

文章编号:2095-7386(2016)01-0013-04

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2016.01.003

运用近红外光谱技术快速测定植物食用油的过氧化值

彭 博,涂 斌,陈 志,郑 晓

(武汉轻工大学 机械工程学院,湖北 武汉 430023)

摘 要: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。收集6种共61份植物食用油样品采集其近红外光谱数据,在Matlab平台上对光谱数据进行处理建模。采用多元散射校正(MSC)、正交信号校正(OSC)、标准正态变量变化和去趋势技术联用算法(SNV-DT)分别对原始光谱进行预处理,并使用支持向量机(SVM,Support Vector Machine)建立回归模型,其中分别采用网格搜索算法(CV)以及粒子群算法(PSO)对SVM惩罚参数C和RBF核函数参数g进行优化建模,旨在找出一种光谱预处理和参数优化联用的方法。实验结果表明在SNV-DT与粒子群算法联用的这种方法要优于其他,预测集和校正集的相关系数分别为90.139%和99.999%,并且成功的从61份植物食用油样品中分辨出了14份过氧化值超标油。实验结果证明了采用近红外光谱技术可以快速准确的预测植物食用油的过氧化值,实现对植物食用油合格与否进行判别,具有较强的实用价值和推广价值。

关键词:植物油;近红外光谱技术;支持向量机;过氧化值

中图分类号: TS 227

文献标识码: A

Rapid determination of peroxide value of plant by near infrared spectroscopy

PENG Bo, TU Bing, CHEN Zhi, ZHENG xiao

(School of Mechanical Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: Using near infrared spectroscopy technology to build a fast and accurate method for predicting the peroxide value of plant oil. We collected a total of 61 six kinds of plant oil samples collected its near-infrared spectral data and modeling the spectral data in the Matlab platform. The original spectra were pretreated by using multiple scatter correction (MSC), orthogonal signal correction (OSC), standard normal variable variation and De-trending (SNV-DT). And using support vector machine (SVM, Support Vector Machine) to build regression model. The SVM penalty parameters C and RBF kernel function parameters G are optimized by using the grid search algorithm (CV) and particle swarm optimization(PSO). It aims to find a spectral preprocessing and parameter optimization in combination with the methods. Experimental results show that this method SNV-DT and particle swarm algorithm combined with better than others. Prediction set and calibration set correlation coefficients were 90.139% and 99.999%, and the successful resolution of edible oils from 61 plant samples out of the 14 parts of the peroxide value exceeded oil. Experimental results show that using near infrared spectroscopy can quickly and accurately predict the peroxide value of plant oil, oil plants to achieve the qualified or not to discriminate, with a strong practical value

收稿日期:2015-11-02.

作者简介:彭博(1990-),男,硕士研究生,E-mail:328484404@qq.com.

and promotional value. Experimental results prove the using near infrared spectroscopy technology can quickly and accurately predict the peroxide value, realization of plant oil is qualified or not to judge, has a strong practical value and popularization value.

Key words: plant oil; near infrared spectroscopy; support vector machine; peroxide value

1 引言

植物食用油含有许多人体所需的重要营养成分,在我们日常饮食生活中也是必不可少的^[1]。然而随着植物食用油价格不断的提高,其安全问题却日趋严重,许多不法商家为了牟取暴利,滥竽充数将大量未达到国家标准的食用油和经过处理的餐饮废弃油回流市场,危害着消费者的生命健康。据国外学者 Choe E, Min D B 等人研究表明,食用油在贮藏或使用过程中易受光、氧、微生物和酶作用发生氧化反应,生成过氧化物^[2]。表示油脂和脂肪酸等被氧化的程度的指标即是过氧化值,以过氧化物的毫摩尔数表示,因此餐饮废弃油和储存时间较长的食用油,其过氧化值是超标的^[3]。长期食用过氧化值超标的植物油会对人体健康非常不利,考虑到国标中对正常食用植物油中过氧化值的限量一般不超过 7.5 mmol/kg,所以当过氧化值超出国标限量 7.5 mmol/kg,即可判定该植物食用油不合格^[4]。因此,建立一种准确、简单、快速检测植物食用油过氧化值的检测技术方法,对监控食用油安全和维护消费者利益具有重要意义。

目前测定食用植物油中过氧化值的方法一般为碘量法,是油脂过氧化值测定的国际通用方法,由 Wheeler 于 1932 年建立,随后经过多次改进。其原理是利用碘化钾来和油脂氧化后生产的物质反应产生游离碘,再用硫代硫酸钠滴定^[5]。此法需要消耗大量有机溶剂,如冰乙酸、异辛烷、硫代硫酸钠等,而且测定过程十分繁琐,同时也比较容易受人为影响而对结果产生误差,所以不能满足现场准确、简单、快速的检测要求。近红外光谱技术是 20 世纪 70 年代发展起来的一种快速、无损的检测技术,利用光谱分析法对物质的成分与结构进行分析,具有成本低、无需复杂前处理、环保等特点^[6],现已广泛运用于农业^[7]、医药^[8]、石油化工^[9]等众多领域,其中近红外光谱结合支持向量机的方法在定量分析中也有着重要的运用^[10-12]。本文主要研究将近红外光谱技术与支持向量机相结合,建立食用植物油过氧化值的回归模型,分析比较不同预处理方法以及参数优化方法对模型性能的影响,从而选出最优的联用方法,实现对食用植物油过氧化值的准确快速检测,进

而辨别植物食用油是否合格。

2 实验与方法

2.1 实验样品

样品来源于武汉各超市不同品牌的大豆油、花生油、菜籽油、葵花籽油、玉米油(过氧化值初始值均符合国家标准)以及本小组在武汉各地区搜集到的“过氧化值超标油”共 6 种 61 份食用植物油样品(见表 1)。

表 1 食用植物油测试样品 /份

种类	大豆油	菜籽油	葵花油	玉米油	花生油	超标油
数量	6	10	10	10	11	14
总计	61					

2.2 实验仪器与软件

实验中采用由本课题组研发的激光近红外植物油品质快速检测仪采集光谱,仪器的主机是由北京凯元盛世科技发展有限公司所提供的 Ax-sunXL410 型号激光近红外光谱仪。光谱测定范围为 1 350—1 800 nm,扫描次数为 32 次,分辨率为 3.5 cm⁻¹,测量方式为投射。选用 2 mm 光程的石英比色皿,温控范围为 20 ℃—100 ℃,实验中采用仪器自带的软件完成样品图谱采集。使用美国 Math Works 公司的 MATLAB_R2012a,完成数据预处理和建模以及预测步骤。

2.3 光谱采集

光谱采集流程:保持室内温度(25 ℃)、湿度、光线的基本一致。将装有油样的试剂瓶放入恒温水浴锅中加热稳定至 60 ℃,接着设置仪器内部温控装置温度设置为 60 ℃。用移液枪将加热好的试剂瓶内油脂样品移至 2 mm 比色皿中,接着将比色皿放入样品池中,加热至 60 ℃,恒温稳定 1min,然后采集图谱。每个油脂样品装样 3 次,最后采集 3 次稳定的谱图取其平均图谱作为最终图谱,图 1 为采集到的原始光谱图。

2.4 预处理方法

通过大量实验研究发现,在建模前对光谱进行不同的预处理,对模型性能产生的影响也大不相同^[13]。因此预处理方法选取好坏决定了校正模型的预测性能和适用范围。试验中,对校正集样本和预测集样本,分别采用标准正态变量变化和去趋势

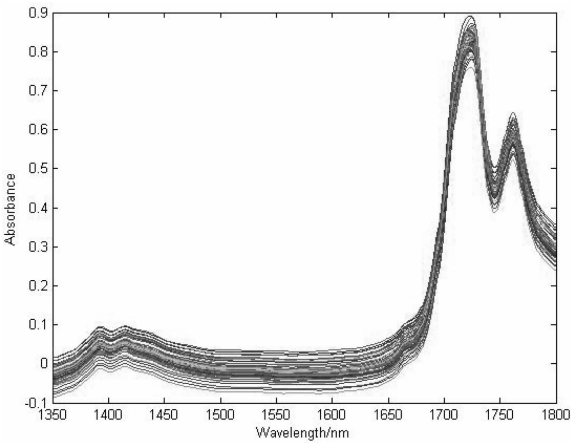


图1 测试油样原始光谱图

技术联用算法(SNV-DT)用来消除光谱的基线漂移及光程的影响;多元散射校正(MSC)用来去除采集光谱过程中比色皿的镜面反射及样品不均匀性造成的噪声;正交信号校正(OSC)用来对光谱数据进行投影以消除光谱阵中与待测组分无关的信息,从而达到简化模型提高其预测能力的目的。RWA 则为未经过预处理的原始光谱数据。图2 为采用 SNV-DT 预处理方法所得光谱图。

2.5 建模方法

支持向量机回归(SVR)常用于定量预测分析中,研究表明 SVM 中误差惩罚因子 C 和径向基(RBF)核函数参数 g 是影响 SVM 性能的关键因素^[14]。因此实验中通过选取最优的参数组合(C, g)来得到一个预测相关系数高的回归模型,并分别采用网格搜索算法(CV)和粒子群算法(PSO)对参数组合(C, g)进行优化。

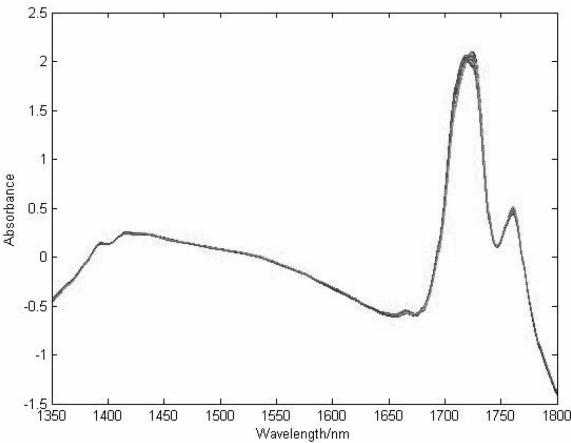


图2 SNV-DT 预处理后测试油样光谱图

3 分析与讨论

3.1 粒子群算法寻优建模

采用 PSO 进行参数寻优时具体参数设置如下:初始种群数目设为 20,学习因子初始值设定为 C1 = 1.5, C2 = 1.7,进化速度初始值为 0.6,进化速度更新弹性系数初始值为 1,种群更新速度弹性系数初始值为 1,交互验证参数 V 为 5,在 0—1 000 的范围内对组合参数(C, g)进行全局最优选择,以准确率构造粒子群算法的适应度函数,当迭代 100 次时迭代终止。迭代终止后,选择适应度值最高的组合参数作为最终的参数参与建模。表2 为 RWA(原始光谱数据)和分别经过 SNV-DT、OSC、MSC 三种预处理方法的粒子群寻优结果。

表2 三种预处理方法粒子群寻优结果

优化算法	预处理方法	参数		测试集		校正集	
		C	g	R/%	MSE	R/%	MSE
粒子群寻优 (PSO)	RWA	0.1	7.334 8	77.230 1	5.286 9	98.749 9	1.075 6
	SNV-DT	100 0	16.307 7	90.139	2.148 6	99.999 9	0.000 1
	OSC	601.23	8.484 2	80.894 4	6.331 4	93.221 5	5.724 7
	MSC	100 0	15.004 8	86.705	2.648 8	94.517 9	4.299 8

由表2 可知,经过 SNV-DT 预处理后的模型正确率最高,其中校正集均方误差为 0.000 1 (mmol/kg),相关系数为 99.999 9%。预测集均方误差为 2.148 6 (mmol/kg),相关系数为 90.139%。图3 为采用 SNV-DT 预处理后适应度曲线,图4 为采用 SNV-DT 预处理后测试集的过氧化值预测结果图(图中纵坐标的 7.5 为过氧化值合格标准,超过即为不合格)。

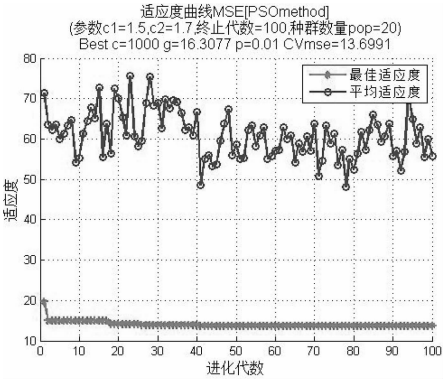


图3 SNV-DT 预处理后适应度曲线

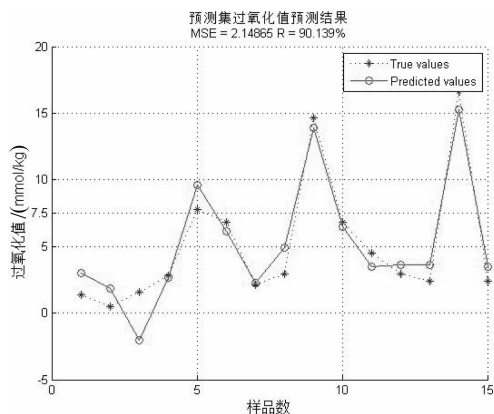


图4 SNV-DT 预处理后测试集的过氧化值预测结果图

3.2 网格搜索算法寻优建模

网格搜索算法是将 C 和 g 分别取 M 个值和 N

表3 原始光谱和 SNV-DT、OSC、MSC 三种预处理方法的网格寻优结果

优化算法	预处理方法	参数		测试集		校正集	
		C	g	R	MSE	R	MSE
网格搜索寻优 (CV)	RWA	102.4	4	79.224 8%	4.674	97.892 3%	1.920 8
	SNV-DT	100.0	16	90.176 7%	2.373 2	98.490 2%	1.607 7
	OSC	64	16	80.382 7%	6.881 6	93.160 8%	6.006 1
	MSC	102.4	16	86.572 3%	2.681	94.727 4%	4.127

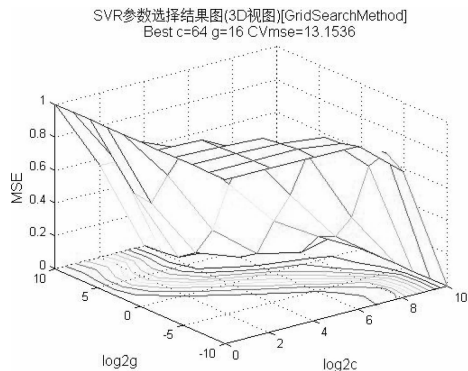


图5 SNV-DT 预处理后参数选择结果图

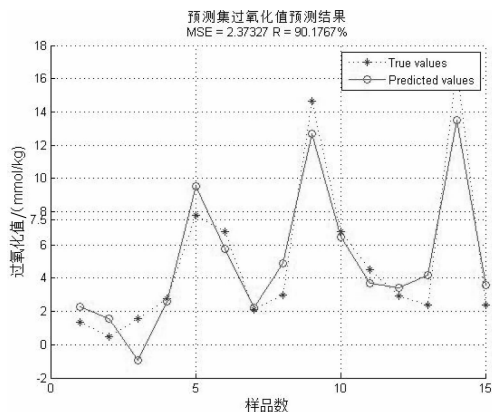


图6 SNV-DT 预处理后测试集过氧化值预测结果图

个值,对 $M * N$ 个 (C, g) 的组合,分别训练不同的 SVM,再估计其学习精度,从而在 $M * N$ 个 (C, g) 的组合中得到学习精度最高的一个组合作为最优参数。表3为 RWA(原始光谱数据)和分别经过 SNV-DT、OSC、MSC 三种预处理方法的网格寻优结果。

由表3可知,经 SNV-DT 预处理后的模型正确率最高,其中校正集均方误差为 1.607 7/mmole/kg,相关系数为 98.490 2%。预测集均方误差为 2.373 2 mmole/kg,相关系数为 90.176 7%。图5为采用 SNV-DT 预处理后参数选择结果图,图6为采用 SNV-DT 预处理后测试集过氧化值预测结果图(图中纵坐标的 7.5 为过氧化值合格标准,超过即为不合格)。

4 结论

比较了标准正态变量变化和去趋势技术联用算法(SNV-DT)、正交信号校正(OSC)、多元散射校正(MSC)这三种近红外光谱预处理方法对6种61份植物食用油样品近红外光谱的处理结果,并分别利用网格搜索法和粒子群算法对模型进行优化,均取得良好效果。其中,发现采用标准正态变量变化和去趋势技术联用算法(SNV-DT)与粒子群算法(PSO)联用的这种方法对于植物食用油过氧化值的预测准确率最高,校正集相关系数达到99.999 9%,预测集相关系数达到90.139%,能够对植物食用油的过氧化值实现准确预测,同时对植物食用油是否合格进行准确判断。说明采用近红外光谱技术,可以快速准确的对植物食用油的过氧化值进行预测,从而可以达到快速准确的分辨植物食用油是否合格的目的,具有较强的实用价值和推广价值。

参考文献:

- [1] 季万兰,杨亚兵. 食用油与人体健康的关系[J]. 食品安全导刊,2013(9):76-78.
- [2] Choe E. Mechanisms and factors for edible oil oxidation[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety,2006,5(4):169-186.

(下转第42页)

但未添加活性炭,可能是由于该原因,未达到更高的诱导率。然而当我们将生长素更换为2,4-D,愈伤诱导率明显增加,虽然状态欠佳,但通过另外添加KT,可有效改善愈伤组织的状态。

此外,布拉和海顿两个郁金香品种在愈伤组织诱导率上没有显著差异,然而在显微观察后,发现海顿郁金香愈伤组织中储藏颗粒更多,品质更佳。

参考文献:

- [1] 张艳秋,屈连伟,刘萍萍,等. 郁金香组织培养技术研究进展[J]. 现代园林, 2015, 12(4):332-336.
- [2] 曹前进,何明勋. 我国郁金香组织培养的研究进展[J]. 上海农业科技, 2003(1): 9-10.
- [3] 杨永刚,代汉萍,胡新颖,等. 郁金香器官离体培养再生小鳞茎的研究[J]. 园艺学报, 2006, 33(5): 1133-1136.
- [4] 胡新颖,王锦霞,代汉萍,等. 郁金香鳞片组织培养研究[J]. 沈阳农业大学学报, 2007, 38(3): 304-307.
- [5] 唐前瑞,陈友云,彭尽晖. 郁金香鳞茎愈伤组织的诱导研究[J]. 湖南农业大学学报, 1998, 24(2): 105-107.
- [6] 张志英,贺永娟,唐道城. 不同外植体对郁金香组织培养愈伤诱导的影响[J]. 青海大学学报(自然科学版), 2012, 30(2): 56-60.
- (上接第16页)
- [3] 罗世霞,商明菊,吕妍,等. 地沟油与食用油理化指标的对比分析[J]. 广州化工, 2014(17): 97-98.
- [4] GB 2716-2005,食用植物油卫生标准[S].
- [5] GB/T5538-2005,动植物油脂过氧化值测定[S].
- [6] 褚小立,陆婉珍. 近五年我国近红外光谱分析技术研究与应用进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(10): 2595-2605.
- [7] 苏东林,李高阳,何建新,等. 近红外光谱分析技术在我国大宗水果品质无损检测中的应用研究进展[J]. 食品工业科技, 2012(6): 460-463.
- [8] 赵中振,梁之桃. 近红外光谱技术在中药鉴定中的应用与优势[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(4): 1062-1065.
- [9] 张军,姜黎,陈哲,等. 基于近红外光谱技术成品汽油分类方法的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(10): 2654-2657.
- [10] 宋志强,沈雄,郑晓,等. 应用近红外光谱对低碳数脂肪酸含量预测[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(8): 2079-2082.
- [11] Sinijia V R, Mishra H N. F T-NIR spectroscopy for caffeine estimation in instant green tea powder and granules[J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 42(5): 998-1002.
- [12] 吴新生,谢益民. 支持向量机回归法在近红外光谱测定植物纤维原料中甲氧基含量中的应用[J]. 化学分析计量, 2009, 18(2): 17-19.
- [13] 尼珍,胡昌勤,冯芳. 近红外光谱分析中光谱预处理方法的作用及其发展[J]. 药物分析杂志, 2008, 28(5): 824-829.
- [14] 林升梁,刘志. 基于RBF核函数的支持向量机参数选择[J]. 杭州:浙江工业大学学报, 2007, 35(2): 163-167.