

# 基于数字图像比色法的食用油酸价检测研究

李跃凡<sup>1</sup>, 马改琴<sup>1</sup>, 王媛媛<sup>1</sup>, 张帆<sup>2</sup>, 于修烛<sup>1</sup>

(1. 西北农林科技大学 食品科学与工程学院, 陕西省“四主体一联合”功能油脂工程技术校企联合研究中心, 陕西 杨凌 712100; 2. 杨凌职业技术学院 信息工程学院, 陕西 杨凌 712100)

**摘要:**旨在简单、便捷地检测食用油酸价, 建立基于数字图像比色法食用油酸价检测方法。通过游离脂肪酸与铜皂染色液反应生成靛蓝色铜皂络合物, 用智能手机采集相关的图像, 经标准化预处理后, 选择合适的颜色参数作为响应值, 经回归机器学习建立颜色响应值与酸价模型, 对模型进行校准及验证, 采用盲样验证方法的准确性, 并通过与国标法比较进行精密度分析。结果表明: 标准化预处理过程可以减少试验装置、环境及油中色素等显色物质对颜色的影响, 提取的 15 个颜色参数可用于酸价的检测; 稳健线性回归算法建立的模型具有最好的预测效果, 其均方根误差为 0.734 3; 与国标法相比, 基于数字图像比色法在校准、验证中都显示出较好的预测效果[相关系数( $r$ ) > 0.99, 标准偏差(SD) < 0.25], 盲样验证的结果也证实了该方法具有较好的准确性和可靠性( $r = 0.994\ 2$ , SD = 0.190 2); 精密度分析中基于数字图像比色法的相对标准偏差为 4.14%, 略小于国标法的(4.16%)。综上, 数字图像比色法简单、便捷, 可用于食用油酸价的检测。

**关键词:**食用油; 酸价; 图像处理; 机器学习; 检测

中图分类号: TS227; TQ646

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2025)07-0124-07

## Determination of acid value of edible oil by digital image colorimetry – based method

LI Yuefan<sup>1</sup>, MA Gaiqin<sup>1</sup>, WANG Yuanyuan<sup>1</sup>, ZHANG Fan<sup>2</sup>, YU Xiuzhu<sup>1</sup>

(1. Shaanxi Union Research Center of University and Enterprise for Functional Oil Engineering Technology, College of Food Science and Engineering, Northwest A & F University, Yangling 712100, Shaanxi, China; 2. College of Information Engineering, Yangling Vocational & Technical College, Yangling 712100, Shaanxi, China)

**Abstract:** Aiming to detect the acid value of edible oil simply and conveniently, a method based on digital image colorimetry for the detection of acid value of edible oil was established. Through the reaction between free fatty acid and copper soap staining solution to generate copper soap complex presenting indigo color, the relevant images were captured with a smartphone, and after standardized preprocessing, the appropriate color parameters were selected as the response values, and the model of the color response values and acid value was established by regression machine learning. The model was calibrated and verified, blind samples were used to verify the accuracy of the method, and precision analysis was carried out by comparing it with that of the national standard method. The results showed that the standardized preprocessing could reduce the influence of the test device, the environment and the color rendering

substances such as pigments in the oil on the color, and the extracted 15 color parameters could be used for the detection of acid value. The model established by the robust linear regression algorithm had the best prediction effect with a root mean square error of 0.734 3. Compared with the national standard method, the digital image

收稿日期: 2024-03-23; 修回日期: 2025-02-04

基金项目: 陕西省重点研发一般项目(2024NC-YBXM-135); 陕西省科技创新团队项目(2024RS-CXTD-70)

作者简介: 李跃凡(1999), 女, 在读硕士, 研究方向为功能性油脂及安全检测(E-mail) yuefanlee@nwafu.edu.cn。

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

colorimetry – based method showed better prediction effect in calibration and validation ( correlation coefficient ( $r$ ) >0.99, standard deviation (SD) <0.25), and the results of the blind sample validation also confirmed that the method had better accuracy and reliability ( $r$  =0.994 2, SD =0.190 2). The relative standard deviation of the digital image colorimetry – based method in the precision analysis was 4.14%, which was slightly smaller than that of the national standard method (4.16%). In conclusion, the digital image colorimetry – based method is simple and convenient, and can be used for the determination of acid value of edible oil.

**Key words:** edible oil; acid value; image processing; machine learning; determination

酸价是反映食用油中游离脂肪酸含量的重要指标,是油脂精炼程度和新鲜度的标志之一。目前国内测定酸价的标准方法是滴定法,该方法简单易行,但易受到样品本身色素和其他酸性物质的干扰,如色素和谷维素等<sup>[1-2]</sup>,且检测过程中油脂取样量和有机试剂用量大,限制了多样本的批量检测。光谱法、电化学法等仪器分析方法作为替代方法有更好的准确性和灵敏度,但仪器分析法前处理步骤复杂、对仪器设备要求高,通常需要将检测地点固定在实验室,无法满足灵活、低成本的检测要求<sup>[3]</sup>。因此,急需开发一种即时、便携与智能化的食用油酸价检测方法。

数字图像比色法是结合数字图像处理技术和比色反应分析目标物的方法,该方法通过智能手机对反应溶液的图像进行采集,再经计算机软件将图像转化为相应的颜色参数,建立颜色参数与待测物含量之间的关系,进而实现对待测物的定量检测,提升了检测的简便性和操作性。数字图像比色法已被广泛用于食品检测分析中,如葡萄酒中的多酚<sup>[4]</sup>、食品样品中的姜黄素<sup>[5]</sup>和饮用水中的汞离子<sup>[6]</sup>等。在酸价检测上,新型铜皂络合比色技术被认为是便捷检测酸价的理想方法<sup>[7]</sup>,而相比铜皂络合比色法,数字图像比色法具有更强的灵活性,不仅将紫外分光光度计替换成便于携带的智能手机,并且获取的图像数据经标准化处理后可实现共享,省去重复建模的过程。随着数据样本的增加与图像处理算法的优化,数字图像比色法也显现出更高的精确度和准确性。因此,本文基于数字图像比色法,采用铜皂络合比色法使游离脂肪酸与铜皂染色液反应生成靛蓝色铜皂络合物,用智能手机在自制比色装置中采集相关的图像,图像经标准化预处理后提取不同色彩空间颜色参数,从中选择合适的参数作为响应值,经回归机器学习建立酸价的预测模型,对模型进行校正与验证,并对方法的准确性和精密度进行分析,以为食用油酸价的快速、便捷检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

道道全一级压榨菜籽油、鲁花压榨亚麻籽油、金龙鱼一级压榨玉米油、金龙鱼一级压榨花生油、金龙鱼一级精炼大豆油、中粮一级初萃葵花籽油、润心油茶籽油、金海狮牌一级芥花油、金龙鱼稻米油和蓓琳娜特级初榨橄榄油(西班牙原油进口),购于陕西杨凌当地超市,经国标法(GB 5009.229—2016)检测,其基础酸价(KOH)均低于3 mg/g,达到GB 2716—2018中食用植物油(包括调和油)酸价(KOH)不大于3 mg/g的要求。

乙醇、乙醚、异丙醇、环己烷、乙酸铜、氢氧化钾、酚酞指示剂和活性硅胶等均为分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;油酸(纯度>97.0%),TCI公司;铜皂染色液(纯水配制5%乙酸铜溶液,滴加吡啶至pH 6.1~6.2)。

1.1.2 仪器与设备

注射过滤器(直径13 mm,孔径0.22 μm)、有机尼龙66,天津市科亿隆实验设备有限公司;HWS-450 恒温恒湿箱,宁波东南仪器有限公司;CS-820 色度仪,杭州彩谱科技有限公司;iPhone 12 智能手机,苹果(中国)有限公司;QL-901 旋涡振荡混合器,海门其林贝尔仪器制造有限公司;PHS-3C 型pH计,上海仪电科学仪器股份有限公司。

自制数字图像比色装置示意图见图1。

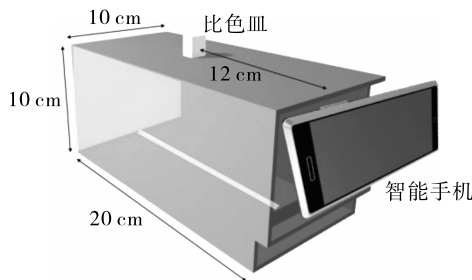


图1 自制数字图像比色装置  
Fig.1 Self – made digital image colorimetric device

如图1所示,自制数字图像比色装置尺寸为20 cm × 10 cm × 10 cm,由不透明黑色树脂材料制成,以确保减少外界环境的干扰。装置内部衬有哑光醋酸乙烯酯(EVA)背景布,可以减少光反射,底部安装有LED灯带。将用于盛装样品的比色皿通过顶部的方形缺口(边长约1 cm)放入具有稳定光源的装置内。采集图像时,将手机摄像头置于距溶液比色皿12 cm的位置。手机具有固定焦距、自动ISO控制、自动白平衡、单幅图像模式和自动HDR功能,拍摄得到的图像分辨率为4 032像素 × 2 268像素,焦距为26 mm,光圈为1.6。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 不同酸价油样的制备

将油样通过硅胶柱以除去其中的游离脂肪酸,通过国标法确定酸价(KOH)为0 mg/g。将10种不同类型的油样按1:1(含2种油)、1:1:1(含3种油)、1:1:1:1(含4种油)等不同比例随机组合,每份调配100 g。随机抽取15份油样,每份取60 g分别加入油样质量0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%的油酸,调配得到不同酸价(KOH)样品(0~6 mg/g),除去损耗,配制成70个校准集油样和15个验证集油样。

### 1.2.2 数字图像比色法测定酸价

#### 1.2.2.1 图像采集

在铜皂络合比色法中,食用油中的游离脂肪酸与铜皂染色液反应生成铜皂络合物,呈靛蓝色。铜皂络合物颜色的深浅与酸价有关,以此作为基于数字图像比色法测定酸价的依据。具体操作步骤:取1 g油样溶解在环己烷中并定容至5 mL,再加入2 mL铜皂染色液,涡旋混匀,使水油两相中的物质充分反应后静置分层<sup>[6]</sup>。取上层油相经尼龙膜过滤后加入比色皿内,采用自制数字图像比色装置拍照采集图像。

#### 1.2.2.2 图像的标准化预处理

将采集的图像保存为JPEG格式,使用Adobe Photoshop(20.0.1版本,下同)对图像颜色进行统一调整。具体操作:在固定光照和背景板的前提下,以酸价(KOH)为0 mg/g油样的图像为标准图像,用Adobe Photoshop将其调为纯白色( $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 值分别为100、0、0),以标准图像实际颜色 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 值与纯白色 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 值的差值调整每个样品,以消除试验装置的背景信号,减少装置和油样的影响。这种调整是通过缩小图像颜色与实际颜色之间的色差来使图像达到标准化。随后,从调整后的图像中选择以白色背景布为背景的感兴趣区域

(ROI)进行进一步分析。

使用Visual Studio Code(版本1.80.0,下同)中自制代码来识别ROI中的主要颜色(占有颜色70%以上的颜色)。然后用“Colormine”工具(<http://colormine.org/>)将主要颜色转换为不同色彩空间( $RGB_1$ 、HSB、CMYK、Lch、 $L^*a^*b^*$ 、YUV和XYZ)颜色参数对应的值<sup>[8]</sup>(此过程可实现图像的批量化处理),考察酸价与 $RGB_1$ 、HSB、CMYK、 $L^*a^*b^*$ 、Lch、YUV和XYZ色系颜色参数值之间的相关性,取决定系数( $R^2$ )较大的颜色参数值用于酸价的预测。

#### 1.2.2.3 模型建立

将274个油样的实测酸价(国标法测定)与对应的颜色参数导入Matlab R2023b Update6(Win-64 bit,23.2.0.2485118,下同)中,通过多种算法进行快速回归机器学习,建立利用颜色参数预测酸价的模型。使用包括回归树、线性回归、支持向量机(SVM)、神经网络、高斯过程回归等18种算法,并选择五折交叉验证防止模型过拟合,计算每个模型的 $R^2$ 、均方误差(MSE)、平均绝对误差(MAE)、均方根误差(RMSE),并选择RMSE最小的模型作为预测模型。通过国标法测定的酸价对建立的预测模型进行校准和验证。采用OriginPro 2022(64bit)SR1(版本9.9.0.225)分析数据。

#### 1.2.3 国标法酸价测定

参照GB 5009.229—2016《食品安全国家标准食品中酸价的测定》中第一法测定酸价。

## 2 结果与讨论

### 2.1 图像的标准化预处理

基于数字图像比色法的检测分析中,环境、拍摄设备等因素都会对同一物品的图像呈现颜色造成影响,增加数据的不确定性。按1.2.2.2方法对所有图像进行标准化预处理,减少设备等外界因素对颜色数据的影响。图2为标准化预处理前后图像及其对应的ROI。

由图2可看出,未处理图像(图2a)会因为设备、环境、灯光等因素的影响显现出不同的颜色,按1.2.2.2中方法标准化预处理后(图2b),再截取ROI(图2c),ROI的选取可以增加图像处理的准确性,且解决了不同环境、设备所获得的图像颜色有区别的问题,可实现数据在更大范围内共享,增加了检测的灵活性以适应便捷和数据共享的需求。对于单次检测而言,无需先建立标准曲线后再检测,而是可以通过数据库中颜色数据直接对酸价进行预测。

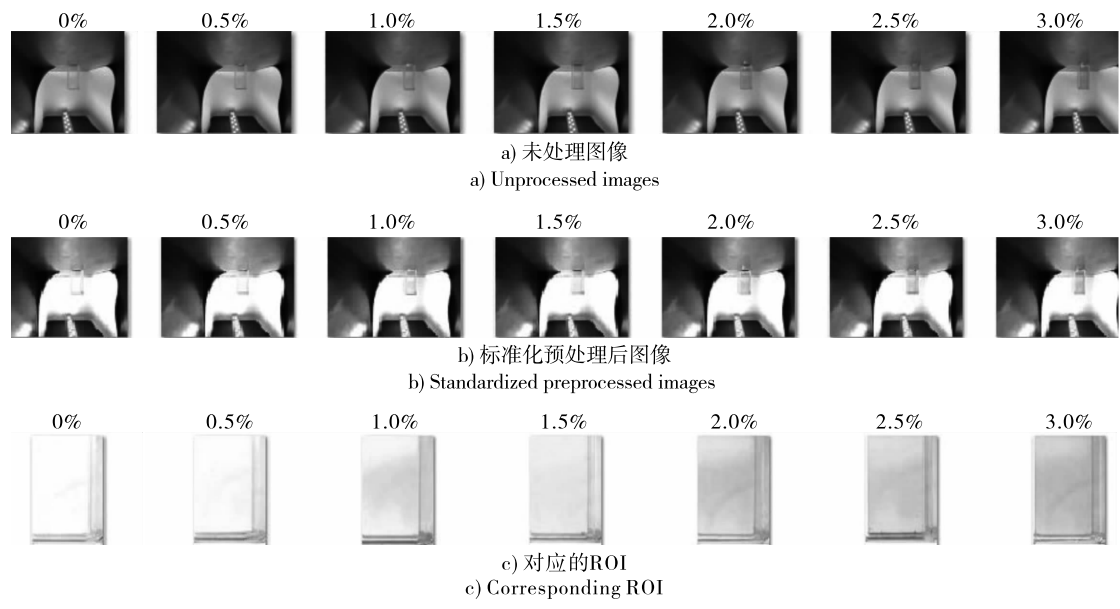
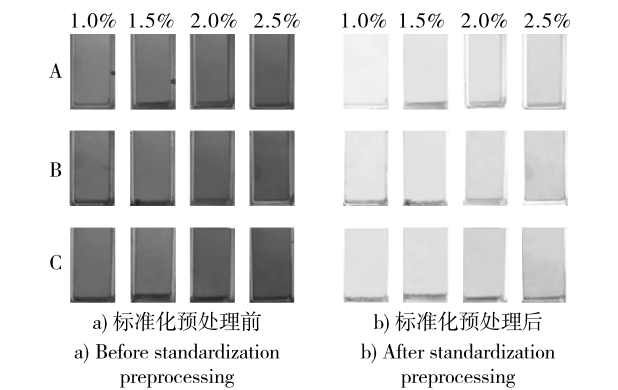


图 2 标准化预处理前后图像及对应的 ROI

Fig. 2 Images before and after standardization preprocessing and corresponding ROI

此外,油中色素等显色物质对颜色也存在干扰,图像的标准化预处理能减少内部因素的干扰。Anconi 等<sup>[9]</sup>通过直接提取靛蓝色的 RGB 值来预测酸价,但无法避免油样本身颜色对试验结果造成的干扰。虽然可通过膜技术除去色素克服基质效应的干扰,但膜的价格昂贵且会使操作更加烦琐<sup>[10]</sup>。Anconi<sup>[9]</sup>、Kuntzleman<sup>[11]</sup>等通过引进符合朗博比尔定律的 LOG 函数作为标准校准,最大限度消除基质效应对颜色检测的干扰,此方法显示出较好的预测效果,但是仅能在单通道的颜色处理中应用。分别取一定量油酸添加量为 1.0%、1.5%、2.0%、2.5%,颜色深浅不一的油样,按 1.2.2.1 方法采集图像后,按 1.2.2.2 方法进行标准化预处理,结果见图 3。



注:A、B、C 为不同颜色油样铜皂反应后图像且油样颜色逐渐加深

Note: A, B, and C represent images of different oil samples after the copper soap reaction, with the color of the oil samples gradually deepening

图 3 标准化预处理前后图像

Fig. 3 Images before and after standardization preprocessing

由图 3 可看出,铜皂反应后数字图像的颜色受油样自身黄色的影响,呈现出黄绿色,且随着油样自身黄色的加深,用于分析的主要颜色特征不再明显,即蓝绿色更少,图像颜色以油中的黄色为主导。经标准化预处理后,深色油样(B、C)所呈现的颜色与浅色油样(A)的颜色相近(图 3b),不再受油样本身颜色的影响,其深浅只与酸价大小相关。

综上,图像的标准化预处理可减少外部因素和内部因素对图像颜色的干扰,这在数字图像比色分析中非常重要。

2.2 食用油酸价相关颜色参数的选择

标准化预处理后的图像能最大程度地保留色彩的预测能力,可以将每个具有预测潜力的颜色参数纳入数据分析范围,铜皂反应后不同色彩空间颜色参数与实际酸价的相关性见表 1。

由表 1 可知,与实际酸价相关度较高的颜色参数较多,包括 HSB 色彩空间中的  $S$  ( $R^2 = 0.974$ )、CMYK 色彩空间中的  $C$  ( $R^2 = 0.974$ )、 $L^*a^*b^*$  色彩空间中的  $a^*$  ( $R^2 = 0.975$ )、YUV 色彩空间中的  $U$  ( $R^2 = 0.964$ )、 $RGB_1$  色彩空间中的  $R$  ( $R^2 = 0.914$ ) 和 Lch 色彩空间中的  $c$  ( $R^2 = 0.975$ )。有研究利用 RGB 色彩空间的三原色原理,用红色( $R$ )的吸收强度来预测酸价的变化,而忽略了绿色( $G$ )和蓝色( $B$ )的影响<sup>[9]</sup>。从表 1 可知,红色( $R$ )并不是预测效果最佳的参数,而与红色相关的  $a^*$ 、 $C$  等参数具有更好的相关性。此外,与红色本身无关的饱和度( $S$ )也比红色具有更好的预测效果。由于定义色彩空间的原理不同,需要保留更多色彩空间的颜

色信息来描述颜色变化的趋势,提高预测的准确性。故选取  $R^2$  大于 0.75 的颜色参数进行回归机器学习,包括  $R$ 、 $G$ 、 $B_1$ 、 $C$ 、 $K$ 、 $S$ 、 $B$ 、 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ 、 $U$ 、 $V$ 、 $c$  15 个颜色参数。

表 1 铜皂反应后不同色彩空间颜色参数与酸价的相关性

Table 1 Correlation between color parameter values in different color spaces and actual acid values after copper soap reaction

| 色彩空间             | 颜色参数  | $R^2$ |
|------------------|-------|-------|
| RGB <sub>1</sub> | $R$   | 0.914 |
|                  | $G$   | 0.751 |
|                  | $B_1$ | 0.838 |
| CMYK             | $C$   | 0.974 |
|                  | $K$   | 0.751 |
| HSB              | $H$   | 0.194 |
|                  | $S$   | 0.974 |
|                  | $B$   | 0.751 |
| XYZ              | $X$   | 0.855 |
|                  | $Y$   | 0.814 |
|                  | $Z$   | 0.827 |
| $L^*a^*b^*$      | $L^*$ | 0.819 |
|                  | $a^*$ | 0.975 |
|                  | $b^*$ | 0.141 |
| YUV              | $U$   | 0.964 |
|                  | $V$   | 0.759 |
| Lch              | $c$   | 0.975 |
|                  | $h$   | 0.425 |

2.3 预测模型的建立

不同算法预测模型的比较结果见表 2。

表 2 不同算法预测模型的比较分析

Table 2 Comparson of different algorithmic prediction models

| 算法     | RMSE    | $R^2$ | MSE     | MAE     |
|--------|---------|-------|---------|---------|
| 精细树    | 0.766 9 | 0.81  | 0.588 2 | 0.522 0 |
| 中等树    | 0.756 1 | 0.81  | 0.571 8 | 0.524 9 |
| 粗略树    | 0.838 9 | 0.77  | 0.703 8 | 0.651 4 |
| 线性回归   | 0.744 7 | 0.82  | 0.554 5 | 0.518 0 |
| 稳健线性回归 | 0.734 3 | 0.82  | 0.529 3 | 0.505 7 |
| 逐步线性回归 | 0.744 0 | 0.82  | 0.553 5 | 0.510 2 |
| SVM1   | 0.745 3 | 0.83  | 0.555 4 | 0.507 2 |
| SVM2   | 0.736 8 | 0.82  | 0.542 9 | 0.503 7 |
| SVM3   | 0.753 3 | 0.82  | 0.567 5 | 0.516 2 |
| SVM4   | 0.741 5 | 0.82  | 0.549 9 | 0.515 6 |
| 集成提升树  | 0.756 4 | 0.81  | 0.572 1 | 0.506 6 |
| 高斯过程回归 | 0.735 5 | 0.82  | 0.541 0 | 0.501 9 |
| 窄神经网络  | 0.766 9 | 0.81  | 0.588 2 | 0.514 0 |
| 中型神经网络 | 0.778 2 | 0.80  | 0.605 6 | 0.521 0 |
| 宽神经网络  | 0.798 7 | 0.79  | 0.637 9 | 0.523 1 |

续表 2

| 算法      | RMSE    | $R^2$ | MSE     | MAE     |
|---------|---------|-------|---------|---------|
| 三层神经网络  | 0.756 7 | 0.81  | 0.572 6 | 0.505 6 |
| SVM 核   | 0.843 3 | 0.77  | 0.711 1 | 0.571 4 |
| 最小二乘回归核 | 0.854 5 | 0.76  | 0.730 1 | 0.613 7 |

由表 2 可知,稳健线性回归算法的 RMSE 最小,为 0.734 3,因此选择此算法的预测模型来预测酸价。

2.4 模型的校准

取 70 个校准集油样,进行铜皂反应,用智能手机采集图像并经标准化处理后识别其主要颜色参数,将每个样本获取的 15 个颜色参数数据导入 2.3 建立的稳健线性回归预测模型中,得到预测酸价。同时,以国标法测得的酸价作为实测值,得到酸价预测值与实测值的关系图,如图 4 所示。

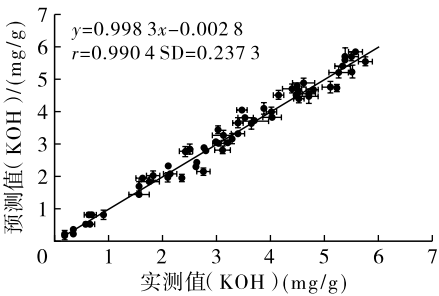


图 4 校准集中酸价实测值与预测值的关系  
Fig. 4 Relationship between measured and predicted acid values in the calibration set

由图 4 可知,实测值与预测值之间线性关系良好,相关系数( $r$ )接近 1,标准偏差(SD)较低,说明基于数字图像比色法测定的食用油酸价与国标法有较好的一致性,该方法具有较好的食用油酸价预测能力<sup>[12]</sup>。因此,所建立的稳健线性回归预测模型能够预测食用油的酸价。

2.5 模型验证

将 15 个验证集油样按 2.4 方法比较酸价预测值与实测值的关系,以评估基于数字图像比色法结合稳健线性回归校准测定酸价的准确性。验证集中酸价实测值与预测值的关系如图 5 所示。

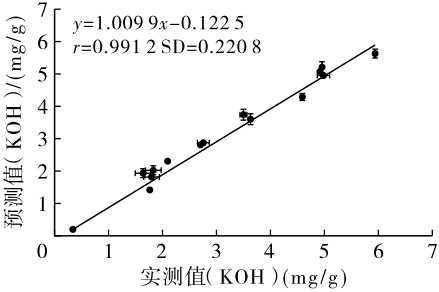


图 5 验证集中酸价实测值与预测值的关系  
Fig. 5 Relationship between measured and predicted acid values in the validation set

由图 5 可知,基于数字图像比色法预测的食用油酸价与国标法测定的结果线性相关性良好, $r$  值为 0.991 2,SD 为 0.220 8 mg/g,表明基于数字图像比色法测定酸价与国标法具有很好的一致性。因此,基于数字图像比色法可实现食用油酸价的快速测定,且经校准后的准确性较高。另外,可以看出,食用油样品的多样性以及混合样品验证了该方法不受其种类的影响,通用性较好。

2.6 方法的准确性

分别采用国标法与基于数字图像比色法测定 16 个未知油样的酸价,以国标法测得的酸价作为实测值,基于数字图像比色法测得的酸价作为预测值,绘制二者关系图,结果见图 6。

由图 6 可知,基于数字图像比色法所测量的酸价与国标法实测值线性关系良好, $r$  值为 0.994 2,SD 为 0.190 2 mg/g,说明基于数字图像比色法可以较为准确地测定出各类食用油的酸价,可以作为国标滴定法测定食用油中酸价的替代方法。

表 3 国标法与基于数字图像比色法的精密度比较

Table 3 Precision comparison between titration method and digital image colorimetry

| 方法   | 酸价(KOH)/(mg/g) |      |      |      |      |      |      | SD/(mg/g) | RSD/% |
|------|----------------|------|------|------|------|------|------|-----------|-------|
|      | 1              | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 平均值  |           |       |
| 本文方法 | 2.84           | 2.63 | 2.62 | 2.63 | 2.85 | 2.86 | 2.74 | 0.11      | 4.14  |
| 国标法  | 2.72           | 2.96 | 2.75 | 2.86 | 2.69 | 2.61 | 2.77 | 0.12      | 4.16  |

由表 3 可知,基于数字图像比色法的酸价测定结果与国标法相差较小。基于数字图像比色法的 SD 为 0.11 mg/g,略低于国标法,说明基于数字图像比色法与国标法有相似的精密度,可以用于食用油酸价的测定。基于数字图像比色法的 RSD 低于国标法,稳定性得到改善,因此该方法可以作为快速稳定测定食用油酸价的方法。

3 结 论

基于数字图像比色法是一种简单、便捷、适用于批量检测食用油酸价的方法。以随机调配的游离脂肪酸含量不同的食用油为研究对象,通过自制装置获取稳定的图像,经标准化预处理后用图像识别代码批量提取颜色参数,用于回归机器学习中建立预测酸价模型。对模型进行校准和验证,同时对方法进行盲样验证和精密度分析。结果表明:标准化预处理过程可以减少油样自身颜色和外界因素的干扰,提取的 15 个颜色参数与酸价相关性高,可用于酸价的预测。样本训练的所有算法中,稳健线性回归算法具有最好的预测效果(RMSE 为 0.734 3)。以此预测的酸价与国标法测定的酸价具有较好的一

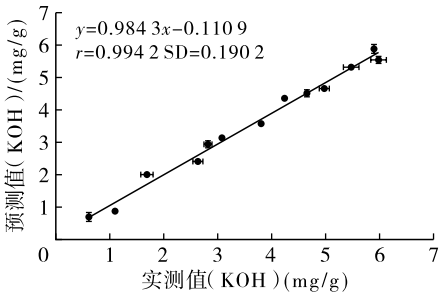


图 6 盲样酸价实测值与预测值的关系

Fig. 6 Relationship between measured and predicted acid values in the blind sample set

2.7 方法的精密度

为提高该定量分析方法的实用性,对反映分析方法中随机误差大小的精密度进行分析,以证明基于数字图像比色法检测酸价的准确性和可靠性。随机选取 1 个油样,分别采用国标法和基于数字图像比色法测定酸价,进行 6 次平行测定。以 SD 和相对标准偏差(RSD)作为评价指标,分析该方法测定酸价的重复性,结果见表 3。

致性( $r > 0.99$ ,  $SD < 0.25$ )。在盲样验证和精密度分析中,2 种方法测得的酸价也显示较好相关性( $r = 0.994 2$ ,  $SD = 0.190 2$ ),所建方法的 RSD 为 4.14%,略低于国标法的 4.16%,显示出较好的预测效果。由此,基于数字图像比色法具有较好的预测性和可靠性,可以快速、准确地检测食用油的酸价。

参考文献:

[1] 薛斌, 曹文明, 包杰, 等. 自动电位滴定法测定米糠油酸价的研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(11): 83-87.

[2] 李书国, 陈辉, 李雪梅, 等. 食用油酸价分析检测技术研究进展[J]. 粮油食品科技, 2008, 16(3): 31-33.

[3] ZHANG N, LI Y, WEN S, et al. Analytical methods for determining the peroxide value of edible oils: A mini-review[J/OL]. Food Chem, 2021, 358: 129834[2024-03-23]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129834>.

[4] VALLEJOS S, MORENO D, IBEAS S, et al. Polymeric chemosensor for the colorimetric determination of the total polyphenol index (TPI) in wines[J/OL]. Food Contr, 2019, 106: 106684[2024-03-23]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.06.010>.

(下转第 137 页)

- review on methods of detection and quantification of mycotoxins in solid food and feed: A focus on cereals and nuts[J]. *Mycotoxin Res*, 2023, 39(4): 319–345.
- [10] 食品安全国家标准 食品中黄曲霉毒素 B 族和 G 族的测定: GB 5009.22—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [11] PINTO L, SANTOS A, VARGAS E, et al. Validation of an analytical method based on QuEChERS and LC – MS/MS to quantify nine mycotoxins in plant – based milk[J]. *World Mycotoxin J*, 2021, 14(3): 339–346.
- [12] RODRÍGUEZ – CAÑAS I, GONZÁLEZ – JARTÍN J M, ALVARIÑO R, et al. Detection of mycotoxins in cheese using an optimized analytical method based on a QuEChERS extraction and UHPLC – MS/MS quantification[J/OL]. *Food Chem*, 2023, 408: 135182 [2024 – 04 – 18]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.135182>.
- [13] BOSHRA M H, EL – HOUSSEINY G S, FARAG M M S, et al. Innovative approaches for mycotoxin detection in various food categories[J/OL]. *AMB Express*, 2024, 14(1): 7 [2024 – 04 – 18]. <https://doi.org/10.1186/s13568-024-01662-y>.
- [14] QU X, WANG P, ZHU K. Research progress in simultaneous detection of mycotoxins in traditional Chinese medicine[C/OL]//SHS web conference. *Les Ulis: EDP Sciences*, 2023, 179: 05002 [2024 – 04 – 18]. <https://doi.org/10.1051/shsconf/202317905002>.
- [15] FLORES – FLORES M E, GONZÁLEZ – PEÑAS E. An LC – MS/MS method for multi – mycotoxin quantification in cow milk[J]. *Food Chem*, 2017, 218: 378–385.
- [16] 何卓霖, 穆蕾, 王涛, 等. 超高效液相色谱 – 四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱快速测定乳及乳制品中 21 种真菌毒素[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(6): 302–310.
- [17] 李蓉, 何春梅, 杨璐齐, 等. 超高效液相色谱 – 四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法测定焙烤食品及其原料中 11 种真菌毒素[J]. *色谱*, 2017, 35(8): 808–815.
- [18] 李赵敏, 祝亚辉, 杨林, 等. 酥油真空包装贮藏基本营养成分和脂肪酸含量变化研究[J]. *中国乳品工业*, 2020, 48(8): 15–17, 28.
- [19] 瞿广胜, 李显娉, 徐林, 等. QuEChERS – UPLC – MS/MS 法测定豆类及制品中 6 种真菌毒素[J]. *贵州农业科学*, 2021, 49(6): 99–107.
- [20] 秦富, 汪文龙, 钟佳静, 等. QuEChERS – 液相色谱 – 串联质谱测定坚果中 40 种真菌毒素[J]. *中国口岸科学技术*, 2023, 5(1): 40–52.
- [21] JO H W, PARK M K, HEO H M, et al. Simultaneous determination of 13 mycotoxins in feedstuffs using QuEChERS extraction[J/OL]. *Appl Biol Chem*, 2021, 64(1): 34 [2024 – 04 – 18]. <https://doi.org/10.1186/s13765-021-00602-9>.
- [22] 钟冬莲, 岳超, 喻宁华, 等. QuEChERS – 高效液相色谱/串联质谱法同时测定茶油中 21 种农药残留[J]. *分析试验室*, 2021, 40(10): 1201–1205.
- [23] 食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量: GB 2761—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- 
- (上接第 129 页)
- [5] CALEB J, ALSHANA U. Supramolecular solvent – liquid – liquid microextraction followed by smartphone digital image colorimetry for the determination of curcumin in food samples[J/OL]. *Sustain Chem Pharm*, 2021, 21: 100424 [2024 – 03 – 23]. <https://doi.org/10.1016/j.secp.2021.100424>.
- [6] FIRDAUS M, APRIAN A, MEILEZA N, et al. Smartphone coupled with a paper – based colorimetric device for sensitive and portable mercury ion sensing[J/OL]. *Chemosensors*, 2019, 7(2): 25 [2024 – 03 – 23]. <https://doi.org/10.3390/chemosensors7020025>.
- [7] 薛斌, 徐斐, 曹文明. 特异性定量测定油脂和含油食品酸价的新铜皂比色法[J]. *中国油脂*, 2021, 46(8): 110–118.
- [8] RESENDE L M B, MAGALHÃES E J, NUNES C A. Optimization and validation of a smartphone – based method for the determination of total sterols in selected vegetable oils by digital image colorimetry[J/OL]. *J Food Compos Anal*, 2023, 117: 105111 [2024 – 03 – 23]. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105111>.
- [9] ANCONI A C S A, DE JESUS FONSECA J L, ANTÔNIO NUNES C. A digital image – based colorimetric method for measuring free acidity in edible vegetable oils [J/OL]. *Food Chem*, 2024, 443: 138555 [2024 – 03 – 23]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138555>.
- [10] DE MORAIS COUTINHO C, CHIU M C, BASSO R C, et al. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review[J]. *Food Res Int*, 2009, 42(5/6): 536–550.
- [11] KUNTZLEMAN T S, JACOBSON E C. Teaching beer's law and absorption spectrophotometry with a smart phone: A substantially simplified protocol [J]. *J Chem Educ*, 2016, 93(7): 1249–1252.
- [12] KOVALENKO I V, RIPPKKE G R, HURBURGH C R. Measurement of soybean fatty acids by near – infrared spectroscopy: Linear and nonlinear calibration methods [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2006, 83(5): 421–427.