

油脂安全

基于特征脂肪酸和不同等价碳数甘油三酯的油茶籽油掺伪鉴别模型的建立

周波¹,冯纳¹,廖泽鹏^{1,2},刘剑波²,钟海雁¹

(1. 中南林业科技大学 食品科学与工程学院,长沙 410004; 2. 岳阳市食品质量监督检验中心,湖南 岳阳 414000)

摘要:基于特征脂肪酸,棕榈酸/硬脂酸、油酸/硬脂酸、亚油酸/油酸以及不同等价碳数甘油三酯的含量等14个指标,运用主成分分析和Fisher判别分析方法,建立油茶籽油掺伪棕榈油、葵花籽油、米糠油、大豆油、花生油和棉籽油的掺伪鉴别模型。结果表明:所建模型都能完全准确识别掺伪20%及以上的掺伪油脂的掺伪量和种类,判别准确率为96.22%。研究表明基于植物油在特征脂肪酸和不同等价碳数甘油三酯的含量的差异,运用PCA建立的掺伪鉴别模型具有一定的可行性。

关键词:油茶籽油;主成分分析;脂肪酸;甘油三酯;掺伪鉴别模型

中图分类号:O657.3;TS227

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)11-0073-08

Establishment of oil – tea camellia seed oil adulteration model based on characteristic fatty acids and different equivalent carbon of triglycerides

ZHOU Bo¹, FENG Na¹, LIAO Zepeng^{1,2}, LIU Jianbo², ZHONG Haiyan¹

(1. School of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. Center of Yueyang Food Quality and Safety Supervision and Inspection, Yueyang 414000, Hunan, China)

Abstract: Based on characteristic fatty acid, equivalent carbon number of triglycerides (ECN) and ratios of palmitic acid to stearic acid, oleic acid to stearic acid and linoleic acid to oleic acid, the model of oil – tea camellia seed oil adulterated with palm oil, sunflower seed oil, rice bran oil, soybean oil, peanut oil and cottonseed oil was established by principal component analysis (PCA) and Fisher distinguish analysis method, respectively. The results showed that more than 20% of adulteration amount and kind of adulteration oil could be distinguished accurately, and the accuracy was 96.22%. The research indicated that it was feasible for the adulteration identification model of oil – tea camellia seed oil established by PCA method according to the characteristic fatty acid and different ECN.

Key words: oil – tea camellia seed oil; principal component analysis; fatty acid; triglycerides; adulteration identification model

油茶籽油是我国特有的木本油脂,因其脂肪酸

组成合理,富含多种功能性成分,具有较高的营养价值^[1-3],受到越来越多消费者的青睐。因其市场价格远高于其他品种植物油,导致以次充好、掺杂使假、以假顶真的现象非常多。为了保护合法生产经营者和消费者的权益,建立科学、快速、有效的油茶籽油掺伪检测方法尤为迫切。

由于掺伪油脂的种类多、掺伪手段复杂,给油脂掺伪分析检验带来很大困难^[4]。目前国内外主要是基于不同的设备和方法学对食用植物油掺伪进行研究。基于植物油特征挥发性物质^[5-8]和脂肪

收稿日期:2018-01-31;修回日期:2018-06-22

基金项目:湖南省科技计划农村领域重点研发项目(2016NK2145);湖南省食品药品监督管理局食品药品安全科技项目(湘食药科 R201817);湖南省林业厅项目(XLB201618)

作者简介:周波(1978),男,副教授,博士,主要从事木本油脂加工研究(E-mail) zhb78@126.com。

通信作者:钟海雁,教授,博士(E-mail) zhonghaiyan631210@126.com。

酸^[9]的种类及相对含量的气质联用法;采用近红外光谱结合4种不同的模式识别方法^[10-11]以及电子鼻^[12];选用理化指标作为变量,运用主成分分析和判别分析^[13-14]等建立的掺伪模型,基本都可以实现掺伪鉴别准确率97%以上。但这些模型选用的特征指标受加工等因素的影响很大,造成模型的实际可行性差。针对此,很多研究者选用较稳定的特征成分脂肪酸作为参数建立掺伪鉴别模型。根据食用油脂脂肪酸含量分布情况^[15];油脂中的脂肪酸组成和含量^[16]及相互之间的比例^[17-18]建模,这些模型虽然具有一定的可行性,但仅以脂肪酸组成为特征成分过于单调。所以有些研究者把脂肪酸和甘油三酯结合起来进行相关掺伪鉴别模型建立的研究。如采取全脂肪酸以及sn-2脂肪酸结合判别分析法和甘油三酯结合判别分析法研究了米糠调和油的识别模式^[19];通过主成分分析、目标因子分析、偏最小二乘回归分析法对掺伪橄榄油进行定性定量^[20];采用近红外光谱与中红外光谱结合SIMCA法和PLS法定性、定量油茶籽油中掺伪大豆油样品^[21];通过反向液相法分析甘油三酯鉴别橄榄油中掺伪的菜籽油^[22];通过脂肪酸和甘油三酯组成不同甄别伊朗的

橄榄油^[23]。

以上所述油脂掺伪分析,大多局限于对一类油脂的单一样品进行分析,而没有考虑到品种和产地等因素对油脂成分含量及品质的影响。掺伪模型应该具有特征性和独特性,所选用的特征参数应不会因加工手段不同而变化很大,应该基于品种以及地域环境不同而不同。而脂肪酸结合甘油三酯组成和含量变化符合这些要求,尤其是不同等价碳数的甘油三酯。本文以此为依据,选取不同品种及产地的普通油茶籽,基于植物油在特征脂肪酸、不同等价碳数甘油三酯含量的差异,运用主成分分析和Fisher判别分析方法,建立油茶籽油掺伪棕榈油、葵花籽油、米糠油、大豆油、花生油和棉籽油的掺伪模型,为油茶籽油的掺伪判别提供一定的理论依据和参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

53个油茶籽油样品信息见文献[24]。米糠油、棕榈油、葵花籽油、大豆油、花生油、棉籽油脂肪酸和不同等价碳数甘油三酯的信息见文献[20, 25]。各种植物油脂肪酸和甘油三酯的组成和含量见表1。

表1 各种植物油脂肪酸和甘油三酯的组成和含量

油脂	脂肪酸含量/%					甘油三酯含量/%					
	棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	ECN40	ECN42	ECN44	ECN46	ECN48	ECN50
米糠油	20.08	2.03	43.44	33.51	0.95	0.70	20.87	25.91	22.11	29.78	0.62
棕榈油	38.05	3.70	45.94	12.09	0.22	0.00	0.00	1.28	17.38	80.14	1.20
葵花籽油	8.10	3.25	27.83	60.78	0.05	0.00	28.39	44.29	19.77	7.55	0.00
大豆油	10.55	4.29	20.72	52.87	11.57	6.70	28.81	34.61	20.22	8.19	0.84
花生油	12.71	3.63	42.97	40.58	0.11	0.00	2.73	26.26	40.09	29.71	1.31
棉籽油	24.44	2.51	19.48	53.32	0.25	0.00	23.05	49.42	23.62	3.90	0.00
油茶籽油	8.04	1.79	82.71	6.97	0.50	0.02	0.07	0.51	5.59	91.61	2.19

1.2 实验方法

1.2.1 油茶籽油掺伪油脂模型的设计

设计油茶籽油($n=53$)中分别掺入梯度为0~80%的米糠油、棕榈油、葵花籽油、大豆油、花生油、棉籽油的掺伪模型。

1.2.2 脂肪酸组成和含量的分析

根据文献[26]中的方法进行脂肪酸组成和含量的分析。

1.2.3 甘油三酯sn-2脂肪酸的分析

根据GB/T 24894—2010方法对甘油三酯中sn-2脂肪酸进行分析。

1.2.4 数据处理

根据表1中单一油脂的脂肪酸和甘油三酯的含量,计算出不同掺伪量掺伪油茶籽油样品中的脂肪

酸、甘油三酯、棕榈酸/硬脂酸(A)、油酸/硬脂酸(B)和亚油酸/油酸(C)共14个指标,用SPSS 17.0进行主成分(PCA)分析和判别分析。

2 结果与分析

2.1 油茶籽油掺伪检测PCA模型的建立

2.1.1 油茶籽油掺伪棕榈油的PCA检测

53个不同品种的油茶籽油分别掺伪0%、15%、20%、40%、60%、80%的棕榈油,所得数据经PCA分析后,得到特征值和方差贡献率,见表2。主成分分析得到的初始因子载荷矩阵见表3。

从表2可以看出,第1主成分的贡献率为62.515%,第2主成分的贡献率为16.692%,第3主成分的贡献率为7.510%,这3个主成分的累积方差贡献率为86.717%,且特征值 λ_1 、 λ_2 、 λ_3 均大于

1。由表3可知,棕榈酸、油酸、亚油酸、亚油酸/油酸、ECN40、ECN42和ECN50在第1主成分上的载荷较高,硬脂酸、棕榈酸/硬脂酸、油酸/硬脂酸及ECN48在第2主成分的载荷较高,硬脂酸、油酸/硬脂酸、棕榈酸/硬脂酸、ECN44、ECN46和ECN48在第3主成分上的载荷较高。提取的这3个主成分指标可反映样本和14个指标的信息。

将不同掺伪量掺伪油茶籽油共371份样品的14个指标标准化后的数据进行主成分的函数计算,

得主成分1、主成分2和主成分3的得分,如图1所示。从图1A、图1C可以看出,当掺伪量为15%时,有少量样品无法与纯油茶籽油区分,油茶籽油掺伪20%及以上的棕榈油时,均可通过PCA模型得以识别,准确率高达100%,且0%、20%、40%、60%、80%的掺伪量之间区分特别明显。棕榈油掺伪量为15%和20%时无法区别开来,说明该模型更适用于判别油茶籽油是否掺伪及掺伪量的大概范围,但对于具体的掺伪量却无法准确判别。

表2 主成分分析得到的特征值和方差贡献率

主成分	棕榈油			葵花籽油			米糠油		
	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%
1	8.752	62.515	62.515	8.863	63.308	63.308	10.864	77.598	77.598
2	2.337	16.692	79.206	2.576	18.402	81.710	2.152	15.371	92.969
3	1.051	7.510	86.717	1.992	14.225	95.935	0.554	3.960	96.929
4	0.859	6.139	92.856	0.304	2.169	98.105	0.305	2.182	99.111
5	0.482	3.443	96.298	0.156	1.117	99.222	0.053	0.378	99.489
6	0.261	1.863	98.161	0.050	0.355	99.577	0.035	0.252	99.741
7	0.167	1.192	99.353	0.034	0.241	99.818	0.016	0.111	99.852
8	0.055	0.392	99.745	0.015	0.111	99.929	0.013	0.093	99.946
9	0.02	0.144	99.889	0.006	0.045	99.974	0.005	0.036	99.982
10	0.01	0.071	99.959	0.003	0.020	99.994	0.002	0.013	99.995
11	0.005	0.033	99.992	0.001	0.006	100.000	0.001	0.005	100.000
12	0.001	0.007	99.999	5.75E-06	4.11E-05	100.000	1.42E-05	0	100.000
13	8.55E-05	0.001	100.000	2.55E-06	1.82E-05	100.000	4.32E-06	3.09E-05	100.000
14	2.281E-09	1.629E-08	100.000	1.012E-09	7.232E-09	100.000	1.85E-09	1.32E-08	100.000

主成分	花生油			大豆油			棉籽油		
	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%
1	9.979	71.280	71.280	11.518	82.274	82.274	10.290	73.503	73.503
2	2.086	14.902	86.182	1.826	13.043	95.317	1.850	13.216	86.720
3	0.773	5.523	91.704	0.429	3.063	98.380	0.868	6.202	92.922
4	0.620	4.428	96.132	0.124	0.883	99.263	0.657	4.695	97.616
5	0.441	3.148	99.280	0.051	0.363	99.626	0.237	1.696	99.312
6	0.048	0.340	99.620	0.028	0.200	99.826	0.042	0.302	99.614
7	0.028	0.201	99.821	0.016	0.114	99.940	0.025	0.177	99.791
8	0.013	0.094	99.915	0.006	0.040	99.980	0.020	0.140	99.930
9	0.008	0.057	99.972	0.002	0.014	99.993	0.006	0.041	99.971
10	0.003	0.021	99.993	0.001	0.006	100.000	0.003	0.020	99.991
11	0.001	0.006	100.000	1.637E-05	0.000	100.000	0.001	0.009	100.000
12	4.423E-05	0.000	100.000	4.637E-06	3.312E-05	100.000	3.784E-06	2.703E-05	100.000
13	5.144E-06	3.674E-05	100.000	2.524E-06	1.803E-05	100.000	2.066E-06	1.476E-05	100.000
14	2.143E-09	1.531E-08	100.000	7.907E-10	5.648E-09	100.000	7.909E-10	5.649E-09	100.000

2.1.2 油茶籽油掺伪葵花籽油的PCA检测

53个不同品种的油茶籽油分别掺伪0%、15%、20%、40%、60%、80%的葵花籽油,经PCA分析后,得到特征值和方差贡献率,见表2。由表2可以看出,第1主成分的贡献率为63.308%,第2主成分的贡献率为18.402%,第3主成分的贡献率为

14.225%,这3个主成分的累积方差贡献率为95.935%,已含样本的绝大部分信息,且特征值 λ_1 、 λ_2 、 λ_3 均大于1。主成分分析得到的初始因子载荷矩阵见表3。从表3可知,硬脂酸、油酸、亚油酸、油酸/硬脂酸、亚油酸/油酸和ECN40、ECN42、ECN50在第1主成分上的载荷较高,棕榈酸、亚麻酸、棕榈

酸/硬脂酸在第 2 主成分的载荷较高, ECN44、ECN46 和 ECN48 在第 3 主成分上的载荷较高。因此,提取的这 3 个主成分指标基本上可以反映样本和 14 个指标的信息。将不同掺伪量油茶籽油共 371 份样品的 14 个指标标准化后的数据进行主成分的函数计算,可得主成分 1、主成分 2 和主成分 3

的得分(见图 1B 和图 1D)。当掺伪量为 15% 时,有少量掺伪样品无法与纯油茶籽油区分开,油茶籽油 20% 以上掺伪量的葵花籽油时,均可通过 PCA 模型得以识别,准确率高达 100%,且 0%、20%、40%、60%、80% 的掺伪量之间区分明显。

表 3 主成分分析得到的初始因子载荷矩阵

掺伪油样	初始因子	载荷						
		棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	A	B
棕榈油	1	0.985	0.781	-0.991	0.859	-0.443	-0.478	-0.447
	2	-0.126	-0.528	0.080	0.289	0.139	0.576	0.754
	3	-0.036	0.295	0.006	0.026	0.036	0.474	0.389
葵花籽油	1	0.067	0.817	-0.987	0.981	0.089	0.156	0.991
	2	0.853	0.031	-0.077	-0.056	0.901	0.902	0.003
	3	0.373	-0.550	-0.109	0.161	-0.387	-0.374	0.095
米糠油	1	0.992	0.156	-0.997	0.995	0.687	0.994	0.994
	2	-0.031	0.972	-0.018	-0.003	0.074	0.054	0.061
大豆油	1	0.816	0.911	-0.996	0.995	0.996	0.997	0.997
	2	0.456	-0.386	-0.056	0.063	0.019	0.021	0.021
花生油	1	0.920	0.868	-0.988	0.987	-0.596	-0.560	0.995
	2	0.313	-0.469	-0.109	0.114	-0.064	0.208	0.069
棉籽油	1	0.994	0.502	-0.996	0.996	-0.422	-0.552	0.998
	2	0.061	-0.845	-0.015	0.025	-0.035	0.276	-0.017

掺伪油样	初始因子	载荷						
		C	ECN40	ECN42	ECN44	ECN46	ECN48	ECN50
棕榈油	1	0.834	0.962	-0.955	-0.585	0.774	-0.633	0.976
	2	0.466	0.218	-0.185	-0.537	0.347	0.568	0.044
	3	0.236	0.084	-0.159	0.330	-0.417	-0.464	-0.002
葵花籽油	1	0.979	0.935	-0.990	-0.740	-0.533	-0.799	0.978
	2	-0.106	0.077	-0.002	0.032	0.363	0.228	0.104
	3	0.148	0.264	-0.122	-0.521	0.747	0.521	0.077
米糠油	1	0.995	0.978	-0.996	-0.744	0.771	-0.593	0.992
	2	0.052	-0.083	-0.035	0.455	-0.597	-0.786	0.027
大豆油	1	0.997	0.997	0.950	-0.997	-0.616	-0.476	-0.775
	2	0.029	0.209	-0.046	-0.564	0.853	0.603	0.054
花生油	1	0.995	0.995	0.983	-0.992	-0.432	-0.338	-0.746
	2	0.068	0.143	-0.091	-0.669	0.898	0.628	0.095
棉籽油	1	0.998	0.967	-0.997	-0.801	0.706	-0.735	0.991
	2	-0.012	0.143	-0.007	-0.411	0.670	0.644	0.015

2.1.3 油茶籽油掺伪米糠油、大豆油、花生油、棉籽油的 PCA 检测

53 个不同品种的油茶籽油分别掺伪 0%、5%、20%、25%、40%、60%、80% 的米糠油,经 PCA 分析后,得到特征值和方差贡献率,见表 2。由表 2 可以看出,第 1 主成分贡献率为 77.598%,第 2 主成分贡献率为 15.371%,这 2 个主成分的累积方差贡献率为 92.969%。主成分分析得到的初始因子载荷矩阵见表 3。从表 3 可知,棕榈酸、油酸、亚油

酸、棕榈酸/硬脂酸、油酸/硬脂酸、亚油酸/油酸和 ECN40、ECN42、ECN50 在第 1 主成分上的载荷较高,硬脂酸及 ECN48 在第 2 主成分的载荷较高。因此,提取的这 2 个主成分指标基本上可以反映样本和 14 个指标的信息。将不同掺伪量油茶籽油样品的 14 个指标标准化后的数据带入到主成分的函数表达式中,可得主成分 1 和主成分 2 的得分(见图 2A),当米糠油掺伪量为 5% 时,无法与纯油茶籽油完全区分开,油茶籽油掺伪 20% 以上的米糠油时,

均可通过 PCA 模型得以识别,准确率达 100%,且 0%、20%、40%、60%、80% 的掺伪量之间区分明显。

53 个不同品种的油茶籽油分别掺伪不同量的大豆油、花生油、棉籽油后,脂肪酸和甘油三酯的数据标准化、经 PCA 分析后,提取的这 2 个主成分指标基本上可以反映出各样本和 14 个指标的信息,建

立的油茶籽油掺伪大豆油、花生油、棉籽油的主成分 1 和主成分 2 的得分图(见图 2B,图 2C 和图 2D)表明,除了少数样品外,纯油茶籽油均能与 10% 的掺伪油区分,能够与 15% 的掺伪油完全区分;油茶籽油掺伪花生油、棉籽油时,能识别出掺伪量 15% 以上的油茶籽油,准确率达 100%。

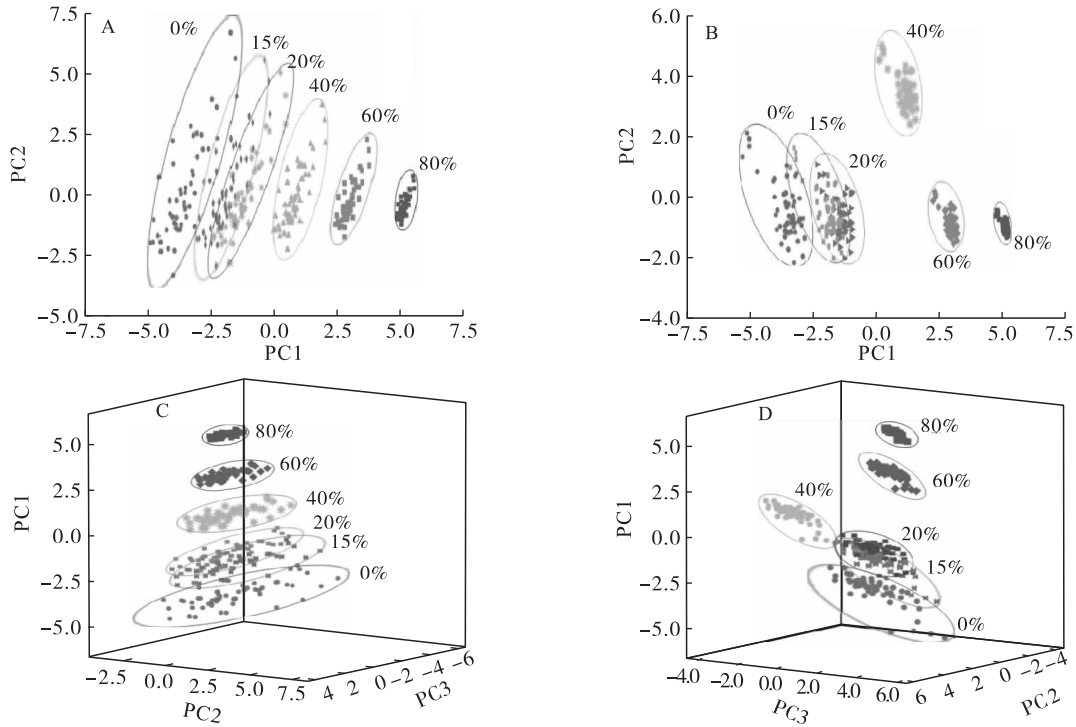


图 1 油茶籽油掺伪棕榈油(A,C)和葵花籽油(B,D)主成分 PC1-PC2 和 PC1-PC2-PC3 得分图

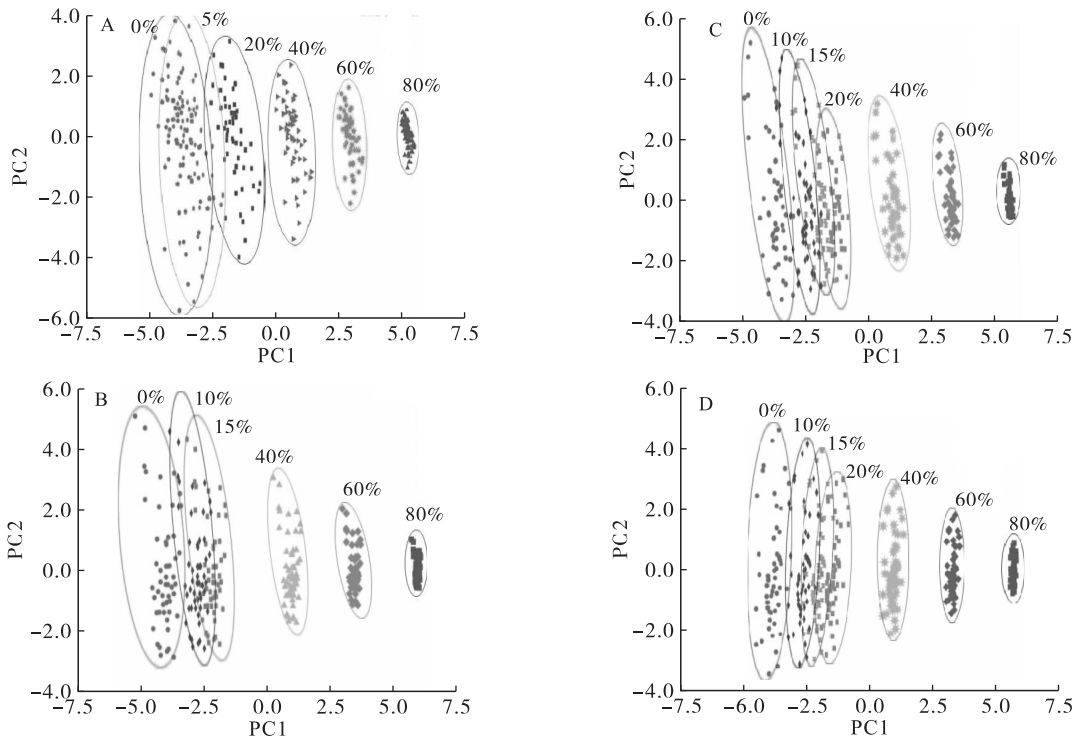


图 2 油茶籽油掺伪米糠油(A)、大豆油(B)、花生油(C)和棉籽油(D)的主成分 PC1-PC2 得分图

2.2 油茶籽油掺伪检测 DA 模型的建立

将 53 种油茶籽油命名为类型 1, 编号 C1 ~

C53, 掺入 9 种不同掺伪量的米糠油、棕榈油、大豆油、葵花籽油、花生油、棉籽油的油茶籽油分别命名

为类型2(MK1~MK9)、类型3(ZL1~ZL9)、类型4(DD1~DD9)、类型5(KH1~KH9)、类型6(HS1~HS9)和类型7(MZ1~MZ9)。将7类不同的油脂共计107个样品的14个指标的数据代入到SPSS 17.0,选择步进式判别分析,结果见图3。

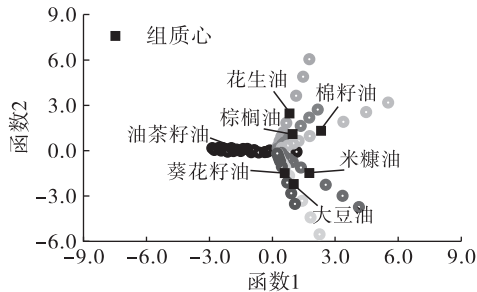


图3 典型判别分析

由图3可知,纯油茶籽油与各类掺伪油之间没有重叠。进一步分析可得7个线性判别函数,见公式1~公式7。

$$Y_1 = 34.902X_1 + 28.123X_2 + 148.864X_3 - 10.036X_4 + 68.001X_5 + 16.947X_6 - 19.262X_7 - 2078.728 \quad (1)$$

$$Y_2 = 36.390X_1 + 29.457X_2 + 145.130X_3 - 8.181X_4 + 65.557X_5 + 15.182X_6 - 14.169X_7 - 2058.964 \quad (2)$$

$$Y_3 = 35.667X_1 + 27.438X_2 + 146.721X_3 - 9.671X_4 + 67.046X_5 + 16.950X_6 - 14.983X_7 - 2047.186 \quad (3)$$

$$Y_4 = 34.955X_1 + 28.029X_2 + 153.726X_3 - 9.847X_4 + 67.970X_5 + 16.883X_6 - 15.110X_7 - 2084.391 \quad (4)$$

$$Y_5 = 33.788X_1 + 27.139X_2 + 142.934X_3 - 8.701X_4 + 66.842X_5 + 16.967X_6 - 15.327X_7 - 2004.899 \quad (5)$$

$$Y_6 = 34.647X_1 + 28.061X_2 + 147.809X_3 - 12.060X_4 + 67.297X_5 + 15.792X_6 - 14.355X_7 - 1986.245 \quad (6)$$

$$Y_7 = 36.784X_1 + 29.246X_2 + 153.862X_3 - 10.849X_4 + 71.552X_5 + 17.618X_6 - 15.143X_7 - 2269.959 \quad (7)$$

式中: $Y_1 \sim Y_7$ 分别为油茶籽油、米糠油、棕榈油、大豆油、葵花籽油、花生油、棉籽油的判别方程式; $X_1 \sim X_7$ 分别为棕榈酸、油酸、ECN40、ECN42、ECN44、ECN48、亚油酸/油酸,将掺伪油中的各指标带入到上述方程式,其中归属于Y值最大的一类,验证结果见表4。

表4 不同类型油脂判别结果

编号	掺伪量/%	实际组	预测组	编号	掺伪量/%	实际组	预测组	编号	掺伪量/%	实际组	预测组	编号	掺伪量/%	实际组	预测组
C1	0	1	1	C28	0	1	1	MK3	60	2	2	KH3	60	5	5
C2	0	1	1	C29	0	1	1	MK4	40	2	2	KH4	40	5	4**
C3	0	1	1	C30	0	1	1	MK5	30	2	2	KH5	30	5	5
C4	0	1	1	C31	0	1	1	MK3	20	2	2	KH6	20	5	5
C5	0	1	1	C32	0	1	1	MK7	15	2	2	KH7	15	5	5
C6	0	1	1	C33	0	1	1	MK8	10	2	1**	KH8	10	5	1**
C7	0	1	1	C34	0	1	1	MK9	5	2	1**	KH9	5	5	1**
C8	0	1	1	C35	0	1	1	ZL1	100	3	3	HS1	100	6	6
C9	0	1	1	C36	0	1	1	ZL2	80	3	3	HS2	80	6	6
C10	0	1	1	C37	0	1	1	ZL3	60	3	3	HS3	60	6	6
C11	0	1	2**	C38	0	1	1	ZL4	40	3	3	HS4	40	6	6
C12	0	1	1	C39	0	1	5**	ZL5	30	3	3	HS5	30	6	6
C13	0	1	1	C40	0	1	1	ZL6	20	3	3	HS6	20	6	6
C14	0	1	1	C41	0	1	1	ZL7	15	3	1**	HS7	15	6	1**
C15	0	1	1	C42	0	1	1	ZL8	10	3	1**	HS8	10	6	1**
C16	0	1	1	C43	0	1	1	ZL9	5	3	1**	HS9	5	6	1**
C17	0	1	1	C44	0	1	1	DD1	100	4	4	MZ1	80	7	7
C18	0	1	1	C46	0	1	1	DD2	80	4	4	MZ2	80	7	7
C19	0	1	1	C47	0	1	1	DD3	60	4	4	MZ3	60	7	7
C20	0	1	1	C48	0	1	1	DD4	40	4	4	MZ4	40	7	7
C21	0	1	1	C49	0	1	1	DD5	30	4	4	MZ5	30	7	7
C22	0	1	1	C50	0	1	1	DD6	20	4	4	MZ6	20	7	7

续表 4

编号	掺伪量/%	实际组	预测组	编号	掺伪量/%	实际组	预测组	编号	掺伪量/%	实际组	预测组	编号	掺伪量/%	实际组	预测组
C23	0	1	1	C51	0	1	1	DD7	15	4	1**	MZ7	15	7	7
C24	0	1	1	C52	0	1	1	DD8	10	4	1**	MZ8	10	7	1**
C25	0	1	1	C53	0	1	1	DD9	5	4	1**	MZ9	5	7	1**
C26	0	1	1	MK1	100	2	2	KH1	100	5	5				
C27	0	1	1	MK2	80	2	2	KH2	80	5	5				

由表 4 可知,53 个油茶籽油有 51 个识别正确,其中 C11 号纯油茶籽油被误判为米糠油,由于 C11 号油茶籽油与其他油茶籽油的脂肪酸组成差别较大,在判别公式的计算得分中偏向于米糠油;C39 号误判为葵花籽油。纯油茶籽油的识别率达 96.22%;当油茶籽油掺伪米糠油的量在 10% 及以下时,被误判为纯油茶籽油,当掺伪量在 15% 及以上时,即可被识别为掺伪油茶籽油,油茶籽油掺伪米糠油的准确率为 77.80%;当油茶籽油掺伪棕榈油的量在 15% 及以下时,被误判为纯油茶籽油,当掺伪量在 20% 及以上时,即可被识别为掺伪油茶籽油;当油茶籽油掺伪大豆油的量在 15% 及以下时,被误判为纯油茶籽油,掺伪量在 20% 及以上时,即可被识别为掺伪油茶籽油;油茶籽油掺伪葵花籽油时,有 1 个被误判为掺伪大豆油,5%~10% 掺伪量被误判为纯油茶籽油,可见葵花籽油掺伪量 15% 及以上能被识别,花生油掺伪量在 15% 及以下被误判为纯油茶籽油,掺伪量在 20% 及以上时能被识别;棉籽油掺伪量在 10% 及以下被误判为纯油茶籽油,掺伪量在 15% 及以上时能被识别。

3 结论

基于脂肪酸以及不同等价碳数甘油三酯的 14 个指标进行分析,通过主成分分析和 Fisher 判别分析方法建立了掺伪棕榈油、葵花籽油、米糠油、大豆油、花生油和棉籽油的油茶籽油鉴别模型。结果表明,当掺伪量高于 20% 时,模型能完全识别掺伪油脂种类和掺伪量。基于特征脂肪酸和不同等价碳数甘油三酯的含量,运用 PCA 方法建立的油茶籽油掺伪模型,在一定程度上能很好地辨别油脂的掺伪量和种类,具有一定的可行性。但如果与其他的化学计量学手段(如目标因子分析法、簇类独立软模式法、偏最小二乘法)复合使用,并与脂肪酸、甘油三酯相结合,根据油中等价碳数甘油三酯实际值与理论值的差(ΔECN),建立油茶籽油的掺伪检测模型,其准确性可能更好。

参考文献:

[1] 柏云爱,宋大海,张富强,等.油茶籽油与橄榄油营养

价值的比较[J].中国油脂,2008,33(3):39-41.

- [2] 吴雪辉,黄永芳,谢治芳.茶油的保健功能作用及开发前景[J].食品科技,2005(8):94-96.
- [3] FU C G. Camellia oil: a new special type of plant oil [J]. Food Sci Technol, 2003, 2:19-21.
- [4] 钱向明,李桂华,李明奇,等.食用油脂掺伪鉴别模式的研究[J].中国油脂,2005,30(8):51-54.
- [5] 陈悦娇,陈海光,白卫东,等.山茶油掺伪的鉴别[J].食品与发酵工业,2012,38(4):180-183.
- [6] 杨柳,吴翠蓉,朱杰丽,等.顶空-气质联用法鉴别油茶籽油真伪[J].中国粮油学报,2012,27(11):105-110.
- [7] 孙亚娟,王进英,陈选,等.杏仁油挥发性成分指纹图谱的构建及掺伪定量检测方法研究[J].食品工业科技,2017,38(1):296-299.
- [8] 周波,孙亚娟,王进英,等.茶油挥发性成分指纹图谱的构建及掺伪定量检测方法研究[J].中南林业科技大学学报,2017,37(9):118-123.
- [9] XIE J, LIU T S, YU Y X, et al. Rapid detection and quantification by GC-MS of camellia seed oil adulterated with soybean oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 2013, 90(5): 641-646.
- [10] 张菊华,朱向荣,李高阳,等.近红外光谱法结合化学计量学方法用于茶油真伪鉴别分析[J].分析化学,2011,39(5):748-752.
- [11] LI S F, ZHU X, ZHANG J H, et al. Authentication of pure camellia oil by using near infrared spectroscopy and pattern recognition techniques [J]. J Food Sci, 2012, 77(4):374-380.
- [12] HAI Z, WANG J. Detection of adulteration in camellia seed oil and sesame oil using an electronic nose [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2006, 108(2):116-124.
- [13] 郑艳艳,吴雪辉.掺伪茶油的化学模式识别方法研究[J].食品工业科技,2014,35(7):115-118.
- [14] 张国文,倪永年,涂北平.食用植物油的分类和质量鉴别的模式识别研究[J].食品科学,2005,26(1):71-75.
- [15] 穆方晶.运用微观法识别真假食用油的研究[J].吉林粮食高等专科学校学报,2001,16(2):14-26.

(下转第 88 页)

从图 1 可以看出,木姜花种子油的脂肪酸甲酯总离子流色谱图中各种脂肪酸的峰形好、分离度好,测定木姜花种子油中的脂肪酸含量时可以通过较好的峰面积积分得到比较准确的结果。

从表 2 可以看出,木姜花种子油主要由 α -亚麻酸、亚油酸、油酸、棕榈酸组成,含量分别为 53.92%、26.61%、8.22% 和 7.75%,其次还含有硬脂酸、花生酸、花生一烯酸、棕榈油酸、花生二烯酸和山嵛酸,含量分别为 2.93%、0.31%、0.10%、0.06%、0.05% 和 0.05%。木姜花种子油不饱和脂肪酸含量为 88.96%,其中多不饱和脂肪酸为 80.58%,单不饱和脂肪酸为 8.38%;另外还含有 11.04% 的饱和脂肪酸。木姜花种子油富含的 α -亚麻酸是一种人体不能自身合成、而必须从外界摄入的必需脂肪酸。 α -亚麻酸能够降血脂,调节血压,减少血栓形成,对脑细胞的形成、生长和发育等起到重要作用^[5]。近年市场上消费者认可度比较高,公认为优质高端食用油的亚麻籽油含有 50%~60% 的 α -亚麻酸^[7]。木姜花种子油中的 α -亚麻酸含量为 53.92%,与亚麻籽油相当。我国目前主要食用的菜籽油、大豆油和花生油等油脂中的 α -亚麻酸含量仅有 0.01%~8.4%^[8-9],木姜花种子油可作为补充 α -亚麻酸的植物油资源加以利用。

3 结论

木姜花种子含油率为 26.82%。木姜花种子油相对密度为 0.928 9,折光指数为 1.482 2,酸值(KOH)为 1.92 mg/g,过氧化值为 6.20 mmol/kg,碘

值(I)为 190.5 g/100 g。木姜花种子油不饱和脂肪酸含量为 88.96%,饱和脂肪酸含量为 11.04%。木姜花种子油中 α -亚麻酸含量为 53.92%,亚油酸含量为 26.61%、油酸含量为 8.22%、棕榈酸含量为 7.75%,硬脂酸含量为 2.93%。

参考文献:

- [1] 侯颖辉,李德文,于二汝,等. 木姜花和木姜子挥发油成分比较[J]. 中国调味品, 2017,42(7): 139-142.
- [2] 郑尚珍,宋志军,胡浩斌,等. 木姜花挥发油化学成分的研究[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2004, 40(4): 52-54.
- [3] 田瑶君,秦军. 木姜花油化学成分的气相色谱/质谱分析[J]. 贵州化工, 2003,28(3): 18-20.
- [4] 周瑜,梁良,石向群,等. 不同种源预知子籽的油脂含量及其油脂脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2018,43(3): 83-89.
- [5] 梅文泉,汪禄祥,方海仙,等. 8种云南植物油脂脂肪酸的气相色谱-质谱测定[J]. 分析实验室, 2016,35(12): 1432-1437.
- [6] 尤梦圆,苏宇辰,王凤香,等. 滤袋法测定油料及粕含油量的研究[J]. 中国油脂, 2016, 41(10): 106-108.
- [7] 王瑞元. 我国亚麻籽油的消费市场前景看好[J]. 中国油脂, 2018, 43(1): 1-3.
- [8] 李斌,裘立群,宋少芳,等. 气相色谱法分析植物油中的脂肪酸[J]. 分析实验室, 2014,33(5): 528-532.
- [9] 孙佳,胡彦,丁友芳,等. 马鲁拉油与 6种植物油理化性质、脂肪酸组成、营养物质比较[J]. 中国油脂, 2017, 42(2): 38-41.
- [10] and fiber optic diffuse reflectance[J]. Food Chem, 2006, 95(3): 529-536.
- [11] SALIVARAS E, MCCURDY A R. Detection of olive oil adulteration with canola oil from triacylglycerol analysis by reversed-phase high-performance liquid chromatography [J]. J Am Oil Chem Soc, 1992, 69(9): 635-638.
- [12] VANAK Z P, GHAVAMI M, EZZATPANAH H, et al. Evaluation of authenticity of Iranian olive oil by fatty acid and triacylglycerol profiles [J]. J Am Oil Chem Soc, 2009, 86(9): 827-833.
- [13] 冯纳. 茶油脂肪酸和甘油三酯的分析及掺伪识别初步研究[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2016.
- [14] 洪颖. 食用油脂甘油三酯组成特征及 HPLC 测定方法研究[D]. 江苏 无锡:江南大学, 2015.
- [15] ZHU Y, ZHONG H Y, SUN H Z, et al. Development of quantitative analysis of fatty acid for monitoring changes of fatty acid profile of camellia oil [J]. Adv Mat Res, 2012, 554(556): 1202-1210.

(上接第 79 页)

- [16] 范璐,吴娜娜,霍权恭,等. 模式识别法分析 5 种植物油脂[J]. 分析化学, 2008, 36(8): 1133-1137.
- [17] 周雅丹,张国治,范璐,等. 米糠油、花生油和大豆油识别方法研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2014, 35(5): 56-61.
- [18] 吴卫国,刘真知,彭思敏,等. 基于特征脂肪酸及脂肪酸比值的食用植物油掺假判别[J]. 食品科学, 2013, 34(16): 270-273.
- [19] 张欣欣. 米糠油的识别模式研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2013.
- [20] MONFREDA M, GOBBI L, GRIPPA A. Blends of olive oil and seeds oils: characterisation and olive oil quantification using fatty acids composition and chemometric tools. Part II[J]. Food Chem, 2014, 145: 584-592.
- [21] WANG L, FRANK L S C, WANG X R, et al. Feasibility study of quantifying and discriminating soybean oil adulteration in camellia by attenuated total reflectance MIR