用近红外透射光谱技术测定精米蛋白质含量研究

肖 昕[1], 谢新华[1,2], 毛兴学[1], 罗文永[1], 陈建伟[1], 刘彦卓[1], 李晓方[1]

(1. 广东省农业科学院水稻研究所 农业部水稻遗传改良重点开放实验室/广东省水稻育种新技术重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 西北农林科技大学 食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100)

摘 要: 应用近红外透射光谱技术, 采用 3 种不同回归统计分析方法建立精米蛋白质含量(PC)定量回归方程。结果表明, 用改进的最小二乘法(MPLS)、偏最小二乘法(PLS)和主成分回归法(PCR)进行校正时, 校正标准误差(SEC)、交叉检验标准误差(SECV)分别为 0.1258、0.1340(MPLS), 0.1177、0.1175(PLS), 0.1207、0.1275(PCR)。校正相关系数(RSQ)和交叉验证相关系数(1- VR)分别为 0.9941、0.9931(MPLS), 0.9950、0.9942(PLS), 0.9947、0.9942(PCR)。由此可见, 3 种回归统计方法在建立精米蛋白质含量回归方程时差异不明显, 都具有较好的预测效果。近红外透射光谱法作为一种快速而准确的定量分析手段, 在稻米加工企业品质管理、大米品质分析和大米贸易检测上有广阔的应用前景。

关键词: 近红外透射光谱; 定量分析; 蛋白质含量; 大米
中图分类号: O657.33; S511 文献标识码: A 文章编号: 1004- 4957(2004)04- 0043- 03

Determination of Protein in Milled Rice by Near Infrared Transmittance Spectroscopy

XIAO Xin[1], XIE Xin_hua[1,2], MAO Xing_xue[1], LUO Wen_yong[1], CHEN Jian_wei[1], LIU Yan_zhuo[1], LI Xiao_fang[1]

(1. Guangdong Key Lab of New Technology in Rice Breeding, Key Lab of Rice Genetics & Improvement, Ministry of Agriculture of China, Rice Research Institute of Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. College of Food and Engineering, Northwest Sci_Tech University of Agriculture Forestry, Yangling 712100, China)

Abstract: Three different regression statistic methods, namely Modified Partial Least Square(MPLS), Partial Least Square(PLS), and Principal Component Regression(PCR) were examined to establish a quantitative regression equation for the determination of protein content in milled rice with near infrared transmittance spectrometry. The results indicated that the standard errors for calibration(SEC) and cross validation(SECV) were 0.1258 and 0.1340 for MPLS, 0.1177 and 0.1175 for PLS, 0.1207 and 0.1275 for PCR, respectively; and the correlation coefficients for calibration(RSQ) and cross validation(1- VR) were 0.9941 and 0.9931 for MPLS, 0.9950 and 0.9942 for PLS, 0.9947 and 0.9942 for PCR, respectively. The differences of the results of the three methods for calibration were insignificant. The proposed method is rapid and accurate. It can be used to control the quality of milled rice.

Key words: Near infrared transmittance spectroscopy(NITS); Quantitative analysis; Protein content; Rice

大米中的主要营养成分是蛋白质, 蛋白质含量的高低是评价大米品质的一个重要指标。高蛋白质含量大米较硬, 呈浅黄色, 贮藏时易变质, 饭呈黄褐色, 使外观和食味品质下降[1]。测定蛋白质含量的常规方法有凯氏法、双缩脲法、染料结合法和紫外光度法等[2]。但无论使用何种常规分析方法, 均存在着样品需要预处理、耗时、费力、测定步骤繁琐等缺点[3]。

近红外光谱技术是 80 年代后期迅速发展起来的一项物理测试技术, 在美国, 近红外反射光谱(NIRS)已广泛应用于稻米表观直链淀粉和蛋白质含量等的快速测定[4]。在国内, 近红外光谱技术在

收稿日期: 2003- 06- 16; 修回日期: 2004- 04- 10
基金项目: 国家自然科学基金重大项目(39893350); 广东省自然科学基金资助项目(020384)
作者简介: 肖 昕(1970-), 男, 湖南衡阳人, 助理研究员; 李晓方, 联系人.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

多种农作物品质分析上应用的报道较多，但在水稻品质分析上应用则很少。舒庆尧等用 NIRS 技术，研究测定小样本糙米粉和精米粉的表观直链淀粉含量和蛋白质含量，取得了较好的效果[5]。

本实验以近红外透射光谱(NITS)技术为基础，建立整粒精米蛋白质含量的定量分析预测模型，期望为稻米蛋白质含量分析提供一种新的测试技术。目前未见国内有用近红外透射光谱技术测定整粒精米蛋白质含量的研究报道。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

INFRATEC 1255 型近红外光谱仪(波长范围 850~1 050 nm)、KJELTEC 1030 型自动定氮分析仪、CYCLOTEC 1093 型旋风式样品磨(丹麦 FOOS 公司产品)；分析天平(精确到 0.1 mg)。

供试水稻材料由广东省农科院水稻研究所提供，选用的材料多为目前推广水稻品种、高代稳定新品系和特异高蛋白水稻资源，共有 169 份样本，其中包括了籼稻、粳稻和糯稻品种，校正群体有 129 份样本，检验群体有 40 份样本，这些材料籽粒外观和食用品质均有较大差异，具有较好的代表性。

1.2 稻米 PC 的测定

整精米经碾磨粉碎得到的米粉过 0.15 mm 孔径筛后，采用半微量凯氏法测定蛋白质含量[6]。

1.3 NITS 扫描与分析

采用近红外谷物品质分析仪进行光谱扫描，整粒精米样本(约 5 g)盛于一个直径为 25 mm、高为 18 mm 的圆柱形样品杯内，分析盘上配有 5 个样品杯，在波长为 850~1 050 nm 的范围内，每个样品重复扫描 5 次，平均得到 1 条连续近红外光谱，通过批量种子适配器转换，把每个光谱数据贮存于计算机内。经过近红外光谱的筛选归类分析，从 129 份样本中筛选出 122 份进行回归方程的建立。

1.4 校正和检验

筛选出的 122 份样本分别采用改进最小二乘法(MPLS)、偏最小二乘法(PLS)和主成分回归(PCR)3 种统计分析方法建立定标数学模型，并进行内部交叉检验。

2 结果与讨论

2.1 常规分析基本参数

表 1 为 162 份样本校正组和检验组蛋白质含量常规分析结果。本实验样本的蛋白质含量范围基本上覆盖了稻米中可能出现的蛋白质含量。由于常规分析的程序较为复杂，每个样本的常规分析重复 3 次取其平均值。

表 1 精米样品常规分析结果

Table 1 Results of routine laboratory analysis in samples

Items(项目)	No. of samples(样本数) n	Extremum(极差) w/%	Mean value(平均值) $\overline{w}$/%	Standard error(标准差) s
Calibration of samples(校正样本)	122	8.33~15.31	11.607	0.151
Validation of samples(检验样本)	40	8.41~14.99	11.448	0.169

2.2 不同回归统计方法建立回归方程的比较

对用散射光谱校正和数学处理的样本进行 3 种不同的回归统计方法校正，建立 PC 的回归方程，其在精米 NITS 分析中的效果见表 2。由表 2 可知，3 种回归统计方法在建立精米蛋白质含量回归方程和进行内部交叉验证时，差异不明显，都具有较好的预测效果。

2.3 预测效果验证

内部交叉验证是依次剔除建模样本集中一个或多个样本，用剩余样本来建模预测被剔除样本的成分，比较被剔除样本预测值与化学值的差异，由此来判断模型的预测准确性。外部验证是选择一批与建模样本集独立无关的样本，通过比较独立样本预测值与化学值的差异来判断模型的预测准确

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

性。 由 MPLS、PLS 和 PCR 建立的数学模型都有很高的预测准确度, 外部验证相关系数分别为 0.998 2、0.997 5 和 0.997 3 接近常规方法的分析误差, 预测值和化学值之间有很好的相关性(图 1) 。

表 2　近红外分析中回归分析方法对精米蛋白质含量的校正效果

Table 2　Efficiency of regression methods on near infrared transmittance spectroscopy calibration rice protein content

Regression method 回归分析方法	Calibration(校正)			Validation(检验)		
	SEC 校正标准误差	RSQ 校正相关误差	SECV 交叉检验误差	SEP(C) 经校正的检验标准误差	BIAS 检验偏差	1_VR 交叉检验相关系数
MPLS(改进的最小二乘法)	0.125 8	0.994 1	0.134 0	0.124	0.076	0.993 1
PLS(偏最小二乘法)	0.117 7	0.995 0	0.117 5	0.108	0.030	0.994 2
PCR(主成分回归)	0.120 7	0.994 7	0.127 5	0.114	0.050	0.994 2

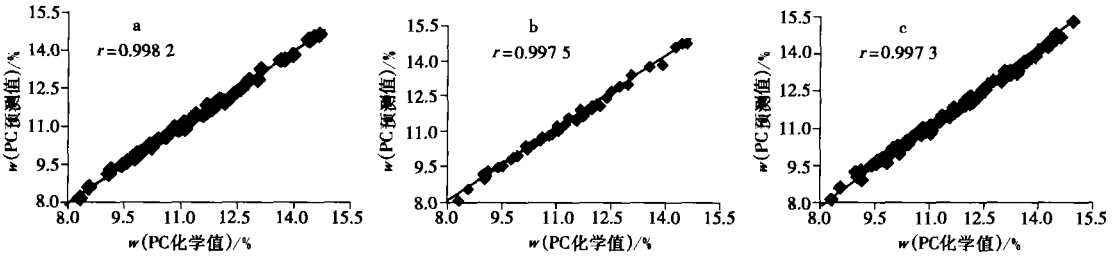

图 1　用 MPLS(a)、PLS(b) 和 PCR(c) 建立的模型预测样品所得蛋白质含量预测值和化学值之间的相关性

Fig. 1　Linear regression of protein content between laboratory value and predicted value using regression equation established by MPLS(a)、PLS(b) and PCR(c)

2.4　讨　论

本实验以近红外透射光谱技术为基础, 用 3 种不同的回归技术建立预测模型的差异不大, 都可以用来进行精米蛋白含量预测, 获得的近红外定量分析结果完全可以接受, 预测误差接近常规分析方法的误差, 可以代替常规分析方法。

近红外光谱技术在稻米品质分析中的应用, 简化了常规分析程序。 近红外光谱分析速度快, 扫描一个稻米样本只需数十秒时间, 样本不需要前处理, 只要建立相应的数学模型, 样本经过光谱扫描就可以得到相应品质指标。 这些特点给稻米加工企业的稻米品质管理和谷物贸易分析检测将带来极大的方便, 展示了广阔的应用前景。

参考文献:

[1]　莫惠栋. 我国稻米品质的改良[J]. 中国农业科学, 1993, 26(3): 8-24.

[2]　罗玉坤, 杨金华. 中国优特稻种资源评价[M]. 北京: 中国农业出版社, 1998. 6-7.

[3]　刘建学, 吴守一, 方如明. 近红外光谱分析在农产品方面的应用与展望[J]. 江苏理工大学学报, 1998, 19(3): 1-5.

[4]　DELWICHE S R, MCKENZIE K S, WEBB B D. Quality characteristics in rice by near infrared reflectance analysis of whole grain milled sample[J]. Cereal Chem, 1996, 73: 257-263.

[5]　舒庆尧, 吴殿星, 夏英武, 等. 用近红外反射光谱测定小样本糙米粉的品质性状[J]. 中国农业科学, 1999, 32(4): 92-97.

[6]　中华人民共和国国家标准. 谷类、豆类作物种子粗蛋白测定方法(半微量凯氏法)[S]. 北京: 技术标准出版社, 1983. 177-179.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net