

近红外光谱法快速测定植物油中脂肪酸含量

于燕波¹, 臧鹏¹, 付元华¹, 张录达², 严衍禄³, 陈斌^{1*}

1. 中国航天员科研训练中心, 北京 100094
2. 中国农业大学理学院, 北京 100094
3. 中国农业大学信息与电气学院, 北京 100094

摘要 应用近红外光谱技术建立了快速测定植物油中4种脂肪酸含量的方法。应用气相色谱法测定52个植物油样品中棕榈酸(C16:0)、硬脂酸(C18:0)、油酸(C18:1)和亚油酸(C18:2)的含量作为其化学值(真值)。建模集样品数为41, 检验集样品数为11, 通过对模型的优化, 结果表明建模样品集脂肪酸的化学值(真值)与近红外预测值的相关系数 r 分别为: $r(\text{C16:0}) = 0.891$, $r(\text{C18:0}) = 0.837$, $r(\text{C18:1}) = 0.982$, $r(\text{C18:2}) = 0.971$ 。检验样品集脂肪酸的化学值与近红外预测值的相关系数分别为0.921, 0.891, 0.946和0.949。实验结果表明气相色谱法测得的植物油中四种脂肪酸含量与近红外预测值之间存在较好的线性关系。应用近红外光谱法测定植物油中主要脂肪酸的含量是可行的。该方法既快速、方便, 又可进行同一样品的多组分分析, 有很好的应用前景。

关键词 近红外光谱; 植物油; 脂肪酸

中图分类号: TQ645.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2008)07-1554-05

引言

近红外(near infrared, NIR)光是指波长介于可见区与中红外区之间的电磁波, 其波长范围约800~2500 nm, 波数范围约为12500~4000 cm^{-1} 。近红外光谱分析是指利用近红外谱区包含的物质信息, 主要用于有机物质定性和定量分析的一种分析技术, 它的最大特点是对样品无破坏性、操作简便、分析迅速、测量信号可以远距离传输和分析, 特别是与计算机技术和光导纤维技术相结合, 采用近红外透射、散射、漫反射法可直接对样品进行分析^[1]。

近年来近红外光谱分析技术在农业^[2]、烟草、石油化工、医药等各个领域均到了广泛的应用^[3], 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, 例如: Cozzolino^[4], Man^[5]等运用近红外检测油脂中的游离脂肪酸, Sato^[6]分析了油脂的不饱和程度, Hui^[7]、赵武善^[8]测定了碘值, Hui^[9]等测定了过氧化值, Voort^[10]检测顺式脂肪酸与反式脂肪酸的百分比, 吴建国^[11]、杨翠玲^[12]等检测油料种子脂肪酸组成, 均取得了令人满意的结果。但是在运用近红外测定植物油脂肪酸组成方面的研究甚少, Tetsuo^[13]等建

立了一种检测方法, 该方法的优点是能够快速、准确地分析出油脂中的脂肪酸组成, 但适用于定性分析。徐永群^[14]等也分析出油脂中的脂肪酸组成, 但主要是对亚麻油组分半定量分析。由于目前植物油掺假问题严重, 急需一种快速测定植物油主要成分含量的方法。本研究的目的致力于建立一种植物油通用的、快速的定量分析方法, 可准确的检测植物油中主要组分含量。

1 实验仪器与材料

1.1 实验仪器与试剂

VECTOR 22/N 傅里叶变换近红外光谱仪(BRUKER 仪器公司, 德国); HP6820 气相色谱仪(Agilent 科技公司, 美国)。三氯化硼-甲醇溶液(14%, w/v, Sigma); 脂肪酸甲酯标品: C16:0, C18:0, C18:1, C18:2(色谱纯, Sigma); 甲醇、苯、正己烷、氯化钠等试剂。

1.2 实验材料

52个植物油样品(包括橄榄油、茶油、芝麻油、花生油、葵花籽油、玉米胚芽油、大豆油、调和油、芥花油等)。

收稿日期: 2007-03-12, 修订日期: 2007-06-16

基金项目: 国家“十五”科技攻关计划项目(2001BA804A21)和北京市科技计划课题项目资助

作者简介: 于燕波, 1977年生, 中国航天员科研训练中心助理研究员 e-mail: yanpo1234@sina.com

*通讯联系人 e-mail: chenb12@yahoo.com.cn

2 实验方法

2.1 植物油组分近红外光谱测定方法

将植物油样品不经任何化学预处理, 直接进行近红外光谱的测定, 测得的植物油的近红外光谱如图 1 所示。测定的方法是将样品加入到一厚度为 5 mm 的石英样品池中, 加样时避免产生气泡, 每个样品扫描 3 次得到样品的近红外光

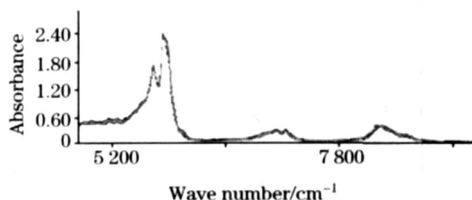


Fig 1 Near infrared spectrum of vegetable oil samples

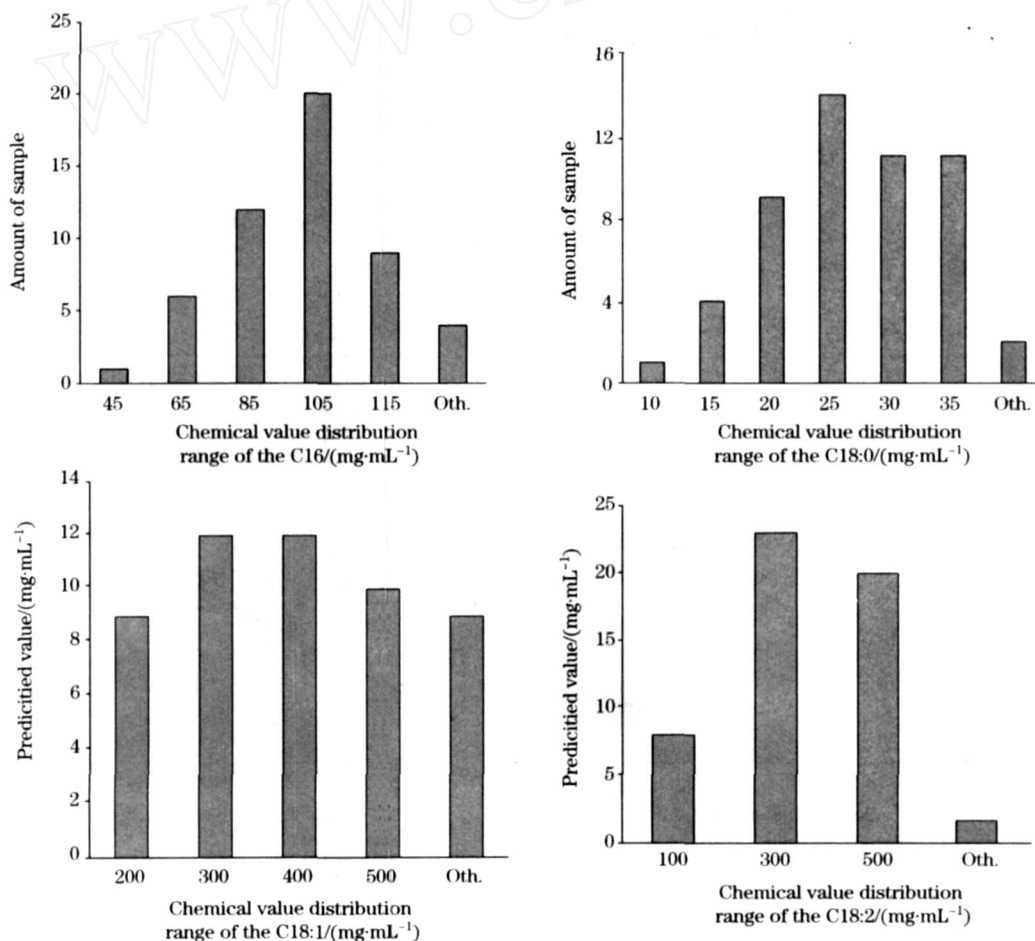


Fig 2 Histogram of the content of four fatty acids in vegetable oil samples

3.2 植物油样品四种脂肪酸含量的近红外数学模型的建立与结果分析

将已测得化学值的植物油样品光谱分成两组, 一组是校正集样品, 用以建立植物油中不同脂肪酸含量的近红外分析数学模型; 一组为检验集样品, 用以检验所建模型的效果。

谱, 扫描区间为 800 ~ 2 500 nm, 扫描分辨率为 8 cm^{-1} 。

2.2 植物油中四种脂肪酸含量的测定方法

采用气相色谱法测定 52 个植物油样品中四种脂肪酸的含量作为近红外光谱分析的基础。

3 实验结果与分析

3.1 气相色谱法测定植物油四种脂肪酸的含量

用气相色谱法测得的 52 个植物油样品的棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸含量分布如图 2, 从图看出 52 个样品的棕榈酸和硬脂酸含量分布比较集中, 油酸和亚油酸分布范围较广, 分别是:

棕榈酸(C16:0)含量范围: 41.85 ~ 123.03 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$

硬脂酸(C18:0)含量范围: 8.32 ~ 36.77 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$

油酸(C18:1)含量范围: 173.91 ~ 564.56 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$

亚油酸(C18:2)含量范围: 60.05 ~ 502.17 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

利用 PLS 法^[15]建立校正集样品近红外光谱和脂肪酸含量之间的数学模型^[16, 17], 包括棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸。通过对模型的优化^[18, 19], 确定选取 5 000 ~ 9 000 cm^{-1} 作为分析谱区, 采用中心化和一阶导数法对数据进行预处理^[20]。所建模型可以用化学值和预测值的相关系数(r)和校

正标准差 (RMSECV) 两个指标来共同评价 (见表 1)。预测模型的预测性能可以用检验集样品的化学值和近红外预测值的相关系数 (r) 和预测标准差 (RMSEP) 两个指标来共同评价

(见表 2)。检验集中植物油的脂肪酸化学值与近红外预测值的散点图如图 3。

Table 1 Correlating index of modeling set of the content of four fatty acids in vegetable oils

脂肪酸组分	样品数	相关系数 (r)	校正标准差 (RMSECV)	含量范围/ ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	均值/ ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)
C16 0	41	0.891	10.02	41.85 ~ 123.03	87.44
C18 0	41	0.837	4.29	8.32 ~ 36.77	24.37
C18 1	41	0.982	28.33	173.91 ~ 564.56	354.11
C18 2	41	0.971	38.50	60.05 ~ 502.17	272.70

Table 2 Correlating index of testing set of the content of four fatty acids in vegetable oils

脂肪酸组分	样品数	相关系数 (r)	预测标准差 (RMSEP)	含量范围/ ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	均值/ ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)
C16 0	11	0.921	8.18	47.62 ~ 112.59	89.27
C18 0	11	0.891	2.30	16.56 ~ 32.19	23.23
C18 1	11	0.946	41.27	181.69 ~ 483.66	352.41
C18 2	11	0.949	41.23	148.88 ~ 497.5	268.5

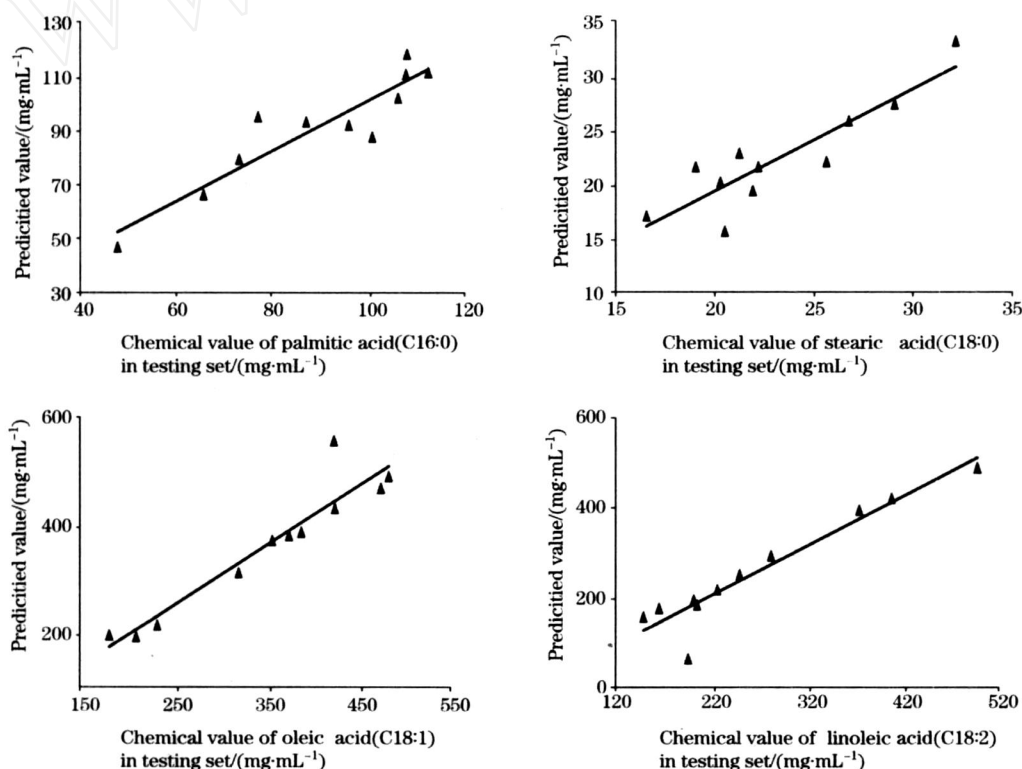


Fig 3 Correlation between chemical value and predicted value of testing set of four fatty acids in vegetable oils

由表 1 和表 2 及图 3 可知,应用气相色谱法测得的植物油中四种脂肪酸组分含量与近红外预测值之间存在较好的线性关系,相关性显著,检验集样品的预测也得到比较好的结果。这说明上述方法建立的植物油中四种脂肪酸含量的近红外数学模型是可行的,能够较好的测定植物油中 4 种脂肪酸

组分的含量。

3.3 预测模型对未知样品的分析

分别应用气相色谱法和所建立的植物油样品中四种脂肪酸近红外数学模型,测定 8 个未知植物油样品中四种脂肪酸的含量,结果如表 3。

Table 3 Predictive result of the unknown sample by the mathematical model of NIR

样品编号	棕榈酸预测值 /(mg·mL ⁻¹)	相对误差 / %	硬脂酸预测值 /(mg·mL ⁻¹)	相对误差 / %	油酸预测值 /(mg·mL ⁻¹)	相对误差 / %	亚油酸预测值 /(mg·mL ⁻¹)	相对误差 / %
1	107.65	2.84	31.59	6.08	546.14	1.25	59.93	1.67
2	67.26	1.78	34.54	8.55	263.5	1.47	363.61	6.55
3	93.70	2.35	13.65	4.32	208.62	1.49	423.29	3.92
4	83.67	9.9	18.86	7.87	187.02	4.61	409.27	7.09
5	111.34	8.17	24.13	8.74	350.53	3.20	271.59	0.50
6	67.31	5.74	34.94	7.01	243.17	5.93	385.74	3.66
7	60.48	2.84	35.91	3.39	232.46	3.40	414.09	2.11
8	53.12	8.03	36.61	7.15	197.95	0.43	444.08	6.18

在对 8 个未知样品分别进行近红外检测与毛细管气相色谱法检测后,结果显示近红外检测结果与真值(化学值)的相对误差均小于 10%,证明了已建立的近红外光谱法测定植物油中四种脂肪酸含量方法的可行性。

4 结论与讨论

实验研究证明利用近红外光谱法对植物油中四种主要脂肪酸进行快速检测是完全可行的。该方法既可以进行同一样品的多组分检测,又大大缩短了检测时间,与色谱法检测一

个样品需要 5~8 h 相比,该检测法只需 1~2 min,提高了检测效率,因此该检测方法有很大的应用前景,必将以独特的优势在油脂检测方面发挥重要作用。

由于目前国内外没有太多可参考的植物油多组分近红外定量检测方法研究资料,本研究通过摸索尚处于起步阶段,对于近红外检测模型还有待于优化,由于近红外光谱法快速测定方法是建立在具有稳定性好和适应性强的数学模型之上的,因此在后续的工作中必须收集大量有代表性的植物油样品,并要准确测定其化学值,以保证模型的稳定性和可靠性,并深入进行检测模型准确度与精密度的研究。

参 考 文 献

- [1] YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, HAN Dong-hai, et al(严衍禄,赵龙莲,韩东海,等). Basis and Application of Near Infrared Reflectance Spectroscopy(近红外光谱分析基础与应用). Beijing: China Light Industry Press(北京:中国轻工业出版社), 2005. 12.
- [2] LIU Ai-qiu, DENG Xiao-jian, WANG Ping-rong, et al(刘爱秋,邓晓建,王平荣,等). Southwest China Journal of Agriculture Science(西南农业学报), 2003, 16(20): 98.
- [3] YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, LI Jun-hui, et al(严衍禄,赵龙莲,李军会,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(6): 777.
- [4] Cozzolino D, Murray I, Chree A, et al. LWT-Food Science and Technology, 2005, 38(8): 821.
- [5] Man Y B Che, Moh M H. Journal of American Oil Chemists Society, 1998, 75(5): 557.
- [6] Sato T. Lipid+ Technology, 1997, 9(2): 486.
- [7] Li Hui, van de Voort F R, Ismail A A, et al. Journal of American Oil Chemists Society, 2000, 77(1): 29.
- [8] ZHAO Wu-shan, CHEN Yur-bo, LI Xiang-yang, et al(赵武善,陈云波,李向阳,等). China Oils and Fats(中国油脂), 2003, 28(9): 38.
- [9] Li Hui, van de Voort F R, Ismail A A, et al. Journal of American Oil Chemists Society, 2000, 77(2): 137.
- [10] Voort F R vandc, Memon K. P. Journal of the American Oil Chemists Society, 1996, 73(4): 411.
- [11] WU Jian-guo, SHI Chun-hai, ZHANG Hai-zhen(吴建国,石春海,张海珍). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 259.
- [12] YANG Cui-ling, CHEN Wen-jie, ZHANG Wen-xue, et al(杨翠玲,陈文杰,张文学,等). Acta Agriculturae Boreali-Occidentalis Sinica(西北农业学报), 2005, 14(6): 72.
- [13] Tetsuo Sa To. Bioscience, Biotechnology and Biochemistry, 2002, 66(12): 2543.
- [14] XU Yong-qun, TANG Jun-ming(徐永群,汤俊明). Henan Sciences(河南科学), 2002, 20(3): 245.
- [15] SU Yue, GUO Yin-long(苏越,郭寅龙). Computers and Applied Chemistry(计算机与应用化学), 2001, 18(3): 237.
- [16] CHEN Bin, ZHAO Long-lian, LI Jun-hui, et al(陈斌,赵龙莲,李军会,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(16): 976.
- [17] MIN Shun-geng, LI Ning, ZHANG Ming-xiang(闵顺耕,李宁,张明祥). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(10): 1205.
- [18] WANG Tao, ZHANG Lu-da, LAO Cai-lian, et al(王韬,张录达,劳采莲,等). Journal of China Agricultural University(中国农业大学学报), 2004, 9(6): 76.
- [19] ZHU Shi-ping, WANG Yi-ming, ZHANG Xiao-chao, et al(祝诗平,王一鸣,张小超,等). Transaction of the Chinese Society for Agri-

culture Machinery(农业机械学报), 2004, 35(4): 115.

[20] ZHANG Jun, ZHENG Yong-mei, WANG Fang-rong, et al(张军, 郑咏梅, 王芳荣, 等). Journal of Jilin University(Information Science Education)(吉林大学学报·信息科学版), 2003, 21(1): 4.

The Rapid Analysis of Fatty Acids in Vegetable Oils by Near Infrared Spectrum

YU Yan-bo¹, ZANG Peng¹, FU Yuan-hua¹, ZHANG Lu-da², YAN Yan-lu³, CHEN Bin^{1*}

1. China Astronaut Research and Training Center, Beijing 100094, China

2. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100094, China

3. College of Information and Electrical Engineering, China Agricultural University, Beijing 100094, China

Abstract In this research, The functional components of vegetable oils were analyzed by near infrared(NIR) spectral technology. The optimum conditions of mathematics model of four components(C16:0, C18:0, C18:1, C18:2) were studied, including the sample set selection, chemical value analysis, the detection methods and condition. Chemical value was analyzed by HPLC. 52 samples were selected, 41 for modeling set and 11 for testing set. All samples were placed in 5mm thick sample pools and swept by near infrared(NIR) with discrimination factor 8 cm^{-1} without any other disposal. Using PLS methods sated model. Data were processed by first derivative method and centering method. $5\ 000\text{-}9\ 000\text{ cm}^{-1}$ spectral region was analyzed. Correlating index (r), RMSECV and RMSEP were chose as evaluation index. The result demonstrated that the correlation between the reference value of the modeling sample set and the near infrared predictive value were $r(\text{C16:0}) = 0.891$, $r(\text{C18:0}) = 0.837$, $r(\text{C18:1}) = 0.982$, $r(\text{C18:2}) = 0.971$, respectively. And the correlation between the reference value of the testing sample set and the near infrared predictive value were 0.921, 0.891, 0.946 and 0.949, respectively. It proved that the near infrared predictive value was linear with chemical value and the mathematical model established for components of vegetable oils was feasible. For validation, 8 unknown samples were selected to be analysis by infrared(NIR). The result demonstrated that error between predict value and chemical value was less than 10%. That was to say infrared(NIR) had a good veracity in analysis components of vegetable oil. Because infrared(NIR) spectral technology is convenient, rapid than HPLC in oil components analysis, moreover, infrared(NIR) can analyze many components at the same time. It must have great application prospect in vegetable oil components analysis.

Keywords Near infrared spectrum; Vegetable oil; Fatty acid

(Received Mar. 12, 2007; accepted Jun. 16, 2007)

* Corresponding author