

文章编号: 1672-8785(2022)01-0043-06

基于近红外光谱技术的油茶籽粕中 灰分含量快速检测方法

耿 响¹ 张泽栋¹ 江龙发² 曾子聪¹ 杨伟根³ 张 恒²

(1. 江西农业大学食品科学与工程学院, 江西 南昌 330045;

2. 南昌海关技术中心, 江西 南昌 330008;

3. 江西菲尔检测服务有限公司, 江西 南昌 330001)

摘 要: 以南昌海关技术中心 115 个油茶籽粕样品为研究对象, 比较了不同扫描次数和装样厚度对样品近红外光谱的影响。选择扫描次数为 32 次, 装样厚度为 4 mm, 并根据不同预处理方法对所建立的油茶籽粕中灰分含量近红外模型的影响筛选出最佳预处理方法——归一化(Standard Normal Variate, SNV)、一阶导数(DG1)和 9 点平滑(Smooth Savitzky-Golay 9 points, SG9)。利用偏最小二乘法建立了油茶籽粕灰分含量的定量分析模型, 其校正相关系数为 0.9698, 校正均方根误差为 0.5236, 预测相关系数为 0.9575, 预测均方根误差为 0.6211。为验证模型的适用性, 对 15 个未参与模型建立的油茶籽粕样品的灰分含量进行了预测, 并将预测结果与国标方法 GB 5009.4-2016 的测定结果进行成对结果 *t* 检验, 得到该方法与国标方法的结果不存在显著差异的结论。近红外方法将极大地提高油茶籽粕品质检测速度和效率、降低检测人员工作量、减少化学试剂的使用, 为实现快速、高效的油茶籽粕质量分级和监管提供了技术基础。

关键词: 近红外光谱; 快速检测; 油茶籽粕; 灰分含量

中图分类号: O657.3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2022.01.007

A Fast Detection Method of Ash Content in Camellia Seed Meal Based on Near Infrared Spectroscopy Technology

GENG Xiang¹, ZHANG Ze-dong¹, JIANG Long-fa², ZENG Zi-cong¹, YANG Wei-gen³, ZHANG Heng²

(1. School of Food Science and Engineering, Jiangxi Agriculture University, Nanchang 330045, China;

2. Nanchang Customs Technical Center, Nanchang 330008, China;

3. Jiangxi Phil Testing Service Co., Ltd., Nanchang 330001, China)

收稿日期: 2021-09-08

基金项目: 江西省科技厅科研项目(GJJ200432)

作者简介: 耿响(1981-), 女, 河北辛集人, 高级工程师, 主要研究方向为无损快速检测技术的开发和应用。

E-mail: 396802874@qq.com

Abstract: A total of 115 samples of camellia seed meal collected from Nanchang customs technical center are taken as research objects. The number of scanning times is 32, and the sample thickness is 4 mm. Standard normal variate (SNV), DGI and SG9, which are the best pretreatment methods, are selected according to the influence of different pretreatment methods on the established near infrared models. The quantitative analysis models of ash content in camellia seed meal are established by partial least square method. The corrected correlation coefficient is 0.9698, the corrected root mean square error is 0.5236, the predicted correlation coefficient is 0.9575, and the predicted root mean square error is 0.6211. In order to verify the applicability of the models, the ash content of 15 camellia seed meal samples which are not involved in the establishment of the models are predicted. The predicted results are compared with the determination results of GB 5009.4-2016 by pair result t test. It is concluded that there is no significant difference between the results of this method and national standard method. This method will greatly improve detection speed and efficiency of the camellia seed meal quality, reduce the workload and the use of chemical reagents, which provides a technical basis for the realization of rapid and efficient quality classification and supervision of camellia seed meal.

Key words: near infrared spectroscopy; fast test; camellia seed meal; ash content

0 引言

油茶籽粕是油茶籽饼经浸出油脂并除去溶剂后剩余的物料^[1]。它可以用于池塘清淤和消毒、杀死蚯蚓与地老虎等^[2-5]、提取多糖^[6]和茶皂素^[7]。此外,它还具有抗菌、抗氧化的作用^[8],并可用作护肤品的原料。作为制取油茶籽油和茶皂素等产品的提取原料,油茶籽粕的质量好坏直接影响到茶油的品质和企业的效益。目前我国油茶籽粕未进行分级,贮藏不当导致的潮湿霉变甚至掺假等现象时有发生,在油茶籽粕的市场交易中也无法体现优质优价的原则,影响了后续加工产品的质量和经济效益。

GB/T 35131-2017 规定了油茶籽饼粕的基本质量要求和等级,为油茶籽粕交易定价提供了技术依据,促进了油茶籽粕质量的提高,保障了油茶产业的健康发展。其中,灰分含量是油茶籽粕分级时的重要指标,即要求一级、二级产品的总灰分含量不超过 10%(干基)。总灰分是油茶籽粕经高温灼烧后残留的物质(干基)。国家标准 GB5009.4-2016^[9](食品灰分的测定)中给出了油茶籽粕中灰分含量的测定方法。从坩埚处理、称样、炭化及马弗炉高温灼烧到最后称量的整个实验过程至少需要 8 h,且在实验过程中需要使用浓酸以及电炉、马弗炉等高耗电设备。由于检测周期长,无法实现

油茶籽粕的高效快速分级,也就无法满足监管部门的大批量抽检和现场质量监督要求,所以迫切需要开发一种快速、简单、高效的检测方法。已有的油茶籽粕相关研究大多集中在茶粕中茶皂素的提取^[10]和蛋白质的分离纯化^[11]方面,也有少量关于将油茶籽粕作为饲料^[12]、化妆品原料^[13-14]等的研究。

近红外光谱技术^[15]是 20 世纪 90 年代以来发展最快、最引人注目的光谱分析技术,是光谱测量技术与化学计量学学科的有机结合。它具有分析速度快、效率高、成本低、无需前处理等优点。该技术的应用已从传统的农副产品的分析扩展到石油化工、有机化工、高分子化工、制药与临床医学、生物化工、环境科学、纺织工业和食品工业等众多领域。

本文开发了油茶籽粕中灰分含量的快速检测方法,旨在优化油茶籽粕质量分级检测和监督管理技术手段,从而达到快速检测、现场处理的最终目的。以 GB 5009.4-2016 中的第一法(测定油茶籽粕灰分含量方法)为基础,首先确定扫描次数和装样厚度两个参数;然后比较不同预处理方法对近红外定量准确性的影响,从而确定最佳预处理方法;最后利用偏最小二乘法建立油茶籽粕中灰分含量的近红外分析模型,从而实现油茶籽粕中总灰分含量的快速测定。该方法将为进一步规范油

茶籽粕市场、提高检测速度和检测效率提供技术基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

从 2020 年 5 月到 2021 年 1 月, 在江西农业大学食品科学与工程学院和南昌海关技术中心进行了试验。试验样品共 115 个, 均来自南昌海关技术中心。为了减小样品粒度不均匀造成的影响, 每个样品取 60 g 并充分粉碎, 过 40 目筛后装入洁净的样品袋备用。利用国标方法 GB 5009.4-2016 中的第一法来测定样品的灰分含量, 得到样品的灰分含量范围为 1.31%~4.19%。

1.2 仪器

试验使用的近红外仪器为瑞士步琦公司生产的 NIRFlex N-500 型傅里叶变换近红外光谱仪, 其光谱范围为 $4000\sim 10000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 8 cm^{-1} 。采用粉末样品附件装填样品。将实验室温度控制在 $10\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 湿度控制在 30%~40%, 然后采集样品的近红外光谱。整个试验仪器放置在光学防震平台上, 以保证仪器系统不受外界震动的影响。

采集光谱时, 每个样品重新装样三次并进行光谱采集, 得到三条光谱。对它们取平均值, 并将其作为模型建立时的样品光谱。所有样品的原始近红外光谱如图 1 所示, 采集样品光谱时的仪器及附件如图 2 所示。

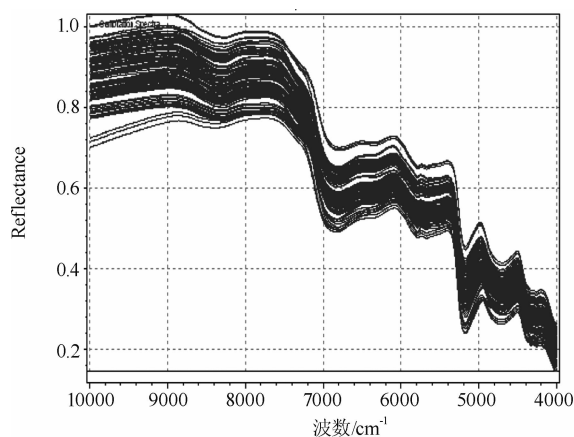


图 1 115 个茶粕样品的近红外光谱图



图 2 采集样品光谱时的仪器和附件

1.3 试验方法

1.3.1 扫描次数

取平均是一种传统有效的提高光谱信噪比的方法。增加样品的扫描次数就是增加光谱的平均次数, 可以提高信噪比并改善近红外分析结果。但扫描次数并不是越多越好。一方面, 扫描次数增加, 扫描一个样品所需的时间会延长。另一方面, 通过增加扫描次数来消减噪声, 只在次数较少时作用明显。当次数较多时, 噪声衰减程度不明显。

为确定本试验的最佳扫描次数, 随机选取 4 个油茶籽粕样品, 并将其装入样品池中(装填厚度均为 5 mm)。设置仪器扫描次数分别为 8、16、32 和 64, 每种扫描次数下扫描 5 张谱图。每次扫描前均重新装填样品, 然后计算每个样品在不同扫描次数时各波数下的标准差。根据标准差大小、谱图稳定性等因素, 确定样品近红外光谱的最佳扫描次数。图 3 所示为 1 号油茶籽粕样品在不同扫描次数时不同波数所对应的标准差。可以看出, 当扫描次数为 8 和 16 时, 标准差较大; 当次数增加到 32 及以上时, 标准差变得比较稳定。采用其他 3 个样品得到的结论也都一致。为了避免扫描次数增加过多导致扫描时间变长和扫描文件增大, 本试验选取扫描次数为 32。

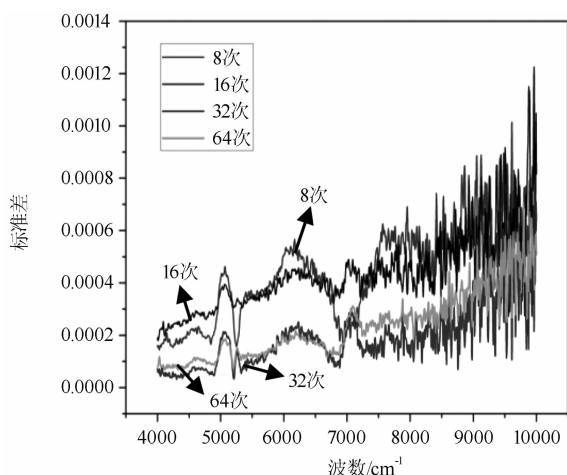


图 3 1 号样品不同扫描次数标准

1.3.2 样品装填厚度的确定

样品装填厚度即为装填入采样附件的样品厚度,亦可称作扫描光程。随机选择了 4 个样品进行装样厚度试验。设置扫描次数为 32,将 4 个油茶籽粕样品依次按装填厚度 2 mm、3 mm、4 mm、5 mm、6 mm、7 mm 和 8 mm 进行装样。对不同装填厚度的样品各采集 5 次光谱曲线。图 4 所示为 1 号样品在 7 种装填厚度时不同波数所对应的标准差。

从图 4 中可以看出,当装填厚度为 2 mm 时,整个波段范围的标准差明显偏大,说明光谱稳定性较差。从装填厚度为 3 mm 开始,光谱较为稳定,标准差明显减小。当装填厚度继续增加直到 8 mm 时,标准差均变化不大,说明装填厚度太小会导致采集到的光谱不够稳定,以至于无法采集到样品的准确信息。当装填厚度为 3 mm 时,样品的光谱稳定性已经好了。其他 3 个样品在不同装填厚度下各波数的标准差曲线规律一致。为了节省样品用量,选择装样厚度为 4 mm。

2 结果与讨论

2.1 模型建立

利用近红外光谱仪自带的数据处理软件 NIR-Cal 对 115 个油茶籽粕样品的近红外光谱以及用国标方法测得的灰分含量结果建立模型。校正集和预测集的样品个数分别为 80 和 35,光谱数据预处理后利用偏最小二乘法建立

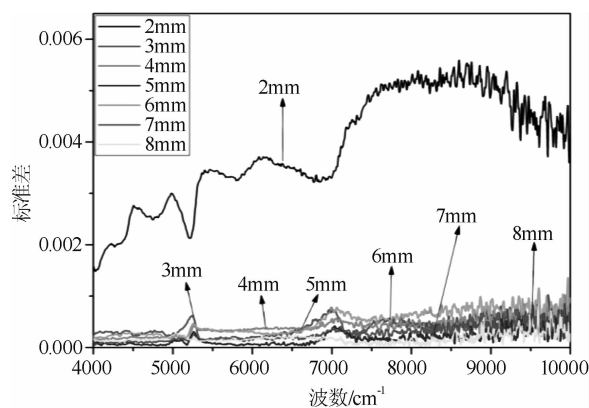


图 4 样品 1 在不同装样厚度下的标准差

定量模型。表 1 列出了采用不同预处理方法处理后的模型结果。经比较可知,归一化处理效果普遍比散射预处理好。虽然经 SNV、DG2、SG9 预处理后建立模型的校正相关系数和均方根结果优于经 SNV、DG1、SG9 预处理后建立模型的结果,但是预测相关系数和均方根的误差相反。由于经 SNV、DG1、SG9 预处理后建立模型的校正相关系数和预测相关系数结果较好又较为接近,且均方根误差也较小,所以选择的预处理方法为 SNV、DG1 和 SG9。

2.2 模型分析

为了验证模型的准确性和实用性,利用所建模型对 15 个未参加建模的油茶籽粕样品进行预测。利用成对结果 t 检验来比较近红外方法的预测结果与国标方法的测定结果(见表 2),得到 $t(15, 0.05) = -1.21$,小于临界值 2.131。这说明建立的近红外方法对 15 个样品的预测结果与国标方法的测定结果不存在显著差异。虽然检测方法转化到实际应用还需要进行大量的样品验证,但是 t 检验结果在一定程度上说明近红外光谱法可以满足实验室检测精度和准确性的要求。

3 结论

本试验以国标方法为参考方法,确定采集样品光谱时的扫描次数和装样厚度后,结合化学计量学方法对样品光谱数据进行了预处理并建立了油茶籽粕中灰分含量的近红外模型。通

表 1 不同预处理方法的模型参数

序号	预处理方法	R_c	$RMSEC$	R_p	$RMSEP$
1	SNV	0.9365	0.7110	0.9174	0.8625
2	SNV、DG1、SG9	0.9698	0.5236	0.9575	0.6211
3	SNV、DG2、SG9	0.9702	0.4563	0.9346	0.7625
4	MSC(Multiplicative Scatter Correction)	0.9463	0.6843	0.9275	0.7621
5	MSC、DG1、SG9	0.9267	0.7921	0.9064	0.9176
6	MSC、DG2、SG9	0.9120	0.8630	0.8985	0.9762

表 2 15 个未参加建模样品的灰分含量预测结果比较

样品序号	国标方法 结果/%	近红外方法 结果/%	差值/%	样品序号	国标方法 结果/%	近红外方法 结果/%	差值/%
1	1.52	1.64	-0.12	9	2.95	3.03	-0.08
2	2.43	2.32	0.11	10	1.92	1.81	0.11
3	2.82	2.92	-0.1	11	2.63	2.71	-0.08
4	3.47	3.57	-0.1	12	3.22	3.12	0.1
5	3.61	3.71	-0.1	13	4.01	4.11	-0.1
6	3.89	4.01	-0.12	14	2.64	2.75	-0.11
7	4.11	4.09	0.02	15	3.52	3.40	0.12
8	1.52	1.64	-0.12				

$$t = \frac{\text{差值均值}}{\text{差值标准偏差}} \sqrt{n-1}$$

$$= \frac{0.03214}{0.0993} \times 3.7416 = -1.21$$

过对未参与建模样品的验证,证明了用近红外光谱方法快速分析油茶籽粕中灰分含量的可行性和实用性。近红外方法具有操作简单、速度快、无需化学试剂等优点,并将国标方法需要 8 h 以上才能完成试验的时间缩短到 1~2 min,大大提高了检测效率(可缩短通关时间),从而方便监管人员现场快速判断。该方法不需要化学试剂,可以很好地保护环境和检测人员。

本试验为油茶籽粕中灰分含量的快速测定和现场检测提供了技术基础。该方法的不断完善必将实现油茶籽粕生产企业产品的在线、实时监管与监控,也将为国家市场质量监督部门的现场检测提供技术支撑。本项目组将继续开发油茶籽粕的多糖、粗纤维、氨基酸等指标的快速测定方法,以使油茶籽粕的品质指标检测都有快速方法。

参考文献

[1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,

中国国家标准化管理委员会. 油茶籽饼、粕: GB/T 35131-2017 [S]. 北京: 国家粮食局, 2017.

[2] 杨友志, 赖琼玮, 谭传波, 等. 油茶籽粕综合利用研究进展 [J]. *粮食科技与经济*, 2020, **45** (11): 138-142.

[3] Liu Y X, Xiao X M, Ji L L, et al. Camellia cake extracts reduce burn injury through suppressing inflammatory responses and enhancing collagen synthesis [J]. *Food & Nutrition Research*, 2020, **64**: 3782-3787.

[4] Wang J, Zhang M Y, Gou Z Y, et al. The effect of camellia oleifera cake polysaccharides on growth performance, carcass traits, meat quality, blood profile, and caecum microorganisms in yellow broilers [J]. *Animals*, 2020, **10**(2): 1-14.

[5] 陈欢, 胡传珍, 张立钊, 等. 油茶籽粕鸭蛋去污除菌清洗剂应用效果的研究 [J]. *食品安全质量检测学报* [J], 2019, **10**(20): 6975-6980.

[6] 徐迪, 徐冰彦, 金日生. 正交试验法优化提取油茶籽饼粕多糖工艺 [J]. *农产品加工*, 2018,

- 6: 37-39.
- [7] 宗毅,熊道陵,李洋,等. 超声波-甲醇法提取茶皂素工艺研究[J]. *江西理工大学学报*, 2019, **40**(1): 35-39.
- [8] 贺芷菲,徐亚伟,魏凌峰,等. 油茶籽粕多酚的浸提工艺优化及抗氧化评价[J]. *食品科技*, 2021, **46**(2): 183-188.
- [9] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中灰分的测定: GB 5009.4-2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [10] 唐鹏程,王文渊,朱龙军. 茶粕中茶皂素提取分离工艺的研究 [J]. *化工管理*, 2017, **24**(2): 185-186.
- [11] He Y, Chen W, Yu H. Structure and functional properties of protein from defatted *Camellia oleifera* seed cake: Effect of hydrogen peroxide decolorization [J]. *International Journal of Food Properties*, 2019, **22**(1): 1283-1295.
- [12] 樊庆山,屠焰,刁其玉,等. 含棕榈仁粕、油茶籽粕或茶籽粕饲料对 3~5 月龄犍牛生长性能、抗氧化能力及免疫性能的影响 [J]. *营养饲料*, 2018, **54**(7): 76-81.
- [13] Qiu Y X, He D, Yang J X, et al. Kaempferol separated from *Camellia oleifera* meal by high speed countercurrent chromatography for antibacterial application [J]. *European Food Research and Technology*, 2020, **246**: 2383-2397.
- [14] Liu L, Chen X X, Zhao W W. Systematic characterization of volatile organic components and pyrolyzates from *Camellia oleifera* seed cake for developing high value-added products [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, **11**(6): 275-281.
- [15] 褚小立. 近红外光谱分析技术使用手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2016.
- (上接第 34 页)
- [14] Kemp N H, Riddell F R. Heat Transfer to Satellite Vehicles Reenters the Atmosphere [J]. *Journal of Jet Propulsion*, 1957, **27**(2): 132-137.
- [15] Zoby E V, Moss J N, Sutton K. Approximate convective-heating equations for hypersonic flows [J]. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 1981, **18**(1): 64-70.
- [16] 孔祥谦. 有限单元法在传热学中的应用(第三版) [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [17] Marvin J G. CFD Validation Experiments for Hypersonic Flows [C]. Nashville: 17th Aerospace Ground Testing Conference, 1992.
- [18] 国义军,曾磊,张昊元,等. HTV2 第二次飞行试验气动热环境及失效模式分析 [J]. *空气动力学学报*, 2017, **35**(4): 496-503.
- [19] 朱波,曹伟伟,井敏,等. C/C 复合材料的光谱发射率研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(11): 2909-2913.