

颗粒饲料淀粉糊化度的快速检测方法

王海东¹, 董致远², 吕小文¹, 李军国¹, 秦玉昌^{1*}

(1. 中国农业科学院饲料研究所饲料工程技术研究室, 北京 100081; 2. 新疆兽药饲料监察所, 乌鲁木齐 830063)

摘要: 淀粉糊化度是评价颗粒饲料加工质量的重要指标, 直接影响畜禽吸收利用饲料中能量物质的效率, 进而影响饲料的转化效率和畜禽生长状态。该文建立了颗粒饲料淀粉糊化度的两种快速检测方法, 其中近红外光谱分析方法(NIRS)检测淀粉糊化度的定标和验证模型的决定系数(R^2)分别为0.8759和0.9608; 而快速黏度分析法(RVA)预测淀粉糊化度的定标和验证模型的决定系数分别为0.8025和0.8746。试验结果表明近红外光谱分析技术和快速黏度分析法均可快速且较准确地预测颗粒饲料的淀粉糊化度, 在一定程度上能较好地满足实时监测饲料加工过程淀粉糊化程度、实现颗粒饲料精细加工的需要。

关键词: 淀粉, 近红外光谱分析方法, 糊化度, 快速黏度分析法

中图分类号: S816.17

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2008)-12-0249-05

王海东, 董致远, 吕小文, 等. 颗粒饲料淀粉糊化度的快速检测方法[J]. 农业工程学报, 2008, 24(12): 249-253.

Wang Haidong, Dong Zhiyuan, Lü Xiaowen, et al. Rapid quantification of gelatinization degree of pellet feedstuff starch[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(12): 249-253.(in Chinese with English abstract)

0 引言

畜禽饲料配方中玉米的用量一般在45%以上, 而玉米中淀粉含量通常为64%~78%^[1], 即淀粉在全价饲料中占有较大比重。在饲料工业, 开发生产颗粒饲料或膨化饲料的主要目的之一是使原料淀粉糊化。糊化作用除可改善物料的流变加工特性外, 更为重要的是能在一定程度上提高畜禽对能量物质的消化吸收效果、饲料转化效率, 以及畜禽生长性能^[2]。因此, 淀粉糊化作用是饲料加工过程中重要的物理化学特性变化过程, 而快速准确检测和实时监控饲料加工中原料淀粉糊化特性的变化, 对提高饲料加工及产品质量, 降低生产成本具有十分重要的意义。

淀粉糊化作用将导致双折射现象消失、颗粒膨胀、透光率和黏度上升, 借助检测分析这些变化, 逐渐发展产生了多种检测淀粉糊化度的方法, 如双折射法、酶水解法、膨胀法和黏度测量法等^[3]。针对畜禽机体降解利用淀粉类营养物质的生理模式, 饲料行业通常采用与动物机体消化功能较为接近的酶水解法, 作为淀粉糊化度测定方法。但此种方法操作繁琐、耗时费力, 同时需要多种化学试剂, 在实时质量监控领域中的推广应用有明显的局限性, 并给饲料产品实际生产质量管理带来了很大不便。而加快研究推广淀粉糊化度的快速检测方法, 已成为制约中国提高饲料行业生产管理水平和饲料产品质量安全水平的行业共性问题^[4,5]。

作为一种快速分析技术, 近红外光谱分析技术(NIRS)在石油化工、农业、制药、食品科学等领域均有广泛应用^[6-9]。在饲料行业, NIRS广泛用于饲料原料和配合饲料的质量安全评价, 包括对粗蛋白、粗纤维等常规化学指标^[10-12], 以及消化率等营养评价指标的测定^[13-16], 但目前国内外鲜有关于用NIRS检测颗粒饲料淀粉糊化度的报道。此外, 淀粉糊化过程中, 由于淀粉粒的吸水溶胀和崩解, 淀粉或以淀粉为主要成分的物料与水的悬浮物在加热时糊化和凝胶化, 样品黏度将发生明显的变化, 即样品的糊化特性和黏度变化两者之间息息相关。快速黏度分析仪(RVA)是一种由计算机控制的快速的旋转式黏度测试仪, 其通过检测淀粉糊化过程中样品黏度的变化, 可实现对样品淀粉糊化特性的定性和定量分析, 比如用于检测样品的糊化温度等反映淀粉糊化特性的参数。

在上述研究的基础之上, 本文将通过探讨近红外光谱分析技术和快速黏度分析法预测乳猪颗粒饲料淀粉糊化度的可行性, 进一步建立淀粉糊化度的快速准确的测定方法。

1 材料和方法

1.1 样品的收集

2007年9月至2007年12月, 共收集两家饲料公司的106个(表1)乳猪颗粒饲料样品。由于不同批次乳猪料的原料、配方和加工工艺不尽相同, 特别是对玉米原料的使用方面情况各异(表1), 导致不同样品的淀粉糊化度差异较大。同时, 为研究探讨黏度与淀粉糊化度的关系, 采集了生玉米淀粉、普通玉米、膨化玉米、蒸汽压片玉米等4种不同糊化程度的玉米产品。

1.2 淀粉糊化度的参考测定方法-简易酶法

本文采用简易酶法^[17]测定样品的淀粉糊化度。通过加热的方法制备全糊化样品, 然后进行酶解、沉淀过滤

收稿日期: 2008-07-07 修订日期: 2008-11-05

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划课题“饲料生产新工艺及关键设备研究与产业化示范”项目(2006BAD12B09)

作者简介: 王海东(1981-), 男, 河北张家口人, 研究方向为饲料质量评价技术。北京 中国农业科学院饲料研究所, 100081。Email: attawhd@126.com
*通讯作者: 秦玉昌, 研究员, 主要从事饲料质量安全评价研究。北京 中国农业科学院饲料研究所, 100081。Email: lewinecn@gmail.com

杂质,最后利用斐林试剂显色,通过检测吸光度值,计算对应的糊化度值。

表 1 乳猪颗粒饲料样品中玉米原料组成
Table 1 Corn composition of porket pellet feed

样品数	普通玉米用量/%	膨化玉米用量/%
8	58.2	0
21	54.7	0
5	55	0
10	68	0
4	52	15
10	42.9	25
16	44	20
9	52	15
1	68	0
6	63.3	0
16	66.4	0

1.3 黏度的测定-快速黏度分析法

利用快速黏度分析仪(RVA-4/ZM100)进行样品黏度特性检测。为避免样品间的水分含量差异对试验结果造成影响,将根据样品的水分校正样品用量和加水量,得到恒定的干质量。以 14%湿基为准,校正公式如下:

$$M_2 = \frac{(100-14) \times M_1}{100 - W_1} \quad W_2 = 25.0 + (M_1 - M_2)$$

式中 M_1 ——试样质量, g, 取 3.5 g; M_2 ——校正的试样质量, g; W_1 ——试样的实际含水量, %; W_2 ——校正的加水量, mL。

1.4 近红外光谱分析方法

本文所用的近红外光谱分析仪为瑞典波通 DA7200 型,光谱数据分析软件为仪器自带 Grams32PLSplus+IQ 软件。样品原始光谱数据的采集:将颗粒饲料样品粉碎,过 0.5 mm 筛,制成近红外光谱扫描用样品;光谱采集波长 950~1650 nm,采样间隔 2.0 nm,扫描次数 32 次(以

内部陶瓷为参比),分辨率为 8 cm^{-1} 。每个样品扫描 2 次,取其平均光谱值作近红外光谱分析。

近红外光谱分析模型的建立:首先根据样品的浓度残差和光谱残差、学生氏残差和杠杆值,将马氏距离超过 3 的样品作为异常点剔除,然后按照淀粉糊化度值的分布,将样品划分为定标集和验证集。利用定标样品集,比较不同回归方法和光谱预处理方法对模型定标决定系数(R_c^2)、交互验证标准差(RMSECV)等统计参数的影响,选择最优回归方法和光谱预处理方法建立定标模型。然后以验证集样品作为未知样品进行预测,通过预测决定系数(R_p^2)、相对标准差(RSD)和相对分析误差(RPD)验证模型的预测能力。最后,根据相对标准差和相对分析误差值对模型进行综合性评价,如果 $RSD \leq 10\%$,则表明所建模型具有良好预测能力,同时,如果 $RPD \geq 3$,则说明定标效果良好,所建模型可用于实际检测^[18]。

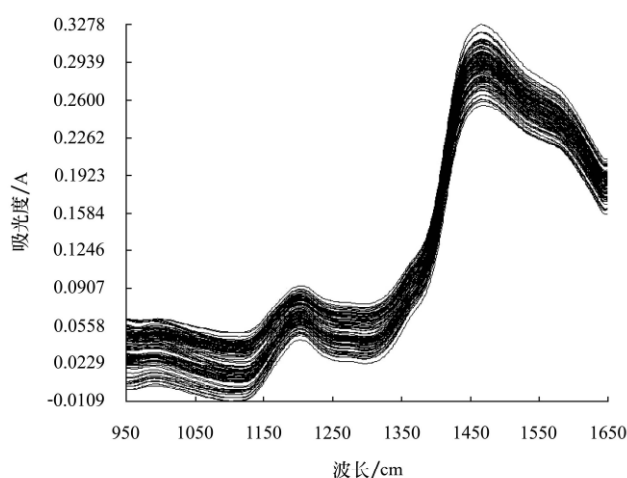
2 结果与分析

2.1 淀粉糊化度的近红外光谱分析法

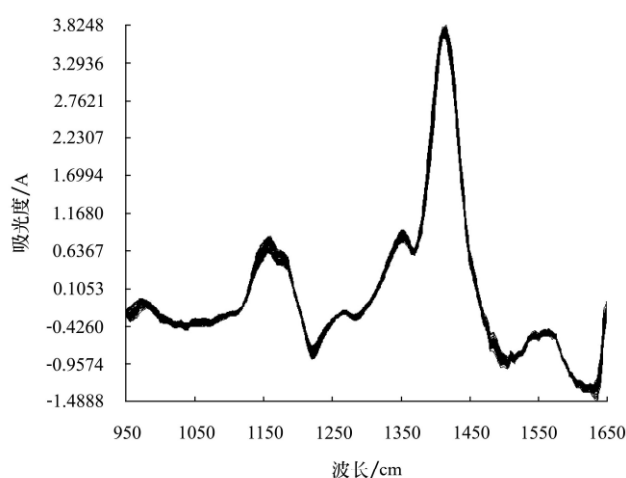
2.1.1 样品淀粉糊化度的分布及近红外光谱信息

通过简易酶法测定 106 个样品的淀粉糊化度,最大值为 0.7947,最小值为 0.3595,表明样品淀粉糊化度测定值变化范围较大,分布较为合理(具体测定结果未列出),所取样品具有较好的代表性。

用近红外光谱分析仪扫描106个乳猪颗粒饲料样品,获得原始光谱图(图1a),横坐标为光谱波长,纵坐标为与本底相比的相对吸光度,即 $A = -\lg(I/I_0)$,其中 I 为样本的反射光强度, I_0 为本底的反射光强度。而通过一阶导数处理消除基线漂移对光谱图的影响,以及通过标准正态变换(SNVT)消除由于粒度不均引起的光散射对光谱图的影响,获得去除基线和散射效果影响后的处理图(图1b)。对比分析获得的样品原始图谱图,光谱在950~1150 nm和1400~1650 nm之间存在差别,说明这两个光谱区包含有淀粉所含化学键较多的信息。



a. 样品原始光谱图



b. 样品的一阶导数+SNVT处理后光谱图

图 1 样品原始光谱图及样品的一阶导数+SNVT 处理后光谱图

Fig.1 Near infrared relectance spectra graphs of original and first derivative and SNVT of all samples

2.1.2 特异样品的判别和处理

由于测量仪器、测试方法和环境因素以及样品本身多样性等原因在实际操作中往往会出现异常值，异常值的判别和处理是提高近红外分析处理准确度的一个重要步骤^[19]。判别特异点主要是根据样品的浓度残差和光谱残差的分布、学生氏残差和杠杆值的分布，以及马氏距离。马氏距离阈值通常设定为3，本研究也将马氏距离的阈值设定为3。图2所示，36、49、96、97号样品明显偏离其它样品，且它们的马氏距离大于3，将被作为异常样品剔除。

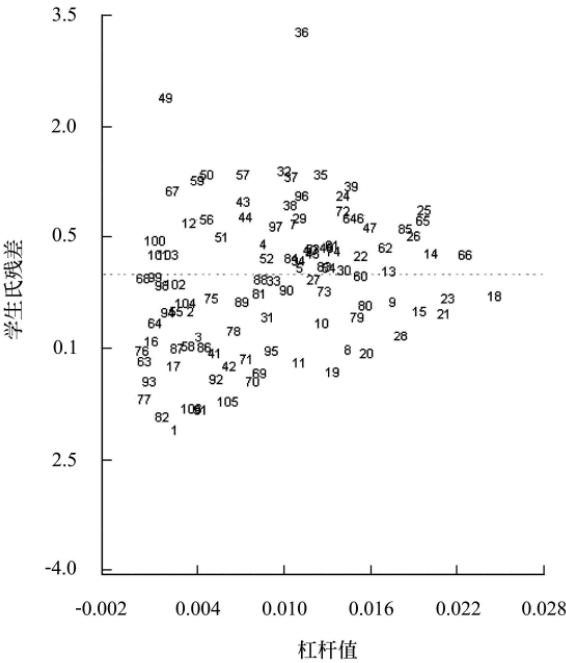


图2 样品杠杆值与学生氏残差分布比较图

Fig.2 Distribution map for comparison of sample between leverage and student residual

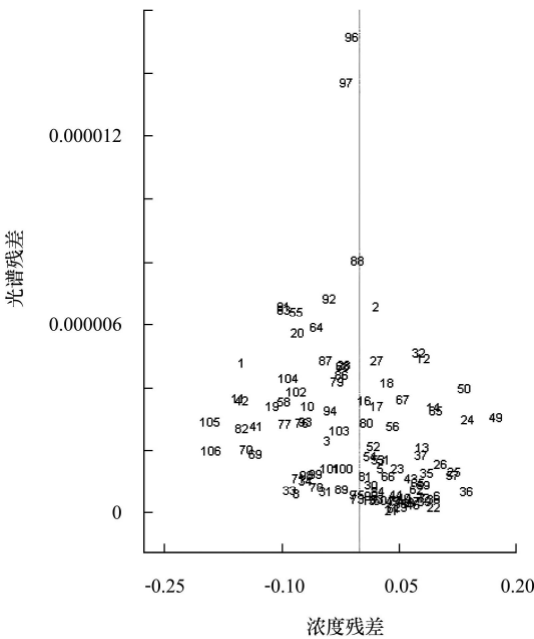


图3 样品浓度残差与光谱残差分布比较图

Fig.3 Distribution map for comparison between concentration residual and spectral residual

2.1.3 定标模型的建立

依据样品淀粉糊化度的分布（2.1.1），确定 80 个样品作为建立近红外光谱分析方法的定标集，其余 22 个样品作为验证集。选择最优回归方法时，对比偏最小二乘法 1（PLS-1）、偏最小二乘法 2（PLS-2）和主成分回归（PCR）三种回归方法对 NIRS 定标效果的影响。由表 2 的统计分析表明，虽然 PCR 法的决定系数略高与 PLS，但其主因子数太多（14），预测模型容易出现过拟合现象，同时标准差（RMSEC）略大，故不选择 PCR 法。PLS-1 和 PLS-2 两种回归方法获得的定标模型评价参数相同，但前人研究表明 PLS-1 更适用于待测指标变化范围较大的样品组分，且该方法的计算精确度更高^[9]，所以本文选用 PLS-1 作为回归方法。

表 2 不同处理的定标统计分析结果
Table 2 Calibration mode statistical results of different processings

类别	处理	主因子数	决定系数	标准差	交互决定系数	交互标准差
回归方法	PLS-1	6	0.8759	0.0330	0.8764	0.1776
	PLS-2	6	0.8759	0.0330	0.8764	0.1776
	PCR	14	0.8874	0.0333	0.8887	0.1733
散射校正	MSC	6	0.8759	0.0330	0.8764	0.1776
	SNV+Detrend	7	0.8473	0.0368	0.8476	0.1871
	Normalise	7	0.8747	0.0334	0.8750	0.1780
导数处理	No derivative	9	0.8457	0.0376	0.8463	0.1876
	1st derive + smooth(5)	6	0.8759	0.0330	0.8764	0.1776
	2nd derive + smooth(5)	7	0.8486	0.0367	0.8487	0.1865

在筛选最佳散射校正方法时，以上面确定的 PLS-1 为回归方法，比较多元散射校正（MSC），标准正态变换+去趋势（SNV+Detrend），归一化（Normalize）预处理等方法对定标模型的影响。结果表明：MSC 明显优于其它两种方法，获得的模型决定系数较高、标准差小，所以本文选用 MSC 作为散射校正方法。同时，在确定最佳导数处理方法过程中，一阶导数结合五点平滑处理（1st derive+smooth（5））方法获得的定标模型明显好于无导数处理（No derivative）、二阶导数结合五点平滑处理（2st derive+smooth（5））两种处理方法，因此，选用 1st derive+smooth（5）作为建立定标模型的导数处理方法。最后，筛选确定采用 PLS-1、MSC、1st derive+smooth（5）建立预测模型，所建模型的决定系数达到 0.8759，且相对标准差（RSD）小于 10%，相对分析误差（RPD）大于 3，定标结果良好。

2.1.4 定标模型的验证

利用验证样品集的 22 个样品，验证所建的近红外光谱分析方法的定标模型的预测精度和可靠性，通过一元线性回归方法，得到化学分析值和预测值之间的相关关系，如图 4 所示，两者之间的决定系数（ R^2 ）为 0.9608，相对标准差小于 10%，相对分析误差大于 3，表明定标模型具有较好的稳定性和预测精度，预测效果良好，即所建的近红外光谱分析方法可以用于定量测定乳猪饲料的淀粉糊化度。

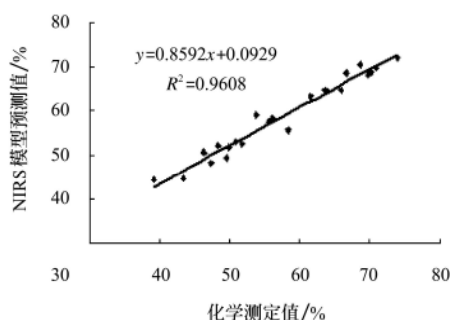


图4 颗粒饲料糊化度的化学测定值
与 NIRS 模型预测值的比较

Fig.4 Comparison of chemical measured values and predicted values from NIRS model of gelatinization degree

2.2 淀粉糊化度的快速黏度分析法

2.2.1 淀粉糊化度与黏度

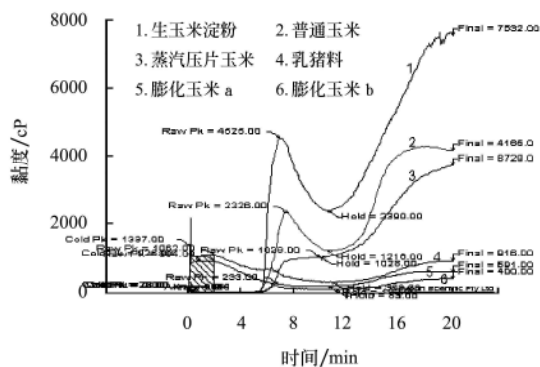
快速黏度分析仪检测样品黏度的过程,将对样品进行“复煮”,而由于淀粉糊化为不可逆过程,将会出现样品糊化度越高,RVA曲线将越不明显的现象。RVA曲线中用于评价样品黏度和糊化特性的参数包括冷峰值(Cold Peak)、冷峰面积(Cold Peak Area)、峰值黏度(Raw Peak)、保持黏度(Hold Strength)、最终黏度(Final Viscidity)。其中冷峰值又叫RVA冷挤压指数,此值越高则表明样品糊化程度越高,如果在低温时出现此峰值,则表明样品凝胶化程度较高。峰值黏度是另一个反映样品糊化度的指标,样品经高温加热时可出现此峰值,但如果是已糊化的样品,则检测时不会出现此峰值。最终黏度又称为RVA挤压膨化指数,此值越高,则样品糊化度越低,若为已糊化样品,样品最终黏度将偏低。总之,样品的糊化度与RVA曲线的各项参数存在着紧密的内在的联系。

图5a为6种玉米产品的RVA曲线,其中膨化玉米a和膨化玉米b的淀粉糊化度分别为0.732和0.896,是糊化度最高的两种样品,其糊化曲线无明显的峰值和峰值后的下降趋势,数值上表现为较大的冷峰值面积和较高的冷峰值、较低的峰值黏度、保持黏度和最终黏度。而生玉米淀粉的淀粉糊化度可以视为0,其糊化曲线表现与膨化玉米相反,冷峰面积较小、冷峰值较低,峰值较高且有明显的波峰和波谷,最终黏度较高。蒸汽压片玉米的淀粉糊化度为0.333,普通玉米糊化度为0.18,一种乳猪颗粒饲料样品的淀粉糊化度为0.526,这3种样品的各项黏度指标处于膨化玉米和生玉米淀粉的参数之间,上述试验结果直观展示了样品糊化度和黏度之间的内在联系。

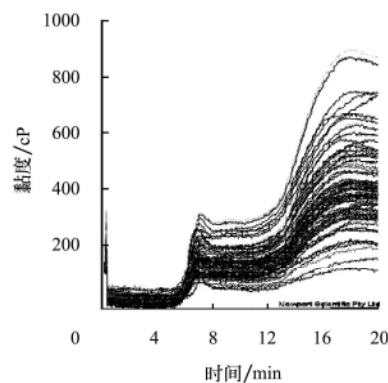
2.2.2 淀粉糊化度的快速黏度分析法

针对样品糊化度和黏度之间存在的相互影响关系,本试验通过选用86个玉米使用量相近的乳猪颗粒饲料样品,探索建立样品糊化度和黏度之间的定量关系。图5b为所有样品的黏度曲线,明晰了所有样品各项黏度参数的变化范围。而通过SAS分析软件建立乳猪料淀粉糊化度与冷峰值、冷峰面积、峰值黏度、保持黏度、最终黏度等五个黏度参数之间的回归关系,回归方程的决定系数 R^2 为0.8025,建立的回归方程可表示为:

淀粉糊化度 = $0.4887 - 0.0067 \times \text{冷峰值} - 0.0012 \times \text{峰值黏度} - 0.0017 \times \text{保持黏度} + 0.0009 \times \text{最终黏度} + 0.00494 \times \text{冷峰面积}$ 以所建回归方程对其余20个样品的糊化度进行预测,图6为验证结果的线性关系图,其决定系数 R^2 为0.8746,表明通过建立的快速黏度分析法可以较准确地对样品的淀粉糊化度进行预测。



a. 玉米样品糊化曲线



b. 乳猪料样品糊化曲线

图5 玉米样品糊化曲线、乳猪料样品糊化曲线

Fig.5 Pasting curves of corn samples and porklet feed samples

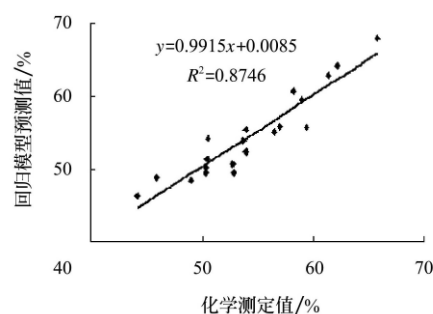


图6 糊化度回归模型预测值与化学测定值的比较

Fig.6 Comparison of chemical measured values and predicted values of regression model

3 结论与应用前景

本文研究建立了颗粒饲料淀粉糊化度的快速检测方法,其中近红外光谱分析方法的定标模型决定系数为0.8759,相对标准差 RSD 小于10%,相对分析误差 RPD 大于3,定标结果较好。同时通过对未知样品的验证,验证模型的决定系数为0.9608,实验结果表明,所建立淀粉糊

化度的近红外光谱分析方法具有良好的分析能力和检测精度。此外,通过探讨分析淀粉糊化度与物料黏度之间的内在关系,研究建立了淀粉糊化度和黏度指标之间的回归关系,决定系数达0.8以上,对验证样品的预测结果也较好。上述两种淀粉糊化度的快速检测方法在一定程度上能够满足饲料工业提高加工质量管理水平和确保饲料产品的质量安全的应用需求,近红外光谱分析方法在饲料质量实时控制领域展示了良好的应用前景。

[参 考 文 献]

- [1] 乔富强,姚 华,孟庆翔,等. 不同品种玉米的化学成分、淀粉糊化度及活体外发酵特性的比较[J]. 动物营养学报, 2007, 19(4): 424—428
- [2] 胡友军,周安国,杨 凤,等. 糊化淀粉对断奶仔猪消化率和血糖水平的影响[J]. 动物营养学报, 2003, 2(15): 33—35
- [3] 付中华,薛晓金,田素芳. 糊化度测定方法[J]. 食品工业, 2004, (3): 27—29
- [4] 李 辉,秦玉昌,吕小文,等. 近红外光谱分析技术在饲料质量安全评价中的应用研究进展[J]. 农业工程学报, 2006, 22(11): 264—268.
- [5] Dolores C, Ana Garrido-Varo P M, Guerrero-Ginel J E, et al. Near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) for the mandatory labelling of compound feedingstuffs: chemical composition and open-declaration[J]. Animal Feed Science and Technology, 2004, 116(3-4): 333—349.
- [6] Alomar D, Gallo C, Castaneda M, et al. Chemical and discriminant analysis of bovine meat by near infrared reflectance spectroscopy (NIRS)[J]. Meat Science, 2003, 63(4): 441—450.
- [7] Cozzolino D, Moron A. The potential of near-infrared reflectance spectroscopy to analyse soil chemical and physical characteristics[J]. Journal of Agricultural Science, 2003, 140(1): 65—71.
- [8] Perez-Mendoza J, Throne J E, Dowell F E, et al. Detection of insect fragments in wheat flour by near-infrared spectroscopy [J]. Journal of Stored Products Research, 2003, 39(3): 305—312.
- [9] Marcelo B, Manel A. Content uniformity and tablet hardness testing of intact pharmaceutical tablets by near infrared spectroscopy: A contribution to process analytical technologies[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 557(1-2): 353—359.
- [10] Stuth J, Jama A, Tolleson D. Direct and indirect means of predicting forage quality through near infrared reflectance spectroscopy[J]. Field Crops Research, 2003, 84(1-2): 45—56.
- [11] Moron A, Cozzolino D. Determination of macro elements in alfalfa and white clover by near-infrared reflectance spectroscopy[J]. Journal of Agricultural Science, 2002, 139(4): 413—423.
- [12] De Boever J L, Vanacker J M, Fiems L O, et al. Rumen degradation characteristics and protein value of grassland products and their prediction by laboratory measurements and NIRS[J]. Animal Feed Science and Technology, 2004, 116(1-2): 53—66.
- [13] Li H, Lv X, Qin Y, et al. Quantitative determination of soybean meal content in compound feeds: comparison of near-infrared spectroscopy and real-time PCR[J]. Analytical Bioanalytical Chemistry, 2007, 389(7-8): 2313—2322.
- [14] Alomar D, Hodgkinson S, Abarzu D, et al. Nutritional evaluation of commercial dry dog foods by near infrared reflectance spectroscopy[J]. Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition, 2006, 90(5-6): 223—229.
- [15] White M, Rouvinen-Watt K. Near-infrared evaluation of wet mink diets[J]. Animal Feed Science and Technology, 2004, 111(1-4): 239—246.
- [16] Castrillo C, Baucells M, Vicente F, et al. Energy evaluation of extruded compound foods for dogs by near-infrared spectroscopy[J]. Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition, 2005, 89(3-6): 194—198.
- [17] 熊易强. 饲料淀粉糊化度(熟化度)的测定[J]. 饲料工业, 2001, 3(21): 30—31.
- [18] Murray I. Forage analysis by near infrared spectroscopy[A]. Davies A, Baker R D, Grant S A, Laidlaw A S. in Sward measurement handbook(2nd ed.)[M]. The British Grassland Society, 1993, 285.
- [19] 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): 1205—1209.

Rapid quantification of gelatinization degree of pellet feedstuff starch

Wang Haidong¹, Dong Zhiyuan², Lu Xiaowen¹, Li Junguo¹, Qin Yuchang¹✉

(1. Feed Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;

2. Inspection Center of Veterinary Drug and Feed Quality in Xinjiang, Urumchi 830063, China)

Abstract: Starch gelatinization degree is one of the most important indexes for feedstuff processing, which affects the utilization efficiency of energy in feedstuffs, digestibility coefficients of feedstuffs and animal performance. In this study, two rapid quantification methods for starch gelatinization degree were selected. The determination coefficients of calibration and validation models of near infrared reflectance spectroscopy(NIRS) were 0.8759 and 0.9608, respectively, while those of rapid viscosity analysis(RVA) were 0.8025 and 0.8746, respectively. Those results show that NIRS and RVA methods can predict gelatinization degree of pellet feedstuff starch rapidly and accurately. And they also can be used in on-line determining the starch gelatinization degree in feedstuff industry, and the quality level of pellet feedstuff processing can be improved.

Key words: starch, near infrared reflectance spectroscopy, gelatinization degree, rapid viscosity analysis