

文章编号: 1671-1513(2010)05-0056-04

近红外光谱技术在食用油种类鉴别及脂肪酸含量检测中的应用

吴静珠, 刘翠玲, 李 慧, 孙晓荣
(北京工商大学 计算机与信息工程学院, 北京 100048)

摘 要: 应用近红外光谱分析技术分别建立了快速鉴别食用植物油种类的定性分析模型以及测定食用植物油主要脂肪酸含量的定量分析模型. 实验根据 19 份食用植物油样品的近红外光谱, 结合系统聚类方法建立了纯橄榄-芝麻-花生油定性识别模型, 识别率和预测率可达 100%. 根据 59 个食用植物油样品的近红外光谱, 结合模型优化方法建立了食用植物油中棕榈酸、硬脂酸、油酸 3 种主要脂肪酸含量的近红外定量分析模型, 且模型指标较好. 实验表明近红外光谱分析技术在食用植物油品质快速检测领域有很好的应用前景.

关键词: 近红外光谱; 食用植物油; 脂肪酸; 定性识别; 定量分析
中图分类号: TS207.3 **文献标志码:** A

我国是食用植物油的消费大国. 食用植物油是人们膳食结构中不可缺少的组成部分, 其质量优劣对人体健康有着重要的影响. 花生油、大豆油、菜籽油、芝麻油等是我国人民食用的主要油类品种. 为保护合法生产经营者和消费者的利益, 食用油掺伪鉴别及品质的在线检测势在必行. 目前国内外检测食用油品方法主要有气相色谱、高效液相色谱及筛析色谱法等常规化学分析方法, 这些方法具有较高的准确度和可靠性, 但需借助于昂贵的设备和严格的实验室条件对样品进行复杂的前处理, 且分析速度慢, 不能满足市场快速检测的需要.

20 世纪 70 年代迅速发展起来的近红外光谱分析技术是利用近红外谱区包含的物质信息, 用于有机物质定性和定量分析的一种分析技术^[1]. 该方法操作简单、前处理简便、检验成本低, 可进行多组分测量, 还可以进行在线检测, 在农产品和食品品质分析方面是一种首选技术. 近红外光谱分析技术在油脂中的应用目前也有一些研究报道, 主要用于油脂的品质检测^[2].

本文应用近红外光谱分析技术分别建立了快速

鉴别纯橄榄-芝麻-花生油近红外定性识别模型, 以及测定食用植物油主要脂肪酸(棕榈酸、硬脂酸、油酸)含量的近红外定量分析模型.

1 实验部分

1.1 实验材料

食用油定性鉴别实验样品: 19 个超市购买的不同品牌不同批次食用植物油样品, 其中纯花生油(福临门、鲁花、龙大等) 6 个, 纯芝麻油(福临门等) 5 个, 纯橄榄油(多力、PONDS 等) 8 个.

食用油脂脂肪酸定量分析样品: 59 个样品及其 4 种主要脂肪酸含量(棕榈酸、硬脂酸、油酸)均由中国农业大学提供. 实验样品是由不同品牌、不同批次的食用植物油样品组成, 包括花生油、玉米油、棕榈油、橄榄油、大豆油、调和油等. 3 种脂肪酸含量按国标(气相色谱法)测定.

1.2 植物油近红外光谱采集方法

实验采用北京工商大学计算机与信息工程学院的光谱分析与品质检测研究室购买的 VERTEX 70

收稿日期: 2010-07-25

基金项目: 北京市优秀人才培养资助项目(20081D0500300130).

作者简介: 吴静珠(1979-), 女, 江苏无锡人, 讲师, 博士, 主要从事基于近红外光谱的农产品品质检测技术方面的研究.

红外光谱仪(德国 Bruker 公司)采集近红外全谱。

光谱波数范围: $4\ 000\ \text{cm}^{-1} \sim 12\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 。分辨率: $8\ \text{cm}^{-1}$ 。每个样品重复扫描次数: 32 次。采样点: 1 102 个。使用液体光纤探头采样, 光程: 2 mm。

全部样品未经任何化学处理, 将光纤探头插入装有样品的小瓶中, 逐一扫描样品, 每次测量前均用石油醚清洗探头, 避免样品间交叉污染。植物油样品近红外光谱如图 1。

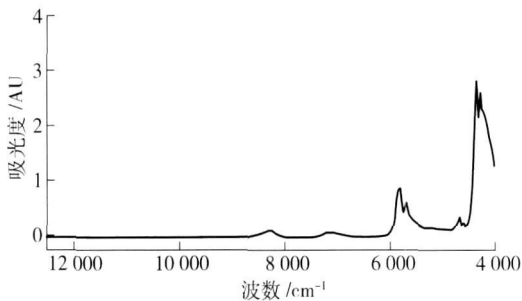


图 1 食用植物油样品近红外光谱图

Fig 1 Near infrared spectrum of edible vegetable oil samples

2 结果与讨论

2.1 食用油种类的定性识别

食用油因其种类不同, 营养价值不同而价格差异很大。一些不法商家为追求利润, 常以低价位的植物油掺兑到高价位的植物油中来降低生产成本, 从中牟取暴利。掺假食用油不仅影响卫生品质和营养成分, 而且严重危害消费者健康。本实验重点研究基于近红外光谱的食用油种类(橄榄油、花生油和芝麻油)的定性识别。

实验研究的定性分类是基于样品的近红外光谱特征的。近红外光谱能反映被测样品的组成和结构性质, 相同或近似的样品有着相同或接近的光谱; 反之, 则其近红外光谱存在较大的差异。聚类分析属于模式识别方法中的无管理方法之一。它可以根据“物以类聚”的道理, 在没有先验知识的情况下, 能合理地按样品各自的特性来进行合理的分类。实验将样品的近红外光谱与系统聚类法相结合^[3], 来建立橄榄-芝麻-花生油定性识别模型。其中, hs01~hs06 为纯花生油样品, gD1~gD8 为纯橄榄油样品, zm0~zm05 为纯芝麻油样品。光谱预处理采用 First Derivate(9 pts) + Vector Normalize 系统聚类方法较多, 本实验采用 OPUS 软件提供的 7 种不同的聚类方法: single linkage, average linkage, weighted Average linkage, median algorithm, centroid algorithm

和 Ward's algorithm。经过比较分析结果, 采用 average linkage 方法聚类效果较为理想, 聚类结果如图 2。

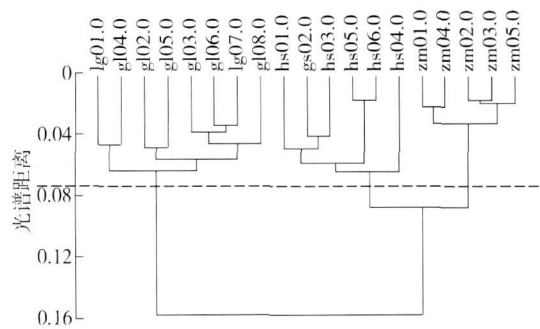


图 2 聚类结果

Fig 2 Cluster analysis

从图 2 中分析可得, 只要令类间距大于 0.062, 小于 0.088, 则样品集可以聚类为 3 类, 即芝麻油、花生油和橄榄油。识别率为 100%。实验另外收集 6 个不同的植物油样品即纯芝麻油(zm06)、纯花生油(hs07)、纯橄榄油(gD9)、纯大豆油(d0)、纯菜籽油(c0)、纯棕榈油(z0)作为预测集。预测结果如图 3。

从预测集样品的预测结果可以得出, 当聚类模型类间距确定在 0.062~0.076 之间, 则纯芝麻油(zm06)、纯花生油(hs07)、纯橄榄油(gD9)均能被正确识别和归类, 纯大豆油(d0)、纯菜籽油(c0)、纯棕榈油(z0)则可以被确认为不属于芝麻油、花生油和橄榄油的任一种, 所有样品的预测率达到 100%。因此综合建模和预测两者的结果, 可将聚类模型的类间距在 0.062~0.076 之间, 则模型的识别率和预测率均可达 100%。

因此基于近红外光谱的纯橄榄-芝麻-花生油聚类模型的建立可以为定性识别植物油的类别提供一个快速简便的检测方法。

2.2 食用油脂肪酸的定量分析

随着营养学研究发展, 人们对植物油中脂肪酸认识不断增加。中国营养学会也推荐膳食中必需脂肪酸摄入理想比值, 市场上也出现大量调和油, 为了评估食用植物油营养价值, 研究分析常用食用植物油中脂肪酸组成是很有必要的。本实验重点研究基于近红外光谱的食用油脂肪酸(棕榈酸、硬脂酸和油酸)含量的定量分析。

近红外光谱分析技术中定标建模样品的选择是, 定标样品的选取直接影响所建模型的适用性和准确性^[4]。实验采用基于样品近红外光谱差异的 duplex 法划分定标集和预测集。按照定标集和预测集样品个数的比例为 3:1 划分, 则定标集样品 45

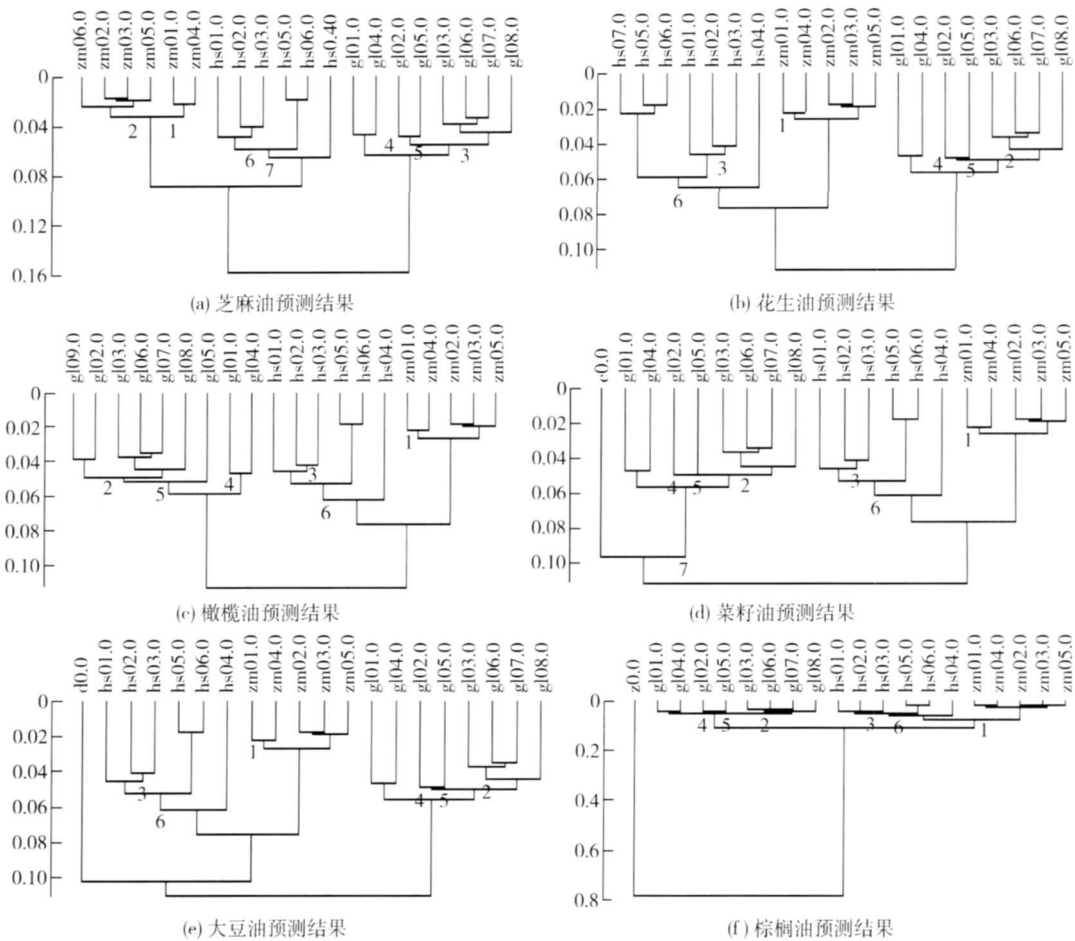


图3 预测集分析结果

Fig. 3 Result of test analysis

个, 预测集样品 14个, 脂肪酸含量分布如表 1 从表 1 中可以看出, 定标集样品的浓度范围涵盖了预测集样品的浓度范围.

表 1 定标集 - 预测集 4种脂肪酸含量分布

Tab 1 Four fatty acid content in calibration and test

脂肪酸	定标集 %	预测集 %
棕榈酸	5.6~16.8	8.5~15.1
硬脂酸	1.8~5	2.4~4.7
油酸	22.7~79.9	27.9~73.2

实验采用偏最小二乘法分别建立了 3种脂肪酸含量和其近红外光谱相关的近红外定量分析模型. 每种脂肪酸含量的近红外模型的建立均经过模型优化, 包括谱区的选择以及光谱预处理方法比较等, 采用最佳主成分数 mf , 交叉校验定标标准差 RMSECV (root mean square error of cross validation), 相关系数 R , 预测标准差 RMSEP (root mean square error of prediction) 作为模型的评价指标, 建模结果如表 2

表 2 3种脂肪酸近红外定量分析模型

Tab 2 Four NIR quantitative models of fatty acid

脂肪酸	模型优化方法	mf	RMSECV	R	RMSEP
棕榈酸	7 501.9~5450 cm^{-1}	9	0.409	0.987	0.596
	Second derivative				
硬脂酸	6 101.8~5450 cm^{-1}	8	0.127	0.986	0.128
	First derivative				
油酸	12 492.9~6098 cm^{-1}	7	1.710	0.992	1.710
	Straight Line Subtraction				

从脂肪酸含量的近红外定量分析模型的指标可以得出, 模型的相关系数 R 较高, 且 RMSECV, RMSEP 的值较低, 模型具有较好的预测效果.

因此基于近红外光谱的 3种脂肪酸含量的定量分析模型建立, 可以为定量分析植物油脂肪酸含量提供一个快速简便的检测方法.

3 结论

1) 将近红外光谱分析与系统聚类法相结合, 建

立了纯橄榄 - 芝麻 - 花生油定性识别模型. 本实验中对于测试集样品定性识别的预测率可达 100%.

2)建立了食用植物油 3种主要脂肪酸(棕榈酸、硬脂酸和油酸)的近红外定量分析模型, 相关系数 R 分别为 0.987, 9.986, 0.992, 交叉校验定标标准差 RMSECV 分别为 0.409, 0.127, 1.71; 预测标准差 RMSEP 分别为 0.596, 0.128, 1.71. 模型具有较好的预测效果.

基于上述前期工作的结果可知, 近红外光谱分析技术在食用油品质快速检测领域有较好的应用前景, 后期的深入研究工作可以大有作为.

参考文献:

- [1] 陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 等. 现代近红外光谱分析技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2000
- [2] 于燕波, 臧鹏, 付元华, 等. 近红外光谱法快速测定植物油中脂肪酸含量 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 7 (28): 1554-1558
- [3] 吴静珠, 刘翠玲, 陈岩, 等. 基于近红外光谱和系统聚类法的样品分类方法研究 [J]. 农机化研究, 2008, 11: 143-153
- [4] 吴静珠, 王一鸣, 张小超, 等. 近红外光谱分析中定标集样品挑选方法研究 [J]. 农业机械学报, 2006, 37 (4): 80-82

APPLICATION OF NIR TECHNOLOGY ON IDENTIFYING TYPES AND DETERMINING MAIN FATTY ACID CONTENT OF EDIBLE VEGETABLE OIL

WU Jing-zhu, LU Cuiling, LI Hui, SUN Xiaorong

(College of Computer Science and Information Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract Near infrared spectroscopy analysis technology was applied on edible vegetable oil quality detection in this paper. The qualitative model of identifying pure olive - sesame-peanut oil was established based on 19 edible vegetable oil samples of near infrared spectra combining with the system clustering method. The recognition and prediction rate reach 100%. The quantitative analysis model of determining palmitic, stearic, and oleic acid content of edible vegetable oil was established according to 59 edible vegetable oil samples of near infrared spectra combining optimization method. Correlation coefficients (R) of the three fatty acid are 0.987, 0.992, and 9.986 respectively, cross validation calibration standard deviation (RMSECV) are 0.409, 0.127, and 1.71, and root mean square error of prediction (RMSEP) are 0.596, 0.128, 1.71. The results indicated that near infrared spectral analysis technology may have good application prospects in edible vegetable oil quality testing field.

Key words Near Infrared Spectroscopy, Edible Vegetable Oil, fatty acid, qualitative identification, quantitative analysis

(责任编辑: 王 宽)