

基于近红外透射光谱的食用油氧化定性分析

张静亚, 张建新, 于修焯*, 杜双奎

(西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 为建立食用油氧化的快速鉴别方法, 以食用油为材料, 根据国家标准对酸价和过氧化值的限量规定将不同氧化程度的样品分为未氧化油和已氧化油两类, 通过近红外光谱透射技术结合距离判别分析, 建立未氧化油和已氧化油的定性判别模型。结果表明: 在波数范围为 5450~4650 cm^{-1} , 采用多元散射校正、一阶求导和 Norris 导数平滑光谱处理, 校正集模型识别率为 99%, 验证集模型识别率为 97.8%, 模型预测效果良好, 利用近红外透射光谱食用油氧化定性分析可行。

关键词: 食用油; 氧化; 近红外透射光谱; 定性分析

Qualitative Analysis of Edible Oil Oxidation by Near Infrared Transmission Spectroscopy

ZHANG Jing-ya, ZHANG Jian-xin, YU Xiu-zhu*, DU Shuang-kui

(College of Food Science and Engineering, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

Abstract: To establish a quick method for identifying of edible oil oxidation, the qualitative discrimination between oxidized and unoxidized oils as categorized according to the limits of acid value and peroxide value stipulated by the Chinese national standards was modeled based on near infrared transmission spectroscopy (NITS) and distance-discrimination analysis. The results indicated that recognition rates of the calibration and external validation models reached up to 99% and 97.8% in the wave number range from 5450 cm^{-1} to 4650 cm^{-1} after multiple scattering correction, first derivative and Norris derivative smoothing. Therefore, good prediction results were achieved. In conclusion, it is feasible to apply NITS to qualitatively analyze edible oil oxidation

Key words: edible oil; oxidation; near infrared transmission spectroscopy (NITS); qualitative analysis

中图分类号: TS227

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)04-0200-04

食用油在加工和贮藏过程中会发生一系列氧化酸败反应, 产生小分子的醛、酮、酸等物质, 这些物质进入人体, 危害身体健康^[1]。滴定法是食用油氧化指标检测的传统方法, 操作过程繁琐、费时费力, 且需使用大量的有机溶剂, 因此, 建立快速、准确、绿色的食用油氧化鉴别方法有十分重要意义。近红外光谱(near-infrared spectroscopy, NIRS)分析技术在食品安全领域的应用越来越广, 是一种快速无损绿色分析检测技术^[2-4]。国内外学者利用近红外光谱技术在食用油品质分析方面进行较为深入的研究。Gulgun 等^[5]以过氧化值、共轭二烯值等为指标, 建立菜籽油近红外氧化定量模型, 过氧化值和共轭二烯值的相关系数分别达到 0.99 和 0.95; 朱秀超等^[6]用间隔偏最小二乘回归(interval partial least squares, iPLS)对近红外光谱进行波段优化后, 使用偏最小二乘法(partial least squares, PLS)法建立了酸价定量模型,

预测残差平方和(PRESS)为 1.7836。王立琦等^[7]、鲍丹青等^[8]和毕艳兰等^[9]分别建立大豆油、花生油、葵花籽油过氧化值定量模型, 相关系数均在 0.90 以上; Armenta 等^[10]用聚类分析识别橄榄油并建立酸价和过氧化值的 PLS 定量模型, 预测标准差(RMSEP)分别为 0.034 和 1.87; Rao 等^[11]建立了花生油酸价和过氧化值的近红外定量模型, 并以酸价大于 3mg KOH/g 为不合格油, 用判别式部分最小二乘法(discriminant PLS, DPLS)建立了合格油和不合格油的近红外定性模型, 准确率达 96.5%。利用近红外光谱技术进行食用油酸价和过氧化值定量检测方面虽然取得了一定进展, 但选用食用油的种类较为单一, 模型通用性较差, 在食用油氧化定性分析方面研究报道较少。本研究以常见食用油为材料, 以国家标准为依据, 采用傅里叶近红外光谱技术法建立食用油氧化的定性判别模型, 以期为快捷、准确地鉴定食用油氧化提供参考。

收稿日期: 2011-03-19

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(QN2009074); 西北农林科技大学大型仪器设备新功能开发项目(DYSB090218)

作者简介: 张静亚(1986—), 女, 硕士研究生, 主要从事功能性油脂及其安全检测研究。E-mail: zhangjingya123@gmail.com

* 通信作者: 于修焯(1974—), 男, 副教授, 博士, 主要从事功能性油脂及其安全检测研究。E-mail: xiuzhuyu1004@hotmail.com

1 材料与amp;方法

1.1 材料

大豆油(一级,金龙鱼)、菜籽油(三级,金龙鱼)、玉米油(金龙鱼)、食用调和油(金龙鱼) 西安嘉里油脂工业有限公司;菜籽油(一级,福临门) 中粮东海粮油工业(张家港)有限公司;菜籽油(四级,代家)、菜籽油(四级,凤友) 市售;花生油(一级,鲁花(5S压榨))、坚果调和油(鲁花)、橄榄油(特级初榨,鲁花) 莱阳鲁花浓香花生油有限公司;葵花仁油(鲁花) 内蒙古鲁花葵花仁油有限公司;苏籽油 甘肃润玉食品有限公司;芝麻油(秦风汉味) 陕西三原世纪浓香调味有限公司;苦杏仁油 实验室自制。

将上述14个油样按质量比1:1(两种油)和1:1:1(三种油)进行随机调配36个油样,一共50个分析油样。将50个油样置于105℃烘箱中进行加速氧化,隔一段时间后取出,取原油、氧化程度较轻和已氧化3个阶段的油样,共得到150个不同氧化程度的样品,随机分成两类,105个为校正集样品,45个为验证集样品。

1.2 试剂与仪器

三氯甲烷、冰乙酸、乙醚、95%乙醇、碘化钾、氢氧化钾、硫代硫酸钠等,均为分析纯。

MPA型傅里叶变换近红外光谱仪 德国布鲁克公司。

1.3 光谱采集条件

将样品装于直径为5mm玻璃管置于样品腔中,样品透射腔温度设为40℃,分辨率为4cm⁻¹,光谱范围为12000~4000cm⁻¹,扫描次数为32次,作两次平行实验,将采集的光谱数据导入OMNIC 7.3和TQ Analyst 7.2软件(美国尼高力公司)中进行数据分析。

1.4 判别分析

根据GB2716—2005《食用植物油卫生标准》的规定,将酸价小于等于3mg KOH/g且过氧化值小于等于0.25g/100g的油定义为未氧化油,即合格油,酸价大于3mg KOH/g或过氧化值大于0.25g/100g的油定义为氧化油,即不合格油。根据马氏距离分类,用识别率作为模型的评价指标,建立校正集,最后采用验证集样本进行验证,得到验证集样品的识别率。

判别分析基本思想是用已知类别的样品作为校正集,在一定波长范围内根据偏差建立每一类的数学模型,分别将未知样本与各类样本数学模型进行拟合,计算未知样品与校正集之间的马氏距离(mahalanobis distance, MD),进行判别归类。马氏距离的具体计算公式如下^[12-13]:

设有n个样品,每个样品有p个指标,其数据矩阵为X,元素x_{ij}表示第i个样品的第j个指标,设S表示指标的协方差矩阵,第i个样品到某一类别的平均光

谱马氏距离(MD_i)是:

$$MD_i = (x_i - x_{avg})^T S^{-1} (x_i - x_{avg})$$

$$S = (\sigma_{ij})_{p \times p}$$

$$\text{式中: } \sigma_{ij} = \frac{1}{n-1} \sum_{a=1}^n (x_{ai} - \bar{x}_i)(x_{aj} - \bar{x}_j) \quad i, j = 1, \dots, p;$$

$\bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{a=1}^n x_{ai}$; $\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{a=1}^n x_{aj}$; MD_i表示i个样本到平均光谱(样本重心)的距离(标量); x_i是第i个样本的行向量; x_{avg}是平均光谱行向量; S⁻¹是协方差矩阵的逆矩阵; (x_i - x_{avg})^T是(x_i - x_{avg})的转置矩阵。

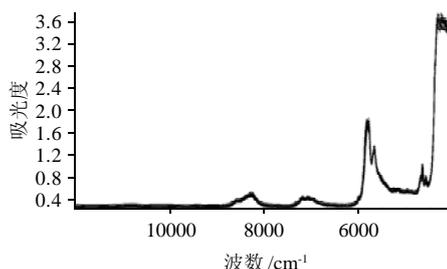
1.5 化学指标测定

酸价和过氧化值测定参照GB/T 5009.37—2003《食用植物油卫生标准的分析方法》。

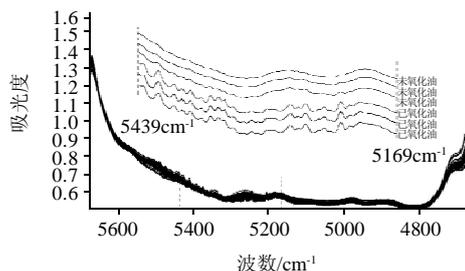
2 结果与分析

2.1 光谱分析

在温度40℃、分辨率4cm⁻¹、扫描次数32次条件下采集油样光谱,其光谱见图1。



a. 样品波数范围为12000~4000cm⁻¹光谱



b. 部分样品波数范围5678~4663cm⁻¹光谱

图1 食用油样品近红外光谱图
Fig.1 NIRS spectra of edible oils

由图1a可以看出,氧化与未氧化的食用油光谱比较接近,都在8265、7074、5795~5801、5678、4663cm⁻¹处有明显的吸收变化。这是由于—OH和C=O在5290cm⁻¹伸缩振动合频吸收;在4695cm⁻¹附近的吸收峰为C=O伸

缩振动合频吸收^[14]。油脂氧化产生的氢过氧化物和小分子醛、酮、酸等化合物与 C=O 和—OH 等官能团有密切关系,因此, 5678~4663cm⁻¹ 波段范围可作为食用油氧化分析波数范围。图 1b 波数为 5678~4663cm⁻¹ 油样光谱, 在 5439~5169cm⁻¹ 范围内未氧化油和氧化油光谱有着较明显差异, 可进一步为选择校正集建模的波长范围提供依据。

2.2 主成分分析结果

为探索不同食用油氧化光谱间的差异, 原始光谱经多元散射校正(multiplicative scatter correction, MSC)、一阶导数和 Norris(21,20)导数平滑处理后对其进行主成分分析, 校正模型的主成分分值(cumulative variance)及光谱见图 2。

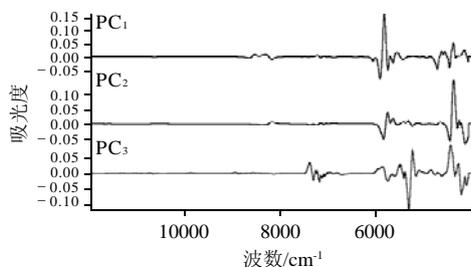


图 2 主成分光谱图

Fig.2 NIRS spectra of principal components

PC₁ 主成分分值为 84.741%, 即模型采用一个主成分代表未氧化油和已氧化油光谱 84.741% 的差异, PC₁ 的最高特征向量在 5900cm⁻¹ 附近; PC₂ 累计分值为 91.392%, 即模型采用两个主成分代表两类油 91.393% 的差异, PC₂ 主成分特征向量出现在 4350cm⁻¹ 附近; PC₃ 累计分值为 93.227%, PC₃ 最高特征向量出现在 5311~5229、4425cm⁻¹ 附近。其中 5900cm⁻¹ 波数附近通常认为与亚甲基组合频吸收和甲基三级倍频吸收有关, 5311~5229cm⁻¹ 波段是游离脂肪酸官能团的特征吸收峰, 即—OH 伸缩振动和 C=O 伸缩振动的组合频吸收谱带; 4425cm⁻¹ 波数附近是醛类的特征吸收峰, 即 C=O 的组合频吸收谱带^[14]。前 3 个主成分代表了光谱 93.227% 的差异, 即 3 个主成分可代表光谱大部分信息, 10 个主成分代表了光谱 98.5% 的信息, 由此, 主成分数为 10 可以满足食用油氧化与未氧化的定性分析要求。

2.3 光谱预处理对判别分析结果的影响

由于原始光谱数据含有来自高频随机噪音、样本不均匀、基线漂移、光散射等不利因素的影响, 需对光谱进行预处理^[15]。对油样光谱进行预处理方法选择

MSC、Norris 平滑、Savitzky-Golay 平滑、一阶求导、二阶求导等。光谱预处理结果见表 1。

表 1 不同光谱预处理对校正模型样品识别结果的影响
(主成分数为 10)

Table 1 Effect of different spectral pretreatments on recognition rate of calibration samples (the number of principal components = 10)

波数范围 /cm ⁻¹	处理方式	识别率 /%
9000~4500	原始光谱	91.4
	一阶求导	86.7
	二阶求导	93.3
5678~4663	原始光谱	94.3
	一阶求导	95.2
	二阶求导	94.3
	MSC+ 原始光谱	95.2
	MSC+ 一阶求导	94.3
	MSC+ 二阶求导	95.2
	原始光谱	98.1
5450~4650	一阶求导	95.2
	二阶求导	95.2
	原始光谱+SF(7,3)	97.1
	一阶求导+SF(7,3)	95.2
	二阶求导+SF(7,3)	95.2
	MSC+ 一阶求导 +NF(21,20)	99.0
	MSC+ 二阶求导 +NF(21,20)	97.1

注: MSC 表示多元散射校正; SF(7,3)表示在 7 个数据点、多项式次方为 3 次的条件下进行 Savitzky-Golay 平滑处理; NF(21,20)表示在段长(segment length)为 20, 段间距(gap between segments)为 20 的条件下进行 norris 导数平滑处理。

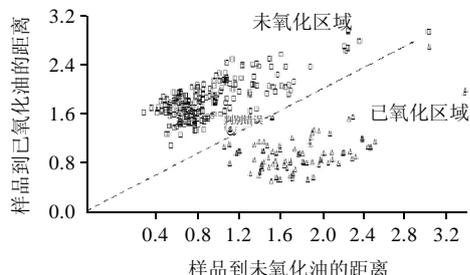
由表 1 可以看出, 选择不同的波长范围以及采取不同光谱预处理方法, 对识别率均有较大影响。不同波段的模型识别率差别也较大。5678~4663cm⁻¹ 和 5450~4650cm⁻¹ 波数范围建模效果较好。Savitzky-Golay 平滑对结果影响不大, MSC 和 Norris 导数平滑在一定程度上提高了识别率。在波数为 5450~4650cm⁻¹, 采用 MSC、一阶求导和 Norris(21,20)导数平滑的光谱预处理方式, 校正集识别率为 99%, 模型效果最好, 说明在波数范围为 5450~4650cm⁻¹, 采用多元散射校正(MSC)、一阶求导和 Norris(21,20)导数平滑适合于食用油氧化的定性分析。

2.4 校正模型的建立

对 105 个校正集样品在 5450~4650cm⁻¹ 波段内光谱采用 MSC、一阶求导和 Norris(21,20)导数平滑光谱预处理方式, 图 3 为校正样品集中未氧化油和已氧化油距离判别分析图。

由图 3 可知, 在未氧化油区域中, 有 1 个样品判别错误(其过氧化值按国标化学法测定的过氧化值为 0.283g/100g), 实际应是已氧化(不合格)油样, 模型判断其为未氧化油。其余样品中氧化油与未氧化油可以得

到较好的区分,说明采用MSC、一阶求导和Norris(21,20)导数平滑光谱处理结合判别分析法可以较好的实现氧化油和未氧化油的分类。



校正模型中未氧化油和已氧化油分别分布在左上角区和右下角区。

图3 校正样品集中未氧化油和已氧化油距离判别分析图

Fig.3 Distance-discrimination plots for oxidized and unoxidized oil samples in the calibration set

2.5 模型验证分析

采用判别分析法对预测集的45个样品进行预测分析,判别分析结果见表2。

表2 45个验证样品判别预测分析结果

Table 2 Results of discrimination analysis for 45 samples in the validation set

波数范围	光谱预处理	预测样品数	错误分类数	识别率/%
5450~4650cm ⁻¹	MSC+一阶求导+NF(21,20)	45	1	97.8

由表2可以看出,45个预测样品中有一个样品没有正确判别(其过氧化值为0.329g/100g),实际为已氧化(不合格)油,模型将其判别为未氧化(合格)油,预测正确率高达97.8%,表明在波数范围为5450~4650cm⁻¹,采用MSC、一阶求导和Norris(21,20)导数平滑光谱处理结合判别分析法可以较好预测食用油的氧化。

3 结论

采用近红外光谱分析技术结合判别分析法对氧化和未氧化的食用油进行了定性鉴别分析,通过建模及模型验证分许,结果表明:在波数范围为5450~4650cm⁻¹,采用MSC、一阶求导和Norris(21,20)导数平滑光谱处理得到校正集模型识别率达99%,验证集模型识别率达97.8%。利用近红外光谱技术进行食用油氧化的定性分析,可以节省时间和费用,且无需使用大量有机溶剂,分析结果准确可靠。

参考文献:

- [1] 邓鹏,王守经,王文亮.食用油氧化机理及检测方法研究[J].中国食物与营养,2008(8):17-19.
- [2] 孙颖.近红外光谱分析技术及应用进展[J].山东化工,2010(39):24-26.
- [3] 李亮,丁武.掺有植物性填充物牛奶的近红外光谱判别分析[J].光谱与光谱学分析,2010,30(5):1238-1242.
- [4] 刘娅,赵国华.近红外光谱技术在油脂检测中的应用[J].粮油加工与食品机械,2003(2):37-39.
- [5] GÜLGÜN M D, CABO N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils[J]. Food Chemistry, 2002, 77(4): 503-510.
- [6] 朱秀超,王立琦.油脂酸价近红外光谱检测PLS建模方法研究[J].信息技术,2009(12):33-35.
- [7] 王立琦,张礼勇,朱秀超.大豆油脂过氧化值的近红外光谱分析[J].食品科学,2010,31(6):205-207.
- [8] 鲍丹青,毕艳兰,邓德文,等.利用近红外光谱技术快速测定大豆油的过氧化值[J].中国粮油学报,2008,23(6):207-209.
- [9] 毕艳兰,鲍丹青,田原,等.利用傅里叶近红外技术快速测定食用植物油的过氧化值[J].中国油脂,2009,34(3):71-74.
- [10] ARMENTA S, GARRIGUES S, de la GUARDIA M. Determination of edible oil parameters by near infrared spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 596(2): 330-337.
- [11] RAO Yulan, XIANG Bingren, ZHOU Xiaohua, et al. Quantitative and qualitative determination of acid value of peanut oil using near-infrared spectrometry[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 93(2): 249-252.
- [12] 陆婉珍,袁洪福,褚小立.近红外光谱仪器[M].北京:化学工业出版社,2010:47-49.
- [13] 于海燕,应义斌,傅霞萍,等.近红外透射光谱应用于黄酒酒龄的定性分析[J].光谱学与光谱分析,2007,27(5):920-923.
- [14] 杰尔·沃克曼,洛伊斯·文依.近红外光谱解析实用指南[M].北京:化学工业出版社,2009:49-67.
- [15] 聂黎行,王钢力,李志猛,等.近红外光谱法对同仁乌鸡白凤丸的定性和定量分析[J].红外与毫米波学报,2008,27(3):205-209.