

利用近红外透射光谱技术同步测定糙米的多项品质指标初报

孙成效 段彬伍 谢黎虹 陈 能
(中国水稻研究所 农业部稻米及制品质量监督检验测试中心, 浙江 杭州 310006)

Determination of Several Quality Characteristics of Brown Rice by Near Infrared Transmission Spectroscopy

SUN Cheng xiao , DUAN Bin wu , XIE Li hong , CHEN Neng
(Rice Product Quality Inspection and Supervision Center , Ministry of Agriculture , China National Rice Research Institute , Hangzhou 310006 , China)

Abstract : Two hundred and sixty six brown rice samples were scanned with a FOSS TECATOR infratec 1241 grain analyzer and their grain quality characteristics were also determined by traditional methods . Using WINISI software , the models for predicting several grain quality characteristics of brown rice by near infrared transmission spectroscopy (NITS) were developed . The results indicated that the model for protein content prediction was the best , with the corrected standard error of performance SEP(C) being 0 .312 and average determination coefficient of validation (RSQ) being 0 .956 ;reasonable accurate models were also obtained for predicting the amylose content , alkali spreading value , transparency and chalky degree . Their SEP(C) were 1 .672 , 0 .389 , 0 .034 , 4 .024 and RSQ were 0 .745 , 0 .838 , 0 .797 , 0 .714 , respectively . The repeatability of the NITS prediction and the application of the developed models in rice breeding program were also discussed .
Key words : near infrared transmission spectroscopy ; brown rice ; grain quality ; model ; methodology

摘 要 : 利用 FOSS TECATOR 公司生产的 1241 型近红外透射光谱仪 ,对 266 份整粒糙米样品进行了光谱扫描并测定了其多项品质指标。借助于近红外定标软件 WINISI ,建立了利用近红外透射光谱同时测定糙米多项品质指标的模型。结果表明 ,蛋白质模型的分析效果最好 ,其外部检验 (经校正的) 工作标准误[SEP (C)] 为 0 .312 ,检验决定系数 (RSQ) 为 0 .956 ,而其他 4 项指标直链淀粉含量、糊化温度(碱消值)、透明度(透光率)和垩白度模型的 SEP (C) 分别为 1 .672、0 .389、0 .034 和 4 .024 ,RSQ 分别为 0 .745、0 .838、0 .797 和 0 .714。分析了近红外测定的重复性并讨论了该模型在水稻遗传育种等方面的应用前景。
关键词 : 近红外透射光谱技术 ; 糙米 ; 稻米品质 ; 模型 ; 测定方法
中图分类号 : S 03 ; S511 .033 文献标识码 : A 文章编号 : 1001-7216(2006)04-0451-04

近红外光谱技术是 20 世纪 80 年代后期迅速发展起来的一项物理测试技术 ,分为漫反射(NIRS)和透射(NITS)两种不同的检验方式。随着光谱技术、计算机技术和化学计量学的发展 ,近红外分析技术在化工、食品、农业、医学、饲料等行业得到了大量的应用 ,在稻米品质检测方面也已有大量的报道 ,测定的品质指标有直链淀粉含量、蛋白质含量、糊化温度(碱消值)、胶稠度、氨基酸含量、脂肪含量等^[1-17]。但前人的报道多采用近红外漫反射技术 ,通常以精米粉、精米和糙米粉为材料来获得光谱 ,而直接利用整粒稻谷或者糙米来获得光谱建立模型的研究比较少 ,且主要集中在水分^[8]、蛋白质含量^[9-10]、直链淀粉含量^[11-12]、脂肪含量测定^[13-15]等方面。目前国内外尚未见以整粒糙米光谱为基础测定糙米糊化温度(碱消值)、透明度和垩白度的报道。本研究利用近红外透射光谱分析技术(NITS) ,直接利用整粒糙米的光谱 ,同步测定水稻的多项品质指标。该技术在水稻遗传育种、稻米加工和贸易等方面将具有一定的应用前景。

1 材料与方法

1.1 实验材料和样品制备

本实验材料来源于 2003 年全国水稻品种品质普查 ,共 266 份。其中籼稻 163 份 ,粳稻 103 份 ,这些样品的外观和理化指标均存在较大的差异 ,具有较好的代表性。随机选取 160 份样品组成校正组 ,100 份样品组成检验组 ,另外 6 份用

于检验近红外模型的重复性。校正组和检验组的样品分布见表 1。

1.2 样品制备和品质指标的测定

称取约 140 g 稻谷 ,稻谷样品按常规方法风选除杂处理后 ,用 SATAKE 型出糙机脱壳得到糙米。利用 Infratec 1241 型近红外谷物分析仪获得糙米光谱。表观直链淀粉含量(apparent amylose content)、糊化温度(碱消值)(alkali spreading value)、透明度(透光率)(transparency)、垩白度(chalky degree)测定采用农业部行业标准 NY/T83 1988^[18]的方法 ,蛋白质含量(protein content)采用国家标准粮食油料检验——粗蛋白测定方法(GB/T5511-1985)^[19]测定。

1.3 近红外透射光谱模型的建立

1.3.1 NITS 扫描

近红外透射光谱扫描采用 FOSS TECATOR 公司的 1241 型近红外谷物分析仪 ,糙米样品直接放入近红外谷物分析仪中扫描获得光谱。扫描采用小样品量模式 ,取样约为 50 g ,子样品数设置为 8 个 ,校正组和检验组每个样品重复装样 3 次 ,重复性测定中每个样品重复装样 10 次 ,形成光谱文件后 ,利用 WINISI 软件建立和检验模型。

收稿日期 : 2005-12-11 ; 修改稿收到日期 : 2006-05-17。
基金项目 : 中国水稻研究所青年创新基金资助项目。
第一作者简介 : 孙成效(1978 -) ,男 ,助理研究员。

1.3.2 模型的建立

利用 WINISI 软件采用如下条件建立模型 :不加任何基线预处理 ,数学处理采用“0 0 ,1 ,1”(数学处理 0 0 ,1 ,1 表示采用 0 阶导数 ,导数处理波长点为 0 ,平滑波长点为 1 ,无二次平滑) ,建模方法采用偏最小二乘法 (PLS) ,采用的光谱范围为 850 ~ 1050 nm ,间隔设置为 2 nm。

以上各光谱预处理方法、数学处理方法和回归统计方法都通过 WINISI 软件计算完成。

1.3.3 模型的检验

模型的评价采用内部交叉验证和外部验证两种方法。内部交叉验证是依次剔除建模样本组中一个或多个样本 ,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实际值的差异 ,由此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 (predicted value) 与实际分析值 (reference value) 的差异来判断模型的预测准确性。衡量模型优劣的主要参数包括定标标准误差 (SEC) ,定标决定系数 (R^2)、交互定标标准误 (SECV)、交互定标决定系数 (1 - VR)、经校正的工作标准误 [SEP(C)]、检验组决定系数 (RSQ) 和检验组预测值与实测值偏差的平均值 (Bias)。对于同一样品集所构建的回归方程而言 ,各类标准误和差值越小越好 ,而决定系数越大越好。

1.4 近红外模型重复性的测定

参照 Delwiche 等^[4]的方法 :选取 6 个糙米样品 ,每个样品重复扫描光谱 10 次 ,通过计算 6 个样品 10 次测定结果的标准差的平均值 (Repeatability) 以及 Repeatability/SEP(C) 来分析模型的重复性。

2 结果与分析

2.1 检验组和校正组品质指标的大致情况

从表 1 可以看出校正组和检验组样品各项品质指标已经基本覆盖了高、中、低各种水平 (糯稻除外) ,说明样品具有很好的代表性。样品检验组的含量范围都在校正组范围内 ,可以较客观地评价模型的质量。

2.2 模型的内部交叉检验和外部校正结果

2.2.1 模型的内部交叉检验结果

从表 2 中可以看出利用近红外透射光谱测定直链淀粉含量、蛋白质含量、碱消值、透明度和垩白度都有较好的结果 (R^2 都大于 0 .80)。其中蛋白质模型的效果最好 ,SEC 为 0 .273 ,而 R^2 为 0 .963 ,稍差于谢新华等^[9] 的报道 (SEC = 0 .2114 , R^2 = 0 .9807)。直链淀粉模型的结果接近于 Villarel 等^[12] 的报道 (SEC = 1 .66)。碱消值的 SEC 和 R^2 分别为 0 .348 和 0 .841 ,透明度的 SEC 和 R^2 分别为 0 .030 和 0 .847 ;垩白度的 SEC 和 R^2 分别为 3 .758 和 0 .839。上述结果说明利用近红外透射光谱技术已经能够区分后 3 种指标的高、中、低各水平 ,这在遗传育种中无疑具有重要的应用价值。

2.2.2 模型的外部检验结果

直链淀粉含量、蛋白质含量、碱消值、透明度、垩白度模型的外部检验效果见图 1。

从图 1 可以看出直链淀粉含量、蛋白质含量、碱消值、透明度和垩白度各个模型外部验证的趋势线与坐标轴夹角都大致呈 45° ,样品比较均匀地分布在中心线两侧 ,说明近红外的测定结果在趋势上与实验室测定值一致 ,整体分布情况良好。蛋白质含量模型的 SEP(C) 为 0 .312 ,而 RSQ 为 0 .956 ,

表 1 用于稻米品质 NITS 分析的校正和检验群体品质实测值统计
Table 1 . Laboratory reference value of grain quality of brown rice samples for calibration and validation in NITS analysis .

统计量 Statistic	表观直链淀粉含量 Apparent amylose content/ %	碱消值 Alkali spreading value	蛋白质含量 Protein content/ %	透明度 (透光率) Transparency	垩白度 Chalky degree
校正组 Calibration					
样品数 Sample No .	160	160	160	160	160
变幅 Range	11 .8 ~ 26 .5	4 .0 ~ 7 .0	6 .8 ~ 14 .5	0 .37 ~ 0 .79	0 .2 ~ 42 .7
平均值 Mean	17 .3	6 .2	9 .5	0 .66	8 .9
标准差 SD	3 .6	0 .9	1 .5	0 .09	9 .5
检验组 Validation					
样品数 Sample No .	100	100	100	100	100
变幅 Range	12 .5 ~ 26 .5	4 .0 ~ 7 .0	6 .8 ~ 14 .5	0 .50 ~ 0 .78	0 .2 ~ 38 .0
平均值 Mean	17 .5	6 .1	9 .7	0 .67	7 .4
标准差 SD	3 .3	0 .9	1 .6	0 .08	7 .2

表 2 用 NITS 技术分析糙米品质时的内部交叉检验结果
Table 2 . Calibration results of brown rice by NITS analysis of grain quality characteristics .

品质指标 Quality characteristic	定标标准误 SEC	定标决定系数 R^2	交互定标标准误 SECV	交互定标决定系数 1 - VR
直链淀粉含量 Apparent amylose content	1 .431	0 .836	1 .620	0 .791
蛋白质含量 Protein content	0 .273	0 .963	0 .292	0 .958
碱消值 Alkali spreading value	0 .348	0 .841	0 .369	0 .821
透明度 Transparency	0 .030	0 .847	0 .030	0 .841
垩白度 Chalky degree	3 .758	0 .839	4 .097	0 .808

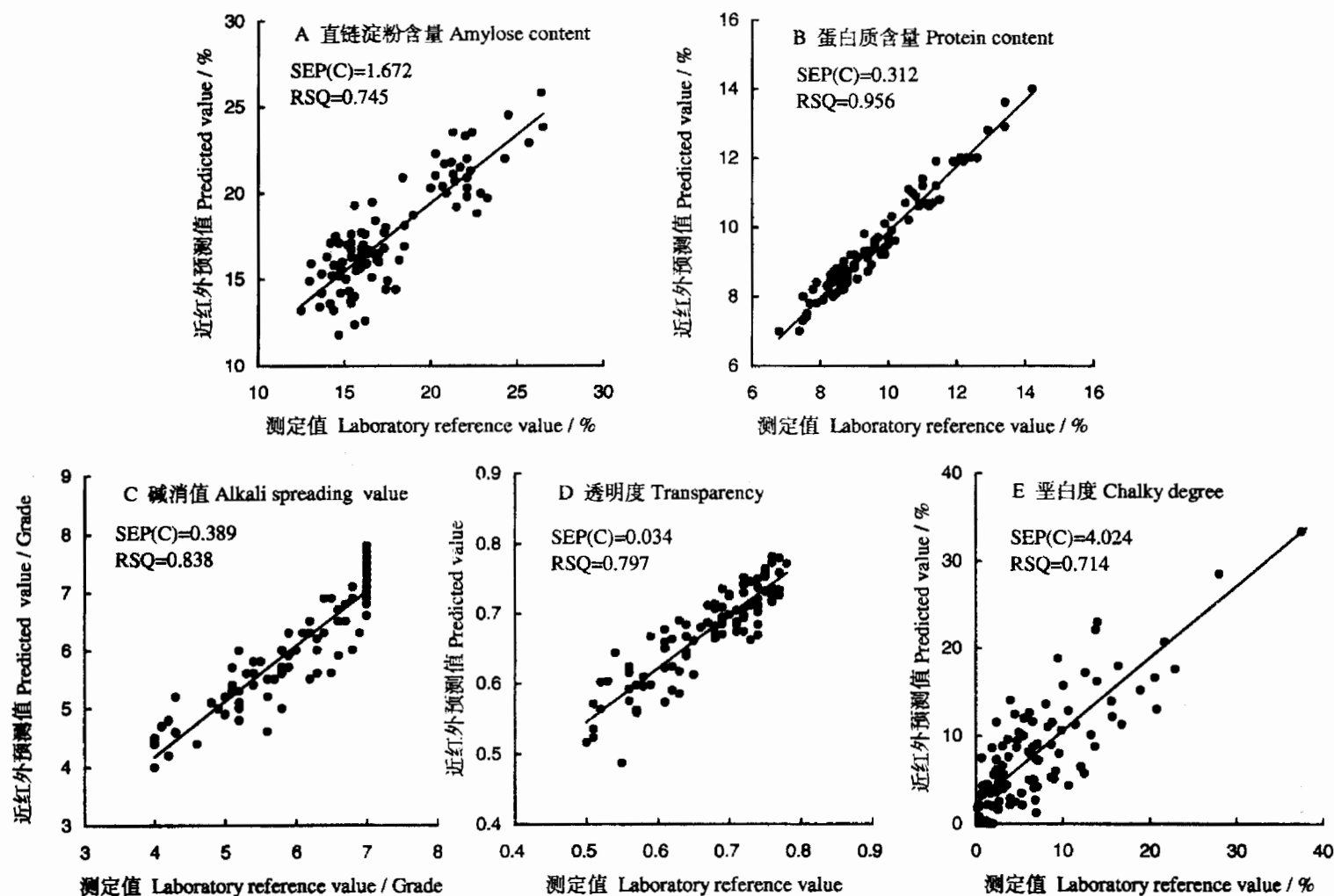


图1 糙米样品各品质指标的近红外预测值与实验室测定值的相互关系

Fig. 1. Correlation between predictions by NITS model and laboratory reference values of brown rice quality characteristics.

取得了很好的结果,可以运用于实际检验。直链淀粉含量模型的 SEP(C) 为 1.672, 这与 Villarel 等^[12] 的报道接近, 偏离中心线的值大于标准中的允许差值的样品还比较多, 说明近红外测定技术可应用于遗传育种对品种的筛选, 但离准确测定还有一定距离, 尚须进一步研究。碱消值模型的结果稍优于 Delwiche 等^[4] 利用近红外漫反射光谱测定精米的结果 ($R^2=0.822$, $SEP=0.43$)。此模型已经可以分辨出糙米糊化温度的高、中、低各种水平, 在遗传育种中有着良好的应用前景。透明度和垩白度属于外观指标, 但是两个模型的结果也较好, 说明近红外透射光谱技术也可运用于稻米外观品质的检测。

2.3 近红外透射光谱测定的重复性

利用现有的模型预测重复性样品的各项品质指标的结果见表 3。垩白度模型和直链淀粉模型的重复性较差, 其 6 个样品 10 次测定的标准偏差的平均值 (repeatability) 分别为 2.562 和 0.925, 说明测定的结果不够稳定, 而其 repeatability/SEP(C) 值较大, 分别为 0.637 和 0.553, 说明测定误差的 63.7% 和 55.3% 与测定过程中样品的位置和方向的变化有关。为了提高模型预测的效果可适当增加样品 NITS 测定的次数。蛋白质模型的重复性值为 0.060, 说明其测定的结果很稳定, 其 repeatability/SEP(C) 只有 0.192, 说明该模型受样品位置和方向变化的影响很小。

3 讨论

自 20 世纪 80 年代后期以来, 随着人们生活水平的日益

表3 近红外光谱模型的重复性统计结果

Table 3. Repeatability of NITS model.

品质指标 Characteristic	重复性 Repeatability	重复性 /预测偏差 Repeatability /SEP(C)
直链淀粉含量 Apparent amylose content	0.925	0.553
蛋白质含量 Protein content	0.060	0.192
碱消值 Alkali spreading value	0.189	0.486
透明度 Transparency	0.016	0.471
垩白度 Chalky degree	2.562	0.637

提高, 水稻品质育种已越来越受到重视。直链淀粉含量、蛋白质含量、糊化温度、透明度和垩白度都是衡量稻米品质的重要指标。传统方法只能针对不同物理、化学特性, 利用不同的分析方法和程序, 对它们进行一一测定, 而且需要进行磨精、磨粉等预处理, 操作烦琐, 费工费时, 花费又大, 同时在处理过程中样品已被破坏, 所得到的测定值是剩余样品的参考值, 被鉴定的样品已经不能被利用, 难以满足育种研究的需求。本实验以近红外透射光谱技术为基础, 直接采用糙米作为材料, 经过近红外分析后仍然能够进行育种研究。利用 NITS 可同时对直链淀粉含量等几个性状进行测定, 大大提高了稻米品质测定的效率, 对水稻品质育种将起到一定的推动作用。

谢辞 :FOSS TECATOR 公司的赵武善工程师、陈喆工程师在实验过程中提供了大量帮助 ,在此谨表谢意。

参考文献 :

- [1] 舒庆尧,吴殿星,夏英武,等.用近红外反射光谱技术测定精米粉表观直链淀粉含量的研究.中国水稻科学,1999,13(3):189-192.
- [2] 肖 昕,谢新华,毛兴学.用近红外透射光谱技术测定精米蛋白质含量研究.分析测试学报,2004,23(4):43-45.
- [3] Champagne E T, Bett Garber K L, Grimm C C, et al. Near infrared reflectance analysis for prediction of cooked rice texture. *Cereal Chem*, 2001, 78(3):358-362.
- [4] Delwiche S R, Mckenzie K S, Webb B D. Quality characteristics in rice by near infrared reflection analysis of whole grain milled samples. *Cereal Chem*, 1996, 73:257-263.
- [5] Himmelsbach H S, Barton F E, McClung A M, et al. Protein and apparent amylose content of milled rice by NIR-FT/Raman spectroscopy. *Cereal Chem*, 2001, 78(4):488-492.
- [6] Wu J G, Shi C H, Zhang X M, et al. Estimating the amino acid composition in milled rice by near infrared reflectance spectroscopy. *Field Crop Res*, 2002, 75(1):1-7.
- [7] 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.中国农业科学,1999,32(4):92-97.
- [8] Kawamura S, Natsuga M, Itoh K. Determination of undried rough rice constituent content using near infrared transmission spectroscopy. *Trans Am Soc Agric Eng*, 1999, 42(3):813-818.
- [9] 谢新华,肖 昕,李晓方.糙米蛋白质含量的近红外透射光谱分析.食品工业科技,2004,25(2):142-143.
- [10] 谢新华,肖 昕,刘彦卓.小批量稻谷种子蛋白质含量的近红外透射光谱分析.湖北农业科学,2004,16(2):16-18.
- [11] 肖 昕,谢新华,陈 奕,等.应用近红外透射光谱法测定水稻种子直链淀粉含量的初步研究.中国农业科学,2004,37(11):1709-1712.
- [12] Villarel C P, Delacruz N M, Juliano B O. Rice amylose analysis by near infrared transmittance spectroscopy. *Cereal Chem*, 1994, 71(3):292-296.
- [13] 刘建学,张玉先,董铁有,等.大米胶稠度近红外光谱分析数学模型的建立.农业工程学报,2004,20(3):176-179.
- [14] 唐绍清,石春海,焦桂爱,等.利用近红外反射光谱技术测定稻米中脂肪含量的研究初报.中国水稻科学,2004,18(6):563-566.
- [15] 王海莲,万向元,胡培松,等.稻米脂肪含量近红外光谱分析技术研究.中国农业科学,2005,38(8):1540-1546.
- [16] 吴建国,石春海,张小明,等.用近红外反射光谱法分析稻米 3 种必需氨基酸含量的研究.作物学报,2003,29(5):688-692.
- [17] 吴建国,石春海.近红外反射光谱分析技术在植物育种与种质资源研究中的应用.植物遗传资源学报,2003,4(1):68-72.
- [18] 中华人民共和国农业行业标准.米质测定方法(NY147-88).北京:中国标准出版社,1988:4-6.
- [19] 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)(GB/T5511-1985).北京:中国标准出版社,1983:177-179.