

微小型近红外光谱仪的应用进展与展望

霍学松, 陈 瀑, 戴嘉伟, 王海朋, 刘 丹, 李敬岩, 许育鹏, 褚小立*

(中石化石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘 要: 近些年, 近红外光谱分析技术得到了迅猛发展, 该技术可直接对气体、液体和固体等各种复杂混合物进行定性和定量分析, 具有分析速度快、效率高, 可实现无损和在线分析等优势, 在科研和工农业生产中发挥着越来越重要的作用。近红外光谱分析仪的微小型化是一个重要的发展方向, 近期出现了众多不同类型的商品化微小型近红外光谱仪器。手持式或便携式现场快速分析是一种更经济、更高效、更灵活的方法, 具有小体积、低功耗、低成本、便于二次开发等优点, 在农业、食品、医药、石油化工和安全等众多领域获得了广泛的研究与应用。物联网技术在智能农业、智能工厂、智能医疗和智慧城市等众多领域的兴起, 成为推动近红外光谱传感器向着微型化方向发展的主要力量。该文主要综述了近些年新型的商品化微小型(便携式、手持式和袖珍式)近红外光谱仪器及其应用进展, 并对该技术的发展趋势和应用前景进行了展望。

关键词: 近红外光谱; 化学计量学; 微小型光谱仪; 便携式光谱仪; 手持式光谱仪

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2022)09-1301-13

Progress and Prospect of Application of Miniatured Near Infrared Spectrometers

HUO Xue-song, CHEN Pu, DAI Jia-wei, WANG Hai-peng, LIU Dan, LI Jing-yan,
XU Yu-peng, CHU Xiao-li*

(Sinopec Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China)

Abstract: In recent years, near infrared spectroscopic technology has been developed rapidly, which could be directly applied to the qualitative or quantitative analysis of various complex mixtures such as gas, liquid and solid. It has the advantages of rapid analysis, high efficiency, non-destructive and on-line analysis, and plays a more and more important role in scientific research, industrial and agricultural production. Meanwhile, miniaturization of near infrared spectrophotometer is an important development direction. Recently, there have been some different types of commercial miniaturized near infrared spectroscopic instruments based on Micro Electro Mechanical System and Micro Opto Electro Mechanical System. Handheld or portable on-site rapid analysis is a more economical, efficient and flexible method. It has the advantages of small volume, low power consumption, low cost and convenient secondary development. It has been widely studied and applied in many fields such as agriculture, food, medicine, petrochemical industry and forensic science. The rise of Internet of things technology in many fields such as intelligent agriculture, intelligent factory, intelligent medical treatment and smart city has become the main force to promote the development of near infrared spectrometer towards miniaturization. This paper summarizes the commercialized miniaturized (portable, handheld and pocket) near infrared spectroscopy instruments and their application progress, and prospects the development trend and future applications of this technology.

Key words: near-infrared spectrum; stoichiometry; miniaturized NIR spectrometer; portable NIR spectrometer; handheld NIR spectrometer

近红外光谱分析技术可直接对气体、液体和固体等各种复杂混合物进行定性和定量分析, 具有分析速度快, 效率高, 可实现无损和在线分析等优势, 近年得到了迅猛发展, 目前已被广泛应用于石油、化工、农产品、食品、药物、烟草、环保和医学等领域, 在科研和工农业生产中发挥着越来越重要的作用^[1]。

收稿日期: 2022-03-18; 修回日期: 2022-04-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0306501)

* 通讯作者: 褚小立, 博士, 教授级高工, 研究方向: 光谱分析与化学计量学方法研究与应用, E-mail: cxlyuli@sina.com

由于近红外光谱区处于紫外可见光谱与中红外光谱之间,因此光谱仪有很多的分光方式,尤其是微机电系统(Micro electro mechanical system, MEMS)和微光机电系统(Micro opto electro mechanical system, MOEMS)技术的发展,为近红外光谱仪器的小型化和微型化带来了极大的便利。近红外光谱仪从台式(Benchtop)、便携式(Portable)、手持式(Handheld),发展到袖珍式(Pocket-sized),用了不到十年的时间。手持式或便携式现场快速分析成为近红外光谱分析技术最值得关注的发展方向之一^[2-4]。

与实验室台式仪器相比,近红外光谱手持式或便携式现场快速分析是一种更经济、更高效、更灵活的方法,具有小体积、低功耗、低成本、便于二次开发等优点,在农业、食品、医药、石油化工和安全等众多领域获得了广泛的研究与应用^[5-7]。对于微小型仪器,通常认为重量不大于5 kg为便携式仪器,不大于1 kg为手持式仪器,不大于0.1 kg为袖珍式仪器。本文主要综述商品化微小型(便携式、手持式和袖珍式)近红外光谱仪及其应用进展,并对该技术的发展趋势和未来前景进行展望。

1 微小型仪器的分光类型

与以傅里叶变换和光栅扫描为主的实验室台式近红外光谱仪相比,便携式近红外光谱仪呈现出光学设计多样化和新颖性的特点,为了保证分光器件的紧凑,这类仪器最明显的性能特点是较窄的光谱扫描范围和较低的光谱分辨率,并在微型化、光谱性能和仪器成本之间寻求平衡。近些年新型商品化的便携式近红外光谱仪的分光类型主要有阿达玛变换(Hadamard-transform, HT)、数字微镜阵列(Digital micromirror device, DMD)、法布里-珀罗干涉仪(Fabry-Perot, FPI)和线性渐变滤波器(Linear variable filter, LVF)等。表1列出了代表性的微小型近红外光谱仪器及其关键的性能指标。

表1 一些典型的微小型近红外光谱仪的性能指标
Table 1 Summary of the technical parameters of some typical miniaturized NIR spectrometers

Commercial name (仪器型号)	Monochromator (分光类型)	Manufacturer (制造商)	Wavelength region (波长范围)/nm	S/N(信噪比)	Resolution (分辨率)/nm	Light source (光源)	Detector (探测器)	Size (尺寸)/ mm	Weight (重量)/ kg
microP- HAZIR	MEMS Hadamard mask	Thermo Fisher Sci- entific	1 596 ~ 2 396	—	11.0	Tung- sten	Single InGaAs	244.0 × 232.0 × 97.0	1.250 0
DLPNIRscan Nano	MEMS DMD	Texas In- struments	1 350 ~ 2 490, 900 ~ 1 700	30 000:1 (@1 350 ~ 2 490); 6 000:1 (@900 ~ 1 700)	12.0(@1 350.0 ~ 2 490.0); 10.0 (@900.0 ~ 1 700.0)	Halogen	Single InGaAs	82.0 × 63.0 × 43.0	0.085 0
NeoSpectra scanner	MEMS Michelson interferometer	Si - Ware Systems	1 350 ~ 2 500	—	6.0(@1 550.0)	Halogen	Single InGaAs	20.0 × 30.0 × 30.0	0.017 0
FieldSpec4	Diffraction Grating	ASD	320 ~ 2 500	9 000:1	3.0 ~ 10.0	Halogen	Si array InGaAs array	143.0 × 49.0 × 28.0	0.544 7
NIRONE sensors	MEMS Fabry - Perot interferome- ter	Spectral En- gines	1 150 ~ 1 350 1 350 ~ 1 650 1 550 ~ 1 950 1 750 ~ 2 150 2 000 ~ 2 450	15 000:1	about 20.0	Halogen	Single InGaAs Extended Single InGaAs	25.0 × 25.0 × 17.5	0.015 0
MicroNIR Pro ES 1700	LVF	Viavi	908 ~ 1 676	23 000:1	12.5(@1 000.0), 25.0(@2 000.0)	Halogen	InGaAs array	45.0 × 50.0	0.064 0
Aurora NIR	Diffraction Grating	Grain It	950 ~ 1 650	11 000:1	about 10.0	Halogen	InGaAs array	230.0 × 120.0 × 70.0	2.000 0
SCiO NIR	Bandpass filter	Consumer Physics	740 ~ 1 070	—	about 28.0	LED	Si array	67.7 × 40.2 × 18.8	0.035 0

阿达玛变换型光谱仪以一个可编程控制的阿达玛变换 MEMS 芯片为核心分光器件(如图1所示),使用单点检测器。这类仪器的特点是光通量大,信噪比高,可以在短时间内获得高质量的光谱,但光谱范围相对较窄。美国 Thermo 公司的 MicroPHAZIR 便携式近红外光谱仪采用这种分光方式。

基于 MEMS 数字微镜阵列的色散光谱调制器,既可实现顺序扫描、间隔扫描,也可以通过编码调制的方式实现阿达玛变换扫描(如图2所示),使用单点检测器。这类仪器具有抗振动能力强、温度适

应性好、光谱分辨率可调等特点。美国 Texas Instruments 的 NIRscan 微型近红外光谱采用这种分光方式。加拿大 Telspec 公司使用 DMD 芯片研发了手持式微型近红外光谱食物成分分析仪。

法布里-珀罗干涉仪是由两块平行的玻璃板组成的多光束干涉仪,两块玻璃板相对的内表面均具有高反射率,当入射光的频率满足共振条件时,其透射频谱将出现很高的峰值,对应着高的透射率,通过改变两块玻璃之间的距离即可获得不同频率(波长)的单色光(图3)。这种仪器的特点是体积小、重量轻,易于批量化生产,但光谱范围相对较窄。芬兰 Spectral Engines 公司的 NIR ONE 系列光谱仪产品采用这种分光方式,日本 Hamamatsu 公司也研制出了类似的产品,波长范围为 1 550 ~ 1 850 nm,光谱仪的重量在 1 g 左右。

线性渐变滤光片是一种特殊的带通滤光片,在制作时向特定方向形成楔形镀层(图4)。由于通带的中心波长与膜层厚度相关,因此滤光片的穿透波长将向楔形方向线性变化。与阵列式探测器的结合使得这类仪器结构非常紧凑,具有优良的抗振动性和极快的扫描速度。美国 Viavi 公司的 MicroNIR 微型近红外光谱仪采用了这种分光方式。

MEMS 傅里叶变换干涉仪将所有光学和机械组件集成在单个 MEMS 芯片上,甚至可以将微镜直接和光子探测器及光源集成在一起,从而实现芯片级傅里叶变换光谱仪功能,如图5所示。这种仪器具有光谱范围宽、性价比高等特点,但与传统傅里叶变换光谱仪相比,其分辨率和信噪比相对较差。埃及 Si-Ware 公司的 NeoSpectra 微型光谱仪采用的这种分光方式。

发光二极管(LED)光源是一种注入式电致发光器件,能直接将电能转换成光能,可以较高的转换效率辐射出 200 ~ 1 550 nm 范围的紫外、可见和近红外区域的光。一个确定的 LED 所发出的光的中心波长和带宽是确定的,其带宽约为 30 ~ 50 nm,将多个相邻波长的 LED 组合即可得到在确定范围内的连续波长的光源,也可将其单独作为稳定的光源使用,再通过滤光片得到单色光。这类仪器能耗低、成本低、易于微型化,但光谱分辨率相对较差。以色列 Consumer Physics 公司的 SCiO 微型光谱仪采用了这种光学结构。

除了上述新型的分光方式外,还有一些基于传统分光方式的便携式近红外光谱仪器。如基于固定光栅和阵列检测器光学设计的 AURA 手持式近红外光谱仪(德国 Carl Zeiss 公司)、StellarCASE 便携式近红外光谱仪(美国 StellarNet 公司),以及多款果品专用的便携式近红外光谱仪,如 F-750 手持式果品品质分析仪(美国 Felix 公司)、K-BA100R 分析仪(日本 Kubota 公司)、FQA-NIR Gun 分析仪(日本 Fantec 公司)和 DA-Meter 分析仪(意大利 Sinteleia Srl 公司)等。我国相关单位也在微型近红外光谱仪的研制方面做了大量的工作^[8-11],且已有商品化的微型近红外光谱仪器面世,例如无锡迅杰光远、广州星创、杭州聚光等。

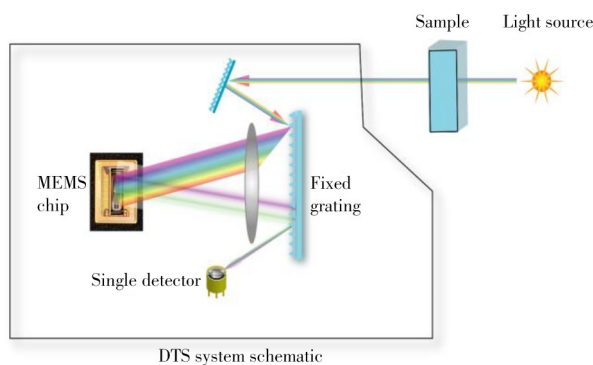


图1 MEMS阿达玛变换光谱仪示意图

Fig. 1 Configuration scheme of MEMS Hadamard mask NIR spectrometer

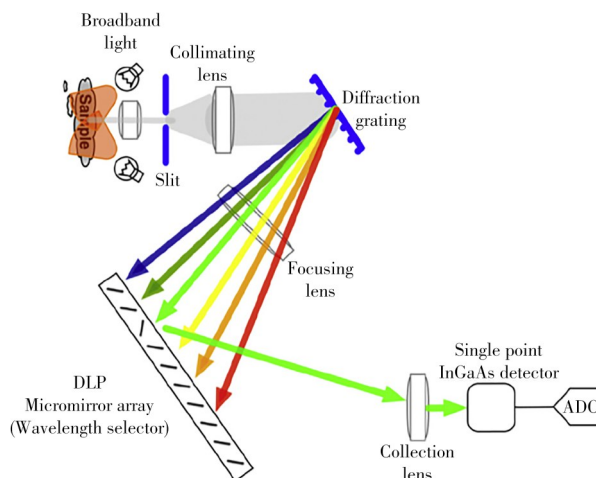


图2 MEMS数字微镜阵列光谱仪光路示意图

Fig. 2 Configuration scheme of MEMS DMD NIR spectrometer

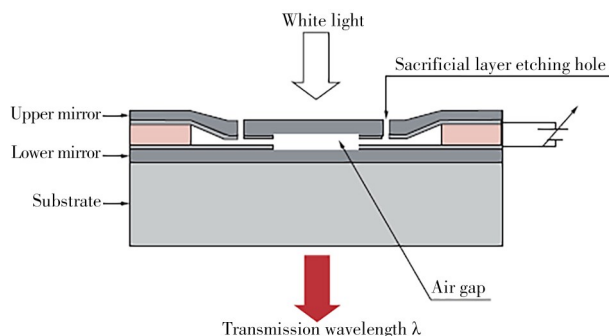


图3 法布里-珀罗干涉仪原理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of Fabry-Perot interferometer

2 应用进展

近些年,微小型近红外光谱仪在多个领域的整条产业链都得到了应用,例如,在肉及其制品的养殖(包括饲料^[12-13])、加工和物流等全过程链中的质量控制和现场监测方面表现出巨大潜力。而且,微小型近红外光谱仪器与智能手机、云计算和物联网等的结合越来越紧密,为其广泛应用提供了无限可能^[14]。Baumann 等^[15]开发了智能手机端的化学计量学建模和预测 App(NanoMetrix),可以与便携式近红外光谱仪器集成,在现场进行数据处理,缩短分析和获得结果的时间。Zhou 等^[16]基于便携式近红外光谱仪器和深度学习算法,研发了便携式分析系统 NIR-Spoon 用于粉状样品的快速评价。Rego 等^[17]也基于便携式近红外光谱仪器研制了便携式物联网近红外光谱系统,用于奶牛场饲料品质的现场分析。

2.1 农业与林业

微小型近红外光谱仪器在农业(例如土壤、饲料、果品等方面)中有着广泛的应用。在土壤现场快速分析方面, Husnain 等^[18]使用低成本 NeoSpectra 便携式近红外光谱仪(Si-Ware 公司,波长范围 1 300 ~ 2 600 nm)开发了土壤光谱库,建立了预测土壤关键物化参数的分析模型,用于土壤的精确施肥。Lopes 等^[19]采用 Model NIR-512 便携式近红外光谱仪器(Ocean Optics 公司,波长范围 866 ~ 1 670 nm)对葡萄园的土壤进行分类,其偏最小二乘判别分析(PLS-DA)结果与实验室台式仪器结果相当。Vohland 等^[20]将便携式近红外光谱与便携式中红外光谱进行数据融合,对区域土壤的有机碳含量进行现场分析,获得了较好的预测结果。

在饲料草料分析方面,周昊杰等^[21]采用 poliSPEC 便携式近红外光谱仪(IT Photonics 公司,波长范围 902 ~ 1 680 nm)建立了苜蓿干草、玉米青贮等奶牛常用粗饲料原料中主要营养成分(干物质、粗蛋白、酸性洗涤纤维、中性洗涤纤维等)的分析模型,指导苜蓿干草、玉米青贮的高效精准利用,帮助奶牛养殖者实现节本增效。Berauer 等^[22]采用 SVC HR 1024-i 便携式近红外光谱仪(Spectra Vista 公司,波长范围 350 ~ 2 500 nm)对牧草饲料的品质进行评价,并对气候变化和土地管理对饲料质量的影响进行了研究。

在农作物田间监测方面,Bantadjan 等^[23]自行研制了手持式短波近红外光谱仪用于田间收割前快速测定新鲜木薯根中的淀粉含量,以判断木薯的成熟度。Maraphum 等^[24]使用 P-TF1 便携式近红外光谱仪(HNK Engineering 公司,波长范围 570 ~ 1 031 nm)在田间对育种过程中新鲜木薯块茎的淀粉含量进行快速预测,并探讨了最有效的光谱采集方法。Aykas 等^[25]研究了 NeoSpectra 便携式近红外光谱仪(Si-Ware 公司,波长范围 1 300 ~ 2 600 nm)现场快速测定大豆品质的可行性,为育种家和农民提供了

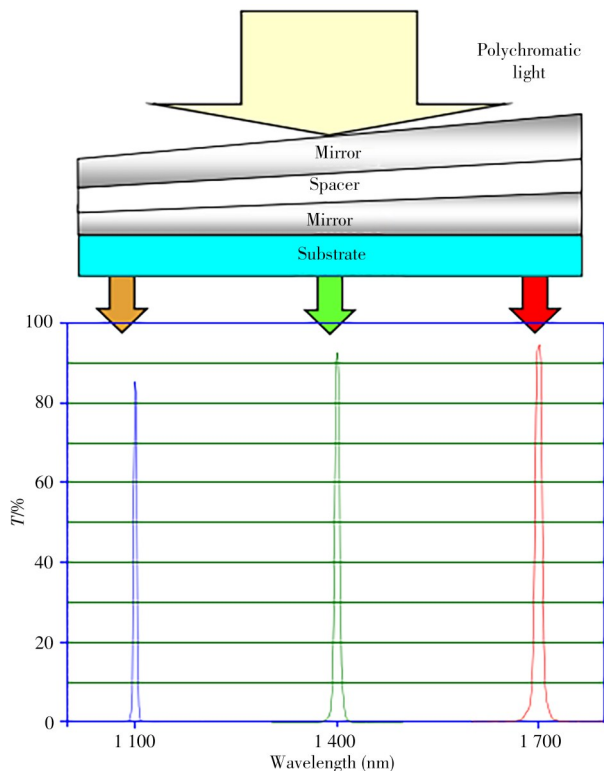


图4 线性渐变滤光片分光原理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of spectroscopic principle of linear variable filter

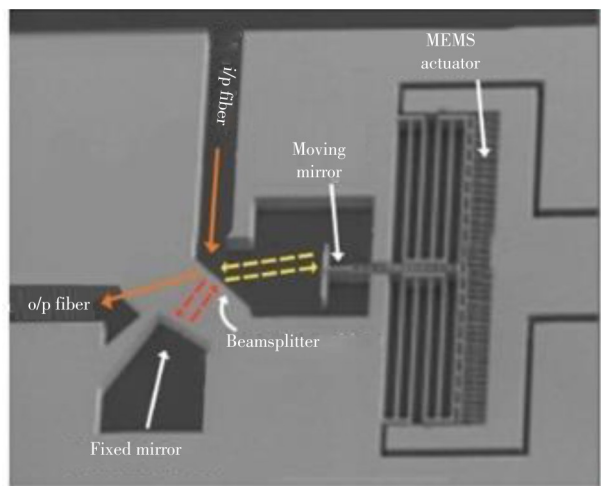


图5 MEMS傅里叶变换干涉仪芯片结构示意图

Fig. 5 Configuration scheme of MEMS michelson interferometer

大豆蛋白质和脂肪等品质的实时筛选工具。Corredo等^[26]采用AgriNIR手持式近红外光谱仪(Dynamica Generale公司,波长范围1 100~1 800 nm)对甘蔗品质属性进行预测,可用于田间分析这些属性的空间变异性。Maraphum等^[27]则在现场用P-TF1手持式近红外光谱仪(HNK Engineering公司,波长范围570~1 031 nm)预测甘蔗的转光度(pol值),以监测甘蔗质量并评估甘蔗成熟度。Sun等^[28]考察了光谱预处理方法对两台手持式近红外光谱仪预测橄榄果干物质含量模型传递性的影响。

在农作物品质安全和病虫害快速鉴别方面,Entrenas等^[29]采用MicroNIR便携式近红外光谱仪(Viavi公司,波长范围908~1 676 nm)对菠菜和南瓜的品质(质地、干物质和可溶性固形物含量)及安全性(硝酸盐含量)进行了现场分析。Torres等^[30-31]将这种方法用于监测完整的菠菜生长过程,并根据内部质量和安全指标对菠菜种植做出决策。Sánchez等^[32]采用便携式近红外光谱仪对农田藤蔓上西葫芦中的硝酸盐含量进行预测,以确定在婴儿食品生产中使用该产品的适宜性。Wang等^[33]采用NIR-S-R2便携式近红外光谱仪(InnoSpectra公司,波长范围900~1 700 nm)对茶树进行现场营养诊断,可快速预测叶片中叶绿素a、叶绿素b和类胡萝卜素的含量。Zhao等^[34]采用Flame-NIR手持式近红外光谱仪(Ocean Optics公司,波长范围900~1 700 nm)对苹果树腐烂病进行分类,为大规模果园病害的诊断提供了一种快速鉴别方法。

微小型近红外光谱仪在果品分析中的应用最为广泛和成熟。Kasim等^[35]利用SCiO便携式近红外光谱仪(Consumer Physics公司,波长范围740~1 070 nm)对芒果果实的硬度进行快速估计以优化芒果果实的成熟过程从而优化上市时间,可更好地满足市场需求,并改善整个供应链。Mishra和Anderson等基于F750手持式短波近红外光谱仪(Felix公司,波长范围300~1 150 nm)上获得的上万条芒果光谱,研究了基于深度学习、人工神经网络、高斯过程回归和局部偏最小二乘方法等建立的预测干物质含量的预测模型,证明了大数据下深度学习有较强的优势^[36-39]。Pires等^[40]采用定制的便携式近红外光谱仪快速测定柑橘树上果实的多种内部质量属性,可实时评估柑橘果实的成熟度。Ncama等^[41]也采用手持式近红外光谱仪评估了果树上哈斯鳄梨的成熟度。

在苹果和梨等水果的全产业链品控方面,Zhang等^[42]使用F750手持式近红外光谱仪(Felix公司,波长范围300~1 150 nm)建立了预测多个品种苹果在收获和贮藏后的可溶性固形物含量和干物质含量的模型,结果表明用不同产地、季节、成熟期、贮藏条件和时期的样品建立的单个品种的模型最优。Li等^[43]以自行组装的微型近红外光谱仪考察了温度对预测苹果可溶性固形物含量的影响,建立了温度稳健的校正模型。Subedi等^[44]对3款手持式近红外光谱仪测量鳄梨果肉干物质含量的结果进行比较,发现采用交互光学几何采样装置和波长范围为720~975 nm的仪器获得的预测结果最好,该技术可在田间使用中通过跟踪树上果实干物质含量的变化,确定采收时机^[45]。

在樱桃等小个头水果的品质检测方面,Wang等^[46]基于两种微型光谱仪研制了基于云计算的超便携式水果分析仪,用于樱桃的成熟度等级分类和总可溶性固形物含量的预测。王冬等^[47]采用MicroNIR便携式近红外光谱仪(Viavi公司,波长范围908~1 676 nm)建立了快速预测樱桃可溶性固形物含量的模型。Marques等^[48]比较了3款手持式近红外光谱仪测量乌姆布果实品质的可行性,结果表明3款仪器无显著性差异。Brito等^[49]使用F750手持式近红外光谱仪(Felix公司,波长范围300~1 150 nm)现场对市场上番茄的可溶性固形物含量进行预测,确保消费者所需的品质。王凡等^[50]研制了便携式番茄多品质参数可见/近红外光谱全透射分析仪,实现了番茄颜色、硬度、总酸、总糖含量的同时、快速、无损、实时检测。

微小型近红外光谱仪越来越多地用于林业和木材制造领域。Mayr等^[51]比较了3台手持式近红外光谱仪和两台台式近红外光谱仪预测天然植物样品中水分含量的效果,发现当采用人工神经网络或高斯过程回归非线性校正方法时,手持式仪器的性能与台式仪器相当。Rubini等^[52]将SCiO手持式近红外光谱仪(Consumer Physics公司,波长范围740~1 070 nm)用于海岸松松脂中化学成分含量的快速预测,尽管其结果不如台式仪器准确,但可以用作质量控制工具。Hadlich等^[53]采用LabSpec®4便携式近红外光谱仪(ASD公司,波长范围350~2 500 nm),通过树皮组织的近红外光谱在野外直接判断亚马逊森林中的树种,提高了物种鉴定的准确率,可以更好地促进森林管理。Ramadevi等^[54]采用Polychromix便携式近红外光谱仪(Thermo Fisher公司,波长范围940~1 800 nm)直接预测了森林中立木的纸浆材特性,例如

硫酸盐浆产量的估算等。Sandak 等^[55]采用 MicroNIR 微型近红外光谱仪(Viavi 公司, 波长范围 1 000 ~ 1 700 nm)预测粘合木材的品质参数, 用于胶合层压木材生产过程的质量保证。

2.2 食品与药品

微小型近红外光谱仪在食品和药品中的应用主要集中在掺假鉴别、真伪以及类别识别方面。在肉类的新鲜度和掺假鉴别方面, Parastar 等^[56]采用 MicroNIR 便携式近红外光谱仪(Viavi 公司, 波长范围 908 ~ 1 676 nm)鉴别鸡肉的品质, 该技术既可以区分鲜肉和解冻肉, 也可以根据鸡的生长状况对鸡肉片进行分类, 为消费者和执法部门检查鸡肉的真实性和来源提供了可能。Cáceres - Nevado 等^[57]则将该方法用于快速区分新鲜和冻融伊比利亚猪里脊肉。Silva 等^[58]也利用同款便携式近红外光谱仪对牛肉馅中掺杂的猪肉和鸡肉进行定量分析, 结果令人满意。Schmutzler 等^[59]使用 Polychromix 便携式近红外光谱仪(Thermo Fisher 公司, 波长范围 940 ~ 1 800 nm)对纯小牛肉产品中的猪肉和猪肉脂肪进行现场快速鉴别, 肉类和脂肪掺假可以检测到的最低水平为 10%。Grassi 等^[60]将手持式近红外光谱仪用于区分不同鳕鱼种类的鱼片和肉饼, 有助于打击不法商业欺诈行为, 并在加工产品中鉴定鱼类的物种。Coombs 等^[61]用 NIRvascan 便携式近红外光谱仪(Allied Scientific Pro 公司, 波长范围 900 ~ 1 700 nm)准确区分了草饲和谷饲牛肉。Curro 等^[62]采用 PoliSPEC 便携式近红外光谱仪(IT Photonics 公司, 波长范围 902 ~ 1 680 nm)现场快速鉴别了新鲜的、冷冻解冻的以及用过氧化氢处理过的冻融墨鱼, 取得了满意的结果。

在屠宰现场, 微型近红外光谱仪能对胴体不同部位的肉快速分析, 以品质分类后论价出售。Cáceres - Nevado 等^[63]采用 MicroNIR 手持式近红外光谱仪(Viavi 公司, 波长范围 908 ~ 1 676 nm)对猪肉中的脂肪、蛋白和水分进行现场快速分析, 可根据猪肉的脂肪含量进行分类出售。Prieto 等^[64]采用 LabSpec®4 便携式近红外光谱仪(ASD 公司, 波长范围 350 ~ 2 500 nm)预测猪皮下脂肪中多种脂肪酸的含量和碘值, 可直接在屠宰场的胴体上收集光谱, 基于脂肪成分和硬度进行分类, 以达到市场销售的目的。Patel 等^[65]比较了 3 款便携式近红外光谱仪评价牛肉化学组成和物性参数的可行性, 结果表明这些仪器均适用于屠宰场和肉类加工厂的实际工作条件, 可直接在肌肉表面收集光谱, 无需对肉类样本进行预处理。Piao 等^[66]用手持式光纤近红外光谱仪预测肉类市场上牛肉胴体的单不饱和脂肪酸、油酸和饱和脂肪酸含量, 并在多台仪器上成功进行了模型传递。Perez 等^[67]将 DLP NIRscan Nano 便携式近红外光谱仪(Texas 公司, 波长范围 937 ~ 1 655 nm)用于工业加工过程中不同部位鸡肉的快速分类。Dixit 等^[68]也采用同款手持式近红外光谱仪预测了冻干羔羊肉的肌内脂肪含量, 并与多台台式仪器的结果进行了比较。

在蛋奶和米面分析方面, Liu 等^[69]尝试用 MicroNIR 便携式近红外光谱仪(Viavi 公司, 波长范围 908 ~ 1 676 nm)区分有机牛奶和其他类型的牛奶, 其结果与台式近红外光谱仪的分类结果相似。Pereira 等^[70]将 DLP NIRscan Nano 手持式近红外光谱仪(Texas 公司, 波长范围 900 ~ 1 650 nm)用于羊奶和牛奶的掺假分析, 为羊奶掺假现场鉴定提供了可能。Manuelian 等^[71]考察了 SCiO 袖珍型近红外光谱仪(Consumer Physics 公司, 波长范围 740 ~ 1 070 nm)评价奶酪品质的可行性, 结果表明其预测总脂肪酸和总氮含量准确可靠。Santos 等采用 MicroNIR 便携式近红外光谱仪(Viavi 公司, 波长范围 908 ~ 1 676 nm)对母乳的品质进行评价, 能够很好地预测水分、粗蛋白质、总脂、碳水化合物含量和含能值^[72], 并研究了母乳储存过程中营养成分的变化^[73]。Cruz - Tirado 等^[74-75]利用 DLP NIRscan Nano 手持式近红外光谱仪(Texas 公司, 波长范围 900 ~ 1 650 nm)判别鸡蛋和鹌鹑蛋的新鲜度, 可以准确预测蛋的哈夫单位(Haugh unit)等品质参数。Tao 等^[76]将手持式近红外光谱仪用于小麦粉掺杂木薯粉的快速鉴别。Shannon 等^[77]采用 SCiO 袖珍型近红外光谱仪(Consumer Physics 公司, 波长范围 740 ~ 1 070 nm)对市场上的印度香米品种进行分类, 以保护供应链免受欺诈。Jiang 等^[78]将 HL - 2000 便携式近红外光谱仪(Ocean Optics 公司, 波长范围 900 ~ 1 700 nm)用于小麦储存过程中脂肪酸含量的快速分析。

在茶叶和咖啡等饮品的品质分析和掺假鉴别方面, 李文萃等^[79]开发了便携式近红外光谱茶叶品质快速检测仪, 可以快速预测茶叶的水分、茶多酚、游离氨基酸、水浸出物和咖啡碱含量。Wang 等^[80-81]采用便携式近红外光谱仪对绿茶和红茶中的儿茶素和咖啡因含量进行测定, 并比较了局部模型和全局模型的优劣。Sun 等^[82]采用 DLP NIRscan Nano 便携式近红外光谱仪(Texas 公司, 波长范围 900 ~ 1 700 nm)对速溶绿茶的质量进行评价。Wang 和 Jin 等将便携式近红外光谱仪与计算机视觉融合, 用于

红茶发酵过程的品质监控,有助于提高红茶的口感和色泽^[83-84]。Wang等^[85]采用便携式近红外光谱仪快速分析抹茶样品的品质,可根据茶多酚与氨基酸的比例对不同的抹茶样品进行无损分类。基于智能手机的手持式近红外光谱技术,Li等^[86]对绿茶中的糖和糯米粉等掺假物进行了快速定性和定量分析,方法具有成本低、简便、快速的特点。Manuel等^[87]采用DLP NIRscan Nano微型近红外光谱仪(Texas公司,波长范围937~1 655 nm)成功鉴别了巴西一种特殊种植的咖啡品种。Correia等^[88]采用MicroNIR便携式近红外光谱仪(Viavi公司,波长范围908~1 676 nm)对咖啡的掺假进行快速鉴别,最低检测限为5%~8%(质量分数)。Baqueta等^[89]采用同款近红外光谱仪和PLS-DA方法,直接预测烘焙和研磨咖啡混合物的杯测特征(Coffee cup profile),可以进一步协助对咖啡的特性进行分析。

在饮料和甜食等分析方面,Chen等^[90]采用手持式近红外光谱仪建立了预测果蔬汁中糖和碳水化合物含量的校正模型,预测结果良好。Giovenzana等^[91]将AvaSpec-2048便携式近红外光谱仪(Avantes,波长范围450~980 nm)用于精酿啤酒发酵过程中的品质检测,便于及时调整发酵过程的工艺参数。Kapoor等^[92]用DLP2010NIR微型近红外光谱仪(Texas公司,波长范围900~1 700 nm)对苹果片热风干燥过程中的水分含量进行了快速预测。Ferreira等^[93]利用Spec1700便携式近红外光谱仪(SpecLab Holding公司,波长范围900~1 700 nm)快速鉴别巧克力上的脂肪花,获取了巧克力在储存和运输中化学成分的结构变化信息。Melo等^[94]采用便携式近红外光谱仪对制糖工业过程多个加工步骤中样品的物化性质进行快速分析,以指导工业生产过程。Aykas等^[95]利用NeoSpectra便携式近红外光谱仪(Si-Ware公司,波长范围1 350~2 560 nm)对开心果粉中掺入绿豌豆粉和花生粉的样品进行了快速鉴别。

在油料和食用油品质分析和鉴别方面,Yu等自制了专用测量附件,将便携式近红外光谱仪用于高油酸花生的分类,以及预测花生籽粒中油酸、亚油酸和棕榈酸等脂肪酸的含量,得到了与台式近红外光谱仪器相当的结果^[96-97]。Kaufmann等^[98]利用DLP NIRscan Nano微型近红外光谱仪(Texas公司,波长范围900~1 700 nm)快速鉴别掺入棕榈油、大豆油和菜籽油的茛菪油,获得了满意的结果。Borghi等^[99]采用MicroNIR Pro ES1700便携式近红外光谱仪(Viavi公司,波长范围908~1 676 nm)对掺假大豆油、葵花籽油、玉米油和菜籽油的初榨橄榄油进行了快速鉴别。Macarthur等^[100]采用SCiO手持式近红外光谱仪(Consumer Physics公司,波长范围740~1 070 nm)对橄榄油中添加的苏丹红IV进行了快速鉴别。McGrath等^[101]采用同款手持式近红外光谱仪对调味品牛至中的掺假样品进行现场快速筛选,并考察了多种模型传递方法校正多台便携式仪器的效果。Oliveira等^[102]则利用DLP NIRscan Nano便携式近红外光谱仪(Texas公司,波长范围900~1 700 nm)对掺假辣椒粉进行了快速鉴别。

在药品分析方面,Foo等^[103]将MicroNIR便携式近红外光谱仪(Viavi公司,波长范围950~1 650 nm)用于口腔分散膜剂制备过程中有效成分的快速分析,为配药质量控制提供了一种实时、低成本的工具。Vakili等^[104]将NIRONE便携式近红外光谱仪(Spectral Engines公司,波长范围1 550~1 950 nm)用于监测喷墨打印生产过程的口腔分散膜剂药物。Hespanhol等^[105]利用DLP NIRscan Nano微小型近红外光谱仪(Texas公司,波长范围937~1 655 nm)对omega-3补充剂制备过程中的原料和有效成分的品质进行快速预测,以鉴别欺诈和不合格成分。Tie等^[106]采用microPHAZIR便携式近红外光谱仪(Thermo Fisher公司,波长范围1 600~2 400 nm)对劣质和伪造的抗菌素药物进行快速鉴别,其结果与台式近红外光谱仪器相当。Ciza等^[107]比较了NIR-M-T1手持式近红外光谱仪(InnoSpectra公司,波长范围900~1 700 nm)和便携式拉曼光谱仪识别假药的能力,结果表明近红外光谱的鉴别准确率优于拉曼光谱。Guillemain等^[108]使用两款手持式近红外光谱仪对假药进行鉴别分析,基于不同的模式识别策略,两款手持式近红外光谱仪均能得到满意的鉴别结果。Ciza等^[109]还采用手持式近红外光谱仪结合模式识别方法对抗疟药物的质量进行了现场评价。

在中草药分析方面,Ashie等^[110]用MicroNIR手持式近红外光谱仪(Viavi公司,波长范围950~1 650 nm)对水飞蓟提取物中3种主要活性成分进行快速分析。Fan等^[111]用PV500R-I便携式近红外光谱仪(Panovasic公司,波长范围1 353~1 850 nm)对川贝药材进行鉴别,并对有效成分进行定量分析。李庆等^[112]将自行研制的便携式近红外光谱仪成功用于对西红花及其掺伪品的鉴别。Zhang等^[113]将NIR-S-G1便携式近红外光谱仪(InnoSpectra公司,波长范围900~1 700 nm)用于陈皮贮藏期的快速识别。Vega-Castellote等采用两种款式的手持式近红外光谱仪研究了原位测量完整的带壳杏仁和去壳

杏仁中脂肪酸分布的可行性,以现场收购时判断坚果的质量和新鲜度。结果表明,为了获得最佳结果,需要在杏仁去壳后对样品进行动态的近红外光谱分析^[114]。随后,他们又将手持式近红外光谱仪用于杏仁中苦杏仁苷含量的现场分析,并对苦杏仁进行分类^[115]。

2.3 炼油与化工

相对于工业在线过程分析技术,微小型近红外光谱仪在石油和化工领域的应用报道相对较少。在石油产品和化学品分类鉴别方面,Santos等^[116]采用MicroNIR便携式近红外光谱仪(Viavi公司,波长范围950~1 650 nm)实现了对原油样品及其衍生物的分类和定量分析,对石脑油和汽油混合物的定量限为4.4%(质量分数),对柴油和煤油的定量限为9.3%(质量分数)。Correia等^[117]也采用同款便携式近红外光谱仪对巴西商品汽油和柴油的品质进行快速检测,实现了柴油和生物柴油掺假的鉴别,并可定量预测柴油中生物柴油的含量和汽油中甲醇和乙醇的含量。Paiva等^[118-119]基于LED光源和干涉滤光片研制了一款便携式近红外光谱仪器,可用于生物柴油掺假的快速鉴别。Kollenburg等^[120]采用SCiO手持式近红外光谱仪(Consumer Physics公司,波长范围740~1 070 nm)建立了有机试剂光谱库,用于快速鉴别进厂试剂的种类。Yan等^[121]将4款不同类型的便携式近红外光谱仪用于废塑料种类的鉴别,获得了满意的结果。

在油品生产和使用的过程分析方面,Sales等^[122]将MicroNIR便携式近红外光谱仪(Viavi公司,波长范围950~1 650 nm)用于生物柴油连续生产过程中关键化学成分的监测。Barri等^[123-124]将SCiO手持式近红外光谱仪(Consumer Physics公司,波长范围740~1 070 nm)用于沥青粘结剂老化的现场检测,以及对各种沥青粘结剂和混合料类型进行分类,为制定及时和适当的损伤预防策略提供了信息,有望为沥青混合料的质量控制节省大量的时间和成本。

2.4 刑侦安全

在法庭科学领域,微小型近红外光谱仪已应用于刑事案件、交通事故案件等有关物证的分析,作为预筛选样本检测的一种手段,可以快速帮助犯罪现场的调查^[125]。Céline等^[126]采用MicroPHAZIR便携式近红外光谱仪(Thermo Fisher公司,波长范围1 600~2 400 nm)按照四氢大麻酚含量对大麻进行分类,能够区分合法和非法的大麻样品。Deidda等^[127]对比了两种便携式近红外光谱仪预测大麻中四氢大麻酚含量的优劣。Risoluti等^[128-130]将MicroNIR便携式近红外光谱仪(Viavi公司,波长范围950~1 650 nm)用于口服液中可卡因、安非他命、四氢大麻酚的现场检测,以快速筛查药物的滥用。Correia等^[131]将同款便携式近红外光谱仪用于管制药物的现场检测。Coppeya等^[132]也基于同型号近红外光谱仪结合云平台建立了非法药物快速鉴别系统,可在5 s之内识别出非法药物的种类。Hespanhol等^[133]考察了DLP NIRscan Nano便携式近红外光谱仪(Texas公司,波长范围937~1 655 nm)对查获的疑似可卡因样品进行现场鉴别的可行性,并得到了肯定的结果。

在现场遗留物证的快速筛查方面,Risoluti等^[134]研究了MicroNIR便携式近红外光谱仪(Viavi公司,波长范围950~1 650 nm)与模式识别方法结合现场快速识别爆炸物类别的新方法,该方法能够正确地识别微量的爆炸物类别,而不受基质复杂性和可变性的影响。Rashed等^[135]将两款手持式近红外光谱仪NIRscan Nano(Texas公司,波长范围900~1 700 nm)和SCiO(Consumer Physics公司,波长范围740~1 070 nm)用于法医学犯罪现场常见织物材料(棉花、聚酯、牛仔布、聚丙烯、涤棉和粘胶纤维等)的快速鉴别,发现两者均非常适合在犯罪现场进行直接分析。Morillas等^[136]采用SCiO手持式近红外光谱仪(Consumer Physics公司,波长范围740~1 070 nm)对血迹和可能出现在犯罪现场的类似血液物质进行了可行性研究,为快速、低成本和非破坏性的犯罪现场体液筛查提供了可能。Fonseca等^[137]用MicroNIR便携式近红外光谱仪(Viavi公司,波长范围950~1 650 nm)对不同类型地砖上的血污渍类型进行现场鉴别,可快速识别人类血液和动物血液。此外,也有用便携式近红外光谱仪对纸币真伪进行鉴别的研究^[138]。

2.5 其 它

除上述应用外,微小型近红外光谱仪还在医学、矿物、文物等领域有着广泛的应用。Ni等^[139]采用MicroNIR便携式近红外光谱仪(Viavi公司,波长范围950~1 650 nm),通过人体不同组织(手臂、耳朵、脸、下巴和手腕)的近红外光谱预测年龄、体重指数、呼吸商、体脂和静息代谢率等指标,得到初

步可行的结果。Oravec等^[140]采用NIR256-2.5便携式近红外光谱仪(Ocean Optics公司,波长范围900~2 500 nm)对历史旧照片的材质进行分类,与便携式中红外光谱仪结合,可直接在画廊和博物馆进行无损快速分析。吴珍珠等^[141]采用oreXpress便携式矿物分析仪(Spectral Evolution公司,波长范围350~2 500 nm)获取了高岭石、蛇纹石、滑石、叶腊石、白云母5种层状硅酸盐的近红外光谱,可反映出样品的矿物类型、结晶度、含水量等信息。我国也研制出了便携式近红外矿物分析仪,并用于矿产勘查和矿业市场等领域^[142]。

3 展 望

国际上近红外光谱分析仪器的微小型化是一个重要的发展方向,市场上已经出现了多种微小型的近红外光谱仪。物联网技术在智能农业、智能工厂、智能医疗和智慧城市等众多领域的兴起,成为推动近红外光谱传感器向着微型化方向发展的主要力量。但是,由于便携式仪器受波长范围等性能指标所限,例如仪器的波段较窄,分辨率较宽,仪器之间的一致性也相对较差,一些应用尚达不到实验室台式仪器的效果^[143-146]。用户在购置这类仪器时,要充分了解其性能指标、测量方式和附件类型是否符合自身应用需求。例如仪器的测量方式和附件决定着所采集光谱的品质和信息量(比如不均匀样本需要大光斑的漫反射附件),波长范围在很大程度上决定着所建模型的准确性(比如一些组成复杂的农产品或石油产品往往需要1 900~2 500 nm波段范围),波长的准确性直接决定着模型的可移植性等等^[147-148]。

但可以预见的是,随着新原理、新材料和新加工制作技术的发展,不论何种分光方式的便携式近红外光谱仪,其针对特定应用场景的特定性能将得到进一步改进和优化,各种类型仪器的整体性能也将会越来越好,例如仪器体积将越来越小、重量将越来越轻,仪器之间的一致性会越来越好,仪器的波长范围将越来越宽,测量附件将越来越高效,仪器的光学性能指标也将会全面提升^[149-151]。

微型近红外光谱仪也将在多波段、多光谱数据融合方面扮演越来越重要的角色^[152-154],例如近红外光谱与激光诱导击穿光谱(LIBS)的融合,与拉曼光谱的融合,以及与其他光谱成像的融合^[155]。除光谱仪硬件的改进外,化学计量学算法的提升也不容忽视。例如,如何将实验室台式仪器上基于大型光谱数据库建立的校正模型移植到便携式仪器上,以及如何进行应用端的模型更新,是值得深入研究的问题^[156-159]。此外,为保证微小型光谱仪的性能在应用过程中得到保证,建立仪器安装和运行确认(IQOQ)程序也非常重要^[160]。

在应用方面,随着人们生活水平的不断提高和对美好生活需求的日益增长,对于高品质消费品的需求大幅提升,消费品的质量品质越来越受到消费者的重视,对消费品真伪鉴别及品质溯源的关注度也越来越高,微小型近红外光谱仪作为物联网节点的核心感知部件之一,在食品和药品等人们日常用品中的应用将会越来越广泛^[161-163]。未来微小型近红外光谱仪器与智能手机和云平台的紧密结合,将使数据传输和存储更加灵活和便捷,也将为大数据分析和应用奠定基础^[164-166]。因此,可以预期,未来微型近红外光谱仪器的用户主体将不是光谱分析工作者,而是普通的消费者,即消费级的应用将占主体。

参考文献:

- [1] Chu X L, Chen P, Li J Y, Liu D, Xu Y P. *J. Instrum. Anal.* (褚小立, 陈瀑, 李敬岩, 刘丹, 许育鹏. 分析测试学报), **2020**, 39(10): 1181-1188.
- [2] Deidda R, Sacre P Y, Clavaud M, Coic L, Avohou H, Hubert P, Ziemons E. *Trends Anal. Chem.*, **2019**, 114: 251-259.
- [3] Bec K B, Grabska J, Huck C W. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2020**, 193: 113686.
- [4] Yang Z Y, Albrow-Owen T, Cai W W, Hasan T. *Science*, **2021**, 371(6528): eabe0722.
- [5] Beć K B, Grabska J, Siesler H W, Huck C W. *NIR News*, **2020**, 31(3/4): 28-35.
- [6] Li M, Qian Z Q, Shi B W, Medlicott J, East A. *Postharvest Biol. Technol.*, **2018**, 145: 183-192.
- [7] Yan H, Siesler H W. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2018**, 160: 179-186.
- [8] Zhang E Y, Yan X J, Xia W G. *Autom. Instrum.* (张恩阳, 闫晓剑, 夏维高. 自动化与仪器仪表), **2017**, (10): 207-209.
- [9] Wang X D, Liu H, Dang B S, Quan X Q, Xu J L, Xiong Z, Li Y P, Lu Z W. *J. Opt.* (王晓朵, 刘华, 党博石, 全向前, 许家林, 熊峥, 李云鹏, 卢振武. 光学学报), **2015**, 35(5): 396-402.

- [10] Wei Y, Wang X Q, Wei Y C, Liu X, Huang Z C, Huang S L, Fang J X. *Infrared Laser Eng.* (魏杨, 王绪泉, 魏永畅, 刘煦, 黄张成, 黄松垒, 方家熊. 红外与激光工程), **2019**, 48(9): 31–36.
- [11] Wang S H, Zhang X, Zhang G W, Guo T X, Ding X Q. *Infrared Technol.* (王宿慧, 张旭, 张根伟, 郭腾霄, 丁学全. 红外技术), **2020**, 42(7): 688–696.
- [12] Balehegn M, Varijakshapanicker P, Zampaligre N, Blummel M, Ayantunde A, Jones C, Prasad K V S V, Duncan A, Dejene M, Adesogan A T. *Agron. J.*, **2021**, 7: 1–15.
- [13] Modroño S, Soldado A, Martínez – Fernández A, Roza – Delgado B D L. *Talanta*, **2017**, 162: 597–603.
- [14] Kademi H I, Ulusoy B H, Hecer C. *Food Rev. Int.*, **2019**, 35(1/4): 201–220.
- [15] Baumann L, Librelotto M, Pappis C, Helfer G A, Santos R O, Santos R B D, Costa A B D. *J. Chemom.*, **2020**, 6: e3281.
- [16] Zhou L, Tan L H, Zhang C, Zhao N, He Y, Qiu Z J. *LWT – Food Sci. Technol.*, **2022**, 153: 112456.
- [17] Rego G, Ferrero F, Valledor M, Campo J C, Forcada S, Royo L J, Soldado A. *Comput. Electron. Agric.*, **2020**, 175: 105578.
- [18] Husnain N W, Anggria L, Siregar A F, Hartatik W, Sulaeman Y, Jones E, Minasny B. *Geoderma Reg.*, **2020**, 22: e00319.
- [19] Páscoa M L R N M J, Graça A R, Lopes J A. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **2016**, 80(3): 652–661.
- [20] Vohland M, Ludwig B, Seidel M, Hutengs C. *Geoderma*, **2022**, 405: 115426.
- [21] Zhou H J, Li X Y, Feng Y, Zhang D, Yin G P, Wang S, Zhen Y G, Wang T. *Heilongjiang J. Anim. Sci. Vet. Med.* 周昊杰, 李小宇, 冯煜, 张丹, 尹国沛, 王爽, 甄玉国, 王涛. 黑龙江畜牧兽医), **2020**, (3): 106–109.
- [22] Berauer B J, Wilfahrt P A, Reu B, Schuchardt M A, Garcia – Franco N, Zisl – Schlingmann M, Dannenmann M, Kiese R, Kuhnel A, Jentsch A. *Agric. Ecosyst. Environ.*, **2020**, 296: 106929.
- [23] Bantadjan Y, Rittiron R, Malithong K, Narongwongwattana S. *ACS Omega*, **2020**, 5: 11210–11216.
- [24] Maraphum K, Saengprachatanarug K, Wongpichet S, Phuphaphud A, Posom J. *Comput. Electron. Agric.*, **2020**, 175: 105607.
- [25] Aykas D P, Ball C, Sia A, Zhu K R, Shotts M – L, Schmenk A, Rodriguez – Saona L. *Sensors*, **2020**, 20(21): 6283.
- [26] Corredo L P, Wei M C F, Ferraz M N, Molin J P. *Biosyst. Eng.*, **2021**, 206: 150–161.
- [27] Maraphum K, Chuan – Udom S, Saengprachatanarug K, Wongpichet S, Posom J, Phuphaphud A, Taira E. *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2018**, 26(5): 287–296.
- [28] Sun X D, Subedi P, Walker R, Walsh K B. *Postharvest Biol. Technol.*, **2020**, 163: 111140.
- [29] Entrenas J – A, Pérez – Marín D, Torres I, Garrido – Varo A, Sánchez M – T. *Postharvest Biol. Technol.*, **2020**, 160: 111026.
- [30] Torres I, Sánchez M – T, Entrenas J – A, Garrido – Varo A, Pérez – Marín D. *Postharvest Biol. Technol.*, **2019**, 154: 21–30.
- [31] Torres I, Sánchez M – T, Vega – Castellote M, Luqui – Munoz N, Pérez – Marín D. *Spectrochim. Acta A*, **2021**, 246: 118972.
- [32] Sánchez M – T, Pérez – Marín D, Torres I, Gil B, Garrido – Varo A, Haba M – J D L. *Postharvest Biol. Technol.*, **2017**, 125: 122–128.
- [33] Wang Y J, Jin S S, Li M H, Liu Y, Li L Q, Ning J M, Zhang Z Z. *Comput. Electron. Agric.*, **2020**, 175: 105538.
- [34] Zhao Y R, Fang S Y, Ye Y K, Yu K Q. *Vib. Spectrosc.*, **2021**, 114: 103231.
- [35] Kasim N F M, Mishra P, Schouten R E, Woltering E J, Boer M P. *Infrared Phys. Technol.*, **2021**, 115: 103733.
- [36] Mishra P, Woltering E, Harchioui N E. *Infrared Phys. Technol.*, **2020**, 110: 103459.
- [37] Anderson N T, Walsh K B, Subedi P P, Hayes C H. *Postharvest Biol. Technol.*, **2020**, 168: 111202.
- [38] Anderson N T, Walsh K B, Flynn J R, Walsh J P. *Postharvest Biol. Technol.*, **2021**, 171: 111358.
- [39] Mishra P, Passos D. *J. Chemom.*, **2021**, 35: e3367.
- [40] Pires R, Guerra R, Cruz S P, Antunes M D, Brazio A, Afonso A M, Daniel M, Panagopoulos T, Gonçalves I, Cavaco A M. *Postharvest Biol. Technol.*, **2022**, 183: 111750.
- [41] Ncama K, Magwaza L S, Poblete – Echeverría C A, Nieuwoudt H H, Tesfay S Z, Mditshwa A. *Biosyst. Eng.*, **2018**, 174: 41–49.
- [42] Zhang Y Y, Nock J F, Shoffe Y A, Watkins C B. *Acta Hortic.*, **2020**, 1275: 341–348.
- [43] Li H, Zhang M S, Shen M S, Zhang Z X, Zhang B, Zhang H H, Hu J, Ren X L, Xing L B, Zhao J. *Eur. J. Agron.*, **2022**, 133: 126430.
- [44] Subedi P P, Walsh K B. *Postharvest Biol. Technol.*, **2020**, 161: 111078.
- [45] Shah S S A, Zeb A, Qureshi W S, Arslan M, Malik A U, Alasmay W, Alanazi E. *Infrared Phys. Technol.*, **2020**, 111: 103479.
- [46] Wang T, Chen J, Fan Y Y, Qiu Z J, He Y. *Comput. Electron. Agric.*, **2018**, 152: 302–313.
- [47] Wang D, Zhang H D, Zhu Y W, Wang J, Cao J N, Han P. *J. Food Saf. Qual.* (王冬, 张鹤冬, 朱业伟, 汪军, 曹江娜, 韩平. 食品安全质量检测学报), **2020**, 11(3): 854–859.
- [48] Marques E J N, Freitas S T D. *Food Chem.*, **2020**, 323: 126820.

- [49] Brito A A D, Campos F, Nascimento A D R, Correa G D C, Silva F A D, Teixeira G H D A, Junior L C C. *Food Control*, **2021**, 126(1): 108068.
- [50] Wang F, Li Y Y, Peng Y K, Li L. *J. Agric. Eng.* (王凡, 李永玉, 彭彦昆, 李龙. 农业工程学报), **2017**, 33(19): 295 – 300.
- [51] Mayr S, Bec K B, Grabska J, Wiedemair V, Pürgy V, Popp M A, Bonn G K, Huck C W. *Spectrochim. Acta A*, **2021**, 249: 119342.
- [52] Rubini M, Feuillerat L, Cabaret T, Leroyer L, Leneveu L, Charrier B. *Talanta*, **2020**, 221: 121454.
- [53] Hadlich H L, Durgante F M, Santos J D, Higuchi N, Chambers J Q, Vicentini A. *For. Ecol. Manage.*, **2018**, 427: 296 – 304.
- [54] Ramadevi P, Kamalakannan R, Suraj G P, Hegde D V, Varghese M. *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2022**, 30(1): 40 – 47.
- [55] Sandak J, Niemz P, Hansel A, Mai J, Sandak A. *Constr. Build. Mater.*, **2021**, 308: 125026.
- [56] Parastar H, Kollenburg G V, Weesepeol Y, Doel A V D, Buydens L, Jansen J. *Food Control*, **2020**, 112: 107149.
- [57] Cáceres – Nevado J M, Garrido – Varo A, Pedro – Sanz E D, Tejerina – Barrado D, Pérez – Marín D C. *Meat Sci.*, **2021**, 175: 108440.
- [58] Silva L C R, Folli G S, Santos L P, Barros I H A S, Oliveira B G, Borghi F T, Santos F D D, Filgueiras P R, Romao W. *Vib. Spectrosc.*, **2020**, 111: 103158.
- [59] Schmutzler M, Beganovic A, Bohler G, Huck C W. *Food Control*, **2015**, 57: 258 – 267.
- [60] Grassi S, Casiraghi E, Alamprese C. *Food Chem.*, **2018**, 243: 382 – 388.
- [61] Coombs C E O, Liddle R R, Gonzalez L A. *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2021**, 29(6): 321 – 329.
- [62] Curro S, Fasolato L, Serva L, Boffo L, Ferlito J C, Novelli E, Balzan S. *Food Control*, **2022**, 132: 108524.
- [63] Cáceres – Nevado J M, Garrido – Varo A, Pedro – Sanz E D, Pérez – Marín D C. *Spectrochim. Acta A*, **2021**, 258(11): 119865.
- [64] Prieto N, Dugan M E R, Juarez M, Lopez – Campos O, Zijlstra R T, Aalhus J L. *Can. J. Anim. Sci.*, **2018**, 98: 221 – 229.
- [65] Patel N, Toledo – Alvarado H, Bittante G. *Meat Sci.*, **2021**, 178(3): 108518.
- [66] Piao S, Okura T, Irie M. *Meat Sci.*, **2018**, 137: 258 – 264.
- [67] Perez I M N, Badaro A T, Jr S B, Barbon A P A C, Pollonio M A R, Barbin D F. *Appl. Spectrosc.*, **2018**, 72(12): 1774 – 1780.
- [68] Dixit Y, Pham H Q, Realini C E, Agnew M P, Craigie C R, Reis M M. *Meat Sci.*, **2019**, 162: 108026.
- [69] Liu N, Parra H A, Pustjens A, Hettinga K, Mongondry P, Ruth S M V. *Talanta*, **2018**, 184: 128 – 135.
- [70] Pereira E V D S, Fernandes D D D S, Araujo M C U D, Diniz P H G D, Maciel M I S. *Microchem. J.*, **2020**, 163: 105885.
- [71] Manuelian C L, Ghetti M, Lorenzi C D, Pozza M, Franzoi M, Marchi M D. *J. Food Compos. Anal.*, **2022**, 105: 104245.
- [72] Santos V J, Baqueta M R, Neia V J C, Souza P M D, Março P H, Valderrama P, Visentainer J V. *LWT – Food Sci. Technol.*, **2021**, 147: 111645.
- [73] Santos V J, Baqueta M R, Março P H, Valderrama P, Visentainer J V. *Food Chem.*, **2022**, 368: 130675.
- [74] Cruz – Tirado J P, Medeiros M L D S, Barbin D F. *J. Food Eng.*, **2021**, 306: 110643.
- [75] Brasil Y L, Cruz – Tirado J P, Barbin D F. *Food Control*, **2022**, 131: 108418.
- [76] Tao F F, Liu L, Kucha C, Ngadi M. *Biosyst. Eng.*, **2021**, 203: 34 – 43.
- [77] Shannon M, Ratnasekhar C H, Mcgrath T F, Kapil A P, Elliott C T. *Talanta*, **2020**, 225(5): 122038.
- [78] Jiang H, Liu T, Chen Q S. *Infrared Phys. Technol.*, **2020**, 109: 103423.
- [79] Li W C, Zhou X Q, Fan Q Y, Wang J P, Zheng Q W, Tang X L. *Mod. Food Sci. Technol.* (李文萃, 周新奇, 范起业, 王家鹏, 郑启伟, 唐小林. 现代食品科技), **2021**, 37(5): 303 – 309.
- [80] Wang Y J, Li T H, Li L Q, Ning J M, Zhang Z Z. *Spectrochim. Acta A*, **2020**, 237: 118403.
- [81] Wang Y J, Li M H, Li L Q, Ning J M, Zhang Z Z. *Food Chem.*, **2021**, 345: 128816.
- [82] Sun Y M, Wang Y J, Huang J, Ren G X, Ning J M, Deng W W, Li L Q, Zhang Z Z. *Spectrochim. Acta A*, **2020**, 240: 118576.
- [83] Wang Y J, Li L Q, Liu Y, Cui Q Q, Ning J M, Zhang Z Z. *J. Food Eng.*, **2021**, 304: 110599.
- [84] Jin G, Wang Y J, Li M H, Li T H, Huang W J, Li L Q, Deng W W, Ning J M. *Food Chem.*, **2021**, 358: 129815.
- [85] Wang J J, Zareef M, He P H, Sun H, Chen Q S, Li H H, Qin O Y, Guo Z M, Zhang Z Z, Xu D L. *J. Sci. Food Agric.*, **2019**, 99(11): 5019 – 5027.
- [86] Li L Q, Jin S S, Wang Y J, Liu Y, Shen S S, Li M H, Ma Z Y, Ning J M, Zhang Z Z. *Spectrochim. Acta A*, **2021**, 247: 119096.
- [87] Manuel M N B, Silva A C D, Lopes G S, Ribeiro L P D. *Food Chem.*, **2022**, 366: 130480.
- [88] Correia R M, Tosato F, Domingos E, Rodrigues R R T, Aquino L F M, Filgueiras P R, Jr V L, Romao W. *Talanta*, **2018**, 176: 59 – 68.

- [89] Baqueta M R, Coqueiro A, Marco P H, Valderrama P. *Talanta*, **2020**, 222: 121526.
- [90] Chen W C, Li H, Zhang F Y, Xiao W M, Zhang R Q, Chen Z K, Du Y P. *Infrared Phys. Technol.*, **2021**, 115: 103732.
- [91] Giovenzana V, Beghi R, Guidetti R. *J. Food Eng.*, **2014**, 142: 80–86.
- [92] Kapoor R, Malvandi A, Feng H, Kamruzzaman M. *LWT – Food Sci. Technol.*, **2022**, 154: 112602.
- [93] Ferreira D S, Gatti R F, Santana F B, Poppi R J. *Food Chem.*, **2021**, 342: 12826.
- [94] Melo B H D S, Sales R F, Filho L D S B, Silva J S P, Sousa A G C D A, Peixoto D M C, Pimentel M F. *Food Chem.*, **2021**, 369(2): 130919.
- [95] Aykas D P, Menevseoglu A. *Food Control*, **2021**, 121(1): 107670.
- [96] Yu H W, Liu H Z, Wang Q, Ruth S V. *LWT – Food Sci. Technol.*, **2020**, 128: 109398.
- [97] Yu H W, Liu H Z, Erasmus S W, Zhao S M, Wang Q, Ruth S M V. *Ind. Crops Products*, **2020**, 158: 112956.
- [98] Kaufmann K C, Sampaio K A, García – Martín J F, Barbin D F. *Food Control*, **2022**, 132: 108536.
- [99] Borghi F T, Santos P C, Santos F D, Nascimento M H C, Correa T, Cesconetto M, Pires A A, Ribeiro A V F N, Jr V L, Romao W, Filgueiras P R. *Microchem. J.*, **2020**, 159: 105544.
- [100] Macarthur R L, Teye E, Darkwa S. *Vib. Spectrosc.*, **2020**, 110: 103129.
- [101] McGrath T F, Haughey S A, Islam M, Elliott C T. *Food Chem.*, **2021**, 353: 128718.
- [102] Oliveira M M, Cruz – Tirado J P, Roque J V, Teofilo R F, Barbin D F. *J. Food Compos. Anal.*, **2020**, 87: 103403.
- [103] Foo W C, Widjaja E, Khong Y M, Gokhale R, Chen S Y. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2018**, 150: 191–198.
- [104] Vakili H, Wickstrom H, Desai D, Preis M, Sandler N. *Int. J. Pharm.*, **2017**, 524(1/2): 414–423.
- [105] Hespanhol M C, Souza J C, Pasquini C. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2020**, 189: 113436.
- [106] Tie Y X, Duchateau C, Steene S V D, Mees C, Braekeleer K D, Beer T D, Adams E, Deconinck E. *Talanta*, **2020**, 217: 121026.
- [107] Ciza P H, Sacre P Y, Waffo C, Coic L, Avohou H, Mbinze J K, Ngono R, Marini R D, Hubert P, Ziemons E. *Talanta*, **2019**, 202: 469–478.
- [108] Guillemain A, Dégardin K, Roggo Y. *Talanta*, **2017**, 165: 632–640.
- [109] Ciza P H, Sacre P – Y, Kanyonyo M R, Waffo C T, Borive M A, Coic L, Mbinze J K, Hubert P, Ziemons E, Marini R D. *Talanta Open*, **2021**, 3: 100025.
- [110] Ashie A, Lei H, Han B X, Xiong M, Yan H. *Infrared Phys. Technol.*, **2021**, 113: 103629.
- [111] Fan L H, Liu S Q, Fan W X, He L, Zhang C L, Wu C J, Huang Y L. *Spectrochim. Acta A*, **2022**, 265: 120325.
- [112] Li Q, Yan X J, Zhao K, Li L, Peng S G, Luo X, Wen Y S, Yan Z Y. *Spectrosc. Spectral Anal.* (李庆, 闫晓剑, 赵魁, 李兰, 彭善贵, 罗霄, 文永盛, 严铸云. 光谱学与光谱分析), **2020**, 40(10): 3029–3037.
- [113] Zhang X, Gao Z M, Yang Y L, Pan S W, Yin J W, Yu X Y. *J. Near Infrared Spectrosc.*, **2022**, 30(1): 31–39.
- [114] Vega – Castellote M, Pérez – Marín D, Torres I, Sánchez M – T. *Postharvest Biol. Technol.*, **2021**, 174: 111459.
- [115] Vega – Castellote M, Pérez – Marín D, Torres I, Moreno – Rojas J – M, Sánchez M – T. *J. Food Eng.*, **2021**, 294: 110406.
- [116] Santos F D, Santos L P, Cunha P H P, Borghi F T, Romao W, Castro E V R D, Oliveira E C D, Filgueiras P R. *Fuel*, **2021**, 283: 118854.
- [117] Correia R M, Domingos E, Cao V M, Araujo B R F, Sena S, Pinheiro L U, Fontes A M, Aquino L F M, Ferreira E C, Filgueiras P R, Romao W. *Talanta*, **2017**, 176: 26–33.
- [118] Paiva E M, Rohwedder J J R, Pasquini C, Pimentel M F, Pereira C F. *Fuel*, **2015**, 160: 57–63.
- [119] Paiva E M, Rohwedder J J R, Pasquini C, Pereira C F. *Microchem. J.*, **2019**, 146: 842–849.
- [120] Kollenburg G H V, Manen H – J V, Admiraal N, Gerretzen J, Jansen J J. *Talanta*, **2021**, 223: 121865.
- [121] Yan H, Siesler H W. *Appl. Spectrosc.*, **2018**, 72(9): 1362.
- [122] Sales R, Silva N C D, Silva J P D, França H H, Pimentel M F, Stragevitch L. *Fuel*, **2019**, 254: 115680.
- [123] Barri K, Jahangiri B, Davami O, Buttlar W G, Alavi A H. *Measurement*, **2020**, 151: 107212.
- [124] Jahangiri B, Barri K, Alavi A H, Buttlar W G. *Measurement*, **2021**, 179(15): 109528.
- [125] Araujo W R, Cardoso T M G, Rocha R G D, Santana M H P, Munoz R A A, Richter E M, Paixao T R L C, Coltro W K T. *Anal. Chim. Acta*, **2018**, 1034: 1–21.
- [126] Céline D, Jean – Michel K, Michael C, Caroline S, Kris D B, Eric D. *Drug Test. Anal.*, **2020**, 12(9): 1309–1319.
- [127] Deidda R, Coppey F, Damergi D, Schelling C, Coic L, Veuthey J – L, Sacre P – Y, Bleye C D, Hubert P, Esseiva P, Ziemons E. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2021**, 202: 114150.
- [128] Risoluti R, Pichini S, Pacifici R, Materazzi S. *Talanta*, **2019**, 202: 546–553.
- [129] Risoluti R, Gullifa G, Buiarelli F, Materazzi S. *Talanta*, **2019**, 208(1): 120456.
- [130] Risoluti R, Gullifa G, Battistini A, Materazzi S. *Drug Alcohol Depend.*, **2019**, 205: 107578.
- [131] Correia R M, Domingos E, Tosato F, Santos N A D, Leite J D A, Silva M D, Marcelo M C A, Ortiz R S, Filgueiras P R, Romao W. *Anal. Methods*, **2018**, 10: 593.

- [132] Coppey F, Becue A, Sacre P-Y, Ziemons E M, Hubert P, Esseiva P. *Forensic Sci. Int.*, **2020**, 317: 110498.
- [133] Hespanhol M C, Pasquini C, Maldaner A O. *Talanta*, **2019**, 200: 553–561.
- [134] Risoluti R, Gregori A, Schiavone S, Materazzi S. *Anal. Chem.*, **2018**, 90(7): 4288–4292.
- [135] Rashed H S, Mishra P, Nordon A, Palmer D S, Baker M J. *Vib. Spectrosc.*, **2021**, 113: 103205.
- [136] Morillas A V, Gooch J, Frascione N. *Talanta*, **2018**, 184: 1–6.
- [137] Fonseca A C S, Pereira J F Q, Honorato R S, Bro R, Pimentel M F. *Spectrochim. Acta A*, **2022**, 267: 120533.
- [138] Oliveira V D S, Honorato R S, Honorato F A, Pereira C F. *Forensic Sci. Int.*, **2018**, 286: 121–127.
- [139] Ni D, Smyth H E, Gidley M J, Cozzolino D. *Spectrochim. Acta A*, **2022**, 265(6): 120312.
- [140] Oravec M, Haberoova K, Jančovičová V, Machatová Z, Čeppan M, Huck C W. *Microchem. J.*, **2019**, 150: 104202.
- [141] Wu Z Z, Zhang Y Y, Liu N L, Chang H, Cheng H F. *Chem. Miner. Geol.* (吴珍珠, 张一艳, 刘乃利, 常宏, 程宏飞. 化工矿产地质), **2016**, 38(3): 171–177.
- [142] Zhou Y, Xiu L C, Yang K, Zhang H L, Chen S Z, Fan F P, Zheng Z Z. *Geol. East China* (周延, 修连存, 杨凯, 张红亮, 陈世忠, 范飞鹏, 郑志忠. 华东地质), **2019**, 40(4): 289–298.
- [143] Mayr S, Bec K B, Grabska J, Schneckenreiter E, Huck C W. *Talanta*, **2020**, 223: 121809.
- [144] Nogales – Bueno J, Feliz L, Baca – Bocanegra B, Hernández – Hierro J M, Heredia F J, Barroso J M, Rato A E. *Talanta*, **2019**, 206: 120189.
- [145] González – Martín M I, Escuredo O, Hernández – Jiménez M, Revilla I, Vivar – Quintana A M A, Martínez – Martín I, Hernandez – Ramos P. *Talanta*, **2021**, 224: 121817.
- [146] Kirchler C G, Pezzeri C K, Bec K B, Mayr S, Ishigaki M, Ozaki Y, Huck C W. *Analyst*, **2016**, 142(3): 455–464.
- [147] Wang Y H, Hu W Y, Song P F, Shu R X, Yang K, Wang L P, Zhao L L, Li J H. *Spectrosc. Spectral Anal.* (王宇恒, 胡文雁, 宋鹏飞, 束茹欣, 杨凯, 王萝萍, 赵龙莲, 李军会. 光谱学与光谱分析), **2019**, 39(3): 964–968.
- [148] Schoot M, Alewijn M, Weesepeel Y, Mueller – Maatsch J, Kapper C, Postma G, Buydens L, Jansen J. *Anal. Chim. Acta*, **2022**, 1203: 339707.
- [149] Cabassi G, Cavalli D, Fuccella R, Gallina P M. *Biosyst. Eng.*, **2015**, 133: 1–13.
- [150] Tang Y J, Jones E, Minasny B. *Geoderma Reg.*, **2020**, 20: e00240.
- [151] Baca – Bocanegra B, Hernández – Hierro J M, Nogales – Bueno J, Heredia F J. *Talanta*, **2019**, 192: 353–359.
- [152] Xu D Y, Chen S C, Xu H Y, Wang N, Zhou Y, Shi Z. *Environ. Pollut.*, **2020**, 263: 114649.
- [153] Mishra P, Marini F, Brouwer B, Roger J M, Biancolillo A, Woltering E, Echtelt E H – V. *Talanta*, **2021**, 223: 121733.
- [154] Shrestha G, Calvelo – Pereira R, Roudier P, Martin A P, Turnbull R E, Kereszturi G, Jeyakumar P, Anderson C W N. *Geoderma*, **2022**, 409: 115649.
- [155] Medeiros M L D S, Cruz – Tirado J P, Lima A F, Netto J M D S, Ribeiro A P B, Bassegio D, Godoy H T, Barbin D F. *J. Food Compos. Anal.*, **2022**, 107: 104403.
- [156] Silva V H D, Silva J J D, Pereira C F. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2017**, 134: 287–294.
- [157] Mishra P, Woltering E. *Anal. Chim. Acta*, **2021**, 1177: 338771.
- [158] Brito A L B, Santos A V P, Milanez K D T M, Pontes M J C, Pontes L F B L. *Anal. Methods*, **2017**, 9(21): 3184–3190.
- [159] Li L J, Huang W Q, Wang Z L, Liu S Q, He X, Fan S X. *Postharvest Biol. Technol.*, **2022**, 183: 111720.
- [160] Eady M, Payne M, Changpim C, Jinnah M, Sortijas S, Jenkins D. *Spectrochim. Acta A*, **2022**, 267: 120512.
- [161] Müller – Maatsch J, Bertani F R, Mencattini A, Gerardino A, Martinelli E, Weesepeel Y, Ruth S V. *Trend. Food Sci. Technol.*, **2021**, 110: 841–848.
- [162] Rodriguez – Saona L, Aykas D P, Borba K R, Urtubia A. *Curr. Opin. Food Sci.*, **2020**, 31: 136–150.
- [163] Wang X Q, Wang L L, Fang J X. *Chin. J. Lasers*, **2021**, 48(12): 1210001.
- [164] Crocombe R A. *Appl. Spectrosc.*, **2018**, 72(12): 1701–1751.
- [165] McVey C, Elliott C T, Cannavan A, Kelly S D, Petchkongkaew A, Haughey S A. *Trend. Food Sci. Technol.*, **2021**, 118: 777–790.
- [166] Neves M D, Poppi R J, Siesler H W. *Molecules*, **2019**, 24(11): 2029.

(责任编辑: 盛文彦)