

# 基于二维相关近红外光谱术的小米含水率检测

何国康, 袁凯, 张志勇\*, 宋海燕, 韩小平, 杨威

山西农业大学农业工程学院, 山西 晋中 030801

**摘要** 小米含水率是衡量小米品质的重要指标, 以小米含水率为外扰因素研究了不同含水率样本的二维相关光谱, 以实现小米含水率的检测。获取 60 个样本的近红外光谱, 经过 4 种预处理方法处理后, 基于全波段光谱建立样本含水率的偏最小二乘回归 (PLSR) 模型。经过对比得出不加预处理的模型, 其预测效果最好, 校正集决定系数 ( $R_c^2$ ) 为 0.9460, 均方根误差 ( $R_{MSEC}$ ) 为 0.49%, 预测集决定系数 ( $R_p^2$ ) 为 0.9391, 均方根误差 ( $R_{MSEP}$ ) 为 0.63%。以小米含水率为外扰因素, 将小米不同含水率梯度的光谱数据进行二维相关光谱分析, 通过二维相关同步谱的 6 个自相关峰对应波长选出 1083, 951, 868, 1314, 1675, 1865 nm 作为特征波长。以此建立小米含水率的预测模型, 相比于由全光谱数据建立的模型, 本文所提模型因波长变量极大地减少, 得到了简化, 校正集决定系数 ( $R_c^2$ ) 为 0.952, 均方根误差 ( $R_{MSEC}$ ) 为 0.60%, 预测集决定系数 ( $R_p^2$ ) 为 0.897, 均方根误差 ( $R_{MSEP}$ ) 为 0.63%。结果表明二维相关的近红外光谱分析可以实现小米含水率的预测, 同时能够提取特征波长, 这为设计基于分立波长元件的小米专用水分检测仪提供了依据。

**关键词** 光谱学; 二维相关光谱; 近红外光谱; 含水率; 小米

中图分类号 O657.33

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202259.0830002

## Millet Moisture Content Detection Based on Two-Dimensional Correlation Near Infrared Spectroscopy

He Guokang, Yuan Kai, Zhang Zhiyong\*, Song Haiyan, Han Xiaoping, Yang Wei

College of Agricultural Engineering, Shanxi Agricultural University, Jinzhong, Shanxi 030801, China

**Abstract** The moisture content of millet is an important indicator to measure the quality of millet. To detect millet moisture content, the two-dimensional correlation spectra of samples with different moisture contents are studied with millet moisture content as the external disturbance factor. First, obtain the near infrared spectra of 60 samples, and then, using four different preprocessing methods, create a partial least square regression (PLSR) model of sample moisture content based on the full-band spectra. Following the comparison, it is determined that the model with no preprocessing has the best effect. The calibration set coefficient of determination ( $R_c^2$ ) is 0.9460, root mean square error ( $R_{MSEC}$ ) is 0.49%, prediction set coefficient of determination ( $R_p^2$ ) is 0.9391, and root means square error ( $R_{MSEP}$ ) is 0.63%. Further, taking the moisture content of millet as the external disturbance factor, the spectral data of different moisture content gradients of millet is analyzed by two-dimensional correlation spectroscopy, and the wavelengths of the six autocorrelation peaks of the two-dimensional correlation synchronization spectrum are selected, and 1083, 951, 868, 1314, 1675, and 1865 nm are selected as the characteristic wavelength. Based on this, a millet moisture content prediction model is developed. The wavelength variable is reduced and the model is simplified when compared to full-spectrum data modeling. The correction set's coefficient of determination ( $R_c^2$ ) is 0.952, and the root mean square error ( $R_{MSEC}$ ) is 0.60%. The prediction set's coefficient of determination ( $R_p^2$ ) is

收稿日期: 2021-06-21; 修回日期: 2021-07-20; 录用日期: 2021-07-28

基金项目: 山西省自然科学基金面上项目(201701D121103)、山西省重点研发计划项目(201803D221027-4)

通信作者: \*zzyzy1979@163.com

0.897, and the root mean square error ( $R_{MSEP}$ ) is 0.63%. The results show that two-dimensional correlation near infrared spectroscopy can predict millet moisture content and extract the characteristic wavelength, which provides a foundation for the design of a special millet moisture detector based on discrete wavelength components.

**Key words** spectroscopy; two-dimensional correlation spectroscopy; near infrared spectroscopy; moisture content; millet

## 1 引言

小米,是谷子去壳后的产物,主要产于我国黄河流域,是我国主要种植的杂粮之一<sup>[1-2]</sup>。在储藏过程中,小米因为没有谷壳的保护,直接与储藏环境接触,故其表面会吸收空气中的水分,造成含水量增加,这不仅会影响小米的食用品质,对黏度和硬度产生影响,致使口感下降,还会影响小米的储藏安全性能。因此,快速、准确地检测小米含水率,对保证小米的食用品质和储藏安全具有重要意义。

近红外光谱(NIR)具有使用方便、适应性强、速度快、无损等优点,被广泛应用于农产品质量检测<sup>[3]</sup>。然而,近红外光谱是由大量的波段集合而成,其中的冗余信息使建模变得困难。传统的近红外光谱仪器体积较大,成本较高,因此,需要对特征波长进行优选。文献[4-5]为设计基于分立波长元件的小米专用水分检测仪提供了基础。二维相关光谱可以把光谱信号扩展到二维,能够提供研究体系各组分吸收峰之间的相关信息,可用于分析弱峰、覆盖峰和偏移峰等。加入一定的外扰因素(温度、浓度、时间等)后,光谱的信号发生动态变化,通过分析其特征的细微变化,我们可以搜索到与扰动相关的敏感变量信息<sup>[6-7]</sup>。目前,该技术广泛应用于植物油鉴别<sup>[8]</sup>、成分鉴别<sup>[9]</sup>、植物机理研究<sup>[10]</sup>等领域。二维相关光谱可以减少光谱数据的维度并用于定性和定量分析<sup>[11]</sup>。然而,国内外利用二维相关光谱对小米等杂粮的相关检测研究较少。

本文基于二维相关近红外光谱的方法,以样本含水率为外扰因素,利用二维相关光谱分析,根据同步谱的自相关峰筛选出小米样本含水率的特征波长,建立了小米含水率的检测模型。

## 2 材料与方 法

### 2.1 试验材料

小米样品,购于当地超市,属于当年产的同批次晋谷 21 号,产地山西晋中,密封存于实验室阴凉、干燥、通风处,室内环境温度为 15℃,湿度为 38%。

### 2.2 仪器和设备

近红外光谱仪,型号为美国 ASD (Analytical

Spectral Device) 公司生产的 Field Spec3, 波长范围为 350~2500 nm;

电热鼓风烘干箱,型号为甘易仪器设备(上海)有限公司生产的 DHG-9246A 型;

电子分析天平,型号为上海菁华电子分析天平 FA1004N,最大量程为 100 g,精度为 0.1 mg。

### 2.3 含水率测定

采用国标 GB 5009.3—2016《食品安全国家标准食品中水分的测定》<sup>[12]</sup>中的 105℃恒重法测定小米样品中的初始含水量,表达式为

$$c = \frac{m_0 \times c_0 + m_w}{m_0 + m_w} \times 100\%, \quad (1)$$

其中: $c$ 为样品的含水率(%); $c_0$ 为样品的初始含水率(%); $m_0$ 为样品的质量(g); $m_w$ 为蒸馏水的质量(g)。

将小米样品称取 15 份,每份 200 g,依据(1)式向每份小米样品中加入适量的蒸馏水配置 15 个梯度的样品,将每个梯度样品平均分为 4 份,共计 60 个样本,密封保存在常温下 48 h,期间将所有样品均匀摇动 4~5 次,使样品均匀吸水。

### 2.4 光谱信息采集

使用美国 ASD 生产的 Field Spec3 光谱仪进行样品光谱采集。在采集过程中,对每个样品的不同位置,连续采集 3 次光谱数据,计算 3 次光谱数据的平均值作为最终的光谱信息。由于光谱 350~450 nm 波段的曲线有较大的噪声,信噪比较低,因此本研究只选用 450~2500 nm 光谱段的图像进行后续分析,

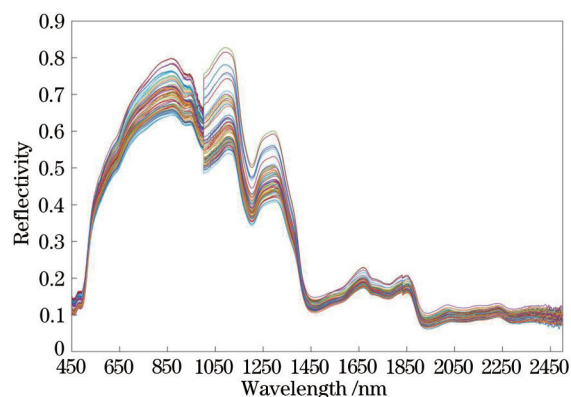


图 1 60 组样本光谱曲线

Fig. 1 Spectral curves of 60 groups of sample

如图 1 所示。

### 2.5 二维相关光谱分析

本实验中二维相关光谱分析采用的软件是 Two-Dimensional Correlation Spectroscopy Software<sup>[13-14]</sup>, 该软件是四川大学周涛教授开发研制的, 其利用二维等高线图表征同步相关谱和异步相关谱, 可以用于分析小米样本含水率对小米近红外光谱的影响, 进

表 1 样本集划分及含水率

Table 1 Sample set division and moisture content

Sample set	Quantity	Minimum / %	Maximum / %	Average value / %
Calibration set	45	10.88	21.35	16.67
Prediction set	15	12.92	21.19	16.43

### 3.2 光谱预处理

为了消除诸如背景和噪声之类等环境因素的影响, 提高模型的预测精度<sup>[16]</sup>, 本文对光谱数据采用多元散射校正(MSC)、正交信号校正(OSC)、SG (Savitzky-Golag) 平滑和 VAF (Variable Alignment Filter) 进行预处理。基于这 4 种预处理方法建立小米水分的偏最小二乘(PLSR)预测模型, 建模结果如表 2 所示。相比之下, 未经预处理构建的模型的校正集决定系数  $R_c^2$  为 0.9460, 均方根误差  $R_{MSEC}$  为 0.49%, 预测集决定系数  $R_p^2$  为 0.9391, 均方根误差  $R_{MSEP}$  为 0.63%, 因此, 本研究选用不进行预处理的光谱信息作进一步分析。

表 2 PLSR 建模结果分析

Table 2 PLSR modeling results analysis

Pretreatment	$R_c^2$	$R_{MSEC} / \%$	$R_p^2$	$R_{MSEP} / \%$
No pretreatment	0.9460	0.49	0.9391	0.63
MSC	0.9431	0.50	0.9151	0.77
OSC	0.7569	1.29	0.5778	1.71
VAF	0.9336	0.53	0.9270	0.71
SG smoothing	0.9464	0.51	0.9124	0.73

### 3.3 二维相关光谱分析

二维相关光谱可以区分一维光谱覆盖的小峰和弱峰<sup>[17]</sup>。同步二维相关谱显示了两个动态信号之间的协同效应。对角线峰是自相关峰, 其大小代表相关周期中光谱强度动态变化的整体程度。对角线外的峰值代表同步交叉峰值, 代表频谱信号中的同步变化<sup>[18-20]</sup>。如果两个光谱的强度在受到干扰时同时增加或同时减少, 则这两个强度是正相关峰; 如果两个光谱的强度在不同方向变化, 则这两个强度是负相关峰。二维相关异步谱可表示两个动态信号之间的一系列强度变化<sup>[21-22]</sup>。本实验以水

而确定特征波长。

## 3 分析与讨论

### 3.1 样本含水率测定

根据 Kennard-Stone 算法<sup>[15]</sup>将 60 个样本按照 3:1 比例划分为 40 个样本集和 20 个校正集, 表 1 为 60 组小米样本水分含量的统计分析结果。

分为外扰因素, 利用 Two-Dimensional Correlation Spectroscopy Software 对 15 个梯度共计 60 组样本的光谱数据进行二维相关光谱分析。将精度设置为 24, 除去 1% 的噪声, 二维同步谱如图 2 所示, 二维异步谱如图 3 所示。其中, 空白图形部分表示正相关, 阴影部分表示负相关。A(V1)和 A(V2)分别指的是横坐标和纵坐标的平均值。

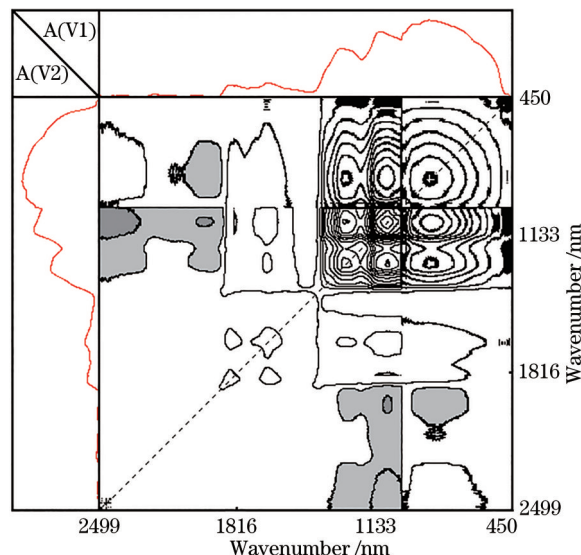


图 2 二维同步谱

Fig. 2 Two-dimensional synchronization spectrum

从图 2 的二维同步谱的分析可知, 对角线上共有 6 个自相关峰, 所对应的基团振动峰的位置分别是 1083, 951, 868, 1314, 1675, 1865 nm 处, 振动强度依次降低, 由此表明这 6 个波长受到了外扰因素水分变化的影响。因此, 对角线自相关峰光谱强度的变化可能与小米含水量的变化有一定的关系。分析对角线外的交叉峰可以得出, 858 nm 和 1078 nm、858 nm 和 1274 nm、1074 nm 和 1274 nm、1282 nm 和

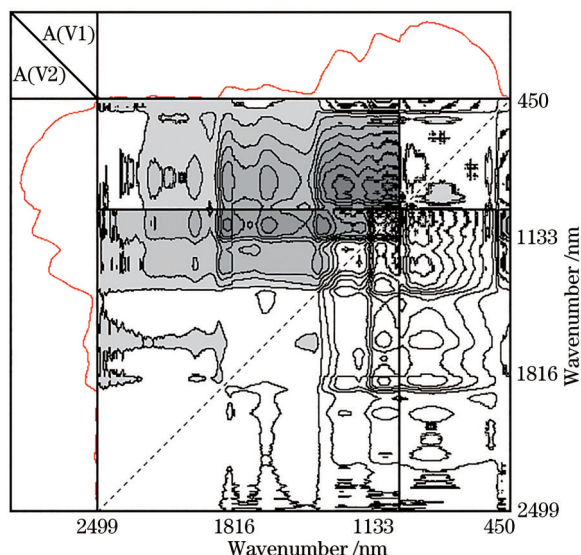


图 3 二维异步谱

Fig. 3 Two-dimensional asynchronous spectrum

1674 nm、1074 nm 和 1832 nm 对外部扰动因素有很强的协同作用,作用方向相同。1291 nm 和 1944 nm、1095 nm 和 1940 nm、828 nm 和 1940 nm 对外部扰动的的作用方向互相垂直。图 3 为二维异步谱图,异步谱是关于主对角线反对称的,没有自相关峰,只可能出现交叉峰。从图中可得,样品在不同外部扰动下光谱强度变化存在潜在的相似性或差异性,正相关峰主要有 7 处,负相关峰主要有 7 处。

### 3.4 样本含水率检测模型建立

偏最小二乘回归分析在建模过程中集成了主成分分析、典型相关分析和线性回归分析的功能<sup>[23-24]</sup>。结合二维同步谱的自相关峰位置选取 6 个特征波长,建立了小米水分含量的偏最小二乘预测模型,预测结果如图 4 所示。构建的小米含水量最小二乘模型的校正集和预测集决定系数分别为 0.952 和 0.897,均方根误差分别为 0.60% 和

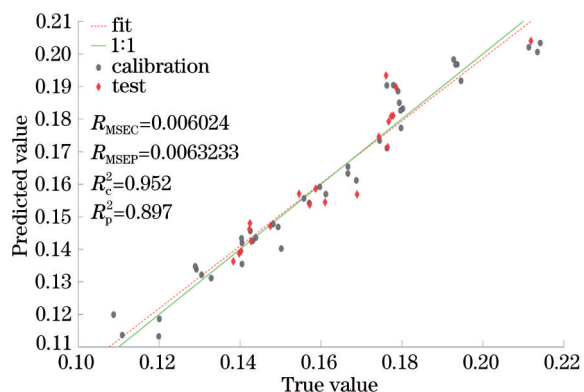


图 4 小米含水率预测结果

Fig. 4 Predicted results of millet moisture content

0.63%。因此,利用二维相关光谱分析提取的特征波长建立模型,能够较好地实现小米含水率的预测,这为小米水分品质的无损检测提供了方法。

## 4 结 论

结合近红外光谱和二维相关光谱预测小米的水分含量,将原始数据和经 4 种预处理方法的数据作对比,可以看出由原始数据建立的 PLS 模型效果较好,其校正集和预测集的决定系数分别是 0.9460 和 0.9391,均方根误差分别为 0.49% 和 0.63%。以小米含水率为外扰因素,利用二维相关光谱分析,在二维同步光谱图对角线上得到 6 个自相关峰,以自相关峰所对应的波长为特征波长,建立小米含水率的偏最小二乘检测模型,该模型可以得到较好的预测结果,其校正集和预测集的决定系数分别为 0.952 和 0.897,均方根误差分别为 0.60% 和 0.63%。结果表明,利用二维相关光谱分析技术,实现了小米含水率的特征波长优选及预测,这为小米的水分品质检测提供了参照,同时也为设计基于分立波长元件的小米水分检测仪提供了依据。

## 参 考 文 献

- [1] Li S G, Liu F, Liu M, et al. Current status and future prospective of foxtail millet production and seed industry in China[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2021, 54(3): 459-470.  
李顺国, 刘斐, 刘猛, 等. 中国谷子产业和种业发展现状与未来展望[J]. 中国农业科学, 2021, 54(3): 459-470.
- [2] Feng N H, Li J, Song J, et al. Study on storage quality characteristics of millet Jinfen 107[J]. Cereals & Oils, 2021, 34(6): 82-86.  
冯耐红, 李婧, 宋健, 等. 晋汾 107 小米贮藏品质特性研究[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(6): 82-86.
- [3] Cai Z Y, Liu Z, Zhang G Y, et al. Research progress of grain moisture measurement technology [J]. Journal of Chinese Agricultural Mechanization, 2021, 42(4): 99-109.  
蔡泽宇, 刘政, 张光跃, 等. 谷物含水率测量技术研究进展[J]. 中国农机化学报, 2021, 42(4): 99-109.
- [4] Qin Y H, Zhang H T, Gao R, et al. Research on products quality stability based on near infrared spectroscopy and feature extraction of PCA radar chart[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2018, 39(11): 1627-1632.  
秦玉华, 张海涛, 高锐, 等. 基于近红外光谱及主成

- 分雷达图特征提取的产品质量稳定性研究[J]. 发光学报, 2018, 39(11): 1627-1632.
- [5] Wang S X, Xiao H, Yang Z F, et al. Detection of flavor adulterated Pu'er tea by near-infrared spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(23): 233005.  
王淑贤, 肖航, 杨振发, 等. 香精掺假普洱茶的近红外光谱检测[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(23): 233005.
- [6] Lian Z Y, Yang R J, Dong G M, et al. Research progress and application of two-dimensional correlation spectroscopy[J]. Journal of Tianjin Agricultural University, 2018, 25(4): 77-82, 93.  
连增艳, 杨仁杰, 董桂梅, 等. 二维相关谱技术的研究进展及应用[J]. 天津农学院学报, 2018, 25(4): 77-82, 93.
- [7] Liu Y C, Li Y Y, Peng Y K, et al. Application of two-dimensional correlation spectra in the identification of adulterated rice[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(5): 1559-1564.  
刘亚超, 李永玉, 彭彦昆, 等. 近红外二维相关光谱的掺和大米判别[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(5): 1559-1564.
- [8] Wang Z, Li C X, Qian R, et al. Research on vegetable oils classification based on two-dimensional correlation near-infrared spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(10): 3230-3234.  
王哲, 李晨曦, 钱蕊, 等. 二维相关近红外光谱的植物油鉴别方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(10): 3230-3234.
- [9] Tian Y Y, Wu Y, Peng Y Y, et al. Study on the complexation of heavy metals onto biogas slurry DOM using two-dimensional correlation spectroscopy combined with the log-transformed synchronous fluorescence spectroscopy[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(18): 22878-22885.
- [10] Shi Y M, Li D Y, Yi S L, et al. Infrared spectroscopy analysis of biochemical changes of corn leaves infected by southern corn leaf blight disease[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(8): 083002.  
时有明, 李栋玉, 易时来, 等. 玉米小斑病叶片生化变化的红外光谱分析[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(8): 083002.
- [11] Li H M, Liu G, Ou Q H, et al. Analysis of eight bean species by two-dimensional correlation infrared spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(3): 033003.  
李会梅, 刘刚, 欧全宏, 等. 8种豆的二维相关红外光谱的分析[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(3): 033003.
- [12] National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National Standard (Mandatory) of the People's Republic of China: national food safety standard determination of moisture content in foods GB 5009.3—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.  
中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 中华人民共和国国家标准: 食品安全国家标准 食品中水分的测定 GB 5009.3—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [13] Wang N. Two-dimensional correlation molecular/atomic spectroscopy detection method and software development[D]. Guilin: Guilin University of Electronic Technology, 2020.  
王娜. 二维相关分子/原子光谱探测方法及软件研制[D]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2020.
- [14] Noda Isao. Frontiers of two-dimensional correlation spectroscopy. Part 1. New concepts and noteworthy developments[J]. Journal of Molecular Structure, 2014, 1069: 3-22.
- [15] Zhang L N, Li G, Sun M X, et al. Kennard-Stone combined with least square support vector machine method for noncontact discriminating human blood species[J]. Infrared Physics & Technology, 2017, 86: 116-119.
- [16] Lin Z D, Wang Y B, Wang R J, et al. Improvements of vis-NIRS model in the prediction of soil organic matter content using wavelength optimization[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2016, 37(11): 1428-1435.  
林志丹, 汪玉冰, 王儒敬, 等. 波长优选对土壤有机质含量可见光/近红外光谱模型的优化[J]. 发光学报, 2016, 37(11): 1428-1435.
- [17] Yang R J, Yang Y R, Liu H X, et al. Progress in application of two-dimensional correlation spectroscopy for detection of food quality[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(8): 2124-2129.  
杨仁杰, 杨延荣, 刘海学, 等. 二维相关谱在食品品质检测中的研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(8): 2124-2129.
- [18] Sun H X, Zhang S J, Li C J, et al. Detection of moisture content on green peel of fresh walnut using two-dimensional correlation spectroscopy[J]. Food Science and Technology, 2021, 46(1): 275-279.  
孙海霞, 张淑娟, 李成吉, 等. 二维相关光谱的鲜核桃青皮含水率检测[J]. 食品科技, 2021, 46(1):

- 275-279.
- [19] Liu L Y, Chang T Y, Li K, et al. Spectral analysis and quantitative detection of baicalin based on terahertz radiation[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(3): 0314001.  
刘陵玉, 常天英, 李珂, 等. 基于太赫兹辐射的黄芩苷光谱分析及定量检测[J]. 中国激光, 2020, 47(3): 0314001.
- [20] Liu J, Liu G, Li S J, et al. Infrared spectroscopy identification of artificially aging wheat seeds[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(8): 0830002.  
刘杰, 刘刚, 李姝洁, 等. 人工老化小麦种子的红外光谱鉴别[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(8): 0830002.
- [21] Yang R J, Lian Z Y, Dong G M, et al. Application and prospect of two-dimensional correlation spectroscopy in environmental science[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(6): 1672-1676.  
杨仁杰, 连增艳, 董桂梅, 等. 二维相关谱在环境科学中的应用与展望[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(6): 1672-1676.
- [22] Zhang W. Study of specificity for noninvasive glucose measurements based on two-dimensional correlation infrared spectroscopy[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.  
张雯. 基于二维相关红外光谱技术的无创血糖检测特异性研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [23] Liu Y D, Lin X D, Gao H G, et al. Quantitative analysis of chlorophyll content in tea leaves by fluorescence spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(8): 0830001.  
刘燕德, 林晓东, 高海根, 等. 基于荧光光谱的鲜茶叶片叶绿素含量定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(8): 0830001.
- [24] Salehi M, Zare A, Taheri A. Artificial neural networks (ANNs) and partial least squares (PLS) regression in the quantitative analysis of respirable crystalline silica by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)[J]. Annals of Work Exposures and Health, 2021, 65(3): 346-357.