

近红外光谱法预测面条中马铃薯泥含量模型的建立和应用

Establishment and application of prediction model for content determination of mashed potato in noodles by NIR spectroscopy

吕 都^{1,2} 董 楠^{1,2} 王 梅^{1,2} 王 辉^{1,2}

LV Du^{1,2} DONG Nan^{1,2} WANG Mei^{1,2} WANG Hui^{1,2}

刘永翔^{1,2} 李 飞^{1,3} 刘 嘉^{1,2}

LIU Yong-xiang^{1,2} LI Fei^{1,3} LIU Jia^{1,2}

(1. 贵州省农业科学院生物技术研究所, 贵州 贵阳 550006;

2. 贵州省农业科学院食品加工研究所, 贵州 贵阳 550006;

3. 贵州省农业科学院马铃薯研究所, 贵州 贵阳 550006)

(1. Biotechnology Institute of Guizhou Province, Guiyang, Guizhou 550006, China;

2. Food Processing Institute of Guizhou Province, Guiyang, Guizhou 550006, China;

3. Potato Institute of Guizhou Province, Guiyang, Guizhou 550006, China)

摘要:制作了已知含量的马铃薯泥面条 170 份,采集马铃薯泥面条的近红外吸收光谱,采用偏最小二乘法(PLS)建立并优化马铃薯泥含量预测模型。结果表明:吸收谱图扫描范围为 $9\,403.6\sim 5\,446.2\text{ cm}^{-1}$ 时,选择矢量归一化法预处理光谱,获得的含量预测模型预测能力好,模型的外部验证决定系数为 0.956 4、预测均方根误差为 3.73%,斜率为 1.029,模型的相对分析误差为 2.04。采用近红外光谱法建立的预测模型可以较好的预测未知面条样品中马铃薯泥的含量。

关键词:近红外光谱;马铃薯;面条;含量

Abstract: A fast determination method was established for content determination of mashed potato in noodles. Studied 170 potato noodles by near infrared spectroscopy and stoichiometry to establish prediction model by PLS. The result indicated that the prediction model based on wave number of $9\,403.6\sim 5\,446.2\text{ cm}^{-1}$,

and spectral pretreatment by the standard normal variate transformation (SNV) showed an excellent prediction accuracy. The external validation determinants was 0.956 4, the root mean square error of prediction was 3.73%, the slope was 1.029, and relative prediction deviation was 2.04. The results indicate that near infrared spectroscopy can be used as an efficient way to detect the mashed potatoes content of potato noodles.

Keywords: NIR; potato; noodles; quantification

自 2015 年初中国农业部开始实施马铃薯主食化战略以来,市场上马铃薯各式主食如雨后春笋般出现^[1]。关于马铃薯主食产品加工工艺的研究较多,王乐等^[2]、李俊等^[3]分别研究了采用马铃薯全粉和马铃薯泥制作马铃薯面条的加工工艺。然而,关于产品中马铃薯成分含量测定的研究少有报道。与传统普通面条相比,添加马铃薯的面条营养价值更高^[4],因此马铃薯面条产品的售价远远高于市售的普通面条。为了吸引消费者,一些不法商人通过向马铃薯面条包装上虚标马铃薯成分含量欺骗消费者。面粉和马铃薯泥干物质的主要成分均为淀粉^[5-7],两种来源不同的淀粉相互混合,使用化学方法很难测定其中一种的含量。

近红外光谱技术以朗伯—比耳定律为基础进行定量分析,分别测定样品近红外吸收光谱和样品测试数据,通过化学计量学方法建立两者之间的数学模型,采集未知

基金项目:国家重点研发计划(编号:2016YFNC010104);贵州省科技计划项目(编号:黔科合基础[2017]1179,黔科合支撑[2019]2828 号,黔科合重大专项字[2014]6016);贵州省农业科学院课题(编号:黔农科院科技创新[2017]07 号),黔农科院青年基金[2019]10 号)

作者简介:吕都,男,贵州省农业科学院助理研究员,硕士。

通信作者:刘嘉(1985—),男,贵州省农业科学院副研究员,博士。
E-mail: mcgrady456@163.com

收稿日期:2019-04-20

样品的吸收光谱图,利用模型预测未知样品的测试数据实现定量分析^[8]。Cayuela 等^[9]采用近红外光谱技术对橄榄油中的 α -生育酚和总生育酚进行了定量分析,结果表明建立的模型预测结果可靠。Scholz 等^[10]利用近红外光谱法分析了绿咖啡中咖啡醇的含量,并对预测结果进行了验证,结果表明预测结果与真实测定值接近。近红外光谱检测技术具有以下优点,首先检测速度快,样品预处理简单;其次对检测样品无损,操作便捷;推广应用到了许多领域,如农产品成分分析、农副产品品质分析^[11]、农产品产地鉴别及品种鉴别^[15]等。研究拟建立一种快速预测面条中马铃薯泥含量的方法,通过采集马铃薯面条的近红外吸收光谱,采用化学计量学方法建立吸收光谱与马铃薯泥含量之间的数学模型,以确定未知面条样品中马铃薯泥的含量,以期遏制不法商人虚标含量的行为。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

面粉:上海面粉有限公司;
马铃薯:青薯 9 号,贵州省马铃薯研究所;
水:贵阳娃哈哈饮用水有限公司;
近红外光谱仪:MPA 型,德国 Bruker 公司;
热泵干燥机:STML7001 型,上海湿腾电器有限公司;
粉碎机:S4M71 型,九阳股份有限公司。

1.2 方法

1.2.1 马铃薯面条样品的制备 在传统工艺的基础上,添加马铃薯泥,制作已知马铃薯泥含量的面条 170 份,其中 150 份作为校正集,20 份作为验证集。校正集样品马铃薯泥含量如表 1 所示,验证集样品马铃薯泥含量如表 2 所示。

表 1 校正集样品中马铃薯泥的含量

Table 1 The mashed potatoes content of potato noodles in calibration set

编号	含量/%	编号	含量/%	编号	含量/%	编号	含量/%	编号	含量/%
1	48.81	31	49.03	61	43.63	91	37.68	121	14.74
2	49.16	32	34.85	62	43.87	92	46.95	122	41.76
3	43.13	33	52.05	63	51.35	93	49.58	123	48.03
4	51.39	34	27.52	64	41.34	94	53.79	124	43.68
5	53.40	35	48.21	65	53.90	95	43.60	125	30.69
6	49.20	36	30.56	66	38.19	96	53.37	126	49.26
7	45.92	37	47.12	67	52.13	97	50.61	127	33.11
8	46.91	38	52.31	68	48.97	98	36.43	128	53.32
9	53.33	39	13.12	69	49.56	99	51.28	129	49.38
10	46.20	40	41.65	70	32.88	100	46.77	130	36.38
11	50.18	41	25.90	71	48.94	101	49.93	131	50.80
12	45.43	42	51.67	72	46.31	102	52.65	132	38.22
13	38.81	43	50.43	73	51.61	103	22.98	133	44.92
14	52.56	44	33.69	74	40.28	104	51.87	134	52.83
15	42.15	45	47.97	75	52.29	105	37.73	135	32.77
16	22.92	46	21.82	76	47.76	106	48.19	136	52.19
17	58.83	47	41.39	77	49.83	107	45.52	137	48.27
18	44.14	48	44.35	78	42.76	108	47.98	138	37.13
19	32.77	49	45.89	79	52.40	109	39.39	139	53.95
20	45.72	50	35.47	80	51.51	110	48.81	140	47.81
21	51.36	51	53.94	81	41.67	111	38.63	141	50.05
22	37.85	52	45.01	82	43.99	112	39.21	142	32.65
23	41.69	53	46.46	83	46.99	113	43.16	143	46.83
24	48.88	54	31.27	84	41.60	114	47.77	144	40.70
25	23.96	55	49.31	85	51.41	115	51.91	145	48.35
26	51.06	56	20.51	86	48.80	116	37.59	146	52.10
27	37.92	57	53.43	87	50.23	117	46.34	147	36.28
28	49.58	58	46.66	88	45.46	118	52.07	148	48.21
29	32.62	59	27.57	89	44.84	119	34.39	149	53.13
30	49.22	60	47.90	90	52.50	120	43.82	150	48.06

表 2 验证集样品中马铃薯泥的含量

Table 2 The mashed potatoes content of potato noodles in validation set

编号	含量/%	编号	含量/%
1	38.04	11	44.98
2	44.67	12	52.71
3	38.99	13	33.59
4	43.67	14	51.16
5	52.18	15	33.22
6	42.12	16	39.43
7	41.42	17	49.96
8	51.44	18	51.97
9	52.65	19	40.68
10	43.71	20	37.91

1.2.2 样品光谱采集 将热泵烘干房的烘干温度设置为 55 ℃,最终湿度设置为 13%,将马铃薯面条放入烘房,到达烘干终点后取出粉碎,过 100 目标准筛收集样品。将过筛后的样品加到圆柱形的低羟基石英杯的 2/3 处,使用积分球不旋转程序,设置波数范围 12 790.3~3 594.9 cm⁻¹,谱图分辨率为 16 cm⁻¹,样品扫描次数设置为 64 次,采集样品的近红外吸收光谱图^[13]。

1.2.3 图谱的预处理 近红外吸收光谱信息重叠度较大^[14],为了从重叠复杂的光谱图中获取有用的信息,消除光谱图因系统误差和随机误差带来的影响,用不同的预处理方法处理光谱图^[15]。

1.2.4 异常光谱的剔除、模型的建立和评价 将 150 份校正集面条样品进行预处理,光谱异常样品的剔除采用马氏距离来判断,在 OPUS 7.5 工作站中实现,然后建立样品吸收光谱和马铃薯泥含量的预测模型。用交叉验证决定系数(R_{cv}^2)与交叉验证均方根误差(RMSECV)值来评价模型^[16]。

1.2.5 含量预测模型的验证 将含量预测模型以外的

20 份马铃薯面条的近红外吸收光谱图,输入建好的含量预测模型中通过化学计量学方法计算得到预测值,用外部验证决定系数(R_{val}^2)和预测均方根误差(RMSEP)值来评价含量预测模型的预测能力^[16]。

1.3 数据统计与分析

试验数据采用 OPUS 7.5 和 Excel 处理分析。

2 结果与分析

2.1 马铃薯面条的近红外光谱图

在波数范围大约为 12 000~4 000 cm⁻¹ 的近红外区域,吸收光谱的主要贡献来自于分子基频振动的倍频和组合频,且 XH_n 官能团的贡献最大^[17]。由图 1 可知,校正集样品的近红外吸收光谱图峰型相似,重叠严重,需使用化学计量学软件进行分析。

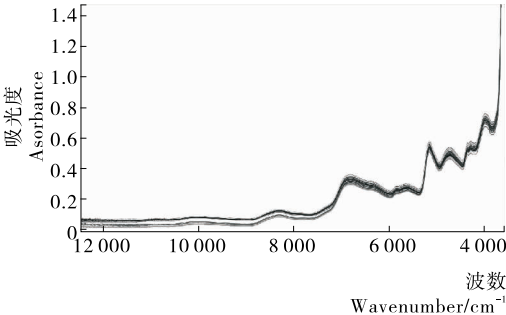


图 1 校正集 150 份样品的近红外光谱图

Figure1 Near infrared spectra of 150 potato noodles

2.2 近红外光谱图的预处理和含量预测模型的建立和优化

通过不同预处理方法获得的光谱图,采用 PLS 方法,随机在校正集样品中冻结 3 个样品,作为内部验证样品,剩下的样品建立含量预测模型,循环往复进行,至所有的样品均被作过内部验证样品,结束进程建立模型。不同预处理方法建立含量预测模型的结果如表 3 所示。

表 3 预处理方式对含量预测模型的影响

Table 3 Effect of various treatment methods on Calibration model

预处理方法	光谱区间/cm ⁻¹	R_{cv}^2	RMSECV/%
全光谱	12 790.3~3 594.9	0.531 3	5.81
无处理	9 403.6~5 446.2	0.886 0	2.85
消除常数偏移量	7 502.0~4 246.6	0.883 0	2.90
矢量归一化	9 403.6~5 446.2	0.892 5	2.78
最小-最大归一化	7 502.0~5 446.2	0.887 0	2.84
减去一条直线	9 403.6~5 446.2	0.883 0	2.89
多元散射校正	9 403.6~5 446.2	0.890 9	2.80
一阶导数	7 502.0~5 446.2	0.817 0	3.63
二阶导数	7 502.0~5 446.2	0.256 0	7.32
一阶导数+减去一条直线	7 502.0~5 446.2	0.790 0	3.88
一阶导数+矢量归一化	7 502.0~5 446.2	0.813 0	3.67
一阶导数+多元散射校正	7 502.0~5 446.2	0.813 0	3.67

由表 3 可知,通过对马铃薯泥含量预测模型评价指标的分析,最佳的近红外吸收光谱预处理方法为矢量归一化法,谱图选择范围为 $9\,403.6\sim 5\,446.2\text{ cm}^{-1}$,含量预测模型的交叉验证系数为 0.892 5,交叉验证均方根误差为 2.78%。内部交叉验证及含量预测模型优化结果见图 2~4。将采集的近红外光谱图,采用矢量归一化方式进行预处理,结果表明,图谱之间的差异主要在 $9\,403.6\sim 5\,446.2\text{ cm}^{-1}$,选择该区域内的光谱信息建立含量预测模型,可以减少运算量。将 150 份校正集样品马铃薯泥含量的真实值与含量预测模型预测的马铃薯泥含量预测值结果作图,见图 3。结果表明,其预测值和真实值的线性方程为 $y=0.893\,6x+4.687\,3$, R^2 值为 0.892 5,斜率为 0.893 6,表明内部交叉验证的预测值接近真实值。由图 4 可知,当含量预测模型维数为 6 时,其 R_{cv}^2 值最大, RMSECV 值最小,模型稳定性和预测能力最好。

2.3 含量预测模型的外部验证

将 20 份未参与含量预测模型建立的验证集样品,带入经矢量归一化处理并优化的含量预测模型中,通过模型中的化学计量学方法计算预测值,将预测值与真实值进行比较,其线性关系见图 5,外部验证中预测值和真实值的线性方程为 $y=0.922\,2x+3.510\,2$,其外部验证决定

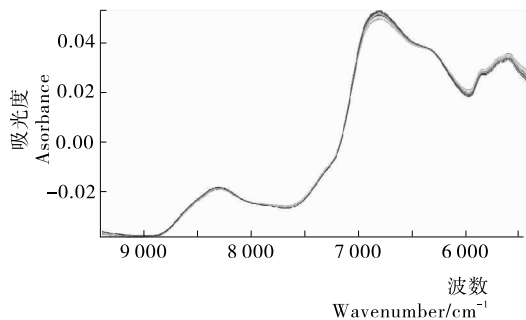


图 2 矢量归一化方法预处理后的光谱图
Figure 2 Pretreated Near infrared spectra of potato noodles by Vector normalization

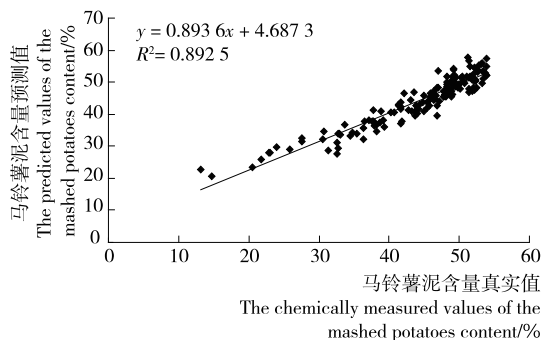


图 3 校正集样品中马铃薯泥含量预测值与真实值的相关关系
Figure 3 Relationship between the predicted values and chemically measured values of the mashed potatoes content

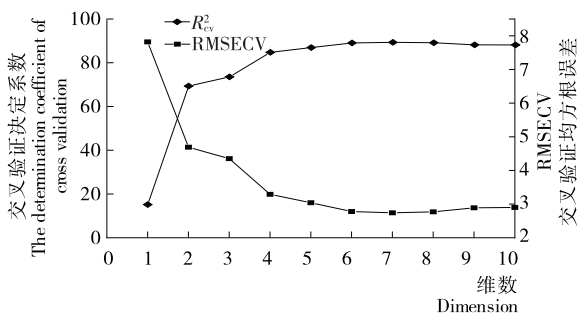


图 4 不同维数对优化含量预测模型的影响
Figure 4 Effect of dimension on calibration model

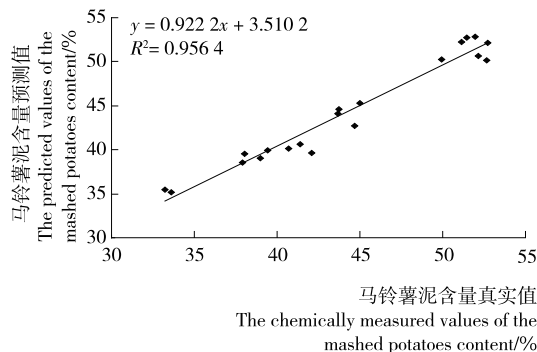


图 5 验证集的模型预测值与真实值的相关关系
Figure 5 Relationship between the predicted values and chemically measured values of the mashed potatoes content validation set

系数为 0.956 4,预测均方根误差为 3.73%,斜率为 1.029,相对分析误差为 2.04,表明建立的预测模型具有较好的预测能力。

3 结论

研究采用近红外光谱法结合化学计量学软件,操作简单,可快速地预测马铃薯面条中马铃薯泥的含量,为马铃薯主食产品的监督提供技术支撑。试验结果表明,建立的模型能很好地预测未知样品中的马铃薯泥含量。该方法还存在一些不足之处,样品样本量少时,建立的预测模型预测能力较差,因此,在后期的工作中,需要边进行未知样品的预测,边扩大预测模型的样本容量,以提高预测模型的预测精度和稳定性。

参考文献

- [1] 刘嘉,吕都,唐健波,等. 马铃薯米粉与纯米粉品质的分析比较[J]. 现代食品科技, 2018(1): 45-51.
- [2] 王乐,黄峻榕,张宁,等. 马铃薯面条制作工艺及品质研究[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(1): 78-82.
- [3] 李俊,关郁芳,王辉,等. 马铃薯泥面条加工工艺研究[J]. 食品科技, 2018(4): 153-158.
- [4] 马栎,宋斌,李逸鹤,等. 马铃薯面条加工工艺研究[J]. 现代面粉工业, 2016, 30(3): 10-13.

(下转第 95 页)

3 结论

受试甜瓜样品中共检出 10 种农药残留,其残留水平在 0.000 3~0.019 9 mg/kg。通过甜瓜样品急性、慢性膳食摄入风险评估结果可以看出,甜瓜中残留农药对人体无健康安全风险,人群使用是安全的。但进一步对检出残留农药进行风险排序结果显示,毒死蜱、苯醚甲环唑、虫螨腈、啉虫脒 4 种农药在甜瓜上的残留风险相对较高,存在安全隐患。因此,后续将以高风险农药为研究对象,开展残留分布、消解动态的研究,构建相应的降解方法是切实有必要的。

参考文献

- [1] 郝变青, 秦曙, 王霞, 等. 山西果品主产区苹果、梨、桃和枣果实农药残留水平及评价[J]. 山西农业科学, 2015, 43(4): 452-455.
- [2] LATIF Y, SHERAZI S T H, BHANGER M I. Monitoring of pesticide residues in commonly used fruits in hyderabad region, pakistan [J]. American Journal of Analytical Chemistry, 2011, 2(8A): 46-52.
- [3] ŁOZOWICKA B, KACZYŃSKI P, RUTKOWSKA E, et al. Evaluation of pesticide residues in fruit from Poland and health risk assessment[J]. Agricultural Sciences, 2013, 4(5B): 106-111.
- [4] 何伟忠, 陶永霞, 闫巧俐, 等. 新疆红枣农药残留风险评估与排序[J]. 食品工业科技, 2018, 39(21): 202-206.
- [5] 刘河疆, 康露, 华震宇, 等. 新疆鲜食葡萄产区农药残留风险评估[J]. 江西农业大学学报, 2018, 40(4): 714-724.
- [6] 王琼, 姜微波, 曹建康, 等. 臭氧溶解特性及对哈密瓜中农药残留降解的研究[J]. 中国农学通报, 2014, 30(25): 207-212.
- [7] 李静, 刘河疆, 马磊, 等. 气相色谱—三重四极杆串联质谱法对甜瓜中 11 种农药残留的测定[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(15): 4 024-4 029.
- [8] 叶孟亮. 苹果常用农药残留及其膳食暴露评估研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2016: 15-29.
- [9] 顾炎. 金银花农药残留状况与膳食暴露风险研究[D]. 北京: 北京协和医学院, 2016: 69-72.
- [10] 张志恒, 汤涛, 徐浩, 等. 果蔬中氯吡嘧啶残留的膳食摄入风险评估[J]. 中国农业科学, 2012, 45(10): 1 982-1 991.
- [11] 聂继云, 李志霞, 刘传德, 等. 苹果农药残留风险评估[J]. 中国农学, 2014, 47(18): 3 655-3 667.
- [12] 叶孟亮, 聂继云, 徐国锋, 等. 苹果中 4 种常用农药残留及其膳食暴露评估[J]. 中国农业科学, 2016, 49(7): 1 289-1 302.
- [13] 何洁, 刘文锋, 胡承成, 等. 黔东南州黄瓜农药残留膳食摄入风险评估[J]. 浙江农业科学, 2018, 59(7): 1 246-1 250.
- [14] 江景勇, 王会福, 何玲玲, 等. 台州草莓农药残留风险评估[J]. 江苏农业学报, 2017, 33(6): 1 408-1 414.
- [15] 安翠香, 冯建明, 王锐, 等. 光照强度对不同品种甜瓜果实大小发育的影响[J]. 甘肃农业大学学报, 2008, 43(6): 63-67, 80.
- [16] 李运朝, 及华, 王蒙, 等. 8 种杀菌剂在河北番茄和黄瓜中残留分析及其膳食暴露评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(17): 4 570-4 576.
- [17] 李志霞, 聂继云, 闫震, 等. 基于点评估方法的渤海湾产区苹果中农药残留膳食暴露风险研究[J]. 农药学报, 2015, 17(6): 715-722.
- [18] 刘刚. 啉虫脒和吡虫啉对甜瓜蚜虫防治效果已不理想[J]. 农药市场信息, 2017, 32(17): 57.
- (上接第 58 页)
- [5] 曾凡遼, 许丹, 刘刚. 马铃薯营养综述[J]. 中国马铃薯, 2015, 29(4): 233-243.
- [6] 白磊, 肖继坪, 郭华春. 130 个马铃薯品种(系)的块茎营养品质评价[J]. 中国食物与营养, 2017, 23(2): 70-74.
- [7] 杜朝, 杨学举. 小麦面粉淀粉特性与烘烤品质关系的研究[J]. 河北农业大学学报, 2002, 25(4): 29-33.
- [8] 严衍禄. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 48-50.
- [9] CAYUELA J A, GARCIA J F. Sorting olive oil based on alpha-tocopherol and total tocopherol content using near-infrared spectroscopy (NIRS) analysis[J]. Journal of Food Engineering, 2017, 202(79): 79-88.
- [10] SCHOLZ M B S, PAGIATTO N F, KITZBERGER C S G, et al. Validation of near-infrared spectroscopy for the quantification of cafestol and kahweol in green coffee[J]. Food Research International, 2014, 61(7): 176-182.
- [11] GUYER D E, BEAUDRY R M. Determination of firmness and sugar content of apples using near-infrared diffuse reflectance[J]. Journal of Texture Studies, 2010, 31(6): 615-630.
- [12] JIA Shi-qiang, AN Dong, LIU Zhe, et al. Variety identification method of coated maize seeds based on near-infrared spectroscopy and chemometrics[J]. Journal of Cereal Science, 2015, 63: 21-26.
- [13] 田翔, 刘思辰, 王海岗, 等. 近红外漫反射光谱法快速检测谷子蛋白质和淀粉含量[J]. 食品科学, 2017, 38(16): 140-144.
- [14] 管晓, 饶立, 刘静, 等. 结合数据融合技术与近红外光谱的休闲苹果脆片综合品质评价[J]. 食品与机械, 2016(12): 45-49.
- [15] SANCHEZ C C, SANCHEZ N, CASANO S, et al. The potential of near infrared spectroscopy to estimate the content of cannabinoids in *Cannabis sativa* L.: A comparative study[J]. Talanta, 2018, 190: 147.
- [16] KALINOVA J, MOUDRY J. Content and quality of protein in proso millet (*Panicum miliaceum* L.) varieties[J]. Plant Foods for Human Nutrition, 2006, 61(1): 43-47.
- [17] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007: 29.