DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.03.020

酒糟主要成分含量的近红外反射光谱快速分析*

周兴藩　杨增玲　刘　贤　黄光群　韩鲁佳
(中国农业大学工学院,北京 100083)

【摘要】 从全国 21 个省份收集 78 个代表性酒糟样品,采用国标方法测定了其成分含量并进行了统计分析,结果显示粗纤维、粗灰分和粗蛋白 3 种成分质量分数分布范围分别为 1.60% ~37.54%、0.74% ~26.85% 和 12.01% ~38.69%,标准偏差分别为 8.33%、5.21% 和 7.11%,样品成分含量差异较大。利用 NIRS 建立了其粗纤维、粗灰分和粗蛋白质量分数的定量分析模型,定标决定系数分别为 0.98、0.91 和 0.96,定标标准误差分别为 1.19%、1.58% 和 1.61%,验证决定系数分别为 0.98、0.92 和 0.96,预测标准误差分别为 1.20%、1.57% 和 1.60%,相对分析误差分别为 7.38、3.75 和 4.98,模型预测精度较高,可以用于实际检测分析。

关键词:酒糟　成分含量　近红外反射光谱
中图分类号:S123;O657.33　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-1298(2012)03-0103-05

Rapid Quantitative Determination of Main Components in Dried Distillers' Grains by Near-infrared Spectroscopy

Zhou Xingfan　Yang Zengling　Liu Xian　Huang Guangqun　Han Lujia
(*College of Engineering*, *China Agricultural University*, *Beijing* 100083, *China*)

Abstract

Dried distillers' grains were rich in nutrition, which used as protein feed materials, and could give some benefit to supplement feed deficit and reduce feed cost. Totally 78 dried distillers' grains samples were collected from 21 provinces of China. Crude fiber, crude ash and crude protein contents were detected in laboratory by standard methods. The statistic analysis showed that the distribution range of crude fiber, crude ash and crude protein contents were 1.60% ~37.54%, 0.74% ~26.85% and 12.01% ~38.69%, respectively, the standard distribution value of them were 8.33%, 5.21% and 7.11%, respectively. The big differences in components content were mainly caused by the remaining rice hull during drying and separating process. Quantitative evaluation models were established to determinate crude fiber, crude ash and crude protein content of dried distillers' grains by NIRS methods. The results of NIRS analysis showed that this method could provide rapidly quantitative prediction for crude fiber, crude ash and crude protein contents in dried distillers' grains, the coefficient of determination in calibration were 0.98, 0.91 and 0.96, respectively; the standard error in calibration were 1.19%, 1.58% and 1.61%, respectively; the coefficient of determination in validation were 0.98, 0.92 and 0.96, respectively; the standard error in validation were 1.20%, 1.57% and 1.60%, respectively, and the ratio of performance to standard deviation were 7.38, 3.75 and 4.98, respectively. The prediction values of these models are accurate.

Key words　Dried distillers' grains, Component contents, Near-infrared reflectance spectroscopy

收稿日期:2011-05-30　修回日期:2011-07-07
*国家自然科学基金资助项目(31072062)、科技部国际合作资助项目(2010DFA34540)和欧盟第七框架资助项目(FPT-265702, QSAFFE)

作者简介:周兴藩,博士生,主要从事生物质资源开发与利用研究,E-mail:zhouxingfancau@126.com
通讯作者:韩鲁佳,教授,博士生导师,主要从事生物质资源开发与利用和农产品加工工程研究,E-mail:hanlj@cau.edu.cn

引言

随着我国规模化养殖的发展,饲料需求量日益增加,饲料短缺尤其是蛋白质饲料短缺形势日益严峻[1~2]。2010 年我国蛋白质饲料缺口为 0.38 亿 t,2020 年缺口将达到 0.48 亿 t[3]。在此情况下,开发利用非常规蛋白饲料来源,补充供应缺口势在必行。我国酿酒形成的副产物数量巨大,干白酒糟年产量达到 400 万 t 以上,干啤酒糟产量近 500 万 t[2,4~5]。酒糟营养丰富,粗蛋白含量高,常被用作蛋白质饲料原料配制畜禽日粮。国内外相关研究表明,动物日粮中添加一定含量的酒糟,可以促进动物生长,提高动物产出(蛋、奶、肉等),降低饲料成本[6~8]。我国酒糟产品众多,其成分含量与发酵原料、发酵工艺密切相关,有必要了解其成分含量,为其饲料化利用提供数据支撑。

常规实验室化学分析耗时长、前处理过程繁琐、对测定人员的操作技术要求高,不利于实现对饲料原料快速、实时检测分析。近红外反射光谱(near infrared reflectance spectroscopy,简称 NIRS)分析技术具有测试速度快、无需对样品进行前处理、无需试剂消耗、不产生污染、可多种成分同时分析等诸多优点,在食品、医药、石油化工和饲料等领域已经有了较多的应用[9~13]。但目前利用 NIRS 分析酒糟成分含量的研究鲜见报道。

本研究从全国收集具有代表性的酒糟样品,在实验室成分含量测定的基础上,分析其成分含量差异性,并研究利用 NIRS 建立其化学成分含量快速定量分析的方法,以实现酒糟成分含量的快速分析。

1 材料和方法

1.1 试验材料

从全国 21 个省(直辖市)收集 78 个代表性酒糟样品(图 1)。酒糟种类包括白酒糟、啤酒糟和黄酒糟,酿造原料包括不同品种的玉米、小麦、高粱和水稻等。每个样品经充分混匀后分为两部分,一部分扫描近红外光谱,粉碎粒度为 1 mm;另一部分分析化学成分含量,粉碎粒度 0.45 mm。

1.2 试验方法

1.2.1 化学成分的测定

酒糟样品含水率、粗纤维含量、粗灰分含量和粗蛋白含量测定分别参照 GB/T 6435—2006、GB/T 6434—2006、GB/T 6438—2007 和 GB/T 6432—1994。

1.2.2 近红外光谱的采集

利用 BUCHI NIRFlex 500 型傅里叶近红外光谱仪采集酒糟样品光谱。装样用光学样品皿的直径为 10 cm,高为 1 cm,装样量约为 75 g。光谱采集过程中,样品皿随旋转部件旋转。光谱扫描范围为 10 000 ~4 000 cm^{-1},分辨率为 4 cm^{-1},扫描 32 次。以 3 次光谱平均值作为样品的光谱。

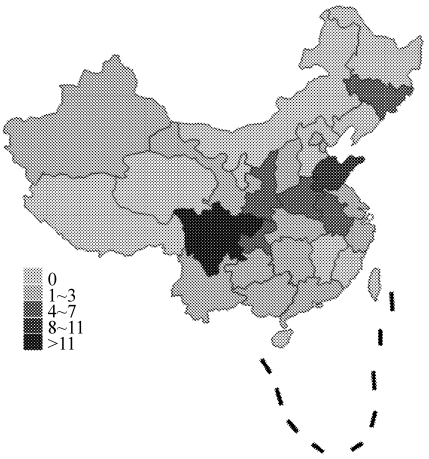

图 1 酒糟样品来源地及数量分布

Fig. 1 Sampling regions and samples' number

1.2.3 近红外定标模型的建立与验证

采用 BUCHI 公司提供的 NIRcal 5.2 分析软件,运用偏最小二乘法(PLS)回归分析,建立各成分含量的近红外光谱定量分析模型。

利用化学值绝对误差来检验化学值异常样本[14]。化学值绝对误差的阈值设置为样本集平均误差的 3 倍,大于该值意味着该样本化学值异常。

通过独立的验证集对建立的定标模型进行检验。运用定标决定系数(R_c^2)、验证决定系数(R_v^2)、定标标准误差(SEC)、预测标准误差(SEP)和相对分析误差(RPD)来评价定标模型的优劣[15]。SEC 与 SEP 越小,模型精度越高;SEC 与 SEP 越接近,模型稳定性越好;RPD 越大越好,当 RPD 大于 3 时,认为定标效果良好,可用于实际的检测分析。本研究依上述指标选择最佳的预处理方法以及确定各成分含量的最佳定标模型。

2 结果与分析

2.1 酒糟成分含量分析结果与讨论

酒糟样品的含水率平均值为 5.57%,其最大值仅为 8.41%,远低于饲料产品含水率低于 13% 的行业要求。酒糟作为粮食发酵后副产物,因营养物质丰富,极易滋长霉菌。降低酒糟含水率,可以抑制其中霉菌生长,防止酒糟产品发霉变质,这是其含水率偏低的主要原因。

酒糟的粗纤维质量分数、粗灰分质量分数和粗蛋白质量分数化学分析结果见表 1,此结果表明酒糟上述成分含量分布范围较广,变异性较大。

表 1　酒糟成分含量化学分析结果

Tab. 1　Chemical results of dried distillers' grains' components　%

参数	平均值	范围	标准偏差
粗纤维质量分数	14.63	1.60 ~ 37.54	8.33
粗灰分质量分数	8.05	0.74 ~ 26.85	5.21
粗蛋白质量分数	24.25	12.01 ~ 38.69	7.11

图 2 为酒糟粗纤维、粗灰分和粗蛋白质量分数频数分布图，图中组数与组距依据斯特杰斯经验公式确定。由图 2 可见样品中存在一定数量的高纤维、高灰分、低蛋白含量样品。

自然含水率低于 45%，干物质中粗纤维质量分数低于 18%，粗蛋白质量分数高于 20% 的物料属于蛋白质饲料；糟渣类农产品加工副产物，当加工提出原料中的淀粉或蛋白等物质后，其干物质中含纤维量等于或者超过 18% 者划归粗饲料[16]。经统计，78 个酒糟样品中有 53 个样品的粗纤维质量分数低于 18%，且蛋白质质量分数高于 20%，可将这类酒糟作为蛋白质饲料原料利用；余下 25 个样品的粗纤维质量分数高于 18%，宜将这类酒糟作为粗饲料利用。

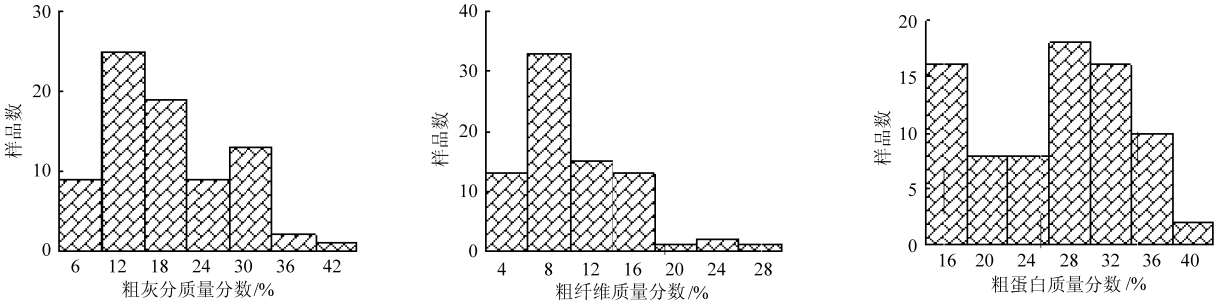

图 2　粗纤维、粗灰分和粗蛋白质量分数频数分布

Fig. 2　Frequency distribution of crude fiber, crude ash and crude protein

高纤维质量分数的样品，其粗蛋白质量分数较低，且粗灰分质量分数相对较高（表 2）。然而粗纤维与粗蛋白、粗纤维与粗灰分间线性、多项式和指数相关关系均不强烈，其决定系数（R^2）为 0.02 ~ 0.45，并无确定的规律可循。究其原因，主要是酿酒工艺中作为填充剂使用的稻壳在不同干燥分离工艺下，其剩余量有差异。若不经过分离工艺，稻壳在干酒糟中含量达 35.5% ~ 44.74%[17]。通常玉米、小麦、高粱等酿酒原料粗蛋白质量分数为 8% ~ 12%，粗纤维质量分数为 1.5% ~ 2.4%，粗灰分质量分数为 1.2% ~ 1.4%[18]；而稻壳粗蛋白质量分数为 2% ~ 5%，粗纤维质量分数为 35.5% ~ 45.0%，粗灰分质量分数为 11.4% ~ 22.0%[19]。

因酒糟的化学成分含量差异较大且各成分含量分布范围较广，经验值或平均值与其实际含量有较大偏差。对酒糟产品成分含量若不进行具体分析，配制畜禽日粮时，将造成日粮营养成分不足或者成分不平衡，妨碍动物的生长与产出。

表 2　高纤维酒糟样品各成分质量分数

Tab. 2　Component contents of samples with high crude fiber content　%

样品编号	粗纤维	粗灰分	粗蛋白	样品编号	粗纤维	粗灰分	粗蛋白
A	37.54	21.92	12.01	N	21.71	10.83	15.53
B	26.96	6.88	12.24	O	21.43	11.09	15.74
C	30.50	9.01	12.83	P	24.24	18.67	15.95
D	27.18	23.95	13.46	Q	18.71	6.05	15.98
E	31.83	14.01	13.72	R	28.93	15.32	16.01
F	24.84	12.14	14.27	S	25.03	13.52	16.16
G	8.88	14.97	14.43	T	24.09	12.77	16.27
H	23.90	13.65	14.46	U	18.01	8.10	16.37
I	24.39	14.57	14.79	V	22.39	13.61	17.21
J	27.84	14.04	14.93	W	24.10	13.96	17.23
K	23.70	26.85	15.24	X	24.18	11.29	19.36
L	27.35	15.11	15.44	Y	22.75	11.95	19.87
M	29.60	13.86	15.52	平均值	24.80	13.92	15.40

2.2 酒糟 NIRS 分析结果与讨论

2.2.1 样品的近红外光谱

如图 3 所示,酒糟样品中有机物在近红外谱区范围内的吸收特征为各成分含量的 NIRS 定量分析提供了丰富的信息基础。从光谱图中可以看出,4 000 ~ 7 000 cm^{-1} 范围内样品含大量氢基团,在其倍频区和合频区均形成强烈的吸收。78 个酒糟样品光谱表现出一定的离散,表明存在一定的基线漂移。

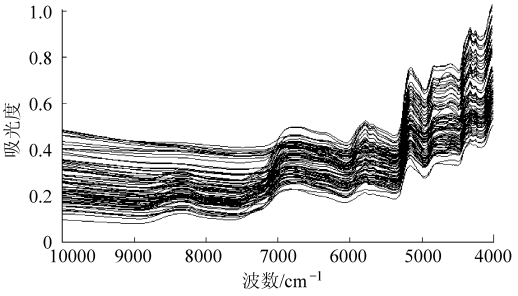

图 3 78 个酒糟样品的近红外原始光谱

Fig. 3 NIRS original spectra of 78 samples

2.2.2 定标集与验证集的选择

定标集的选择主要考虑样品来源代表性、成分含量代表性。本研究从全国 21 个省份市场采样,保证了样本来源的代表性;按照样品成分大小隔 1 取 3 选择定标集样品,使定标样品在所测得含量范围内均匀分布,保证了定标集样本含量的代表性。根据以上所述定标集挑选方法,经剔除化学值异常样本后,分集结果见表 3。

2.2.3 NIRS 分析结果

运用二次导数平滑方法可消除光谱随机噪声,提高信噪比;变量标准正态化可校正因散射引起的光谱误差;一阶导数方法可用来消除基线漂移,提高光谱的分辨率;数据归一化可用来消除测量中的随机误差[20]。经适当的预处理后,酒糟粗纤维、粗灰分和粗蛋白质量分数与近红外光谱间建立起较好的相关关系,定标结果见表 4。

利用独立的验证集对表 4 的定标模型进行验证。图 4 表明,粗纤维、粗灰分与粗蛋白 NIRS 模型的 R_v^2 分别为 0.98、0.92 与 0.96,SEP 分别为 1.20%、1.57% 与 1.60%;RPD 分别为 7.38、3.75 与 4.98。酒糟 3 种成分含量定量分析模型 SEC 与 SEP 相近,模型较稳定。

表 3 酒糟样品定标集与验证集统计结果

Tab. 3 Statistic results of calibration and validation samples set

参数	剔除样本数	校正集				验证集			
		样本数	平均值/%	范围/%	标准偏差/%	样本数	平均值/%	范围/%	标准偏差/%
粗纤维质量分数	0	56	14.40	1.60 ~ 37.54	8.16	22	15.39	4.98 ~ 31.83	8.61
粗灰分质量分数	3	52	7.50	0.74 ~ 21.92	4.44	23	7.79	1.75 ~ 15.32	4.16
粗蛋白质量分数	0	60	24.27	12.01 ~ 38.69	7.20	18	23.93	12.24 ~ 35.13	6.96

表 4 酒糟成分含量 NIRS 定标结果

Tab. 4 NIRS calibration results of dried distillers' grains' components

成分	预处理	R_c^2	SEC/%
粗纤维	ds2	0.98	1.19
粗灰分	SNV, db1	0.91	1.58
粗蛋白	n01, db1g2	0.96	1.61

注:ds2 表示 9 点二次导数平滑; SNV 表示变量标准正态化; db1 表示一阶 BCAP 导数; n01 表示归一化介于 0 至 1;db1g2 表示一阶 BCAP 导数 2 点间隔。

由于无机成分在近红外光谱区内并没有特征的吸收光谱,对其定标只能根据其与其他成分的相关来进行[20]。因此相对于酒糟粗纤维、粗蛋白 NIRS 定量分析模型,粗灰分模型的 R_c^2、R_v^2 小,RPD 略低。

不同酒厂使用的发酵原料、发酵工艺不尽相同,最终所得酒糟产品也有其差异性。利用 NIRS 对其成分进行快速检测具有现实意义。

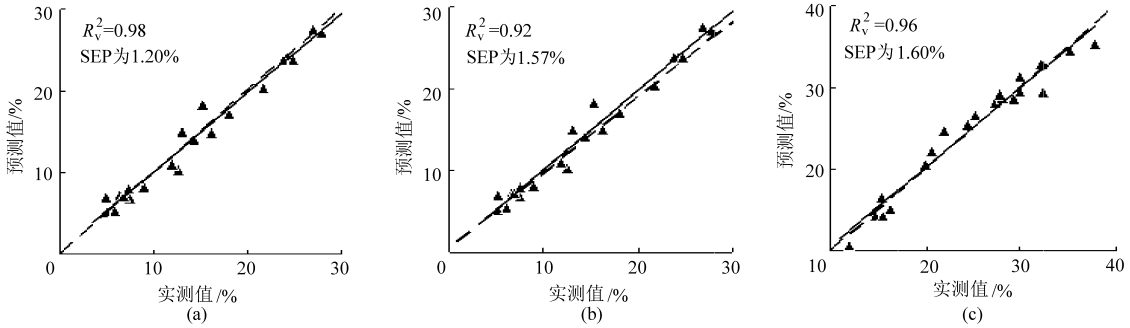

图 4 粗纤维、粗灰分和粗蛋白外部验证结果

Fig. 4 Validation results of crude fiber, crude ash and crude protein

(a) 粗纤维 (b) 粗灰分 (c) 粗蛋白

3　结束语

对全国代表性酒糟样品的成分含量进行分析并利用 NIRS 建立其粗纤维、粗灰分和粗蛋白 3 种主要成分的定量分析模型，各模型相对分析误差均大于 3，预测精度较高，可用于实际检测分析。

参　考　文　献

1　石学刚，王斯佳，李发弟，等. 动物性蛋白饲料原料开发及应用现状[J]. 中国畜牧杂志，2007，43(20)：46～50.

2　杨在宾，刘丽，杜明宏. 我国饲料业的发展及饲料资源供求现状浅析[J]. 饲料工业，2008，29(19)：45～49.

3　袁涛，张伟力. 我国几种蛋白质饲料资源现状[J]. 江西饲料，2004(2)：25～28.

4　钟荣珍，房义. 糟渣类饲料的开发现状和在动物生产中的应用[J]. 饲料工业，2010，31(1)：44～48.

5　明景熙. 啤酒工业中可再生性资源的开发[J]. 中国酿造，2000(4)：28～30，34.

6　孙丹凤，王友炜，王聪，等. 发酵啤酒糟营养价值评定及对肉鸡生长性能的影响[J]. 饲料工业，2009，30(17)：26～28.

7　Penner G B，Yu P，Christensen D A. Effect of replacing forage or concentrate with wet or dry distillers' grains on the productivity and chewing activity of dairy cattle [J]. Animal Feed Science and Technology，2009，153(1)：1～10.

8　Avelar E，Jha R，Beltranena E，et al. The effect of feeding wheat distillers dried grain with soluble on growth performance and nutrient digestibility in weaned pigs [J]. Animal Feed Science and Technology，2010，160(1)：73～77.

9　王田子，郑丽敏，田立军，等. 近红外在乳及乳制品质量检测中的研究进展[J]. 光谱学与光谱分析，2010，30(12)：3 208～3 212.
Wang Tianzi，Zhen Limin，Tian Lijun，et al. Analysis of milk and dairy products by near-infrared spectroscopy：a review [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis，2010，30(12)：3 208～3 212.（in Chinese）

10　褚小立，袁洪福，骆献辉，等. 支持向量回归建立测定醇烯比的近红外光谱校正模型[J]. 光谱学与光谱分析，2008，28(6)：1 227～1 231.
Chu Xiaoli，Yuan Hongfu，Luo Xianhui，et al. Developing near infrared spectroscopy calibration model of molar ratio between methanol and isobutylene by support vector regression [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis，2008，28(6)：1 227～1 231.（in Chinese）

11　Alvarenga L，Ferreira D，Altekruse D，et al. Tablet identification using near-infrared spectroscopy (NIRS) for pharmaceutical quality control [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis，2008，48(1)：62～69.

12　Oni A O，Arigbede O M，Oni O O，et al. Effects of feeding different levels of dried cassava leaves based concentrates with panicum maximum basal on the performance of growing West African Dwarf goats [J]. Livestock Science，2010，129(1～3)：24～30.

13　杨增玲，韩鲁佳，李琼飞，等. 基于 NIRS 的反刍动物饲料中肉骨粉判别[J]. 农业机械学报，2009，40(7)：124～128，142.
Yang Zengling，Han Lujia，Li Qiongfei，et al. Discriminant analysis of meat and bone meal content in ruminant feed based on NIRS [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery，2009，40(7)：124～128，142.（in Chinese）

14　闵顺耕，李宁，张明祥. 近红外光谱分析中异常值的判别与定量模型优化[J]. 光谱学与光谱分析，2004，24(10)：1 205～1 209.
Min Shungeng，Li Ning，Zhang Mingxiang. Outlier diagnosis and calibration model optimization for near infrared spectroscopy analysis [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis，2004，24(10)：1 205～1 209.（in Chinese）

15　黄光群，王晓燕，韩鲁佳. 基于支持向量机的有机肥总养分含量 NIRS 分析[J]. 农业机械学报，2010，41(2)：93～96.
Huang Guangqun，Wang Xiaoyan，Han Lujia. Near-infrared reflectance spectroscopy for total nutrient analysis in organic fertilizer using linear support vector machine [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery，2010，41(2)：93～96.（in Chinese）

16　韩友文. 饲料与饲养学[M]. 北京：中国农业出版社，1997.

17　安登第，刘厚福，王国生，等. 回收稻壳制酒性能试验[J]. 粮食与饲料工业，1994(12)：35～37.

18　Daniel S，Jean M P，Gilles T. 饲料成分与营养价值表[M]. 谯仕彦，译. 北京：中国农业大学出版社，2005.

19　刘学彬，殷松枝. 稻壳的综合利用[J]. 现代化学农业，1996(11)：37～38.

20　严衍禄. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京：中国轻工业出版社，2005.