

基于可见—近红外光谱的花生油二元掺伪体系鉴别研究

孙淑敏, 谢岩黎, 张 严

(河南工业大学 粮油食品学院, 河南 郑州 450001)

摘要:为了建立一种简便有效的花生油掺伪的定性和定量鉴别方法,采集花生油中分别掺伪0~90%大豆油、棕榈油和棉籽油样品的可见—近红外光谱图,结合主成分分析、判别分析、改进偏最小二乘法,建立花生油掺伪的定性鉴别和定量预测模型。结果表明,在定性鉴别中,对花生油中分别掺入大豆油、棕榈油和棉籽油的整体正确判别率分别达到了100%、96.1%和85.3%。在定量分析中,对MPLS法建立的花生油二元掺伪定标模型进行验证,结果表明,掺入大豆油、棉籽油和棕榈油的预测相关系数 R_p^2 分别为0.998、0.997和0.995,相对标准差RSD分别为2.33%、3.04%和3.83%,相对分析误差RPD分别为3.542、2.642和2.581,说明这三种掺假花生油所建立的最优定标模型的预测精度高,其中花生油中掺入大豆油的预测精度最高,检测花生油中掺入棉籽油与棕榈油的最低掺假量为3%。为花生油二元掺伪模式提供了一种简便、快速、有效的分析方法。

关键词:可见—近红外光谱;花生油掺伪;定性鉴别;定量分析

中图分类号:TS 225.1 R 115 文献标识码:A 文章编号:1007-7561(2015)06-0084-05

Identification of adulterate peanut oil binary system based on visible - near infrared spectroscopy

SUN Shu - min, XIE Yan - li, ZHANG Yan

(College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan 450001)

Abstract: Visible - Near infrared spectra of peanut oil adulterated respectively with soybean oil, palm oil and cottonseed oil in different proportion (V/V) from 0 to 90% were collected and analyzed to seek an effective and simple method for qualitative and quantitative detection of peanut oil adulteration. The result showed that in the qualitative identification the correct rate of the peanut oil mixed with soybean oil, palm oil and cottonseed oil was 100%, 96.1% and 85.3%, respectively. In the quantitative analysis, the peanut oil binary adulteration calibration model established using modified partial least square (MPLS) was validated. The result showed that the correlation coefficients of cross validation for three kinds of models were 0.998, 0.997 and 0.995 respectively; the relative standard deviation were 2.327%, 3.040% and 3.830%, respectively; the relative percent deviation were 3.542, 2.642 and 2.581, respectively. The results indicated that NIR technique can be used as an effective method for quality control and adulteration identification of peanut oil, the prediction accuracy of soybean oil adulteration was highest, and the adulteration content of palm oil and cottonseed oil above 3% can be accurately predicted by these models. This result can supply a simple, rapid and effective method for identifying the adulterated binary system of peanut oil.

Key words: visible - near infrared spectroscopy; adulterate peanut oil; qualitative identification; quantitative analysis

收稿日期:2015-05-07

基金项目:河南省教育厅重点项目资助(15A550009),郑州市科技攻关项目资助(20140769)

作者简介:孙淑敏,1984年出生,女,博士,讲师。

通信作者:谢岩黎,1971年出生,女,博士,教授。

花生油因其香味浓郁、营养丰富而备受消费者青睐,其价格也远高于大豆油、棕榈油和棉籽油等油脂品种。一些不法商贩经常将廉价植物油掺入花生油中以降低成本,获取暴利。其中大豆油、低熔点棕

桐液油和棉籽油是花生油勾兑中的主体油源。这类行为不仅侵犯了合法生产企业的利益,欺骗消费者,更严重威胁消费者的健康与安全。因此,急需寻找一种能够有效鉴别花生油掺伪的快速、简便的检测方法。目前花生油掺伪检测一般的方法是冷冻试验、硫酸试验、折光系数法和碘价法等,这些常规理化方法只能粗略定性,可靠性较差^[1]。采用色谱技术分析油脂的脂肪酸组成、甘油三酯、甾醇等含量方法虽然准确度和可靠性较高,但样品前处理较繁琐,对大批量样品分析费时费力,不能满足快速检测的需求^[2-3]。近红外光谱分析具有简便、快速、无损、无污染、可实现在线检测等独特优势,在食品的品质分析与真伪鉴别方面应用日益广泛^[4-6]。在食用油领域,该技术主要用于油脂的品种鉴别^[7-8],以及橄榄油和芝麻油的掺伪鉴别^[9-12],在花生油掺伪中的应用报道较少,如刘福莉等^[13]采用偏最小二乘法(PLS)方法建立食用调和油中花生油含量定量分析近红外光谱定标模型,李红莲等^[14]利用近红外光谱结合主成分分析法建立了花生油真伪定性鉴别模型,对真伪花生油的鉴别率达到了100%。吴静珠等^[15]研究了纯花生油中分别掺入大豆油、菜籽油、棕榈油和调和油的情况,通过支持向量机技术建立了基于近红外光谱的纯花生油掺伪快速定性鉴别模型。罗香等^[16]通过采集掺假花生油的近红外光谱图,并利用偏最小二乘法建立定标模型来定量分析花生油中棕榈油的含量,分析结果较为满意。综上所述,前人研究中主要对花生油掺伪进行了定性鉴别分析,或某一种掺伪物质的定量分析,而缺少对花生油中不同掺伪体系的系统研究。本实验拟通过采用可见—近红外光谱结合改进偏最小二乘法建立花生油中分别掺伪大豆油、棕榈油和棉籽油的二元掺伪体系的定性鉴别模型和定量分析模型,旨在为花生油的掺伪检测和安全监管提供方法参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

XDS型红外光谱仪:丹麦福斯(FOSS)公司;益康源微型榨油机:龙岩中农机械制造有限公司。

1.2 样品采集与制备

从市场、超市、农户收集不同产地和品种的花生样品15个、花生油9个、大豆油25个、棉籽油18个和棕榈液油样品12个。将花生焙炒后用榨油机进行压榨,经过滤后得到纯花生油,密封避光保存备用。

将大豆油和棕榈油分别按体积百分比(V/V)

加入到24种花生油中,样品中大豆油与棕榈油的掺入量均为0~90%,其中含量范围在0~5.0%时的复配间隔为1.0%;含量范围在10%~90%时的复配间隔为10%,每种掺伪模型均配置掺伪油样140个。

1.3 样品的可见—近红外光谱扫描

仪器室环境温度控制在25℃,湿度保持恒定,仪器自检和性能测试通过后,在40℃检测条件下,分别取1mL上述掺伪样品和纯品于比色皿中进行近红外光谱扫描,每个样品扫描三次,取其平均值进行数据处理。光谱扫描范围为400~2498nm,扫描间隔为2nm。

1.4 花生油二元掺伪模型的构建

利用SPSS 18.0软件采用基于主成分分析的判别分析法建立花生油二元掺伪油脂体系的定性判别分析模型,对掺伪油脂和纯油脂样品进行定性鉴别;同时利用WinISI III Project Manager分析软件中的改进偏最小二乘法(MPLS)、偏最小二乘法(PLS)、主成分回归法(PCR)分别构建定标模型,结合交互验证法对定标模型进行优化,通过对比确定最佳的建模方法,并预测样品中的掺伪量。以交互验证相关系数(1-VR)、交互验证标准误差(SECV)、定标标准偏差(SEC)以及目标函数值(f)四个参数评价定标模型的准确性和稳定性,一般来说,1-VR和f值越大,SEC和SECV越小,模型的准确性和稳定性越好^[16]。

2 结果与分析

2.1 掺假花生油近红外原始图谱分析

图1是纯花生油与掺伪三种不同油脂的原始近红外光谱图。不同样品的近红外谱图在整个光谱区都比较相似,因此很难从原始谱图中鉴别纯油脂与掺假油脂,需要对原始光谱图进行必要的数学处理,从而突出纯油脂与掺假花生油的化学成分之间的微小差异,达到判别花生油中是否掺伪的目的。

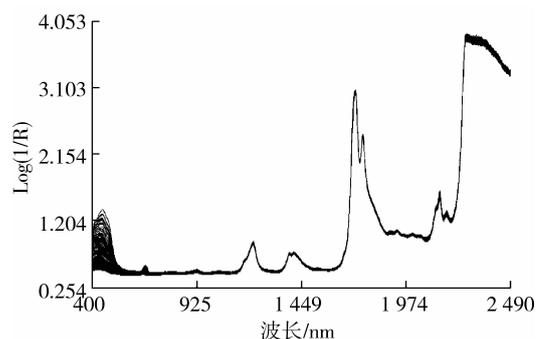


图1 花生油纯样与二元掺伪样品原始光谱图

2.2 掺假花生油定性鉴别

2.2.1 主成分分析

以纯花生油及掺假体积分数1%~90%的大豆油、棕榈油和棉籽油为研究对象,在SPSS18.0中进行主成分分析,实验结果如表1,结果表明,当三种掺伪花生油的主成分数分别为7、6、6时,达到的累计贡献率分别为91.544%、92.183%和93.507%,已基本可以涵盖样品的所有信息,可用于下一步的定性判别分析。

表1 花生油掺大豆油中PCA法提取主成分前7个主成分得分

主成分	掺伪大豆油		掺伪棕榈油		掺伪棉籽油	
	贡献率/%	累计方差贡献率/%	贡献率/%	累计方差贡献率/%	贡献率/%	累计方差贡献率/%
1	55.647	55.647	57.555	57.555	53.851	53.851
2	13.929	69.576	18.681	76.236	19.957	73.808
3	9.377	78.953	7.102	83.338	12.957	86.765
4	5.690	84.643	3.995	87.333	2.661	89.427
5	3.545	88.188	2.525	89.863	2.233	91.660
6	2.267	90.455	2.325	92.188	1.847	93.514
7	1.089	91.544				

2.2.2 判别分析

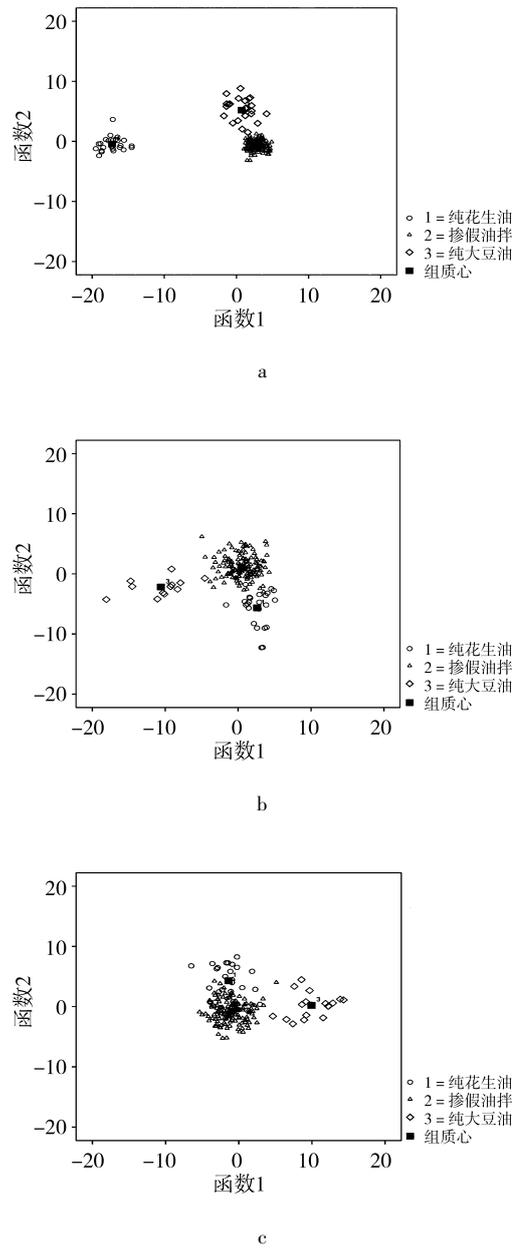
根据表1所提取的主成分因子分别对花生油掺伪大豆油、棕榈油和棉籽油的样品进行判别分析,结果表明(表2),对花生油中分别掺入大豆油、棕榈油和棉籽油的整体正确判别率分别达到了100%、96.1%和85.3%,判别效果较好。

表2 花生油二元掺伪的判别分析分类结果

计数	花生纯油	预测组成员		合计
		花生纯油	掺假油	
计数	花生纯油	24	0	24
	掺假大豆油	0	140	140
	正确判别率/%	100	100	100
计数	花生纯油	23	1	24
	掺假棕榈油	5	135	240
	正确判别率/%	95.8	96.4	96.1
计数	花生纯油	19	5	24
	掺假棉籽油	11	128	140
	正确判别率/%	79.2	91.4	85.3

分别以第一判别函数为X轴,第二判别函数为Y轴,作判别函数得分图,结果如图2所示。纯油脂与掺假油样之间可以较为明显地分成3个区域,其中在掺入大豆油的花生油的判别分析图中,纯油样和掺假油样没有交叉现象,掺假油样可以得到完全区分,而另外两种掺假油样的判别分析图中有小部分的交叉,特别是花生油中掺入棉籽油的判别分析

图,有部分掺假棉籽油样被判定到纯种油中,因此误判率较高。可能是由于较小的掺假量1%~3%被划分为纯花生油类别中而区分不出。



a 掺伪大豆油;b 掺伪棕榈油;c 掺伪棉籽油

图2 纯种油与掺伪花生油样品的判别函数得分图

2.3 掺假花生油定量分析

2.3.1 校正集的选择

分别选出126个样品作为校正集来建立定标模型,40个样品作为验证集,验证集中所包含的样品涵盖了所测样品含量范围的1%~90%,能代表所有组分浓度的信息。

2.3.2 光谱预处理和波长范围的选择

为了提取有效的光谱特征,消除多余信息的干

扰,将原始光谱经一阶求导后,分别从全光谱中选取差异较为明显的光谱波段,分别讨论不同波长范围对掺入大豆油、棉籽油和棕榈油三种模型的影响,以目标函数 f 值最大为原则选出最优波长范围,结果见表3。

表3 掺假花生油定标方程最优波长范围

掺假油种类	最优波长范围/nm	R_c^2	SECV/%	SEC/%	f /%
大豆油	408~1 092, 1 108~2 492	0.998 2	1.288 8	1.050 4	98.64
棉籽油	1 122~126 4, 1 628~2 196	0.997 2	1.666 2	1.517 9	98.22
棕榈油	1 130~2 198	0.995 8	2.056 3	2.032 9	97.78

光谱预处理可以有效消除由于光程散射、样品不均、基线漂移、仪器背景干扰等产生的影响,提高模型的准确性和稳健性。利用 WinISI III 软件分别对校正集样品进行了标准正态化处理(SNV)、趋势变换法(Detrend)、多元散射校正(MSC)及其组合等散射处理,以及一阶求导(1,4,4,1)和二阶求导(2,4,4,1)等数学处理方法。通过比较经预处理后的光谱所建模型的目标函数 f 值大小确定出最佳预处理方法,结果见表4。

表4 掺假花生油定标模型最佳预处理方法

掺假油种类	光谱散射处理	数学处理	R_c^2	SECV/%	SEC/%	f /%
大豆油	Detrend only	2,8,8,1	0.998 5	1.173 7	1.029 1	98.77
棉籽油	SNV and Detrend	1,4,1,1	0.997 5	1.588 6	1.245 7	98.31
棕榈油	None	1,4,1,1	0.995 8	2.050 9	2.027 5	97.78

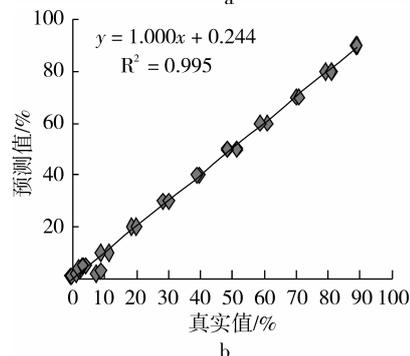
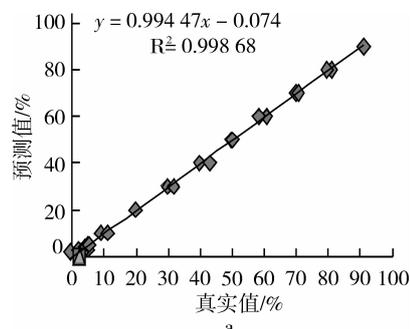
2.3.3 花生油二元掺伪定量模型的建立与验证

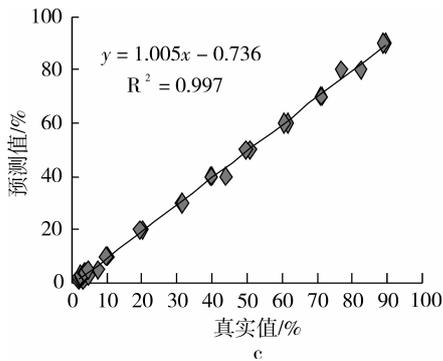
对校正集样品在最优波段下经最佳预处理方法后,分别利用主成分回归法(PCR)、偏最小二乘法(PLS)和改进偏最小二乘法(MPLS)建立花生油中掺伪大豆油、棉籽油和棕榈油的定量校正模型,通过对比目标函数值,并参考SEC值的大小确定最佳建模方法。结果表明(表5),MPLS法对三种花生油二元掺伪体系的预测效果均优于PLS法和PCR法,其目标函数 f 值和 $1-VR$ 最大,SEC值和SECV值均最小;其次是PLS法,PCR法的定标模型效果最差。此外,花生油中掺伪大豆油的定标模型的 f 值最大,表明花生油中掺伪大豆油的定标模型的预测精度优于掺伪棉籽油和棕榈油的定标模型,可能反映花生油与大豆油之间的差异大于与棕榈油、棉籽油之间的差异,与花生油定性分析的结果基本吻合。

表5 不同方法建立的花生油二元定量定标模型参数

掺假油种类	方法	R_c^2	SECV/%	SEC/%	f /%
大豆油	PCR	0.962 7	6.032 0	6.045 0	92.54
	PLS	0.988 9	3.283 7	2.078 4	96.28
	MPLS	0.998 5	1.173 7	1.029 1	98.77
棉籽油	PCR	0.978 4	4.576 5	4.390 5	94.59
	PLS	0.995 0	2.194 4	1.806 4	97.61
	MPLS	0.997 5	1.588 6	1.245 7	98.31
棕榈油	PCR	0.994 5	2.328 0	2.222 2	97.46
	PLS	0.995 6	2.095 5	2.025 8	97.73
	MPLS	0.995 8	2.050 9	2.027 5	97.78

为了验证定标模型的准确性,利用MPLS法建立的二元校正模型对39个验证集样品(剔除1个异常样品)进行预测,结果表明,大豆油、棕榈油和棉籽油的掺伪预测模型的相关系数(R_p^2)分别为0.998、0.995和0.997,标准误差(SEP)分别为0.779,1.212和1.010,预测结果较好(图4)。对实际值与预测值进行比较,花生油二元掺伪的整体相对误差范围在-5.629%到3.248%之间,较高的相对误差值主要集中在低掺伪量中。其中,花生油中掺入大豆油的整体验证结果最为满意,即使对验证集中掺伪量在3%以下的预测结果也较好,而花生油中分别掺入棉籽油与棕榈油的定标模型的预测能力稍差,特别是当掺伪量在3%以下时,预测偏差大于3%,预测结果较差,而对掺伪量在3%以上的样品预测结果则相对较好。表明近红外光谱对对棕榈油和棉籽油的掺伪检测下限为3%。可见,利用可见一近红外光谱结合MPLS法在一定范围内可以有效检测花生油二元掺伪模式中的掺伪量。





a 掺伪大豆油;b 掺伪棕榈油;c 掺伪棉籽油

图4 验证集中掺伪油脂含量预测值与真实值的散点图

3 结论

建立了花生油中大豆油、棕榈油和棉籽油的二元掺伪定性鉴别和定量分析模型,在定性鉴别中,对花生油中分别掺入大豆油、棕榈油和棉籽油的整体正确判别率分别达到了100%和96.1%和85.3%;在定量分析中,对MPLS法建立的花生油二元掺伪定标模型进行验证,结果表明,掺入大豆油、棉籽油和棕榈油的预测相关系数 R_p^2 分别为0.998、0.997和0.995,相对标准差RSD分别为2.327%、3.040%和3.830%,相对分析误差RPD分别为3.542、2.642和2.581,说明这三种掺假花生油所建立的最优定标模型的预测精度高,其中花生油中掺入大豆油的预测精度最高,而检测花生油中掺入棉籽油与棕榈油的最低掺假量为3%。这一研究结果为花生油二元掺伪模式提供了一种简便、快速、有效的分析方法。

参考文献:

[1]徐同成,王文亮,程安玮,刘丽娜,杜方岭.花生油的营养价值及掺伪检测技术[J].粮油加工,2010,8:29-31.
 [2]张宏荣.气相色谱法测定花生油掺伪大豆油的研究[J].食品研究与开发,2011,32(7):120-122.

[3] Linda M R, Colm P O, Gerard D. Recent technological advances for the determination of food authenticity[J]. Trends in Food Science & Technology, 2006,17:344-353.
 [4]张萍,闫继红,朱志华,等.近红外光谱技术在食品品质鉴别中的应用研究[J].现代科学仪器,2006(1):60-62.
 [5]王小燕,王锡昌,刘源,等.近红外光谱技术在食品掺伪检测应用中的研究进展[J].食品科学,2011,32(1):265-269.
 [6]Cozzolino D, Cynkar W U, Shah N, et al. Can spectroscopy geographically classify Sauvignon Blanc wines from Australia and New Zealand[J]. Food Chemistry, 2011, 126(2): 673-678.
 [7]吴静珠,刘翠玲,李慧,等.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[J].北京工商大学学报(自然科学版),2010,28(5):56-59.
 [8]刘福莉,陈华才,姜礼义,等.近红外透射光谱聚类分析快速鉴别食用油种类[J].中国计量学院学报,2008,19(3):278-282.
 [9]陈永明,林萍,何勇.基于遗传算法的近红外光谱,橄榄油产地鉴别方法研究[J].光谱学与光谱分析,2009,29(3):671-674.
 [10]Casale M, Casolino C, Ferrari G, et al. Near infrared spectroscopy and class modeling techniques for the geographical authentication of Ligurian extra virgin olive oil[J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2008, 16(1): 39-47.
 [11]Oliveri P, Casale M, Casolino M C, Baldo M A, Grifi F N, Forina M. 2011. Comparison between classical and innovative class-modeling techniques for the characterization of a PDO olive oil. Anal Bioanal Chemistry, 399(6): 2105-2113.
 [12]刘燕,万常澜.芝麻油掺伪的近红外透射光谱检测技术[J].农业机械学报,2012,43(7):136-140.
 [13]刘福莉,王志岚.食用调和油中花生油含量的近红外光谱分析[J].激光生物学报,2007,16(6):759-761.
 [14]李红莲,赵志磊,庞艳苹,等.近红外光谱法快速鉴别花生油真伪及掺伪成分[J].食品安全质量检测学报,2010,27(12):4-29.
 [15]吴静珠,刘翠玲,李慧,等.基于近红外光谱的纯花生油掺伪快速鉴别方法研究[J].北京工商大学学报(自然科学版),2011,29(1):75-78.
 [16]罗香,刘波平,冯利辉,等.近红外光谱技术用于花生油中棕榈油含量的测定[J].分析科学学报,2010,26(6):673-676.

◆