

利用步琦近红外检测玉米淀粉中水分、蛋白质和灰分含量¹

李晓云，何元

[摘要]: 采用步琦公司 N-500 近红外光谱分析仪，结合近红外分析软件 NIRCal5.2，建立了玉米淀粉中水分、蛋白质和灰分的定量模型。结果显示，水分、蛋白质和灰分模型的建模集标准残差 (RMSEC) 分别为 0.145, 0.014, 0.006, 验证集标准残差 (RMSEP) 分别为 0.143, 0.016, 0.006, 利用 20 个玉米淀粉样品对模型进行验证，验证结果表明误差范围均在允许范围之内。模型测量准确度满足客户需求，很好地解决了客户测试样品多，人员安排紧张的难题。

关键词: 玉米淀粉，步琦近红外，水分，蛋白质，灰分



1. 引言

玉米淀粉是玉米加工主要产品之一，可广泛应用于食品、饲料、医药、造纸、香料等行业。玉米淀粉作为原料向产业链下游延伸可以生产 2000 多种产品。加工的玉米淀粉质量好坏直接关系到厂家经济利益，因此实现对玉米淀粉常规指标的定量检测具有非常重要的意义。在对玉米淀粉的水分测定方法中，有 105℃ 烘箱恒重法，耗时 4-5 小时以上，目前大多数厂家使用的 130℃ 烘箱恒温定量快速法也需要 2-3 小时，检测蛋白质和灰分的国标操作方法同样也存在操作繁琐，耗时长，费时费力，检测效率低等问题，满足不了企业需要检测样品多的需求。

近红外光谱分析技术是一种快速、无损、快速的现代分析技术，可以实现同一个样品不同指标的同时测定，本研究将近红外光谱分析技术应用于玉米淀粉常规指标（水分、蛋白质、灰分等）的快速检测当中，试图解决目前玉米加工企业面临检测任务重的难题。

2. 实验材料和方法

2.1 实验仪器

采用步琦公司 NIRFlex N-500 近红外分析仪（以下简称 N-500）的固体测量池（见图 1）进行玉米淀粉样品近红外光谱采集，样品杯选用减少光谱散射的高性能样品杯（见图 1）。



图 1 NIRFlex N-500 近红外固体测量池

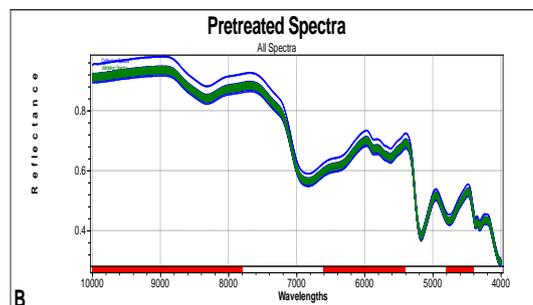


图 2 玉米淀粉样品的漫反射光谱谱图

Fig.1 The solid measurement houseware of N-500

Fig.2 The reflectance spectra of corn starch

¹ 作者简介: 李晓云, 步琦公司近红外技术支持, li.y@buchicom.cn

何元, 步琦公司近红外销售经理, he.y@buchicom.cn



2.2 实验方法

2.2.1 样品来源以及化学值测定

70 个样品来源于国内某大型玉米产品深加工企业，其检测指标水分、蛋白质以及灰分含量测定采用相应的国家标准方法，三种成分国标检测含量如表 1。

表 1 玉米淀粉中水分、蛋白质以及灰分含量
Table 1 Range in moisture, protein and ash of corn starch

指标	最大值	最小值
水分	14.8	12.3
蛋白质	0.43	0.33
灰分	0.15	0.11

2.2.2 样品光谱采集

将玉米淀粉样品混匀后部分倒入培养皿中摊平后测量，每个样品测量三次光谱，每条光谱采集前都进行相同的混匀、取样。

2.2.3 光谱处理和分析

采用步琦公司自主研发的 NIRCal5.2 进行光谱数据的处理和预测模型的建立。本研究中，预测模型的质量通过 RMSEC, RMSEP 来评价模型好坏。一个好的模型应该具有低的 RMSEC 和 RMSEP 值，此外 RMSEC 和 RMSEP 值的差异也应该相对较小。

3.实验结果

3.1 样品的漫反射近红外光谱

光谱测量部位和扫描参数不同会对实验结果产生不可避免的影响。N-500 固体测量池在采集样品光谱时旋转进行，可以采集样品不同部位的信息。高性能样品杯可以消除外界自然光对样品光谱的影响，得到的漫反射光谱如图 2 所示。

3.2 标定模型的统计参数

本实验将样品按照建模集与预测集比例为 3:1、采用浓度梯度法对样品进行分集，浓度梯度法是一种常规样品集分配方法，是将样品集中按某个组分的含量值顺序（由小到大或反之）排列，然后从中按序抽取样品组成建模集和预测集，同时保证测量值的最大值和最小值归为训练集。

采用 NIRCal 5.2 的自动定标向导 wizard 功能进行模型建立、优化，NIRCal5.2 含有 34 种预处理方法之多，3 种定量建模方法，在 wizard 功能运行过程中自动进行波段选择、预处理方法和建模方法组合，找到最佳的建模结果，建模结果如表 2。

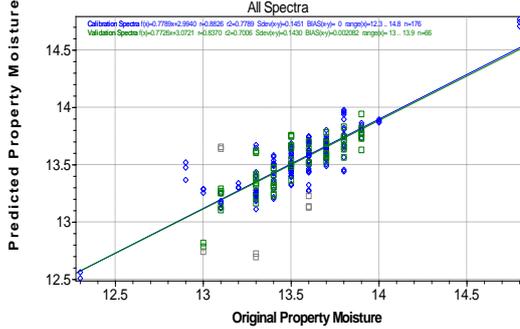
表 2 玉米淀粉中水分、蛋白质以及灰分含量建模结果

Table2 Results of calibration and validation models of moisture, protein and ash

成分	R_p	$RMSEC$	$RMSEP$
水分	0.84	0.145	0.143
蛋白质	0.81	0.014	0.016
灰分	0.61	0.006	0.006

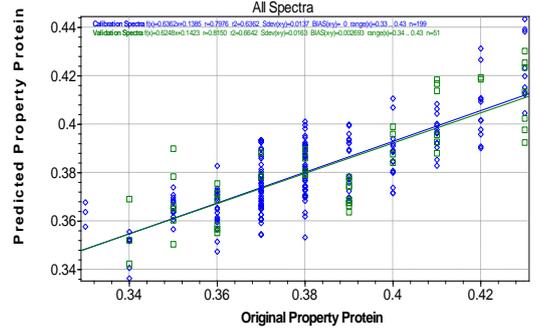


Predicted Property vs. Original Property



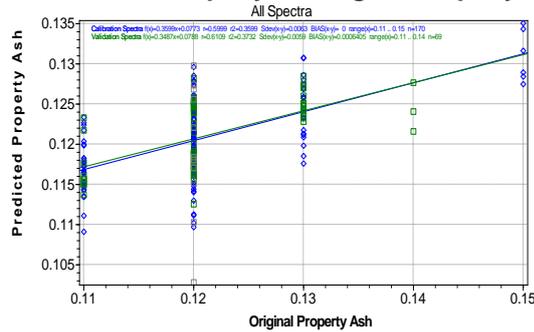
(a)

Predicted Property vs. Original Property



(b)

Predicted Property vs. Original Property



(c)

图 3 (a)玉米淀粉中水分的近红外定标模型 (b) 玉米淀粉中蛋白质的近红外定标模型
(c) 玉米淀粉中灰分的近红外定标模型

Fig.3 (a) The calibration of moisture in corn starch (b)The calibration of protein in corn starch
(c)The calibration of ash in corn starch

3.3 统计预测分析

为了验证所建定标模型的准确性和实用性，需要用外部验证的方法对模型进行验证。试验利用 20 个未参加定标建模的独立验证集进行检验，验证结果见表 3。

表 3 20 个未知样品真实值与近红外预测值的差值

Table 3 Bias of 20 unknown samples by the NIR model and by GB methods

Samples	Moisture	Protein	Ash
1	0.06	-0.001	0
2	-0.05	0.02	0
3	-0.05	0.01	0.002
4	-0.07	0.02	0.002
5	-0.10	0.02	0.008
6	-0.05	0.026	0.027
7	-0.16	0.02	0.004
8	0.30	0.015	-0.005
9	0	0.037	0.008
10	0.17	0.04	0.008
11	-0.14	0.02	0.011
12	0.11	0.03	0.008
13	-0.18	0.04	-0.004
14	-0.26	0.05	0.005
15	-0.3	0	0.015
16	-0.3	0.04	-0.004
17	-0.15	0.01	0.007
18	0	0.03	-0.006
19	-0.38	-0.02	-0.006
20	-0.25	0.05	-0.003



4. 结论

近红外漫反射定量测定玉米淀粉中水分、蛋白质和灰分含量具有分析速度快、准确度高等优点。步琦公司近红外光谱分析仪的应用成功解决了该大型玉米深加工企业测试样品量大等难题，具有很实用的应用价值。

瑞士Buchi实验室仪器公司在中国

上海办事处

长宁区淮海西路570号创
艺街38号
中国 上海 200052

T +86 21 6280 3366
F +86 21 5230 8821
china@buchi.com

北京办事处

海淀区西直门外大街168
号腾达大厦602室
中国 北京 100044

T +86 10 8225 5567
F +86 10 8225 5587
china@buchi.com

广州办事处

天河区林和东路43-47号
中旅商务大厦东座14D室
中国 广州 510610

T +86 20 3885 4045
F +86 20 3884 8947
china@buchi.com

香港办事处

香港中环云咸街1-3号南
华大厦14楼
中国 香港

T +852 2389 2772
F +852 2389 2774
china@buchi.com