

基于近红外光谱法快速检测藜麦纤维含量

曹晓宁^{1,2,3},田翔^{1,2,3},王君杰^{1,2,3},刘思辰^{1,2,3},穆志新^{1,2,3},陆平⁴,陶梅⁴,乔治军^{1,2,3*}

(1. 山西省农业科学院农作物品种资源研究所,山西太原 030031;2. 农业部黄土高原作物基因资源与种质创制重点实验室,山西太原 030031;3. 杂粮种质资源发掘与遗传改良山西省重点实验室,山西太原 030031;4. 中国农业科学院作物科学研究所,北京 100081)

摘要 [目的]探索一种快速测定完整藜麦籽粒纤维含量的方法。[方法]采集 100 个藜麦样品的近红外光谱,运用近红外光谱分析技术建立数学模型并进行预测。[结果]在 10 000~4 000 cm⁻¹ 波长范围内,运用一阶导数+矢量归一化光谱方法进行预处理,结合化学方法所得数据建立藜麦粗纤维近红外定量模型,校正和预测效果最佳,所得的粗纤维近红外定量模型的交叉验证决定系数为 0.884 8,外部验证决定系数为 0.876 1。[结论]以完整藜麦籽粒为样品所建立的纤维 NITS 模型可用于藜麦纤维含量的快速检测。
关键词 藜麦;纤维;近红外光谱技术
中图分类号 O657.33 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)15-017-03

Rapid Detection on Quinoa Fiber Based on the Near Infrared Spectroscopy
CAO Xiao-ning^{1,2,3}, TIAN Xiang^{1,2,3}, WANG Jun-jie^{1,2,3}, QIAO Zhi-jun^{1,2,3*} et al (1. Institute of Crop Germplasm Resources, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan, Shanxi 030031; 2. Key Laboratory of Crop Gene Resources and Genetic Improvement of Germplasm Enhancement on Loess Plateau, Ministry of Agriculture, Taiyuan, Shanxi 030031; 3. Shanxi Key Laboratory of Genetic Resources and Genetic Improvement of Minor Crops, Taiyuan, Shanxi 030031)
Abstract [Objective] To explore a rapid determination method for fiber content in grains of quinoa. [Method] Near infrared spectra of 100 quinoa samples were collected. The predicted models for quantitative analysis of fiber contents in the grains was built using near infrared transmittance spectroscopy (NITS). [Result] In the wavelength range of 10 000 - 4 000 cm⁻¹, we set up near infrared quantitative model of quinoa crude fiber via first derivative + vector normalization preprocessing and combining with the data from chemical methods. Meanwhile, calibration and prediction effect were the best, and then the cross validation decision coefficient (R^2_{cv}) and external validation decision coefficient (R^2_{val}) of fiber by near infrared quantitative model were 0.884 8 and 0.876 1, respectively. [Conclusion] The model of NITS about complete grains quinoa fiber can be available for fast detecting quinoa fiber content.
Abstract *Chenopodium quinoa* Willd.; Fiber; Near infrared spectroscopy

藜麦(*Chenopodium quinoa* Willd.)又名昆诺阿藜、南美藜等,是一种原产于南美洲安第斯山地区的 1 年生藜科草本植物,已有 5 000 多年的种植历史^[1-2]。藜麦含有丰富的蛋白质、脂肪、淀粉、纤维素等,具有很高的营养价值,被古印加人称为“粮食之母”^[3]。Ruales 等^[4]研究认为藜麦总膳食纤维含量为 13.4%,其中 2.4% 为可溶性纤维,而 11.0% 为难溶性纤维。这 2 种纤维素对调节血糖水平、降低胆固醇含量和保护心脏都有非常重要的作用。同时,由于煮熟的藜麦籽粒体积增大 3~4 倍,而且藜麦富含的膳食纤维吸水能力强,摄食后具有饱腹感,有助于减肥^[5]。目前,纤维含量的研究已引起了广泛的关注,测量纤维含量有很多成熟的方法。Lee 等^[6]利用膳食纤维酶重量分析方法测定纤维含量;Lisa 等^[7]运用气相色谱法来测定纤维的含量。这些测定纤维含量的方法存在步骤繁琐、测定速度慢、成本高、籽粒破损等问题。因此,亟需一种快速、准确、适宜于大批量藜麦纤维检测的方法。

近红外光谱技术是一种在线快速无损检测物质含量和鉴别物质的现代光谱分析技术,具有高效、无污染等独特的分析优点^[8]。在近红外光谱区内(780~2 500 nm),利用有机化学物质的光学特性快速估测样品中的 1 项或多项化学

成分含量,在国内外已成为分析农作物品质的重要手段,且取得了一定的成绩^[9-11]。利用近红外反射光谱进行藜麦完整籽粒的纤维测量,可以克服化学方法对藜麦籽粒破坏、周期长的缺点,对藜麦资源的快速检测及品质育种工作有重要的实践意义。笔者采用化学测定方法测定了 100 份藜麦水分和纤维的含量,然后将其分为定标集和验证集,建立了纤维近红外光谱快速检测预处理模型,旨在为藜麦品质的快速检测、优异藜麦种质资源的快速检测与利用、藜麦育种奠定了基础。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试验材料。供试的 100 份藜麦品种(系)由中国农业科学院作物科学研究所以及山西省农业科学院农作物品种资源研究所提供。

1.1.2 试剂。供试试剂为浓硫酸、氢氧化钠、盐酸及正辛醇,均为分析纯。

1.1.3 仪器。BSA124S 分析天平为 Sartorius 公司产品;Cyclotec1093 旋风磨为丹麦 Foss 公司产品;电热恒温鼓风干燥箱为宁波东南仪器有限公司产品;MPA 傅里叶变换近红外光谱仪为德国 Bruke 公司产品;FD1530MCN 马弗炉为飞世尔实验器材(上海)有限公司产品;纤维素仪为丹麦 Foss 公司产品。

1.2 方法

1.2.1 藜麦水分和纤维测定方法。

1.2.1.1 水分测定。采用 GB5497-85 定温定时烘干法,用已烘至恒重的铝盒分别称取藜麦粉末 3 g(准确至 0.000 1 g)

基金项目 山西省农作物种质资源收集与整理(2016zzcx-17);农业部农作物种质资源保护与利用专项(2015NWB030-07);科技部、财政部国家科技基础条件平台课题(NICGR2015-026)。
作者简介 曹晓宁(1985-),男,山西临猗人,助理研究员,博士,从事作物资源利用及抗逆生理研究。*通讯作者,研究员,从事资源利用及栽培技术研究。
收稿日期 2016-04-03

左右,摊平,重复 3 次,将烘箱温度调到 130 ℃,烘 40 min 后取出放干燥器内冷却至恒重,计算藜麦中水分含量。

1.2.1.2 粗纤维测定。参考 GB6193-85,重复称取同一样品 2 份,每份 1 g(准确至 0.001 0 g)。利用纤维测定仪测定粗纤维百分含量。

1.2.2 近红外光谱采集。为了获得最佳模型建立及预测效果,将收集的藜麦样品于室温下放置 7 d 左右,平衡水分,同时去除每一样品中的杂质及外形明显不同的籽粒(一类脱壳,另一类脱壳后磨粉过 60 目筛)。将近红外光谱仪器预热 30 min,进行性能测试和白板参比后开始测定样品。工作谱区选用 12 000~4 000 cm⁻¹,每份样品均扫描 2 次,对光谱用 Bruker 公司 OPUS 5.5 近红外处理软件得到平均光谱,然后在 OPUS 建模软件上计算分析试验数据。

1.2.3 近红外数学模型的建立。采用 Bruker 公司 OPUS/QUAN T5.5 光谱定量分析软件和 DPS 软件,进行光谱数据预处理、剔除异常样品以及回归统计分析。根据徐广通等^[12]对建模数据的要求,将 100 个藜麦样品数据进行分组,其中 80% 用于建立近红外模型,为校正集;20% 用于检验所建模型的精度,为验证集。为寻找各模型的最优建模方法,选用不同的建模方法建立藜麦主要成分定量模型,先用校正样品集进行内部验证,最后通过随机选取的建模之外样品对模型进行外部检验,考察模型的适应性和精度,即根据校正决定系数(R^2_{cal}),校正标准误(RMSEE)、交叉验证决定系数(R^2_{cv}),交叉验证标准误(RMSECV)、外部验证决定系数(R^2_{val})、预测标准误(RMSEP)等指标确定最优模型。

2 结果与分析

2.1 藜麦原始光谱与化学值 100 个藜麦样品的原始光谱图谱(图 1)显示,藜麦在光谱波段范围 10 000~4 000 cm⁻¹ 内存在多个吸收峰,其变化趋势一致但是不重合。由表 1 可知,粗纤维含量为 2.43%~5.42%,平均值为 3.13%。

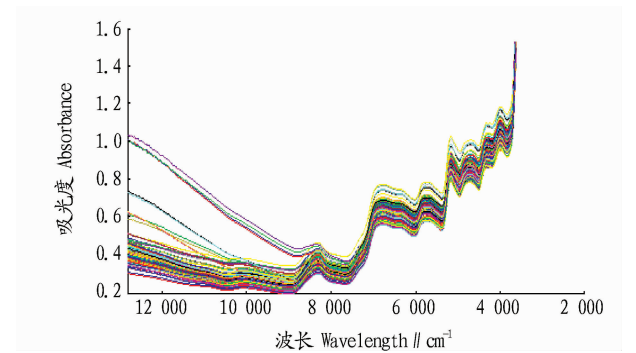


图 1 藜麦样品近红外光谱

Fig.1 Near infrared spectroscopy of quinoa samples

2.2 藜麦纤维模型的建立 结果表明,采用一阶导数+矢量归一化光谱预处理,建立水分和纤维含量的校正模型,校正效果最佳。水分含量其交叉验证决定系数为 90.37,交叉验证标准误为 0.142(图 2)。纤维含量其交叉验证决定系数为 88.48,交叉验证标准误为 0.154(图 3)。

2.3 藜麦纤维模型外部检验 采用未参加模型建立的完全独立的、化学成分已知的验证集样品对所建模型的质量或实

际预测效果进行评价。水分含量模型的外部验证决定系数为 0.885 6,预测标准误为 0.232,模型的预测值与真实值之间不存在显著性差异。纤维含量模型的外部验证决定系数为 0.876 1,预测标准误为 0.187,模型的预测值与真实值之间不存在显著性差异。2 种方法测试蛋白含量的结果均无显著差异,说明近红外品质分析仪测定结果是准确可靠的。

表 1 校正集和验证集样品中纤维含量分布

Table 1 Distribution of fiber content in calibration set and validation set samples

类别 Type	统计参数 Statistical parameter	蛋白含量 Protein content //%
校正集 Calibration set	平均值	3.13
	最小值	2.43
	最大值	5.42
验证集 Validation set	平均值	2.96
	最小值	2.48
	最大值	5.23

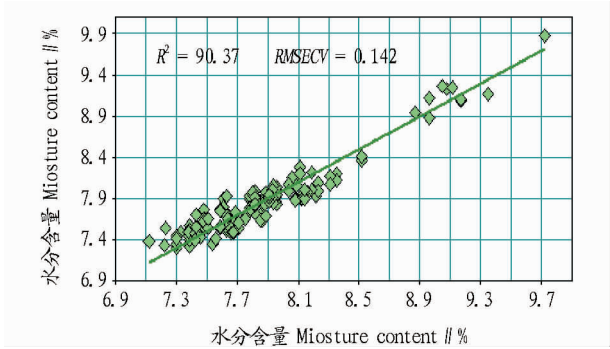


图 2 藜麦水分含量交叉检验模型

Fig.2 Cross check model of quinoa moisture content

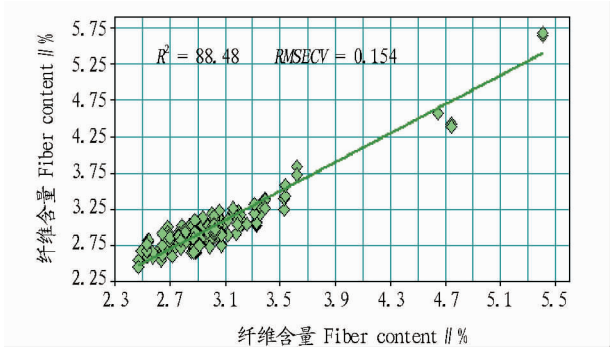


图 3 藜麦纤维交叉检验模型

Fig.3 Cross check model of quinoa fiber

3 讨论

试验中纤维含量测定常用的方法是用纤维仪,试验周期较长,操作繁琐,该研究发现近红外测定结果与藜麦材料化学测试值比较无显著差异,所以结果是可靠的;近红外分析方法作为一种新的分析检测方法,具有分析速度快、多组分同时测定、样品不需预处理、非破坏性分析、低成本和操作简单等优点,受到越来越多育种工作者的青睐。该研究选用 100 个普通藜麦样品,通过 NIRS 分析技术初步建立的藜麦完整籽粒水分含量和纤维含量预测模型,决定系数较高、误

差小,在藜麦品质育种中的早代材料筛选上是可行的,为藜麦资源的鉴定利用和品质育种提供了一种新的有效的技术手段,能大大提高资源利用和育种效率,能够满足大批量品种的快速、无损检测要求,为藜麦品质育种提供了一种新的有效的技术手段,具有潜在的应用价值。

由于藜麦属于国外引种资源,目前的育种、栽培等研究工作刚刚起步。该研究所用材料具有一定的代表性,但资源样品中纤维含量的变化范围不够宽泛,同时在模型建立过程中,通过对部分资源纤维含量的异常值进行剔除,在资源数量本就不够充足的情况下影响快速检测模型的准确性,因此,在后续工作中通过增加藜麦资源数量,扩大藜麦纤维含量检测模型覆盖的范围,并对快速检测模型作进一步优化,提高其准确性和利用效率。

参考文献

[1] JACOBSEN S E. The worldwide potential for quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) [J]. Food reviews international, 2003, 19: 167 – 177.
[2] 王晨静, 刁武, 陆国权, 等. 藜麦特性及开发利用研究进展 [J]. 浙江农林大学学报, 2014, 31 (2): 296 – 301.
[3] 王黎明, 马宁, 李頌, 等. 藜麦的营养价值及其应用前景 [J]. 食品工业

科技, 2014, 35 (1): 381 – 385.
[4] RUALES J, NAIR B M. Effect of processing on in vitro digestibility of protein and starch in quinoa seeds [J]. International journal of food science & technology, 1994, 29: 449 – 456.
[5] ALAN B. Quinoa, an ancient crop to contribute to world food security [R]. 37th FAO Conference, 2011.
[6] LEE S, PROSKY L, DE VRIES J. Determination of total, soluble and insoluble dietary fiber in foods-enzymatic-gravimetric method, mes-tris buffer collaborative study [J]. Journal of AOAC international, 1992, 75: 395 – 416.
[7] LAMOTHE L M, SRICHUWONG S, REUHS B L, et al. Quinoa (*Chenopodium quinoa* W.) and amaranth (*Amaranthus caudatus* L.) provide dietary fibres high in pectic substances and xyloglucans [J]. Food chemistry, 2015, 167: 490 – 496.
[8] 严衍禄, 赵龙莲, 李军会, 等. 现代近红外光谱分析的信息处理技术 [J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20 (6): 777 – 780.
[9] 严衍禄, 赵龙莲, 韩东海, 等. 近红外光谱分析基础与应用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
[10] 严衍禄, 陈斌, 朱大洲, 等. 近红外光谱分析的原理技术与应用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013.
[11] DELWICHE S R, HRUSCHKA W R. Protein content of bulk wheat from near-infrared reflectance of individual kernels [J]. Cereal chemistry, 2000, 77: 86 – 89.
[12] 徐广通, 袁洪福, 陆婉珍. 近红外光谱仪器概况与进展 [J]. 现代科学仪器, 1997 (3): 9 – 11.

(上接第 13 页)

续表 1

科 Family	属 Genus	种 Species
平藓科 Neckeraceae 碎米藓科 Fabroniaceae	灰藓属	钙生灰藓 (<i>Hypnum calcicolum</i> Ando) 大灰藓 (<i>Hypnum plumaeforme</i> Wils.) 南亚灰藓 (<i>Hypnum oldhamii</i>) 暗绿灰藓 [<i>Hypnum tristo-viride</i> (Broth.) Par.] 燕尾藓 (<i>Bryhnia nocaе-angliae</i>)
	拟平藓属	钝叶拟平藓 [<i>Neckeropsis obtusata</i> (Mont.) Fleisch]
	附干藓属	华东附干藓 (<i>Schwetschkea courtoisii</i> Broth. sz Par.)
	碎米藓属	东亚碎米藓 (<i>Fabronia matsumurae</i> Besch.)
	地钱属	地钱 (<i>Marchantia polymorpha</i> L.) 粗裂地钱 (<i>Marchantia paleacea</i> Bertol.) 粗裂地钱风兜亚种 (<i>Marchantia paleacea</i> Bertol. subsp. diptera)
齿萼苔科 Geocalyceae	异萼苔属	四齿异萼苔 [<i>Heteroscyphus argutus</i> (Reinw. et al.) Schinffn.]
耳叶苔科 Frullaniaceae	裂萼苔属	双齿裂萼苔 [<i>Chiloscyphus latifolius</i> (Nees) Engel. et Schust]
细鳞苔科 Lejeuneaceae	耳叶苔属	石生耳叶苔 (<i>Frullania inflata</i> Gott. et al.)
光萼苔科 Porellaceae	细鳞苔属	疣萼细鳞苔 (<i>Lejeunea tuberculosa</i> Steph.)
	光萼苔属	钝尖光萼苔 (<i>Porella obtusiloba</i> Hatt) 亮叶光萼苔 [<i>Porella nitens</i> (Steph.) Hatt.] 尾尖光萼苔 (<i>Porella handelii</i> Hatt.)
疣冠苔科 Aytoniaceae	石地钱属	石地钱 [<i>Reboulia hemisphaerica</i> (L.) Raddi]

3 结论与讨论

通过对贵州万山汞矿区苔藓植物进行初步调查,结果显示该地区苔藓植物共 27 科 52 属 95 种(含亚种、变种),其中包括藓类 21 科 45 属 84 种,苔类 6 科 7 属 11 种,表明该地区苔藓植物物种多样性不丰富。这可能是标本采集时采集地点选择不够全面,未进行多次补点采集造成的;也可能与该地区土壤长期受重金属污染有关,后续研究可有针对性地检测该地区苔藓植物优势种重金属的含量。

参考文献

[1] 何仕敏, 付兰, 李铭镭, 等. 贵州省金属矿区苔藓植物研究现状 [J]. 六盘水师范学院学报, 2014 (6): 7 – 12.
[2] 刘荣相, 张朝晖. 贵州东南部卡林型金矿区苔藓植物研究 [J]. 贵州师

范大学学报(自然科学版), 2010 (4): 59 – 63.
[3] 汪文云, 张朝晖. 贵州水银洞卡林型金矿苔藓植物研究 [J]. 黄金, 2008 (6): 8 – 12.
[4] 吴启美, 张朝晖. 贵州万山汞矿大水溪溪流生态系统苔藓植物研究 [J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2010 (4): 55 – 58.
[5] 陈肖鹏, 王智慧, 张朝晖. 贵州木油厂白云岩型汞矿苔藓植物研究 [J]. 中国岩溶, 2010 (2): 162 – 169.
[6] 黎兴江. 中国苔藓志: 第 4 卷 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
[7] 吴鹏程. 中国苔藓志: 第 6 卷 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
[8] 胡仁亮, 王幼芳. 中国苔藓志: 第 7 卷 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
[9] 吴鹏程, 贾渝. 中国苔藓志: 第 8 卷 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
[10] 高谦. 中国苔藓志: 第 9 卷 [M]. 北京: 科学出版社, 2003.
[11] 高谦, 吴玉环. 中国苔藓志: 第 10 卷 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
[13] 高谦. 中国苔藓志 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
[14] 高谦. 中国苔藓志: 第 2 卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1996.
[15] 黎兴江. 中国苔藓志: 第 3 卷 [M]. 北京: 科学出版社, 2000.