

14.3 小麦、大麦的近红外光谱分析

小麦是作物品质近红外分析中应用最为广泛的几类作物之一。小麦近红外分析可应用于小麦作物栽培、育种以及粮食加工、食品行业等许多领域。应用近红外分析技术可测定小麦的蛋白质、脂肪、淀粉、氨基酸、水分、面筋、沉降值、硬度、灰分和色泽等指标。

用近红外技术分析小麦品质可是籽粒，也可能是粉样。分析的方法可采用漫反射法或透射法。由于漫反射法特别是应用积分球可在很大程度上消除装样条件（如样品量、厚度、表面状态）对测定的影响，分析效果较好。

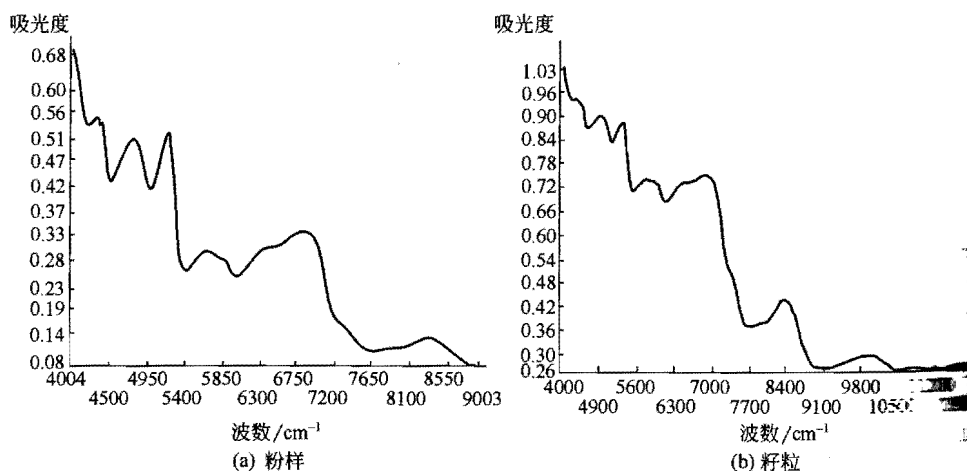


图 14-1 小麦粉样 (a) 及籽粒 (b) 的近红外光谱

图 14-1 中的 (a) 和 (b) 分别为小麦粉样和籽粒在布鲁克 22/N 傅里叶变换光谱仪扫描的近红外漫反射光谱，图中 $4100\sim 4500\text{cm}^{-1}$ 为 CH 的合频区， $4500\sim 4900\text{cm}^{-1}$ 为 NH 的合频区， $4900\sim 5200\text{cm}^{-1}$ 为 OH 及 H_2O 的合频区。图中 $5400\sim 6000\text{cm}^{-1}$ 为 CH 的一级倍频（二倍频即基频的 2 倍）， $6300\sim 7200\text{cm}^{-1}$ 主要为 CH 的倍频区， 7600cm^{-1} 以后为二级以上倍频（三倍频以上即基频的 3 倍或更高倍数）。在谷物近红外光谱的合频和二倍频的吸收较强，信息强度也较高，小麦近红外漫反射法分析小麦粉样及籽粒的蛋白质含量的结果。由相关数据可见，粉样样品近红外吸收度比籽粒高。籽粒样品用近红外分析时需要用旋转的直径较大的样品池。

表 14-2 漫反射光谱分析小麦粉样及籽粒校正报告摘要

成分	状态	样品数	成分含量范围	波长范围/ cm^{-1}	相关系数	SEC
粗蛋白	粉样	66	12.14%~19.34%	4000~8000	$R=0.992$	0.24%
粗蛋白	籽粒	27	12.82%~19.31%	4500~9800	$R=0.935$	0.65%

小麦样品的近红外光谱分析也可以在短波近红外区用透射光谱进行分析。图 14-2 分别是小麦粉样及籽粒的短波近红外光谱图。

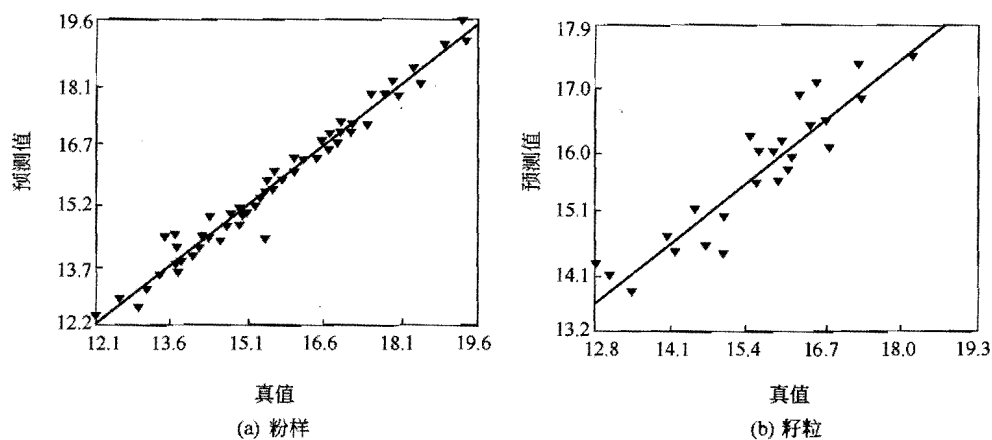


图 14-2 长波近红外漫反射光谱分析小麦粉样 (a) 和籽粒 (b) 样品粗蛋白散点图

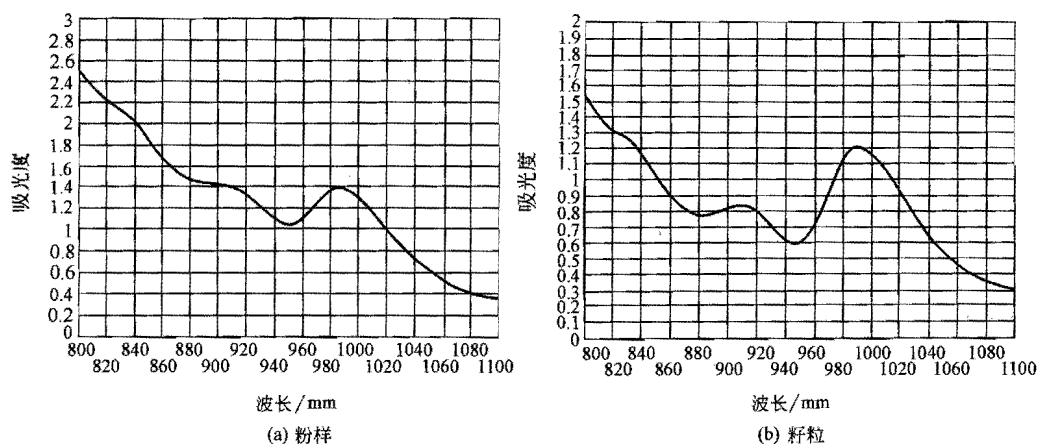


图 14-3 小麦粉样 (a) 和籽粒 (b) 的短波近红外光谱图

由图 14-3 中可见籽粒和粉样的短波近红外透射光谱的吸光度图大体相同。透射光谱的吸光度强度与样品的厚度关系极大, 样品的厚度增加一倍, 光谱吸光度能量降低大约一个数量级, 因此样品的厚度需严格控制。表 14-3 和图 14-4 是短波近红外透射光谱用 PLS 算法分析小麦粉样和籽粒的结果。由数据可见, 分析结果大体和近红外漫反射光谱分析的结果相当。

表 14-3 短波近红外透射光谱分析小麦籽粒和粉样校正报告摘要

成分	状态	样品数	成分含量范围	波长范围/ cm^{-1}	相关系数	SEC	R_{SEC}
蛋白质	粉样	64	12.14%~19.34%	850~1050	$R=0.970$	0.46%	2.98
蛋白质	籽粒	27	12.82%~19.31%	850~1050	$R=0.9512$	0.54%	3.51

除了上述小麦近红外光谱分析的基本研究以外, 还有很多其他的研究。Chmann 等 (2002 年) 利用一个共享的欧洲非线性人工神经网络 (ANN) 模型, 测定 1998 年份收获的小麦谷物样品的水分和蛋白质含量, 以评价该模型性能。将结果分别与丹麦和欧洲 PLS 模型的测定结果进行了比较, 发现 ANN 模型的分析结果准确性高、稳定性好、偏

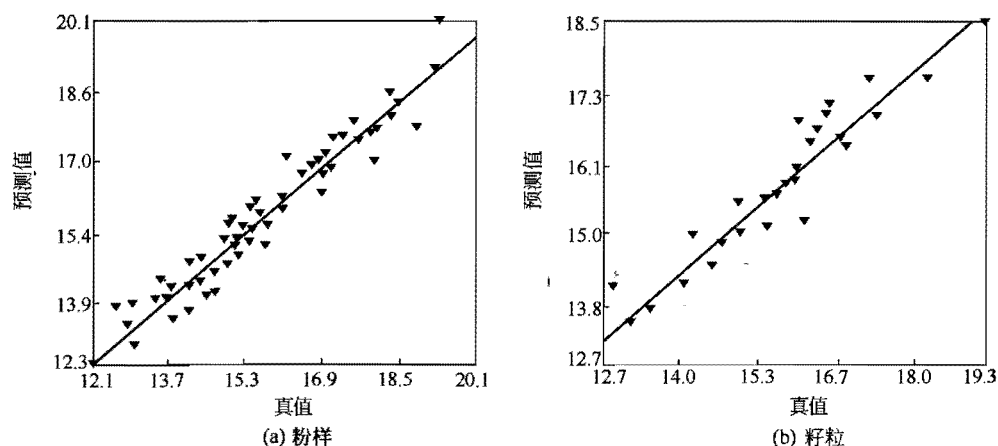


图 14-4 短波近红外分析小麦粉样 (a) 和籽粒 (b) 粗蛋白散点图

差小。

由于存在价格差异,对硬粒红小麦进行冬、春性分类是必要的。但在实际育种中,难以根据籽粒的形态学,对小麦进行冬或春性的直观分类。以 1987~1989 年的 2403 份硬粒红小麦的粉样样品,Chen 等 (1995 年) 应用近红外反射光谱 BP 神经网络技术研究鉴定硬粒红小麦的冬性或春性的方法。结果表明,利用全波长区 (1100~2500nm) 所建神经网络模型,其校正、验证集分别具有 97% 和 96.8% 的准确性。当采用窄波长区 (2142~2472nm) 的光谱数据建立模型时,模型的准确性降低到 97% 和 95.9%。还分别利用全波长和窄波长的校正模型,对 1990 年份样品进行预测,预测准确性分别为 95.1% 和 95.6%。因此,BP 神经网络优于以前结合马氏距离分类法的主成分回归预测模型。作者指出,二阶导数处理与神经网络技术相结合,是一种非常有效的 NIR 鉴定方法。

Delwiche (1993 年 a) 利用透射光谱 (740~1140nm)、单粒法测定完整小麦粒的硬度。结果表明,5 个波长点的 MLR 和 8 个主成分的 PLS 回归模型,都具有最佳预测效果。还利用所建模型测定两个小麦品种硬度的粒间变异,发现较硬粒小麦和软粒小麦的硬度在粒间存在更大的变异。

Delwiche 等 (1993 年 b) 利用近红外反射光谱对硬粒红小麦进行分类。结果表明:①单独用一个参数如蛋白质含量或硬度所建模型的性能最差,错误鉴定率大于 25%;②联合采用蛋白质含量和硬度 2 个参数建立的模型,其鉴定准确性稍微提高;③当所分析未知样品来自不同年份或不同于建模样品时,模型鉴定准确性则降低。

Delwiche 等 (1994 年) 采用近红外反射光谱技术测定面团形成特性、面包制作等面粉品质。结果表明,由于蛋白质与水分吸收正相关,近红外模型可预测水分吸收。但对面团时间、耐揉性、面包体积、烘烤评分和面包粒外观等 5 个性状的预测准确性差。

Delwiche 等 (1995 年 a) 应用近红外反射光谱对硬粒红小麦的整粒混合样品进行分类。比较了多元线性回归、主成分分析 (含马氏距离)、偏最小二乘和人工神经网络 4 种化学计量学方法的建模效果。结果表明,所有模型的分类准确性都大于 88%。其中,ANN 模型的性能最好,具有 95%~98% 的准确度。

Delwiche 等 (1995 年 b) 建立了近红外透射光谱 (NITS) 单粒法测定整粒小麦蛋白含量的 PLS 模型。外部验证结果表明, $R^2=0.85\sim0.93$, $SEP=0.4\%\sim0.9\%$ 。作者指出, 单粒样品扫描时, 不同的籽粒放置方法影响分析结果的准确性。可通过对单粒样品多次扫描或从不同方向测定样品光谱、取平均值的方法, 来提高模型的性能。

Delwiche 等 (1996 年) 以可见光和近红外光谱、单粒法对小麦粒色进行鉴定。采用化学计量学方法为偏最小二乘和多元线性回归法。结果表明, 所建模型的准确性取决于模型所用的谱区 (可见光+短波 NIR)、样品数目和样品类型。例如, 当模型包括两个同粒色类型的小麦样品时 (如白粒与红粒小麦), 模型的鉴定准确度达最高 (99%); 但对于具有相同粒色的小麦样品, 如红粒 (如硬红冬 vs 软红冬小麦) 或白粒小麦 (硬粒白麦 vs 软粒白小麦), 模型的分类准确性降低为 78%~91%。

Delwiche 等 (1998 年) 研究近红外反射光谱测定硬红冬小麦粉样品的蛋白质组成和团形成特性。验证结果表明, 谷蛋白、醇溶蛋白含量、SDS 沉淀值、和面仪峰值的化值与 NIR 预测值间的相关系数 (R) 分别为 0.84~0.94。由于含量低, 白蛋白、球蛋白含量不能由近红外反射光谱准确地预测。

Delwiche 和 Williams (2000 年) 利用配备光纤探头的单粒 NIR 反射光谱仪, 测定小籽粒混合样品的蛋白质含量。结果表明, 除 SRW (软粒红冬小麦) 外, 由其他 4 种类小麦样品所建立的模型, 其验证决定系数 (R^2) 均大于 0.90。在分析准确度上, 单粒 NIR 反射光谱仪与传统混合籽粒 NIR 光谱仪相当。

Delwiche 等 (2002 年) 以包括糯粒型、野生型的 200 个小麦品系样品, 采用主成分分析方法, 用近红外光谱对糯、部分糯和野生小麦型进行分类。结果表明, 近红外方法区分糯小麦、非糯品系的准确率接近 100%。但难以在 3 个非糯类型中做进一步分类。

由于红、白粒小麦在磨粉和烘烤品质上存在差异, Dowell (1998 年) 采用可见光/近红外反射光谱对小麦粒色进行单粒分类。结果表明, 与可见光 (450~700 nm) 或 NIR 光 (700~1688nm) 比较, 全波长光谱 (450~1688nm) 具有较高的正确分类率 (99%)。采用可见光/近红外光谱法对小麦粒色进行分类, 可消除感官分类法的主观性。

在小麦成熟、收获季节, 潮湿、凉爽的环境利于霉菌生长, 导致籽粒变灰暗、无活力、泛白甚至产生毒素, 影响食品安全和品质。Dowell 等 (1999 年) 应用近红外光谱分析单粒检测霉菌疮伤、Deoxynivalenol 和 Ergosterol 的含量。作为一种快速检测方法, NIR 技术在监测食物安全和质量方面具有应用前景。

硬粒小麦的透明性影响面粉和蒸煮品质。目前, 视觉法区分籽粒的透明性常带有主观性, 分类结果因不同的检验者存在很大差异。Dowell (2000 年) 以 62 个小麦样品, 用近红外反射光谱法区分透明性或非透明性小麦籽粒。结果表明, 对于用视觉法可明确分类的透明或非透明性籽粒, NIRS 的分类结果与感官法一致。但对于用视觉法难以明确分类的籽粒, NIRS 的区分准确性则较差。

Fontaine 等 (2002 年) 以 213 个小麦粉样品, 采用 MPLS 分析技术, 建立了测定蛋白质和氨基酸含量的 NIRS 校正模型, 并用 98 个样品作外部验证。结果表明, 蛋白质含量的预测决定系数 (R^2) 达 0.98, 预测标准差 (SEP) 为 0.290; 9 种氨基酸的预测决定系数 (R^2) 介于 0.71 (色氨酸)~0.96 (亮氨酸), 预测标准差 (SEP) 0.009 (蛋氨酸)~0.033 (精氨酸)。

Fontaine 等 (2002 年) 还用 185 个大麦粉样品, 研究 NIRS 测定蛋白质和氨基酸含量的方法。结果表明, 蛋白质含量的交叉验证决定系数 (R^2) 0.97, 交叉验证标准差 (SECV) 0.240; 9 种氨基酸: (R^2) 介于 0.87 (色氨酸) ~ 0.96 (缬氨酸), 交叉验证标准差 (SECV) 为 0.006 (色氨酸) ~ 0.021 (精氨酸)。

McCaig 等 (1992 年) 用近红外光谱测定硬粒小麦的色素含量。采用逐步回归法, 以 1990 年的 53 个小麦样品建立校正模型, 用 1991 年的 28 个样品进行验证。对样品光谱数据进行分析, 发现在 500nm 波长处, 色素具有最大吸收。利用单一波长 (498nm) 和对光谱数据做一阶导数处理, 建立了校正模型, 其验证决定系数 (R^2) 为 0.94, 预测标准差 (SEP) 为 0.77。

在小麦加工成面粉的过程中, 淀粉粒因受压而损伤。Morgan 和 Williams (1995 年) 利用 83 份样品, 根据多元线性回归方法, 建立了淀粉损失的 NIRS 与化学法测定值间无校正模型。用 132 份样品作外部验证, 其预测决定系数 (R_p^2) 达 0.90, 预测标准差 (SEP) 为 0.615。表明, NIRS 是监测淀粉粒损伤的一种快速方法。

Pasikatan 等 (2002 年) 以 35 个具有不同粒度的小麦粉样品, 研究近红外光谱法测定硬粒红冬小麦在磨粉过程中的粒度变化。化学计量学方法采用偏最小二乘法。结果表明: 对于粒度分别 >1041 、 >375 、 >240 和 $>136\mu\text{m}$ 的样品, 以单位面积标准化和一阶导数两种光谱处理方法所建模型的预测效果最好, 其决定系数 (R^2) 为 0.80 ($>136\mu\text{m}$) ~ 0.93 ($>240\mu\text{m}$), 预测标准差 (SEP) 为 0.43 ~ 3.80。因此, NIRS 可作为一种在线粒度感应器 (Sensory), 自动调节滚轴磨的滚轴间距。

在人工干燥或贮藏过程中, 小麦籽粒易发生热损伤 (Heat Damage) 引起蛋白质变性, 降低加工品质。Wang 等 (2001 年) 用近红外光谱、单粒法鉴别热损伤和非损伤籽粒。结果表明: ①光散射和颜色变化是热损伤籽粒光谱特征的主要因素。②以 750 ~ 1700nm 波长区、采用偏最小二乘法建立的 NIR 校正模型, 具有最高的分类准确性 (100%)。由可见光波长区 (400 ~ 750nm) 建立的模型, 其鉴定准确性最差。③所建立的两波长模型, 其分类准确性可以满足工业和粮食检验的要求。

籽粒的透明性影响蛋白质含量、籽粒硬度、磨粉特性和烘烤特性。因此, 黑色硬质透明 (DHV) 籽粒的多少是硬红春小麦分类的一个重要指标。Wang 等 (2002 年) 采用偏最小二乘回归分析法, 对硬粒红春小麦透明度的可见光/近红外反射光谱 (Vis/NIRS) 测定方法进行了研究。结果表明, 以 Vis/NIR 或 NIR 区单独建立模型, 其分类准确性高于可见光模型。

将 42 个小麦品种 (包括硬红冬、硬红春、软红冬和软白冬小麦), 分别贮藏在 20%、40%、60% 和 80% 的相对湿度下, Windham 等 (1993 年) 研究不同湿度对近红外反射光谱 (NIRS) 测定小麦硬度的影响。结果表明, 在 80% 相对湿度下贮藏的样品, 硬度评分 (Hardness Score, HS) 最高; 20% 湿度下贮藏的样品, 其 HS 低于对照。在每一类型小麦品种内, 硬度评分随湿度的增加而增加。

Wang 等 (1999 年) 应用近红外反射光谱法对小麦粒色进行单粒鉴定。采用偏最小二乘、多元线性回归两种校正技术, 建立 3 个不同波长区 (500 ~ 750nm、500 ~ 1700nm 和 750 ~ 1900 nm) 的分类模型。对光谱数据分别进行一阶导数、二阶导数和光谱不处理。结果表明, 对于 PLS 模型, 500 ~ 1700nm 区分类模型, 其分类准确性为 98.5%。其中

采用一阶导数/光谱数据不处理方法建立的模型,其准确性高于二阶导数模型。对于多元线性回归模型,在可见光/近红外波长区,以光谱数据不处理法所建模型分类准确性可达98.1%。

郑咏梅等(2002年)以160个小麦粉样品,通过选择不同波长间隔的光谱数据参与回归,剔除无用波长的信息,建立了4个波长点(1756nm、1692 nm、1604 nm、1550 nm)的多元线性回归模型,并用32和24个未知样品对所建模型进行预测,预测标准差为0.331~0.384。

吉海彦和严衍禄(1998年)利用国产近红外光谱分析仪实验样机,以68个大麦粉样品,建立测定蛋白质、淀粉含量的偏最小二乘校正模型。蛋白质、淀粉含量的预测相关系数分别为0.961和0.949。

高文淑等^[16](1990年a)利用傅里叶变换近红外光谱仪,以40个小麦粉样品,通过对样品光谱进行一阶导数处理,建立了3个波长点(4256cm^{-1} 、 5312cm^{-1} 和 4608cm^{-1})的校正模型。蛋白质含量的预测值与化学值间的相关系数 R 为0.972。

高文淑等(1990年b)以30个小麦粉样品,通过一阶导数处理和选择5个波长点,建立了测定SDS沉淀值的模型。对30个样品的预测相关系数(R_p)为0.812,标准差为0.301。

李大群(1990年)提出一种对样品光谱进行一阶差分变换的数据处理新方法,对解决在不连续型近红外光谱分析时,存在的样品中其他成分和背景干扰问题具有较好效果。并通过52个小麦粉样品,建立测定蛋白质含量的校正模型,其定标与预测相关系数分别为 $R_c=0.957$ 和 $R_p=0.972$ 。定标与预测标准差分别为 $SEC=0.570$ 和 $SEP=0.496$ 。

张录达等(2000年)以66个小麦粉样品,采用主成分—所有可能回归法,对蛋白质含量进行分析。根据一阶导数光谱数据,建立测定蛋白质含量的NIR回归模型,预测相关系数与PLS相当。

彭玉魁等(1997年)用近红外光分析技术对124个小麦品种的营养成分进行了比较测定。结果表明,水分、粗蛋白、粗纤维、赖氨酸含量的NIRS测定值与化学值间的相关系数(R)分别为0.971、0.986、0.955和0.985。

景茂等(1991年)用傅里叶变换近红外漫反射光谱法测定了单粒小麦种子的蛋白质含量,其分析结果与经典的化学值间不存在系统偏差,相关系数(R)达0.92以上,达到了农业分析的要求。

李庆春等(1992年)采用逐步回归分析方法,建立测定小麦、大麦粉样品的粗蛋白、赖氨酸、总淀粉含量和小麦的水分及硬度值的NIR定标方程(19波长点)。NIR法与参照方法所测各组定标和预测样品数值间回归相关系数均大于0.968,变异系数均小于3.2%。经 t 测验,NIRDRSA与参照法之间无显著差异($p<0.05$)。

小麦是世界上许多国家的主要粮食作物,研究快速品质测定方法与技术,对于粮食检验、贸易、食品加工和制粉业都具有重要意义。在欧美等国,用近红外法测定小麦蛋白、水分和硬度已是法定方法。自20世纪90年代以来,近红外光谱分析的应用主要是对籽粒硬度、透明性、粒色和冬春性等感官品质、磨粉品质(在线监控磨粉质量)和烘烤品质进行测定。分析对象已从粉样样品向分析整粒样品扩展。多元校正技术方面,主要是ANN等非线性校正技术将逐渐得到应用。随着互联网的应用和普及,在全球或某个国家

内, 建立一个测定小麦品质的近红外光谱分析网络, 实现资源、仪器共享, 将是今后的发展趋势。

14.4 玉米的近红外光谱分析

玉米的近红外光谱分析研究资料丰富, 图 14-5 是玉米粉样的近红外漫反射光谱。

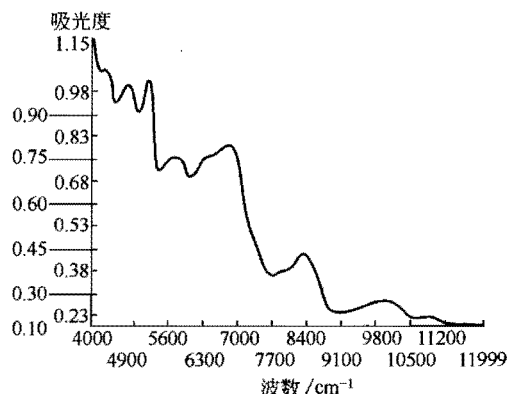


图 14-5 玉米粉样的近红外漫反射光谱

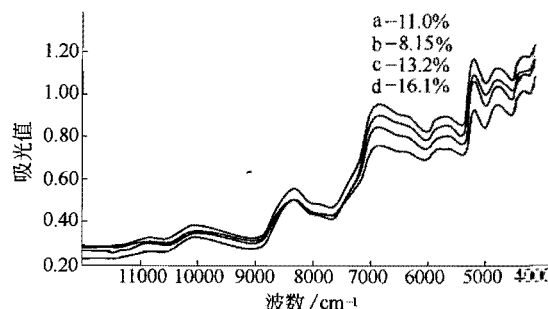


图 14-6 4 个玉米完整籽粒样品的近红外光谱图谱

图 14-6 为 4 个玉米完整籽粒样品的 NIRS 图谱, 与粉样光谱大体相同。从图 14-6 中可见, 虽然 4 个样品的蛋白质含量不同, 但它们的谱图十分相似; 在 4200cm^{-1} 、 4600cm^{-1} 、 5200cm^{-1} 、 5500cm^{-1} 、 6900cm^{-1} 、 8300cm^{-1} 附近共出现 6 个较强的吸收峰。在近红外漫反射光谱中, 各种基团存在特定吸收峰, 而且不同基团产生的光谱在吸收峰位、强度上不同, 随着样品组成的变化, 其光谱特征也将发生变化。因此, 根据测定样品的近红外光谱与其组成或性质数据, 通过合理的样品光谱处理及校正方法, 可建立样品光谱与组成或性质间的校正模型。

图 14-7 与表 14-4 是用傅里叶变换近红外光谱分析玉米粉样蛋白质含量结果, 由分析数据可见, 分析结果的精确度大体和小麦结果相当。

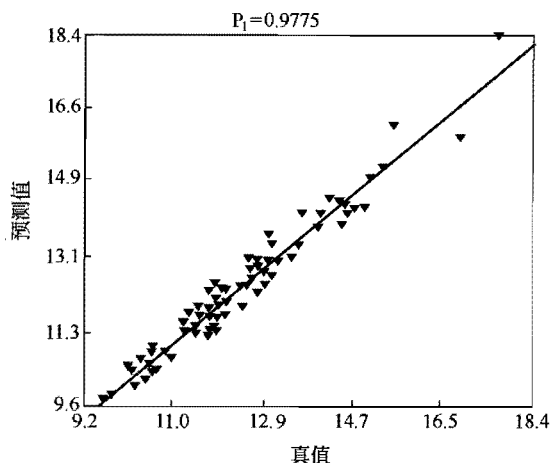


图 14-7 近红外光谱分析玉米粉样散点图