

GC 和 LF - NMR 结合化学计量学方法 检测掺假油茶籽油

胡伯凯^{1,2}, 王纪辉^{1,2}, 刘亚娜^{1,2}, 耿阳阳^{1,2}, 王 港², 张东亚³

(1. 贵州省核桃研究所, 贵阳 550005; 2. 贵州省林业科学研究院, 贵阳 550005; 3. 贵州轻工职业技术学院, 贵阳 550005)

摘要:为了对油茶籽油品质控制及评价提供支撑,以纯油茶籽油和掺假油茶籽油(分别掺入菜籽油、花生油、棕榈油和高油酸花生油)为试验材料,采用气相色谱法(GC)分析其脂肪酸组成,采用低场核磁共振技术(LF - NMR)测定其横向弛豫特性数据,结合主成分分析(PCA)、偏最小二乘判别分析(PLS - DA)和偏最小二乘分析(PLS)等化学计量学方法建立油茶籽油掺假的定性和定量分析模型。结果表明:5种植物油的脂肪酸组成和 LF - NMR 横向弛豫特性数据存在显著区别;油茶籽油和其他4种植物油在 PCA 得分图上可清晰区分;PLS - DA 模型可有效区分油茶籽油和掺假油茶籽油,判别正确率均可达 100%;建立的油茶籽油中掺入菜籽油、花生油、棕榈油、高油酸花生油的 PLS 定量预测模型,真实值与预测值的相关系数(R^2)分别为 0.994 1、0.998 6、0.997 6、0.978 1。综上,GC 和 LF - NMR 结合 PCA、PLS - DA 以及 PLS 等化学计量学方法可用于油茶籽油掺假类别判定及掺假量分析。

关键词:油茶籽油;脂肪酸组成;横向弛豫特性;化学计量学;掺假识别

中图分类号:TS225.1;TQ646 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)08-0061-08

Detection of adulterated oil - tea camellia seed oil by GC and LF - NMR combined with chemometrics methods

HU Bokai^{1,2}, WANG Jihui^{1,2}, LIU Yana^{1,2}, GENG Yangyang^{1,2},
WANG Gang², ZHANG Dongya³

(1. Guizhou Provincial Institute of Walnut, Guiyang 550005, China; 2. Guizhou Academy of Forestry, Guiyang 550005, China; 3. Guizhou Light Industry Technical College, Guiyang 550005, China)

Abstract: In order to provide support for the quality control and evaluation of oil - tea camellia seed oil, pure oil - tea camellia seed oil and adulterated oil - tea camellia seed oil (adulterated with rapeseed oil, peanut oil, palm oil, high oleic acid peanut oil respectively) were used as experimental materials, their fatty acid composition was analyzed by gas chromatography (GC) and transverse relaxation characteristic data was measured by low field nuclear magnetic resonance (LF - NMR), and then the qualitative and quantitative analysis models for distinguishing adulteration of oil - tea camellia seed oil were established by combining chemometric methods such as principal component analysis (PCA), partial least squares discriminant analysis (PLS - DA), and partial least squares analysis (PLS). The results showed that

收稿日期:2022-10-14;修回日期:2023-03-21

基金项目:贵州省基础研究计划([2020]1Y145);贵州省林业科研项目([2020]10);贵州省科技创新人才团队([2020]5003);贵州省基础研究计划([2020]1Y141);贵州省优秀青年科技人才项目(2019[5643])

作者简介:胡伯凯(1990),男,助理研究员,硕士,研究方向为木本油料资源利用与开发(E-mail)493085995@qq.com。

通信作者:张东亚,工程师,硕士(E-mail)1689774145@qq.com。

there were significant differences in fatty acid composition and LF - NMR transverse relaxation characteristic data of the five vegetable oils. Pure oil - tea camellia seed oil and the other four vegetable oils could be clearly distinguished on the PCA score chart, the PLS - DA model could effectively distinguish oil - tea camellia seed oil from adulterated oil with a discrimination accuracy

up to 100%. The PLS quantitative prediction models established for the adulteration of rapeseed oil, peanut oil, palm oil and high oleic acid peanut oil in oil-tea camellia seed oil showed R^2 of 0.994 1, 0.998 6, 0.997 6 and 0.978 1 for the true and predicted values, respectively. In summary, GC and LF-NMR combined with chemometrics methods such as PCA, PLS-DA and PLS can be used to determine the adulteration category and analyze the adulteration amount in oil-tea camellia seed oil.

Key words: oil-tea camellia seed oil; fatty acid composition; transverse relaxation characteristics; chemometrics method; adulteration identification

油茶(*Camellia oleifera*)是我国长江及其以南地区重要的油料经济树种。以油茶种子制取的油茶籽油是一种营养价值较高的食用油,受产量、采收成本、营养价值等因素的影响,油茶籽油的市场价格远高于普通植物油,有不法商贩向油茶籽油中掺入廉价植物油冒充纯油茶籽油出售。随着市场监管力度的加强和检测技术的升级,近年来掺假手段也层出不穷,如掺入脂肪酸组成和含量接近油茶籽油的植物油等,因此建立快速、准确的掺假油茶籽油检测技术对于油茶籽油品质控制具有重要意义。

近年来,发展了多种食用油掺假检测技术,传统的分析方法如气相色谱法(GC)^[1]、高效液相色谱法(HPLC)^[2]和气相色谱-质谱法(GC-MS)^[3]等已经被证实是优秀、高效和准确的,非破坏性检测方法如低场核磁共振(LF-NMR)^[4]、电子舌(E-tongue)^[5]、近红外光谱法(NIR)^[6]和差示扫描量热法(DSC)^[7]被认为是快速、简单和有效的,被广泛应用于食品质量控制和材料性能测量。Shi等^[8]利用脂肪酸、角鲨烯和甾醇的组成及含量鉴别掺假油茶籽油,结果显示,当掺假量高于30%时其判别准确率高于92.31%;王欣等^[9]通过提取二维LF-NMR图谱中丰富的特征信息,对不同氧化程度的油茶籽油及掺兑油茶籽油进行判别及定量预测,其定量模型相关系数(R^2)可达0.94以上。然而采用单一检测技术,结果只能反映部分特征值的差异,在检测精度和重复性方面难以满足实际检测要求,而多种检测技术的组合使用则能有效提高识别率^[10]。色谱检测技术应用已相当普遍,脂肪酸组成及含量范围是国标中推荐的真实性判定依据^[11-12],LF-NMR检测技术所能获取的样品信息是有限的,脂肪酸组成可以弥补LF-NMR检测技术特征信息少的不足,为油茶籽油掺假识别提供足够的特征指标。目前,未见应用GC和LF-NMR结合主成分分析(PCA)、偏最小二乘法判别分析(PLS-DA)以及偏最小二乘分析(PLS)等化学计量学方法对油茶籽油掺假进行检测的研究报道。

本文以油茶籽油掺假种类判别及定量分析为目标,对植物油的脂肪酸组成和低场核磁共振横向弛豫特性数据进行整理,结合PCA、PLS-DA以及PLS等化学计量学方法,分别建立油茶籽油掺假其他植物油的判别模型及掺假比例预测模型,为油茶籽油品质控制及评价提供理论依据和数据支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

油茶籽油(CAO),以产自贵州省主产区的15种油茶籽经液压压榨机压榨制取;菜籽油(RO,压榨一级油)、花生油(PEO,压榨一级油)、棕榈油(PAO,棕榈超高级液油)、高油酸花生油(HO-PEO,压榨一级油),样品各5个,购自正规网络销售平台和本地超市。

37种脂肪酸甲酯标准品(纯度 $\geq 98\%$),上海安谱实验科技股份有限公司;异辛烷、甲醇、氢氧化钾、硫酸氢钠等。

GC 9720 福立气相色谱仪,浙江福立分析仪器股份有限公司;MS 104 TS 万分之一电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;CP-Sil 88 毛细管柱(100 m \times 0.25 mm,0.20 μ m),美国安捷伦科技公司;NMI 20 Analyst 型低场核磁共振分析仪、核磁共振样品管,苏州纽迈分析仪器股份有限公司;Eppendorf 移液枪,德国艾本德股份公司;VM-500S 多功能混匀仪,群安科学仪器(浙江)有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 掺假油茶籽油制备

向油茶籽油中添加其他4种植物油($n=5$),置于混匀仪上混匀30 s,制备180个掺假比例为10%~90%(体积分数)的掺假油茶籽油。

1.2.2 油样脂肪酸组成分析

参照GB 5009.168—2016采用GC分析样品的脂肪酸组成。

待测样品制备:以4.0 mL异辛烷稀释60 mg油样,加入0.2 mL 2 mol/L氢氧化钾甲醇溶液混合,摇匀后加入1 g硫酸氢钠中和氢氧化钾,通过

0.22 μm 膜过滤后待测。

GC 条件:载气为高纯氮气,流量 1 mL/min;进样口温度 270 $^{\circ}\text{C}$;分流比 100:1;进样量 1.0 μL ;升温程序为初始 100 $^{\circ}\text{C}$,保持 13 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 6 min,然后以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 20 min,最后以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 230 $^{\circ}\text{C}$,保持 10.5 min;检测器温度 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

通过与 37 种混合脂肪酸甲酯标准品溶液的出峰时间比对确定脂肪酸种类,以峰面积归一化法对脂肪酸进行定量。

1.2.3 油样弛豫特性分析

采用低场核磁共振分析仪分析油样的弛豫特性。

取油样于水浴中恒温至 32.00 $^{\circ}\text{C}$,吸取 2.5 mL 油样注入核磁共振样品管(直径 25 mm)中待测。检测参数:磁场强度 0.50 T;质子共振频率 21 MHz;谱宽 250 kHz;90 $^{\circ}$ 脉冲宽度 7.52 μs ;180 $^{\circ}$ 脉冲宽度 15.52 μs ;回波个数 8 000;回波时间 250 μs ;累计采样 8 次,重复采样等待时间 1 500 ms。样品放入检测器后等待 1 min,再使用 CPMG 脉冲序列测量自由诱导指数衰减曲线。

通过系统自带的 T - invfit 反演软件将自由诱导指数衰减曲线转换成横向弛豫特性数据,将样品

看作一个整体组分分析时,可得到样品的单组分弛豫时间(τ_{2w});将样品看作多组分分析时,可得到样品的多组分弛豫图谱(τ_2),即峰顶点时间(按出峰时间从小到大命名为 τ_{21} 、 τ_{22} …… τ_{2i})、峰比例面积(S_{21} 、 S_{22} …… S_{2i})、信号幅度峰值(P_{21} 、 P_{22} …… P_{2i})、峰宽(W_{21} 、 W_{22} …… W_{2i})等弛豫特性数据。

1.2.4 掺假油茶籽油定性定量分析模型的建立

将所有样品 2/3 的数据用作建模的校准集,其余 1/3 用作验证集,使用 UV 缩放(Unit variance scaling)对数据进行归一化处理。将油样脂肪酸组成和横向弛豫特性数据作为变量导入 Simca - P 14.0 软件(Umetrics, Sweden),结合 PCA、PLS - DA 以及 PLS 建立掺假油种类及掺假量的预测模型。

1.2.5 数据处理

应用 SPSS 26.0 软件对数据进行统计分析,并应用 Origin 2021b 软件绘图及线性拟合。

2 结果与分析

2.1 油样脂肪酸组成及含量

油茶籽油(CAO)、菜籽油(RO)、花生油(PEO)、棕榈油(PAO)、高油酸花生油(HO - PEO)的脂肪酸组成及含量如表 1 所示。

表 1 5 种纯植物油的脂肪酸组成及含量

脂肪酸	CAO	RO	PEO	PAO	HO - PEO	%
C12:0	ND	0.01 \pm 0.00b	ND	0.21 \pm 0.00a	0.01 \pm 0.00b	
C14:0	0.03 \pm 0.01c	0.04 \pm 0.00b	0.02 \pm 0.00c	0.80 \pm 0.02a	0.02 \pm 0.00c	
C16:0	8.32 \pm 0.94c	4.10 \pm 0.04e	10.33 \pm 0.20b	27.06 \pm 0.27a	5.99 \pm 0.26d	
C16:1	0.09 \pm 0.04c	0.19 \pm 0.01a	0.06 \pm 0.01c	0.20 \pm 0.00a	0.10 \pm 0.03b	
C17:0	0.07 \pm 0.06cd	0.04 \pm 0.00d	0.05 \pm 0.01bc	0.06 \pm 0.00b	0.09 \pm 0.01a	
C17:1	0.06 \pm 0.01b	0.05 \pm 0.00b	0.04 \pm 0.00c	0.03 \pm 0.00c	0.07 \pm 0.01a	
C18:0	1.98 \pm 0.35cd	1.66 \pm 0.00d	3.54 \pm 0.17a	2.83 \pm 0.03b	2.01 \pm 0.07c	
C18:1n9c	79.68 \pm 1.89a	55.75 \pm 0.27b	47.38 \pm 0.01d	52.83 \pm 0.42c	78.17 \pm 0.04a	
C18:2n6t	0.04 \pm 0.00	ND	ND	ND	ND	
C18:2n6c	8.58 \pm 1.24d	20.31 \pm 0.20b	31.66 \pm 0.18a	14.69 \pm 0.31c	7.16 \pm 0.11e	
C20:0	0.03 \pm 0.01e	0.57 \pm 0.03c	1.48 \pm 0.06a	0.28 \pm 0.03d	1.28 \pm 0.14b	
C18:3n6	ND	0.29 \pm 0.01a	ND	0.12 \pm 0.09b	0.06 \pm 0.00c	
C20:1	0.45 \pm 0.04d	2.24 \pm 0.37a	0.94 \pm 0.07c	0.20 \pm 0.02e	1.65 \pm 0.12b	
C18:3n3	0.39 \pm 0.11bc	8.18 \pm 0.37a	0.66 \pm 0.38bc	0.10 \pm 0.06c	0.92 \pm 0.80b	
C22:0	ND	0.33 \pm 0.01c	2.68 \pm 0.10a	ND	2.21 \pm 0.31b	
C20:3n6	ND	0.02 \pm 0.01b	0.24 \pm 0.34a	ND	ND	
C22:1n9	0.03 \pm 0.00b	5.00 \pm 0.42a	0.09 \pm 0.00b	ND	ND	
C20:3n3	ND	0.08 \pm 0.01	ND	ND	ND	

续表 1

脂肪酸	CAO	RO	PEO	PAO	HO-PEO
C20:4n6	ND	ND	0.07 ± 0.00b	ND	0.18 ± 0.02a
C22:2	ND	0.04 ± 0.03	ND	ND	ND
C20:5	0.03 ± 0.01d	0.16 ± 0.01b	ND	0.08 ± 0.00c	0.18 ± 0.03a
C24:1	0.11 ± 0.09b	0.27 ± 0.01a	0.01 ± 0.01c	ND	ND
C22:6n3	0.12 ± 0.12a	0.02 ± 0.01abc	0.05 ± 0.02ab	ND	0.01 ± 0.00bc
SFA	10.45 ± 1.18d	6.82 ± 0.04e	18.72 ± 0.29b	31.31 ± 0.25a	11.84 ± 0.30c
MUFA	80.39 ± 1.85a	63.53 ± 0.70b	48.51 ± 0.07d	53.33 ± 0.42c	80.04 ± 0.13a
PUFA	9.08 ± 1.27d	29.20 ± 0.45b	31.96 ± 0.24a	15.00 ± 0.23c	7.60 ± 0.08e

注:ND 表示未检出;同行数据不同小写字母表示差异显著($p < 0.05$)。下同

由表 1 可知,5 种植物油样品中的主要脂肪酸棕榈酸(C16:0)、硬脂酸(C18:0)、油酸(C18:1n9c)、亚油酸(C18:2n6c)和 α -亚麻酸(C18:3n3)的总含量均达到 90% 以上。5 种植物油中共检出 23 种脂肪酸,其中:棕榈油中月桂酸(C12:0,0.21%)、肉豆蔻酸(C14:0,0.80%)、棕榈酸(C16:0,27.06%)和棕榈油酸(C16:1,0.20%)含量最高,其 SFA 含量也最高,常作为煎炸用油;菜籽油中 γ -亚麻酸(C18:3n6,0.29%)、顺-11-二十碳烯酸(C20:1,2.24%)、 α -亚麻酸(C18:3n3,8.18%)、芥酸(C22:1n9,5.00%)、顺-11,14,17-二十碳三烯酸(C20:3n3,0.08%)、顺-13,16-二十二碳二烯酸(C22:2,0.04%)和神经酸(C24:1,0.27%)含量最高,可作为菜籽油的特异识别物质。亚油酸(C18:2n6c)作为人体必需脂肪酸,在 5 种植物油中的含量差异比较大,高油酸花生油中亚油酸含量(7.16%)最低,花生油中亚油酸含量(31.66%)最高。植物油中还含有少量高级饱和脂肪酸,5 种植物油中菜籽油的硬脂酸含量(C18:0,1.66%)最低,花生油的硬脂酸(C18:0,3.54%)、花生酸(C20:0,1.48%)和山嵛酸(C22:0,2.68%)含量最高,对掺假油样的分类鉴别具有指示作用。相对而言,高油酸花生油和油茶籽油的主要脂肪酸组成和含量都非常接近,高油酸花生油中山嵛酸(C22:0,2.21%)在油茶籽油中未检出,是两种油脂肪酸组成最大的区别。

2.2 低场核磁共振横向弛豫特性

5 种纯植物油的多组分弛豫图谱如图 1 所示。图 1 不同位置的弛豫峰代表 H 原子核受束缚的状态不同,峰宽反映了油样中三酰甘油等组分的性质^[13]。由图 1 可知,棕榈油、花生油和高油酸花生油均呈现出相似的三峰分布,而油茶籽油和菜籽油只能被识别出双峰,这可能是油脂复杂分子结构中双键的含量和分布影响了质子 NMR 响应的不均匀度^[14],使得不同油脂的弛豫峰个数不同。

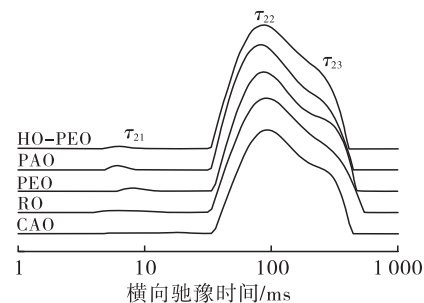


图 1 5 种纯植物油的多组分弛豫图谱

图 2 为掺假种类及掺假比例对油茶籽油单组分弛豫时间的影响。由图 2 可知,随着掺假比例的增加,CAO 中掺入 PAO、HO-PEO 样品的单组分弛豫时间(τ_{2w})总体呈线性减小的趋势[相关系数(R^2)分别为 0.832 3、0.938 2],CAO 中掺入 PEO、RO 样品的单组分弛豫时间(τ_{2w})呈线性增大的趋势(R^2 分别为 0.944 2、0.903 1)。

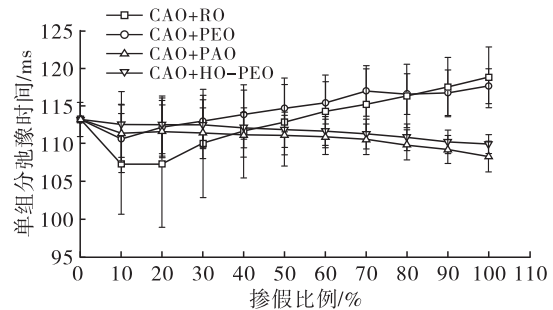


图 2 掺假种类及掺假比例对油茶籽油单组分弛豫时间的影响

5 种纯植物油的横向弛豫特性数据见表 2。由表 2 可知,5 种植物油的弛豫参数差异明显。油茶籽油和菜籽油的多组分弛豫数据中机器未识别出 τ_{23} 峰,因此 S_{22} 达到 98% 以上,菜籽油的 W_{22} 与其他油脂差异显著;花生油的 τ_{23} 、 W_{23} 与其他油脂差异显著;棕榈油的 τ_{2w} 与花生油差异显著;高油酸花生油的 P_{23} 与棕榈油差异显著,这些差异可作为识别各类油脂的特异性标志物。

表 2 5 种纯植物油的横向弛豫特性数据

项目	CAO	RO	PEO	PAO	HO-PEO
τ_{2W}/ms	114.18 ± 1.84b	118.83 ± 4.04a	117.66 ± 2.31a	108.33 ± 2.04c	109.98 ± 1.27c
τ_{21}/ms	13.99 ± 5.89a	15.12 ± 3.55a	11.76 ± 2.45a	10.79 ± 1.96a	11.32 ± 2.42a
τ_{22}/ms	86.98 ± 0.00ab	90.06 ± 6.13a	85.49 ± 3.27b	80.87 ± 3.05c	80.87 ± 3.05c
τ_{23}/ms	ND	ND	270.76 ± 13.29a	242.2 ± 9.27b	229.32 ± 13.65b
$S_{21}/\%$	0.70 ± 0.27b	0.99 ± 0.47ab	0.96 ± 0.14ab	1.07 ± 0.06a	1.15 ± 0.11a
$S_{22}/\%$	99.05 ± 0.15a	98.68 ± 0.22a	75.73 ± 3.27c	78.38 ± 2.80b	77.02 ± 2.12bc
$S_{23}/\%$	ND	ND	22.87 ± 2.41a	19.70 ± 1.19b	20.73 ± 1.78ab
P_{21}	18.67 ± 2.24b	24.08 ± 13.01ab	24.22 ± 10.30ab	29.62 ± 14.51ab	36.08 ± 21.22a
P_{22}	585.85 ± 8.66c	626.45 ± 56.95bc	650.89 ± 74.10b	681.61 ± 72.96ab	727.43 ± 56.88a
P_{23}	ND	ND	406.68 ± 57.77ab	394.68 ± 43.96b	465.36 ± 34.99a
W_{21}/ms	15.57 ± 3.55a	15.45 ± 3.47a	11.07 ± 4.13ab	8.40 ± 1.62b	11.65 ± 5.38ab
W_{22}/ms	396.92 ± 36.98b	470.63 ± 21.59a	168.85 ± 16.36c	163.145 ± 11.933c	156.68 ± 10.30c
W_{23}/ms	ND	ND	244.79 ± 8.18a	205.17 ± 14.50b	183.15 ± 7.27c

2.3 掺假油茶籽油的定性分析

2.3.1 PCA

为了简化数据集,本文采用 PCA 技术将各特征指标进行降维,使变量之间的关系更加清晰。为了更好地可视化,通过得分图和载荷图对不同纯植物

油进行分组,评估油茶籽油和其他植物油之间关键标记的差异。

将脂肪酸组成及横向弛豫特性数据作为输入变量对 5 种纯植物油进行分类,5 种纯植物油的 PCA 得分图和载荷图如图 3 所示。

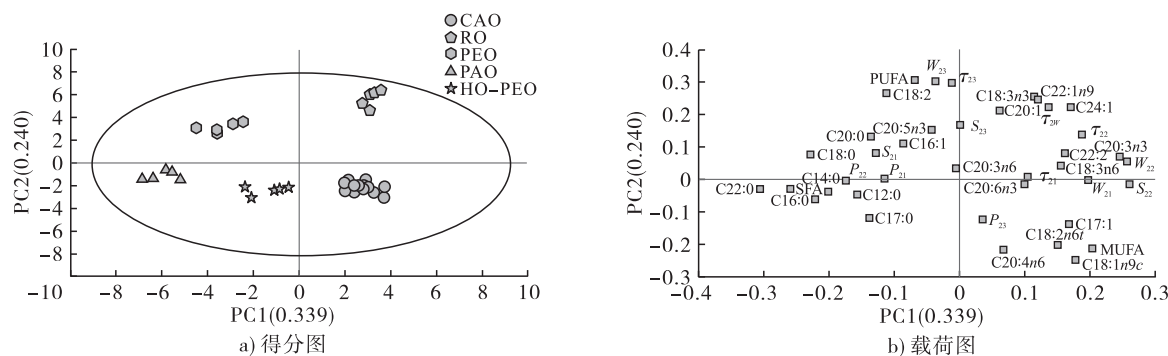


图 3 5 种纯植物油的 PCA 得分图和载荷图

由图 3a 可见,PC1 和 PC2 解释了数据集总变异的 57.9%,5 种纯植物油可清晰区分,油茶籽油和菜籽油分布于得分图的右半区域,而花生油、棕榈油、高油酸花生油则分布于得分图的左半区域。花生油在距离油茶籽油最远的位置,这是因为两者脂肪酸组成中的棕榈酸(C16:0)、硬脂酸(C18:0)、油酸(C18:1n9c)、亚油酸(C18:2n6c)、花生一烯酸(C20:1)等和横向弛豫参数中的 τ_{2W} 、 τ_{23} 、 S_{22} 、 S_{23} 、 P_{22} 、 P_{23} 、 W_{22} 、 W_{23} 的差异显著 ($p < 0.05$)。由图 3b 可见, W_{22} 、 S_{22} 及顺-11,14,17-二十碳三烯酸(C20:3n3)在 PC1 上有较大的正载荷值,山嵛酸(C22:0)、SFA 在 PC1 上有较大的负载荷值,PUFA、 W_{23} 及 τ_{23} 在 PC2 上有较大的正载荷值,花生四烯酸(C20:4n6)、油酸(C18:1n9c)在 PC2 上有较大的负载荷值。

2.3.2 PLS-DA

PLS-DA 是一种广泛应用于食品科学等领域的有监督模式识别模型,根据观察或测量到的若干变量值来判断研究对象如何分类的常用统计分析方法^[15-16]。本文以校准集建立 PLS-DA 模型,以 R_X^2 和 R_Y^2 衡量模型的整体分类能力。使用默认的 7 倍交叉验证对模型进行检验,结果以 Q_{cum}^2 表示,当 Q_{cum}^2 大于 0.5 时,说明模型具有良好的预测性,而当 Q_{cum}^2 接近于 1 时,说明模型的预测性能完美^[17]。通过 200 次随机置换检验来评估模型是否过拟合,当 R^2 和 Q^2 的截距分别小于 0.4 和 0.05 时即表示模型未过拟合。

基于油茶籽油和掺假油茶籽油的脂肪酸组成和横向弛豫特性数据建立 PLS-DA1 模型。油茶籽油及掺假油茶籽油的 PLS-DA1 得分图如图 4 所示。

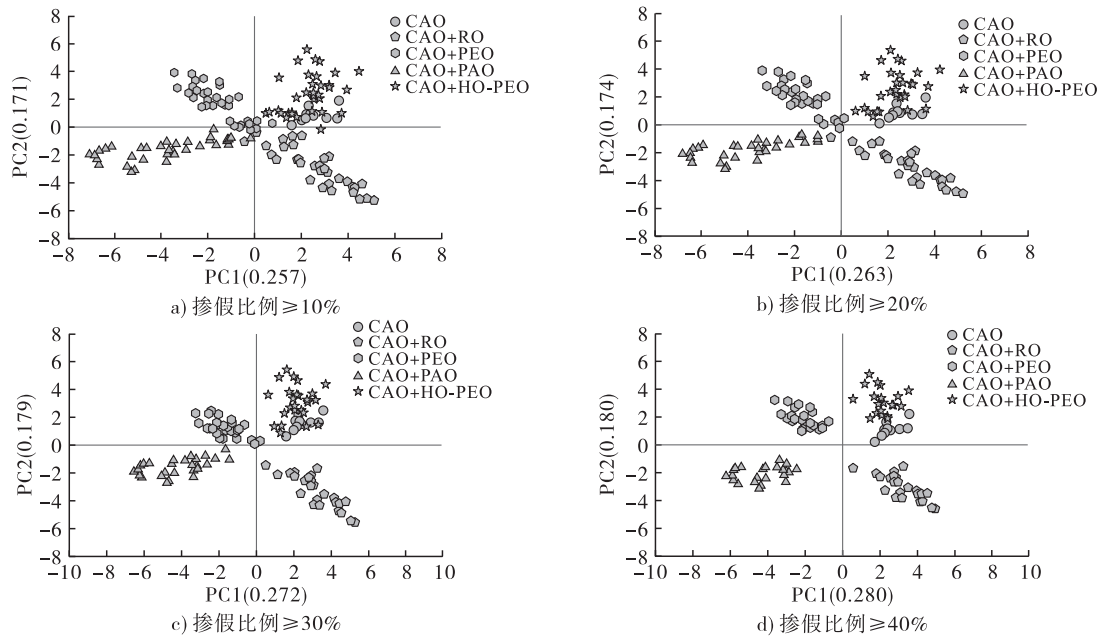


图4 油茶籽油及掺假油茶籽油的 PLS-DA1 得分图

由图4可知,纯油茶籽油(CAO)、掺入菜籽油的油茶籽油(CAO+RO)、掺入高油酸花生油的油茶籽油(CAO+HO-PEO)分布于得分图的右半区域,而掺入花生油的油茶籽油(CAO+PEO)、掺入棕榈油的油茶籽油(CAO+PAO)则分布于得分图的左半区域。当掺假比例在40%以上时,CAO与CAO+PEO、CAO+PAO、CAO+RO这3种掺假油的识别正确率可达100%。CAO、CAO+HO-PEO位于得分图的第一象限,当掺假比例大于或等于10%时,CAO与CAO+HO-PEO部分重叠,随着掺假比例

的提高,CAO与CAO+HO-PEO的重叠部分越来越少,说明掺假率高的样品更容易被识别。经计算,PLS-DA1模型的 R_x^2 、 R_y^2 分别为0.816和0.764, Q_{cum}^2 为0.698,表明模型拟合性和预测性能良好。PLS-DA1模型 R^2 和 Q^2 的截距分别为0.0806和-0.3020,说明模型未发生过拟合,具有较好的稳定性和预测性。

为进一步识别CAO与CAO+HO-PEO,建立PLS-DA2模型。CAO、CAO+HO-PEO的PLS-DA2得分图如图5所示。

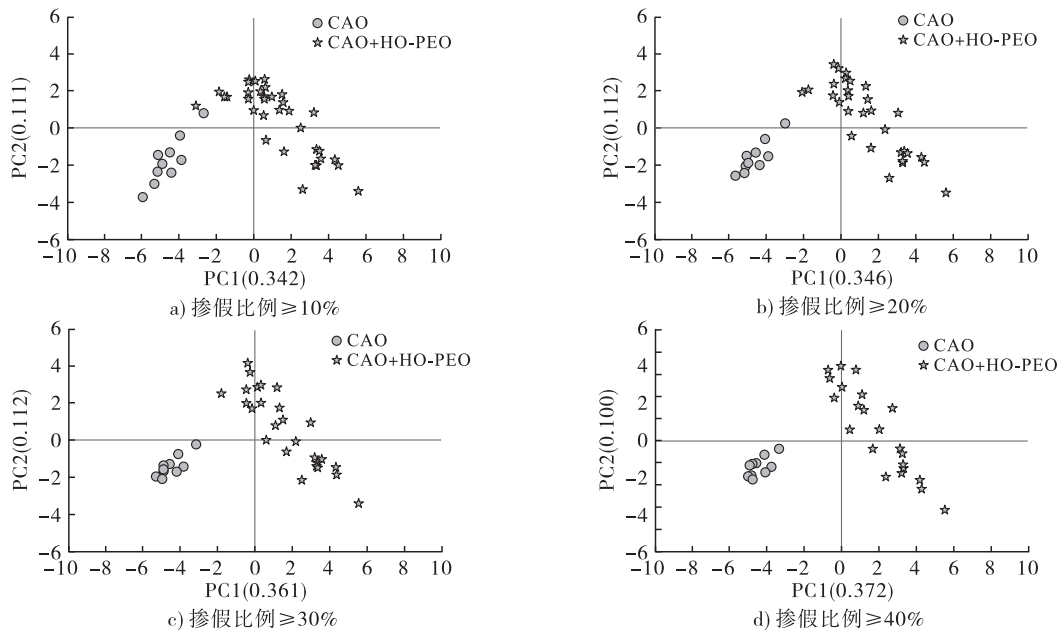


图5 CAO、CAO+HO-PEO的 PLS-DA2 得分图

由图5可见,CAO与CAO+HO-PEO可清晰区分,所有样品的识别正确率为100%。PLS-DA2

模型的 R_x^2 、 R_y^2 、 Q_{cum}^2 分别为0.514、0.907和0.816,表明模型拟合性和预测性能良好。PLS-DA2模型

的 R^2 和 Q^2 的截距分别为 0.298 0 和 -0.218 5, 说明模型没有过拟合。表 3 为 PLS - DA 模型对不同掺假比例油样的判别正确率。

表 3 PLS - DA 模型对不同掺假比例油样的判别正确率

项目	掺假比例 $\geq 10\%$		掺假比例 $\geq 20\%$		掺假比例 $\geq 30\%$		掺假比例 $\geq 40\%$	
	校准集	验证集	校准集	验证集	校准集	验证集	校准集	验证集
	数量	正确率/ %	数量	正确率/ %	数量	正确率/ %	数量	正确率/ %
PLS - DA1								
CAO	10	100.00	5	80.00	10	100.00	5	100.00
CAO + RO	33	100.00	17	100.00	29	100.00	16	100.00
CAO + PEO	33	100.00	17	100.00	29	100.00	16	100.00
CAO + PAO	34	100.00	16	100.00	31	100.00	14	100.00
CAO + HO - PEO	34	97.06	16	100.00	30	100.00	15	100.00
总体	144	99.30	71	98.59	129	100.00	66	100.00
PLS - DA2								
CAO	10	100.00	5	100.00	10	100.00	5	100.00
CAO + HO - PEO	34	100.00	16	100.00	30	100.00	15	100.00
总体	44	100.00	21	100.00	40	100.00	20	100.00

由表 3 可知:对于 PLS - DA1 模型,除了部分 CAO 和 CAO + HO - PEO 误判外,其他所有样品都能被准确识别,当掺假比例大于或等于 10% 时,校准集和验证集的判别正确率分别为 99.30% 和 98.59%,当掺假比例大于或等于 20% 时,CAO 与其他所有样品的判别正确率均为 100%,说明模型的识别性能优异;对于 PLS - DA2 模型,CAO 与 CAO + HO - PEO 的判别正确率均为 100%,可有效识别 CAO + HO - PEO。因此,建立的 PLS - DA 模型可有效区分纯油茶籽油和分别掺入菜籽油、花生油、棕榈油及高油酸花生油的油茶籽油。

2.4 掺假油茶籽油的定量分析

为进一步预测二元掺假油脂体系中非油茶籽油的

组分的含量,将脂肪酸组成、横向弛豫特性数据及实际掺假值结合 PLS,分别建立掺假量预测模型。PLS 模型的评价指标主要是校准集相关系数 (R^2)、均方根误差 (RMSEE) 以及验证集均方根误差 (RMSEP)。 R^2 接近于 1, RMSEE 和 RMSEP 值越小,说明模型的拟合性和准确性越高,模型越优秀。

为简化模型、减少工作量的同时保证模型的预测能力,基于掺假量预测模型的 VIP (variable importance in the projection) 值得分图,筛选出 VIP 值大于或等于 1 的变量,重新作为输入变量建立 PLS 模型。油茶籽油掺假油样 PLS 模型真实值与预测值的关系如图 6 所示,油茶籽油掺假油样 PLS 模型定量效果见表 4。

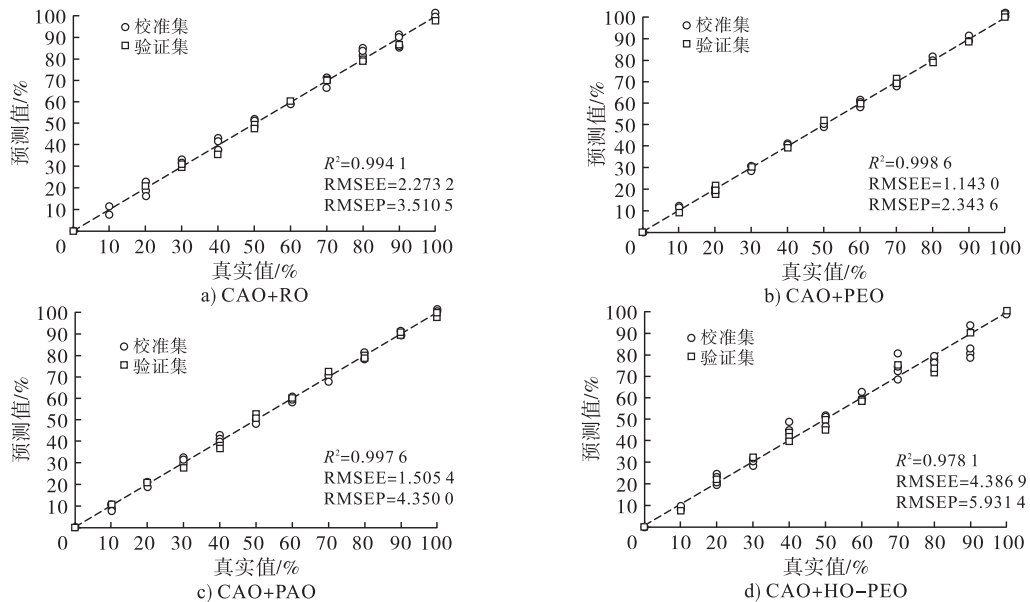


图 6 掺假油茶籽油 PLS 模型的真实值与预测值关系

表4 掺假油茶籽油 PLS 模型定量效果

油样	R_x^2	R_y^2	Q_{cum}^2
CAO + RO	0.894	0.994	0.990
CAO + PEO	0.921	0.999	0.994
CAO + PAO	0.971	0.998	0.995
CAO + HO - PEO	0.743	0.978	0.966

由图6可见,油茶籽油中掺入菜籽油、花生油、棕榈油和高油酸花生油掺假真实值与PLS模型预测值的相关系数分别为0.994 1、0.998 6、0.997 6、0.978 1, RMSEE分别为2.273 2、1.143 0、1.505 4和4.386 9, RMSEP分别为3.510 5、2.343 6、4.350 0和5.931 4,说明该模型可用于准确预测油茶籽油中掺假油脂的种类和掺假量。由表4可见,油茶籽油中掺入菜籽油、花生油、棕榈油和高油酸花生油的定量预测模型的 R_x^2 均大于0.7, R_y^2 和 Q_{cum}^2 均大于0.9,说明模型拟合良好,预测能力优秀。

3 结 论

本文采用GC测定了5种植物油(油茶籽油、菜籽油、花生油、棕榈油、高油酸花生油)的脂肪酸组成,采LF-NMR测定了5种植物油横向弛豫特性,再结合PCA、PLS-DA以及PLS等化学计量学方法构建了掺假油茶籽油的种类鉴别及掺假量预测模型,所建模型具有分析结果准确、可操作性强等优点。

参考文献:

- [1] NESPECA M G, MUNHOZ J F V L, FLUMIGNAN D L, et al. Rapid and sensitive method for detecting adulterants in gasoline using ultra-fast gas chromatography and partial least square discriminant analysis[J]. *Fuel*, 2018, 215: 204-211.
- [2] CAMPMAJÓ G, SAEZ-VIGO R, SAURINA J, et al. High-performance liquid chromatography with fluorescence detection fingerprinting combined with chemometrics for nut classification and the detection and quantitation of almond-based product adulterations [J/OL]. *Food Control*, 2020, 114: 107265 [2022-10-14]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107265>.
- [3] WANG Q, LI L, DING W, et al. Adulterant identification in mutton by electronic nose and gas chromatography-mass spectrometer[J]. *Food Control*, 2019, 98: 431-438.
- [4] HOU X, WANG G, WANG X, et al. Rapid screening for hazelnut oil and high-oleic sunflower oil in extra virgin olive oil using low-field nuclear magnetic resonance relaxometry and machine learning[J]. *J Sci Food Agric*, 2021, 101(6): 2389-2397.
- [5] SEMENOV V, VOLKOV S, KHAYDUKOVA M, et al. Determination of three quality parameters in vegetable oils using potentiometric e-tongue[J]. *J Food Compos Anal*, 2019, 75: 75-80.
- [6] DU Q W, ZHU M T, SHI T, et al. Adulteration detection of corn oil, rapeseed oil and sunflower oil in camellia oil by in situ diffuse reflectance near-infrared spectroscopy and chemometrics[J/OL]. *Food Control*, 2021, 121: 107577 [2022-10-14]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107577>.
- [7] FARAH J S, CAVALCANTI R N, GUIMARÃES J T, et al. Differential scanning calorimetry coupled with machine learning technique: an effective approach to determine the milk authenticity [J/OL]. *Food Control*, 2021, 121: 107585 [2022-10-14]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107585>.
- [8] SHI T, WU G C, JIN Q Z, et al. Detection of camellia oil adulteration using chemometrics based on fatty acids GC fingerprints and phytosterols GC-MS fingerprints [J]. *Food Chem*, 2021, 352(1/2): 1-10.
- [9] 王欣,傅利斌.基于低场二维核磁共振的油茶籽油鉴别与掺兑检测[J].*农业机械学报*,2021,52(3):331-340,372.
- [10] UNCU O, OZEN B. A comparative study of mid-infrared, UV-visible and fluorescence spectroscopy in combination with chemometrics for the detection of adulteration of fresh olive oils with old olive oils[J]. *Food Control*, 2019, 105: 209-218.
- [11] 油茶籽油:GB/T 11765—2018[S].北京:中国标准出版社,2018.
- [12] 俞玥,宋嘉慧,鲁玉杰,等.食用植物油掺伪鉴别技术研究进展[J].*食品安全质量检测学报*,2021,12(13):5153-5161.
- [13] WANG J, LIU C, SUN D. Study on relationship between polar compounds in fried camellia seed oil and LF-NMR properties[J]. *J Food Nutr Res*, 2018, 6(7): 433-438.
- [14] 成实,王欣,刘宝林.油酸甘油酯体系的低场核磁共振弛豫特性研究[J].*波谱学杂志*,2018,35(2):243-254.
- [15] 连思雨,谢瑜杰,张紫娟,等.多元分析结合化学计量学方法快速判别宁夏和青海枸杞[J].*食品与发酵工业*,2020,46(13):250-254.
- [16] 刘星,张其才,姚春霞,等.崇明老白酒产地溯源判别[J].*食品与机械*,2020,36(11):77-82,96.
- [17] TRIBA M N, MOYEC L L, AMATHIEU R, et al. PLS/OPLS models in metabolomics: the impact of permutation of dataset rows on the K-fold cross-validation quality parameters[J]. *Mol Biosyst*, 2015, 11(1): 13-19.