第30卷,第4期
2010年4月

光 谱 学 与 光 谱 分 析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 30, No. 4, pp933-936
April, 2010

近红外光谱和化学计量学方法用于橄榄油品质分析与掺杂量检测

庄小丽[1], 相玉红[1], 强 洪[1], 张卓勇[1*], 邹明强[2], 张孝芳[2]

1. 首都师范大学化学系, 北京 100048
2. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100025

摘 要 基于橄榄油的近红外光谱数据, 用判别分析(Discriminant analysis)方法把20个样品成功地分为特级初榨橄榄油和普通橄榄油两类, 正确率为100 %。同时测定了纯橄榄油中分别掺入菜籽油、玉米油、花生油、山茶油、葵花籽油、罂粟油的混合油的近红外光谱, 掺杂油体积百分数范围为0～100 %。选择最佳的光谱波段组合用偏最小二乘(PLS)法分别建立定量分析模型, 预测相对误差范围在-5.67 %～5.61 %之间。研究结果表明, 基于化学计量学方法和近红外光谱数据可为橄榄油的品质鉴定和掺杂量检测提供了一种简便、快捷、准确的方法。

关键词 近红外光谱(NIRS); 橄榄油; 判别分析; 偏最小二乘(PLS)

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)04-0933-04

引 言

橄榄油是用成熟的油橄榄鲜果直接冷压制取的油脂, 与其他植物食用油相比, 含有丰富的不饱和脂肪酸, 以及维生素A, D, E, F, K和胡萝卜素等多种成分, 易被人体消化吸收。由于橄榄油在加工提取过程中未进行化学处理, 天然养分未遭到破坏, 因而, 它是理想的烹调用油, 更是最好的色拉油, 是迄今为止油脂中最适合人体的食用油, 被人们成为“液体黄金”。作为食用油市场上的一支新生力量, 橄榄油不仅具有独特的口味、丰富的营养, 还具有一定的美容功效和防治心脑血管疾病的保健功能[1]。目前橄榄油在国际市场呈走俏趋势, 加之长期以来居高不下的价格, 使得橄榄油具有更为广阔的市场发展空间。

世界橄榄油的主产地集中在地中海沿岸国家, 由于我国对进口橄榄油的等级译名没有统一的要求, 有些进口商将橄榄油译名作了混淆, 使得消费者很多时候是雾里看花。国际橄榄油协会将(可食用)橄榄油依照加工方法的不同分为初榨橄榄油(Virgin olive oil)和精炼橄榄油(Refined olive oil)两大类。初榨橄榄油或称天然橄榄油, 是直接从新鲜的橄榄果实中采取机械冷榨的方法榨取, 经过过滤等处理除去异物后得到的油汁, 加工过程中完全不经化学处理, 因此它完好地保存了原果实的口味和香气。精练橄榄油是通过溶解法从油渣中提取并经过精练而得到的橄榄油, 这种橄榄油保持了其最初的化学结构。市面上销售的普通橄榄油就是精炼油与一定比例的初榨橄榄油混合而得到的[2]。

目前市场上销售的一些橄榄油混有不同比例价格较低的其他食用油以降低成本, 但由于掺入的食用油在脂肪酸组成等方面与橄榄油非常接近, 因此识别起来十分困难。国际上为此已制订橄榄油产品标准草案IOOC(1984); WHO(1984)以规范市场。对其掺假产品常用的检测方法有: 紫外光度法、高相液相色谱法、核磁共振和荧光光度法等, 其检测均较繁杂[3]。因此研究一种快速、准确鉴别橄榄油的方法, 对于维护消费者的利益, 提高橄榄油的品质有着重要的实际意义。

利用近红外光谱和化学计量学方法研究分析橄榄油, 国内鲜有报道。近红外光谱分析具有样品处理简单, 分析速度快, 可以同时测定多种组分, 实现非破坏性和无污染性等优点, 在粮油品质检测中已得到广泛的应用[4,5]。由于近红外光谱是有机分子中含氢基团(CH, OH, NH, SH)振动的合频与各级倍频的吸收, 因此通过扫描样品的近红外光谱可以得到样品中有机分子含氢基团的特征信息。但分子在近红外区的倍频及合频的吸收弱、谱带复杂、重叠严重, 因此, 必须借助化学计量学方法, 才能有效地提取信息[4]。

本文利用判别分析(Discriminant analysis)法把20个橄榄油样品进行了分类验证, 并利用定量分析方法中的偏最小

收稿日期: 2009-04-12, **修订日期**: 2009-07-16

基金项目: 北京市教育委员会科技发展项目(KM200710028009)资助

作者简介: 庄小丽, 女, 1982年生, 首都师范大学化学系硕士研究生 e-mail: hxzxl2005@126.com

*通讯联系人 e-mail: gusto2008@vip.sina.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

二乘(partial least squares, PLS)法对纯橄榄油中分别掺入了0～100 %菜籽油、玉米油、花生油、山茶油、葵花籽油、罂粟油的混合油进行了定量分析,结果令人满意,该方法具有简便、快捷、准确的方法,在实际应用中具有参考价值。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 Nicolet 公司的 Nicolet 6700 FTIR 型傅里叶变换近红外光谱分析仪; TQ Analyst 软件(近红外光谱仪配置); 5 mm 石英比色皿; 橄榄油及其他食用油样品均由中国检验检疫科学研究院提供。

1.2 实验方法及光谱的获取

光谱测定及建立分类分析模型: 20 个橄榄油样品, 5 mm 石英比色皿, 扫描范围 12 000～4 000 cm^{-1}, 分辨率 4 cm^{-1}, 每个样品扫描 32 次, 取平均值, 分别得到 20 个近红外光谱。用空气作空白, 在室温下测定。

光谱测定及建立定量分析模型: 使用 5 mm 石英比色皿, 用注射器往比色皿内定量注入适量纯橄榄油, 扫描得到光谱数据。选择一种掺杂油, 用注射器取一定体积, 加入比色皿中的纯橄榄油里, 然后振荡摇匀, 测其近红外光谱。如此多次掺加, 直到比色皿接近满为止。然后, 洗净并干燥比色皿, 仿效上述, 先用注射器往比色皿内定量注入一种掺杂油, 再多次往里掺加纯橄榄油, 测其近红外光谱。用上述方法即可得到纯橄榄油内掺杂油体积百分含量为 0～100 %的混合油的近红外光谱。以相同的方法分别掺加另外 5 种掺杂油, 并扫描获得其近红外光谱。用空气作空白, 扫描范围 12 000～4 000 cm^{-1}, 分辨率 4 cm^{-1}, 每个样品扫描 32 次, 取平均值, 在室温下测定, 用偏最小二乘法进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 分类

2.1.1 橄榄油样品的光谱

按实验方法, 得到 20 个橄榄油样品的近红外光谱, 如图 1 所示。

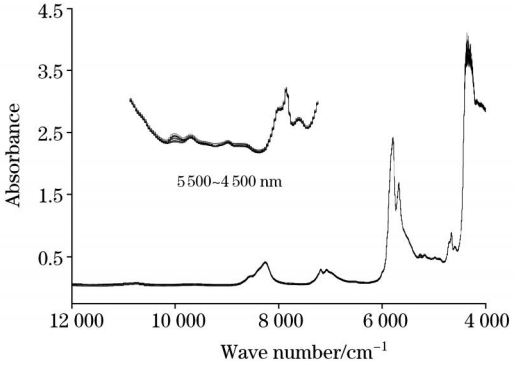

Fig. 1 Near-infrared spectra of 20 olive oil samples

由图 1 可见, 20 个橄榄油样品的近红外光谱非常相似, 差别很小, 利用肉眼很难对其种类和来源进行区别, 因此必须采用化学计量学方法进行判别。

2.1.2 最佳波段的选取

如果波长范围取得过宽, 可能会引入不必要的变量, 干扰所建立的模型, 影响模型的预测能力; 如果波长范围过窄, 可能会人为丢失重要变量, 造成预测偏差增大。因此波长范围选取要适当, 才能得到较好的预测结果。观察橄榄油的近红外光谱, 9 000 cm^{-1}以上几乎没有吸收, 6 000～5 750 cm^{-1}波段有最大吸收, 对应的噪音也最大, 4 500 cm^{-1}以下是石英样品池的近红外吸收, 因此, 在分析的时候要避开这 3 个波段。经实验得最佳的分析波段范围: 8 990～6 004 和 5 736～4 569 cm^{-1}。本文使用了这 2 个波段。

2.1.3 分类方法与结果

采用近红外光谱分析仪配置分析软件 TQ Analyst 中的 Discriminant analysis 分类方法把 20 个橄榄油样品, 分为了特级初榨橄榄油和普通橄榄油两类。在这 20 个橄榄油样品中随机抽取 14 个做校正集建立模型, 6 个做预测集, 用来评价所建立的模型。分析波段范围为: 8 990～6 004 cm^{-1}和 5 736～4 569 cm^{-1}。分别使用了 20 个橄榄油的原始光谱、一阶导数光谱进行了分类, 分类结果见图 2(a)和(b)。

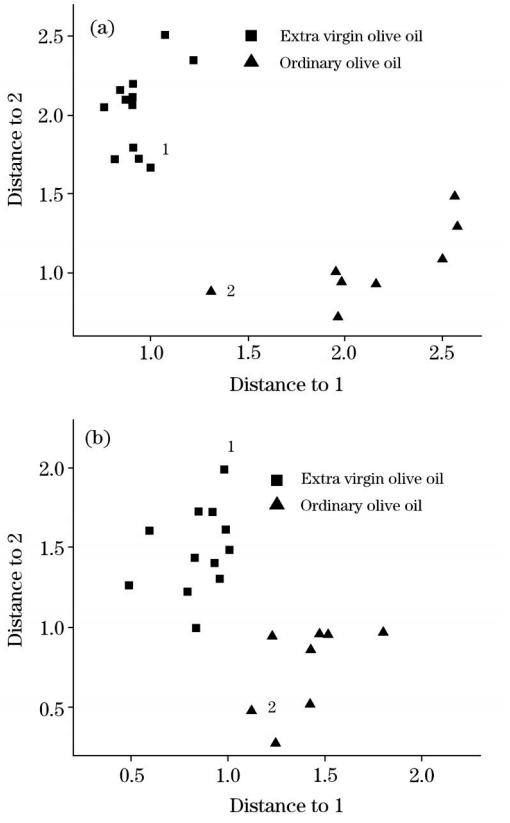

Fig. 2 Classifying result of near-infrared spectra of olive oil samples (a) Original spectra (b) First-derivative spectra

1: Extra virgin olive oil; 2: Ordinary olive oil

由上述 2 个图可见, 原始光谱得到的分类结果较好, 所建校准模型对测试样品的分类完全正确, 两类样本之间具有

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

相当的距离，说明此方法分的还是不错的。

2.2　定量

2.2.1　橄榄油及其他 6 种食用油的近红外光谱图(波段范围 8 990～6 004 cm^{-1}，5 736～4 569 cm^{-1})

由图 3 可见，橄榄油的近红外光谱与菜籽油、玉米油、花生油、山茶油、葵花籽油、罂粟油的近红外光谱严重重叠，很难分辨，因此，根据这些食用油的近红外光谱对其种类判别和橄榄油中掺杂油含量的分析是一项比较困难的工作。本文利用偏最小二乘法对掺杂体积百分数为 0～100 %的混合油进行了定量研究，为橄榄油中掺杂油含量的预测提供了一种快速、可靠的方法。

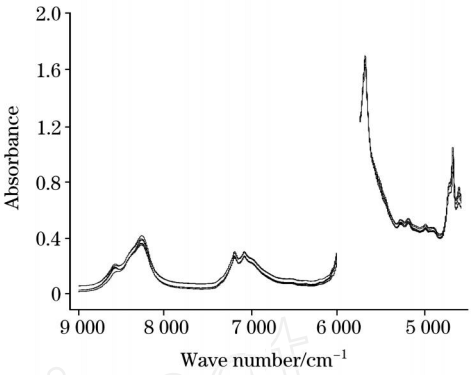

Fig 3　NIR spectra of olive oil and 6 kinds of other oils

2.2.2　偏最小二乘法建立定量分析校正模型

橄榄油中分别掺加菜籽油，玉米油、花生油、山茶油、葵花籽油、罂粟油，对应每一种掺杂油均有 21 个样本(具体方法见实验部分)，其中随机选出 17 个作为校正集来建立模型，4 个作为预测集。预测之后把这 4 个样本再放回去，重新随机选出 17 个作为校正集，4 个作为预测集，如此反复 20 次，使每一个样本均参加预测，分析波段范围：8 990～6 004 cm^{-1}，5 736～4 569 cm^{-1}，预测相关系数分别为 0.999 8，0.999 9，0.999 8，0.999 4，0.999 8，0.999 8，标准偏差分别为 0.47，0.28，0.52，1.07，0.55，0.58。真实值、预测值、相对误差及均方根误差如表 1 所示。

Table 1　Predicted results of adulterant amount of olive oil with colza oil, corn oil, peanut oil, camellia oil, sunflower oil, and poppy seed oil (%, ϕ)

序号	掺杂量/ %	菜籽油预测值/ %	相对误差/ %	玉米油预测值/ %	相对误差/ %	花生油预测值/ %	相对误差/ %	山茶油预测值/ %	相对误差/ %	葵花籽油预测值/ %	相对误差/ %	罂粟油预测值/ %	相对误差/ %
1	0.00	1.16	-	0.50	-	0.47	-	0.78	-	0.18	-	-0.04	-
2	5.02	5.03	0.20	5.06	0.80	5.01	-0.20	4.95	-1.39	5.04	0.40	5.19	3.39
3	9.91	10.10	1.92	9.87	-0.40	9.85	-0.61	10.43	5.24	10.19	2.86	10.26	3.53
4	15.05	14.99	-0.40	15.16	0.73	15.15	0.66	14.63	-2.80	15.01	-0.27	15.11	0.40
5	20.00	20.31	1.55	19.97	-0.15	19.89	-0.55	19.06	-4.70	19.70	-1.50	19.63	-1.85
6	24.97	24.92	-0.20	24.42	-2.20	24.85	-0.48	26.37	5.61	25.14	0.68	25.72	3.00
7	30.00	29.71	-0.97	29.89	-0.37	29.57	-1.43	29.65	-1.17	29.77	-0.77	29.98	-0.07
8	35.00	34.47	-1.51	35.10	0.29	34.72	-0.80	36.21	3.46	34.62	-1.09	35.09	0.26
9	40.02	39.51	-1.27	40.13	0.27	39.71	-0.77	37.75	-5.67	39.63	-0.97	40.13	0.27
10	44.97	44.86	-0.25	44.78	-0.42	44.43	-1.20	45.26	0.64	44.50	-1.05	45.15	0.40
11	50.00	50.88	1.76	49.28	-1.44	48.8	-2.40	48.66	-2.68	49.50	-1.00	48.54	-2.92
12	55.03	55.50	0.85	55.26	0.42	54.36	-1.22	53.12	-3.47	55.73	1.27	55.35	0.58
13	59.98	60.29	0.52	60.12	0.23	59.9	-0.13	60.17	0.32	61.12	1.90	60.10	0.20
14	65.00	64.97	-0.05	64.91	-0.14	65.62	0.95	64.60	-0.62	65.70	1.08	65.70	1.08
15	70.00	70.82	1.17	70.22	0.31	70.53	0.76	70.35	0.50	70.37	0.53	69.30	-1.00
16	75.03	74.86	-0.23	75.25	0.29	74.81	-0.29	75.95	1.23	75.25	0.29	73.63	-1.87
17	80.00	80.11	0.14	79.92	-0.10	79.83	-0.21	78.88	-1.40	80.19	0.24	79.53	-0.59
18	84.95	84.78	-0.20	84.90	-0.06	84.91	-0.05	85.56	0.72	84.90	-0.06	84.85	-0.12
19	90.09	89.52	-0.63	89.86	-0.26	89.67	-0.47	91.15	1.18	89.65	-0.49	90.02	-0.07
20	94.98	94.48	-0.53	95.08	0.11	96.14	1.22	94.75	-0.24	94.25	-0.77	95.61	0.66
21	100.00	99.90	-0.10	99.52	-0.48	99.48	-0.52	101.32	1.32	99.51	-0.49	99.92	-0.08
RMSE		0.59 %		0.50 %		0.54 %		1.81 %		0.64 %		1.17 %	

注：RMSE —预测均方根误差

由表 1 可见，预测结果的相对误差均在 -5.67 %～5.61 %之间，结果令人满意。菜籽油、玉米油、花生油、葵花籽油的预测均方根误差分别为 0.59 %，0.50 %，0.54 %，0.64 %，相对较小，说明这 4 种油的成分与橄榄油的成分差别相对较大；山茶油、罂粟油的预测均方根误差分别为 1.81 %和 1.17 %，相对大一些，说明这 2 种油的成分与橄榄油的成分差别较小。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 结 论

本文使用判别分析(Discriminant analysis)法把 20 个橄榄油样本分为了特级初榨橄榄油和普通橄榄油两类，正确率为 100 %，结果令人满意。该方法为快速鉴别橄榄油类别开辟了一条新径。使用偏最小二乘法(PLS)，分别定量分析橄榄油中掺杂的菜籽油、玉米油、花生油、山茶油、葵花籽油和罂粟油的体积百分含量，得到预测结果相对误差均在 -5.67 %～5.61 %之间。该方法为橄榄油中掺杂油含量的测定提供了一种快速、简捷、准确的方法，在实际应用中具有一定的参考价值。本文的不足之处是样本数过少，下一步工作将尽量搜集更多的样本，使所建立的模型更加完善，所获得的结果更有说服力。

参 考 文 献

[1] ZHAO Dan, XIAO Ping, REN Yan(赵 丹，肖 平，任 雁). South China Agriculture(南方农业), 2007, 1(2): 49.
[2] XU Li, WANG Ruo-lan, GAO Xue-qin(徐 莉，王若兰，高雪琴). Food and Nutrition in China(中国食物与营养), 2006, (10): 46.
[3] LIU Ya, ZHAO Guo-hua, CHEN Zong-dao, et al(刘 娅，赵国华，陈宗道，等). Guangzhou Food Science and Technology(广州食品工业科技), 2002, 18(4): 44.
[4] Armenta S, Garrigues S, Guardia M. de la. Analytica Chimica Acta, 2007, 596: 330.
[5] Christy A A, Kasemsumran S, Du Y P, et al. Analytical Sciences, 2004, 20(6): 935.

Quality Analysis of Olive Oil and Quantification Detection of Adulteration in Olive Oil by Near-Infrared Spectrometry and Chemometrics

ZHUANG Xiao-li[1], XIANG Yu-hong[1], QIANG Hong[1], ZHANG Zhuo-yong[1*], ZOU Ming-qiang[2], ZHANG Xiao-fang[2]
1. Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China
2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100025, China

Abstract Discriminant analysis was used to classify 20 olive oil samples based on their near-infrared (NIR) spectra. The samples were successfully classified into two categories which are consistent with extra virgin olive oil and ordinary olive oil defined in the products. The NIR spectra of olive-oil mixtures containing colza oil, corn oil, peanut oil, camellia oil, sunflower oil, and poppy seed oil were collected, respectively. The volume percent of adulterants ranged from 0 to 100 %. The best spectrum bands for analysis were selected before developing partial least-squares (PLS) calibration models. The relative errors of prediction ranged from -5.67 % to 5.61 %. Results showed that the method combined with chemometrics methods and near-infrared spectrometry is simple, fast and credible for qualitative and quantitative analyses of olive oil samples.

Keywords Near-infrared spectrum (NIRS); Olive oil; Discriminant analysis; Partial least square (PLS)

(Received Apr. 12, 2009; accepted Jul. 16, 2009)

* Corresponding author

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net