

新陈玉米的拉曼光谱快速判别研究

黄亚伟, 张令, 王若兰

(河南工业大学粮油食品学院, 河南郑州 450001)

摘要: 本文采用拉曼光谱结合判别分析方法对新陈玉米进行了判别研究。在河南省内收集郑单 958 新陈玉米样品共 75 份, 粉碎过筛后置于样品袋中, 使用光纤直接采集他们的拉曼光谱。对原始光谱进行多项式平滑滤波、基线校正及一阶导数处理后, 首先运用主成分马氏距离判别分析方法建立了判别模型, 主成分数为 9, 光谱建模范围为 914~1369 cm^{-1} 时模型结果最优, 此时建模集总正确判别率为 92.7%, 验证集总正确判别率为 90%。然后运用偏最小二乘判别分析方法建立了相应的识别模型, 当建模因子数为 7, 采用全谱建模时结果最优, 此时建模集样品正确判别率为 100%, 验证集样品正确判别率为 95%。偏最小二乘判别分析方法正确识别率较高, 结果表明拉曼光谱可以应用于玉米新陈度的快速识别, 在粮食储藏品质评价中具有极大的应用潜力。

关键词: 玉米; 拉曼光谱; 新鲜度

文章编号: 1673-9078(2014)12-149-152

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.12.025

Rapid Discrimination of Fresh and Stale Corn Using Raman Spectroscopy

HUANG Ya-wei, ZHANG Ling, WANG Ruo-lan

(School of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Fresh and stale corn samples were distinguished using Raman spectroscopy coupled with discriminant analysis. A total of 75 corn samples of the Zhengdan 958 variety were collected in Henan Province. After grinding and sieving, the powdered samples were placed in special PVC bags. Raman spectra were directly measured through the sample bags using optical fiber; polynomial smoothing, baseline correction, and first derivative methods were conducted to process the raw spectra. The discrimination model was developed with principal component discriminant analysis coupled with Mahalanobis distance. The best result was achieved when nine principal components were used with a spectral range of 914~1369 cm^{-1} . The correct classification rates in the calibration set and the prediction set were 92.7% and 90%, respectively. Subsequently, the partial least squares discriminant analysis method was used to develop the corresponding recognition model. The best result was achieved when the number of factors was seven and the full spectral range was used. The correct classification rates in the calibration set and the prediction set were 100% and 95%, respectively. The correct classification rates obtained from the partial least squares discriminant analysis method were higher, indicating that Raman spectroscopy could be used to discriminate between fresh and stale corn rapidly and showed great potential in the quality evaluation of stored grains.

Key words: corn; Raman spectroscopy; freshness

长期以来, 玉米是我国的大宗粮食作物品种和国家储备粮的重要组成部分, 也是粮食增产的主力军。由于其具有粮食、饲料、工业原料等多种用途, 已成为可加工程度最高、产业链最长的粮食品种, 目前其在保障粮食安全、缓解能源短缺压力、促进经济发展等方面正孕育着巨大的潜力^[1]。然而, 由于玉米自身的特点使其耐储性较差, 在周转流通及储藏的过程中, 其品质发生着不可逆转的劣变, 造成玉米的新鲜度下降。随着粮食流通体制改革的不断深入, 粮油价格政

收稿日期: 2014-06-01

基金项目: 河南工业大学高层次人才基金; 郑州市科技局自然科学基金项目 (20130925); 863 计划项目 (2012AA101705)

作者简介: 黄亚伟 (1980-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 食品质量无损检测

策的变化, 新陈粮价格差的出现, 粮食的生产者、加工者、经营者和消费者对粮食的新鲜程度较以往任何时候都更为重视^[2]。

国外玉米一般不作长期储藏, 对新陈玉米的判别研究较少。国内仓储企业主要依据 GB/T 20570-2006 玉米储存品质判定规则, 采用感官结合湿法检验来评价。此外, 也有一些学者做了其他方面的研究: 如周显青^[3]等人提出了愈创木酚法、盐酸对二氨基苯法对玉米进行染色处理, 根据玉米胚部及皮层颜色的变化来判断玉米的新陈度; 他还采用气相色谱-质谱联用技术对不同储藏时间玉米的挥发物质进行了定性定量分析, 指出了总挥发物质含量与玉米的新鲜度相关性较大, 可以作为玉米储存品质的评判指标^[4]; 还有学者研究了玉米霉菌种群变化与玉米储存品质的关系^[5]。

这些研究从新的角度对玉米的储存品质变化进行了阐述,然而实际应用中均需要复杂的样品前处理过程,操作繁琐费时,结果滞后,难以满足生产实践需求,因而需要一种快速无损的新陈玉米快速评价方法。

拉曼光谱是新近发展起来的基于拉曼散射效应的一门快速检测技术,与常规化学分析方法相比,具有快速无损、绿色环保、所需样品量少等特点。与其他无损检测方法相比,拉曼光谱具有一定的指纹特征性,不受样品水分含量的影响等优点,已广泛应用于石油化工、生物医学、地质考古、刑事司法、宝石鉴定等领域中^[6-10],在粮食储藏品质评价方面尚未见报道。鉴于此,本文采用拉曼光谱技术对新陈玉米进行了初步的判别研究。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

1.1.1 原料

收集河南地区主要种植品种郑单 958 玉米样品 75 份,其中 35 份为新收获玉米,40 份为储存 1~2 年的陈玉米。将样品除杂后粉碎过 100 目筛,然后装入聚氯乙烯样品袋中备用。

1.1.2 仪器

i-Raman® EX 拉曼光谱仪, B&W Tek INC.; FW135 中草药粉碎机, 天津泰斯特有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 光谱采集

使用 i-Raman® EX 拉曼光谱仪 B&W Tek INC., 检测范围为 175~2400 cm^{-1} , 激光功率为 350 mW, 激光波长为 1064 nm, 分辨率 9 cm^{-1} 。使用光纤探头直接对聚氯乙烯袋装玉米粉末进行光谱采集, 样品的原始拉曼光谱如图 1。

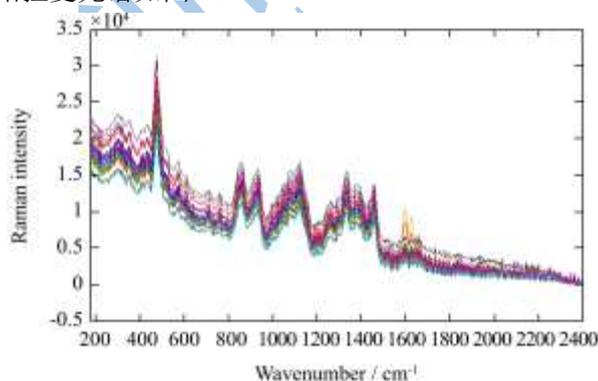


图 1 玉米样品的原始拉曼光谱

Fig.1 Raw Raman spectra of corn samples

1.2.2 光谱处理与数据分析

激光拉曼光谱易受荧光背景的干扰,同时由于仪器本身系统稳定性的限制,也会产生背景噪声,需要对光谱进行预处理。同时,新陈玉米的判别无法从原始谱图进行直接判别,也需借助化学计量学方法。本文采用 TQ Analyst V7.2 (Thermo Nicolet, USA)、和 MATLAB7.0 (The Mathworks Inc., Natick, MA) 软件进行光谱处理和分析。

2 结果与讨论

2.1 光谱分析

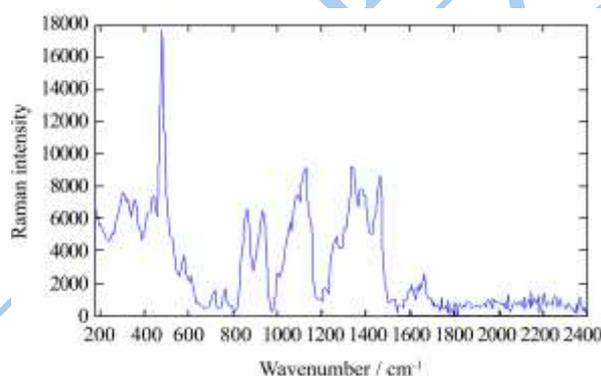


图 2 处理后的拉曼光谱

Fig.2 Raw spectrum after baseline correction

由于样品袋透明且较薄,采用激光拉曼透射测量时没有吸收,图 1 原始光谱只包含了玉米样品的信息。图中可以看出,1500~2400 cm^{-1} 范围内噪声干扰较强,175~1500 cm^{-1} 范围内玉米样品信息峰较为显著。本文首先采用多项式平滑滤波(窗口参数为 7,拟合次数为 2),然后选用正态标准化对光谱进行基线校正。处理后的样品代表光谱如图 2 所示,样品系统噪声有一定程度的消除。480 cm^{-1} 、840 cm^{-1} 、950 cm^{-1} 、1140 cm^{-1} 、1330 cm^{-1} 、1450 cm^{-1} 处有显著的吸收峰,480 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 为 C_3H 伸缩振动、950 cm^{-1} 和 1140 cm^{-1} 处为 C-C 键的伸缩振动、1330 cm^{-1} 为 C-H 平面形变振动、1450 cm^{-1} 为 CH_3 和 CH_2 的形变振动^[11-12]。这些键与样品的成分与状态息息相关。

2.2 判别分析

2.2.1 主成分马氏距离判别分析

随机选用 25 份新鲜玉米,30 份陈玉米样品作为建模集用来建立判别模型。剩余新陈玉米样品各 10 份作为验证集用来对模型进行验证。在 TQ Analyst V7.2 中选用主成分马氏距离判别分析方法建立校正模型。

图 2 直观表明,1500~2400 cm^{-1} 光谱噪声较强,去除这段数据后结合软件推荐,选择 914~1369 cm^{-1}

波段作为建模波段,同时与全波段建模效果进行对比。导数处理方法可以提高光谱的分辨率,分辨重叠峰,强化有效信息,减少荧光干扰,同时也会引入高频噪声。因此,对上述基线校正后的光谱分别探讨导数及平滑处理对模型的影响。表一为不同建模参数的模型结果,可以看出,914~1369 cm⁻¹ 波段总体比全谱建模结果较优;一阶导数结合 Norris 平滑处理方法效果最优,二阶导数处理结果最差,Norris 平滑处理后反而恶化,而且二阶导数处理后模型所用主成分数有所增加。表明二阶导数引入过多噪声,平滑后反而丢失有效信息。采用 914~1369 cm⁻¹ 波段及一阶导数结合 Norris 平滑所建模型主成分数为 9,此时只有 4 份陈玉米误判,4 份误判陈玉米均为储存 1 年的玉米,所建模型总正确判别率为 92.7%,判别分析结果如图 3 所示。用该模型对验证集样品进行判别分析,10 份新鲜玉米全部正确识别,10 份陈玉米中有 2 份被误判,验证集总正确判别率为 90%。

表 1 主成分马氏距离判别方法不同建模参数比较

Table 1 Results of principal components-Mahalanobis distance discriminant analysis with different parameters

光谱预处理方法	建模主成分数	建模光谱范围/cm ⁻¹	新玉米误判数	陈玉米误判数	总正确判别率/%
未经导数处理	9		2	6	85.5
一阶导数	9		0	5	90.9
二阶导数	11	914~1369	5	5	81.8
一阶导数+Norris 平滑	11		0	4	92.7
二阶导数+Norris 平滑	11		5	7	78.2
未经导数处理	8		4	7	80.0
一阶导数	8		2	7	83.6
二阶导数	10	175~2400	7	8	72.7
一阶导数+Norris 平滑	10		2	6	85.4
二阶导数+Norris 平滑	10		8	9	69.0

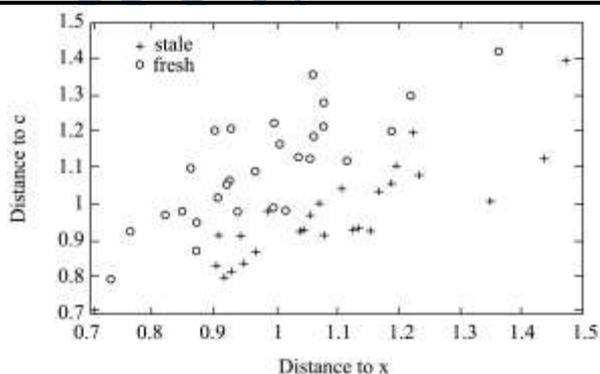


图 3 主成分马氏距离判别分析结果

Fig.3 Results of principal components-Mahalanobis distance discriminant analysis

2.2.2 偏最小二乘判别分析

偏最小二乘判别分析是一种稳健的判别分析统计方法,特别适合于解释变量数多且存在着多重共线性,样本观测数少,且干扰噪声大的情况^[13]。该方法首先将样本类别作为反应量处理,即对不同种类样品进行数值变量标定,然后,运用偏最小二乘回归建立解释变量与反应量之间的关系模型。最后,通过比较模型的反应变量预测值大小,来确定各样本的类别。

表 2 偏最小二乘判别方法不同建模参数比较

Table 2 Results of partial least squares discriminant analysis with different parameters

光谱预处理方法	建模因子数	建模光谱范围/cm ⁻¹	新玉米误判数	陈玉米误判数	总正确判别率/%
未经导数处理	9		3	4	87.3
一阶导数	9		1	3	92.7
二阶导数	11	914~1369	5	5	81.8
一阶导数+Norris 平滑	9		0	3	94.5
二阶导数+Norris 平滑	11		4	7	80.0
未经导数处理	7		1	2	94.5
一阶导数	7		0	1	98.2
二阶导数	8	175~2400	3	7	81.8
一阶导数+Norris 平滑	7		0	0	100
二阶导数+Norris 平滑	8		3	5	85.5

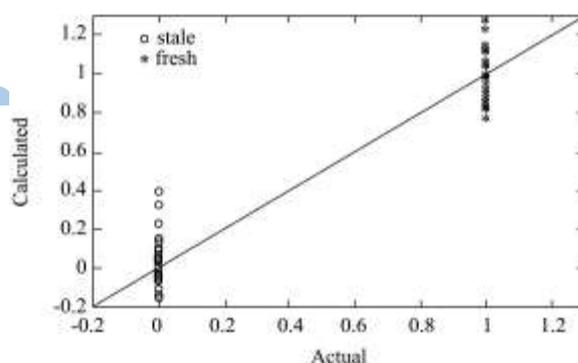


图 4 偏最小二乘判别分析结果

Fig.4 Results of partial least squares discriminant analysis

本文对新鲜玉米赋值为 1,陈玉米赋值为 0,将上述样品集在 MATLAB7.0 软件中进行偏最小二乘判别分析。计算数值大于 0.5 视为新鲜玉米,小于 0.5 视为陈玉米。如上述主成分马氏距离判别分析,建模波段及光谱预处理方法作同样分析比较,结果如表二。结果表明,全谱波段范围比 914~1369 cm⁻¹ 结果较优,表明偏最小二乘判别分析方法具有较强的抗噪性,模型比较稳健,选择波段丢失有效信息较多,因此全谱建模所用因子数也比较少。光谱处理方法依然是一阶导数结合 Norris 平滑效果最优,最优结果所用建模因子数为 7,此时 55 份建模集样品全部正确识别,正确判

别率为 100%，最优模型结果如图 4 所示。运用该模型对验证集样品进行判别分析，10 份新鲜玉米全部正确识别，10 份陈玉米中有 1 份被误判，验证集总正确判别率为 95%。该结果比主成分马氏距离判别方法有所提高。

3 结论

本文采用拉曼光谱结合主成分马氏距离判别分析和偏最小二乘判别分析方法对河南广泛种植的郑单 958 玉米品种的新陈度进行快速判别，分别建立了相应的判别模型，并对模型参数如建模光谱范围、光谱处理方法进行了对比分析。其中主成分马氏距离判别分析光谱处理方法一阶导数结合 Norris 平滑效果最优。此时建模所用主成分数为 9，建模波段为 914~1369 cm^{-1} ，建模集总正确判别率为 92.7%，验证集总正确判别率为 90%。偏最小二乘判别分析光谱处理方法依然是一阶导数结合 Norris 平滑效果最优，建模因子数为 7，全谱建模结果最优。此时建模集总正确判别率为 100%，验证集总正确判别率为 95%。结果表明拉曼光谱可以应用于玉米新陈度的快速识别中，在粮食储藏品质指标评价中具有极大的应用潜力。本文玉米样品仅为河南区域产的郑单 958 品种，样品比较单一，后续应对于不同地域、不同生长环境以及不同的玉米品种或者是混合品种样品进行深入的探讨研究。

参考文献

- [1] 杨红旗,路凤银,郝仰坤,等.中国玉米产业现状与发展问题探讨[J].中国农学通报,2011,27(6):368-373
Yang Hong-qi, Lu Feng-yin, Hao Yang-kun, et al. Situation analysis and development strategy of maize industry in China [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, 27(6): 368-373
- [2] 代养勇,董海洲,王志刚,等.我国玉米深加工产业现状及发展趋势[J].中国食物与营养,2011,17(4):37-39
DAI Yang-yong, DONG Hai-zhou, WAANG Zhi-gang, et al. Current situation and developing trend of corn deep processing industry in China [J]. Food and Nutrition in China, 2011, 17(4): 37-39
- [3] 周显青,张玉荣,张雪梅,等.玉米新鲜度快速检测方法初探[J].河南工业大学学报(自然科学版),2006,27(4):51-54
ZHOU Xian-qing, ZHANG Yu-rong, ZHANG Xue-mei, et al. Initial study on rapid determination methods of maize freshness, 2006, 27(4): 51-54
- [4] 周显青,张玉荣,张勇.储藏玉米陈化机理及挥发物与品质变化的关系[J].农业工程学报,2008,24(7):242-246
ZHOU Xian-qing, ZHANG Yu-rong, Zhang Yong. Aging mechanism of stored maize and the relationship between its volatile components and quality [J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(7): 242-246
- [5] 黄淑霞,蔡静平,田海娟.主要粮食品种储藏期间霉菌活动特性研究[J].中国粮油学报,2010,25(1):99-127
HUANG Shu-xia, CAI Jing-ping, TIAN Hai-juan. Mould development characters of different stored grains [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2010, 25(1): 99-127
- [6] Li S, Dai L K. Classification of gasoline brand and origin by raman spectroscopy and a novel r-weighted LSSVM algorithm [J]. Fuel, 2012, 96(6): 146-152
- [7] Linda C P, Jan C A, Boeyens, M M, et al. Raman signatures of the modern pigment (Zn,Cd)S_{1-x}Se_x and glass matrix of a red bead from magoro hill, an archaeological site in Limpopo province, south Africa, recalibrate the settlement chronology [J]. Journal of Molecular Structure, 2012, 1023(9):123-127
- [8] İsmail H B, Havva T T, Reyhan S U, et al. A novel method for discrimination of beef and horse meat using raman spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2014, 148(4): 37-41
- [9] Mathieu B, Douglas N R, Nathalie G, et al. Application of independent component analysis on raman images of a pharmaceutical drug product: pure spectra determination and spatial distribution of constituents [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2014, 90(5): 78-84
- [10] Vharetta M, Erasmus R M, Comins J D. Investigation of fatigue-type processes in polycrystalline diamond tools using raman spectroscopy [J]. Diamond and Related Materials, 2014, 45(5): 34-42
- [11] 祁龙凯,林励,陈地灵,等.荔枝蜜拉曼光谱指纹图谱的研究[J].现代食品科技,2014,30(3):201-205
QI Long-kai, LIN li, CHEN Di-ling, et al. Fingerprint of the litchi honey by raman spectroscopic [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(3): 201-205
- [12] Hoonsoo L, Cho B K, Kim M S, et al. Prediction of crude protein and oil content of soybeans using raman spectroscopy [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 185(8): 694-700
- [13] Lidia E A, David D E, Susan D, et al. Feasibility of near infrared spectroscopy for analyzing corn kernel damage and viability of soybean and corn kernels [J]. Journal of Cereal Science, 2012, 55(2): 160-165