



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102759515 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 31

(21) 申请号 201210124558. 1

(22) 申请日 2012. 04. 26

(71) 申请人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路
301 号

(72) 发明人 陆道礼 陈斌 邵美丽 朱文静

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限
公司 32200

代理人 楼高潮

(51) Int. Cl.

G01N 21/35(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

基于水平 ATR 的中红外光谱快速测定农产品
含油率的方法

(57) 摘要

本发明基于水平 ATR 的中红外光谱快速测定农产品含油率的方法, 涉及农产(食)品含油率快速检测领域。将干燥的农产(食)品进行粉碎, 用一定量的 α -溴代萘溶解过滤, 将滤液置于水平 ATR 晶体上, 采集其衰减全反射红外光谱, 用建立好的模型对其含油率进行预测。本发明方法只需对样品进行简单的前处理就能能够快速、简便地定量分析干燥农产(食)品的含油率, 且检测线性范围广, 结果准确可靠。

1. 基于水平 ATR 的中红外光谱快速测定农产品含油率的方法,其特征在于按照下述步骤进行:

(1) 取一定量需要测定的干燥样品,进行粉碎混合均匀,采用索氏抽提法抽提出粗脂肪用于标样配制;

(2) 按一定的梯度进行标样配制;

(3) 中红外光谱采集;

(4) 光谱预处理;

(5) 模型建立;

(6) 样品预测;

(7) 模型校正;

(8) 利用上述模型检测农产品或食品的含油率。

2. 根据权利要求 1 所述的基于水平 ATR 的中红外光谱快速测定农产品含油率的方法,其特征在于其中步骤(1)所述的干燥样品是指常温下低于平衡含水率的样品。

3. 根据权利要求 1 所述的基于水平 ATR 的中红外光谱快速测定农产品含油率的方法,其特征在于其中步骤(2)所述的标样是指含量范围要能覆盖样品检测时浓度范围的配置样品。

4. 根据权利要求 1 所述的基于水平 ATR 的中红外光谱快速测定农产品含油率的方法,其特征在于其中步骤(3)所述的中红外光谱采集是指利用基于水平 ATR 的中红外光谱采集。

5. 根据权利要求 1 所述的基于水平 ATR 的中红外光谱快速测定农产品含油率的方法,其特征在于其中步骤(4)所述的光谱预处理,是指根据采集的光谱需要,采用光谱平滑、一阶导数、二阶导数、归一化各种光谱预处理方法进行预处理,如果采集的光谱比较稳定,也可以直接采用原始光谱。

6. 根据权利要求 1 所述的基于水平 ATR 的中红外光谱快速测定农产品含油率的方法,其特征在于其中步骤(5)所述的模型建立是指采用逐步回归、偏最小二乘回归各种化学计量学方法建立含油率预测模型。

7. 根据权利要求 1 所述的基于水平 ATR 的中红外光谱快速测定农产品含油率的方法,其特征在于其中步骤(6)所述的样品预测,是指精确称取一定量样品,溶于一定量的易溶解脂肪的不易挥发的有机溶剂中,震荡摇匀,静置过滤得清液,进行光谱采集,利用上述模型检测农产品含油率。

8. 根据权利要求 1 所述的基于水平 ATR 的中红外光谱快速测定农产品含油率的方法,其特征在于其中步骤(7)所述的模型校正,是指取几份上述不同含油率的样品,采用索氏抽提法进行测定,根据检测结果与光谱仪预测结果进行对比分析,然后将模型进行校正。

9. 根据权利要求 1 所述的基于水平 ATR 的中红外光谱快速测定农产品含油率的方法,其特征在于其中步骤(8)利用上述模型检测农产品或食品的含油率,是指精确称取一定量样品,溶于一定量的易溶解脂肪的不易挥发的有机溶剂中,震荡摇匀,静置过滤得清液,进行光谱采集,利用校正后模型检测农产品或食品的含油率。

基于水平 ATR 的中红外光谱快速测定农产品含油率的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及农产(食)品含油率快速检测领域;特指一种基于水平 ATR(Attenuated Total Reflection 缩写为 ATR,意为衰减全反射)附件的中红外快速测定农产(食)品含油率的方法。

背景技术

[0002] 农产品中含油率的高低会影响到该产品等级的高低,尤其是油脂加工企业希望快速能够测定这些农产品的含油率,从而给出合理的价格。方便面、薯条等食品企业需要及时了解产品含油率的变化,以便及早反馈给生产部门来指导生产工艺的调节。

[0003] 目前大众农产品尤其是高油脂含量的大豆、芝麻、菜籽等,以及油炸食品如方便面、薯条等食品的含油率通常是采用乙醚作为溶剂,通过索氏油脂抽提器测定。传统的索氏抽提法(GB/T14488.1),对人员的技术水平有很高的要求,在同一样品,不同人员进行操作时,会产生一定的人为误差;同时按索氏抽提法进行含油量测定,双试验不允许超出一定的误差,如果超出误差要再取样重做;索氏抽提法进行试验需要长达 8 小时以上的时间才能得到结果,有时一批原料加工完成后试验结果才出来,测定时间太长,会增加收购企业的成本,反馈太迟,不能满足现代企业的需要,特别是现代食品及油脂加工企业中起不到指导和调控生产的作用;实验室使用的乙醚作为溶剂易挥发,长期吸入会对人体造成危害;而且乙醚属于易燃易爆化学品,存在安全隐患。因此这些部门及其需要油脂的快速检测技术。

[0004] 各种光谱检测技术已被广泛应用于农产(食)品的快速检测研究中,但是大都用于农产(食)品的无损快速检测中。如近红外光谱分析(NIR)是近十年来发展最为迅速的高新分析技术之一,它样品用量少且不破坏样品,无需对样品进行化学处理,并可在 1-2 分钟的极短时间内对样品中的多种成分同时进行定量分析,具有成本低,速度快,无污染,便于实时、在线分析和控制等优点。核磁共振法每次对样品测量只需 30 秒,完全符合现代食品及油脂行业的标准,对油脂企业从收购原料到饼粕的残油中的每个环节进行快速检测,快速得到测试结果。这对现代食品生产企业可以起到及时指导生产和降低成本的作用。但是无损检测也有一定的局限性,因为农产(食)品各个部位的组成成分是不一样的,它往往是采集不同的部位,通过统计学的原理进行平均,所以精度上有一定的缺陷。

[0005] 近几年来国内外一些学者主要是将光谱检测技术应用于农产(食)品质量的检测中。但未见利用基于水平 ATR 的中红外快速测定农产(食)品含油率的方法。

发明内容

[0006] 本发明为了克服上述现有技术中的不足,利用带有水平 ATR 附件的中红外光谱仪快速测定农产(食)品的含油率。

[0007] 本发明基于水平 ATR 的中红外光谱快速测定农产(食)品含油率的方法,按照下述步骤进行:

(1) 取一定量需要测定的干燥样品,进行粉碎混合均匀,采用索氏抽提法抽提出粗脂肪用于标样配制;

(2) 按一定的梯度进行标样配制;

(3) 中红外光谱采集;

(4) 光谱预处理;

(5) 模型建立;

(6) 样品预测;

(7) 模型校正;

(8) 利用上述模型检测农产品或食品的含油率。

[0008] 其中步骤(1)所述的干燥样品是指常温下低于平衡含水率的样品。

[0009] 其中步骤(2)所述的标样是指含量范围要能覆盖样品检测时浓度范围的配置样品。

[0010] 其中步骤(3)所述的中红外光谱采集是指利用基于水平 ATR 的中红外光谱采集。

[0011] 其中步骤(4)所述的光谱预处理,是指根据采集的光谱需要,可以采用光谱平滑、一阶导数、二阶导数、归一化等各种光谱预处理方法进行预处理,如果采集的光谱比较稳定,也可以直接采用原始光谱。

[0012] 其中步骤(5)所述的模型建立是指采用逐步回归、偏最小二乘回归(PLS)等各种化学计量学方法建立含油率预测模型。

[0013] 其中步骤(6)所述的样品预测,是指精确称取一定量样品,溶于一定量的易溶解脂肪的不易挥发的有机溶剂中,震荡摇匀,静置过滤得清液,进行光谱采集,利用上述模型检测农产(食)品含油率。

[0014] 其中步骤(7)所述的模型校正,是指取几份上述不同含油率的样品,采用索氏抽提法(GB/T 14488.1)进行测定,根据检测结果与光谱仪预测结果进行对比分析,然后将模型进行校正。

[0015] 其中步骤(8)利用上述模型检测农产品或食品的含油率,是指精确称取一定量样品,溶于一定量的易溶解脂肪的不易挥发的有机溶剂中,震荡摇匀,静置过滤得清液,进行光谱采集,利用校正后模型检测农产品或食品的含油率。

[0016] 本发明的有益效果:利用基于水平 ATR 的中红外快速测定农产(食)品含油率的方法,能兼顾到样品的内外部整体特性,以提高检测的快速性、安全性和可靠性。以方便面为样本,采用中红外光谱采集系统采集数据,利用自行编制的化学计量学软件通过逐步回归方法建立模型,以相关系数和相对误差作为衡量指标,建立了基于最优特征的逐步回归模型,模型的预测值与实测值的相关系数 R 为 0.998,平均相对误差为 2.43%,精度较高,能满足生产过程控制平均相对误差不大于 5% 的要求。

[0017] 本发明与常规检测方法相比,检测速度快、操作简便方便;与近红外光谱技术、核磁共振技术相比,得到的信息更全面,检测结果的精确性和稳定性都有所提高。

[0018] 在现今食品及油脂加工企业,生产规模越来越大,如果还在用传统的检测方法进行,消耗的人力、水电费和化学试剂费就较大。本发明提供的基于水平 ATR 的中红外快速测定农产(食)品含油率的方法,可以实现农产(食)品含油率的快速检测,很好的解决在生产中存在的消耗人力、水电费和化学试剂费问题。该发明为科学检测农产(食)品含油率提供

参考,对提高企业智能化管理水平和产品质量都有着直接的意义。同时,其快速、准确测定含油量的特点也很适合于商检部门、粮油收购和加工及进出口贸易等部门使用。

具体实施方式

[0019] 下面以方便面为例,对本发明进行进一步详细描述。

[0020] 本发明具体实施方式中所采用的基于水平 ATR 的中红外光谱采集系统所采用的中红外光谱仪系北京北分瑞利分析仪器(集团)公司生产的 WQF-510A 傅立叶变换红外光谱仪;采用江苏大学近红外工作小组自行编制的 NIRSA 数据处理系统进行模型建立;购买镇江味佳园食品有限公司生产的红烧排骨面作为检测样品。按照(GB/ T14488. 1)采用索氏抽提法测定样品的含油率,用于下面的模型建立及校正。具体的测定过程如下:

(1)称取 100g 方便面采用索氏抽提法(GB/ T14488. 1)抽提出油脂约 20g,用该油脂进行建模用;

(2)选择易溶解脂肪的不易挥发的有机溶剂,本发明选择 α -溴代萘(沸点 281℃)作为溶剂;

(3)标样配制:含油率是油炸方便面主要控制的质量指标之一,含油率一般在 18%~28% 范围内,而国家标准一般要求在 24% 以下。所以配制的标样要能够覆盖该范围,检测时要求取样 1.000g 溶于 5ml α -溴代萘中,假设该方便面含油率为 30%,则 α -溴代萘(相对密度 1.489g/ml)的含油率 = $\frac{1.000 \times 30\%}{1.000 \times 5 \times 1.489} \times 100\% = 3.55\%$,因此配制的标样 α -溴代萘的含油率可以控制在 4% 以下即可。按一定的梯度配制,结果见表 1:建模标样配置表(由于移液时枪头会有液体剩余,所以移液不准,一定要称重);

表 1 建模标样配制表

编号	α -溴代萘体积(ml)	α -溴代萘质量(g)	油脂体积(ml)	油脂质量(g)	含油率(%)
0	5	7.0135	0	0	0
1	5	7.194	0.04	0.0325	0.450
2	5	7.3476	0.08	0.0641	0.865
3	5	7.6008	0.12	0.0982	1.275
4	5	7.0025	0.16	0.1298	2.643
5	5	7.1915	0.2	0.1651	2.575
6	5	6.9733	0.24	0.2015	2.808
7	5	6.8644	0.28	0.2346	3.305
8	5	6.6166	0.32	0.2652	3.854
9	5	7.3732	0.36	0.3012	2.513
10	5	7.2208	0.4	0.3125	4.148

(4)中红外光谱采集:仪器条件(采样、显示分辨率都为 4WN;信号增益 4;扫描速度 20ms;扫描次数 32 次;光谱范围 800-2000 波数)开机预热 30 分钟,然后对用来建模的标样进行光谱采集,每次扫描以 0 号标样为本底,然后采集每个样本的吸光度光谱,每样采集三次,每两次光谱在 1740 波数左右的吸光度不大于 0.002,否则样品光谱要重新采集。

[0021] (5)光谱预处理:由于采集的光谱比较稳定,故直接采用原始光谱。

[0022] (6)模型建立:采用逐步向前回归(SWF),引入变量数为 2,进行回归建立校正模型。

[0023] 方程回判结果统计分析:

相关系数 :0.9980

回判直线方程 : $Y=0.9980X + 0.0036$

回判均方根误差 :0.0450

(7) 样品预测 :精确称取 1.0000g 方便面,采用家用粉碎机粉碎 10s 后的样品,溶于一定量 (5ml 并用分析天平称重) 的易溶解脂肪的不易挥发的有机溶剂 (α -溴代萘) 中,振荡 2 分钟摇匀,静置 15 分钟,滤纸过滤得清液备用,利用上述模型检测方便面含油率。

[0024] (8) 模型校正 :取 10 份上述不同含油率的样品,采用索氏抽提法 (GB/ T14488. 1) 进行测定,根据检测结果与光谱仪预测结果进行对比分析,然后将模型进行校正。

[0025] (9) 结果分析 :利用上述校正后的模型检测该 10 份样品的含油率,并对其中 5 号样品进行 6 次平行检测,结果分析见表 2、表 3。

[0026] 表 2 10 份方便面的含油率检测结果对比分析

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
化学检测值 %	18.41	22.83	20.24	20.18	22.47	20.52	20.16	19.68	21.92	20
光谱检测值 %	17.57	22.51	21.11	21.05	22.44	20.31	21.01	20.09	22.38	20.05
绝对误差 %	0.84	0.32	-0.87	-0.87	0.03	0.21	-0.85	-0.41	-0.46	-0.05
相对误差 %	4.56	1.41	-4.27	-4.33	0.14	1.01	-4.21	-2.09	-2.08	-0.24

表 3 同一方便面的 6 次含油率检测结果对比分析

样品号	5					
化学检测值%	22.47	22.47	22.47	22.47	22.47	22.47
光谱检测值%	22.33	22.34	22.59	22.27	22.72	22.47
绝对误差%	0.14	0.13	-0.12	0.20	-0.25	0.00
相对误差%	0.63	0.57	-0.54	0.89	-1.13	0.00

中红外光谱法,对人员的技术水平要求不高,只要会基本操作电脑就可以进行试验,相对误差可以控制在 $\pm 5\%$ 以内,完全没有人为影响准确性的因素,对同一样品可以反复进行测量,稳定性(这里指绝对误差)可以达到 $\pm 0.25\%$ 以内,实践证明中红外光谱法准确度高,精密度和重现性好,完全可以用于企业生产的过程控制。

[0027] 以上只是结合一个具体实施例(以方便面含油率为例),示例性说明及帮助进一步理解本发明,但实施例具体细节仅是为了说明本发明,并不代表本发明构思下全部技术实施例,因此不应理解为对本发明总的技术实施例限定,一些在技术人员看来,不偏离发明构思的非实质性改动,例如以具有相同或相似技术效果的技术特征简单改变或替换,如更换有机溶剂、改变溶解平衡时间、采用红外其它附件、改变建模方法等,均属本发明保护范围。