

近红外光谱技术在食品品质检测方法中的研究

刘翠玲 吴静珠 孙晓荣 著



 机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

近红外光谱技术在食品品质检测方法中的研究

刘翠玲 吴静珠 孙晓荣 著



机械工业出版社

本书从社会实际需求出发,作者多年从事测控技术及信息处理,并与食品相关专业等研究人员合作,融入许多为解决实际问题而进行的研究和实践经验,系统介绍了本课题组基于近红外光谱分析技术在蔬菜农药残留量的检测、食用植物油、小麦粉、淀粉的品质检测中的应用研究成果。本书主要内容:较系统地综述了近红外光谱法的分析特点及发展应用过程;总结阐述了近红外光谱分析的基本理论和流程;阐述了基于近红外光谱分析技术的蔬菜中农药残留量检测方法及模型建立;采用近红外光谱技术结合模式识别方法建立了食用油种类、花生油和橄榄油掺伪定性识别模型;采用近红外光谱技术结合化学计量学方法建立了食用油脂脂肪酸含量、过氧化值和酸价的定量分析模型;提出了基于近红外光谱检测小麦粉品质;运用近红外光谱技术可实现快速、无损地鉴别淀粉品质等。

本书适合从事食品、卫生、检测技术、自动化、信息处理等专业内容方面的研究生、本科生及相关工程技术人员、科研人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

近红外光谱技术在食品品质检测方法中的研究/刘翠玲,吴静珠,孙晓荣著. —北京:机械工业出版社,2015.11

ISBN 978-7-111-52026-9

I. ①近… II. ①刘… ②吴… ③孙… III. ①红外光谱-应用-食品检验-检验方法-研究 IV. ①TS207

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第260199号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:顾谦 责任编辑:顾谦

责任校对:刘志文 封面设计:陈沛

责任印制:李洋

北京机工印刷厂印刷(三河市南杨庄国丰装订厂装订)

2016年1月第1版第1次印刷

184mm×260mm·13.25印张·326千字

0 001—2 500册

标准书号:ISBN 978-7-111-52026-9

定价:39.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线:010-88361066 机工官网:www.cmpbook.com

读者购书热线:010-68326294 机工官博:weibo.com/cmp1952

010-88379203 金书网:www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网:www.cmpedu.com



目前,食品安全问题备受关注,食品品质的快速、无损检测技术尚不健全,有碍于食品安全事件的快速监控,影响人民生活质量。本著作是研究团队从实际的社会需求出发,关注当前的社会热点,与多年从事测控仪器及信息处理、食品相关专业等研究人员合作,融入为解决实际问题所进行的科学研究和实践经验而著的。

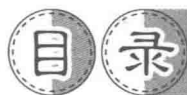
本著作主要是课题组在完成了北京市自然科学基金“基于光谱技术的农药残留量快速智能检测方法研究(4073031)”、北京市优秀人才基金“基于近红外技术的食用植物油品质检测方法研究(20081D0500300130)”、“基于多光谱信息技术的面粉品质快速检测方法研究(2012D005003000007)”等课题研究基础上,针对近红外光谱技术在测量食品品质时的信息提取与建模问题,以蔬菜农药残留、食用油、面粉为研究对象,采用近红外光谱技术与模式识别及智能信息处理相结合的方法,研究了近红外光谱技术在食品安全检测中的透射、漫反射的信息提取及测量模型的建立,确立实用的定性、定量模型,揭示了近红外光谱在食品测量中的信息重叠问题,研究了基于光谱技术的食品安全无损快速检测方法,建立了一种基于光谱技术的共享、稳定、自适应校正模型。

本书介绍了本课题组基于近红外光谱分析技术在蔬菜类农药残留量的检测、食用植物油品质、小麦粉、淀粉的品质检测中的应用研究成果。本书主要内容:较系统地综述了近红外光谱法的分析特点及发展应用过程;总结阐述了近红外光谱分析的基本理论和流程;阐述了基于近红外光谱分析技术的蔬菜中农药残留量检测方法及模型建立;采用近红外光谱技术结合模式识别方法建立了食用油种类、花生油和橄榄油掺伪定性识别模型;采用近红外光谱技术结合化学计量学方法建立了食用油脂脂肪酸含量、过氧化值和酸价的定量分析模型;提出了基于近红外光谱检测小麦粉品质;运用近红外光谱技术可实现快速、无损地鉴别淀粉品质等。本书适合从事食品、卫生、检测技术、自动化、信息处理等专业内容方面的研究生、本科生及相关工程技术人员、科研人员阅读。

本书由北京工商大学刘翠玲、吴静珠和孙晓荣著,共分9章内容,刘翠玲著作了第2~4章、第9章;吴静珠著作了第5章和第6章;孙晓荣著作了第7章和第8章;三位作者共同完成了第1章。在本书撰写过程中,得到了北京工商大学研究生隋淑霞、郑光、索少增、李慧、吴胜男、苗雨晴、董秀丽、胡玉君、赵琦等在校期间的协助。同时本书在著作过程中,参考了国内外一些优秀的相关研究内容(见各章参考文献),在此一并表示诚挚的感谢。

由于作者研究尚浅,有些学术观点乃一家之言,仅供参考,错误和不妥之处在所难免,欢迎读者批评指正,共同探讨。

作者



前言

第1章 绪论	1
1.1 近红外光谱技术的分析特点及在各领域中的应用现状	1
1.1.1 近红外光谱技术的分析特点	1
1.1.2 近红外光谱技术的发展及应用	2
1.2 近红外光谱技术在食品安全检测领域的研究概述	3
1.2.1 近红外光谱技术在农残检测领域的研究进展	3
1.2.2 近红外光谱技术在食用油品质检测领域的研究进展	6
1.2.3 近红外光谱技术在面粉品质检测领域的研究进展	11
1.2.4 近红外光谱技术在淀粉品质检测领域的应用	13
1.3 基于近红外光谱的数据处理分析方法概述	13
1.3.1 光谱数据预处理方法概述	14
1.3.2 校正模型方法概述	15
1.4 完成的相关科学研究项目概况	16
1.5 本书的主要内容	16
参考文献	19
第2章 近红外光谱分析技术基础	24
2.1 近红外光谱分析的理论基础	24
2.2 近红外光谱分析流程	26
2.3 近红外光谱分析预处理方法	28
2.3.1 主成分分析法	29
2.3.2 马氏距离法	30
2.3.3 杠杆值法	31
2.3.4 半数重采样法	31
2.3.5 蒙特卡洛交叉验证法	31
2.3.6 数据规范化处理	32
2.3.7 光程校正	32
2.3.8 基线校正	33
2.3.9 导数法	34
2.3.10 平滑处理	34
2.3.11 多元散射校正	35
2.3.12 傅里叶变换	35
2.3.13 正交信号校正	35
2.3.14 标准正态变量变换	36
2.3.15 基于分段窗口的特征谱区筛选方法	36
2.4 近红外光谱模型多元校正分析方法	37

2.4.1 多元线性回归 (MLR) 法	37
2.4.2 主成分回归 (PCR) 法	38
2.4.3 偏最小二乘 (PLS) 法	39
2.4.4 人工神经网络 (ANN) BP 法	40
2.4.5 聚类分析法	41
2.4.6 支持向量机 (SVM) 法	45
2.5 近红外光谱定标模型的评价指标	47
2.6 近红外光谱仪器介绍	47
2.6.1 光谱仪发展介绍	47
2.6.2 本研究应用光谱仪平台介绍	50
2.7 小结	53
参考文献	54
第3章 基于近红外光谱的溶液中农药残留检测方法研究	57
3.1 简介	57
3.2 基于近红外光谱的溶液中毒死蜥 PLS 定量分析方法研究	59
3.2.1 样品制备	59
3.2.2 光谱采集	59
3.2.3 结果与分析	60
3.2.4 重现性实验结果与分析	63
3.3 基于近红外光谱的溶液中毒死蜥 BP 网络定量分析方法研究	64
3.3.1 BP 算法的实验设计	64
3.3.2 样品制备	64
3.3.3 结果与分析	64
3.4 溶液中毒死蜥的 PLS 和 BP 定量分析模型性能的比较	71
3.4.1 PLS 法的样品选择	71
3.4.2 BP 法的样品选择	71
3.4.3 比较分析结果	71
3.5 基于近红外光谱的溶液中毒死蜥 PLS 定性分析方法研究	72
3.5.1 样品制备	72
3.5.2 光谱采集	72
3.5.3 结果与分析	72
3.5.4 重现性实验结果与分析	72
3.6 光谱预处理对毒死蜥和炔螨特近红外光谱定量模型性能影响分析	75
3.6.1 样品制备	75
3.6.2 光谱采集	76
3.6.3 不同预处理方法对毒死蜥 PLS 模型性能影响分析	76
3.6.4 不同预处理方法对炔螨特 PLS 模型性能影响分析	78
3.6.5 毒死蜥和炔螨特的近红外光谱 ANN BP 检测试验研究	80
3.7 小结	83
附录	85
附录 A 附表	85
附录 B 标准物质相关说明	87
参考文献	88

第4章 基于近红外光谱的蔬菜中农药残留检测方法研究	89
4.1 简介	89
4.2 蔬菜中常见的有机磷农药残留量检测方法	91
4.2.1 色谱法	93
4.2.2 生物化学测定法(胆碱酯酶抑制法)	96
4.2.3 发光菌检测法	100
4.2.4 生物传感器法	101
4.2.5 免疫分析法	101
4.2.6 光谱法	102
4.2.7 实验室机器人	110
4.3 基于近红外光谱的大白菜中毒死蜱残留量检测方法研究	110
4.3.1 样品制备	110
4.3.2 光谱采集	111
4.3.3 光谱预处理对模型性能影响分析	112
4.3.4 近红外光谱波长选择对模型性能影响分析	113
4.3.5 模型性能验证	113
4.4 基于近红外光谱的菠菜中毒死蜱残留量检测方法研究	114
4.4.1 样品制备	114
4.4.2 光谱采集	115
4.4.3 光谱预处理对模型性能影响分析	115
4.4.4 近红外光谱波长选择对模型性能影响分析	116
4.4.5 模型性能验证	116
4.5 基于近红外光谱的萝卜中毒死蜱残留量检测方法研究	117
4.5.1 样品制备	118
4.5.2 光谱采集	118
4.5.3 萝卜中毒死蜱残留量的 PLS 模型建立与分析	118
4.5.4 萝卜中毒死蜱残留量的 BP 模型建立与分析	119
4.6 小结	120
参考文献	120
第5章 近红外光谱技术在食用油品质定性分析中的应用研究	122
5.1 简介	122
5.2 模式识别方法	122
5.2.1 系统聚类分析法	122
5.2.2 支持向量机分类器	122
5.3 基于近红外光谱的食用油种类定性识别分析	127
5.3.1 样品制备	127
5.3.2 光谱采集	127
5.3.3 结果与分析	128
5.4 基于近红外光谱的纯花生油掺假鉴别分析	130
5.4.1 样品制备	130
5.4.2 光谱采集	130
5.4.3 结果与分析	131
5.5 基于近红外光谱的纯橄榄油掺假鉴别分析	134

5.5.1 样品制备	134
5.5.2 光谱采集	134
5.5.3 结果与分析	135
5.6 小结	136
参考文献	136
第6章 近红外光谱技术在食用油品质定量分析中的应用研究	138
6.1 简介	138
6.2 光谱分辨率的选取对食用油近红外模型性能影响分析	138
6.2.1 样品制备	139
6.2.2 光谱采集	139
6.2.3 结果与分析	139
6.3 基于近红外光谱的食用脂肪酸定量分析	141
6.3.1 常见谱区优化算法	142
6.3.2 CARS 波长变量选择法	145
6.3.3 基于 CARS - PLS 的食用脂肪酸定量模型的优化	146
6.4 基于近红外光谱的食用油过氧化值定量分析	148
6.4.1 样品制备	149
6.4.2 光谱采集	149
6.4.3 结果与分析	149
6.5 基于近红外光谱的食用油酸价定量分析	152
6.5.1 样品制备	152
6.5.2 光谱采集	152
6.5.3 结果与分析	152
6.6 小结	155
参考文献	155
第7章 基于近红外光谱的小麦粉品质检测方法研究	157
7.1 简介	157
7.2 基于近红外光谱的小麦粉 PLS 模型的建立与分析	158
7.2.1 样品制备	158
7.2.2 光谱采集	158
7.2.3 结果与分析	159
7.3 基于近红外光谱的小麦粉异常样品剔除方法研究	160
7.3.1 基于马氏距离法的异常样品判别分析	161
7.3.2 基于蒙特卡洛交叉验证法的异常样品判别分析	161
7.3.3 剔除异常样品后的模型评价	162
7.4 基于近红外光谱的小麦粉特征谱区筛选方法研究	162
7.4.1 小麦粉样品集划分方法比较	163
7.4.2 基于常规区间偏最小二乘法的小麦粉近红外光谱模型优化	164
7.4.3 基于联合区间最小二乘法的小麦粉近红外光谱模型优化	165
7.4.4 基于向后区间最小二乘法的小麦粉近红外光谱模型优化	166
7.4.5 基于 CARS 谱区筛选法的小麦粉近红外光谱模型优化	168
7.4.6 特征谱区筛选法的比较	170
7.5 SVM 和 ANN BP 在小麦粉品质定量分析中的应用研究	170

近红外光谱技术在食品品质检测方法中的研究

7.5.1 小麦粉近红外光谱的主成分分析	171
7.5.2 基于近红外光谱的小麦粉 ANN BP 模型	171
7.5.3 基于近红外光谱的小麦粉支持向量回归模型	172
7.5.4 小麦粉模型比较分析	174
7.6 小结	175
参考文献	175
第8章 基于近红外光谱的淀粉品质检测方法研究	176
8.1 简介	176
8.2 基于聚类分析的淀粉种类定性识别方法研究	176
8.2.1 样品制备	176
8.2.2 光谱采集	176
8.2.3 结果与分析	177
8.3 基于 SVM 的淀粉种类定性识别方法研究	181
8.3.1 样品制备	181
8.3.2 光谱采集	181
8.3.3 结果与分析	181
8.4 基于近红外光谱的淀粉含水量快速分析方法研究	187
8.4.1 样品制备	187
8.4.2 光谱采集	187
8.4.3 淀粉含水量 PLS 模型的建立与分析	187
8.5 马铃薯淀粉掺杂玉米淀粉的近红外光谱检测方法研究	192
8.5.1 样品制备	194
8.5.2 光谱采集	194
8.5.3 定量分析模型的建立	194
8.5.4 定量分析模型的验证	194
8.6 淀粉掺杂滑石粉的近红外光谱检测方法研究	196
8.6.1 样品制备	197
8.6.2 光谱采集	197
8.6.3 实验方法设计	198
8.6.4 定量分析模型的建立	198
8.6.5 定量分析模型的验证	198
8.7 小结	199
参考文献	200
第9章 总结与展望	201
9.1 本书的主要内容总结	201
9.2 展望	203
参考文献	203

1.1 近红外光谱技术的分析特点及在各领域中的应用现状

1.1.1 近红外光谱技术的分析特点

近红外光谱 (Near Infrared spectroscopy, NIR) 是介于可见光与中红外光之间的区域, 波长范围为 $780 \sim 2526\text{nm}$, 波数范围为 $12500 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。近红外光区域是人们最早发现的非可见光区域, 距今已有 200 多年的历史。自 1800 年被天文学家 William Herschel 发现后, 经研究者的不断努力, 近红外光谱技术日益完善。由于近红外光谱兼有红外光区光谱数据信息丰富和可见光区光谱数据容易获取的优点, 因此被广泛应用于食品及农产品作物加工检验、石油化工行业、生态及社会环境污染检验、生物医学等各学科的分析研究领域。

近红外光谱属于分子振动光谱, 产生于共价化学键的非谐能振动, 是分子振动的倍频和组合频, 源于 X-H 键 (X 为 C、O、N、S 等) 的吸收。由于不同的含氢基团所产生的光谱在吸收峰强度和位置上有所不同, 根据朗伯-比尔吸收定律, 如果样品的成分含量变化, 其近红外光谱特征也会随之发生变化。近红外光谱分析技术正是根据不同的光谱特征信息, 从而进行定性和定量分析的一种技术。

近红外光谱分析技术近年来得到了越来越广泛的关注, 成为了一种高效、快速、便捷、同时适合于定量和定性分析的工具, 正是由其技术特点所决定的:

1. 样品无需预处理

近红外光具有很强的散射效应和穿透能力, 在进行检测时, 所测样品无需进行任何预处理, 近红外光可以穿透玻璃、塑料包装及石英等进行直接检测, 也无需使用任何化学试剂, 因此不会破坏样品, 可进行无损检测。

2. 多组分同时测定

近红外光谱图能够提供大量的样品信息, 并且可以对多种样品成分同时进行分析, 能够在很大程度上简化测定操作。样品的不同组分对测定结果会有一定的影响, 是由于在测定过程中, 其他的组分对近红外光也有不同程度的吸收, 可以利用化学定量计算软件采用数学的方法来消除这种影响。这也是近红外光谱技术能够得到大力推广的主要原因。

3. 分析速度快

近红外光仪器的测定时间短, 利用傅里叶变换近红外光谱仪扫描一次样品一般只需 1s 左右; 传统的光栅型近红外光谱仪扫描一次样品也至多只需要几分钟; 而目前广泛使用的固定光路多通道检测型近红外光谱仪的扫描时间只需要几十毫秒。

4. 无污染、成本低

测量过程中不需使用化学试剂或特殊测试条件, 检测后不会产生污染, 也不会对人体造

成伤害,既环保又能够节省大量化学试剂所需费用。

5. 重现性好、效率高

近红外光谱技术具有近红外光谱仪、应用模型和化学计量学软件的三位一体的成套性特点。近红外光谱测量技术可以与化学计量方法相结合来建立分析模型,有很好的预测效果。

6. 对测试人员的要求不高,易培训、推广

当然,近红外光谱分析技术目前在实际应用中也存在一定的局限性,需要进一步探索和改善:

- 1) 对痕量分析和分散性样品分析有很大困难,其检测限常在 0.1%。
- 2) 模型建立需要投入一定的人力、财力和时间,而且建立后的模型还需要不断修正。
- 3) 模型的适用性受一定的地域或者环境影响,不容易建立通用模型。
- 4) 需要大量有代表性且化学值已知的样品建立模型。这样,对小批量样品的分析用近红外光就显得不实际了。
- 5) 模型需要不断更新,由于仪器状态改变或标准样品发生变化,模型也要随之变化了。
- 6) 模型不通用,每台仪器的模型都不相同,增加了使用的局限性。
- 7) 建模成本高,测试用度大。

1.1.2 近红外光谱技术的发展及应用

到目前为止,近红外光谱分析技术研究大体上经历了五个发展阶段:

第一个阶段是从 1800 年发现近红外光之后的一个半世纪,由于受当时的技术水平和实验条件限制,无法将近红外光谱信息充分提取出来,不能进行深一步的研究,使近红外光谱技术沉睡了近 150 年的时间。

第二个阶段是 20 世纪 50 年代,随着近红外光谱技术和仪器的发展,Karl Norris 率先将近红外光谱技术应用于农副产品分析,开启了近红外光谱技术在农副产品应用的时期。

第三个阶段是 20 世纪 60 年代中后期,随着红外光谱技术的发展,加上当时近红外光谱分析无法突破灵敏度低、抗干扰性差的弱点,自此近红外光谱分析技术又进入徘徊不前的状态,被人们称之为光谱技术中的沉睡者。

第四个阶段是进入 20 世纪 80 年代后期,随着计算机技术的发展,加上中红外光谱技术积累的经验以及化学计量学方法的应用,解决了近红外光谱谱峰重叠、提取光谱信息困难及背景干扰等问题,使近红外光谱分析技术在各个领域得到了迅速推广,成为一门独立的分析技术。

第五个阶段是 20 世纪 90 年代以后,近红外光谱分析技术进入一个快速发展时期,在工业领域的应用全面展开。同时计算机硬软件技术突飞猛进,数字化的光谱仪器与化学计量学方法相结合,形成了现代近红外光谱分析技术,有关近红外光谱的研究及应用文献呈几何级增长。

与国外的研究相比,由于缺乏先进的光学系统、优良的电子线路、精密的机械结构和高质量的数据处理技术,我国对近红外光谱技术的研究从 20 世纪 90 年代中后期才逐步开始。近几年随着人们关注度的不断提高,已经在基础研究、仪器和软件开发等方面取得了巨大进步。

近红外光谱分析作为一种快速、高效、无损的检测技术,可以对气、液、固等各种样品进行定量或定性分析。目前,近红外光谱分析方法已经在农业、食品工业、石油化工、制药、医学等领域广泛应用。

1. 农产品中的应用

近红外光谱技术可测定谷物中的水分、蛋白质、淀粉、油脂、糖分、脂肪及食用纤维、矿物质含量等;水果和蔬菜中的水分、甜度、酸度、成熟度、农药残留分析;饲料中纤维、蛋白质、木质数、活体和离体消化度、灰分及消化摄入量等;此外还在烟草作物和木材等产品中应用。

2. 食品工业中的应用

鱼类肉类、奶制品、食用油和液体饮料。测定包括水分、糖分、脂肪、蛋白质、氨基酸、纤维、灰分等营养成分含量。

3. 石油化工行业的应用

汽油炼制中辛烷值、芳香烃含量、苯含量、乙醇、蒸馏值、挥发值、添加剂、黏度、闪点、相对密度等的测定;柴油、润滑油的组成及性质分析;高分子合成及加工中单体纯度、残余单体量、聚合度、相对分子质量、交联度、密度等性质指标。

4. 制药工业及临床医学的应用

工业中原料和活性组分的测定,固体药剂的湿度、含量均一性、颗粒大小分布、片剂膜衣厚度、结晶度及硬度的定量表征;临床医学中用于估测组织中氧合血红蛋白和无氧血红蛋白的含量、血液的体积、血液流速、组织耗氧量、血糖含量等,还可离体测定血浆和尿中蛋白质、葡萄糖、胆固醇、甘油三酸酯及其他类脂化合物的含量。

5. 其他应用

近红外光谱分析技术还广泛应用于纺织、造纸、地质学、生物化工、天体学及地理等领域。

1.2 近红外光谱技术在食品安全检测领域的研究概述

1.2.1 近红外光谱技术在农残检测领域的研究进展

从20世纪50年代起到最近几年,经过多年的研究和发展,农药残留量检测分析技术日趋多样化、便捷化、低成本化和快速化。目前,农药残留量检测方法有:色谱法、毛细管电泳法、酶抑制检测法、生物传感器检测法、酶联免疫分析检测法、蛋白芯片技术检测法、酶分析技术检测法、活生物体分析技术检测方法、光谱检测法(荧光光谱法、紫外-可见光谱法、近红外光谱法、红外光谱法、高光谱成像检测技术)等。何永红在基于生物学原理的农药残留量检测技术的进展综述中提到,生物学检测农药残留量的主要方法之一:免疫分析法,其优点表现为独特并且敏感,然而,获取因各类农药而产生的抗体很难。生物学检测农药残留的主要方法之二:生物传感器方法,此方法的特点是迅捷和同步性,但这种方法的敏感性、适用强健性尚且有待于进一步的研究。生物学检测农药残留的主要方法之三:酶分析技术和活生物体分析技术,此类方法相对于免疫分析法和生物传感器法,且更加廉价,但其与化学检测方法都需要对样品进行相对繁杂的处理。

在生物、化学方法的农药检测中,为了克服样品组成成分复杂性,便于检测和得到准确、可靠的检测结果,需采用必要的预处理方法,常用的样品制作提取方法包括提取和净化,提取和净化主要采用的方法包括浸渍-振荡法、索氏抽提法、超声波提取法、净化技术、固相萃取、固相微萃取 (SPME)、基体分散固相萃取 (MSPD)、加速溶剂萃取 (ASE)、超临界萃取 (SFE)、凝胶色谱 (GPC) 净化、固相萃取 (SPE) 净化等。样品的预处理技术虽然为微量农药残留量检测技术提供了便利和作出了巨大的贡献,但是其操作过程却是繁冗复杂的。而光谱检测法作为近几年发展起来的新检测技术,由于可弥补上述生物、化学方法的缺点,引起了广大研究者的兴趣。

使用光谱技术测定样品的基本内容如下:首先,采用现有的标准分析技术测出待测样品的性质和数据;然后,使用光谱装置和仪器采集样品的光谱数据,并用各种分析方法对光谱数据进行分析;最后,建立光谱数据的数学模型并将光谱法的结果与标准法的测量结果进行关联,即得到以标准方法为参考的定量和定性分析关系的校正模型,并使用此数学模型对预测集样品进行预测,以各种评价参数判断所建立模型的优劣,如稳定性、泛化能力等。尽管光谱分析属于间接检测和二次检测技术,但是光谱分析技术在与标准方法关联后所建立的关于物质性质的模型与常规检测方法并无系统偏差,并且其结果更加稳定,精度更高。

本书所研究的光谱检测方法为近红外光谱技术。虽然近红外光谱吸收强度和灵敏度都较低,在痕量分析领域具有挑战性,使用近红外光谱技术检测含量在 10^{-3} 以下物质的近红外光谱检测技术的可行性研究较少,但在理想条件下,只要样品在近红外光谱下可以提取到光谱数据,并且借助于化学计量学在近红外光谱分析中的应用,使用近红外光谱技术分析微量农药残留量是可能的。并且,随着近红外光谱分析技术的不断改进,近红外光谱仪信噪比可高达 10^5 ,利用其性能和精确度的不断提高,近红外光谱分析技术应用于食品农药残留污染方面的检测研究在一定程度上得到了进一步的发展。

本章参考文献 [28] 在近红外光谱分析技术用于菠菜中毒死蜃残留的定量分析研究中,为了使检测更接近于现实农作物的组分,制作的用于后续适用的试验样品是 37 个浓度为 $0.005 \sim 0.1 \text{ mg/kg}$ 的以效仿真实果蔬成分背景的毒死蜃物质的混合液,在此后,又准备了 36 个浓度为 $0.1 \sim 3.65 \text{ mg/kg}$ 的菠菜萃取溶液,在菠菜萃取液中加入了以实验设计浓度为标准的毒死蜃农药物质,采用偏最小二乘 (Partial Least Squares, PLS) 回归统计方法建立校正模型,从实验的效果来看,两种样品均得到了良好的预测效果。

熊艳梅在短波近红外模拟测定农药乳油中的有效成分含量的研究中,以其试验的初步设计和对样品值的规划,配置了用于校正的检验对象 23 个,样品的平均分布为 8.77,经过计算得到了 4.53 的检测对象标准差。另外,设置了 7 个样品平均分布为 8.37 的用于预测适用的目标集合样品,此集合的标准差为 4.29。对近红外仪器扫描到的样品数据使用中心化方法、极差归一的优化方法进行预处理,评判试验结果的方法使用全交互法进行评价,得到了较优的校正结果: $R^2 = 97.37\%$, $\text{RMSEC} = 0.73$, $\text{RMSEP} = 1.06$, $\text{RPD} = 4.05$,表明了短波近红外光谱技术在农药质量检测应用中的优势。

沈飞等对近红外光谱分析技术在辛硫磷农药残留检测中的应用研究中,纵观近红外光谱技术的新发展,综合考虑后采用的优化手段如下:以硅胶为吸附剂来吸附微量的农药,这种方法需要将需要扫描的对象掺入硅胶,然后再扫描其近红外数据,并以此建立 PLS 数学模型,建立模型后的评价手段采取留一法交互验证。结果表明,以 0.5 mg/L 作为间隔选取的

21 个待测目标的评价参数如下, 交互验证 $R^2 = 0.958$, $RMSECV = 0.872\text{mg/L}$ 。以间隔为 0.25mg/L 选取一组待检测目标集的 41 个待测目标的评价结果为, 交互验证 $R^2 = 0.924$, $RMSECV = 1.15\text{mg/L}$ 。模型的预测能力虽然在间隔为 0.25mg/L 样品中有所损失, 但是其相关系数仍是较优的, 以硅胶吸附样品中农药的方法对痕量农药残留量的近红外光谱检测技术是有效的。

刘丽丽基于近红外光谱技术研究了白菜乐果残留的分析和检测探索, 使用的主要样品制作手段为以超高压对蔬菜进行预处理, 压力持续 3min , 并且保持 300MPa 的压强, 并在其中掺入 50mL 的萃取液, 需要 25g 农作物。仪器参数的设置情况大致如下, 光谱扫描的分辨率: 4cm^{-1} , 按采集 32 次进行光谱平均处理, 光程 1mm , 以此建立了近红外光谱仪器扫描到的数据的分析模型, 结果表明, 使用超高压处理过的蔬菜样品的相关系数为 87.14% , 模型的 $RMSECV = 0.139$, 根据研究结果, 此方法的分析精度为 10^{-5} , 比同等条件下不进行超高压处理的样品数据的分析精度高 100 倍, 并且, 此方法的快捷程度为 $\text{NY/T761}-2004$ 所规定的国标有机磷农药分析快速程度的 20 倍左右。

由于农产品种类繁多, 在进行基于近红外光谱技术的农药残留量的检测技术中样品的处理需要考虑其地域性和所含背景物质的复杂性等繁多因素, 针对各品种进行合理处理的最优方法仍未有统一的处理技术标准, 所以在样品准备和制备方面还没有形成公认的统一方法。由于使用近红外光谱技术进行农药残留检测仍未完全成熟, 如何使在一次实验中处理样品的方法同时适用于不同研究室和研究人员所使用的仪器及不同样品, 仍需要大量的研究证实, 并且对于样品扫描得到的光谱数据进行预处理方法的标准仍需大量研究实践来制定。

对农药残留近红外光谱原始光谱数据进行优化处理后, 定性、定量分析模型的建立和模型检验是农药残留量近红外光谱分析的核心。常用的多元校正分析方法有多元线性回归 (Multivariate Linear Regression, MLR)、主成分回归 (Principle Component Regression, PCR)、逐步回归分析 (Stepwise Regression Analysis, SRA) 法、偏最小二乘 (PLS) 法和人工神经网络 (ANN) 和拓扑 (Topological) 等, 模式识别在 20 世纪 60 年代末被引入到化学领域后, 化学计量学专家们研究发展了多种模式识别算法, 如聚类分析 (Cluster analysis) 法、最短距离法、重心法、离差平方和法、K-均值聚类方法等。

文献 [44] 在近红外光谱技术检测溶液中毒死蜱含量的试验中, 对效仿蔬菜成分的试验用试验液 37 个样品——农药残留含量为 $0.005 \sim 0.100\text{mg/kg}$ 有机磷农药试验液和 10 个不含农药的蔬菜模拟液分别以 PLS 和模式识别中的聚类分析法建立分析模型, 进行农药残留量的含量和鉴别分析, 证明此技术在检测农药残留量为 $0.008 \sim 0.090\text{mg/kg}$ 的氯吡硫磷果蔬模拟液中预测效果好, 聚类分析模型的分类正确率高。

周向阳等人在近红外光谱法 (NIR) 快速诊断蔬菜中有机磷农药残留的研究中, 基于近红外光谱技术对诸如十字花科等 20 余种农作物果蔬产品进行了探索微量农残分析研究, 研究表明, 此技术的检测分析优势显著, 并认为近红外光谱法是一种易用、迅捷并且稳健的农药残留分析技术。文中利用近红外光谱技术分析溶液中微量毒死蜱含量, 首先, 在配置的过程中将样品分为两类: 一类是以甲醇和水为混合背景的氯吡硫磷溶液, 另一类是由甲醇、水、维生素 C、蔗糖和氯吡硫磷掺杂而效仿农作物果蔬的试验溶液 (蔬菜模拟液)。以二阶导数 + 17 点平滑和一阶导数 + 21 点平滑作为光谱数据的优化手段, 并利用 PLS 法建立模型, 结果表明, 不同样品中氯吡硫磷质量比 (大于或等于) 3.2mg/kg 的样品模型效果

更好。

另外,在农药残留近红外光谱分析的非线性校正技术中,ANN的应用十分广泛。吴泽鑫等基于近红外光谱的番茄农药残留无损检测方法研究中,建立的基于误差反传理论的神经网络方法数学校正分析模型,试验得到了如下结果:对校正集外的样品的正确判断高达96%,在模型的建立过程中,对神经网络模型的训练仅有0.015的偏差, $R=0.971$,表明了BP神经网络在近红外光谱法检测农药残留量研究中的可行性。代芬等人在基于近红外光谱分析的龙眼表面农药残留无损检测研究中,对龙眼上存在的0,0-二甲基-(2,2,2-三氯-1-羟基乙基)磷酸酯和0,0-二甲基-O-(2,2-二氯乙烯基)磷酸酯残留含量分析进行了新的探索,仪器的扫描波数为500~1000nm,扫描用不同浓度的0,0-二甲基-(2,2,2-三氯-1-羟基乙基)磷酸酯和0,0-二甲基-O-(2,2-二氯乙烯基)磷酸酯喷洒的龙眼,对扫描到的采样值进行主成分分析、聚类分析并建立BP神经网络模型,结果表明,模型判断两种农药物质的微量残留结果高达93%和80%,为BP神经网络在近红外光谱检测中应用的可行性提供了实验依据。

农药残留检测技术的需求促进了分析科学特别是仪器分析的飞速发展。同时,仪器分析技术的高度发展,也为农药残留检测能够达到超痕量水平提供了保障。未来农药的发展是以持续发展、保护环境和生态平衡为方向的。目前,农药残留检测的发展趋势有以下几个方面:

1) 总体上,农药残留分析继续朝着安全、高效、经济、环保的方向快速发展,表现为微型化、省时省力、高效、减少溶剂用量、限用或慎用高毒性溶剂和氯代烃类溶剂以及分析成本不断下降,实验室人员的安全意识和环境保护意识比过去有了提高。

2) 在检测方面,农药分析范围扩大到数百种;超临界流体色谱(SFC)、高效毛细管电泳(HPCE)、高效薄层色谱(HPTLC)和离子色谱(IC)等新的分析技术不断涌现;各种联用、自动化技术的广泛应用,近红外光谱分析技术也开始进入农药残留检测研究中。

3) 快速检测技术迅速发展,其中主要以酶联免疫(ELISA)技术为代表的快速检测技术已进入市场,满足生产和生活实际中的需要,实现农药残留现场和即时分析。

4) 不断加快农药残留分析方法的标准化步伐,越来越多的农药残留实验室的质得到认可,农药残留分析的技术和结果在国际间的协同化应用已变为可能,这将极大地提高农药残留检测的效率。

5) 世界经济一体化的趋势和人们日益强烈的质量及健康意识,农药残留已经成为食品安全问题的主要部分,正在形成完善的农药残留监测和管理体系。

由上可以看出目前色谱法等主流检测手段虽然能够达到检测要求,但随着农药残留检测朝着安全、高效、经济、环保的趋势发展,选择一种快速、方便、无污染的“绿色”检测方法是十分必要的。

1.2.2 近红外光谱技术在食用油品质检测领域的研究进展

我国是世界第一植物油消费大国。据美国农业部统计,2010-2011年度,中国植物油总消费量为2475万t,占全球消费量的18.3%。随着我国综合国力的不断增强、人民生活水平的日益提高,食品的卫生和质量问题也备受人们的关注。在人们的日常饮食中,食用油成为不可或缺的重要组成部分,同时其优劣与人们的健康息息相关,劣质食用油所引起的安

全隐患问题被人们广泛重视。长期使用劣质食用油,如地沟油、掺假油等,大量的毒害物质在体内积累,会引起人们身体不适,甚至致癌。近年来,我国普遍加强了对食用油安全的监管力度,如2006年国家质量监督检验检疫总局组织对芝麻油产品进行了国家监督抽查,产品抽样合格率仅为87%。2008年1月甘肃省质量技术监督局对该省获得食品生产许可证的食用植物油生产企业的产品进行了监督抽查,结果显示,食用油的合格率为76.5%。2010年6月,中山市依据《花生油》(GB 1534—2003)标准,巡查食用植物油企业132家,花生油生产合格率仅为68.57%。

劣质食用油主要包括三类:一是狭义的劣质食用油,即将下水道中的油腻漂浮物或剩饭、剩菜经过简单加工、提炼出的油;二是劣质猪肉、猪内脏、猪皮加工以及提炼后产出的油;三是用于油炸食品的油使用次数超过规定要求后,再被重复使用或往其中添加一些新油后重新使用的油。

劣质食用油与地下水泥壁(含有多种微量元素,如As、Pb、Cd、Cr、Hg、Zn、Co、Ni、Tl、Be、Sn、Cu、Sb、Mo和V等)、地下生活污水、废旧铁桶、果蔬腐败物、生活垃圾、细菌毒素、寄生虫及虫卵等接触,所受污染严重,逐渐会发生水解、氧化、缩合、聚合、酸度增高、色泽变深等一系列变化,产生游离脂肪酸、脂肪酸的二聚体和多聚体、过氧化物、多环芳烃类物质、低分子分解产物等,有些物质如醛、酮等是导致劣质食用油特殊酸腐恶臭气味的重要成因。

劣质食用油经过水洗、蒸馏(餐厨废油脂成为粗毛油)、脱色(加入活性炭、白土等成为脱色油)、脱臭(高温真空脱臭成为脱臭油)、调节酸价等精炼工艺后,其色泽、气味、滋味等感官指标,以及酸价和过氧化值等理化指标常会接近或完全达到国标GB 2716—2005《食用植物油卫生标准》,已经很难通过感官分析和检测一些理化指标与合格食用油进行区分。而如果将劣质食用油与合格的食用植物油掺兑以后贩卖,更是进一步加大了检测难度。

目前依据我国制定的各类食用植物油的检验和卫生标准,检测劣质食用油的理化指标包括水分含量、比重、折光率、皂化值、酸值、羰基值、过氧化值、碘值重金属、脂肪酸相对不饱和度、胆固醇、残留检测、氧化产物检测等。常用的检测手段有薄层色谱技术、光谱法、色谱法、电导法、低磁场核磁共振鉴定法、质谱法及其食用油谱图模型的构建等。

1. 薄层色谱法

薄层色谱技术对劣质食用油中含有的而合格食用植物油中不存在的氧化产物醛、酮类等进行分离检测,这类物质在薄层色谱中表现为明显的拖尾斑,并且劣质食用油与合格食用油的薄层色谱特征斑点形状存在明显区别,由劣质食用油计算所得的R_f值也与食用植物油相差很大。该方法具有简单、快捷的优点,主要缺点是劣质食用油中所含的极性成分(醛、酮类物质)在油脂的深度精炼过程中大部分可以被去除,而且该方法的灵敏度和定量准确度较低,不适用于低含量掺伪食用油的检测。

2. 水分含量法

水分含量法大多使用水分仪测定待测样品中的含水量,将含水量作为鉴别劣质食用油的特征指标之一。通常劣质食用油的水分含量高于1%,食用油水分含量低于0.2%;但是煎炸老油在反复的加热过程中,水分尽数挥发,因此水分含量不可以作为煎炸老油的鉴别指标,具有一定的局限性。

3. 快速检测法

(1) 便携仪器快速监控法

由于劣质食用油中极化分子含量与正常植物油有很大区别,而极化分子总含量越高,其介电常数越大。康春雨、刘珉恺通过测量劣质食用油电容量,与标准油的参数进行比对,来判定食用油的品质。刘珉凯通过食用油和劣质食用油产生并收集到不同的光散射和光吸收信号,开发了便携式劣质食用油检测装置。

(2) 快速检测试纸法

植物油酸败产生的游离脂肪酸,能与喷溴甲酚绿指示剂作用显色,在试纸条表面的硅胶层中嵌入指示剂,滴入其上的劣质食用油与指示剂反应,通过观察颜色变化,快速检验食用油变质情况。但由于油脂的储藏不当,皆可以使油脂出现氧化、酸败,导致酸价和过氧化值升高,因此该方法的准确性有待商榷。

4. 色谱法

从餐饮业废弃物中提取的劣质食用油成分复杂,往往会含有大量的动物性食品。因而,劣质食用油中不可避免地混有动物油脂。动植物组织中都含有甾醇,动物油脂的特征性甾醇是胆固醇(猪油、猪板油和牛油中胆固醇含量分别 0.75mg/g 、 1.01mg/g 和 1.45mg/g),而植物油中一般不含或只含有极少量的胆固醇。因此通过测定油脂中胆固醇的量,即可判定植物油中是否含有动物油脂,从而推断该油是否混有劣质食用油。胆固醇的检测手段主要是色谱技术。郭涛等人通过高效液相色谱法测定劣质食用油中胆固醇含量,当待测菜籽油样品中胆固醇的含量大于 0.05mg/g 时,出现胆固醇吸收峰,判定为掺杂劣质食用油。但由于植物油的基质较为复杂,胆固醇吸收峰受基质干扰影响较大,液相色谱很难完全分离,且灵敏度较低,当掺杂劣质食用油的含量较低时,较难准确地进行定性、定量分析。

气相色谱技术是目前国内检测油脂中胆固醇含量的主要方法。张蕊等人用气相色谱法测定胆固醇含量来鉴别劣质食用油,先利用极性毛细管色谱柱可将油脂中的胆固醇和植物甾醇很好地分离,然后进氢火焰离子化检测器检测,从而鉴别油样中是否混有劣质食用油。但是这种方法有一定的不足,其检测灵敏度较低,当食用植物油中掺入的劣质食用油比例少于10%时,难以检出其中的胆固醇。气相色谱法还可用来针对油样中的脂肪酸组成成分进行测定。黄道平等人对油样中的脂肪酸经甲酯化处理、程序升温分离、氢火焰离子化检测器检测,实验结果表明,由于劣质食用油是混合油脂(植物油和动物油),其脂肪酸的组成和含量与单一植物油有明显的区别,因此劣质食用油同时具有多种油脂的脂肪酸谱图特征,并且单一植物油的脂肪酸谱图与混合油脂的脂肪酸谱图存在差异,可利用气相色谱测得的脂肪酸谱图进行比较分析来鉴别样品是否是掺入劣质食用油的混合油脂。但该方法存在一定的弊端,各种油脂中的脂肪酸保留时间相似,在保留时间误差范围内,并且当掺杂劣质食用油的含量较低时难以进行判断。

5. 电导率法

食用油脂属于非导电物质,电导率低。油在使用过程中(加入食盐等调味剂)和烹调过程中有机物会分解产生可电离物质,以及劣质食用油在收集、提炼、加工过程中由于油脂变质,引入许多酸败、游离产物,这些物质导致其电导率增大。研究表明,酸败、游离产物含量与电导率成正相关关系。在石油醚中用水浸提油脂中的导电物质,测定水相电导率,反映其中的酸败、游离产物含量,从而对劣质食用油进行检测。电导率法的主要技术缺陷是: