

基于 LF-NMR 及判别分析的葵花籽油 过氧化值定性分析

夏义苗, 王欣, 卢海燕, 刘宝林

(上海理工大学食品质量与安全研究所, 上海 200093)

摘要: 为实现利用低场核磁共振(LF-NMR)技术快速检测葵花籽油过氧化值是否超标, 收集了乐惠(LH)、金龙鱼(JLY)、福临门(FLM)、日清(RQ)、海狮(HS)、葵王(KW)、多力(DL)和融氏(RS)8品牌, 共计162个不同氧化程度的葵花籽油 LF-NMR 弛豫特性(T_{21} 、 S_{21} 、 T_{22} 、 S_{22} 、 T_{23} 、 S_{23} 、 T_{2W}), 其中过氧化值超标样品数为74, 并结合判别分析建立了葵花籽油过氧化值是否超标的定性判别模型。结果表明, 葵花籽油 LF-NMR 弛豫信号随氧化时间变化存在一定的规律性, 借助于判别分析进一步提取有效信息, 发现模型总体判别准确率可达85.8%, 其中 RQ 和 RS 葵花籽油判别准确率均达到90%以上, 除 HS 仅为77.27%外, 其余品牌判别准确率均在80%以上, 判别效果良好。说明可以利用葵花籽油的 LF-NMR 弛豫特性对其过氧化值进行快速有效的定性分析, 省时省力, 具有重要实践意义。

关键词: 葵花籽油; 过氧化值; 低场核磁共振(LF-NMR); 判别分析

文章编号: 1673-9078(2015)6-309-314

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.6.049

Qualitative Investigation of Sunflower Oil Peroxide Value Based on LF-NMR and Discriminant Analysis

XIA Yi-miao, WANG Xin, LU Hai-yan, LIU Bao-lin

(Institute of Food Safety and Quality, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: A rapid, qualitative method was developed to determine whether the peroxide value of sunflower oil exceeded the limit using low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR). One hundred and sixty-two samples oxidized to different degrees, including 74 oil samples exceeding the limit, were collected from 8 brands (LH, JLY, FLM, RQ, HS, KW, DL, and RS) and were studied. A direct discrimination method was used to determine the peroxide values using LF-NMR relaxation characteristics (T_{21} , S_{21} , T_{22} , S_{22} , T_{23} , S_{23} , and T_{2W}) as independent variables. The results indicated that consistency could be found between the relaxation characteristics and oxidation time. The overall accuracy of the discrimination model was 85.8%, among which those of RQ and RS sunflower oil were above 90%, while the rest were above 80%, except for that of HS (77.27%). These results indicate that there was a good discriminatory effect. Therefore, it is feasible to rapidly assess peroxide values using LF-NMR relaxation characteristics of sunflower oil, which is a time and energy-saving method and has important practical implications.

Key words: Discrimination analysis; low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR); sunflower oil; peroxide value

食用油在加工和贮藏过程中会发生一系列氧化酸败反应, 产生小分子的醛、酮、酸等物质, 这些物质进入人体, 危害身体健康, 因此, 建立快速、准确的食用油氧化鉴别方法有十分重要的意义。但油脂种类

收稿日期: 2014-08-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(NSFC31201365); 上海市科委重点攻关项目(11142200403); 上海市教委科研创新项目(11YZ109)

作者简介: 夏义苗(1989-), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品安全快速检测

通讯作者: 王欣(1975-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为食品安全控制与检测

种类繁多、氧化产物成分复杂, 营养物和有毒有害物质混杂在一起, 给定性定量分析工作带来很大的难度。判别分析法(Discriminant Analysis)是由英国统计学家 Person 于1921年首次提出并用于种族研究的一种化学模式识别方法^[1], 可以根据已掌握的每个类别的数据信息, 总结出客观事物分类的规律性, 建立判别准则, 来判别未知样本的类别。将判别分析方法应用于食品定性或定量分析, 能够从大量的化学测量数据中提取有用的相关化学信息, 采用“数学分离”来代替经典的化学分离, 实现食品复杂多组分体系的定性检测。

因此, 近年来应用判别分析法对油脂理化检测结

果进行分析, 以实现油脂品质的鉴别已成为目前国内外研究的热点之一^[2]。如, Oliveros 等^[3]采用配备金属氧化物气敏传感器的电子鼻对橄榄油的真伪进行识别, 发现采用线性判别和二元判别分析时, 鉴别正确率均可达 95% 以上。Yaakob B 等^[4]对掺杂猪油的多种植物油样品的傅里叶红外光谱(FT-IR)结果进行判别分析, 发现可明显区分出掺杂猪油的油脂样品。张瑜等^[5]亦发现, 采用多源光谱分析技术建立判别模型, 可利用长波近红外光谱技术有效判别不同鱼油品牌。冯志强等^[6]则利用气相色谱-质谱联用仪测定不同种类油脂脂肪酸含量, 结合聚类分析和判别分析鉴别餐厨废油脂, 准确率为 91.3%。以上结果表明, 现有研究多利用分子光谱技术(红外、拉曼)结合判别分析对食用油的种类或掺伪情况进行了研究。而作为一种新型的快检技术, 低场核磁共振技术(Low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)在油脂品质分析中亦发挥着重要的作用^[7-9]。若能利用判别分析法对油脂的 LF-NMR 检测结果进行分析, 以实现食用油的快速定性判别, 将增强 LF-NMR 在油脂品质检测中的实用性。

因此, 本研究拟以葵花籽油为研究对象, 以 GB10464-2003 中过氧化值限定值(≤ 15 meq/Kg)为依据, 在获得多个品牌、不同程度氧化油样 LF-NMR 弛豫特性的基础上, 应用判别分析法建立葵花籽油氧化的定性判别模型, 以期快速、准确地鉴定食用油氧化程度提供参考方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜葵花籽油: 乐惠葵花籽油(LH), 金龙鱼葵花籽油(JLY), 福临门葵花籽油(FLM), 日清(高油酸)葵花籽油(RQ), 海狮葵花籽油(HS), 葵王葵花籽油(KW), 多力葵花油(DL), 融氏葵花油(RS), 均购于上海易初莲花超市。

冰乙酸、硫代硫酸钠、异辛烷、碘化钾、可溶性淀粉, 均为分析纯, 购于上海国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

核磁共振分析仪: PQ-001 型, 氢谱, 磁体强度 0.5 T, 共振频率 21~23 MHz, 磁体温度 32 °C, 配套 T-invFTt 反演拟合软件和 $\Phi 15$ mm 核磁共振专用测试管, 上海纽迈电子科技有限公司; HH.S21 型恒温水浴锅, 上海博讯实业有限公司; 烘箱, 上海锦屏仪器仪表有限公

司通州分公司。

1.3 试验方法

1.3.1 氧化油样的制备

分别取上述 8 个品牌的葵花籽油 500 mL 于 1 L 的烧杯中, 置于烘箱中在 105 °C 下进行加速氧化, 间隔一定时间取样, 得到氧化(74 个)和未氧化(88 个)油样共 162 个, 在 -20 °C 冰箱内存放备用。

1.3.2 过氧化值的测定

依据 GB/T5538-2005 测定过氧化值。

1.3.3 LF-NMR 横向弛豫时间(T_2)测量及数据处理

利用 CPMG 脉冲序列测定油样的横向弛豫时间(T_2), 检测参数如下: 重复采样等待时间(TR)=2000 ms, 半回波时间(τ)=250 μ s, 回波个数(EchoCount)=5000 个, 重复扫描次数(NS)=4 次, 谱宽(SW)=250 kHz。检测时, 取 2.5 mL 油样于核磁试管中, 32 °C 水浴 10 min 后置于核磁探头中采集信号, 设定平行样品三份, 结果取 3 次测量的平均值。

1.3.4 判别分析

以样品的 LF-NMR 弛豫特性数据(T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} 、 S_{21} 、 S_{22} 、 S_{23} 、 T_{2w})为变量, 运用 PASW Statistics 18 软件中的判别分析程序建立判别函数, 如 $y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + \dots + a_nx_n + b$ (其中: y 为判别值, a_1 , a_2 , a_3 , ... a_n 为 n 个变量的判别系数, x_n 为判别变量, b 为常量), 将各变量值代入判别函数, 得出判别分数, 通过比较与各组质心的距离, 从而确定各油样类别。

应用 Origin8.0 软件进行图形绘制。

2 结果与分析

2.1 不同品牌葵花籽油的临界点氧化时间

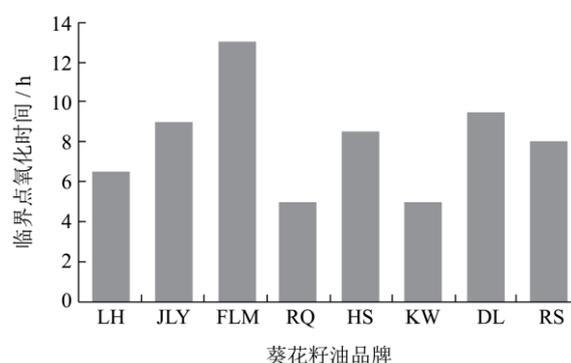


图1 不同品牌葵花籽油在 105 °C 氧化过程中的临界点氧化时间
Fig.1 The oxidized critical point of different brands of sunflower oil at 105 °C

以油样过氧化值达到 15 meq/Kg 为临界点, 将氧

化过程中葵花籽油的过氧化值最后一次不超过临界点的时间定义为临界点氧化时间。8 种品牌葵花籽油在 105 °C 氧化过程中的临界点氧化时间如图 1 所示。

由图 1 可知, 在相同氧化条件下, 不同品牌的油样达到临界点的氧化时间不同。日清高油酸(RQ)和葵王(KW)葵花籽油达到临界点的氧化时间最短, 为 5 h, 福临门葵花籽油(FLM)则相对较长, 临界点氧化时间可达 13 h。这可能是因为, 与金龙鱼(JLY)、多力(DL)等品牌相比, 日清(RQ)和葵王(KW)葵花籽油富含油酸, 更易氧化^[10], 从而使过氧化值较早到达临界点。而福临门葵花籽油(FLM)因添加抗氧化剂生育酚, 使得其氧化稳定性增加, 从而延长了临界点氧化时间。

2.2 油样的 LF-NMR 弛豫特性分析

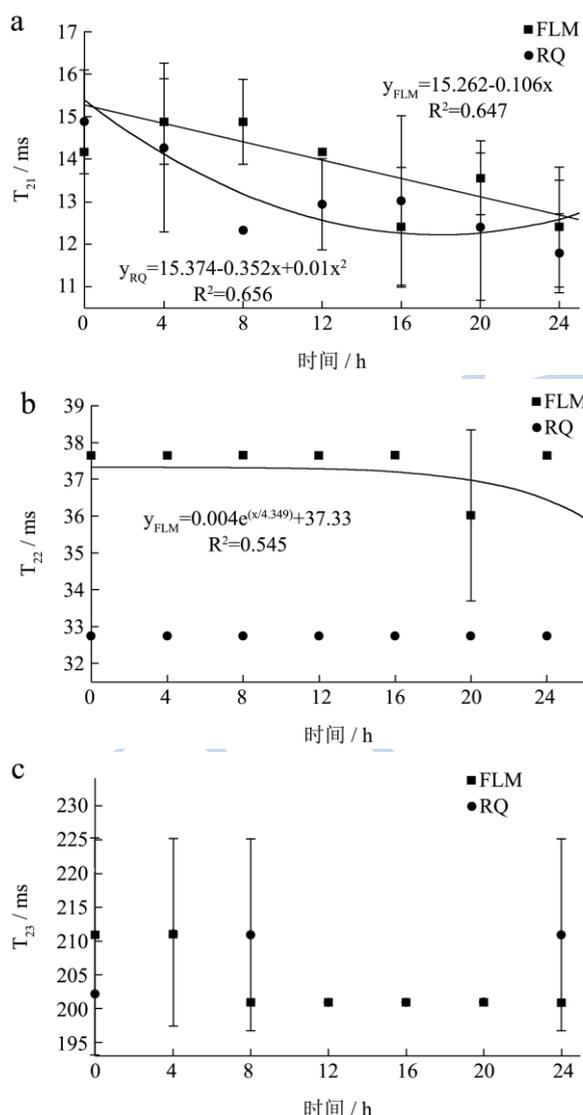


图 2 葵花籽油峰起始时间 T₂₁ (a)、T₂₂ (b)、T₂₃ (c) 随氧化时间的变化

Fig.2 The relation of T₂₁, T₂₂ and T₂₃ for sunflower oil and oxidized time

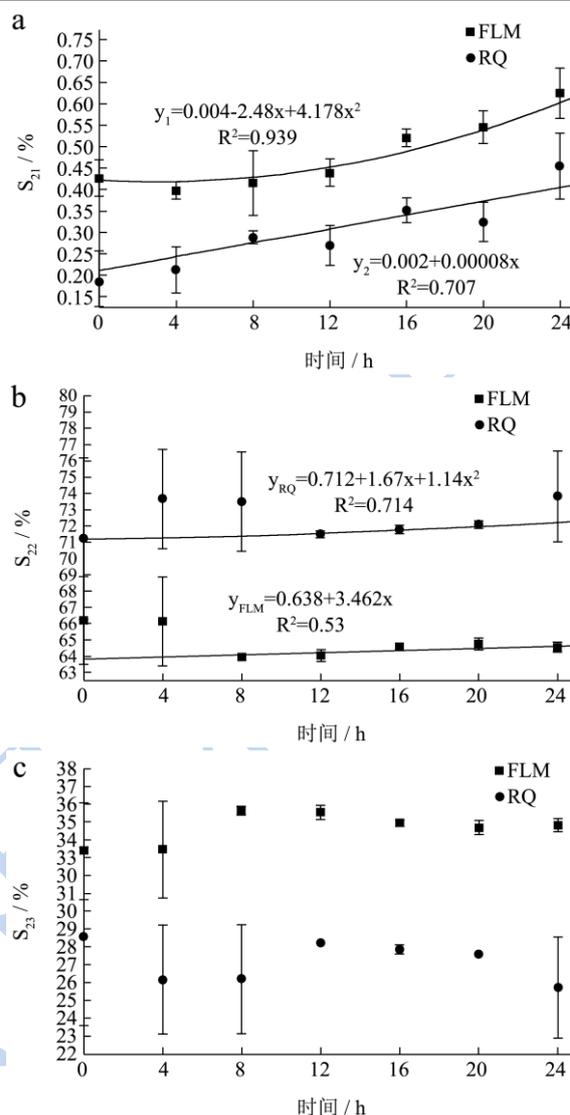


图 3 葵花籽油峰面积比例 S₂₁ (A)、S₂₂ (B)、S₂₃ (C) 随氧化时间的变化

Fig.3 The relation of S₂₁, S₂₂ and S₂₃ for sunflower oil and oxidized time

以福临门(FLM)和日清(RQ)葵花籽油为例, 将其 105 °C 氧化过程每隔 4 h 的 T₂ 弛豫图谱中的峰起始时间 (T₂₁、T₂₂、T₂₃) 及峰面积比例 (S₂₁、S₂₂、S₂₃) 随氧化时间的变化规律列于图 2、3。

由图 2 可知, 在 105 °C 氧化过程中, 福临门(FLM)葵花籽油的 T₂₁、T₂₂ 及日清(RQ)葵花籽油的 T₂₁ 随氧化时间延长呈明显下降趋势, T₂₃ 则呈锯齿状波动, 无明显变化规律。油脂在氧化过程中, 发生氧化、聚合、分解等反应, 新物质的生成及化学环境的变化均会影响氢质子的状态, 引起油脂核磁信号发生改变, 如卢海燕等^[7]在利用 LF-NMR 研究葵花籽油在 25、65 °C 避光贮藏过程时, 发现 S₂₃ 及 T_{2w} 均随时间延长呈指数减小趋势 (R²>0.98)。两种油峰起时间的差异可能是由于福临门葵花籽油亚油酸含量高于日清, 而其油酸含量

又低于后者, 不饱和度越低, 氧化速率越快, 从而引起两者核磁弛豫特性的差异。

各峰的峰面积比例 S_{21} 、 S_{22} 、 S_{23} 随氧化时间的变化如图 3 所示。

由图 3 可知, 随着氧化时间延长, 油样 S_{21} 和 S_{22} 均呈增加趋势, 前期研究中亦发现, S_{21} 与氧化产物中的区别于甘油三酯成分的一类氧化产物的形成及积累相关^[7], 此处可用来表征油脂在 105 °C 氧化过程氧化产物的累积。 S_{23} 则无明显规律性变化。

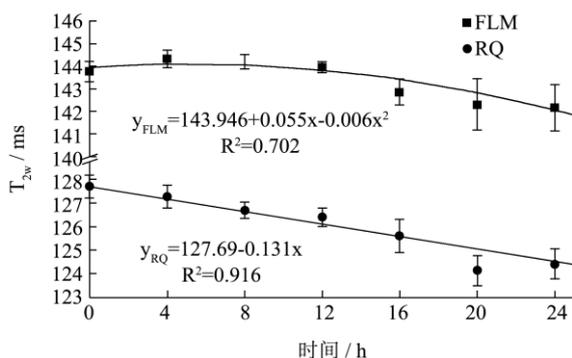


图 4 葵花籽油单组份弛豫时间 (T_{2w}) 随氧化时间的变化

Fig.4 The relation of single-component relaxation time (T_{2w}) for sunflower oil and oxidized time

图 4 表明, 两种品牌葵花籽油单组份弛豫时间 T_{2w} 均随氧化时间的延长呈显著减小趋势 ($P < 0.05$), 温度升高会加速葵花籽油的热分解、聚合等氧化反应^[11], 随时间延长, 油脂的组成成分在氧化作用下发生了显著改变, 这就使得 LF-NMR 检测得到的反映样品整体特征的 T_{2w} 也发生了改变。

由以上分析可知, 葵花籽油氧化过程的 LF-NMR 弛豫信号存在一定的规律性, 因此, 以相同方法获取 8

$$Y_1 = -43.809 - 0.404 * T_{21} + 829.398 * S_{21} - 0.279 * T_{22} + 67.725 * S_{22} - 0.132 * T_{23} + 0.274 * T_{2w}$$

此时该函数的特征值为 1.047, 可解释 100% 的方差变化, 包含了葵花籽油 LF-NMR 特性的全部信息, 能够描述已氧化与未氧化葵花籽油的 LF-NMR 弛豫特性的差异与联系。根据 Wilks' Lambda 检验, 得到的显著性为 0.000, 认为此判别函数在 0.01 的显著性水平上是极显著的, 对判别组有极显著贡献。

表 2 单变量方差分析

Table 2 Univariate ANOVA

变量	F	Sig.
T_{21}	82.241	0.000
S_{21}	80.068	0.000
T_{22}	22.380	0.000
S_{22}	2.421	0.122
T_{23}	0.104	0.748
T_{2w}	8.093	0.005

个品牌共 162 个油样的低场核磁弛豫信息, 借助于判别分析进一步提取有效信息, 以期对葵花籽油的氧化程度进行定性判别。

2.3 判别分析

表 1 判别函数系数

Table 1 Coefficient of discrimination function

变量	函数1
T_{21}	-0.404
S_{21}	829.398
T_{22}	-0.279
S_{22}	67.725
T_{23}	-0.132
T_{2w}	0.274
(常量)	-43.809

将 8 个品牌共 162 个不同氧化程度油样的 LF-NMR 数据 (T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} 、 S_{21} 、 S_{22} 、 S_{23} 、 T_{2w}) 汇总, 参照张静亚^[12]、Rao 等^[2]对油脂氧化程度的分类方法, 依据国标过氧化值的限定值 (≤ 15 meq/Kg), 将过氧化值 ≤ 15 meq/Kg 的油样命名为未氧化油样 (组 1), 反之则为氧化油样 (组 2)。设定直接法作为判别分析方法, 设置先验概率为“根据组大小计算”, 选择统计量中“Box's M(B)”选项计算组内协方差是否相等, F 检验结果显示协方差矩阵相等的概率为 0.00, 故推翻原假设, 设置协方差矩阵为“分组”^[13], 表 1 为判别函数系数。

由表 1 可知, 7 个原始变量在计算过程入选了 6 个, 而“ S_{23} ”因在上述变量分析中对判别结果无显著性影响从而被忽略。可得到判别函数如下:

以“单变量 ANOVA(A)”研究未氧化和氧化组间每个判别变量是否有显著差异, 单因素方差分析结果见表 2。

表 3 标准化判别函数系数及结构矩阵

Table 3 Coefficient and structure matrix of standardized discrimination function

变量	判别函数		判别系数
	函数	结构矩阵	
T_{21}	-0.479	-0.701	0.336
S_{21}	0.851	0.691	0.588
T_{22}	-0.496	-0.366	0.182
S_{22}	1.938	0.120	0.233
T_{23}	-1.117	-0.025	0.028
T_{2w}	1.666	-0.220	-0.367

由表 2 可知, 在氧化与未氧化两个组间, 除变量

“S₂₂”和“T₂₃”外,其它变量均有显著差异(P<0.05),其中差异最显著的是“T₂₁”。

为消除各自变量之间因量纲的差别带来的影响,对初始自变量标准化后,得到标准化典型判别函数系数,并得到在各自变量上的载荷值,如表3所示。

表3为标准化判别函数系数和判别载荷,可以衡量判别变量对判别函数的贡献性大小。由表3可知,变量“S₂₁”的判别意义最大,“T_{2w}”次之,“T₂₃”判别意义最小。

8个品牌葵花籽油的具体判别结果如下:

表4 不同品牌葵花籽油的判别分析结果

Table 4 Discriminant analysis results of different brands of sunflower oil

品牌	样本数/个	未氧化/个	氧化/个	预测分类		判别准确率/%
				假阳性/个	假阴性/个	
LH	19	10	9	2	0	89.47
JLY	23	14	9	2	2	82.61
FLM	17	10	7	3	0	82.35
RQ	20	9	11	2	0	90.00
HS	22	12	10	1	4	77.27
KW	19	10	9	0	2	89.47
DL	21	12	9	1	3	80.95
RS	21	11	10	0	1	95.24
合计	162	88	74	11	12	85.80

从表4可以看出,判别方程对样本氧化和未氧化的判别准确率为85.8%,全部样品数162个,未氧化的为88个,氧化的为74个。其中,未氧化的有11个被误判为氧化,出现“假阳性”,误判率为12.5%;氧化的有12个被误判为未氧化,出现“假阴性”,误判率为16.2%。融氏(RS)葵花籽油的判别准确率最高,为95.24%,海狮(HS)葵花籽油最低,仅为77.27%。误判的23个油样全部集中在氧化临界点附近,其中有20个样品集中在临界点氧化前2h到氧化后3h,即在(-2,3)阶段,这可能是由于过氧化物属于油脂氧化初级产物,性质不稳定,极易氧化成醛、酮等小分子物质和环氧化物及其衍生物等^[4]。总体来说,该判别模型有较好的实际预测效果。

3 结论

3.1 本论文采用低场核磁共振技术结合判别分析法对8种品牌,共162个不同氧化程度的葵花籽油过氧化值是否超标进行了定性鉴别分析。

3.2 结果表明:以低场核磁共振弛豫特性(T₂₁、S₂₁、T₂₂、S₂₂、T₂₃、S₂₃、T_{2w})为自变量,以分组变量为因变量,构建判别函数模型,对162个不同氧化程度的

样品的判别准确率为85.8%,其中日清(RQ)和融氏(RS)葵花籽油判别准确率均达到90%以上,而海狮(HS)最低,仅为77.27%,其余品牌均在80%以上,说明利用LF-NMR结合判别分析对葵花油过氧化值是否超标进行的定性分析准确率较高,分析结果较可靠。

参考文献

- [1] 余锦华,杨维权编著.多元统计分析与应用[M].广州:中山大学出版社,2005:2-4
YU Jin-hua, YANG Wei-quan. Multivariate statistical analysis and application [M]. Guangzhou: Sun Yat-Sen University Press, 2005: 2-4
- [2] Rao Yulan, Xiang Bingren, Zhou Xiaohua, et al. Quantitative and qualitative determination of acid value of peanut oil using near-infrared spectrometry [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 93(2): 249-252
- [3] Cerrato Oliveros Concepción, Boggia Raffaella, Casale Monica, et al. Optimisation of a new headspace mass spectrometry instrument: discrimination of different geographical origin olive oils [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1076(1): 7-15
- [4] Man Yaakob B Che, Abidin Syahariza Z, Rohman Abdul. Discriminant analysis of selected edible fats and oils and those in biscuit formulation using ftir spectroscopy [J]. Food Analytical Methods, 2011, 4(3): 404-409
- [5] 张瑜,谈黎虹,曹芳,等.基于多源光谱分析技术的鱼油品牌判别方法研究[J].现代食品科技,2014,30(10):263-267
ZHANG Yu, TAN Li-hong, CAO Fang, et al. Study on multiple spectroscopy techniques for brand discrimination of fish oil [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(10): 263-267
- [6] 冯志强,庄俊钰,岑素玉,等.餐厨废油脂的脂肪酸指纹图谱构建及识别初探[J].现代食品科技,2014,30(2):259-263
FENG Zhi-qiang, ZHUANG Yun-yu, CHEN Su-yu, et al. Establishment and discriminate of fatty acid fingerprint from waste cooking oil [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(2): 259-263
- [7] 卢海燕,王欣,赵婷婷,等.葵花籽油贮藏过程理化性质与LF-NMR弛豫特性的相关性[J].分析测试学报,2014, 33(4): 395-402
LU Hai-yan, WANG Xin, ZHAO Ting-ting, et al. Relationship between analytical indicators of sunflower oil and the LF-NMR characteristics during storage process [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2014, 33(4): 395-402
- [8] 史然,王欣,刘宝林,等.大豆油煎炸过程理化指标与

- LF-NMR 弛豫特性的相关性研究[J].分析测试学报,2013, 32(6):653-660
- SHI Ran, WANG Xin, LIU Bao-lin, et al. The relationship between analytical indicators of soybean oil and LF-NMR characteristics during frying process [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 32(6): 653-660
- [9] 王永巍,王欣,刘宝林,等.低场核磁共振技术检测煎炸油品质[J].食品科学,2012,33(6):171-175
- WANG Yong-wei, WANG Xin, LIU Bao-lin, et al. Application of low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) to analyze frying oil quality [J], Food Science, 2012, 33(6): 171-175
- [10] Sedman Jacqueline, van De Voort FR, Ismail Ashraf A. Simultaneous determination of Iodine value and trans content of fats and oils by single-bounce horizontal attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000, 77(4): 399-403
- [11] HUI Y H,徐生庚,裘爱泳,贝雷:油脂化学与工艺学(第一卷)[M].北京:中国轻工业出版社,2001:415-417
- HUI Y H, XU Sheng-geng, QIU Ai-yong. Bailey's industrial oil and fat products [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2001: 415-417
- [12] 张静亚,张建新,于修焯,等.基于近红外透射光谱的食用油氧化定性分析[J].食品科学,2012,33(4):200-203
- ZHANG Jing-ya, ZHANG Jian-xin, YU Xiu-zhu, et al. Qualitative analysis of edible oil oxidation by near infrared transmission spectroscopy [J]. Food Science, 2012, 33(4): 200-203
- [13] (德)克劳斯·巴克豪斯,本德·埃里克森,伍尔夫·普林克,等著.多元统计分析方法用 spss 工具[M].上海:格致出版社,2009
- Backhaus.K., Bender erickson, Woolf meinolf sprink, et al. Multivariate statistical analysis [M]. Shanghai: Truth and Wisdom Press, 2009
- [14] Goicoechea Encarnación, Guillen María D . Analysis of hydroperoxides, aldehydes and epoxides by 1h nuclear magnetic resonance in sunflower oil oxidized at 70 and 100 c [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(10): 6234-6245