植物营养与肥料学报 2013,19(5):1257-1263
Journal of Plant Nutrition and Fertilizer doi: 10.11674/zwyf.2013.0527

红外光谱在油菜籽快速无损检测中的应用

陆宇振[1], 杜昌文[1*], 余常兵[2], 周健民[1]
(1 中国科学院南京土壤研究所,土壤与农业可持续发展国家重点实验室,南京 210008;
2 中国农业科学院油料作物研究所,农业部油料作物生物学与遗传育种重点实验室,湖北武汉 430062)

摘要: 近年来红外光谱技术的应用得到迅速发展,本文简要地介绍了主要红外光谱技术及相应化学计量学方法,概述了近二十年来红外光谱技术在油菜籽营养品质测定方面的主要研究进展,分析了过去研究中存在的问题并指出了未来的研究方向。

关键词: 红外光谱; 油菜籽; 定量定性分析; 无损检测
中图分类号: S123; S565.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-505X(2013)05-1257-07

Advances in the application of infrared spectroscopy in the rapid and non-destructive characterization of rapeseeds

LU Yu-zhen[1], DU Chang-wen[1*], YU Chang-bing[2], ZHOU Jian-min[1]
(*1 Institute of Soil Science/National Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 Oil Crops Research Institute of the Chinese Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Biology and Genetic Improvement of Oil Crops, Ministry of Agriculture, Wuhan, Hubei 430062, China*)

Abstract: Infrared spectroscopy technology is a type of rapid and non-destructive detection technique of agricultural products, and has been widely involved in quality determination of rapeseeds. The paper reviewed the key application of infrared spectroscopy in the determination of nutritional qualities of rapeseeds. Further, the limitations of past researches and future study prospect had been discussed.

Key words: infrared spectroscopy; rapeseed; quantitative and qualitative analysis; non-destructive detection

油菜是世界四大油料作物之一[1],我国常年油菜播种面积700万公顷,总产1200万吨,均居世界首位[2],油菜生产在我国国计民生中占有极其重要的地位。油菜籽营养品质的检测和监控是我国油菜生产的重要技术支撑。

油菜籽检测的传统方法是湿法化学分析,如气相色谱法、高效液相色谱法、凯氏定氮法等。这类方法经典权威,分析结果可靠,然而大都破坏样品、耗时、成本高、要求专业操作技术,常涉及有毒、易燃和污染性的化学试剂。根据经典化学测试原理,我国已成功研制出了油菜芥酸、硫苷定量速测仪[3],但用这种仪器检测时依然需要破坏样品[4]。

在育种实践中,油菜籽脂肪酸构成等品质指标的信息获取,迫切需要一种更加迅速、简单和无损伤的分析方法[5]。研究开发新的快速无损检测技术及配套仪器设备,对油菜籽营养品质做出迅速可靠的评估,是加快油菜籽优良品种选育进程的必要条件,同时也是提高我国油菜籽商品率和竞争力的重要保障[6]。

1 油菜籽营养品质的常规要求

我国1990年实施的油菜籽质量标准规定了油菜籽的三大品质指标:水分、杂质和含油量。油菜籽的含水量直接影响油菜籽的储藏性,含水量高易发芽霉变,同时导致油脂氧化分解,品质下降;含水量

收稿日期: 2012-04-06 **接受日期:** 2013-04-26
基金项目: 中国科学院知识创新重要方向项目(KZCX2-YW-QN411)资助。
作者简介: 陆宇振(1989—),男,河南商丘人,硕士研究生,主要从事作物光谱表征方面的研究。E-mail: yzlu@issas.ac.cn
* 通信作者 E-mail: chwdu@issas.ac.cn

过低则会导致一些高分子化合物的空间结构解体[7]。杂质对加工不利,影响出油率。含油量是油菜籽最重要的指标,是判定油菜籽等级的依据,如一级油菜籽的含油量(以标准水计)要求达到42%以上。

2007年实施的新版油菜籽质量标准,依据芥酸和硫甙含量将油菜籽划分为普通油菜籽和双底油菜籽。硫甙和芥酸是油菜籽中的有害成分。硫甙本身无毒,但其在影响饼粕的适口性,在芥子酶作用下会产生有毒物质;芥酸碳链长,不易被消化吸收,营养价值低。动物实验还表明,高芥酸含量菜籽油有一定毒性,能引起心肌脂肪沉淀等[8]。双底油菜籽的品质标准为芥酸含量小于5%,硫甙含量小于45 μmol/g。实践中,油菜籽的营养品质检测通常还涉及油菜籽的脂肪酸构成、蛋白质含量、氨基酸构成以及各种必需养分的含量。

2 红外光谱技术

红外光谱是物质的分子吸收了红外辐射后,引起分子的振动-转动能级跃迁而形成的光谱,因为出现在红外区,所以称之为红外光谱[9]。利用红外光谱进行定性、定量分析的技术就是红外光谱技术。根据波长范围,红外谱区划分为三个区域,即近红外区、中红外区和远红外区[10]。根据检测方式,红外光谱分为红外透射光谱、红外反射光谱和红外光声光谱。

红外光谱技术,是根据物质对红外光谱的吸收而进行定量定性分析的谱学技术。现代红外光谱技术发生于20世纪60年代初期,发展至今已成为集化学计量学、计算机科学和光谱测定技术三者于一炉的综合型分析技术,堪称分析领域的新巨人[11]。对于简单体系的红外光谱,尤指中红外光谱,可以根据光谱特征,即吸收峰的位置、形状和强度等,结合Lambert-Beer定律实现待测组分的定量和定性分析。复杂体系的红外光谱分析则必须利用化学计量学方法对光谱进行信息提取和挖掘,包括数据的预处理、校正模型的建立和待测样品的预测[12]。数据的预处理包括建模样品的选取和光谱预处理两方面。利用多元校正方法或模式识别方法建立的校正模型或识别模型,可以实现待测样品的定量或定性分析。常用的多元校正方法主要有多元线性回归(MLR)、主成分回归(PCR)、偏最小二乘法(PLS)、人工神经网络(ANN)和支持向量机回归(SVR)等;模式识别主要包括判别分析和聚类分析[13]。

相比于传统的湿法化学分析,红外光谱技术最突出的特色是:1)样品预处理简单,无需化学试剂,样品用量小;2)测定快速,只需几秒钟;3)样品可以无损检测;4)测试效率高,可以多个指标同时测定;5)操作简单。

目前,红外光谱技术已经广泛应用于农产品的定性、定量分析研究,应用最多的是近红外光谱技术(near infrared spectroscopy, NIRS)和中红外光谱技术(mid infrared spectroscopy, MIRS),其中又以红外透射光谱和反射光谱最为突出。此外,基于光声理论的新的红外光声光谱技术(infrared photoacoustic spectroscopy, IR-PAS),因为其独特而优越的检测性能已逐渐引起植物营养学和土壤学工作者的重视[14-15]。

3 红外光谱技术在油菜籽品质检测方面的应用

上世纪80年代以来,国外率先利用红外光谱技术对油菜籽的营养品质进行检测,我国在这方面的研究报道一般开始于90年代末期。国内外研究工作大都是采用近红外反射光谱技术(NIRS)开展的。

3.1 不同品质指标模型的可靠性研究

上世纪80年代初,加拿大谷物实验室的Tkachuk等较早探究了NIRS对完整油菜籽粒进行测定的可行性。结果显示,含油量、蛋白质和硫苷的光谱数据与化学值的多元相关系数分别为0.954、0.964和0.707。作者认为前两个指标可以用NIRS进行表征,而对于硫苷,精度太低不足以表征[16]。该实验室的Panford等[17],用近红外光谱技术对油菜籽的粉样进行了研究,结果表明,对于含油量和蛋白质含量,光谱数据和化学值的相关系数分别高达1.000和0.996,NIRS的预测效果令人十分满意。张晔晖等[18]率先用NIRS对完整油菜籽的含油量、蛋白质和硫苷进行了测定,其采用三种不同的扫描方法,即光导纤维法、旋转小截面分析光法和旋转大截面分析光法,结合偏最小二乘建模,结果表明,旋转大截面分析光法分析光面积大,测定效果较好,对蛋白质和硫苷测定时相关系数分别为0.94和0.95,相对标准差分别为2.1%和16.2%。Velasco等[19]用NIRS率先对完整油菜籽的脂肪酸构成进行了研究。结果表明,NIRS对油酸、亚油酸、亚麻酸和芥酸预测较好,交叉验证模型决定系数 R^2 为0.84~0.98;而对棕榈酸和硬脂酸预测精度相对较低,交叉验证模型决定系数 R^2 小于0.8;对花生烯酸的预

测精度最低,交叉验证模型决定系数 R^2 低至 0.69。

Chen 等[20]用 NIRS 对油菜籽粉样的总氨基酸和氨基酸构成进行了估测,结果表明,在所研究的 17 中氨基酸中,有 12 种氨基酸的绝对含量可以很好地预测,模型的 SD/SECV 值在 2.69 ～ 5.90 之间;总氨基酸量也可以很好地预测,模型的 SD/SECV 值为 3.87;此外有 9 种氨基酸的相对含量的预测值也是可以接受的,其模型 SD/SECV 值在 1.83 ～3.95 之间。

3.2　模型的稳健性优化研究

模型的稳健性取决于光谱预处理方法、多元校正方法、化学值的精确度和定标集的变异性等方面。模型稳健性的评价指标主要有:决定系数 R^2、校正模型标准误差 SEC,交叉验证模型标准误差 SECV、预测标准误差 SEP、RPD 等。

Petisco 等[21]分别使用完整油菜籽的原始光谱、一阶导数光谱和二阶导数光谱进行 MPLS 建模,结果显示,对于含油量、蛋白质和总硫苷三项指标的测定,二阶导数光谱均表现出最好的内部校正和外部验证效果。

吴建国等[22]探讨了不同光谱预处理和不同统计方法对油菜籽芥酸和硫苷预测效果的影响。研究表明,二阶导数光谱预处理效果较好,趋势散射校正效果不好,MPLS 回归优于 PLS 回归和主成分回归。杨翠玲等[23]用 NIRS 研究了不同数学处理和光谱预处理的组合对油菜籽主要品质参数模型的预测效果的影响,认为不同品质参数对所对应的优化方法略有不同,但是多元散射校正(MSC)、一阶导数(FD)、一阶导数 + 矢量归一化 (FD + VN)、一阶导数 + 多元散射校正 (FD + VN)等为优先考虑方法;对于含量很低而变异较大的硫苷应该用分段建模法以提高预测准确性;此外同一样品采用 3 次重复扫描法,建模设定时选择 10 种预处理方法等对提高模型的准确性非常有效。

3.3　油菜籽小样品的预测研究

近红外光谱技术表征油菜品质指标时,用于构建校正模型所需的样品量一般为 3 ～ 4 g[24]。然而,在育种工作中,常常会遇到一些自交和杂交等的小样品,而且往往是比较重要的品种。油菜低世代材料单株自交套袋籽粒量仅 3 g 左右,而油菜籽品质指标的常规化学分析样品用量一般为 5 g 左右,所以常规分析方法不适合于低世代油菜籽品质的表征。对于油菜籽小样品的表征,国内外已有不少报道。

Velasco 等[19]先后对小样品油菜籽和单粒油菜籽的脂肪酸构成以及单粒油菜籽的蛋白质等进行了表征。在小样品油菜籽脂肪酸构成的研究中,油酸、亚油酸、亚麻酸和芥酸的验证模型较好,3 g、300 mg 和 60 mg 的小样品的交叉验证模型决定系数分别为 0.95 ～ 0.98、0.93 ～ 0.97、0.84 ～ 0.96。在油菜籽单粒脂肪酸构成研究中,可以较好地获得油酸、芥酸和含油量的校正模型,其外部验证的相关系数分别为 0.92、0.94 和 0.94。在单粒油菜籽蛋白质含量研究中,蛋白质含量模型的外部校正决定系数为 0.94,预测标准偏差(SEP)和外部验证样本集标准差(SD)的比值为 0.28,表现出较高的预测精度[25-26]。

Nang 等[24]以 3 g 油菜籽为标准样品量,以 450 mg、350 mg、250 mg、100 mg 和单粒油菜籽(5 mg)为小样品量,对各样品量的油菜籽的品质进行表征。结果表明,100 mg ～ 450 mg 的小样品模型与标准样品量模型含油量、蛋白质和硫苷的预测值的 spearman 相关系数均为极显著, 250 mg ～ 450 mg 的小样品模型与标准样品量模型的油酸、亚麻酸和芥酸的预测值的 spearman 相关系数也都达到极显著水平。标准样品量的校正模型对单粒油菜籽的含油量和蛋白质含量的预测精度可以接受,决定系数分别为 0.79 和 0.72,而不适合于硫苷的预测,其相应决定系数只有 0.54,有必要对油菜籽中的微量组分进行小样品量建模研究。

国内对于油菜小样品的预测研究也有一定的报道,单粒油菜籽的研究需要特制的容器,目前国内尚无这方面的报道。吴建国等[27-28]研究了 8 g 大样品油菜籽与 3 g、0.6 g 小样品油菜籽的含油量和脂肪酸的建模效果。结果表明,8 g 样品的预测效果最好,3 g 样品的模型略优于 0.6 g 样品的模型,但后两者的预测精度也基本符合育种工作对早世代材料或中间材料的测定和筛选要求。李延莉等[29]研究了 1、2、3、4、5 g 等油菜籽样品量对模型预测结果的影响,结果表明,样品量大于 2 g 时误差较小,1 g 时误差较大。后者误差的原因是因为油菜籽不能布满容器底,使得反射光混杂造成干扰。杨翠玲等[30]采用安培瓶和旋转杯两种样品杯进行光谱扫描,研究了 1.0 g 以下的小样品油菜籽的芥酸和含油量的建模效果。结果表明, 样品量为 0.3 g 时含油量和芥酸模型的交叉验证决定系数 R^2 依然较高,分别为 0.9256 和 0.974,但未进行模型的外部验证。高建芹等[31]研究认为,为保证测试结果可靠性,油菜籽

装样质量应该在1.5 g以上。

一般地,油菜籽样品量由标准量减少为小样品量时,模型的预测精度会有所下降。这主要因为样品量太少使得样品的代表性降低,因而增大了模型预测误差。探究并优化小样品建模的预测效果,对一些留种较少的油菜品种有现实意义,毕竟有些早世代材料的油菜籽即使进行破坏性的化学分析,其样品量也是不够的。

3.4 与常规分析对比研究

常规化学分析方法由于其精确可靠而被作为分析的标准方法,测定值视为真值或参考值。红外光谱技术必须对其分析结果的可靠性进行严格评估,只有达到与经典分析法相当的或者可以接受的精度才能应用于实际的品质测定工作。评价红外光谱技术分析结果的可靠性主要表现在预测结果的再现性、准确性和连续测试的重复性方面。再现性可以用模型预测标准偏差表征,重复性可以用连续测试结果的标准差表征,准确性可以通过预测值与参考值的差异显著性或者相对误差和绝对误差表征。

李延莉等[29]比较了近红外光谱技术和传统化学方法对油菜籽硫苷、芥酸、含油量和蛋白质的测试效果。结果显示,硫苷、芥酸含量较低,测试相对误差较大,但测试值 t 检验结果并无显著差异;此外,同一样品两种方法连续重复10次测定芥酸、硫苷和含油量,近红外测试结果的标准偏差和相对标准偏差均小于传统测试方法。高建芹等[31]对比了近红外光谱技术和常规化学方法对油菜籽的油酸、芥酸和含油量测试结果的差异。结果表明,外部样本的预测值和化学值的相关系数高达0.97～0.99,预测值的平均绝对误差和平均相对误差均在标准方法的允许范围内,t 检验显示两种方法测试结果无显著差异;同时,近红外测试的3次重复值间差异不显著,SD较小。朱文秀等[32]也对比了近红外光谱分析与化学方法对油菜籽主要品质参数的测试差异,经过 t 检验和相关性分析,两种方法测定结果基本一致。

众多研究已经表明,近红外光谱技术对油菜籽主要品质参数的表征精度基本达到常规化学分析的精度要求,可以用于油菜籽品质的快速测定。

4 研究展望

我国在利用红外光谱技术检测油菜籽品质方面的研究,起步相对较晚,然而发展十分速度,尤其是近红外光谱技术的检测。目前,中国农科院油料作物研究所已推出了自主研发的基于近红外光谱技术的油菜籽多参数智能速测仪,应用前景广阔,但应用中受到一定的限制。目前如下一些工作需要进一步加强。

4.1 中红外光谱技术和红外光声光谱技术的研究

中红外光谱技术和新的红外光声光谱技术在油菜籽品质检测中鲜有报道。中红外光谱,是物质的基频吸收,吸光度大,特征性强,是常用的结构分析的手段,结合化学计量学方法,可以很好地进行定量分析。目前,在其他农副产品检测及土壤领域,中外红光谱技术的应用实例多有报道[34-40]。红外光声光谱技术基于现代光声转换技术,具有常规红外光谱技术所不具有的特殊优点,在化学、物理学科应用突出。该技术发展迅速,近十几年,应用领域已拓展至食品、土壤、生物和医药等学科,颇为引人注目[41-44]。

虽然,这两种红外光谱技术硬件成本相对较高,同时设备相对大型化[33]。然而,一种出色的技术手段还是应该给以足够的关注。探究中红外光谱技术,尤其是红外光声光谱技术在油菜籽检测方面的应用效果,方法上可行,实践上也有必要。这对全面认识红外光谱技术在油菜籽检测方面的应用潜力有重要意义。

4.2 数学模型的优化和传递研究

油菜籽品质模型的优劣主要取决于建模数据和建模算法两个至关重要的因素。建模数据是模型的基础,应该尽可能包含样品目标品质的特征信息,而减少冗余信息。在样品预处理的基础上,选择恰当的光谱预处理方法,消除光谱噪声,提取不同品质指标的特征谱区或波长点,尤其是对于吸收相对较弱的近红外光谱,显得十分关键和必要。近些年,新的更为高效的光谱预处理方法迅速发展。如利用小波变换(wavelet transform, WT)对红外光谱进行滤噪和数据压缩,可以有效提高建模的预测速度和预测精度。遗传算法(genetic algorithm, GA)特别适合处理高度复杂的高维光谱数据,可以有效地筛选出目标品质的特征谱区或谱区组合。支持向量机(support vector machine, SVM)是基于结构风险最小化的新的建模方法,对于小样本、非线性和高维数据的分类与回归问题,具有优秀的学习能力。研究如何将这些新的预处理方法和建模方法更好地应用于油菜籽品质模型的优化方面,应该是未来的重要研究方向之一。

油菜籽品质指标的数学模型传递是以往工作中

研究较少的方面。对每台仪器都进行重新建模需要花费大量人力物力，模型传递是一个更为实际的解决方法。研究如何将现有的油菜籽不同品种指标的数学模型有效地应用于其他同型号仪器，增强模型的通用性，也应是未来工作的一个着力点。

4.3　油菜籽养分分析与品种鉴定

目前，红外光谱技术对于油菜籽的检测，多是集中于油菜籽的品质指标，对油菜的氮、磷、钾等必需养分的检测也大都是围绕植株营养诊断进行的。油菜籽养分的红外光谱表征对于油菜籽营养品质的评估乃至指导油菜合理施肥是不可或缺的。应该加强这方面的应用研究。不同品种的油菜籽其品质特征差异较大，且难以肉眼直接识别。我国不少油菜产区存在混种混收现象，市场上优劣品种鱼龙混杂，妨害了油菜籽的整体质量[45]。因而油菜籽品种的快速鉴别具有重要的意义。红外光谱技术在这方面应用已有零星报道[46]，尚待进一步深化。尽管红外光谱技术在油菜籽检测方面已取得可喜进展，但目前尚未确立官方认可的标准方法；如何建立基于红外光谱技术油菜籽检测的标准方法并推进红外光谱技术的广泛应用，也是今后要着力解决的问题。

参 考 文 献：

[1] 刘后利. 实用油菜栽培学[M]. 上海：上海科学技术出版社，1987.
Liu H L. Practical rape cultivation[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987.

[2] 官春云. 中国油菜产业发展方向[J]. 粮食科技与经济，2011，36(2)：5-6.
Guan C Y. China rape's industry development direction[J]. Grain Technol. Econ., 2011, 36(2): 5-6.

[3] 李培武，孟子园，张文，等. 油菜芥酸硫苷定量速测仪研制及应用[J]. 中国油料作物学报，2003，25(2)：69-73.
Li P W, Meng Z Y, Zhang W, *et al*. Development of NYDL-2000 alliance for fast measurement of erucic acid and glucosinolate in rapeseed[J]. Chin. J. Oil Crop Sci., 2003, 25(2): 69-73.

[4] 丁小霞，李培武，李光明，等. 傅里叶变换近红外光谱技术测定完整油菜籽中芥酸和硫苷含量[J]. 中国油料作物学报，2004，26(3)：76-79.
Ding X X, Li P W, Li G M, *et al*. Analysis of erucic acid and glucosinolate in intact rapeseed by fourier transform near- infrared diffuse reflectance spectroscopy[J]. Chin. J. Oil Crop Sci., 2004, 26(3): 76-79.

[5] Sato T, Uezono I, Morishita T *et al*. Nondestructive estimation of fatty acid composition in seeds of *Brassica napus* L. by near-infrared spectroscopy[J]. JAOCS, 1998, 75(1): 1877-1881.

[6] 王汉中. 我国油菜产业国际竞争力提升的科技对策[J]. 中国农业科技导报，2004，6(2)：18-21.
Wang H Z. Technological strategy to improve the international market competition of rapeseed industry in China[J]. Review of Chin. Agr. Sci. Tech., 2004, 6(2): 18-21.

[7] 王小萍，裔秀. 油菜籽质量标准与限度指标的探讨[J]. 中国标准化，2006，(12)：17-18.
Wang X P, Yi X. Discussion about quality and limit standards of rapeseeds[J]. Chin. Stan., 2006, (12): 17-18.

[8] 雷红，蔡亮亮，操丽丽，等. 菜籽油中芥酸含量对小鼠食用安全性的影响[J]. 食品科学，2010，31(19)：321-324.
Lei H, Cai L L, Cao L L *et al*. Effect of erucic acid content in rapeseed oil on food intake safety in mice[J]. Food Sci., 2010, 31(19): 321-324.

[9] 范康年. 谱学导论[M]. 北京：高等教育出社，2001.
Fang K N. Introduction to spectroscopy[M]. Beijing: High Education Press, 2001.

[10] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京：化学工业出版社，2010.
Weng S F. Fourier transform infrared spectral analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.

[11] Mcclure W F. Near infrared spectroscopy: the giant is running strong[J]. Analy. Chem., 1994, 66(1): 42-53.

[12] 张小超，吴静珠，徐云. 近红外光谱分析技术及其在现代农业中的应用[M]. 北京：电子工业出版社，2012.
Zhang X C, Wu J Z, Xu Y. Near infrared spectroscopy technology and its application in modern agriculture[M]. Beijing: Electronic Industry Press, 2012.

[13] 褚小立. 化学计量学方法与分子光谱技术[M]. 北京：化学工业出版社，2011.
Chu X L. Chemo metric methods and molecular spectroscopy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.

[14] Caires A R L, Teixeira M R O, Suarez Y R *et al*. Discrimination of transgenic and conventional soybean seeds by fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy[J]. Appl. Spectrosc., 2008, 62(9): 1044-1047.

[15] Du C W, Zhou J M. Evaluation of soil fertility using infrared spectroscopy: a review[J]. Environ. Chem. Lett., 2009, 7: 97-113.

[16] Tkachuk R. Oil and protein analysis of whole rapeseed kernels by near infrared reflectance spectroscopy[J]. JAOCS, 1981, 58(8): 819-822.

[17] Panford J A, Williams P C, deMan J M *et al*. Analysis of oilseeds for protein, oil, fiber and moisture by near-infrared reflectance spectroscopy[J]. JAOCS, 1988, 65(1): 1627-1634.

[18] 张晔晖，赵龙莲，李晓薇，等. 用傅里叶变换近红外光谱法测定完整油菜籽三种品质性状的初步研究[J]. 激光生物学报，1998，7(2)：138-141.
Zhang Y H, Zhao L L, Li X W, *et al*. Study on the method of determing the contents of rapeseed using the fourier transform near infrared diffuse reflectance spectroscopy[J]. Acta Laser. Biol. Sin., 1998, 7(2): 138-141.

[19] Velasco L, Becker H C. Estimating the fatty acid composition of

the oil in intact-seed rapeseed (*Brassica napus* L.) by near-infrared reflectance spectroscopy [J]. Euphytica, 1998, 101: 221-230.

[20] Chen G L, Zhang B, Wu J G *et al*. Nondestructive assessment of amino acid composition in rapeseed meal based on intact seeds by near-infrared reflectance spectroscopy [J]. Anim. Feed Sci. Techn., 2011, 165: 111-119.

[21] Petisco C, Garcia-criado B, Vazquez-de-aldana B R *et al*. Measurement of quality parameters in intact seeds of *Brassica species* using visible and near-infrared spectroscopy [J]. Ind. Crops Prod, 2010, 32: 139-146.

[22] 吴建国，石春海，樊龙江. 油菜籽芥酸和硫苷含量近红外反射光谱测定技术的优化设置[J]. 中国粮油学报，2002，17(2)：59-62.
Wu J G, Shi C H, Fan L J. Calibration optimization for analyzing erucic acid and glucosinate content of rapeseed by near infrared reflectance spectroscopoy (NIRS) [J]. J. Chin. Cereals Oils Assoc., 2002, 17(2): 59-62.

[23] 杨翠玲，陈文杰，赵兴忠，等. 近红外光谱法同时分析油菜9种品质参数的研究[J]. 西北农林科技大学(自然科学版)，2006，34(3)：61-67.
Yang C L, Chen W J, Zhao X Z *et al*. Determination of quality factors in intact rapeseed by near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) [J]. J. Northwest Sci-Tech Univ. Agric. For. (Nat. Sci. Ed.), 2006, 34(3): 61-67.

[24] Nang H H, Heiko C B, Christiam M. Non-destructive analysis of rapeseed quality by NIRS of small seed samples and single seeds [J]. Euphtica, 2007, 153: 27-34.

[25] Velasco L, Christiam M. Estimation of seed weigh, oil content and fatty composition in intact single seeds of rapeseed (*Brassica napus* L.) by near-infrared reflectance spectroscopy [J]. Euphytica, 1999, 106: 79-85.

[26] Velasco L, Christiam M. Nondestructive assessment of protein content in single seeds of rapeseed (*Brassica napus* L.) by near-infrared spectroscopy[J]. Euphytica, 2001, 123: 89-93.

[27] 吴建国，石春海，张海珍，等. 应用近红外反射光谱法整粒测定小样品油菜籽含油量的研究[J]. 作物学报，2002，28(3)：421-425.
Wu J G, Shi C H, Zhang H Z *et al*. Study on analysis of oil content in intact rapeseed with few sample size by near infrared reflectance spectroscopy[J]. Acta Agron. Sin., 2002, 28(3): 421-425.

[28] 吴建国，石春海，张海珍. 构建整粒油菜籽脂肪酸成分近红外反射光谱分析模型的研究[J]. 光谱学与光谱分析，2006，26(2)：259-262.
Wu J G, Shi C H, Zhang H Z. Study on developing calibration models of fat acid composition in intact rapeseed by near infrared reflectance spectroscopy[J]. Spectr. Spectr. Anal., 2006, 26(2): 259-262.

[29] 李延莉，孙超才，钱小芳，等. 油菜籽品质测定方法（近红外反射光谱法与传统化学方法）的比较[J]. 上海农业学报，2003，19(1)：11-14.
Li Y L, Sun C C, Qian X F, *et al*. Comparison of NIRS and routine methods for determining quality components in seed meal of *Brassica napus* L. [J]. Acta Agric. Shanghai, 2003, 19(1): 11-14.

[30] 杨翠玲，赵兴忠，陈文杰，等. 近红外(NRS)技术分析小样品油菜籽芥酸和含油量的应用研究[J]. 分析测试学报，2007，26(1)：29-33.
Yang C L, Zhao X Z, Chen W J, *et al*. 2007, 26(1): 29-33. Analysis of oil content and erucic acid in small sample of rapeseed by near infrared reflectance spectroscopy[J]. J. Instr. Anal., 2007, 26(1): 29-33.

[31] 高建芹，张洁夫，浦惠明，等. 近红外光谱法在测定油菜籽含油量及脂肪酸组成中的应用[J]. 江苏农业学报，2007，23(3)：189-195.
Gao J Q, Zhang J F, Pu H M, *et al*. Analysis of oil, oleic acid and erucic acid contents in rapeseed by near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) [J]. Jiangsu J. Agric. Sci., 2007, 23(3): 189-195.

[32] 朱文秀，赵继献，张品，等. 近红外光谱分析与化学方法检测油菜种子品质参数的比较[J]. 安徽农学通报，2010，16(17)：182-185.
Zhu W X, Zhao J X, Zhang P, *et al*. The comparison study of NIR and chemical method for determining quality parameters in rapeseed[J]. Anhui Agric. Sci. Bull., 2010, 16(17): 182-185.

[33] 赵升红，黄毅，刘多强. 中红外光谱技术在油品分析中的应用[J]. 石油化工应用，2009，28(7)：6-7.
Zhao S H, Huang Y, Liu D Q. The application of mid-infrared spectroscopy in oil analysis[J]. Petroch. Ind. Appl., 2009, 28(7): 6-7.

[34] Karoui R, Downey G, Blecker C *et al*. Mid-infrared spectroscopy coupled with chemometrics: A Tool for the analysis of Intact food systems and the exploration of their molecular structure-quality relationships—A review [J]. Chem. Rev. 2010, 110: 6144-6168.

[35] Baeten V, Fernández Pierna J A, Dardenne P *et al*. Detection of the presence of hazelnut oil in olive oil by FT-Raman and FT-MIR spectroscopy[J]. J. Agric. Food Chem., 2005, 53 (16): 6201-6206.

[36] Sivakesava S, Irudayaraj J, Ali D. Simultaneous determination of multiple components in lactic acid fermentation using FT-MIR, NIR, and FT-Raman spectroscopic techniques [J]. Proc. Biochem., 2001, 37(4): 371-378.

[37] Reeves J B Ⅲ, Mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for the quantitative analysis of agricultural soils[J]. J. Agric. Food Chem., 2001, 49 (2): 766-772.

[38] Szydlowska-Czerniak A. MIR spectroscopy and partial least-squares regression for determination of phospholipids in rapeseed oils at various stages of technological process[J]. Food Chem., 2007, 105: 1179-1187.

[39] 林芬芳，陈祝炉，邓劲松，等. 傅里叶变换中红外光谱估测水稻种氮素含量的研究[J]. 植物营养与肥料学报，2009，

15(4): 750-755.
Lin F F, Chen Z L, Deng J S, *et al*. Determination of leaf nitrogen in rice using FTIR spectroscopy[J]. Plant Nutr. Fert. Sci., 2009, 15(4): 750-755.

[40] 康继, 顾小红, 汤坚, 等. 中红外反射光谱结合偏最小二乘法快速定量分析葡萄酒[J]. 光谱实验室, 2010, 27(3): 789-796.
Kang J, Gu X H, Tang J *et al*. simultaneous quantified analysis of wine by mid-infrared reflectance spectroscopy and partial least square[J]. Chin. J. Spectr. Lab., 2010, 27(3): 789-796.

[41] Li J S, Chen W D, Yu B L. Recent progress on infrared photoacoustic spectroscopy techniques[J]. Appl. Spectr. Rev., 2011, 46: 440-471.

[42] Sivakesava S, Irudayaraj J. Analysis of photo chips using FTIR photoacoustic spectroscopy[J]. J. Sci. Food Agric., 2000, 80:1805-1810.

[43] Du C W, Zhou J M. Application of infrared photoacoustic spectroscopy in soil analysis[J]. Appl. Spectr. Rev., 2011, 46(5): 405-422.

[44] Irudayaraj J, Yang H, Sakhamuri S. Differentiation and detection of microorganisms using Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy[J]. J. Molec. Structr., 2002, 606: 181-188.

[45] 沈琼. 中国油菜产业竞争优势与劣势分析[J]. 农产品加工, 2008, 8: 57-59.
Shen Q. Analysis on competitive advantages and disadvantages of Chinese rapeseed industry[J]. Acade. Peri. Farm Prod. Proc., 2008, 8: 57-59.

[46] 岑海燕. 基于光谱技术的油菜养分及油菜品质分析的研究[D]. 杭州:浙江大学硕士论文, 2007.
Cen H Y. Study on oilseed rape nutrition and rapeseed quality analysis based on spectroscopy technology[D]. Hangzhou: Ms thesis of Zhejiang University, 2007.