

近红外光谱结合化学计量学技术在食品掺假分析中的应用

方慧文¹, 曾爱民¹, 江小明¹, 朱爱玲², 杨永^{1*}

(1. 武汉产品质量监督检验所, 武汉 430048;

2. 益海嘉里(武汉)粮油工业有限公司, 武汉 430000)

摘要: 近红外光谱结合化学计量学技术由其独特的技术优势在食品掺假分析领域已得到广泛应用。本文对近红外光谱结合化学计量学技术的原理及特点进行论述, 并综述了近10年来应用较为广泛、实用性较强的化学计量学方法, 偏最小二乘法、人工神经网络及支持向量机结合近红外光谱技术在食品掺假分析中应用, 展望了该技术的发展前景。

关键词: 近红外光谱; 化学计量学; 食品掺假; 检测

Application of near-infrared spectroscopy combined with chemometrics in food adulteration detection

FANG Hui-Wen¹, ZENG Ai-Min¹, JIANG Xiao-Ming¹, ZHU Ai-Ling², YANG Yong^{1*}

(1. Wuhan Product Quality Supervision and Inspection Institute, Wuhan 430048, China;

2. Yihai Kerry (Wuhan) grain and oil industry limited company, Wuhan 430000, China)

ABSTRACT: Near-infrared spectroscopy combined with chemometrics has been widely used in the field of food adulteration analysis because of its unique technical advantages. Principle and characteristics of the near-infrared spectroscopy combined with chemometric techniques were discussed. This article expounded the principles and characteristics of chemometric technology, reviewed the applications of chemometric methods with high practicality, practicality chemometric methods, partial least squares, artificial neural network and support vector machine, which were widely used in the past ten years, in combination near-infrared spectroscopy in food adulteration analysis. Finally, this article outlines the development prospect of this technique.

KEY WORDS: near-infrared spectroscopy; chemometric; adulteration; detection

对食品掺假和食品种类进行准确而快速的分析和评估是食品检测研究的重要内容, 它对保障食品安全, 维护食品生产与销售市场的正常秩序, 促进食品行业健康发展具有重要意义。

近红外光谱(near-infrared spectroscopy, NIR) (14000~4000 cm⁻¹)是利用与价键连接的振动行为有

关的复杂结构信息快速检测样品中一种或几种化学成分的新技术。由于该技术容易操作且运行成本相对较低, 近年来被广泛用于农业^[1,2]、医疗^[3,4]、矿业^[5,6]、食品^[7-9]等行业。化学计量学是化学、数学、统计学与计算机科学的接口, 在实验设计、数据处理、信号解析、化学分类决策及预报方面有着重要的作用。在

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2010QK139)

*通讯作者: 杨永, 硕士, 工程师, 食品安全检测技术。E-mail: yangywhzj@hotmail.com

食品的光谱检测中引入化学计量学方法可以分辨和提取食品种类特征光谱信号,揭示波谱数据中隐含的信息,如结构、种类、性状、含量等,从而对食品种类进行正确的预报,为食品掺伪分析和食品种类的区分提供科学依据。

近30年来,近红外光谱与化学计量学联用技术在同时定性定量方面独特的优势受到广大研究者的青睐,成为该领域研究的热点和重点课题。本文对近红外光谱结合化学计量学技术的原理及特点进行论述,并综述了近10年来应用较为广泛、实用性较强的化学计量学方法,偏最小二乘法、人工神经网络及支持向量机结合近红外光谱技术在食品掺假分析中应用,展望了该技术的发展前景。

1 化学计量学结合近红外光谱分析技术原理及特点

1.1 原理

近红外光谱的产生,是由于分子振动的非谐振动性,使分子振动从基态向高能级的跃迁成为可能。不同的分子具有表征其结构特性的振动频率,即对应特有的近红外吸收光谱,这是近红外光谱定性分析的物理基础。

与绝大多数光谱定性分类的方法不同,化学计量学结合近红外光谱分析技术是一种间接的相对分析,通过收集大量具有代表性的标准样本,进行严格细致的化学分析测出必要的参数,再通过计算机建立数学模型以最大限度地反映被测样本群体常态分布规律,然后再通过该数学模型或定标方程,预测未知样品的所需数据。这类分析方法的建立必须具备三个很重要的要素:(1)准确、稳定地测定样品的吸收或漫反射光谱图的硬件技术,要求其保持长时间的稳定性;(2)利用多元校正方法计算测定结果的数学算法,即化学计量学方法;(3)要求校正集在组成分布范围内应能覆盖待测样品。

1.2 特点

化学计量学结合近红外光谱作为一种新兴的分析技术,具有以下优点:(1)分析速度快,一般可在1 min内完成;(2)分析效率高,通过一次光谱的测量和已建立的相应的校正模型,可同时对样品的多个组成或性质进行测定。(3)分析成本低,分析过程中不消耗样品和试剂,测试费用可大幅度降低;(4)无需前处

理,通过相应的测样器件可以直接测量液体、固体、半固体和胶状类等不同物态的样品;(5)可实现在线实时监测,通过光纤可以使仪器远离采样现场,实现远距离在线测量。

化学计量学结合近红外光谱分析技术也存在一些缺点:(1)测试灵敏度相对较低。这主要是由于红外光谱和待测物的性质决定的;(2)方法的建立需要大量有代表性的样本和一定的化学计量学专业知识才能完成;(3)另外分析结果的准确性与模型建立的质量和模型的合理使用息息相关,需要的技巧性较强。

2 在食品种类辨别和掺假分析中的应用

2.1 偏最小二乘法结合近红外光谱分析技术的应用

偏最小二乘法是基于因子分析的多元校正分析方法,是在传统的多元线性回归的基础上发展起来的一种回归方法,有很强的提供信息的能力,所建立的模型更稳定,有很强的抗干扰能力,是应用最广泛的定量建模方法。在各类食品掺假分析中的应用分为两类:一类是测定待测食品的特定成分的含量已确定是否掺假。2007年Pizarro等^[10]利用测定咖啡中罗布斯特豆的含量来判断咖啡是否有掺假。他们建立测定咖啡中罗布斯特豆含量的偏最小二乘法近红外光谱定量测定模型,罗布斯特豆含量的预测均方根误差为0.79%,能够准确的测定罗布斯特豆的含量,进而确定咖啡是否掺假。2005年Wang等^[11]建立了测定山茶油中大豆油含量的偏最小二乘法模型来判断是否有掺假,结果表明所建立模型的相关系数为0.994,预测集的均方根误差为0.667,表明所建立的方法能够很好地识别掺假的山茶油。2007年Heussen等^[12]利用近红外光谱技术结合偏最小二乘法建模对黄油中是否掺有植脂奶油进行检测,结果表明近红外方法的灵敏度比气相方法低,但是测试时间要短,操作容易,能准确的实现掺假黄油的识别。2009年王右军等^[13]利用近红外光谱技术,采用偏最小二乘法建立近红外光谱与牛奶中掺假物质含量之间的定量模型,结果表明,对掺入的水解植物蛋白粉的定量预测准确度较高,相关系数为0.969,预测标准差为0.456 g/kg,可以满足定量检测的需要。2012年Haughey等^[14]采用近红外光谱技术检测大豆中是否掺有三聚氰胺,并用偏最小二乘法、PCA等对光谱数据进行解析,能够实现掺有三聚氰胺大豆的识别。

另一类是联合偏最小二乘法和判别分析方法对样品的真伪进行鉴定,目前常用的判别分析方法有马氏距离、K-最近邻法、Fisher 线性判别分析等。2008 年荣茵等^[15]以近红外光谱分析技术为基础,构建了 PLS-马氏距离判别分析模型,成功地将鲜乳、掺假植物奶油牛乳的样品鉴别开来。2010 年李水芳等^[16]利用近红外光谱技术结合偏最小二乘-线性判别法对蜂蜜用麦芽糖浆掺假进行了研究,结果显示模型校正集和预测集的预测正确率均为 100%。2010 年郭美兰等^[17]利用偏最小二乘法结合差别分析、K-最近邻法、Fisher 线性判别分析等模式识别方法对已进行过预处理的纯奶和掺假牛奶的近红外光谱进行鉴别分析,结果表明采取适宜的近红外光谱预处理方法和模式识别方法,可以良好地对纯奶和掺假牛奶进行区分。2010 年钟珍珍等^[18]采用漫反射模式的近红外光谱,分别以 IS-KNN、KNN 以及 PLS-DA 法建立掺假原奶的近红外判别模型。结果表明 IS-KNN 法可取得良好效果,该法对掺假原奶的判别正确率在 90%以上,对原奶的判别正确率在 81%以上,对含三聚氰胺假奶的判别正确率要高于含尿素假奶,该法对不区分假奶中伪蛋白种类所得真、假牛奶的识别正确率仍可达 85%与 91%以上。

当样品的成分比较复杂、存在非线性响应时,偏最小二乘法不能有效区分有效信息和噪声,容易误判或者不能进行判断,此时可以采用非线性偏最小二乘法优化模型的预测能力。2011 年彭攀等^[19]利用近红外光谱技术结合非线性迭代偏最小二乘法(non-linear partial least squares method, NIPALS)对奶粉中掺入植脂末,天然大豆分离蛋白粉和麦芽糊精的情况分别进行建模分析,研究表明近红外光谱技术可以对奶粉中的掺假情况进行快速判断。

2.2 神经网络结合近红外光谱分析技术的应用

人工神经网络(artificial neural networks, ANN)是由人工建立的以有向图为拓扑结构的动态系统,通过对连续或断续的输入作状态响应进行信息处理,采用误差反向传播(back propagation, BP)算法的前馈神经网络,能够实现输入与输出之间的高度非线性映射。在近红外光谱中,往往光谱参数与样品含量化学测定值之间具有一定的非线性,特别是当样品含量范围变化较大时,样品的近红外光谱与其待测组分含量之间的关系是非线性、多因子的复杂关系,线

性模型不再适应,这时就可以采用人工神经网络法。

2008 年刘波平等^[20]以近红外光谱分析技术为基础,构建自组织竞争神经网络,成功地将鲜乳、掺假植物奶油牛乳的样品鉴别开。2009 年李亮等^[21]以牛奶和分别掺有羊奶、豆浆的掺假奶为样品,利用近红外光谱仪对样品进行扫描并得到光谱数据,应用主成分分析结合人工神经网络技术对试验数据进行多元统计分析,分析结果表明所建三层神经网络模型,模型对建模集 84 个样本的鉴别率为 96.23%,对预测集 21 个样本的鉴别率为 95.24%,说明该方法能快速无损地鉴别原料乳中的蛋白掺假。此外,人工神经网络还可以与其他的化学计量方法联合使用对样品进行分类,充分利用各种方法对信息的提取和处理能力,以提高所建立方法的正确判别率。2011 年褚莹等^[22]采用主成分分析结合神经网络法分别对纯山羊奶和掺有奶油、还原奶的两类掺假山羊奶进行定性和定量研究。结果表明,将主成分分析与多层感知器(multi-layer perception, MLP)神经网络相结合建立的定性判别模型对样品建模集和预测集的正确判别率都达到 100%。2012 年褚莹等^[23]利用近红外光谱技术结合偏最小二乘差别分析(partial least squares difference analysis, PLS-DA),fisher 线性判别和 MLP 神经网络法建立校正模型并对掺假羊奶进行检验验证,结果表明,MLP 神经网络的鉴别效果最好,其校正模型的正判率达到 99.4%,验证集的正判率达到 100%。

2.3 支持向量机结合近红外光谱分析技术的应用

支持向量机(support vector machines, SVM)是 Vapnik 等人根据统计学理论提出的一类新型机器学习方法。它是建立在统计学理论的 VC 维理论和结构风险最小原理基础上的,能够较好地解决小样本、非线性、高维数和局部极小点等众多实际问题^[24-26]。由于其出色的学习性能和优良的泛化能力,该技术已成为机器学习界的研究热点之一,并在食品掺假和种类辨别分析领域得到了成功地应用。

2007 年吴静珠等^[27]将支持向量机与近红外光谱分析技术相结合,建立判别真假奶粉的近红外定性分析模型,对校正集和预测集样品的预测率均可达到 100%,为真假奶粉的判别提供一个方便快捷的分析方法。2011 年屠振华等^[28]应用近红外光谱结合 4 种化学计量学模式识别方法对蜂蜜掺假现象进行识

别分析, 研究结果表明: 最小二乘支持向量机在蜂蜜中掺入果葡糖浆和果葡糖水的情况下对校正集和验证集的正确判别率均达到了 100%, 对以上两种掺假情况下均能很好地识别出掺假蜂蜜样品。2006 年陈全胜等^[29]在主成分分析的基础上, 利用基于径向基核函数的支持向量机模式识别原理, 建立了碧螺春茶真伪的近红外光谱鉴别模型, 该模型基本能正确鉴别碧螺春茶叶的真伪, 为支持向量机模式识别原理在近红外光谱分析中的进一步应用奠定了基础。

2.4 其它化学计量学方法结合近红外光谱技术的应用

偏最小二乘法、人工神经网络及支持向量机是近年来在食品掺假分析中适用性强、应用较多的三种化学计量学方法。除此之外, 主成分分析、聚类分析、线性判别分析、k-最邻近、简易分类算法等在分类和掺假分析中也有一些应用。然而, 主成分分析作为一个独立的化学计量学方法的应用已越来越少, 在实际应用中该方法已逐步演变成其他方法的一部分使用。聚类分析、线性判别分析、k-最邻近、简易分类算法等方法由于分类和辨别的原理较为简单, 对于复杂样品的分辨能力有限, 使得其在实际应用中受到限制, 已逐渐被分辨、泛化能力强的化学计量学方法所取代。

3 展 望

近红外光谱结合化学计量学技术由其独特的技术优势在食品掺假分析领域已得到广泛应用。然而, 由于食品本身成分的复杂性, 食品成分随产地、采收时间的差异性以及食品掺伪的手段和方式日趋复杂、更加隐蔽等, 这些都给近红外光谱结合化学计量学技术在食品的掺伪分析中的应用带来了困难。因此, 进一步优化化学计量学方法, 创新更加有效的算法和分类理论, 以促进近红外光谱结合化学计量学技术分析食品掺假方法的完善和发展是当前相关研究者的研究方向和着力解决的问题; 此外, 对于非常复杂的食品样品或者特征物质含量非常低情况下, 考虑适当、简单的前处理方法以提高该方法的准确度也是值得研究的方向。

参考文献

[1] 刘爱秋, 邓晓建, 王平荣, 等. 近红外光谱分析技术及其在农

业领域的应用[J]. 西南农业学报, 2003, 16(2): 98-101.

[2] 包应时, 蒋焕煜, 吴晓莲. 近红外光谱分析技术在农业与食品无损检测上的应用[J]. 农机化研究, 2006, (10): 167-168.

[3] 陈卫国, 卢广, Wemara L. 用近红外光谱技术定位诊断脑梗塞[J]. 中华医药杂志, 2002, 115(1): 84-88.

[4] 黄海娟, 邵肖梅, 程国强, 等. 早产儿血流自主调节功能的研究[J]. 新生儿科杂志, 2003, 18(4): 156-163.

[5] 卢福洁, 韩熹. 近红外光谱分析技术在煤品质快速分析中的应用[J]. 现代科学仪器, 2011, (4): 43-44.

[6] 谈爱玲, 毕卫红, 赵勇. 基于稀疏非负矩阵分解和支持向量机的海洋溢油近红外光谱鉴别分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(5): 1250-1253.

[7] 王晶, 王加启, 卜登攀, 等. 近红外光谱技术在牛奶及其制品品质检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(5): 1281-1285.

[8] 何勇, 冯水娟, 李晓丽, 等. 应用近红外光谱快速鉴别酸奶品种的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(11): 2021-2023.

[9] 翁欣欣, 陆峰, 王传现, 等. 近红外光谱-BP 神经网络-PLS 法用于橄榄油掺杂分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(12): 3283-3287.

[10] Pizarro C, Esteban-Díez I, González-Sáiz JM. Mixture resolution according to the percentage of robusta variety in order to detect adulteration in roasted coffee by near infrared spectroscopy[J]. Anal Chim Acta, 2007, 585: 266-276.

[11] Wang L, Frank SCL, Wang XR, *et al*. Feasibility study of quantifying and discriminating soybean oil adulteration in camellia oils by attenuated total reflectance MIR and fiber optic diffuse reflectance NIR[J]. Food Chem, 2006, 95: 529-536.

[12] Heussen PCM, Janssen HG, Samwel IBM, *et al*. The use of multivariate modelling of near infra-red spectra to predict the butter fat content of spreads[J]. Anal Chim Acta, 2007, 595: 176-181.

[13] 王右军, 朱大洲, 屠振华, 等. CCD 短波近红外光谱快速检测牛奶中掺假物质的研究[J]. 食品科学, 2009, 30(6): 135-138.

[14] Haughey SA, Graham SF, Cancouët E, *et al*. The application of Near-Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) to detect melamine adulteration of soya bean meal[J]. Food chem, 2012: 1-5.

[15] 荣蕊, 刘波平, 邓泽元, 等. 基于 PLS-模式识别近红外光谱技术快速检测鲜乳和掺假乳[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 492-495.

[16] 李水芳, 单杨, 朱向荣, 等. 近红外透反射光谱用于检测蜂蜜加入麦芽糖浆掺假[J]. 食品科技, 2010, 35(12): 299-303.

[17] 郭美兰, 孙正鹏, 张超, 等. 近红外透反射光谱用于掺假牛奶的快速识别初探[J]. 化学世界, 2010, 35(12): 299-303.

[18] 钟珍珍, 张立国, 张鑫, 等. 近红外技术识别掺假原奶的可行

- 性研究[J]. 计算机与应用化学, 2010, 27(12): 1691-1693.
- [19] 彭攀, 林慧, 杜如虚. 利用近红外光谱技术同时检测奶粉中的多个掺假成分[J]. 计算机与应用化学, 2011, 28(3): 307-310.
- [20] 刘波平, 荣菡, 邓泽元, 等. 基于 PLS-自组织竞争神经网络近红外光谱技术对鲜乳和掺假乳的检测方法研究[J]. 分析测试学报, 2008, 27(11): 1147-1150.
- [21] 李亮, 王雷鸣, 丁武, 等. 近红外光谱技术结合人工神经网络鉴别生鲜奶和蛋白掺假奶[J]. 食品工业, 2009, (11): 67-70.
- [22] 褚莹, 丁武, 齐强强. 基于近红外光谱技术实现掺假羊奶的定性和定量检测[J]. 西北农业学报, 2011, 20(12): 192-196.
- [23] 褚莹, 丁武, 丁丁. 近红外光谱法用于掺假羊奶的快速无损鉴别[J]. 中国乳品工业, 2012, 40(2): 51-53.
- [24] 张学工. 关于统计学理论与支持向量机[J]. 自动化学报, 2000, 26(1): 32-34.
- [25] 崔伟东, 周志华, 李 星. 支持向量机研究[J]. 计算机工程与应用, 2001, 37(1): 58-61.
- [26] Nello C, John ST. 支持向量机导论[M]. 北京: 电子工业出版社, 2004.
- [27] 吴静珠, 王一鸣, 张小超, 等. 支持向量机-近红外光谱法用于真假奶粉的辨别[J]. 农机化研究, 2007, (1): 155-158.
- [28] 屠振华, 朱大洲, 籍保平, 等. 基于近红外光谱技术的蜂蜜掺假识别[J]. 农业工程学报, 2008, 27(11): 382-387.
- [29] 陈全胜, 赵杰文, 张海东, 等. 基于支持向量机的近红外光谱鉴别茶叶的真伪[J]. 光学学报, 2006, 26(6): 933-936.
- (责任编辑: 赵静)

作者简介



方慧文, 硕士, 工程师, 食品安全检测技术。
E-mail: kang14@163.com



杨永, 硕士, 工程师, 食品安全检测技术。
E-mail: yangywhzj@hotmail.com

“食品安全追溯信息系统”专题约稿

“食品安全追溯信息系统”是指运用规模化养殖技术、计算机技术、自动识别技术等现代化技术, 来完成对食品从生产源头到销售终端安全控制与追溯体系的建立, 从而满足人们对安全食品的需求。《中华人民共和国食品安全法》明确了食品安全追溯的要点, 规定企业在食品生产环节、加工环节、流通环节都要有能够实现追溯所要记录的内容, 强化了“从农田到餐桌”的全程监管。“食品安全追溯信息系统”在 2008 年北京奥运会期间已成功应用。目前, 食品安全追溯系统正逐步走进普通市民的生活。

鉴于此, 本刊特别策划了“食品安全追溯信息系统”专题, 围绕食品安全追溯信息系统的功能、构建、应用、管理等问题展开讨论, 计划在 2013 年出版。编辑部特向各位专家诚征惠稿, 综述、研究论文均可, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。请在 2012 年 12 月 31 日前通过网站或 Email 投稿。我们将快速处理并优先发表专题论文。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

Email: tougao@chinafoodj.com

《食品安全质量检测学报》编辑部