

# 近红外光谱法快速测定米糠油中谷维素的含量

彭志兵<sup>1</sup>,熊小辉<sup>1</sup>,郁露<sup>2</sup>,张晨<sup>1</sup>,胡春<sup>1</sup>

(1.江西省检验检测认证总院 食品检验检测研究院,南昌 330046;

2.珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司 北京分公司,北京 100015)

**摘要:**为了简便、快速、准确地测定米糠油中的谷维素含量,以LS/T 6121.2—2017的高效液相色谱法为测定米糠油中谷维素含量的参比方法,采用近红外光谱分析技术结合偏最小二乘法建立了米糠油中谷维素含量的定量分析模型。结果表明:所建定量分析模型的决定系数为99.81%,预测标准差为0.02849%,交叉验证标准差为0.03113%;利用99个验证集样品对定量分析模型进行外部独立验证,预测决定系数为99.81%,预测标准差为0.03090%,用该定量分析模型检测样品绝对误差在-0.081%~0.057%之间,相对误差在-11.86%~9.84%之间。所建立的定量分析模型预测效果较好,准确度较高,可用于米糠油中谷维素含量的测定。

**关键词:**近红外光谱法;谷维素;定量分析模型;米糠油

中图分类号:TS225.1;O657 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)12-0107-05

## Rapid determination of oryzanol in rice bran oil by near - infrared spectroscopy

PENG Zhibing<sup>1</sup>, XIONG Xiaohui<sup>1</sup>, YU Lu<sup>2</sup>, ZHANG Chen<sup>1</sup>, HU Chun<sup>1</sup>

(1. Food Inspection and Testing Research Institute of Jiangxi General Institute of Testing and Certification, Nanchang 330046, China; 2. Beijing Branch of PerkinElmer Limited Company, Beijing 100015, China)

**Abstract:** In order to determine the oryzanol content in rice bran oil with a simple, rapid and accurate manner, a quantitative analysis model of near - infrared spectroscopy combined with partial least squares method for the determination of oryzanol content in rice bran oil was established by using the high performance liquid chromatography method of LS/T 6121.2 - 2017 as the reference method. The results showed that the coefficient of determination of quantitative analysis model established was 99.81%, the standard deviation of prediction was 0.02849%, and the standard deviation of cross validation was 0.03113%. The total of 99 samples were used to the external independent verification of the quantitative analysis model, and the coefficient of determination of prediction was 99.81%, the standard deviation of prediction was 0.03090%, the absolute error was in the range of -0.081% - 0.057%, relative error was in the range of -11.86% - 9.84%. The established quantitative analysis model has good prediction effect and high accuracy, and can be used for the determination of oryzanol content in rice bran oil.

**Key words:** near - infrared spectroscopy; oryzanol; quantitative analysis model; rice bran oil

米糠油,主要是从稻米皮层和胚芽中提取的油脂,其含有丰富的不饱和脂肪酸、谷维素、植物甾醇和角鲨烯等活性成分,被称为“健康营养油”。研究表明,高谷维素含量是米糠油各种功能性的主要原

因之一<sup>[1-2]</sup>。江西、湖南、湖北、黑龙江等省好粮油米糠油团体标准均将谷维素含量列入米糠油产品质量指标<sup>[3-7]</sup>,因此米糠油中谷维素含量的高低是评价米糠油营养品质的关键指标。一般米糠原油中谷维素含量为2%~3%,成品米糠油因精炼工艺不同谷维素含量不同<sup>[8]</sup>。

目前,米糠油中谷维素含量检测方法主要有薄层色谱图像分析法<sup>[9]</sup>、紫外分光光度法<sup>[10-11]</sup>、氢氧化钾乙醇比色法<sup>[12]</sup>及高效液相色谱法<sup>[8,13-15]</sup>,但这

收稿日期:2022-07-30;修回日期:2022-08-24

基金项目:江西省市场监督管理局科技项目(CSJK202122)

作者简介:彭志兵(1979),男,高级工程师,硕士,研究方向为食品检测及质量标准(E-mail)81965311@qq.com。

些检测方法存在操作烦琐、耗时长、耗费试剂多等问题。而近红外光谱分析无需进行样品前处理,是无损、快速高效和绿色的现代分析技术,不论是定性还是定量分析均显示出很好的潜力和应用前景,尤其适用于现场快速检测及在线分析,被广泛应用于农产品、食品、化工、制药等<sup>[16-19]</sup>生产过程的质量分析与控制。

本文以高效液相色谱法测定米糠油中谷维素含量为参比方法,采用近红外光谱分析技术结合偏最小二乘法(PLS),建立了米糠油中谷维素含量的定量分析模型,为米糠油中谷维素含量的检测提供一种环保、简便、快速、准确的检测新方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

340 个米糠油样品,其中成品米糠油样品 221 个,米糠原油样品 119 个。

谷维素标准品,日本富士和光公司;异丙醇、乙醇,均为色谱纯,Honey Well Burdick & Jackson 公司;超纯水(电阻率 18.2 M $\Omega$ ·cm)。

SPECTRUM TWO NTS 傅里叶变换近红外光谱仪,美国珀金埃尔默公司;Agilent 1260 高效液相色谱仪配紫外检测器,ZORBAX Original 70A NH<sub>2</sub> 色谱柱(4.6 mm×250 mm,5  $\mu$ m),美国安捷伦公司;ELGA PC120COBPM1 型超纯水仪,威立雅水处理技术上海有限公司;AL 204 万分之一天平,瑞士梅特勒-托利多公司。

### 1.2 实验方法

采集光谱前将傅里叶变换近红外光谱仪预热 30 min。采用滴管移取少量油样于样品管中,将样品管插入样品台中的杯架中,先进行参比(空气)扫描,参比扫描结束后,再扫描样品。扫描条件:样品台温控模块温度 50  $^{\circ}$ C,透射扫描模式,扫描波数 4 000~10 000  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数 128 次,分辨率 8  $\text{cm}^{-1}$ 。

采用 Spectrum Quant 软件进行数据处理,运用偏最小二乘法(PLS)建立米糠油中谷维素含量的定量分析模型,将样品分为校正集和验证集。采用校正集样品建立定量分析模型并采用验证集样品进行外部独立验证,根据决定系数( $R^2$ )、预测标准差(SEP)、交叉验证标准差(SECV)等指标确定最优定量分析模型。

## 2 结果与讨论

### 2.1 参比方法测定结果

按 LS/T 6121.2—2017《粮油检验 植物油中谷维素含量的测定 高效液相色谱法》测定 340 个米糠油样品中谷维素含量,对数据进行统计,结果见表

1。由表 1 可见,校正集样品谷维素含量变化范围包含验证集的,说明样品集划分均匀、合理,具有代表性,符合建模样品选择的原则。

表 1 样品中谷维素的含量范围 %

样品	最小值	最大值	平均值	极差
全部样品( $n=340$ )	0.027	2.047	0.922	2.020
校正集样品( $n=241$ )	0.027	2.047	0.844	2.020
验证集样品( $n=99$ )	0.042	2.046	1.112	2.004

### 2.2 米糠油的近红外光谱

340 个米糠油样品的近红外光谱图见图 1。由图 1 可见,340 个米糠油样品的近红外光谱曲线趋势整体一致,说明近红外光谱法可用于米糠油中谷维素含量的定量分析。

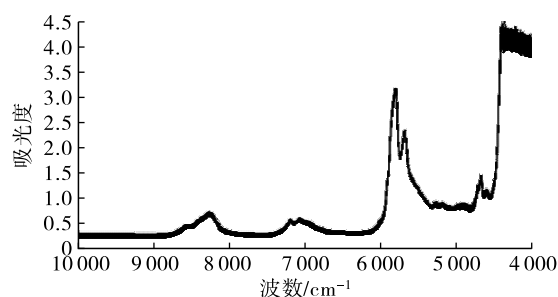


图 1 340 个米糠油样品的近红外光谱图

### 2.3 光谱范围的选择

全波段光谱中存在大量与建模无关的波段,若选择这些无关的波段或者选择的波段较窄都会影响模型的准确性和稳定性,因而选择合适的波段对于建模至关重要。对建模波段进行优化,应用偏最小二乘法(PLS)建立米糠油中谷维素含量的定量分析模型,并根据定标预测效果选出最佳光谱范围,结果见表 2。由表 2 可见,波数在 7 482~6 180  $\text{cm}^{-1}$  范围时,定量分析模型的决定系数( $R^2$ )最大,预测标准差(SEP)和交叉验证标准差(SECV)最小。因此,选择 7 482~6 180  $\text{cm}^{-1}$  范围的光谱进行建模。

表 2 模型光谱范围的优选

回归方法	波数/ $\text{cm}^{-1}$	主成分分数	决定系数/%	预测标准差/%	交叉验证标准差/%
PLS	10 000~4 000	8	99.22	0.057 77	0.059 38
PLS	8 930~4 000	8	99.28	0.058 25	0.059 20
PLS	7 482~4 000	8	99.45	0.048 91	0.050 44
PLS	6 180~4 000	8	98.53	0.079 63	0.081 83
PLS	8 930~7 482	8	96.26	0.126 40	0.130 00
PLS	7 482~6 180	8	99.58	0.042 22	0.042 88
PLS	8 930~6 180	8	99.52	0.045 35	0.046 42
PLS	8 930~7 482	8	98.85	0.070 27	0.072 64
PLS	6 180~4 000	8	98.85	0.070 27	0.072 64

## 2.4 光谱预处理方法的选择

在近红外光谱分析中,受仪器、样品背景或其他因素的影响,常出现谱图的偏移或漂移现象,从而影响定量分析模型的质量和未知样品预测结果的准确性。因此,建模前还需要对光谱进行预处理,减弱以至消除各种非目标因素对光谱的影响。分别采用基线校正+一阶导数(7点)、基线校正+二阶导数(7点)、基线校正+偏移、基线校正+曲线、归一化+多元散射校正(MSC)、归一化+标准正态变量变换(SNV)等方法对7482~6180 cm<sup>-1</sup>范围的光谱进行预处理,再应用偏最小二乘法(PLS)建立米糠油中谷维素含量的定量分析模型,并根据定标预测效果选出最佳光谱预处理方法,结果见表3。由表3可见,采用基线校正+二阶导数(7点)的光谱预处理方法,定量分析模型的决定系数( $R^2$ )最大,预测标准差(SEP)和交叉验证标准差(SECV)最小。因此,选择基线校正+二阶导数(7点)对光谱进行预处理。

表3 光谱预处理方法对建模的影响

回归方法	光谱预处理方法	主成分分数	决定系数/%	预测标准差/%	交叉验证标准差/%
PLS	基线校正+一阶导数(7点)	5	99.66	0.037 75	0.038 57
PLS	基线校正+二阶导数(7点)	7	99.81	0.028 49	0.031 13
PLS	基线校正+偏移	8	99.73	0.033 86	0.034 58
PLS	基线校正+斜率	7	99.70	0.035 64	0.036 22
PLS	基线校正+曲线	7	99.63	0.039 38	0.039 94
PLS	加权+大气加权	8	99.71	0.034 78	0.035 19
PLS	加权+仪器响应加权	8	99.60	0.041 47	0.042 08
PLS	归一化+MSC	7	99.67	0.037 32	0.038 17
PLS	归一化+SNV	8	99.68	0.036 87	0.037 67
PLS	归一化+SNV(使用去趋势法)	7	99.59	0.041 64	0.042 61

## 2.5 回归方法的选择

根据表3结果,选择6种决定系数( $R^2$ )比较高的预处理方法,采用主成分回归法(PCR)建立回归模型,并与偏最小二乘法(PLS)最优条件下的回归模型进行比较,结果见表4。由表4可见,同样的光谱预处理方法下,偏最小二乘法(PLS)建立的定量

分析模型的决定系数( $R^2$ )比主成分回归法建立的定量分析模型的决定系数( $R^2$ )高,且预测标准差(SEP)和交叉验证标准差(SECV)数值均较低,说明偏最小二乘法(PLS)所建的定量分析模型更加适用于米糠油中谷维素含量的定量分析。因此,选择偏最小二乘法(PLS)作为建模的回归方法。

表4 不同回归方法建立模型的效果比较

回归方法	光谱预处理方法	主成分分数	决定系数/%	预测标准差/%	交叉验证标准差/%
PLS	基线校正+二阶导数(7点)	7	99.81	0.028 49	0.031 13
PCR	基线校正+二阶导数(7点)	4	99.44	0.048 18	0.048 08
PCR	基线校正+偏移	7	99.42	0.049 89	0.050 31
PCR	基线校正+斜率	8	99.62	0.040 61	0.040 62
PCR	加权+大气加权	7	99.65	0.038 57	0.038 55
PCR	归一化+MSC	7	99.62	0.040 52	0.040 57
PCR	归一化+SNV	7	99.33	0.053 90	0.054 28

采用基线校正+二阶导数(7点)的光谱预处理方法和偏最小二乘法(PLS)建立的近红外光谱定量分析模型,预测校正集样品中的谷维素含量,并与实际值(参比方法测定值)相比较,结果见图2。由图2可知,预测值和实际值之间没有显著差异,偏差较小,说明所建立的近红外光谱定量分析模型可以用于米糠油中谷维素含量的预测。

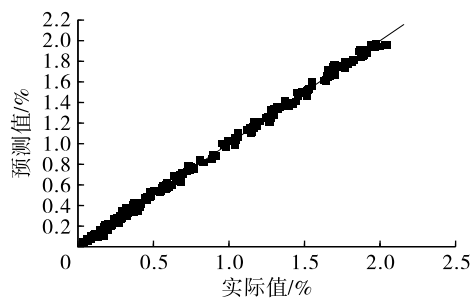


图2 米糠油中谷维素含量的预测值与实际值的关系曲线

## 2.6 模型的外部检验

为了检验定量分析模型的专属性、稳定性和准确性,除了采用定量分析模型自身的参数进行内部交叉验证以外,还需采用验证集样品对定量分析模型进行外部独立验证,以检验样品近红外光谱法预测值与实际值的相关性及预测效果。对99个未参

与建模的米糠油样品进行了外部独立验证,结果见表5。由表5可知,99个外部验证样品中谷维素含量近红外光谱最优模型预测值与参比方法测定值的绝对误差在 $-0.081\% \sim 0.057\%$ 之间,相对误差在

$-11.86\% \sim 9.84\%$ 之间,同时外部独立验证获得的主成分数、决定系数( $R^2$ )、预测标准差(SEP)分别为7、99.81%、0.030 90%,说明该定量分析模型具有非常好的预测能力。

表5 模型的预测值与实际值的误差

样品编号	实际值	预测值	绝对误差	相对误差	样品编号	实际值	预测值	绝对误差	相对误差
1	1.167	1.170	0.003	0.26	40	1.531	1.561	0.030	1.96
2	1.198	1.183	-0.015	-1.25	41	0.131	0.128	-0.003	-2.29
3	1.918	1.892	-0.026	-1.36	42	0.085	0.075	-0.010	-11.76
4	1.188	1.191	0.003	0.25	43	1.752	1.763	0.011	0.63
5	0.163	0.163	0.000	0.00	44	0.228	0.241	0.013	5.70
6	1.283	1.282	-0.001	-0.08	45	1.604	1.567	-0.037	-2.31
7	1.129	1.087	-0.042	-3.72	46	1.221	1.256	0.035	2.87
8	1.378	1.372	-0.006	-0.44	47	1.282	1.339	0.057	4.45
9	1.367	1.319	-0.048	-3.51	48	1.792	1.819	0.027	1.51
10	0.914	0.890	-0.024	-2.63	49	1.152	1.178	0.026	2.26
11	0.762	0.694	-0.068	-8.92	50	1.851	1.853	0.002	0.11
12	1.348	1.328	-0.020	-1.48	51	1.793	1.810	0.017	0.95
13	1.726	1.745	0.019	1.10	52	1.586	1.590	0.004	0.25
14	1.741	1.744	0.003	0.17	53	1.766	1.765	-0.001	-0.06
15	1.746	1.769	0.023	1.32	54	1.805	1.837	0.032	1.77
16	1.110	1.045	-0.065	-5.86	55	1.821	1.849	0.028	1.54
17	1.153	1.093	-0.060	-5.20	56	1.853	1.870	0.017	0.92
18	1.266	1.235	-0.031	-2.45	57	1.888	1.903	0.015	0.79
19	1.375	1.313	-0.062	-4.51	58	1.573	1.570	-0.003	-0.19
20	1.069	1.021	-0.048	-4.49	59	1.635	1.689	0.054	3.30
21	0.536	0.533	-0.003	-0.56	60	1.681	1.708	0.027	1.61
22	0.900	0.894	-0.006	-0.67	61	1.664	1.675	0.011	0.66
23	0.304	0.289	-0.015	-4.93	62	0.957	0.958	0.001	0.10
24	0.381	0.346	-0.035	-9.19	63	1.451	1.454	0.003	0.21
25	0.737	0.707	-0.030	-4.07	64	0.767	0.765	-0.002	-0.26
26	0.447	0.394	-0.053	-11.86	65	0.265	0.248	-0.017	-6.42
27	0.363	0.326	-0.037	-10.19	66	0.262	0.280	0.018	6.87
28	0.799	0.764	-0.035	-4.38	67	0.325	0.324	-0.001	-0.31
29	0.451	0.417	-0.034	-7.54	68	0.311	0.321	0.010	3.22
30	0.267	0.267	0.000	0.00	69	0.305	0.303	-0.002	-0.66
31	0.568	0.555	-0.013	-2.29	70	0.254	0.279	0.025	9.84
32	0.376	0.373	-0.003	-0.80	71	0.328	0.352	0.024	7.32
33	0.756	0.749	-0.007	-0.93	72	0.317	0.329	0.012	3.79
34	0.493	0.443	-0.050	-10.14	73	0.291	0.279	-0.012	-4.12
35	0.684	0.654	-0.030	-4.39	74	0.277	0.272	-0.005	-1.81
36	0.791	0.745	-0.046	-5.82	75	0.288	0.268	-0.020	-6.94
37	0.521	0.471	-0.050	-9.60	76	0.260	0.269	0.009	3.46
38	0.588	0.575	-0.013	-2.21	77	1.648	1.623	-0.025	-1.52
39	0.457	0.429	-0.028	-6.13	78	1.812	1.771	-0.041	-2.26

续表 5

样品编号	实际值	预测值	绝对误差	相对误差	样品编号	实际值	预测值	绝对误差	相对误差
79	1.466	1.430	-0.036	-2.46	90	1.604	1.550	-0.054	-3.37
80	1.714	1.715	0.001	0.06	91	1.805	1.805	0.000	0.00
81	1.705	1.699	-0.006	-0.35	92	2.007	1.948	-0.059	-2.94
82	1.099	1.054	-0.045	-4.09	93	2.046	1.965	-0.081	-3.96
83	0.989	0.962	-0.027	-2.73	94	1.945	1.924	-0.021	-1.08
84	1.642	1.623	-0.019	-1.16	95	1.822	1.833	0.011	0.60
85	1.146	1.105	-0.041	-3.58	96	2.018	1.951	-0.067	-3.32
86	1.315	1.307	-0.008	-0.61	97	1.577	1.578	0.001	0.06
87	1.513	1.502	-0.011	-0.73	98	2.024	1.951	-0.073	-3.61
88	1.611	1.611	0.000	0.00	99	0.042	0.044	0.002	4.76
89	1.770	1.754	-0.016	-0.90					

### 3 结论

本研究利用近红外光谱分析技术结合偏最小二乘法(PLS)建立了米糠油中谷维素含量的定量分析模型,所建立的定量分析模型决定系数( $R^2$ )、预测标准差(SEP)、交叉验证标准差(SECV)分别为99.81%、0.028 49%、0.031 13%。99个验证集样品对定量分析模型进行外部独立验证,采用LS/T 6121.2—2017方法测定米糠油中谷维素含量和所建立的定量分析模型预测的米糠油中谷维素含量绝对误差在-0.081%~0.057%之间,相对误差在-11.86%~9.84%之间,该定量分析模型外部独立验证获得的预测决定系数( $R^2$ )为99.81%,预测标准差(SEP)为0.030 90%。结果说明所建立的定量分析模型预测效果较好,准确度较高,可用于米糠油中谷维素含量的测定。

#### 参考文献:

- [1] 蒋维维,易金娥,谭柱良.  $\gamma$ -谷维素的生物活性研究进展[J]. 食品与发酵工业,2015,41(6):253-258.
- [2] 任星,齐玉堂,张维农. 功能性米糠油调节血脂功效研究[J]. 中国油脂,2012,37(5):27-30.
- [3] 江西好粮油 稻米油:T/JXAGS 002—2020[S]. 北京:中国标准出版社,2020.
- [4] 湖南好粮油 稻米油:T/HNAGS 011—2020[S]. 北京:中国标准出版社,2020.
- [5] 荆楚大地 优质米糠油:T/HBLJ 0005—2018[S]. 北京:中国标准出版社,2018.
- [6] 黑龙江好粮油 米糠油:T/HLHX 020—2020[S]. 北京:中国标准出版社,2020.
- [7] 米糠油:T/ZZB 0674—2018[S]. 北京:中国标准出版社,2018.
- [8] 陈燕飞,金俊,郑苏卫,等. 高效液相色谱法测定米糠油中谷维素含量[J]. 中国粮油学报,2014,29(7):112-115.
- [9] SAKUNPAK A, SUKSAEREE J, MONTON C, et al. Quantitative analysis of  $\gamma$ -oryzanol content in cold pressed rice bran oil by TLC-image analysis method[J]. Asian Pac J Trop Biomed,2014,4(2):119-123.
- [10] 粮油检验 植物油中谷维素含量的测定 分光光度法:LS/T 6121.1—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [11] 李润丰,常学东. 紫外分光光度法测定米糠油中谷维素的含量[J]. 粮食科技与经济,2016,41(6):35-38.
- [12] 李润丰,常学东,张亚萍,等. 米糠油中谷维素测定方法的研究[J]. 中国油脂,2017,42(5):145-148.
- [13] 粮油检验 植物油中谷维素含量的测定 高效液相色谱法:LS/T 6121.2—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [14] 朱琳,薛雅琳,张东,等. 高效液相色谱法测定米糠油中谷维素[J]. 粮油食品科技,2016,24(5):38-43.
- [15] 徐冉,薛雅琳,金青哲,等. 不同品种米糠毛油中谷维素的高效液相色谱分析[J]. 中国油脂,2015,40(1):88-90.
- [16] 李长滨,肖忠闪. 近红外光谱技术在农产品中的应用[J]. 现代牧业,2020,4(2):51-54.
- [17] 梁光月. 近红外分析技术在食品检测中的应用进展[J]. 现代食品,2019(18):46-48.
- [18] 邹志云,孟磊,刘英莉,等. 近红外光谱检测技术在精细化工生产过程中的应用[J]. 计算机与应用化学,2018,35(10):809-820.
- [19] 张智勇,吴思俊,仇萍,等. 近红外光谱技术在片剂生产质量控制上的研究进展[J]. 中南药学,2019,17(9):1431-1435.