

植物油中掺煎炸动物油的近红外快速无损检测

Rapid non-destructive testing of vegetable oil adulterated with fried animal oil by NIRS

李娟¹ 黄木花¹ 燕一波¹ 梁漱玉²

LI Juan¹ HUANG Mu-hua¹ YAN Yi-bo¹ LIANG Shu-yu²

(1. 漳州城市职业学院, 福建 漳州 363000; 2. 中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南 长沙 410000)

(1. Zhangzhou City University, Zhangzhou, Fujian 363000, China; 2. College of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan 410000, China)

摘要:利用近红外技术结合偏最小二乘法建立掺煎炸动物油植物油的定量模型。对100个植物油样本,通过近红外光谱仪扫描获得从10 000~4 000 cm^{-1} 的光谱信息。运用TQ-Analyst软件进行计算,选择全谱区,结合偏最小二乘法(PLS)算法,得到光谱最佳预处理方法为一阶导加Norris平滑。进行内部交叉验证,相关系数 r 为0.992 0,预测误差为3.11,且预测结果与真实值可通过 t 检验,说明模型是可行的。

关键词:地沟油;掺假;近红外;偏最小二乘法;植物油;无损检测

Abstract: A quantitative model of vegetable oil adulterated with fried animal oil has been established based on near infrared reflectance (NIRS) and chemometrics. A spectroradiometer was used for collecting spectra collected in 10 000~4 000 cm^{-1} . The NIR spectra were collected from 100 samples. By using the TQ-Analyst, the best pretreatment method was obtained while choosing the total spectra area combined with PLS. The best pretreatment method is the first derivative combined with Norris derivative filter. The model is feasible, with the Corr. Coeff. of 0.992 0, RMSEP of 3.11, and the result of t -test is passable while the validation method is cross validation. In this paper, a feasible method is established to detect vegetable oil adulterated with fried animal oil.

Keywords: waste oil; adulterate; near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS); Partial least-squares method (PLS); vegetable oil; non-destructive testing

中国是油脂消费大国,许多常用的烹调方法都会使

用到食用油,食用油的安全紧系民生。近年来“地沟油”事件屡见不鲜,各级监管部门虽不断加大打击力度,该现象却屡禁不止^[1]。“地沟油”通常是指生活中各种劣质油、废弃油^[2],主要包括煎炸或复炸油、泔水油、食品或其他以油脂为原辅料的加工企业产生的废弃油脂等^[3]。“地沟油”组成成分复杂,制作方法也不断推陈出新,较难通过某一个或几个特定指标进行判定,“地沟油”的检测方法也尚未标准化。目前,中国关于“地沟油”的研究大部分是将“地沟油”与合格油脂的理化指标对比,进行定性定量分析。各类食用植物油品质的检验和卫生标准,常用的理化指标包括:水分含量、折光率、过氧化值、碘值、重金属、黄曲霉素、碳基值及比重等。常用的方法有:常规理化检测^[4]、气相色谱—质谱法^[5]、液相色谱法—荧光衍生法^[6]、原子吸收光谱技术^[7]、核磁共振技术^[8]等。这些理化方法需要检测人员具备一定理论知识,步骤繁琐,对操作水平要求高,易对操作人员造成伤害及污染环境,不适于对油品质进行现场把关。同时,这些理化方法耗材成本也较高。

从“地沟油”的来源组成可以发现,若在植物油中检测到煎炸动物油即可判定该植物油是“地沟油”或曾经受到“地沟油”的污染。试验即通过向植物油样品中掺入煎炸动物油模拟一类地沟油的组成,并尝试使用一种操作简便、耗时少的方法进行检测。近红外光谱(near infrared reflectance spectroscopy, NIRS)分析是一种物理测试技术,特点有快速、无损、环保、对操作者要求不高、易于在线检测等^[9]。该技术近年来在农产品检测领域有广泛应用,如粮食新陈度检测^[10]、水果黑心病在线检测^[11]、肉类脂肪含量检测^[12]、油料掺伪定性^[13-14]等。张丙芳等^[15]尝试采用近红外技术与偏最小二乘法结合对煎炸老油含量进行定量分析,沈雄^[16]尝试采用近红外光谱技术结合偏最小二乘法对食用植物油掺伪废弃油脂进行定量分

基金项目:福建省教育厅 A 类科研项目(编号:JZ181191)

作者简介:李娟(1988—),女,漳州城市职业学院讲师,硕士。

E-mail:juanli0501@163.com

收稿日期:2020-01-13

析,但上述两个覆盖植物油种类较少,模型研究对象过于单一仅有大豆油。试验拟使用近红外技术结合偏最小二乘法,对掺杂 2 种煎炸动物油的 5 种不同类别植物油脂进行定量分析,以期油脂品质安全的检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

长康菜籽油、金龙鱼调和油、金龙鱼大豆油、鲁花花生油、欧丽薇兰橄榄油、带皮鸡块、猪肥肉:市售。

1.2 主要仪器

傅里叶变换近红外光谱仪:Nicolet Antaris II 型,美国 Thermo 公司;

电子天平:CP124C 型,奥豪斯仪器(上海)有限公司;

电磁炉:WK2102 型,美的科技集团公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理

(1) 复炸鸡油制备:将带皮鸡块通过铁板反复加热累计时长 1 h。

(2) 猪油制备:将猪肥肉于 100 °C 煎炸 10 min。

(3) 植物油中掺入煎炸动物油:长康菜籽油、金龙鱼调和油、鲁花花生油、欧丽薇兰橄榄油,金龙鱼大豆油中分别掺入复炸鸡油及猪油,掺入质量分数为 0%~90%,掺杂量间隔为 10%。每种掺杂样本数为 10 个,共计 100 个样品。

1.3.2 样品近红外光谱采集 分析前仪器光源需预热 30 min,为确保样品具有代表性将其充分混合,在样品杯中加入 1 mL 样品,并使用金反射盖严密盖合样品杯以消除气泡对光程的影响,保证重复测量精度。光谱采集波数范围 10 000~4 000 cm^{-1} ,近红外光谱采用透反射系统,扫描次数 32 次,分辨率 8 cm^{-1} ,内置背景作为参照,每批样品采集 3 次,取平均光谱。每次使用完样品杯后用清洗剂、自来水、蒸馏水清洗,晾干,备用。

1.4 数据处理

利用 TQ-Analyst 软件,建立煎炸油掺杂量的近红外光谱模型,并用模型对验证集样品进行预测。利用 SPSS 18 软件,将验证集真实值(配制比例)与模型预测值进行配对 t 检验以判断模型可靠性。

2 结果与分析

2.1 光谱波段范围的确定

从图 1 可以看出,所有样品的光谱变化趋势基本一致,说明掺入不同比例煎炸油对植物油光谱无明显影响。其细微区别可能是在煎炸过程中,动物油脂在高温及空气存在的条件下与食物中的水分、蛋白质、淀粉等成分,发生一系列理化反应(如聚合、氧化裂变、水解、环化及异构化等)产生的物质导致。从样品原始光谱可看出,油样

中吸收基团的含量差异引起吸收峰大小区别。全光谱区域主要吸收峰在 6 000~5 600 cm^{-1} ,其中包括 C—H 键的一级倍频,二级倍频,合频信息及 O—H 键的一级倍频信息。样品中物质含量的信息主要是通过物质结构特征基团对近红外光谱吸收不同所表现出来。选择不同光谱区间,因此对不同光谱范围分别建立数学模型,并通过相关系数(r)及预测均方根误差(RMSEP)的数值来确定最佳光谱范围^[10],结果如表 1 所示。

由表 1 可知,全谱图与谱区在 6 000.0~4 000.0 cm^{-1} 的相关系数较优、预测均方根误差均较小,综合影响因子数的结果,在后续建立模型时将选用全谱波段。采用 PLS 建立全谱区模型,其中训练集的交叉验证均方根误差(RMSEP)值为 4.41,相关系数(r)能达到 0.983 9。

2.2 光谱预处理方法的确定

扫描过程中,由于高频噪音信号、光程的变化、光散射、斜坡背景等因素,会使光谱产生偏移或飘移。从图 1 可以看出,原始样品全谱图存在杂峰,即受到噪音干扰。为提高模型的准确性,选用固定光程的样品池进行光谱采集,采用平滑分别与导数处理中的一阶导数及二阶导数结合的方法对样品光谱进行预处理。其中,平滑方法有经典的 Savitzky-Golay 滤波及 Norris Derivative 滤波,主要是用于消除随机噪声、提高信噪比等以提高模型的适用性。而前期导数处理可能会造成噪声放大而使光谱毛糙,采用 Norris Derivative 可通过剔除无关的信息变量消除该影响并提高模型的拟合度及稳定性,因此采用这种平滑方法。

导数处理也是净化光谱图较常用的方法之一,主要

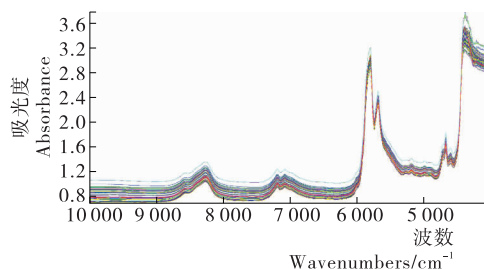


图 1 所有样品光谱全谱图

Figure 1 Spectral image of all samples

表 1 不同光谱范围的建模结果

Table 1 Model results in different frequency region

谱区/ cm^{-1}	因子数	r	RMSEP
全谱区	10	0.983 9	4.41
5 000.0~4 000.0	7	0.906 4	10.10
6 000.0~5 000.0	5	0.875 4	12.30
6 000.0~4 000.0	10	0.985 7	4.34
9 000.0~6 000.0	9	0.957 5	7.64

用于消除基线漂移,消除仪器背景干扰,分辨重叠峰信息的作用以及信号放大作用。由于信号放大作用对噪声信号同样起效,因此先进行平滑处理再进行导数处理。通过 PLS 法^[10]对掺入鸡油的植物油进行模型的建立,结果分别如图 2、3 及表 2 所示。

从图 2、3 可以看出,在 6 000.0~5 400.0 cm⁻¹ 及 4 800.0~4 400.0 cm⁻¹ 区间,谱图之间差异较大。

从表 2 可以看出,对光谱进行预处理后,所建立的模型参数整体更优,其中建模效果最好的是一阶导+平滑处理,相关系数达到 0.985 7, RMSEP 为 4.13。因此后续的光谱预处理使用一阶导数+平滑法。

2.3 预测模型的优化

测量过程中,可能会因为操作人员、样品光源及测量环境的细微变化产生异常样品,所以通过马氏距离剔除法将其剔除。采用 TQ-Analyst 软件中的光谱异常点 (Spectrum Outlier) 选项计算求得马氏距离,并通过一条

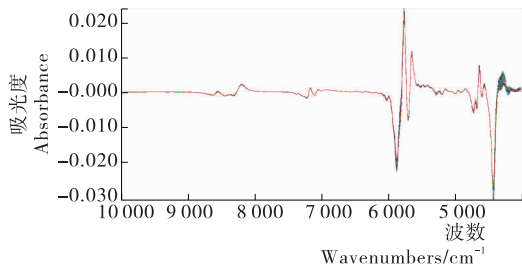


图 2 一阶导+平滑处理全谱图

Figure 2 The spectra processed by first derivative and smoothing

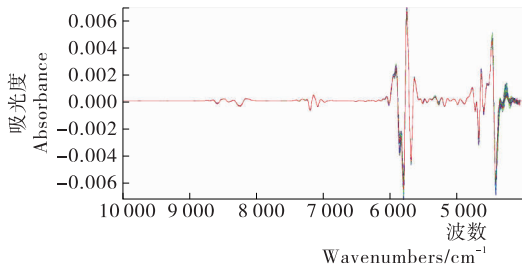


图 3 二阶导+平滑处理全谱图

Figure 3 The spectra processed by second derivative and smoothing

表 2 不同预处理方法对掺入煎炸动物油植物油建模结果比较

Table 2 The modeling results of vegetable oil adulteration with fried animal oil in different pretreatment

光谱预处理方法	因子数	相关系数	RMSEP
无处理原始光谱	10	0.983 9	4.41
一阶导+平滑	10	0.985 7	4.13
二阶导+平滑	8	0.962 8	7.86

垂直虚线将未通过检验的样品与其他样品分开,结果如图 4 所示。

从图 4 可看出,97 个样品通过检验,另外 3 个样品没有通过检验而被剔除。剔除后建模结果变化如表 3 所示。由表 3 可以看出,通过剔除异常点,相关系数可提高至 0.992 0,且 RMSEP 也降低至 3.11,剔除后模型精度有所提高。

2.4 模型可靠性检验

为检测模型的可靠性,以随机比例配制 30 个掺入煎炸动物油的植物油样品,采用建模时相同的前处理及扫描方法处理后利用所建模型预测,结果如表 4 所示。由表 4 可知,预测的 30 个样本,相对误差最大为-8.48%。说明该植物油中掺煎炸动物油含量的近红外模型具有较好的适用性。

为检验两组数据差异性,对真实值(配制比例)与预测值进行配对 *t* 检验,结果如表 5 所示。由表 5 可知,真实值(配制比例)与预测值差异不显著(*P*>0.05)。说明该模型适用于煎炸动物油掺入植物油的检测中。

3 结论

(1) 试验对共计 100 个掺入煎炸动物油的植物油样品进行近红外光谱扫描,后经光谱预处理、模型优化、模型可靠性检验等步骤建立掺入煎炸动物油的植物油模型。模型相关系数 *r* 达到 0.992 0, RMSEP 为 3.11,对预测样本集的预测结果经 *t* 检验显示差异不显著,表明该模型预测效果优良。该法速度快:单个样品可在 1 min 内出结果;简单:对操作者专业性要求不高;环保:无需任何试剂即可对样品进行检测;无损:无需破坏样品;成本低廉等特点。综上所述,试验方法可应用于煎炸动物油掺入植物油的检测中,为植物油及地沟油安全的快速检测

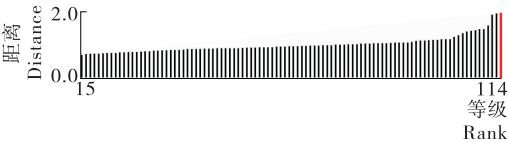


图 4 建模样品的马氏距离排序图

Figure 4 The sequence of samples' Mahalanobis distance

表 3 通过诊断后的掺入煎炸动物油植物油建模结果比较

Table 3 The modeling results of vegetable oil adulteration with fried animal oil after diagnose

预处理方法	因子数	相关系数	RMSEP
原始光谱	10	0.983 9	4.41
一阶导+平滑	10	0.985 7	4.13
剔除后	10	0.992 0	3.11

表 4 掺煎炸动物油植物油真实值与预测值的比较

Table 4 Prediction value vs actual value for vegetable oil adulteration with fried animal oil

编号	真实值/%	预测值/%	相对误差/%	编号	真实值/%	预测值/%	相对误差/%
1	25	27.07	8.28	16	12	11.89	-0.92
2	55	55.36	0.65	17	33	32.67	-1.00
3	28	27.06	-3.36	18	62	58.66	-5.39
4	64	59.53	-6.98	19	24	25.46	6.08
5	82	82.38	0.46	20	35	36.85	5.29
6	66	64.30	-2.58	21	78	74.16	-4.92
7	37	37.67	1.81	22	32	31.95	-0.16
8	45	46.56	3.47	23	50	47.86	-4.28
9	70	66.42	-5.11	24	24	25.46	6.08
10	90	91.10	1.22	25	20	20.56	2.80
11	30	31.61	5.37	26	75	75.66	0.88
12	10	9.78	-2.20	27	80	78.40	-2.00
13	56	58.16	3.86	28	40	42.81	7.03
14	38	37.95	-0.13	29	65	67.27	3.49
15	72	69.29	-3.76	30	60	54.91	-8.48

表 5 植物油掺入动物油的真实值与模型预测值的 *t*-检验

Table 5 The *t*-test of actual data versus predictive value for vegetable oil adulteration with fried animal oil

均值	标准差	均值的 标准误差	95%置信区间		<i>t</i>	自由度	P 值
			下限	上限			
0.306 33	2.178 39	0.397 72	-0.507 09	1.119 76	0.770	29	0.447

方法提供了一种可借鉴的方法。

(2) 试验建模所收集的样本较有限,故该模型应用时有一定局限性。为提高模型的实用性及预测准确性,可在后续研究中收集足够多的样本以覆盖实际生活中可能遇到的各种类型的油样。

参考文献

[1] 李娟,梁漱玉. 近红外快速无损检测食用油品质的研究进展[J]. 食品与机械, 2016, 32(11): 225-228.

[2] 王薇,殷其亮,秦玉珍. 地沟油检测技术综述[J]. 电子测试, 2016(16): 121-122.

[3] 王龙星,金歌曲,王淑秋,等. 非正常食用油鉴别新方法(一): 三种辣椒碱残留量的液相色谱-质谱分析[J]. 色谱, 2012, 30(1): 1 094-1 099.

[4] 黄伟,郑建军,徐建华. 地沟油的安全快速检测研究[J]. 山东科技大学学报, 2010(6): 51-53.

[5] 金静,王龙星,陈吉平,等. 非正常食用油鉴别新方法(二): 特征奇数碳脂肪酸的多维气相色谱-质谱检测[J]. 色谱, 2012, 30(11): 1 100-1 107.

[6] 王婉,于清峰,肖莹,等. 高效液相色谱-荧光衍生法快速测定地沟油中的长链脂肪酸[J]. 分析化学, 2017, 45(5): 770-776.

[7] 李凯凯,张会明,姚海波. 原子吸收光谱法鉴别地沟油的方

法探讨[J]. 广州化工, 2014, 42(16): 93-94, 108.

[8] 杨扬,殷乐,尹芳华,等. 几种食用油的核磁共振光谱特征与地沟油的快速检测[J]. 中国油脂, 2015, 40(7): 45-50.

[9] 梁丹. 基于近红外光谱技术的食用油品质快速检测方法研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009: 1.

[10] 李娟,李忠海,付湘晋. 稻谷新陈度近红外快速无损检测的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 32(8): 2 126-2 130.

[11] 刘燕德,李铁凡,龚志远,等. 鸭梨黑心病可见/近红外漫透射光谱在线检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(12): 3 714-3 718.

[12] 花锦,赵悠悠,高媛惠,等. 基于近红外技术快速测定不同鲜肉中脂肪含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(11): 3 424-3 429.

[13] 涂斌,宋志强,郑晓,等. 基于激光近红外的稻米油掺伪定性-定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(6): 1 539-1 545.

[14] 薛雅琳,王雪莲,张蕊,等. 食用植物油掺伪鉴别快速检验方法研究[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(10): 116-118.

[15] 张丙芳,苑立波,孔庆明,等. 近红外光谱技术快速鉴别地沟油与食用植物油的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(10): 2 723-2 727.

[16] 沈雄. 基于近红外光谱的餐饮废弃油脂快速鉴别模型及优化研究[D]. 武汉: 武汉工业学院, 2012: 31.