

基于中红外光谱法检测煎炸油极性组分

靳佳蕊^{1,2}, 孙晓荣^{1,2*}, 郑冬钰^{1,2}, 刘翠玲^{1,2}, 张善哲^{1,2}, 赵沐天¹

(1. 北京工商大学人工智能学院, 北京 100048; 2. 北京工商大学, 食品安全大数据技术北京市重点实验室, 北京 100048)

摘要: **目的** 利用中红外光谱技术实现对煎炸油极性组分的快速检测。**方法** 根据光谱-理化值共生距离分类法对煎炸油中红外光谱数据进行样本划分, 从而得到校正集和预测集。采用卷积(Savitzky-Golay, S-G)平滑+一阶导数预处理手段, 利用竞争自适应重加权算法(competitive adaptive reweighted sampling, CARS)进行特征提取, 建立煎炸油极性组分含量的偏最小二乘回归(partial least squares regression, PLSR)预测模型, 并利用BP神经网络算法对模型进行优化。**结果** BP神经网络算法建立的模型校正集决定系数为0.9032, 校正集均方根误差(root mean square error of calibration, RMSEC)为0.1264, 预测集决定系数为0.8569, 预测集均方根误差(root mean square error of prediction, RMSEP)为0.0625。经BP神经网络算法优化后, 均方根误差明显减小, 提高了预测模型的准确性。**结论** 结合BP神经网络算法的中红外光谱技术是一种检测煎炸油极性组分的有效方法, 为食用油品质的快速检测提供理论指导和技术支撑。

关键词: 中红外光谱法; 煎炸油; 极性组分; 偏最小二乘回归; BP神经网络算法

Detection of polar components in frying oil based on mid-infrared spectroscopy

JIN Jia-Rui^{1,2}, SUN Xiao-Rong^{1,2*}, ZHENG Dong-Yu^{1,2}, LIU Cui-Ling^{1,2},
ZHANG Shan-Zhe^{1,2}, ZHAO Mu-Tian¹

(1. School of Artificial Intelligence, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 2. Beijing Key Laboratory of Big Data Technology for Food Safety, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

ABSTRACT: Objective To rapidly detect polar components in frying oil by mid-infrared spectroscopy. **Methods** According to the sample set partitioning based on joint X-Y distance, the samples of infrared spectral data in frying oil were divided, and the correction set and prediction set were obtained. Moreover, competitive adaptive reweighted sampling (CARS) algorithm was used for feature extraction after Savitzky-Golay (S-G) smoothing+1st derivative preprocessing. The prediction model of polar components had been established by partial least squares regression (PLSR) methods, which was optimized by BP neural network algorithm. **Results** The model was established by BP neural network algorithm, the coefficient of determination and root mean square error

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(4222043)、2021年教育部高教司产学研合作协同育人项目(202102341023)、2022年北京工商大学研究生教育教学改革专项(19008022056)

Fund: Supported by the Beijing Natural Science Foundation (4222043), the 2021 Industry-University Cooperative Education Project of Higher Education Department of Ministry of Education (202102341023), and the 2022 Beijing Technology and Business University Postgraduate Education and Teaching Reform Project (19008022056)

*通信作者: 孙晓荣, 教授, 主要研究方向为智能测量技术与数据处理、系统建模与仿真方法、智能控制方法。E-mail: sxrchy@sohu.com

*Corresponding author: SUN Xiao-Rong, Professor, School of Artificial Intelligence, Beijing Technology and Business University, No.11, Fucheng Road, Haidian District, Beijing 100048, China. E-mail: sxrchy@sohu.com

of calibration (RMSEC) were 0.9032 and 0.1264, respectively. The coefficient of determination and root mean square error of prediction (RMSEP) were 0.8569 and 0.0625, respectively. After optimized by BP neural network algorithm, the root-mean-square error decreased obviously, which improved the accuracy of the prediction model.

Conclusion Mid-infrared spectroscopy combined with BP neural network algorithm is an effective method to detect polar components of frying oil, which provides theoretical guidance and technical support for rapid quality detection of edible oil.

KEY WORDS: mid-infrared spectroscopy; frying oil; polar components; partial least squares regression; BP neural network algorithm

0 引言

煎炸食品因其独特的质构和诱人的风味而受国内外广大消费者的喜爱,近年来消费量显著提升,然而煎炸食品的品质质量与煎炸油密切相关^[1-5]。油品在煎炸过程中经过长时间的持续高温加热,会继续发生水解、氧化、聚合、裂解等化学反应,使得油脂的营养价值逐渐降低,同时伴随黏度增加、颜色加深等感官变化^[6],继而生成含有羰基(-C=O)、羧基(-COOH)、酯基(-COOR)、醛基(-CHO)等有机化合物,这些生成物的分子极性很大,因此称为极性组分(polar compound, PC)。据研究表明,油脂中的极性组分含量可作为衡量油品品质的一个良性指标^[7-8]。极性组分不仅会对食品的营养、风味产生不良影响,还会危害人体健康,长时间食用会引发癌症,对人体危害极大。因此,GB 7102.1—2003《食用植物油煎炸过程中的卫生标准》要求,煎炸过程中食用油的极性组分含量不得超过27%。国外学者主要采用介电常数法、核磁共振技术对油脂中的极性组分和脂肪酸等含量进行分析与预测。通过更换煎炸介质,对煎炸食品进行处理来减少煎炸过程中有害物质的生成,从而改善食品口感以及减小营养价值的流失。国内学者主要对柱层析法^[9-11]、电导率法^[12]和核磁共振技术检测食用油品质的研究较多。对比发现,应用介电常数法、柱层析法和核磁共振技术等方法,技术难度大,费时费力,需要在实验前对样本进行处理,破坏实验样本且容易造成二次污染;而应用电导率法只能粗略的进行鉴别,无法用于极性组分含量的快速检测。因此,利用一种快速无损、高效、环保的技术对煎炸油的品质进行研究意义重大。

近些年来,光谱技术以快速、无损、高效检测的优点广泛应用于食品、农业等领域,并取得了一定的研究成果。周孟然等^[13]采集了食用油的荧光光谱数据,对处理后的数据建立概率神经网络定性分析模型,实现了对食用油种类的识别。冉智勇^[14]采用近红外光谱技术通过检测食用油煎炸次数以此对食用油品质进行检测,并建立了相应的检测系统。叶沁等^[15]采用傅里叶变换红外光谱技术(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)快速测定食用油中叔丁基对苯醌(2-tert-butyl-1,4-benzoquinone, TBBQ)含量,建

立了偏最小二乘回归模型。以上研究利用较为成熟的光谱技术实现了对煎炸油品质的快速、无损检测,但样品组成简单且过于局限,在预处理和特征提取采用的算法较为简单,无法实现对特征信息的高效提取。此外,对煎炸油的品质质量的检测仍缺乏统一标准和系统的研究。

北京市粮食科学研究院研发出商业专用煎炸油,由棉籽油、大豆油、菜籽油、棕榈油按照质量比10:5:3:2的比例调配,研制的专用煎炸油具有良好的耐炸性,煎炸出的食品色泽以及口感良好,同时该专用煎炸油的最长煎炸时间可长达69 h^[16]。本研究以此商业专用煎炸油为研究对象,在不同煎炸时间下,利用 VERTEX70 傅里叶红外光谱仪采集样本的中红外光谱数据。煎炸油样品经过样本划分、光谱预处理、特征波长的筛选等多种方法,通过横向比较选择最佳的数据处理方法,并结合偏最小二乘回归法(partial least squares regression, PLSR)和BP神经网络算法建立煎炸油极性组分的定量分析模型,从而实现了对专用煎炸油品质的快速无损检测的市场监测以及系统管理提供技术手段,在测量煎炸油品质检测方面定会成为未来发展趋势。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

样本来自北京市粮食科学研究院研发的专用煎炸油,分别以棉籽油、大豆油、菜籽油、棕榈油(10:5:3:2, *m:m:m:m*)为原料制备而成,具有耐炸性高、上色好、稳定性强等特点。以速冻薯条为煎炸食材,每小时对煎炸油取样一次(煎炸时间不超过69 h),采集该样品的中红外光谱,样本极性组分含量由粮科院检测人员根据 GB/T 5009.202—2016《食品安全国家标准 食用油中极性组分(PC)的测定》方法测定,取值范围为8.83%~27.00%。

光谱采集采用德国布鲁克公司的傅里叶红外光谱仪 BRUKER VERTEX70, 搭配衰减全反射(attenuated total reflection, ATR)附件使用,实验仪器参数设定为:波数范围为500~6000 cm^{-1} ,分辨率为16 cm^{-1} ,扫描次数为32次。

1.2 中红外光谱的采集

实验中采用傅里叶红外光谱仪对煎炸油样本进行光

谱数据采集。扫描液体样本时, 为了便于掌控油量, 采用塑料吸管从样品瓶中取适量煎炸油样本, 缓慢滴在 ATR 衰减全反射附件的黑色检测孔上。由于液体油样的特殊性, 每一样品光谱数据采集后, 需要采用酒精棉球将检测台擦拭干净, 防止交叉污染, 并更换新的塑料吸管, 提高测量数据的准确性, 减少油样混合对模型的影响。

1.3 方法

1.3.1 样本划分

本研究采用随机选择算法(random selection, RS)、Kennard Stone (KS)算法及光谱-理化值共生距离(sample set partitioning based on joint X-Y distance, SPXY)分类法进行样本划分^[17-20]。其中, RS 法操作简单, 不需要任何复杂的数据筛选, 因此每次划分的样本集差异较大, 不能很好地保证预测模型的准确性和代表性。KS 法主要用于数据集的划分, 该算法的优势在于能够保证训练集中的样本按照空间距离分布均匀, 而缺点是需要进行数据转换和计算样本两两空间距离, 计算量大。SPXY 法是基于 KS 算法的原理改进得到的, 是一种基于变量之间的欧氏距离在特征空间中均匀选取样本的方法, 不仅考虑样本集吸光度值之间的欧氏距离, 同时也考虑各样本质量浓度之间的欧氏距离, 使划分的训练集和测试集更有代表性。KS 法选择样本只考虑到了各个样本的吸光度的欧氏距离, 而 SPXY 法同时考虑了吸光度 X 和样本组分真值 Y , 计算其共生距离作为参考依据进行样本划分, 共生距离的计算公式如式(1)~(3)所示:

$$d_x(p, q) = \sqrt{\sum_{j=1}^m [x_p(j) - x_q(j)]^2}, \quad p, q \in [1, N] \quad (1)$$

其中, p 和 q 为样本集中某两个样本的序号, $x_p(j)$ 和 $x_q(j)$ 分别为样本 p 和 q 在第 j 个波长上的光谱数据, m 为光谱的波长数, N 为总的样本数。 $d_x(p, q)$ 表示样本 p 和 q 在 X 空间(以光谱为特征参数构成的空间)上的欧氏距离。

$$d_y(p, q) = \sqrt{(y_p - y_q)^2} = |y_p - y_q|, \quad p, q \in [1, N] \quad (2)$$

其中, y_p 和 y_q 分别为样本 p 和 q 时的理化参照值(如浓度), $d_y(p, q)$ 为样本 p 和 q 在 Y 空间(以理化参照值为特征参数构成的空间)上的欧氏距离。

$$d_{xy}(p, q) = \frac{d_x(p, q)}{\max_{p, q \in [1, N]} d_x(p, q)} + \frac{d_y(p, q)}{\max_{p, q \in [1, N]} d_y(p, q)}, \quad p, q \in [1, N] \quad (3)$$

其中, $d_x(p, q)$ 为两个空间的欧氏距离, $\max_{p, q \in [1, N]} d_x(p, q)$ 为样本 p 和 q 在 X 空间上的欧氏距离最大值, $\max_{p, q \in [1, N]} d_y(p, q)$ 为样本 p 和 q 在 Y 空间上的欧氏距离最大值。为使样本在光谱空间和浓度空间具有相同的权重分别除以它们各自的最大值进行标准化处理。

对比 KS 法, SPXY 法将 x 距离替换成 xy 距离, 将 $d_x(p, q)$ 替换成 $d_{xy}(p, q)$, 其中 $d_x(p, q)$ 和 $d_{xy}(p, q)$ 的计算公式如

(1)、(3)所示。

1.3.2 光谱预处理

由于光谱仪器在采集光谱时, 会受到一些外界信息的干扰, 这些干扰信息不能依赖设备和改善外界条件而完全消除, 因此进行光谱预处理。本研究中采用多元散射校正(multiplicative scatter correction, MSC)、标准正态变换(standard normal variate transformation, SNV)、卷积(Savitzky-Golay, S-G)平滑、求导的方法对原始数据进行预处理^[21-23], 以此减少外界信息干扰, 预处理方法及其特点如表 1 所示。

表 1 预处理方法及其特点
Table 1 Pretreatment methods and their characteristics

预处理方法	特点
MSC	MSC 处理后的光谱数据可以有效地消除物质表面的散射影响, 使得组分信息或组分含量在光谱中的峰值信息更加明显。
SNV	SNV 通过对光谱数据的处理, 消除固体颗粒大小和光程变化对物体表面漫反射的影响。
S-G 平滑	S-G 平滑是一种用来消除噪声的方法, 通过多次测量计算噪声的平均值, 以此降低噪声, 提高信噪比。
求导	导数处理包括一阶导数和二阶导数, 是常用的基线校正和光谱分辨的预处理方法。

1.3.3 特征波长提取

采集的光谱信息存在信息重叠严重、包含大量噪声和冗余信息, 导致建立数学模型的速度慢、效率低, 所以需要剔除光谱信息中对模型预测能力有影响的无用信息, 并筛选出有用的信息用于模型的建立^[21-24]。本研究中主要使用主成分分析法(principal component analysis, PCA)、竞争自适应重加权算法(competitive adaptive reweighted sampling, CARS)^[22]和蒙特卡罗无信息变量消除法(Monte Carlo uninformative variable elimination, MCUVE)^[24]对煎炸油的光谱数据特征提取, 经过特征提取后的数据集维数有所减少, 会明显减少系统的计算时间。

1.3.4 建模算法

PLSR 算法是光谱技术定量分析的传统算法^[25], 目前在光谱分析领域应用广泛。该算法既能实现光谱数据的矩阵分解, 削弱光谱数据的噪声和共线性问题, 同时也能对浓度数据进行同样的处理。BP 算法是一种多层的前馈型神经网络^[26-27], 算法的学习包括两个传播过程: 信号前向传播、误差反向传播。在信号前向传播过程中, 输入样本的数据从输入层进入, 到达隐含层, 隐含层对数据处理后, 进入输出层。本研究采用 Matlab 2018b 分析软件结合 PLSR、BP 算法, 建立煎炸油极性组分的定量分析模型, 通过分析及优化, 选择最佳的建模算法, 使其预测效果达到最佳。

2 结果与分析

2.1 样本划分

不同的样本划分方法对模型的建立会产生一定程度的影响,本研究分别应用 RS、KS、SPXY 3 种样本划分方法对样本光谱数据进行了划分,并建立 PLSR 预测模型。采用 SPXY 算法按照 3:1 的比例选取煎炸油极性组分含量的校正集和预测集样本,样本划分及具体信息统计如表 2 所示。

表 2 SPXY 法划分样本集的主要特性
Table 2 Main characteristics of sample set partition by SPXY method

中红外光谱 SPXY 法 样本划分	极大值	极小值	均值	方差
校正集				
吸光度(X)	0.0097	0.0061	0.0096	6.00×10^{-7}
组分含量 (Y)%	20.20	16.50	18.31	25.17
预测集				
吸光度(X)	0.0130	0.0058	0.0102	1.07×10^{-7}
组分含量 (Y)%	26.70	16.00	18.43	8.62

表 3 结果显示,在建立基于中红外光谱的专用煎炸油样本极性组分的 PLSR 模型中,SPXY 法对数据集进行划分后,建模效果最好。当对数据集采用 RS 法和 KS 法样本划分时,预测集决定系数(coefficient of determination of prediction set, R_p^2)相比校正集决定系数(coefficient of determination of calibration set, R_c^2)较小,且预测集均方根误差(root mean square error of prediction, RMSEP)相比校正集均方根误差(root mean square error of calibration, RMSEC)较大。因此可以判断,此时划分的样本集在空间上分布不均匀,模型拟合度差且误差较大,模型预测效果较差。

表 3 不同样本划分方法建立 PLSR 模型的结果

Table 3 Results of PLSR model established by different sample partitioning methods

划分方法	校正集 R_c^2	RMSEC	预测集 R_p^2	RMSEP
RS 法	0.9785	0.6620	0.7684	2.6613
KS 法	0.9842	0.6012	0.6878	2.4675
SPXY 法	0.9745	0.8006	0.7545	1.4547

2.2 光谱预处理

实验采集 82 个煎炸油样本的中红外光谱上数据,如图 1 所示。图谱中主要的吸收峰分别在 721、1157、1461、1743 和 2923 cm^{-1} 处。其中 721 cm^{-1} 处的吸收峰是由聚甲烯的摇摆振动引起的。脂肪族酯类的 C-O 的伸缩振动则引起了 1157 cm^{-1} 处的特征峰。烯烃剪式振动则与 1461 cm^{-1} 处的吸收峰有关。1743 cm^{-1} 处的强吸收峰则可能由脂肪族酯类的 C=O 的伸缩振动引起的^[28]。而 2923 cm^{-1} 处的吸收峰可能与脂肪族中 C-H 的对称和不对称伸缩振动有关^[29-31]。

在样本划分最佳的 SPXY 法基础上,对采集的光谱数据进行预处理,建立 PLSR 模型,建模结果如表 4 所示,从建模结果可以看出,经过光谱预处理后,模型各参数有了不同程

度的变化。S-G 平滑+一阶导数法对中红外光谱进行优化的效果最佳,模型校正集 R_c^2 为 0.9076, RMSEC 为 1.31, 预测集 R_p^2 为 0.8863, RMSEP 为 1.44。预处理后降低了中红外光谱的噪声,提高了信噪比,并对光谱数据进行了有效地基线校正,经 S-G 平滑+一阶导数法处理后的光谱图如图 2 所示。

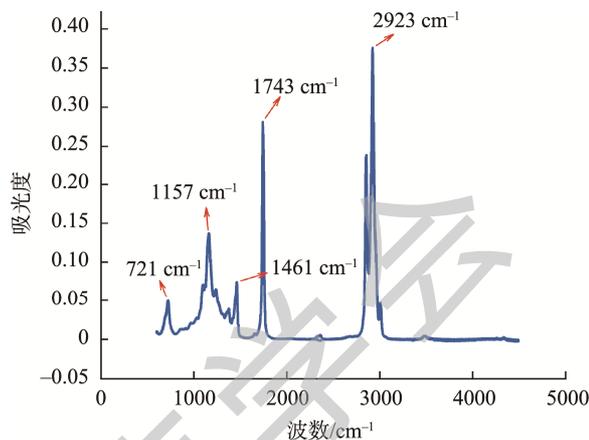


图 1 煎炸油样品的中红外原始光谱图

Fig.1 Mid-infrared original spectrogram of frying oil sample

表 4 不同预处理方法建立 PLSR 模型的结果

Table 4 Results of PLSR model established by different pretreatment methods

预处理方法	校正集 R_c^2	RMSEC	预测集 R_p^2	RMSEP
无	0.8734	1.63	0.8560	1.77
SNV	0.6852	2.09	0.6525	2.55
MSC	0.7025	2.01	0.6875	2.44
S-G 平滑	0.6548	2.38	0.6330	2.61
S-G+一阶导数	0.9076	1.31	0.8863	1.44
S-G+二阶导数	0.8674	1.53	0.8522	1.70

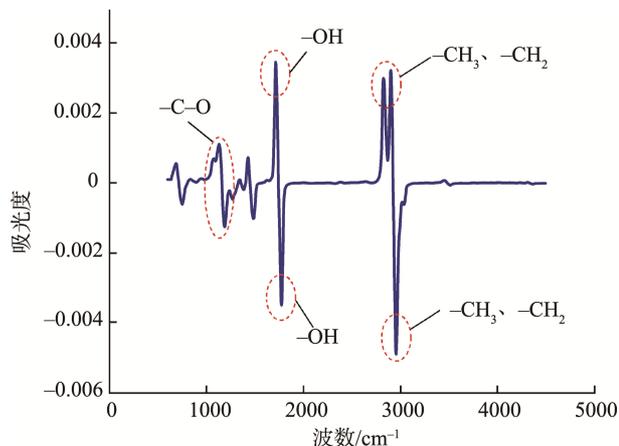


图 2 S-G 平滑+一阶求导预处理后中红外光谱图

Fig.2 Mid-infrared spectra of S-G smoothing + 1st derivative pretreatment

2.3 特征提取

2.3.1 主成分分析法

应用 PCA 法对 S-G 平滑+一阶导数法与处理后的光谱

数据进行特征提取, 将 1011 个数据向量沿方差最大方向投影, 最后得到 100 个向量, 得到降维后的数据更加易于建模分析。将 PCA 法特征提取后得到的数据建立 PLSR 模型, 并与下述特征提取方法进行比较, 最终选择最佳的特征提取方法建立定量分析模型。

2.3.2 CARS

应用 CARS 对经过预处理后的中红外光谱提取特征信息变量, 将提取的特征变量用于煎炸油极性组分模型的建立。对原始光谱中的 1011 个变量进行特征提取, 最后得到 44 个变量。图 3、4 分别为 CARS 算法对光谱数据进行特征波长变量优选过程和提取的特征变量。从图 3 中可以看出, 在 1~44 次采样过程中, 交叉验证均方根误差 (root mean square error of cross-validation, RMSECV) 值逐渐减小; 选择的特征变量数急剧下降, 表明在此特征变量选择过程中剔除了大量与样本信息无关的变量; 从 44~50 次采样过程中可以看出 RMSECV 值增大, 表明此时选取的波长变量不是最优的建模数据; 因此, 采样次数为 44 次。

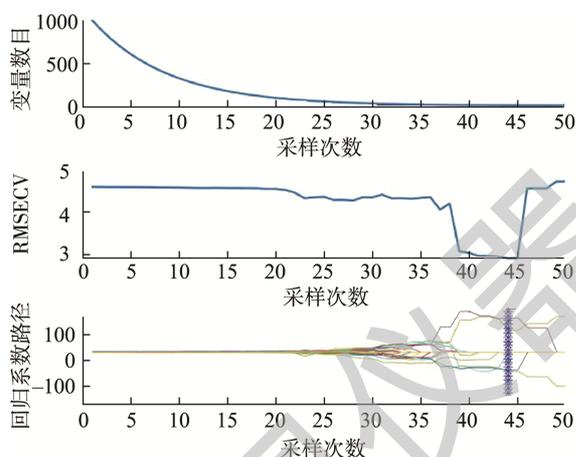


图 3 经 CARS 特征波长变量优选过程

Fig.3 CARS characteristic wavelength variable optimization process

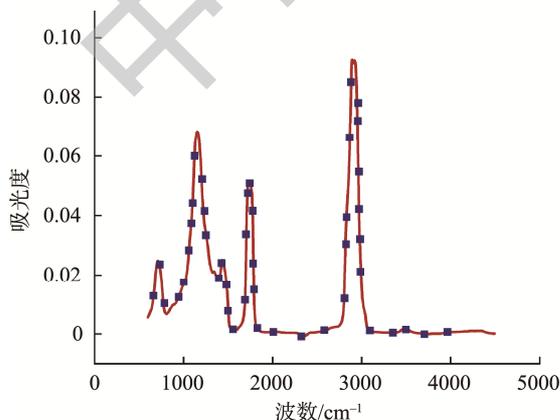
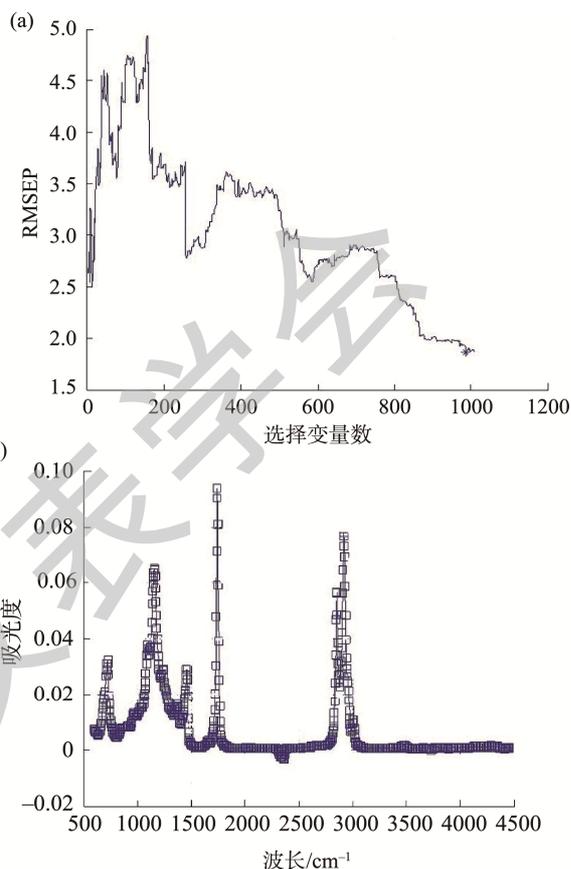


图 4 CARS 对特征变量的选择

Fig.4 Selection of characteristic variables by CARS

2.3.3 MCUVE

MCUVE 从 1011 个波长变量中选出 987 个波长变量, 图 5 所示为 MCUVE 选择得到的 987 个波长变量, 随着选择变量数目的增加, RMSEP 呈逐渐下降的趋势。



注: (a)为选择变量数对应的 RMSEP 变化; (b)为特征变量的选择。

图 5 MCUVE 的变量选择

Fig.5 Variable selection of MCUVE

2.3.4 特征提取算法对比分析

采用不同的特征提取方法对中红外光谱样本数据进行降维及优化处理, 对建立模型有不同的影响。采用 SPXY 法划分样本, 经 S-G 平滑+一阶导数法进行光谱预处理, 而后应用 PCA、CARS、MCUVE 3 种特征提取方法对专用煎炸油中红外光谱数据进行特征提取, 并分别建立了 PLSR 模型。

从表 5 中可以看出, 煎炸油中红外光谱图使用 CARS 特征提取后建模效果最佳。CARS 算法对数据进行特征提取, 有效地消除了光谱信息中的无用信息, 同时压缩了共线性变量, 从而提高预测分析时模型的精度。采用 PCA 和 MCUVE 对煎炸油中红外光谱数据特征提取后, 实现了对数据的降维, 将光谱中的无用信息进行剔除。但对于煎炸油极性组分的预测模型并不理想, 预测集 R_p^2 过低, RMSEP 过高, 因此, 该算法不适用于该研究中红外光谱数据的处理。

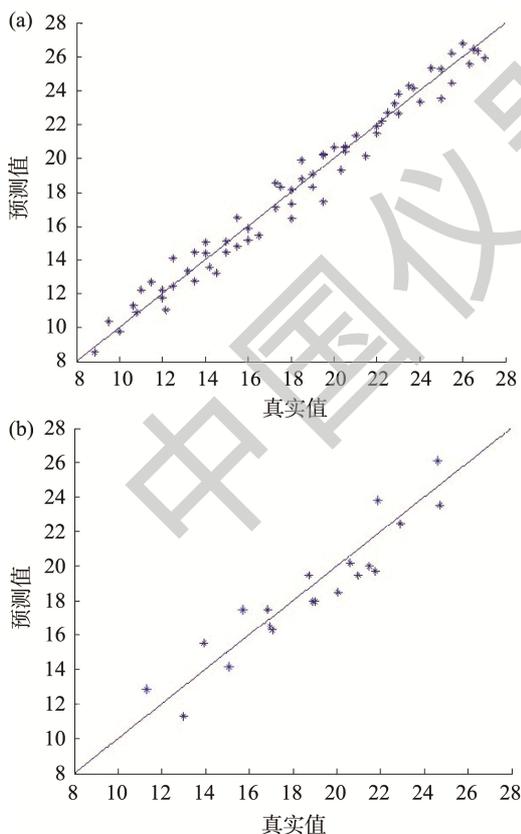
表 5 3 种特征提取方法建立 PLSR 模型的结果
Table 5 PLSR model results established by 3 kinds of feature extraction methods

特征提取方法	校正集		预测集	
	校正集 R_c^2	RMSEC	预测集 R_p^2	RMSEP
PCA	0.9091	1.4993	0.2822	3.1315
CARS	0.9534	1.0347	0.8524	1.1523
MCUVE	0.9355	1.2744	0.5668	1.9325

2.4 定量分析模型的建立及优化

2.4.1 基于 PLSR 预测模型的分析

基于 PLSR 算法的中红外光谱技术检测专用煎炸油的实验结果表明, SPXY 划分后的样本采用 S-G 平滑+一阶导数法进行光谱预处理后, 应用 CARS 算法对中红外光谱数据进行特征波长的提取, 从原始的 1011 个波长向量提取出 44 个特征波长向量, 建立 PLSR 模型的结果较好(图 6), 校正集的 R_c^2 是 0.9534, RMSEC 是 1.0347, 预测集的 R_p^2 是 0.8524, RMSEP 是 1.1523。但由以上数据可以看出, PLSR 模型均方根误差较大, 难以满足市场检测需求, 有待进一步提高, 为了减小模型误差, 满足市场需求, 本研究采用误差反向传播算法提高模型精度。



注: (a)为校正集结果; (b)为预测集结果。

图 6 基于 PLSR 建立的煎炸油模型结果

Fig.6 Results of frying oil model based on PLSR

2.4.2 基于 BP 神经网络预测模型的分析

误差反向传播算法利用 3 层 BP 神经网络来建立煎炸油极性组分含量中红外光谱定量分析模型。BP 神经网络输入神经元个数为 17 个, 为样本经过 MCUVE 降维后得到的特征光谱。输出神经元个数为 1, 表示被检测样本极性组分的预测值。选择隐含层层数为 5, 神经元个数为 18 的 BP 神经网络。实验中设置迭代次数为 6000 次, 目标误差为 10^{-3} , 学习率为 10。

网络的训练曲线如图 7 所示, 可以看到均方根误差收敛速度缓慢, 训练网络需要 4 步可以达到预期结果。BP 神经网络法得到的煎炸油极性组分含量的预测结果如图 8 所示, 真实值与预测值之间的误差较小, 变化趋势大致相同。BP 模型校正集 R_c^2 为 0.9032, RMSEC 为 0.1264, 预测集 R_p^2 为 0.8569, RMSEP 为 0.0625, 相关系数较高, RMSEC 和 RMSEP 值明显减小, 模型的预测效果与 PLSR 相比显著升高, 起到优化的效果。

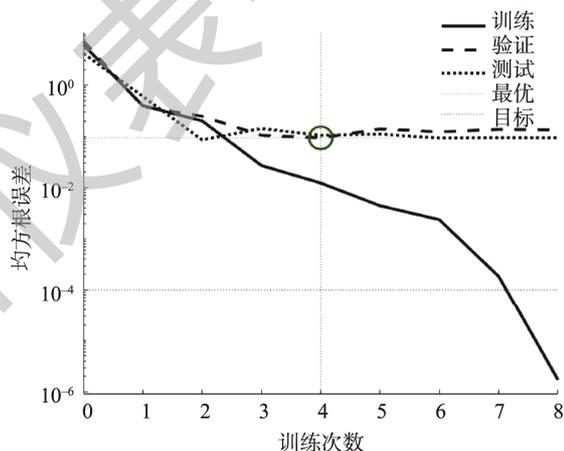


图 7 网络训练曲线

Fig.7 Network training curves

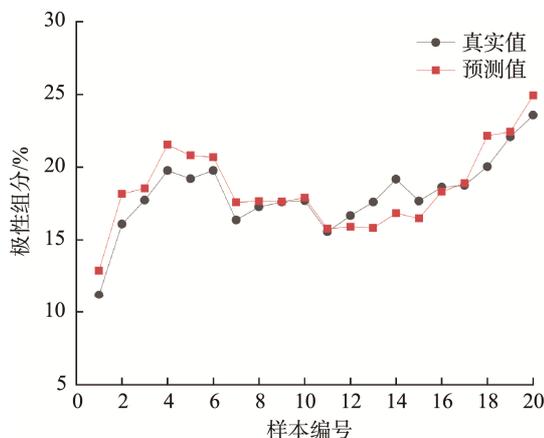


图 8 BP 算法极性组分含量预测结果

Fig.8 Prediction results of polar component content by BP algorithm

3 结 论

本研究基于中红外光谱技术对专用煎炸油极性组分含量进行探索研究。采用 SPXY 法进行样本随机划分,按照 3:1 的比例划分为校正集和预测集。而后应用 S-G 平滑+一阶导数法预处理,并结合 CARS 法对原始数据的 1011 个波长特征提取,只保留 44 个特征波长进行建模分析,基于 PLSR 建立煎炸油极性组分预测模型,并应用 BP 神经网络对模型进行优化。结果表明,应用 BP 神经网络建立的预测模型校正集 R_c^2 为 0.9032, RMSEC 为 0.1264, 预测集 R_p^2 为 0.8569, RMSEP 为 0.0625, 经 BP 神经网络算法优化后,模型校正集和预测集均方根误差明显减小,说明 BP 神经网络比 PLSR 算法更适合对煎炸油极性组分含量进行预测。利用中红外光谱技术,改变了检测时间长、操作过程复杂、破坏实验样本等传统检测方法的问题,对煎炸油品质检测具有一定的借鉴意义。但在模型的性能上还需进一步提升,后期需要加大建模样本的数量,增加煎炸油样本的酸价、过氧化值等信息,提高模型的稳定性和精确度。

参考文献

- [1] 周剑, 刘家麒. 食用油极性组分在煎炸过程中的变化及快速检测技术研究[J]. 现代食品, 2021, (13): 183-185.
ZHOU J, LIU JQ. Study on the change of polar components of edible oil in frying process and rapid detection technology [J]. Mod Food, 2021, (13): 183-185.
- [2] 胡明明, 张权, 宁舒娴, 等. 西式快餐用煎炸油质量近红外快速检测模型的建立[J]. 食品工业科技, 2022, 43(11): 11-17.
HU MM, ZHANG Q, NING SX, *et al.* Study on quick test model for the quality of frying oil from western-style fast food restaurants by near infrared spectroscopy [J]. Food Ind Sci Technol, 2022, 43(11): 11-17.
- [3] 厉玉婷, 于艳艳, 杨振东, 等. 食用植物油煎炸过程中的品质变化[J]. 中国油脂, 2022, 47(2): 47-50.
LI YT, YU YY, YANG ZD, *et al.* Quality change of edible vegetable oil during frying [J]. Chin Oils Fats, 2022, 47(2): 47-50.
- [4] GU HY, HUANG XY, SUN YH, *et al.* Intelligent evaluation of total polar compounds (TPC) content of frying oil based on fluorescence spectroscopy and low-field NMR [J]. Food Chem, 2021. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.128242.
- [5] 吕芳, 林祥娜, 朱靖雯, 等. 煎炸油脂变质预防及其危害控制研究进展[J]. 工业微生物, 2020, 50(1): 56-62.
LV F, LIN XN, ZHU JW, *et al.* Research progress on prevention and harm control of frying oil qualitative change [J]. Ind Microbiol, 2020, 50(1): 56-62.
- [6] 厉玉婷, 于艳艳, 杨振东, 等. 基于方差分析研究 4 种食用植物油煎炸过程品质变化规律[J/OL]. 中国油脂: 1-9. [2022-12-07]. DOI: 10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.210034
LI YT, YU YY, YANG ZD, *et al.* The quality variation of four edible vegetable oils during frying was studied based on variance analysis [J/OL]. China Oils Fats: 1-9. [2022-12-07]. DOI: 10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.210034
- [7] 周剑, 刘家麒. 食用油极性组分在煎炸过程中的变化及快速检测技术研究[J]. 现代食品, 2021, (13): 183-185.
ZHOU J, LIU JQ. Study on the change of polar components of edible oil in frying process and rapid detection technology [J]. Mod Food, 2021, (13): 183-185.
- [8] 王鸣洁, 龙娟, 杨昊, 等. 核磁共振波谱法测定煎炸油的极性组分含量的方法研究[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(1): 175-180.
WANG MJ, LONG J, YANG H, *et al.* Determination of polar components in frying oil by nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Chin J Cereals Oils Ass, 2021, 36(1): 175-180.
- [9] 赵超敏, 车振明. 快速测定煎炸油中极性组分的方法[J]. 中国油脂, 2009, 34(4): 77-79.
ZHAO CM, CHE ZM. Method for rapid determination of polar components in frying oil [J]. China Oils Fats, 2009, 34(4): 77-79.
- [10] 李浩南, 邹勇, 张彩, 等. 煎炸油脂中极性组分检测方法[J]. 粮食与油脂, 2006, (5): 18-21.
LI HN, ZOU Y, ZHANG C, *et al.* Method for detection of polar components in frying oils [J]. Cere Oils, 2006, (5): 18-21.
- [11] 安家艳. 食用油中极性组分的测量方案分析[J]. 食品界, 2017, (6): 110.
AN JY. Analysis of measuring scheme of polar components in edible oil [J]. Food Ind, 2017, (6): 110.
- [12] 刘玉兰, 王莹辉, 张振山, 等. 电导率法快速检测煎炸油极性组分含量的研究[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(6): 53-56, 61.
LIU YL, WANG YH, ZHANG ZS, *et al.* Rapid determination of polar components in frying oil by conductivity method [J]. Chin J Cereals Oils Ass, 2015, 30(6): 53-56, 61.
- [13] 周孟然, 余道洋, 胡锋, 等. 基于连续投影算法的食用油激光诱导荧光光谱特征波长筛选[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2021, 49(2): 46-53.
ZHOU MR, YU DY, HU F, *et al.* Characteristic wavelength screening of laser induced fluorescence spectra of edible oils based on continuous projection algorithm [J]. J Henan Normal Univ (Nat Sci Ed), 2021, 49(2): 46-53.
- [14] 冉智勇. 基于 NIRS 的食用油煎炸次数快速检测系统设计与实现[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2020.
RAN ZY. Design and implementation of rapid detection system for frying times of edible oil based on NIRS [D]. Harbin: Heilongjiang University, 2020.
- [15] 叶沁, 卢文静, 谌迪, 等. 基于 FTIR 技术快速测定食用油中叔丁基对苯醌含量的研究[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(12): 151-157.
YE Q, LU WJ, CHEN D, *et al.* Rapid determination of tert-butyl-p-benzoquinone in edible oil by FTIR technique [J]. Chin J Cereals Oils Ass, 2021, 36(12): 151-157.
- [16] 李睿雯, 孙晓荣, 刘翠玲, 等. 拉曼光谱技术快速检测专用煎炸油极性组分[J]. 食品科学, 2021, 42(16): 328-332.
LI RW, SUN XR, LIU CL, *et al.* Rapid detection of polar components in special frying oil by Raman spectroscopy [J]. Food Sci, 2021, 42(16): 328-332.

- [17] 刘宏明, 刘玉娟, 仲志成, 等. 一种油田原油含水率的近红外光谱检测与分析方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(2): 505–510.
LIU HM, LIU YJ, ZHONG ZC, *et al.* A near infrared spectroscopy method for detecting and analyzing water content of oilfield crude oil [J]. Spectrosc Spect Anal, 2021, 41(2): 505–510.
- [18] 安淑静, 王婷, 牛豆, 等. 基于中红外光谱结合化学计量学对不同产地山茱萸鉴定与分析[J]. 中医药学报, 2021, 49(8): 49–54.
AN SJ, WANG T, NIU D, *et al.* Identification and analysis of *Cornus officinalis* from different habitats based on mid-infrared spectroscopy and stoichiometry [J]. Acta Chin Med Pharmacol, 2021, 49(8): 49–54.
- [19] XU LR, WU GC, JI X, *et al.* Influence of prolonged deep-frying using various oils on volatile compounds formation of French fries using GC-MS, GC-O, and sensory evaluation [J]. J Am Oil Chem Soc, 2021, 98(6): 657–671.
- [20] 张青青, 沈晓芳, 马晶晶, 等. 近红外光谱法快速分析马铃薯煎炸油的品质[J]. 中国油脂, 2019, 44(1): 132–136.
ZHANG QQ, SHEN XF, MA JJ, *et al.* Fast quality analysis of potato frying oil by near infrared spectroscopy [J]. Chin Oils Fats, 2019, 44(1): 132–136.
- [21] 刘一. 基于 NIRS 技术的食用油品质检测与分析研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2021.
LIU Y. Research on quality detection and analysis of edible oil based on NIRS technology [D]. Harbin: Heilongjiang University, 2021.
- [22] 涂斌. 基于近红外—拉曼光谱融合的食用油品质和品种快速检测方法研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2016.
TU B. Rapid detection of edible oil quality and variety based on near infrared-Raman spectrum fusion [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2016.
- [23] AHMAD MH, SHAHBAZ Z, IMRAN M, *et al.* Monitoring of frying process in canola oil blend using fourier transform infrared and chemometrics techniques [J]. Food Sci Nutr, 2021, 9(11): 6089–6098.
- [24] 郝勇, 孙旭东, 潘圆媛, 等. 蒙特卡罗无信息变量消除方法用于近红外光谱预测果品硬度和表面色泽的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(5): 1225–1229.
HAO Y, SUN XD, PAN YY, *et al.* Monte Carlo uninformaton variable elimination method was used to predict the hardness and color of fruit by near infrared spectroscopy [J]. Spectrosc Spect Anal, 2011, 31(5): 1225–1229.
- [25] 刘强, 万晓霞, 李婵, 等. 基于宽色域色彩光谱样本集的色度校正方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(4): 1056–1062.
LIU Q, WAN XX, LI C, *et al.* Chroma correction method based on sample set of wide gamut color spectrum [J]. Spectrosc Spect Anal, 2016, 36(4): 1056–1062.
- [26] 周鑫. 基于小波特征提取及其算法改进的光谱检测生菜叶片农药残留研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
ZHOU X. Detection of pesticide residues in lettuce leaves by spectral method based on Wavelet signature extraction and its improved algorithm [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017.
- [27] TANG G, HUANG Y, TIAN K, *et al.* A new spectral variable selection pattern using competitive adaptive reweighted sampling combined with successive projections algorithm [J]. Analyst, 2014, 139(19): 4894–4902.
- [28] XU LR, MEI X, CHANG JR, *et al.* Rapid assessment of quality changes in french fries during deep-frying based on FTIR spectroscopy combined with artificial neural network [J]. J Oleo Sci, 2021, 70(10): 1373–1380.
- [29] SEMENOV V, VOLKOV S, KHAYDUKOVA M, *et al.* Title determination of three quality parameters in vegetable oils using potentiometric e-tongue [J]. J Food Compos Anal, 2019, 75: 75–80.
- [30] SINELLI N, CERRETANI L, DI-EGIDIO V. Application of near (NIR) infrared and mid (MIR) infrared spectroscopy as a rapid tool to classify extra virgin olive oil on the basis of fruity attribute intensity [J]. Food Res Int, 2010, 43: 369–375.
- [31] KOCA N, KOCAOGLU-VURMA NA, HARPER WJ, *et al.* Application of temperature-controlled attenuated total reflectance-mid-infrared (ATR-MIR) spectroscopy for rapid estimation of butter adulteration [J]. Food Chem, 2010, 121: 778–782.

(责任编辑: 韩晓红 黄周梅)

作者简介



靳佳蕊, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: rui13661135746@163.com



孙晓荣, 教授, 主要研究方向为智能测量技术与数据处理、系统建模与仿真方法、智能控制方法。

E-mail: sxrchy@sohu.com