

文章编号:1000-8551(2019)05-0936-08

# 两种稻谷胶稠度测定方法的比较分析

徐明雅<sup>1</sup> 赵紫薇<sup>2</sup> 杜京霖<sup>3</sup> 周旭<sup>1</sup> 潘丹杰<sup>1</sup> 张玥<sup>2</sup> 孟祥河<sup>2,\*</sup><sup>1</sup>杭州市粮油中心检验监测站,浙江 杭州 310009;<sup>2</sup>浙江工业大学海洋学院,浙江 杭州 310014;<sup>3</sup>浙江省粮油产品质量检测中心,浙江 杭州 310012)

**摘要:**为探索快速准确检测稻谷胶稠度的方法,本研究通过近红外漫反射红外光谱技术(NIRDRS)和傅里叶变换中红外漫反射红外光谱技术(FTIRDRS)结合偏最小二乘法(PLS),分别建立107个稻谷样品的胶稠度快速测定红外模型,而后利用区间偏最小二乘法(iPLS)及反向区间偏最小二乘法(BiPLS)对模型进行优化,得到较优的胶稠度测定分析通用模型。结果表明,DRIFTS原始光谱经7点平滑预处理和BiPLS优化,得到最佳模型的交互验证系数( $R^2$ )、交叉验证均方差(RMSECV)、预测均方差(RMSEP)及相对分析误差(RPD)分别为0.965 81、4.79、4.73及2.66。最佳近红外漫反射光谱模型是经多元散射校正(MSC)预处理、BiPLS优化后建立的,其 $R^2$ 、RMSECV、RMSEP及RPD分别为0.964 58、4.35、3.68及3.42。10组外部验证性试验中NIRDRS模型的平均相对误差为1.93%,FTIRDRS模型的平均相对误差为2.60%,表明两种方法均对稻谷胶稠度含量有较强的预测能力和良好的预测效果,均有替代传统国标法测定稻谷胶稠度的潜力。

**关键词:**近红外漫反射光谱;傅里叶变换中红外漫反射红外光谱;胶稠度;偏最小二乘法;稻谷

DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2019.05.0936

胶稠度是评判大米食用品质的重要指标之一<sup>[1-3]</sup>,可以间接反映蒸煮大米的硬度<sup>[4-5]</sup>。通过检测大米胶稠度和碱消解值可以评价稻谷的食用品质<sup>[6]</sup>。目前,国标法是最常用的测定胶稠度的方法,其主要通过将米粉溶解、糊化、回生形成胶体后,测定水平条件下胶体的流动长度来表征胶稠度,然而该方法存在耗时长,糊化程度难以控制,极易导致较大试验误差等缺点<sup>[7]</sup>。此外,姜松等<sup>[8]</sup>和刘锦伟<sup>[9]</sup>通过测定籼米胶的反挤压特性及蒸煮籼米的压缩特性来表征籼米胶稠度,并研究压缩量和测试速度对测定的结果,寻找显著性最相关的反应条件,从而实现了籼米胶稠度的准确测定,但该方法并未实现快速检测的需求。因此,建立一种快速、准确、无损、可实现在线监测的大米胶稠度测定方法至关重要。

红外光谱是近些年发展起来的一种现代分析新技术,因其分析快速,操作简单,不需要任何化学试剂,对样品无损伤,便于实现在线分析的特点,已被广泛应用

于稻谷质量分析研究。其中,傅里叶变换中红外光谱(fourier transform infrared spectroscopy,FTIR)是研究波数在4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ 范围内的光波辐射化合物时依照其光能团吸收能量而产生的干涉光谱,相较以往的中红外光谱,其扫描时间短,光强度高,测量结果更加精确<sup>[9-10]</sup>。近红外光谱(near infrared spectrum,NIR)是一种波数介于12 500~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 的光谱,其在稻谷质量定性定量分析中同样应用广泛。偏最小二乘法(partial least square,PLS)是一种新型的多元统计数据分析方法,该方法可最大化两个数据组的协方差,对非线性关系模型的建模非常有效<sup>[11-16]</sup>。但传统的PLS建模方法并不能对每种模型进行较好的预测,因此改进PLS方法已成为必不可少的分析手段。Siriphollakul等<sup>[17]</sup>采用近红外透射结合PLS法测定大米的直链淀粉含量及蒸煮大米的品质指标;Shao等<sup>[18]</sup>利用NIR结合PLS法测定辐照大米的淀粉及蛋白质含量,均得到了良好的结果;聂煌<sup>[19]</sup>利用近红外漫反

收稿日期:2017-12-17 接受日期:2018-06-03

基金项目:国家自然科学基金面上项目(312718887),杭州市社会发展科研专项(20160423B09)

作者简介:徐明雅,女,高级工程师,主要从事粮油分析检测研究。E-mail:2528491555@qq.com

\*通讯作者:孟祥河,男,教授,主要从事粮油深加工技术研究。E-mail: mengxh@zjut.edu.cn

射结合 PLS 法构建稻谷胶稠度模型,其模型相关系数和预测标准偏差分别为 0.78 和 6.83,模型预测效果并不理想。因此,构建更为准确的稻谷胶稠度定量分析模型至关重要。

本研究主要探讨近红外及中红外结合区间偏最小二乘法(interval partial least square, iPLS)和向后区间偏最小二乘法(reverse interval partial least square, BiPLS)建立的两种稻谷胶稠度模型的优化方法,并对其测定结果进行比较,以期得到更加准确的预测模型,从而实现稻谷胶稠度的准确、快速、无损、在线监测,同时为相关检测部门提供重要的技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

稻谷样品来自浙江省杭州市余杭、桐庐、萧山、富阳等多地区的 107 份样品,包括 2015 和 2016 年的粳稻谷、早籼稻谷及晚籼稻谷若干。样品经砻谷机去壳、碾米机去除糙米层,实验室粉碎磨粉碎,粉末过 150 目(106  $\mu\text{m}$ )筛后,在室温条件下放置 1 个月,待其水分与外界平衡后测定胶稠度。

### 1.2 主要仪器与设备

JZK8014 型碾米机,瑞典波通仪器公司;3100 型实验室粉碎磨,瑞典波通仪器公司;THU35C 型砻谷机,瑞典波通仪器公司;Thermo Fisher 近红外光谱仪(配有 RESULT-Integration 操作软件),美国赛默飞世尔科技公司;BRUKER TENSOR 27 傅里叶变换红外光谱仪(配有漫反射样品采集系统和 OPUS 操作软件),德国布鲁克公司。

### 1.3 试验方法

1.3.1 稻谷胶稠度的测定 稻谷胶稠度随着储藏时间的延长而减小<sup>[20-21]</sup>。在一定范围内,稻谷胶稠度值越高,大米粘度越大,其品质越好,米饭越柔软<sup>[22]</sup>。稻谷胶稠度化学值依据 GB/T 22294-2008<sup>[7]</sup>测定,每个样品测定 3 次,取平均值,米胶长度以 mm 表示。根据测定长度不同,可将胶稠度分为软胶体(>61 mm)、中等胶稠度(40~60 mm)及硬胶稠度(<40 mm)三种。

1.3.2 近红外漫反射光谱采集 利用近红外光谱仪(配有 RESULT-Integration 操作软件)采集近红外漫反射光谱。测定范围 10 000~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数 32 次,分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ 。通过旋转样品杯及优化增益减少每次扫描的误差,以空气为空白对照,每个样品采集 3 次,取平均值,共收集样品光谱 321 个,从数据中选择三分之一的样品数据作为样品的验证集。

1.3.3 傅里叶变换中红外漫反射光谱的采集 利用傅里叶变换红外光谱仪(配有漫反射样品采集系统,OPUS 操作软件)采集样品光谱。测定范围 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数 32 次,分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ ,保持室内温度 25℃左右,湿度约 45%。以空气为空白对照,每个样品采集 3 次,取平均值,从数据中选择三分之一的样品数据作为样品的验证集。

1.3.4 模型建立 采用 TQ analyst 软件对收集到的红外光谱建立偏最小二乘模型,并对模型进行预处理分析。中红外光谱的优化范围为 4 000~600  $\text{cm}^{-1}$ ,近红外光谱操作范围为 10 000~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。预处理的方式包括标准归一化法(standard normal variate, SNV)、多元散射校正(multiplicative scatter correction, MSC)、一阶导数(first derivative, FD)、二阶导数(second derivative, SD)、平滑处理(smoothing)等。通过 BiPLS 法对模型进行优化,并以校正相关系数( $R^2$ )、相对分析误差(residual prediction deviation, RPD)和预测均方差(root mean square error of prediction, RMSEP)作为主要验证指标,其中:

$$\text{RPD} = \text{RMSEP} / x$$

式中, $x$  为预测集稻谷胶稠度含量的平均值。

1.3.5 模型优化 为进一步提高模型的稳定性,本试验采用 iPLS 和 BiPLS 法对其进行模型的优化。iPLS 的基本原理为将全谱等分成  $n$  个子区间,在每个子区间上建立 PLS 模型,得到的最佳模型所对应的区间即为与自变量拟合程度高的最优区间<sup>[23]</sup>。BiPLS 是在 iPLS 的基础上,将全谱等分成  $n$  个子区间后,在  $n-1$  个区间上建立 PLS 模型,使得每次模型产生的 RMSECV 值最低。首先被排除的区间,对整个模型的重要性最低;循环此步骤直到只剩最后一个区间,最终得出最优波谱组合区间模型<sup>[24]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 稻谷粘稠度的测定结果

对 107 份来自不同地区的稻谷样品进行胶稠度测定。结果表明,稻谷胶稠度测定结果最大值为 96.0 mm,最小值为 40 mm,平均值为 69.049 mm,标准差为 12.58 mm(图 1)。

### 2.2 近红外漫反射及中红外漫反射光谱采集结果

由 2-A 可知,3 700~2 500  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰峰值范围广,峰型宽而钝,这是因为此处由多个峰叠加而成。3 500  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是由 N-H 键伸缩振动引起的,在 3 600  $\text{cm}^{-1}$  处存在游离态 O-H 吸收峰,在 3 300 ~

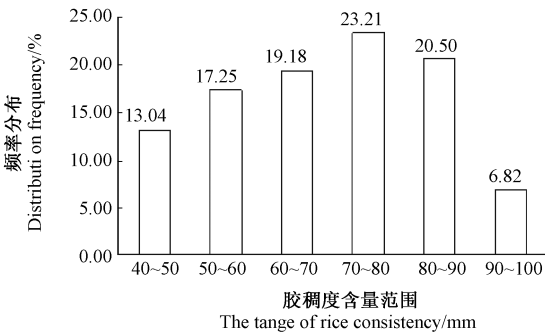


图 1 稻谷胶稠度国标法测定值频率分布

Fig.1 The state standard method for determining the frequency distribution of rice consistency

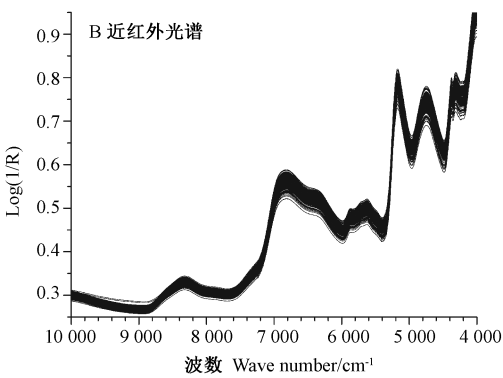
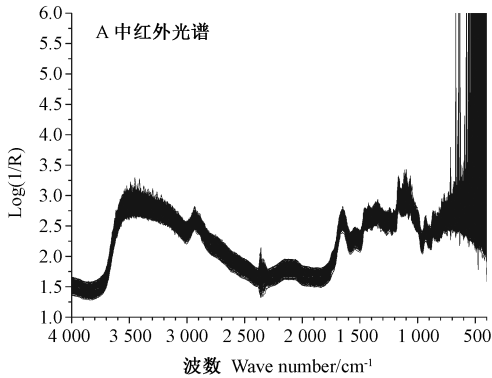


图 2 稻谷原始漫反射红外光谱

Fig.2 The original infrared spectra of rice

由于 C=O、C-H、N-H 的伸缩振动引起的,其中 C-H 的伸缩振动也与胶稠度紧密相关<sup>[29]</sup>。

2.3 光谱预处理结果

利用 TQ analyst 软件在一定光谱范围内(中红外光谱的优化范围为 4 000~600 cm<sup>-1</sup>,近红外光谱操作范围为 10 000~4 000 cm<sup>-1</sup>)建立稻谷样品胶稠度模型,通过比较交互验证系数( $R^2$ )、交叉验证均方差(root mean square error of cross-validation, RMSECV)、预测均方差(RMSEP)、相对分析误差(RPD)等参数选取最优的光谱预处理方式。其中, $R^2$  越接近于 1, RMSECV 值越小,RPD 越大,则预处理方法越有效。RPD 是衡量模型效果的常用指标,其运算方式为标准差(SD)与预测均方差(RMSEP)的比值。RPD 值越大,模型与真值之间的差距越小。当  $RPD > 2$  时,表示模型可以粗略定量分析,反之,则不能代表该指标的真实值;当  $RPD > 3$  时,模型具有非常好的拟合性,预

2 500 cm<sup>-1</sup>范围内存在 C-H 伸缩振动及-COOH 吸收峰。1 654 cm<sup>-1</sup>处的峰可能主要是由 C=O 双键共同作用产生的;1 400~1 300 cm<sup>-1</sup>处形成的峰是由 C-H 键的弯曲振动引起的;1 200~960 cm<sup>-1</sup>处吸收峰是由 C-O 伸缩振动造成的。其中,C=O 双键、C-O、N-H 键的伸缩振动与胶稠度紧密相关<sup>[25-27]</sup>。

由图 2-B 可知,5 164 cm<sup>-1</sup>处有非常强烈的吸收峰,这是由 O-H 的伸缩及弯曲振动合力引起的,同时,6 857 cm<sup>-1</sup>处有另一个比较强烈的吸收峰,是由 O-H 的一级倍频峰及 C-H 的弯曲振动基频峰引起的,形成此峰的官能团通常存在于样品蛋白质、直链淀粉及水分之中<sup>[28]</sup>。8 316 cm<sup>-1</sup>处是甲基(-CH<sub>3</sub>)中 C-H 的二级倍频峰,且在 6 872~5 058 cm<sup>-1</sup>之间的吸收峰也是

测分析结果良好。

由表 1 可知,对中红外光谱进行 3 点、5 点或 7 点平滑预处理时均能达到提高模型预测效果的目的。与原始光谱相比,光谱经 MSC、SNV 处理后均能提高模型的稳定性和准确度,而光谱经一阶导数和二阶导数处理后,所得模型的 RMSEP 和 RMSECV 均未见改善。其中,当中红外光谱经 7 点平滑处理时,得到的模型 RMSEP 值最小(5.41),此时  $R^2$  值为 0.963 36,RPD 为 2.33。而对于近红外光谱,经 MSC 结合 3 点平滑处理时,得到的模型效果最好,此时  $R^2$  为 0.951 37, RMSECV、RMSEP、RPD 分别为 5.17、4.18、3.01;此时稻谷胶稠度模型的 RPD 值超过了 3,表明所得模型效果最优,同时具有良好的预测效果。因此,采用近红外漫反射所构建的稻谷胶稠度模型的效果优于中红外漫反射所构建的模型。

表 1 不同红外光谱预处理方法对模型准确性的影响

Table 1 Effect of different FTIR preprocessing methods on the model accuracy

PLS 模型 PLS model	中红外 FTIR					近红外 NIR				
	$R^2$	RMSEC	RMSECV	RMSEP	RPD	$R^2$	RMSEC	RMSECV	RMSEP	RPD
原始光谱 Original spectrum	0.943 50	4.92	6.73	6.79	1.85	0.919 48	4.54	5.62	4.71	2.08
5 点平滑 Smoothing 5	0.960 13	4.36	5.73	5.49	2.29	0.927 62	4.49	5.52	4.62	2.17
7 点平滑 Smoothing 7	0.963 36	4.28	5.66	5.41	2.33	0.926 38	4.49	5.52	4.62	2.17
MSC+3 点平滑 MSC+smoothing 3	0.963 18	4.29	5.82	5.76	2.18	0.951 37	4.33	5.17	4.18	3.01
MSC+5 点平滑 MSC+smoothing 5	0.962 37	4.31	5.98	5.66	2.22	0.950 64	4.36	5.17	4.18	3.01
SNV+3 点平滑 SNV+smoothing 3	0.963 09	4.28	6.02	5.74	2.19	0.951 14	4.34	5.19	4.18	3.01
SNV+5 点平滑 SNV+smoothing 5	0.962 07	4.32	5.98	5.65	2.23	0.950 41	4.37	5.20	4.18	3.01
一阶导数 FD First derivative	0.965 62	4.58	13.7	14.6	0.86	0.980 11	2.79	13.3	14.00	0.90
二阶导数 SD Second derivative	0.327 88	13.6	15.1	14.8	0.85	0.963 40	3.77	6.14	5.59	2.25

2.4 中红外漫反射模型优化结果

2.4.1 中红外光谱结合 iPLS 法分析稻谷胶稠度模型效果 为了进一步提高模型的稳定性,对建模区间进行相应的选择优化,将中红外光谱(4 000~600 cm<sup>-1</sup>)以 100 cm<sup>-1</sup>为单位分成 34 个区间,在每个区间上以 7 点平滑方式预处理光谱,并建立相应的区间偏最小二乘法模型,共得到 34 个模型(图 3)。结果表明,与稻谷胶稠度有良好拟合度的区间主要集中在 4 000~3 600 和 2 100~1 500 cm<sup>-1</sup>区间内,这可能是因为这些区间范围涵盖了 C=O、C=C 双键的伸缩振动和 O-H 缩

合态伸缩振动的部分吸收峰。而在 1 800~1 700 cm<sup>-1</sup>区间建模时,所构建的模型效果最好( $R^2=0.831\ 96$ , RMSEC=8.00)。

2.4.2 中红外光谱结合 BiPLS 分析稻谷胶稠度模型效果 将全波谱以 100 cm<sup>-1</sup>为单位分成 34 个区间,每次运算去掉一个区间,使模型的 RMSECV 最小,去掉的区间即为对建模整体作用最小的区间,多次重复后,得到最佳优化模型的  $R^2=0.965\ 81$ , RMSECV=4.79, RMSEP=4.73,经计算该模型 RPD 值为 2.66(表 2)。优化后的模型所对应的区间为 3 800~3 500、3 100~

表 2 不同波段组合及 BiPLS 法对中红外光谱模型优化结果比较

Table 2 The optimization results of mid-infrared BiPLS model

模型 PLS method	波段 Spectra region/cm <sup>-1</sup>	建模集 Calibration			验证集 Validation		RPD
		$R^2$	预测误差均 方根 RMSEC	交互验证均 方差 RMSECV	因素 Factors	预测均方差 RMSEP	
7 点平滑 Smoothing 7	4 000~600	0.963 36	4.28	5.66	10	5.41	2.33
$R^2>0.7$	1 800~1 700、1 600~1 500	0.845 43	7.70	8.24	7	8.31	1.51
$R^2>0.65$	4 000~3 600、2 500~2 400、2 100~ 2 000、1 900~1 700、1 600~1 500	0.929 10	5.33	6.15	10	6.11	2.06
$R^2>0.6$	4 000~3 600、2 500~2 400、2 300~ 2 200、2 100~1 700、1 600~1 500	0.929 76	5.31	6.14	10	6.11	2.06
$R^2>0.55$	4 000~3 600、2 500~2 400、2 300~ 2 200、2 100~1 500	0.932 85	5.19	6.19	9	6.23	2.02
$R^2>0.5$	4 000~3 600、2 900~2 800、2 500~ 2 400、2 300~2 200、2 100~1 500	0.941 45	4.86	6.20	9	6.23	2.02
BiPLS	3 800~3 500、3 100~3 000、2 800~ 2 400、2 200~2 100、2 000~1 200、1 100~700	0.965 81	3.74	4.79	10	4.73	2.66

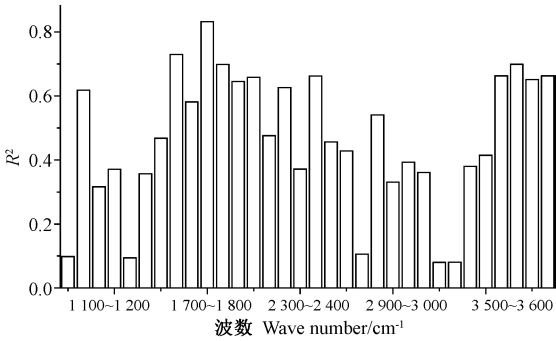


图 3 稻谷胶稠度中红外不同区间  $R^2$  值大小柱状图  
Fig.3 The  $R^2$  histogram of rice gel FTIR spectra

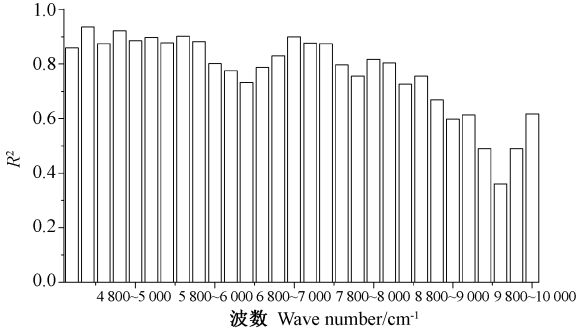


图 4 稻谷胶稠度近红外不同区间  $R^2$  值大小柱状图  
Fig.4 The  $R^2$  histogram of rice gel NIR spectra

3 000、2 800~2 400、2 200~2 100、2 000~1 200、1 100~700  $\text{cm}^{-1}$ 。将之前区间偏最小二乘法结果中  $R^2 > 0.5$  的模型组合,发现此方法对模型无优化作用。

2.5 近红外漫反射模型优化结果

2.5.1 近红外光谱结合 iPLS 分析稻谷胶稠度模型效果 将近红外光谱(10 000~4 000  $\text{cm}^{-1}$ )以 200  $\text{cm}^{-1}$  为单位分成 30 个区间,在每个区间上以 MSC 结合 3 点平滑方式预处理光谱,并建立相应的区间偏最小二乘法模型,共得到 30 个模型(图 4)。结果表明,近红外光谱对稻谷胶稠度的拟合程度远高于中红外,其中约三分之二的 iPLS 模型对胶稠度拟合度在 0.8 以上。当建模区间为 4 400~4 200  $\text{cm}^{-1}$  时,模型效果最优,此时,  $R^2 = 0.935\,55$ 。

2.5.2 近红外光谱结合 BiPLS 分析稻谷胶稠度模型

效果 将全波谱以 200  $\text{cm}^{-1}$  为单位分成 30 个区间,每次运算去掉一个区间,使模型的 RMSECV 最小,以此类推,最终得到 BiPLS 法最优模型。另外,将之前区间偏最小二乘法结果中若干  $R^2$  值较大( $R^2 > 0.8$ )的模型组合,对模型进行简单优化,并与 BiPLS 优化结果对比(表 3)。结果表明,随着  $R^2$  范围的扩大,模型  $R^2$  值呈先升高后下降的趋势,当  $R^2 > 0.88$  时,模型的  $R^2$  最大, RMSECV 最小。但模型 RMSEP 值随着  $R^2$  范围的扩大逐渐减小,当  $R^2 > 0.8$  时,其 RMSEP 值最小,说明光谱模型在此区间内更加准确,此时模型 RPD 值为 3.20,因此当建模区间为 6 200~4 600、7 600~6 400、8 200~7 800  $\text{cm}^{-1}$  时,模型效果最优。而通过 BiPLS 法得到的最优模型的  $R^2 = 0.964\,58$ 、RMSECV = 4.35、RMSEP = 3.68,经计算其对应的 RPD 为 3.42,模型对

表 3 不同波段组合及 BiPLS 法对近红外光谱模型优化结果比较  
Table 3 The optimization results of near-infrared BiPLS model

PLS 模型 PLS method	波段 Spectra region/ $\text{cm}^{-1}$	建模集 Calibration			验证集 Validation		RPD
		$R^2$	预测误差均 方根 RMSEC	交互验证均 方差 RMSECV	因素 Factors	预测均方差 RMSEP	
MSC+3 点平滑	10 000~4 000	0.951 37	4.33	5.17	10	4.18	3.01
$R^2 > 0.9$	7 000~6 800、5 600~5 400、 4 800~4 600、4 400~4 200	0.961 03	3.89	4.77	10	4.36	2.89
$R^2 > 0.88$	7 000~6 800、5 800~5 400、 5 200~4 200	0.961 11	3.88	4.68	8	4.36	2.89
$R^2 > 0.87$	4 000~6 000、6 800~7 400	0.959 17	3.98	4.69	10	4.00	3.15
$R^2 > 0.85$	7 400~6 800、6 600~6 400、 6 000~4 000	0.958 81	3.99	4.72	10	3.97	3.17
$R^2 > 0.8$	8 200~7 800、7 600~6 400、 6 200~4 000	0.957 84	4.04	4.85	10	3.93	3.20
BiPLS	9 800~9 000、8 600~7 600、7 200~7 000、 6 800~5 000、5 800~4 800、5 600~5 400	0.964 58	3.71	4.35	10	3.68	3.42

应的的区间为 9 800~9 000、8 600~7 600、7 200~7 000、6 800~5 000、5 800~4 800、5 600~4 000 cm<sup>-1</sup>, 此时模型的预测能力达到最好,可以更加有效地反映稻谷胶稠度的测定值,且准确性更好。

2.6 验证试验

为了验证两种红外光谱胶稠度模型的准确性,额外随机选取 10 种不同种类稻谷,对其胶稠度分别进行

国标法和红外法测定,并将两种方法所得数值进行比较。由表 4 可知,不同种类的稻谷中红外预测值和国标值之间的相对误差约在 0.06%~3.92%之间,平均相对误差约为 2.60%;近红外预测值和国标值之间得相对误差约在 0.78%~3.78%之间,平均相对误差约为 1.93%。综上可知,两种模型对稻谷胶稠度的预测程度相近,其中近红外模型准确度相对较高。

表 4 稻谷胶稠度化学值与 FTIR、NIR 预测值的比较						
Table 4 Comparison of rice gel chemical value and predicted value of FTIR and NIR						
序号 Number	近红外光谱 NIR			傅里叶变换中红外光谱 FTIR		
	国标值 National standard value/mm	预测值 Predicted value/mm	相对误差 Relative error/%	国标值 National standard value/mm	预测值 Predicted value/mm	相对误差 Relative error/%
1	48	46.66	2.79	48	48.93	1.72
2	56	55.09	1.63	56	54.20	3.21
3	64	63.00	1.56	64	61.79	3.45
4	75	76.53	2.04	75	72.10	3.87
5	76	78.87	3.78	76	78.98	3.92
6	81	79.52	1.83	81	82.35	1.67
7	85	87.36	2.78	85	88.05	3.59
8	85	84.34	0.78	85	85.66	0.78
9	87	88.05	2.36	87	90.39	3.90
10	89	91.16	2.43	89	89.05	0.06
平均值 Mean	74.8	75.72	1.93	74.8	75.34	2.60

3 讨论

胶稠度是大米品质评价的一项重要指标。本研究基于中红外漫反射和近红外漫反射红外光谱技术,结合 SNV、MSC、FD、SD 等波谱预处理方式构建稻谷胶稠度红外模型,同时利用 iPLS 和 BiPLS 方法对建模区间进行优化,结果显示优化后的近红外及中红外模型均可以很好地表征稻谷胶稠度。此外,与中红外光谱相比,近红外光谱模型的 RMSEP 值相对较小,即近红外可以达到更好的预测效果。而中红外光谱模型的优势在于试验中所需米粉质量是近红外的 1/80。所以中红外光谱更适用于微量或者少量样品的分析,然而,样品量较小是导致中红外收集到的光谱平行性比近红外差的主要原因。

Bao 等<sup>[22]</sup>基于近红外光谱技术构建了大米胶稠度的模型,其校正相关系数及交叉验证相关系数分别为 0.81、0.71,模型效果明显低于本试验结果。这可能是因为前人构建的大米淀粉近红外的模型是测定大

米质量参数(包括直链淀粉、摊裂度等)的总模型,而该总模型对大米胶稠度并不适用。聂煌<sup>[19]</sup>采用 DA7200 型二极管阵列近红外光谱对稻谷样品进行光谱采集后,对其进行一阶导数和标准正态变量转换法预处理后,利用偏最小二乘法建立稻谷胶稠度定量分析模型,结果显示其相关系数和预测标准偏差分别为 0.78 和 6.83。类似地,谢新华等<sup>[30]</sup>利用近红外透射光谱技术结合改进的偏最小二乘法,同时采用标准正常化和散射处理,构建了大米胶稠度模型,并得到了较好的结果,其定标标准偏差、交叉检验标准误差和定标决定系数分别为 10.35、10.51、0.827 9,相关性达到极显著水平。但上述模型的准确性均明显低于本试验结果,这可能是由于本试验在稻谷胶稠度建模的基础上,利用区间偏最小二乘法对建模区间进行优化,在一定程度上提高了模型的准确性。

此外,本试验方法与国标法相比,避开了易产生较大误差的制胶步骤,极大缩短试验时间的同时,提高了试验的准确度,且本试验方法对于少量样品的测定具有极强的实用性,为稻谷胶稠度的商业化应用提供了思路。

## 4 结论

本研究结果表明,近红外和中红外均可用于稻谷脂肪酸值的快速测定。其中,近红外模型经 BiPLS 优化后,模型的  $R^2$ 、RMSEP 及 RPD 分别为 0.964 58、3.68、3.42;中红外经 BiPLS 优化后,模型的  $R^2$ 、RMSEP 及 RPD 分别为 0.96581、4.73、2.66。近红外模型的 RPD 值高,模型预测准确性更高。本研究结果为稻谷品质检测及控制提供了新的途径。

## 参考文献:

- [1] Palanga K K, Traore K, Bimpong K, Jamshed M, Mkulama M A P. Genetic diversity studies on selected rice varieties grown in Africa based on aroma, cooking and eating quality[J]. African Journal of Biotechnology, 2016, 15(23): 1136-1146
- [2] Qin K X, Liu L L, Liu T Y, Cheng W H, Shi Y G. Correlation between physicochemical properties and eating qualities of rice[J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2014, 21(3): 60-67
- [3] Fernando H K D H, Kajenthini T J C, Rebeira S P, Bamunuarachchige T C, Wickiamasinghe H A M. Validation of molecular markers for the analysis of genetic diversity of amylase content and gel consistency among representative rice varieties in Sri Lanka[J]. Tropical Agricultural Research, 2015, 26(2): 317-328
- [4] Yuan X X, Ning H, Du J L. Effect of rice milling precision on the determination of consistency[J]. Science & Technology of Cereals Oils & Foods, 2013, 21(1): 10-12
- [5] Nadaf A, Mathure S, Jawali N. Quality Parameter Assessment in Scented Rice Cultivars[M]. German: Springer, 2016
- [6] Chemutai L R, Musyoki M A, Kioko W F, Mwenda N S, Muriira K G. Physicochemical characterization of selected rice (*Oryza Sativa* L.) genotypes based on gel consistency and alkali digestion[J]. Biochemistry & Analytical Biochemistry, 2016, 5(3): 285-290
- [7] 国家粮食储备局成都粮食储藏科学研究所. GB/T 22294-2008 粮油检验 大米胶稠度的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008
- [8] 姜松, 刘锦伟, 朱婷, 吕日琴. 籼米胶稠度测定方法的研究[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(11): 87-91, 95
- [9] 刘锦伟. 大米胶稠度测定新方法的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2012
- [10] Shen F, Qifang W U, Tang P, Shao X L, Jiang D F. Attenuated total reflectance-fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) for rapid detection of Aflatoxin B<sub>1</sub> in brown rice[J]. Food Science, 2016, 37(12): 187-191
- [11] Allison G G. Application of Fourier Transform Mid-Infrared Spectroscopy (FTIR) for Research into Biomass Feed-Stocks[M]. United Kingdom: Aberystwyth University, 2011
- [12] Bassbasi M, Platikanov S, Tauler R, Oussama A. FTIR-ATR determination of solid non fat (SNF) in raw milk using PLS and SVM chemometric methods[J]. Food Chemistry, 2014, 146(3): 250-254
- [13] 蔡宏郁, 袁建, 王明洁, 何荣, 李进一. 混合实验仪法对大米食用品质评价的探索研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(4): 1561-1567
- [14] Genkawa T, Ahamed T, Noguchi R, Takigawa T, Ozaki Y. Simple and rapid determination of free fatty acids in brown rice by FTIR spectroscopy in conjunction with a second-derivative treatment[J]. Food Chemistry, 2016, 191: 7-11
- [15] 邵平, 王钧, 王星丽, 翟亮, 孙培龙. 基于近红外光谱技术的灵芝提取物掺假定量无损检测研究[J]. 核农学报, 2016, 30(1): 103-109
- [16] 冯光, 杨亚春, 宋丰顺, 李泽福, 杨剑波, 李莉. 近红外反射技术建立合肥地区精米直链淀粉含量测定模型[J]. 核农学报, 2012, 26(6): 942-946
- [17] Siriphollakul P, Nakano K, Kanlayanarat S, Ohashi S, Sakai R, Rittiron R, Maniwara P. Eating quality evaluation of Khao Dawk Mali 105 rice using near-infrared spectroscopy [J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 79: 70-77
- [18] Shao Y, Cen Y, He Y, Liu F L. Infrared spectroscopy and chemometrics for the starch and protein prediction in irradiated rice [J]. Food Chemistry, 2011, 126(4): 1856-1861
- [19] 聂煌. 近红外漫反射光谱法在稻谷质量检测中的应用[J]. 粮食与饲料工业, 2014, 12(12): 60-63
- [20] 郭玉宝. 大米储藏陈化中蛋白质对其糊化特性的影响及其相关陈化机制研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2012
- [21] Ramesh M, Bhattacharya K R, Mitchell J R. Developments in understanding the basis of cooked-rice texture[J]. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 2000, 40(6): 449-460
- [22] Bao J S, Cai Y Z, Corke H. Prediction of rice starch quality parameters by Near-Infrared reflectance spectroscopy[J]. Journal of Food Science, 2010, 66(7): 936-939
- [23] 叶沁, 潘丹杰, 栗磊, 杨志成, 孟祥河. 技术结合区间偏最小二乘法快速测定油脂中反式脂肪酸[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(10): 137-141
- [24] 潘丹杰, 叶沁, 杨志成, 孟祥河. ATR-FTIR 结合 BiPLS 分析食用油碘值的研究[J]. 中国油脂, 2016, 41(5): 89-92
- [25] Ying D, Hlaing M M, Lerisson J, Pitts K, Cheng L G, Sanguansri L, Augustin M A. Physical properties and FTIR analysis of rice-oat flour and maize-oat flour based extruded food products containing olive pomace[J]. Food Research International, 2017, 100(Pt 1): 665-673
- [26] Ozgulyucel S, Proctor A. Rice bran FFA determination by diffuse reflectance IR spectroscopy [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2004, 81(3): 221-224
- [27] Gómezcaravaca A M, Maggio R M, Verardo V, Cichelli A, Cerretani L. Fourier transform infrared spectroscopy-partial least squares (FTIR-PLS) coupled procedure application for the evaluation of fly attack on olive oil quality[J]. LWT-Food Science and Technology, 2013, 50(1): 153-159
- [28] Sampaio P S, Soares A, Castanho A, Almeida A S, Oliveira J, Brites C. Optimization of rice amylose determination by NIR-spectroscopy using PLS chemometrics algorithms [J]. Food Chemistry, 2018, 242: 196-204

[29] Sinelli N, Benedetti S, Bottega G, Riva M, Buratti S. Evaluation of the optimal cooking time of rice by using FT-NIR spectroscopy and an electronic nose[J]. Journal of Cereal Science, 2006, 44(2): 137-143

[30] 谢新华, 李晓方, 肖昕. 应用近红外透射光谱法测定稻谷胶稠度研究[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(2): 145-147

## Comparing FTIRDRS and NIRDRS for the Determinations of Rice Consistency

XU Mingya<sup>1</sup> ZHAO Ziwei<sup>2</sup> DU Jinglin<sup>3</sup> ZHOU Xu<sup>1</sup> PAN Danjie<sup>1</sup>

ZHANG Yue<sup>2</sup> MENG Xianghe<sup>2,\*</sup>

(<sup>1</sup>Hangzhou Grain and Oil Central Inspection Station, Hangzhou, Zhejiang 310009; <sup>2</sup>Ocean College, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014; <sup>3</sup>Zhejiang Grain and Oil Product Detection Center, Hangzhou, Zhejiang 310012)

**Abstract:** In order to determinate rice consistency rapidly and accurately, the near infrared diffuse reflection(NIRDRS) and Fourier transform infrared diffuse reflection(FTIRDRS) combined with the partial least squares(PLS) was applied in this paper. Then the models were optimized using interval partial least square(iPLS) and reverse interval partial least square(BiPLS) with 107 rice variety. The results showed that the best near-infrared model for rice consistency was preprocess with 7 smoothing points method and BiPLS as optimizing. The coefficient correlation( $R^2$ ), cross validation mean variances(RMSECV), root mean square error of prediction(RMSEP) and residual prediction deviation(RPD) were 0.964 58, 4.35, 3.68 and 2.66 respectively. Meanwhile, the best mid-infrared model was obtained by MSC preprocessing method and BiPLS optimizing. The model of  $R^2$ , RMSECV, RMSEP and RPD were 0.965 81, 4.79, 4.73 and 3.42 respectively. In the validation tests, the relative standard deviation of FTIRDRS was about 2.60%, and the relative standard deviation of NIRDRS was about 1.93%. Both models can effectively forecast the consistency of rice grains and have potential to replace national standard method for testing rice consistency.

**Keywords:** NIRDRS, FTIRDRS, gel consistency, PLS, rice