^[3-4]。根据《中国食品安全发展报告(2019)》指出,“重金属污染、非食用物质的污染是影响食品安全的主要因素”,因此如何在水产品加工预制的过程中,消除影响食品安全的主要因素,特别是异物残留,成为水产业发展中亟待解决的问题。

光谱检测技术具有快速、无损、测试重现度高等优点,既体现物体的光谱属性,也体现了样品的空间信息。通过光谱信息的化学计量学建模技术,可以快速无损地测得样品的化学成分含量;通过物体的纹理特征、像素特征等图像信息,可以实现对各种成分的可视化。近年来,光谱技术应用于水产品检测已成为热点^[5],但多聚焦于新鲜度检测^[6],对

水产品的异物残留的研究较散落,本文综述了近10年来光谱技术在水产品异物残留相关的研究进展,分别从鱼骨检测、掺伪分析、寄生虫检测与重金属检测四方面介绍常见光谱技术在其应用及进展,主要包括X射线技术(X-Rays)、可见光成像(VIS)、近红外成像(NIR)、高光谱成像(HSI)等,各光谱对应波长范围如图1所示。

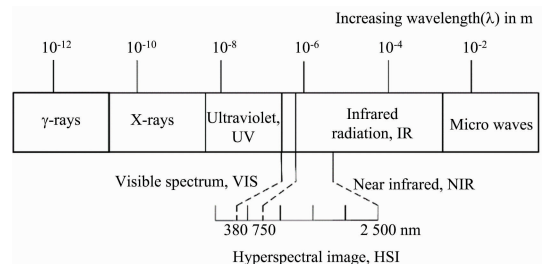


图1 光谱信息图

Fig. 1 Spectrum chart

收稿日期: 2021-05-09, 修订日期: 2021-09-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFB1405300)资助

作者简介: 李鑫星, 1983年生, 中国农业大学信息与电气工程学院副教授

e-mail: lxxcau@cau.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: hujiy@cau.edu.cn

1 光谱技术在水产品异物检测中的研究进展

1.1 鱼骨检测

鱼骨是经常出现在鱼类加工品中异物残留,其形状大小受鱼种类影响、颜色与鱼肉相近。目前生产厂家多依靠人工手指触摸及日光灯下视觉判断方式挑出鱼骨残留,效率低且需复检。光谱技术中因 X 射线具有极高的穿透性,并且在穿透物体过程中被不同程度的吸收,在成像系统检测中表现为图像中图像灰度值的不同,因此被应用于异物残留检测。相比于鸡骨检测,X 射线技术应用于鱼骨检测起步较晚,2005 年才出现第一台工业用 X 射线鱼骨检测设备,但只局限于白鲑的鱼骨检测。X 射线对水产品异物残留检测还存在以下问题:如何区分鱼骨区域与因鱼肉过厚、重叠导致灰度值过高的区域;如何提高检测效率与实时性。

已有的研究多聚焦于设备整体设计、单元操作设备升级、图像算法处理技术。在设备整体设计中,胡记东等^[7]针对海产鱼异物残留检测,筛选出设备设计参数范围,包括电压范围、电流范围、亮度范围,此外筛选出鱼片的最佳被检测状态,为工业化设计 X 射线检测仪器打下基础。除冰鲜状态外,针对不同鱼种的单元设备升级、参数优化研究,也被应用在鱼的工业化鱼骨拔除过程中^[8]。图像算法处理技术方面,钟锦敏等^[9]对 X 射线图像进行小波分解,保留高频图像有效信息的同时降低鱼肉边缘、厚度边缘等的干扰,后采用 Canny 算法进行边缘提取,实现对鱼骨位置的准确定位,检出率提高至 83%。有研究提出了一种基于图像预处理和粒子群算法的图像分割方法,一方面通过形态学增强、感兴趣区域(region of interest, ROI)的选择以及利用高斯分布和灰度值分布的性质进行的图像预处理,另一方面采用粒子群算法及逆行图像分割,不仅降低了图像数据量、提高了检测效率,还在约 2 000 个鱼片样本中取得 85% 的高检出率。针对鱼类 X 光样本采用优化后的烟花算法的 Gabor 滤波器,后采用大律法进行分割,试验结果表明比直接分割图像能够更好地区分图片中鱼骨和病灶点,分割鱼骨的比率达到 96%。针对鱼肉厚度不均、重叠的干扰,建立了 X 射线下不规则形状肉检测与基于激光三角法的肉厚度检测的数学模型,基于模型对鱼肉厚度不均导致的干扰进行厚度补偿,同时采用径向基函数(radial basis function, RBF)神经网络全局矫正法和多项式模型矫正法实现对 X 射线图像的畸变校正,校正真实误差 0.43 mm,满足对 1 mm 鱼骨异物检测的要求。Mery 等^[10]使用支持向量机(support vector machine, SVM)的方法,包含图像均值、方差、局部二值模式等 24 个特征,模型训练结果正确率 95%,实现对鲑鱼片中有无鱼骨的有效分类。

近年来,研究者也在研究将高光谱、荧光光谱用于鱼骨检测的新方法。Song 等^[11]提出了一种基于拉曼高光谱成像技术的鱼骨检测,利用 FRSTCA 选择了最优的波段信息,采用支持向量数据描述(support vector data description, SVDD)建立自动鱼骨检测的分类模型,结果表明该方法能够有效检测深度小于 2.5 mm 的鱼骨,检测准确率达到了

90.5%。有研究检测鱼片骨刺的紫外荧光特征,基于主成分分析法(principal component analysis, PCA)和线性判别法(linear discriminant analysis, LDA)进行了鱼骨骨图像识别,得到了稳定的识别效果与正确率。

1.2 掺伪分析

水产品的掺伪分析主要目标是多品种、产地与外物^[12]。在近红外光谱中,不同波长点的吸收峰与被检测物质具有良好的线性关系,因此多使用近红外光谱进行掺假鉴别。如采用近红外光谱与 PCA 或 SIMCA 运算法则结合,鉴别草鱼鱼肉与鲢鱼鱼肉的掺杂,结合偏最小二乘法回归(partial least squares regression, PLSR)等分析方法,预测掺杂含量的相关系数达到了 0.980 9。Garrido 等^[13]提出一种基于近红外光谱成像的不同动物蛋白粉鉴别方法,对光谱模型和纹理模型建立偏最小二乘判别分析(partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA),并利用分类树整合,分类正确率达到 92%,为后续掺伪分析提供基础。Tena 等^[14]利用近红外显微成像技术,建立 PLS-DA 模型,可以有效区分骨粉和鱼粉。Rohman 等^[15]采用傅里叶变换近红外光谱分析与化学计量法对掺有动物脂肪的鱼肝油进行定性及定量鉴别,定量鉴别中掺假含量预测的准确度为 0.992。有研究采用近红外光谱检测技术对掺入不同含量大豆油和菜籽油的鱼油进行定量预测分析并建立 PLSR 模型,该模型对大豆油与菜籽油的检测相关系数分别可以达到 0.941 2 和 0.932 6。

研究发现应用其他光谱技术在鱼油掺假方面进行检测也是可行的。Rašković 等^[16]通过拉曼光谱实现对多种冷冻状态鱼片的正确分类。Wu 等^[17]针对对虾中注射工业明胶的高光谱数据分析,发现最小二乘支持向量机(least squares support vector machine, LS-SVM)模型鉴别正确率达 100%,在此基础上建立可视化系统,直观表现像素点级别的掺假信息。

1.3 寄生虫检测

鱼片中存在多种寄生虫,如蠕虫、鞭虫、小瓜虫等,而目前除烛光台人工视觉检查外,尚无有效的检测方法,且人工检查中只能有效识别 60%~70% 的寄生虫^[18]。针对此问题利用可见光/近红外光谱成像技术对鲑鱼片中的寄生虫进行自动检测^[19]。Yang 等^[20]以鲑鱼片为样本,采用紫外荧光成像技术对海洋鱼类第三期异型幼虫进行了检测,基于 PCA 和阵列值分析对不同处理方法进行研究和优化,总体检出率大于 80%。Kroeger 等^[21]利用近红外成像技术,基于轮廓确定弹性曲率能量和几何形状参数,设计了针对茴香线虫检测装置,可以有效检测腌制、冷藏和盐渍等水产品中活的和死的线虫幼虫。

此外,通过对比正常鱼与存在寄生虫的鱼的高光谱图像,也可实现鱼肉中寄生虫的自动检测^[22]。Sivertsen 等^[23-24]提出并改进通过估计的局部背景光谱来校准嵌入半透明材料中小物体光谱特征的方法,在工业条件下的新型高光谱成像系统中实现自动检测鲑鱼片中的线虫。Coelho 等^[25]首次利用高光谱成像系统揭示蛤蜊及其寄生虫的归一化光谱透射率,结果表明,在 600~950 nm 的光谱波段内,蛤壳腔的归一化透射率随细菌的存在而发生改变,可用作设计寄生虫

探测器的有效光谱特征, 并实现 100% 的检测精度。PCA 应用于鱼片的高光谱图像, 可清晰辨别出寄生虫部位, 证明了检测算法的移植与优化具备研究性和可行性^[26]。

1.4 渔药残留检测

目前我国危害比较严重的水产养殖动物疾病高达 100 多种^[27], 增大了渔民养殖用药压力的同时, 不规范用药甚至使用国家禁用药物作为杀菌剂, 渔药残留导致的食物安全事件频频发生。相比传统检测方法——液相色谱质谱联用检测法步骤操作复杂^[28]、耗时长且需要昂贵的分析仪器, 光谱技术因其优点被研究使用在渔药残留检测中。

Li 等^[29]使用表面增强拉曼光谱实现对农药三环唑和百草枯残留的快速灵敏检测, 灵敏度分别达到 5×10^{-3} 和 $1 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Xu 等^[30]建立表面增强拉曼光谱快速检测鱼肉中的亚甲基蓝和孔雀石绿方法, 针对罗非鱼鱼片的最低检测浓度达到 1 和 $0.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Xu 等^[30]采用金纳米基底, 吴焕乐^[31]采用聚二甲基硅氧烷薄片表面沉积银纳米颗粒, 研究了表面增强拉曼光谱对鱼肉中孔雀石绿定量分析, 并且检测相关系数 r 为 0.98, 表现出极好的预测能力。此外, 荧光强度与孔雀石绿浓度与有良好的线性关系, 表面荧光光谱^[32]、三维荧光光谱均可检测出鱼肉中孔雀石绿残留浓度, 最低检出限为 $0.25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 最佳检测 pH 环境为 7.0, 相关系数 r 分别达到 0.997 4 与 0.989 77。

2 存在问题

应用光谱技术进行异物检测存在局限性。如近红外光谱需要 20~50 组已知参数的样品, 并且其结果的准确性受到参考方法与样品可靠性的影响; 拉曼光谱的测量效果也会受到拉曼散射效应强度、生物荧光干扰强度、仪器成本以及激光热效应的影响^[33]; 多光谱成像系统在消除数据冗余、加快

检测速度和选择最佳波长等方面也存在困难。光谱学已发现大量多元分析模型, 但仍难完全解释光谱仪所获取的复杂光谱^[34]。水产品研究多集中鱼肉及鱼肉制品, 针对牡蛎、扇贝等水产品的研究多停留在尺寸、颜色等外观分类问题, 仍需深入探讨^[35]。

3 前景与展望

光谱技术在水产品异物检测方面应用前景十分广阔, 存在以下发展方向:

(1)传统检测算法进一步优化, 多光谱技术应用于水产品异物残留检测。王非等^[36]提出一种基于优选波长的反射光谱成像技术检测相似异物, 在近紫外-可见-近红外离散波段中筛选最佳光照波长, 并设置对应反射光源, 实现对异物图像的有效提取。有研究对比了亚像素边缘检测算法和聚类算法的边缘检测效果, 证明 meanshift 聚类算法在 X 射线图像的异物残留检测更有效。

(2)深度学习在特征提取展现巨大优势, 深度学习被用于光谱处理^[37]。特别是深度学习中的卷积神经网络(convolutional neural networks, CNN)模型网络可以对输入数据自动学习, 无需人工提取特征, 因而在图像处理方面具备极大潜力^[38]。可见光光谱技术, 特别是 RGB 图像, 最早只可应用于工业流水线中鱼的初步切割^[39], 但随着深度学习应用于机器视觉, 已有研究应用于鱼骨识别, 并取得较高的识别率与较快识别速度^[40]。

(3)光谱技术与多种检测技术的有机融合是今后发展的必然趋势。将高光谱与超声成像技术融合, 实现对调理牛排的快速鉴别。Wei 等^[41]将三步红外光谱与 ATR-IR 显微成像光谱结合, 鱼骨识别长度突破 1.0 mm。将光纤与光谱技术相结合, 也使在线监测成为水产品检测的可能。

References

- [1] LU Quan, CHEN Xin-jun(鲁 泉, 陈新军). Journal of Shanghai Ocean University(上海海洋大学学报), 2021, 30(2): 339.
- [2] SHI Lei, LIU Long-teng, QIN Hong(史 磊, 刘龙腾, 秦 宏). Chinese Fisheries Economics(中国渔业经济), 2020, 38(1): 2.
- [3] TENG Yue(滕 月). Consumer Economics(消费经济), 2011, 27(2): 74.
- [4] YANG Yan, WEI Ming-yong, DENG Jie-wen, et al(杨 艳, 韦明勇, 邓杰文, 贇). Journal of Clinical Hepatology(临床肝胆病杂志), 2020, 36(5): 1125.
- [5] Mathiassen J R, Misimi E, Bondø M, et al. Trends in Food Science & Technology, 2011, 22(6): 257.
- [6] MA Cong-cong, ZHANG Jiu-kai, LU Zheng, et al(马聪聪, 张九凯, 卢 征, 等). Food Science(食品科学), 2020, 41(19): 334.
- [7] HU Ji-dong, LIU Yuan-ping, SUN Ai-hua, et al(胡记东, 刘远平, 孙爱华, 等). Food Science(食品科学), 2016, 37(20): 151.
- [8] Sarah S, Anne S, John G, et al. J. Food Sci. Technol., 2019, 56(7): 3313.
- [9] ZHONG Jin-min, HAN Yan-fang, SHI Peng-fei(钟锦敏, 韩彦芳, 施鹏飞). Chinese Journal of Scientific Instrument(仪器仪表学报), 2006, (S3): 2198.
- [10] Mery D, Lillo I, Loebel H, et al. Journal of Food Engineering, 2011, 105(3): 485.
- [11] Song S, Liu Z, Huang M, et al. Journal of Food Engineering, 2020, 272: 109808.
- [12] ZHAO Feng, ZHOU De-qing, CONG Nan, et al(赵 峰, 周德庆, 丛 楠, 等). Journal of Agricultural Science and Technology(中国农业科技导报), 2015, 17(6): 111.
- [13] Garrido-Novell C, Garrido-Varo A, Pérez-Marín D, et al. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2018, 172: 90.
- [14] Tena N, Fernández P, Boix A, et al. Food Control, 2014, 43: 155.
- [15] Rohman A, Sunarminin R, Man Y. American Journal of Food Technology, 2012, 7(3): 151.

- [16] Rašković B, Heinke R, Rösch P, et al. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(5): 1301.
- [17] Wu D, Shi H, He Y, et al. *Journal of Food Engineering*, 2013, 119(3): 680.
- [18] Elmasry G, Kamruzzaman M, Sun D, et al. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2012, 52(11): 999.
- [19] Cheng J, Dai Q, Sun D, et al. *Trends in Food Science & Technology*, 2013, 34(1): 18.
- [20] Yang X, Nian R, Lin H, et al. *J. Food Prot.*, 2013, 76(7): 1288.
- [21] Kroeger M, Karl H, Simmler B, et al. *Heliyon*, 2018, 4(3): e552.
- [22] QU Jia-huan, MA Ji, SUN Da-wen, et al(曲佳欢, 马 骥, 孙大文, 等). *Meat Research(肉类研究)*, 2012, 26(4): 40.
- [23] Sivertsen A, Heia K, Stormo S, et al. *J. Food Sci.*, 2011, 76(1): S77.
- [24] Sivertsen A, Heia K, Hindberg K, et al. *Journal of Food Engineering*, 2012, 111(4): 675.
- [25] Coelho P, Soto M, Torres S, et al. *Journal of Food Engineering*, 2013, 117(3): 408.
- [26] SUN Mei, LIU Shuo, CHEN Xing-hai(孙 梅, 刘 硕, 陈兴海). *Food Research and Development(食品研究与开发)*, 2016, 37(18): 120.
- [27] MENG Si-yu, MENG Chang-ming, CHEN Chang-fu(孟思妤, 孟长明, 陈昌福). *Fishery Guide to be Rich(渔业致富指南)*, 2009, (6): 61.
- [28] ZHANG Shuai, WANG Xiao-jie, LI Nan, et al(张 帅, 王晓洁, 李 楠, 等). *Journal of Food Safety & Quality(食品安全质量检测学报)*, 2015, 6(3): 872.
- [29] Li Q, Du Y, Xu Y, et al. *Chinese Chemical Letters*, 2013, 24(4): 332.
- [30] Xu T, Wang X, Huang Y, et al. *Food Control*, 2019, 106: 106720.
- [31] WU Huan-le, TANG Jian-she, FANG Juan, et al(吴欢乐, 唐建设, 方 娟, 等). *Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室)*, 2019, 38(2): 147.
- [32] RUAN Mei, HUANG Hai-feng, WANG Yu, et al(阮 媚, 黄海峰, 王 宇, 等). *Biological Chemical Engineering(生物化工)*, 2019, 5(4): 56.
- [33] Afseth N, Segtnan V, Marquardt B, et al. *Appl. Spectrosc.*, 2005, 59(11): 1324.
- [34] Cozzolino D. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2012, 47(7): 518.
- [35] Hong H, Yang X, You Z, et al. *Aquacultural Engineering*, 2014, 63: 62.
- [36] WANG Fei, QIU Jie(王 非, 邱 杰). *Journal of Chongqing University of Posts and Telecommunications • Natural Science Edition(重庆邮电大学学报 • 自然科学版)*, 2015, 27(5): 706.
- [37] CHU Xiao-li, SHI Yun-ying, CHEN Pu, et al(褚小立, 史云颖, 陈 瀑, 等). *Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报)*, 2019, 38(5): 603.
- [38] WANG Qiang, WU Kai, WANG Xin-yu, et al(王 强, 武 凯, 王新宇, 等). *Food Science(食品科学)*, 2019, 40(16): 314.
- [39] Steen B, Reidar M, Aaby V, et al. *Industrial Robot: An International Journal*, 2011, 38(4): 399.
- [40] Xie T, Li X, Zhang X, et al. *Food Control*, 2021, 123: 107787.
- [41] Wei W, Yan Y, Zhang X, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 205: 186.

Research Progress of Spectroscopic Techniques in Foreign Object Detection of Aquatic Products

LI Xin-xing^{1,2}, MA Dian-kun¹, XIE Tian-hua³, ZHANG Chun-yan¹, HU Jin-you^{3*}

1. Beijing Laboratory of Food Quality and Safety, College of Information and Electrical Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China
2. Energy and Environment Engineering Institute, Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330044, China
3. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

Abstract During the 14th Five-Year Plan period, the total fishery production in China is expected to continue to grow, and aquatic products further become an important dietary component for consumers. However, it is highly likely to lead to food safety incidents due to irregularities in the breeding, processing and cooking processes. Spectroscopy has become a hot spot for aquatic product testing technology because of its advantages of rapid, nondestructive, and high-test reproducibility, reflecting both the spectral properties of objects and the spatial information of samples, but mostly focusing on freshness testing. This paper reviews the literature related to the application and progress of spectroscopic techniques in foreign matter residues of aquatic products in the past 10 years. It introduces the common spectroscopic techniques in their application and progress from four aspects: fishbone detection, adulteration analysis, parasite detection and heavy metal detection, mainly including X-Ray technology, visible imaging, near-infrared imaging, hyperspectral imaging, etc. While introducing the current problems, we look forward to the development of spectroscopic techniques in aquatic products. The development prospect of foreign substance residue detection: traditional detection algorithms are further optimized, and multi-spectral technology is used for foreign substance residue detection of aquatic products; the great advantage of deep learning in feature extraction is applied, and the application field of spectral technology in foreign substance residue detection of aquatic products is studied more deeply; the organic integration of spectral technology and multiple detection technologies becomes an inevitable trend, and online real-time detection becomes possible.

Keywords Spectroscopic techniques; Aquatic products; Fish bones; Foreign object detection

(Received May 9, 2021; accepted Sep. 6, 2021)

* Corresponding author