专家组稿专栏

编者按:小麦粉及其制品是人们日常消费的重要食物. 由于缺乏对小麦粉品质评价的科学依据和方便面料包中大量防腐剂的使用,使小麦粉及其制品的食品品质和食品安全问题日显突出. 因此,开展小麦粉品质分析方法和面类制品天然防腐剂的研究成为国内外重要的研究课题. “拉曼光谱和近红外光谱在小麦粉品质定量分析中的应用”一文,应用拉曼光谱分析技术和近红外光谱技术,开展了小麦粉品质评价研究,建立了水分、灰分、面筋的定量模型,并验证了模型的可行性. 结果表明,近红外光谱技术建立的模型效果好,该模型可预测小麦粉中各种成分的含量,该研究可为建立小麦粉品质评价体系提供一定的理论依据. “天然复合防腐剂在方便面料包中抑菌效果的应用”一文,研究了天然复合防腐剂添加在方便面料包中的抑菌效果,并确定了复合天然防腐剂配方,为方便食品新型天然防腐剂的研究与开发奠定了一定的基础.

(主持人:刘景圣教授)

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2014.02.005 文章编号:2095-6002(2014)02-0024-04
引用格式:宋瑜, 孙晓荣, 刘翠玲,等. 拉曼光谱和近红外光谱在小麦粉品质定量分析中的应用. 食品科学技术学报,2014,32(2):24-27.
SONG Yu, SUN Xiao-rong, LIU Cui-ling, et al. Quantitative analysis of wheat flour quality using Raman spectroscopy and near infrared spectroscopy. Journal of Food Science and Technology, 2014,32(2):24-27.

拉曼光谱和近红外光谱在小麦粉品质定量分析中的应用

宋 瑜, 孙晓荣, 刘翠玲*, 董秀丽, 吴胜男
(北京工商大学 计算机与信息工程学院, 北京 100048)

摘 要: 应用拉曼光谱分析技术结合最小二乘法,应用近红外光谱技术结合偏最小二乘法, 以及现有的小麦粉光谱数据,对小麦粉进行采集光谱信息,选择最优的光谱预处理方法,分别建立了水分、灰分、面筋的定量模型,并验证了模型的可行性. 实验分析表明,近红外光谱技术建立的模型比拉曼光谱分析技术建立的模型效果要好.

关键词: 拉曼光谱; 近红外光谱; 定量模型
中图分类号: TS207.3; TS211.7 **文献标志码**: A

随着人们生活水平的不断提高,食品的品质和安全问题受到越来越多人的重视. 小麦粉是人们日常饮食中不可或缺的食品之一,小麦粉中的各项成分,例如水分、灰分等是否符合标准尤其受到重视. 因此,能否找到一种快捷、准确、绿色的方法,对小麦粉中各项成分进行快速测定具有重要意义. 本文采用了拉曼光谱和近红外光谱分析技术,对检测小麦面粉品质定量分析的方法进行了探索[1].

拉曼光谱(Raman)是利用散射光的强度与拉曼位移作图而产生的并获得基于键的延伸和弯曲的振

收稿日期: 2013-06-23
基金项目: 北京市科技创新平台项目(pxm_2012_014213_000023); 北京市教委科技发展重点项目(KZ201310011012);北京市优秀人才基金项目(2012D005003000007).
作者简介: 宋 瑜,女,本科生,研究方向为智能检测技术;
* 刘翠玲,女,教授,主要从事智能检测与信息处理方面的研究. 通讯作者.

动模式的信息[2],而拉曼散射效应是通过对与入射频率不同的散射光谱进行分析,来得到分子振动、转动方面信息,并研究分子结构的一种分析方法. 现代近红外光谱(near infrared spectroscopy)分析将光谱测量技术、计算机技术、化学计量学技术与基础测试技术有机结合[3].

本实验拟通过拉曼光谱结合最小二乘法、近红外光谱结合偏最小二乘法,分别建立水分、灰分、面筋的定量模型,并验证模型的可行性. 通过模型,分析未知的小麦粉光谱图,预测其中各种成分的含量.

1　检测方法及实验设计

1.1　拉曼光谱检测法

通过用拉曼光谱仪,采集多组小麦粉样品,得到一系列小麦粉的拉曼光谱,并通过 TQ Analyst EZ Edition软件进行分析,通过定义组分范围,选择标准光谱,进行光谱预处理,划定有效光谱范围并进行计算,最终建立一个光谱模型.

实验设计:

1) 实验仪器. Thermo Scientific DXR 型拉曼光谱仪,美国 Thermo Scientific 公司; OMNIC for Dispersive Raman 光谱采集 ; TQ Analyst EZ Edition 光谱分析软件.

2) 实验样品. 样本采集自北京古船食品有限公司,从中选取了有代表性的 69 个小麦粉样本.

3) 光谱采集. 在光照、温度恒定的环境下,将上述小麦粉样品放置在拉曼光谱仪的研究级显微镜下,通过 OMNIC for Dispersive Raman 光谱采集软件来进行拉曼光谱采集.

4) 实验分析. 通过 TQ Analyst EZ Edition 光谱分析软件来对小麦粉中的成分进行定量分析. 原始光谱图如图 1.

1.2　近红外光谱检测法

通过用近红外光谱仪,扫描多组小麦粉样品,得到一系列小麦粉的近红外光谱,并通过 OPUS 软件进行分析,通过定义组分范围,选择标准光谱,进行光谱预处理,划定有效光谱范围并进行计算,最终建立起一个光谱模型.

实验设计:

1) 实验仪器. VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克光谱仪器公司; OPUS 光谱采集分析软件.

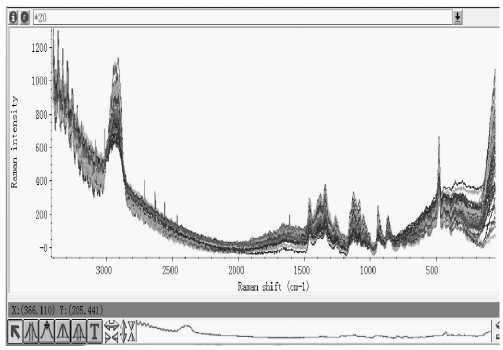

图 1　69 个小麦粉样本的拉曼光谱图

Fig. 1　Raman spectroscopy of 69 wheat flour samples

2) 实验样品. 样本采集自北京古船食品有限公司,从中选取了有代表性的 70 个小麦粉样本.

3) 光谱采集. 在光照、温度恒定的环境下,将上述小麦粉样品放置在旋转样品台的样品杯中,然后进行近红外光谱采集.

4) 实验分析. 通过 OPUS6.5 光谱采集与分析软件来对小麦粉中的成分进行定量分析. 原始光谱图如图 2.

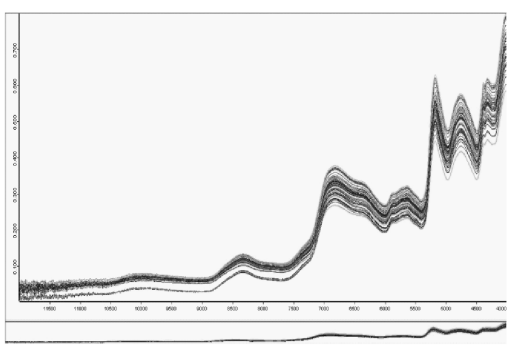

图 2　70 个小麦粉样本的近红外光谱图

Fig. 2　Near infrared spectroscopy of 70 wheat flour samples

2　实验数据分析与建模

2.1　拉曼光谱法实验结果及定量分析模型的建立

将 69 个样本应用于 Raman 定量分析,随机选取 6 个样品作为预测集样品,剩下 63 个作为校正集样品. 通过 TQ Analyst EZ Edition 软件的优化和分析,因为在模型的参数估计中,经典的最小二乘法是最常见的一种拟合准则,在该准则下参数估计特别简单,其假设检验也容易进行[4],因此选择 CLS 算法作为最优算法,在进行了多种光谱预处理方法的尝试后,最终选择 Savitzky-Golay 滤波方法进行光谱

预处理. 其中,模型效果最好的是灰分,使用实验光谱数据验证时,通过模型得出的数据与真实实验测得数据相差最小. 建立的灰分模型,如图 3. 校正均方根差为 0.208,预测均方根差为 0.083 5.

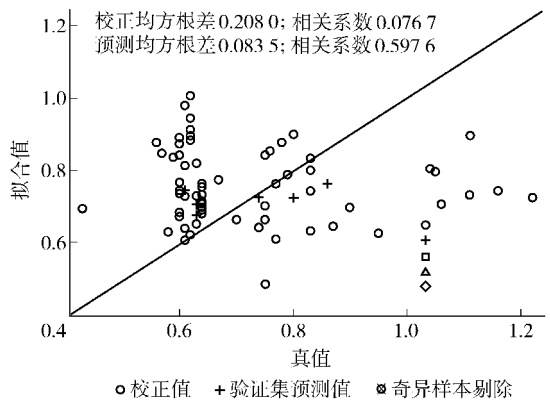

图 3 用 CLS 算法建立的灰分模型

Fig. 3 Ash content model established by CLS

灰分模型的交叉验证结果如图 4,交叉验证均方差 RMSECV = 0.212.

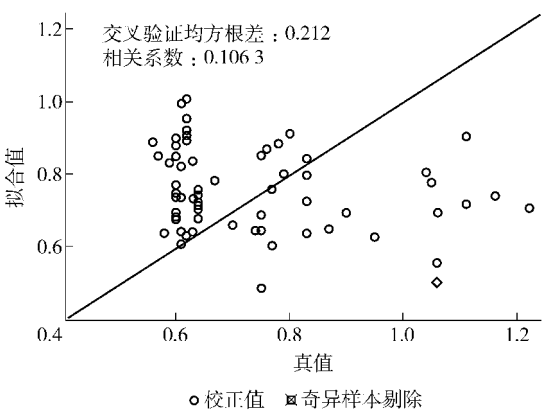

图 4 交叉验证后的灰分模型

Fig. 4 Ash content model after cross validation

对未知样品进行分析,例如选取第 20 号光谱图,实验测得的数据灰分为 0.63,由模型得出的数据为 0.68. 如图 5.

2.2 近红外光谱法实验结果及定量分析模型的建立

将 70 个样本应用于 NIR 定量分析,按含量梯度法确定校正集 56 个样本,检验集 14 个样本. 通过 OPUS 软件的分析和优化[5],因为偏最小二乘回归适用于处理有多重共线性的资料,当解释变量个数多、样本量少时特别有效,因此选择 PLS 算法为最优算法[6]. 在进行了多种光谱预处理方法的尝试

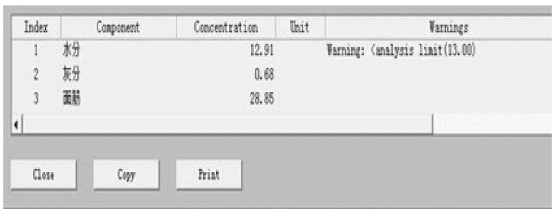

图 5 灰分的某预测集样品

Fig. 5 Prediction of ash samples

后,选择多元散射处理水分模型、一阶导数点平滑 + MSC 处理灰分模型、二阶导数处理面筋模型. 其中,模型效果最好的是灰分,使用实验光谱数据验证时,通过模型得出的数据与真实实验测得数据相差最小. 建立的灰分模型,如图 6. 校正样品预测值与真值之间的相关系数的平方 R^2 为 0.944 2,交叉验证均方差 SECV 为 0.038[7-8].

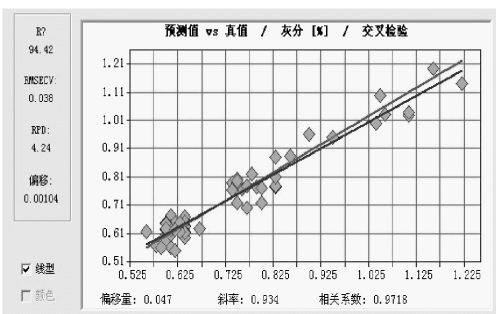

图 6 用 PLS 算法灰分建模内部交叉验证结果

Fig. 6 Cross validation result of ash content model established by PLS

用校正模型对预测集样品进行预测分析,预测集样品真值与预测值的相关性如图 7,预测值与实

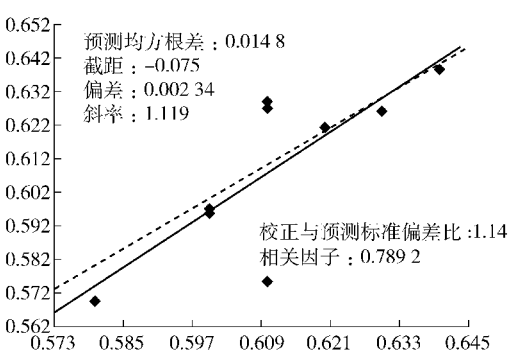

图 7 一阶导数点平滑与 MSC 相结合预处理实际值和预测值的结果

Fig. 7 Result of actual and predicted values by pretreatment method of combination of derivative smoothing and MSC

际值之间的相关因子为 0.789 2，预测均方差 SEP 为 0.014 8.

对于拉曼光谱来说，灰分的定量模型效果最好，通过模型预测的值与通过实验测量的值相差很小，建模效果较好；而水分和面筋效果不够理想，这是由于外界环境的影响，而且水分容易蒸发、不稳定，因而数据有一定的误差，而面筋的含量又与水分密切相关，因此面筋的模型也有一定的偏差. 也可能因为 TQ Analyst 软件正在探索研究中，很多功能还在摸索，相信在以后的研究中会有更好的效果.

对于近红外光谱来说，同样是灰分的定量模型效果较好，通过模型预测的值与通过实验测量的值相差最小；面筋和水分的定量模型效果次之，水分与面筋受环境影响较大，引起检测结果不好.

从总体效果来看，近红外光谱技术建立的模型比拉曼光谱分析技术建立的模型效果要好，本论文为拉曼光谱和近红外光谱在小麦粉品质中的研究进行了初步探索[9].

3　结　论

本文采用拉曼光谱和近红外光谱分析技术对小麦粉成分展开了研究，分别建立了水分、灰分、面筋等的定量模型，并进行了可行性的验证.

结果显示，预处理方法对建模结果的影响可能会优化建模结果也可能会使建模结果变差，选择合适的预处理方法对建模是非常重要的[10].

各个成分的模型建立好之后，将测得的小麦粉光谱图直接用模型分析，测出各种成分的含量，从而分析出小麦粉的品质.

参考文献：

[1] 倪永年. 化学计量学在分析化学中的应用[M]. 北京：科学出版社，2004：304.

[2] 陈健，肖凯军，林福兰. 拉曼光谱在食品分析中的应用[J]. 食品科学，2007，28(12)：554－558.

[3] 邓益锋，张志霞. 近红外线光谱分析与传统方法检测面粉中粗蛋白和粗灰分的比较[J]. 畜牧与兽医，2005，37(7)：20－21.

[4] 王福昌，曹慧荣，朱红霞. 经典最小二乘与全最小二乘法及其参数估计[J]. 统计与决策，2009(1)：16－17.

[5] 孙晓荣，刘翠玲，吴静珠，等. 基于近红外光谱无损快速检测面粉品质的研究[J]. 北京工商大学学报：自然科学版，2011，29(4)：68－70.

[6] 叶莺，陈崇帼，林熙. 偏最小二乘回归的原理及应用[J]. 海峡预防医学杂志，2005，11(3)：3－6.

[7] 张明祥. 近红外仪器能量变化对模型的影响及 OSC 算法的应用[D]. 北京：中国农业大学，2004.

[8] 吴军，白琪林，苏胜宝，等. 近红外反射光谱法分析玉米秸秆纤维素含量的研究[J]. 分析化学，2005，10：1421－1423.

[9] 刘燕德，刘涛，孙旭东，等. 拉曼光谱技术在食品质量安全检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析，2010(11)：3007－3012.

[10] Ventura-Gayete J F，Armenta S，Garrigues S，et al. Multicommutation-NIR determination of hexythiazox in pesticide formulations[J]. Talanta，2006，68(5)：1700－1706.

Quantitative Analysis of Wheat Flour Quality using Raman Spectroscopy and Near Infrared Spectroscopy

SONG Yu，　SUN Xiao-rong，　LIU Cui-ling*，　DONG Xiu-li，　WU Sheng-nan

(*School of Computer Science and Information Engineering*, *Beijing Technology and Business University*, *Beijing* 100048, *China*)

Abstract: Based on the existing spectral data, the spectral information of wheat flour was selected using the Raman spectroscopy and near infrared spectroscopy combined with the least square method. The best spectral preprocessing method was selected and the quantitative analysis models of moisture, ash, and gluten were established. Moreover, the feasibility of models was verified. The results showed that the model established by the near infrared spectroscopy was better than that of the Raman spectroscopy.

Key words: Raman spectroscopy; near infrared spectroscopy; quantitative analysis model

(责任编辑：檀彩莲)