

低场核磁共振结合主成分分析法在食用油脂品质分析中的应用

赵婷婷, 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: 应用主成分分析法 (PCA) 对多种不同品质油脂样品的 LF-NMR 弛豫特性数据 (T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} 、 S_{21} 、 S_{22} 、 S_{23}) 进行了分析。研究表明, 应用 PCA 可明显区分正常大豆油和棉籽油, 但棕榈油和猪油样品分布范围有一定的重合; 无论是轻度煎炸还是深度煎炸, 不同种类的煎炸油脂在 PCA 得分图中能够明显分区; 随煎炸时间的延长, 油样在 PCA 得分图上的分布逐渐向左上方移动, 四种油脂能够明显分为两类: 棕榈油和猪油, 大豆油和棉籽油; 食用猪油与掺伪猪油样品在 PCA 得分图上能够明显区分, 掺伪比例愈高, 二者的区分效果愈好, 试验验证正确。说明基于油脂的 LF-NMR 弛豫特性, 结合主成分分析可实现对食用油脂种类、煎炸油程度及掺伪猪油的品质区分。

关键词: 主成分分析 (PCA); 低场核磁共振 (LF-NMR); 油脂; 煎炸

文章编号: 1673-9078(2014)9-179-185

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.09.030

The Quality Assessment of Edible Oils and Fats by LF-NMR Coupled with PCA

ZHAO Ting-ting, 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: Principal component analysis (PCA) was used to analyze the low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) relaxation characteristics (T_{21} , T_{22} , T_{23} , S_{21} , S_{22} , S_{23}) of a variety of different oil samples. The results indicated that application of PCA to the LF-NMR data allowed a good differentiation between edible soybean oil and cottonseed oil; while palm oil and lard could not be obviously distinguished. Different kinds of fried oil samples could be properly differentiated, regardless of the frying degree. As the frying process prolonged, the distribution of the fried oil samples moved to upper right based on the principal component scores. And the fried oil samples could be obviously divided into two groups: palm oil and lard, soybean oil and cottonseed oil. In addition, it was easy to distinguish adulterated lard from edible lard according to their corresponding principal component scores. With adulteration ratio of fried lard increased, higher distinguish ability was found and experimentally verified correctly. Therefore, LF-NMR combined with PCA is feasible to analyze the variety of edible oil, the degree of fried oil, and the quality of adulterated lard.

Key words: principal components analysis; low field nuclear magnetic resonance; oils and fats; frying

主成分分析 (Principal Components Analysis, PCA) 的目的是在不丢失原始变量信息的前提下选择为数较少的新变量来代替原来较多的变量, 以排除众多化学信息共存中相互重叠的信息, 并对降维后的特征向量进行线性分类, 最后在 PCA 分析的散点图上显

收稿日期: 2014-04-22

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: 赵婷婷 (1988-), 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

示样品之间的整体品质差异^[1]。近年来, 主成分分析等化学计量学技术与仪器分析等测试技术有机结合, 已成功应用于农业^[2-3]、地质^[4]和食品检测^[5]等多个科学领域。

随着市场上油脂及其相关产品种类不断增多, 油脂品质的鉴别和分析难度增加。若将化学模式识别方法应用于油脂品质定性或定量分析, 有利于从大量的测量数据中提取有用信息, 以“数学分离”代替经典的化学分离, 实现油脂复杂多组分体系的定性或定量检测。如 Yang^[6]等利用傅里叶中红外 (FTIR)、近红外 (FT-NIR) 和拉曼光谱法 (FT-Raman), 结合主成分分析法 (PCA) 和偏最小二乘法 (PLS) 等化学计

量学方法,对黄油、猪油、鱼肝油、初榨橄榄油、玉米油、花生油、菜籽油、大豆油、红花油和椰子油进行了分析,结果表明典型变量分析(CVA)模型结合FTIR的分类准确率可达98%。Van^[7]等多种动植物油脂(乳脂、牛油、猪油、家禽脂肪、花生油、棕榈油和棕榈仁油)的脂肪酸组成、甘油三酯组成和挥发性有机组分进行气相色谱和质谱检测,并结合最小二乘判别分析法(PLS-DA)建立的脂肪酸组成、甘油三酯组成的模型预测准确率为100%,挥发性有机组分模型的预测准确率可达89%。Indrasti^[8]等在气相色谱-质谱联用法(GC-MS)对猪油、牛油、鸡油和羊油的脂肪酸组分进行检测的基础上,利用主成分分析方法有效识别了动物脂肪。Dourtoglou^[9]等利用气相色谱法检测不同掺伪比例橄榄油的脂肪酸组成后,采用主成分分析法结合判别分析可实现对橄榄油品质的检测,检出限为5%。

低场核磁共振技术(Low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)是基于原子核磁性的一种弛豫谱分析技术,价格低,分析检测快速、高效、无损,已成功应用于食品中水分和脂肪等信息检测^[10]。姜潮^[11]等利用LF-NMR结合主成分分析检测掺假牛乳,结果表明纯牛乳和掺入不同物质的掺假牛乳在主成分得分图上得到很好的区分,同时各种掺伪牛乳样品随掺伪比例在图中呈规律性分布。史然^[12]对正常食用油、煎炸大豆油和餐饮废弃油脂的LF-NMR弛豫特性数据进行分析,证明主成分分析在不同种类正常食用油样本及不同程度的煎炸油样本的区分中效果较好。

本文主要运用主成分分析法对4种新鲜食用油、煎炸油脂和掺伪油脂的LF-NMR弛豫特性进行分析,以达到对油脂进行有效分类、鉴别的目的。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与amp;方法

1.1.1 材料

大豆油,棉籽油,棕榈油和纯香猪油,购自益海嘉里食品工业有限公司;煎炸猪油,自制(取4.0 kg纯香猪油加热 180 ± 2 °C并保持30 min。煎炸过程中物料比(0.036 kg薯条/kg油)恒定,每批薯条煎炸3 min,每小时煎炸4批,每天煎炸8 h,共持续5 d。试验过程中无油料添加,取煎炸32 h的煎炸油样品,滤去沉淀后冷却至室温, -20 °C存放备用);煎炸大豆油、棉籽油和棕榈油由江南大学提供(取10 L油脂加热 180 ± 2 °C并保持30 min。每小时煎炸100 g,每天煎炸12 h,共持续5 d。试验过程中无油料添加,滤去沉

淀后冷却至室温, -20 °C存放备用)。

1.1.2 主要仪器设备

LF-NMR核磁共振分析仪(PQ001型,氢核,共振频率23 MHz,磁体温度32 °C)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;XW-80A型微型旋涡混合仪,上海沪西分析仪器厂有限公司;09款流线型5.5 L电炸炉广州汇利有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 猪油掺伪样品的配置

将食用猪油定义为掺伪量0%,煎炸32 h的猪油定义为掺伪量100%,按照体积百分比分别配置不同比例的模拟掺伪油样,即将煎炸猪油按5%、10%、15%、20%、30%、35%、40%、50%、55%、60%、70%、75%、80%、90%、95%的比例分别掺入食用猪油,充分震荡使其混合均匀后,在-20 °C冰箱内存放备用。

1.2.2 LF-NMR横向弛豫时间(T_2)检测条件

大豆油和棉籽油样品的测定参照史然^[13]等的研究,分别吸取2.5 mL试验样品置于核磁试管中,设定平行样品三份,于32 °C恒温10 min,再置于核磁探头中稳定1 min后采样,采样完毕后将样品重新置于32 °C恒温5 min,以便下次采样。设备参数如下:TR=2000 ms, $\tau=200$ μ s, EchoCount=5000个, NS=4次, SW=250 kHz。

棕榈油、猪油和猪油掺伪样品的测定参照赵婷婷^[14]等的研究,分别吸取2.5 mL试验样品置于核磁试管中,设定平行样品三份,50 °C水浴30 min以保证油样完全融化,在以下参数(TR=2000 ms, $\tau=250$ μ s, EchoCount=6000个, NS=4次, SW=250 kHz)条件下采集样品的LF-NMR信号,每个样品重复采样三次。

1.2.3 试验设计

参照1.2.2所述LF-NMR检测方法,采集油脂样本的LF-NMR信号,并利用T-invfit软件对LF-NMR测量得到的自由诱导指数衰减曲线进行反演拟合,得到油脂样品信息的6个变量(T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} 峰起始时间及其相应的峰面积比例 S_{21} 、 S_{22} 、 S_{23})的数据,并应用SPSS 17.0软件对样品数据进行主成分(PCA)分析。

1.2.3.1 LF-NMR结合主成分分析对不同种类食用油的区分:选用4种食用油脂共24个样本(棕榈油、猪油、大豆油和棉籽油各6个)的LF-NMR信号进行主成分分析,研究食用油种类在主成分得分图中的分布

情况:

1.2.3.2 LF-NMR 结合主成分分析对不同煎炸程度油脂的区分: 选用不同煎炸程度的油脂样本共 48 个(分为轻度煎炸和深度煎炸, 每种煎炸程度的棕榈油、猪油、大豆油和棉籽油均 6 个), 对样本的 LF-NMR 弛豫特性进行主成分分析, 研究在相同煎炸程度下, 煎炸油脂种类在主成分得分图中的分布情况;

1.2.3.3 LF-NMR 结合主成分分析对不同种类油脂煎炸过程的区分: 选用煎炸过程中的 4 种油脂样本共 48 个(棕榈油、猪油、大豆油和棉籽油均 12 个), 对样本的 LF-NMR 弛豫特性进行主成分分析, 研究在煎炸过程中, 煎炸油脂种类和煎炸时间对样本主成分得分的影响;

1.2.3.4 LF-NMR 结合主成分分析对猪油掺伪样品的区分: 准备不同掺伪比例的猪油样品共 36 个(掺伪比例分别为 0%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%和 100%, 每个掺伪比例设置三个平行样品), 对样本 LF-NMR 弛豫特性进行主成分分析, 研究煎炸猪油的掺伪比例对样本主成分得分的影响。并将掺伪比例为 15%、35%、55%、75%和 95%的油样作为验证样品, 将其 LF-NMR 检测结果应用主成分分析法(PCA)对掺伪比例进行预测分析。

1.3 数据处理

每个试验设置三个平行样品, 应用 SPSS 17.0 软件对样品数据进行主成分(PCA)分析, 应用 Origin 8.0 进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 LF-NMR 结合主成分分析对不同种类食用油的区分

用油的区分

表 1 油脂 LF-NMR 弛豫特性在主成分中的载荷及累积方差贡献率

Table 1 Principal component loading and cumulative variance contribution rate of oils and fats LF-NMR characteristics

变量	主成分 1 的载荷
S ₂₁	-0.881
T ₂₁	-0.884
S ₂₂	-0.854
T ₂₂	0.963
S ₂₃	0.876
T ₂₃	0.983
累计贡献率/%	82.5%

将四种食用油脂(棕榈油、猪油、大豆油和棉籽油)的 LF-NMR 弛豫特性标准化数据进行主成分分析, 并得到相应变量在该主成分中的载荷及方差贡献率, 如表 1 所示。

主成分贡献率表示该主成分反映原始指标的信息量, 累计贡献率表示相应的几个主成分累计反映原始指标变量的信息量^[5]。表 1 中获得了特征值大于 1 的 1 个主成分, 记为主成分 1(PC₁), 其累积贡献值占总油样信息的 82.5%, 说明 PC₁ 保留了 82.5% 的原始数据信息, 能较好的反映所有变量的原有信息。载荷值是各 LF-NMR 弛豫特性与主成分 PC₁ 之间的相关系数, 由表 1 可知, PC₁ 与 T₂₂、S₂₃ 和 T₂₃ 呈高度正相关关系, 与 S₂₁、T₂₁ 和 S₂₂ 呈高度负相关关系。因此, 选择 PC₁ 对油脂的 LF-NMR 弛豫特性数据进行分析, 建立各指标的综合评价模型为:

$$F = -0.396S_{21} - 0.397T_{21} - 0.384S_{22} + 0.433T_{22} + 0.393S_{23} + 0.442T_{23} \quad (1)$$

以 PC₁ 的综合评价指标得分值绘制不同种类食用油脂的 PC₁ 得分图(见图 1)。如图 1 所示, 每一个圈代表一种样品的整体特性, 其中 3 个记号点分别代表此样品的 3 个平行样品。四种正常食用油脂在图中被分为 3 类, 大豆油和棉籽油的样品分布可以明显与其他种类油脂区分, 而棕榈油和猪油样品分布范围有一定程度的重合, 这可能是由于食用棕榈油和猪油主要由棕榈酸和油酸组成(占脂肪酸总量的 70%~80%), 两者的不饱和度 U/S 基本相同, 因此, 两种油脂的 T₂ 多组分弛豫图谱的弛豫特性相似, 区分度较低。

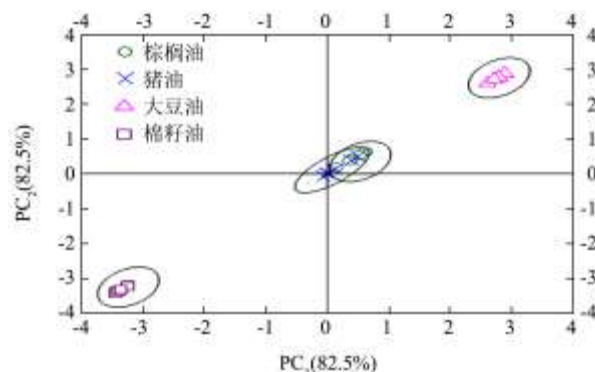


图 1 不同种类食用油脂的 PC₁ 得分图

Fig.1 PC₁ scores of different edible oils and fats samples

2.2 LF-NMR 结合主成分分析对不同煎炸程度油脂的区分

对不同煎炸程度的四种油脂的 LF-NMR 弛豫特性数据进行主成分提取, 结果如表 2 所示。不同煎炸程度下, 油脂 LF-NMR 弛豫特性各变量在各主成分中

的载荷分布见表3。(注：将煎炸时间为0~12 h的煎炸系列记为轻度煎炸，TPC含量<12%；将煎炸时间

为30~50 h的煎炸系列记为深度煎炸，TPC含量>30%。)

表2 不同煎炸程度油脂LF-NMR弛豫特性的主成分提取

Table 2 Principal component extraction of oils and fats LF-NMR characteristics of different frying degree

轻度煎炸				深度煎炸			
主成分	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%	主成分	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
PC ₁	3.591	59.857	59.857	PC ₁	4.061	67.688	67.688
PC ₂	1.540	25.668	85.524	PC ₂	1.794	29.896	97.584
PC ₃	0.670	11.168	96.692	PC ₃	0.091	1.515	99.099
PC ₄	0.137	2.288	98.980	PC ₄	0.042	0.699	99.798
PC ₅	0.057	0.944	99.925	PC ₅	0.012	0.202	100.000
PC ₆	0.005	0.075	100.000				

从表2中可知，两种煎炸程度的油脂LF-NMR弛豫数据经主成分提取后发现，PC₁和PC₂的累计贡献率分别可达到85.5%和97.6%，基本保留了原始6个变量的原始信息。由表2和表3可以看出，轻度煎炸中，PC₁的贡献率占总样品信息的59.9%，与T₂₂呈最大正相关关系，与S₂₁呈最大负相关关系；PC₂的贡献率占总样品信息的25.7%，与S₂₂呈最大正相关关系，与S₂₃呈最大负相关关系，由此可以发现，S₂₁、S₂₂、S₂₃和T₂₂对四种轻度煎炸油脂样品区分的贡献最大。与轻度煎炸相比，深度煎炸中，PC₁的贡献率占总样品信息的67.7%，PC₂的贡献率占总样品信息的29.9%，与两个主成分呈最大相关的变量为S₂₁、S₂₂、S₂₃、T₂₁和T₂₂。

表3 油脂LF-NMR弛豫特性各变量在各主成分中的载荷

Table 3 Principal component loading of oils and fats LF-NMR characteristics

变量	轻度煎炸		变量	深度煎炸	
	PC ₁	PC ₂		PC ₁	PC ₂
S ₂₁	-0.865	-0.150	S ₂₁	-0.976	-0.088
T ₂₁	0.771	0.502	T ₂₁	0.979	0.066
S ₂₂	-0.696	0.676	S ₂₂	-0.178	0.981
T ₂₂	0.901	-0.0005	T ₂₂	0.973	0.140
S ₂₃	0.603	-0.733	S ₂₃	0.608	-0.793
T ₂₃	0.767	0.521	T ₂₃	0.894	0.413

对轻度煎炸油脂的LF-NMR弛豫特性数据进行分析，建立各指标的主成分表达式如下：

$$F_1 = -0.456S_{21} + 0.407T_{21} - 0.367S_{22} + 0.476T_{22} + 0.318S_{23} + 0.405T_{23} \quad (2)$$

$$F_2 = -0.121S_{21} + 0.404T_{21} + 0.544S_{22} - 0.004T_{22} - 0.590S_{23} + 0.420T_{23} \quad (3)$$

同理，深度煎炸油脂各指标的主成分表达式如下：

$$F_1 = -0.484S_{21} + 0.486T_{21} - 0.088S_{22} + 0.482T_{22} + 0.302S_{23} + 0.444T_{23} \quad (4)$$

$$F_2 = -0.066S_{21} + 0.049T_{21} + 0.733S_{22} + 0.104T_{22} - 0.592S_{23} + 0.309T_{23} \quad (5)$$

以PC₁、PC₂的综合评价指标得分值(F₁, F₂)绘制不同种类食用油脂的主成分得分图，如图2所示：

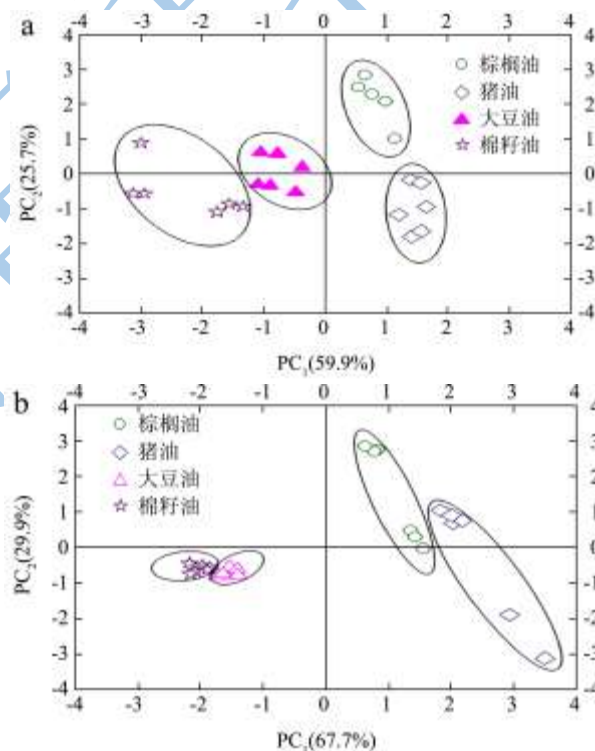


图2 不同煎炸程度油脂的PC₁和PC₂得分图

Fig.2 PC₁ and PC₂ scores of oils and fats samples of different frying degree

注：a：轻度煎炸；b：深度煎炸。

如图2所示，每个圈代表一种煎炸油脂样品的整体特性，其中6个记号点分别代表不同煎炸时间的6个油脂样品。如图2a和图2b所示，主成分分析法对不同种类及煎炸程度的油脂样品的区分效果良好。不同样品间品质差异可以通过主成分得分图上的间隔距离表征，间隔越远说明其品质特性差别越大^[1]。在图2a和图2b中，棕榈油和猪油均集中于PC₁轴右侧，其中猪油

的主成分1得分值比棕榈油整体偏大，处于棕榈油的右侧，同时，在PC₂轴上，棕榈油主要集中正半轴，猪油主要集中在负半轴，其中，棕榈油和猪油在得分图中的位置与Fang^[16]等的研究结果是一致的；大豆油和棉籽油集中于PC₁轴左侧，这与大豆油和棉籽油含较高比例的亚油酸有关^[16]，虽然两者在PC₂轴上无法进行明显的区分，但在PC₁轴存在显著差异，能够实现油脂种类的区分。综上所述，对试验选用的4种油脂而言，LF-NMR技术结合PCA法对不同煎炸程度油脂的区分效果较好。

2.3 LF-NMR 结合主成分分析对不同种类油脂煎炸过程的区分

棕榈油、猪油、大豆油和棉籽油煎炸过程LF-NMR的主成分分析结果如表4所示。

表4 油脂 LF-NMR 弛豫特性各变量在各主成分中的载荷量及累积方差贡献率

Table 4 Principal component loading and cumulative variance contribution rate of oils and fats LF-NMR characteristics

变量	主成分 1	主成分 2
S ₂₁	-0.979	-0.056
T ₂₁	0.956	0.128
S ₂₂	-0.560	0.822
T ₂₂	0.901	0.397
S ₂₃	0.790	-0.611
T ₂₃	0.812	0.504
累计贡献率/%	71.3	24.7

由表4可知，煎炸过程中四种油脂的LF-NMR弛豫特性可以用2个主成分表示，其中PC₁和PC₂的贡献率分别为71.3%和24.7%，累积贡献值达到了96.0%，S₂₁、T₂₁和T₂₂对PC₁中起决定性作用，而S₂₂对PC₂贡献显著。对不同油脂煎炸过程中LF-NMR弛豫特性数据进行分析，建立各指标的主成分表达式如下：

$$F_1 = -0.473S_{21} + 0.462T_{21} - 0.271S_{22} + 0.435T_{22} + 0.382S_{23} + 0.392T_{23} \quad (6)$$

$$F_2 = -0.046S_{21} + 0.105T_{21} + 0.676S_{22} + 0.326T_{22} - 0.502S_{23} + 0.414T_{23} \quad (7)$$

以PC₁、PC₂的综合评价指标得分值(F₁, F₂)绘制四种油脂在煎炸过程中的PCA得分图如图3所示：

如图3所示，不同油脂煎炸过程中LF-NMR弛豫特性的PCA得分图中，四种油脂能够明显分为两类：棕榈油和猪油，大豆油和棉籽油。但棕榈油与猪油之间、大豆油与棉籽油之间无法明显区分。同时，随着煎炸时间的延长，每一种油样的主成分得分分布逐渐向左

上方移动，这与Vaclavik^[17]等对橄榄油热氧化过程的主成分得分的变化趋势类似。

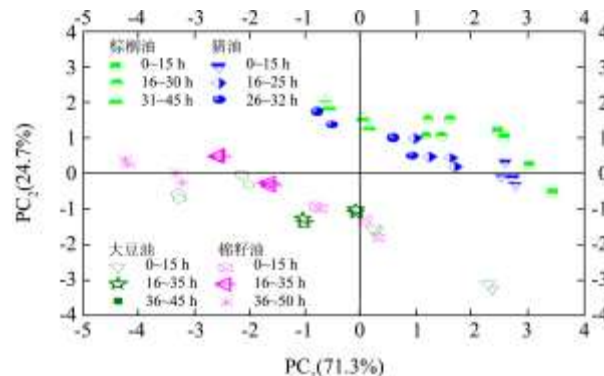


图3 不同油脂煎炸过程的PC₁和PC₂得分图

Fig.3 PC₁ and PC₂ scores of oils and fats during frying processes

2.4 LF-NMR 结合主成分分析对不同种类油脂煎炸过程的区分

2.4.1 掺伪比例对猪油样品主成分分析结果的影响

不同掺伪比例的51个猪油样品LF-NMR弛豫特性的主成分分析结果如表5所示。

表5 猪油掺伪样品各 LF-NMR 弛豫特性在各主成分中的载荷量及方差贡献率

Table 5 Principal component loading and cumulative variance contribution rate of LF-NMR characteristics of adulterated lard

变量	主成分 1	主成分 2
S ₂₁	0.854	-0.484
T ₂₁	0.311	0.471
S ₂₂	0.910	0.359
T ₂₂	-0.861	0.368
S ₂₃	-0.946	-0.267
T ₂₃	0.596	0.764
T _{2w}	-0.831	0.543
累计贡献率/%	67.0	23.8

由表5可知，不同掺伪比例油样的弛豫特性可以由2个主成分表示，S₂₁、S₂₂、S₂₃、T₂₂和T_{2w}在PC₁中起决定作用；T₂₃对PC₂贡献显著。其中PC₁和PC₂的贡献率分别为67.0%和23.8%，累积贡献值达到了85.8%，即这两个主成分保留了85.8%的原始数据信息，可以对不同掺伪比例煎炸猪油造成的猪油品质变化情况进行很好的区分。对不同掺伪比例猪油样品的LF-NMR弛豫特性数据进行分析，建立各指标的主成分表达式如下：

$$F_1 = -0.410S_{21} + 0.149T_{21} + 0.437S_{22} - 0.413T_{22} - 0.454S_{23} + 0.286T_{23} - 0.399T_{2w} \quad (8)$$

$$F_2 = -0.375S_{21} + 0.365T_{21} + 0.278S_{22} + 0.284T_{22} - 0.206S_{23}$$

$$+0.591T_{23}+0.420T_{2w} \quad (9)$$

以PC₁、PC₂的综合评价指标得分值(F₁, F₂)绘制不同掺伪比例猪油样品的PC₁和PC₂得分图如图4所示:

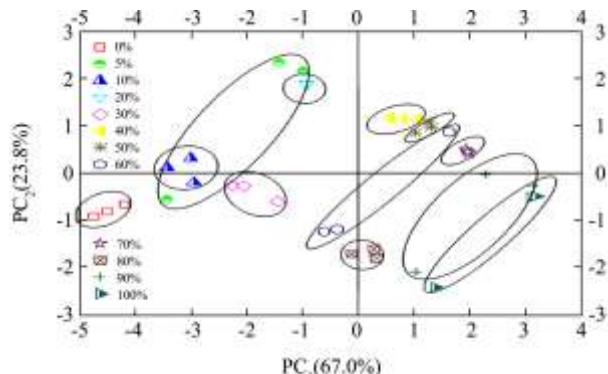


图4 不同掺伪比例猪油样品的PC₁和PC₂得分图

Fig.4 PC₁ and PC₂ scores of adulterated lard during different adulteration ratios

如图4可知,即使在掺伪比例为5%时,食用猪油与掺伪猪油样品亦能够明显区分。随着掺伪比例的增加,样品在PC₁和PC₂得分图中逐渐向右下推移,当然,掺伪比例相近的样品之间距离很近,有部分重合的现象。这说明,主成分分析法能够对猪油是否掺伪进行定性分析,检测限度为5%,掺伪比例愈高,与食用猪油样品的区分效果愈好。

2.4.2 未知猪油样品的验证

将未知猪油样品的LF-NMR弛豫特性数据应用主成分分析法(PCA)进行分析,结果如图5所示。

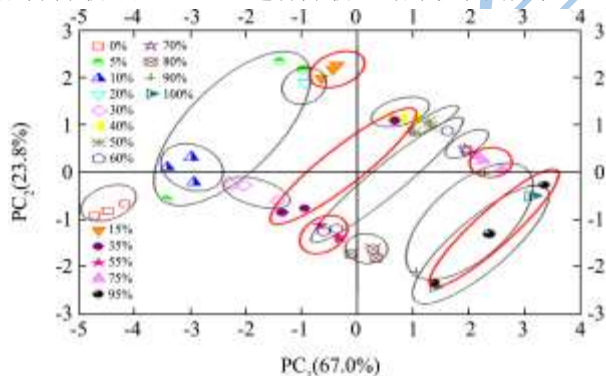


图5 未知猪油样品的PC₁和PC₂得分图

Fig.5 PC₁ and PC₂ scores of unknown lard samples

由图5所示,根据未知猪油样品在得分图中的位置,可以明显判断出5个未知样品与食用猪油的得分有显著差异,其可根据其在主成分得分图中的位置大致判断出煎炸猪油的掺伪比例分别为接近20%、40%、60%、70%和100%,这与其真实掺伪浓度(15%、35%、55%、75%、95%)也是相符的。说明该方法不仅可以对猪油是否掺伪进行定性分析,也可以实现猪油样品掺伪比例的初步定量预测。

3 结论

论文以4种食用油(棕榈油、猪油、大豆油和棉籽油)为研究对象,应用主成分分析法(PCA)对正常食用油、不同煎炸程度油脂样本、煎炸过程中的油脂样本及掺伪猪油样本的LF-NMR弛豫特性数据(T₂₁、T₂₂、T₂₃、S₂₁、S₂₂、S₂₃)进行了分析。结果表明,应用PCA可明显区分正常大豆油和棉籽油,但棕榈油和猪油样品分布范围有一定的重合;无论是轻度煎炸还是深度煎炸,不同种类的油脂在PCA得分图中能够明显分区;随着煎炸时间的延长,油样LF-NMR弛豫特性的PCA得分图中,样品的得分分布逐渐向左上方移动,四种油脂能够明显分为两类:棕榈油和猪油,大豆油和棉籽油,但棕榈油与猪油之间、大豆油与棉籽油之间难以明显区分;食用猪油与掺伪猪油样品在PCA得分图上能够明显区分,掺伪比例愈高,二者的区分效果愈好,验证试验也证明了此点。研究总体表明,基于油脂的LF-NMR弛豫特性,应用主成分分析对食用油脂、煎炸油及掺伪油脂进行区分是可行的。

参考文献

- [1] Bona M, Andrés J. Application of chemometric tools for coal classification and multivariate calibration by transmission and drift mid-infrared spectroscopy[J]. *Analytica chimica acta*, 2008, 624(1): 68-78
- [2] 彭德川, 阎红, 辛松林. 电子鼻技术对红花椒粉感官品质的快速分析[J]. *现代食品科技*, 2010, 26(9): 1018-1019
PENG De-chuan, YAN Hong, XIN Song-lin. Rapid analysis of red sichuan pepper powders with electronic nose [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2010, 26(9): 1018-1019
- [3] 李晓丽, 胡兴越, 何勇. 基于主成分和多类别判别分析的可见-红外光谱水蜜桃品种鉴别新方法[J]. *红外与毫米波学报*, 2006, 25(6): 417-420
LI Xiao-li, HU Xing-yue, HE Yong. New approach of discrimination of varieties of juicy peach by near infrared spectra based on PCA and MDA model [J]. *J. Infrared Millim. Waves*, 2006, 25(6): 417-420
- [4] 曹银贵, 周伟, 王静, 等. 基于主成分分析与层次分析的三峡库区耕地集约利用对比[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(4): 291-296
CAO Yin-gui, ZHOU Wei, WANG Jing, et al. Comparative on regional cultivated land intensive use based on principal component analysis and analytic hierarchy process in three gorges reservoir area [J]. *Transactions of the CSAE*, 2010, 26(4): 291-296

- [5] 钟艳萍,钟振声,陈兰珍,等.近红外光谱技术定性鉴别蜂蜜品种及真伪的研究[J].现代食品科技,2010,26(11):1280-1282
ZHONG Yan-ping, ZHONG Zhen-sheng, CHEN Lan-zhen, et al. Qualitative identification of floral origin and adulteration of honey by near-infrared spectroscopy [J]. Modern Food Science and Technology, 2010, 26(11): 1280-1282
- [6] Yang H, Irudayaraj J, Paradkar MM. Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2005, 93(1): 25-32
- [7] Van RS, Villegas B, Akkermans W, et al. Prediction of the identity of fats and oils by their fatty acid, triacylglycerol and volatile compositions using PLS-DA [J]. Food Chemistry, 2010, 118(4): 948-955
- [8] Indrasti D, Che MYB, Mustafa S, et al. Lard detection based on fatty acids profile using comprehensive gas chromatography hyphenated with time-of-flight mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2010, 122(4): 1273-1277
- [9] Dourtoglou V, Dourtoglou T, Antonopoulos A, et al. Detection of olive oil adulteration using principal component analysis applied on total and regio FA content [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2003, 80(3): 203-208
- [10] Pedersen HT, Munck L, Engelsen SB. Low-field ^1H nuclear magnetic resonance and chemometrics combined for simultaneous determination of water, oil, and protein contents in oilseeds [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000, 77(10): 1069-1077
- [11] 姜潮,韩剑众,范佳利,等.低场核磁共振结合主成分分析法快速检测掺假牛乳[J].农业工程学报,2010,26(9):340-344
JIANG Chao, HAN Jian-zhong, Fan Jia-li, et al. Rapid detection of adulterated milk by low field-nuclear magnetic resonance coupled with PCA method [J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(9): 340-344
- [12] 史然.油脂LF-NMR检测条件的优化及在油脂品质监测中的应用[D].上海:上海理工大学,2013
SHI Ran. Assessment of oil quality by LF-NMR: parameter optimization and application [D]. Shanghai: University of Shanghai for Science and Technology, 2013
- [13] 史然,王欣,刘宝林,等.油脂低场核磁(LF-NMR)检测参数的优化试验[J].分析测试学报,2012,31(11):1365-1372
SHI Ran, WANG Xin, LIU Bao-lin, et al. Determination of Oil Quality by LF-NMR: optimization of measurement parameters [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 31(11): 1365-1372
- [14] 赵婷婷,王欣,卢海燕,等.基于低场核磁共振(LF-NMR)弛豫特性的油脂品质检测研究[J].食品工业科技,2014,12(14):已录用
ZHAO Ting-ting, WANG Xin, LU Hai-yan, et al. Quality assessment of oils and fats based on the LF-NMR relaxometry characteristics [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 12(14): (accepted)
- [15] 陈昌华,谭俊,尹健康,等.基于PCA-RBF神经网络的烟田土壤水分预测[J].农业工程学报,2010,26(8):85-90
CHEN Chang-hua, TAN Jun, YIN Jian-kang, et al. Prediction for soil moisture in tobacco fields based on PCA and RBF neural network [J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(8): 85-90
- [16] Fang G, Goh JY, Tay M, et al. Characterization of oils and fats by ^1H NMR and GCMS fingerprinting: classification, prediction and detection of adulteration [J]. Food Chemistry, 2013, 138(2-3): 1461-1469
- [17] Vaclavik L, Belkova B, Reblova Z, et al. Rapid monitoring of heat-accelerated reactions in vegetable oils using direct analysis in real time ionization coupled with high resolution mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2013, 138(4): 2312-2320