

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2023.02.019

彭志兵, 张晨, 徐雄, 等. 近红外光谱结合偏最小二乘法快速检测米糠油过氧化值和酸价[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(2): 146-153.

PENG Z B, ZHANG C, XU X, et al. Rapid determination of peroxide value and acid value in rice bran oil using near infrared spectroscopy coupled with partial least squares regression[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2023, 31(2): 146-153.

近红外光谱结合偏最小二乘法快速检测米糠油过氧化值和酸价

彭志兵, 张 晨, 徐 雄, 辛迪薇

(江西省检验检测认证总院食品检验检测研究院, 江西 南昌 330046)

摘 要: 研究旨在建立近红外光谱法快速测定米糠油中过氧化值和酸价的方法。以化学滴定法测定米糠油中过氧化值和酸价为参比方法, 采用近红外分析技术结合偏最小二乘法, 建立了米糠油中过氧化值和酸价的近红外定量分析模型。过氧化值和酸价定量分析模型的决定系数分别为 99.11% 和 99.72%, 预测标准差分别为 0.436 7% 和 0.044 78%, 交叉验证标准差分别为 0.452 2% 和 0.046 69%。利用 78 个验证集样品对定标模型进行外部独立验证, 过氧化值及酸价的绝对误差分别在 -0.78%~0.82% 和 -0.142%~0.139% 之间, 相对误差分别在 -13.21%~14.44% 和 -14.85%~12.46% 之间。表明所建立的定量分析模型及方法可对米糠油中过氧化值和酸价进行简便、快速测定。

关键词: 过氧化值; 酸价; 米糠油; 近红外; 偏最小二乘法; 定量分析模型

中图分类号: TS201.4 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2023)02-0146-08

Rapid Determination of Peroxide Value and Acid Value in Rice Bran Oil Using Near Infrared Spectroscopy Coupled with Partial Least Squares Regression

PENG Zhi-bing, ZHANG Chen, XU Xiong, XIN Di-wei

(Food Inspection and Testing Research Institute of Jiangxi General Institute of Testing and Certification, Nanchang, Jiangxi 330046, China)

Abstract: Near infrared spectroscopy was applied to the rapid determination of peroxide value and acid value in rice bran oil. Using chemical titration to determine the content of peroxide value and acid value in rice bran oil as a reference method, using near infrared spectroscopy analysis technology combined with partial least squares regression, established the near infrared quantitative analysis model. The correlation coefficients of the established peroxide value and acid value quantitative analysis models were 99.11% and 99.72%, the standard deviation of prediction were 0.436 7% and 0.044 78%, and the cross validation standard deviation were 0.452 2% and 0.046 69%. The calibration model was independently verified externally with 78 samples. The absolute errors of peroxide value and acid value were -0.78%~0.82% and -0.142%~0.139%. The relative errors of peroxide value and acid value were -13.21%~14.44% and

收稿日期: 2022-11-07

基金项目: 江西省市场监督管理局科技项目 (CSJK202122)

Supported by: Science and Technology Project of Jiangxi Market Supervision Administration (No. CSJK202122)

作者简介: 彭志兵, 男, 1979 年出生, 硕士, 高级工程师, 研究方向为食品检测及质量标准研究。E-mail: 81965311@qq.com.

-14.85%~12.46%。The established quantitative analysis model and method is simple, rapid and accurate in the content determination of peroxide value and acid value in rice bran oil.

Key words: peroxide value; acid value; rice bran oil; near infrared spectroscopy; partial least squares; quantitative analysis model

米糠脂类成分是米糠的重要组成部分,其油脂商业产品又叫米糠油或稻米油^[1]。米糠油是最有营养的油之一,其具有优良的脂肪酸组成,含有丰富的生物活性物质和抗氧化剂(如 γ -谷维素、生育三烯酚、生育酚、磷脂或卵磷脂、植物甾醇、角鲨烯和阿魏酸),已被证实对人类健康具有潜在的有益影响^[2]。过氧化值和酸价是评价米糠油的重要质量指标。目前食品安全国家标准中过氧化值^[3]和酸价^[4]测定方法存在所需要的化学试剂消耗量大、操作较为繁琐及检测速度较慢等问题,对检测人员和环境条件都有一定的要求,难以满足米糠油生产过程的快速质量分析与质量控制,不适合在现场监控使用。

近红外光谱分析技术具有操作简单、快速、对样品无损、多组分同时测定等优势,广泛应用于农产品、食品、化工、制药等^[5-8]生产过程的质量分析与质量控制。目前,国内外学者利用近红外光谱技术在大豆油、菜籽油、橄榄油、玉米油、葵花籽油、花生油、油茶籽油等食用油基质中过氧化值和酸价检测已有相关报道。Haruna 等^[9]采用近红外光谱分析技术结合偏最小二乘法建立了花生油中过氧化值和酸价的定量分析模型,其运用竞争性自适应重加权采样结合偏最小二乘法获得的校正相关系数(R_c)、预测相关系数(R_p)、预测误差均方根(RMSEP)和相对分析误差(RPD)分别为 $0.9517 \leq R_p \leq 0.9670$, $0.9503 \leq R_p \leq 0.9637$, $0.0874 \leq RMSEP \leq 0.5650$, $3.14 \leq RPD \leq 3.64$ 。蒋琦等^[10]采用近红外光谱结合偏最小二乘法建立山茶籽油中碘值、酸价、过氧化值的定量分析模型,外部验证显示碘值、酸价和过氧化值的预测值与实测值的相关系数分别为 0.9992 、 0.9977 、 0.9969 。陈凤香等^[11]采用偏最小二乘法建立回归模型,葵花籽油毛油酸价和过氧化值定标方程的交互定标决定系数分别为

0.95 、 0.86 ,交互定标标准误差(SECV)分别为 0.06 、 1.11 。万毅等^[12]利用近红外光谱结合偏最小二乘分析分别建立橄榄油酸价、过氧化值、 ΔK 值的定量分析模型,酸价、过氧化值、 ΔK 值定量模型的校正相关系数分别为 0.9945 、 0.9939 、 0.9923 ,预测相关系数分别为 0.9965 、 0.9910 、 0.9902 。冯燕玲等^[13]将近红外光谱技术和化学计量法结合建立模型,在波长范围在 $4935.478 \sim 5733.949$ nm时,校正标准差、交互验证标准差、决定系数和交互验证相关系数分别为 0.245 、 0.060 、 0.975 和 0.987 ,适合建立测定酸价的近红外模型;波长范围在 $5760.950 \sim 6557.493$ nm时,上述4个指标分别为 0.124 、 0.061 、 0.987 和 0.993 ,适合建立测定过氧化值的近红外模型。彭博等^[13]基于大豆油、花生油、菜籽油、葵花籽油、玉米油基质,采用近红外光谱技术建立了一种快速准确的植物食用油过氧化值预测方法,预测集和校正集的相关系数分别为 90.139% 和 99.999% 。但是基于近红外光谱建立米糠油中过氧化值和酸价的定量分析模型研究尚未见报道。

本文应用近红外光谱技术结合偏最小二乘法,对全国各地市场出售的成品米糠油样品209个,及江西省内主要米糠油生产厂家生产的米糠原油样品106个中的过氧化值和酸价进行快速分析,以传统化学滴定法测定米糠油中过氧化值和酸价为参比方法,通过光谱范围和光谱预处理方法的选择及不同回归方法比较,建立了米糠油中过氧化值和酸价的定量分析模型,并进行模型外部独立验证,为米糠油中过氧化值和酸价检测提供一种环保、简便、快速、准确的检测新方法。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

收集了315个米糠油样品,其中成品米糠油样品209个,米糠原油样品106个。

0.100 8 mol/L 氢氧化钾容量分析用溶液标准物质 (GBW(E)081612)、0.100 8 mol/L 硫代硫酸钠容量分析用溶液标准物质 (GBW(E)081608); 北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司; 三氯甲烷、乙醚、异丙醇 (分析纯): 西陇科学股份有限公司; 冰乙酸、碘化钾 (分析纯): 国药集团化学试剂有限公司; 可溶性淀粉: 广东汕头市西陇化工厂; 碱性蓝 6B 指示剂、酚酞指示剂: 上海麦克林生化科技股份有限公司; 超纯水 (电阻率为 18.2 MΩ · cm)。

1.2 仪器与设备

SPECTRUM TWO NTS 傅立叶变换近红外光谱仪: 美国珀金埃尔默公司; ELGA PC120COBPM1 型超纯水仪: 威立雅水处理技术上海有限公司; AL 204 万分之一天平: 瑞士梅特勒公司。

1.3 实验方法

样品台温控模块温度设定为 50 °C, 选择透射扫描模式, 扫描波数 4 000~10 000 cm⁻¹, 扫描次数为 128 次, 分辨率为 8 cm⁻¹。采集光谱前仪器预热 30 min。采用滴管移取少量样品于样品管中, 将样品管插入样品台的杯架中, 先进行参比 (空气) 扫描, 参比扫描结束后, 再扫描样品。采用 Spectrum Quant 软件进行数据处理, 运用偏最小二乘法 (PLS) 建立米糠油中过氧化值和酸价的定量分析模型, 将样品分为校正集和验证集。采用校正集样品建立定量分析模型并采用验证集样品进行外部独立验证, 根据决定系数 (R²)、预测标准差 (SEP)、交叉验证标准差 (SECV) 等指标确定最优定量分析模型。

过氧化值化学法测定: 按照国家标准 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》中滴定法 (第一法) 称取试样 2~3 g (精确至 0.001 g), 置于 250 mL 碘量瓶中, 加入 30 mL 三氯甲烷-冰乙酸混合液, 轻轻振摇使试样完全溶解。准确加入 1.00 mL 饱和碘化钾溶液, 塞紧瓶盖, 并轻轻振摇 0.5 min, 在暗处放置 3 min。取出加 100 mL 水, 摇匀后立即用硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘, 滴定至淡黄色时, 加 1 mL 淀粉指示剂, 继续滴定并强烈振摇至溶液蓝

色消失为终点, 同时进行空白实验, 并按要求进行计算。

酸价化学法测定: 按照国家标准 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》中冷溶剂指示剂滴定法 (第一法) 称取适量试样 (精确至 0.001 g), 加入乙醚-异丙醇混合液 50~100 mL 和 3~4 滴的碱性蓝 6B 指示剂, 充分振摇溶解试样。再用装有氢氧化钾标准滴定溶液的刻度滴定管对试样溶液进行手工滴定, 当试样溶液由蓝色变红色时, 为滴定的终点, 立刻停止滴定, 记录下此滴定所消耗的标准滴定溶液的毫升数, 同时进行空白实验, 并按要求进行计算。

1.4 数据分析

采用 Spectrum Quant 软件进行数据处理。

2 结果与讨论

2.1 化学法测定结果

315 个米糠油样品中过氧化值和酸价的数据统计结果见表 1 和表 2。从表 1 和表 2 中可见校正集含量变化范围包含验证集, 且平均值、极差较为一致, 表明样品集的划分均匀、合理, 具有代表性, 符合选择建模样品的原则。

表 1 样品中过氧化值的范围
Table 1 Range of contents of peroxide value in calibration samples mmol/kg

样品集类	最小值	最大值	平均值	极差
全部样品 (n=315)	1.02	36.27	6.26	35.25
校正集样品 (n=237)	1.02	36.27	6.17	35.25
验证集样品 (n=78)	1.06	24.47	6.55	23.41

表 2 样品中酸价的范围
Table 2 Range of contents of acid value in calibration samples mg/g

样品集类	最小值	最大值	平均值	极差
全部样品 (n=315)	0.003	3.961	0.866	3.958
校正集样品 (n=237)	0.003	3.961	0.849	3.958
验证集样品 (n=78)	0.024	3.912	0.915	3.888

2.2 米糠油的近红外光谱

米糠油的近红外光谱图见图 1。从图 1 中可以看出, 315 个米糠油样品的近红外光谱曲线趋势整体一致。

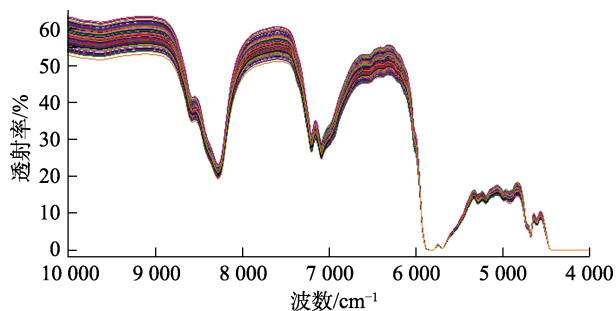


图 1 近红外光谱图
Fig.1 Near infrared spectra

2.3 光谱范围的选择

由于全波段光谱中存在大量与建模无关的波段,若选择这些无关的波段或者选择的波段较窄都会影响模型的准确性和稳定性,因此选择合适的波段对于建模至关重要。对建模波段进行优化,应用偏最小二乘法(PLS)建立米糠油中过氧化值和酸价的定量分析模型,并根据定标预测效果选出最佳光谱范围,结果见表 3 和表 4。过氧化

表 3 过氧化值模型光谱范围的优选
Table 3 Optimization of spectral ranges of peroxide value model

波数范围/ cm ⁻¹	主成分数	决定系数 R ² /%	预测标准差 SEP/%	交叉验证标准 偏差 SECV/%
10 000~4 000	5	40.202 7	2.940 0	2.973 0
8 930~4 000	5	40.554 1	2.932 0	2.965 0
7 482~4 000	5	41.478 7	2.913 0	2.951 0
6 180~4 000	5	37.389 2	3.002 0	3.055 0
8 930~7 482	1	0.210 2	3.667 0	3.674 0
7 482~6 180	7	93.579 6	0.981 6	0.995 6
8 930~6 180	16	98.335 3	0.510 1	0.577 5
8 930~7 482 6 180~4 000	5	30.955 3	3.124 0	3.123 0

表 4 酸价模型光谱范围的优选

Table 4 Optimization of spectral ranges of acid value model

波数范围/ cm ⁻¹	主成分数	决定系数 R ² /%	预测标准差 SEP/%	交叉验证标准 偏差 SECV/%
10 000~4 000	13	99.534 3	0.058 33	0.060 82
8 930~4 000	13	99.530 6	0.058 30	0.060 74
7 482~4 000	13	99.533 0	0.058 49	0.060 91
6 180~4 000	6	96.043 6	0.154 80	0.154 40
8 930~7 482	10	88.954 7	0.262 40	0.275 90
7 482~6 180	9	94.917 5	0.180 10	0.186 30
8 930~6 180	10	97.942 6	0.114 80	0.116 70
8 930~7 482 6 180~4 000	13	99.462 0	0.628 30	0.649 30

值的定量分析模型选择光谱范围为 8 930~6 180 cm⁻¹,酸价的定量分析模型选择光谱范围为 8 930~4 000 cm⁻¹,获得定量分析模型的决定系数(R²)均最大,预测标准差(SEP)和交叉验证标准差(SECV)均最小。

2.4 光谱预处理方法的选择

在近红外光谱分析中,由于受到仪器、样品背景或其他因素影响,常出现谱图的偏移或漂移现象,会影响到定量分析模型的质量和未知样品预测结果的准确性。因此,建模前还需要对光谱数据进行预处理,减弱以至消除各种非目标因素对光谱的影响。过氧化值含量的定量分析模型在 8 930~6 180 cm⁻¹波段范围,酸价含量的定量分析模型在 8 930~4 000 cm⁻¹波段范围,分别采用基线校正+一阶导数、基线校正+二阶导数、基线校正+偏移、基线校正+曲线、归一化+多元散射校正(Multiplicative scatter correction, MSC)、归一化+标准正态变量变(Standard normal variable transformation, SNV)等方法进行光谱预处理,再应用偏最小二乘法(PLS)建立米糠油中过氧化值及酸价的定量分析模型,并根据定标预测效果选出最佳数据预处理方法,其结果见表 5 和表 6。由表 5 和表 6 中可知,过氧化值及酸价的定量分析模型均选择采用基线校正+一阶导数(7 点)方法对光谱进行预处理。

表 5 过氧化值光谱不同预处理建模效果

Table 5 Results of calibrations with different preprocessing for peroxide value

回归方法	光谱预处理方法	主成分数	决定系数 R ² /%	预测标准差 SEP/%	交叉验证标准偏差 SECV/%
PLS	基线校正+一阶导数(7 点)	12	99.11	0.436 7	0.452 2
PLS	基线校正+二阶导数(7 点)	16	98.92	0.455 2	0.474 7
PLS	基线校正+偏移	17	98.68	0.457 5	0.490 1
PLS	基线校正+斜率	13	98.56	0.505 8	0.525 2
PLS	基线校正+曲线	15	98.69	0.460 1	0.485 1
PLS	加权+仪器响应加权	15	98.45	0.498 6	0.511 3
PLS	加权+大气加权	10	98.84	0.495 6	0.510 2
PLS	归一化+MSC	14	98.76	0.501 6	0.527 4
PLS	归一化+SNV	14	98.75	0.502 5	0.534 5
PLS	归一化+SNV (使用去趋势法)	10	98.63	0.509 8	0.534 9

表 6 酸价光谱不同预处理建模效果

Table 6 Results of calibrations with different preprocessing for acid value

回归方法	光谱预处理方法	主成分分数	决定系数 R ² /%	预测标准差 SEP/%	交叉验证标准偏差 SECV/%
PLS	基线校正+一阶导数(7点)	7	99.724 4	0.044 78	0.046 69
PLS	基线校正+二阶导数(7点)	15	99.703 6	0.048 70	0.049 68
PLS	基线校正+偏移	12	99.624 9	0.048 59	0.050 97
PLS	基线校正+斜率	12	99.636 9	0.049 24	0.051 50
PLS	基线校正+曲线	11	99.538 2	0.054 07	0.056 12
PLS	加权+仪器响应加权	13	99.635 5	0.048 26	0.051 05
PLS	加权+大气加权	15	99.600 6	0.050 76	0.054 08
PLS	归一化+MSC	10	99.634 3	0.048 33	0.050 82
PLS	归一化+SNV	8	99.546 3	0.051 93	0.052 51
PLS	归一化+SNV (使用去趋势法)	11	99.545 4	0.052 51	0.054 71

2.5 不同回归方法结果的比较

根据表 3 和表 4 结果,选择几种决定系数比较高,预测标准差(SEP)和交叉验证标准差(SECV)比较小的预处理方法,采用主成分回归法(PCR)建立回归模型,并与偏最小二乘法(PLS)回归模型比较,其结果见表 7 和表 8。表 7 和表 8 结果表明,同样处理方法下,偏最小二乘法(PLS)建立定量分析模型的决定系数比主成分回归法建立定量分析模型的决定系数值均较高,且预测标准差(SEP)和交叉验证标准差(SECV)数值均较低,说明偏最小二乘法所建定量分析模型更加适用于米糠油中过氧化值和酸价的定量分析,其预测值与参比值校正散点图见图 2 和图 3。

表 7 不同回归方法建立过氧化值模型的效果比较

Table 7 Comparison of the effects of different regression methods on calibration model of peroxide value

回归方法	光谱预处理方法	主成分分数	决定系数 R ² /%	预测标准差 SEP/%	交叉验证标准偏差 SECV/%
PLS	基线校正+一阶导数(7点)	12	99.11	0.436 7	0.452 2
PCR	基线校正+一阶导数	15	97.36	0.656 4	0.684 9
PCR	基线校正+二阶导数	6	29.72	3.228 0	3.321 0
PCR	基线校正+偏移	17	97.66	0.616 1	0.619 7
PCR	基线校正+曲线	16	97.64	0.618 5	0.621 8
PCR	加权+大气加权	16	97.06	0.689 2	0.721 6
PCR	归一化+MSC	16	97.62	0.620 5	0.624 6
PCR	归一化+SNV	17	97.58	0.631 5	0.646 5

表 8 不同回归方法建立酸价模型的效果比较

Table 8 Comparison of the effects of different regression methods on calibration model of acid value

回归方法	光谱预处理方法	主成分分数	决定系数 R ² /%	预测标准差 SEP/%	交叉验证标准偏差 SECV/%
PLS	基线校正+二阶导数(7点)	7	99.72	0.044 78	0.046 69
PCR	基线校正+一阶导数(7点)	10	99.61	0.049 68	0.049 77
PCR	基线校正+二阶导数(7点)	16	98.48	0.101 00	0.103 80
PCR	基线校正+斜率	15	99.56	0.053 93	0.054 01
PCR	加权+仪器响应加权	13	99.56	0.053 59	0.053 71
PCR	归一化+MSC	16	99.58	0.052 68	0.052 51
PCR	归一化+SNV	16	99.59	0.052 11	0.051 90

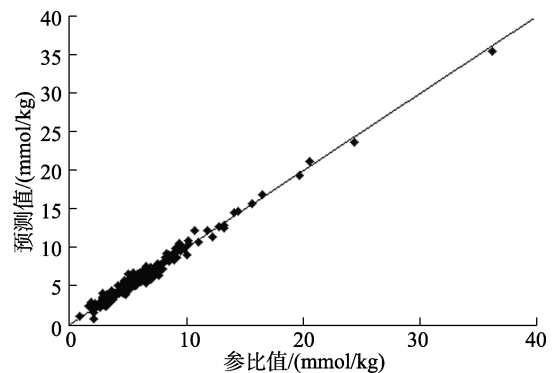


图 2 米糠油中过氧化值的校正散点图

Fig.2 Corrected scatter plot of peroxide value content in rice bran oil

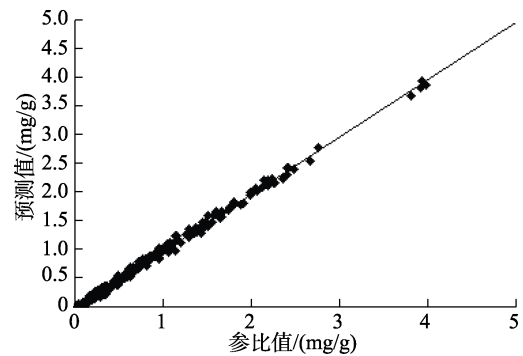


图 3 米糠油中酸价的校正散点图

Fig.3 Corrected scatter plot of acid value content in rice bran oil

2.6 模型的外部检验

为了检验定量分析模型的专属性、稳定性和准确性,除了采用定量分析模型自身的参数进行内部交叉验证以外,还需采用验证集样品对定量分析模型进行外部独立验证,以检验样品近红外光谱法预测值与参比值的相关性及预测效果。本文对 78 个未参与建模的米糠油样品进行了外部

独立验证,其验证结果见表9和表10。由表9和表10可知,78个外部独立验证样品化学滴定法和最优模型预测的米糠油中过氧化值及酸价的绝对误差分别在-0.78%~0.82%和-0.142%~0.139%之间,过氧化值及酸价的相对误差分别在

-13.21%~14.44%和-14.85%~12.46%之间,同时获得米糠油中过氧化值及酸价外部独立验证的主成分分数、决定系数(R^2)、预测标准差(SEP)分别为14和7、99.23%和99.77%、0.3912%和0.04594%,说明该定量分析模型具有非常好的预测能力。

表9 过氧化值模型的预测值及其与国家标准中滴定法测定值的误差

Table 9 Predicted value of peroxide value model and its error with the measured value of national standard titration method

样品序号	参比值/(mmol/kg)	预测值/(mmol/kg)	绝对误差/%	相对误差/%	样品序号	参比值/(mmol/kg)	预测值/(mmol/kg)	绝对误差/%	相对误差/%
1	6.79	6.81	0.02	0.29	40	5.14	4.82	-0.32	-6.23
2	9.53	10.14	0.61	6.40	41	3.77	3.63	-0.14	-3.71
3	7.91	7.31	-0.60	-7.59	42	4.71	4.97	0.26	5.52
4	3.71	4.11	0.40	10.78	43	5.66	5.61	-0.05	-0.88
5	5.19	5.12	-0.07	-1.35	44	4.40	4.64	0.24	5.45
6	4.51	5.02	0.51	11.31	45	4.17	4.12	-0.05	-1.20
7	5.22	5.40	0.18	3.45	46	5.89	5.52	-0.37	-6.28
8	3.02	2.99	-0.03	-0.99	47	2.68	2.68	0.00	0.00
9	2.47	2.31	-0.16	-6.48	48	4.96	4.69	-0.27	-5.44
10	2.73	2.58	-0.15	-5.49	49	4.83	4.61	-0.22	-4.55
11	2.67	2.55	-0.12	-4.49	50	11.94	11.62	-0.32	-2.68
12	3.74	3.91	0.17	4.55	51	3.85	3.77	-0.08	-2.08
13	3.32	3.24	-0.08	-2.41	52	2.82	3.08	0.26	9.22
14	3.60	4.12	0.52	14.44	53	20.61	21.14	0.53	2.57
15	6.61	6.46	-0.15	-2.27	54	4.91	4.93	0.02	0.41
16	3.49	3.26	-0.23	-6.59	55	14.24	14.53	0.29	2.04
17	2.93	3.33	0.40	13.65	56	4.63	4.11	-0.52	-11.23
18	2.99	3.37	0.38	12.71	57	5.75	6.18	0.43	7.48
19	1.06	1.17	0.11	10.09	58	5.45	5.15	-0.30	-5.50
20	19.77	18.99	-0.78	-3.95	59	6.01	6.23	0.22	3.66
21	2.77	2.67	-0.10	-3.61	60	4.10	4.34	0.24	5.85
22	14.55	14.31	-0.24	-1.65	61	10.19	10.06	-0.13	-1.28
23	6.71	6.83	0.12	1.79	62	9.22	10.04	0.82	8.89
24	24.47	23.94	-0.53	-2.17	63	6.62	6.30	-0.32	-4.83
25	7.09	7.07	-0.02	-0.28	64	4.88	4.91	0.03	0.61
26	6.79	6.68	-0.11	-1.62	65	7.75	7.22	-0.53	-6.84
27	6.36	5.78	-0.58	-9.12	66	15.69	15.40	-0.29	-1.85
28	4.79	5.25	0.46	9.60	67	3.33	2.89	-0.44	-13.21
29	6.74	6.67	-0.07	-1.04	68	8.59	8.34	-0.25	-2.91
30	2.96	2.58	-0.38	-12.84	69	5.46	5.10	-0.36	-6.59
31	2.16	1.91	-0.25	-11.57	70	5.22	5.79	0.57	10.92
32	2.16	2.20	0.04	1.85	71	3.43	3.58	0.15	4.37
33	6.65	6.86	0.21	3.16	72	7.63	7.39	-0.24	-3.15
34	8.72	8.36	-0.36	-4.13	73	10.22	10.67	0.45	4.40
35	8.06	7.51	-0.55	-6.82	74	8.23	8.32	0.09	1.09
36	7.62	7.56	-0.06	-0.79	75	12.31	12.00	-0.31	-2.52
37	9.88	9.55	-0.33	-3.34	76	6.44	6.83	0.39	6.06
38	3.49	3.74	0.25	7.16	77	8.37	9.04	0.67	8.00
39	6.16	6.68	0.52	8.44	78	7.22	6.88	-0.34	-4.71

表 10 酸价模型的预测值及其与国家标准中滴定法测定值的误差

Table 10 Predicted value of acid value model and its error with the measured value of national standard titration method

样品 序号	参比值/ (mg/g)	预测值/ (mg/g)	绝对误差/ %	相对误差/ %	样品 序号	参比值/ (mg/g)	预测值/ (mg/g)	绝对误差/ %	相对误差/ %
1	1.321	1.327	0.006	0.45	40	1.457	1.405	-0.052	-3.57
2	0.024	0.021	-0.003	-12.50	41	1.007	1.054	0.047	4.67
3	3.912	3.843	-0.069	-1.76	42	1.120	1.259	0.139	12.41
4	0.139	0.131	-0.008	-5.76	43	2.347	2.251	-0.096	-4.09
5	0.330	0.281	-0.049	-14.85	44	2.222	2.255	0.033	1.49
6	0.227	0.221	-0.006	-2.64	45	1.584	1.687	0.103	6.50
7	0.321	0.285	-0.036	-11.21	46	1.081	1.014	-0.067	-6.20
8	0.841	0.848	0.007	0.83	47	0.763	0.789	0.026	3.41
9	0.555	0.561	0.006	1.08	48	0.937	0.883	-0.054	-5.76
10	0.946	0.962	0.016	1.69	49	0.541	0.535	-0.006	-1.11
11	0.345	0.344	-0.001	-0.29	50	2.388	2.432	0.044	1.84
12	0.569	0.561	-0.008	-1.41	51	0.633	0.647	0.014	2.21
13	0.821	0.865	0.044	5.36	52	0.610	0.629	0.019	3.11
14	0.730	0.760	0.030	4.11	53	0.886	0.890	0.004	0.45
15	0.828	0.911	0.083	10.02	54	1.501	1.610	0.109	7.26
16	0.913	0.962	0.049	5.37	55	2.126	2.234	0.108	5.08
17	0.770	0.792	0.022	2.86	56	2.255	2.174	-0.081	-3.59
18	0.608	0.572	-0.036	-5.92	57	1.020	1.059	0.039	3.82
19	0.733	0.731	-0.002	-0.27	58	2.048	2.046	-0.002	-0.10
20	0.704	0.693	-0.011	-1.56	59	1.183	1.128	-0.055	-4.65
21	0.809	0.732	-0.077	-9.52	60	1.431	1.503	0.072	5.03
22	0.318	0.347	0.029	9.12	61	0.110	0.117	0.007	6.36
23	0.344	0.335	-0.009	-2.62	62	0.272	0.233	-0.039	-14.34
24	0.333	0.371	0.038	11.41	63	1.355	1.261	-0.094	-6.94
25	0.383	0.388	0.005	1.31	64	1.334	1.377	0.043	3.22
26	0.373	0.321	-0.052	-13.94	65	1.545	1.497	-0.048	-3.11
27	0.420	0.446	0.026	6.19	66	1.137	1.129	-0.008	-0.70
28	0.330	0.371	0.041	12.42	67	0.089	0.099	0.010	11.24
29	0.459	0.399	-0.060	-13.07	68	0.129	0.111	-0.018	-13.95
30	0.407	0.377	-0.030	-7.37	69	0.207	0.204	-0.003	-1.45
31	0.884	0.891	0.007	0.79	70	0.772	0.771	-0.001	-0.13
32	0.515	0.494	-0.021	-4.08	71	0.127	0.126	-0.001	-0.79
33	0.573	0.563	-0.010	-1.75	72	0.292	0.298	0.006	2.05
34	1.789	1.799	0.010	0.56	73	0.127	0.125	-0.002	-1.57
35	0.927	0.919	-0.008	-0.86	74	0.854	0.859	0.005	0.59
36	1.253	1.283	0.030	2.39	75	1.025	1.045	0.020	1.95
37	1.870	1.809	-0.061	-3.26	76	1.436	1.443	0.007	0.49
38	1.427	1.285	-0.142	-9.95	77	0.272	0.263	-0.009	-3.31
39	0.714	0.803	0.089	12.46	78	1.380	1.374	-0.006	-0.43


3 结论

本研究利用近红外光谱分析技术结合偏最小二乘法建立了测定米糠油中过氧化值及酸价的定量分析模型，所建过氧化值和酸价定量分析

模型的决定系数分别为 99.11%和 99.72%，预测标准差分别为 0.436 7%和 0.044 78%，交叉验证标准差分别为 0.452 2%和 0.046 69%。78 个验证集样本对定标模型进行外部独立验证，化学滴定法和定量分析模型预测的过氧化值及酸价的绝对误

差分别在-0.78%~0.82%和-0.142%~0.139%之间,过氧化值及酸价的相对误差分别在-13.21%~14.44%和-14.85%~12.46%之间。结果表明,所建立的定量分析模型预测效果较好,准确度较高,可用于米糠油中过氧化值及酸价测定。在实际应用中,测定待测样品的近红外谱图,导入近红外定量分析模型检测,即可快速、准确的获得米糠油中过氧化值及酸价。这种新方法无需使用溶剂、对照品;也不用对样品进行前处理,是一种环保、简便、快速、准确的检测方法。

参考文献:

- [1] 马宗会, 殷宝茹, 张海, 等. 食品级米糠的研究进展及前景展望[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(5): 11-20.
MA Z H, YIN B R, ZHANG H, et al. Research progress and outlook of food grade rice bran[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2021, 29(5): 11-20.
- [2] Riantong Singanusong, Jorg J. Jacoby. 米糠油的营养与应用综述[J]. 粮油食品科技. 2021, 29(5): 21-25.
RIANTONG S, JORG J J. Nutrition and applications of rice bran oil overview[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2021, 29(5): 21-25.
- [3] 食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定: GB 5009.227—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
National food safety standards-Determination of peroxidation value in foods: GB/T 5009.227—2016[S]. Beijing: China Standard Press, 2016.
- [4] 食品安全国家标准 食品中酸价的测定: GB 5009.229—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
National food safety standards-Determination of acid value in foods: GB/T 5009.229—2016[S]. Beijing: China Standard Press, 2016.
- [5] 李长滨, 肖忠闪. 近红外光谱技术在农产品中的应用[J]. 现代牧业, 2020, 4(2): 51-54.
LI C B, XIAO Z S. Application of near infrared spectroscopy technology in agricultural product[J]. Modern animal husbandry, 2020, 4(2): 51-54.
- [6] 王建伟, 叶升. 近红外光谱技术在食品成分检测中的研究进展[J]. 中国调味品, 2021, 46(9): 171-175+184.
WANG J W, YE S. Research progress on detection of food ingredients by near infrared spectroscopy[J]. China Condiment, 2021, 46(9): 171-175+184.
- [7] 邹志云, 孟磊, 刘英莉, 等. 近红外光谱检测技术在精细化工生产过程中的应用[J]. 计算机与应用化学, 2018, 35(10): 809-820.
ZOU Z Y, MENG L, LIU Y L et al. The application of near infrared spectroscopy (NIR) detection technology to fine chemical production processes[J]. Computers and Applied Chemistry, 2018, 35(10): 809-820.
- [8] 张智勇, 吴思俊, 仇萍, 等. 近红外光谱技术在片剂生产质量控制上的研究进展[J]. 中南药学, 2019, 17(9): 1431-1435.
ZHANG Z Y, WU S J, QIU P, et al. Research progress of near infrared spectroscopy in the quality control of tablet production[J]. Central South Pharmacy, 2019, 17(9): 1431-1435.
- [9] HARUNA S A, LI H H, ZAREEF M, et al. Application of NIR spectroscopy for rapid quantification of acid and peroxide in crude peanut oil coupled multivariate analysis[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2022, 267: 120624.
- [10] 蒋琦, 张玉, 杨华, 等. 基于近红外光谱法的山茶籽油理化指标快速检测基于近红外光谱的橄榄油理化指标快速检测模型研究[J]. 浙江农业学报, 2017, 29(11): 1897-1902.
JIANG Q, ZHANG Y, YANG H, et al. Rapid determination of physical and chemical indicators in camellia oil based on near infrared spectrum analysis[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2017, 29(11): 1897-1902.
- [11] 陈凤香, 包杰, 朱天仪. 近红外光谱法快速测定葵花籽毛油的酸价和过氧化值[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(9): 151-152+162.
CHEN F X, BAO J, ZHU T Y. Rapid detection of acid value and peroxide value of crude sunflower oils by near-infrared spectroscopy[J]. Cereals Oils, 2021, 34(9): 151-152+162.
- [12] 万毅, 张玉, 杨华, 等. 基于近红外光谱的橄榄油理化指标快速检测模型研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(21): 257-262+267.
WAN Y, ZHANG Y, YANG H, et al. Study on rapid detection model of physical and chemical indexes of olive oil based on near infrared spectroscopy[J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(21): 257-262+267.
- [13] 冯燕玲, 高瑀珑, 周建新. 近红外光谱法快速测定菜籽油酸值和过氧化值波长的优化[J]. 粮食与油脂, 2021, 31(10): 78-81.
FENG Y L, GAO Y L, ZHOU J X. Optimization on the wavelength of rapid testing acid value and peroxide value of rapeseed oil by near-infrared spectroscopy[J]. Cereals Oils, 2021, 31(10): 78-81.
- [14] 彭博, 涂斌, 陈志, 等. 运用近红外光谱技术快速测定植物食用油的过氧化值[J]. 武汉轻工大学学报, 2016, 35(1): 13-16+42.
PENG B, TU B, CHEN Z, et al. Rapid determination of peroxide value of plant by near infrared spectroscopy[J]. Journal of Wuhan Polytechnic University, 2016, 35(1): 13-16+42. 

备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lyspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。