

# 小麦脂肪酸值的近红外光谱快速测定研究

王若兰, 王春华, 黄亚伟

(河南工业大学粮油食品学院, 河南郑州 450001)

**摘要:** 采用近红外光谱(NIRS)分析技术和化学计量方法建立小麦脂肪酸值的近红外分析模型, 并对模型进行预测准确性评价。结果表明: 所建立模型的定标相关系数(RSQ)为0.9026, 交叉验证相关系数(1-VR)为0.6278, 定标标准偏差(SEC)为3.8735, 交叉验证标准偏差(SECV)为7.0908。外部验证的相关系数( $r$ )为0.948, 外部验证标准偏差(SEP)为3.8709。标准方法与NIRS测定方法测定的小麦脂肪酸值含量之间的 $t$ 检验值为1.345, 显示两种方法测定结果无显著性差异( $P < 0.05$ ), 预测值与实测值的平均绝对偏差为0.25, 说明所建立的稻谷脂肪酸值的NIRS数学模型预测准确性较好, 可用于小麦脂肪酸值的快速预测。

**关键词:** 小麦; 脂肪酸值; 近红外光谱

文章篇号: 1673-9078(2013)2-393-396

## Rapid Determination of Fatty Acid Content in Wheat by Near-Infrared Spectroscopy

WANG Ruo-lan, WANG Chun-hua, HUANG Ya-wei

(College of Grain, Oil and Food, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The mathematic models for the prediction of fatty acid content of wheat were established with the technique of near infrared spectroscopy (NIRS). The result showed that the coefficient of correlation (RSQ) was of 0.9026 and the standard error of calibration (SEC) of 3.8735. The determination coefficient of cross-validation (1-VR) was of 0.6278 and the standard error of cross-validation (SECV) was of 7.0980. Regression squared ( $r$ ) was of 0.948 and square error of prediction (SEP) was of 3.8709. The  $t$  test value between the chemical standard methods and NIRS method was 1.345 suggesting no significant difference between these two methods. The absolute average deviation was 0.25. This NIRS method could be applied to predict the fatty acid content in wheat.

**Key words:** wheat; fatty acid; near-infrared spectroscopy

我国每年小麦产量大约在1万t左右, 占全国粮食总产量的23%左右<sup>[1]</sup>, 因此小麦品质的好坏意义重大。脂肪酸值的变化常用做小麦的储藏品质优劣评定指标之一, 新收获的小麦脂肪酸值较低, 随着储藏时间的延长而增大<sup>[2]</sup>。小麦储藏过程中脂肪酸值的检测对小麦的安全储藏具有重要的指导意义。小麦脂肪酸值测定结果的影响因素很多, 如粉碎细度、提取时间、CO<sub>2</sub>、滴定终点的判定等<sup>[3-5]</sup>。由于脂肪酸是弱酸, 且在提取液中H<sup>+</sup>浓度很低, 滴定接近终点时突变不明显, 使滴定终点滞后, 从而造成测定结果偏高, 加上操作者的个体差异, 使得滴定终点难以把握<sup>[6-7]</sup>。

近红外光谱技术具有分析简便、快速、无损分析及多组分同时测定等优点<sup>[8]</sup>, 近年来该技术在许多领域

收稿日期: 2012-10-10

项目基金: 河南工业大学高层次人才基金, 国家十二五科技计划课题(2012AA101705)

作者简介: 王若兰(1960-), 女, 教授, 主要从事粮食储藏技术及出粮品质控制的研究

中都得到了应用。在国外, 近红外光谱技术已成为粮食品质分析的重要手段。目前近红外光谱分析技术在小麦中已用于分析小麦样品的水分、粗蛋白、赖氨酸含量、硬度、湿面筋含量及Zeleny沉降值等品质<sup>[9-10]</sup>。本文将近红外光谱技术应用到储藏小麦脂肪酸值的快速测定中, 为快速检测小麦的储藏品质, 指导小麦合理轮换, 确保国家粮食安全提供一种方法参考。

### 1 材料与amp;方法

#### 1.1 样品来源

从河南省各个地区采集储藏1~4年的小麦样品125份

#### 1.2 仪器与设备

FOSS Infratec 1241近红外谷物分析仪, 上海瑞珩国际贸易有限公司; 101-2型电热鼓风恒温干燥箱, 上海浦鸿仪器厂; HY-2调速多用振荡器, 金坛市杰瑞尔电器有限公司; JXFM110锤式旋风磨, 中国上海赛霸精密仪器有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品制备

除去小麦样品的秸秆、土块等杂质后，混合均匀置于自封袋内，放于冰箱中备用。

#### 1.3.2 脂肪酸值的测定

参照GB/T 5510-1985测定125份小麦粉样品的脂肪酸值。

#### 1.3.3 光谱数据的采集

扫描前，光谱仪开机预热。然后取小麦籽粒，倒入光谱仪样品传送带上，进行扫描。光谱采集条件为：扫描范围为570~1098 nm，光谱间隔点为2 nm，子样品设定为10，采集10个子样品的图谱，每个样品重复扫描两次平均，以克服样品的不均匀性。

#### 1.3.4 近红外定标模型的建立

利用仪器自带WinISI 分析软件进行定标模型的构建。为了校正吸收基线并减少样品散射对光谱的影响，利用软件对原始光谱进行预处理。光学处理选用无散射处理 (None)、标准正常化结合散射处理 (SNV and Detrend)、标准正常化处理 (SNV only)、去散射处理 (Detrend only)、标准化多元散射校正 (Standard MSC)、重力多元离散校正 (Weight MSC)、反相多元离散校正 (Inverse MSC) 七种散射处理技术；数学处理：(1) 二阶导数处理，导数处理光谱间隔点为1nm平滑光谱间隔点为1 nm，不做二次平滑，即(2,1,1,1)；(2) 四阶导数处理，导数处理光谱间隔点为1nm，一次平滑光谱间隔点为1 nm，不做二次平滑，即(4,1,1,1)；采用修正偏最小二乘法 (MPLS)、最小二乘法 (PLS) 和主成分分析 (PCA) 三种回归技术。通过比较模型的定标相关系数RSQ和交叉验证相关系数(1-VR)等参数，从中选出最优模型，作为定标模型。

#### 1.3.5 定标模型的可靠性评价

用外部检验法来评价定标模型的可靠性，选择一些与定标样品集无关的样品，通过比较这些样品预测值与化学测定值的差异来判断模型预测的准确性，即定标样品集与验证样品集相关系数越大，检验标准偏差(SEP)越小，且 $t$  检验无显著性的差异，那么定标模型的预测可靠性好。

## 2 结果与分析

### 2.1 脂肪酸化学值结果分析

#### 2.1.1 异常样品的剔除

异常样品是指脂肪酸值标准差或光谱数据存在较大误差的样品，其对定标模型的有着不良影响，因此在建模前必须将其从样品集中剔除。利用WinISI III对光谱文件进行聚类分析，分析方式采用PL<sub>1</sub> (利用扫描

数据矩阵及一系列成分的实验室数据计算得分，解释光谱间差异) 方式，即利用扫描数据矩阵及小麦脂肪酸值含量的实验室数据计算得分，解释光谱间差异，马氏距离超过3.0的样品被视为异常样品，均被剔除。

#### 2.1.2 样品集的选取

将经过异常剔除后的样品按小麦脂肪酸值含量梯度采用隔三选一法进行分集，定标集和验证集样品个数比例3:1，最终样品集的选择如表1所示，同时保证测量值的最大值和最小值归为定标集。

表1 定标集和验证集选取结果 (mg KOH/g)

Table 1 The selected results of the calibration set and validation

样品	样品数/个	set		
		最大值	最小值	平均值
定标集	94	0.7313	0.1806	0.4044
验证集	30	0.6672	0.2034	0.4060

由表1可知小麦的脂肪酸值的分布范围很广，其中最大值为0.7313 mg KOH/g，最小值为0.1806 mg KOH/g，脂肪酸值的梯度分布较均匀。小麦样品脂肪酸值的区分度很大，这样通过近红外扫描的光谱图的差异性就会很突出，所包含的信息量也会增加，为后面的分析建模就提供了便利的条件，模型的稳定性和相关性也会随之提高。

### 2.2 小麦近红外原始光谱图

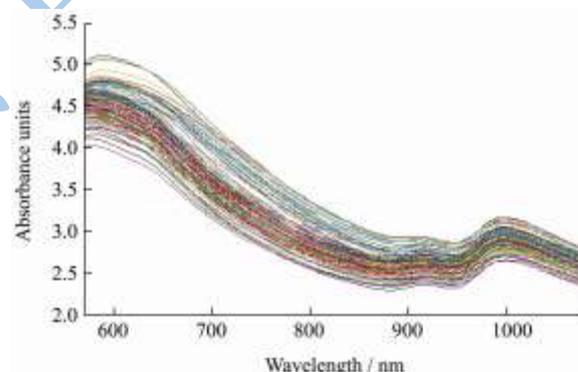


图1 小麦近红外光谱图

Fig.1 The near infrared spectra of wheat

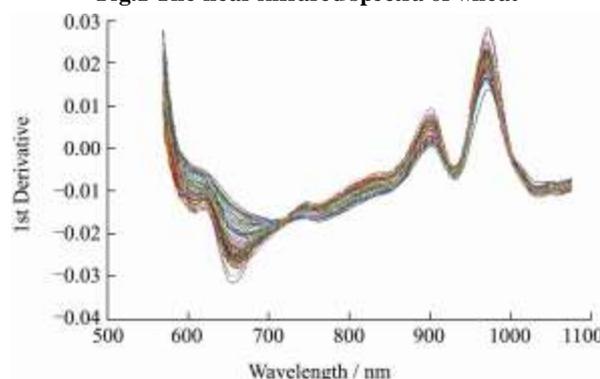


图2 经过一阶导数和多元散射校正 (MSC) 处理的光谱

Fig.2 Spectrum treated by first derivative and MSC

由图1可以看出不同脂肪酸值的小麦样品吸收光谱波形相似, 但又不完全重合, 既显示了不同样品之间的差异, 又显示了大样本群体的一致性。

导数处理可以消除基线漂移、强化谱带特征、提高光谱的精细度, 多元散射校正可以减少颗粒大小、均匀性等因素对光谱的影响。但导数处理会造成光谱

数据中的噪音被放大, 因此在导数处理之前要对光谱进行平滑处理, 图2是原始光谱图经一阶导数、平滑、多元散射校正处理后的光谱图, 可以看出光谱的精细度明显提高, 基线的不稳定和漂移有一定程度的减小, 能更精确的反映样品的光谱特征。

表2 小麦脂肪酸值的定标方程参数

Table 2 The calibration equations Parameters of the fatty acid value of wheat

回归技术	数学处理	散射校正	1-VR	SEC	RSQ	SECV
修正偏最小二乘法 MPLS	2,1,1,1	None	0.5261	6.5991	0.7014	8.2770
		SNV+Detrend	0.5663	5.0004	0.836	8.0977
		SNV only	0.5769	4.9890	0.8367	7.9986
		Detrend only	0.5316	7.0952	0.6548	8.2285
		Standard MSC	0.5518	6.6506	0.6886	7.9449
		Weight MSC	0.5767	4.9890	0.8367	8.000
		Inverse MSC	0.5729	5.0142	0.8351	8.0365
	4,1,1,1	None	0.5793	4.3093	0.8574	7.3655
		SNV+Detrend	0.5884	4.0897	0.8716	7.2859
		SNV only	0.5884	4.0902	0.8716	7.2862
		Detrend only	0.5790	4.3108	0.8573	7.3687
		Standard MSC	0.6278	3.8735	0.9026	7.0908
		Weight MSC	0.5648	4.4012	0.8536	7.5551
		Inverse MSC	0.5852	4.1260	0.8693	7.3145
偏最小二乘法 PLS	2,1,1,1	None	0.3690	8.8383	0.4724	9.6264
		SNV+Detrend	0.4370	7.5629	0.6163	9.1250
		SNV only	0.4380	7.5925	0.6133	9.1170
		Detrend only	0.3686	8.8502	0.4710	9.6294
		Standard MSC	0.4407	7.6215	0.6103	9.0946
		Weight MSC	0.4507	7.2918	0.6433	9.0131
		Inverse MSC	0.4340	7.5072	0.6219	9.1489
	4,1,1,1	None	-0.0152	10.3726	0.2358	11.8971
		SNV+Detrend	-0.0256	10.4315	0.2271	11.9575
		SNV only	-0.0256	10.4314	0.2271	11.9574
		Detrend only	-0.0152	10.3726	0.2358	11.897
		Standard MSC	-0.0256	10.4352	0.2265	11.9577
		Weight MSC	-0.0254	10.4199	0.2288	11.9565
		Inverse MSC	-0.0255	10.4263	0.2278	11.9573
主成分回归 PCR	2,1,1,1	None	0.3911	8.8778	0.4677	9.4564
		SNV+Detrend	0.3875	9.1764	0.4313	9.4848
		SNV only	0.3852	9.2008	0.4283	9.5024
		Detrend only	0.3912	8.8810	0.4673	9.4554
		Standard MSC	0.3903	9.1447	0.4352	9.4629
		Weight MSC	0.4140	8.9470	0.4594	9.2766
		Inverse MSC	0.4140	8.9488	0.4592	9.2772
	4,1,1,1	None	-0.0022	12.225	-0.0093	12.1318
		SNV+Detrend	-0.0079	12.2222	-0.0089	12.1667
		SNV only	-0.0079	12.2222	-0.0089	12.1667
		Detrend only	-0.0022	12.225	-0.0093	12.1318
		Standard MSC	-0.0084	12.2224	-0.0089	12.1694
		Weight MSC	-0.0075	12.2225	-0.0089	12.1639
		Inverse MSC	-0.0074	12.222	-0.0088	12.1635

### 2.3 模型的建立与优化

为了校正吸收基线和减少样品散射对光谱的影响,利用软件对原始光谱进行数学处理与散射校正,然后用修正偏最小二乘法(MPLS)、偏最小二乘法(PLS)、主成份回归法(PCR)三种回归技术分别建立小麦脂肪酸值得近红外校正模型。不同条件下定标方程的参数如表2。

从上述处理的结果中选出最优模型作为小麦脂肪酸值的定标模型,其最佳条件参数:建模方法采用修正偏最小二乘法;光谱预处理方法采用4111和Standard MSC;光谱范围为570~1098 nm,所建立模型的定标相关系数RSQ为0.9026,交叉验证相关系数(1-VR)为0.6278,定标标准偏差SEC为3.8735,交叉验证标准偏差SECV为7.0908。

### 2.4 模型的验证

#### 2.4.1 内部验证

对所参与校正的样品进行内部验证,得到脂肪酸值含量实测值和预测值之间的相关性图。定标模型实测值和预测值的相关系数为0.9026,定标集实测值平均值为0.4044 mg KOH/g干基,预测值平均值为0.4047 mg KOH/g干基,二者十分接近;定标集的预测值与化学测定值之间具有良好的线性关系。

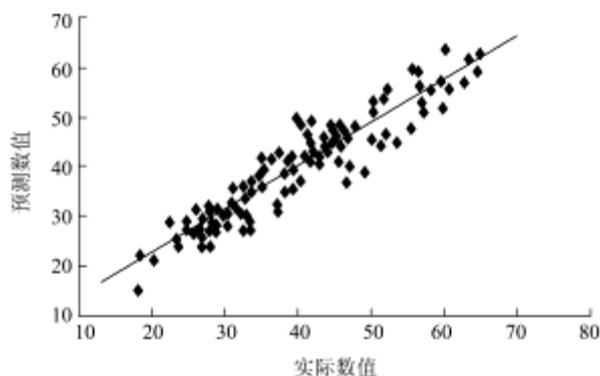


图3 定标集样品脂肪酸预测值与实测值相对应的散点图

Fig.3 Scattering plots of predicted fatty acid value and measured values for calibration samples

#### 2.4.2 外部验证

一个定标模型建好后,除了用它自身的定标相关系数RSQ和交叉验证相关系数(1-VR)大小衡量外,还需要外部检验来评价所建模型的可靠性,来证明模型在实际使用中的效果。本实验中选用未参与定标的一组样品30份对定标方程进行检验。测定结果表明,样品中脂肪酸实测值与预测值之间的检验相关系数 $r$ 为0.948,实测值的平均值为0.4060 mg KOH/g干基,预测值的平均值为0.4049 mg KOH/g干基,二者接近,表明近红外预测值与实测值之间具有良好的相关性。对

模型预测值和实测值进行 $t$ 检验,得到 $t$ 检验值为1.345( $P < 0.05$ ),5%显著性水平内差异显著。检验标准偏差(SEP)为3.8709,定标标准偏差(SEC)为3.8735,两者之间差异不大,说明该预测方程可靠性较高。30份样品的实测值与预测值的平均绝对偏差为0.25,定标模型的预测准确性较好。

### 3 结论

3.1 本文运用近红外光谱分析技术建立了小麦脂肪酸值的近红外分析模型,并用内部检验和外部检验验证了模型的精确度。最佳的建模参数为:光学处理采用标准正常化处理(Standard MSC),数学处理技术采用“4,1,1,1”。得定标方程的交叉验证相关系数(1-VR)为0.6278,定标相关系数RSQ为0.9026,定标标准偏差SEC为3.8735,交叉验证标准偏差SECV为7.0908,现有数据预测标准偏差SEP为3.8735。

3.2 实验结果表明,小麦样品的预测值与测定值之间的相关性较高,近红外光谱检测技术可以作为测定小麦过脂肪酸值的一种方法,应用于小麦品质快速评价的研究。

### 参考文献

- [1] 闫李慧,王金水,金华丽,等.基于近红外光谱技术的面粉水分无损检测模型的建立[J].现代食品科技,2011, 27(2):235-238
- [2] 唐庆,郑万芳,柯文,等.小麦脂肪酸值的变化规律机器在新鲜度判定中的应用[J].粮油检测与加工,2006:45
- [3] 庞文录.浅议稻谷脂肪酸值的准确测定[J].粮食与饲料工业,2005(12):42-43
- [4] 郑少华.影响稻谷脂肪酸值测定结果准确性的探讨[J].福建分析测试,2005, 14(1):2162-2163
- [5] 杨军,肖学彬.影响脂肪酸值测定因素探讨[J].粮食储藏,2004,5:54-56
- [6] 王平,徐明亮,苏宏元,等.稻谷脂肪酸值滴定终点的判定条件[J].粮油仓储科技通讯,2007(1):50-51
- [7] 何学超,郭道林,肖学彬,等.脂肪酸值仪法测定稻米脂肪酸值研究[J].粮食贮藏,2006(6):31-38
- [8] 郭蕊,王金水,金华丽,等.近红外光谱分析技术测定芝麻水分含量的研究[J].现代食品科技,2011,27(3):366-369
- [9] 彭玉魁,李菊英,祁振英.近红外光谱分析技术在小麦营养成分鉴定上的应用[J].麦类作物,1997,17(2):33-35
- [10] 吉海彦.近红外光谱仪器及其在农业中的应用[J].仪器仪表学报,2001,22(4):355-356