

# 浦城薏米粉水分和还原糖的近红外光谱快速检测模型优化

许祯毅\*, 林露

(武夷学院茶与食品学院, 武夷山 354300)

**摘要:** **目的** 建立浦城薏米粉水分和还原糖的近红外光谱快速检测模型。**方法** 采集浦城薏米粉样品的近红外光谱图, 使用6种不同方法对样品的原始光谱分别进行预处理, 在全波段  $10000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  范围内建立薏米粉偏最小二乘法(partial least squares, PLS)的定量分析模型。**结果** 浦城薏米粉原始光谱在标准正态变换(standard normal variate, SNV)预处理后确定水分含量最佳模型的光谱波段( $5944\sim 5590\text{ cm}^{-1}$ ), 主因子数为7, 校正决定系数(determination coefficient of calibration,  $R_c^2$ )为0.9904, 均方根误差(root mean square error, RMSEC)为0.0631; 在二阶导数法(second derivative, SD)预处理后确定还原糖含量最佳模型的光谱波段( $9845\sim 7386\text{ cm}^{-1}$ ), 主因子数为6,  $R_c^2$ 为0.9998, RMSEC为0.0187。在上述条件下, 水分和还原糖含量的验证集相关系数(determination coefficient of prediction,  $R_p^2$ )分别为0.9902和0.9989, 验证均方根(root mean square of prediction error, RMSEP)分别为0.0693和0.0698。**结论** 经验证, 该模型可以实现浦城薏米粉中水分和还原糖含量的快速无损检测。

**关键词:** 薏米粉; 近红外光谱; 定量模型; 快速检测

## Optimization of model for rapid detection of moisture and reducing sugar in Pucheng semen coicis powders by near infrared spectroscopy

XU Zhen-Yi\*, LIN Lu

(College of Tea and Food Science, Wuyi University, Wuyishan 354300, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a near infrared spectroscopy rapid detection model of moisture and reducing sugar in Pucheng semen coicis powders. **Methods** The near infrared spectra of Pucheng semen coicis powders samples were collected, and the original spectra of the samples were pretreated by 6 kinds of different methods. The partial least squares (PLS) quantitative analysis model of the Pucheng semen coicis powders were established in the range of  $10000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ . **Results** The spectral bands ( $5944\sim 5590\text{ cm}^{-1}$ ) of the optimal model for moisture content were determined after the pretreatment of the original spectrum with standard normal variate (SNV) in Pucheng semen coicis powders. The principal factor number was 7, the correction determination coefficient of calibration ( $R_c^2$ ) was 0.9904, and the root mean square error (RMSEC) was 0.0631. The spectral bands ( $9845\sim 7386\text{ cm}^{-1}$ ) of the optimal model for reducing sugar content were determined after second derivative (SD) pretreatment. The principal

基金项目: 福建省中青年骨干教师教育科研项目(JAT190793)

Fund: Supported by the Education and Scientific Research Project of Young and Middle-Aged Teachers in Fujian Province (JAT190793)

\*通信作者: 许祯毅, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品检测。E-mail: 413090898@qq.com

\*Corresponding author: XU Zhen-Yi, Master, Engineer, Wuyi University, No.385, Baihua Road, Wuyishan 354300, China. E-mail: 413090898@qq.com

factor number was 6,  $R_c^2$  was 0.9998, and the RMSEC was 0.0187. Under the above conditions, the determination coefficient of prediction ( $R_p^2$ ) for moisture and reducing sugar content were 0.9902 and 0.9989, respectively, and the root mean square of prediction error (RMSEP) were 0.0693 and 0.0698, respectively. **Conclusion** It has been verified that this model can realize rapid and nondestructive detection of moisture and reducing sugar content in Pucheng semen coicis powders.

**KEY WORDS:** semen coicis powders; near infrared spectroscopy; quantitative model; rapid detection

## 0 引言

薏米又称薏苡仁, 微寒、味甘、无毒, 具有利湿、健脾、除痹、清热排脓等功效<sup>[1]</sup>, 属于药食同源类食品, 主要营养成分有碳水化合物、脂肪、蛋白质、维生素等<sup>[2]</sup>。作为一种抗癌剂, 薏米还可以抑制胃癌和子宫颈癌细胞<sup>[3-4]</sup>。随着人们健康意识的增强, 薏米作为营养价值较高的粗粮也受到了广泛的关注, 但不同产地的薏米受生长环境和种类不同等影响营养成分差异较大<sup>[5-6]</sup>。

近红外光谱(near infrared spectroscopy, NIR)主要是有机分子中含氢基团伸缩振动、变形振动的各级倍频及组合频的吸收光谱<sup>[7]</sup>。在近红外光谱中, 当入射光照射在固体粉末表面时, 大部分的光发生镜面反射, 其余光线则通过折射进入样品, 红外光经过样品内部吸收后, 再次发生折射和反射, 经过多次的折射和反射后, 红外光最后通过固体粉末表层折射出来, 形成漫反射<sup>[8]</sup>。几乎所有有机物的主要组成和结构都能在近红外光谱中找到其特征信号, 而不同产地不同品种的食品由于受环境、气候等因素影响, 其中的化学组成和结构存在一定差异, 因此近红外光谱中表现出的特征信息各不相同, 可用于判别食品的地域来源<sup>[9]</sup>。此外, 近红外技术与化学计量法相结合, 被广泛应用于食品成分的快速检测<sup>[10-11]</sup>和食品掺杂鉴别<sup>[12-14]</sup>等方面。

本研究以福建浦城薏米粉为研究对象, 将化学计量法与近红外光谱技术相结合, 对薏米中的水分和还原糖使用近红外光谱分析技术进行测定, 通过对不同预处理方面的对比和波段筛选, 建立薏米中水分和还原糖定量分析模型, 实现薏米中水分和还原糖含量的快速检测。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 试验材料与试剂

试验材料包含 30 份不同来源的蒲城薏米, 将 30 份蒲城薏米从 1~30 进行编号, 使用超微粉碎机粉碎, 每个样品均过 60 目筛网, 分别放置于电热恒温鼓风干燥箱, 于 60 °C 下干燥至恒重, 分别移至塑封袋中, 置于干燥器中保存备用。

葡萄糖、3,5-二硝基水杨酸、氢氧化钠、酒石酸钾钠、结晶酚、无水亚硫酸钠、碘、碘化钾、95%乙醇(分析纯, 国

药集团化学试剂有限公司); 浓盐酸(分析纯, 三明市三圆化学试剂有限公司)。

### 1.2 主要仪器设备

DHG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱(上海培英实验仪器有限公司); AR224CN 电子分析天平(福建省创普科技有限公司); HH-S4 恒温水浴锅(常州中捷实验仪器有限公司); WB-100 小型高速粉碎机(北京维博创机械设备有限公司); TDZ5-WS 高速离心机(上海卢湘仪离心机仪器有限公司); V-1100D 紫外可见分光光度计(上海美普达仪器有限公司); Antaris II 型傅立叶变换近红外光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 薏米粉水分含量与还原糖测定

薏米粉中的水分含量测定参照 GB 5009.3—2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》, 采用直接干燥法(105 °C); 薏米粉中还原糖含量的测定采用 3,5-二硝基水杨酸比色法进行测定<sup>[15]</sup>。每份样品检测 3 次, 取 3 次测定结果的平均值。

#### 1.3.2 样品近红外光谱采集

采用近红外光谱仪以积分球漫反射模式采集每个样品的光谱。将样品填至圆形标准样品杯三分之二位置处, 设定样品杯为全程旋转扫描。设置采集光谱分辨率为 8  $\text{cm}^{-1}$ , 光谱区间为 10000~4000  $\text{cm}^{-1}$ , 光谱平均扫描次数为 64 次。所有光谱均以空气作为空白对照, 在相同条件下采集 30 份薏米粉样品的近红外光谱图。采集结束后, 将圆形标准样品杯中的样品倒回对应塑封袋, 混合后重新装入样品杯, 采集 3 次得到平均光谱, 每次装样时将样品压实, 减少因样品分布不均匀带来的误差。

#### 1.3.3 光谱预处理和特征波段筛选

通过使用 TQ Analyst 软件中的偏最小二乘法(partial least squares, PLS)建立薏米中营养成分的 NIR 定量分析模型, 使用以下几种预处理手段进行薏米样品近红外光谱的校正: 多元散射校正(multiplicative scatter correction, MSC)预处理和标准正态变换(standard normal variate, SNV)预处理可以用于消除因不同批次样品的粒度分布和粉末颗粒的形状大小所产生的差异形成的散射造成样品光谱的数据偏差; 而对光谱数据进行一阶求导(first derivation, 1st D)与

二阶求导(second derivative, SD)处理不仅能消除光谱基线的走位和漂移, 还能增强谱带峰值特征, 遏制谱带大量重合的现象<sup>[16]</sup>; 采用滤波平滑法(savitzky-golay, SG)平滑处理光谱数据, 可以有效降低高频噪音, 减少噪音对光谱的影响。通过比较预处理后的建模结果可以优选出最佳的预处理方法。在确定最优预处理方式后, 将全波段划分不同区间, 采用手动法<sup>[17]</sup>筛选特征波段。以均方根误差(root mean square error, RMSEC)作为指标, 通过交互验证法来明确最佳的 PLS 主因子数, 当校正决定系数(determination coefficient of calibration,  $R_c^2$ )越靠近 1, 说明模型稳定的程度越高, 分析出的数据准确度越高<sup>[18]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 理化指标

薏米粉中水分含量和还原糖含量的测定结果显示, 薏米粉中水分含量最大值为 13.47%, 最小值为 11.30%, 变异系数为 4.62%; 还原糖含量最大值为 2.98%, 最小值为 0.74%, 标准偏差为 3.28%。

### 2.2 校正集与验证集划分

如表 1 所示, 水分含量的校正集和验证集的含量范围分别为 11.30%~13.47%和 11.42%~13.44%; 还原糖含量的校正集和验证集的含量范围分别为 0.74%~2.98%和 0.83%~2.78%。可见总体样本验证集含量范围均包含在校正集内, 利用校正集建立的模型可用于验证集样品, 且验证集的平均值和标准偏差与校正集平均值和标准偏差相差不大, 可见 2 个集合样品分布相似, 比较合理。

表 1 薏米粉样本校正集和验证集参数

Table 1 Calibration set and validation set parameters of semen coicis powders

指标	项目	含量范围/%	平均值/%	变异系数/%
水分含量	校正集	11.30~13.47	12.43	4.62
	验证集	11.42~13.44	12.31	4.65
还原糖含量	校正集	0.74~2.98	2.03	3.28
	验证集	0.83~2.78	1.96	3.13

### 2.3 光谱预处理和特征波段筛选

图 1 为蒲城薏米粉样本原始近红外光谱图, 通过 TQ Analyst 软件将原始红外光谱进行预处理及波段的剔除, 从而利用 PLS 建立各组分的定量模型。

#### 2.3.1 水分含量的 PLS 回归模型

薏米粉中的水分含量采用各种光谱预处理方法处理后的 PLS 回归模型中各参数如表 2 所示。

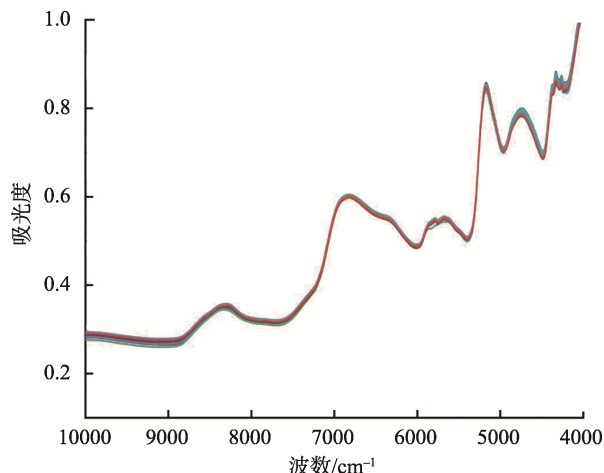


图 1 蒲城薏米粉样本原始近红外光谱图( $n=30$ )

Fig.1 NIS of Pucheng semen coicis samples ( $n=30$ )

表 2 不同预处理下薏米粉中水分含量的 PLS 回归模型结果

Table 2 PLS regression model results of moisture in semen coicis powders under different pretreatments

预处理方法	主因子数	$R_c^2$	RMSEC
None	4	0.9316	0.170
MSC	5	0.9732	0.108
SNV	5	0.9812	0.088
1st D	2	0.9434	0.156
SD	3	0.9699	0.114
SG	5	0.9731	0.108

注: None 表示无处理, 下同。

由模型评价标准可知, 模型结果应该具有较高的  $R_c^2$  和较小 RMSEC,  $R_c^2$  越接近于 1, 且主因子数越多的, 即表明所建立的模型越稳定<sup>[19]</sup>。从表 2 可以看出, 光谱进行预处理后其各项检测指标都优于没有进行光谱预处理的结果, 模型结果都具有高于原始光谱的  $R_c^2$  和低于原始光谱的 RMSEC。由表 2 可知, 采用 SNV 的预处理方法为最佳处理方法。

#### 2.3.2 还原糖含量的 PLS 回归模型

薏米粉中还原糖含量采用各种光谱预处理方法处理后的 PLS 回归模型参数值如表 3 所示, 采用 SD 的预处理方法为最佳处理方法。

#### 2.3.3 特征波段的筛选

使用 TQ Analyst 软件, 根据该软件建议的特征波段, 手动筛选最佳波段, 删除与组分不相关的波段。表 4 为基于最优光谱预处理的特征波段下建模的结果。经过筛选优化, 2 个组分模型的  $R_c^2$  和相对分析误差(relative percent deviation, RPD)都得到较大的提升, RPD 是对各组分模型进行进一步评估的参数,  $RPD \geq 2.0$ , 说明模型较稳定, 可

在日常中用于实际定量检测;  $2.0 > RPD \geq 1.4$ , 说明模型较好, 但用于实际定量检测需要进一步优化;  $RPD < 1.4$ , 说明该模型不可用于实际定量检测<sup>[20]</sup>。在  $5944\sim 5590\text{ cm}^{-1}$  波数范围内, 水分含量校正模型的  $R_c^2$  从 0.9812 提升至 0.9904, RMSEC 从 0.088 降低至 0.063; 在  $9845\sim 7386\text{ cm}^{-1}$  波数范围内, 还原糖含量校正模型的  $R_c^2$  从 0.9973 提升至 0.9998, RMSEC 从 0.070 降低至 0.019, 误差减小, 水分和还原糖含量 PLS 回归校正模型拟合线性见图 2, 说明通过特征波段筛选后, 可以显著提高水分和还原糖校正模型的线性相关系数。

## 2.4 模型的验证

图 3 为薏米粉水分和还原糖含量模型验证集拟合线性情况, 结果显示各项成分指标预测结果良好。水分含量验证模型的验证集相关系数(determination coefficient of prediction,  $R_p^2$ )为 0.9902, 验证均方根(root mean square of prediction error, RMSEP)为 0.0693; 还原糖含量验证模型  $R_p^2$  为 0.9989, RMSEP 为 0.0698。结果表明, 本研究所建立的模型可以实现对蒲城薏米粉中水分和还原糖含量进行快速无损检测。

## 3 结论

本研究以蒲城薏米为研究对象, 探讨了基于近红外

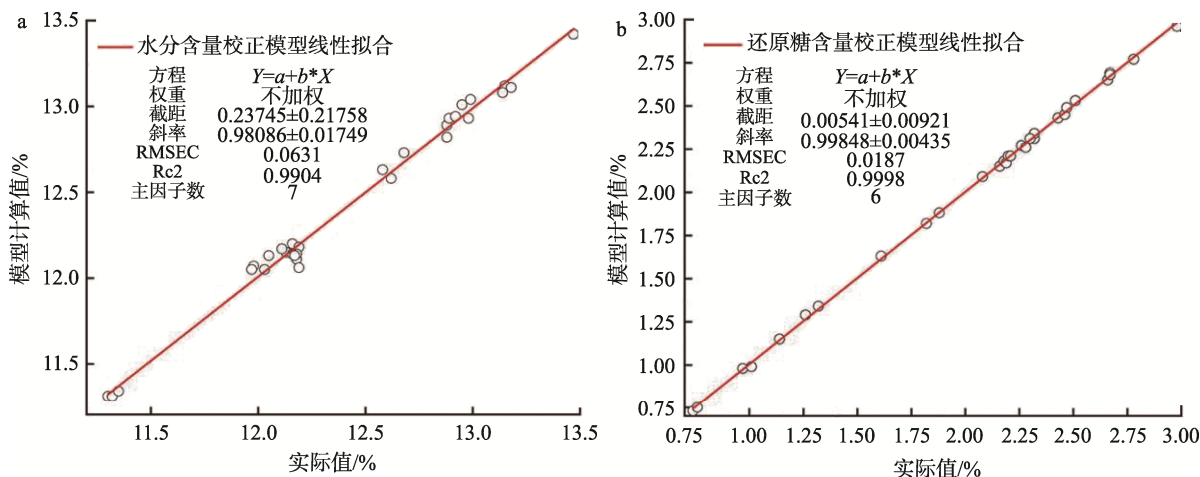
光谱的薏米中水分和还原糖的同时快速无损检测方法。选择合适的谱区范围和光谱预处理方法可以有效地提高模型的性能, 2 个模型验证结果的  $R_c^2$  分别为 0.9904 和 0.9998, RMSEP 分别为 0.0631 和 0.0187, RPD 分别为 9.6 和 12.4。通过验证集验证模型具有可靠性, 验证结果为水分和还原糖验证模型的  $R_p^2$  分别为 0.9902 和 0.9989, RMSEP 分别为 0.0693 和 0.0698, 表明预测效果良好。以上结果表明模型的预测值与实测值接近, 预测效果良好。综上, 该模型可用于食品工业中快速在线检测和评估薏米粉中水分和还原糖含量。

表 3 不同预处理下薏米粉中还原糖含量的 PLS 回归模型结果  
Table 3 PLS regression model results of reducing sugar in semen coicis powders under different pretreatments

预处理方法	主因子数	$R_c^2$	RMSEC
None	4	0.8923	0.420
MSC	1	0.8863	0.431
SNV	1	0.8863	0.431
1st D	1	0.8794	0.443
SD	4	0.9971	0.0704
SG	1	0.8863	0.431

表 4 基于最优光谱预处理的特征波段下建模结果  
Table 4 Modeling results in characteristic bands based on optimal spectral pretreatment

指标	最佳波数范围/ $\text{cm}^{-1}$	最佳光谱预处理	$R_c^2$	RMSEC	RPD	主因子数
水分含量	5944~5590	SNV	0.9904	0.0631	9.6	7
还原糖含量	9845~7386	SD	0.9998	0.0187	12.4	6



注: a: 水分; b: 还原糖, 下同。

图 2 经过特征波段筛选后的薏米粉中水分和还原糖含量的 PLS 回归校正模型线性图

Fig.2 Linear graph of PLS regression correction model for moisture and reducing sugar content in semen coicis powders after screening with characteristic bands

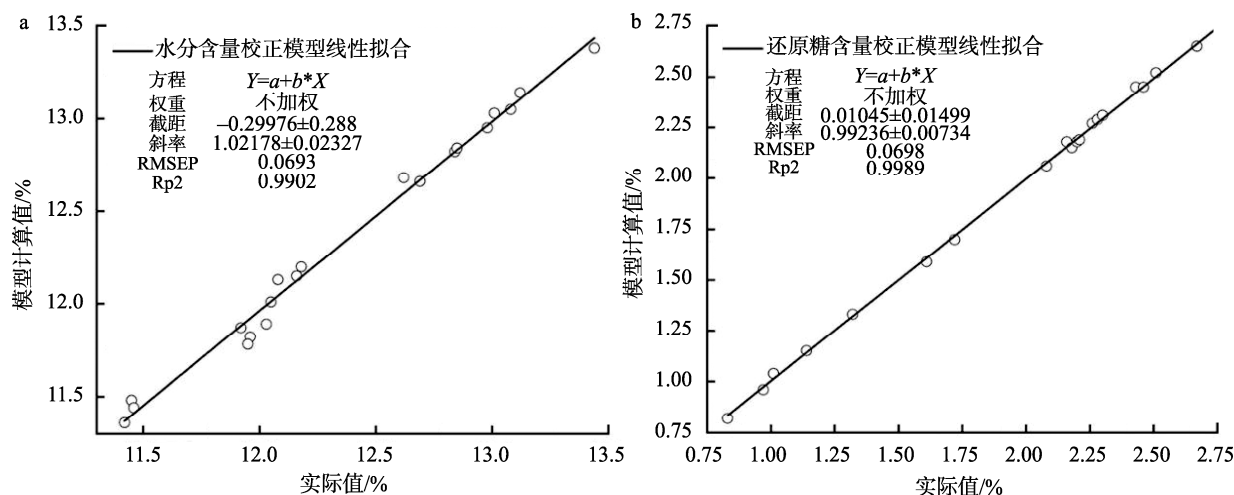


图 3 经过特征波段筛选后的薏米粉中水分和还原糖含量的 PLS 回归验证模型线性图

Fig.3 Linear graph of PLS regression validation model for moisture and reducing sugar content in semen coix powders after screening with characteristic bands

## 参考文献

- [1] 宋立人. 中华本草[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.  
SONG LR. Chinese materia iedica [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] 郑宝东, 郑金贵, 曾绍校. 我国主要薏米品种营养成分的分析[J]. 营养学报, 2003, 2: 153-156.  
ZHENG BD, ZHENG JG, ZENG SX. Analysis of the nutritional composition in Chinese main lotus seed varieties [J]. Acta Nutr Sin, 2003, 2: 153-156.
- [3] 张小永, 吴昊, 郑呢喃, 等. 薏苡营养成分以及在食品中应用的研究[J]. 粮食与食品工业, 2014, 21(4): 55-57.  
ZHANG XY, WU H, ZHENG NN, et al. Study on nutritional function of coix and its application in food [J]. Cere Food Ind, 2014, 21(4): 55-57.
- [4] 李欢欢, 肖志刚. 薏米营养及活性成分研究现状[J]. 农产品加工, 2018, 10: 54-56.  
LI HH, XIAO ZG. Study on the status of nutrition and active ingredients of coix [J]. Farm Prod Proc, 2018, 10: 54-56.
- [5] 黄丽华, 李芸瑛, 李充璧. 不同产地的薏米营养成分分析[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(22): 24-26.  
HUANG LH, LI YY, LI CB. Nutrition component analysis of coix seed from different area [J]. Food Res Dev, 2016, 37(22): 24-26.
- [6] 赵婕, 王明力, 汤翠, 等. 薏苡仁功能活性成分的研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(18): 374-377.  
ZHAO J, WANG ML, TANG C, et al. Research progress in the function of coix seed active ingredients [J]. Sci Technol Food Ind, 2016, 37(18): 374-377.
- [7] 李鸿强, 孙红, 李民赞. 近红外光谱的结球甘蓝可溶性糖含量测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(10): 3058-3063.  
LI HQ, SUN H, LI MZ. Prediction of soluble sugar content in cabbage by near infrared spectrometer [J]. Spectrosc Spect Anal, 2018, 38(10): 3058-3063.
- [8] 王健健. 基于傅立叶近红外光谱分析技术的南疆“温 185”核桃综合预测模型研究[D]. 阿拉尔市: 塔里木大学, 2020.  
WANG JJ. Study on the comprehensive prediction model of "Wen 185" walnut in south Xinjiang based on Fourier near infrared spectroscopy [D]. Alaer: Tarim University, 2020.
- [9] 余梅, 李尚科, 杨菲, 等. 基于近红外光谱技术与优化光谱预处理的陈皮产地鉴别研究[J]. 分析测试学报, 2021, 40(1): 65-71.  
YU M, LI SK, YANG F, et al. Identification on different origins of citri reticulatae pericarpium using near infrared spectroscopy combined with optimized spectral pretreatments [J]. J Instrum Anal, 2021, 40(1): 65-71.
- [10] OLIVEIRA UF, COSTA AM, ROQUE JV, et al. Predicting oil content in ripe macaw fruits (*Acrocomia aculeata*) from unripe ones by near infrared spectroscopy and PLS regression [J]. Food Chem, 2021, 351: 129314.
- [11] 彭彬倩, 庞月红, 沈晓芳. 奇亚籽水分、脂肪、蛋白质和灰分的近红外光谱快速检测模型优化[J]. 中国油脂, 2020, 45(7): 137-144.  
PENG BQ, PANG YH, SHEN XF. Model optimization for determination of moisture, fat, protein and ash in chia seed by near infrared spectroscopy [J]. China Oils Fats, 2020, 45(7): 137-144.
- [12] RISMIWANDIRA K, ROOSMAYANTI F, PAHLAWAN MR, et al. Application of fourier transform near-infrared (FT-NIR) spectroscopy for detection of adulteration in palm sugar [C]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021.
- [13] SUN XF, LI HL, YI Y, et al. Rapid detection and quantification of adulteration in Chinese hawthorn fruits powder by near-infrared spectroscopy combined with chemometrics [J]. Spectrochim Acta A, 2021, 250: 119346.
- [14] 胡仁伟, 俞玥, 倪明龙, 等. 基于深度信念网络的近红外光谱鉴别莲子粉掺假[J]. 食品科学, 2020, 41(6): 298-303.  
HU RW, YU Y, NI ML, et al. Identification of lotus seed flour adulteration based on near-infrared spectroscopy combined with deep belief network [J]. Food Sci, 2020, 41(6): 298-303.
- [15] 高文军, 李卫红, 王喜明, 等. 3,5-二硝基水杨酸法测定蔓菁中还原糖

- 和总糖含量[J]. 中国药业, 2020, 29(9): 113–116.
- GAO WJ, LI WH, WANG XM, *et al.* Determination of reducing sugar and total sugar in turnip by 3,5-dinitrosalicylic acid colorimetry [J]. *Chin Pharm*, 2020, 29(9): 113–116.
- [16] 杜文俊, 刘雪松, 陶玲艳, 等. 热毒宁注射液金银花和青蒿(金青)醇沉过程中多指标的近红外快速检测[J]. 中草药, 2015, 46(1): 61–66.
- DU WJ, LIU XS, TAO LY, *et al.* Multi-indicators rapid determination in alcohol precipitation of *Lonicerae japonicae flos* and *Artemisiae annuae herba* in Reduning injection by near-infrared spectroscopy [J]. *Chin Tradit Herb Drug*, 2015, 46(1): 61–66.
- [17] SINELLI N, CERRETANI L, EGIDIO VD, *et al.* Application of near (NIR) infrared and mid (MIR) infrared spectroscopy as a rapid tool to classify extra virgin olive oil on the basis of fruity attribute intensity [J]. *Food Res Int*, 2010, 43(1): 369–375.
- [18] 李颖. 近红外光谱分析技术在几种食品中的应用研究[D]. 福州: 福州大学, 2018.
- LI Y. Application of near infrared spectroscopy in several foods [D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2018.
- [19] 刘文丽, 严虞虞, 吴东慧, 等. 近红外光谱技术无损检测大米中蛋白质[J]. 食品工业, 2019, 40(1): 205–209.
- LIU WL, YAN YY, WU DH, *et al.* Rapid and nondestructive detection of protein in rice by near infrared spectroscopy [J]. *Food Ind*, 2019, 40(1): 205–209.
- [20] 付才力, 李颖, 陈荔凡, 等. 近红外光谱技术快速检测莲子粉[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(2): 422–429.
- FU CL, LI Y, CHEN LF, *et al.* Rapid detection of lotus seed powder based on near infrared spectrum technology [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2018, 38(2): 422–429.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

## 作者简介



许祯毅, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品检测。

E-mail: 413090898@qq.com