

Exploration of Establishing Near-Infrared Model of DDGS Feed without Grinding

Ying Jiang¹, Xinyu Liu², Linfeng Zhou²

¹Jilin Boda Biochemical Co., Ltd., Jilin

²Jilin Fuel Ethanol Co., Ltd., Jilin

Email: qiansk.jfa@cnpc.com.cn

Received: Apr. 9th, 2020; accepted: Apr. 21st, 2020; published: Apr. 28th, 2020

Abstract

Using near-infrared analysis technology and partial least squares (PLS) regression method, the spectrum is subjected to additional scattering correction, variable normalization, first and second derivative processing, and a near-infrared model of certain ingredients in the feed was established. By comparing the near-infrared model data with its corresponding chemical value, it is formulated that when the particle size of the sieve is 1.7 mm or 2.0 mm, and there are few or no fat globules in the feed, the sample may not be ground, which is accurate determination of related items in feed.

Keywords

Near-Infrared Spectroscopy (NIRS Nirdrs), Partial Least Squares (PLS), Crushing Size

DDGS饲料不研磨建立近红外模型的探索

姜影¹, 刘欣雨², 周琳峰²

¹吉林省博大生化有限公司, 吉林

²吉林燃料乙醇有限责任公司, 吉林

Email: qiansk.jfa@cnpc.com.cn

收稿日期: 2020年4月9日; 录用日期: 2020年4月21日; 发布日期: 2020年4月28日

摘要

利用近红外分析技术, 采用偏最小二乘(PLS)回归方法, 分别对光谱进行附加散射校正, 变量标准化, 一阶导数及二阶导数处理, 建立了饲料中某些成分的近红外模型。通过近红外模型数据与其对应的化学值

相对比, 制定了对于筛孔粒径为1.7 mm或2.0 mm时, 而且饲料中脂肪球较少或不含脂肪球的情况下, 可以不研磨样品, 准确测定饲料中的相关项目。

关键词

近红外漫反射光谱(NIRS nirdrs), 偏最小二乘法(PLS), 粉碎粒度

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近红外光谱(NIRS)分析技术对饲料样品的测定主要是依据饲料样品中的有机成分对近红外光的吸收, 在饲料成分分析中, 具有分析速度快、检测成本低、易操作等方面的优势。

2. 仪器与材料

2.1. 主要仪器

国产 EXPEC	1370S 近红外光谱仪	
烘箱	凯式定氮瓶	球形脂肪抽提器
高温炉	电子天平	

2.2. 药品

硫酸铜, 硫酸钾, 蔗糖, 40%氢氧化钠, 2%硼酸。

3. 基本原理

近红外漫反射光谱的检测技术方法在测试粉末状固体方面应用很广。通过采集的近红外漫反射光谱, 采用主成分回归的方法和偏最小二乘法共同建立校正模型, 并通过光谱预处理检测所建模型的准确性和偏差。所选用近红外分析仪的波长范围是 1000~1799 nm。近红外光谱分析技术在近红外长波段区域主要是针对粉末固体有机物中 C-H N-H 和 O-H 等含氢基团的倍频与合频振动, 不同基团或同一基团在不同化学环境中的近红外吸收波长与强度都有明显区别[1]。因此, 非常适合于碳氢有机物质的组成与性质测量。DDGS 饲料属于粉末状固体样品, 一般选择近红外长波段分析。近红外光谱技术是由光谱硬件, 化学计量软件和样本数据库三部分构成。近红外光谱仪硬件是用于测定样本的光谱, 化学计量学软件建立样本数据库, 样本数据库用于待测样本定量或定性分析。其工作原理是, 如果样品组成相同, 其光谱也相同, 反之则不同[2]。如果我们建立了样本数据模型, 只要测得样品光谱, 通过光谱与以上模型对应关系, 就可以得到所需要的质量数据。我们通常用偏最小二乘法建立检测样本成分含量与近红外光谱, 并且制作出数学模型, 从而快速检测出待测样品的指标含量。

4. 建立近红外模型

近红外分析仪在 DDGS 饲料成分分析中的应用包括水分、粗蛋白、粗纤维、粗脂肪、粗灰分等, 其对饲料样品的测定主要是依据饲料样品中有机成分的相关含氢键对近红外光的吸收, 只要是化学方法测

定能与近红外光谱具有一定的相关性,即可用近红外光谱法完成[3]。目前,国内外市场上生产的近红外光谱仪的软件功能完善较快,选用适合的仪器,可以使检验过程快速,便捷。上机前需对样品进行研磨,粉碎。样品分析中前要进行性能测试,并控制仪器室环境温度及湿度。粉碎粒度直接影响 DDGS 饲料检测结果。因此,对于成品饲料产量较大的厂家来说,化验成品饲料,研磨样品也是很费力费时的。于是,本人做了近红外扫描与饲料粉碎粒度的实验。目前我们公司生产成品饲料的筛孔尺寸为 1.7 mm 或 2.0 mm。根据美国标准目数*孔径(微米数) = 15000,我国执行美国标准,查表得 1.7 mm 的筛孔对应的目数为 12 目,2 mm 筛孔对应的目数为 10 目(1 英寸=25.4 mm,目是指每平方英寸筛网上的空眼数目)而我们化学方法要求的粒度为 40 目。相关实验数据见表 1。

Table 1. Comparison of near-infrared scanning results of ground and unground samples

表 1. 研磨与不研磨样品近红外扫描结果对比

垛号不研磨	水分%	粗蛋白%	粗脂肪%	垛号研磨	水分%	粗蛋白%	粗脂肪%
C114	9.82	27.29	12.76	C114	9.10	26.35	13.22
B166	10.80	28.28	11.63	B166	10.04	27.91	12.19
A5	11.57	27.22	11.17	A5	11.13	27.91	11.34
D389	10.56	25.37	12.94	D389	10.29	24.71	13.05
D388	10.58	25.78	12.92	D388	9.75	25.12	13.35
C116	9.70	26.93	13.24	C116	9.19	25.89	13.57
B170	10.30	27.76	12.07	B170	9.53	27.45	12.61
B169	9.83	28.06	12.10	B169	9.21	27.60	12.61
E24	10.92	25.43	12.81	E24	10.48	24.78	13.25

从表 1 可以看出,研磨样品水分偏低,粗蛋白偏低,与不研磨样品是负相关,脂肪偏高,与不研磨样品是正相关,其中, A5 是脂肪球较多的样品,对于 A5 这样脂肪球较多的样品,不能用不研磨样品的模型扫描,需要通过化学方法出示结果。根据我公司成品饲料的颗粒度,95%以上的样品适合用不研磨样品的模型进行扫描。我公司日生产 1200 吨饲料,60 吨每垛,大约每天 20 垛,研磨样品也是较大的工作量,费时费力。不研磨样品近红外模型的建立,解决了这一难题,可以快速扫描大部分样品。通过计算各成分的平均偏差,选择各成分的截距,修改模型,使不研磨的饲料各成分与化学值接近,积累近 3000 多个化学数据,导出数据,建立近红外模型[4]。模型的校正集见表 2。

从表 2 的数据中,我们可以建立 DDGS 水分、DDGS 粗蛋白、DDGS 粗脂肪的相关决定系数,分别见图 1、图 2、图 3。

Table 2. Near infrared correction set

表 2. 近红外校正集

	样本数	校正标准偏差	相关决定系数	交叉验证标准偏差	预测标准偏差	相对分析误差	主因子	最大值	最小值
	N	SEC	RC	SECV	SEP	RPDC	i	MAX	MIN
粗脂肪%	1235	0.47327	0.96768	0.47921	0	3.9000	10	14.9	2.67
水分%	3227	0.26961	0.97199	0.27179	0	4.2134	12	14.16	5.9
粗蛋白%	2882	0.40496	0.95361	0.40917	0	3.2820	12	30.7	21.16

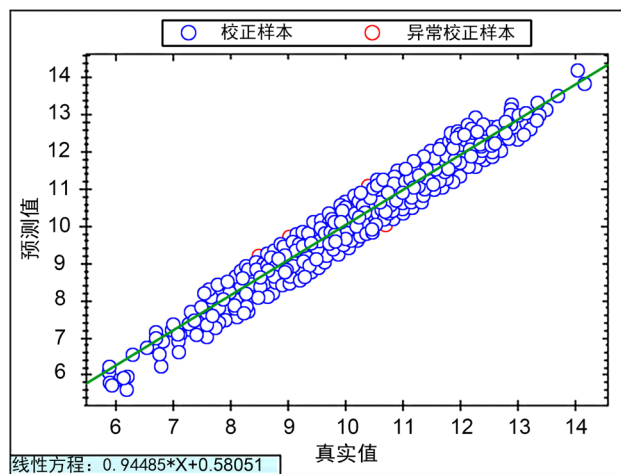


Figure 1. DDGS feed moisture related determination coefficient chart
图 1. DDGS 饲料水分相关决定系数图

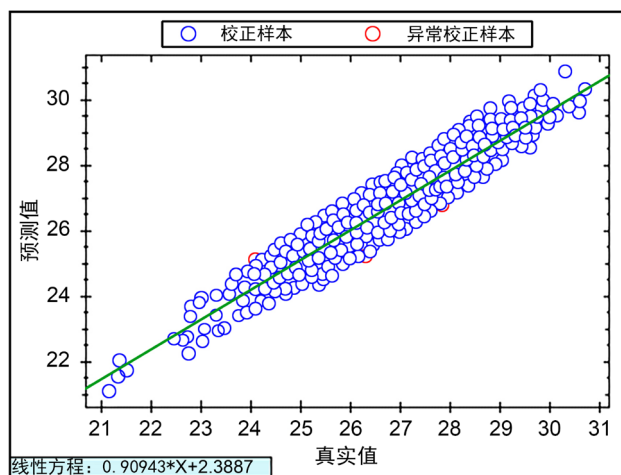


Figure 2. DDGS feed crude protein related determination coefficient diagram
图 2. DDGS 饲料粗蛋白相关决定系数图

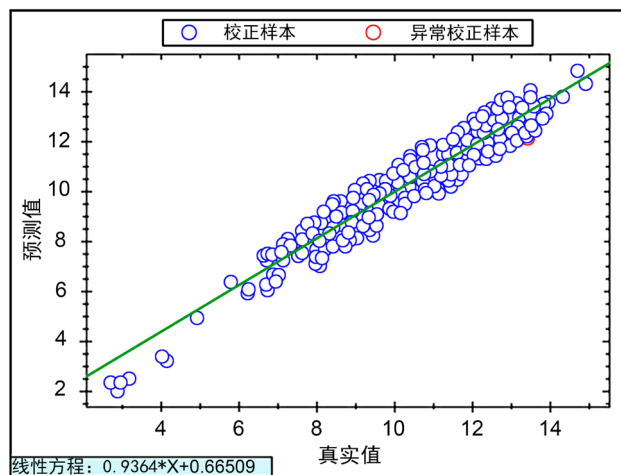


Figure 3. DDGS feed crude fat correlation coefficient diagram
图 3. DDGS 饲料粗脂肪相关决定系数图

说明:

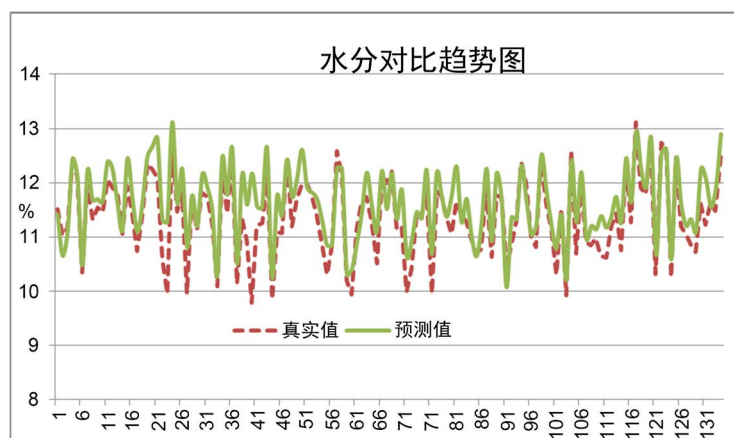
SEC 为校正标准偏差(Standard Error of Validation), 表示校正集样品近红外法测定值与参考方法测定值之间残差的标准差, SEC 越小说明近红外分析结果与化学分析结果越吻合。

RC 是相关决定系数, 表示样品近红外方法测定值与参考方法测定值之间的相关性, 在样品组分含量相同的条件下, R 越接近于 1, 模型效果越好[5]。

SECV 为交叉验证标准偏差, 是校正过程中进行交叉验证时得到的近红外法测定值与参考方法测定值之间残差的标准差, 通过 SECV 可以大致评估模型的准确度, SECV 越小模型效果越好。

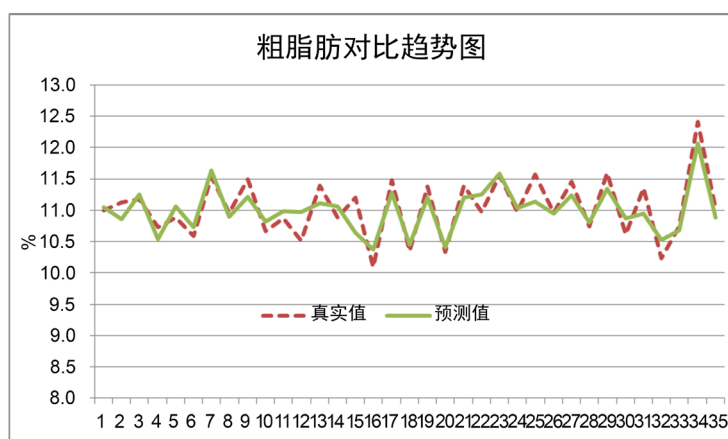
SEP 为预测标准偏差, SEP 的大小直接关系到近红外模型的准确度, SEP 越小, 表示模型准确度越高。

RPD 是相对分析误差, 对定标模型的定标效果和预测精度进一步验证, 若 $RPD > 3$, 则说明定标效果良好, 预测精度高, 所建立的 NIRS 定标模型可用于实际检测; 若 $2.5 < RPD < 3$, 说明 NIRS 分析技术对该成分进行定量分析是可行的, 但其预测精度有待进一步提高; 若 $RPD < 2.5$, 则说明该组分难以进行 NIRS 定量检测分析。从上表数据可以看出, 该模型具有较高的精密度和准确度。为了进一步验证该模型预测的准确度, 对相关项做如下验证, 详见图 4、图 5、图 6。



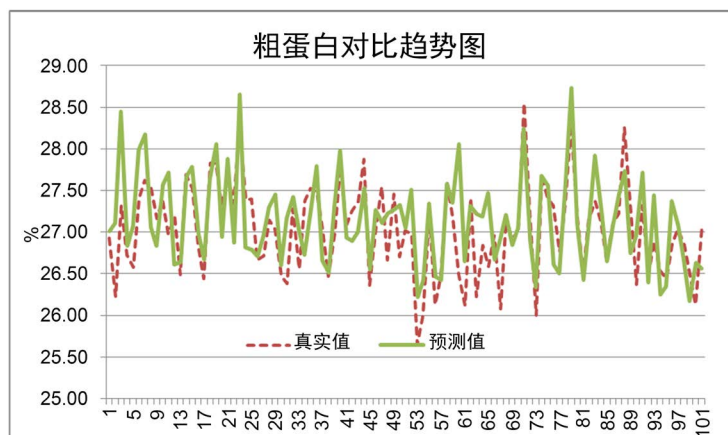
水分预测平均偏差(Bias): 0.273733; 水分预测标准偏差(SEP): 0.347472

Figure 4. Line chart of real and predicted values of DDGS feed moisture content
图 4. DDGS 饲料水分含量真实值与预测值折线图



粗脂肪预测平均偏差(Bias): -0.0347154; 粗脂肪预测标准偏差(SEP): 0.238245

Figure 5. Line chart of real and predicted crude fat content of DDGS feed
图 5. DDGS 饲料粗脂肪含量真实值与预测值折线图



粗蛋白预测平均偏差(Bias): 0.115748; 粗蛋白预测标准偏差(SEP): 0.423277

Figure 6. Line chart of real and predicted crude protein content

图 6. 饲料粗蛋白含量真实值与预测值折线图

5. 结论

为了进一步评价所建的模型准确度,对一些相关项用化学方法对比了大量实验,其中水分 134 个,粗脂肪 35 个,粗蛋白 101 个,验证结果如图所示。这说明,所建立的模型对未知样品预测具有较高的精度,可以满足实际检测的需要。经过验证,该模型的准确度对预测样品具有较高的精密度和准确度,可以用于实际检测。

参考文献

- [1] 赵枝新, 金岭梅. 粉碎粒度对近红外分析仪测定饲料样品干物质和粗蛋白质含量的影响[J]. 山东饲料, 2003(2): 17-18.
- [2] 徐广通, 袁洪福, 陆婉珍. 现代近红外光谱技术及应用进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(2): 134-142.
- [3] 祝诗平. 近红外光谱品质检测方法研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国农业大学, 2003.
- [4] 张玲, 邱芳萍, 于健. 现代近红外光谱技术[J]. 长春工业大学学报: 自然科学版, 2003(4): 27-29.
- [5] 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.