

基于近红外光谱技术的大米掺伪定量判别

周晓璇¹, 谢实猛¹, 陈全胜², 张正竹^{1*}

(1. 安徽农业大学茶树生物学与资源利用国家重点实验室, 合肥 230036; 2. 江苏大学食品与生物工程学院, 镇江 212013)

摘要: 针对现在市场上常见的两种大米掺伪现象, 利用近红外光谱技术结合化学计量学方法分别建立了大米中掺入低档米和掺入矿物油的定量分析模型。配制不同掺伪比例的大米样品, 采集其近红外光谱, 并选用标准正态变量变换、最大最小归一化、平滑和一阶导数 4 种方法对原始光谱进行预处理, 分别结合偏最小二乘法建立 PLS 定量分析模型。通过对比建模结果选出的最优预处理方法是最大最小归一化, 建立的掺低档米模型的校正集和预测集相关系数分别为 0.9698 和 0.9845, 均方根误差分别为 8.66 和 6.46; 掺矿物油米模型的校正集和预测集相关系数分别为 0.9739 和 0.9888, 均方根误差分别为 0.106 和 0.0698。模型的预测精度和稳定性均很好, 实现了对两种掺伪大米快速、准确的定量判别, 为大米品质监控提供了一种新的方法思路。

关键词: 近红外光谱; 化学计量学; 大米掺伪; 定量模型

中图分类号: TS210.7

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2016)04-0503-05

Quantitative determination of adulteration in rice based on near infrared spectroscopy analysis

ZHOU Xiaoxuan¹, XIE Shimeng¹, CHEN Quansheng², ZHANG Zhengzhu¹

(1. State Key Laboratory of Tea Plant Biology and Utilization, Anhui Agricultural University, Hefei 230036;

2. School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

Abstract: In view of the two common adulteration phenomena in the rice market, quantitative analysis models were established to detect the rice mixed with low quality rice or mineral oil based on near infrared spectroscopy combined with chemometrics techniques rapidly. The samples of rice adulteration were prepared by mixing high quality rice with low quality rice or mineral oil in different proportions. The near infrared spectra of samples (rice adulteration by low quality rice) were collected, and then, the Maximum-minimum normalization, Standard normal variate, 1st derivative and Smoothing were used to preprocess the spectral data. Partial least squares (PLS) model was developed for predicting the adulteration ratio. The results showed that the model using Maximum-minimum normalization pretreatment method was the best, with the coefficients (R_c , R_p) from calibration set and prediction set were 0.9698 and 0.9845, respectively, and the root mean square error of calibration (RMSEC) and root mean square error of prediction (RMSEP) were 8.66 and 6.46, respectively. In addition, another PLS model based on the rice mixed with mineral oil was established. The R_c and R_p were 0.9739 and 0.9888, respectively, while the RMSEC and RMSEP were 0.106 and 0.0698, respectively. The results indicated that NIR spectroscopy can be applied for a rapid detection of the adulterated rice.

Key words: near infrared spectroscopy; chemometrics; adulterated rice; quantitative model

大米是世界上最主要的粮食作物之一, 也是我国近三分之二人口的主食。但是现在市场上频频出现大米掺伪现象, 有的用低档或者劣质的大米冒充品牌大米销售, 有的为了让大米看起来色泽明亮非

法添加矿物油, 这些做法不仅侵犯了消费者的权益, 还会对身体造成一定的损害。目前, 常用的大米掺伪检测方法有感官判别、化学检测等。感官判别易受主观因素影响, 缺乏严格的量化标准, 无法准确

收稿日期: 2016-03-11

基金项目: 安徽农业大学高层次人才引进计划项目资助。

作者简介: 周晓璇, 硕士研究生。E-mail: 467639277@qq.com

* 通信作者: 张正竹, 博士生导师。E-mail: zzz@ahau.edu.cn

判别;化学方法虽准确度高,但是整个检测过程操作繁琐、耗时耗力,不便于实际推广。

近红外光谱技术(near infrared spectroscopy, NIRS)是一种新型的检测分析技术,具有速度快、效率高、成本低、无污染、无损样品、自动化程度高和重现性好等优点,已广泛应用于农业、食品、医药和化工等诸多行业^[1-4]。近红外光(NIR)的波长范围在780~2526 nm,是介于可见光(350~780 nm)与中红外光(2500~4000 nm)的电磁波,包含丰富的含氢基团(C-H、O-H、N-H等)的特征信息^[5],可用于物质的鉴别。利用近红外光谱技术对鲜乳^[6-7]、油^[8-9]、豆浆^[10]、蜂蜜^[11]等食品的掺伪鉴别都取得了很好的效果。近年来,国内外学者多是应用近红外光谱对大米中营养成分(淀粉^[12-14]、蛋白质^[14-16]、脂肪酸^[17]等)含量的测定,以及对大米的加工精度^[18]、产地和品种鉴别^[19-21]等方面的研究,但是在大米掺伪鉴别方面的研究则相对较少。特别是在大米掺矿物油的研究上基本处于定性分析阶段^[22-24],鲜有定量检测判别的报道。而关于其他食品中矿物油的定量检测也大多局限于皂化法、荧光法(检出限最低只能达到0.1%)^[24-26],虽有学者提出采用薄层色谱^[27](TLC)、气相色谱^[28](GC)、气相色谱与质谱联用^[29](GC-MS)的检测方法,但是工作量大,易受外部因素影响,定量分析不准确。本次研究是以近红外光谱技术为基础,分别建立了大米掺低档米和掺矿物油两种定量分析模型,期望可以为大米的品质监控提供一种新思路。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

此次试验中掺低档米部分选用的大米是市场上较贵的东北稻花香米(A米)和价格较便宜的苏北射阳大米(B米)。两种大米都是粳米,米粒晶莹剔透且都呈椭圆形,从外形轮廓上看十分相似,很难通过肉眼辨别。掺矿物油部分选用的是福临门东北大米(C米),掺入的矿物油是市面上经常使用的液体石蜡^[30-31]。

1.2 仪器设备

陶乐 TL-0302 型干式研磨机;BJ-24 型粉末压片机(天津博君科技有限公司);MPA 型傅里叶变换近红外光谱仪(德国 Bruker 公司),扫描范围 12000~4000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次;OPUS 6.5 光谱采集分析软件和 Matlab2014b 数据处理软件。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备 掺低档米部分:按 0%、5%、10%、

15%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%和 100%共 13 个比例把 B 米掺入 A 米,并将样品通过粉碎机粉碎,过 100 目标标准筛。每种样品称取 3 g 于压样模具中,用 20 MPa 压强压制成米饼形状,共制备 130 个掺伪样品的试验样本(每个水平 10 个)。

掺矿物油部分:按 0.0000%、0.0118%、0.0395%、0.1370%、0.1819%、0.6194%、0.8764%和 1.3219%共 8 个比例往 C 米中掺入液体石蜡,并将样品通过粉碎机粉碎,过 100 目标标准筛。每种样品称取 3 g 于压样模具中,用 16 MPa 压强压制成米饼形状,共制备 80 个掺伪样品的试验样本(每个水平 10 个)。

1.3.2 化学值测定 淀粉是大米的主要营养物质,约占大米总重的 80%,分为直链淀粉和支链淀粉,其中的直链淀粉被认为是影响大米品质的重要因素^[32]。在掺低档米部分,对过粉碎机后的 A 米和 B 米进行大米直链淀粉含量的测定,采用的测定方法是国家标准“GB/T 15683-2008/ISO 6647-1:2007 大米直链淀粉含量的测定”^[33]。

1.3.3 样品的近红外光谱采集 利用德国 Bruker 公司制造的傅里叶变换近红外光谱仪对样品(压制的米饼)进行扫描,基本保持实验室内温度在 25℃左右,湿度保持在 45%左右,以保证实验数据的可靠性。通过手动转换样品的位置,分别从 0°、120°和 240°三个不同角度对每个大米样品扫描 3 次,再通过运行光谱仪自带的 OPUS 6.5 软件对 3 次光谱扫描数据取平均值,作为该样本的原始光谱。

1.3.4 光谱预处理 在实际操作中近红外光谱易受基线漂移、高频随机噪声、光散射及样本本身物理性质等影响,需要对样本的原始光谱数据进行预处理,减少或消除这些因素带来的干扰^[34]。本试验采用 Matlab2014b 软件对样品的原始光谱进行光谱预处理,选用了最大最小归一化(Minimum-maximum Normalization)、标准正态变量变换(Standard Normal Variate, SNV)、一阶导数(1st Derivative, 1st Der)和平滑(Smoothing)4 种方法。并对原始及几种预处理后的光谱数据进行建模,通过对比建模结果,选取最优预处理方法。

1.3.5 NIRS 预测模型的建立 偏最小二乘(Partial Least Squares, PLS)是一种新型的也是较常用的多元统计数据分析方法,现已成为化学计量学处理光谱数据的重要工具^[35]。本实验利用该法对大米的掺伪比例(掺比)进行定量分析,将两种样品各自分为两个部分,一部分作为校正样品用于测试数据并以此建立分析模型,另一部分作为预测样品用于检

验模型的正确性和测试效率。每隔两个抽取一个样品放入预测集, 剩余的样品放入校正集, 这样划分的均匀且具有代表性。最终, 校正集中包含 2/3 的样品, 预测集中包含 1/3 的样品。即应用 Matlab2014b 数据分析软件, 采用偏最小二乘法, 将近红外光谱数据和实际大米掺比采用交互验证的方法进行建模, 并用该模型对未知掺比的掺伪大米进行预测。

2 结果与分析

2.1 掺低档米部分

2.1.1 化学值测定 采用国标方法对 A 米和 B 米的直链淀粉含量进行了测定, A 米和 B 米的直链淀粉含量分别为 19.14% 和 15.47%。两种大米均为粳米, 粳米的直链淀粉含量范围在 15%~20%^[36]。

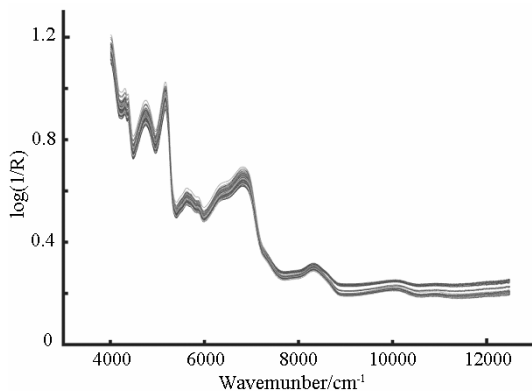


图 1 不同掺比大米 (掺低档米) 的近红外原始光谱
Figure 1 Raw spectra of adulterated samples (rice adulteration by cheap rice)

2.1.2 光谱特征曲线 图 1 是掺入了不同比例 B 大米的 A 大米的所有原始光谱曲线。如图所示, 随着光谱波数的不断增加, 大米样品的吸光度数值有减小趋势, 但是不同掺比大米的光谱非常类似, 必须借助化学计量学方法才能区别。

2.1.3 光谱预处理 本研究采用了标准正态变量变换、最大最小归一化、平滑和一阶导数 4 种方法对原始光谱进行预处理, 四种预处理后的谱图见图 2, 并且采用偏最小二乘法 (PLS) 分别建立定量模型, 分析光谱预处理方法对建模结果的影响, 结果如表 1 所示。

通过对校正集相关系数 (R_c)、校正交互验证均方根误差 ($RMSECV$) 和预测集相关系数 (R_v) 和预测均方根误差 ($RMSEP$) 来确定各预处理方法的效果^[37]。从表中可以看出: 原始光谱经过 SNV 和一阶导数光谱预处理后, PLS 模型性能略为变差; 而经过最大最小归一化和 9 点平滑法处理后, 模型效果有所改善; 其中, 最大最小归一化的预处理效果最好, 预测集 R_v 最大、 $RMSEP$ 最小, 表明该模型的性能最优, 被确定为最佳的光谱预处理方法。

2.1.4 定量模型的建立 利用最大最小归一化预处理后的光谱数据结合大米中直链淀粉含量与掺低档大米的掺比建立 PLS 校正模型。判别模型共 91 份校正集样本和 39 份预测集样本, 大米掺比的 PLS 模型判别结果如图 3 所示。

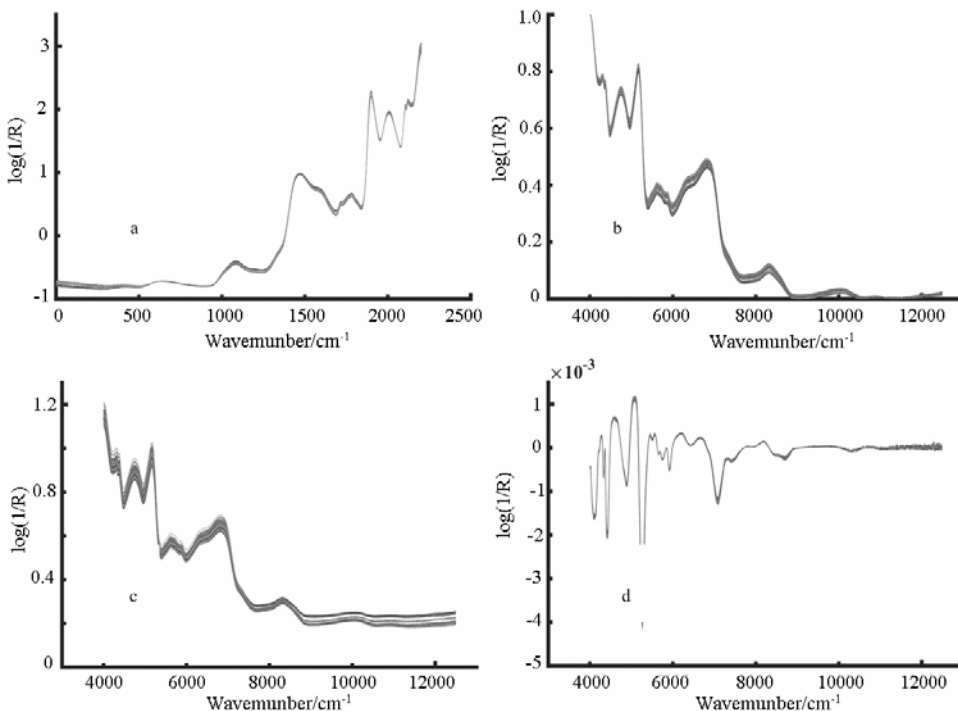


图 2 标准正态变量变换(a)、归一化(b)、平滑(c)和一阶导数(d)预处理后的光谱图

Figure 2 Standard Normal Variate(a); Maximum-minimum normalization(b); Smoothing(c) and 1st Derivative (d) preprocessing spectra

表 1 不同预处理方法 PLS 模型的结果比较

Table 1 Comparison of the results of PLS for different preprocessing methods

预处理方法 Preprocessing method	校正集 Calibration set		预测集 Prediction set	
	Rc	RMSECV	Rv	RMSEP
原始 Original	0.9675	8.99	0.9801	7.28
标准正态变量变换 Variate	0.9634	9.53	0.9710	8.72
最大最小归一化 Maximum-minimum normalization	0.9698	8.66	0.9845	6.46
平滑 Smoothing	0.9702	8.61	0.9815	7.03
一阶导数 1 st order derivative	0.9537	10.7	0.9758	8.02

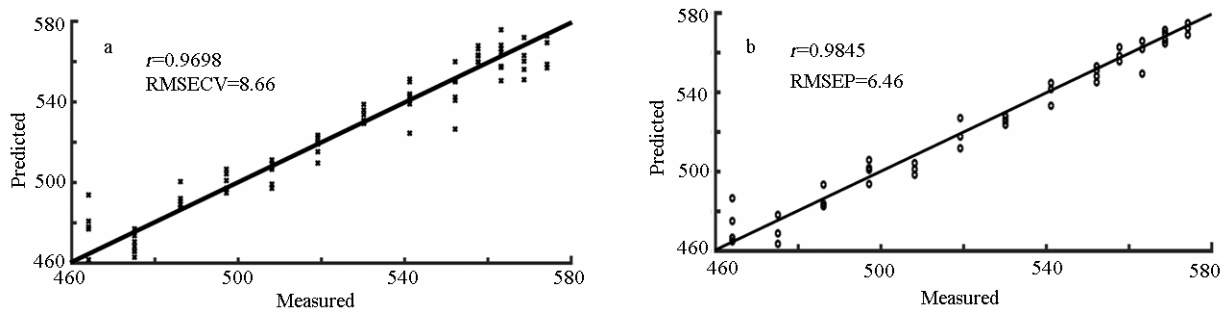


图 3 大米掺比 (掺低档米) 的 PLS 模型判别结果

Figure 3 Measured and predicted amylose content values for calibration (a) and predicted set (b) by PLS model

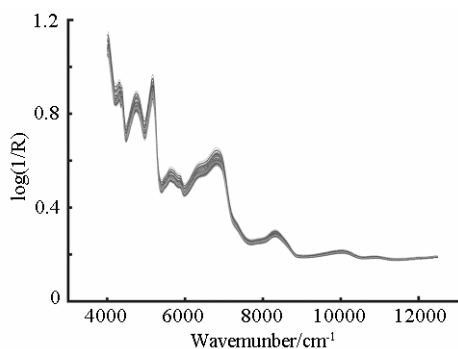


图 4 不同掺比大米 (掺矿物油) 的近红外原始光谱

Figure 4 Raw spectra of adulterated samples (rice adulteration by mineral)

在校正集中, 相关系数 (Rc) 和交互均方根误差 (RMSECV) 分别为 0.9698 和 8.66; 在预测集中, 相关系数 (Rv) 和预测均方根误差 (RMSEP) 分别为 0.9845 和 6.46。可以得出结论: 该模型具有较高的预测能力和稳定性, 能够很好的对掺入低档米的大米掺比进行定量判别。

2.2 掺矿物油部分

2.2.1 光谱特征曲线 图 4 所示是掺入不同比例液体石蜡的大米的原始光谱曲线。近红外光谱主要反映的是分子中化学键振动的倍频和合频信息, 光谱信息重叠度较大。从图中可以看出, 在 12000~4000 cm^{-1} 的波数范围内, 样品近红外光的峰形和位置都较为相似, 无法通过图谱直观地进行鉴别。因此, 需要结合化学计量学的方法来建立定量模型进行鉴别分析。

2.2.2 定量模型的建立 利用 Matlab2014b 数据分析软件, 应用偏最小二乘法对掺矿物油大米的近红外光谱数据和掺伪比例建立定量分析模型。判别模型共 56 份校正集样本和 24 份预测集样本, 大米掺比的 PLS 模型判别结果如图 5 所示。

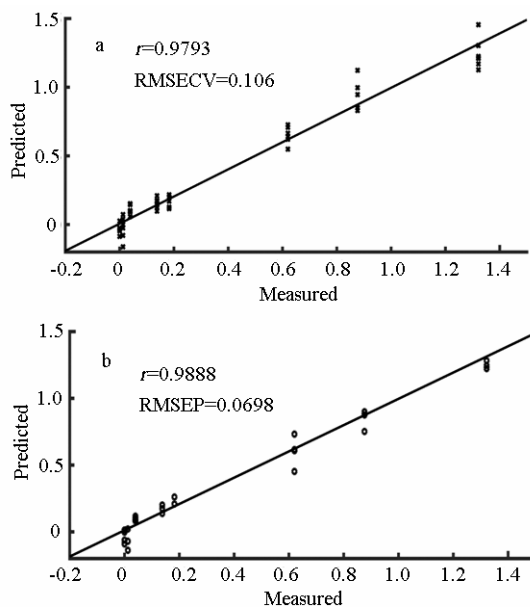


图 5 大米掺比 (掺矿物油) 的 PLS 模型判别结果

Figure 5 Measured and predicted adulteration ratio for calibration (a) and predicted set (b) by PLS model

在校正集中, 相关系数 (Rc) 和交互均方根误差 (RMSECV) 分别为 0.9739 和 0.106; 在预测集中, 相关系数 (Rv) 和预测均方根误差 (RMSEP) 分别为 0.9888 和 0.0698。可以得出结论: 该模型具

有较高的预测能力和稳定性, 能够很好的对掺矿物油大米的掺比进行定量判别。

3 结论

为了满足消费市场对掺伪大米实现快速、实时检测的需要, 探讨了利用傅里叶近红外光谱分析技术结合化学计量学方法对掺入低档米和掺入矿物油的大米的掺伪比例进行研究, 分别建立了 2 种 PLS 定量分析模型, 2 种模型的校正集相关系数分别为 0.9698 和 0.9739, 预测集相关系数分别为 0.9845 和 0.9888, 预测稳定性和精度均较高, 且本实验中掺矿物油大米的最低检出限达到了 0.012%。本研究表明, 利用近红外光谱技术对两种掺伪大米进行定量判别是切实可行的, 其能够快速、有效、无损的检测出大米的掺伪程度, 这也为大米的品质监控提供了一种新的理论依据。

参考文献:

- [1] 宗莉, 薛娴, 王涛, 等. 近红外光谱分析技术在水果内部品质无损检测中的应用[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(6): 2765-2767.
- [2] LIU F, HE Y, SUN G M. Determination of Protein Content of Auricularia auricular Using Near Infrared Spectroscopy Combined with Linear and Nonlinear Calibrations[J]. J Agric Food Chem, 2009, 57: 4520-4527.
- [3] 战皓, 柳梦婷, 方婧, 等. 近红外分析技术在中药鉴定和含量测定中的应用研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015(12): 231-235.
- [4] 何楚文, 王立. 近红外光谱的发展背景及在石油行业中的应用[J]. 广州化工, 2015(7): 44-47.
- [5] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 2版. 北京: 中国石化出版社, 2006: 30-31.
- [6] 刘波平, 荣菡, 邓泽元, 等. 基于 PLS-自组织竞争神经网络近红外光谱技术对鲜乳和掺假乳的检测方法研究[J]. 分析测试学报, 2008, 27(11): 1147-1150.
- [7] 褚莹, 丁武, 齐强强. 基于近红外光谱技术实现掺假山羊奶的定性和定量检测[J]. 西北农业学报, 2011, 20(12): 192-196.
- [8] 孙通, 胡田, 许文丽, 等. 基于 UVE-GA 变量优选的山茶油可见/近红外光谱掺假鉴别[J]. 中国油脂, 2013, 38(10): 75-79.
- [9] 孙淑敏, 谢岩黎, 张严. 基于可见—近红外光谱的花生油二元掺伪体系鉴别研究[J]. 粮油食品科技, 2015(6): 84-88.
- [10] 李东华, 潘园园, 张卉. 利用近红外光谱技术检测掺假豆浆[J]. 农业工程学报, 2014, 30(3): 238-242.
- [11] 屠振华, 朱大洲, 籍保平, 等. 基于近红外光谱技术的蜂蜜掺假识别[J]. 农业工程学报, 2011(11): 382-387.
- [12] 徐泽林, 金华丽. 近红外光谱法测定大米中的淀粉含量[J]. 农产品加工学刊, 2011(3): 74-76.
- [13] VILLAREL C P, DELACRUZ N M, JULIANO B O. Rice amylose anal-ysis by near-infrared transmittance spectroscopy[J]. Cereal Chemistry, 1994, 71(3): 292-296.
- [14] 周子立, 冯雷. 光谱技术结合数据处理技术测定大米中淀粉和蛋白含量[J]. 软件工程师, 2014(7): 58-60.
- [15] SOHN M, BARTON F E, MCCLUNG A M, et al. Near-Infrared Spectroscopy for Determination of Protein and Amylose in Rice Flour Through Use of Derivatives[J]. Cereal Chemistry, 2004, 81(3): 341-344.
- [16] 刘明博, 唐延林, 李晓利, 等. 大米蛋白质含量近红外光谱检测模型研究[J]. 中国农学通报, 2013(12): 212-216.
- [17] 吴维政, 陈鸿鹏. 近红外光谱技术在稻米特性检测中的应用(综述)[J]. 亚热带植物科学, 2014(2): 177-182.
- [18] 陈坤杰, 龚红菊, 李毅念. 基于近红外光谱的大米加工精度等级快速判定[J]. 中国粮油学报, 2011(3): 105-109.
- [19] 谌蓓, 夏立娅, 窦玉蕾, 等. 基于 NIR 的模式识别技术在地理标志产品响水大米鉴别中的应用[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2013(5): 484-488.
- [20] DAVRIEUX F, OUADRHIRI Y, PONS B, et al. Discrimination between aromatic and non-aromatic rice by near infrared spectroscopy: a preliminary study[C]// Proceedings of the 12th International Conference. Auckland, New Zealand, 2007.
- [21] 周子立, 张瑜, 何勇, 等. 基于近红外光谱技术的大米品种快速鉴别方法[J]. 农业工程学报, 2009(8): 131-135.
- [22] 毕艳兰, 范璐, 孙尚德, 等. 掺矿物油大米的定性分析方法研究[J]. 粮食与饲料工业, 2005(4): 3-4.
- [23] 彭元怀, 肖新生, 高利军. 涂油大米中矿物油的定性分析[J]. 粮油加工, 2009(6): 83-85.
- [24] GB/T 21309-2007. 涂渍油脂或石蜡大米检验[S].
- [25] 刘华. 食品掺入矿物油检测方法探讨及注意事项[J]. 中国卫生检验杂志, 2002(1): 113-114.
- [26] 张林尚, 杨博文, 马素敏, 等. 氧化铝薄层色谱法检测含蜡食用植物油中的矿物油[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2013(5): 35-39.
- [27] 毕艳兰, 范璐. 涂石蜡大米石蜡含量定量方法研究[J]. 食品科学, 2006(7): 202-205.
- [28] 杨军, 胡飞杰, 胡文彦, 等. 气相及气相色谱质谱法测定食品中非法添加的石蜡[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(29): 18226-18228.
- [29] 孙力军, 徐枫, 李仁伟, 等. 气相色谱-质谱联用法测定大米中的石蜡[J]. 食品研究与开发, 2013(18): 58-61.
- [30] 张桃英, 崔悦, 曹冬. 舌尖上的 100 例“毒食”[M]. 北京: 知识产权出版社, 2014: 6-7.
- [31] 李建中. 食品安全[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 2013: 13-15.
- [32] 陈辉. 食品原料与资源学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 74.
- [33] GB/T 15683-2008/ISO 6647-1:2007, 大米直链淀粉含量的测定[S].
- [34] 严衍禄, 陈斌, 朱大洲. 近红外光谱分析的原理、技术与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013: 83-84.
- [35] 陆治荣. 探索性数据分析及其在流程业的应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2013.
- [36] 张世宏. 粮油品质检测技术[M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 2010.
- [37] 颜玲. 基于近红外光谱技术对祁门红茶发酵程度判定的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2015.