

近红外光谱法估测饲料用裸大麦品质的应用研究*

马学增 王吉祥 彭玉魁

(陕西省农业科学院农业测试中心 杨陵 712100)

任 鹏 陈雪秀 杜 荣

(中国农业科学院畜牧研究所)

摘要 应用近红外光谱分析法(NIRS)估测饲料用裸大麦中粗蛋白质、粗纤维、粗灰分、水分的含量与化学方法之间相关性高,误差小。42份样品定标结果,复合相关系数(MR)分别为0.9762、0.7826、0.6158、0.9408,标准误差(SE)为0.3210、0.1930、0.3140、0.1520,22份裸大麦样品检验结果,相关系数(r)分别为0.933、0.397、0.409、0.762,估测标准误(SEP)为0.421、0.197、0.157、0.512;估测13种氨基酸含量,除色氨酸和胱氨酸外,相关系数均在0.9以上,变异系数(C.V.)均小于6%。说明采用NIRS方法测定裸大麦的粗蛋白、粗纤维、粗灰分、水分以及氨基酸含量不仅可行,而且具有快速、简便、低耗、准确等优点。

关键词 裸大麦;近红外光谱;品质估测

测定饲料营养成分是评定饲料营养价值的基础。自70年代后期,美国发明应用近红外光谱(NIRS)分析技术以来,使饲料营养价值评定工作进入一个新阶段。本研究目的在于确定NIRS法在饲料品质监测上的应用价值。

1 材料与方 法

1.1 采样与制样 供试材料由我们和中国农科院畜牧研究所委托内蒙古草原研究所在全国11省(市)采集样品104套,其中用于测定粗蛋白、粗纤维、粗灰分、水分的定标样品42套,检验样品22套;用于测定各种氨基酸的定标样品30套,检验样品10套。每套样品重3kg,用封闭式饲料粉碎机粉碎,通过1mm孔筛,混合均匀后,按4分法取样,取出3份置冷暗处,一份用作实验室化学分析,一份用于NIRS定标,一份作标样充氮后进行低温保存。

样品用对角线方块法或联立法配制成一定梯度的样品22套,混合均匀后送实验室进行化学测定。配制样品的化学成分含量以实验室测值为准。

1.2 实验室化学法分析 粗蛋白用Foss16210自动凯氏定氮仪测定,允许误差0.3%;粗纤维用巩县机械厂仿Fecotor自动纤维仪测定,允许误差2%;粗灰分用550℃ 4h灼烧法测定,允许误差0.001g;水分用105℃烘干法测定,允许误差0.2%。

氨基酸全量分析采用日立835-50型氨基酸自动分析仪测定,其中苏氨酸、丝氨酸、缬氨酸、苯丙氨酸、赖氨酸、精氨酸、酪氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、蛋氨酸和组氨酸采用盐酸水解法预处理后上机测定;胱氨酸采取蛋白质水解液的过甲酸氧化法预处理后上机测定;色氨酸采用碱

* 本研究在中国农科院畜牧所张子仪研究员指导下进行,中国农科院吴秀琴研究员帮助近红外上机测试,谨致谢意!参加部分工作的还有:段敏、温瑞云、李亚兰、王仕军、林琳、李岚、寇自农、杨蓉、张建新、杨鹏、张津立、宋建华。

收稿日期 1991-10-23 修订日期 1992-01-08

水解法预处理后上机测定。

1.3 NIRS 分析法 粗蛋白、粗纤维、粗灰分和水分含量用美国太平洋公司生产的 6250 型近红外光谱仪连接北极星电子计算机和打印机进行分析,样品的定标和检验全部由计算机控制。在 64 份材料中按照粗蛋白、粗纤维、粗灰分和水分含量梯度,随机选取 42 份样品作为定标样,22 份样品作为检验样。其中实验室配制的样品一部分参与定标,一部分参与检验。并打印出定标参数:波长,回归常数,定标复合相关系数(MR)、标准误差(SE)及检验的相关系数(r)和检验标准误差(SEP)。

氨基酸全量的 NIRS 分析用美国 Nectec 公司生产的 FQA51A 型饲料品质分析仪,以 30 个样品光谱数据的二阶导数($d^2 \log I/R$)与化学法测值进行逐步回归分析,选择最佳波长点组合,并以此求得氨基酸含量的 NIRS 定标方程,另 10 个未参与定标的样品进行精度检验。

2 结果与分析

2.1 裸大麦 4 种成分实验室测值与 NIRS 定标和检验

2.1.1 实验室测值 粗蛋白、粗纤维、粗灰分及水分含量测定结果平均值分别为 12.41%、2.10%、1.99% 和 9.27%,标准差分别为 1.48、0.40、0.24 及 0.95。蛋白质含量最高的达 16.62%,最低的只有 9.91%,说明蛋白质的含量变幅较大,其它成分则较小(表 1)。基本满足近红外定标的要求。

2.1.2 NIRS 定标和检验结果 用 NIRS 法测定裸大麦中粗蛋白、粗纤维、

表 1 裸大麦 4 种成分实验室测值

Table 1 Laboratory values of 4 contents of bare barley

项目 Item	粗蛋白 Crude protein	粗纤维 Crude fiber	粗灰分 Crude ash	水分 Moisture
样品数 No. of sample	64	64	64	64
含量(%) Contents	9.91~16.62	1.36~3.39	1.44~2.62	8.25~11.95
平均值% Mean	12.41	2.10	1.99	9.72
标准差(SD) Standard deviation	1.48	0.40	0.24	0.95

表 2 裸大麦样品 4 种成分 NIRS 定标和检验结果

Table 2 Results of calibration and inspection of 4 contents of bare barley by NIRS method

成分 Contents	定标 Calibration					检验 Inspection		
	样品数 No. of sample	测定波长 λ.nm	数学方法 Math	复合相 关系数 MR	标准误 SE	样品数 No. of sample	相关系数 r	估测标准误 SEP
粗蛋白 Crude protein	42	2154/2262	1D	0.9762	0.3210	22	0.933	0.421
		2294/2086						
粗纤维 Crude fiber	42	2154/2262	1D	0.9821	0.2830	22	0.925	0.446
		2294/2086						
		1934/1668						
粗灰分 Crude ash	42	2228/2082	1D	0.7826	0.1930	22	0.391	0.197
		2484/1404						
水分 Moisture	42	1284/1838	1D	0.6158	0.1520	22	0.499	0.125
		2278/2358						
		2002/2358		0.9408	0.3140	22	0.762	0.5120
		2041/2094						
		2336/2318						

粗灰分及水分含量的定标和检验均得到较好的结果(表 2)。蛋白质选用 3 对波长定标结果较 2 对波长好,但检验结果较差。4 种营养成分定标样品的 NIRS 与实验室(简称 Lab.)测值之间相关关系见图 1。

2.2 裸大麦氨基酸全量的 NIRS 定标与检验

2.2.1 定标结果

将 40 个裸大麦样品,分别对 13 种氨基酸含量的实验室化学法测值输入近红外分析仪并进行定标结果表明,苏氨酸、丝氨酸、缬氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、赖氨酸、精氨酸、胱氨酸、异亮氨酸、亮氨酸的 NIRS 测值与化学法测值的复合相关系数均在 0.9 以上;色氨酸的相关系数稍低,为 0.875;蛋氨酸和组氨酸的相关系数很低,分别为 0.369 和 0.440。

用 30 个裸大麦样品对上述相关系数高的 11 种氨基酸含量建立 NIRS 定标公式,结果为:苏氨酸、丝氨酸、缬氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、赖氨酸、精氨酸、异亮氨酸和亮氨酸定标的相关系数均在 0.950 以上,且变异系数在 6% 以下(表 3 和图 2),定标效果较好。而色氨酸和胱氨酸的相关系数都是 0.870,明显低于上述氨基酸,变异系数分别为 19.8% 和 8.8%,定标效果差。

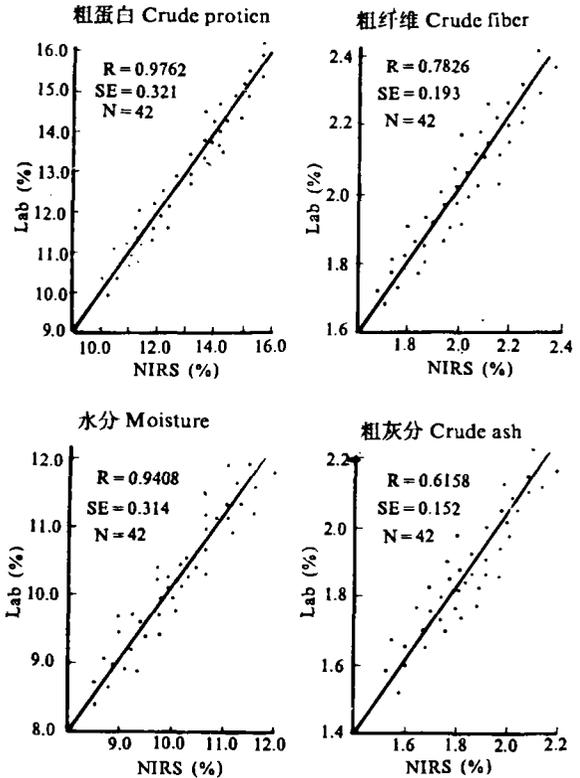


图 1 裸大麦 4 种成分实验室测值与 NIRS 测值相关图

Fig 1 Correlation of crude protein crude fiber crude ash and water values of bare barley between Chemical and NIRS methods

表 3 裸大麦样品的氨基酸含量定标结果

Table 3 Results of calibration for amino acids of bare barley

氨基酸 Amino acids	样品数 No. of sample	最佳波长组合 Optimized combination of NIRS wavelength	复合相 关系数 MR	残余标 准差 RSD(%)	变异系数 C. V. (%)	氨基酸含量范围 Range of AA contents
苏氨酸(THR)	30	409/60	-0.961	0.02	4.9	0.33~0.65
丝氨酸(SER)	30	410/99	-0.966	0.03	5.0	0.40~0.79
缬氨酸(VAL)	30	411/124	-0.966	0.03	2.3	0.50~0.95
酪氨酸(TYR)	30	414/633	-0.964	0.02	5.7	0.30~0.67
苯丙氨酸(PHE)	30	433/494	-0.974	0.04	5.5	0.49~1.15
赖氨酸(LYS)	30	407/700	-0.951	0.02	5.2	0.36~0.61
精氨酸(ARG)	30	411/701	-0.969	0.03	4.5	0.48~0.95
胱氨酸(CYS)	30	406/581	-0.872	0.02	8.8	0.18~0.37
异亮氨酸(ILE)	30	410/97	-0.975	0.02	4.9	0.32~0.69
亮氨酸(LEU)	30	410/60	-0.985	0.03	3.8	0.65~1.40
色氨酸(TRY)	30	583/582	-0.875	0.03	19.8	0.10~0.46

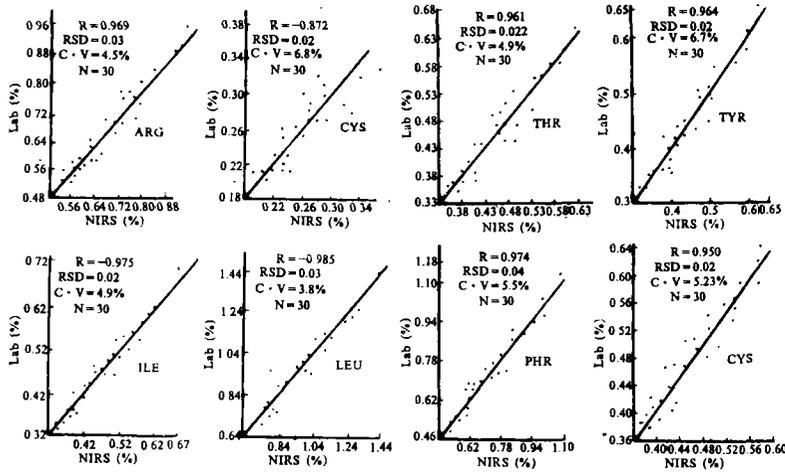


图 2 裸大麦定标样品氨基酸实测值与 NIRS 测值相关图

Fig 2 Correlation of amino acid values of bare barley between Chemical and NIRS methods

2.2.2 定标方程效果检验 用 9~10 个未参与定标的裸大麦样品对上述氨基酸进行检验结果表明,所建立的定标方程中,色氨酸的检验效果最差,实验室化学法测值与 NIRS 法测值间的相关系数只有 0.410,变异系数达 15.4%,说明这一定标方程实用价值不大。其它氨基酸定标方程的 NIRS 法测值与实验室化学法测值的相关系数在 0.880 以上;除赖氨酸和精氨酸的变异系数略>5%以外,其它均<5%,完全可以用于估测饲料用裸大麦的氨基酸含量(表 4)。

表 4 氨基酸定标方程的检验结果

Table 4 The results of inspecting of calibration and equations of amino acids

氨基酸 Amino acids	样品数 No. of sample	NIRS 估测值与 实验室化学测 值均数差 Bias (%)	NIRS 估测值与 实验室化学测 值均方根 RMS (%)	NIRS 估测值与 实验室化学测 值相关系数 r	估测标 准误差 SEP (%)	变异系 数 C. V. (%)	氨基酸含 量范围 Range of AA contents
苏氨酸(THR)	10	0.003	0.016	0.955	0.015	4.22	0.37~0.47
丝氨酸(SER)	10	-0.001	0.019	0.961	0.016	3.34	0.46~0.64
缬氨酸(VAL)	10	-0.002	0.015	0.979	0.012	2.33	0.55~0.71
酪氨酸(TYR)	10	-0.002	0.013	0.971	0.011	2.57	0.33~0.48
苯丙氨酸(PRE)	10	-0.006	0.015	0.994	0.013	2.25	0.53~0.84
赖氨酸(LYS)	9	-0.005	0.031	0.911	0.026	6.50	0.36~0.57
精氨酸(ARE)	10	0.004	0.033	0.882	0.032	5.70	0.54~0.71
胱氨酸(CYS)	10	-0.004	0.012	0.992	0.006	2.40	0.22~0.37
异亮氨酸(ILE)	10	-0.0002	0.017	0.947	0.016	4.40	0.35~0.50
亮氨酸(LEU)	10	-0.005	0.026	0.987	0.024	2.94	0.70~0.12
色氨酸(TRY)	10	0.019	0.031	0.410	0.023	15.4	0.12~0.20

分析个别氨基酸定标效果差的原因之一是样品氨基酸含量较低,因为 NIRS 分辨率低,样品含量低时易产生较大误差。从本试验实测的氨基酸平均含量可知(表 5),蛋氨酸、组氨酸和色氨酸含量最低(0.2% 以下),其定标效果都不好。影响蛋氨酸定标效果的另一个原因可能是化学测值不准确的缘故。本试验用的蛋氨酸由于测定前的预处理未考虑其氧化问题,未进行单

独处理,可能因氧化而造成损失,致使回收率达不到 100%。从另一种意义上说,NIRS 定标在某种程度上可以检验样品化学测值的准确性。

表 5 裸大麦各种氨基酸的平均含量

Table 5 The mean values of amino acids of bare barley

氨基酸 AA	THR	SER	GLY	VAL	MET	TYR	PHE	LYS	HIS	CYS	ILE	LEU	TRY	ARG
平均含量 Mean	0.41	0.50	0.51	0.60	0.13	0.38	0.62	0.43	0.18	0.24	0.40	0.80	0.10	0.60

3 小结

a 通过对裸大麦 4 种营养成分的化学法测值与 NIRS 法估测值比较,粗蛋白: $r=0.933$, $SEP=0.421$;粗纤维: $r=0.397$, $SEP=0.197$;粗灰分: $r=0.409$, $SEP=0.157$;水分: $r=0.762$, $SEP=0.512$ 。可见,用 NIRS 法监测饲料质量,尽管成分间有差异,但均可得到满意的结果,达到国际允许误差范围。

b 用 NIRS 法对裸大麦的 13 种氨基酸含量进行估测结果,苏氨酸、丝氨酸、缬氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、赖氨酸、精氨酸、胱氨酸、异亮氨酸和亮氨酸的定标结果都较好,NIRS 法测值与化学方法测值间的相关系数除胱氨酸为 0.870 外,均在 0.9 以上,用未参与定标的 10 个裸大麦样品进行精度检验,SEP 分别为 0.015、0.016、0.012、0.011、0.013、0.026、0.032、0.006、0.016、0.024,效果很好,说明用 NIRS 法估测这几种氨基酸均达到与实验室化学方法测值接近的水平。另外,NIRS 法快速易测,只要一次性的设计所需测定饲料实体标样及定标工作。笔者认为应用 NIRS 法估测饲料中的氨基酸含量是可行的。含量较低的氨基酸:蛋氨酸、组氨酸、色氨酸等定标效果不好,相关系数低,变异系数大,达不到预测的效果,尚待今后继续研究。

参 考 文 献

- 1 Norris K H Barnes R F. Infrared reflectance analysis of nutritive value of feedstuffs technical paper of pacific scientific company, NIRS 2000 July, 1976;
- 2 Marten G C Shenk J S & Barton II F E. Near infrared reflectance spectroscopy (NIRS). Analysis of forage quality USDA-Agricultural research service Agriculture Handbook: 643
- 3 Williams P C. Application of Near infrared reflectance spectroscopy to analysis of cereal grains and oilseeds Chemistry July-August, 1975; 52(4)
- 4 Williams P C Norris K H Sobering D C Determination of protein and moisture in wheat and barley by Nearinfrared transmission J. Agric. Food Chem, 1985; (33):239~244
- 5 Day M S Fearn F R B. Near infrared reflectance as an analytical technique part I. History and Development April issue of laboratory practice.
- 6 Iwamoto M, Norris K H. and Kimura S. Rapid prediction of Chemical compositions for wheat, soybean, pork and fresh potatoes by near infrared spectrophotometric analysis technical paper of pacific scientific company NIRS 1012 1981;
- 7 Rosenthal R D An Introduction to Near Infrared quantitative analysis technical paper of pacific scientific company NIRS 1000 1977
- 8 冯平,张子仪. 近红外光谱分析技术在小麦麸的饲料营养价值评定上的应用. 中国畜牧杂志,1986,(2):10~14
- 9 魏瑞兰,张子仪. 近红外光谱分析技术在花生饼(粕)可利用氨基酸评定上的应用. 中国畜牧杂志,1987,(6):3~7

APPLICATION OF NEAR INFRARED REFLECTANCE SPECTROPHOTOMETER (NIRS) FOR APPRAISING QUALITY OF THE BARE BARLEY USED FOR FEEDSTUFFS

Ma Xuezheng Wang Jixiang Peng Yūkui

(Shaanxi Academy of Agricultural Sciences, Yangling 712100)

Ren Peng Chen Xuexiu Du Rong

(Institute of Animal Sciences, CAAS)

ABSTRACT

There was a high correlation between the NIRS method and the Chemical for the measurement in appraising of the quality of bare barley used for feedstuffs. The standard error was little. The results of testing 42 samples showed that multiple correlation and variation coefficients of quality indexes between Chemical analysis and NIRS were 0.9762, 0.7826, 0.6158, 0.9408 respectively, standard error were 0.3210, 0.1930, 0.3140, 0.1520; Results of testing 22 samples of the bare barley showed that the correlation indexes were 0.933, 0.397, 0.409, 0.762 respectively. The results of evaluation for 13 amino acids contents showed that their correlation coefficient were all more than 0.9, C. V. were all less than 6% except that of TRY, CYS. Suggesting that not only the NIRS method applied for monitoring crude protein, crude fiber, crude ash, moisture contents and amino acids is practical, but also has many advantages such as fast, simple, low-cost and accurate.

Key Words Bare barley; Near infrared reflectance spectrophotometer (NIRS), Appraise quality.