

近红外二维相关光谱的掺和大米判别

刘亚超¹, 李永玉^{1*}, 彭彦昆¹, 闫帅¹, 王绮¹, 韩东海²

1. 中国农业大学工学院, 国家农产品加工技术装备研发分中心, 北京 100083
2. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083

摘要 随着经济水平的提升人们对大米品质要求越来越高, 由于不同大米品种之间价格差异也较大, 致使不少商贩以劣充优谋取利益, 有的掺和比例高达30%以上, 这种行为严重损害了消费者利益。大米作为一种碳水化合物直接通过一维近红外光谱信息不易区分掺和米, 目前诸多研究集中在基于一维光谱的化学计量学判别模型建立。二维相关光谱具有高分辨率、解析峰的归属等优点, 可以挖掘出掺和米在一维光谱中隐藏的有效信息。以五常大米作为研究对象, 选取难以用肉眼分辨的六种大米为掺入米, 分别制备5%~50%的不同掺和比例大米样品140个。以五常大米近红外光谱的平均光谱作为参考谱, 掺和比例作为外部扰动因数, 将掺和米光谱和五常米光谱分别与参考谱进行二维相关运算, 通过解析不同掺和比例大米二维相关同步谱特性发现自相关谱1420和1920 nm两处自动峰值与同步谱(1420, 1920) nm和(1920, 1420) nm处交叉峰值强度均随掺和比例增加呈递增趋势, 其中1920 nm自动峰值对掺和比例响应最显著。通过对自相关谱1420和1920 nm两处自动峰产生机制的追溯并分析对应官能团归属, 发现大米中直链淀粉对掺和比例响应程度高于蛋白质及其他碳水化合物。分别以五常大米同步谱中1420和1920 nm处自动峰值和(1920, 1420) nm处交叉峰值的最大值作为判别阈值, 对140个大米样品进行了判别试验。结果显示, 基于1920 nm自动峰值的判别效果最佳正确率达93.3%, 掺和比例20%及以上掺和米样品判别正确率为100%, 随着掺和比例降低判别正确率也逐渐下降, 掺和比例15%, 10%和5%样品判别正确率分别为91.7%, 66%和75%。综上所述, 以掺和比例作为外部干扰因数解析不同掺和比例的大米二维同步谱特性, 通过特征峰值的差异可以简单有效区分掺和米, 与以往近红外判别模式相比不需要准备大量样品来训练模型, 为快速鉴别掺和大米提供一种新思路。

关键词 二维相关近红外光谱(2D-NIR); 同步谱; 掺和判别; 大米

中图分类号: S-3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1559-06

引言

大米作为世界三大粮食之一, 以其丰富的营养价值和良好的食用口感深受人们的欢迎。随经济水平的提高, 人们的饮食习惯也逐渐由“吃饱”转为“吃好”, 因此对大米的品质要求越来越高, 其中以五常大米为代表的东北米以其优良的口感和香味深受大家喜欢, 同时在价格方面也高于其他品牌。由于不同品牌之间价格差异较大, 不少商贩以劣充优, 将低价米与高价米掺和以高价售卖谋取利益, 掺和比例高达30%以上, 这种行为严重损害了消费者利益。传统鉴别掺和米方法多为感官评价和化学分析法, 但由于感官评价方法需要极

其专业的人员以及化学分析法耗时耗力不利于快速推广, 导致了掺和大米事件屡见不鲜。为了保证市场良好发展及确保消费者利益, 亟需一种快速、准确鉴别掺和米的方法。

随着化学计量学方法与分子光谱分析技术的快速发展, 光谱已在农产品定性和定量分析方面得以应用^[1-4]。二维相关光谱最先由Noda提出并推广应用于成分鉴别^[5-6]、乳品掺假^[7]、产地鉴别^[8]、机理研究^[9-11]等领域, 其原理是将一定形式的微扰(温度、样品成分、反应时间、压力等)作用在样品体系上使样品激发产生动态变化, 然后对动态变化进行数学上的相关分析进而得到二维相关光谱^[12], 二维相关光谱与一维光谱相比具有高分辨率、解析峰的归属等优点^[13]。目前诸多研究主要集中在基于一维光谱的化学计量学模型建

收稿日期: 2019-03-29, 修订日期: 2019-08-20

基金项目: 国家“十三五”重点研发计划项目(2016YFD0101205)资助

作者简介: 刘亚超, 1990年生, 中国农业大学工学院博士研究生 e-mail: liuyachao0808@163.com

* 通讯联系人 e-mail: yyli@cau.edu.cn

立,但还未见二维相关光谱用于大米掺假判别领域的相关研究报道。

本文基于近红外二维相关光谱分析方法,将掺和比例作为外部扰动因数,通过解析不同掺和比例米与纯米的二维相关光谱同步谱特性,探究二维相关光谱在鉴别掺和米方面的可行性,并进行鉴别验证,为快速鉴别掺和米提供一种新思路。

1 实验部分

1.1 材料

选购形状相似难以用肉眼分辨的七种品牌大米,分别为五常大米、七星一号、五丰寒地、谷稻张、东北米、百年寒地、金龙鱼长粒香所有样品均为一级稻。五常大米中分别掺入比例 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45% 和 50% 的其余 6 种品牌大米,制备 60 个掺和样品。每个样品进行粉碎并通过 100 目筛网,收集 5 克作为待测样品。

1.2 光谱采集

利用美国尼高力仪器公司(Thermo Nicolet Corporation)生产的傅里叶红外光谱仪(FT-NIR)采集样品光谱,光谱扫描范围为 $3\ 999\sim 10\ 001\ \text{cm}^{-1}$ ($999\sim 2\ 500\ \text{nm}$),分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$,波数精度为 $0.1\ \text{cm}^{-1}$,连续扫描次数为 64 次,增益值为 5.90。采集光谱前预热仪器 30 min 待仪器稳定后开始采集,每次采集样品光谱前自动采集暗环境下的光谱并保存,然后再采集样品光谱经过内部计算后得出每个样品的吸光度光谱曲线。除五常大米的样品(掺和比例 0%)随机抽样采集 20 次光谱,其余不同掺和比例的 60 个样品中每个样品随机抽取 2 个子样本采集光谱,总共采集 140 条光谱。

1.3 二维相关光谱分析方法

将五常大米的 20 条光谱求平均值作为参考谱,首先将五常大米的光谱分别与参考谱进行二维相关运算,得到 20 个掺和比例为 0% 的二维相关同步谱矩阵;其次将不同掺和比例的光谱分别与参考谱进行二维相关运算,得到不同掺和比例下的二维相关同步谱矩阵;再次提取所有的二维相关同步谱矩阵的自相关谱,最后分析二维相关同步谱特性与掺和比例不同之间的变化关系,根据变化关系确定鉴别掺和米的关键因数。二维相关光谱运算在 2Dshige 软件中完成,其余运算在 Matlab(R2014a)环境下完成。

2 结果与讨论

2.1 不同种类大米近红外光谱分析

7 种不同品种大米颗粒的近红外原始光谱如图 1(a)所示,光谱整体相似,吸收峰均位于同一位置,没有明显的差异。根据相关研究报道^[14-15],其中在 $1\ 202\ \text{nm}$ 附近为 $-\text{CH}_3$ 的 C—H 键二级倍频振动, $1\ 463\ \text{nm}$ 附近与直链淀粉分子中 O—H 基团的反对称和对称振动的一级倍频有关, $1\ 933\ \text{nm}$ 附近为直链淀粉分子中 O—H 基团的伸缩弯曲振动组合吸收峰, $2\ 110\ \text{nm}$ 附近为 N—H 对称振动与酰胺 III 的组合频吸

收峰,并且在 $2\ 100\ \text{nm}$ 附近峰也与大米淀粉有关, $2\ 286$ 和 $2\ 319\ \text{nm}$ 两处存在弱的吸收峰,分别为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 中 C—H 伸缩变形组合振动。由此可见,大米光谱在 $999\sim 2\ 500\ \text{nm}$ 之间的吸收峰主要由蛋白质、直链淀粉及其他碳水化合物组成。五常大米及不同掺和比例大米近红外光谱如图 1(b)所示,从图中可以看出掺和米光谱与五常大米光谱没有明显差异,并且掺和米光谱将五常大米光谱完全覆盖。

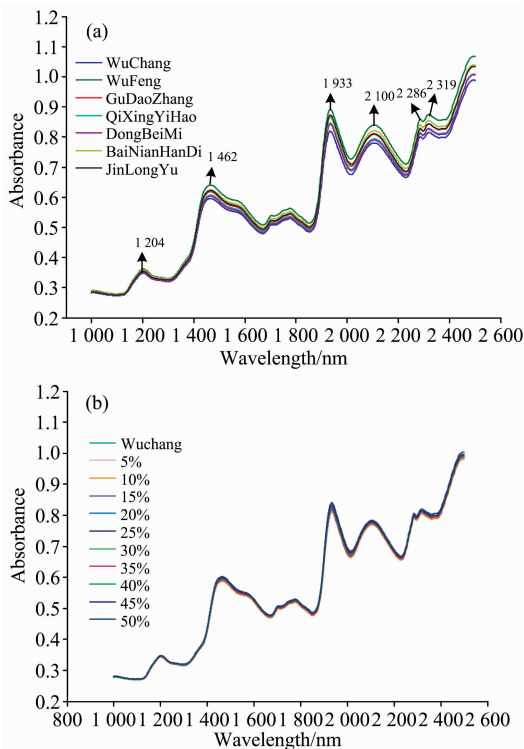


图 1 大米近红外光谱

(a): 不同品种大米颗粒红外光谱;

(b): 不同掺和比例的大米粉红外光谱

Fig. 1 Near infrared spectra of rice

(a): Spectra of different varieties of rice;

(b): Spectra of mixed rice

2.2 解析不同掺和比例二维相关同步图特性

以五常大米中掺入七星一号米为例,将掺和比例作为外部扰动因数,不同掺和比例的光谱与参考谱进行二维相关运算,如图 2 所示为掺和比例 0%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50% 的二维相关同步谱。

根据二维相关光谱理论,二维相关同步谱是关于对角线对称的,主对角线上会出现不同数量的峰,这些峰是信号自身相关而得到的,称为自动峰,并且总为正值,代表对外部干扰因数的敏感程度,颜色越红或者等高线越密则敏感程度越强,反之越弱。在同步谱中有时还会存在交叉峰,交叉峰可正可负且关于主对角线对称,它的出现说明官能团之间可能存在分子内或分子间的相互作用,并且与外部干扰因数的变化是紧密相关的^[8]。在理想情况下,掺和比例 0% 的光谱与参考谱进行二维相关运算应该得到一组 $n\times n$ 全为零的同步谱矩阵,由于人工操作及仪器工作不稳定等各种因数使得

掺和比例 0% 的同步谱矩阵不为零, 但不同掺和比例下的同步谱和自相关谱的特征值远大于未掺和大米的同步谱及自相关谱的值, 并且掺和米的同步谱特性随着掺和比例的增加随之发生变化, 结果符合上述理论。

如图 2(a)–(g) 所示, 随着掺和比例的增加, 二维相关光谱同步谱中的特征信息轮廓也逐渐变得清晰。其中, 自相关谱上出现了两个明显的“蝴蝶状”自动峰, 表明原始光谱在其附近吸收峰所对应的波长点发生了偏移^[16], 这两个“蝴蝶状”的自动峰对应的基团振动峰位于 1 420 和 1 920 nm 附近, 但在原始光谱图中这两个位置并没有出现吸收峰, 即 1 420

和 1 920 nm 两处是由原始光谱中 1 463 和 1 933 nm 吸收峰在经过二维光谱计算后偏移产生的。如图 3(a) 所示, 随着掺和比例的增加, 1 420 和 1 920 nm 附近的自动峰强度呈上升的趋势, 这两位置附近所对应的官能团也与大米中的直链淀粉粉有关, 综上表明直链淀粉对掺和比例的响应程度高于大米中水分、蛋白质及其他碳水化合物, 而直链淀粉与大米的口感有直接关系^[18–19], 这与通过感官评价或测量大米中直链淀粉含量来鉴别是否为掺和米是一致的, 即随着掺和比例的增加, 大米的口感也将随之变化。

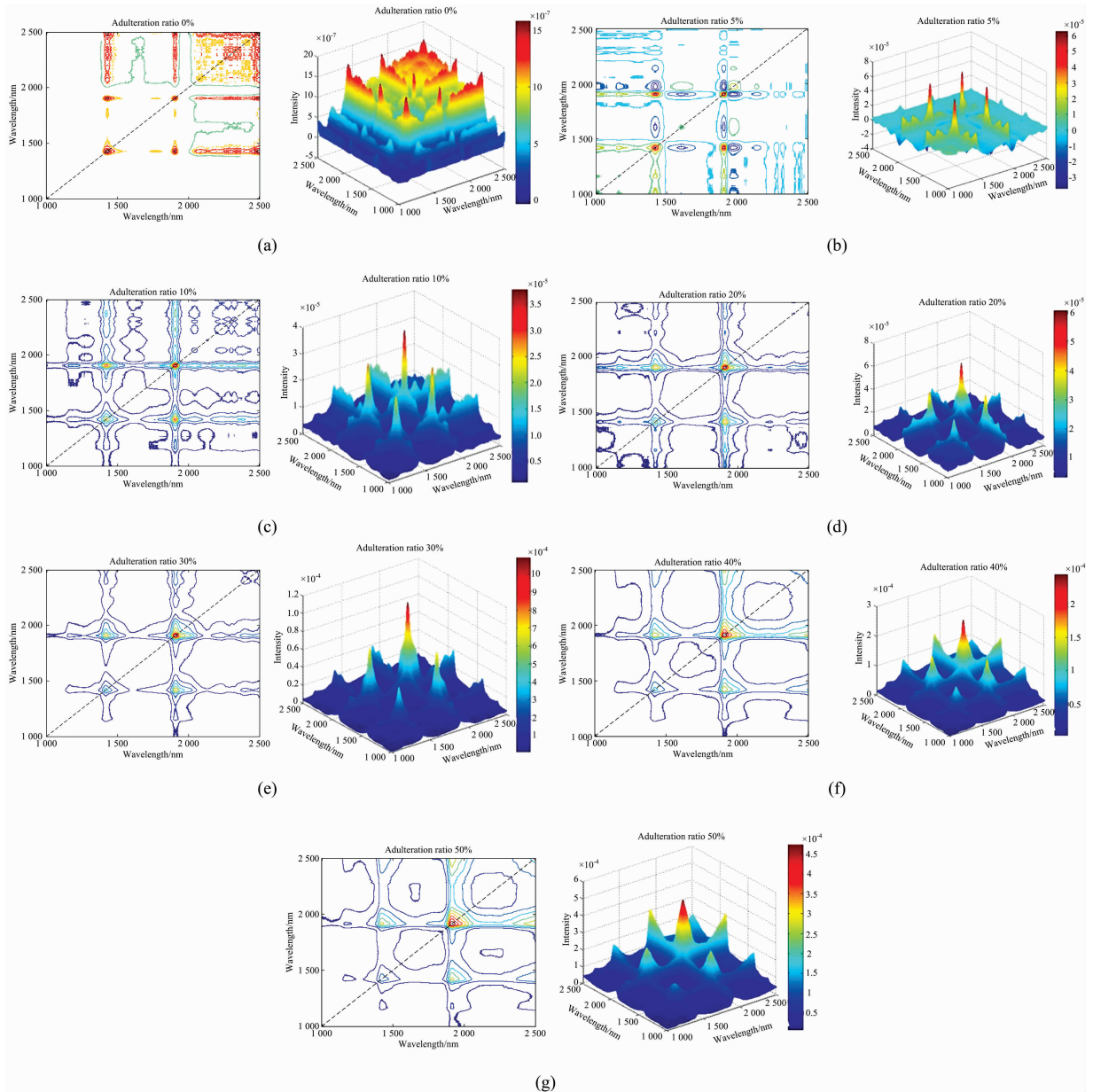


图 2 不同掺和比例大米的二维相关同步谱

(a): 0%; (b): 5%; (c): 10%; (d): 20%; (e): 30%; (f): 40%; (g): 50%

Fig. 2 Two-dimensional correlation synchronization spectra of rice with different adulteration ratios

(a): 0%; (b): 5%; (c): 10%; (d): 20%; (e): 30%; (f): 40%; (g): 50%

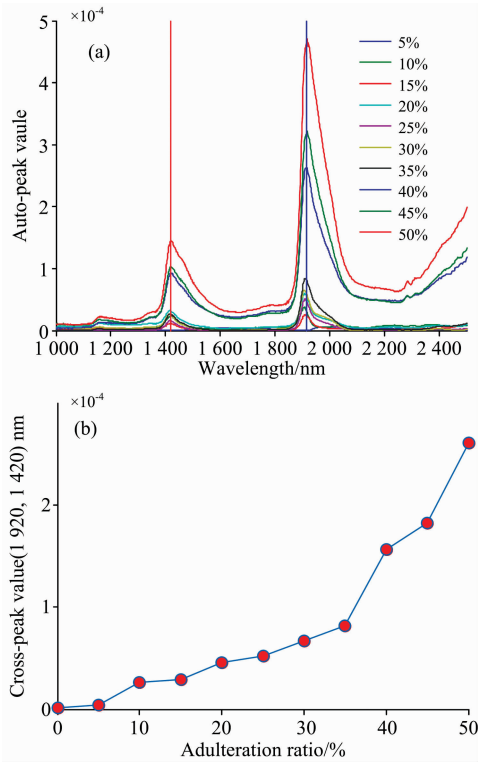


图 3 (a)不同掺和比例大米的自相关谱及(1 920, 1 420) nm 处交叉峰值(b)

Fig. 3 Autocorrelation spectra (a) and cross peak at (1 920, 1 420) nm (b) of with different adulteration

另外,在主对角线两侧(1 420, 1 920 nm)和(1 920, 1 420 nm)出现了两个正交叉峰,由于同步谱中的交叉峰是关于主对角线对称,以(1 920, 1 420 nm)处的交叉峰为例提取不同掺和比例同步谱在此位置的交叉峰强度进行对比,随着掺和比例的增加(1 920, 1 420 nm)处的交叉峰强度呈递增趋势,结果如图 3(b)所示。

综上所述,大米近红外光谱经二维相关运算后可以根据 1 420 和 1 920 nm 处自动峰值及二维同步谱(1 920, 1 420 nm)交叉峰值有效区分掺和米,其中 1 920 nm 处自动峰值对掺和比例响应最显著。同时观察二维同步谱和 3D 二维同步谱也可以较为直观的区别纯米和掺和米,结果表明二维相关光谱分析技术在判别掺和米方面是可行的。

2.3 基于二维相关光谱特性的掺和米鉴别结果分析

五常大米二维相关光谱在 1 420 和 1 920 nm 附近的自动峰值及二维同步谱中(1 920, 1 420 nm)附近交叉峰值的样本方差分别为 3.27×10^{-13} , 4.10×10^{-13} , 2.04×10^{-13} , 表明同一位置下的峰值离散程度很小,因此以三处位置峰值的最大值作为判别阈值,将掺和大米的二维自相关谱在对应位置的峰值与判别阈值进行比较,大于阈值被认为掺和米,小于阈值被认为五常大米,所有样品的自相关谱如图 4 所示。基于自相关谱 1 420 和 1 920 nm 两处自动峰值及二维同步谱(1 920, 1 420 nm)交叉峰值鉴别掺和米结果如图 5 所示。

如图 5 所示,以五常大米在 1 420 和 1 920 nm 两处自动

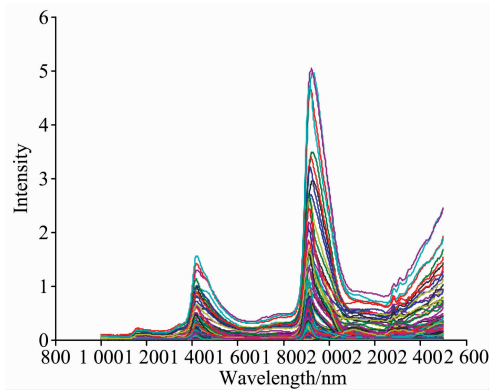


图 4 所有样品的自相关谱

Fig. 4 Autocorrelation spectra of all samples

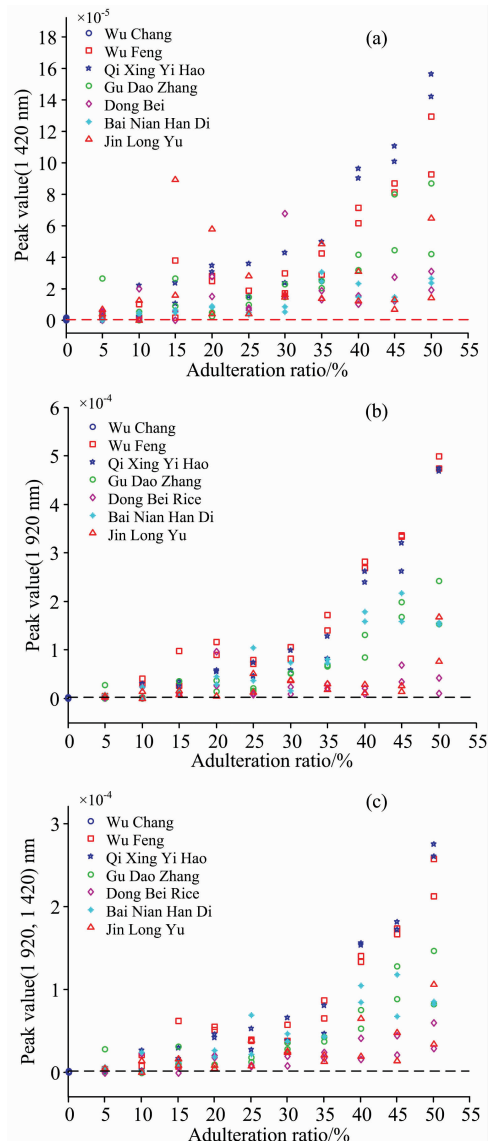


图 5 不同特征峰值下的判别结果

(a): 1 420 nm; (b): 1 920 nm; (c): (1 920, 1 420)nm

Fig. 5 The discriminant results by using different characteristic peaks

(a): 1 420 nm; (b): 1 920 nm; (c): (1 920, 1 420)nm

峰及二维同步谱(1 920, 1 420 nm)交叉峰最大值作为阈值的 140 个大米样品总判别正确率分别为 92.5%, 93.3% 和 92.5%, 即基于 1 920 nm 自动峰值的判别效果最佳, 其中五常大米判别率均为 100%, 这可能与前面所述 1 920 nm 处自动峰值对掺和比例响应最显著有关。基于 1 920 nm 自动峰值的判别结果如图 5(b) 所示, 掺和比例达 20% 及以上的掺和米样品判别正确率为 100%, 随着掺和比例降低判别正确率也逐渐下降, 掺和比例 15%, 10% 和 5% 的样品判别正确率分别为 91.7%, 66% 和 75%, 得到这样的结果的原因可能是掺和比例低时抽取的样品中可能没有或极少含有掺入米, 导致光谱仪无法采集掺入米信息。

综上所述, 基于二维相关光谱以掺和比例作为外部干扰因数, 将掺和米光谱与参考谱进行二维相关运算, 根据特征峰值差异可以简单有效的判别掺和比例 15% 及以上的掺和米, 无需建立化学计量学判别模型。

3 结 论

基于二维相关光谱以掺和比例作为外部干扰因数, 将掺和米光谱与参考谱进行二维相关运算, 分析不同掺和比例大米的二维相关光谱同步谱特性并进行鉴别。随着掺和比例

的增加, 自相关谱上 1 420 和 1 920 nm 处出现两个明显的自动峰, 峰值强度随掺和比例增加呈增加趋势。同时, 在二维同步谱主对角线两侧(1 420, 1 920 nm)和(1 920, 1 420 nm)附近出现两个正交叉峰, 其峰值强度随掺和比例的增加也呈增加趋势。根据 1 420 和 1 920 nm 两处自动峰值及二维同步谱(1 920, 1 420 nm)交叉峰值对掺和米进行判别, 以五常大米在对应位置峰值的最大值作为判别阈值, 其判别正确率分别为 92.5%, 93.3% 和 92.5%, 其中以 1 920 nm 自动峰值作为判别效果最佳, 掺和比例 15% 的掺和米判别正确率为 91.7%, 随着掺和比例降低判别正确率也逐渐下降, 同时通过观察二维同步谱和 3D 同步随掺和比例增加变化的趋势也可以较为直观的区别纯米和掺和米。对自相关谱 1 420 和 1 920 nm 两处特征峰产生机制的追溯并分析所对应的官能团归属, 结果表明大米中的直链淀粉对掺和比例的响应高于水分、蛋白质及其他碳水化合物。

对原始光谱直接进行了二维相关运算, 基于自动峰强度和交叉峰强度对掺和米进行判别, 为鉴别掺和米提供了简单有效的新方法。今后可以探索有效特征信息的光谱处理算法, 提高低掺和比例大米的判别正确率, 同时优化判别阈值进一步提高判别正确率。

References

- [1] BAI Jing, LI Jia-peng, ZOU Hao, et al(白 京, 李家鹏, 邹 昊, 等). Food Science (食品科学), 2019, 40(2): 287.
- [2] Chen H, Tan C, Lin Z, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 211: 280.
- [3] YANG Qing-hua, PENG Yan-kun, ZHENG Xiao-chun(杨清华, 彭彦昆, 郑晓春). Journal of Food Safety & Quality(食品安全质量检测学报), 2018, 9(11): 2710.
- [4] Chen H, Tan C, Lin Z, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2017, 173: 832.
- [5] Adib A M, Abdullah Z. Vibrational Spectroscopy, 2018, 96: 1.
- [6] Xu X L, Zheng Y Z, Chen Y C, et al. Journal of Molecular Structure, 2018, 1167: 78.
- [7] Yang R J, Liu R, Dong G M, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016, 157: 50.
- [8] YANG Wei-mei, LIU Gang, OU Quan-hong, et al(杨卫梅, 刘 刚, 欧全宏, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(S1): 11.
- [9] Tang J, Zhuang L, Yu Z, et al. Science of The Total Environment, 2019, 1124: 11.
- [10] Jin P, Song J, Wang X C, et al. Journal of Environmental Sciences, 2017, 64(2): 181.
- [11] Cheng Y Q, Liu B, Yang H P, et al. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37: 3013.
- [12] Park Y, Jin S, Noda I, et al. Journal of Molecular Structure, 2018, 1168: 1.
- [13] Park Y, Noda I, Jung Y M. Journal of Molecular Structure, 2016, 1124: 11.
- [14] Sampaio P S, Soares A, Castanho A, et al. Food Chemistry, 2018, 242: 196.
- [15] Bagchi T B, Sharma S, Chattopadhyay K. Food Chemistry, 2016, 191: 21.
- [16] Noda I. Vibrational Spectroscopy, 2012, 60: 146.

Application of Two-Dimensional Correlation Spectra in the Identification of Adulterated Rice

LIU Ya-chao¹, LI Yong-yu^{1*}, PENG Yan-kun¹, YAN Shuai¹, WANG Qi¹, HAN Dong-hai²

1. College of Engineering, China Agricultural University, National Research and Development Center for Agro-processing Equipment, Beijing 100083, China

2. College of Food Science & Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

Abstract With the improvement of economic level, people have higher and higher requirements on the quality of rice. Due to the large price difference among different rice varieties, many traders seek profits by filling the inferior with the superior, sometimes the adulteration ratio is as high as 30%, which seriously damages the interests of consumers. Rice as a carbohydrate, which cannot be distinguished from adulterated rice by one-dimensional near-infrared spectroscopy. At present, many kinds researches focus on the establishment of stoichiometric discrimination model based on one-dimensional spectrum. Two-dimensional correlation spectra have the advantages of high resolution, and the attribution of analytical peaks and the effective information hidden in the one-dimensional spectrum of adulterated rice can be further explored. This paper takes Wuchang rice as the research object, selects six kinds of rice which are difficult to be distinguished by the naked eye as the adulterated rice, and prepares 140 rice samples with a different adulterated proportion of 5% to 50% respectively. The mean spectrum of Wuchang rice was taken as the reference spectrum and the mixing ratio as the external disturbance factor, the NIR spectra of adulterated and Wuchang rice were calculated with the reference spectrum. By analyzing the characteristics of Two-dimensional correlated synchronous spectra of rice with different mixing ratios, it was found that the cross peak intensity of auto-correlation spectra at 1 420 and 1 920 nm and synchronous spectra at (1 420, 1 920) and (1 920, 1 420) nm increased with the increase of adulteration ratio, and the 1 920 nm automatic peak has the most significant response to the adulteration ratio. By tracing the generation mechanism of two automatic peaks at 1 420 and 1 920 nm of the autocorrelation spectrum and analyzing the attribution of corresponding functional groups, it was found that the response degree of amylose in rice to the adulteration ratio was higher than that of protein and other carbohydrates. The maximum value of the automatic peak at 1 420 and 1 920 nm and the maximum value of the cross peak at (1 920, 1 420) nm in the Wuchang rice synchronous spectrum were used as the discriminant threshold to discriminate 140 rice samples. The results showed that the best discriminant accuracy was 93.3% based on the 1920nm automatic peak value, and the discriminant accuracy was 100% for the adulterated rice samples with the adulterated ratio of 20% or more. As the adulterated ratio to reduce the discriminant accuracy also gradually decline, with 15%, 10%, 5% sample discriminant accuracy were 91.7%, 66% and 75% respectively. To sum up, the blending ratio as the external interference factor and the characteristics of the two-dimensional synchronous spectrum of rice with different adulteration ratios were analyzed, the adulterated rice can be distinguished simply and effectively by the difference of characteristic peak value, compared with previous NIR discriminant models, it is not necessary to prepare a large number of samples to train the model, which provides a new idea for the rapid identification of adulterated rice.

Keywords Two-dimensional correlation spectrum (2D-NIR); Synchronous spectrum; Adulteration judgment; Rice

(Received Mar. 29, 2019; accepted Aug. 20, 2019)

* Corresponding author