

# 基于气相色谱定量检测面粉中燕麦粉的添加量

王超群, 张晖, 钱海峰, 王立, 齐希光

(江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

**摘要:** 本文采用气相色谱技术获取 48 个品种燕麦粉、40 个品种小麦面粉及 105 个运用平衡不完全随机区组的试验方法设计得到的燕麦小麦复配粉定量样本的脂肪酸组成信息, 分析其棕榈酸、油酸和亚油酸的含量, 油酸/亚油酸、棕榈酸/油酸、棕榈酸/亚油酸的比值及相关性; 根据燕麦和小麦中脂肪酸组成的相似性确定用于面粉中燕麦粉添加量的定量分析指标, 根据脂肪酸含量间的差异性体现不同梯度的燕麦粉添加复配粉中脂肪酸含量的变化趋势, 在此基础上建立判别分析三维图及 Fisher 线性判别函数, 直观地呈现出复配粉中各脂肪酸的分布特点, 进而对面粉中燕麦粉的添加量进行定量判别。本研究在分析燕麦和小麦中脂肪酸异同点的基础上为燕麦产品安全监测及品质控制提供了一个适用广泛、灵敏度高、可行性强的重要借鉴方法。

**关键词:** 气相色谱; 燕麦粉; 脂肪酸; 判别分析; 定量检测

**文章编号:** 1673-9078(2016)11-316-322

**DOI:** 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.11.047

## Determination of the Addition Amount of Oat Flour to Wheat Flour Based on Gas Chromatography

WANG Chao-qun, ZHANG Hui, QIAN Hai-feng, WANG Li, QI Xi-guang

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** The fatty acid composition of 48 varieties of oat flour, 40 varieties of wheat flour, and 105 oat-wheat composite flours obtained using a balanced incomplete randomized block design were acquired using the gas chromatography technique. The contents of palm acid, oleic acid, and linoleic acid, and the ratios and correlations of oleic acid/linoleic acid, palm acid/oleic acid, and palm acid/linoleic acid of the samples were analyzed. The similarity of fatty acid composition in oat and wheat flours was used to determine the indexes for quantitative analysis of the amount of oat flour added to wheat flour, and the difference in the fatty acid content was used to reflect the variation trend of fatty acid content in composite flour with different ratios of added oat flour. Based on these results, a three-dimensional map for discriminant analysis and Fisher linear discriminant functions were established to clearly present the distribution features of fatty acids in the composite flour, and then the amount of oat flour added to wheat flour was quantitatively determined. Based on the analysis of the similarities and differences in the fatty acid composition and content of oat and wheat flour, this study provides an important reference method with a wide application, high sensitivity, and strong feasibility for the safety surveillance and quality control of oat products.

**Key words:** gas chromatography; oat flour; fatty acids; discriminant analysis; quantitative detection

燕麦(*Avena sativa* L)是世界第六大粮食作物, 在我国种植广泛, 品种丰富。燕麦有降血脂、增强免疫、预防结肠癌等功能, 具有较高的医疗价值、保健作用及美容功效。目前国内外对燕麦的研究成果较为丰富<sup>[1]</sup>, 燕麦产品也不胜枚举<sup>[2]</sup>。

在谷物早餐及其他以燕麦粉为添加配料的面粉类产品中, 燕麦发挥着重要的作用, 添加燕麦后面粉类

收稿日期: 2015-12-08

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAD37B08)

作者简介: 王超群(1990-), 女, 硕士研究生, 主要从事粮食深加工方面的研究

通讯作者: 张晖(1966-), 女, 博士, 教授, 主要从事粮食深加工方面的研究

产品中富含燕麦膳食成分, 产品营养更加丰富。但在经济利益的驱使下, 市场上存在着食品掺假, 尤其是原材料的掺假问题<sup>[3]</sup>, 在燕麦粉中添加小麦粉以降低原料成本或在燕麦产品中添加极少量燕麦, 以少充多以降低产品成本等是面粉类产品中经常存在的现象, 这些问题不仅会影响消费者的切身利益, 也会对整个食品产业链产生很大的隐患。目前关于面粉类产品的掺杂掺假及加工检测的研究甚少, 并没有准确的检测方法来解决这一问题, 也没有相关的质量评价标准, 这无疑是谷物类产品质量监测中的一大疏漏, 所以建立一种面粉类产品的质量检测方法迫在眉睫。

据王燕<sup>[4]</sup>和刘小梦<sup>[5]</sup>等关于燕麦和小麦中脂肪酸的研究报导可知燕麦和小麦中脂肪酸含量丰富, 棕榈

酸、油酸和亚油酸的含量均占脂肪酸总量的90%以上,并且这三种脂肪酸在燕麦和小麦中的含量均具有较小的变异系数,同时又存在着一定的差异。本文在上述研究的基础上继续探究燕麦和小麦中脂肪酸组成和含量的异同点,进而根据各脂肪酸含量及比值的变化趋势定量判别复配粉中燕麦粉的添加量,以期为谷物掺假及品质鉴定提供一个良好的数据基础及借鉴方法。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

燕麦原料: 从全国燕麦产地收集 2014 年产 48 个裸燕麦品种, 包括河北(7)、山西(10)、甘肃(15)、青海(4)、新疆(2)、云南(2)、吉林(3)、宁夏(2)、内蒙古(2)以及四川(1); 40 个小麦品种, 包括河南(9)、河北(7)、江苏(5)、山东(9)、山西(6)和北京(4)。

实验试剂, 正己烷: 色谱纯; 无水乙醚、三氟化硼乙醚、氢氧化钠、无水甲醇、氯化钠和无水硫酸钠: 分析纯; 37 种脂肪酸甲酯混标及十九烷酸: Sigma-Aldrich。

### 1.2 仪器与设备

GC-2014 气相色谱仪: 日本岛津公司; PEG-20M 毛细管柱(30 m×0.32 mm, 0.25 μm): 北京泰克美科技有限公司; FW 100 旋风式粉碎机: 天津泰斯特仪器有限公司; SOX 406 自动索式抽提仪: 济南海能仪器股份有限公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品准备及实验设计

##### 1.3.1.1 原料处理

燕麦种子除杂后用旋风式粉碎机粉碎并过 40 目筛; 小麦种子模拟生产用小麦面粉的加工方式脱麸皮后粉碎过 120 目筛。考虑到燕麦粉加入量过多会影响产品的口感、延伸性、弹性及稳定性, 因而实验建模选用燕麦小麦复配粉中燕麦添加比例为 0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%。

##### 1.3.1.2 复配粉样本的随机化区组设计

为了使实验模型设计代表尽可能多的样本信息而又不需扩大样本容量而影响试验效率<sup>[6]</sup>, 本发明采用了平衡不完全随机区组设计(BIBD)以使每个区组内的受试对象都具有较好的同质性、组间均衡性并且不影响统计分析<sup>[7]</sup>。

首先按比例分层随机抽取 10 个产地 48 个品种中的 35 个燕麦样本, 同样按比例分层随机抽取 6 大产地 40 个品种中的 35 个小麦样本; 将燕麦和小麦样本同时进行随机化处理以均衡产地及品种间的差异; 然后将燕麦与小麦进行配对组合并设为 35 个区组, 对这 35 个区组进行区组标号随机化处理以进一步均衡区组间差异; 再对 7 个处理方式(燕麦粉添加比例)进行组内随机, 每个区组进行 3 个处理, 共得到 105 个复配样本, 每个处理重复 15 次, 满足 BIBD 的基本条件  $bk=rt$ ,  $r(k-1)=\lambda(t-1)$ , 其中区组大小  $k=3$ , 处理个数  $t=7$ , 区组个数  $b=C_3^{35}=35$ , 各处理重复次数  $r=15$ , 任意两处理所配成的对, 在整个实验中重复出现的次数  $\lambda=5$ 。详见下表 1。

表 1 燕麦与小麦样本的配比处理

Table 1 Matching process of oat and wheat samples

燕麦产地	燕麦品种	小麦产地	小麦品种	区组	区组标号随机	处理 1/%	处理 2/%	处理 3/%
河北	坝蓂 2 号	河南	百农 207	1	34	0	5	10
甘肃	花早 2 号	山西	晋麦 97	2	4	0	5	15
甘肃	坝蓂 12 号	山东	烟农 5158	3	26	0	5	20
山西	晋燕 8 号	北京	农大 211	4	31	0	5	25
河北	RDYZ-2	河北	乐 639	5	30	0	5	30
云南	白燕 2 号	江苏	淮麦 18	6	20	0	10	15
吉林	白燕 2 号	北京	京冬 18	7	25	0	10	20
新疆	花晚 6 号	山西	鑫麦 296	8	3	0	10	25
山西	坝燕 1 号	山东	山农 22	9	13	0	10	30
山西	坝燕 6 号	江苏	淮麦 30	10	16	0	15	20
内蒙	草蓂 1 号	河南	豫农 035	11	32	0	15	25
四川	白燕 11 号	河北	沧麦 6005	12	18	0	15	30

转下页

接上页

甘肃	定莜6号	河南	周麦26	13	1	0	20	25
云南	昭通	河南	周麦16	14	33	0	20	30
甘肃	定莜4号	河南	兰考198	15	11	0	25	30
甘肃	定莜7号	江苏	苏科麦1号	16	9	5	10	15
青海	青引3号	河北	济麦22	17	14	5	10	20
山西	晋燕14号	山西	轮选167	18	2	5	10	25
青海	青莜3号	河北	石新828	19	7	5	10	30
山西	燕科2号	河南	豫农416	20	10	5	15	20
甘肃	9628—3	山东	烟农21	21	24	5	15	25
新疆	白燕2号	河南	郑麦7698	22	22	5	15	30
甘肃	8652—3	江苏	淮麦24	23	6	5	20	25
河北	鉴44-625	山东	济麦2号	24	35	5	20	30
宁夏	燕科1号	山西	晋麦98	25	5	5	25	30
甘肃	白燕2号	北京	京冬22	26	8	10	15	20
甘肃	宁莜1号	河北	石家庄8号	27	19	10	15	25
宁夏	白燕2号	山东	鲁麦21	28	15	10	15	30
山西	远杂2号	山东	烟农19	29	27	10	20	25
青海	草莜1号	河北	京冬22	30	21	10	20	30
山西	坝莜14号	河南	周麦24	31	28	10	25	30
河北	张燕7号	山西	长麦251	32	29	15	20	25
吉林	白燕8号	山东	鲁原502	33	23	15	20	30
河北	S20-171-9	北京	农大3214	34	12	15	25	30
甘肃	定莜8号	河南	周麦22	35	17	20	25	30

### 1.3.2 纯油样品的提取

参照 GB/T 5512-2008 索式抽提法提取燕麦、小麦及复配粉中的油脂成分。

### 1.3.3 脂肪酸甲酯化处理

准确称取 1.3.2 中提取所得的油样 20 mg, 置于 10 mL 试管中, 加入新配置的 0.5 mol/L 的 NaOH-CH<sub>3</sub>OH 溶液 2 mL, 于 65 °C 水浴中加热皂化至油珠完全溶解(约 30 min, 其间取出振荡 2~3 次), 静置冷却, 加入新配置的 25% 的 BF<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH 溶液 2 mL, 同样在 65 °C 水浴条件下酯化 20 min, 静置冷却, 加入 2.0 mL 正己烷, 充分振摇后加入 2 mL 饱和 NaCl 溶液, 然后在 3000 r/min 的转速下离心 15 min, 取上层有机相于干燥样品瓶中, 加入少量无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 以除去微量的水, -4 °C 条件下保存, 供气相色谱分析使用。

### 1.3.4 气相色谱分析条件

PEG-20M 毛细管柱(30 m×0.32 mm, 0.25 μm); 载气: 高纯 N<sub>2</sub>; 吹扫流量: 3 mL/min; 进样量: 1 μL; 分流比 100:1; 进样口温度 250 °C; 升温程序: 初始温度 80 °C, 保持 3 min, 升温速率 15 °C/min 升温至 215 °C, 保持 16 min, 溶剂延迟时间 1.5 min。

### 1.3.5 脂肪酸测定

采用 sigma 37 种脂肪酸甲酯混标对样品中脂肪酸进行定性分析; 以十九烷酸为内标对样品中脂肪酸进行定量分析。

内标法测定组分的质量分数:

$$W_i = m_i/m \times 100\% = (f_i \times A_i \times m_s / f_s \times A_s / m) \times 100\%^{[8]}$$

式中,  $i$  为样品中待测组分,  $W_i$  为组分  $i$  的质量分数,  $m_i$  为组分  $i$  的质量,  $m$  为样品质量,  $m_s$  为内标物的质量,  $A_i$  和  $A_s$  分别为组分  $i$  和内标物的峰面积,  $f_i$  和  $f_s$  分别为组分  $i$  和内标物的质量校正因子。

### 1.3.6 数据处理

采用 DPS 7.05 进行显著性差异分析, 采用 Origin 8.6 建立判别分析三维图, 采用 SPSS 19.0 进行 Fisher 判别分析。所有数据均进行三次平行实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 燕麦及小麦的脂肪酸信息

对燕麦和小麦中脂肪酸进行分析, 结果得出燕麦粉中共含有脂肪酸 26 种, 平均每个品种含 15 种脂肪酸; 小麦面粉中共含有脂肪酸 26 种, 平均每个品种含 13 种脂肪酸。由表 2 可知, 48 个裸燕麦样品中三大主

要脂肪酸分别为棕榈酸 13.45%~17.75%；油酸 33.15%~43.90%；亚油酸 33.96%~41.81%。40 个小麦样品中三大主要脂肪酸分别为：棕榈酸 14.76%~18.56%；油酸 12.19%~18.76%；亚油酸 58.18%~

62.40%。这与 Karuna J<sup>[9]</sup>和 Youngs V L 等<sup>[10]</sup>和 Kashlan N B 等<sup>[11]</sup>关于燕麦及小麦中脂肪酸组成及含量的分析研究结果一致。

表 2 燕麦及小麦中脂肪酸信息

Table 2 Fatty acids in oat and wheat samples

燕麦脂肪酸	平均值/%	变幅/%	变异系数/%	小麦脂肪酸	平均值/%	变幅/%	变异系数/%
C14:0	0.30	0.13~0.69	45.08	C14:0	0.13	0.09~0.20	21.81
C15:0	-	-	-	C15:0	0.11	0.06~0.18	25.03
C16:0	15.86	13.45~17.75	5.90	C16:0	16.33	14.76~18.56	4.53
C16:1	0.20	0.06~0.42	33.76	C16:1	0.26	0.15~0.42	24.25
C16:1T	0.26	0.17~0.39	17.59	C16:1T	0.28	0.20~0.42	17.79
C17:0	-	-	-	C17:0	0.13	0.07~0.25	31.81
C18:0	2.31	1.88~2.99	11.24	C18:0	1.79	1.55~2.05	7.27
C18:1	39.17	33.15~43.90	6.13	C18:1	15.53	12.19~18.76	7.86
C18:2	37.74	33.96~41.81	5.33	C18:2	60.06	58.18~62.40	1.57
C18:3	1.36	0.93~1.81	17.32	C18:3	3.50	2.87~4.51	13.04
C20:0	0.22	0.11~0.41	32.63	C20:0	0.18	0.10~0.30	26.71
C20:1	1.00	0.76~1.19	10.01	C20:1	0.80	0.50~1.02	15.16
C22:1	0.67	0.07~2.19	84.57	C22:1	-	-	-

注：“-”表示未检出。

## 2.2 燕麦及小麦中三种脂肪酸含量及比值分析

表 3 各比例数据显著性差异分析

Table 3 Significance discriminant analysis of data for different proportions

比例	棕榈酸	油酸	亚油酸	油酸/亚油酸	棕榈酸/油酸	棕榈酸/亚油酸
0%	11.97 <sup>Aa</sup> ±1.50	10.04 <sup>Aa</sup> ±1.13	39.80 <sup>Aa</sup> ±3.40	0.25 <sup>Aa</sup> ±0.02	1.20 <sup>Aa</sup> ±0.13	0.30 <sup>Aa</sup> ±0.03
5%	12.76 <sup>Bb</sup> ±1.23	13.22 <sup>Bb</sup> ±1.20	39.31 <sup>ABa</sup> ±3.65	0.34 <sup>Bb</sup> ±0.01	0.97 <sup>Bb</sup> ±0.07	0.32 <sup>Bb</sup> ±0.02
10%	12.55 <sup>BCbc</sup> ±1.29	15.12 <sup>Cc</sup> ±1.47	37.68 <sup>BCb</sup> ±3.72	0.40 <sup>Cc</sup> ±0.02	0.83 <sup>Cc</sup> ±0.05	0.33 <sup>BCb</sup> ±0.02
15%	12.42 <sup>BCbcd</sup> ±1.32	16.61 <sup>Dd</sup> ±1.54	36.03 <sup>CDc</sup> ±3.33	0.46 <sup>Dd</sup> ±0.01	0.75 <sup>Dd</sup> ±0.04	0.34 <sup>CDc</sup> ±0.02
20%	12.18 <sup>BCbcd</sup> ±1.60	18.09 <sup>Ee</sup> ±1.99	34.70 <sup>DEcd</sup> ±3.89	0.52 <sup>Ee</sup> ±0.02	0.67 <sup>Ee</sup> ±0.05	0.35 <sup>DEc</sup> ±0.03
25%	12.26 <sup>BCcd</sup> ±1.31	19.45 <sup>Ff</sup> ±1.78	33.74 <sup>EFde</sup> ±3.21	0.58 <sup>Ff</sup> ±0.02	0.63 <sup>Ff</sup> ±0.04	0.36 <sup>EFd</sup> ±0.02
30%	12.15 <sup>BCcd</sup> ±1.28	20.64 <sup>Gg</sup> ±1.76	32.59 <sup>Fe</sup> ±3.07	0.63 <sup>Gg</sup> ±0.02	0.59 <sup>Gg</sup> ±0.03	0.37 <sup>Fd</sup> ±0.02

注：A 表示  $p < 0.01$ ；a 表示  $p < 0.05$ 。

表 4 各脂肪酸比值间相关性分析

Table 4 Correlation analysis of fatty acid ratios

变量	棕榈酸	油酸	亚油酸	油酸/亚油酸	棕榈酸/油酸	棕榈酸/亚油酸
棕榈酸	1					
油酸	0.306**	1				
亚油酸	0.665**	-0.242**	1			
油酸/亚油酸	-0.041	0.904**	-0.619**	1		
棕榈酸/油酸	0.133*	-0.873**	0.550**	-0.929**	1	
棕榈酸/亚油酸	0.334**	0.641**	-0.476**	0.721**	-0.511**	1

根据上表 2 中对燕麦和小麦粉中脂肪酸含量的分析可以看出，燕麦和小麦中脂肪酸信息相似的同时又

存在一定的差异。二者中占总脂肪酸 90% 以上的脂肪酸均为棕榈酸、油酸和亚油酸，且含量范围比较稳定，

均具有较小的变异系数,分别为燕麦中的 5.90%、6.13%、5.33%和小麦中的 4.53%、7.86%、1.57%;但燕麦粉中油酸平均含量为 39.17%,显著高于小麦面粉中的 15.53%,燕麦粉中亚油酸的平均含量为 37.74%,显著低于小麦面粉中的 60.06%,燕麦粉中棕榈酸的平均含量为 15.86%,与小麦面粉中的 16.33%有较小差异;因此以二者之间脂肪酸的相似性为基础,以差异性为理论依据,分析复配粉中棕榈酸、油酸和亚油酸的组成,探究其中的变化规律。

为了进一步完善样本信息,均衡样本间差距,使实验结果更为可靠。在利用平衡不完全随机机组设计得到 35 组共 105 个样本的基础上,下文均采用这 105 个样本的三组平行数据(同一样品分别取三次处理后检测所得)共 315 组进行分析。

对 315 个燕麦小麦复配粉样本中棕榈酸、油酸和亚油酸的含量及比值进行分析(下表 3),结果发现随着燕麦粉添加量的增加,棕榈酸含量整体逐渐减小,油酸含量逐渐增大,亚油酸含量逐渐减小,而油酸/亚油酸、棕榈酸/亚油酸的值逐渐增大,棕榈酸/油酸的值逐渐减小。显著性差异分析表明各不同燕麦粉添加量的复配粉样本中除棕榈酸含量没有较明显的显著性差异外,油酸含量、油酸/亚油酸、棕榈酸/油酸均具有极显著性差异,亚油酸含量和棕榈酸/亚油酸部分比例之间具有显著性差异。

对棕榈酸、油酸、亚油酸及油酸/亚油酸、棕榈酸/油酸、棕榈酸/亚油酸相互之间的相关性进行分析,由表 4 可知棕榈酸与油酸、棕榈酸与亚油酸呈现极显著正相关,油酸与亚油酸呈现极显著负相关;油酸/亚油酸与棕榈酸/油酸、棕榈酸/油酸与棕榈酸/亚油酸呈现极显著负相关,油酸/亚油酸与棕榈酸/亚油酸呈现极显著正相关。

上述显著性差异和相关性分析表明由于燕麦和小麦中脂肪酸含量的不同,随着燕麦粉添加量的增加,

复配粉中三种代表性脂肪酸的含量随之发生改变,相互间的比值变化也呈现明显的线性规律,这为之后判别模型的建立奠定了理论基础。并且相比于燕麦和小麦中其它变异系数较大的成分<sup>[12]</sup>,棕榈酸、油酸和亚油酸可作为理想的具有代表性的指标用于燕麦小麦复配粉中燕麦粉添加量的定量分析。

### 2.3 判别分析三维图的建立

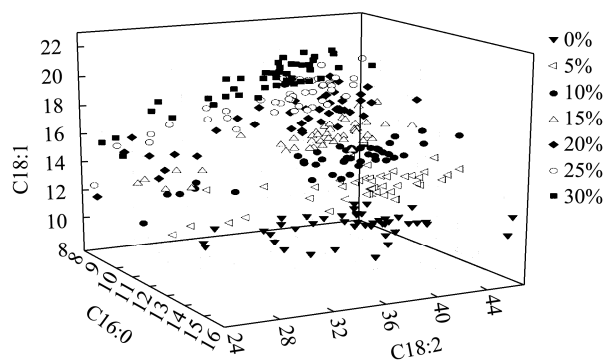


图1 以三种脂肪酸含量为变量的三维图

Fig.1 3D plot of discriminant analysis with the contents of three fatty acids as the variable

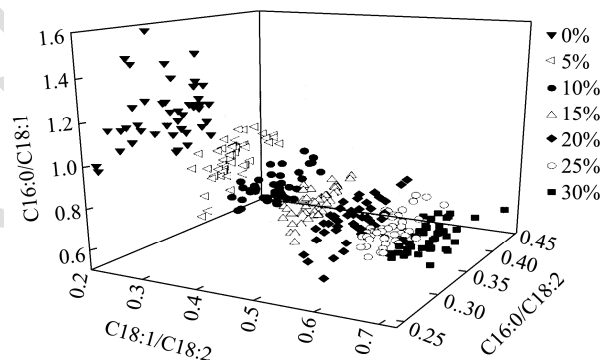


图2 以三种脂肪酸比值为变量的三维图

Fig.2 3D plot of discriminant analysis with the ratios of three fatty acids as the variable

表5 各比例样本中脂肪酸含量及比值变化范围

Table 5 Ranges of fatty acid contents and ratios of samples

变量	0%	5%	10%	15%	20%	25%	30%
C16:0	9.12~15.75	8.97~15.13	9.28~14.72	9.07~15.15	8.05~14.93	8.52~14.60	8.57~14.58
C18:1	7.56~11.91	9.13~15.51	10.45~17.67	12.82~18.94	12.52~20.67	13.21~22.52	15.35~22.93
C18:2	30.69~46.89	29.08~44.77	26.32~45.54	26.86~40.76	23.09~39.94	23.14~37.92	24.76~37.02
C18:1/C18:2	0.20~0.30	0.30~0.37	0.36~0.43	0.43~0.48	0.49~0.56	0.55~0.62	0.60~0.71
C16:0/C18:1	1.00~1.57	0.77~1.08	0.77~0.95	0.64~0.82	0.52~0.78	0.56~0.72	0.52~0.65
C16:0/C18:2	0.24~0.34	0.27~0.37	0.30~0.38	0.30~0.39	0.29~0.42	0.33~0.42	0.34~0.45

表 5 清晰地显示了各比例样本中脂肪酸含量及比值的变化范围,在这些数据的基础上再结合上述这三种脂肪酸含量和比值的变化规律及相关性构建燕麦粉

添加量的判别分析三维图。由图 1 和图 2 可以看出,不同燕麦粉添加量的复配粉中三种脂肪酸含量及比值在判别分析三维图中呈现一定的分布规律并具有显著

性差异。当加入 0%~30%的燕麦粉时,图 1 中油酸含量和图 2 中棕榈酸/油酸的值均呈现显著减小的趋势,并且都具有较明显的区域性,能够很好的对燕麦粉添加量进行识别区分。例如:图 1 中当棕榈酸含量处于 8.97~15.13%,油酸含量处于 9.13~15.51%,亚油酸含量处于 29.08~44.77%时,燕麦粉添加量为 5%;当棕榈酸含量处于 8.52~14.60%,油酸含量处于 13.21~22.52%,亚油酸含量处于 23.14~37.92%时,燕麦粉添加量为 25%;图 2 中当油酸/亚油酸比值处于 0.30~0.37,棕榈酸/油酸比值处于 0.77~1.08,棕榈酸/亚油酸比值处于 0.27~0.37 时,燕麦粉添加量为 5%;当油酸/亚油酸比值处于 0.55~0.62,棕榈酸/油酸比值处于 0.56~0.72,棕榈酸/亚油酸比值处于 0.33~0.42 时,燕麦粉添加量为 25%。

### 2.4 Fisher 线性判别分析

判别分析是根据多种因素(指标)对事物的影响,从而对事物进行判别分类的统计方法<sup>[13]</sup>,在许多经济作物的品质与类别鉴定研究中都取得了较好的效果<sup>[14]</sup>。本研究采用 SPSS 19.0 中的 Fisher 典型判别分析法进一步对实验所选棕榈酸、油酸、亚油酸及油酸/亚油酸、棕榈酸/油酸、棕榈酸/亚油酸几个指标的可行性及准确率进行验证。

#### 2.4.1 以三种脂肪酸含量为自变量的 Fisher 线性判别

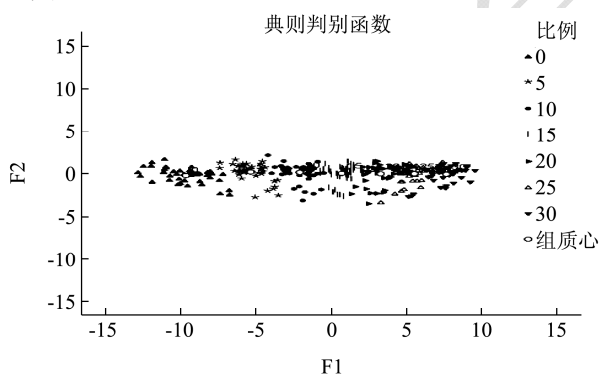


图 3 以脂肪酸含量为自变量的 Fisher 线性判别图

Fig.3 Fisher linear discriminant plot with fatty acid content as the independent variable

以棕榈酸、亚油酸和油酸的含量分别为自变量  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ ,对复配面粉中燕麦粉的添加量进行 Fisher 线性判别分析。结果亚油酸和油酸进入模型,得到两个典则判别函数  $F_1=-0.537X_1+1.267X_2-1.017$ ,  $F_2=0.221X_1+0.163X_2-10.645$  ( $X_i$ 代表进入模型的第  $i$ 个自变量的含量,此处  $X_1$ 、 $X_2$ 分别指代亚油酸和油酸),  $F_1$ 和  $F_2$ 的特征值分别为 33.142 和 0.017,方差贡献率分别为 99.9%和 0.1%,因此  $F_1$ 和  $F_2$ 判别结果即能代表用这

三个指标进行分类判别的结果。以判别函数得分值作图 3 可知判别分类效果较好,7 组不同添加比例的样本在各组组质心处分类聚集为 7 类并得到较明显区分。进一步对判别结果进行样本回判检验可知,315 个样本中,该方法对初始分组样品中的 88.90%个进行了正确分类,对交叉验证分组样品中的 88.60%个进行了正确分类,因此采用油酸和亚油酸这两个指标对燕麦粉添加比例进行分类判别准确率较高。各比例梯度的 Fisher 线性判别式分类函数分别为:

$$\begin{aligned} G(0\%) &= 6.947X_1 - 9.263X_2 - 93.709; \\ G(5\%) &= 4.727X_1 - 3.741X_2 - 70.120; \\ G(10\%) &= 2.960X_1 + 0.397X_2 - 60.711; \\ G(15\%) &= 1.441X_1 + 3.896X_2 - 60.259; \\ G(20\%) &= 0.036X_1 + 7.177X_2 - 67.496; \\ G(25\%) &= -1.165X_1 + 10.020X_2 - 79.744; \\ G(30\%) &= -2.320X_1 + 12.706X_2 - 95.293. \end{aligned}$$

#### 2.4.2 以三种脂肪酸之间比值为自变量的 Fisher 线性判别

以油酸/亚油酸、棕榈酸/亚油酸、棕榈酸/油酸的值分别为自变量  $y_1$ 、 $y_2$ 和  $y_3$ ,对复配面粉中燕麦粉的添加量进行 Fisher 判别分析。结果三者均进入模型,得到三个典则判别函数  $Z_1=63.652Y_1-19.246Y_2+4.832Y_3-26.282$ ;  $Z_2=63.415Y_1-78.245Y_2+32.274Y_3-28.105$ ;  $Z_3=-4.659Y_1+40.519Y_2+1.684Y_3-13.082$ ; ( $Y_i$ 代表进入模型的第  $i$ 个自变量的含量,此处  $Y_1$ 、 $Y_2$ 和  $Y_3$ 分别指代油酸/亚油酸、棕榈酸/亚油酸、棕榈酸/油酸),  $Z_1$ 、 $Z_2$ 及  $Z_3$ 的特征值分别为 44.499、3.083 和 0.008,方差贡献率分别为 93.50%、6.50%和 0.00%,因此  $Z_1$ 和  $Z_2$ 的判别结果即能代表用这三个指标进行分类判别的结果。以判别函数  $Z_1$ 和  $Z_2$ 得分值作图 4 可知判别分类效果较好,7 组不同添加比例的样本在各组组质心处分类聚集为 7 类并得到较明显区分。进一步对判别结果进行样本回判检验可知,315 个样本中,该方法对初始分组样品中的 92.70%个进行了正确分类,对交叉验证分组样品中的 92.10%个进行了正确分类,因此采用油酸/亚油酸、棕榈酸/亚油酸与棕榈酸/油酸这三个指标对燕麦粉添加量进行比例分类判别的准确率较高。各比例梯度的 Fisher 线性判别式分类函数分别为:

$$\begin{aligned} H(0\%) &= 2937.460Y_1 - 2218.120Y_2 + 1104.581Y_3 - 700.827; \\ H(5\%) &= 2921.768Y_1 - 1967.740Y_2 + 993.498Y_3 - 654.350; \\ H(10\%) &= 3074.438Y_1 - 1966.680Y_2 + 979.225Y_3 - 698.235; \end{aligned}$$

$$H(15\%)=3289.916Y_1-2043.270Y_2+1001.601Y_3-782.878;$$

$$H(20\%)=3566.267Y_1-2188.340Y_2+1048.313Y_3-901.438;$$

$$H(25\%)=3833.102Y_1-2330.013Y_2+1100.259Y_3-1031.315;$$

$$H(30\%)=4136.964Y_1-2510.150Y_2+1165.330Y_3-1188.690.$$

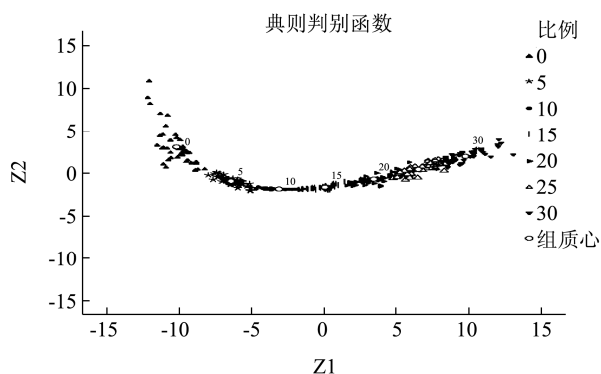


图4 以脂肪酸比值为自变量的 Fisher 线性判别图

Fig.4 Fisher linear discriminant plot with fatty acid ratio as the independent variable

上述 2.4.1 及 2.4.2 中每组百分含量的样品的判别函数式计算的是建模样本在各个维度上的坐标值,用这个判别函数式计算出每个样本的具体空间位置,计算预测样本分别离每个比例中心的距离,距离哪个比例中心最近,即哪个判别函数式的得分值大则该样本则被判定为相应的百分含量。

### 3 结论

本文通过分析燕麦和小麦中脂肪酸之间的相似性和差异性,构建了燕麦小麦复配粉中燕麦粉添加量的定量模型。结果表明判别三维图及 Fisher 典型线性判别分析均可对不同燕麦粉添加量的复配粉进行直观的分,进而定量鉴定复配粉中燕麦粉的添加量,并且均具有较高的判别正确率,其中以三种脂肪酸之间比值为自变量的 Fisher 线性判别的交叉验证准确率为 92.10%,略高于以三种脂肪酸含量为自变量的 88.60%。本研究适用广泛,准确度高,操作简便,对评估燕麦产品质量具有较强的指导意义和实用参考价值。

### 参考文献

[1] 路威,耿然,王明空.燕麦品质及其食品开发研究进展[J].农产品加工(下),2015,8:52-55  
LU Wei, GENG Ran, WANG Ming-kong. Research status of oat quality and oat food development [J]. Farm Products

Processing, 2015, 8: 52-55

- [2] 刘翠,巩阿娜,刘丽,等.燕麦营养成分与加工制品现状研究进展[J].农产品加工(下),2015,4:67-70  
LIU Cui, GONG A-na, LIU Li, et al. Reviewed on the nutrient and processed products of oat [J]. Farm Products Processing, 2015, 4: 67-70
- [3] Wang N, Zhang X, Yu Z, et al. Quantitative analysis of adulterations in oat flour by FT-NIR spectroscopy, incomplete unbalanced randomized block design, and partial least squares [J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2014: 1-5
- [4] 王燕,钟葵,林伟静,等.品种与环境效应对裸燕麦油脂含量和脂肪酸组成的影响[J].中国油脂,2012,37(7):27-32  
WANG Yan, ZHONG Kui, LIN Wei-jing, et al. Effects of variety and environment on oil content and fatty acids composition of naked oats [J]. China Fats and Oils, 2012, 37(7): 27-32
- [5] 刘小梦,张小华,张义荣,等.不同小麦品种籽粒中脂肪酸组分含量及其相关性研究[J].麦类作物学报,2013,3:33  
LIU Xiao-meng, ZHANG Xiao-hua, ZHANG Yi-rong, et al. Distribution of grain fatty acid contents and their correlation in common wheat cultivars (lines) [J]. Journal of Triticeae Crops, 2013, 3: 33
- [6] 夏铭鼎,魏光裕,苗保朝.平衡不完全随机区组试验设计及其统计方法[J].落叶果树,1983,2:19  
XIA Ming-ding, WEI Guang-yu, MIAO Bao-chao. Designs and statistical methods of balanced incomplete block experimental [J]. Deciduous Fruits, 1983, 2: 19
- [7] Sharma A, Varghese C, Jaggi S. A web solution for partially balanced incomplete block experimental designs [J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2013, 99: 132-134
- [8] Shin E C, Craft B D, Pegg R B, et al. Chemometric approach to fatty acid profiles in runner-type peanut cultivars by principal component analysis (PCA) [J]. Food Chemistry, 2010, 119(3): 1262-1270
- [9] H Karunajeewa, S H Tham, J B Brouwer, et al. Lipid and fatty acid composition of oat (*Avena sativa*) cultivars grown in three Australian states [J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 1989, 48(3): 339-345
- [10] Youngs V L, Puskülcü H. Variation in fatty acid composition of oat groats from different cultivars [J]. Crop Science, 1976, 16(6): 881-883
- [11] Kashlan N B, Hassan A S, Srivastava V P, et al. Fatty acids composition and distribution in the free lipid fraction of major types of wheat flour and bread consumed in Kuwait [J].

- Food Chemistry, 1992, 43(3): 199
- [12] Crestani M, Carvalho F I F D, Oliveira A C D, et al.  $\beta$ -glucan content in white oat cultivars grown in different environments [J]. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 2010, 45(3): 261-268
- [13] 鲁立强,金成国,马玉梁,等.Fisher 判别分析在苹果品质鉴别中的应用[J].*食品科学*,2007,28(7):356-359
- LU Li-qiang, JIN Cheng-guo, MA Yu-liang, et al. Application of fisher discriminance to discriminate apple qualities [J]. *Food Science*, 2007, 28(7): 356-359
- [14] Zhang W, Cui D, Ying Y. Nondestructive measurement of texture of three pear varieties and variety discrimination by the laser doppler vibrometer method [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2015, 8(9): 1974-1981

现代食品科技