

基于拉曼光谱技术的蜂王浆品质定量模型研究

陈 繁¹, 刘翠玲^{1*}, 陈兰珍^{2, 3, 4*}, 孙晓荣¹, 李 熠^{2, 3, 4}, 金 玥^{2, 3, 4}

1. 北京工商大学计算机与信息工程学院, 食品安全大数据技术北京市重点实验室, 北京 100048
2. 中国农业科学院蜜蜂研究所, 北京 100093
3. 农业农村部蜂产品质量安全控制重点实验室, 北京 100093
4. 农业农村部蜂产品质量安全风险评估实验室(北京), 北京 100093

摘 要 蜂王浆是一种具有抗氧化、抗衰老、调节心血管系统和免疫功能的纯天然营养保健食品, 近年来在食品、生物医学等领域广泛应用。由于蜂王浆的采集过程费时费力且没有快捷简便的方法检测其品质, 使得市场上的蜂王浆产品质量参差不齐, 因此实现蜂王浆品质的快速鉴别就显得至关重要。该研究以蜂王浆的水分和蛋白质为研究对象, 利用拉曼光谱技术结合主成分回归算法(PCR)和偏最小二乘法对蜂王浆进行了快速定量检测, 建立了水分、蛋白质的定量模型, 探究对其定量分析的可行性, 并进行光谱预处理以提升模型的预测能力, 使其预测准确性更高。蜂王浆中水分和蛋白质化学值的测定分别采用蜂王浆国家标准规定的减压干燥法和凯氏定氮法。蜂王浆光谱的采集则是由 DXR 激光共焦显微拉曼光谱仪测得。应用 TQ Analyst 分析软件对蜂王浆光谱进行预处理及建立定量分析模型。其中光谱预处理包括导数、标准正态变换、多元散射校正、Savitsky-Golay 卷积这四种光谱预处理法, 并按一定关系排列组合成多种不同的预处理方法, 对蜂王浆样品光谱进行数据处理, 寻找出最优的模型与处理方法。结果表明, 利用主成分回归法建立蜂王浆水分和蛋白质的定量模型效果不理想, 水分的定量模型结果表明, Savitsky-Golay 平滑(7)处理校正集决定系数最高但也仅为 0.741 3, 预测集决定系数为 0.661 6, RMSEC 为 0.656, RMSEP 为 1.34, 建模效果差。蛋白质的 PCR 定量模型结果表明, Savitsky-Golay 平滑(7)处理相较之下最优, 校正集决定系数 0.675 0, 预测集决定系数为 0.566 8, RMSEC 为 0.548, RMSEP 为 0.957, 建模效果较差。因此, 基于 PCR 所建模型对蜂王浆水分、蛋白质的含量有一定的预测可能性, 但建模效果较差, 预测准确度低, 稳健性差。而结合偏最小二乘法并进行 S-G(7)+二阶导数+SNV 处理对蜂王浆水分建模效果最好, 水分含量校正集和预测集的决定系数分别为 0.992 7 和 0.948 8, RMSEC 和 RMSEP 分别为 0.162 和 0.442。蛋白质的 PLS 定量模型, 通过对多种预处理组合处理结果进行对比, S-G(7)+一阶导数+SNV 处理对蜂王浆蛋白质建模效果最佳, 蛋白质含量校正集和预测集的决定系数分别为 0.991 6 和 0.879 5, RMSEC 和 RMSEP 分别为 0.143 和 0.497, 建模效果好。因此, 利用拉曼光谱结合偏最小二乘法快速检测蜂王浆中水分和蛋白质的含量是可行的, 且所建定量模型稳健性良好, 预测准确度高。通过上述实验可总结得出, 在一些不可避免的外界因素影响下, 将多种预处理方法组合起来可以提高模型的准确性和稳健性, 比用单一的光谱预处理方法修正光谱更加有效, 优化效果更加明显, 且有效提升了模型的各参数, 更好的提高了模型预测的准确性。同时表明了, 拉曼光谱技术应用于蜂王浆品质的快速检测是可行的, 且检测准确度高, 速度快, 在蜂王浆品质的快速检测方面展现了很好地应用前景。

关键词 蜂王浆; 拉曼光谱; 偏最小二乘法; 主成分回归法; 定量分析

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)02-0471-06

收稿日期: 2017-12-14, 修订日期: 2018-05-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(31772070), 北京工商大学北京市重点实验室开放课题(BKBD-2016KF(02)资助

作者简介: 陈 繁, 1996 年生, 北京工商大学计算机与信息工程学院硕士研究生 e-mail: chen_cfbtbu@163.com

* 通讯联系人 e-mail: liucl@btbu.edu.cn; chenlanzhen2005@126.com

引 言

众所周知,蜂王浆是一种具有抗氧化、抗衰老和调节心血管系统等功能的纯天然营养保健食品^[1],但采集蜂王浆的过程却十分复杂费力,需要经过割蜡、夹出王浆虫、挖浆再移虫等步骤且这些流程都需要人工操作,产量十分有限。而近年来,蜂王浆已被科研、食品、生物医学等领域广泛应用。据统计,我国的蜂王浆大约 3 000 多吨的年产量且占世界蜂王浆总产量的 90% 以上。日趋成熟的产浆技术促进了我国蜂王浆产业的不断发展和养蜂业的不断壮大^[2]。由于没有一个快速检测蜂王浆品质的方法,造成了其品质的参差不齐,因此实现蜂王浆品质的快速鉴别就显得尤为重要。

贮藏温度和时间是影响蜂王浆品质的主要因素,温度过高或贮藏时间过长都会导致其物理性状和化学成分发生变化。当长时间在室温下贮藏时,蜂王浆将失去活性^[3]。蛋白质含量的高低是评价蜂王浆品质的重要指标之一,贮藏过程中温度的升高会导致蜂王浆蛋白质发生不同程度的降解,从而引起褐变导致其生理活性功能降低^[4]。吴黎明等利用傅里叶变换红外光谱对蜂王浆的新鲜度、品质和功效进行了检测,并且探究了利用 FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy)光谱法分析王浆红外谱图的相关性,研究结果表明王浆组分发生的变化,蛋白质可能占据了主导地位,由此可以快速分析出蜂王浆的品质^[5]。故蜂王浆的品质在某种程度上能由水分、蛋白质等指标体现出来并对其质量进行规范监控。

近年来,拉曼光谱在食品工业领域的应用越来越广泛,Abbas 等利用拉曼光谱并结合主成分分析法(principal component analysis, PCA)和偏最小二乘判别分析法(partial least squares discrimination analysis, PLS-DA)来鉴别不同种类的动物油脂,鉴别效果理想^[6]。Bruno 等建立了大豆油中共轭亚油酸的定量分析模型,相关系数 R^2 达到了 0.97,实验结果理想^[7]。Stefanov 等利用拉曼光谱结合偏最小二乘法(partial least squares method, PLS)测定牛奶中支链脂肪酸,相关系数大于 0.65^[8]。说明利用拉曼光谱建立食品的定量模型来检测其组分含量是可行的。我国对各类食品中所含蛋白质、脂质、水分、碳水化合物和其他微量元素有一定的定量检测研究,但在蜂王浆品质检测方面的研究还很欠缺。

为解决国标法检测蜂王浆中水分、蛋白质等组分含量费时费力等问题,本文就水分、蛋白质两种组分含量对蜂王浆的品质进行探究,基于拉曼光谱分析技术建立其快速检测定量分析模型^[9-12],旨在寻找鉴别蜂王浆品质的最优定量模型。本实验证明了采用拉曼光谱技术结合主成分回归法(principle component regression, PCR)和 PLS 建立蜂王浆水分和蛋白质的定量模型,用于蜂王浆样品水分、蛋白质含量的快速无损检测是可行的。

1 实验部分

1.1 样品

40 份来自四川、青海、湖北的油菜浆样品。

1.2 仪器

DXR 激光共焦显微拉曼光谱仪,美国 Thermo Fisher 公司;自动定氮仪,瑞士 BUCHI 公司;数显真空干燥箱,上海浦东荣丰公司。

1.3 化学值测定

水分含量参照 GB 9697—2008《蜂王浆》国家标准规定的检验方法进行测定,采用 7 5℃ 减压干燥法。

蛋白质含量的测定同样按照 GB 9697—2008 国家标准采用凯氏定氮法,将 40 份样品逐一取样,然后放入消化炉进行消化,将消化后的样品利用全自动定氮仪定氮即得样品蛋白质的含量。

1.4 光谱采集

取蜂王浆样品约 0.05 g,均匀涂抹在玻璃载物片上,用 DXR 激光共焦显微拉曼光谱仪采集样品光谱信号。共焦显微拉曼光谱仪检测时激光波长 780 nm;激光功率 20 mW;检测精度 1 cm^{-1} ;谱图宽度 $65 \sim 3\,350 \text{ cm}^{-1}$;扫描次数 16 次;采集曝光时间 3 s,样品温度为室温。在建立蜂王浆组分定量模型时,其水分含量可通过测量 O—H 基团的谱带强度来测得,谱带 $3\,200 \sim 3\,400 \text{ cm}^{-1}$ 为 O—H 基团的拉曼特征谱带。蜂王浆蛋白质含量则通过测量酰胺 I 谱带中 C=O 基团和酰胺 III 谱带中 N—H 基团的拉曼光谱强度获得,酰胺 I 和酰胺 III 谱带为拉曼光谱中的强谱带,其谱带范围分别为 $1\,640 \sim 1\,670$ 和 $1\,240 \sim 1\,300 \text{ cm}^{-1}$ ^[13]。图 1 所示为经过基线校正后的蜂王浆样品的拉曼光谱图。

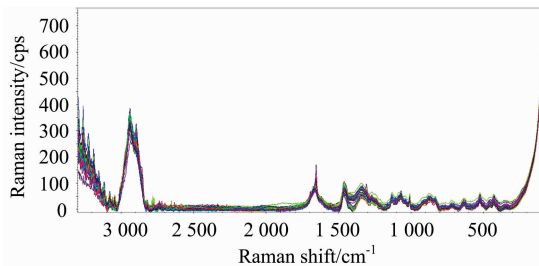


图 1 40 个蜂王浆样本的拉曼光谱图

Fig. 1 Raman spectra of 40 royal jelly samples

1.5 光谱预处理及模型评价

应用 TQ Analyst 分析软件进行光谱预处理及定量模型的建立。其中光谱预处理方法包括导数、标准正态变换(standard normal variate transformation, SNV)、多元散射校正(multiplicative scatter correction, MSC)、卷积平滑(savitsky-golay, SG)四种常用的光谱预处理法,按一定关系排列组合成多种不同的预处理方法,提升校正模型的预测能力,寻找出最优模型。模型性能采用决定系数 R^2 ,校正均方根误差(root mean square error of calibration, RMSEC),预测均方根误差(root mean square error of prediction, RM-

SEP)进行评价。决定系数可以体现模型真实值与预测值之间的相关程度,越接近 1 准确性越高。RMSEC 和 RMSEP 可以表明模型的预测能力,两值越小,预测结果越准确。

2 结果与讨论

2.1 定量分析模型的建立

主成分回归法是一种在主成分分析法基础上发展起来的多元校正分析方法,由主成分分析法将矩阵分解降维,再对

降维的矩阵进行线性回归分析来对样品进行预测^[14-15]。利用 PCA 可以解决共线的问题,还可削弱误差所产生的影响。TQ analyst 软件中 Standards 窗口包含有验证(Validation)样品,进行校正时软件会自动计算出 RMSEP。本实验用于建立校正模型的样品集包含样品 30 份;用于检验模型预测能力的验证集包含样品 10 份。基于 PCR 的蜂王浆水分、蛋白质含量在导数、SNV、MSC、SG 卷积平滑四种不同组合的预处理法下的校正集决定系数 R^2 及均方根误差 RMSEC、预测集相关系数 r^2 及均方根误差 RMSEP 如表 1 所示。

表 1 不同组合预处理方法的定量模型结果对比(水分)

Table 1 Comparison of quantitative model results for different combination pretreatment methods (Moisture)

预处理方法	平滑点数	校正集决定系数 R^2	预测集决定系数 r^2	RMSEC	RMSEP
无预处理		0.654 8	0.656 4	0.704	1.79
Savitsky-Golay 平滑	7	0.741 3	0.661 6	0.656	1.34
	13	0.609 6	0.204 2	0.804	1.47
SG 平滑+SNV	7	0.714 2	0.280 4	0.825	1.83
	13	0.720 4	0.526 2	0.827	1.53
SG 平滑+MSC	7	0.645 7	0.443 7	0.800	1.62
	13	0.722 0	0.418 8	0.664	1.76
SG 平滑+一阶导数	7	0.527 5	0.436 8	0.815	1.13
	13	0.518 8	0.651 8	0.820	1.21
SG 平滑+二阶导数	7	0.629 9	0.416 5	0.946	1.23
	13	0.492 3	0.734 4	0.916	1.22
SG+一阶导数+SNV	7	0.675 3	0.399 2	0.815	1.00
	13	0.661 1	0.749 7	0.946	0.933
SG+一阶导数+MSC	7	0.714 8	0.352 7	0.857	1.49
	13	0.578 3	0.523 3	0.947	0.986
SG+二阶导数+SNV	7	0.674 9	0.516 7	0.850	1.22
	13	0.551 8	0.706 8	1.04	1.05
SG+二阶导数+MSC	7	0.603 6	0.369 8	0.986	1.76
	13	0.552 0	0.657 7	1.05	1.07

从表 1 的水分 PCR 定量分析模型的结果可以看出,各预处理组合的数据均不理想,相较之下 PCR 最优光谱处理方法是 Savitsky-Golay 平滑(7)处理,校正集决定系数最高但也仅为 0.741 3,预测集决定系数为 0.661 6, RMSEC 为 0.656, RMSEP 为 1.34,建模效果较差。采用主成分回归的方法进行 Savitsky-Golay 平滑(7)处理,得到的校正集和预测集的蜂王浆样品水分的真实值与预测值间的关系如图 2 所示。

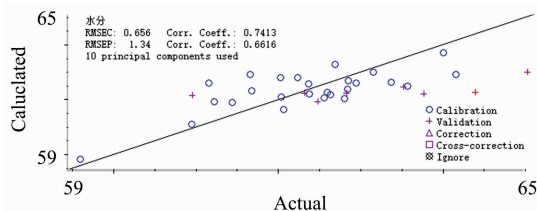


图 2 水分 PCR 定量模型的建模效果图

Fig. 2 Effect diagram of moisture quantitative model based on PCR

建立蛋白质的 PCR 定量模型,将多种预处理组合处理结果进行对比, Savitsky-Golay 平滑(7)处理相较之下最优,校正集决定系数 0.675 0,预测集决定系数为 0.566 8, RMSEC 为 0.548, RMSEP 为 0.957,建模效果差。图 3 为蛋白质 PCR 定量模型的建模效果图。

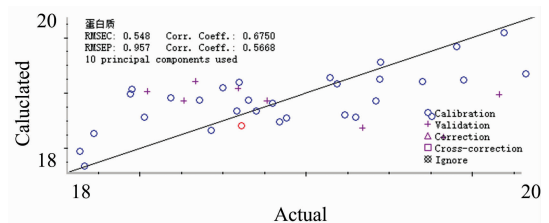


图 3 蛋白质 PCR 定量模型的建模效果图

Fig. 3 Effect diagram of protein quantitative model based on PCR

PLS 是光谱多元定量校正的一种经典建模方法,同时分解光谱矩阵和浓度矩阵,考虑两者的相互关系再建立线性回归方程,从而保证构建精度较高的模型^[16-17]。模型性能采用

校正集决定系数 R^2 及校正均方根误差 RMSEC 和预测集决定系数 r^2 及预测集均方根误差 RMSEP, 结果如表 2 所示。

本实验用于建立校正模型的样品集包含样品 30 份; 用于检验模型预测能力的验证集包含样品 10 份。

表 2 不同组合预处理方法的定量模型结果对比(水分)

Table 2 Comparison of quantitative model results for different combination pretreatment methods (Moisture)

预处理方法	平滑点数	校正集决定系数 R^2	预测集决定系数 r^2	RMSEC	RMSEP
无预处理		0.896 2	0.908 8	0.742	0.681
Savitsky-Golay 平滑	7	0.966 9	0.920 7	0.425	0.594
	13	0.914 1	0.916 6	0.686	0.726
SG 平滑+SNV	7	0.796 4	0.897 2	0.976	0.755
	13	0.758 8	0.906 0	0.882	0.952
SG 平滑+MSC	7	0.675 9	0.644 1	1.16	1.50
	13	0.898 3	0.896 4	0.725	0.701
SG 平滑+一阶导数	7	0.931 2	0.903 9	0.418	0.665
	13	0.973 7	0.766 3	0.321	0.723
SG 平滑+二阶导数	7	0.867 4	0.706 3	0.776	0.988
	13	0.898 0	0.641 0	0.375	0.664
SG+一阶导数+SNV	7	0.601 8	0.451 0	0.741	1.11
	13	0.889 8	0.713 6	0.415	0.637
SG+一阶导数+MSC	7	0.964 7	0.901 9	0.336	0.471
	13	0.808 8	0.851 5	0.668	0.762
SG+二阶导数+SNV	7	0.992 7	0.948 8	0.162	0.442
	13	0.843 6	0.854 0	0.695	0.739
SG+二阶导数+MSC	7	0.917 1	0.877 6	0.673	0.706
	13	0.854 6	0.892 5	0.682	0.809

通过对表 2 中数据进行对比分析, 可以得出, 蜂王浆样品中水分含量的基于 PLS 的最优光谱预处理方法是 S-G(7)+二阶导数+SNV 处理。校正集决定系数 0.992 7, 预测集决定系数为 0.948 8, RMSEC 为 0.162, RMSEP 为 0.442, 建模效果好, 预测效果良好。

采用偏最小二乘法进行 S-G(7)+二阶导数+SNV 处理, 得到的各验证集水分含量的真实值与预测值之间的关系如图 4 所示。

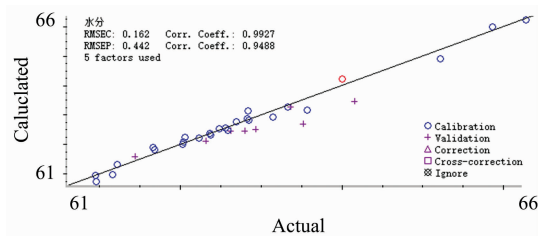


图 4 水分 PLS 定量模型的建模效果图

Fig. 4 Effect diagram of moisture quantitative model based on PLS

建立蛋白质的 PLS 定量模型, 通过对多种预处理组合处理结果进行对比, S-G(7)+一阶导数+SNV 处理可得到最优光谱, 校正集决定系数 0.991 6, 预测集决定系数为 0.879 5, RMSEC 为 0.143, RMSEP 为 0.497, 建模效果好。图 5 为蛋白质 PLS 定量模型的建模效果图。

2.2 PCR, PLS 定量模型对比分析

将图 2 和图 4、图 3 和图 5 分别进行对比分析可以明显

看出, 基于 PCR 建立的水分、蛋白质定量模型效果较基于 PLS 建立的定量模型效果差, 且基于 PCR 建立的水分、蛋白质的各验证集真实值与预测值之间线性相关性差, 预测结果不好。而相较之下, 采用 PLS 得到的水分、蛋白质各验证集真实值和预测值线性相关性高, 预测准确度好。由此可见, 采用 PLS 法建立蜂王浆水分、蛋白质的定量模型是可行的, 水分定量模型进行 S-G(7)+二阶导数+SNV 处理, 蛋白质建模进行 S-G(7)+一阶导数+SNV 处理, 得到的模型准确度高, 稳健性好。

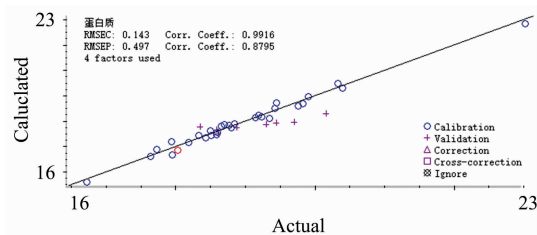


图 5 蛋白质 PLS 定量模型的建模效果图

Fig. 5 Effect diagram of protein quantitative model based on PLS

3 结论

描述了基于拉曼光谱的蜂王浆水分、蛋白质定量模型的建立, 且通过光谱的预处理研究了最适合拉曼光谱 PLS 和 PCR 定量模型的优化方式, 旨在提高模型的准确性和稳健性, 保证模型在某些不可避免的外界因素影响下具有一定的

抗干扰能力。采用 PCR 建立蜂王浆水分、蛋白质的定量模型,其建模效果差,预测准确度低,不适合用于蜂王浆的组分检测。采用 PLS 法对蜂王浆水分、蛋白质进行建模是可行的,水分含量校正集和预测集的决定系数分别为 0.992 7 和 0.948 8, RMSEC 和 RMSEP 分别为 0.162 和 0.442。蛋白质含量校正集和预测集的决定系数分别为 0.991 6 和 0.879 5,

RMSEC 和 RMSEP 分别为 0.143 和 0.497。

结果表明,将多种预处理方法组合起来比单一方法修正光谱更加有效,优化效果更加明显,有效提升了模型性能,提高了模型预测的准确性。也表明了,拉曼光谱应用于蜂王浆品质的快速检测是可行的,且检测准确度高速度快,在蜂王浆品质的快速检测方面展现了很好地应用前景。

References

- [1] CHEN Ya-Ling, ZHANG Jing(陈亚玲, 张 晶). Food Research and Development(食品研究与开发), 2015, (2): 148.
- [2] HE Teng-fei, LIN De-xiang, WANG Fen-qin, et al(何腾飞, 林德祥, 王粉琴, 等). Apiculture of China(中国蜂业), 2009, (5): 36.
- [3] WANG Lu-lu, DONG Rui, FAN Chao, et al(王露露, , 董 蕊, 范 超, 等). Food Science(食品科学), 2016, (2): 271.
- [4] ZHANG Hong-cheng, SUN Li-ping, DONG Jie, et al(张红城, 孙丽萍, 董 捷, 等). Food Science(食品科学), 2007, (11): 159.
- [5] WU Li-ming, ZHOU Qun, ZHAO Jing, et al(吴黎明, 周 群, 赵 静, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2009, 29(12): 3236.
- [6] Abbas O, Pierna J A F, Codony R, et al. Journal of Molecular Structure, 2009, s924-926(1): 294.
- [7] Bruno B, Marc M, Eric M, et al. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2009, 57(15): 6524.
- [8] Stefanov I, Baeten V, Abbas O. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2010, 58(20): 10804.
- [9] Gouvinhas I, Machado N, Carvalho T, et al. Talanta, 2015, 132(15): 829.
- [10] Nunes C A. Food Research International, 2014, 60: 255.
- [11] Zhang X, Qi X, Zou M, et al. Analytical Letters, 2011, 44(12): 2209.
- [12] LI Shui-fang, ZHANG Xin, LI Jiao-juan, et al(李水芳, 张 欣, 李娟娟, 等). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2014, 30(6): 249.
- [13] CHEN Jian, XIAO Kai-jun, LIN Fu-lan(陈 健, 肖凯军, 林福兰). Food Science(食品科学), 2007, 28(12): 554.
- [14] XU Lu, SHAO Xue-guang(许 禄, 邵学广). Methods of Chemometrics(化学计量学方法). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2004. 165.
- [15] CHU Xiao-li(褚小立). Molecular Spectroscopy Analytical Technology Combined with Chemometrics and its Applications(化学计量学方法与分子光谱分析技术). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2011. 311.
- [16] DONG Hai-sheng, ZANG Peng, LI Yun-peng, et al(董海胜, 藏 鹏, 李云鹏, 等). Journal of Optoelectronics • Laser(光电子 • 激光), 2013, 24(7): 1370.
- [17] LIU Yan-de, JIN Tan-tan, WANG Hai-yang(刘燕德, 靳昙昙, 王海阳). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2015, 23(9): 2490.

Research on Quantitative Model of Royal Jelly Quality by Raman Spectroscopy

CHEN Fan¹, LIU Cui-ling^{1*}, CHEN Lan-zhen^{2,3,4*}, SUN Xiao-rong¹, LI Yi^{2,3,4}, JIN Yue^{2,3,4}

1. Beijing Key Laboratory of Big Data Technology for Food Safety, School of Computer and Information Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China
2. Institute of Apicultural Research, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100093, China
3. Key Laboratory of Bee Products for Quality and Safety Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100093, China
4. Laboratory of Risk Assessment for Quality and Safety of Bee Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100093, China

Abstract Royal jelly is a natural nutrient health food that has antioxidant, anti-aging, regulate cardiovascular system and immune function. In recent years, royal jelly has been widely applied in food, biomedicine and other fields. Because the collection process of royal jelly is time-consuming and the quality of the royal jelly is difficult to detect and the quality of royal jelly is uneven in the market. It is very important to realize the rapid identification of the quality of royal jelly. Therefore, the content of two components of moisture and protein on the quality of royal jelly is explored in this paper, and the quantitative analysis model

of principal component regression (PCR) and partial least squares (PLS) method is established for the moisture and protein of royal jelly by Raman spectroscopy, and the feasibility of the quantitative analysis of royal jelly is explored. In the experiment, the determination of the moisture and protein chemical contents in royal jelly adopts the vacuum drying method and kjeldahl method as specified in the national standard of royal jelly. The royal jelly spectrum is collected by the DXR laser confocal microscopy Raman spectrometer. The TQ Analyst analysis software is used to pretreat the full spectrum of royal jelly and establish a quantitative analysis model. Among them, four spectral preprocessing methods includes first derivative, second derivative, Standard Normal Variate Transformation, Multiplicative Scatter Correction and Savitsky-Golay, convolution these four spectral preprocessing methods are combined into a variety of different pretreatment methods. A lot of experiments have been carried out on royal jelly samples to find out the best models and treatment methods. The results show that the effect of the quantitative model by using the principal regression method to establish moisture and protein of royal jelly is not ideal. The results of the quantitative model of moisture show that the best spectral processing method of PCR is Savitsky-Golay smoothing (7), but it is only 0.7413. The coefficient of prediction set is 0.6616, RMSEC is 0.656, RMSEP is 1.34, and the modeling effect is not ideal. The quantitative model of protein show that the best spectral processing method of PCR is Savitsky-Golay smoothing (7), the coefficient of correction set is 0.6750, the coefficient of prediction set is 0.5668, RMSEC is 0.548, RMSEP is 0.957, and the modeling effect is bad. Therefore, the model based on PCR have a certain prediction possibility for the content of moisture and protein in royal jelly, but the modeling effect is poor, the prediction accuracy is low, and the robustness is poor. The PLS method is used to establish quantitative model of moisture and protein, and S-G(7) + second derivative + SNV is the best spectral processing method for moisture of royal jelly, the coefficient of correction set and prediction set are 0.9927 and 0.9488, RMSEC and RMSEP are 0.162 and 0.442 respectively. And S-G(7) + first derivative + SNV is the best spectral processing method for protein of royal jelly, and the coefficients of correction set and prediction set are 0.9916 and 0.8795, respectively, RMSEC and RMSEP are 0.143 and 0.497, respectively. The modeling effect is ideal. The results show that it is feasible to detect moisture and protein content in royal jelly by Raman spectroscopy combined with partial least squares, and the established quantitative model has good robustness and high prediction accuracy. Through the above experiments, we can conclude that under the influence of unavoidable external factors, the combination of various pretreatment methods can improve the accuracy and robustness of the model. It is more effective than single spectral pretreatment method to correct spectra, and the optimization effect is more obvious. It effectively improves the parameters of the model, and improves the accuracy of model prediction. It is also shown that Raman spectroscopy is feasible for rapid detection of royal jelly quality, and it has high accuracy and speed and has great prospects in the rapid detection of royal jelly quality.

Keywords Royal jelly; Raman spectroscopy; Partial least square method; Principal component regression; Quantitative analysis

(Received Dec. 14, 2017; accepted May 10, 2018)

* Corresponding authors