

DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.07.025

芝麻油掺伪的近红外透射光谱检测技术*

刘燕德 万常斓

(华东交通大学机电学院,南昌 330013)

【摘要】 采用近红外光谱技术结合间隔偏最小二乘法分别建立芝麻油中掺入大豆油、玉米油和花生油的定量检测模型。实验配制不同比例的掺假芝麻油混合样品,采集样品在 $4\ 000 \sim 12\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的近红外透射光谱,把数据分为校正集与预测集。将 $4\ 420 \sim 12\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 波段的光谱进行各种预处理,最佳方法为平滑预处理,并利用间隔偏最小二乘波长筛选法(iPLS)选取光谱特征波段,最后采用偏最小二乘法建立掺假芝麻油的定标模型。结果显示:3种掺假芝麻油的PLS模型预测相关系数分别达到0.998、0.999、0.999,预测均方根误差分别为0.24%、0.24%和0.19%,具有较高的预测精度。实验证明近红外光谱技术对芝麻油掺假的快速检测具有可行性。

关键词: 芝麻油 掺假 间隔偏最小二乘法 近红外透射光谱

中图分类号: O657.33; TS227 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2012)07-0136-05

Analysis of Sesame Oil Adulteration Using Near Infrared Transmission Spectroscopy

Liu Yande Wan Changlan

(School of Mechanical Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract

Near-infrared spectroscopy (NIRS) quantitative detection models of sesame oil adulterated respectively with soybean oil, corn oil and peanut oil were established by interval partial least squares (iPLS). Mixed samples of sesame and adulterated oils with different proportions were scanned by using a FT-NIR spectrometer and the near infrared transmission spectra were collected in $4\ 000 \sim 12\ 000\ \text{cm}^{-1}$ region which divided into calibration and prediction set. The spectra in $4\ 420 \sim 12\ 000\ \text{cm}^{-1}$ region was pretreated with different ways and the best was Savitzky - Golay moving. The characteristic wavelength bands were selected by iPLS and the quantitative models were established by PLS finally. The results showed that predicted correlation coefficients of the models built with PLS for three kinds of vegetable oil reached to 0.998, 0.999, 0.999 respectively, while the root mean square error of prediction were 0.24%, 0.24%, 0.19%, which have high accuracy. The experiments proved that NIRS technique used for rapid detection of adulterated oil in sesame oil possesses certain feasibility.

Key words Sesame oil, Adulteration, Interval partial least squares, Near-infrared spectroscopy

引言

目前,对芝麻油掺假的检测主要有色谱法、紫外分光光度法、高效液相色谱法等^[1]。但这些方法均因样品预处理复杂,分析速度较慢,且对检测人员要

求较高而不能满足市场快速检测的需要。近红外光谱分析技术(NIRS)以其不破坏样品、操作简单、稳定性好、效率高、无污染等特点,已广泛应用于农业、食品工业、烟草、酿造、化妆品等领域^[2]。刘福莉等^[3]以8种食用油的43个样品为对象,采用傅里叶

收稿日期:2011-08-15 修回日期:2011-09-06

*国家自然科学基金资助项目(61178036)、科技部农业科技成果转化资金资助项目(2011GB2C500008)、江西省主要学科科学技术带头人培养对象计划资助项目(2009DD00700)和江西省对外科技合作计划资助项目(2009BHB15200)

作者简介:刘燕德,教授,博士,主要从事光机电技术及应用研究,E-mail: jxliuyd@163.com

变换近红外透射光谱,利用聚类分析法对图谱进行定性分类鉴别,判别模型对预测集样品的准确率达到100%。Christy A A等^[4]利用近红外光谱结合主成分分析法与偏最小二乘法对橄榄油掺假进行分析,结果表明此方法可以快速鉴别掺假类型,并对掺假成分进行定量分析。

本文利用傅里叶变换近红外光谱仪采集掺假芝麻油透射光谱,应用间隔偏最小二乘法筛选油样原始光谱特征波段,对近红外光谱进行不同预处理后结合偏最小二乘法对掺假成分建立定量分析模型,分析傅里叶变换近红外光谱法检测芝麻油掺假的可行性。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

TENSOR37型傅里叶变换近红外光谱仪(Bruker Optics Inc.),配有RT-InGaAs检测器和透射样品腔附件。OPUS光谱采集软件(version 6.5; Bruker Optik GmbH, Germany), Matlab 10.0和Unscrambler(version 10.1; CAMO AS, Trondheim, Norway)化学计量学分析软件。

1.2 实验样品

本实验中的芝麻油、花生油、大豆油和玉米油均为购于超市的品牌纯油。3组各双份掺假芝麻油分别由质量分数均为5%~20%的大豆油、玉米油和花生油配制而成,共66份备用。将配置好的掺假芝麻油每份30g置于烧杯中,使用搅拌器充分混匀。

1.3 光谱采集

将上述搅拌均匀的掺假油样置于光程为10mm的玻璃比色管中,以空气为参比进行近红外透射光谱采集。近红外扫描范围为4000~12000 cm^{-1} ,扫描次数为32次,分辨率为8 cm^{-1} 。每个样品取样5次,并采集各次光谱,每种掺假油共110条光谱,并以77个数据作为校正集,33个作为预测集进行建模。实验环境温度25 $^{\circ}\text{C}$,样品近红外光谱如图1所示。从图中可以看出,纯芝麻油和掺假芝麻油的

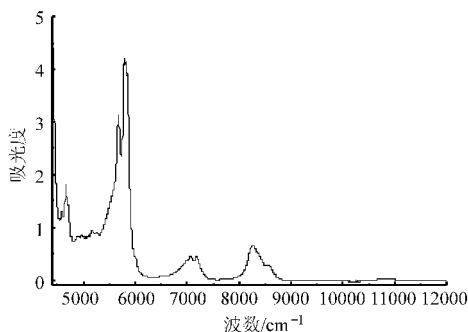


图1 纯芝麻油和掺假芝麻油的近红外光谱

Fig.1 FT-NIR spectrum of pure and adulterated sesame oil

原始光谱非常相似。

1.4 模型建立与质量评价

为提高有效信息率,选择合适的谱区来构建模型,实验采用间隔偏最小二乘法(iPLS)对近红外光谱数据进行波段筛选,并将光谱经一阶导数、平滑处理和多元散射校正(MSC)等方法进行预处理,最后采用PLS建立定量分析模型。利用Matlab 10.0软件编写程序进行波段筛选和Unscrambler 10.1分析软件中的PLS1进行模型构建,通过比较模型的实际值与预测值的相关系数、校正均方根误差(RMSEC)、预测均方根误差(RMSEP)和交互验证均方根误差(RMSECV)来衡量模型的质量^[5]。

2 结果与分析

2.1 光谱预处理

采集的近红外光谱往往受到基线漂移、高频随机噪声、光散射等影响,导致近红外光谱的基线漂移和光谱的不重复,因此需要进行光谱预处理来消除噪声。采用平滑处理、一阶导数、多元散射校正(MSC)等预处理方法对原始光谱的吸光度进行预处理,可以尽可能剔除与样品自身无关的信息,提高数学模型的预测能力和稳健性^[6]。由于系统样品光谱曲线在尾部有较大的噪声,所以选用4420~12000 cm^{-1} 波段的光谱进行PLS建模,所建模型的校正和预测集的结果见表1(其中 R_c 为校正集相关系数, R_p 为预测集相关系数)。由比较得知,3种植物油的原始光谱经过平滑预处理后,结合偏最小二乘法回归建模所得的相关系数均最佳,预测均方根误差最小,模型的预测精度最高。

2.2 光谱波段选择

本文采用间隔偏最小二乘波长筛选法(iPLS)对光谱进行特征波段选取,以达到所建的PLS模型预测能力最强。将4420~12000 cm^{-1} 光谱区域划分为10个等宽的子区间,在每个子区间上进行PLS回归,建立掺假油的局部回归模型。以交互验证均方根误差为各模型的精度衡量标准,分别比较全光谱模型和各局部模型的精度,小于全光谱模型的RMSECV,即确定为光谱的特征波段^[7]。大豆油作为掺假油的特征波段区间选为5、6、7、8、9、10;花生油作为掺假油的特征波段区间选为2、5、6、7、8、9、10;玉米油作为掺假油的特征波段区间选为1、2、5、7、8、9、10。而精度最高的局部模型所在的7区间为第一入选区间,经过联合区间数的增加,所建立的PLS模型的交互验证均方根误差逐渐变小;但随着

联合区间数继续增加, RMSECV 逐渐变大。当 3 种掺假油所建模型的 RMSECV 达到最小时, 所选的区

间号均为 5、6、7、8。使用所选区间建立 PLS 模型, 其验证集与预测集的结果如表 2 所示。

表 1 光谱经不同预处理后 PLS 定标内部交互验证比较

Tab. 1 Comparison of PLS quantitative models with various spectra pretreatments

掺假油类型	光谱预处理方法	主因子数	校正结果		预测结果	
			R_c	RMSEC/%	R_p	RMSEP/%
大豆油	原始光谱	9	0.996	0.40	0.986	0.78
	平滑处理	8	0.996	0.41	0.987	0.74
	多元散射校正	7	0.996	0.42	0.983	0.86
	一阶微分	20	0.995	0.47	0.972	1.13
	二阶微分	19	0.953	1.46	0.702	3.48
玉米油	原始光谱	11	0.987	0.74	0.963	1.36
	平滑处理	12	0.992	0.62	0.980	1.00
	多元散射校正	11	0.990	0.67	0.971	1.22
	一阶微分	14	0.966	1.23	0.912	2.08
	二阶微分	13	0.881	2.27	0.701	3.98
花生油	原始光谱	9	0.992	0.57	0.980	0.98
	平滑处理	8	0.992	0.60	0.988	0.74
	多元散射校正	7	0.993	0.54	0.982	0.98
	一阶微分	19	0.989	0.69	0.958	1.45
	二阶微分	20	0.971	1.14	0.877	2.37

表 2 iPLS 所选的不同波段建模结果比较

Tab. 2 Comparison of results with different wavelengths

掺假油类型	光谱波段/ cm^{-1}	主因子数	校正结果		预测结果	
			R_c	RMSEC/%	R_p	RMSEP/%
大豆油	1 573 ~ 2 358	7	0.999	0.17	0.998	0.24
	2 359 ~ 2 751	6	0.995	0.50	0.994	0.54
	1 573 ~ 3 144	5	0.994	0.52	0.993	0.62
	4 420 ~ 12 000	9	0.996	0.40	0.986	0.78
玉米油	1 573 ~ 2 358	7	0.999	0.21	0.998	0.25
	2 359 ~ 2 751	7	0.994	0.53	0.993	0.59
	1 573 ~ 3 144	8	0.999	0.19	0.999	0.24
	4 420 ~ 12 000	11	0.987	0.74	0.963	1.36
花生油	1 573 ~ 2 358	6	0.999	0.16	0.998	0.24
	2 359 ~ 2 751	8	0.995	0.43	0.994	0.49
	1 573 ~ 3 144	6	0.999	0.18	0.999	0.19
	4 420 ~ 12 000	9	0.992	0.57	0.980	0.98

2.3 定标模型的建立

2.3.1 掺大豆油含量的数学模型

在选定的光谱预处理方法以及光谱特征波段的条件下, 即在 $1\ 573 \sim 2\ 358\ \text{cm}^{-1}$ 波段内, 经 Savitzky - Golay 平滑 (五点二次平滑) 处理后, 最佳主因子数为 7, 采用 PLS 法将样品的近红外光谱数据与芝麻油中大豆油含量建立校正模型。模型的校正集相关系数 R_c 为 0.999, 校正均方根误差为 0.17%, 预测集相关系数 R_p 为 0.998, 预测均方根误差为 0.24%, 可见该模型的相关性很好, 模型预测精度高。预测效果如图 2 所示。

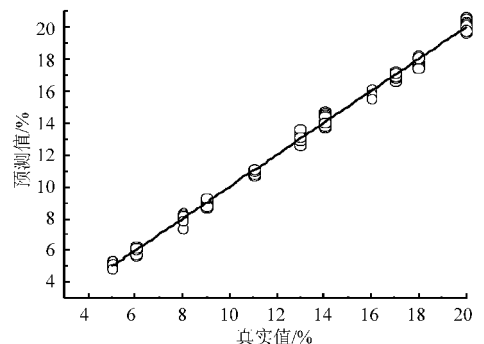


图 2 芝麻油中大豆油含量预测值与真实值相关关系

Fig. 2 Plots of prediction values and true values of content of soybean oil in sesame oil

2.3.2 掺玉米油含量的数学模型

在选定的光谱预处理方法以及光谱特征波段的条件下,即在 $1\ 573 \sim 3\ 144\ \text{cm}^{-1}$ 波段内,经过 Savitzky-Golay 平滑(七点二次平滑)处理后,在选择主因子数为 8 时,建立芝麻油中玉米油含量的 PLS 校正模型。该模型的校正集相关系数 R_c 为 0.999,校正均方根误差为 0.19%,预测集相关系数 R_p 为 0.999,预测均方根误差为 0.24%,预测效果如图 3 所示。

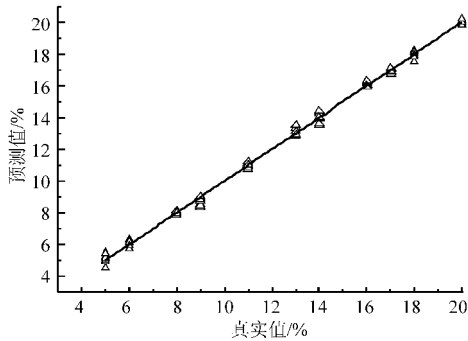


图 3 芝麻油中玉米油含量预测值与真实值相关关系

Fig.3 Plots of prediction values and true values of content of corn oil in sesame oil

2.3.3 掺花生油含量的数学模型

在 $1\ 573 \sim 3\ 144\ \text{cm}^{-1}$ 波段内,经 Savitzky-Golay 平滑(七点二次平滑)处理后,在主因子数为 6,建立芝麻油中花生油含量的 PLS 校正模型。该模型的校正集相关系数 R_c 为 0.999, RMSEC 为 0.18%,预测集相关系数 R_p 为 0.999, RMSEP 为 0.19%,预测

效果如图 4 所示。

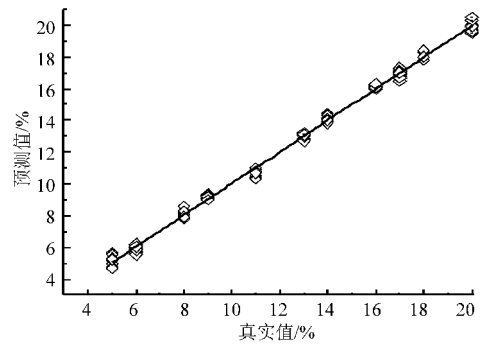


图 4 芝麻油中花生油含量预测值与真实值相关关系

Fig.4 Plots of prediction values and true values of content of peanut oil in sesame oil

3 结束语

应用傅里叶变换近红外透射光谱法分别检测了芝麻油掺入大豆油、花生油以及玉米油含量的定量分析模型和方法,分析了不同预处理方法对模型精度的影响,探讨了间隔偏最小二乘法进行波段选择对模型预测能力的提高。结果表明:大豆油、玉米油和花生油在光谱区间 $1\ 573 \sim 3\ 144\ \text{cm}^{-1}$ 结合平滑预处理建模,均可大大提高模型的预测能力和稳健性。实验表明:近红外光谱技术结合间隔偏最小二乘特征波段选择方法可以检测 3 组芝麻油中掺入大豆油、花生油和玉米油的含量,并可提高数学模型的预测能力与精度,为芝麻油掺假快速检测提供了一种检测方法。

参 考 文 献

- 刘福莉,陈华才. 近红外透射光谱法检测三组分食用调和油含量的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(8):2 099 ~ 2 102.
Liu Fuli, Chen Huacai. Rapid determination of the components in ternary blended edible oil using near infrared transmission spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(8):2 099 ~ 2 102. (in Chinese)
- 翁欣欣,陆峰,王传现,等. 近红外光谱-BP 神经网络-PLS 法用于橄榄油掺杂分析[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(12):3 283 ~ 3 287.
Weng Xinxin, Lu Feng, Wang Chuanxian, et al. Discriminating and quantifying potential adulteration in virgin olive oil by near infrared spectroscopy with BP-ANN and PLS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009,29(12):3 283 ~ 3 287. (in Chinese)
- 刘福利,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]. 中国计量学院院报,2008,19(3):278 ~ 282.
Liu Fuli, Chen Huacai, Jiang Liyi, et al. Rapid discrimination of edible oil by near infrared transmission spectroscopy using clustering analysis [J]. Journal of China Jiliang University, 2008,19(3):278 ~ 282. (in Chinese)
- Christy A A, Sumaporn Kasemsumran, Du Yiping, et al. The detection and quantification of adulteration in olive oil by near-infrared spectroscopy and chemometrics [J]. Analytical Sciences,2004,20(6):935 ~ 940.
- 孙旭东,章海亮,欧阳爱国,等. 南丰蜜桔可溶性固形物近红外特征波段选择[J]. 农业机械学报,2009,40(7):129 ~ 132.
Sun Xudong, Zhang Hailiang, Ouyang Aiguo, et al. Selection of NIR characteristic wavelength bands for soluble solids content in Nanfeng mandarin fruit [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009,40(7):129 ~ 132. (in Chinese)
- 冯利辉,刘波平,张国文,等. 芝麻油中掺入菜籽油的近红外光谱研究[J]. 食品科学,2009,30(18):296 ~ 299.

- Feng Lihui, Liu Boping, Zhang Guowen, et al. Near infrared spectroscopic determination of sesame oil adulterated with rapeseed oil [J]. Food Science, 2009,30(18):296~299. (in Chinese)
- 7 邹小波,赵杰文,夏蓉,等. 果糖度近红外光谱小波去噪和 iPLS 建模[J]. 农业机械学报,2006,37(6):79~82.
Zou Xiaobo, Zhao Jiewen, Xia Rong, et al. Near infrared determination of sugar content in apples based in multi-resolution decomposition and interval partial least square (iPLS) method [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2006,37(6):79~82. (in Chinese)
- 8 张淑娟,张海红,赵艳茹,等. 鲜枣可溶性固形物可见/近红外光谱检测建模方法比较[J]. 农业机械学报,2012,43(3):108~112.
Zhang Shujuan, Zhang Haihong, Zhao Yanru, et al. Comparison of modeling methods of fresh jujube soluble solids measurement by NIR spectroscopy [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012,43(3):108~112. (in Chinese)
- 9 吴静珠,徐云. 基于 CARS-PLS 的食用油脂脂肪酸近红外定量分析模型优化[J]. 农业机械学报,2011,42(10):162~166.
Wu Jingzhu, Xu Yun. NIR quantitative model optimization of fatty acid in edible oil based on CARS-PLS[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011,42(10):162~166. (in Chinese)
- 10 吴瑞梅,岳鹏翔,赵杰文,等. 特征变量筛选在近红外光谱测定绿茶汤中茶多酚的应用[J]. 农业机械学报,2011,42(12):154~157,163.
Wu Ruimei, Yue Pengxiang, Zhao Jiewen, et al. Application of characteristic variables selection in determination of polyphenols content in green tea infusion by near infrared spectroscopy [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011,42(12):154~157,163. (in Chinese)
- 11 于修焯,杜双奎,李志西,等. 基于傅里叶红外光谱重组技术的食用油检测改进研究[J]. 农业机械学报,2009,40(10):129~134.
Yu Xiuzhu, Du Shuangui, Li Zhixi, et al. Improved application of FTIR spectral reconstitution technique in edible oils analysis[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009,40(10):129~134. (in Chinese)

~~~~~

(上接第 103 页)

- 7 施卫东,李启峰,陆伟刚,等. 基于 CFD 的离心泵轴向力计算与试验[J]. 农业机械学报,2009,40(1):60~63.  
Shi Weidong, Li Qifeng, Lu Weigang, et al. Estimation and experiment of axial thrust in centrifugal pump based on CFD [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009,40(1):60~63. (in Chinese)
- 8 马旭丹,吴大转,王乐勤. 多级离心泵轴向力平衡装置的设计与分析[J]. 农业工程学报,2010,26(8):108~112.  
Ma Xudan, Wu Dazhuan, Wang Leqin. Design and analysis of an axial thrust balancing device for multistage centrifugal pumps [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2010,26(8):108~112. (in Chinese)
- 9 牟介刚,李思,郑水华,等. 多级离心泵叶轮级间泄漏对轴向力的影响[J]. 农业机械学报,2010,41(7):40~44.  
Mou Jiegang, Li Si, Zheng Shuihua, et al. Influence of interstage leakage on the axial force of the multistage centrifugal pump [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010,41(7):40~44. (in Chinese)
- 10 张启华,施卫东,陆伟刚,等. 新型深井离心泵轴向力的数值计算及平衡分析[J]. 排灌机械,2007,25(6):7~10.  
Zhang Qihua, Shi Weidong, Lu Weigang, et al. Numerical calculation of axial force and balancing on new type deep well pump [J]. Drainage and Irrigation Machinery, 2007,25(6):7~10. (in Chinese)
- 11 周岭,施卫东,陆伟刚,等. 深井离心泵数值模拟与试验[J]. 农业机械学报,2011,42(3):69~73.  
Zhou Ling, Shi Weidong, Lu Weigang, et al. Numerical simulation and experiment on deep-well centrifugal pump [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011,42(3):69~73. (in Chinese)
- 12 Lu Weigang, Zhou Ling, Zhang Desheng, et al. Unsteady flow numerical analysis of new-type deep well pump under multi-conditions [C] // Proceedings of the ASME 2010 3rd Joint US-European Fluids Engineering Summer Meeting (FEDSM2010), 2010, 1: 647~652.
- 13 袁寿其,李红,施卫东,等. 新型喷灌装备设计理论与技术[M]. 北京:机械工业出版社,2011.
- 14 周岭,施卫东,陆伟刚,等. 井用潜水泵导叶的正交试验与优化设计[J]. 排灌机械工程学报,2011,29(4):312~315.  
Zhou Ling, Shi Weidong, Lu Weigang, et al. Orthogonal test and optimization design of submersible pump guide vanes [J]. Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering, 2011,29(4):312~315. (in Chinese)
- 15 王洪亮,施卫东,陆伟刚,等. 深井离心泵的水力设计和二次回归正交试验[J]. 排灌机械工程学报,2010,28(6):479~483.  
Wang Hongliang, Shi Weidong, Lu Weigang, et al. Hydraulic design and quadratic regression orthogonal experiment of deep well centrifugal pumps [J]. Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering, 2010,28(6):479~483. (in Chinese)