

# 基于三维荧光光谱的花生油掺伪快速检测研究

谷宇欣, 宫 婷, 王子健, 潘政道, 韩欣彤, 于修焯

(西北农林科技大学 食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100)

**摘要:**建立一种基于三维荧光光谱的花生油掺伪检测方法。以纯花生油和掺伪4种常见植物油的花生油为研究对象,将三维荧光光谱图处理转化为灰度图,利用Zernike图像矩直接提取三维荧光光谱灰度图的特征信息,得到的特征信息数据通过Xgboost算法和广义回归神经网络(GRNN)算法分别建立定性和定量掺伪判别模型并对其进行验证。结果表明:Xgboost算法可以有效地对掺伪的花生油进行鉴别,并准确解析其掺伪具体成分;GRNN算法可定量预测花生油掺伪含量,各检出限分别为掺伪大豆油0.2%、掺伪菜籽油1.5%、掺伪玉米油1.0%、掺伪葵花籽油0.5%。因此,该方法可对花生油掺伪进行定性和定量分析,具有快速、简便、灵敏度高等优点。

**关键词:**花生油;三维荧光光谱;Zernike图像矩;Xgboost算法;广义回归神经网络算法

中图分类号:TS225.1;O657.3 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)04-0080-05

## Rapid adulteration detection of peanut oil using three - dimensional fluorescence spectroscopy

GU Yuxin, GONG Ting, WANG Zijian, PAN Zhengdao,

HAN Xintong, YU Xiuzhu

(College of Food Science and Engineering, Northwest A & F University, Yangling 712100, Shaanxi, China)

**Abstract:**The adulteration detection method of peanut oil was established based on three - dimensional fluorescence spectroscopy. Using pure peanut oil and peanut oil adulterated with 4 kinds of common edible vegetable oils as the research objects, their three dimensional fluorescence spectra were processed into grayscale, and the feature information of the three dimensional spectrum grayscale was extracted directly using Zernike moment image, and then these feature information data was used to establish qualitative and quantitative discriminant models by Xgboost algorithm and generalized regression neural network (GRNN) algorithm respectively, and the models were verified. The results showed that Xgboost algorithm could identify adulterated peanut oil effectively and analyze its adulterated components accurately. GRNN algorithm could quantitatively predict the adulteration content of peanut oil, and the limits of detection were respectively 0.2% for soybean oil, 1.5% for rapeseed oil, 1.0% for corn oil and 0.5% for sunflower seed oil. In conclusion, the proposed method could realize the qualitative and quantitative analysis of adulteration of peanut oil, and had the advantages of fastness, simpleness and high sensitivity.

**Key words:**peanut oil; three - dimensional fluorescence spectroscopy; Zernike moment; Xgboost algorithm; generalized regression neural network algorithm

收稿日期:2020-08-16;修回日期:2020-12-31

基金项目:西北农林科技大学大学生创新创业训练项目(S201910712199)

作者简介:谷宇欣(1998),女,在读本科,专业为食品科学与工程(E-mail)1069707291@qq.com。

通信作者:于修焯,教授,博士(E-mail)xiuzhuyu@nwf.edu.cn。

花生油因其风味独特且富含油酸、亚油酸等,具有较高的营养价值,深受消费者喜爱<sup>[1]</sup>。花生油价格往往高于一些常见食用油,一些不法商贩为降低成本,将价格低的食用油作为花生油的主要掺伪对象。掺伪油不仅降低了花生油自身的营养价值,同时也

损害了消费者的经济利益<sup>[2]</sup>。花生油掺伪检测方法主要集中在传统理化性质测定、色谱法、光谱法。理化性质测定精度低,只能粗略定性,可靠性差<sup>[3]</sup>。色谱法耗时长,且需要专业人员操作<sup>[4]</sup>。光谱法如拉曼光谱易受热影响干扰荧光背景,影响光谱的准确性<sup>[5]</sup>;近红外光谱建模需要大量样品,工作量很大<sup>[6]</sup>;三维荧光光谱技术比普通的荧光分析具有更丰富的信息量,有利于实现复杂成分的样品分析<sup>[7]</sup>。在食用油检测中三维荧光光谱技术主要集中于油脂品种鉴别和地沟油鉴别<sup>[8-9]</sup>,而在花生油掺伪定性定量检测中未见报道。本文以纯花生油和掺伪大豆油、玉米油、菜籽油、葵花籽油的花生油为样品,利用三维荧光光谱技术对其三维荧光光谱进行采集,用数字图像识别技术提取特征数据,并结合算法建立花生油掺伪检测模型,利用模型对花生油掺伪进行定性和定量分析,以期对花生油掺伪的快速检测提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

4种一级花生油(鲁花、三源、众喜、厨帮)、4种二级花生油(爱贝拉、玉子香、玉皇、第一坊)、4种三级花生油(金盛、长生、齐花和龙大)、一级菜籽油(道道全)、一级葵花籽油(鲁花)、一级大豆油(鲁花)和一级玉米油(金龙鱼),均为市售或网购。

F-7000 荧光分光光度计(日本日立株式会社)。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 花生油掺伪样品的配制

在花生油中分别掺入葵花籽油、大豆油、菜籽油和玉米油并混合均匀,制备花生油掺伪油样。掺伪比例分别为掺伪菜籽油 0.2%~100.0% 共 44 个掺伪样品,掺伪葵花籽油 0.5%~100.0% 共 27 个掺伪样品,掺伪大豆油 0.2%~100.0% 共 26 个掺伪样品,掺伪玉米油 0.5%~100.0% 共 30 个掺伪样品。掺伪样品具体掺伪比例如表 1 所示。

表 1 掺伪样品的具体掺伪比例

%

样品	掺伪比例	样品	掺伪比例	样品	掺伪比例	样品	掺伪比例
HC1	0.2	HC33	9.0	HD21	50.0	HK27	100.0
HC2	0.4	HC34	9.2	HD22	60.0	HY1	0.5
HC3	0.5	HC35	10.0	HD23	70.0	HY2	1.0
HC4	1.0	HC36	20.0	HD24	80.0	HY3	1.2
HC5	1.2	HC37	30.0	HD25	90.0	HY4	1.4
HC6	1.4	HC38	40.0	HD26	100.0	HY5	1.5
HC7	1.5	HC39	50.0	HK1	0.5	HY6	1.6
HC8	1.6	HC40	60.0	HK2	1.0	HY7	2.0
HC9	2.0	HC41	70.0	HK3	1.2	HY8	2.2
HC10	2.2	HC42	80.0	HK4	1.4	HY9	2.5
HC11	2.5	HC43	90.0	HK5	1.6	HY10	2.6
HC12	3.0	HC44	100.0	HK6	2.0	HY11	3.0
HC13	3.2	HD1	0.2	HK7	3.0	HY12	3.2
HC14	3.8	HD2	0.5	HK8	3.2	HY13	3.4
HC15	4.0	HD3	0.6	HK9	4.0	HY14	3.5
HC16	4.2	HD4	0.8	HK10	4.2	HY15	3.6
HC17	4.4	HD5	1.0	HK11	5.0	HY16	4.0
HC18	4.5	HD6	1.2	HK12	5.2	HY17	4.2
HC19	4.6	HD7	1.5	HK13	6.0	HY18	4.4
HC20	5.0	HD8	1.8	HK14	6.2	HY19	4.5
HC21	5.5	HD9	2.4	HK15	7.0	HY20	5.0
HC22	5.6	HD10	2.5	HK16	9.0	HY21	10.0
HC23	5.8	HD11	2.8	HK17	9.2	HY22	20.0
HC24	6.0	HD12	3.0	HK18	10.0	HY23	30.0
HC25	6.5	HD13	3.5	HK19	20.0	HY24	40.0
HC26	7.0	HD14	4.0	HK20	30.0	HY25	50.0
HC27	7.2	HD15	4.5	HK21	40.0	HY26	60.0
HC28	7.5	HD16	5.0	HK22	50.0	HY27	70.0
HC29	7.8	HD17	10.0	HK23	60.0	HY28	80.0
HC30	8.0	HD18	20.0	HK24	70.0	HY29	90.0
HC31	8.5	HD19	30.0	HK25	80.0	HY30	100.0
HC32	8.8	HD20	40.0	HK26	90.0		

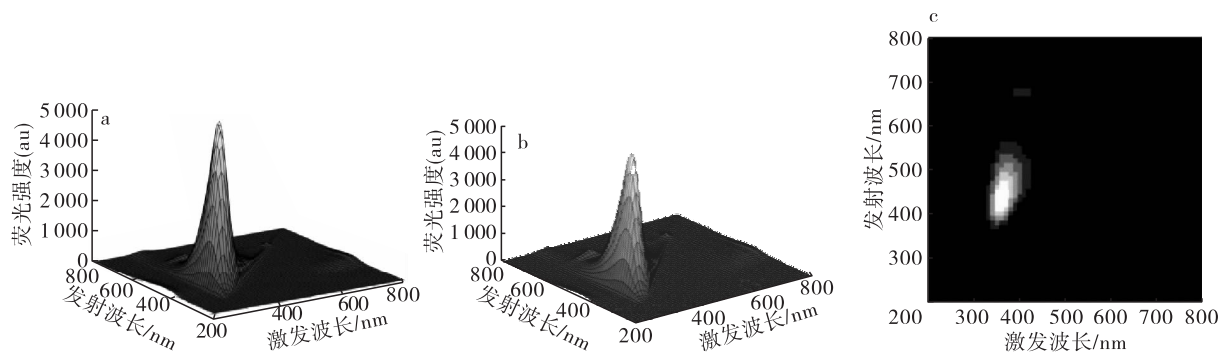
注:HC 为花生油掺伪菜籽油;HD 为花生油掺伪大豆油;HK 为花生油掺伪葵花籽油;HY 为花生油掺伪玉米油。

### 1.2.2 荧光光谱采集

样品的荧光光谱由 F-7000 荧光分光光度计(配备 150 W 氙台灯)采集。参数设置:激发波长 200~800 nm(10 nm 步长),发射波长 200~800 nm(10 nm 步长)。将荧光分光光度计与电脑连接,便于待测样品光谱数据的采集和保存。为了避免光谱失真,对激发灯、光电倍增管探测器光谱响应、发射和激发光栅进行校正。样品摇匀之后取约 200  $\mu\text{L}$  油样滴在 10 mm 光程的比色皿中,然后将比色皿放入荧光分光光度计中采集光谱,用 FLsolution for F-7000 软件进行相应的荧光光谱数据采集和读取。

### 1.2.3 模型建立与验证

将采集的样品三维荧光光谱数据转换为灰度图,



注:a. 掺伪 0.5% 菜籽油的花生油;b. 掺伪 4.6% 菜籽油的花生油;c. 掺伪 0.5% 菜籽油的花生油的灰度图。

图 1 花生油掺伪菜籽油样品的三维荧光光谱图及灰度图

由图 1a、b 可知,花生油掺伪样品各组三维荧光光谱重叠严重,相对荧光强度相近,样品各自的特征及其相互之间的变化难以辨识。为增加样品之间的分辨率,对光谱数据进行归一化处理,把归一化后的三维荧光光谱数据中荧光强度映射到  $[0, 255]$  灰度范围内,则三维荧光光谱图被转换为灰度图(图 1c)。进而通过 Zernike 图像矩将每个样品灰度图的特征信息转化为数据矩阵,并将其作为输入数据建立 Xgboost 算法掺伪定性分析模型和 GRNN 算法掺伪定量分析模型。

## 2.2 定性模型建立

### 2.2.1 Xgboost 算法结合二分类对纯花生油和掺伪油分类

Xgboost 算法结合二分类的方法利用 Zernike 图像矩得到的样品特征信息数据建立花生油掺伪模型。

当真实值与二分类预测值重合时,即为分类成功。142 个样品共包括 15 个纯花生油和 127 个掺伪花生油,被分为 92 个训练样品和 50 个预测样品,预测样品为算法随机选取,将其编号为 1~50。当

由 Zernike 图像矩提取光谱特征信息,利用 Xgboost 算法结合 Zernike 图像矩提取特征数据对花生油掺伪进行定性分析,利用广义回归神经网络(GRNN)算法进行定量分析,进而建立花生油掺伪预测模型。

### 1.2.4 数据处理

采用 Matlab 和 Origin 9 软件进行统计分析和谱图的绘制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱分析

采集部分花生油掺伪样品的三维荧光光谱,其为  $n \times m$  维的荧光光谱矩阵( $n$  为发射波长, $m$  为激发波长)。以掺伪 0.5% 和 4.6% 菜籽油的花生油样品为例,其三维荧光光谱图及灰度图如图 1 所示。

选取前 15 阶 Zernike 图像矩作为样品的特征信息组合时,可以有效地区分纯花生油与掺伪样品。50 个预测样品中掺伪油和纯花生油的二分类结果见图 2。

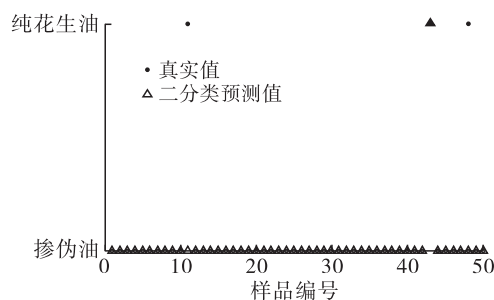


图 2 掺伪油和纯花生油的二分类结果

由图 2 可知,纯花生油和掺伪油被分为两类,用于预测的 50 个样品中,有 48 个样品被正确分类,只有 2 个纯花生油样品被错认为掺伪油样品。

用于度量模型性能的指标为准确率、精准率、召回率、F1-score,经计算二分类模型分类的准确率为 96%,精准率为 100%,召回率为 33.3%,F1-score 为 0.5。由于掺伪油和纯花生油样品数量不均衡以及油样间本身差异不大,精准率和召回率不能同时兼顾,因此进行掺伪判定时,需要保证精准率。

精准率为100%，表明该模型可以较好地鉴别掺伪油和纯花生油。

### 2.2.2 Xgboost 算法与多分类相结合分析掺伪油成分

Xgboost 算法结合多分类的方法利用 Zernike 图像矩得到的样品特征信息数据建立花生油掺伪成分分析模型,当真实值与多分类预测值重合时,即为分类成功。将142个样品(包括15个纯花生油和127个掺伪花生油)中113个样品作为训练样品,29个样品为预测样品,将这29个预测样品编号为1~29。29个预测样品中掺伪油和纯花生油的多分类结果见图3。

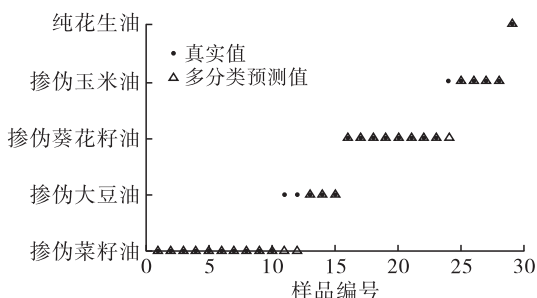


图3 掺伪油和纯花生油的多分类结果

由图3可知,当选取前15阶 Zernike 图像矩特征数据时,掺伪玉米油、菜籽油、大豆油、葵花籽油的花生油和纯花生油被分为不同的类别,29个预测样品中,只有2个掺伪大豆油的花生油样品被错误分类到

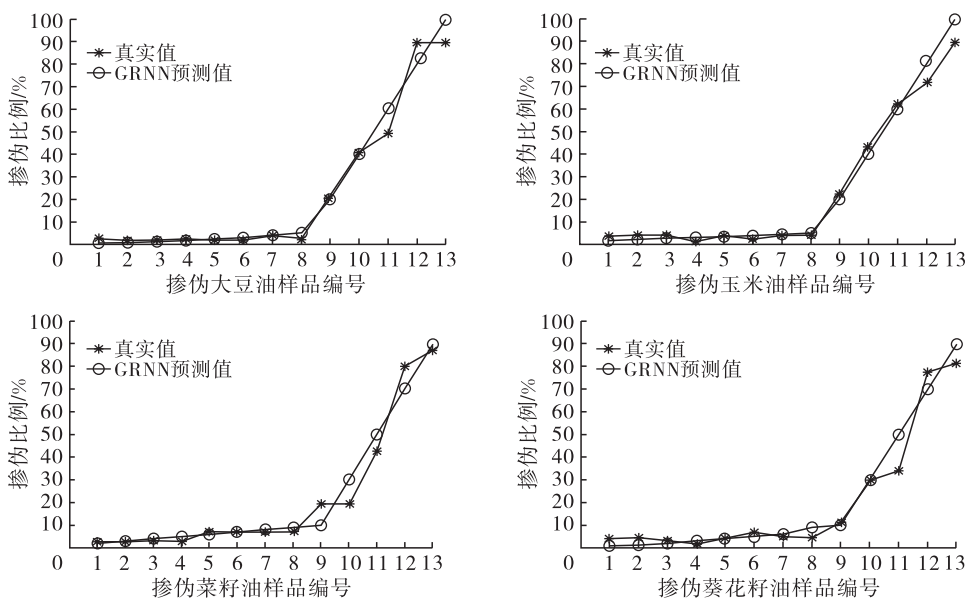


图4 花生油掺伪的 GRNN 算法定量预测结果

由图4可知,预测掺伪比例与实际掺伪比例之间具有良好的一致性,建立的预测模型可以达到花生油中掺伪植物油的定量检测目的,平均相对误差分别为掺伪大豆油0.602、掺伪玉米油0.354、掺伪

菜籽油的花生油中以及1个掺伪玉米油的花生油样品被分类到掺伪葵花籽油的花生油样品中。

Xgboost 算法结合多分类鉴别花生油掺伪成分分类的准确率为89.7%,精准率为84.1%,召回率为86.2%,F1-score为0.85。多分类样品数量比较均衡,因此准确率、精准率以及召回率都比较稳定,表明多分类模型可较好地分类掺伪成分。

Xgboost 算法结合二分类和多分类的两个模型对定性鉴别花生油掺伪具有一定的实际应用价值。2种模型可以作为花生油掺伪的有效检测方法。

### 2.3 Zernike 图像矩结合 GRNN 算法建立定量模型

对 GRNN 算法结合 Zernike 图像矩得到的样品特征信息数据进行回归分析,回归模型 GRNN 算法仅涉及 Spread 光滑因子1个参数,本试验通过 Spread 以增量0.01在一定范围内递增来寻找最佳值。选择样品的 Zernike 图像矩特征数据作为 GRNN 算法的输入,掺伪比例作为输出。每种掺伪类别分别随机选取13个样品进行预测,编号都分别为1~13。当选取前15阶 Zernike 图像矩特征数据时,可以达到最好的预测结果,Spread 参数分别为掺伪大豆油0.036、掺伪玉米油0.025、掺伪葵花籽油0.014、掺伪菜籽油0.012。掺伪大豆油、玉米油、菜籽油、葵花籽油的花生油的 GRNN 定量预测结果见图4。

菜籽油0.250、掺伪葵花籽油0.632。由于掺伪样品由2种纯植物油相互混合,其组分极为复杂,且相互之间存在很强的荧光淬灭效应,对掺伪油样品预测

(下转第98页)

# 煎炸油中反式脂肪酸和极性化合物检测方法 及防控措施研究进展

赵元元, 胡本伦, 贾才华, 荣建华, 刘 茹

(华中农业大学 食品科学技术学院, 武汉 430070)

**摘要:**油脂在煎炸过程中会产生反式脂肪酸(TFA)和极性化合物(TPC)等危害因子,长期摄食会在体内蓄积,影响婴幼儿生长发育,引发心脏病、血栓、2型糖尿病、癌症等。对煎炸油中TFA和TPC的分析检测方法、危害及防控措施进行综述,旨在寻找快速有效的分析检测方法,并通过相应措施降低其含量。提出选择合适的煎炸温度,缩短煎炸时间,减少反复煎炸次数,选择饱和程度较高、氢化程度较低的煎炸油,选择合适的煎炸食品,添加适当种类和浓度的抗氧化剂等可降低煎炸油中TFA和TPC的含量。

**关键词:**煎炸油;反式脂肪酸;极性化合物;分析检测方法;防控措施;危害

中图分类号:TQ646.4;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)04-0084-08

## Progress in detection methods and prevention and control measures of *trans* fatty acids and total polar compounds in frying oil

ZHAO Yuanyuan, HU Benlun, JIA Caihua, RONG Jianhua, LIU Ru

(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Oil will produce *trans* fatty acids (TFA) and total polar compounds (TPC) and other harmful ingredients during frying, and they will accumulate in the body after long-term ingestion, affecting the growth and development of infants and young children, and causing heart disease, thrombosis, type 2 diabetes, cancer etc. The analysis and detection methods, hazards and prevention and control measures of TFA and TPC in frying oil were reviewed so as to find rapid and effective analysis and detection methods, and reduce their content through corresponding measures, such as choosing the appropriate frying temperature, shortening the frying time, reducing repeated frying times, choosing frying oil with higher saturation and lower hydrogenation, choosing suitable fried foods, and adding appropriate types and concentrations of antioxidants, etc.

**Key words:** frying oil; *trans* fatty acid; total polar compound; analysis and detection method; prevention and control measure; hazard

煎炸是一种常用的食品加工方式,能使食品快速熟化,还可以改善食品的色泽和口感,赋予食品独特的风味。但油脂在长时间高温加热下会发生热氧化、热聚合、异构化等化学反应,产生反式脂肪酸

(TFA)、极性化合物(TPC)等有害物质,这些有害物质大部分会被油炸食品吸收,对人体造成危害。其中TFA是顺式脂肪酸在长时间高温下发生异构化形成的,长期摄食会影响婴幼儿生长发育,引发心脏病、血栓、2型糖尿病、癌症等。TPC是极性比甘油三酯大的一类化合物的总称,包括氧化甘油三酯及其分解产物、聚合产物和水解产物等<sup>[1]</sup>。与其他指标相比,TPC能更准确地衡量油脂劣变程度,被广泛用于评价煎炸油品质。高温煎炸时,会产生大量

收稿日期:2020-06-19;修回日期:2020-07-14

作者简介:赵元元(1995),女,硕士研究生,研究方向为食品工程(E-mail) zyy117248@163.com。

通信作者:贾才华,讲师(E-mail) chjia@mail.hzau.edu.cn。

- Lipids of bovine and human milks: a comparison [J]. *J Dairy Sci*, 1990, 73(2): 223 - 240.
- [5] GUNSTONE F D. Structured and modified lipids [M]. New York: Marcel Dekker Inc., 2001.
- [6] 蒋与燕,金子,林影,等. 酶法催化生产 1,3 - 二油酸 - 2 - 棕榈酸甘油三酯[J]. 现代食品科技, 2013, 29(5): 1048 - 1051, 1056.
- [7] 万建春,李维瑶,贾才华,等. 酶法合成 1,3 - 二油酸 - 2 - 棕榈酸甘油三酯研究进展[J]. 中国乳品工业, 2011, 39(7): 35 - 39.
- [8] 韩露露,李晓东. 酶法生产人乳脂替代品技术研究进展[J]. 中国乳品工业, 2009, 37(8): 41 - 44.
- [9] 胡永员. 功能性油脂的生物合成[D]. 北京:北京化工大学, 2015.
- [10] HUILING M U, CARL - ERIK H H. The digestion of dietary triacylglycerols[J]. *Prog Lipid Res*, 2004, 43(2): 105 - 133.
- [11] 夏袁. 人乳脂化学组成及其影响因素的研究[D]. 江苏无锡:江南大学, 2015.
- [12] TU A, MA Q, BAI H, et al. A comparative study of triacylglycerol composition in Chinese human milk within different lactation stages and imported infant formula by SFC coupled with Q - TOF - MS[J]. *Food Chem*, 2017, 22: 555 - 567.
- [13] 张星河. UPC<sup>2</sup> - Q - TOF - MS 检测甘油三酯技术的建立及在人乳脂研究中的应用[D]. 江苏无锡:江南大学, 2018.
- [14] MORERA S, CASTELLOTE A O, CASALS I, et al. Triacylglycerol markets of mature human milk[J]. *Eur J Clin Nutr*, 2003, 57(12): 1621 - 1626.
- [15] ZOU X Q, HUANG J H, JIN Q Z, et al. Lipid composition analysis of milk fats from different mammalian species: potential for use as human milk fat substitutes [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(29): 7070 - 7080.
- [16] 钟金锋,覃小丽,王永华. 人乳脂替代品的酶法合成及其评价的研究进展[J]. 食品工业科技, 2014, 35(16): 377 - 384.
- [17] 孙聪. 人乳替代脂的组成、相似性评价及制备研究[D]. 江苏无锡:江南大学, 2018.
- [18] WANG J, WANG X D, ZHAO X Y, et al. From microalgae oil to produce novel structured triacylglycerols enriched with unsaturated fatty acids[J]. *Bioresour Technol*, 2015, 184: 405 - 414.
- [19] DU W, XU Y Y, LIU D H, et al. Study on acyl migration in immobilized lipozyme TL - catalyzed transesterification of soybean oil for biodiesel production[J]. *J Mol Catal B Enzym*, 2007, 37(1/2/3/4/5/6): 68 - 71.
- [20] ESTEBAN L, JIMÉNEZ M J, HITA E, et al. Production of structured triacylglycerols rich in palmitic acid at sn - 2 position and oleic acid at sn - 1, 3 positions as human milk fat substitutes by enzymatic acidolysis[J]. *Biochem Eng J*, 2011, 54(1): 62 - 69.
- [21] KIM B H, AKOH C C. Modeling of lipase - catalyzed acidolysis of sesame oil and caprylic acid by response surface methodology: optimization of reaction conditions by considering both acyl incorporation and migration[J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(20): 8033 - 8037.

(上接第 83 页)

效果有所影响。但总体来说,建立的预测模型具有较强的检测分析能力。因此,GRNN 算法预测模型可实现花生油的掺伪检测,检出限分别为掺伪大豆油 0.2%、掺伪菜籽油 1.5%、掺伪玉米油 1.0%、掺伪葵花籽油 0.5%。

### 3 结论

以掺伪的花生油为研究对象,无需预处理,通过 Zernike 图像矩提取样品的三维荧光光谱数据的特征信息,并结合 Xgboost 算法和 GRNN 算法对样品进行定性和定量分析,实现对花生油掺伪的鉴别,并准确解析其掺伪成分及含量,检出限分别为掺伪大豆油 0.2%、掺伪菜籽油 1.5%、掺伪玉米油 1.0% 和掺伪葵花籽油 0.5%。该掺伪油定性定量分析模型可为花生油掺伪体系的快速鉴别提供依据,也为花生油品质的监控提供参考。

### 参考文献:

- [1] 姚云游. 花生油与橄榄油营养价值的比较[J]. 中国油脂, 2005, 30(4): 66 - 68.
- [2] 孙淑敏,谢岩黎,张严. 基于可见 - 近红外光谱的花生油二元掺伪体系鉴别研究[J]. 粮油食品科技, 2015, 23(6): 84 - 88.
- [3] 徐同成,王文亮,程安玮,等. 花生油的营养价值及掺伪检测技术[J]. 粮油加工, 2010(8): 29 - 32.
- [4] 左倩倩,孙金梦,王倩玉,等. 基于近红外光谱的掺伪花生油鉴别模型优化[J]. 食品工业, 2019, 40(4): 318 - 320.
- [5] 朱文冉. 基于低场核磁共振技术的花生油掺伪鉴别研究[D]. 上海:上海理工大学, 2016.
- [6] 刘福莉,王志岚,郑驰原,等. 食用调和油中花生油含量的近红外光谱分析[J]. 激光生物学报, 2007, 16(6): 759 - 762.
- [7] CASALE M, CASOLINO C, FERRARI G, et al. Near infrared spectroscopy and class modelling techniques for the geographical authentication of Ligurian extra virgin olive oil [J]. *J Near Infrared Spec*, 2008, 16(1): 39 - 47.
- [8] TOMAZZONI G, MEIRA M, QUINTELLA C M, et al. Identification of vegetable oil or biodiesel added to diesel using fluorescence spectroscopy and principal component analysis[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2014, 91(2): 215 - 218.
- [9] 陈明惠,李昊,陈荣. 三维荧光光谱检测地沟油[J]. 光学仪器, 2014, 36(1): 6 - 10.