

# 近红外反射光谱快速测定玉米 DDGS 营养成分的研究

周良娟<sup>1</sup>, 张丽英<sup>1\*</sup>, 张恩先<sup>2</sup>, 隋连敏<sup>1</sup>

1. 中国农业大学动物营养国家重点实验室, 北京 100193

2. 农标普瑞纳(廊坊)饲料有限公司中心实验室, 河北 廊坊 065000

**摘要** 试验探讨了近红外反射光谱测定玉米 DDGS 的 8 项重要营养成分, 包括水分、蛋白、粗脂肪、粗灰分、总磷、中性洗涤纤维、酸性洗涤纤维、粗纤维的可行性。从国内 18 个工厂采集 93 个玉米 DDGS 样品, 使用偏小二乘法, 采取 15 种不同的导数和去散射光谱预处理方法建立近红外模型。在光谱预处理中, 二阶导数产生了较好的预测效果。使用 70 个与 93 个定标样品建立模型, 随着样品量的增加, 模型的预测效果提高。93 个样品所建立模型的定标决定系数( $RSQ_{cal}$ )为 0.94~0.99, 交互验证决定系数(1-VR)为 0.89~0.99, 交互验证  $RPD_{cv}$  为 2.98~14.85。结果表明, 近红外反射光谱可以用于玉米 DDGS 营养成分快速测定。

**关键词** DDGS; 近红外反射光谱; 营养成分

中图分类号: S816.1 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)12-3241-04

## 引言

玉米 DDGS(distillers dried grains with solubles, DDGS)是以玉米为原料, 酒精行业产生的湿酒糟与馏余可溶物按一定比例混合、干燥后的副产品。玉米 DDGS 具有高能、高蛋白的营养特点, 对动物肠道健康有一定的积极作用, 目前已成为一种倍受关注的新型饲料原料。然而, 由于原料来源、生产工艺、可溶物与湿酒糟的混合比例等因素的影响, 其营养组成变异很大<sup>[1]</sup>, 从而影响了其在动物生产中的有效利用。为了在实际生产中科学有效利用玉米 DDGS, 迫切需要建立一种快速方法, 以便对每批产品的实际养分含量进行检测。

近红外反射光谱技术以其快速、无损、成本低、多组分同时检测的优点, 被应用于动物饲料营养成分的测定中<sup>[2]</sup>。目前, 国内外已经开展了玉米、小麦、大豆、鱼粉、饼粕等饲料原料及配合饲料营养成分的近红外测定方法的研究<sup>[3-5]</sup>。然而对于玉米 DDGS 这种新型饲料原料, 国内外均未见使用近红外技术快速分析其营养成分的文献报道。本试验旨在建立玉米 DDGS 的 8 项重要营养成分, 包括水分、粗蛋白、粗脂肪、粗纤维、中性洗涤纤维(NDF)、酸性洗涤纤维(ADF)、粗灰分及总磷的近红外反射光谱预测模型, 并探讨样品数

量、样品变异、成分浓度、实验室检测误差对预测效果的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

本试验于 2007 年~2009 年, 从国内 18 个 DDGS 生产工厂收集了 93 个玉米 DDGS 样品。这些样品代表了广泛的生产年份, 生产类型和生产工艺。样品使用旋风磨(Cyclotec Sample Mill 1093; Tecator, Hoganas, Sweden)粉碎至 0.50 mm, 塑料袋密封, 储存于-18℃冷库中。扫描前, 样品置于室温平衡 24 h 以上。

### 1.2 参比值分析

水分、粗蛋白、粗脂肪、粗纤维、NDF、ADF、粗灰分、总磷分析分别采用 ISO 6496:1999, GB/T 6432-1994, ISO 6492:1999, AOAC 978.10, GB/T 20806-2006, AOAC 973.18, ISO 5984:2002, AOAC 965.17 方法进行。每个样品平行分析 2 次, 取平均值作为样品参比值, 以原样基础表示成分含量。根据 Kovalenko 等<sup>[6]</sup>的公式计算本试验所有样品的实验室检测误差(SEL), 相对实验室检测误差(RSEL)根据  $SEL/\text{mean} \times 100\%$  进行计算。

### 1.3 仪器

收稿日期: 2011-03-08, 修订日期: 2011-06-28

基金项目: 国家公益性行业(农业)科研专项项目(200903006)资助

作者简介: 周良娟, 女, 1976 年生, 中国农业大学动物科技学院博士研究生

e-mail: zhouliangjuan@sina.com

\* 通讯联系人 e-mail: zhangliying01@sina.com

使用 FOSS 公司生产的 NIRSystems 6500 型近红外分析仪(Silver Springs, MD, USA)进行光谱收集, 仪器配备移动式样品池及标准陶瓷片。样品装载于 1/4 矩形杯中(4.6 cm 宽, 5.7 cm 长), 扫描范围 400~2 498 nm, 波长间隔 2 nm。每个样品重复装样及扫描 2 次, 取平均值, 并转化为  $\log 1/R$  形式记录光谱数据。使用化学计量学软件 WinISI II ver. 1.50(Infrasoft International, Port Matida, PA)进行仪器操作和定标。

#### 1.4 模型建立与验证

样品按照 3:1 的比例, 随机分成样品集 1( $N=70$ )和样品集 2( $N=23$ ), 其中样品集 1 用于定标, 样品集 2 用于外部验证。为了考察样品数量对预测效果的影响, 所有样品合并组成全集( $N=93$ ), 再次进行定标。

使用改进偏最小二乘法(modified partial least squared, MPLS)建立定标模型。为消除光谱信号的基线漂移、随机噪音及颗粒度不均匀引起的散射, 光谱采用三种去散射处理和五种导数处理结合, 共 15 种光谱预处理方法。三种去散射处理包括无散射(None), 标准正态变量校正结合去除趋势校正(SNVD), 加权多元去散射校正(WMSC)。五种导数处理包括 0,0,1,1; 1,4,4,1; 2,4,4,1; 1,10,10,1; 2,10,10,1; 4 个数值依次代表导数处理的阶数、导数的数据间隔、平滑点数及二次平滑点数。模型建立过程中, 定标集被分成 6 个交互验证组。以最小交互验证标准差(SECV)确定最佳主因子数。异常值判断与剔除是影响模型预测效果的关键因素<sup>[8]</sup>, 本试验采用两轮异常值剔除过程, 剔除光谱异常值( $GH \geq 10$ )及化学异常值( $T > 2.5$ )。以最高交互验证决定系数(1-VR)和最低 SECV 值确定最佳定标模型。衡量定标效果的统

计参数还包括定标决定系数( $RSQ_{cal}$ )及定标标准差(SEC)。

模型内部验证采用交互验证的方法。同时, 使用独立验证集进行外部验证。当使用全集( $N=93$ )建立模型时, 只进行内部验证。衡量模型预测效果的统计参数为 1-VR、SECV、验证决定系数( $RSQ_{val}$ )、验证标准差(SEP)、相对分析误差(RPD)。交互验证及外部验证 RPD 分别表示为  $RPD_{CV}$  ( $RPD_{CV} = SD/SECV$ )及  $RPD_{val}$  ( $RPD_{val} = SD/SEP$ ), 根据 AACC 39-00<sup>[8]</sup>, 当  $RPD \geq 2.5$  时, 模型适于日常分析。

考察定标样品量( $N=70$  与  $N=93$ )对于模型预测效果的影响。为探讨样品数据特性对预测精度的影响, 计算  $RPD_{CV}$  值与各样品特性的 Pearson 相关系数, 包括平均含量(Mean)、含量标准差(SD)、变异系数(CV)、实验室检测误差(SEL)、相对实验室检测误差(RSEL)。所有计算分析使用 SPSS 13.0 统计软件<sup>[10]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 玉米 DDGS 的营养成分

表 1 列出了玉米 DDGS 全集、样品集 1 及样品集 2 的营养成分含量。93 个玉米 DDGS 的营养成分平均值与已有报道相近<sup>[1]</sup>。而且由于所采集的玉米 DDGS 来源于不同的厂家、生产工艺和生产年份, 营养成分变异较大, 含量分布范围较宽, 具有较强的代表性。三个样品集中, 各营养成分的平均值(Mean)和标准差(SD)相近, 表明三个样品集具有相似的样品分布。各营养成分参比值检测 RSEL 值较低, 表明参比值检测准确性较高。

Table 1 Nutrient composition (%) of corn DDGS (as-fed basis)

成分	全集( $N=93$ )						样品集 1( $N=70$ )				样品集 2( $N=23$ )			
	Range	Mean	SD	CV	SEL	RSEL	Range	Mean	SD	CV	Range	Mean	SD	CV
水分	4.55~12.57	8.92	1.622	18.19	0.089	1.00	4.55~12.57	8.87	1.613	18.18	5.18~11.68	9.05	1.678	18.54
粗蛋白	22.26~31.12	26.79	1.864	6.96	0.172	0.64	22.26~31.12	26.73	1.887	7.06	23.92~30.88	26.95	1.823	6.76
粗脂肪	2.69~16.59	9.93	3.115	31.37	0.051	0.51	2.69~16.59	9.85	3.069	31.15	3.58~15.87	10.16	3.308	32.57
粗灰分	1.87~6.84	4.52	0.999	22.12	0.043	0.95	2.10~6.84	4.56	1.017	22.29	1.87~5.92	4.38	0.951	21.71
总磷	0.04~0.69	0.40	0.145	36.41	0.012	3.00	0.04~0.69	0.40	0.150	37.17	0.06~0.56	0.39	0.125	32.12
NDF	34.44~60.63	42.74	5.548	12.98	0.821	1.92	34.44~60.63	42.85	5.886	13.74	35.37~51.46	42.39	4.462	10.53
ADF	8.96~28.35	12.88	3.583	27.82	0.306	2.38	8.96~28.35	13.01	3.810	29.28	9.12~18.57	12.47	2.815	22.57
粗纤维	7.02~22.65	9.86	2.395	24.29	0.246	2.50	7.02~22.65	9.93	2.625	26.43	7.72~12.33	9.65	1.518	15.74

### 2.2 玉米 DDGS 的近红外反射光谱及光谱预处理的影响

93 个玉米 DDGS 的近红外反射光谱如图 1 所示。样品原始光谱[图 1(a)]在近红外谱区出现明显吸收光谱, 但其沿 Y 轴基线漂移现象较为严重。使用二阶导数处理后, 其光谱[图 1(b)]漂移现象降低, 并观察到更加丰富的吸收峰, 光谱差异更加明显。已有研究表明, 导数处理, 特别是二阶导数处理可以产生更明显的光谱差异<sup>[10]</sup>, 并可以消除样品颗粒度差异的影响<sup>[11]</sup>。Fernández-cabanás 等<sup>[7]</sup>在建立粉碎配合饲料粗蛋白、粗纤维近红外定标模型时发现, 单独或与去散射方法结合使用二阶导数时, 可获得较好的预测效果。本试验中, 不论是使用样品集 1( $N=70$ )(表 2), 还是全集( $N=93$ )(表 4)

建立的模型, 导数特别是二阶导数处理都产生了较好的预测效果, 而最佳去散射方法在不同的营养成分间并不一致。

### 2.3 样品数量对模型精度和稳定性的影响

表 2 列出了基于样品集 1( $N=70$ )所建立最优模型的定标效果及交互验证效果。各营养成分的定标决定系数( $RSQ_{cal}$ )为 0.91~0.99, 交互验证决定系数(1-VR)为 0.80~0.99。除粗灰分外, 其交互验证  $RPD_{CV}$  值都高于 2.5, 表明所建立模型可用于日常检测。利用 23 个独立样品(样品集 2)对所建立模型进行外部验证, 结果如表 3 所示。除灰分和总磷外, 其他指标外部验证  $RPD_{val}$  都高于 2.5, 表明所建立的近红外模型预测性能较好。

Table 2 Calibration (developed by 70 samples) and cross-validation statistics of corn DDGS

成分	去散射	导数	主成分数	定标结果				交互验证结果			
				N	Mean	SD	SEC	RSQ <sub>cal</sub>	SECV	1-VR	RPD <sub>CV</sub>
水分	WMSC	1,10,10,1	12	69	8.85	1.615	0.194	0.99	0.257	0.98	6.28
粗蛋白	SNVD	2,10,10,1	13	68	26.64	1.845	0.200	0.99	0.474	0.94	3.89
粗脂肪	WMSC	2,10,10,1	10	68	9.76	3.002	0.143	0.99	0.232	0.99	12.92
粗灰分	SNVD	2,10,10,1	10	68	4.60	1.008	0.254	0.94	0.458	0.80	2.20
总磷	SNVD	0,0,1,1	10	68	0.40	0.151	0.044	0.91	0.057	0.86	2.64
NDF	WMSC	2,4,4,1	7	69	42.83	5.928	1.180	0.96	2.029	0.89	2.92
ADF	SNVD	2,10,10,1	10	67	12.77	3.650	0.568	0.98	0.995	0.93	3.67
粗纤维	WMSC	2,10,10,1	10	68	9.75	2.155	0.456	0.96	0.722	0.89	2.99

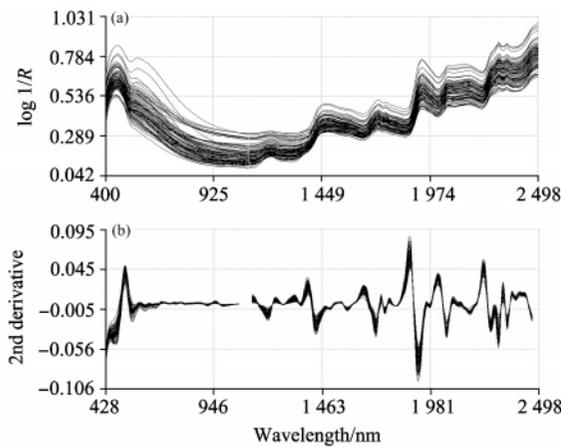


Fig 1 Reflectance spectra of corn DDGS

(a): Raw spectra; (b): Derivative 2,10,10,1

试验中,虽然使用样品集 1(N=70)所建立的模型取得了较好的定标及验证效果,但其灰分及总磷定标效果并不理想。样品量的增加可以提高模型的预测精度<sup>[12]</sup>。本试验使用全集(N=93)作为定标集建立近红外定标模型,其最优模型定标及交互验证效果见表 4。其定标决定系数(RSQ<sub>cal</sub>)为 0.94~0.99,交互验证决定系数(1-VR)为 0.89~0.99,交互验证 RPD<sub>CV</sub>为 2.98~14.85。基于全集所建立模型的交互验证标准差(SECV)进一步降低,交互验证 RPD<sub>CV</sub>高于样品集 1(N=70)所建立的模型,表明随着样品量的增加,模型的预测精度和稳定性进一步提高。与玉米、豆粕等“纯”饲料原料

相比,玉米 DDGS 成分组成相对复杂<sup>[13]</sup>,较高数量的定标样品数是保证其模型准确性和稳定性的重要因素。

Table 3 External validation statistics of corn DDGS

成分	N	Mean	SD	SEP	RSQ <sub>val</sub>	RPD <sub>val</sub>
水分	23	9.05	1.678	0.345	0.98	4.86
粗蛋白	23	26.95	1.823	0.340	0.97	5.36
粗脂肪	23	10.16	3.308	0.206	0.99	16.06
粗灰分	23	4.38	0.951	0.457	0.79	2.08
总磷	23	0.39	0.125	0.054	0.84	2.31
NDF	23	42.39	4.462	1.557	0.88	2.87
ADF	23	12.47	2.815	1.038	0.88	2.71
粗纤维	23	9.65	1.518	0.515	0.88	2.95

2.4 样品特性对模型效果的影响

试验中,不同的营养成分,其定标及预测效果并不一致(表 2~表 4)。近红外模型的准确性和稳定性除受到仪器、定标方法、预处理方法、样品数量等影响外,还受到其样品集本身特性(含量、变异)<sup>[14]</sup>及参比方法检测准确性<sup>[4]</sup>的影响。但本试验没有得到平均含量(Mean)、含量标准差(SD)、变异系数(CV)、实验室检测误差(SEL)、相对实验室检测误差(RSEL)等指标与预测效果(RPD<sub>CV</sub>)之间的显著相关关系,这可能是由于某些数据参数同时对模型精度产生影响所致。但从本试验也可发现,对于含量变异较大,且参比方法准确性较高的营养成分,如粗脂肪和水分,其 RPD<sub>CV</sub>(基于 93 个定标样品)分别达到 14.85 和 6.51,表现出较好的预测性能。

Table 4 Calibration (developed by 93 samples) and cross-validation statistics of corn DDGS

成分	去散射	导数	主成分数	定标结果				交互验证结果			
				N	Mean	SD	SEC	RSQ <sub>cal</sub>	SECV	1-VR	RPD <sub>CV</sub>
水分	WMSC	1,10,10,1	14	90	8.91	1.632	0.200	0.99	0.251	0.98	6.51
粗蛋白	SNVD	2,10,10,1	14	93	26.79	1.864	0.213	0.99	0.377	0.96	4.95
粗脂肪	WMSC	2,10,10,1	10	92	9.93	3.131	0.153	0.99	0.211	0.99	14.85
粗灰分	SNVD	2,10,10,1	13	91	4.54	0.987	0.194	0.96	0.331	0.89	2.98
总磷	SNVD	0,0,1,1	11	88	0.40	0.147	0.036	0.94	0.043	0.91	3.44
NDF	WMSC	2,4,4,1	8	91	42.74	5.607	0.955	0.97	1.494	0.93	3.75
ADF	SNVD	2,10,10,1	9	90	12.67	3.427	0.624	0.97	0.902	0.93	3.80
粗纤维	WMSC	2,10,10,1	11	91	9.82	2.373	0.414	0.97	0.673	0.92	3.53

### 3 结 论

试验探讨了近红外反射光谱测定玉米 DDGS 8 项重要营养成分的可行性, 得出以下主要结论。

所建立模型(基于 93 个定标样品)定标决定系数( $RSQ_{cal}$ )为 0.94~0.99, 交互验证决定系数(1-VR)为 0.89~0.99, 交互验证  $RPD_{CV}$  为 2.98~14.85, 适于玉米 DDGS 的

日常分析。

在光谱预处理中, 导数特别是二阶导数处理产生了较好的预测效果, 但不同营养成分的最佳去散射方法不一致。

随着定标集样品数量的增加, 模型的精度和稳定性也随着得到提高。对于 DDGS 这种组成复杂的饲料原料, 为确保实际生产中模型的准确性和适用性, 应尽可能扩大定标集样品来源范围。

### References

- [ 1 ] Spiehs M H, Whitney M H, Shurson G C. *Journal of Animal Science*, 2002, 80: 2639.
- [ 2 ] Givens D I, De Boever J L, Deaville E R. *Nutrition Research Reviews*, 1997, 10: 83.
- [ 3 ] Williams P C, Norris K H, Sobering D C. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 1985, 33(2): 239.
- [ 4 ] Fontaine J, Hørr J, Schirmer B. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2001, 49(1): 57.
- [ 5 ] Fernández-Ahumada E, Guerrero-Ginel J E, Pérez-Marín D, et al. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2008, 16(3): 285.
- [ 6 ] Kovalenko I G, Rippke G R, Hurburgh C R. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2006, 54(10): 3485.
- [ 7 ] Fernández-cabanás V M, Garrido-varo A, Pérez-marín D, et al. *Applied spectroscopy*, 2006, 60(1): 17.
- [ 8 ] AACC, *Near-Infrared Methods-Guidelines for Model Development and Maintenance*. AACC 39-00.
- [ 9 ] SPSS Inc., *SPSS for Windows, Release 13.0*. SPSS Inc., USA: Chicago, IL.
- [ 10 ] Norris K H, Barnes R F, Moore J E, et al. *Journal of Animal Science*, 1976, 43: 889.
- [ 11 ] Norris K H, Williams P C. *Cereal Chemistry*, 1984, 61(2): 158.
- [ 12 ] Fassio A, Fernández E G, Restaino E A, et al. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2009, 67: 59.
- [ 13 ] Belyea R L, Rausch K D, Tumbleson M E. *Bioresource Technology*, 2004, 94: 293.
- [ 14 ] Windham W R, Morrison W H. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 1998, 6: 229.

## Study on Rapid Determination of Nutrient Composition in Corn Distillers Dried Grains with Solubles by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy

ZHOU Liang-juan<sup>1</sup>, ZHANG Li-ying<sup>1\*</sup>, ZHANG En-xian<sup>2</sup>, SUI Lian-min<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Animal Nutrition, China Agricultural University, Beijing 100193, China

2. Central Laboratory, Agribrands Purian (Langfang) Feedmill Co. Ltd., Langfang 065000, China

**Abstract** The possibility of using near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) for quantitative determination of 8 important nutrient compositions, including moisture, crude protein, ether extract, ash, total phosphorus, neutral detergent fiber, acid detergent fiber and crude fiber in corn DDGS was investigated in the present study. Ninety-three samples were collected from 18 plants in China over a three years period. Calibrations were performed by modified partial least squared algorithm and 15 different derivatives plus scatter correction spectral pretreatments. The results showed that the second derivative mathematical treatment gave the best prediction performance for most constituents. The prediction performance of models developed using 93 calibration samples was better than that developed using 70 samples. The coefficients of determination for calibration ( $RSQ_{cal}$ ), coefficients of determination for cross-validation (1-VR), and  $RPD_{CV}$  of cross-validation in models developed using 93 samples were 0.94~0.99, 0.89~0.99, and 2.98~14.85, respectively. These results indicate that NIRS can be used as a quantitative method for rapid determination of nutrient composition in corn DDGS.

**Keywords** Distillers dried grains with solubles; Near-infrared reflectance spectroscopy; Nutrient composition

\* Corresponding author

(Received Mar. 8, 2011; accepted Jun. 28, 2011)