

## 不同载体预混合饲料中维生素 E 近红外光谱模型

王燕妮<sup>1</sup>, 陈玉艳<sup>2</sup>, 查珊珊<sup>3</sup>, 王石<sup>1</sup>, 肖志明<sup>1</sup>, 李守学<sup>1</sup>, 樊霞<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100081; <sup>2</sup>辽宁省兽药饲料畜产品质量安全检测中心, 沈阳 110016;

<sup>3</sup>铂金埃尔默企业管理(上海)有限公司, 北京 100015)

**摘要:** 【目的】维生素 E 是重要饲料添加剂, 其含量的准确测定对饲料配制具有重要意义。文章探讨了不同载体稀释剂预混合饲料中维生素 E 的快速定量方法, 旨在说明近红外光谱分析方法对不同载体预混合饲料的适用性, 对日后建立预混合饲料中维生素含量的近红外速测方法提供参考。【方法】采集商品维生素 E 粉剂, 以市场上常见的二氧化硅、脱脂米糠和石粉为载体稀释剂, 通过混匀机混匀配制了浓度范围为 5—250 IU·g<sup>-1</sup> 的维生素 E 预混合饲料, 并采集其近红外光谱。研究比较了不同扫描次数和分辨率对近红外光谱质量的影响, 比较了不同载体稀释剂预混合饲料中维生素 E 的特征峰及不同光谱预处理方式下维生素 E 偏最小二乘回归模型的定量精度, 并从 PLS 模型中的 VIP Score 值的角度来分析模型的差异性。【结果】16 cm<sup>-1</sup> 分辨率和 32 次扫描次数为适宜的光谱采集参数; 不同载体稀释剂预混合饲料的近红外光谱差异明显, 二氧化硅、脱脂米糠和石粉为载体的预混合饲料维生素 E 主要特征吸收峰不同, 分别位于 8 700—8 200、7 100—7 450、6 020—5 550、4 440—4 200、5 210—4 760、8 550—8 050、7 410、5 950—5 200、4 400—4 050、4 750—4 600 cm<sup>-1</sup> 和 8 550—8 050、7 250、5 950—5 200、4 600—4 000、4 800—4 700 cm<sup>-1</sup> 其近红外定量模型的最佳光谱预处理方法分别为 SNV+1stDeriv (2, 15)、MSC+1stDeriv (2, 21) 和 SNV+2stDeriv (2, 15), 其校正决定系数 (R<sub>c</sub><sup>2</sup>) 分别为 0.988, 0.949 和 0.941, 校正集标准偏差 (SEC) 分别为 7.64, 14.66 和 16.16; 验证决定系数 (R<sub>v</sub><sup>2</sup>) 分别为 0.989, 0.980 和 0.921, 预测标准偏差 (SEP) 分别为 8.86, 10.36 和 23.37, RPD 值分别为 8.10, 6.90 和 3.07。提取与 3 种不同载体稀释剂混合后的维生素 E 的 PLS 模型 VIP Score 值, 以二氧化硅为载体的模型提取到的贡献显著且与维生素 E 特征峰相关的 VIP Score 值最多, 脱脂米糠次之, 石粉最少。【结论】近红外光谱检测技术对于以二氧化硅和脱脂米糠为载体的预混合饲料的适用性较好, 以石粉为载体的预混合饲料的适用性较差。

**关键词:** 载体稀释剂; 维生素 E; 预混合饲料; 定量模型

## Effects of Different Carriers on Near Infrared Quantitative Model of Vitamin E in Premix

WANG YanNi<sup>1</sup>, CHEN YueYan<sup>2</sup>, ZHA ShanShan<sup>3</sup>, WANG Shi<sup>1</sup>, XIAO ZhiMing<sup>1</sup>, LI ShouXue<sup>1</sup>, FAN Xia<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Institute of Quality Standards & Testing Technology for Agro-Products, Chinese Academy of Agricultural Sciences,

Beijing 100081; <sup>2</sup>Animal Feed Quality and safety of Veterinary Testing Centre in Liaoning Province,

Shenyang 110016; <sup>3</sup>PerkinElmer, Beijing 100015)

**Abstract:** 【Objective】Vitamin E is an important feed additive, the accurate determination of its content is of great significance for the preparation of dietary. In this paper, the rapid quantitative method of vitamin E in different carrier premixed feeds was studied. The aim of this paper was to describe the applicability of near infrared spectroscopy to different carrier premixed feeds, and to

收稿日期: 2017-04-25; 接受日期: 2017-08-02

基金项目: “十三五”国家重点研发计划 (2016YFF0201802)、中国农业科学院基本科研业务费专项 (1610072017001)、中国农业科学院“饲料质量安全检测与评价”创新团队项目资助

联系方式: 王燕妮, E-mail: wangyanniwyn28@163.com. 通信作者樊霞, E-mail: fanxia@caas.cn

establish a near-infrared rapid measuring method for vitamin content in premixed feed. **【Method】** Commercial vitamin E powder was collected and mixed with the silica, defatted rice bran and stone powder. The premix of vitamin E in the concentration range of 5-250 IU·g<sup>-1</sup> was prepared by blending and collected its near-infrared spectra. This study compared the effects of different scanning times and resolution on the quality of the near infrared spectroscopy, compared the characteristic peak of vitamin E in premix of different carrier and different spectral preprocessing methods quantitative accuracy of PLS model and the difference of the model was analyzed from the point of view of VIP Score in PLS model. **【Result】** The results showed that 16 cm<sup>-1</sup> resolution and 32 scans were suitable for spectral acquisition. There were significant differences in NIR spectra of premix with different carriers. The vitamin E absorption peaks of silica, defatted rice bran and stone powder as the carriers of the premix were 8 700-8 200, 7 100-7 450, 6 020-5 550, 4 440-4 200, 5 210-4 760, 8 550-8 050, 7 410, 5 950-5 200, 4 400-4 050, 4 750-4 600 cm<sup>-1</sup> and 8 550-8 050, 7 250, 5 950-5 200, 4 600-4 000, and 4 800-4 700 cm<sup>-1</sup>, respectively. The optimal spectral pretreatment methods for the near-infrared quantitative models were SNV+1stDeriv (2, 15), MSC+1stDeriv (2, 21) and SNV+2stDeriv (2, 15), respectively, the calibration ( $R_c^2$ ) were 0.988, 0.949 and 0.941, respectively, the standard error of calibration (SEP) were 8.86, 10.36 and 23.37, respectively, the validation ( $R_p^2$ ) are 0.989, 0.980 and 0.921 respectively, the standard error of prediction (SEP) were 8.86, 10.36 and 23.37 respectively, and ratio of performance to standard deviation (RPD) were 8.10, 6.90 and 3.07 respectively. The VIP Scores value of PLS model with three different carrier diluents were extracted, and the contribution of the VIP Score values of silica were significant and that associated with vitamin E characteristic peaks was the highest, then was the skim rice bran and followed by stone powder. **【Conclusion】** Near-infrared spectroscopy for the analysis of vitamin E premixed feed, with the silica and skim rice bran as the carriers of the pre-mixed feed is better, with stone powder as the carrier of premixed feed, applicability of the measuring method is poor.

**Key words:** carrier; vitamin E; premix feed; quantitative model

## 0 引言

**【研究意义】** 优质畜禽产品的产出依赖于营养充足而均衡的饲料供给。而准确掌握饲料中营养成分的含量是保障饲料营养价值的首要前提。维生素是畜禽代谢所必需的一类有机化合物<sup>[1]</sup>, 体内一般不能合成, 需通过饲料提供。通常为满足动物特定生理阶段的需求, 一般饲料中其添加量高于 0.1%<sup>[2]</sup>。因畜禽对维生素的需要量总体较少, 为保证饲料中其添加含量及添加均匀度, 多利用载体稀释剂直接稀释或者搭配其他营养性添加剂进行稀释并均匀混合, 制成具有一定含量的维生素预混合饲料或复合预混合饲料, 然后再利用相应预混合饲料进行饲料配制。然而载体稀释剂的使用, 不仅影响预混合饲料的混合质量及添加剂的稳定性和活性, 也因其成分的复杂性影响维生素含量的检测<sup>[3]</sup>。**【前人研究进展】** 目前, 以高效液相色谱法为主<sup>[4-8]</sup>的预混合饲料中维生素含量检测方法通过将维生素与载体稀释剂分离提纯后再行测定, 其选择性良好、灵敏度和准确度高。但是这类常规的实验室湿化学分析方法过程繁琐复杂、消耗试剂多、对样品破坏性强, 对测定人员也有着严格的操作技术要求, 更重要的是耗时长, 现行脂溶性维生素有效检测方法通常需要 1d 左右。饲料类产品属于大宗流通性产品, 其成分含量现场快速检测既是生产厂家的现实需要

也是饲料用户的现实需求<sup>[9]</sup>。近红外光谱技术 (near infrared spectroscopy, NIRS) 作为一种新兴的快检技术, 其在样品制备、操作过程及检测速度方面具有显著优势<sup>[10]</sup>, 目前在饲料质量与营养价值评定方法上已广泛应用<sup>[11]</sup>。**【本研究切入点】** 已有研究成功实现了预混合饲料中维生素 A、维生素 D<sub>3</sub>、维生素 K<sub>3</sub> 和维生素 E 的近红外光谱检测<sup>[12-16]</sup>, 但是相关研究少有涉及光谱采集参数、不同载体稀释剂中目标维生素的特征峰及其方法适用性情况的报道。**【拟解决的关键问题】** 本研究搜集了添加剂预混合饲料生产中常用的 3 种载体稀释剂, 以其配制成不同浓度的维生素 E 预混合饲料, 拟研究不同扫描次数和分辨率等光谱采集参数对其近红外光谱质量的影响, 比较不同载体稀释剂预混合饲料中维生素 E 特征峰情况, 考察不同预处理方式下其偏最小二乘回归模型的定量精度, 考察近红外光谱分析方法对不同载体预混合饲料的适用性, 以期近红外光谱技术快速检测预混合饲料中维生素含量方法的建立提供参考。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 样品的制备

从饲料添加剂预混合饲料企业采集维生素 E 粉剂 (50%) 样品, 其主要成分为  $\alpha$ -生育酚, 是一种苯并

二氢吡喃的衍生物, 由一个  $\beta$ -色满环和一个脂肪侧链组成。其结构如图 1 所示:

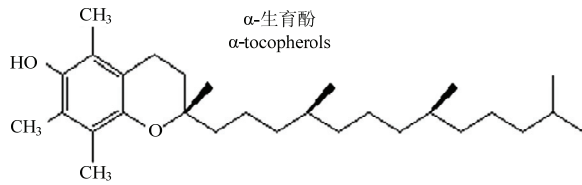


图 1  $\alpha$ -生育酚化学结构

Fig. 1 The chemical structure of  $\alpha$ -tocopherols

采集目前国内预混合饲料生产中常用的载体稀释剂, 包括 2 种无机载体 (二氧化硅和石粉) 和 1 种有机载体 (脱脂米糠), 在实验室以  $2.5 \text{ IU}\cdot\text{g}^{-1}$  的浓度梯度, 分别配制了含量范围在  $5\text{—}250 \text{ IU}\cdot\text{g}^{-1}$  的样品各 99 个, 充分混匀后避光保存。样品基本上涵盖市售预混合饲料中维生素的成分含量范围。

## 1.2 近红外光谱的采集

预混合饲料样品的光谱采集使用美国铂金埃尔默 (Perkin Elmer) 公司 Spectrum 100 傅里叶红外光谱仪。试验采用其中的近红外光谱系统, 积分球附件, 镀膜处理的 FR-DTGS 检测器。扫描样品使用仪器配备的  $45 \text{ mm}$  半径的玻璃样品杯, 扫描环境温度为  $21\text{—}24 \text{ }^\circ\text{C}$ , 湿度  $40\%\text{—}60\%$ 。

**1.2.1 扫描次数的优化** 由于物质在近红外光谱区吸收信号弱, 增加扫描次数是提高光谱信噪比的一种传统方法。随着扫描次数的增加, 累加平均的效果是使噪声的随机信号逐渐抵消, 仪器信号与噪声信号的比值放大, 信噪比得以提高。然而过多的扫描次数也将带来光谱获取时间长, 分析效率降低的问题。选择适宜的光谱扫描次数既可以保证分析的速度, 也有利于得到准确的分析结果<sup>[17]</sup>。随机抽取 10 个以二氧化硅为载体的预混合饲料样品, 设置光谱分辨率为  $8 \text{ cm}^{-1}$ , 获取了 1、16、32 和 64 次扫描次数下的近红外光谱, 每个样品重复扫描 10 次。利用光谱重现性指标来评价光谱扫描次数对光谱质量的影响。光谱重现性评价指标用光谱标准偏差 (standard deviation, SD) 表示, 计算公式如下:

$$SD_i = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{10} (A_i^l - A_{av}^l)^2}{10-1}} \quad (1)$$

其中:  $A_i^l$  是第  $i$  条光谱的第  $l$  波长吸光度,  $A_{av}^l$  是第  $l$  波长平均吸光度。根据不同光谱扫描次数条件下 10 个样品平均 SD 来评价光谱重现性。SD 值越小表明光谱重现性越好, 光谱质量越稳定<sup>[18-19]</sup>。

**1.2.2 光谱分辨率的优化** 光谱分辨率真实反映有效光谱数据点的信息, 光谱分辨率不仅影响着光谱的解析度, 而且在扫描次数相同的情况下还影响着光谱的信噪比, 最终影响着近红外的分析结果的准确性<sup>[20-21]</sup>。为研究不同光谱分辨率对近红外光谱数据的影响, 分别设置不同光谱分辨率 ( $8 \text{ cm}^{-1}$  和  $16 \text{ cm}^{-1}$ ), 选取与 1.2.1 同样的 10 个样品, 扫描次数设定为 1.2.1 中优化的结果, 光谱分辨率选择为  $8 \text{ cm}^{-1}$  和  $16 \text{ cm}^{-1}$ , 采集其近红外光谱, 每个样品重复扫描 10 次。通过比较光谱 SD 的大小, 评价光谱分辨率对预混合饲料光谱质量的影响。

**1.2.3 不同载体预混合饲料近红外光谱的采集** 基于优化后的光谱采集参数, 分别采集配制的 3 种不同载体预混合饲料的近红外光谱。每个样品重复装样并扫描 3 次, 取 3 次扫描的平均光谱用于定量分析。扫描后光谱如图 2 所示。

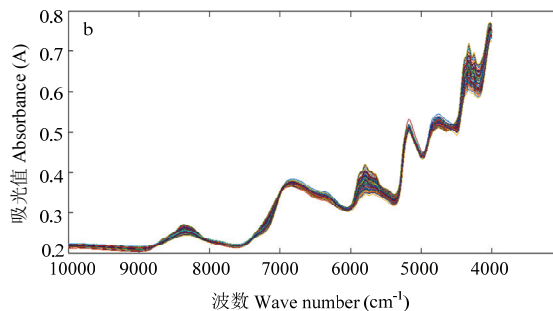
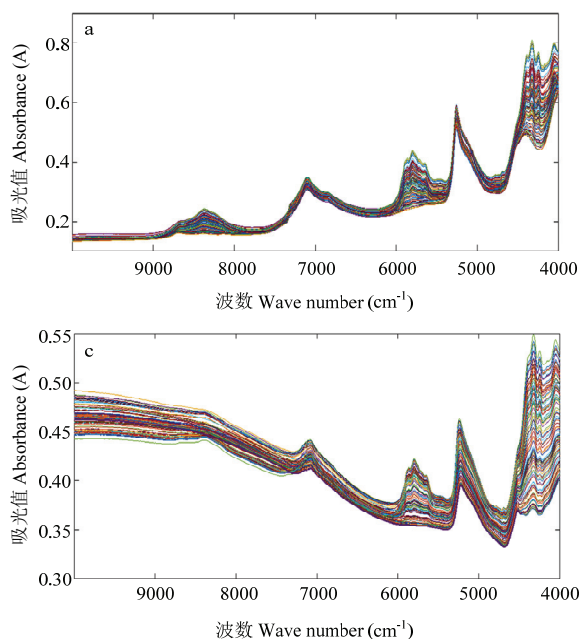
## 1.3 数据处理

论文中所有光谱数据处理和模型建立均在 Matlab 2013b(Mathworks, 美国)和 PLS-Toolbox (Version 8.0, Eigenvector Research, 美国) 中进行。采用标准正态变量校正 (standard normal variate, SNV) 和多元散射校正 (multiplicative scatter correction, MSC) 进行光谱预处理, 依据杠杆值和学生残差进行异常样品判定<sup>[22]</sup>, 用偏最小二乘回归方法建立定量分析模型。根据校正决定系数 ( $R_c^2$ )、校正均方根误差 (RMSEC)、验证决定系数 ( $R_p^2$ )、预测均方根误差 (RMSEP) 和相对分析误差 (RPD) (标准偏差 SD/预测均方根误差 RMSEP) 值等筛选最合适的模型。一般情况下, RMSEP 与 RMSEC 越小, 模型精确度越高; RMSEP 与 RMSEC 越接近, 模型结果越准确; RPD 越大模型效果越好, 当  $RPD > 3$  时, 则认为模型可应用于实际检测<sup>[23]</sup>。

## 2 结果

### 2.1 近红外光谱采集参数优化

**2.1.1 不同扫描次数的优化** 分别计算 10 个样品不同扫描次数下的光谱  $SD_i$  值, 然后取 10 个样品光谱  $SD_i$  值的平均值  $\overline{SD_i}$  作为评价指标, 结果如表 1 所示。



a: 以二氧化硅为载体; b: 以脱脂米糠为载体; c: 以石粉为载体  
a: SiO<sub>2</sub> as a carrier; b: Defatted rice bran as a carrier; c: Stone powder meal as a carrier

图2 不同载体维生素E预混合饲料对应的近红外光谱图  
Fig. 2 Near infrared spectra of VE premix samples with different carriers

表1 不同光谱扫描次数下样品近红外光谱标准偏差

Table 1 The spectral standard deviation within spectra acquired by different scanning times

扫描次数 Number of scans	最大值 Max ( $\times 10^{-3}$ )	最小值 Min ( $\times 10^{-3}$ )	平均值 Mean ( $\times 10^{-3}$ )
1	3.249	0.122	0.739 $\pm$ 0.607
16	1.024	0.034	0.227 $\pm$ 0.178
32	0.404	0.067	0.170 $\pm$ 0.057
64	1.414	0.044	0.403 $\pm$ 0.258

从表1中可见,  $\overline{SD}_t$ 呈现先减小后增大的趋势, 光谱扫描次数为1次时 $\overline{SD}_t$ 值最高, 为32次时达到最小, 为64次时又逐步增大。该结果表明光谱扫描次数为32次时, 光谱信噪比较优, 光谱重现性理想, 数据较为稳定。

2.1.2 不同光谱分辨率对光谱采集的影响 采用与2.1.1同样的计算方法, 用 $\overline{SD}_r$ 作为评价指标, 结果如表2所示。

从表2可见, 16 cm<sup>-1</sup>分辨率条件下的光谱 $\overline{SD}_r$ 值

表2 不同光谱分辨率下样品近红外光谱标准偏差

Table 2 The spectral standard deviation within spectra acquired by different resolution

分辨率 Resolution	最大值 Max ( $\times 10^{-4}$ )	最小值 Min ( $\times 10^{-4}$ )	平均值 Mean ( $\times 10^{-4}$ )
8 cm <sup>-1</sup>	5.21	0.514	1.850 $\pm$ 0.784
16 cm <sup>-1</sup>	1.98	0.260	0.925 $\pm$ 0.327

明显小于8 cm<sup>-1</sup>分辨率条件下的光谱 $\overline{SD}_r$ 值, 说明预混合饲料样品在16 cm<sup>-1</sup>分辨率条件下的光谱重现性更优。因此, 选择16 cm<sup>-1</sup>分辨率作为光谱采集参数之一。

## 2.2 预混合饲料的近红外光谱

为了分析不同载体预混合饲料中维生素E特征峰变化情况, 取3种不同载体预混合饲料和维生素E的平均近红外光谱并对其进行导数处理, 其结果如图3所示。

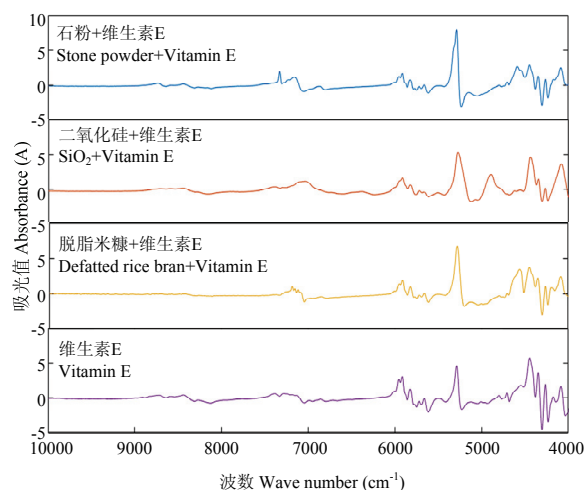


图3 不同维生素E预混合饲料和维生素E平均导数光谱图  
Fig. 3 The derivative of average spectra of three different premixed feeds and vitamin E

由图 3 可见, 结合  $\alpha$ -生育酚、二氧化硅、石粉的结构以及脱脂米糠的成分, 可知维生素 E 粉剂在近红外谱区的吸收主要是烷烃芳烃 C-H 的伸缩振动和 O-H 的振动; 二氧化硅在近红外谱区的吸收主要是 Si-O 的振动; 石粉在近红外谱区的吸收主要是  $\text{CO}_3^{2-}$  伸缩振动; 脱脂米糠成分则比较复杂, 近红外

谱区的吸收主要是水的 O-H、蛋白的 C=O 和 N-H、淀粉和纤维素 O-H、C-O 和 C=O 等的振动<sup>[11]</sup>。表 3 为不同物质近红外光谱区主要吸收谱带、振动类型及其谱带位置。结合图 3 和表 3 可知, 维生素 E 的主要吸收峰为 4 050—4 300、4 435、4 660、5 323、5 950、7 090  $\text{cm}^{-1}$ ; 二氧化硅维生素 E 预混合饲料的主

表 3 不同物质的近红外光谱特征吸收波段

Table 3 Characteristic absorption peaks of different materials

名称 Name	波段 Band/ $\text{cm}^{-1}$	基团 Group	振动类型 Vibration type
维生素 E Vitamin E	7090	C-H( $\text{CH}_3$ )	一倍频 one octave
	5950	$\text{CH}_3$	一倍频 one octave
	5323	芳烃 O-H aromatic O-H	组合频 combination octave
	4660	芳烃 C-C aromatic C-C	组合频 combination octave
	4435	芳烃 C-H aromatic C-H	组合频 combination octave
	4050-4300	C-H( $\text{CH}_2$ )	组合频 combination octave
二氧化硅 $\text{SiO}_2$	4900	Si-O	对称伸缩振动 symmetric stretching vibration
脱脂米糠 Defatted rice bran	7050	游离 O-H free O-H	一倍频 one octave
	6020-5550	淀粉和纤维素 $\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_2$ starch and fibrin $\text{CH}_3$ and $\text{CH}_2$	一倍频 one octave
	4910-4720	淀粉 O-H 伸缩、纤维素 O-H 变形、蛋白质 N-H 弯曲 telescopic of starch O-H, deformation of fibrin O-H, bend of protein N-H	一、二倍频和组合频 one, two and combination octave
	4550	烯烃 C=C, 芳烃 C-H olefin C=C, aromatic C-H	一、二倍频和组合频 one, two and combination octave
石粉 Stone powder	4650	$\text{CO}_3^{2-}$	对称伸缩振动 symmetric stretching vibration
二氧化硅+维生素 E $\text{SiO}_2$ +Vitamin E	7050	C-H( $\text{CH}_3$ )	二倍频+组合频 two and combination octave
	5950	$\text{CH}_3$	一倍频 one octave
	4900	Si-O	对称伸缩振动 symmetric stretching vibration
	5323	芳烃 O-H aromatic O-H	组合频 combination octave
	4520	芳烃 C-H aromatic C-H	组合频 combination octave
	4050	C-H( $\text{CH}_2$ )	组合频 combination octave
脱脂米糠+维生素 E Defatted rice bran+Vitamin E	7250	C-H( $\text{CH}_3$ )	二倍频+组合频 two and combination octave
	5970	$\text{CH}_3$	一倍频 one octave
	5323	芳烃 O-H aromatic O-H	组合频 combination octave
	4435	芳烃 C-H aromatic C-H	组合频 combination octave
	4050-4300	C-H( $\text{CH}_2$ )	组合频 combination octave
石粉+维生素 E Stone powder+Vitamin E	7310	C-H( $\text{CH}_3$ )	二倍频+组合频 two and combination octave
	6000	$\text{CH}_3$	一倍频 one octave
	5323	芳烃 O-H aromatic O-H	组合频 combination octave
	4440	芳烃 C-H aromatic C-H	组合频 combination octave
	4660	芳烃 C-C aromatic C-C	组合频 combination octave
	4050	C-H( $\text{CH}_2$ )	组合频 combination octave

要吸收峰位于 4 050—4 300、4 520、4 900、5 323、5 950、7 050  $\text{cm}^{-1}$ , 可见在二氧化硅载体 Si-O 振动吸收的影响下, 维生素 E 的部分特征吸收峰与载体的特征峰叠加, 使预混合饲料的维生素 E 的特征吸收发生偏移; 脱脂米糠维生素 E 预混合饲料的主要吸收峰位于 4 050—4 300、4 435、5 323、5 970、7 250  $\text{cm}^{-1}$ , 可见在脱脂米糠载体复杂成分多种波段吸收的影响下, 维生素 E 的特征吸收与载体中不同成分的吸收峰叠加, 使预混合饲料的特征吸收也发生了较小程度的偏移; 石粉维生素 E 预混合饲料的主要吸收峰位于 4 050、4 440、4 600、5 323、6 000、7 310  $\text{cm}^{-1}$ , 可见在石粉载体  $\text{CO}_3^{2-}$  振动吸收的影响下。维生素 E 的特征吸收也发生了叠加从而出现偏移<sup>[24-26]</sup>。

### 2.3 近红外光谱定量分析模型的建立与验证

**2.3.1 光谱预处理方法的选择** 近红外光谱除了含有样品本身的化学信息外, 还包含其他无关信息和噪声, 化学计量学建模时, 光谱预处理方法是十分关键和必要的。如导数减弱了基线的干扰, 提高了光

谱分辨率; 多元散射校正 (MSC)、标准正态变量变换 (SNV) 可以消除颗粒分布不均匀造成的散射影响<sup>[11]</sup>。分别采用不同的光谱预处理方法对三种不同载体预混合饲料的光谱进行处理, 并建立偏最小二乘回归定标模型, 结果如表 4 所示。

由表 4 可知, 以二氧化硅为载体的预混合饲料最佳预处理方法为 SNV+1stDeriv. (2, 15), 以脱脂米糠为载体的预混合饲料最佳预处理方法为 MSC+1stDeriv (2, 21), 以石粉为载体的预混合饲料最佳预处理方法为 SNV+2stDeriv (2, 15)。

**2.3.2 近红外模型的建立** 将 3 种不同载体混合成的样品随机分配校正集和验证集, 采用最优预处理方法, 在全谱范围 (10 000—4 000  $\text{cm}^{-1}$ ) 内建立 3 种预混合饲料中维生素 E 的定量校正模型, 其结果如表 5 所示。

从表 5 的定量校正模型结果可以看出, 三种预混合饲料的  $R^2$  都超过 0.9, RPD 均超过 3, 说明结果较好。以二氧化硅和脱脂米糠为载体的预混合饲料维生素 E 定量模型的  $R^2$  分别为 0.989、0.980, RPD 分别为

表 4 基于不同光谱预处理方式的不同维生素预混合饲料近红外光谱定标模型

Table 4 Performances of NIRS calibration models within vitamin E premix samples pretreated by different methods

载体 Carrier	预处理(Deriv. (X, Y)) Pretreatment	主成分数 The number of principal components	校正集决定系数 $R_c^2$	校正均方根误差 RMSEC	交互验证均方根误差 RMSECV
二氧化硅 SiO <sub>2</sub>	2stDeriv. (2, 15)	4	0.920	10.11	11.02
	SNV+1stDeriv. (2, 15)	3	0.988	7.64	7.78
	SNV+2stDeriv. (2, 15)	3	0.941	8.56	8.96
脱脂米糠 Rice bran	2stDeriv. (2, 15)	4	0.885	18.34	19.45
	MSC+1stDeriv. (2, 21)	5	0.948	14.66	14.97
	SNV+2stDeriv. (2, 15)	5	0.931	15.12	15.78
石粉 Stone powder	2stDeriv. (2, 15)	3	0.794	20.46	24.12
	SNV+2stDeriv. (2, 21)	4	0.913	18.17	19.03
	SNV+2stDeriv. (2, 15)	4	0.941	16.16	16.56

Deriv. (X, Y) 表示导数条件, X 代表滤波宽度, Y 代表多项式次方

Deriv. (X, Y) represents the derivative condition, X represents the filter width, Y represents the polynomial order

表 5 基于最优光谱预处理方式的不同维生素预混合饲料近红外光谱定标模型

Table 5 Performances of NIRS calibration models within vitamin E premix samples pretreated by optimal methods

载体 Carrier	校正集 Determination			验证集 Prediction			
	数量 Num.	校正决定 系数 $R_c^2$	校正均方根误差 RMSEC	数量 Num.	预测决定 系数 $R_p^2$	预测均方根 误差 RMSEP	相对分析 误差 RPD
二氧化硅 SiO <sub>2</sub>	78	0.988	7.64	12	0.989	8.86	8.10
脱脂米糠 Rice bran	74	0.949	14.66	11	0.980	10.36	6.90
石粉 Stone powder	75	0.941	16.16	11	0.921	23.37	3.07

8.10、6.90, 优于石冬冬<sup>[16]</sup>和李秋攻<sup>[15]</sup>的结果, 检测精度高, 效果良好; 以石粉为载体的预混合饲料的  $R^2$  为 0.941, RPD 为 3.07, 虽然定量精度比二氧化硅和脱脂米糠为载体的模型精度低, 但同样达到了准确定量分析的目的。

为了更好的解释模型结果, 在 PLS 模型中提取 VIP (variable importance in projection) Score 值, 用来表示在 PLS 模型中该点对模型的贡献, 当 VIP Score 值大于 1 时, 认为该点对模型产生了显著的贡献<sup>[27-28]</sup>。3 种不同载体预混合饲料的 VIP Score 曲线图(图 4)。

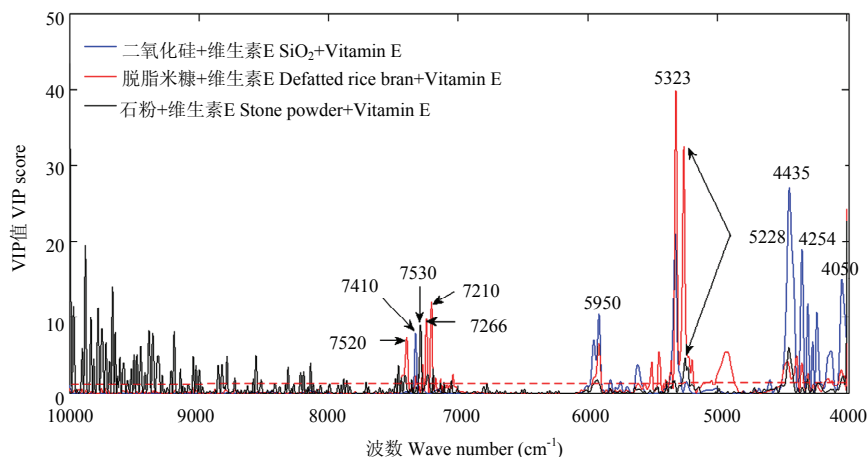


图 4 3 种不同载体预混合饲料的 VIP Score 曲线

Fig. 4 The VIP score curves for model of premix with different carriers

从图 4 可以看出, 以二氧化硅为载体的维生素 E 预混合饲料模型的 VIP Score 曲线中, 贡献显著的峰值分别为 7 410、7 350、5 950、5 323、4 435、4 050—4 300  $\text{cm}^{-1}$ , 其中 5 950  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收与维生素 E 的  $\text{CH}_3$  特征峰吸收相关, 5 323  $\text{cm}^{-1}$  与芳烃 O-H 的组合频吸收相关, 4 435  $\text{cm}^{-1}$  处则与芳烃 C-H 的吸收相关, 4 050—4 300  $\text{cm}^{-1}$  与  $\text{CH}_2$  的 C-H 键的吸收相关; 以脱脂米糠为载体的预混合饲料模型的 VIP Score 曲线中, 贡献显著的峰值分别为 7 520、7 266、7 210、5 950、5 323、5 228、4 435  $\text{cm}^{-1}$ , 其中 5 950  $\text{cm}^{-1}$  与  $\text{CH}_3$  的吸收相关, 5 323  $\text{cm}^{-1}$  与芳烃 O-H 的组合频吸收相关, 4 435  $\text{cm}^{-1}$  则与芳烃 C-H 的吸收相关; 而以石粉为载体的维生素 E 预混合饲料模型的 VIP Score 曲线中, 与维生素 E 特征吸收相关的 VIP Score 峰值只有 5 323、4 435  $\text{cm}^{-1}$ 。说明在上述 3 种载体稀释剂中, 二氧化硅对维生素 E 特征峰的提取产生的影响最小, 脱脂米糠虽然成分复杂, 但是化学计量学手段消除了复杂成分带来的影响, 而石粉作为载体稀释剂, 对维生素 E 产生了较大的吸附作用, 对维生素 E 的特征峰的提取产生了较大的影响, 使 VIP Score 曲线提取的产生显著贡献 (即 VIP Score > 1) 值相关波段较少,

对近红外模型产生了较大的影响。

### 3 讨论

二氧化硅和脱脂米糠作为载体, 能够很好的将维生素 E 粉末稀释并且使之镶嵌和承载于其表面, 能够使维生素 E 粉末本身的物理性质发生改变或不再表现出来, 不仅起到稀释剂的作用, 还可提高了维生素 E 粉末的流散性, 使其更好更均匀的分布<sup>[29]</sup>。其中二氧化硅的 Si-O 基团在近红外谱区的吸收较弱, 将其与维生素 E 混合后对维生素 E 在近红外谱区的特征吸收基本没有产生影响, 使维生素 E 吸收信息的提取较完全, 因而得到了好的模型效果; 脱脂米糠包含丰富的化学吸收信息, 虽然会对维生素 E 化学吸收信息的提取产生一定的影响, 但是实践结果表明通过化学计量学可以减小这种影响, 模型结果也非常理想。而石粉作为稀释剂,  $\text{CO}_3^{2-}$  在近红外谱区也有吸收, 这对维生素的特征信息提取产生了一定的影响; 加上石粉载体特殊, 石粉维生素 E 模型中对定量模型起重要贡献的光谱变量数较少<sup>[30]</sup>, 在维生素 E 的特征吸收峰位置相关光谱变量 VIP Scores 值相对较小, 表明石粉中维生素 E 的特征光谱信息提取不充分, 模型结果相对较差。

## 4 结论

预混合饲料的载体种类不同会影响着其中维生素 E 特征吸收信号的提取, 近红外光谱检测技术对于以二氧化硅和脱脂米糠为载体的预混合饲料的适用性较好, 但对石粉载体的适用性较差。本研究只探讨了单一载体的影响, 而实际预混料样品更复杂, 需进一步考虑与其他种类维生素互作影响, 以期在近红外分析方法在预混合饲料维生素检测方面的实际应用提供更多的参考。

## References

- [1] 杨凤. 动物营养学. 北京: 中国农业出版社, 1999.  
YANG F. *Animal Nutrition*. Beijing: China Agricultural Press, 1999. (in Chinese)
- [2] 国务院令 2011 年第 609 号. 饲料和饲料添加剂管理条例. State Council Decree No. 609 of 2011. Regulations on the Administration of Feed and Feed Additives. (in Chinese)
- [3] 龙伊, 朱晓莉, 邓江玲. 如何正确选择添加剂预混料的载体和稀释剂. 草食家畜, 2009(4): 55-56.  
LONG Y, ZHU X L, DENG J L. How to properly select the additive premix for the carrier and diluent. *Herbivorous Livestock*, 2009(4): 55-56. (in Chinese)
- [4] 任一平, 陈恒武, 陈青俊, 包敛斌, 黄百芬, 何巧红. 柱后光化学衍生荧光检测高效液相色谱法测定食品中的维生素 B<sub>1</sub>. 分析化学, 2000, 28(5): 554-558.  
REN Y P, CHEN H W, CHEN Q J, BAO L B, HUANG B F, HE Q H. Determination of thiamine in food by high performance liquid chromatography with post-column photochemical derivatization and fluorescence detection. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 28(5): 554-558. (in Chinese)
- [5] 王晓峰. 高效液相色谱法测定预混料中维生素的研究. 价值工程, 2015(7): 284-285.  
WANG X F. On the thesis research of vitamin in premixed fodder by HPLC. *Value Engineering*, 2015(7): 284-285.
- [6] ERIK C, ELS V, STEFAAN D S. Determination of  $\alpha$ -tocopherol by reversed-phase HPLC in feed and animal-derived foods without saponification. *The Science of Food and Agriculture*, 2016, 96: 522-529.
- [7] 梁琳, 王英. HPLC 法同步测定维生素预混合饲料中 5 种 B 族维生素. 中国饲料, 2016(1): 21-23, 38.  
LIANG L, WANG Y. Simultaneous determination of 5 B vitamins in vitamin premix feed by HPLC. *Chinese Feed*, 2016(1): 21-23, 38. (in Chinese)
- [8] 杨发树, 赵艳, 刘耀敏, 张凤梓. 高效液相色谱法测定预混合饲料中的维生素 K<sub>3</sub>. 饲料研究, 2016(2): 51-53.  
YANG S F, ZHAO Y, LIU Y Q, ZHANG F P. Determination of vitamin K<sub>3</sub> in premix feed by high performance liquid chromatography. *Feed Research*, 2016(2): 51-53. (in Chinese)
- [9] 周兴藩. 不同非常规蛋白饲料原料成分特性的表征研究[D]. 北京: 中国农业大学工学院, 2014.  
ZHOU X F. Characterization of different unconventional protein feed materials[D]. Beijing: College of Engineering, China Agricultural University, 2014. (in Chinese)
- [10] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术. 北京: 中国石油化工出版社, 2001.  
LU W Z. *Modern Near Infrared Spectroscopy Analytical Technology*. Beijing: China Petrochemical Press, 2001. (in Chinese)
- [11] 褚小立. 化学计量学方法与分子光谱分析技术. 化学工业出版社, 2011.  
CHU X L. *Chemometrics and Molecular Spectroscopy*. Chemical Industry Press, 2011. (in Chinese)
- [12] INMACULADA G, JOSÉ M G C M B R, M. MILAGROS D Z. Near infrared spectroscopy (NIRS) reflectance technology for determination of tocopherols in animal feeds. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 558: 132-136.
- [13] 王文杰, 穆淑兰, 刘兰兰, 任鹏. 近红外光谱法检测预混料中的维生素 A. 天津畜牧兽医, 1998, 15(2): 12-14.  
WANG W J, MU S L, LIU L L, REN P. Determination of vitamin A in premix by near infrared spectroscopy. *Tianjin Animal Husbandry and Veterinary*, 1998, 15(2): 12-14. (in Chinese)
- [14] 王文杰, 穆淑兰, 刘兰兰, 任鹏. 预混料中维生素 D<sub>3</sub>、K<sub>3</sub> 的近红外光谱分析. 中国饲料, 1998(15): 23-24.  
WANG W J, MU S L, LIU L L, REN P. Analysis of vitamin D<sub>3</sub> and K<sub>3</sub> in premix by near infrared spectroscopy. *China Feed*, 1998(15): 23-24. (in Chinese)
- [15] 李秋玫, 饶宏英, 阮静. 利用近红外漫反射(NIR)技术快速检测多维饲料中维生素 E 的含量. 中国饲料, 2005, 15(4): 36-37.  
LI Q M, RAO H Y, RUAN J. Rapid detection of vitamin E in multi dimensional feed by near infrared diffuse reflectance spectroscopy (NIR). *China Feed*, 2005, 15(4): 36-37. (in Chinese)
- [16] 石冬冬, 刘志英, 常淑平, 马书宇, 刘庆生. 利用近红外图谱技术同时检测预混料中多种维生素的研究. 粮食与饲料工业, 2015, 12(8): 61-65.  
SHI D D, LIU Z Y, CHANG S P, MA S Y, LIU Q S. Determination of several vitamins contents in premix feed by near-infrared



- spectroscopy. *Cereal and Feed Industry*, 2015, 12(8): 61-65. (in Chinese)
- [17] DOUGLAS A S, F. JANES H, STANLEY R. C. Principles of Instrumental Analysis. Thomson Brooks, Cole, 2007.
- [18] 耿姝. 适宜中药材体系的近红外分析方法影响因素研究[D]. 杭州: 浙江大学药学院, 2016.
- GENG S. Studies on influential factors of near-infrared spectroscopy for Chinese medicinals system[D]. Hangzhou: College of Pharmaceutical Science, Zhejiang University, 2016. (in Chinese)
- [19] XUE J J, YANG Z L, HAN L J, CHEN L J. Study of the influence of NIRS acquisition parameters on the spectral repeatability for on-line measurement of crop straw fuel properties. *Fuel*, 2014, 117: 1027-1033.
- [20] 吴静姝, 刘翠玲, 邢素霞, 孙梅. 光谱分辨率的选取对食用油近红外模型性能影响分析. 北京工商大学学报, 2012, 30(1): 66-68.
- WU J S, LIU C L, XING S X, SUN M. Research on NIR model of edible oil impacted by spectral resolution determination. *Journal of Beijing Technology and Business University*, 2012, 30(1): 66-68. (in Chinese)
- [21] 段焰青, 杨涛, 孔祥勇, 汤丹瑜, 李青青. 样品粒度和光谱分辨率对烟草烟碱 NIR 预测模型的影响. 云南大学学报(自然科学版), 2006, 28(4): 340-344.
- DUAN Y Q, YANG T, KONG X Y, TANG D Y, LI Q Q. Effect of particle size and spectral resolution on nicotine NIR prediction model of tobacco. *Journal of Yunnan University*, 2006, 28 (4): 340-344. (in Chinese)
- [22] 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. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(10): 1205-1209.
- MIN S G, LI N, ZHANG X M. Outlier diagnosis and calibration model optimization for near infrared spectroscopy analysis. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, 24(10): 1205-1209. (in Chinese)
- [23] 刘贤, 韩鲁佳. 近红外漫反射光谱法快速测定秸秆青贮饲料成分含量. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(11): 2016-2019.
- LIU X, HAN L J. Feasibility of using near-infrared reflectance spectroscopy for the analysis of compositions of straw silage. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(11): 2016-2019. (in Chinese)
- [24] 彭自栋, 申俊峰, 曹卫东, 刘海明, 李金春, 张兆宇. 近红外分析提取蚀变信息及其找矿实践—以甘肃岗岔金矿为例. 中国地质调查, 2015, 2(3): 28-39.
- PENG Z D, SHEN J F, CAO W D, LIU H M, LI J C, ZHANG Z Y. Extraction of alteration information by near infrared analysis and its prospecting practice—taking Gansu Gangzha Gold Mine as an example. *Geological Survey of China*, 2015, 2(3): 28-39. (in Chinese)
- [25] 耿韞, 郗冰冰. 近红外光谱特征峰快速鉴别 1 例假劣药品. 河北医药, 2015, 34(9): 1405-1406.
- GENG Y, XI B B. Nearly infrared spectrum characteristic peak rapid identification of 1 case of counterfeit drugs. *Hebei Medical Journal*, 2015, 34(9): 1405-1406. (in Chinese)
- [26] 李秀明, 刘波, 朱克旭, 涂登云. 近红外光谱图特征峰在假药分析中的应用. 中国药事, 2008, 22(8): 558-559.
- LI X M, LIU B, ZHU K X, TU D Y. Application of near infrared spectral spectrum characteristic peak in counterfeit drug analysis. *Chinese Medicine*, 2008, 22(8): 558-559. (in Chinese)
- [27] MARTR B, REMO Bi, ANDREA D. Tracing the origin of extra virgin olive oils by infrared spectroscopy and chemometrics: A case study. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 717: 39-51.
- [28] FAN X, TANG S C, LI G Z, ZHOU X F. Non-invasive detection of protein content in several types of plant feed materials using a hybrid near infrared spectroscopy model. *PLoS One*, 11(9): 1-12.
- [29] 孙德欣, 娜日娜, 宋文静. 添加剂应用载体和稀释剂的必要性. 江西饲料, 2014(4): 11-13.
- SUN D X, NA R N, SONG W J. The necessity of application of additives and diluents. *Jiangxi Feed*, 2014(4): 11-13. (in Chinese)
- [30] 蔡娟. 饲料预混料载体与稀释剂的选择. 饲料与添加剂, 2003(9): 20-21.
- CAI J. Selection of feed premix carrier and diluent. *Feed and Additives*, 2003(9): 20-21. (in Chinese)

(责任编辑 林鉴非)