

人工提高大豆水分近红外活度研究

戴常军,李 辉,李 宛,潘 博,刘 通

(黑龙江省农业科学院农产品质量检测中心,黑龙江 哈尔滨 150086)

摘 要:在建立大豆水分定标模型过程中,样品收集的难度非常大,此研究目的是为定标样品创建一个简捷、有效的收集方法。首先对大豆主要成分蛋白质、脂肪、纤维素等与水分之间的关系进行分析,了解大豆中蛋白分子与水分子的结合原理。其次采用加水润湿大豆的方法,得到了有一定水分含量梯度的均匀分布样品。最后利用此样品进行近红外定标,定标结果预测集决定系数达到 0.992,标准误差仅为 0.082。结果表明:经人为加湿水分与种子自然水分有同等的近红外活度。因此,可以采用以人为加湿水分的方法进行大豆水分定标样品收集。

关键词:近红外活度;近红外光谱;定标模型

中图分类号:S565.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-9841(2009)04-0702-04

Near Infrared Activity of Soybean Seed with Artificial Enhanced Moisture Content

DAI Chang-jun, LI Hui, LI Wan, PAN Bo, LIU Tong

(Products Inspection Center of Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences , Harbin 150086, Heilongjiang, China)

Abstract: Sample collection is quite difficult in the process of establishing moisture content calibration model of soybean. The objective of this research was to find a simple and effective collection method for the calibration sample. First, it elucidated the water absorbing characters of soybean seed by analyzing the relationship between moisture content with soybean principal constituent including protein, fat and cellulose. Next, it obtained the distribution sample with certain moisture content gradient by artificial moistening soybean. Finally, it obtained the satisfied calibration result of r^2 (0.992) and SEP (0.082) by using this sample in near infrared calibration. The result indicates that same level near infrared activity exists in both artificial moistening and natural moisture content soybean. Therefore, we could collect the soybean moisture content calibration sample by artificial moistening method.

Key words: Near infrared activity; Near infrared spectrum; Calibration model

近年来近红外仪在谷物分析方面的应用越来越广泛,特别是对谷物中水分的分析,具有较大的优势^[1]。但在近红外仪定标方程过程中,由于谷物的水分是在不断变化的,光谱收集必须与测定水分同时进行,要收集到不同含水量的样品,难度非常大。而且,建立水分的定标方程中,定标样品选取最好服从“均匀”分布,即定标样品不应该成簇地只集中在某一部分浓度范围内,而是尽量均匀地覆盖整个待测组分含量的变化范围^[2]。但同一时间收获的谷物,水分基本相似,一般集中在某一含量附近,易出现成簇的现象,这就给一次采取完整的样品集带来了困难。所以尝试采用人为调节水分(润豆)制作

定标样品的方法是十分必要的。

大豆籽粒的主要成分中,蛋白质占 40% 左右,脂肪占 20% 左右,总碳水化合物为 25% 左右^[4]。三种化合物与水结合的能力和特性是有差别的,通过对大豆吸水的规律及过程进行分析,制定科学的人工润豆方法,使大豆样品达到目标水分,同时验证吸水效果。并检测人工加湿大豆样品,如近红外活度同检测天然含水大豆一样较高,则能以人工润湿大豆样品来代替天然大豆样品进行近红外定标,从而能够快速、简捷的收集到近红外定标样品,大大简化近红外定标工作。

收稿日期:2009-03-13
基金项目:黑龙江省农科院创新工程资助项目(2006-2008)。
作者简介:戴常军(1973-),男,助理研究员,研究方向为小麦品质及谷物近红外定标。E-mail: mnz123@126.com。

1 材料与方法

1.1 材料

选取不同品种大豆样品 33 份。每个样品 1 000 g,装入网丝袋,在实验室中放置一个月平衡水分,按需要量使用。

1.2 仪器

烘箱 101-1 型;FOSSI241 近红外分析仪。

1.3 方法

水分测定采用 GB 5497 - 85《粮食、油料检验水分测定法》。

1.4 光谱收集

用 FOSS 公司生产的 1241 型近红外光谱透射仪扫描样品,扫描温度均控制在 21 ~ 25℃ 之间。收集样品的波长范围在 850 ~ 1 050 nm 之间。每个样品扫描两次(每次扫描设置 10 个子样),所得每一样品即为 20 个子样的平均吸收光谱,然后将测定数据用 WINISI 软件处理。

1.5 数据处理

将样品的常规大豆水分值输入到定标软件 WINISI,取 NH(neighborhood H) = 2.5, GH(Global H) = 0.4,对样品进行挑选。确定定标样品集和验证样品集,采用偏最小二乘法(Partial Least Squares,简称 PLS)^[3] 算法建立定标模型。以近红外分析结果为 X 轴,化学分析结果为 Y 轴,通过线性回归对预测集进行分析。

2 结果与分析

2.1 大豆吸水特性及过程分析

2.1.1 大豆吸水特性分析 大豆中的蛋白质主要是球蛋白,而且 90% 左右是水溶性蛋白质。蛋白质吸收水分时的结合能为 $-20.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,并伴随系统熵减小。因此,结合水过程是一个放热反应^[5],而且水分子在蛋白表面结合之后的有序程度增加,与水蒸汽冷凝相似。如果结合水超过单分子层,结合过程的焓及熵将迅速减小^[6]。所以大豆吸水是一个较慢的过程,但却有很强吸水 and 持水能力。脂肪是水不溶性物质,非亲水性,几乎没有吸水能力^[7]。大豆中碳水化合物主要是纤维素和半纤维素,几乎不含淀粉,由于纤维素具有直链和有规立构的性质,纤维素分子在广泛区域内缔合,形成多晶纤维束。结晶区是由大量氢键连接而成,结晶区之间由无定形区隔开。欲使纤维溶于水,大多数氢键必

须被打破^[8-9]。所以其吸水力并不强。因此,大豆主要通过大豆蛋白来吸水。

2.1.2 大豆的吸水时间确定 大豆中主要是蛋白质吸水,所以其吸水时间由蛋白质的吸水时间来确定。蛋白质的吸水原理:水主要与带电基团相互作用($\sim 2\text{H}_2\text{O}/\text{基团}$),在 4.2 min 时,表面水从无序状态过渡至有序状态和/或从分散状态过渡至成簇状态,完成带电基团的水合。水簇集中在带电部位并不断的波动,在 9.0 min 时,表面水长距离的连接建立。在 15.0 min 时,水开始凝聚在蛋白质表面未占满的弱相互作用区域。在 22.8 min 时,单层水覆盖蛋白质表面,水相开始形成,玻璃 - 橡胶态转变出现。所以 30 min 可以认为蛋白质一次吸水完成^[10-11]。

2.1.3 大豆的吸水过程 水分子首先进行入种皮,进而以扩散作用或毛细管作用等形式进入种子的组织内部。原生质、细胞壁、淀粉粒和蛋白质等都呈凝胶状态,细胞壁里面还有大大小小的缝隙。水分子(液态的水或气态的水蒸气)会迅速地进入这些凝胶内部。水分子通过氢键与亲水凝胶结合起来,使其膨胀^[9]。

2.1.4 大豆样品的选择 本次定标主要是研究人工加水润湿大豆的近红外活度,如采用单一品种大豆,会导致样品背景单一,多样性不足,结果代表性差,所以选用 33 个大豆品种。为了使样品的初始水分在同一水平,先将选好的样品露置在室内一个月,使水分基本达到一致。

2.1.5 加水量的计算方法 加水量即样品达到目标水分时所加的水量。根据干物质的量恒定不变的原理,可以根据下列算式进行计算:

$$H_i = M * (P_2 - P_1) / (1 - P_2)$$

H_i : 达目标水分时的加水量

M : 样品量

P_1 : 原始水分

P_2 : 目标水分

2.1.6 加水方法 由于部分样品目标水分较高,大豆需要加水量多,如一次加入,部分大豆籽粒完全被水浸泡,会造成吸水不均匀现象。经过多次预备试验,最终确定:一次加水 $20\text{ mL}\cdot 500\text{ g}^{-1}$ 情况下,能保证大豆的每个籽粒都能得到均匀湿润,且大豆样品中无多余水存在。加水间隔时间分别采用了 30、60、90 min 加一次水进行试验,均出现大豆脱皮现象,当采用 120 min 间隔时间多次加水方法时,效果较为理想。全部加水

完全后平衡7 d后,再进行下一步试验。

2.2 润豆的效果

选取33个不同品种的大豆样品(不含有色大豆等特色豆),设定不同的目标水分,呈梯度分布。每个目标水分均设定2~3个样品,以保证结果的准确性。

经检测初始水分在5.8%~6.4%之间。因此,按初始水分平均值6.0%,根据目标水分计算加水量及加水次数。样品编号、目标水分设定、加水量、加水次数及最后水分检测结果详见表1。

表1 人工提高大豆水分的加水量及最后水分结果

Table 1 Watering quantity of artificial enhance soybean moisture and finally moisture content

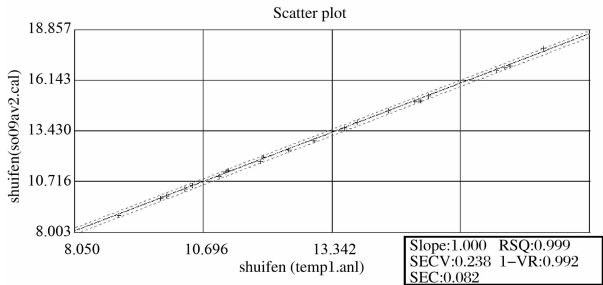
编号 Sample number	样品量 Sample quantity /g	目标水分 Goal moisture content /%	加水量 Watering quantity /mL	加水次数 Watering number	最后水分 Finally moisture content /%
YD01	500.0	9.0	16.48	1	8.9
YD02	500.0	9.0	16.48	1	9.0*
YD03	500.0	9.5	19.34	1	9.6
YD04	500.0	9.5	19.34	1	9.8
YD05	500.0	10.0	22.22	1	9.9
YD06	500.0	10.0	22.22	1	10.3
YD07	500.0	10.5	25.14	2	10.5*
YD08	500.0	10.5	25.14	2	11.0
YD09	500.0	11.0	28.09	2	11.2
YD10	500.0	11.0	28.09	2	11.2*
YD11	500.0	11.5	31.07	2	11.3
YD12	500.0	11.5	31.07	2	11.8
YD13	500.0	12.0	34.09	2	12.0
YD14	500.0	12.0	34.09	2	12.3*
YD15	500.0	12.5	37.14	2	12.3
YD16	500.0	12.5	37.14	2	12.4
YD17	500.0	13.0	40.23	2	12.9
YD18	500.0	13.0	40.23	2	13.6
YD19	500.0	13.5	43.35	2	13.8
YD20	500.0	13.5	43.35	2	13.8*
YD21	500.0	14.0	46.51	3	13.9
YD22	500.0	14.0	46.51	3	14.4
YD23	500.0	14.5	49.71	3	14.5
YD24	500.0	14.5	49.71	3	14.5
YD25	800.0	15.0	84.71	3	15.0
YD26	800.0	15.0	84.71	3	15.0*
YD27	800.0	15.5	89.94	3	15.3
YD28	800.0	15.5	89.94	3	15.1
YD29	800.0	16.5	100.60	4	16.7
YD30	800.0	16.5	100.60	4	16.9
YD31	800.0	16.5	100.60	4	16.9
YD32	800.0	17.5	111.52	4	17.2*
YD33	800.0	17.5	111.52	4	17.9

根据表中结果可以看出:加水后大豆样品水分的最后测定结果基本与目标水分一致,达到了预期目标。由于在加水过程中伴有水分损失,试验目标水分理论上应该高于最后水分,所以在加水过程中对每个样品多加了3~5 mL水。表中有部分检测结果最后水分比目标水分高,说明加湿过程中水分损失较小,但这并不会影响试验结果。

2.3 Foss1241 定标过程及定标结果分析

大豆样品共选用33个,按照1.5中的数据处理方法,将27个样品定为定标集,6个样品定为预测集(表1中带*的样品)。

近红外测定大豆水分的定标,采用一阶导数、二阶导数及无导数3种计算方法,并同时采用对光谱光滑处理和不处理两种模式进行定标,定标结果见表2。3种计算方法和2种处理模式组合计算出的6个结果,定标集决定系数和交互验证决定系数都达到了0.98以上的极显著相关水平。特别是采用一阶导数对光谱进行光滑处理(光谱处理1.2.2.1)定标效果最佳,交互验证决定系数达0.991且SEC仅为0.082,SEV为0.24,见图1。



由以上定标结果可以看出:相同水分情况下,人工加水润湿的大豆样品同含天然水分的大豆样品相比,近红外活度基本相同。说明大豆各主要成份与水相结合的方式及结合后形成的内部结构,两种样品没有区别。

3 讨论

通过对大豆吸水的规律及过程进行分析,制定了科学的人工润豆方法,使大豆样品达到目标水分,经验证吸水效果良好。经检测人工加湿大豆样品的近红外活度同天然含水大豆无区别。由此证明,在近红外定标过程中可以采用人工润湿大豆样品代替天然大豆样品。从而能够快速、简捷的收集到近红外定标样品,大大简化近红外定标工作。

表 2 不同算法及光谱处理的近红外定标模型结果
Table 2 Calibration model Result of different algorithms and treatments

导数 Derivative	光谱处理 Spectrum processing	定标样品数 Calibration sample number	SEC	r^2	SEV	1-VR
无导数 No derivative	0. 1. 1. 1	25	0. 2474	0. 9882	0. 2762	0. 9852
无导数 No derivative	0. 2. 2. 1	22	0. 2136	0. 9893	0. 2640	0. 9873
一阶导数 First derivative	1. 1. 1. 1	24	0. 2163	0. 9863	0. 3055	0. 9863
一阶导数 First derivative	1. 2. 2. 1	24	0. 082	0. 9916	0. 2373	0. 9911
二阶导数 Two derivative	2. 1. 1. 1	24	0. 2329	0. 9862	0. 3049	0. 9842
二阶导数 Two derivative	2. 2. 2. 1	24	0. 1441	0. 9895	0. 2654	0. 9885

SEC:定标集标准误差;SEV:校正集标准误差; r^2 :定标集决定系数;1-VR:交互验证决定系数。
Note;SEC:means standard error of calibration;SEV:means standard error of validation; r^2 :means decision coefficient of calibration;1-VR:means 1 minus the variance ratio.

但由于试验主要是验证人工润豆样品的水分近红外活度,采用的样品数量较少,在实际定标时,应加大样品数量的采集。以保证其定标模型有更好的预测性。

参考文献

[1] 陆婉珍,袁洪福,徐广通,等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京:中国石化出版社,2000:1-146. (Lu W Z, Yuan H F, Xu G T, et al. Modern near-infrared spectrum analysis technology [M]. Beijing:Chinese Petrochemistry Press,2000:1-146.)
[2] 李勇. 影响近红外光谱分析结果准确性的因素[J]. 核农学报, 2005,19(3):236-240. (Li Y. Affecting factors on the accuracy of near infrared spectroscopy analysis [J]. Acta Agriculturae Nucleatae Sinica,2005,19(3):236-240.)
[3] 陈锋,何中虎,崔党群,等. 利用近红外透射光谱技术测定小麦品质性状的研究[J]. 麦类作物学报,2003. 23(3)1-4. (Chen F, He Z H, Chui D Q, et al. Measurement of wheat quality traits by near infrared transmittance spectroscopy [J]. Journal of Triticeae Crops,2003,23(3):1-4.)
[4] 郑云兰,李霞辉. 大豆营养分析技术[M]. 哈尔滨:黑龙江科学技术出版社,1991:1-6. (Zheng Y L. Li X H. Soybean nutrition a-

nalysis technology [M]. Harbin:Heilongjiang Science and Technology Press,1991:1-6.)
[5] Berendsen H J C. The molecular dynamics of water in biological systems[M]. Plenum press, New York,1971,1:483-488.
[6] Franks, F. Characterization of proteins [M]. Humana Press, Clifton,NJ. 1988:127-154.
[7] Lounnas V, Pettitt B M. Distribution Function implied versus residence times and correlations; Solvation shells of myoglobin [J]. Proteins:Structure, Function, and Genetics,1994,18:148-160.
[8] Lounnas V, Pettitt B M. A connected-cluster of hydration around myoglobin ; Correlation between molecular dynamics simulations and experiment [J]. Proteins: Structure, Function, and Gentics, 1994,18:133-147.
[9] 王镜岩,朱圣庚,徐长法. 生物化学(第三版 上册)[M]. 北京:高等教育出版社,2005:203-204. (Wang J Y. Zu S G. Xu C F. Biochemistry (third edition volume one) [M]. Beijing:Higher Education Press,2005:203-204.)
[10] Otting G, Liepinsh E, Wuthrich K. Protein hydration in aqueous solution[J]. Science,1991,254:974-980.
[11] Rupley J A, Careir G. Protein hydration and function[J]. Advances in Protein Chemistry,1991,41:37-172.

立足黑龙江 辐射全中国 聚焦大农业 促进快发展
2010 年《黑龙江农业科学》征订启事

《黑龙江农业科学》是黑龙江省农业科学院主办的综合性科技期刊。是全国优秀期刊、黑龙江省优秀期刊。现已被中国科学引文数据库、中国核心期刊(遴选)数据库、CNKI 系列数据库、万方数据库、重庆维普中文科技期刊数据库和华艺电子出版事业群等多家权威数据库收录。
2010 年《黑龙江农业科学》将由双月刊改为月刊,届时,内容、栏目将更加丰富、新颖,更具时效性和可读性。
每月 10 日出版,国内外公开发行。国内邮发代号 14-61,每期定价 5.00 元,全年 60.00 元;国外发行代号 BM8321,每期定价 8.00 美元,全年 96.00 美元。
热忱欢迎广大农业科研工作者、农业院校师生、国营农场及农业技术推广人员、管理干部和广大农民群众踊跃订阅。全国各地邮局均可订阅。漏订者可汇款至本刊编辑部补订。汇款写明订购份数、收件人姓名、详细邮寄地址及邮编。
另外,编辑部现有少量 2007~2008 年合订本珍藏版。2007 年每册 80.00 元,2008 年每册 90.00 元,邮费各 10.00 元,售完为止。

欢迎投稿 欢迎刊登广告 欢迎订阅

地址:哈尔滨市南岗区学府路 368 号《黑龙江农业科学》编辑部
邮编:150086 电话:0451-86668373 电子信箱:nykx13579@sina.com