

中华人民共和国国家标准
《油菜籽中芥酸及硫苷的测定》

编
制
说
明

（征求意见稿）

中国农业科学院油料作物研究所

2025 年 03 月 25 日

目录

一、工作简况	1
1.1 任务来源	1
1.2 标准制修订背景	1
1.3 主要工作过程	4
二、标准编制原则和主要技术内容确定的依据	5
2.1 标准编制原则	5
2.2 主要修订内容	6
2.3 标准主要技术内容确定的依据	9
2.3.1 方法原理:	9
2.3.2 近红外光谱仪	10
2.3.3 近红外分析仪软件	16
2.3.4 芥酸和硫代葡萄糖苷	21
2.3.5 仪器工作条件	22
2.3.6 样品制备	23
2.3.7 建模样品	23
2.3.8 光谱采集	24
2.3.9 定标模型建立	25
2.3.10 定标模型更新	26
2.3.11 异常样品	27
2.3.12 油菜籽芥酸硫苷近红外模型构建	27
2.3.13 准确性和精密度	33
2.3.14 再现性	40
三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果	43
四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况	44
五、采标情况，以及是否合规引用或采用国际国外标准	44
六、与有关法律、法规的关系	44
七、重大分歧意见的处理经过和依据	44
八、涉及专利的有关说明	44
九、贯彻国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议	45
十、其他应当说明的事项	45

《油菜籽中芥酸及硫苷的测定》编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源

根据《国家标准化管理委员会关于下达 2023 年国家标准复审修订计划的通知》国标委发[2023]64 号，本标准修订项目编号为 20232953-T-326（合同编号：T-NY-20240-032-018-003），项目名称为《油菜籽中芥酸及硫苷的测定》，项目承担单位为：中国农业科学院油料作物研究所。本标准由农业农村部提出并归口。

1.2 标准制修订背景

油菜是我国国产植物油第一大油源，每年提供优质食用油约520万吨，占国产植物油47%；每年还可提供高蛋白饲用饼粕约800万吨，是我国第二大饲用蛋白源。大力发展油菜生产，是有效应对我国大豆进口不确定性、维护国家食用油和饲用蛋白供给安全的战略举措。双低（低芥酸低硫苷）菜籽油不饱和脂肪酸含量最高、必需脂肪酸含量丰富且组成合理，是国际公认最健康的大宗食用油，对改善国民脂质营养健康水平意义重大。随着我国居民生活水平的逐步提高，双低菜籽油作为我国品质、营养价值较高的大宗优质食用油，可满足广大消费者的高品质食用油需求。

芥酸（erucic acid）是油菜籽中的标志性脂肪酸，分子式为： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ （顺 Δ^{13} -二十二碳一烯酸），以所

占总脂肪酸组成的百分比表示，含量通常在0.0 %~55.0 %之间；芥酸是存在于菜籽油中的一种脂肪酸，大量摄入含芥酸高的菜籽油，可致心肌纤维化引起心肌病变，会引起血管壁增厚和心肌脂肪沉积；引起动物增重迟缓，发育不良等；

硫代葡萄糖苷(glucosinolate, 简称硫苷) 是十字花科蔬菜中一种重要的次级代谢产物，以每克饼粕或每克油菜籽中所含硫苷总量的微摩尔数表示，含量通常在10 $\mu\text{mol/g}$ -190 $\mu\text{mol/g}$ 之间。菜籽饼粕是重要的饲料蛋白来源，其蛋白质氨基酸组成合理，特别是赖氨酸、含硫氨基酸的含量较高，是优质植物蛋白源。油菜籽脱脂后油饼中含有硫的化合物为硫代葡萄糖苷类物质，现已发现120余种硫苷类物质，分为脂肪族、芳香族和吲哚族三大类，常见有10多种硫苷，菜籽饼粕中的硫苷在芥子酸或水解酶的作用下，分解出有毒物质如恶唑烷硫酮、异硫氰酸盐、腈化物。这些有毒物质会对动物的生长发育造成严重的危害，影响菜籽饼粕的饲用效果和价值。

油菜籽中芥酸、硫代葡萄糖苷是评价油菜籽的主要质量指标。目前国内油菜籽品质育种、加工、存储、贸易等环节中均需同步检测芥酸硫苷等指标，并且当前我国油菜生产经济效益较低，过高的检测成本严重影响油菜产业发展，亟需建立油菜籽中芥酸硫苷同步快速检测技术，实现油菜籽优质优价，提高农民收入，保护粮油生产、收购、加工企业合法利益的必要之举。

目前现行有效测定油菜籽芥酸、硫苷的标准方法主要有气相色谱

法、气相色谱质谱法、高效液相色谱法和近红外光谱法（《GB 5009.168-2016 食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》、《NY/T 2002-2011 菜籽油中芥酸的测定》、《NY/T 3110-2017 植物油料中全谱脂肪酸的测定 气相色谱-质谱法》、《NY/T 1582-2007 油菜籽中硫代葡萄糖苷的测定 高效液相色谱法》）。上述检测方法只能单独测定芥酸和硫苷，并且方法存在检测速度慢、耗时长、成本高和对操作人员要求较高等问题。中国农业科学院油料作物研究所 2018 年研制了《NY/T 3295-2018 油菜籽中芥酸、硫代葡萄糖苷的测定 近红外光谱法》，利用近红外光谱实现了油菜籽中芥酸、硫苷的快速测定。

近红外光谱是指介于可见光谱区和中红外谱区之间波长在 780 nm~2526 nm 范围内的电磁波，光学能量为 1.65 eV~0.5 eV，主要是由于分子振动的非谐振性使分子振动从基态向高能级跃迁时产生的，具有较强的穿透能力。近红外光主要是对含氢基团 X—H（X=C、N、O）振动的倍频和合频吸收，其中包含了大多数类型有机化合物的组成和分子结构的信息。由于不同的有机物含有不同的基团，不同的基团有不同的能级，不同的基团和同一基团在不同物理化学环境中对近红外光的吸收波长都有明显差别，可以作为获取有机物组成或性质信息的有效载体。

目前，国际上加拿大、美国、澳大利亚等油菜籽主产国家已将近红外光谱仪应用于油菜籽品质芥酸、硫甙、含油量、蛋白质和脂肪酸等成份的分析测定。加拿大谷物委员会每年利用近红外仪进行全国双低

油菜含油量、蛋白质、水分、芥酸、硫甙及脂肪酸等质量安全普查与监控。国内油菜籽育种、加工、存储和贸易等单位均采用近红外光谱进行品质筛选，且具有无损、快速、成本低等优势。中国农业科学院油料作物研究所2018年研制了农业行业标准《NY/T 3295-2018 油菜籽中芥酸、硫代葡萄糖苷的测定 近红外光谱法》，验证了近红外光谱法与现有国标方法的结果无明显差异，因此在原标准基础上补充近红外光谱法，以适应我国油菜产业的发展，规范和引领行业发展。

1.3 主要工作过程

1.3.1 成立标准编制小组

2024年中国农业科学院油料作物研究所接到国家标准修订任务后，成立了标准编制小组，落实了人员分工。项目负责人全程指导标准的制定，其他人员负责模型的建立与校准，代表性样品收集，化学值的测定、比对验证、标准撰写等工作。

1.3.2 标准修订技术路线及方案制定

在标准的制定过程中严格遵循 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》等国家有关方针、政策、法规和规章，与同体系标准试样的取样、制备和检测等标准相衔接，遵循了政策协调统一性原则。

在标准制定过程中力求做到：技术内容的叙述正确无误；文字表达准确、简明、易懂，标准的构成严谨合理，内容编排、层次划分等

符合逻辑与规定。

2024 年 1 月至 2024 年 3 月，标准编制小组查阅了国内外有关标准文献资料，同时调研国内油菜籽检测机构、生产加工企业、育种等单位油菜籽芥酸硫苷检测使用的主要方法及仪器，制定了标准修订原则和修订内容草案；

2024 年 04 月至 2024 年 05 月，中国农业科学院油料作物研究所组织有关专家、主要起草人员召开标准修订项目启动会，确定标准修订的主要内容、分工、完成时限等；

2024 年 6 月至 2024 年 10 月，在全国内征集代表性样品，进行检测和模型构建评测，起草《油菜籽中芥酸及硫苷的测定》标准征求意见稿及编制说明。

2024 年 11 月至 2024 年 12 月，对标准内容进行验证并邀请育种、加工收储企业、监管机构专家对标准广泛征求意见。

2025 年 01 月至 2025 年 03 月，根据专家意见对标准征求意见稿进行修改，形成《油菜籽中芥酸及硫苷的测定》送审稿。

二、标准编制原则和主要技术内容确定的依据

2.1 标准编制原则

按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4—2015《标准编制规则第 4 部分：试验方法标准》的规定和要求编写标准全文。查阅了国内外相关文献和标准，结合现行标准存在的问题，新增近红外光谱法，完善了标准

文本描述，有效提升标准的科学性、先进性、稳定性和可靠性。

2.2 主要修订内容

本标准代替 GB/T23890-2009《油菜籽中芥酸及硫苷的测定 分光光度法》，按照 GB/T 1.1-2020 和 GB/T 20001.4-2015 对标准进行结构和编辑性修改，并对标准的是适用范围、术语、定义、原理等章节进行了修订，增加了《油菜籽中芥酸及硫苷的测定 近红外光谱法》的章节。具体详见表 1。

表 1 标准主要技术内容修订说明

序号	原标准	修订后	修订原因
1. 名称	油菜籽中芥酸及硫苷的测定 分光光度法	油菜籽中芥酸及硫苷的测定	增加了近红外光谱法，使名称与内容更加吻合
2. 范围	本标准规定了油菜籽中芥酸、硫苷含量测定的分光光度法。 本标准适用于双低油菜种子和商品籽中芥酸、硫苷含量的快速检测。 本方法的最低检出限:芥酸为 0.5%，硫苷为 10μmol/g	本文件规定了近红外光谱法和分光光度法测定油菜籽中芥酸及硫苷含量的方法。 本文件适用于油菜籽中芥酸及硫苷含量的快速测定。	
3. 规范性引用文件	下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有	下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。 GB 5009.168 食品安全国家标准 食品中	

	的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注明期的引用文件,其最新版本适用于本标准。 GB5491 粮食、油料检验扦样、分样法 GB/T6682 分析实验室用水规格和试验方法	脂肪酸的测定 GB/T 11762 油菜籽 GB/T 5491 粮食、油料检验 扦样、分样法 GB/T 6682 实验室用水规格 GB/T 24895 粮油检验 近红外分析定标模型验证和网络管理与维护通用规则 NY/T 1582 油菜籽中硫代葡萄糖苷的测定 高效液相色谱法 NY/T 3295 油菜籽中芥酸、硫代葡萄糖苷的测定 近红外光谱法	
4. 术语定义	3.1 芥酸 Erucic acid 油菜籽中所含顺Δ13-二十二碳一烯酸,以所占总脂肪酸组成的百分比表示。 3.2 硫苷 Glucosinolate 油菜籽中硫代葡萄糖苷,简称硫苷,以每克饼粕或每克油菜籽中所含硫苷总量的微摩尔数表示。	3.1 芥酸 Erucic acid 油菜籽中所含顺Δ13-二十二碳一烯酸,以所占总脂肪酸组成的百分比表示。 3.2 硫苷 Glucosinolate 油菜籽中硫代葡萄糖苷,简称硫苷,以每克饼粕或每克油菜籽中所含硫苷总量的微摩尔数表示。 3.3 定标模型 Calibration Model 利用化学计量学方法建立的样品近红外光谱与对应化学值之间关系的数学模型。 3.4 样品集 Sample Set 具有代表性的、基本覆盖芥酸、硫苷含量范围的样品集合。 3.5 定标模型验证 Calibration Model Validation 使用验证样品验证定标模型准确性和重复性的过程。 3.6 决定系数 Correlationc Coefficient 近红外光谱法测定值与参考值之间的相关性,定标样品决定系数以R^2表述。 3.7 交叉验证均方根误差 Cross Validation Root Mean Square Error (RMSECV) 每次从样本集中取出一个样本,其余的样本用来建立模型,用建立的模型预测取出的样本,	

		直到定标模型中样本都被取出过一次,计算近红外预测值与化学值之间的交叉验证均方根误差,按式(1)计算: $RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - Y_p)^2}{n}} \dots\dots\dots$ (1) 式中: Y——样品采用标准方法测定的芥酸、硫苷含量,芥酸单位为百分率(%),硫苷单位为微摩尔每克($\mu\text{mol/g}$); Y_p——样品采用定标模型预测的芥酸、硫苷含量,芥酸单位为百分率(%),硫苷单位为微摩尔每克($\mu\text{mol/g}$); n——样本数。	
5. 第一法 近红外光谱法	无	第一法 近红外光谱法	增加油菜籽近红外光谱法
6. 第二法 分光光度法 11 试剂	5.3 聚乙二醇辛基苯基醚 ($\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$) 溶液:10mg/mL。称取 10.0g 聚乙二醇辛基苯基醚用无水乙醇溶解并定容至 1000mL。 5.4 硫酸二氢钾 (KH_2PO_4) 溶液: 0.1mol/L。称取 1.36g 磷酸二氢钾用蒸馏水溶解并定容至 100 ml 5.5 pH 为 6.0 的 buffer 溶液:0.5 mg/ml,米曲霉硫酸水解酶和 0.1mol/L 的 K_2HPO_4 于纯水	11.3 聚乙二醇辛基苯基醚 ($\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$) 乙醇溶液 (10 mg/mL): 称取 10.0 g 聚乙二醇辛基苯基醚用无水乙醇溶解并定容至 1000 mL。 11.4 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)溶液(0.1 mol/L): 称取 1.36 g 磷酸二氢钾用水(11.1)溶解并定容至 100 mL。 11.5 pH 为 6.0 的 buffer 溶液: 0.5 mg/mL 米曲霉硫酸水解酶和 0.1mol/L 的 K_2HPO_4 于纯水中定容,在 pH 计上用稀 H_3PO_4 调节 pH 值为 6.0,冰箱中冷藏备用。 11.6 邻联甲苯胺溶液 (0.62 mg/mL): 称取 0.62g 邻联甲苯胺充分溶解于无水乙醇中,定容至 1L。贮藏于棕色瓶中,冰箱中冷藏,于一周内使用。	

	中定容,在 pH 计上用稀 HPO₄,调节 pH 值为 6.0, 冰箱中冷藏备用。 5.6 0.62mg/ml 的邻联甲苯胺:称取 0.62g 邻联甲苯胺充分溶解于无水乙醇中,定容至 1L。贮藏于棕色瓶中,冰箱中冷藏,于一周内使用。		
--	---	--	--

2.3 标准主要技术内容确定的依据

2.3.1 方法原理

近红外光 (Near Infrared, NIR) 是介于可见光 (VIS) 和中红外光 (MIR) 之间的电磁波, 按 ASTM (美国试验和材料检测协会) 定义是指波长在 780~2526 nm 范围内的电磁波, 习惯上又将近红外区划分为近红外短波 (780~1100 nm) 和近红外长波 (1100~2526 nm) 两个区域。近红外光谱主要是对含氢基团 X—H (X=C、N、O) 振动的倍频和合频吸收, 是由于分子振动的非谐振性使分子振动从基态向高能级跃迁时产生, 其中包含了大多数类型有机化合物的组成和分子结构的信息。

近红外光谱分析技术主要是由光谱仪硬件、化学计量学软件和分析模型 3 部分构成, 近红外光谱仪用于样品光谱的采集, 化学计量学软件用于建立校正 (分析) 模型, 分析模型用于对待测样品进行定性或定量的预测分析。近红外光谱是分子光谱, 其中包含了样品化学成分的分子结构信息, 而其分子结构信息又与样品中的化学成分含量和性质参数有密切关系。化学计量学软件可以建立两者的数学联系, 确

立特定的定性或定量关系，即校正模型。模型建立后，将待测样本的近红外光谱数据代入检测模型就可以预测样本的化学成分含量或性质等参数。

近红外光谱分析过程包括了校正模型的建立和模型的预测精度分析。在建立近红外光谱校正模型时，首先要收集一批具有代表性的含量或性质（称为化学值）的标准样品，准确测定其化学值与近红外光谱，然后，利用化学计量学方法，建立光谱信息与成分含量或性质间的数学关系，并选择最佳数学模型。实际应用时，只要测定未知样品的的光谱，就可通过建立的数学模型计算其对应成份的含量或性质。近红外光谱分析方法建立过程如图 1 所示。

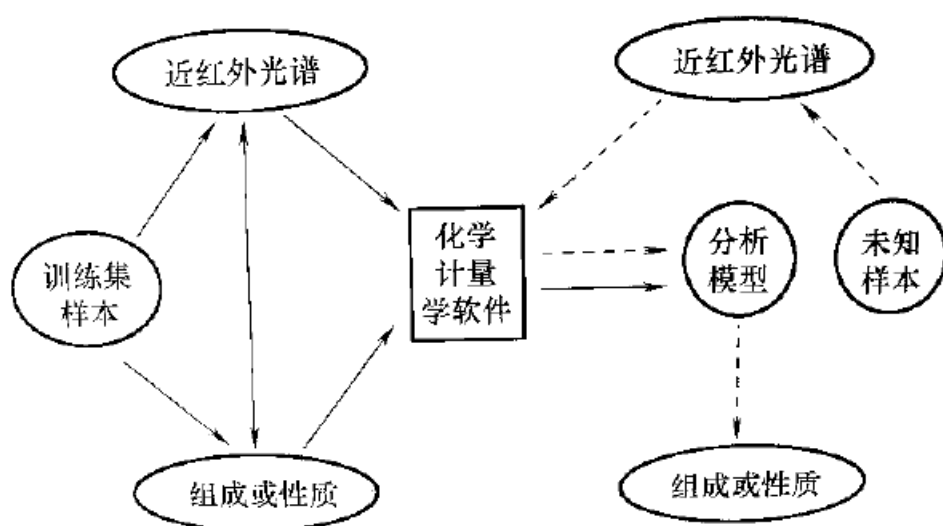


图 1 近红外光谱分析方法建立过程示意图

2.3.2 近红外光谱仪

近红外光谱仪器种类繁多，分光原理是近红外光谱仪器分类的最主要特征。分光基本原理大多是基于光的干涉原理，比如法布-珀罗（Fabri-Perrot）干涉、光栅干涉、迈克尔逊干涉等，依赖这些光学原理开发了很多种分光技术。所谓单色的概念也是相对的，分辨率越高，单色性越强。不同的分光方法获得的“单色”程度也是不同的，即波长

分辨率也是不同的。根据采用的分光方法不同，近红外光谱仪器可分为滤光片型、光栅扫描型、阵列检测型、傅里叶变换型、声光过滤调制型和基于 MEMS 技术的近红外光谱仪等。

2.3.2.1 滤光片型近红外光谱仪

滤光片型的近红外光谱仪是采用滤光片来获得单色光，获得的单色光的半带宽约为 $8\text{ nm} \sim 70\text{ nm}$ 。滤光片型近红外光谱仪主要由光源、滤光片、测量附件、单点检测器、数据处理、控制系统等部分组成，其结构比较简单，图 2 为滤光片型光谱仪的光路示意图。从光源发出的复合光透过滤光片色散为单色光照射到样品上，其透射或漫反射光被检测器接收。滤光片型光谱仪的分光系统是依靠一个旋转轮盘，轮盘上安装有不同带通滤光片，转动轮盘可依次测量多个波长的近红外光谱数据。滤光片型的近红外光谱仪得到的光谱数据不是连续的，而是离散点形式的数据。

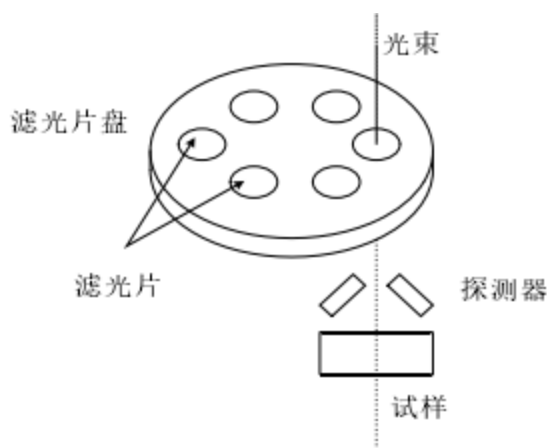


图 2 为滤光片型光谱仪的光路示意图

滤光片型近红外光谱仪信噪比高且结构简单、成本低。目前市场上可见的商品化仪器是基于其改进技术线性渐变滤光片（linear variable filter, LVF）型近红外光谱仪，如美国 VIAVI MicroNIR PAT-W 在线近红外光谱仪和北京凯元盛世 MicroNIR 1700 微型近红外光谱仪和广州星创公司的 G3020 等。

2.3.2.2 光栅扫描型近红外光谱仪

光栅扫描型近红外光谱仪具体分光结构如图 3 所示，复色光源经准直后通过一个狭缝到达光栅色散为单色光，不同单色光依次通过出射狭缝经透镜汇聚到达探测器，从而得到一张完整的近红外光谱。光栅扫描型近红外光谱仪的结构较为简单，价格适中；但该类型的仪器也存在不足，如机械轴带动光栅转动容易造成磨损和抗震性差，此外体积相对较大，扫描速度慢。目前市场上将其应用于在线的近红外光谱仪型号有瑞典波通 DA7250 近红外分析仪，FOSS DS2500 近红外分析仪，谱育科技 EXPEC 1340 在线近红外分析仪等。

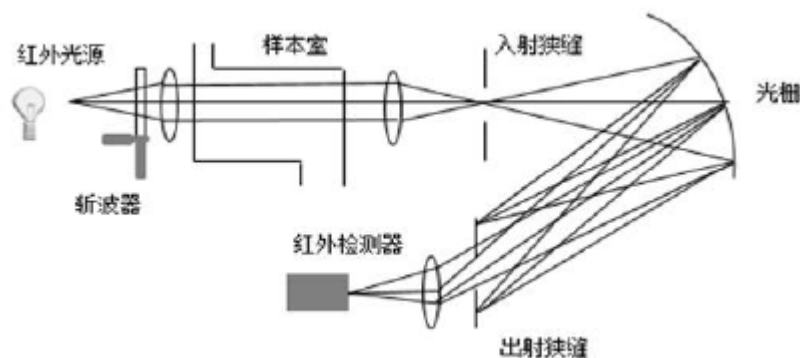


图 3 光栅扫描型近红外光谱仪具体分光结构

2.3.2.3 阵列检测型近红外光谱仪

在 20 世纪 90 年代，半导体制造技术快速发展，新一代阵列检测型近红外光谱仪应运而生。其结构主要分为平面光栅和凹面光栅两种类型，图 4 从狭缝或光纤进入单色器的光束，在照射到光栅之前使用一块凹面镜进行准直，从光栅反射出的光谱使用另一块凹面镜汇聚到阵列探测器上。

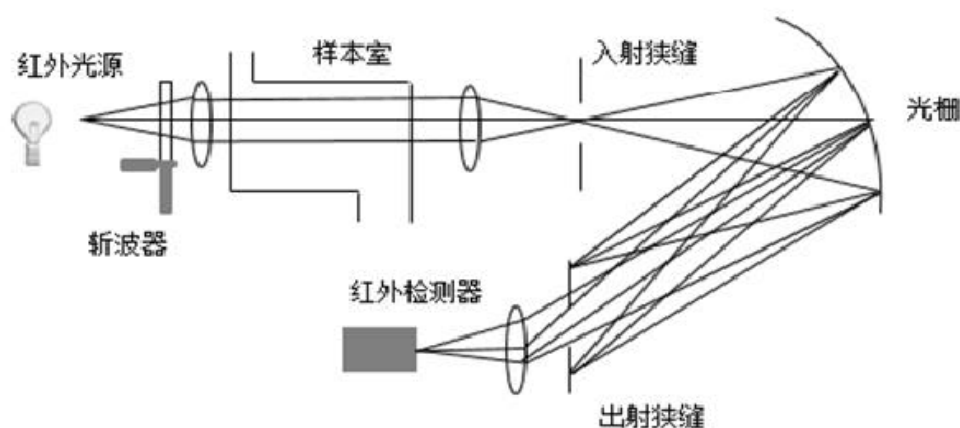


图 4 光栅扫描型近红外光谱仪光路图

这类仪器与光栅波长扫描型相比，无移动部件，提高了测量精度的稳定性，抗干扰性好，扫描速度很快；但也存在局限性，由于没有出射狭缝，光栅光谱整体照射到检测器上，杂散光的影响会增加；阵列检测器像素受几何尺寸的限制，目前商业化的近红外光谱仪器最多只能做到 1024 个探测单元。总之，分辨率和精度稍逊于光栅扫描型仪器。目前将其应用于在线的有瑞典波通 DA7250 在线近红外分析仪，瑞典瑞士万通 PRO 近红外在线分析仪，国产北京华夏科创仪器股份有限公司的 HT100。

2.3.2.4 傅里叶变换型近红外光谱仪

20 世纪 80 年代，傅里叶变换的分光技术快速发展，并应用于近红外光谱仪器中。傅里叶变换光谱仪是基于迈克尔逊光干涉原理和快速傅里叶变换算法设计的，如图 5 显示的是典型傅里叶近红外光谱仪的光路示意图。光路结构包括光源、干涉仪、激光、检测器以及其他光学部件。光源经准直后通过由移动反射镜、固定反射镜及分束器组成的干涉仪得到两束相位相同光程不同的干涉光。对于干涉波进行傅里叶变换就能得到不同波长（或频率）单色光的强度，即近红外光谱图。

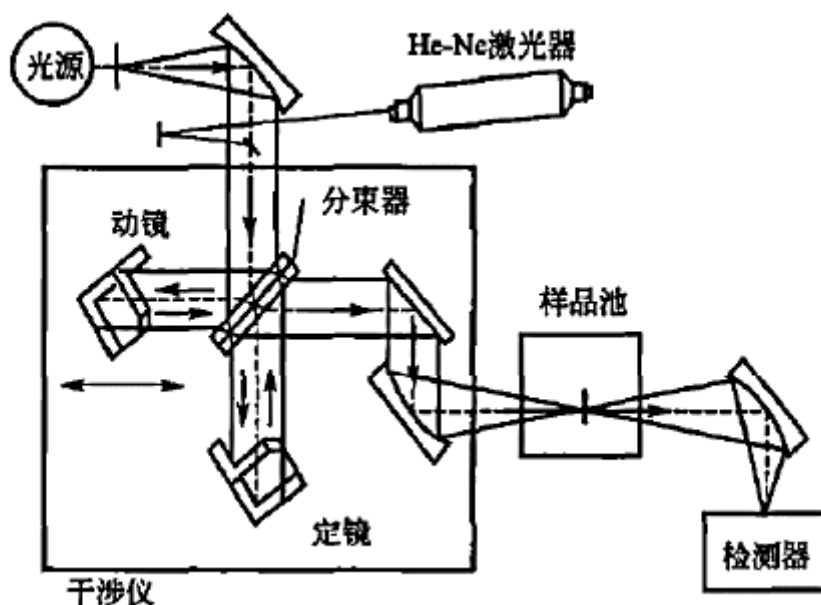


图 5 典型傅里叶近红外光谱仪的光路示意图

傅里叶型近红外光谱仪器具有波长精度高、扫描速度快、信噪比和测定灵敏度较高、分辨率好的特点。但仪器结构中有可移动部件，容易产生机械磨损。常见的傅里叶变换型近红外光谱仪器如 Bruker V33/TENGO、赛默飞 AntarisII 红外光谱仪。

2.3.2.5 声光可调滤波型近红外光谱仪

声光可调滤波型近红外光谱仪的分光原理基于声光效应，其单色器为声光可调滤波器（Acousto Optical Tunable Filter, AOTF），高频电信号转化为超声信号，耦合到双折射晶体内将会形成声波场，复色光以一定角度进入声波场，光信号与声信号相互作用，入射光衍射成偏振的单色光，通过连续改变超声频率实现波长序列的快速扫描，图 6 是一种用于近红外光谱分析仪器的 AOTF 分光原理示意图，由双折射晶体、射频辐射源、电声转换器和声波吸收器组成。

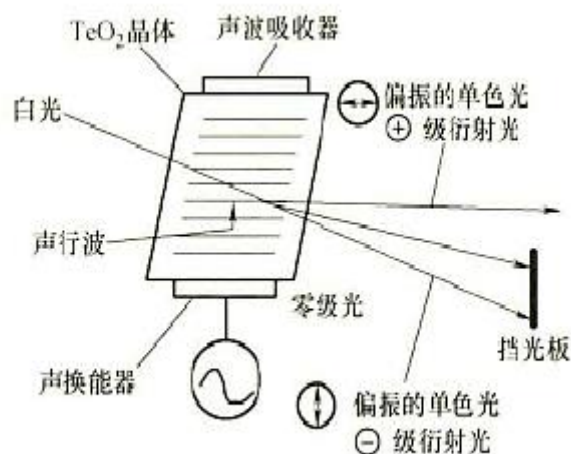


图 6 AOTF 分光原理图

AOTF 型近红外光谱仪能实现全光谱扫描，分光系统中无可移动部件且扫描速度快（10 kHz），但分辨率较低。另外，AOTF 滤光器体积小、重量轻，可以做成小型化光谱仪器。常见的声光可调型近红外光谱仪如美国 Brimrose 公司生产的 Luminar3070 型近红外仪器。

2.3.2.6 基于 MEMS 技术的近红外光谱仪

微机电系统（Micro-Electro-Mechanical Systems, MEMS）是指采用集成微电子制备工艺技术批量生产的，具有模拟提供机械、电子功能的多器件系统。近些年，MEMS 技术被应用于近红外光谱仪中，此类光谱仪体积小、重量轻，且没有活动部件，抗震性好，适于在线式近红外检测系统的开发。基于 MEMS 技术的商品化近红外检测仪器有赛默飞公司生产的手持式近红外光谱仪 micro PHAZIR，北京丰尔科技有限公司生产的 FN-601M 近红外光谱仪，无锡迅杰光远的 IAS 5100 等。

近红外分析仪的硬件主要由光源系统、测量附件、分光系统、检测器、样品台等组成，在使用中光源应至少预热半个小时，并及时关注分析仪的波长稳定性、波长重复性、吸光度重复性、信噪比、光源能量等仪器硬件参数。相关功能应符合《GB/T 24895-2010 粮油检验 近

红外分析定标模型验证和网络管理与维护通用规则》的要求。

2.3.3 近红外分析仪软件

近红外光谱分析兼备了可见光谱分析信号容易获取与红外区光谱分析信息量丰富两方面的优势，但其谱宽较宽、重叠严重、吸收强度较低，依靠人的感官难以用传统的方法解析图谱，必需借助化学计量学方法提取信息。化学计量学在近红外光谱分析中占有重要的地位，正是由于化学计量学和计算机技术的应用，使近红外光谱分析成为一类实用的新型分析技术。近红外光谱分析中的化学计量学应用主要包含 5 个方面：光谱预处理、光谱压缩及信息提取、建立 NIR 定量分析模型的多元校正方法、模式识别及模型传递。

① 光谱预处理

近红外光谱采集的原始光谱信号不仅包含与物质化学结构相关的信息，还包括许多其它干扰因素所产生的信号，如样品不同成分之间的相互干扰导致光谱谱线重叠、低含量成分谱峰被高含量成分谱峰掩盖、信号噪声、样品背景和杂散光等问题。光谱预处理是利用化学计量学方法将这些非信息因素降至最小，从而提高模型的准确性及可靠性。因此，在使用近红外光谱进行品质检测时，对光谱信号进行预处理十分必要。常用的光谱预处理方法有数据增强变换、平滑、导数、标准正态变量变换、多元散射校正等。

数据增强变换：在建立 NIR 定量或定性模型前，往往采用一些数据增强算法来消除多余信息，增强样品之间的差异，从而提高模型稳健性和预测能力。常用的算法有均值中心化（Mean Center）、标准化（Autoscaling）和归一化（Normalization）等。中心化是从每个光谱数据中减去样品的平均值，使处理后的数据的变化以平均值为原点，变

化的特征性更一目了然。标准化通常使用同一列数据的方差去除每个变量，消除变量的量纲效应，使每一个数据在变量信息中具有同等的表现力。归一化处理设定光谱数据集中所有的数据向量的长度相同，每个向量中各元素的平方和相似，使向量的方差为 1，可有效消除一组测量中的随机误差。

平滑 (Smoothing): 光谱平滑是在平滑点的前后各取若干点来进行“平均”或“拟合”，以求得平滑点的最佳估计值，消除随机噪声，这一方法的基本前提是随机噪声在处理“窗口”内的均值为 0。近红外光谱分析中常用的平滑算法有厢车平均法、移动窗口平均法和 Savitzky-Golay 卷积平滑法。光谱平滑的本质是对光谱曲线进行低通滤波，去掉高频成分，保留有用的低频信息，滤波的效果取决于低通滤波器的频谱特性。

导数 (Derivative): 既可以消除基线漂移或平缓背景干扰的影响，也可以提供比原光谱更高的分辨率和更清晰的光谱轮廓变化，因此，光谱导数法被广泛应用于光谱分析中。导数光谱可以利用按波长扫描的光谱数据的微分而得到，也可用微分电路来实现。而在现代光谱分析中，一般采用直接差分法和 Savitzky-Golay 卷积求得一阶、二阶导数光谱。虽然导数光谱可有效地消除基线及其它背景的干扰，分辨重叠峰，提高分辨率和灵敏度，但它同时会引入噪声，降低信噪比。可通过差分宽度与校正标准偏差或预测标准偏差作图来选取最佳差分宽度值。

变量标准化 (Standard Normalized Variable, SNV): 可以用来校正样品间因散射以及光程变化而引起的漫反射光谱的误差。SNV 校正认为每一个光谱中，各波长点的吸光度值应满足一定的分布（如正态分布），通过这一假设对每一条光谱进行校正。SNV 算法是原光谱减去该

光谱的平均值后，再除以该光谱数据的标准偏差，实质是使原光谱数据标准正态化，即：

$$X_{iSNV} = \frac{X_{i,k} - \bar{X}_i}{\sqrt{\frac{\sum_{k=1}^m X_{i,k} - \bar{X}_i}{m-1}}}$$

多元散射校正（Multiplicative Scatter Correction, MSC）：主要是消除颗粒分布不均匀及颗粒大小产生的散射影响。MSC 的具体算法如下：

（a）计算校正集样品的平均光谱

$$\bar{A}_j = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{n}$$

（b）进行线性回归

$$A_i = m_i \bar{A}_j + b_i$$

（c）MSC 校正

$$A_i(MSC) = \frac{(A_i - b_i)}{m_i}$$

上述公式中， A 是校正集的光谱矩阵， A_i 为第 i 个样品的光谱， m_i 和 b_i 是第 i 个光谱 A_i 与平均光谱 的线性回归的斜率与截距，都是列向量。通过调整 m_i 和 b_i 使得在减少光谱差异的同时尽量保留原有的与化学成分有关的信息，校正后随机变异得到最大可能的扣除，当光谱与浓度线性关系较好和化学性质相似时，MSC 校正的效果较好。

② 光谱压缩及信息提取

现代近红外光谱分析多采用全谱数据，数据维数高，计算时间长，同时，数据之间的共线性也会使模型不稳定，因此，必须进行光谱压缩以提取有用信息，降低谱图维数。光谱压缩及信息提取的方法主要有：主成分分析、傅立叶变换及小波分析方法。

主成分分析 (Principle Component Analysis, PCA): 是将原变量进行变换, 使数目较少的新变量成为原变量的线性组合, 而且新变量应最大限度地表征原变量的数据结构特征且不丢失信息, 新变量相互正交。主成分分析应用广泛, 它可以用作数据降维, 再进行辨别分析, 也可以用于主成分回归, 回归分析中的共线性检验以及多元统计分析中的异常点鉴别。

傅里叶变换 (Fourier Transform, FT): 是时间 (或空间) 域函数 $f(t)$ 与频率域函数 $F(t)$ 间的数学关系。在信号处理中, 其实质是把原光谱分解成许多不同频率的正弦波的叠加。根据需要可通过 FT 对原始光谱数据进行平滑、插值、滤波、拟合及提高分辨率等运算, 或用 FT 频率谱即权系数直接参与模型的建立, 以加快信息提取过程, 通过压缩数据使信息提取更方便有效, 同时可以去掉干扰信号和噪声。

用傅里叶变换系数来进行光谱分析可显著降低计算量, 具有快速、稳定的优点, 很少的几对傅里叶系数就可用于计算而不失精确性。

小波分析 (Wavelet Analysis): 是近年来在国际上掀起了热潮的一门数据处理技术, 用于谱图压缩, 化学信息提取和降噪中。小波变换的思想与“加窗”傅里叶变换类似, 只是小波变换中, “窗口”大小是随频率变化的。对任意连续信号 $f(t)$, 连续小波变换可定义为:

$$W_{f(s,t)} = \frac{1}{\sqrt{S}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \Psi_{s,t} \frac{dsdt}{S^2}$$

其中 S 称伸缩系数 (也叫尺度), 称平移因子。是母小波经平移, S 伸缩后的小波系数。通常使用的小波函数有 Danbueshies 小波、Haar 小波、二进小波等。

小波变换是将交织在一起的不同频率组成的混合信号用分辨率不

同的窗口分解成对应的不相同频率的块信号，并对大小不同的频率成分采用相应粗细的时域（或空域）取样步长，从而能够不断“聚焦”对象的任意微小细节，可对特殊频率范围的噪声或漫背景进行滤波处理，甚至可以对信频等其它干扰进行平滑处理。小波变换灵活滤波的特点使小波分析引起了国内外学者的广泛重视。

③定量校正方法

近红外分析中最常用的定量校正方法是多元线性回归（MLR）、主成分回归（PCA）和偏最小二乘法（PLS），这三种方法已成为近红外定量分析的有力工具。许多仪器所配置的软件包中都包含这三种方法。

随着近红外分析方法应用范围的扩展，出现了一些非线性体系，即光谱数据和性质数据之间的关系不成线性。由此而引发了人们对非线性建模方法研究的关注与重视。主要的非线性建模方法有：局部权重回归、非线性偏最小二乘法以及人工神经网络等。其中，人工神经网络以其强大的非线性建模能力、模型的准确性与抗干扰性引起了人们的广泛关注。人工神经网络法（Artificial Neural Network Method）的基本思路是基于人脑细胞（神经元）的工作原理来模拟人类思维方式，以建立模型来进行分类与预测。。

④模式识别方法

模式识别方法是近红外分析方法的另一个应用范畴。模式识别方法分有监督的模式识别方法（判别分析）、无监督的模式识别方法（分类分析）及基于特征投影的降维显示方法。近年来，人工神经网络和一些基于全局最优算法的分类方法也受到了密切关注。应用较多的模式识别方法有最邻近法（KNN）、K—均值聚类法、基于主成分分析的SIMCA 分类法及人工神经网络等。

用来操作和控制近红外分析仪的软件需具备采集、处理、储存、

显示、分析光谱数据等功能，可分为建模软件、扫描软件、分析软件，各个模块可以分开独立运行，也可集成于一套软件系统中。相关功能应符合《GB/T 24895-2010 粮油检验 近红外分析定标模型验证和网络管理与维护通用规则》的要求。

2.3.4 芥酸和硫代葡萄糖苷

芥酸（C22:1）是油菜籽中的标志性脂肪酸，含量通常在 0.0%-55% 之间。硫代葡萄糖苷是十字花科蔬菜中一种重要的次级代谢产物，根据侧链基团的不同，可以分为脂肪族、芳香族和吲哚族三大类。含量通常在 10 $\mu\text{mol/g}$ -190 $\mu\text{mol/g}$ 之间。制标团队连续 20 年监测全国油菜籽品质质量安全，汇总整理了全国油菜籽芥酸和硫苷含量的分布区间和动态变化。随着油菜籽双低化率的提升，油菜籽芥酸硫苷含量出现了偏态分布，芥酸含量 0% - 5% 区间的样本数占总样本的 80% 以上（数据分布见表 2），硫苷含量在 0-45 $\mu\text{mol/g}$ 区间的样本占总样本的 72%（数据分布见表 3）。

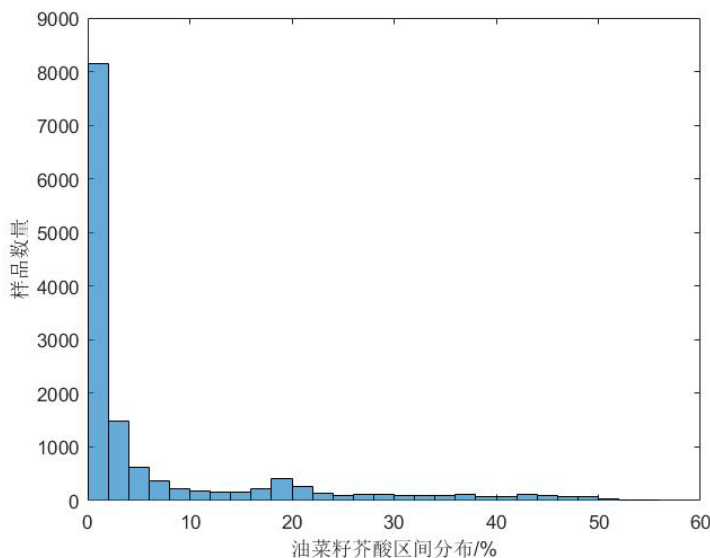


图 7 油菜籽芥酸含量分布

表 2 油菜籽芥酸含量范围分布		
含量范围/%	样品数(个)	比例/%
<3.00	9098	66.67
3<X<10	1725	12.65
>10.00	2823	20.68

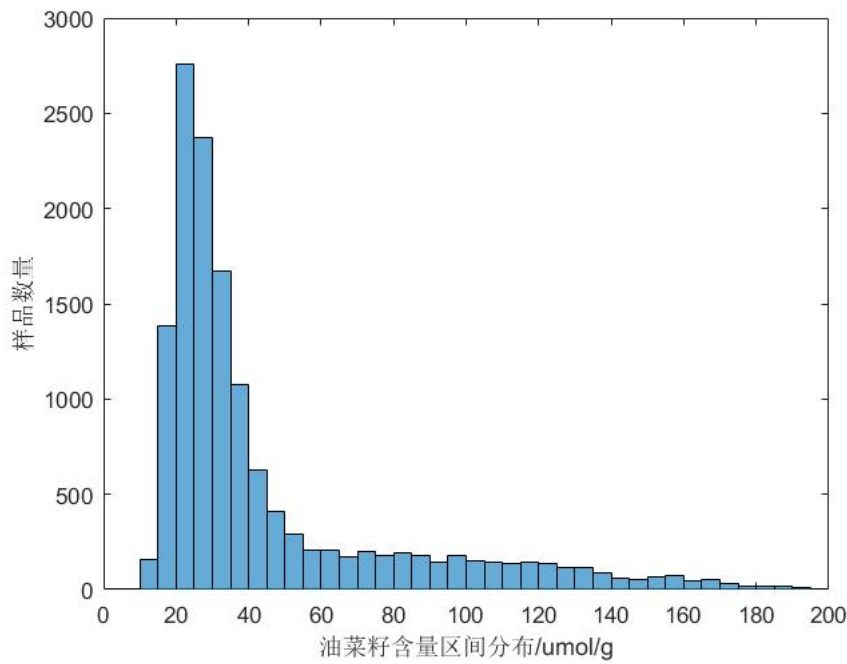


图 8 油菜籽硫苷含量分布

表 3 油菜籽硫苷含量范围分布		
含量范围/%	样品数/个	比例/%
<45.00	10056	71.41
>45.00	3856	28.59

2.3.5 仪器工作条件

近红外分析仪的精度取决于仪器的信噪比，而温湿度变化是影响信噪比的一个重要因素。温度变化过高或过低都可能导致光谱信号的失真影响仪器波长的稳定性，过高的湿度可能导致仪器内部元件受潮，影响光谱信号的稳定性和准确性；而过低的湿度则可能导致静电问题，

对仪器性能造成干扰。因此要控制近红外光谱仪的温湿度，按照国际谷物化学师协会要求的近红外分析仪工作环境温度的建议，近红外仪器应放置在环境温度：15~30℃，相对湿度：≤80%。

为了确保近红外分析仪的工作状态，近红外分析仪须进行仪器自检。仪器自检包括光源能量、波长稳定性等技术指标，也可以在仪器正常使用情况下，每天至少用质控样品对近红外分析仪进行质控检测一次。

2.3.6 样品制备

除去样品中的杂质和破碎粒，按照 GB5491规定进行扦样和四分法分样；水分在红外光谱中的吸收峰与其他化学物质重叠会影响样品红外光谱的吸收特征，因此油菜籽须控制样品水分含量。样品水分也会对近红外光谱产生影响，主要原因是，影响其红外吸收特征。为了降低水分对近红外检测结果的影响，参照GB/T 11762-2006中油菜籽水分的要求，样品检测时应使样品油菜籽水分小于8%，当样品水分含量大于8%，应在低温下烘干。

2.3.7 建模样品

建模样品的代表性对近红外定量分析模型的建立至关重要，影响模型准确性、可靠性和线性范围。为防止定标模型的欠拟合性和过拟合性，样品应含量分布均匀、覆盖不同品种、不同地区，样品应包含差异化物理特性和化学特性的样品。建模样品的试样数并不是越多越好、试样越多干扰信息就越多，大批量样本中应筛选出能代表化学值分布的区间，又能充分代表原来试样的全部信息。《GB/T 24895-2010

粮油检验.近红外分析定标模型验证和网络管理与维护通用规则》中明确代表性样本集样品应不少于100个，且建模样品的光谱采集应与化学值测定同期进行。油菜籽样品为固体颗粒样品，样品光谱采集应多次采集样品光谱，以平均光谱为样品光谱。

此外，在样品收集时，还应注意以下问题：

(1)分类保存。应按照样品类别分类保存。保存时应选择合适的保存条件，确保所收集试样的成分在未测量光谱和进行基础数据测量之前不发生任何变化。

(2)信息登记。收集试样时，应登记试样的产地、品种、水分等信息，信息必须准确和完整。

(3)试样选择方法

一是根据样品的品种、产地、年份、形状等特征进行人工挑选，应尽可能增加上述因素的变化范围从而使样品具有代表性；二是根据样品组分含量，在综合考虑产地、年份等因素及其成分含量范围，通过正交试验设计等方法进行人工筛选；三是根据试样的近红外光谱特征用数学方法进行计算机挑选。

2.3.8 光谱采集

光谱质量会影响模型的预测能力，为了增加光谱采集光谱质量，在光谱采集时应首先确保光谱仪状态。操作方法为开机预热至性能稳定通过系统测试，达到稳定状态。样品测量时，确保样品装填均匀、样品杯底无杂质和光透过样品，并且进行多次装样降低样品颗粒差异

带来的光谱差异。颗粒样品装样时还应注意试样的紧实度和装样厚度，如光谱仪有样品盘旋转功能也可以增加样品旋转增加光谱重复性。

2.3.9 定标模型建立

国标《GB/T 24895-2010 粮油检验 近红外分析定标模型验证和网络管理与维护通用规则》和近红外分析仪产品说明书中均规定了模型建立流程，其操作流程如下：

1. 光谱预处理：

光谱基线校正、平滑处理、去除噪声等光谱预处理方法可提高数据质量和模型的稳定性。常见的预处理方法包括 Savitzky-Golay 滤波、多元散射校正（MSC）等。

2. 特征选择与提取：

主成分分析（PCA）、偏最小二乘判别分析（PLS-DA）等方法可从原始的近红外光谱数据中选择或提取对目标属性有重要贡献的特征，降低数据维度并去除冗余信息。

3. 模型建立与训练：

近红外模型建立与训练常采用偏最小二乘回归（PLSR）、主成分回归（PCR）、支持向量机（SVM）等方法，在训练过程中常以均方根误差（RMSECV）、决定系数（ R^2 ）等指标验证集来评估模型的性能，防止过拟合。

4. 模型评估与优化：

对建立好的模型常采用独立样本集进行模型评估和优化。如果模型的性能不满足要求，可以对模型进行优化，如调整特征选择方法、增加数据量、尝试不同的建模算法等。

5. 模型应用与验证

将建立好的近红外模型应用于新的样本数据，预测其对应的样品含量。模型的预测结果与实际测量值进行比较，可评判模型的准确性和可靠性。

2.3.10 定标模型更新

近红外光谱仪中的模型更新流程通常如下：

1. 将新收集的数据与原有的模型训练数据合并

划分合并后的数据为新的训练集和验证集，通常按照一定比例划分，如 80% 为训练集，20% 为验证集。

2. 模型更新训练阶段

使用合并后的训练集，以原有的模型架构和参数为基础，重新进行训练。在训练过程中，密切关注验证集的性能指标，如均方根误差（RMSECV）、决定系数（ R^2 ）等，防止过拟合。根据验证集的性能表现，调整模型的参数、结构或采用其他优化技术，以提升模型的性能。

3. 模型更新评估阶段

利用独立的测试集对更新后的模型进行评估，测试集应与训练集和验证集无重叠，以获取模型在新数据上的真实性能表现。

比较更新后模型与原模型在测试集上的性能差异，如（RMSECV）降低、 R^2 提高等，以确定模型更新是否有效。

4.模型应用阶段

如果更新后的模型性能满足要求，则将其应用于实际的近红外光谱分析中，替代原有的模型。持续监测更新后的模型在实际应用中的性能，根据需要定期进行再次更新和优化。

2.3.11 异常样品

在近红外预测样品中识别异常样品通常可以通过以下步骤：

首先，利用已建立好的近红外模型对样品进行预测，得到样品的预测值。然后，计算每个样品预测值与真实值之间的偏差。可以通过计算均方误差（Mean Squared Error, MSE）、平均绝对误差（Mean Absolute Error, MAE）等指标来量化偏差。接着，设定一个偏差阈值。这个阈值可以根据具体应用场景和数据特点来确定，通常是基于历史数据的统计分析或者经验判断。后，将偏差超过阈值的样品标记为异常样品。这些异常样品可能存在测量误差或者其他异常情况。

2.3.12 油菜籽芥酸硫苷近红外模型构建

标准研制小组筛选了不同地域、不同含量分布、不同年份的表性样品油菜籽样品建立模型，其芥酸含量范围为：0.1%-52.1%；硫苷含量范围：9.51 $\mu\text{mol/g}$ -189.21 $\mu\text{mol/g}$ ，数据分布建表4,5和图7,8。制标团队筛选了在国内主流近红外光谱仪（德国布鲁克Bruker V33、丹麦FOSS

DS2500和国产无锡迅杰光远IAS 5100)进行定标模型条件优化和建模。

相关仪器参数如下:

Bruker Vector 33型近红外光谱仪,镀金积分球,样品旋转器,12 mm 石英样品杯,PbS 检测器,光谱波数范围: $4000\text{ cm}^{-1}\sim 12500\text{ cm}^{-1}$,分辨率: 8 cm^{-1} ,每个样品重复扫描次数:64次。光谱采用BRUKER OPUS 5.5 进行光谱处理,预处理方法为:散射校正+一阶导预处理,偏最小二乘法(mPLS)建立模型。

FOSS NIRS DS2500前分光单色技术,波长范围:400nm-2500nm,光谱分辨率0.5nm,波长准确度小于0.05nm,光斑直径20mm,扫描速度30次/秒,光谱预处理方法为SNV and Detrend +一阶导预处理(数据间隔4,平滑4,),偏最小二乘法(mPLS)建立模型。

无锡IAS 5100 便携式近红外光谱仪,波长950nm-1650nm,光谱分辨率8nm,波长准确性 $<1\text{ nm}$,25mm光斑直径,样品采集50圈*10次。光谱采用IAS-LAB 1.0.3 进行光谱处理,预处理方法为:光谱平滑+散射校正+一阶导预处理,偏最小二乘法(mPLS)建立模型。

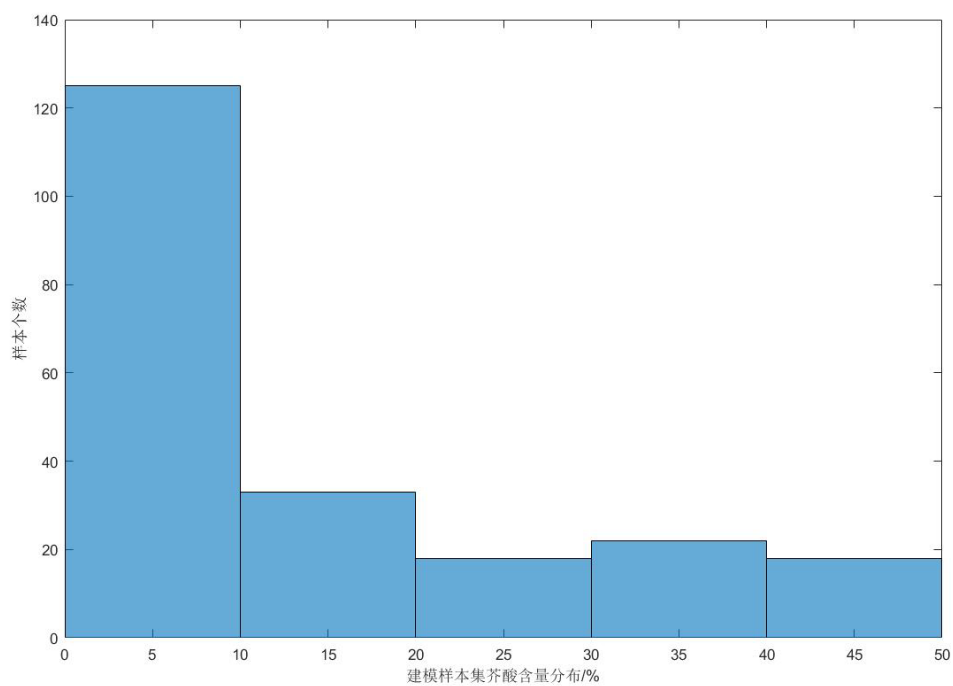


图9 建模样本集芥酸含量分布

表4 不同芥酸含量范围样品分布

含量范围/%	样品数	比例，%
<3	79	36.57
3<x<10	46	21.30
>10.00	91	42.13

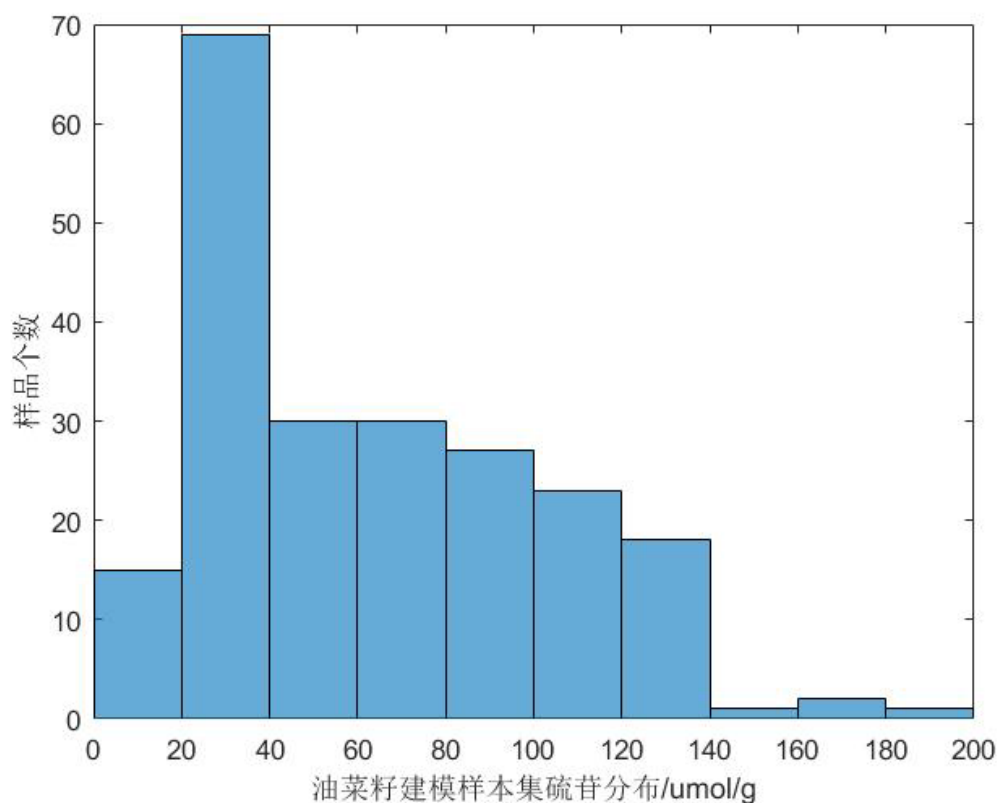


图10 建模样本集硫苷含量分布

表5 不同硫苷含量范围样品分布情况

含量范围/%	样品数	比例，%
<45.00	97	44.91
>45.00	119	55.09

2.3.12.1 装样次数优化

按照近红外光谱仪采集建议，重复装样可提高光谱一致性和重复性，制标团队开展了重复装样1次、2次、3次和4次的光谱和模型比较，由图11、12、13可以看出，重复装样光谱无显著差异，不能单从光谱图和预处理后光谱比较装样次数的影响。从表7模型优化效果来看，三种常见仪器**bruker**、**FOSS**和**迅杰光远**均表现出随着重复装样次数增加，模型的相关系数明显提升，重复装样3次模型的相关系数和均方差误差

与重复装样4次结果基本无差异，因此建议油菜籽样品重复样品3次，采集2次光谱为最优条件，以光谱平均值作为样品最终光谱。



图11 重复装样次数样品结果光谱图（Bruker）

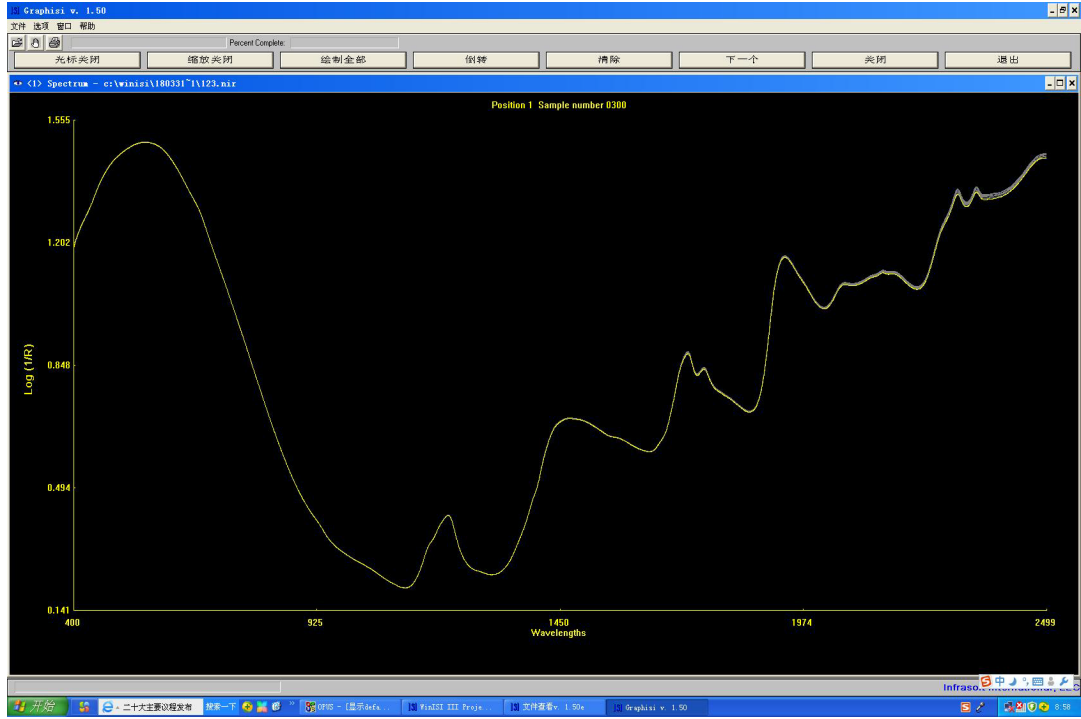


图12 重复装样次数样品结果光谱图（FOSS）

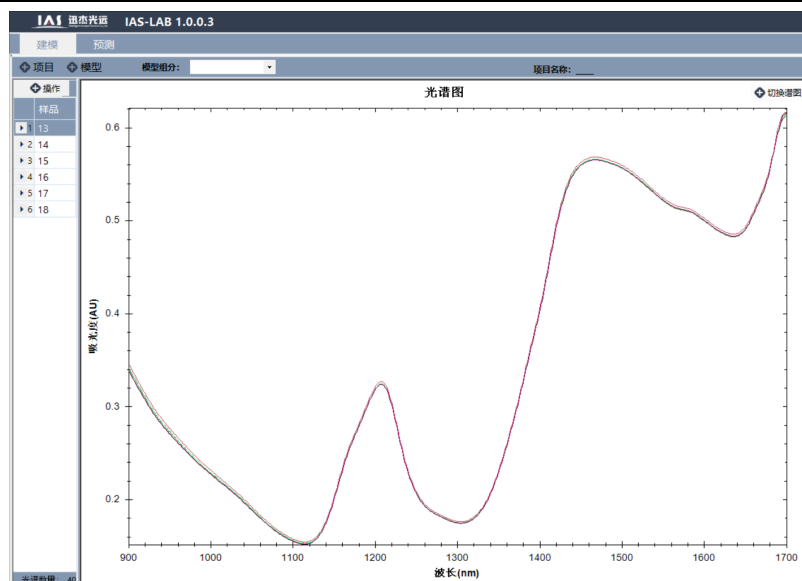


图12 重复装样次数样品结果光谱图（IAS）

表6 油菜籽样品不同装样次数条件下建模和预测结果分析

样品	重复 装样次数	R^2	RMSECV
Bruker V33N	1	0.767	8.53
	2	0.841	5.71
	3	0.896	4.88
	4	0.889	5.07
FOSS Ds2500	1	0.785	7.76
	2	0.777	6.25
	3	0.889	4.66
	4	0.886	4.54
迅杰光远 IAS 5100	1	0.763	8.53
	2	0.751	5.71
	3	0.797	4.88
	4	0.804	5.07

2.3.12.3 油菜籽中芥酸硫甙模型构建

按照优化的样品采集光谱，建立油菜籽中芥酸硫甙的定标模型，并选取50份独立样本集样品用于测试验证模型。芥酸硫甙模型相关参数建表7和表8。

表7 油菜籽芥酸建模参数

样品	重复装样 次数	R ²	RMSECV	预测样 品数	SEP
Bruker V33N	3	0.89	3.84	50	4.12
FOSS DS2500	3	0.95	3.14	50	3.72
迅杰光远 IAS 5100	3	0.87	4.11	50	4.79

表8 油菜籽硫甙建模参数

样品	重复装 样次数	R ²	RMSECV	预测样 品数	SEP
Bruker V33N	3	0.94	9.35	50	10.32
FOSS DS2500	3	0.89	11.03	50	12.30
迅杰光远 IAS 5100	3	0.88	12.06	50	13.12

2.3.13 准确性和精密度

2.3.12.1 准确性

准确度是指验证样本集测定含量扣除系统偏差后的近红外测定值与其精测化学值之间的绝对差，分别选取不同含量分布的芥酸、硫代葡萄糖苷含量的油菜籽在同一近红外分析仪上测试，通过预测值和精测值的比较，考察方法精密度。

由于农业生产中油菜籽芥酸硫甙含量呈严重的偏态分布，参照

《GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测》附录F建议，数据评价我们对不同含量分布的数据重复性进行单独评价。参照GB/T 11762-2006中油菜籽分等分级标准和农业生产需要，将油菜籽芥酸重复性和稳定性判别线划分为< 3%，3-10%和>10%三个区间，硫甙重复性和稳定性数据判别线划分为0-45 $\mu\text{mol/g}$ ，大于45 $\mu\text{mol/g}$ 两个区间。

制标团队根据重复性和稳定性数据判别线分别选取了每个区间10份样品，分别在3台常见仪器中测试。表9、10、11中列出了采用Bruker、Foss和IAS近红外光谱仪分析芥酸的统计结果。表12、13、14中列出了采用Bruker、Foss和IAS近红外光谱仪分析硫苷的统计结果，以数据重复性和准确度为评价指标。从表15中可知，芥酸含量在小于3%，3台近红外光谱仪重复性数据最大绝对差分别为：0.7，0.8和0.8，准确性数据最大绝对差分别为：0.4，0.5和0.5；芥酸含量在3%-10%，3台近红外光谱仪重复性数据最大绝对差分别为：1.7，1.9和1.5，准确性数据最大绝对差分别为：0.8，1.6和1.2；芥酸含量在大于10%，3台近红外光谱仪重复性数据最大绝对差分别为：3.7，3.5和3.6，准确性数据最大绝对差分别为：1.9，2.0和1.9。

从表15中可知，硫苷含量在小于45%，3台近红外光谱仪重复性数据最大绝对差分别为：7.1，6.7和7.4，准确性数据最大绝对差分别为：4.4，4和3.8 $\mu\text{mol/g}$ ；硫苷含量在大于45%，3台近红外光谱仪重复性数据最大绝对差分别为：8.9，7.4和9.3，准确性数据最大绝对差分别为：7.8，8.1和7.9 $\mu\text{mol/g}$ 。

表9 Bruker近红外仪器不同区间芥酸样品检测结果

序号	样品 化学值/%	近红外光谱法/%			重复性/%	准确性/%
		重复 1	重复 2	平均值		
1	0.3	0.2	0.8	0.5	0.6	0.2
2	0.6	0.4	0.9	0.7	0.5	0.1
3	0.9	1.1	1.3	1.2	0.2	0.3
4	1.1	1.3	1.7	1.5	0.4	0.4
5	1.1	0.7	1.2	1	0.5	0.1
6	1.5	1.3	1.8	1.6	0.5	0.1
7	1.8	1.8	2.3	2.1	0.5	0.3
8	2.2	2.1	2.6	2.4	0.5	0.2
9	2.5	2.2	3.8	2.6	0.8	0.1
10	2.6	2.8	3.2	3	0.4	0.4
11	4.5	4.7	5.4	5.1	0.7	0.6
12	5	5.1	6.5	5.8	1.4	0.8
13	5.6	6.4	4.9	5.7	1.5	0.1
14	6.7	6.8	7.5	7.2	0.7	0.5
15	7.1	7.9	6.7	7.3	1.2	0.2
16	9.2	9	10.5	9.8	1.5	0.6
17	9.5	9.1	10.8	10	1.7	0.5
18	6.9	6.9	8.5	7.7	1.6	0.8
19	8.4	8.2	9.5	8.9	1.3	0.5
20	8.9	8.1	9.8	9	1.7	0.1
21	12.1	11.5	12.9	12.2	1.4	0.1
22	15.3	16.4	17.9	17.2	1.5	1.9
23	17.9	18.4	20.1	19.3	1.7	1.4
24	23.3	21.1	22.9	22	1.8	1.3
25	29.5	30.1	31.1	30.6	1	1.1
26	35.7	38.1	35.6	36.9	2.5	1.2
27	38.1	41.3	37.6	39.5	3.7	1.4
28	42.5	40.7	43.1	41.9	2.4	0.6
29	44.1	45.1	42.3	43.7	2.8	0.4
30	48.6	47.6	49.8	48.7	2.2	0.1

表10 Foss近红外仪器不同区间芥酸样品检测结果

序号	样品 化学值/%	近红外光谱法/%			重复性/%	准确性/%
		重复 1	重复 2	平均值		
1	0.3	0.2	1.0	0.6	0.8	0.4
2	0.6	0.5	1	0.8	0.5	0.2
3	0.9	1.3	1.5	1.4	0.2	0.5
4	1.1	1.1	1.9	1.5	0.8	0.4
5	1.1	0.6	1.4	1	0.8	0.1
6	1.5	1.4	2.1	1.8	0.7	0.3
7	1.8	2	2.6	2.3	0.6	0.5
8	2.2	2.4	2.9	2.7	0.5	0.5
9	2.5	2.5	3.1	2.8	0.6	0.3
10	2.6	2.9	3.3	3.1	0.4	0.5
11	4.5	5.2	6	5.6	0.8	1.1
12	5	5.6	7.2	6.4	1.6	1.4
13	5.6	7.1	5.5	6.3	1.6	0.7
14	6.7	7.5	8.3	7.9	0.8	1.2
15	7.1	8.8	7.4	8.1	1.4	1
16	9.2	10	11.6	10.8	1.6	1.6
17	9.5	10	11.9	11	1.9	1.5
18	6.9	7.6	9.4	8.5	1.8	1.6
19	8.4	9.1	10.5	9.8	1.4	1.4
20	8.9	9	10.8	9.9	1.8	1
21	12.1	12.7	13.6	13.2	0.9	1.1
22	15.3	18.1	16.2	17.2	1.9	1.9
23	17.9	20.3	18.2	19.3	2.1	1.4
24	23.3	23.3	24.1	23.7	0.8	0.4
25	29.5	33.1	29.6	31.4	3.5	1.9
26	35.7	36.2	37.4	36.8	1.2	1.1
27	38.1	38.3	36.8	37.6	2.5	0.5
28	42.5	38.7	42.2	40.5	3.5	2
29	44.1	42.9	41.5	42.2	1.4	1.9
30	48.6	45.3	48.8	47.1	3.5	1.5

表11 IAS近红外仪器不同区间芥酸样品检测结果

序号	样品 化学值/%	近红外光谱法/%			重复性/%	准确性/%
		重复 1	重复 2	平均值		
1	0.3	0.3	0.8	0.55	0.5	0.25
2	0.6	0.4	0.5	0.45	0.1	0.15
3	0.9	1.3	1.2	1.25	0.1	0.35
4	1.1	1.0	1.8	1.4	0.8	0.1
5	1.1	0.8	0.9	0.85	0.1	0.25
6	1.5	1.3	2.1	1.7	0.8	0.2
7	1.8	1.8	2.4	2.1	0.6	0.3
8	2.2	2.4	2.9	2.7	0.5	0.5
9	2.5	2.5	2.9	2.7	0.4	0.2
10	2.6	3.1	3.2	3.15	0.1	0.55
11	4.5	5.3	5.2	5.25	0.1	0.75
12	5	5.2	6.1	5.7	0.9	0.7
13	5.6	6.1	7.1	6.6	1.00	1.0
14	6.7	6.5	7.6	7.1	0.9	0.4
15	7.1	7.8	8.7	8.3	0.9	1.2
16	9.2	8.9	9.9	9.4	1.0	0.2
17	9.5	9.1	10.4	9.8	1.3	0.3
18	6.9	6.1	7.6	7.9	1.5	1.0
19	8.4	9.1	9	9.05	0.1	0.65
20	8.9	8.1	89.2	8.7	1.1	0.2
21	12.1	12.7	12.1	12.4	0.6	0.3
22	15.3	15.7	17.3	16.5	1.6	1.2
23	17.9	20.3	19.4	19.85	0.9	1.95
24	23.3	23.3	22.2	22.75	1.1	0.55
25	29.5	32.2	28.6	30.4	3.6	0.9
26	35.7	36.7	38.5	37.6	1.8	1.9
27	38.1	40.1	39.3	39.7	0.8	1.6
28	42.5	44.8	42.8	43.8	2	1.3
29	44.1	44.2	47.4	45.8	3.2	1.7
30	48.6	45.3	48.1	46.7	2.8	1.9

表12 Bruker近红外仪器不同区间硫苷样品检测结果

序号	样品 化学值 / $\mu\text{mol/g}$	近红外光谱法/ $\mu\text{mol/g}$			重复性 / $\mu\text{mol/g}$	准确性 / $\mu\text{mol/g}$
		重复 1	重复 2	平均值		
1	35.3	34.9	28.2	31.6	6.7	3.7
2	20.6	18.8	14.8	16.8	4	3.8
3	39.3	39.4	31.9	35.7	7.5	3.6
4	38.8	38.8	31.5	35.2	7.3	3.6
5	20.9	19.2	15.1	17.2	4.1	3.7
6	34.2	33.7	27.3	30.5	6.4	3.7
7	35.2	34.8	28.1	31.5	6.7	3.7
8	37.3	37.2	30.1	33.7	7.1	3.6
9	19.7	16.7	14	15.4	2.7	4.3
10	20.2	17	14.5	15.8	2.5	4.4
11	99.3	95.5	89.2	92.4	6.3	6.9
12	140	138.1	129.2	133.7	8.9	6.3
13	113.2	109.9	103.2	106.6	6.7	6.6
14	124.2	121.6	113.6	117.6	8	6.6
15	178.1	174.2	166.5	170.4	7.7	7.7
16	149	143.6	139.2	141.4	4.4	7.6
17	157.2	153.2	146.8	150	6.4	7.2
18	178	172.1	169.6	170.9	2.5	7.1
19	128.2	125.7	117.1	121.4	8.6	6.8
20	169	165.6	156.7	161.2	8.9	7.8

表13 Foss近红外仪器不同区间硫苷样品检测结果

序号	样品 化学值 / $\mu\text{mol/g}$	近红外光谱法/ $\mu\text{mol/g}$			重复性 / $\mu\text{mol/g}$	准确性 / $\mu\text{mol/g}$
		重复 1	重复 2	平均值		
1	35.3	35.6	28.6	32.1	7	3.2
2	20.6	19.2	15.4	17.3	3.8	3.3
3	39.3	40	33.7	36.9	6.3	2.4
4	38.8	39.3	32.1	35.7	7.2	3.1
5	20.9	19.5	14.2	16.9	5.3	4
6	34.2	34.3	27.7	31	6.6	3.2

7	35.2	35.3	28.6	32	6.7	3.2
8	37.3	39.6	30.6	35.1	9	2.2
9	19.7	18.1	14.8	16.5	3.3	3.2
10	20.2	18.5	15	16.8	3.5	3.4
11	99.3	92.3	90	91.2	2.3	8.1
12	140	135.1	129.3	132.2	5.8	7.8
13	113.2	107.1	103.9	105.5	3.2	7.7
14	124.2	118.6	114.6	116.6	4	7.6
15	178.1	175.2	168.5	171.9	6.7	6.2
16	149	144.6	138.5	141.6	6.1	7.4
17	157.2	153.1	146.6	149.9	6.5	7.3
18	178	177.1	169.6	173.4	7.5	4.6
19	128.2	122.7	118.2	120.5	4.5	7.7
20	169	165.5	158.1	161.8	7.4	7.2

表14 IAS近红外仪器不同区间硫苷样品检测结果

序号	样品 化学值 /μmol/g	近红外光谱法//μmol/g			重复性 /μmol/g	准确性 /μmol/g
		重复 1	重复 2	平均值		
1	35.3	35	28.4	31.7	6.6	3.6
2	20.6	18.9	14.9	16.9	4	3.7
3	39.3	39.6	32	35.8	7.6	3.5
4	38.8	39	32.1	35.6	6.9	3.2
5	20.9	19.8	15.6	17.7	4.2	3.2
6	34.2	34.3	28	31.2	6.3	3
7	35.2	34.9	28.4	31.7	6.5	3.5
8	37.3	37.6	30.2	33.9	7.4	3.4
9	19.7	17.8	14	15.9	3.8	3.8
10	20.2	18.9	14.8	16.9	4.1	3.3
11	99.3	93.1	89.9	91.5	3.2	7.8
12	140	139.2	129.9	134.6	9.3	5.4
13	113.2	113.4	105.1	109.3	8.3	3.9
14	124.2	126.6	117.5	122.1	9.1	2.1
15	178.1	175.2	166.7	171	8.5	7.1
16	149	147.4	138.9	143.2	8.5	5.8

17	157.2	155.2	146.3	150.8	8.9	6.4
18	178	175	166.3	170.7	8.7	7.3
19	128.2	123.6	116.9	120.3	6.7	7.9
20	169	165.5	156.6	161.1	8.9	7.9

表15 近红外光谱法重复性和准确性结果的比对

样品	指标	含量分布	仪器 1 (bruker)	仪器 2 (Foss)	仪器 3 (IAS)
重复性	芥酸/%	<3%	0.7	0.8	0.8
		3%-10%	1.7	1.9	1.5
		>10%	3.7	3.5	3.6
	硫苷/ $\mu\text{mol/g}$	<45	7.1	6.7	7.4
		>45	8.9	7.4	9.3
准确性	芥酸/%	<3%	0.4	0.5	0.3
		3%-10%	0.8	1.6	1.2
		>10%	1.9	2.0	1.9
	硫代葡萄糖 苷/ $\mu\text{mol/g}$	<45	4.4	4	3.8
		>45	7.8	8.1	7.9

2.3.14 再现性

2.3.14.1 实验室内的再现性（不同时间测试）

标准起草小组在实验室内连续对 3 份油菜籽样品进行再现性测试，每次测试间隔 5 天，测定结果表明（表 16）：连续 8 次油菜籽芥酸的再现性绝对差范围为 0.4-4.4%，硫苷再现性范围为 4.4-11.5 $\mu\text{mol/g}$ 。

表 16 油菜籽样品再现性（实验室内）测定结果

编号	指标	结果
----	----	----

		1	2	3	4	5	6	7	8	平均值	绝对差
1 号样品	芥酸 /%	0.5	0.8	0.6	0.8	0.5	0.6	0.5	0.7	0.6	0.4
2 号样品		3.6	3.3	3.6	4	4.7	3.1	4.7	4	3.9	0.7
3 号样品		40.3	42.5	38.1	39	37.3	39.4	39.6	41.1	39.7	3.8
1 号样品	硫代 葡萄 糖苷 / $\mu\text{mol/g}$	20.2	19.6	16.3	15.7	18.9	18.2	17.5	16.8	17.9	4.4
2 号样品		35.5	33.9	28.3	27.1	32.8	31.4	30.5	29.2	31.1	8.4
3 号样品		99.2	104.6	78.9	83.3	91.8	96.9	85.1	89.8	94.7	11.5

2.3.14.2 实验室间的再现性

在不同实验室，由不同操作人员使用不同设备，按相同的测试方法，对相同的油菜籽样品进行建模，用绝对差表示不同实验室后间再现性（表 17）。在三个验证单位分别采用盲样 1-6 样品进行检测，汇总并分析其检测结果。

表 17 实验室间的再现性

验证单位	样品名称	芥酸/%		硫苷/ $\mu\text{mol/g}$	
XXX	盲样 1 号	0.8	1.5	22.2	18.4
	盲样 2 号	1.5	2	38.3	31.6
	盲样 3 号	5.2	6	39.1	32.8
	盲样 4 号	12.7	13.6	41.5	34.5
	盲样 5 号	23.3	24.1	123.4	114
	盲样 6 号	33.2	29.6	149.5	139.6
XXX	盲样 1 号	1	1.7	24.5	20.3
	盲样 2 号	1.7	2.2	42.2	34.8
	盲样 3 号	5.8	6.7	43	36.2
	盲样 4 号	14	15	45.7	38
	盲样 5 号	25.7	26.6	133.3	123.9

	盲样 6 号	36.5	32.6	144.5	153.9
XXX	盲样 1 号	1	1.8	24.2	21.9
	盲样 2 号	1.7	2.3	42.1	35
	盲样 3 号	6.2	7.1	43.9	38
	盲样 4 号	15.1	16.3	48.2	38.8
	盲样 5 号	27.9	28.9	122.8	114.5
	盲样 6 号	35.1	35.5	148.6	139.5

在不同实验室将相同样品分别采用不同仪器进行预测，比较在不同单位间结果的相对偏差，验证结果表明，油菜籽中芥酸的再现性绝对差为：0.2-4.7%，小于标准中的再现性要求；硫代葡萄糖苷的再现性绝对差为：2.8-9.9 $\mu\text{mol/g}$ ，可以满足油菜籽快速检测标准文本中（当芥酸含量小于 3%时，其再现性绝对差不大于 1.2%，芥酸含量在 3-10%之间，其再现性绝对差不大于 3.0%，当芥酸含量大于 10%，其再现性绝对差不大于 5.0%；当硫代葡萄糖苷含不大于 45 $\mu\text{mol/g}$ ，其再现性绝对差不大于 10.00 $\mu\text{mol/g}$ ，当硫代葡萄糖苷含量大于 45 $\mu\text{mol/g}$ ，其再现性绝对差不大于 12.0 $\mu\text{mol/g}$ ；）的需要。

2.3.15 不同检测方法对比研究

采集 20 份油菜籽样品分别采用分光光度法和近红外光谱法进行结果对比，结果见表 18，RSD 为 1.50%，结果按照 GB/T 27404-2008 中检测方法确认技术要求经 t 检验（表 19），两种方法检测结果在 95%置信区间内无显著性差异结果准确可靠。

表 18 2 种检测方法检测相同样品的结果比较

序号	样品名称	近红外光谱法	分光光度法	RSD (%)
1.	油菜籽	0.5	0.9	40.41
2.	油菜籽	1.5	2.1	23.57

3.	油菜籽	4.2	5.3	16.38
4.	油菜籽	8.1	9.7	12.71
5.	油菜籽	11.9	13.4	8.38
6.	油菜籽	15.3	17.4	9.08
7.	油菜籽	21.3	23.1	5.73
8.	油菜籽	27.8	25.6	5.83
9.	油菜籽	38.6	35.5	5.92
10.	油菜籽	43.1	45.5	3.83

表 19 2 种检测方法比较 T 检验

	差值 95%置信区间		T 值	自由度	P 值
近红外光谱法和分光光度法	下限	上限	0.927	9	0.0645
	6.3894	28.0706			

三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

本次标准修订根据我国油菜籽行业发展现状，在原标准GB/T 23890-1999《油菜籽中芥酸及硫苷的测定 分光光度法》的基础上增加近红外光谱法，考察近红外光谱法样品采集、模型构建等条件，确定油菜籽中芥酸硫苷的检测方法。在制定过程中，起草组委托检测机构、研究单位和收储单位进行方法验证，验证结果良好，能满足油菜籽检测、加工、贸易以及育种中芥酸硫苷的测定。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

本标准在制定过程中，起草组收集了国内相关标准，《GB 5009.168-2016 食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》、《NY/T 2002-2011 菜籽油中芥酸的测定》、《NY/T 3110-2017 植物油料中全谱脂肪酸的测定 气相色谱-质谱法》、《NY/T 1582-2007 油菜籽中硫代葡萄糖苷的测定 高效液相色谱法》，结合国内外相关文献资料，进行分析和总结，通过实验室试验比对，完成了标准文本的起草。

五、采标情况，以及是否合规引用或采用国际国外标准

本标准未引用或采用国际国外标准。

六、与有关法律、法规的关系

本标准的制定过程中严格贯彻国家有关方针、政策、法律和规章等、严格执行国家强制性标准和行业标准。与相关的各种基础标准相衔接，遵循了政策性和协调同一性的原则。本标准与现行法律、法规、规章和政策以及有关基础和强制性标准不矛盾。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。

八、涉及专利的有关说明

本标准未明确涉及某一具体专利，但某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

九、贯彻国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

(1) 首先应在实施前保证文本的充足供应，让每个使用者都能及时得到文本；

(2) 发布后、实施前应将信息在媒体上广为宣传，建议组织标准起草单位通过标准培训、会议宣贯、影音文件等方式，积极开展本标准的宣贯工作。

(3) 建议本标准正式发布后，设定6个月的过渡期，过渡6个月 after 实施。

十、其他应当说明的事项

本标准 of 推荐类标准，并不涉及有关国家安全、保护人体健康和人身财产安全、环境质量要求等有关强制性地方标准或强制性条文等的八项要求之一，因此，建议作为推荐性农业行业标准发布实施。

十一、主要参考文献

1. 李宁，闵顺耕，覃方丽，等。近红外光谱法非破坏性测定黄豆籽粒中蛋白质、粗脂肪含量[J]，光谱学与光谱分析。

2. 禹山林，朱雨杰，闵平，等。傅立叶近红外漫反射非破坏性测定花生种子蛋白质及含油量[J]，花生学报。

3. 甘莉，孙秀丽，金良，等。NIRS 定量分析油菜种子含油量、蛋白质含量数学模型的创建[J]，中国农业科学。

4. 杨忠，江泽慧，等。近红外光谱技术及其在木材科学中的应用，林业科学。

-
- 5.夏柏杨, 任芊。近红外光谱分析技术的一些数据处理方法的讨论, 光谱实验室。
 - 6.徐广通, 袁洪福, 等。现代近红外光谱技术及应用进展, 光谱学与光谱分析。
 - 7.诸小立, 袁洪福, 等。近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用, 化学进展。
 - 8.郭燕枝, 杨雅伦, 孙君茂。我国油菜产业发展的现状及对策, 农业经济。
 - 9.蒋锦锋, 李莉, 赵明月。应用近红外检测技术快速测定烟叶主要化学成分, 中国烟草学报。
 - 10.刘燕德, 谢庆华。拉曼光谱技术在粮油品质检测中的应用. 中国农机化学报。
 - 11.刘垚, 谭贵良, 董军, 等。食用油脂鉴伪技术研究进展, 粮食与油脂。
 - 12.潘立刚, 张缙, 陆安祥, 等。农产品质量无损检测技术研究进展与应用, 农业工程学报。
 13. 陆婉珍, 袁洪福, 等。现代近红外光谱分析技术, 北京:中国石化出版社。
 - 14.李军会, 赵龙莲, 劳彩莲, 等。用近红外光谱构建现代农产品品质分析技术, 现代科学仪器。
 - 15.许俐, 陈斌。近红外光谱技术在食品和农产品领域中的应用, 农业机械学报。
 - 16.籍保平。近红外光谱技术在农产品加工中的应用, 粮油加工与食品机械。
 - 17.徐惠荣, 应义斌。近红外图像和光谱分析技术在农产品品质无损检

测中的应用与展望，浙江大学学报。

18.GB 5009.168 食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定

19.GB/T 5491 粮食、油料检验 扦样、分样法

20.GB/T 24895 粮油检验 近红外分析定标模型验证和网络管理与维护
通用规则

21.NY/T 1582 油菜籽中硫代葡萄糖苷的测定 高效液相色谱法