

应用 8100 型近红外分析仪测定玉米淀粉蛋白质脂肪含量的研究

朱 才 王乐凯 顾晓红

(黑龙江省农业科学院实验技术中心)

摘要 本文研究了应用 8100 型近红外分析仪测定玉米淀粉、蛋白质、脂肪含量的标定方程的建立方法。用氯化钙——旋光法(GB5006—85)测定标定样品淀粉含量时,必须先脱糖后,测其含量,才能保证标定方程的拟合质量和测定精度,从表 1、表 2 中看出,脱糖后拟合方程中的复相关系数 $R=0.9939$,标准差 $S=0.3375$,明显好于未脱糖拟合方程中的 $R=0.7864$ 、 $S=1.963$ 。另外,将玉米按类型和色泽将其分开后,分别建立各组分的定标方程,对其测定精度有一定的提高。黄玉米淀粉标定方程经过校正后,可以预测白玉米淀粉的含量,通过 32 份白玉米淀粉含量测定结果与旋光法比较(表 4)看出,其相差均在允许范围之内。

一、前 言

8100 型近红外分析仪(以下简称 8100)是西德 percon 公司生产的用于测定谷物蛋白质、脂肪含量的分析仪器。目前,应用此型号仪器来分析玉米淀粉的含量,在国内未见有报导。国外也多用中、高档仪器来测定,这些仪器波长点可根据自己的需要进行选择,同时对数值能进行特殊处理,使预测的结果准确可靠。8100 是低档型近红外分析仪,无上述功能,如果按一般近红外的标定方法来标定仪器,很难达到标定质量的要求。为了研究应用 8100 测定玉米淀粉含量等的可靠性和准确性,1986~1987 年两年的时间,我们做了大量的试验,确定了其标定方程的建立方法,并对大量样品进行了分析。其结果的精密度和准确度均达到了国家标准分析方法的要求。

二、材料与方法

(一)试验材料

本试验以全国玉米品种资源入库材料为供试样品。挑出紫色、红色、超小粒、粘玉米、甜玉米等特殊类型的玉米。将选出的样品按黄白颜色分开。于 $50\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的保温箱中干燥 16 小时,在 3100 型粉碎机上粉碎后置于密封的铝盒中保存。

(二)基准值的分析方法

1. 蛋白质测定采用国家标准(GB2905—85)法
2. 淀粉测定采用国家标准(GB5006—85)法
3. 脂肪测定采用国家标准(GB2096—82)法里的《谷类、油料作物种子粗脂肪测定方法》附录 A 残余法。

4. 水分测定采用国家标准(GB3523—83)法

(三)多元线性回归程序

多元线性回归程序采用《微型计算机算法与程序》中的多元逐步线性回归程序。在苹果机(APPLE—Ⅱ—plus)上计算。

三、结果与分析

(一)黄玉米淀粉标定方程试验

玉米的颜色、类型是复杂的,这些不同的物理性状对近红外光有一定的干扰。因此按颜色、粒型将玉米样品分类,分别进行标定是避免干扰的有效方法,尤其对低档型的近红外分析仪是十分必要的。

1. 标定样品脱糖处理对拟合方程质量的影响

选30个黄玉米样品,淀粉含量从高到低近似均匀分布。在8100上测其光吸收值,分别测定样品在脱糖和不脱糖情况下的淀粉含量。在计算机上做出多元回归运算(见表1、表2)。

表1 回归方程拟合结果(未脱糖)

回归系数	偏相关系数
$C_0=34.146$	
$C_1=146.226$	$R_1=0.2858$
$C_2=126.202$	$R_2=0.0748$
$C_3=-508.553$	$R_3=-0.3239$
$C_4=310.02$	$R_4=0.4928$
$C_5=63.478$	$R_5=0.2570$
$C_6=-200.546$	$R_6=-0.1434$
标准差 $S=1.963$	复相关系数 $R=0.7864$

表1是标定样品未脱糖直接测定淀粉含量与光吸收值的回归方程拟合结果。从表1中可以看出,标准差 $S=1.963$,复相关系数 $R=0.7864$,偏相关系数均小于0.5。结果表明标定样品不脱糖直接测定淀粉含量作为基

准值是不可靠的。此方程不能用来对样品进行淀粉含量预测的。

表2 回归方程拟合结果(脱糖)

回归系数	偏相关系数
$C_0=66.182$	
$C_1=-163.93$	$R_1=-0.8893$
$C_2=-356.98$	$R_2=-0.7769$
$C_3=34.776$	$R_3=0.01349$
$C_4=589.138$	$R_4=0.9874$
$C_5=41.689$	$R_5=0.71261$
$C_6=-324.164$	$R_6=-0.806$
标准差 $S=0.3375$	复相关系数 $R=0.9939$

表2是标定样品脱糖后测定淀粉含量与光吸收值的回归方程拟合结果。从表2中看出,标定方程拟合的标准差 $S=0.3375$,复相关系数 $R=0.9939$ 明显好于表1中 S 与 R 值。并且符合近红外标定方程的质量要求。因此方程对样品淀粉含量的预测其结果是可靠的。

(二)比较预测结果的精密度和准确度

标定方程对样品含量的预测是否准确可靠要通过检验才能确定。选20个黄玉米样品,用脱糖后的标定方程预测淀粉含量,脱糖后用旋光法测定淀粉含量,结果列于表3。两种方法的测定值之间绝对误差均小于1.5,相对相差也均在2.0%以下。相关系数 $R=0.971$ 。结果表明,脱糖后的标定方程对样品淀粉含量的预测与国标GB5006—85法的测定值之间无显著性差异。

(三)用脱糖后标定方程预测白玉米淀粉含量

白玉米应同黄玉米一样先进行标定试验,标定出白玉米淀粉方程。但这需大量的工作,经试验用国标法白玉米淀粉测定值适当校正黄玉米标定方程,8100可以用黄玉米方程预测白玉米淀粉含量的,结果见表4。表4中Y组数值是旋光法(脱糖)测定值。X组数

表3 8100法与氯化钙—旋光法(国标)测定黄玉米淀粉含量结果比较

项 目 序 号	8100测定值 (%)	国标测定值 (%)	绝对相差	相对相差 (%)
1	73.31	72.73	0.58	0.80
2	72.75	72.68	0.07	0.10
3	70.06	71.48	-1.42	1.99
4	71.29	71.37	-0.08	0.11
5	70.43	70.69	-0.26	0.37
6	70.45	70.49	-0.04	0.05
7	69.97	69.93	0.04	0.06
8	69.32	69.62	-0.30	0.43
9	68.24	69.42	-1.18	1.70
10	69.95	69.05	0.90	1.30
11	68.14	68.24	-0.10	0.15
12	68.46	67.58	0.88	1.30
13	66.88	66.94	-0.06	0.09
14	65.10	66.23	-1.13	1.71
15	65.36	65.79	-0.43	0.65
16	66.95	65.45	1.50	2.29
17	64.99	64.90	0.09	0.14
18	64.55	64.24	0.31	0.48
19	63.71	63.52	0.19	0.29
20	63.91	63.46	0.45	0.71
平均值	68.19	68.19	0.00	0.74
相关系数	R=0.971			

据是用黄玉米标定方程测定的白玉米淀粉含量。二者之间的差值多数超过1.5,相对相差(P_1)多数 $>2\%$ 。若将Y、X两组数据进行一元线性回归分析,求得回归方程为 $Y=15.42+0.79X$,相关系数为 $R=0.969$,标准差为 $S=0.640$ 。用这个回归方程校正X组数据可得X₁组数据。将X₁组数据与Y组数据比较,每个样品之间的绝对误差均小于1.5,相对相差(P_2)小于2%。说明由颜色引起的偏差是可以校正的。这对其它颜色的玉米也适用。

(四)黄玉米蛋白质、脂肪标定方程试验

利用上述方法对黄玉米蛋白质、脂肪进行了标定,方程的拟合程度和相关性见表5。

表5中,相关系数及标准差均符合近红外分析标定方程质量要求。三年来利用上述方程对全国玉米品种资源入库材料的2580份材料进行淀粉、蛋白质、脂肪三个项目含量的预测。从中抽取一定数量的样品,将其结果与国标测定值进行了比较(见表6)。

表 4 黄玉米标定方程测定白玉米淀粉含量校正前后结果比较

	国标测定值 (%)	8100测定值 (%)		校正前比较		校正后比较	
	Y	校正前 X	校正后 X ₁	Y-X	相对相差(P ₁)%	Y-X ₁	相对相差(P ₂)%
1	63.96	62.01	64.99	1.95	3.05	-1.03	1.61
2	64.69	62.20	65.14	2.49	3.85	-0.45	0.70
3	64.84	61.95	64.94	2.89	4.46	-0.10	0.16
4	64.99	62.15	65.10	2.84	4.37	-0.11	0.17
5	65.24	62.67	65.52	2.57	3.94	-0.28	0.42
6	65.24	62.06	65.23	3.18	4.87	0.21	0.32
7	65.63	62.18	65.13	3.45	5.26	0.50	0.77
8	65.01	61.90	64.90	3.11	4.78	0.11	0.17
9	65.81	63.54	66.21	2.27	3.45	-0.40	0.61
10	66.17	62.63	65.48	3.54	5.35	0.69	1.04
11	66.96	65.99	68.17	0.97	1.45	-1.21	1.81
12	66.98	63.58	66.24	3.40	5.08	0.74	1.10
13	67.81	65.58	67.34	2.23	3.29	-0.03	0.05
14	67.74	63.94	66.53	3.80	5.61	1.21	1.78
15	67.32	65.19	67.53	2.13	3.16	-0.21	0.31
16	66.37	67.36	69.27	1.01	1.48	-0.90	1.31
17	68.66	67.31	69.23	1.35	1.97	-0.57	0.82
18	68.66	67.02	68.99	1.66	2.70	-0.33	0.17
19	68.33	65.16	67.51	3.17	4.64	0.82	1.20
20	69.74	68.37	70.07	1.37	1.96	-0.33	0.48
21	69.35	68.49	70.17	0.86	1.24	-0.82	1.18
22	69.96	67.57	69.43	2.39	3.42	0.53	0.75
23	70.03	68.77	70.39	1.26	1.80	-0.36	0.52
24	70.33	69.80	71.22	0.53	0.75	-0.89	1.26
25	70.98	69.20	70.74	1.78	2.51	0.24	0.34
26	70.05	69.03	70.60	1.02	1.46	-0.55	0.79
27	71.45	69.81	71.22	1.64	2.30	0.23	0.31
28	71.17	68.40	70.10	2.77	3.89	1.07	1.51
29	71.98	70.36	71.66	1.62	2.25	0.32	0.44
30	71.79	69.99	71.37	1.80	2.51	0.42	0.59
31	71.43	69.15	70.70	2.28	3.19	0.37	1.03
32	72.03	70.13	71.48	1.90	2.64	0.55	0.76
回归方程 $Y=15.4147+0.7995X$				相关系数 $R=0.9685$		标准差 $S=0.6399$	

表5 黄玉米蛋白质、脂肪标定方程结果

回归系数	蛋白质方程	脂肪方程
C ₀	15.198	2.1041
C ₁	0	0
C ₂	-35.086	225.144
C ₃	-116.102	-612.785
C ₄	613.097	386.361
C ₅	-294.449	-198.144
C ₆	-19.195	45.439
C ₇	-213.500	170.783
样品数	33	30
测定范围	9.60—15.7%	3.16—6.42%
相关系数R	0.9964	0.9675
标准差S	0.1641	0.2432

表6 8100测定结果与国标法测定结果比较

项 目 \ 数 值	蛋 白 质	脂 肪	淀 粉
样 品 数	60	80	100
平均相差 \bar{d}	0.09	-0.02	-0.13
误差标准差S \bar{d}	0.352	0.226	0.945
相关系数R	0.971	0.916	0.916

根据上表进行t测验:

$$\text{蛋白质: } t = \frac{|\bar{d} - d_0|}{S\bar{d} / \sqrt{n}} = \frac{|\bar{d}| \sqrt{n}}{S\bar{d}} \\ = \frac{0.09 \times \sqrt{60}}{0.352} = 1.98$$

$$\text{脂肪: } t = \frac{|-0.02| \times \sqrt{80}}{0.226} = 0.79$$

$$\text{淀粉: } t = \frac{|-0.13| \times \sqrt{100}}{0.945} = 1.38$$

当样品数n在60~100时,查表 $t_{0.05}$ 均

为2.66,t值皆小于临界值。说明两种方法测定结果之间无显著性差异。

四、讨 论

1. 用旋光法测定玉米淀粉时,除特殊类型玉米外,一般不需脱糖。但用该方法测定标定样品基准值时,必须脱糖。因8100是利用淀粉在近红外光谱区的吸收特性,采用多元线性回归进行定量分析的,要求标定样品的基准值必须真实可靠。而玉米中的可溶糖与淀粉同样具有旋光性,如不将其分离掉,会影响淀粉旋光值的准确性,导致淀粉结果产生误差。使标定方程的质量受到影响。

2. 因玉米的色泽对近红外光谱吸收有很大影响。在标定方程时,应该将其分开。这是保证8100等低档型近红外标定方程质量的有效途径。另外一些特殊类型的玉米不要选作标定样品,也不要用于标定方程来测定。

3. 脱糖对用旋光法测定玉米淀粉含量是标定8100近红外的必要一步。常规分析中,脱糖和不脱糖测定玉米淀粉含量时,其结果一般相差1~3%。脱糖步骤对标定其它型号仪器也是适用的。

主要参考文献

- [1] 王林等:微型计算机算法与程序,上海科学技术文献出版社出版,1985年
- [2] 邓勃:数理统计方法在化学分析中的应用,化工工业出版社,1981年