

近红外漫反射光谱法检测小麦粉过氧化苯甲酰

张志勇^{1,2}, 李刚¹, 刘海学⁴, 林凌¹, 张宝菊³, 吴晓荣^{3*}

1. 天津大学精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072

2. 天津农学院机电工程系, 天津 300384

3. 天津师范大学物理与电子信息学院, 天津 300387

4. 天津农学院分析测试中心, 天津 300384

摘要 国家已禁止向小麦粉中添加过氧化苯甲酰(BPO), 快速检测小麦粉中 BPO 添加量对于保障食品安全非常重要。BPO 在添入小麦粉中后部分会被还原成为苯甲酸, 使得对其原始添加量的检测非常繁琐。本文探讨了利用近红外漫反射光谱法进行小麦粉中 BPO 添加当量检测的可行性。通过向无添加剂小麦粉中添加不同量的过氧化苯甲酰粉末, 制备小麦粉样本 133 个。样本在实验室放置一段时间后, 采集光谱数据, 通过小波变换滤除光谱噪声。用偏最小二乘法建立光谱数据与 BPO 原始添加当量之间的模型, 模型校正集决定系数 R^2_{cal} 是 0.890 1, 校正标准偏差 RMSEC 是 40.85 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 预测决定系数 R^2_{pred} 为 0.886 5, 预测标准偏差 RMSEP 为 44.69 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。结果表明: 基于近红外光谱的小麦粉 BPO 添加当量检测具有较高的可行性, 该方法有望为食品中某些添加物的快速检测提供新的途径。

关键词 近红外漫反射; 小麦粉; 过氧化苯甲酰; 偏最小二乘

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)12-3260-04

引言

食品安全是关系国计民生的一件大事, 近年来, 我国发生了许多食品安全事件, 诸如苏丹红、瘦肉精、三聚氰胺等事件, 消费者对食品安全的关注达到了前所未有的高度, 政府及各部门越来越重视食品安全, 陆续出台了一系列的法律、法规^[1,2]。为了有效地保障食品安全, 必须对食品中的成分及其添加物进行快速准确的检测, 研究食品安全快速检测方法显得尤为迫切。

小麦粉是人们日常膳食结构中的主要原料之一。为了提高其品质, 以往生产企业广泛使用过氧化苯甲酰(BPO)作为小麦粉改良剂。添加的部分 BPO 与小麦粉中的水反应, 生成活性氧使小麦粉中的类胡萝卜素等色素氧化, 达到增白的效果, 同时 BPO 自身转化成苯甲酸, 对小麦粉起到防腐的作用。GB2760—2007 规定小麦粉中 BPO 原始添加量不得超过 60 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。但是, 有些企业为了追求利润, 提高小麦粉外观品质, 在小麦粉中过量添加 BPO, 添加量甚至超过

GB2760—2007 规定的十几倍, 给广大消费者健康带来安全隐患^[3]。卫生部 2011 年第 4 号文件规定自 2011 年 5 月 1 日起, 禁止在小麦粉生产中添加过氧化苯甲酰^[4]。因此, 及时检测小麦粉中 BPO 的添加状况十分必要。

现有的 BPO 国标检测方法有气相色谱法、液相色谱法^[4,5], 采用间接的方法进行, 即首先用还原剂将小麦粉中存在的部分未分解的过氧化苯甲酰还原为苯甲酸, 接着通过相应的溶剂将总的苯甲酸提取出来, 然后通过气相色谱法或者液相色谱法测定苯甲酸的含量, 最后由测得的苯甲酸含量推算出小麦粉原始的 BPO 添加当量。上述对 BPO 的检测方法存在不足, 如样本前处理复杂、成本高、耗时长等, 虽然精度较高, 但是无法用于现场快速检测。近红外光谱技术是一种新的分析技术, 由于其快速、高效、无污染及样本无需预处理等优点, 目前已经在肉类、食用油、奶制品、酒类、饮料等食品检测领域进行了大量的应用研究^[6-10]。但小麦粉 BPO 的近红外光谱快速检测在国内外还未见报道, 本文探讨了利用近红外光谱分析法进行小麦粉 BPO 添加当量检测的可行性, 结果较为理想。

收稿日期: 2011-06-01, 修订日期: 2011-09-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(30973964)和天津市应用基础及其前沿技术研究计划项目(10JCYBJC00400, 11JCZDJC17100)资助

作者简介: 张志勇, 1979 年生, 天津大学精密仪器与光电子工程学院讲师 e-mail: zzyzy1979@163.com

* 通讯联系人 e-mail: wu_xiaorong@sohu.com

1 实验部分

1.1 仪器设备

实验使用美国海洋公司生产的 NIRQuest512 近红外光谱仪, 通过 USB 接口与 PC 机通信, NIRQuest512 采用高稳定性、512 像元的滨松镓砷(InGaAs)阵列探测器, 光谱响应范围为 900~1 700 nm。光源使用海洋公司的 LS-1 溴钨灯光源; 采用光纤探头采集样本漫反射光谱。

1.2 样本制备及光谱采集

为了避免不同种类小麦粉之间可能的差异性, 本实验只选用了一种无任何添加剂的小麦粉进行研究, 利用电子天平(精度为 0.000 1 g)精确称取不同量的过氧化苯甲酰粉末(分析纯)添加到纯小麦粉中, 共配置 133 个不同 BPO 浓度的实验样本, 浓度范围从 19.8~458.6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 均值 238 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 标准差 126.13 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 所有样本的配制均在同一实验室条件下进行。

配制好的样本在同一实验室内, 均放置 48 h, 使添加的 BPO 一部分被还原成为苯甲酸。将样本装入培养皿在暗室中进行漫反射光谱测量。测量中为保持装样量一致, 尽量使样本表面与培养皿边缘相平。为消除均匀性不一致的影响, 每个样本重复装样 6 次, 计算其平均值作为光谱数据值。本试验中所采集的光谱记录的是对每个波长吸光度值 $\log(1/R)$, R 是反射光强与入射光强的比值, 即样本的反射率, 并对 $\log(1/R)$ 做归一化处理。所有 133 个样本的原始光谱如图 1 所示, 每个光谱图 512 个波长, 波长范围 898.74~1 725.23 nm。

1.3 建模方法及其评价

将配置的小麦粉样本分为校正集和预测集, 采用偏最小二乘(PLS)法建立校正集模型。PLS 法建立校正模型时, 主

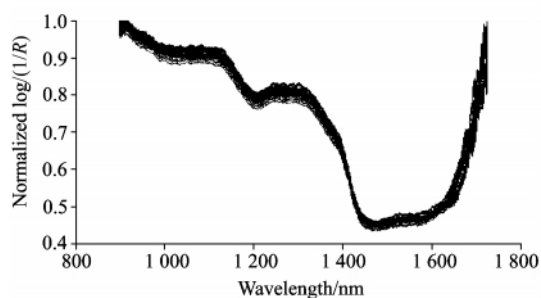


Fig 1 NIR diffuse reflectance spectra of 133 samples

因子数的选择关系到模型的实际预测能力, 主因子数太小, 模型拟合不够; 主因子数太多, 模型会出现过拟合。本文以 leave-one-out 交互验证法选择最优的主因子数。利用预测集来验证校正模型, 检验模型的准确性和可靠性。由决定系数 R^2 、校正标准偏差 RMSEC 和预测标准偏差 RMSEP 来评价模型的优劣, 决定系数 R^2 越大、RMSEC 和 RMSEP 越小, 模型预测性能越好。

2 结果与讨论

2.1 原始光谱 PLS 建模结果

对小麦粉样本的原始光谱数据与 BPO 添加当量之间建立 PLS 模型, 选择 133 样本中的 97 个为校正集样本, 其余 36 个为预测集样本。由 leave-one-out 交叉验证确定最佳因子数为 8, 所建模型的校正决定系数为 R_{cal}^2 为 0.810 0, 校正标准偏差 RMSEC 为 53.72 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 用预测集对模型进行验证, 预测决定系数为 R_{pred}^2 为 0.755 4, 预测标准偏差 RMSEP 为 69.38 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 模型的校正和预测结果如图 2 所示。

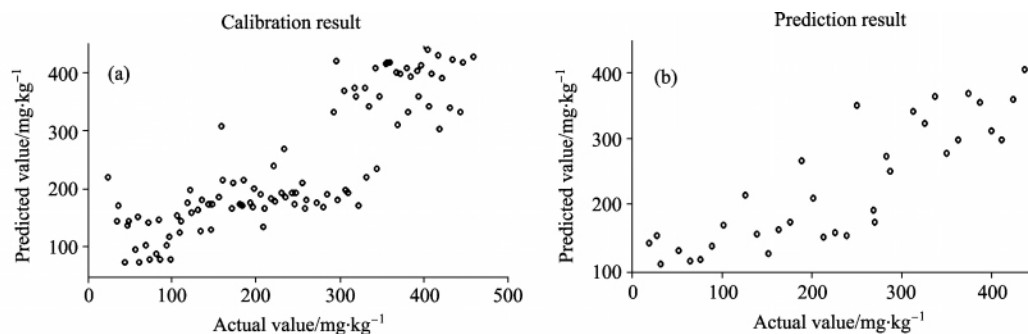


Fig 2 Calibration result (a) and prediction result (b) of original spectra PLS model

2.2 小波去噪 PLS 建模结果

实验获得的原始光谱数据不仅包括了被测样本相关的信息, 还包括仪器噪声、外界干扰等, 为了提高建模的精度及稳健性, 对光谱信号进行小波去噪处理, 常用的小波函数有 Daubechies(dbN), Morlet, Meyer 等小波, 其中 db 小波在光谱信号处理中应用广泛^[11-13]。通过比较不同阶数 db 小波(db3~db8)在不同分解尺度(3, 4, 5, 6, 7)下的 BPO 近红外光谱模型精度, 选择 db5 小波进行 6 层分解对原始光谱信号

进行消噪处理, 然后重构近红外光谱信号。小波消噪选择默认阈值处理。

对小波降噪之后的样本光谱数据与其 BPO 添加当量进行 PLS 建模。通过 leave-one-out 交叉验证选择最佳因子数 6, 模型的校正决定系数 R_{cal}^2 为 0.890 1, 校正标准偏差 RMSEC 是 40.85 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 预测决定系数 R_{pred}^2 为 0.886 5, 预测标准偏差 RMSEP 为 44.69 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 模型的校正和预测结果如图 3 所示, 结果表明: 小波消噪既有效消除了信号噪

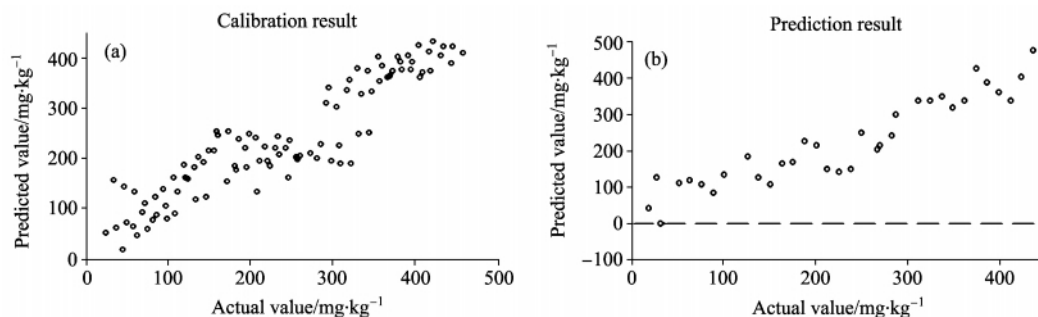


Fig. 3 Calibration result (a) and prediction result (b) of PLS model after wavelet denoising

声又没有降低光谱中的信息量,比用原始光谱直接进行 PLS 建模提高了分析精度。

3 结 论

在食品生产经营中违法添加非食用物质和滥用食品添加剂已成为影响食品安全的突出问题。为探索食品中添加物的快速检测方法,本文以无任何添加剂的小麦粉为原料,通过添加不同含量的 BPO 制备了 133 个样本,研究了利用近红外光谱技术进行小麦粉 BPO 添加当量检测的可行性。分别建立了样本的原始光谱和小波消噪处理后的光谱与样本中

BPO 添加当量之间的 PLS 模型,两种模型均具较高校正和预测精度,小波消噪处理模型精度优于原始光谱模型。结果表明:应用近红外光谱技术对小麦粉 BPO 进行添加当量的检测是可行的,该方法省去了气相色谱和液相色谱法复杂的 BPO 还原、苯甲酸提取等样品前处理过程,方便、快捷,这对于进一步扩大近红外光谱分析技术的应用范围、丰富食品添加物的快速检测方法具有重要的意义。

本文尚属探索性阶段,还需进一步结合实际的、不同来源的样本作深入的研究工作,才能建立更完善稳定的近红外模型,用于小麦粉中 BPO 原始添加当量的实际检测。

References

- [1] CHEN Zheng-xing, JIANG Jiang, QIAN He(陈正行,蒋 将,钱 和). Food Science and Technology(食品科技), 2007, 1(2): 1.
- [2] ZHU Xiao-hong(朱小红). Science and Technology of Food Industry(食品工业科技), 2010, 31(8): 303.
- [3] ZHAO Zeng-lian, CHEN Zhi-feng, LIN Xiang-mei(赵增连,陈志锋,林祥梅). Food Science(食品科学), 2009, 30(23): 512.
- [4] 卫生部等 7 部门关于撤销食品添加剂过氧化苯甲酰、过氧化钙的公告(2011 年 第 4 号). <http://www.moh.gov.cn/publicfiles/business/htmlfiles/mohwsjdj/s7891/201103/50787.htm>.
- [5] ZHONG Quan-bin, NING Xiao-jun, LI Zhao-jie(钟全斌,宁啸骏,李兆阶). Physical Testing and Chemical Analysis Part B(Chemical Analysis)(理化检验-化学分册), 2006, 42(6): 435.
- [6] LI Jin-chang, LU Ming-xin, LI Li(李金昶,路明昕,李 力). Chinese J. Anal. Chem.(分析化学), 2002, 30(7): 833.
- [7] XU Yun, WANG Yi-ming, WU Jing-zhu(徐 云,王一鸣,吴静珠). Journal of Infrared and Millimeter Waves(红外与毫米波学报), 2010, 29(1): 53.
- [8] ZHANG Ju-hua, ZHU Xiang-rong, LI Gao-yang(张菊华,朱向荣,李高阳). Chinese J. Anal. Chem.(分析化学), 2011, 39(5): 748.
- [9] LIU Hui, GUO Wen-chuan, YUE Rong(刘 卉,郭文川,岳 绒). Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery(农业机械学报), 2011, 42(3): 145.
- [10] ZHU Wei-xing, JIANG Hui, CHEN Quan-sheng(朱伟兴,江 辉,陈全胜). Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery(农业机械学报), 2010, 41(10): 129.
- [11] CAI Jian-rong, WAN Xin-min, CHEN Quan-sheng(蔡健荣,万新民,陈全胜). Acta Optica Sinica(光学学报), 2009, 29(10): 2808.
- [12] WANG Zhi-hong, ZHOU Feng-dao(王智宏,周逢道). Journal of Jilin University(吉林大学学报), 2009, 39(4): 982.
- [13] MA Lan, XIA Jun-fang, ZHANG Zhan-feng(马 兰,夏俊芳,张战锋). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2009, 25(10): 350.

Detection of Benzoyl Peroxide in Wheat Flour by NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy Technique

ZHANG Zhi-yong^{1, 2}, LI Gang¹, LIU Hai-xue⁴, LIN Ling¹, ZHANG Bao-ju³, WU Xiao-rong^{3*}

1. State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, Tianjin University, Tianjin 300072, China

2. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China

3. College of Physics & Electronic Information, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China

4. Center of Analysis and Measuring, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China

Abstract Adding benzoyl peroxide (BPO) into wheat flour was prohibited by the relevant government departments since May 1, 2011. And it is of great importance to detect BPO additive amount in wheat flour quickly and accurately. Part of BPO which was added into wheat flour will be deoxidized into benzoic acid, and this make it complex to detect the original BPO additive amount. The objective of the present research is to investigate the potential of NIR diffuse reflectance spectroscopy as a way for measurement of BPO original adding amount in wheat flour. A total of 133 wheat flour samples were prepared by adding different content of BPO into pure wheat flour. Spectra data were obtained by NIR spectrometer and then denoised by wavelet transform. Ninety seven samples were taken as calibration set and other 36 samples as prediction set. Partial least squares regression (PLSR) was applied to establish the calibration model between BPO original adding contents and the spectra data. The determination coefficient of model for the calibration set is 0.890 1, and root mean squared error of calibration (RMSEC) is 40.85 mg · kg⁻¹. The determination coefficient for the prediction set is 0.886 5, and root mean squared error of prediction (RMSEP) is 44.69 mg · kg⁻¹. The result indicates that it is feasible to detect the BPO adding contents in wheat flour by NIR diffuse reflectance spectroscopy technique and this technique has the potential to measure some other additives in food.

Keywords Near infrared diffuse reflectance; Wheat flour; Benzoyl peroxide; Partial least squares regression

(Received Jun. 1, 2011; accepted Sep. 10, 2011)

* Corresponding author