

人工神经网络基于食用油脂肪酸组成解析二组分食用油混合模型研究

王李平¹, 林晨¹, 张方圆^{1*}, 杨熙¹, 麦小漫², 范华均²

(1. 广东省科学院, 广东省测试分析研究所(中国广州分析测试中心), 广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广东省保健食品功效成分检测与风险物质快速筛查工程技术研究中心, 广东广州 510070; 2. 广东药科大学药学院, 广东广州 510006)

摘要 通过气相色谱法分析花生油和棕榈油的混合油的脂肪酸组成, 建立了人工神经网络分析二组分食用油混合模型的方法。分别基于混合油样品中棕榈酸和亚油酸含量变化的一元线性回归模型和基于全部脂肪酸组成的 BP 神经网络建立定量模型对花生油中棕榈油的掺杂量进行预报。结果表明, BP 神经网络的预报准确率为 96.7%, 当棕榈油掺杂量 ≥ 0.050 (V/V) 时, 相对偏差 $\leq 6\%$, 其准确度高, 能够实现二组分混合油掺混量的准确预报, 为调和油的组成分析提供了新思路。

关键词 人工神经网络; 食用油; 脂肪酸组成; 混合模型; 气相色谱法; 二元组分分析

中图分类号 TS207 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2020)21-0202-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2020.21.055



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Artificial Neural Network Analysis Two Component Mixed Edible Oil Mode Based on the Fatty Acid Composition

WANG Li-ping, LIN Chen, ZHANG Fang-yuan et al (Guangdong Provincial Engineering Research Center for Efficacy Component Testing and Risk Substance Rapid Screening of Health Food, Guangdong Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Dangerous Chemicals, Guangdong Institute of Analysis (China National Analytical Center Guangzhou), Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510070)

Abstract The fatty acid composition of the mixed oil of peanut oil and palm oil was analyzed by gas chromatography, and an artificial neural network method was established to analyze the two-component edible oil mixed model. Based on the unary linear regression model of palmitic acid and linoleic acid content in mixed oil samples and the BP neural network based on the composition of all fatty acids, a quantitative model was established to predict the doping amount of palm oil in peanut oil. The result showed that the forecast accuracy rate of BP neural network was 96.7%, when palm oil amount greater than or equal than 0.050 (V/V), the relative deviation was below 6%. BP neural network can accurately predict the mixing of two components of mixed oil, provides new ideas for composition analysis of blending oil.

Key words Artificial neural network; Edible oil; Fatty acid composition; Mixed model; Gas chromatography; Binary component analysis

食用植物油种类多, 类别杂, 成分和理化特征受原料品种、产地、生产工艺等因素的影响而变化, 且市场价值差异较大^[1]。近些年, 食用调和油大量涌现, 深受我国消费者的喜爱。但是, 食用植物调和油长期以来没有统一的国家标准对其进行监督管理, 调和油的配比没有统一的规范, 市场相对混乱^[2]。高品质食用油掺假问题和各种食用调和油的配方比例不透明的问题日益凸显, 给消费者的身体健康带来危害, 严重损害了消费者和合法经营者的利益^[3]。

调和油本身是一个非常复杂的体系, 调和油中植物油种类的鉴别和比例的检测是一个定性和定量的双重检测, 是近年来食用油研究的难点^[4-6]。通常采用理化特征分析方法、色谱和光谱等仪器分析方法获得调和油的理化性质、脂肪酸甘油三酯以及微量元素等成分的信息^[7-9]。但是通过这些信息并不能对调和油的组成成分和组成比例做出很好的判断。甘油三酯占植物油组成 95%~99%, 对植物油的理化性质起决定性作用。气相色谱是目前分析脂肪酸成分的重要手段, 可将植物油中的脂肪酸进行分离, 得到其脂肪酸组成的完整信息。而化学计量学在处理复杂信号、挖掘隐藏信息、可视化分析结果方面有很大的优势, 可以很好地应用在食用油定量掺杂的计算中^[10-12]。采用气相色谱结合化学计量学方法

来对掺混植物油的掺杂量进行定量分析, 能够有效判断植物油的纯度, 可为食用油的掺杂和勾兑检测提供技术支撑, 对食用植物油的生产、销售起到一定的监管控制作用。笔者选择具有代表性的花生油和棕榈油(棕榈液油)为研究对象, 采用气相色谱法获得花生油和棕榈油的二组分混合油的脂肪酸组成, 根据脂肪酸含量的变化, 采用人工神经网络建立定量模型来预测花生油中棕榈油的掺混比例, 以期实现二组分混合油掺混量的准确预报, 可有望应用于其他二元混合油脂的掺混比例的检测。

1 材料与方法

1.1 原料 从广东省广州市某超市购得纯正花生油和食用棕榈油。按照棕榈油体积占比从 0 到 1 以 0.05 速度递增, 配制了花生油和棕榈油的二元混合油, 一共 19 个混合油样品, 共计 21 个样品。

1.2 试剂 40 项脂肪酸甲酯混合标准品 (Nu-checkprep, Inc.); 正己烷(色谱纯, 广州化学试剂厂); KOH-甲醇(1 mol/L); 三氟化硼甲醇(上海阿拉丁试剂有限公司); Agilent7820A 气相色谱仪(美国安捷伦公司); 毛细管色谱柱 HP-88(60 m \times 0.25 mm \times 0.2 μ m); XW-80A 旋涡混合器(上海琪特分析仪器有限公司)。

1.3 样品制备 取 0.02 g 油样于 10 mL 比色管中, 加入 2 mL 正己烷溶解, 再加入 1 mL KOH-甲醇溶液, 涡旋 1 min, 加入三氟化硼甲醇 0.5 mL, 涡旋 1 min, 静置 20 min。取上层清液, 供气相色谱仪测定。

1.4 气相色谱仪工作参数 以氮气为载气, 恒流流速

基金项目 广东省科学院青年科技工作者引导专项(2019GDASYL-0105013); 广东省科技计划项目(2015B090906023)。

作者简介 王李平(1985—), 男, 安徽安庆人, 助理研究员, 硕士, 从事食品药品安全质量研究。*通信作者, 助理研究员, 硕士, 从事食品安全质量研究。

收稿日期 2020-04-23; **修回日期** 2020-07-22

0.8 mL/min;进样口温度 250 ℃;进样量 1.0 μL,分流比为 50:1。色谱柱 HP-88(60 m×0.25 mm×0.2 μm),升温程序:初始温度为 100 ℃,保持 5 min,以 10 ℃/min 升至 200 ℃保持 10 min,然后以 2 ℃/min 升至 230 ℃保持 5 min;FID 检测器:温度 270 ℃,氢气流量 40 mL/min,空气流量 400 mL/min,尾吹流量 35 mL/min。

1.5 化学计量学方法 前馈神经网络(feedforward neural network),简称前馈网络,是人工神经网络的一种,它包含输入层、隐含层和输出层 3 个部分^[13]。常见的前馈神经网络有感知机(perceptrons)、BP(back propagation)网络和 RBF(Radial basis function)网络等。前馈神经网络中,各层神经元节点接受前一层输入的数据,经过处理输出到下一层,数据正向流动,没有反馈连接。前馈神经网络的输出仅由当前的输入和网络的权值决定,其运算如图 1 所示。

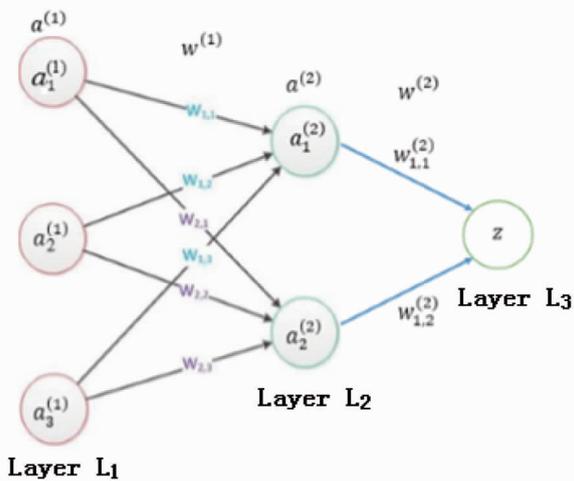


图 1 前馈神经网络运算示意图

Fig. 1 The operation schematic diagram of feedforward neural network

其运算公式如下:

$$a_1^{(2)} = f(a_1^{(1)} \times w_{1,1}^{(1)} + a_2^{(1)} \times w_{1,2}^{(1)} + a_3^{(1)} \times w_{1,3}^{(1)})$$

$$a_2^{(2)} = f(a_1^{(1)} \times w_{2,1}^{(1)} + a_2^{(1)} \times w_{2,2}^{(1)} + a_3^{(1)} \times w_{2,3}^{(1)})$$

$$z = f(a_1^{(2)} \times w_{1,1}^{(2)} + a_2^{(2)} \times w_{1,2}^{(2)})$$

在实际工作中,可通过以下 3 种方法综合确定最佳隐含层单元数的边界数 n_{\min} 、 n_{\max} :①其中, k 为样本数, n_i 为隐含层单元数, n 为输入单元数, i 为 $[0, n]$ 的常数;②其中, n_i 为隐含层单元数, n 为输入单元数, m 为输出单元数, a 为 $[1, 10]$ 的常数;③其中, n_i 为隐含层单元数, n 为输入单元数。从最小单元数 n_{\min} 开始训练网络,逐个增加单元数,验证到最大单元数 n_{\max} ,比较在训练集相同的情况下网络的收敛速度,然后根据训练结果得到的训练误差和测试误差来选择隐含层最佳单元数^[14]。

1.6 统计分析 所有的数据处理和程序运算均在 MATLAB 6.5(MathWorks, Natic) 软件下进行。

2 结果与分析

2.1 二元混合油的脂肪酸组成分析 花生油、棕榈油和二元混合油样品经气相色谱分析后得到每个样品的脂肪酸组

成色谱图,将样品色谱图与 40 种脂肪酸甲酯标准样品在相同色谱条件下得到的色谱图进行对比分析,对色谱峰进行归属和确认,最终得到花生油、棕榈油和混合油样品的脂肪酸组成图谱如图 2 所示。

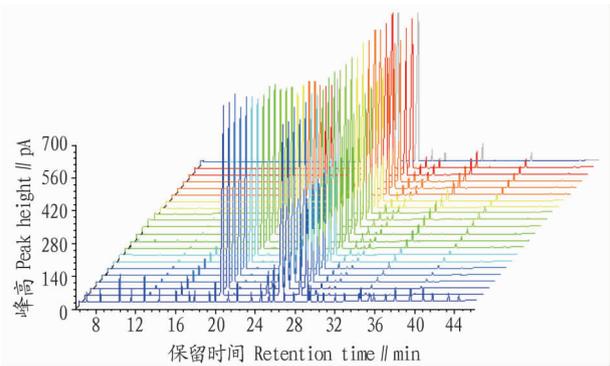


图 2 花生油、棕榈油和混合油样品的脂肪酸组成色谱图

Fig. 2 Chromatograms of fatty acid composition of peanut oil, palm oil and mixed oil samples

采用面积归一化法对油脂样品的脂肪酸组成进行定量分析,其中纯花生油和棕榈油的脂肪酸组成如表 1 所示。花生油样品脂肪酸组成符合国家标准 GB/T 1534—2017《花生油》^[15]中所规定的花生油主要脂肪酸组成指标;棕榈油样品脂肪酸组成符合国家标准 GB/T 15680—2009《棕榈油》^[16]中所规定的分提棕榈油中棕榈液油主要脂肪酸组成指标,试验所用花生油样品和棕榈油样品均具有一定的代表性。由分析结果(表 1)可知,2 种植物油样品共含有 16 种脂肪酸,其中花生油样品中不含月桂酸(C12:0),其主要成分为油酸(C18:1)、亚油酸(C18:2)和棕榈酸(C16:0);棕榈油样品中不含二十一烷酸(C21:0)、山嵛酸(C22:0)、芥酸(C22:1)、二十二碳二烯酸(C22:2),其主要成分为油酸(C18:1)、棕榈酸(C16:0)和亚油酸(C18:2)。2 种植物油中油酸含量比

表 1 花生油、棕榈油脂肪酸组成的定量分析结果

Table 1 Quantitative analysis results of fatty acids in peanut oil and palm oil %

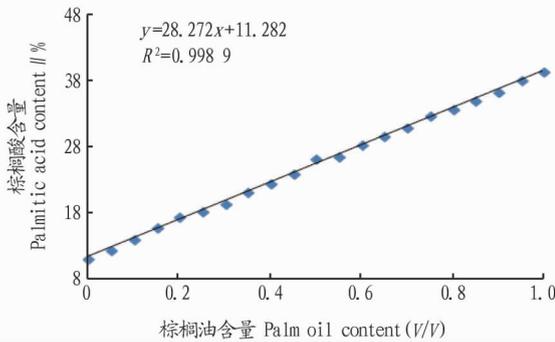
脂肪酸组成 Fatty acid composition	花生油 Peanut oil	棕榈油 Palm oil
C12:0	—	0.210
C14:0	0.051	0.970
C16:0	11.020	39.430
C16:1	0.068	0.180
C17:0	0.075	0.093
C18:0	3.290	4.230
C18:1	43.160	43.090
C18:2	35.580	10.530
C18:3	0.300	0.180
C20:0	1.320	0.420
C20:1	0.950	0.150
C21:0	0.075	—
C22:0	2.460	—
C22:1	0.096	—
C22:2	0.053	—
C24:0	1.250	0.079

注:“—”表示未检出

Note:“—” means not detected

较接近,而亚油酸和棕榈酸的含量差别较大,因此亚油酸和棕榈酸的含量可用于花生油和棕榈油二元混合油线性回归分析。

2.2 二元混合油的线性回归模型分析 由于花生油和棕榈



油样品中亚油酸和棕榈酸的含量差别较大,随着混合油中棕榈油比例的不断增大,2个的变化都呈线性变化,如图3所示。因此亚油酸和棕榈酸的含量可用于花生油和棕榈油二元混合油线性回归分析。

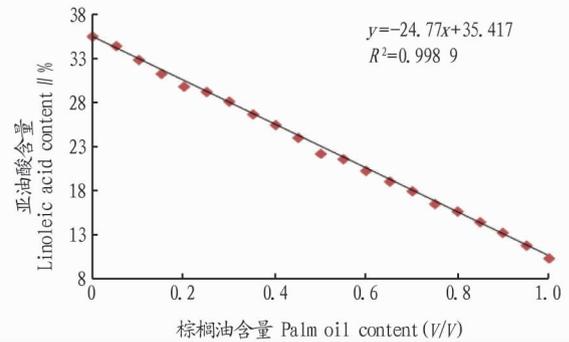


图3 混合油中棕榈酸和亚油酸含量与棕榈油含量的关系

Fig. 3 Relationship between the contents of palmitic acid and linoleic acid and palm oil content

由图3可知,在二元混合油体系中,棕榈油和亚油酸含量的变化和棕榈油的掺杂比例是呈一定的线性关系,其线性拟合的线性决定系数 R^2 均为0.9989。当棕榈油掺杂比例在0.50附近时预测结果会比较准确,但在掺杂比例较低和较高的位置,可能会引起较大偏差。且一元线性拟合仅运用了所有影响因素中单一因素对结果进行预报,未综合所有因素对结果进行预报,结果受试验过程影响较大,存在预报结果不稳定、不准确现象。

2.3 人工神经网络用于二组混合油的混合模型研究 为了使用充分的信息获得准确结果,该研究使用BP网络,对试验数据进行非线性拟合,建立系统模型。将样品中所有脂肪酸组成的信息作为BP神经网络的输入来建立一个3层的网络模型。根据“1.5”中计算公式,计算得到隐含层单元数为3~15,经过多次训练运算确定隐含层单元数为5,网络输出为1。在运算过程中,将所有样品分为训练集和预报集,其中棕榈油体积占比从0到1每间隔0.1的11组样品数据归为训练集,剩余的10组样品数据为预报集,建立计算模型,再对样品进行预报,拟合残差为0.0158,结果准确率为96.7%。

从BP神经网络的预报结果(表2)可以看出,当棕榈油掺杂量为0.050(V/V)时,BP神经网络的预报值偏差达6.00%;当棕榈油掺杂量为0.150~0.950(V/V)时,BP神经网络的预报值偏差均在5.00%以内。结果表明采用BP神经网络对二组分混合植物成分的预报结果准确,能够满足二组分混合植物成分分析的要求。

3 结论

该研究采用气相色谱法分析花生油和棕榈油的二组分混合油的脂肪酸组成,根据脂肪酸含量的变化,分别基于混合油样品中棕榈酸和亚油酸含量变化的一元线性回归模型和基于全部脂肪酸组成的BP神经网络建立定量模型对花生油中棕榈油的掺杂量进行预报,BP神经网络的预报准确率为96.7%,能够实现二组分混合油掺杂量的准确预报,可为多元混合油的定量分析提供一定的参考价值,也为调和油的组

成分析提供了新思路。

表2 BP神经网络的棕榈酸含量预报结果和相对偏差

Table 2 Prediction results and relative deviation of palmitic acid content of BP network

实际值 Actual value	预报值 Forecast value	相对偏差 Relative deviation/%
0.050	0.047	6.00
0.150	0.141	4.63
0.250	0.240	4.15
0.350	0.341	2.66
0.450	0.437	2.92
0.550	0.554	-0.70
0.650	0.671	-3.20
0.750	0.782	-4.25
0.850	0.848	0.24
0.950	0.961	-1.14

参考文献

- [1] 王钰翔. 浅谈食用油质量安全与检测方法[J]. 食品安全导刊, 2018(9): 107.
- [2] 王兴国, 金青哲. 食用调和油开发依据、发展进程与标准现状[J]. 中国油脂, 2018, 43(3): 1-5.
- [3] 张方圆, 吴凌涛, 林晨, 等. 气相色谱结合化学计量学用于6种食用植物油的分类[J]. 分析试验室, 2016, 35(11): 1254-1258.
- [4] 许洪, 明东, 李迎新, 等. 二组分食用混合油的线性混合模型研究与应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(8): 2486-2492.
- [5] 朱晓阳, 龙奇志, 钟海雁, 等. 基于脂肪酸和甘油三酯组成的茶油掺伪检测参数的确定[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(4): 139-146.
- [6] 聂庆琛, 彭丹, 毕艳兰, 等. 市售含花生油的调和油品检测及分析[J]. 粮食与油脂, 2018, 31(4): 91-95.
- [7] 邓泽元. 我国食用调和油存在的问题和对策探讨[J]. 中国食品学报, 2014, 14(5): 1-12.
- [8] 闵征桥, 刘金勇, 高盼, 等. 用气相色谱法测定食用植物调和油配方的研究[J]. 粮食与食品工业, 2013, 20(3): 11-14.
- [9] 林晨, 张方圆, 吴凌涛, 等. 气相色谱结合化学计量学分析4种食用植物油的指纹图谱[J]. 分析测试学报, 2016, 35(4): 454-459.
- [10] 宋志秀, 杨立刚, 孙桂菊. 合理脂肪酸配比调和油配方系统软件的研制[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(1): 133-136.
- [11] 毛宏敏, 曾爱民, 周毅, 等. 化学分析技术在植物食用油掺假分析技术中的应用[J]. 现代食品, 2016(19): 75-79.
- [12] 宋家玉, 陈金东, 刘文杰, 等. 油脂脂肪酸指纹库构建及在食用油脂地沟油类别鉴别中应用[J]. 中国公共卫生, 2017, 33(10): 1526-1532.

中脂肪的分布状态及肌纤维中脂肪数量等有关。有研究指出,嫩度好的低月龄羔羊肉适宜涮制食用,蛋白质和脂肪含

量较高的适宜熏制与烤制食用^[24]。

表 5 不同羊排样品的质构特性

Table 5 Texture characteristics of different lamb chops samples

样品 Sample	嫩度 Tenderness N	硬度 Hardness N	弹性 Elasticity mm	内聚性 Cohesiveness	胶着性 Adhesion N	咀嚼性 Chewiness mJ
P 蒙 1	1.53	17.78	2.96	4.34	0.22	0.30
P 蒙 2	0.94	20.84	1.84	4.76	0.63	0.20
P 蒙 3	0.49	12.54	2.42	5.78	0.24	0.26
P 宁 1	1.60	10.04	2.15	5.96	0.80	0.10
P 宁 2	2.50	23.74	0.98	5.11	0.18	0.22
P 疆 1	1.29	34.78	3.35	5.14	0.15	0.27
P 疆 2	1.18	11.78	0.52	3.17	0.66	0.23
P 澳	0.58	27.84	3.46	4.92	0.27	0.25
P 兰	6.44	45.04	2.19	7.96	0.00	0.40
P 祁	2.75	10.64	2.56	3.50	0.31	0.28
变异系数 CV//%	90.50	54.01	42.27	26.64	74.95	30.48

3 结论

对内蒙、新疆、甘肃、宁夏主要优势地方品种(乌珠穆沁羊、哈萨克羊、滩羊)以及澳大利亚、新西兰进口羊排肉的营养成分及质构特性进行分析,结果显示,羊排中蛋白质含量为 42.7~216.0 g/kg,变异系数为 39.98%;脂肪含量为 21.7~516.7 g/kg,变异系数高达 67.88%;维生素的变异系数由大到小的顺序为 V_E、烟酸、B₂、叶酸;矿物质元素的变异系数由大到小依次为硒、钙、磷、钾、铁。总体来看,营养成分受品种、饲养方式、地理环境等综合影响。蛋白质含量与品种有关,放牧会增加羊排中不饱和脂肪酸的含量,地理环境与饲料共同影响羊排的矿物质元素含量特征;口感受饲养方式影响较大,放牧会导致羊肉硬度较高。其中,脂肪、蛋白质含量、V_E、硒等成分受影响最大。

参考文献

- [1] 国家畜禽遗传资源委员会. 中国畜禽遗传资源志(羊志)[M]. 北京:中国农业出版社,2011.
- [2] 薛宝玲,曹志军,蔡永敏,等. 不同月龄乌珠穆沁羊肌纤维类型与肉品质的变化分析[J]. 食品研究与开发,2019,40(18):193-197.
- [3] 王贵印,高爱琴,达布希拉图,等. 乌拉特羊肉品质特性分析报告[J]. 新疆农业科学,2010,47(S2):173-178.
- [4] 李述刚,许宗运,侯旭杰,等. 新疆多浪羊肉营养成分分析[J]. 肉类研究,2005(7):30-31.
- [5] 叶云,李秉龙. 中国—澳大利亚自由贸易区建立对中国羊肉及其制品进口及相关影响分析[J]. 世界农业,2014(12):105-111,183.
- [6] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中脂肪的测定:GB 5009.6—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2017:16.
- [7] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定:GB 5009.5—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [8] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定:GB 5009.168—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [9] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理

总局. 食品安全国家标准 食品中氨基酸的测定:GB 5009.124—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.

- [10] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中维生素 A、D、E 的测定:GB 5009.82—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中维生素 B1 的测定:GB 5009.84—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [12] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中维生素 B2 的测定:GB 5009.85—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [13] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中烟酸和烟酰胺的测定:GB 5009.89—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016:16.
- [14] 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 食品中叶酸的测定:GB 5009.211—2014[S]. 北京:中国标准出版社,2015:16.
- [15] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中多元素的测定:GB 5009.268—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [16] 孙淑敏,郭波莉,魏益民,等. 基于矿物元素指纹的羊肉产地溯源技术[J]. 农业工程学报,2012,28(17):237-243.
- [17] 张巧娥,敖长金. 影响羊肉脂肪酸组成的因素[J]. 畜牧与兽医,2007,39(3):19-21.
- [18] 王柏辉,杨蕾,苏日娜,等. 饲养方式对苏尼特羊屠宰性能、羊肉品质及脂质氧化性能的影响[J]. 食品科学,2018,39(23):41-46.
- [19] RICARDO H A, FERNANDES A R M, MENDES L C N, et al. Carcass traits and meat quality differences between a traditional and an intensive production model of market lambs in Brazil: Preliminary investigation[J]. Small ruminant research, 2015, 130: 141-145.
- [20] 关海宁,迟殿忠,刁小琴,等. 基于 FAO/WHO 相对氨基酸新评分模式的建立及其应用探讨[J]. 粮油加工, 2008(12): 114-116.
- [21] 陈晓勇,孙洪新,田树军,等. 寒泊肉羊与小尾寒羊产肉性能及肉品质比较[J]. 畜牧与兽医, 2015, 47(9): 40-44.
- [22] SUN S M, GUO B L, WEI Y M, et al. Multi-element analysis for determining the geographical origin of mutton from different regions of China[J]. Food chemistry, 2011, 124(3): 1151-1156.
- [23] 杨能,张惟杰. L-肉碱的生理功能与生物学方法生产[J]. 生物化学与生物物理进展, 1992, 19(2): 81-85.
- [24] 柴佳丽,王振宇,侯成立,等. 不同品种羊肉熏制加工适宜性评价模型研究[J]. 食品科学, 2017, 38(19): 75-80.

(上接第 204 页)

- [13] 韩广,徐璐,孙晓云,等. 空气污染指数的前馈神经网络预测方法[J]. 计算机与应用化学, 2016, 33(2): 147-151.
- [14] 车四方. 前馈神经网络的混合训练算法及其离群鲁棒回归问题研究

[D]. 杭州:中国计量学院,2015.

- [15] 龙伶俐,薛雅琳,宫旭洲,等. 花生油:GB/T 1534—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2018.
- [16] 龙伶俐,薛雅琳,夏天文,等. 棕榈油:GB/T 15680—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.