

表面解吸常压化学电离质谱结合人工神经网络鉴别新鲜莲子

罗丽萍¹, 赵占锋², 戴喜未^{1,3}, 张 茜^{1,3},
刘亚丽^{3,4}, 张兴磊³, 章文军⁴, 欧阳永中³

(1. 南昌大学生命科学与食品工程学院, 南昌 330047; 2. 哈尔滨工业大学电子与信息工程系, 哈尔滨 150001;
3. 东华理工大学, 江西省质谱科学与仪器重点实验室, 南昌 330013; 4. 河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要: 为实现对新鲜莲子的快速鉴别, 该文采用自行研制的表面解吸常压化学电离质谱(DAPCI-MS), 在无样品预处理的前提下, 直接对新鲜和陈年莲子切面进行质谱检测, 获得其化学指纹图谱, 并通过主成分分析(PCA)和反向传输人工神经网络技术(BP-ANN)对所获指纹图谱图信息进行分析, 获得新鲜和陈年莲子的质谱信息特征。结果表明, 在负离子模式下, DAPCI-MS结合化学计量学方法, 实现了新鲜和陈年莲子的快速鉴别, 其测试样本准确率分别为95.0%和91.7%; 对不同年份莲子也能够有效地分类判别, 2012、2011、2010和2009年莲子测试样本准确率分别为90%, 85%, 85%和90%。该方法具有分析速度快, 信息提取准确, 识别精度高等优点, 为其他粮食谷物品质的鉴定提供参考。

关键词: 质谱, 主成分分析, 无损检测, 表面解吸常压化学电离, BP人工神经网络, 莲子

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2013.07.033

中图分类号: S567.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2013)-07-0261-06

罗丽萍, 赵占峰, 戴喜未, 等. 表面解吸常压化学电离质谱结合人工神经网络鉴别新鲜莲子[J]. 农业工程学报, 2013, 29(7): 261-266.

Luo Liping, Zhao Zhanfeng, Dai Ximo, et al. Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for identification of lotus seeds freshness based on PCA and BP-ANN[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(7): 261-266. (in Chinese with English abstract)

0 引言

莲子是睡莲科多年生水生草本植物莲(*Nelumbo nucifera* Gaertn.)的种子, 含有丰富蛋白质、氨基酸、生物碱、类黄酮和磷脂等营养物质, 具有益心补肾、健脾止泻、固精安神等作用, 是著名的药食同源食物^[1-3]。但莲子也具有非常显著的陈化现象, 一般储藏至次年春即表现出蒸煮后硬度上升, 黏度下降等现象, 即便增加烹调时间和温度也达不到当年莲子的口感和品质, 俗称“煮不烂”。这表明在储藏过程中由于呼吸、氧化和酶的作用, 莲子发生了代谢组分、质构或其他方面的改变, 从而导致陈化^[4], 郑铁松等通过动力学研究表明莲子淀粉的老化度会随着贮存时间的增加而增大^[5]; 张旻等通过研究不同贮藏时间的莲子, 发现其淀粉、脂肪和蛋白质的总量保持不变, 但具体组成差异显

著, 如脂质的水解反应产生大量游离脂肪酸, 使得粗脂肪含量降低, 脂肪酸值升高^[6]。然而在外观上, 不同储藏时间莲子的差异甚微, 难以辨别, 因此不少不法商贩以陈年莲子冒充当年收获的新鲜莲子出售, 严重损害了消费者的权益。

陈化是很多农作物贮藏过程中易发生的现象。目前鉴别谷物陈化最常用的是感官评价法^[7]。这种方法操作简单, 但需要经过专业的训练和经验的积累, 且结果会因试验人员的感官差异而产生较大误差。依赖测量仪器的检测方法有很多, 如差示扫描量热仪(differential scanning calorimetry, DSC)法测定莲子淀粉糊化程度^[5]、X-射线衍射法检测板栗淀粉结晶度^[8]、扫描电镜法鉴定大米淀粉晶体结构^[9]、快速黏度分析法(rapid viscosity analysis, RVA)测定大米流体特性^[10]等, 都可以得到较精确的结果, 但他们大都需要经过复杂的样品预处理, 如淀粉、蛋白质等物质的提取及纯化等。因而难以满足快速鉴别莲子陈化的实际需要。

近年来发展的表面解吸常压化学电离质谱(surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, DACPI-MS)技术采用常压电晕放电为基本手段, 利用空气中的水生成初

收稿日期: 2012-12-22 修订日期: 2013-03-28

基金项目: “十二五”农村领域国家科技计划课题资助项目(2012BDA29B01); 江西省高等学校科技落地计划项目(KJLD12051); 江西省主要学科科学技术带头人培养对象资助项目(20123BCB22004)。
作者简介: 罗丽萍(1972-), 女, 教授, 博士, 主要从事植物代谢产物的研究。南昌 南昌大学生命科学与食品工程学院, 330013。

Email: lluo@126.com

级离子进行工作, 电离效率高, 能够在单位时空内产生丰富的能/荷载体, 是一种功能强大的软电离技术, 具有快速、无创、在线实时、能够分析复杂基体样品等优点, 而且无需有毒化学试剂辅助, 不会产生二次污染, 因而已广泛应用在食品安全等领域^[11-14]。人工神经网络现已成为重要的化学计量学手段, 其中反向传输人工神经网络 (back propagation artificial neural networks, BP-ANN) 是目前应用最广泛的神经网络模型之一^[15-16]。利用主成分分析 (principal component analysis, PCA) 对质谱数据压缩和信息提取, 获得少数几个主成分, 并把它们作为人工神经网络的输入层, 既可以保证输入数据的精度, 又可以大大加快神经网络的收敛速度^[17-18]。目前已有大量分析检测技术如近红外光^[19-20]、紫外-可见吸收光谱^[21]、电子鼻^[22]等与 BP-ANN 结合鉴别模型成功应用的报道, 但利用直接质谱与 BP-ANN 相结合的方法目前鲜见报道。

本研究采用 DAPCI-MS 技术对当年收获的新鲜莲子和储藏 1 a 以上的陈年莲子进行快速质谱分析, 获得它们的质谱指纹特征, 再结合 PCA 和 BP-ANN 建立不同年份莲子的鉴别模型。本方法分析速度快, 信息提取准确, 识别精度高, 对莲子样品质谱数据具有较好的识别效果, 为市场上辨别莲子品质提供有效参考。

1 材料和方法

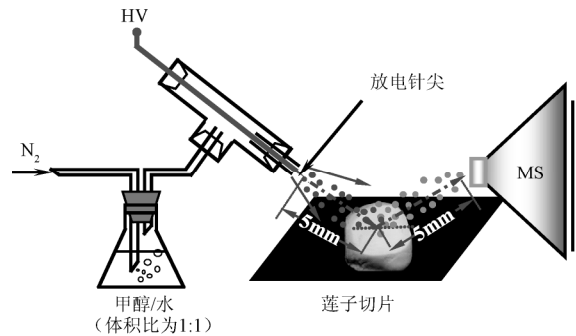
1.1 仪器与试剂

DAPCI 离子源 (东华理工大学研制^[12]) ; LTQ-XL 增强型线性离子阱质谱仪 (美国 Finnigan 公司), 配有 Xcalibur 数据系统。甲醇 (色谱纯); 莲子品种为太空莲 3 号, 由江西省广昌县白莲科学研究科所提供, 新鲜莲子为 2012 年 8 月收获, 陈年莲子分别是 2011、2010、2009 年 8 月收获, 均产于广昌县同一种植基地, 去种皮、胚芽, 烘干后真空包装, 避光室温 ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) 保存。

1.2 质谱分析

每个年份收获的莲子 (2012, 2011, 2010, 2009) 分别取 60 粒为样本, 检测时间为 2012 年 9 月 16 日。将未经任何样品预处理的莲子切面 (厚 2~3 mm) 置干净的载玻片上, 装置示意图如图 1, 放电针与水平面夹角约 45° , 针尖与质谱入口毛细管平行, 距离为 6.0 mm, 莲子切面均距放电针尖约 5 mm, 距质谱口约为 5 mm, 采用手动进样方式进样, 辅助气体为 N_2 , 前端气压为 0.1 MPa, 先通入甲醇与水的混合溶液 ($\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$, 体积比 1 : 1) 鼓泡, 再接入 DAPCI 离子源, 辅助针尖电晕放电, 以产生的大量初级离子, 轰击莲子切面的中心点。

质谱仪采用负离子检测模式, 放电针电压 3.0 kV; 质谱检测扫描范围为质荷比 m/z 50~500; 离子传输管温度 150°C ; 其他参数由 LTQ 自行优化。



注: HV 为高电压, MS 为质谱口。

图 1 莲子 DAPCI-MS 的装置示意图

Fig.1 Schematic illustration of DAPCI-MS of lotus seeds

1.3 主成分的提取

利用 Matlab (7.0 版, 美国 Mathworks 公司) 软件中 'princomp' 函数将试验得到的质谱数据按质荷比 (m/z 50~500) 及其所对应的信号强度构成试验样本向量 (1×451), 并将 2012, 2011, 2010, 2009 年每年各 60 个样本, 共 240 个样本的试验样本向量组成样本矩阵 (240×451), 输入 Matlab 程序包, 进行 PCA 分析, 得到代表原始数据全部信息的新变量 (共 451 个), 通过计算特征值、特征向量及累计贡献率, 获得少数几个主成分, 使它们尽可能完整地保留原始变量的信息, 且彼此间不相关, 以达到简化数据的目的。

1.4 BP-ANN 模型

BP 神经网络是一种多层前馈神经网络, 其信号前向传递, 误差反向传播^[23], 将 PCA 所获得的提取前 50 个主成分 (贡献率之和达到 99.99%), 作为神经网络中的输入层, 输入层节点数为 50 个, 隐含层节点数 48, 输出层节点数分别为 2 和 4, 学习速率为 0.1, 目标误差为 0.01, 设定训练最大迭代次数为 1000 次。随机选取 160 个 (每个年份 40 个) 样本作为训练集, 其余的 80 个样本 (每个年份 20 个) 作为测试集, 建立 BP-ANN 模型。上述数据处理方法均在 Matlab 7.0 中编程实现。

2 结果与分析

2.1 莲子样品的 DAPCI-MS 分析

利用 DAPCI 质谱技术可以得到 2012, 2011, 2010, 2009 这 4 个相邻年份莲子的指纹特征, 如图 2 所示。可以看到, 不同年份莲子的谱图有较大的相似性, 信号峰 m/z 89, 77, 122, 179 等在这 4 张年谱图中均有较强的丰度。其中尤以 2011 与 2012 年的样品最为相似。而随着储藏年份的增加, 莲子

样品在 m/z 50~150 之间产生的信号谱峰明显增多, 质谱信号变得更加复杂。可能的原因是, 在贮藏过程中陈年莲子内部含有的亚油酸及油酸等脂类化合物在脂氧化酶的作用下, 生成了大量的 C6 和 C9 醛、酮等羰基化合物。这与陈年的谷物比较容易产生异味^[24-25]的道理相似。DAPCI-MS 对小分子物质敏感, 尤其是对挥发性物质灵敏度高^[26], 所以能够获得陈年莲子的谱图特征。由于本研究的目的只是为了区分不同年份的莲子, 所以没有进一步的探索这些谱峰所代表的物质信息, 以留待后续的进一步工作。

本试验设定全谱扫描时间为 100 ms, 每个莲子样品连续进样 6 次, 约为 2 min, 相对标准偏差 (RSD) 为 15.4%。表明 DAPCI-MS 在无需样品预处理的情况下, 能够实现对莲子样品的高通量分析, 检测效果较为稳定。

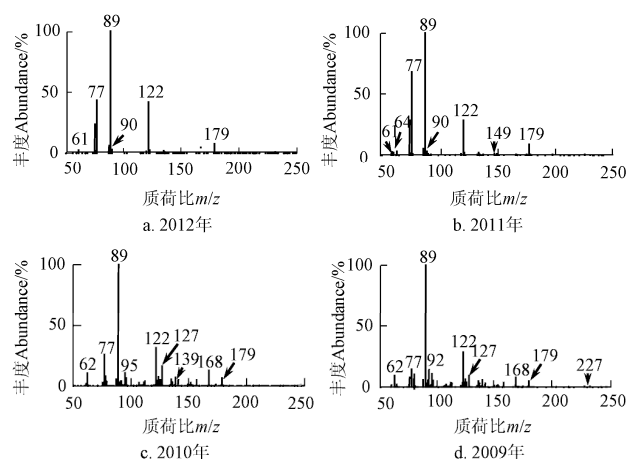


图 2 不同年份莲子的 DAPCI-MS 质谱图
Fig.2 Mass spectra of different years' lotus seeds samples using DAPCI-MS

表 1 前 14 个主成分累计贡献率

Table 1 Cumulative contribution of the first 14 principal components

主成分 Principal component	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9	PC10	PC11	PC12	PC13	PC14
累计贡献率 Cumulative contribution/%	48.08	69.78	87.11	95.58	97.19	97.81	98.18	98.48	98.75	98.98	99.17	99.33	99.48	99.59

2.2 PCA 分析

表 1 列出了包含信息最多, 贡献率最大的前 14 个主成分。由表可见, 前 3 个主成分的累计贡献率就达到 87.11%, 前 14 个主成分累计贡献率则为 99.57%。这说明了所得的质谱数据高度相关, 较少的主成分可以包含原来绝大部分变量信息。经过后期多次试验计算, 前 14 个主成分作为神经网络的输入端, 分类判别并不理想, 可能是由于一些贡献率较小的变量也会对区分结果产生影响。本方法以 PCA 作为神经网络模型的前端, 将前 50 个主成分作为 BP-ANN 的输入层, 相对于最初的 451 个原始变量来说, 大大减少了无关变量的干扰, 简化了计算量。

2.3 BP-ANN 模型判别分析

将 PCA 提取的 50 个主成分 (贡献率之和达到 99.99%), 作为神经网络中的输入层, 建立一个 3 层神经网络预测模型, 通过不断训练, 得到网络输入层节点数为 50 个, 隐含层节点数 48, 以不同年份 (2012, 2011, 2010, 2009) 的莲子作为输出层, 在新鲜莲子与陈年莲子的分类判别中, 输出量的表示采用 n 中取 1 表示法 (10 和 01), 输出节点为 2 个; 在 4 个年份莲子的分类识别中, 输出量的表示 (1000, 0100, 0010 和 0001), 输出节点为 4 个。由于试验结果与目标输出量存在一定误差范围, 因此本试验分类判别结果 (如图 3、4) 采用区域显示, 结果更为直观。横纵坐标分别代表样本数据经过神

经网络训练得到的输出结果。采用随机选取 160 个 (每个年份 40 个) 样本作为训练集, 其余的 80 个样本 (每个年份 20 个) 作为测试集, 10 次训练和测试后, 区分新鲜与陈年莲子的迭代次数为 37 次, 均方差 (MSE) 为 0.0001, 4 个年份的结果为迭代次数为 30 次, 均方差 (MSE) 为 0.01757, 具体分类结果如下所述。

2.3.1 新鲜莲子与陈年莲子的分类识别

为实现新鲜与陈年莲子的快速鉴别, 将样品分为两类供学习^[27]。设置新鲜莲子 (2012) 的目标输出为 (10), 陈年莲子 (2011, 2010, 2009) 的目标输出为 (01)。以上述莲子的质谱数据进行 BP-ANN 分类及预测, 所得结果映射到二维平面, 如图 3 所示, 每类结果的判决区间由相同类型的判决线决定, 新鲜与陈年莲子被明显区分在不同的区域内, 2012 新鲜莲子和 2011, 2010, 2009 陈年莲子训练样本的准确率分别为 92.5% 和 100%, 测试样本为 95.0% 和 91.7%, 表明本方法能够有效地对新鲜与陈化的莲子进行分类和鉴定。前人研究结果也表明, 新鲜陈化莲子的食味评价价值差异显著, 陈年莲子的营养价值、食味值和加工品质急剧下降^[4], 这种显著差异在本试验中也得到印证。

本试验中的试验材料是同一产地、同一品种、不同年份的莲子, 其化学组成相似度较高。DAPCI-MS 技术能够快速检测莲子陈化后代谢产物的细微差异, 并结合化学计量学方法对新鲜陈化莲子进

行快速区分。但本试验方法和模型对不同产地、不同品种，在化学组成上存在更大差异的莲子有待进一步试验。

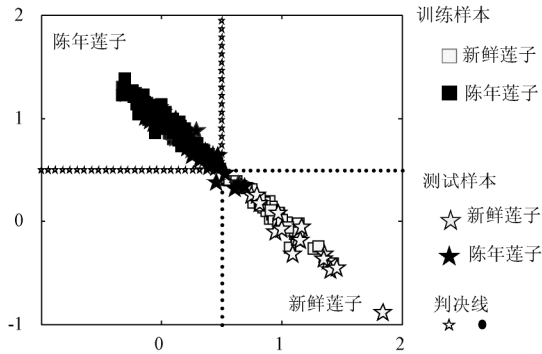


图3 BP-ANN对新鲜莲子与陈年莲子分类识别结果的二维平面图

Fig.3 2-D classification results of fresh and aged lotus seeds samples based on BP-ANN

2.3.2 不同年份莲子的分类识别

为了进一步考察不同储藏时间陈年莲子之间的差异，将2012年、2011年、2010年和2009年这4个邻近年份的莲子样品分为4类供网络学习。设置2012年新鲜莲子和2011、2010和2009年陈年莲子的目标输出分别为(1000)，(0100)，(0010)和(0001)。4种莲子的网络分类及预测结果映射到二维平面如图4所示，每类结果的判决区间由相邻两条判决线决定。从图4可知，四类莲子均聚集在各判别区域内，差异显著。2012、2011、2010和2009年莲子训练样本准确率分别为97.5%，100%，97.5%，100%，测试样本的准确率分别为90%，85%，85%，90%，这表明本方法能够对不同年份的莲子进行有效甄别。本试验使用BP-ANN模型能将4个年份的莲子进行准确地区分和判别，说明莲子在陈化过程中结构发生复杂变化，能够被DAPCI-MS有效检测。

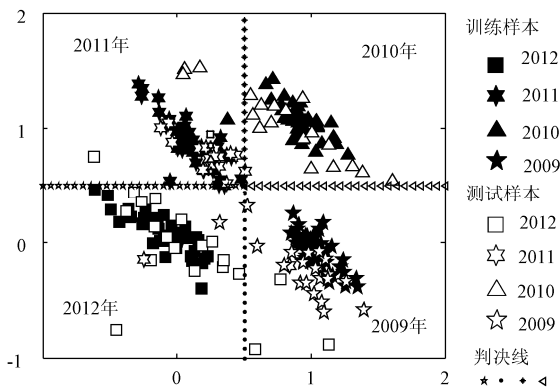


图4 BP-ANN对四年莲子分类识别结果的二维平面图

Fig.4 2D classification results of four kinds of lotus seeds samples based on BP-ANN

本课题组前期研究^[4,6]表明，莲子陈化后理化性质指标差异显著，其主要成分淀粉，蛋白质，脂肪酸等组成发生改变，如直/支淀粉含量比显著增大，可溶性蛋白含量减少等，导致食味评价降低，新鲜莲子蒸煮后酥烂软糯，香气宜人，入口清甜，陈年莲子则硬度上升，异味较大。感官评价能初步断定陈年与新鲜莲子，但是无法区分陈化度。已有的借助分析仪器判别陈化与否的方法，大多针对淀粉、蛋白质等物质，且要经过复杂的样品预处理，消耗化学试剂等，不能用于快速，无损地鉴别新陈莲子。本方法利用商用的质谱仪及自制的离子源，较为新颖，可望在食品检测领域中得到广泛应用。

3 结论

利用DAPCI-MS技术检测莲子切面，可以获得不同年份莲子的质谱特征信号，这些质谱信号体现了这些莲子所包含物质的细微差异。再结合PCA与BP-ANN能够对DAPCI-MS数据进行有效的处理，新鲜和陈年莲子判别的准确率分别95.0%和91.7%，2012、2011、2010和2009年莲子分类判别的准确率分别为90%，85%，85%和90%，说明不同陈化度的莲子能被有效区分。本方法分析速度快、信息提取准确、识别精度高，为粮食谷物品质鉴别、陈化度评价等提供了一种有力的手段。自制的DAPCI离子源，价格低廉，操作简单，与商用的质谱仪结合能够对复杂基体样品进行快速检测，有望应用于工业化生产。

[参 考 文 献]

- [1] 蔡联辉, 曾虹燕, 王亚举, 等. 莲子蛋白质的氨基酸组成及其营养评价[J]. 营养学报, 2010, 32(5): 503-506. Cai Lianhui, Zeng Hongyan, Wang Yaju, et al. The amino acid contents of lotus seed protein and its nutritional evaluation[J]. Acta Nutrimenta Sinica, 2010, 32(5): 503-506. (in Chinese with English abstract)
- [2] Bhat R, Sridhar K R. Nutritional quality evaluation of electron beam-irradiated lotus (*Nelumbo nucifera*) seeds[J]. Food Chem, 2008, 107(1): 174-184.
- [3] Mukherjee D, Khatua T N, Venkatesh P, et al. Immunomodulatory potential of rhizome and seed extracts of *Nelumbo nucifera* Gaertn[J]. Journal of ethnopharmacology, 2010, 128(2): 490-494.
- [4] 张旻, 罗丽萍, 丁红秀, 等. 新鲜和陈化莲子理化特性的初步比较[J]. 食品科学, 2009, 30(21): 32-35. Zhang Min, Luo Liping, Ding Hongxiu, et al. Physico-chemical properties of fresh and stale lotus seeds[J]. Chinese Food Science, 2009, 30(21): 32-35. (in Chinese with English abstract)
- [5] 郑铁松, 李起弘, 陶锦鸿. DSC法研究6种莲子淀粉糊化和老化特性[J]. 食品科学, 2011, 32(7): 151-155. Zheng Tiesong, Li Qihong, Tao Jinhong. Gelatinization and retrogradation characteristics of 6 kinds of lotus-seed starches as studied by differential scanning calorimetry[J].

- Chinese food science, 2011, 32(7): 151—155. (in Chinese with English abstract)
- [6] 张旻. 通芯白莲储藏过程中品质和化学成分的变化[D]. 南昌, 南昌大学, 2011.
Zhang Min. Changes of Quality and Chemical Compositions of Lotus Seeds During Storage[D]. Nanchang, Nanchang University, 2011. (in Chinese with English abstract)
- [7] GB/T15682-2008. 粮油检验稻谷、大米蒸煮食用品质感官评价方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [8] Cruz B R, Abraão A S, Lemos A M, et al. Chemical composition and functional properties of native chestnut starch (*Castanea sativa* Mill)[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(1): 594—602.
- [9] Zhou Z, Robards K, Helliwell S, et al. Effect of storage temperature on rice thermal properties[J]. Food Research International, 2010, 43(3): 709—715.
- [10] Tananuwong K, Malila Y. Changes in physicochemical properties of organic hulled rice during storage under different conditions[J]. Food Chemistry, 2011, 125(1): 179—185.
- [11] 陈焕文, 胡斌, 张燮. 复杂样品质谱分析技术的原理与应用[J]. 分析化学, 2010, 38(8): 1069—1088.
Chen Huanwen, Hu Bin, Zhang Xie. Fundamental principles and practical applications of ambient ionization mass spectrometry for direct analysis of complex samples[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(8): 1069—1088. (in Chinese with English abstract)
- [12] Huang D J, Luo L P, Jiang C C, et al. Sinapine detection in radish taproot using surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(6): 2148—2156.
- [13] Yang S P, Ding J H, Zheng J, et al. Detection of melamine in milk products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(7): 2426—2436.
- [14] Jia B, Ouyang Y Z, Sodhi R N S, et al. Differentiation of human kidney stones induced by melamine and uric acid using surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2011, 46(3): 313—319.
- [15] Oh S H. Error back-propagation algorithm for classification of imbalanced data[J]. Neurocomputing, 2011, 74(6): 1058—1061.
- [16] Sun S P, Yi D Q, JIANG Y, et al. Prediction of formation enthalpies for Al_2X -type intermetallics using back-propagation neural network[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 126(3): 632—641.
- [17] 杨燕, 聂鹏程, 杨海清, 等. 基于可见-近红外光谱技术的蜜源快速识别方法[J]. 农业工程学报, 2010, 26(3): 238—242.
Yang Yan, Nie Pengcheng, Yang Haiqing, et al. Rapid recognition method of nectar plant based on visible-near infrared spectroscopy[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2010, 26(3): 238—242. (in Chinese with English abstract)
- [18] 曹维时, 张春庆, 王金星, 等. 离散小波变换和 BP 神经网络识别玉米种子纯度[J]. 农业工程学报, 2012, 28(增刊 2): 253—258.
Cao Weishi, Zhang Chunqing, Wang Jinxing, et al. Purity identification of maize seed based on discrete wavelet transform and BP neural network[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(Supp.2): 253—258. (in English with Chinese abstract)
- [19] 周子立, 张瑜, 何勇, 等. 基于近红外光谱技术的大米品种快速鉴别方法[J]. 农业工程学报, 2009, 25(8): 131—135.
Zhou Zili, Zhang Yu, He Yong, et al. Method for rapid discrimination of varieties of rice using visible NIR spectroscopy[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2009, 25(8): 131—135. (in Chinese with English abstract)
- [20] 田永超, 张娟娟, 姚霞, 等. 基于近红外光声光谱的土壤有机质含量定量建模方法[J]. 农业工程学报, 2012, 28(1): 145—152.
Tian Yongchao, Zhang Juanjuan, Yao Xia, et al. Quantitative modeling method of soil organic matter content based on near-infrared photoacoustic spectroscopy[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(1): 145—152. (in Chinese with English abstract)
- [21] 欧文娟, 孟耀勇, 张小燕, 等. 紫外可见吸收光谱结合主成分-反向传播神经网络鉴别真假蜂蜜[J]. 分析化学, 2011, 39(7): 1104—1108.
Ou Wenjuan, Meng Yaoyong, Zhang Xiaoyan, et al. Application of UV-Visible absorption spectroscopy and principal components-back propagation artificial neural network to identification of authentic and adulterated honeys[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(7): 1104—1108. (in Chinese with English abstract)
- [22] 程绍明, 王俊, 王永维, 等. 基于电子鼻信号判别番茄苗机械损伤程度[J]. 农业工程学报, 2012, 28(15): 102—106.
Cheng Shaoming, Wang Jun, Wang Yongwei, et al. Discrimination of tomato plant with different levels of mechanical damage by electronic nose[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(15): 102—106. (in Chinese with English abstract)
- [23] 于国强, 李占斌, 张霞, 等. 土壤水盐动态的 BP 神经网络模型及灰色关联分析[J]. 农业工程学报, 2009, 25(11): 74—79.
Yu Guoqiang, Li Zhanbin, Zhang Xia, et al. Dynamic simulation of soil water-salt using BP neural network model and grey correlation analysis[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2009, 25(11): 74—79. (in Chinese with English abstract)
- [24] Zeng M M, Zhang L X, He Z Y, et al. Determination of flavor components of rice bran by GC-MS and chemometrics[J]. Analytical Methods, 2012, 4(2): 539—545.
- [25] Tananuwong K, Lertsiri S. Changes in volatile aroma compounds of organic fragrant rice during storage under different conditions[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 90(10): 1590—1596.
- [26] Chen H W, Liang H Z, Ding J H, et al. Rapid differentiation of tea products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(25): 10093—10100.
- [27] 周志权, 张婷婷, 贾滨, 等. 人工神经网络用于直接

化学电离质谱分析食用油品质的研究[J]. 分析化学, 2011, 39(11): 1665—1669.
Zhou Zhiquan, Zhang Tingting, Jia Bin, et al. Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization

mass spectrometry for edible oil analysis based on back propagation neural networks[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(11): 1665—1669. (in Chinese with English abstract)

Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for identification of lotus seeds freshness based on PCA and BP-ANN

Luo Liping¹, Zhao Zhanfeng², Dai Ximo^{1,3}, Zhang Xi^{1,3}, Liu Yali^{3,4},
Zhang Xinglei³, Zhang Wenjun⁴, Ouyang Yongzhong³

(1. School of Life Sciences and Food Engineering, Nanchang University, Nanchang 330047, China;

2. School of Electronics and Information Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

3. Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China;

4. School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: In order to realize fast discrimination of lotus seeds freshness, the surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry (DAPCI-MS) and principal component analysis (PCA) with back propagation artificial neural network (BP-ANN) were used to distinguish the freshness of lotus seeds produced from 2009 to 2012. Without any sample pretreatments, 60 dried lotus seeds of each year, for a total of 240 individuals were tested and distinguished. The seeds were randomly picked from samples supplied by the Chinese Lotus Seeds Research Academy, which were cultured in the same field in Guangchang County, Jiangxi Province; and were grown with the same standardized method. Each lotus seed was longitudinally sliced to 2 mm for the DAPCI-MS investigation, and tested in the center of the slice with 6 replicates to obtain the averaged results. Experiments were performed using a commercial linear ion trap mass spectrometer (LTQ-XL, Finnigan, San Jose, CA, USA) installed with a homemade DAPCI ion source in negative ion detection mode, and coupled with N₂ (0.1 MPa) through a methanol: water (1:1) solution, and a high voltage of 3.0 kV. The mass range m/z was 50–500 and the ion transfer tube temperature was 150 °C. The mass spectra were rapidly recorded by DAPCI-MS and the data were processed by PCA. Its main components were selected as the input variables for classification mode of BP-ANN. PCA and BP-ANN were performed by Matlab7.0 software. The results showed that DAPCI-MS was a practical, convenient tool for the detection of matrix bases of lotus seeds. The signal peaks occurred increasingly over the storage time, and the observation correlates well with previous studies of aging cereals such as rice and wheat. The PCA's first 50 components, whose cumulative contribution reached 99.99% and maintained almost all of the original information of the samples, were selected as the input layer of the BP-ANN model which included 50 input layer nodes, 48 hidden layer nodes, and 2 output layer nodes for the crusted and fresh lotus seeds with 30 iterations, and 4 output layer nodes for the different years lotus seeds with 37 iterations; and the learning rate, training time and testing time were 0.01, 10 and 10 respectively. This model successfully distinguished the fresh lotus seeds from the aged samples with the training set accuracies of 92.5% and 100% and testing set accuracies of 95.0% and 91.7%. It also provided a classification of production year of the samples with the training set accuracies of 97.5%, 100%, 97.5%, and 100%, and with the testing set accuracies of 90%, 85%, 85%, and 90%. The whole time of one sample injected 6 times did not exceed 2 min with the full spectrum scan time at 100 ms, and the relative standard deviation (RSD) of the sample was 15.4%. Therefore, the method demonstrates that DAPCI-MS is a fast, convenient and accurate tool for detection of the different quality of lotus seeds, and has a reliable reference value for authentication of food with sufficient sensitivity and high throughput.

Key words: mass spectrometry, principal component analysis, nondestructive examination, surface desorption atmospheric pressure chemical ionization, back propagation artificial neural networks, lotus seeds