

燕麦干草品质的近红外光谱定量分析

赵秀芳^{1,2}, 李卫建³, 黄伟¹, 曹喆¹, 戎郁萍^{1*}

1. 中国农业大学草地研究所, 北京 100094

2. 中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 210008

3. 农业部环境保护科研监测所, 天津 300191

摘要 应用近红外漫反射光谱(NIRS)分析技术,采用偏最小二乘回归法(PLS),建立了适合不同品种类型和不同生长发育时期的NIRS测定燕麦全株干草的粗蛋白(Crude Protein, CP)、秸秆中性洗涤纤维(Neutral Detergent Fiber, NDF)和酸性洗涤纤维(Acid Detergent Fiber, ADF)含量的稳定校正模型。结果表明,采用二阶导数(2st Deriv) + 平滑处理(Norris)、多元散射校正(MSC) + 二阶导数(2st Deriv) + 平滑处理(Norris)、多元散射校正(MSC),分析谱区为9 668~4 518, 9 550~5 543, 8 943~4 042 cm^{-1} 建立粗蛋白、中性洗涤纤维和酸性洗涤纤维的校正模型,其校正和预测效果最佳。其中CP与NDF的建标决定系数(r_{cal}^2)和交叉检验的决定系数(R_{cv}^2)均在0.95以上,各项误差均小于3%,RPD值均大于3,逼近了化学分析的精确度,具有较好的预测效果。ADF的建模效果较CP与NDF差,其建标决定系数和交叉检验决定系数分别为0.912 0, 0.855 3,建标误差(RMSEC)和检验误差(RMSECV)分别为2.33%, 2.62%,接近了化学分析的精确度,且RPD值大于2.5,说明所建的ADF模型也可用于近红外预测。

关键词 燕麦干草; 品质; 近红外光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)09-2094-04

引言

燕麦(*Avena sativa*)是一种优良的禾本科牧草。燕麦饲草具有较高的营养价值,是家禽和家畜的一种较好的食物来源^[1-3]。在牧草收获季节,将燕麦植株调制干草备其他季节使用,是各畜牧单位常用的方法,其营养品质主要取决于粗蛋白(CP)、中性洗涤纤维(NDF)和酸性洗涤纤维(ADF)含量^[4]。目前国内外对燕麦饲草以上3个性指标的测定均采用常规化学测定方法^[5,6],这些方法不仅周期长,成本高,处理、操作麻烦,不利于对其进行即时监测,而且大量危险性化学药品的使用,对检验员和环境也造成了一定的危害。近年来,近红外在玉米秸秆、紫花苜蓿、黑麦草等牧草品质分析方面得到了广泛应用,而近红外在燕麦饲草品质分析中的应用国内外尚未见报道。因此研究用NIRS快速、准确测定燕麦饲草CP、NDF和ADF的方法,最终为快速发展我国的畜牧业提供优质牧草,具有巨大的推动作用^[7]。

1 实验部分

1.1 实验材料

供试样品采自2006年河北坝上地区种植的22份燕麦种质资源,其中苏鲁滩11份,沽源牧场11份,分别于拔节、开花、乳熟和完熟期,齐地刈割,每小区随机采集5株,乳熟期和完熟期样品包括穗在内,60℃下烘干至恒重,剪碎,混匀,用Taisite-FW100(天津)万能高速粉碎机和近红外超微粉碎机进行粉碎,然后过1 mm筛。得到176份燕麦饲草全株干样。

1.2 近红外光谱数据的获取

采用Thermo Electron的傅里叶变换近红外光谱仪(Antaris),室温。仪器工作参数为,谱区范围4 000~10 000 cm^{-1} ,扫描次数32次,分辨率8 cm^{-1} ,检测器InGaAs。每个样品最终的近红外光谱由6次采集的光谱平均得到。

1.3 数据处理与分析

采用定量分析软件TQ Analyst v6.0(PLS方法)和统计

收稿日期: 2007-05-26, 修订日期: 2007-08-28

基金项目: 国家牧草种质资源的描述标准和规范项目(2004DKA30440-2-5)和国家“十一五”科技支撑项目(2006BAD16B06)资助

作者简介: 赵秀芳,女,1980年生,中国农业大学草地研究所硕士研究生 e-mail: lwj4196@sina.com

*通讯联系人 e-mail: rongyuping@cau.edu.cn

软件 SAS 对数据进行处理与分析。

1.4 建立 NIRS 定量分析模型的方法

近红外分析的样品集包括建标样品集和检验样品集。根据样品集中应尽可能的包含那些分布在两端即最高、最低范围内的样品的原则,按照样品各化学成分含量大小,顺序排列后,将样品按 2:1 的比例划分成建标集和检验集^[8],再作交叉验证并用验证样品集进行外部验证,最后根据 r_{cal}^2 , r_{cv}^2 , r_{val}^2 , RMSEC, RMSECV, RMSEP 和 RPD 等指标确定最优模型。

2 结果与讨论

2.1 燕麦全株干草 CP, NDF 和 ADF 的化学分析结果

表 1 所示是 22 份燕麦干草全株干草 CP、NDF 和 ADF 的化学分析结果。样品的 CP 按 AOAC^[9]方法测定,测试的标准误差为 0.41%; NDF 和 ADF 含量的测定采用 Van Soest^[10]方法,测试的标准误差分别为 0.80%, 0.46%。表 1 为 176 份实验样品的 CP, NDF 和 ADF 的分析结果,其中包括校正集样品和预测集样品。由表 1 可见,样品中这 3 个指标的含量变幅均很大,样品来源范围广,其含量变化范围基本上可以覆盖当前生产上推广品种和品种选育中可能出现的 CP, NDF 和 ADF 的含量,可以很好地用于建立燕麦干草 CP, NDF, ADF 的近红外光谱校正模型。

Table 1 The distribution of CP, NDF and ADF contents in the forage grass of Avena sativa

性状指标	样品 个数/个	含量 范围/%	平均 含量/%	标准差 /%
CP	176	6.43~26.72	12.99	5.42
NDF	176	20.71~63.11	48.35	10.58
ADF	176	9.92~33.59	24.84	6.07

2.2 CP, NDF 与 ADF 近红外校正模型建立与优化

本实验利用 TQ Analyst v6.0 分析软件分别对 CP, NDF, ADF 建标集的 118 个燕麦干样进行了谱区范围的优化,最佳光谱预处理方法与最佳主因子数的筛选。由此建立的 CP、NDF 与 ADF 校正模型建标决定系数最大,标准差最小。另外,本研究对 CP, NDF, ADF 的校正模型进行了内部交叉检验,并剔出了异常样品,得到了 CP, NDF, ADF 的最佳校正模型。

由表 2 可以看出,CP 与 NDF 的建标决定系数、交叉检验的决定系数分别为 0.961 0 和 0.955 8, 0.951 3 和 0.936 8, 建标误差、检验误差分别为 1.08% 和 1.16%, 2.01% 和 2.52%, 逼近了化学分析的精确度。另外根据 Sinnavee^[11]和 Park^[12]的报道,当 RPD(SD/RMSECV)大于 2.5 时,模型能用于近红外预测,大于 3.0 时模型具有较好的预测效果^[13,14],以上 2 个指标 RPD 值均到了 3.0 以上,说明所建的 CP、NDF 近红外模型具有较好的预测效果。

ADF 的建模效果较 CP 与 NDF 差,建标决定系数、交叉检验决定系数分别为 0.912 0, 0.855 3, 建标误差、检验误

差分别为 2.33%, 2.62%, 接近了化学分析的精确度,且 RPD 值大于 2.5,说明所建的 ADF 模型也可用于近红外预测。

Table 2 The optimal conditions and optimization results for the calibration of CP, NDF and ADF

参数	CP	NDF	ADF
光谱预处理方法	2st Deriv. + ND	MSC + 2stDeriv. + ND	. MSC
光谱范围/ cm^{-1}	9 668~4 518	9 550~5 543	8 943~4 042
建标样品个数	116	115	116
因子数	5	5	7
R_{cal}^2	0.961 0	0.951 3	0.912 0
R_{cv}^2	0.955 8	0.936 8	0.855 3
RMSEC/ %	1.08	2.01	1.71
RMSECV/ %	1.16	2.52	2.33
RPD	4.58	3.99	2.62

注: 2 st derive: 二阶求导; ND: Norris 平滑处理; MSC: 多元散射校正; R_{cal}^2 : 决定系数; R_{cv}^2 : 交叉检验决定系数; RMSEC: 建标标准误差; RMSECV: 交叉检验标准误差; RPD: 交叉检验相对标准差(SD/SECV)

2.3 CP, NDF 与 ADF 校正模型对外部样品的预测效果评价

为了进一步检验模型的优劣,本实验采用检验集样品来对模型的预测效果进行评定,衡量参数选用外部检验 RPD, 预测相关系数 r^2 , 预测标准误差 RMSEP。由表 3 可以看出, CP, NDF, ADF 的预测决定系数(r_{val}^2)分别为 0.959 8, 0.948 3, 0.901 4, 预测标准误差(RMSEP)分别为 1.08%, 2.18%, 1.91%, 外部检验 RPD 值均大于 3,说明所建的 CP, NDF, ADF 模型具有很好的预测效果。

Table 3 The evaluation of the calibration models with validation sets

性状指标	样品 个数	ANL /%	LAB /%	r_{val}^2	RMSEP /%	RPD
CP	58	12.63	12.71	0.959 8	1.08	4.79
NDF	58	48.66	48.34	0.948 3	2.18	4.98
ADF	58	24.91	24.89	0.901 4	1.91	3.18

注: ANL: 近红外分析值; LAB: 化学分析值; RMSEP: 预测标准误差; RPD: 预测相对标准误差(SD/RMSEP)

另外,散点图 1,图 2,图 3 给出 CP, NDF, ADF 预测值与化学值之间的相关系数(r^2)分别为 0.973 9, 0.960 8, 0.937 0, 均在 0.93 以上,表明预测值与化学值比较接近,可以用来对未知样品中的 CP, NDF 和 ADF 含量进行实际预测。

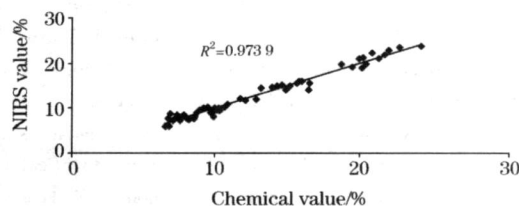


Fig 1 Correlation between measured and predicted value of CP

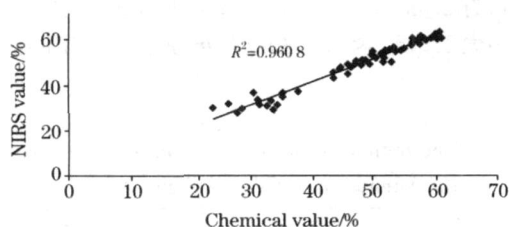


Fig. 2 Correlation between measured and predicted value of NDF

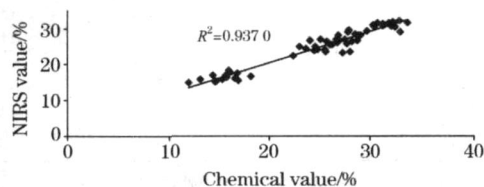


Fig. 3 Correlation between measured and predicted value of ADF

3 讨论

3.1 近红外反射光谱测定燕麦饲草品质性状的可行性

本研究以 22 份种质资源, 4 个生长期的燕麦饲草为研究样品, 采用偏最小二乘 (PLS) 分析法, 通过选择适宜的分析谱区和适当的光谱处理方法, 分别建立了 NIRS 测定燕麦饲草的 CP, NDF, ADF 的校正模型, 并对模型进行了交叉、外部检验, 结果表明, 3 个校正模型的交叉和外部检验决定系数分别为 0.855 3 (ADF) ~ 0.955 8 (CP), 0.901 4 (ADF) ~

0.959 8 (CP), 各项误差均小于 3%, 其预测的精确性与化学方法相当。目前近红外在燕麦品质分析中的应用国内外尚未见报道。与其他饲草近红外模型相比, 如 Frank 等^[15]应用 NIRS 测定小麦草品质含量的研究, Alexander^[16]等应用 NIRS 测定蓝茎冰草品质性状的研究, 白琪林^[7]应用 NIRS 测定玉米秸秆 NDF 与 ADF 含量的研究, 本实验建立的 CP, NDF 与 ADF 含量的模型, 具有以下特点: 样品数量大、品种数量多、建模效果也与其相似。以上结果表明 NIRS 技术可用于分析燕麦干草的品质性状。

3.2 NIRS 校正模型建立的影响因子分析

近红外作为一种间接的测试技术, 存在诸多影响其分析准确性的因素。概括起来主要有四点: (1) 样品的代表性; (2) 化学分析误差; (3) 样品状态、装样条件对测量结果的影响; (4) 光谱预处理方法对测定结果的影响。

本研究选用了 22 个燕麦品种, 并在不同的地点种植 (苏鲁滩和沽源牧场); 其燕麦饲草的粗蛋白、中性洗涤纤维、酸性洗涤纤维含量的变化范围分别为 6.43% ~ 26.72%, 23.95% ~ 63.11%, 9.92% ~ 33.59%, 基本上覆盖了燕麦成分含量的常态分布范围。因此, 样品具有较好的代表性。近红外光谱分析的误差来源于对照方法, 必须对被测样品的成分或性质进行准确测定。

本研究采用国家标准方法, 并进行多次重复测定, 目的在于减少化学分析误差。针对样品含水量、样品温度、样品粒度等状态和装样条件对测定结果的影响, 本研究采用统一烘干、重复装样、取平均光谱的方法, 来消除干扰。此外, 本试验还采取选择适宜光谱范围和适当预处理方法来减弱或消除各种非目标因素对光谱的影响, 对提高所建模型的质量有重要作用。

参 考 文 献

- [1] WU Gao-lin (武高林). Forage Grass and Feed (牧草与饲料), 2007, 1(1): 10.
- [2] LIU Gang, ZHAO Gui-qin (刘刚, 赵桂琴). Pratacultural Science, 2006, 23(11): 41.
- [3] Eduardo Guillin, Bernard R, Subbaiah Mechanoda. Canadian Journal of Plant Science, 1998, 78: 615.
- [4] MA Chun-hui, HAN Jian-guo, LI Hong-xiang, et al (马春晖, 韩建国, 李鸿祥, 等). Acta Agrestia Sinica (草地学报), 1999, 7(1): 62.
- [5] Tichy F, Palik S. Rostlinna Vyroba, 1994, 40(4): 359.
- [6] Hgun Seuny Weon. RAD Journal of Agricultural Science, Soil & Fertilizer, 1995, 37(2): 260.
- [7] BAI Qi-lin, CHEN Shao-jiang, DONG Xiao-ling, et al (白琪林, 陈绍江, 董晓玲, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1345.
- [8] Campbell M R, Mannis S R, Port H A, et al. Cereal Chem., 1999, 76(4): 552.
- [9] Association of Official Analytical Chemists, Official Methods of Analysis, 15th ed. Washington, District of Columbia, 1990, 7: 27.
- [10] YANG Sheng (杨胜). Analysis of Feed and Assay Methodology of Feed Quality (饲料分析及饲料质量检测技术). Beijing: Beijing Agricultural University Press (北京: 北京农业大学出版社), 1993. 58.
- [11] Sinnavee G, Dardenne P, Agneessens R, et al. Journal of Near Infrared Spectrosc., 2000, 79.
- [12] Park R S, Agnew R E, Gordon F J, et al. Animal Feed Science and Technology, 1998, 72: 155.
- [13] Sinnavee G, Dardenne P, Agneessens R, et al. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2000, 8: 79.
- [14] Park R S, Agnew R E, Gordon F J, et al. Animal Feed Science and Technology, 1998, 72: 155.
- [15] Frank M Sogamdares, Edward S Fry. Applied Optics, 1997, 36(33): 86.
- [16] Alexander J. American Society of Agronomy, 2004, 94: 316.

Near Infrared Determination of Dry Hay Quality in Oats

ZHAO Xiufang^{1,2}, LI Weir-jian³, HUANG Wei¹, CAO Zhe¹, RONG Yurping^{1*}

1. Institute of Grassland Science, China Agricultural University, Beijing 100094, China

2. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

3. Agro-Environmental Protection Institute of Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China

Abstract In the present paper, the analysis of the content of CP, NDF and ADF in the whole dry hay of oats was carried out by using near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) technique, and in combination with the partial least square (PLS) regression algorithm the calibration analysis was performed at the same time. The results showed that the calibration models developed by the spectral data pretreatment of the second derivative + Norris smoothing, the multivariate scattering correction + second derivative + Norris smoothing, and the multivariate scattering correction were the best for CP, NDF and ADF with the same spectral regions (9 668-4 518, 9 550-5 543, 8 943-4 042 cm^{-1}). All these models yielded coefficients of determination of calibration (r_{cal}^2) for CP and NDF that are both higher than 0.95, and each error lower than 3%, approached the chemical analysis precision. Moreover, the values of (RPD) of CP and NDF were both higher than 3.0. The results of these studies indicate that the contents of CP and NDF can be used to measure various samples in screening and evaluating quality constituents of dry hay in oats. While the effect of ADF modelling was poorer, the coefficients of determination of calibration (r_{cal}^2) and cross validation (r_{cv}^2) for ADF were 0.912 0, 0.855 3 respectively. The root mean square error of calibration, root mean square error of cross validation, and root mean square error of prediction (RMSEE, RMSECV and RMSEP) for ADF were 2.33%, 2.62% and 1.91% respectively, and the precision is near the precision of the chemical analysis. The models of ADF can be used to measure various samples in screening and evaluating quality constituents of dry hay of oats also. This study has proved that NIRS technique can be applied to detect the contents of CP, NDF and ADF in the whole dry hay of oats.

Keywords Dry hay of oats; Quality; Near infrared reflectance spectroscopy(NIRS)

(Received May 26, 2007; accepted Aug. 28, 2007)

* Corresponding author