



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102735642 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 02

(21) 申请号 201210241033. 6

(22) 申请日 2012. 07. 12

(73) 专利权人 河北大学

地址 071002 河北省保定市五四东路 180 号

(72) 发明人 申世刚 夏立娅 孙汉文 李超

张晓瑜 谷亚坤 尹华蕊

(74) 专利代理机构 石家庄元汇专利代理事务所

(特殊普通合伙) 13115

代理人 王琪

(51) Int. Cl.

G01N 21/3577(2014. 01)

G01N 21/359(2014. 01)

(56) 对比文件

EP 2314698 A1, 2011. 04. 27, 全文.

CN 101303305 A, 2008. 11. 12, 全文.

王志嘉、赵延华. 《傅里叶变换红外光谱法对掺假橄榄油的》. 《理化检验 - 化学分册》. CNKI, 2012, 第 48 卷 (第 7 期), 785-786.

王传现等. 近红外光谱法用于橄榄油的快速无损鉴别. 《食品科学》. 2010, 第 31 卷 (第 24 期), 402-404.

审查员 孙劭

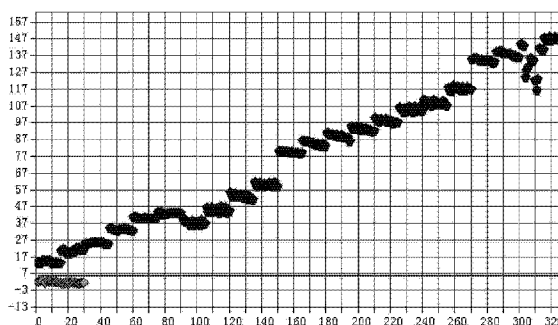
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

一种快速无损鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种快速无损鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油的方法,其步骤包括:A、扫描初榨橄榄油、油橄榄果渣油及二者的混合油的近红外光谱图;B、光谱预处理:一阶导数处理,平滑点数为 17;C、建立鉴别模型:建立合格性测试定性鉴别模型、Fisher's 定性判别模型或者最小二乘回归法定量预测模型;D、扫描未知样本的近红外光谱图;E、未知样本的光谱预处理:一阶导数处理,平滑点数 17;F、定性或定量判断:利用步骤 C 中建立的合格性测试定性鉴别模型、Fisher's 定性判别模型或者最小二乘回归法定量预测模型对未知样品进行定性或定量测定。本发明能够快速、无损、准确的鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油,以及初榨橄榄油中是否掺入油橄榄果渣油。



1. 一种快速无损鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油的方法,其特征步骤包括:

A、扫描初榨橄榄油、油橄榄果渣油及二者的混合油的近红外光谱图:将油橄榄果渣油掺入初榨橄榄油中制备样液,掺入的质量分数分别为 2%、4%、6%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%;将初榨橄榄油、油橄榄果渣油及混合油分别装入样品杯中,排除样品杯内气泡,以仪器的内置背景作为参比,在 15℃-16℃室温下,利用傅里叶近红外光谱仪采集 12500 cm⁻¹-4000 cm⁻¹ 范围内光谱信息,扫描分辨率为 8 cm⁻¹;每个样品扫描多次后取平均值;

B、光谱预处理:此步骤采用的预处理方法为一阶导数处理,平滑点数为 17;

C、建立鉴别模型:建立合格性测试定性鉴别模型、Fisher's 定性判别模型或者最小二乘回归法定量预测模型;

所述建立“合格性测试定性鉴别模型”的具体方法为:初榨橄榄油作为“参考产品”,混合油及油橄榄果渣油作为“测试样品”;首先,在预处理后的光谱范围 4000cm⁻¹-12500 cm⁻¹ 内,计算“参考产品”和“测试样品”在每个波长点 i 上的吸收值的平均值 A 和标准偏差 σ,根据公式 $CI = (A_{参考,i} - A_{测试,i}) / \sigma_{参考,i}$ 计算置信系数 CI,确定判别标准;

D、扫描未知样本的近红外光谱图:将未知样本装入样品杯中,排除样品杯内气泡,以仪器的内置背景作为参比,在 15℃-16℃室温下,利用傅里叶近红外光谱仪采集 12500 cm⁻¹-4000 cm⁻¹ 范围内光谱信息,扫描分辨率为 8 cm⁻¹;每个样品扫描多次后取平均值;

E、未知样本的光谱预处理:将未知样本近红外光谱图平均谱图经过一阶导数处理,平滑点数 17;

F、定性或定量判断:利用步骤 C 中建立的合格性测试定性鉴别模型、Fisher's 定性判别模型或者最小二乘回归法定量预测模型对未知样品进行定性或定量测定。

2. 根据权利要求 1 所述的快速无损鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油的方法,其特征在于:步骤 C 中建立“Fisher's 定性判别模型”的具体方法为:将初榨橄榄油、混合油及油橄榄果渣油样品的近红外一阶导数光谱输入 SPSS 软件,利用主成分分析对数据进行降维处理,选取前 6 个主成分得分作为新变量进行判别分析;将初榨橄榄油样本设为 1 组,不同比例的混合油样本及油橄榄果渣油样本设为 2 组,选取的新变量全部进入判别方程,利用 Fisher's 线性判别方法建立判别模型,并进行交叉验证;判别方程确定为:
 $y = -1.430 \times Pc1 + 3.595 \times Pc2 + 5.689 \times Pc3 + 0.222 \times Pc4 - 4.242 \times Pc5 - 2.694 \times Pc6$, 其中 $Pc1$ 为样本第一主成分得分, $Pc2$ 为样本第二主成分得分, $Pc3$ 为样本第三主成分得分。

3. 根据权利要求 1 所述的快速无损鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油的方法,其特征在于:步骤 C 中建立“最小二乘回归法定量预测模型”的具体方法为:将预处理后混合油的光谱导入 OPUS 软件中,建立新参数:样品中油橄榄果渣油质量分数,并根据实际配置的混合油中油橄榄果渣油质量分数对其进行赋值,即:2%、4%、6%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%,利用 F 检验对化学异常值进行剔除,优化分析模型以达到最佳线性关系:最佳分析参数是 9400cm⁻¹-7498.4cm⁻¹ 和 6102.1cm⁻¹-4597.8cm⁻¹ 两个波数范围为校正范围,分析维数为 10。

4. 根据权利要求 1 所述的快速无损鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油的方法,其特征在于:步骤 F 中利用“合格性测试定性鉴别模型”对未知样品进行定性鉴别的具体方法为:将未知样品预处理后的近红外光谱图在光谱范围 4000cm⁻¹-12500 cm⁻¹ 内进行合格性分析:在

每个波长点 i 上的吸收值的平均值 A 和标准偏差 σ , 根据公式 $CI = (A_{\text{参考}, i} - A_{\text{测试}, i}) / \sigma_{\text{参考}, i}$ 计算置信系数 CI , 不同的波长点上得到不同的置信系数, 其中的最大值 CI_{max} 作为测试结果。

5. 根据权利要求 1 所述的快速无损鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油的方法, 其特征在于: 步骤 F 中利用“Fisher's 定性判别模型”对未知样品进行定性鉴别的具体方法为: 将未知样品预处理后近红外光谱数据导入 SPSS 中, 经过主成分分析后将前六个主成分得分作为新变量输入已经建立的判别方程, 计算未知样本的得分。

6. 根据权利要求 1 所述的快速无损鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油的方法, 其特征在于: 步骤 F 中利用“最小二乘回归法定量预测模型”对未知样品进行定量预测的具体方法为: 将未知样品预处理后近红外光谱数据导入 OPUS 软件中, 利用已建立定量分析模型对初榨橄榄油中油橄榄果渣油的含量进行定量预测。

7. 根据权利要求 1 所述的快速无损鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油的方法, 其特征在于: 步骤 A 和步骤 D 中, 每个样品扫描 32 次后取平均值。

一种快速无损鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种检测方法,尤其是一种准确、快速鉴别橄榄油品质的方法。

背景技术

[0002] 初榨橄榄油指专门用机械方式或其他物理方式直接从油橄榄鲜果中获取的天然油,榨油过程中的外界条件特别是温度不导致油中天然成分改变。该油只进行过清洗、倾析、离心或过滤处理,没有进行过任何其他物理、化学处理。初榨橄榄油是品质最好的橄榄油,口味独特,营养丰富,还具有一定的美容和防治心脑血管疾病的保健功能。

[0003] 油橄榄果渣油指采用溶剂或其他物理方法从油橄榄果渣中获得的油脂,不包括重酯化工艺获得的油脂,不得掺杂其他种类的油脂。该类油品在任何情况下都不能称作“橄榄油”。油橄榄果渣油的品质、营养价值和价格均逊于橄榄油。

[0004] 橄榄油在国际市场呈走俏趋势,价格一直居高不下。但目前市场广泛存在橄榄油中混入低品质食用油的掺伪行为。虽然各国均已颁布橄榄油的各项质量标准,但仍然缺少快速、无损、准确鉴别橄榄油掺伪的方法。

[0005] 近红外光谱技术是近年来广泛关注的一种无损检测技术,它具有速度快,效率高,成本低,测试重现性好,方便简易,无污染并且非破坏性等特点。第二军医大学的翁欣欣、陆峰等人利用近红外光谱和 BP 人工神经网络技术建立了初榨橄榄油中掺入芝麻油、大豆油和葵花籽油的鉴别方法;首都师范大学的庄晓丽、张卓勇等人利用近红外光谱和判别分析法建立了橄榄油掺入菜籽油、玉米油、花生油、山茶油、葵花籽油、罂粟油的混合油的鉴别方法;同时该课题组还建立了特级初榨橄榄油和普通橄榄油的近红外鉴别方法;上海出入境检验检疫总局的王传现建立了橄榄油中掺入种菜籽色拉油、毛菜籽油、毛豆油、芝麻油、大豆油及葵花籽油的鉴别近红外鉴别方法。但均未对橄榄油中掺入品质更为接近的油橄榄果渣油进行鉴别。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是提供一种快速无损鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油的方法,能够快速、无损、准确的鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油,以及初榨橄榄油中是否掺入油橄榄果渣油。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明所采取的技术方案如下。

[0008] 一种快速无损鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油的方法,其步骤包括:

[0009] A、扫描初榨橄榄油、油橄榄果渣油及二者的混合油的近红外光谱图:将油橄榄果渣油掺入初榨橄榄油中制备样液,掺入的质量分数分别为 2%、4%、6%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%;将初榨橄榄油、油橄榄果渣油及混合油分别装入样品杯中,排除样品杯内气泡,以仪器的内置背景作为参比,在 15°C -16°C 室温下,利用傅里叶近红外光谱仪采集 12500cm^{-1} - 4000cm^{-1} 范围内光谱信息,扫描分辨率为 8cm^{-1} ;每个样品扫描多次后取平均值;

[0010] B、光谱预处理：此步骤采用的预处理方法为一阶导数处理，平滑点数为 17；

[0011] C、建立鉴别模型：建立合格性测试定性鉴别模型、Fisher's 定性判别模型或者最小二乘回归法定量预测模型；

[0012] D、扫描未知样本的近红外光谱图：将未知样本装入样品杯中，排除样品杯内气泡，以仪器的内置背景作为参比，在 15℃-16℃ 室温下，利用傅里叶近红外光谱仪采集 12500 cm^{-1} -4000 cm^{-1} 范围内光谱信息，扫描分辨率为 8 cm^{-1} ；每个样品扫描多次后取平均值；

[0013] E、未知样本的光谱预处理：将未知样本近红外光谱图平均谱图经过一阶导数处理，平滑点数 17；

[0014] F、定性或定量判断：利用步骤 C 中建立的合格性测试定性鉴别模型、Fisher's 定性判别模型或者最小二乘回归法定量预测模型对未知样品进行定性或定量测定。

[0015] 作为本发明的一种优选技术方案，步骤 C 中建立“合格性测试定性鉴别模型”的具体方法为：初榨橄榄油作为“参考产品”，混合油及油橄榄果渣油作为“测试样品”；首先，在预处理后的光谱范围 4000 cm^{-1} -12500 cm^{-1} 内，计算“参考产品”和“测试样品”在每个波长点 i 上的吸收值的平均值 A 和标准偏差 σ ，根据公式 $CI=(A_{\text{参考},i}-A_{\text{测试},i})/\sigma_{\text{参考},i}$ 计算置信系数 CI ，确定判别标准为 4.8，即测试结果 CI_{max} 大于 4.8，判定为混合油或油橄榄果渣油，测试结果 CI_{max} 小于等于 4.8，判定为初榨橄榄油。

[0016] 作为本发明的一种优选技术方案，步骤 C 中建立“Fisher's 定性判别模型”的具体方法为：将初榨橄榄油、混合油及油橄榄果渣油样品的近红外一阶导数光谱输入 SPSS 软件，利用主成分分析对数据进行降维处理，选取前 6 个主成分得分作为新变量进行判别分析；将初榨橄榄油样本设为 1 组，不同比例的混合油样本及油橄榄果渣油样本设为 2 组，选取的新变量全部进入判别方程，利用 Fisher's 线性判别方法建立判别模型，并进行交叉验证；判别方程确定为： $y=-1.430\times Pc1+3.595\times Pc2+5.689\times Pc3+0.222\times Pc4-4.242\times Pc5-2.694\times Pc6$ ，其中 $Pc1$ 为样本第一主成分得分， $Pc2$ 为样本第二主成分得分， $Pc3$ 为样本第三主成分得分，依此类推；确定第一组的质心在 -27.486，第二组的质心在 5.497，两组的临界值为 -11.0，即未知样本数据利用判别方程计算得分小于 -11.0 可判断为初榨橄榄油。

[0017] 作为本发明的一种优选技术方案，步骤 C 中建立“最小二乘回归法定量预测模型”的具体方法为：将预处理后混合油的光谱导入 OPUS 软件中，建立新参数：样品中油橄榄果渣油质量分数，并根据实际配置的混合油中油橄榄果渣油质量分数对其进行赋值，即：2%、4%、6%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%，利用 F 检验对化学异常值进行剔除，优化分析模型以达到最佳线性关系：最佳分析参数是 9400 cm^{-1} -7498.4 cm^{-1} 和 6102.1 cm^{-1} -4597.8 cm^{-1} 两个波数范围为校正范围，分析维数为 10。

[0018] 作为本发明的一种优选技术方案，步骤 F 中利用“合格性测试定性鉴别模型”对未知样品进行定性鉴别的具体方法为：将未知样品预处理后的近红外光谱图在光谱范围 4000 cm^{-1} -2500 cm^{-1} 内进行合格性分析：在每个波长点 i 上的吸收值的平均值 A 和标准偏差 σ ，根据公式 $CI=(A_{\text{参考},i}-A_{\text{测试},i})/\sigma_{\text{参考},i}$ 计算置信系数 CI ，不同的波长点上得到不同的置信系数，其中的最大值 CI_{max} 作为测试结果；如果 CI_{max} 小于等于 4.8 为初榨橄榄油，大于 4.8 为油橄榄果渣油或者混入油橄榄果渣油的初榨橄榄油。

[0019] 作为本发明的一种优选技术方案，步骤 F 中利用“Fisher's 定性判别模型”对未

知样品进行定性鉴别的具体方法为：将未知样品预处理后近红外光谱数据导入 SPSS 中，经过主成分分析后将前六个主成分得分作为新变量输入已经建立的判别方程，计算未知样品的得分，得分小于 -11.0 即判断为初榨橄榄油。

[0020] 作为本发明的一种优选技术方案，步骤 F 中利用“最小二乘回归法定量预测模型”对未知样品进行定量预测的具体方法为：将未知样品预处理后近红外光谱数据导入 OPUS 软件中，利用已建立定量分析模型对初榨橄榄油中油橄榄果渣油的含量进行定量预测。

[0021] 作为本发明的一种优选技术方案，步骤 A 和步骤 D 中，每个样品扫描 32 次后取平均值。

[0022] 采用上述技术方案所产生的有益效果在于：

[0023] ①本发明能够快速、无损、准确的鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油，以及初榨橄榄油中是否掺入油橄榄果渣油，各项参数均优于现有技术。利用近红外光谱仪和合格性分析模型和 Fisher's 判别分析模型可以准确判别初榨橄榄油、油橄榄果渣油，以及混入油橄榄果渣油的初榨橄榄油；利用近红外光谱仪及偏最小二乘预测模型，可以无损快速的预测初榨橄榄油中混入 2%-95% 质量分数的油橄榄果渣油。

[0024] ②参看图 1、图 2，本发明步骤 B 中采用一阶导数法（平滑点数为 17）处理图谱，最能保留样品原始信息，并减少了样品不均匀、光散射和仪器的随机噪音等因素影响，提高了模型的预测精度和稳定性，此处理方法的选取对于最终结果的判定意义重大。

[0025] ③参看图 3、图 4，为“合格性测试定性鉴别模型”的相关图谱，图 3 为“参考光谱”和“测试光谱”的最大合格性索引图；图 3 显示参考光谱的索引值稳定分布在 $CI=-2.1-4.8$ 之间，质量较稳定，而测试光谱的索引值分布在 $12.0-152.1$ 之间，并且随初榨橄榄油中油橄榄果渣油质量分数的增加而增大；图 4 为图 3 的局部放大图；从中可看出，初榨橄榄油中油橄榄果渣油质量分数为 2% 时，两者的 CI 值就有较大区别，并且随质量分数的增加而增加；因此此模型能够快速、准确的将初榨橄榄油、油橄榄果渣油及混合油分开；同时，试验结果表明，44 种待测样品采用合格性测试方法全部鉴别正确，鉴别率为 100%。

[0026] ④参看表 1，为“Fisher's 定性判别模型”的相关数据，试验结果显示，该判别模型对 44 个预测样本的判别正确率为 100%。

[0027] ⑤参看附图 5，为“最小二乘回归法定量预测模型”的相关图谱，最终确定的最佳分析参数是 $9400\text{cm}^{-1}-7498.4\text{cm}^{-1}$ 和 $6102.1\text{cm}^{-1}-4597.8\text{cm}^{-1}$ 两个波数范围为校正范围，分析维数为 10；在此分析参数下，初榨橄榄油中油橄榄果渣油的质量分数预测值与实际值相符率最高；在油橄榄果渣油的质量分数为 2%-95% 范围内，所建定量分析方法的线性相关系数为 99.99%，交叉检验均方根误差 RMSECV 为 0.319，远高于现有相关研究中的数据；同时，利用最小二乘回归法定量预测模型对待测样品进行了回收率分析，试验结果显示，油橄榄果渣油的预测结果的相对标准偏差为 2.69%，回收率在 98.58%-102.5% 之间，表明能够准确预测初榨橄榄油中油橄榄果渣油含量。

附图说明

[0028] 图 1 是初榨橄榄油和油橄榄果渣油的近红外光谱图。

[0029] 图 2 是初榨橄榄油和油橄榄果渣油近红外光谱一阶导数处理后得到的谱图。

[0030] 图 3 是初榨橄榄油和油橄榄果渣油的近红外光谱最大合格性索引图；图中纵坐标

为 CI 值,横坐标为不同样品的编号,结果显示参考光谱的索引值稳定分布在 CI=-2.1-4.8 之间,质量较稳定,而测试光谱的索引值分布在 12.0-152.1 之间。

[0031] 图 4 是初榨橄榄油和掺入 2%-15% 质量分数油橄榄果渣油的混合油近红外光谱最大合格性索引图;从中可看出,初榨橄榄油中油橄榄果渣油质量分数为 2% 时,两者的 CI 值就有较大区别,并且随质量分数的增加而增加;因此此模型能够快速、准确的将初榨橄榄油、油橄榄果渣油及混合油分开,鉴别率为 100%。

[0032] 图 5 是最小二乘回归法定量分析模型对油橄榄果渣油含量预测结果;在油橄榄果渣油的质量分数为 2%-95% 范围内,所建定量分析方法的线性相关系数为 99.99%,交叉检验均方根误差 RMSECV 为 0.319,预测结果的相对标准偏差为 2.69%,回收率在 98.58%-102.5% 之间。

具体实施方式

[0033] 以下实施例详细说明了本发明。本发明所使用的各种原料及各项设备均为常规市售产品,均能够通过市场购买直接获得。具体的:采用德国 BRUKER 公司的 MPA 型傅立叶近红外光谱仪;采用梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司的 AR1140 型电子天平;SPSS 软件采用 17.0 版本;每次测定前均对仪器的噪声、波长准确度和重现性进行诊断。

[0034] 实施例 1

[0035] 一种快速无损鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油的方法,其步骤包括:

[0036] A、扫描初榨橄榄油、油橄榄果渣油及二者的混合油的近红外光谱图:将油橄榄果渣油掺入初榨橄榄油中制备样液,掺入的质量分数分别为 2%、4%、6%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%;将初榨橄榄油、油橄榄果渣油及混合油分别装入样品杯中,排除样品杯内气泡,以仪器的内置背景作为参比,在 15°C-16°C 室温下,利用傅里叶近红外光谱仪采集 12500cm^{-1} - 4000cm^{-1} 范围内光谱信息,扫描分辨率为 8cm^{-1} ;每个样品扫描 32 次后取平均值;附图 1 为初榨橄榄油和油橄榄果渣油的红外光谱图;

[0037] B、光谱预处理:从附图 1 上可看出,初榨橄榄油和油橄榄果渣油的近红外光谱相差不大,不能从谱图上直接分析;为减少近红外光谱受样品不均匀、光散射和仪器的随机噪音等因素影响,提高模型的预测精度和稳定性,需要对原始光谱图进行预处理;经大量试验分析,确定采用一阶导数法(平滑点数为 17)最能保留样品原始信息,并消除了干扰因素的影响;图 2 为一阶导数处理后得到的谱图;同时,通过对光谱全波段的考察,发现在 3996cm^{-1} - 12490cm^{-1} 波段范围内信息量较丰富,因此选取此光谱区域进行后续处理;

[0038] C、建立合格性测试定性鉴别模型:合格性测试是检查所得到的近红外光谱偏差是否在一定限定范围内的一种简便办法,主要用于特定产品的质量控制在;初榨橄榄油作为“参考产品”,混合油及油橄榄果渣油作为“测试样品”;首先,必须计算每个波长 i 的吸收值的平均值和标准偏差 σ ;平均值 $A \pm$ 标准偏差 σ 决定光谱范围的置信范围,并给出特定产品可接受的光谱每个波长点变化量;其次,必须检查被测试样品的光谱图在谱区内是否在置信范围里;对每个波长点 i 计算样品与参考样品的平均值的偏差;在对应波长通过相应的标准偏差 σ 对绝对偏差加权,其相对偏差的结果称为置信系数 $CI = (A_{\text{参考},i} - A_{\text{测试},i}) / \sigma_{\text{参考},i}$,全部 CI 的最大值就是测试结果;将初榨橄榄油预处理后光谱作为参考光谱,混合油及

油橄榄果渣油预处理后光谱作为测试光谱,在 4000cm^{-1} – 12500cm^{-1} 范围内,进行合格性分析,计算置信系数 CI;根据初榨橄榄油和混合油的 CI 值的范围,确定判别合格的最佳 CI 值为 4.8;即测试结果 CI_{\max} 大于 4.8,判定为混合油或油橄榄果渣油,测试结果 CI_{\max} 小于等于 4.8,判定为初榨橄榄油;图 3 为“参考光谱”和“测试光谱”的最大合格性索引图;图 3 显示参考光谱的索引值稳定分布在 $CI=-2.1$ – 4.8 之间,质量较稳定,而测试光谱的索引值分布在 12.0 – 152.1 之间,并且随初榨橄榄油中油橄榄果渣油质量分数的增加而增大;图 4 为图 3 的局部放大图;从中可看出,初榨橄榄油中油橄榄果渣油质量分数为 2% 时,两者的 CI 值就有较大区别,并且随质量分数的增加而增加;因此此模型能够快速、准确的将初榨橄榄油、油橄榄果渣油及混合油分开;

[0039] D、扫描未知样本的近红外光谱图:取 44 种橄榄油作为预测样品,其中 100% 纯度的初榨橄榄油 21 种,混入油橄榄果渣油的初榨橄榄油 23 种;将未知样本装入样品杯中,排除样品杯内气泡,以仪器的内置背景作为参比,在 15°C – 16°C 室温下,利用傅里叶近红外光谱仪采集 12500cm^{-1} – 4000cm^{-1} 范围内光谱信息,扫描分辨率为 8cm^{-1} ;每个样品扫描 32 次后取平均值;

[0040] E、未知样本的光谱预处理:将未知样本近红外光谱图平均谱图经过一阶导数处理,平滑点数 17;

[0041] F、定性判断:将未知样品预处理后的近红外光谱图在光谱范围 4000cm^{-1} – 12500cm^{-1} 内进行合格性分析:在每个波长点 i 上的吸收值的平均值 A 和标准偏差 σ ,根据公式 $CI=(A_{\text{参考},i}-A_{\text{测试},i})/\sigma_{\text{参考},i}$ 计算置信系数 CI,不同的波长点上得到不同的置信系数,其中的最大值 CI_{\max} 作为测试结果;如果 CI_{\max} 小于等于 4.8 为初榨橄榄油,大于 4.8 为油橄榄果渣油或者混入油橄榄果渣油的初榨橄榄油;结果表明,44 种待测样品采用合格性测试方法全部鉴别正确,鉴别率为 100%。

[0042] 实施例 2

[0043] 一种快速无损鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油的方法,其步骤包括:

[0044] A、扫描初榨橄榄油、油橄榄果渣油及二者的混合油的近红外光谱图:将油橄榄果渣油掺入初榨橄榄油中制备样液,掺入的质量分数分别为 2%、4%、6%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%;将初榨橄榄油、油橄榄果渣油及混合油分别装入样品杯中,排除样品杯内气泡,以仪器的内置背景作为参比,在 15°C – 16°C 室温下,利用傅里叶近红外光谱仪采集 12500cm^{-1} – 4000cm^{-1} 范围内光谱信息,扫描分辨率为 8cm^{-1} ;每个样品扫描 32 次后取平均值;

[0045] B、光谱预处理:此步骤采用的预处理方法为一阶导数处理,平滑点数为 17;

[0046] C、建立 Fisher's 定性判别模型:将初榨橄榄油、混合油及油橄榄果渣油样品的近红外一阶导数光谱输入 SPSS 软件,利用主成分分析对数据进行降维处理,选取前 6 个主成分得分作为新变量进行判别分析;将初榨橄榄油样本设为 1 组,不同比例的混合油样本及油橄榄果渣油样本设为 2 组,选取的新变量全部进入判别方程,利用 Fisher's 线性判别方法建立判别模型,并进行交叉验证(即随机抽取一个样本作为测试数据,剩余的数据作为建模数据,进行判别分析,然后抽取另一个样本作为测试数据,进行重复分析,直至所有样本都被抽取为测试数据);判别方程确定为 $y=-1.430\times Pc1+3.595\times Pc2+5.689\times Pc3+0.222\times Pc4-4.242\times Pc5-2.694\times Pc6$,其中 $Pc1$ 为样本第一主成分得分, $Pc2$ 为样本第二主成分

得分, Pc_3 为样本第三主成分得分, 依此类推; 确定第一组的质心在 -27.486 , 第二组的质心在 5.497 , 两组的临界值为 -11.0 , 即未知样本数据利用判别方程计算得分小于 -11.0 可判断为初榨橄榄油;

[0047] D、扫描未知样本的近红外光谱图: 将未知样本装入样品杯中, 排除样品杯内气泡, 以仪器的内置背景作为参比, 在 15°C -16°C 室温下, 利用傅里叶近红外光谱仪采集 12500cm^{-1} -4000cm^{-1} 范围内光谱信息, 扫描分辨率为 8cm^{-1} ; 每个样品扫描 32 次后取平均值;

[0048] E、未知样本的光谱预处理: 将未知样本近红外光谱图平均谱图经过一阶导数处理, 平滑点数 17;

[0049] F、定性判断: 取 44 种橄榄油作为预测样品, 其中 100% 纯度的初榨橄榄油 21 种, 混入油橄榄果渣油的初榨橄榄油 23 种; 将未知样品预处理后近红外光谱数据导入 SPSS 中, 经过主成分分析后将前六个主成分得分作为新变量输入已经建立的判别方程, 计算未知样本的得分, 得分小于 -11.0 即判断为初榨橄榄油; 结果参见表 1:

[0050] 表 1. Fisher's 定性判别模型的判别分析结果

[0051]

样本	实际组	预测组	判别式得分
1	2	2	5.308
2	2	2	6.638
3	2	2	5.547
4	2	2	6.718
5	2	2	5.114
6	2	2	6.229
7	2	2	6.628
8	2	2	5.153
9	2	2	4.978
10	2	2	5.343
11	2	2	5.404
12	2	2	4.909
13	2	2	5.951
14	2	2	5.239
15	2	2	5.194
16	2	2	6.246
17	2	2	6.112
18	2	2	4.891
19	2	2	5.204
20	2	2	5.028
21	2	2	6.132
22	2	2	0.333
23	2	2	2.435
24	1	1	-27.795
25	1	1	-27.389
26	1	1	-27.472
27	1	1	-27.217
28	1	1	-27.502
29	1	1	-27.595
30	1	1	-27.337
31	1	1	-27.404
32	1	1	-27.848
33	1	1	-26.984
34	1	1	-27.710
35	1	1	-27.538
36	1	1	-27.934
37	1	1	-27.335
38	1	1	-27.228
39	1	1	-27.157
40	1	1	-27.279
41	1	1	-27.396
42	1	1	-27.758
43	1	1	-27.624
44	1	1	-27.387

[0052] 表 1 显示,该判别模型对 44 个预测样本的判别正确率为 100%。

[0053] 实施例 3

[0054] 一种快速无损鉴别初榨橄榄油和油橄榄果渣油的方法,其步骤包括:

[0055] A、扫描初榨橄榄油、油橄榄果渣油及二者的混合油的近红外光谱图:将油橄榄果渣油掺入初榨橄榄油中制备样液,掺入的质量分数分别为 2%、4%、6%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%;将初榨橄榄油、油橄榄果渣油及混合油分别装入样品杯中,排除样品杯内气泡,以仪器的内置背景作为参比,在 15℃ -16℃ 室温下,利用傅里叶近红外光谱仪采集 12500cm⁻¹-4000cm⁻¹ 范围内光谱信息,扫描分辨率为 8cm⁻¹;每个样品扫描 32 次后取平均值;

[0056] B、光谱预处理:此步骤采用的预处理方法为一阶导数处理,平滑点数为 17;

[0057] C、建立最小二乘回归法定量预测模型:将预处理后混合油的光谱导入 OPUS 软件中,建立新参数:样品中油橄榄果渣油质量分数,并根据实际配置的混合油中油橄榄果渣油质量分数对其进行赋值,即:2%、4%、6%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%,利用 F 检验对化学异常值进行剔除,在分析中要对化学异常值进行剔除,化学值异常检验是用被检验样本的化学值绝对误差 Res(i) 的方差与整个标样集各样本的绝对误差方差的平均值的 F 检验来判别,即:

$$[0058] \quad F = \frac{\text{Res}^2(i)}{\overline{\text{Res}^2}} = \frac{\text{Res}^2(i)(n_s - 1)}{\sum_{j \neq i} \text{Res}^2(j)}$$

[0059] 临界值概率为 Fa(1, n_s-1), F 概率阈值范围可设为 0.95,大于阈值则判定化学值异常;剔除异常值后优化分析模型以达到最佳线性关系,即改变分析用波数范围,及分析维数,选择分析结果线性关系最佳值;其中分析维数既本征值数目,用偏最小二乘算法将样品光谱数据变换成一个由本征矢量组成的结果矩阵,这些本征矢量按照它们对光谱的贡献降序排列;对光谱贡献大的本征矢量在矩阵行的顶部,而向下行顺延的本征矢量主要是反映了光谱的噪声和起伏;因此不需要全部本征矢量都给出组分的光谱特性的解释(代表噪声的就可以排除);化学模型的质量现在取决于正确选取所需本征矢量的数量;这也称为模型的维数(rank);选择维数太小会出现拟合不足的结果,模型不能解释全部特性;另一方面,选择本征矢量太多(维数太大)会导致过拟合且仅增加噪声,事实上降低模型质量;因此对每个系统都存在一个优化的维数;最终确定本实施例的最佳分析参数是 9400cm⁻¹-7498.4cm⁻¹ 和 6102.1cm⁻¹-4597.8cm⁻¹ 两个波数范围为校正范围,分析维数为 10;参看图 5,在此分析参数下,初榨橄榄油中油橄榄果渣油的质量分数预测值与实际值相符率最高;在油橄榄果渣油的质量分数为 2%-95% 范围内,所建定量分析方法的线性相关系数为 99.99%,交叉检验均方根误差 RMSECV 为 0.319,远高于现有相关研究中的数据,因此该定量分析方法更为可靠准确;

[0060] D、扫描未知样本的近红外光谱图:将未知样本装入样品杯中,排除样品杯内气泡,以仪器的内置背景作为参比,在 15℃ -16℃ 室温下,利用傅里叶近红外光谱仪采集 12500cm⁻¹-4000cm⁻¹ 范围内光谱信息,扫描分辨率为 8cm⁻¹;每个样品扫描 32 次后取平均值;

[0061] E、未知样本的光谱预处理:将未知样本近红外光谱图平均谱图经过一阶导数处理,平滑点数 17;

[0062] F、定量预测：将未知样品预处理后近红外光谱数据导入 OPUS 软件中，利用已建立定量分析模型对初榨橄榄油中油橄榄果渣油的含量进行定量预测；利用该方法对 44 个待测样品进行了回收率分析，油橄榄果渣油的预测结果的相对标准偏差为 2.69%，回收率在 98.58%-102.5% 之间；可以准确预测初榨橄榄油中油橄榄果渣油的含量。

[0063] 上述描述仅作为本发明可实施的技术方案提出，不作为对其技术方案本身的单一限制条件。

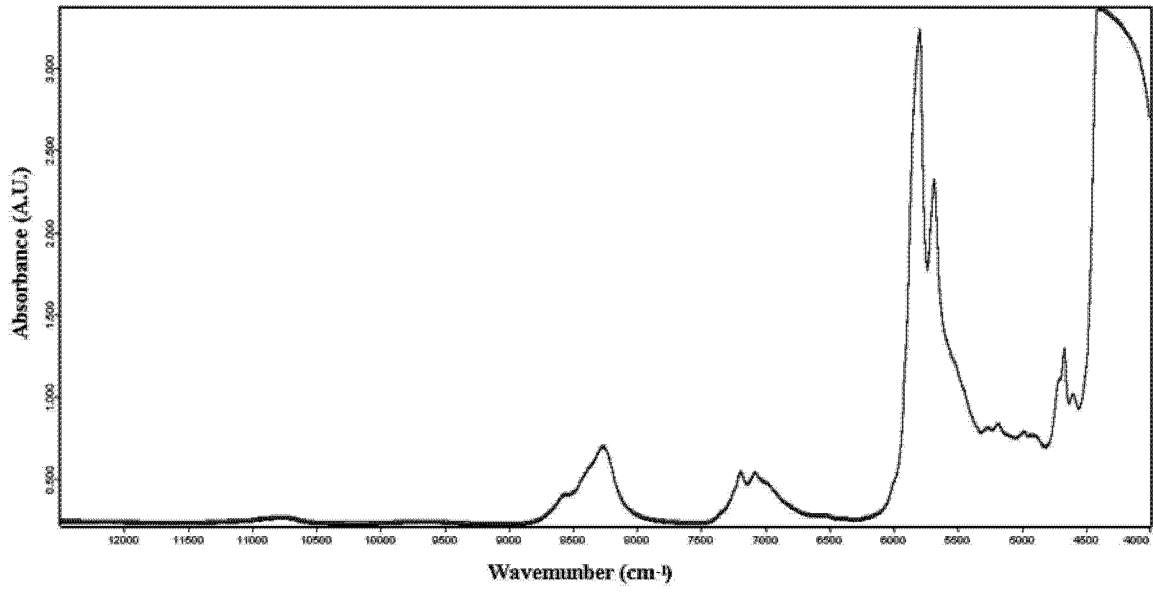


图 1

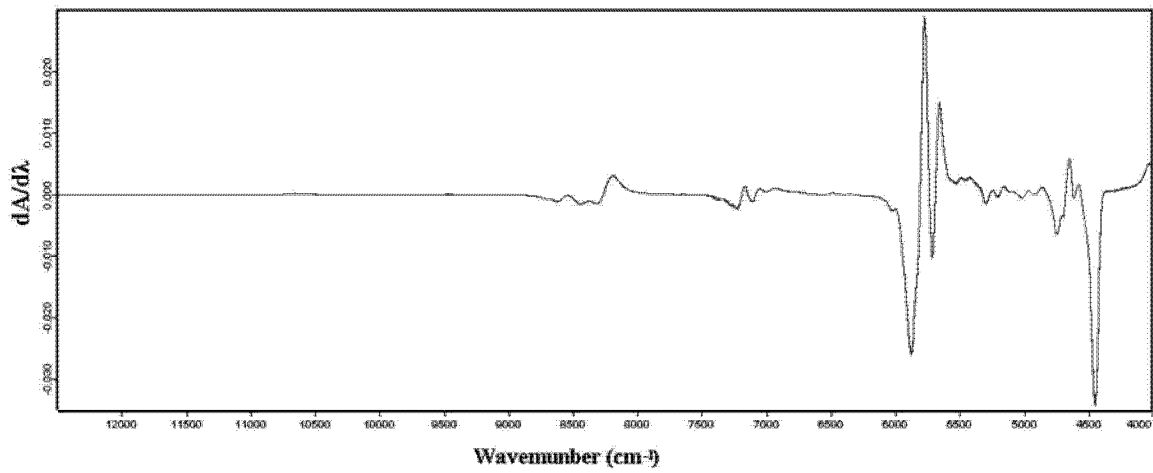


图 2

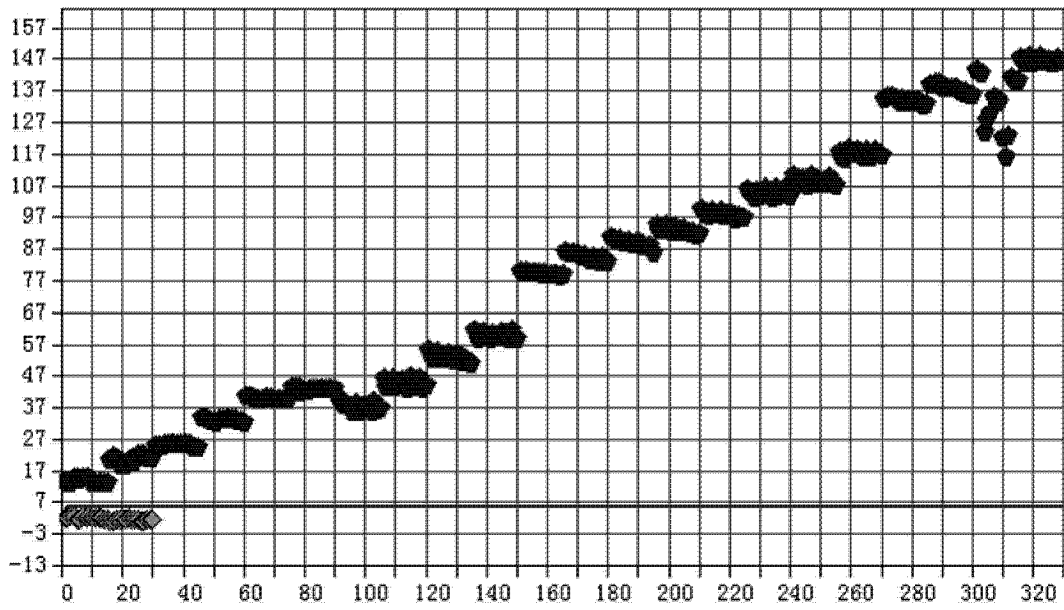


图 3

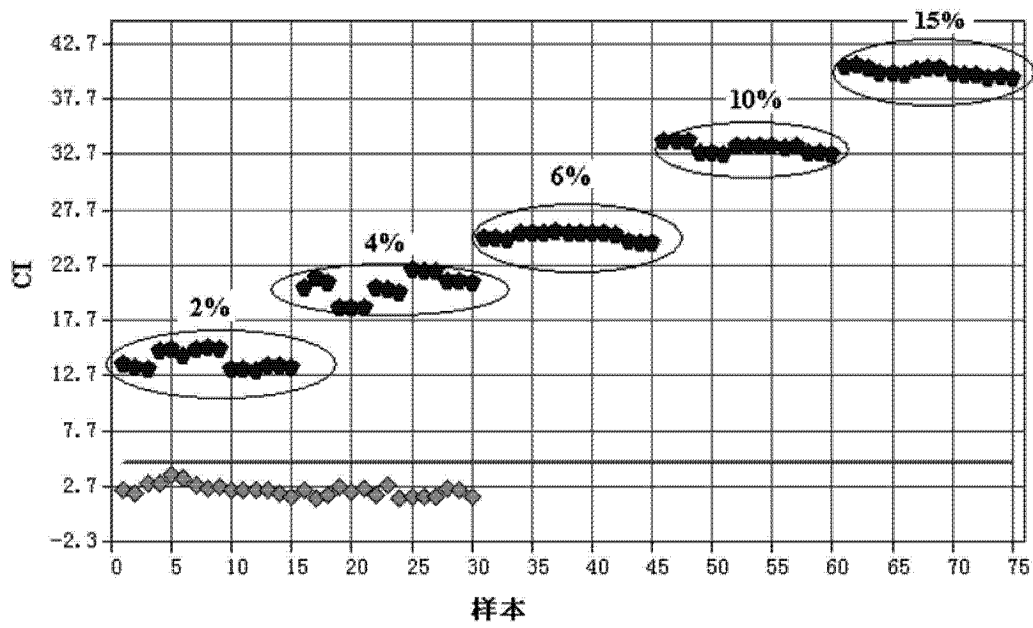


图 4

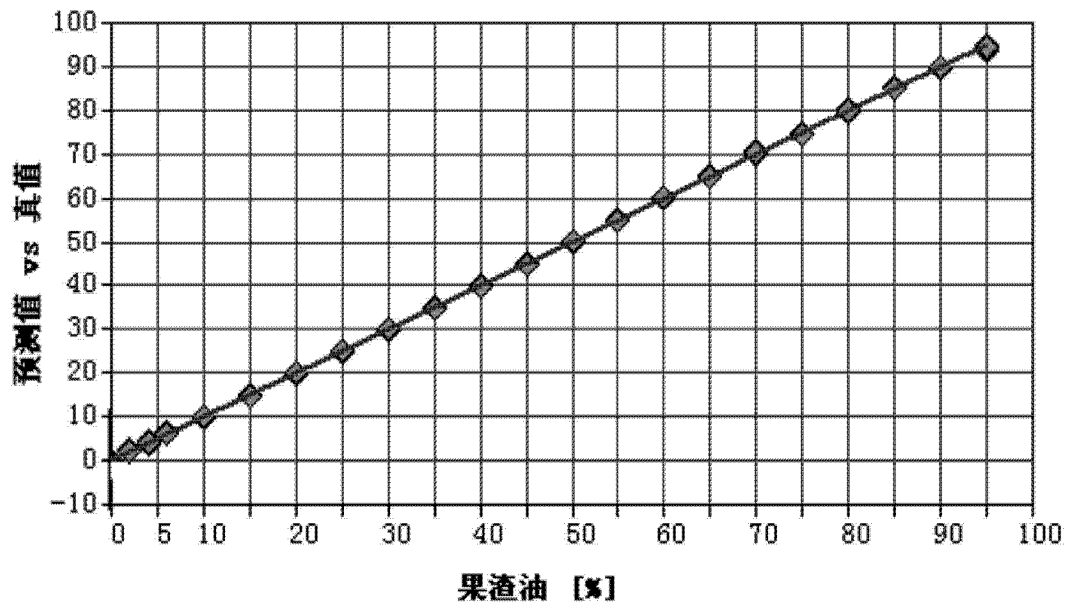


图 5