

白檀果实含油率及其油脂脂肪酸含量测定的 近红外光谱模型构建

曹慧芳^{1,2}, 蒋丽娟^{2,3}, 刘 强^{2,3}, 赵志伟^{2,3}, 李培旺²

(1. 长沙环境保护职业技术学院, 长沙 410000; 2. 湖南省林业科学院 省部共建木本油料资源利用国家重点实验室, 长沙 410004; 3. 中南林业科技大学 生命科学与技术学院, 长沙 410004)

摘要:为快速、无损检测白檀果实的含油率及其油脂各脂肪酸含量,采用 DA 7200 型近红外分析仪采集 115 份白檀果实的光谱数据。采用标准正态变量转换法(SNV)、乘积分散校正法(MSC)、卷积平滑法(SG)、一阶导数(FDE)、二阶导数(SDE)以及多种方式相结合对原始光谱进行预处理,对比不同预处理方法的效果,选择最佳预处理方法,在此基础上,结合偏最小二乘法(PLS)和主成分回归分析(PCR)建立含油率及各脂肪酸含量的预测模型,比较不同模型的交互验证决定系数(RCV)和交互验证标准偏差(RMSECV),确定最佳模型,同时结合化学法的测定结果进行模型外部验证。结果表明:白檀果实含油率、棕榈酸含量、油酸含量的最佳建模方法为 PLS 与 SG + FDE 预处理,硬脂酸含量为 PLS 与 SNV + SDE 预处理,亚油酸含量为 PLS 与 MSC + SDE 预处理,亚麻酸含量为 PLS 与 FDE 预处理;模型校验结果表明,近红外光谱法可以用于白檀果实含油率和各脂肪酸含量的测定,其含油率和亚麻酸、亚油酸、硬脂酸、棕榈酸、油酸含量的定标外部验证系数分别为 0.960 2、0.727 8、0.909 1、0.709 8、0.903 7 和 0.912 0。综上,建立的模型预测性能好,能够满足白檀果实品质性状快速、无损检测,可为大批量白檀种质资源的选择和评价提供技术支撑。

关键词:白檀果实;近红外光谱;含油率;脂肪酸

中图分类号:TS222+.1;O657.33 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)10-0122-06

Construction of near infrared reflectance spectroscopy model for oil content and fatty acid content in *Symplocos paniculate* fruit

CAO Huifang^{1,2}, JIANG Lijuan^{2,3}, LIU Qiang^{2,3},
ZHAO Zhiwei^{2,3}, LI Peiwang²

(1. Changsha Environmental Protection College, Changsha 410000, China; 2. State Key Laboratory of Utilization of Woody Oil Resource, Hunan Academy of Forestry, Changsha 410004, China; 3. College of Life Sciences and Technology, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: In order to establish a rapid and nondestructive determination for oil content and fatty acid content in *Symplocos paniculate* fruit, the near-infrared spectrum data of 115 *Symplocos paniculate* fruits were collected by DA 7200 near infrared spectrometer. Standard normal variable transformation (SNV), multiplicative dispersion correction (MSC), convolutional smoothing (SG), first order derivative (FDE)

and second order derivative (SDE) and a combination of these methods were used to pretreat the raw spectra, the effects of different pretreatment methods were compared to select the best pretreatment method, and the prediction models of oil content and fatty acid content were established by using partial least squares (PLS)

收稿日期:2022-06-29;修回日期:2023-06-08

基金项目:湖南省创新平台与人才计划(2022PT1004);国家科技支撑项目(2015BAD15B020);湖南省重大标志性创新示范工程项目(2019XK2002)

作者简介:曹慧芳(1982),女,工程师,硕士,主要从事油料品质检测研究(E-mail)17184655@qq.com。

通信作者:李培旺,研究员(E-mail)lindan523@163.com。

and principal component regression analysis(PCR), and the RCV and RMSECV of different models were compared to determine the best model. The external validation of the model was performed by combining the results of the chemical method. The results showed that the best modeling methods for oil content, palmitic acid and oleic acid content in *Symplocos paniculate* fruit were PLS with SG + FDE pretreatment, stearic acid contents with PLS and SNV + SDE pretreatment, linoleic acid content with PLS and MSC + SDE pretreatment, and linolenic acid content with PLS and FDE pretreatment. The model validation results showed that near infrared reflectance spectroscopy(NIRS) could be used for the determination of oil content and each fatty acid content of *Symplocos paniculate* fruits, and the determination coefficients of NIRS model for oil content, linolenic acid, linoleic acid, stearic acid, palmitic acid and oleic acid contents were 0.960 2, 0.727 8, 0.909 1, 0.709 8, 0.903 7 and 0.912 0, respectively. In summary, the established NIRS model used for the rapid and nondestructive determination of qualitative characteristics in *Symplocos paniculate* fruit has excellent predictive capability, and can be used for large-scale screening and evaluation of *Symplocos paniculate* germplasm resources.

Key words: *Symplocos paniculate* fruits; near infrared reflectance spectroscopy; oil content; fatty acid

白檀(*Symplocos paniculate*)为山矾科山矾属落叶灌木或小乔木,是一种具有良好经济和生态效益的新型木本油料植物^[1]。白檀适应性强,耐干旱,耐瘠薄,可生长于劣质的土地,广泛分布于华北至江南的大部分地区^[2]。白檀树木易矮化,适宜高密度栽培,种植后2~3年可结果,丰产期可产果达4 500 kg/hm²,全果含油率高达36.6%^[3]。白檀果实油为半干性油脂,具有良好理化性质,广泛用于油脂基能源和材料的生产,发展潜力巨大^[4]。然而,作为一种新型木本油料植物,白檀长期处于野生或半野生状态,急需开展资源评价和良种选育^[5]。

含油率和油脂脂肪酸含量是油料植物育种及资源开发利用的重要衡量指标,传统的含油率和油脂脂肪酸含量测定方法均以常规化学法为主^[6]。该方法过程复杂、耗时长、成本高、污染环境,无法满足以大批量油料资源进行良种选育的需求。近红外光谱(NIRS)技术是一项物理测试技术,具有无损、快速、低成本、易操作、环保等优点^[7]。近年来,NIRS技术被广泛应用于向日葵^[8]、蓖麻^[9]、光皮树^[10]、核桃^[11-12]、红松^[13-14]等油料植物中脂肪酸、蛋白质、淀粉等内含物的定性定量检测,效果良好。国内外采用NIRS技术测定白檀果实含油率及其油脂脂肪酸含量的报道较少,同时NIRS模型在不同植物间的通用性不强,其精准性依赖于光能量照射样品时反射光信息和数学建模。经典的NIRS数学建模技术为偏最小二乘法(PLS)和主成分回归分析(PCR),其中PLS是集多元线性回归分析、主成分分析和典型相关分析的

多元校正统计分析技术,可构建高精度和高鲁棒预测模型。

本研究以115份白檀果实为材料,采用NIRS采集白檀果实样品含油率和各脂肪酸含量的光谱信息,对所采集的光谱数据进行预处理后,采用PLS和PCR建立白檀果实含油率和各脂肪酸含量的NIRS模型,同时结合化学法的测定结果进行模型外部验证,以期提供一种快速、无损的白檀果实油脂检测方法,同时为白檀的种质资源评价和良种选育提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

白檀果实,收集于湖南大围山、衡山、道县、君山、龙山5个资源集核心分布区,共收集样品115份,每份样品质量约100 g。样品采收后放在25℃的室内阴干,随机挑取85份用于模型构建,剩余30份用于模型验证。

SZE-脂肪测定仪,上海纤检仪器有限公司;Clarus 600 GC-MS气相色谱-质谱联用仪,珀金埃尔默仪器有限公司;DA 7200型近红外分析仪,瑞典波通仪器公司。

1.2 试验方法

1.2.1 白檀果实含油率及其油脂脂肪酸含量的化学法测定

分别参考GB 5009.6—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》和GB 5009.168—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》测定含油率和脂肪酸含量。

1.2.2 原始光谱数据采集

白檀果实经干燥、除杂后,取一定量均匀装满非接触旋转样品杯(直径 75mm),采用 DA 7200 型近红外分析仪获取样品化学信息和有效光谱数据。近红外光谱扫描参数设置:采集方式为漫反射,波长 950~1 650 nm,扫描分辨率 10 nm,连续扫描次数 20 次。每个样品重复检测 3 次。

1.2.3 数据处理及模型构建

采用 CAMO 公司的 Unscrambler 进行数据处理。为了消除基线偏移和噪声,减弱和消除干扰,净化谱图信息,获得有效反映白檀果实油各指标光谱特征,采用标准正态变量转换法(SNV)、乘积分散校正法(MSC)、卷积平滑法(SG)、一阶导数(FDE)、二阶导数(SDE)以及多种方式相结合进行预处理(光谱数据预处理方法见表 1),对比不同预处理方法的效果,选择最佳预处理方法。预处理后的光谱采用 PLS 和 PCR 进行建模,并根据交互验证决定系数(RCV)和交互验证标准偏差(RMSECV)确定白檀果实含油率及各脂肪酸成分检测的最佳模型,其中 RCV 越大越好,RMSECV 越小越好。

表 1 光谱数据预处理方法

编号	光散射处理	导数处理	平滑处理
1	NONE	FDE	NONE
2	NONE	SDE	NONE
3	NONE	NONE	SG
4	NONE	FDE	SG
5	NONE	SDE	SG
6	SNV	NONE	NONE

续表 1

编号	光散射处理	导数处理	平滑处理
7	SNV	FDE	NONE
8	SNV	SDE	NONE
9	SNV	NONE	SG
10	MSC	NONE	SG
11	MSC	FDE	NONE
12	MSC	SDE	NONE
13	MSC	NONE	SG

注:NONE 表示无处理

1.2.4 模型外部验证

分别测定用于模型验证的 30 份白檀果实各指标化学值和模型预测值,以外部验证相关系数(R^2)、预测残差(RPD)验证模型准确性。其中,模型精度与 R^2 和 RPD 呈正相关性,当 $RPD > 2$, $R^2 > 0.90$ 则表示模型可有效预测样品^[15]。

2 结果与分析

2.1 白檀果实油脂分布情况

白檀果实的含油率及其油脂中脂肪酸含量直方分布图如图 1 所示,统计结果见表 2。由图 1、表 2 可看出,115 份白檀果实的含油率及其油脂中各脂肪酸含量呈正态分布,含油率和亚油酸、亚麻酸、油酸、棕榈酸、硬脂酸含量分布范围分别为 9.12%~45.37%、16.18%~45.33%、0.42%~2.32%、24.11%~56.77%、11.23%~31.07%、0.72%~5.65%。从表 2 还可看出,验证集样品中各指标范围基本涵盖了在校正集覆盖的范围,基本满足构建近红外定标模型的条件。

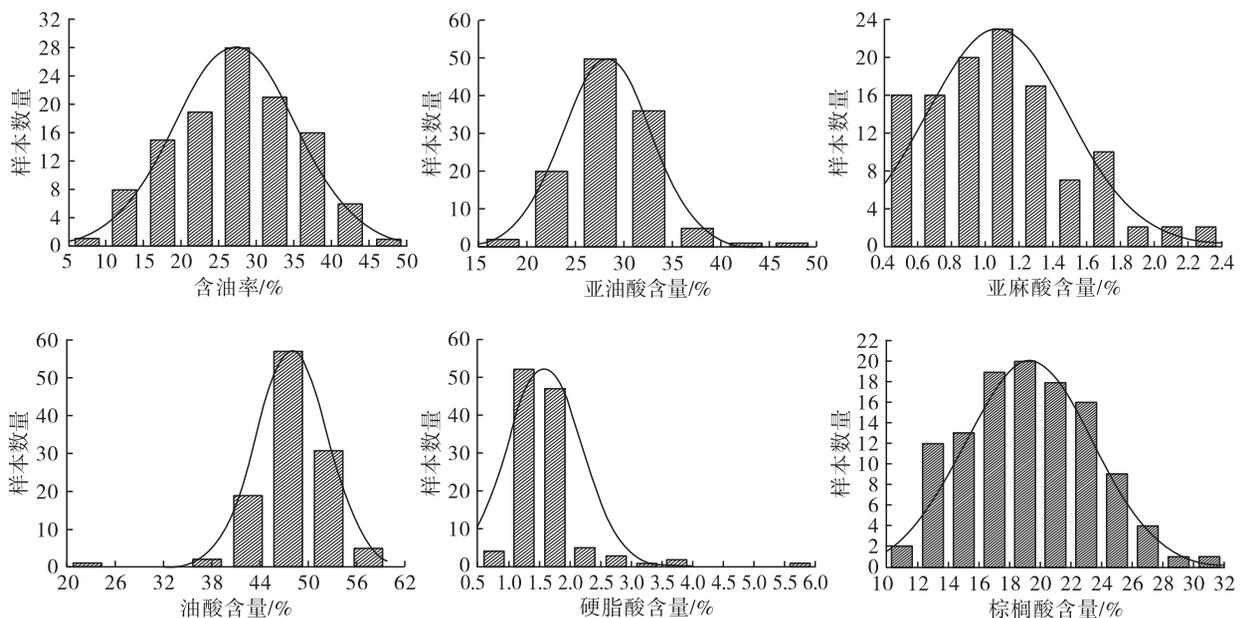


图 1 白檀果实的含油率及其油脂中各脂肪酸含量直方分布图

表 2 验证集和校正集的含油率和各脂肪酸含量

项目	校正集($n=85$)			验证集($n=30$)			%
	范围	平均值	标准偏差	范围	平均值	标准偏差	
含油率	9.12 ~ 45.37	28.07	7.51	10.11 ~ 43.72	24.76	9.52	
亚油酸	16.18 ~ 37.21	27.73	4.08	20.27 ~ 45.33	30.16	5.61	
亚麻酸	0.42 ~ 2.32	1.17	0.39	0.45 ~ 2.20	0.81	0.38	
油酸	24.11 ~ 56.77	47.89	4.56	39.38 ~ 56.16	48.51	4.40	
棕榈酸	11.23 ~ 31.07	19.81	3.87	11.85 ~ 28.79	17.98	4.56	
硬脂酸	0.72 ~ 5.65	1.58	0.61	0.88 ~ 3.67	1.62	0.63	

2.2 原始光谱扫描及预处理

白檀果实油的脂肪酸组成主要为亚油酸、亚麻酸、油酸、棕榈酸、硬脂酸等,近红外扫描的原始光谱吸收峰主要由于羟基、碳碳键和碳氢键等的吸收而产生,原始光谱基线偏移和特征信息较弱(见图 2)。采用 1.2.3 方法对原始光谱进行预处理,通过对比得到白檀果实原始光谱的最佳预处理方法:含油率、棕榈酸和油酸含量 SG + FDE,亚油酸含量 MSC + SDE,亚麻酸含量 FDE,硬脂酸含量 SNV + SDE。最佳方法预处理后的白檀果实 NIRS 图谱如图 3 所示。

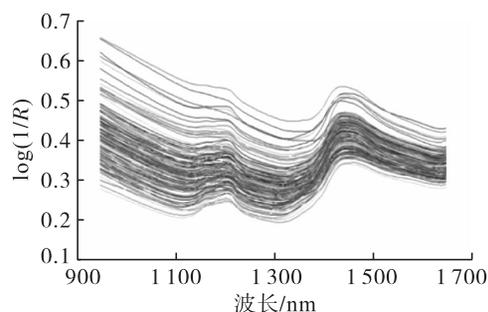


图 2 白檀果原始 NIRS 图谱

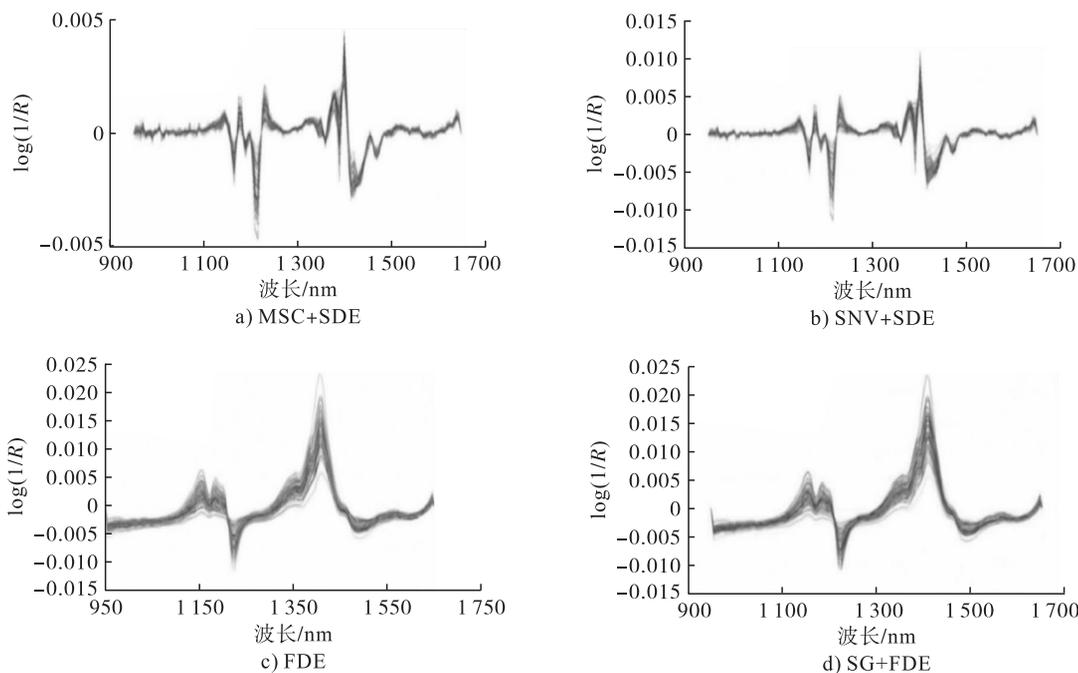


图 3 最佳方法预处理后的白檀果实 NIRS 图谱

2.3 NIRS 模型构建

按 1.2.3 方法构建 PLS 和 PCR 模型,各指标的 RCV 和 RMSECV 见表 3。由表 3 可以看出,PLS 模型中 6 个指标的 RCV 值均高于 PCR 模型的,其中,含油率、棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸 5 个指标的 RCV 值均高于 0.90。综合 RCV 和 RMSECV 得出,含油率、棕榈酸和油酸含量的最佳建模方法为 PLS 与 SG + FDE 预处理,硬脂酸含量为 PLS 与 SNV +

SDE 预处理,亚油酸含量为 PLS 与 MSC + SDE 预处理,亚麻酸含量为 PLS 与 FDE 预处理。

表 3 白檀果实含油率及各脂肪酸定标模型校验与交叉验证统计

品质指标	预处理方法	PLS 模型		PCR 模型	
		RCV	RMSECV	RCV	RMSECV
含油率	SG + FDE	0.975 8	4.27	0.951 9	4.05
棕榈酸	SG + FDE	0.942 2	1.41	0.811 2	1.54
硬脂酸	SNV + SDE	0.919 5	0.11	0.707 7	0.17

续表 3

品质指标	预处理方法	PLS 模型		PCR 模型	
		RCV	RMSECV	RCV	RMSECV
油酸	SG + FDE	0.987 9	0.70	0.587 4	0.19
亚油酸	MSC + SDE	0.959 8	1.18	0.736 0	0.18
亚麻酸	FDE	0.802 2	0.15	0.772 7	0.16

2.4 近红外模型的校验

白檀果实验证集各指标的化学值和近红外光谱

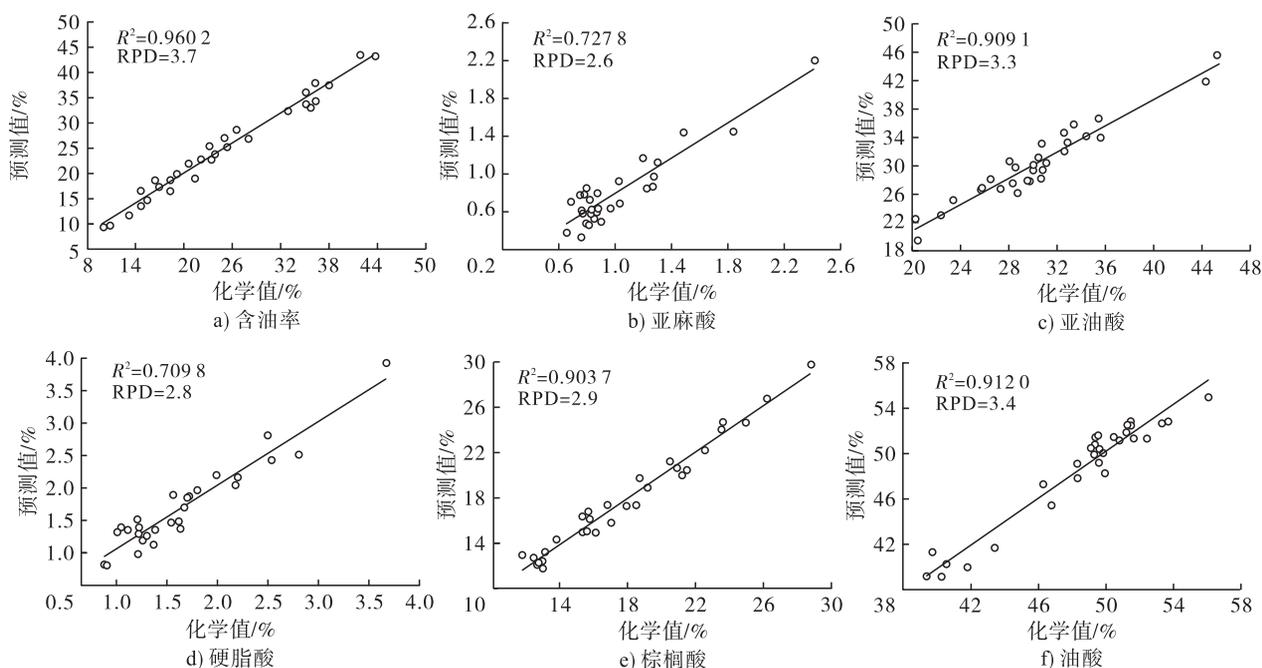


图4 化学值与近红外光谱预测值散点图

3 结论

对 115 份白檀果实样品的含油率及其油脂各脂肪酸含量进行分析,通过标准正态变量转换法(SNV)、卷积平滑法(SG)、乘积分散校正法(MSC)、导数(FDE和SDE)等对建模波段进行预处理,利用偏最小二乘法(PLS)与主成分回归分析(PCR)建立白檀果实含油率及其油脂各脂肪酸定量分析模型。定量模型结果显示:白檀果实含油率、棕榈酸和油酸含量的最佳建模方法为PLS与SG+FDE预处理,硬脂酸含量为PLS与SNV+SDE预处理,亚油酸含量为PLS与MSC+SDE预处理,亚麻酸含量为PLS与FDE预处理。模型校验结果表明,近红外光谱法可以用于白檀果实含油率及其油脂各脂肪酸含量的测定,其中:含油率和油酸、亚油酸、棕榈酸含量检测精度较高, R^2 分别为0.9602、0.9120、0.9091和0.9037;硬脂酸和亚麻酸含量检测精度较低, R^2 分别为0.7098和0.7278。

近红外检测模型的建立可实现白檀果实含油率及其油脂各脂肪酸含量的快速、无损检测,可为大批量白檀种质资源选择、果实品质评价和良种选育提

模型预测值散点图如图4所示。由图4可知,PLS模型的预测值与化学值之间存在显著线性关系,对果实含油率和油酸、亚油酸、棕榈酸含量能进行较好预测,其对应的 R^2 分别为0.9602、0.9120、0.9091和0.9037,RPD分别为3.7、3.4、3.3和2.9。但PLS模型对硬脂酸和亚麻酸含量预测精度较差,推测可能与用于构建模型的白檀果实样品中硬脂酸和亚麻酸含量较低、范围窄有关。

供支撑。

参考文献:

- [1] 郭才南,安佰义,韩耀濂,等.应用响应面法优化提取白檀果实花色苷工艺[J].东北林业大学学报,2020,48(7):98-102.
- [2] 车新,杨艳,李志辉,等.湖南省白檀农艺性状多样性及相关性研究[J].中南林业科技大学学报,2017,37(4):27-32.
- [3] 刘倩倩,刘强,孙友平,等.白檀果实内含物与矿物质变化规律及相关性[J].经济林研究,2017,35(2):145-150.
- [4] 刘光斌,刘苑秋,黄长干,等.白檀油的理化性质及其制备生物柴油的研究[J].中国粮油学报,2011,26(3):64-67.
- [5] 马倩,蒋丽娟,李昌珠.能源植物系列讲座(12)生物柴油原料油植物:白檀[J].太阳能,2009(12):27-28.
- [6] 汪磊,谭美莲,傅春玲,等.利用近红外技术预测向日葵籽仁品质性状[J].中国油料作物学报,2020,42(1):147-153.
- [7] 王永,杨国耀,乔俊峰,等.便携式近红外光谱仪及其在农业中的应用现状[J].江苏农业科学,2022,50(7):10-17.

(下转第147页)

- 油配方研究 [D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2016.
- [4] 曹维, 尹佳, 陈明镨, 等. DHA 藻油与植物食用油调配及其生理活性研究(I)DHA 藻油与植物食用油的研制 [J]. 中国粮油学报, 2017, 32(6): 107 - 112.
- [5] KAVUNCUOGLU H, DURSUN CAPAR T, KARAMAN S, et al. Oxidative stability of extra virgin olive oil blended with sesame seed oil during storage: an optimization study based on combined design methodology [J]. J Food Meas Charact, 2017, 11(1): 173 - 183.
- [6] NADEEM M, IMRAN M, IQBAL Z, et al. Enhancement of the oxidative stability of butter oil by blending with mango (*Mangifera indica* L.) kernel oil in ambient and accelerated oxidation [J/OL]. J Food Process Pres, 2017, 41(3): e12957 [2022 - 11 - 01]. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12957>.
- [7] HUANG J, ZHAO Z, SHAOL, et al. Steaming, boiling after pre - frying, and stir - frying influence the fatty acid profiles and oxidative stability of soybean oil blended with docosahexaenoic acid algal oil [J]. J Am Oil Chem Soc, 2021, 98: 747 - 756.
- [8] 孙雪梅, 白长军, 王小三, 等. DHA 藻油调和油用于炒土豆丝的品质评价 [J]. 中国油脂, 2016, 41(6): 39 - 44.
- [9] 李铁纯, 侯冬岩, 回瑞华, 等. 食用油加热过程中稳定性变化的研究 [J]. 鞍山师范学院学报, 2020, 22(2): 39 - 41.
- [10] 许晓栋, 吴鹏飞, 周茂鑫, 等. 基于不同存储条件的高油酸花生油过氧化值变化规律研究 [J/OL]. 中国油脂: 1 - 12 [2023 - 03 - 10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1099.ts.20220915.1748.010.html>.
- [11] AHONEN E, DAMERAU A, SUOMELA JP, et al. Oxidative stability, oxidation pattern and α - tocopherol response of docosahexaenoic acid (DHA, 22:6n - 3) - containing triacylglycerols and ethyl esters [J/OL]. Food Chem, 2022, 387: 13288 [2022 - 11 - 01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132882>.
- [12] NAIN C W, BERDAL G, THAO P T P, et al. Green tea extract enhances the oxidative stability of DHA - rich oil [J/OL]. Antioxidants - Basel, 2021, 10(6): 982 [2022 - 11 - 01]. <https://doi.org/10.3390/antiox10060982>.
- [13] 熊倩, 杜玥, 李可瑶, 等. 中式烹饪方式和食品原料对烹饪过后的亚麻籽油品质的影响 [J/OL]. 中国油脂: 1 - 11 [2023 - 03 - 10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1099.TS.20220511.1653.00.html>.
- [14] 刘登勇, 谭阳, 盖圣美, 等. 猪五花肉红烧过程中脂肪和脂肪酸的变化规律 [J]. 食品科学, 2015, 36(23): 28 - 32.
- [15] SALCEDO - SANDOVAL L, COFRADES S, RUIZ - CAPIILLAS C, et al. Effect of cooking method on the fatty acid content of reduced - fat and PUFA - enriched pork patties formulated with a konjac - based oil bulking system [J]. Meat Sci, 2014, 98(4): 795 - 803.
- [16] CHOTIMARKORN C, SILALAI N. Addition of rice bran oil to soybean oil during frying increases the oxidative stability of the fried dough from rice flour during storage [J]. Food Res Int, 2008, 41(3): 308 - 317.
- [17] 刘素君, 任炳旭, 杨会军, 等. 4 种食用油煎炒过程中品质变化研究 [J]. 中国油脂, 2018, 43(10): 26 - 31.
- [18] 王俊丁. 浅谈食用植物油氧化变质及食品加工中的控制 [J]. 现代食品, 2020(23): 52 - 54.
-
- (上接第 126 页)
- [8] AKKAYA M R. Prediction of fatty acid composition of sunflower seeds by near - infrared reflectance spectroscopy [J]. J Food Sci Technol, 2018, 55(6): 2318 - 2325.
- [9] 张良波, 刘汝宽, 廖博爱, 等. 蓖麻籽含油率测定的近红外模型 [J]. 农学学报, 2014, 4(7): 78 - 81.
- [10] 刘汝宽, 肖志红, 姜莎, 等. 近红外光谱法无损测定光皮树果实内含物含量 [J]. 中国粮油学报, 2014, 29(9): 120 - 123.
- [11] 马文强, 张漫, 李源, 等. 核桃仁脂肪含量的近红外光谱无损检测 [J]. 农业机械学报, 2019, 50(S1): 374 - 379.
- [12] PENG D, LIU Y L, YANG J S, et al. Nondestructive detection of moisture content in walnut kernel by near - infrared diffuse reflectance spectroscopy [J/OL]. J Spectroscop, 2021, 2021: 9986940 [2022 - 06 - 29]. <https://doi.org/10.1155/2021/9986940>.
- [13] 仇逊超. 红松仁脂肪的近红外光谱定量检测 [J]. 江苏农业学报, 2018, 34(3): 692 - 698.
- [14] 仇逊超, 张麟. 红松籽中脂肪的近红外光谱快速检测研究 [J]. 江苏农业科学, 2019, 47(3): 159 - 163.
- [15] FEARN T. Assessing calibration: SEP, RPD, RER and R^2 [J]. NIR News, 2002, 13: 12 - 14.