

А.Р.Цыганов, член-корреспондент ААН РБ, доктор сельскохозяйственных наук, профессор
В.И.Каль, кандидат сельскохозяйственных наук
П.М.Рябцев, зав. лабораторией
Белорусская сельскохозяйственная академия

УДК 581.19:633.14

Инфракрасный экспресс-метод определения основных биохимических показателей качества зерна озимой ржи

Применен инфракрасный экспресс-метод для определения основных биохимических показателей качества зерна озимой ржи.

Получены калибровочные уравнения для анализа показателей качества зерна озимой ржи, что является основной задачей при наработке программ анализов инфракрасным методом. Отмечено, что в калибровочном уравнении "усеченные" статистические характеристики SEC и SEV(c) по каждому показателю качества зерна резких отличий между собой не имеют, следовательно, калибровочные образцы не имеют отклонений в пределах допустимых величин.

Установлена высокая сходимость результатов химического и инфракрасного анализов образцов при определении показателей качества зерна, что указывает на высокую эффективность инфракрасного метода.

В системе агрохимической службы Республики Беларусь ежегодно проводятся десятки тысяч анализов качества сельскохозяйственной продукции по различным показателям. Далеко не всегда традиционные химические методы контроля качества отвечают современным требованиям, прежде всего из-за низкой производительности. Химические методы требуют высокой затраты времени при значительной доле ручного труда высококвалифицированного персонала и применения химических реактивов, что определяет низкую производительность и высокую стоимость анализов.

Применение инфракрасных методов для аналитических исследований в настоящее время имеет принципиальное значение, так как при снижении стоимости анализов скорость их проведения увеличивается на 1,5–2 порядка. Основной задачей при наработке программ анализов инфракрасным методом является получение калибровочных уравнений по каждому виду сельскохозяйственной продукции. Этому предшествует большая аналитическая работа, связанная с подбором представительных образцов, и проведение химических анализов по всем интересующим компонентам.

В настоящее время для аналитических исследований широко применяются инфракрасные анализаторы различных модификаций [1–3]. Нами использован инфракрасный анализатор (NIR SCANNER model 4250). ИКС-3 работает в ближней инфракрасной области, расположенной между видимым диапазоном

The infra-red express method was applied to determine the main biochemical indices of winter rye's quality.

The main task of application of analysis programs by infra-red method is to get a calibration equation for the analysis of indices of winter rye's quality. It has been noted that in the calibration equation "cut-off" statistical characteristics SEC and SEV(c) have no evident differences between themselves on every index of the grain quality. Consequently, the calibration samples have no deviations within allowable quantities.

It has been stated a high convergence of the results of both chemical and infra-red analysis of the samples with determination of grain quality indices that indicates on high efficiency of the infra-red method.

электромагнитного спектра и фундаментальной ИК-областью, ориентировочно в интервале от 1620 до 2320 нанометров. Видимый диапазон характерен тем, что электромагнитные волны в этой области содержат относительно хорошо разрешенные полосы поглощения, связанные с колебательным, вращательным и колебательно-вращательным движением молекул. Электромагнитное излучение в ближней ИК-области проникает в исследуемую пробу на несколько миллиметров. Это позволяет анализировать пробу, используя режим диффузного отражения. Диффузное отражение характеризуется тем, что изменение амплитуды электромагнитных колебаний при прохождении через анализируемый образец определяется не только поглощением отдельных атомных групп, но и рассеиванием на частицах вещества.

Обычно спектры сельскохозяйственных продуктов в ближней ИК-области имеют несколько широких, слабо разрешенных максимумов поглощения. Поэтому длины волн, выбранные для анализа какого-либо показателя, не обязательно лежат на линиях максимального поглощения. В связи с этим проблемой для проведения аналитических работ на ИК-анализаторе является поиск аналитических длин волн, на которых наблюдается приемлемая корреляция между химическими и оптическими данными. Довольно сложный характер спектров в ближней ИК-области выдвигает на передний план статистические методы расчета [4].

В инфракрасном анализаторе 4250 сканирующий прибор соединен с персональным компьютером, имеющим программное обеспечение, позволяющее проводить сбор, хранение, обработку оптических данных для нахождения оптимальных длин волн, вида градуированного уравнения и математического преобразования спектра.

Оптический блок обеспечивает получение оптических данных в диапазоне длин волн от 1620 до 2320 нм в 375 точках. Благодаря вращению кюветы с образцом и усреднению спектров компенсируется неоднородность пробы. Прецизионные оптические, электронные и механические узлы обеспечивают стабильность и воспроизводимость результатов.

Однако необходимо отметить, что инфракрасные анализаторы поставляются без банка данных, что требует значительных затрат на их получение. В связи с вышеизложенным нами проведена отработка методики инфракрасного анализа качества зерна озимой ржи. Были введены данные по 150 образцам на содержание белка, жира, клетчатки, золы, кальция, фосфора, калия.

Программное обеспечение для расчета градуированных параметров ИК - 4250 состоит из следующего пакета:

1. С помощью программы NIR-42 записываем спектры образцов, отобранных в качестве калибровочных.

2. По программе "ДАТА" вводили данные лабораторного анализа в файл, содержащий спектральные данные.

3. Пользуясь программой "UNICAL", производили расчет калибровочного уравнения.

4. Калибровочное уравнение вводили в файл INIT-42.SYS.

5. По программе "ANL" рассчитывали содержание компонентов по калибровочному уравнению с использованием ранее собранной спектральной информации.

6. С помощью программы "STAT" производили статистический анализ полученных результатов и сравнивали их с данными химического анализа.

7. По программе "ДАТА" проводили корреляцию информации в калибровочном файле. Из расчета исключались те образцы, в которых расхождения между NIR и хим-данными выше допустимых.

8. С помощью программы "UNICAL" выводили окончательное калибровочное уравнение на основании отредактированного спектрального файла.

9. Новое уравнение вводили в файл INIT-42.SYS.

10. Используя полученное калибровочное уравнение, с помощью программы NIR анализируем новые образцы с неизвестным содержанием компонентов.

Математическое обеспечение имеет принципиальное значение при градуировке инфракрасного анализатора. При наличии малого числа калибровочных образцов трудно принять обоснованное решение по выбору наилучшего калибровочного уравнения. Минимально допустимое количество образцов – 50.

Таблица 1. Калибровочное уравнение для озимой ржи

Показатель	N	Среднее	SEC	RSQ	SEV(c)	RSQ	n
Белок	100	9,497	373	904	372	903	4
Жир	120	1,296	191	616	167	512	5
Клетчатка	127	2,005	265	268	262	000	2
Зола	102	1,664	116	446	101	528	4
Кальций	79	329	060	656	061	659	2
Фосфор	120	865	072	530	067	576	2
Калий	80	259	034	189	037	000	2

Примечание: RSQ – часть объяснимой дисперсии для проверочного набора;

n – число членов уравнения.

В калибровочный набор нами включено максимально возможное число образцов зерна озимой ржи, на основании которых получено калибровочное уравнение (табл. 1). При выборе оптимального числа членов калибровочного уравнения использован метод модифицированной пошаговой регрессии.

Качество проведенной градуировки ИК-анализатора определяется коэффициентом множественной корреляции, стандартной ошибкой калибровки, стандартной ошибкой предсказания, скорректированной ошибкой предсказания, смещением. Для оценки этих параметров необходима информация о результатах химических анализов – V.CHEM и полученных на ИК-анализаторе – V.NIR. Коэффициент множественной корреляции определяет меру линейности между V.CHEM и V.NIR. Качество калибровки характеризуется величиной стандартной ошибки калибровки SEC. Лучшей калибровке соответствует большая величина SEC, которая рассчитывается:

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum (V.CHEM - V.NIR)^2}{W - K - 1}}$$

где K – количество степеней свободы,
W – количество образцов.

Стандартная ошибка предсказания, скорректированная на систематическую (для проверочного набора), рассчитывается:

$$SEV(c) = \sqrt{\frac{\sum (V.CHEM - V.NIR)^2}{V - K - 1}}$$

где V – число образцов, используемых при расчете уравнения среднего – среднее значение лабораторных данных, используемых при калибровке.

Сравнивая в калибровочном уравнении (табл.1) "усеченные" статистические характеристики SEC и SEV(c) по каждому показателю, необходимо отметить, что они резких отличий между собой не имеют. Это указывает на то, что калибровочные образцы не имеют отклонений в пределах допустимых величин. "Усеченные" статистики SEC и SEV(c) рассчитываются на основе лишь тех значений, для которых значения T (критерий Стьюдента) не выходят за допустимые пре-

Таблица 2. Результаты химического и инфракрасного анализов образцов зерна озимой ржи, в % на воздушно-сухое вещество

Наименование образцов	Белок	Жир	Клетчатка	Зола	Кальций	Фосфор
Хим-данные	7,01	1,82	1,76	1,45	0,19	0,98
NIR-данные	7,18	1,74	1,69	1,53	0,21	0,94
Хим-данные	7,58	1,25	1,02	1,41	0,24	0,95
NIR-данные	7,60	1,52	1,67	1,48	0,24	0,90
Хим-данные	8,38	1,42	2,00	1,71	0,28	1,04
NIR-данные	8,33	1,48	1,94	1,50	0,29	0,97
Хим-данные	8,83	1,81	1,79	1,38	0,22	1,04
NIR-данные	8,85	1,66	1,80	1,37	0,25	0,93
Хим-данные	9,12	1,93	1,28	1,59	0,19	0,79
NIR-данные	9,69	1,42	1,77	1,57	0,27	0,86
Хим-данные	9,58	1,74	1,78	1,51	0,29	0,98
NIR-данные	9,37	1,48	1,92	1,50	0,30	0,98
Хим-данные	9,63	1,07	2,48	1,60	0,34	0,86
NIR-данные	9,84	1,06	2,06	1,61	0,42	0,86
Хим-данные	10,14	1,11	2,52	1,79	0,40	0,89
NIR-данные	10,18	1,20	2,08	1,68	0,35	0,88
Хим-данные	10,77	1,00	1,95	1,62	0,46	0,86
NIR-данные	10,50	1,04	1,95	1,61	0,40	0,84
Хим-данные	10,48	1,21	1,94	1,42	0,42	0,86
NIR-данные	10,19	1,16	1,94	1,42	0,39	0,86

делу. Этот параметр задает границы критерия Стьюдента T , при выходе за которые расхождения между данными ИК-анализа и результатом лабораторного метода сравнения для соответствующего образца считаются неприемлемыми. Обычно рекомендуемое значение устанавливается равным 3.

Таким образом, основным итогом работы является получение калибровочного уравнения, с помощью которого можно анализировать неизвестные образцы.

В таблице 2 приведены данные для сравнения химического и инфракрасного анализов по 10 неизвестным образцам зерна озимой ржи. Необходимо отметить, что

Таблица 3. Коэффициенты вариационной статистики инфракрасного анализа образцов зерна озимой ржи

Показатель	M	M_1	σ	m	$V\%$	$P\%$
Белок	9,1	9,1	0,61	0,19	6,6	2,1
Жир	1,4	1,3	0,51	0,16	36,2	11,3
Клетчатка	1,8	1,8	0,70	0,23	39,2	12,3
Зола	1,5	1,5	0,20	0,06	11,7	3,9
Кальций	0,3	0,3	0,12	0,04	36,3	12,1
Фосфор	0,9	0,9	0,12	0,04	13,1	4,3

Примечание: M – средняя арифметическая хим-анализа;
 M_1 – средняя арифметическая инфракрасного анализа;
 σ – квадратичное отклонение;
 m – средняя ошибка;
 V – вариационный коэффициент;
 P – показатель точности.

сходимость результатов по биохимическим показателям (белок, жир, клетчатка, зола, кальций, фосфор) достаточно высокая. Это позволяет сделать вывод о высокой эффективности инфракрасного анализатора при определении вышеуказанных показателей качества зерна озимой ржи.

Анализируя данные по коэффициентам вариационной статистики инфракрасного анализа образцов озимой ржи (табл.3), необходимо подчеркнуть, что средняя арифметическая для хим-анализа и инфракрасного анализа для всех показателей качества зерна практически одинакова.

Среднее квадратичное отклонение (σ) для белка составляет 0,61, средняя ошибка – 0,19, коэффициент вариации – 6,6%, а точность опыта – 2,1%. По остальным показателям качества зерна озимой ржи статистические коэффициенты находятся в более широких пределах. Так, среднее квадратичное отклонение колеблется в пределах от 0,12 до 0,7, средняя ошибка – 0,04–0,23, коэффициент вариации – 6,6–39,2%, а точность опыта – 2,1–12,3%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кислер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. – Москва: Мир, 1964.
2. Толмачев Ю.А. Новые спектральные приборы. – Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1976.
3. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – Москва: Мир, 1982.
4. Эляшберг М.Е., Грибов А.А., Серов В.В. Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ. – Москва: Наука, 1980.