

离子迁移谱法结合鉴别指数鉴别油茶籽油与橄榄油

陈 轲¹, 秦时聪¹, 徐 翔², 何东平³

(1. 湖北省粮油食品质量监督检测中心, 武汉 430000; 2. 武汉矽感科技有限公司, 武汉 430040; 3. 武汉轻工大学 食品科学与工程学院, 武汉 430023)

摘要:为了快速、准确地鉴别油茶籽油与橄榄油, 利用离子迁移谱仪按照油脂检测标准操作规程对收集的 94 份油茶籽油样本和 88 份橄榄油样本进行测试, 得到离子迁移谱(IMS)图, 首先对采集的 IMS 图进行直观分析, 然后采用求一阶导数方式提取两类植物油谱图中数据的各自特征点, 得到特征区间面积图, 最后通过建立鉴别指数模型形成油茶籽油与橄榄油的识别软件。结果表明: 直接对比分析 IMS 图, 两类植物油区别明显, 但难以量化; 一阶求导后两类植物油谱图数据仍会存在部分重叠的情况; 采用鉴别指数模型对两类植物油谱图数据进行训练与识别, 对盲样进行测试, 两类植物油的识别正确率达到 100%。综上, 所建立的模型预测效果较好, 准确度较高, 可用于油茶籽油与橄榄油的鉴别。

关键词:离子迁移谱; 油茶籽油; 橄榄油; 鉴别指数

中图分类号: TQ646; O657

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2023)05-0096-03

Identification of oil – tea camellia seed oil and olive oil by ion mobility spectrometry combined with differentiation index

CHEN Ke¹, QIN Shicong¹, XU Xiang², HE Dongping³

(1. Hubei Grain and Oil Inspection Institute, Wuhan 430000, China; 2. Wuhan Syscan Technology Co., Ltd., Wuhan 430040, China; 3. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: In order to rapidly and accurately distinguish oil – tea camellia seed oil and olive oil, 94 oil – tea camellia seed oil samples and 88 olive oil samples collected were detected by IMS according to standard operating procedures. Firstly, the IMS spectra were intuitively analyzed. Then, the first order derivative was taken to extract the characteristic points of each of the two types of vegetable oil spectral data, and the characteristic interval area map was obtained. Finally, the identification software of oil – tea camellia seed oil and olive oil was formed through differentiation index model. The results showed that the two types of vegetable oils were obviously different, but difficult to quantify by intuitive analysis. There was still some overlap between the two types of vegetable oils after first order derivative. The differentiation index model was adopted to train and identify the two types of vegetable oil spectrogram data, and the blind samples were tested, and the correct identification rate of the two types of vegetable oils reached 100%. In conclusion, the established model has good prediction effect and high accuracy, and can be used to distinguish oil – tea camellia seed oil and olive oil.

Key words: ion mobility spectrometry; oil – tea camellia seed oil; olive oil; differentiation index

油茶籽油和橄榄油都属于世界四大木本油, 均

为高营养的优质油脂。研究表明, 油茶籽油与橄榄油脂肪酸组成等基本性质十分相近^[1], 难以通过单一指标对两种植物油进行有效区分。目前针对橄榄油掺假的鉴别方法主要为近红外光谱法^[2], 但该方法仅能鉴别与橄榄油组分差异较大的油脂, 如芝麻油、大豆油和葵花籽油等, 对于组成与橄榄油相近的

收稿日期: 2022-03-29; 修回日期: 2023-02-18

基金项目: “十二五”科技部支撑计划(2011BAD02B00)

作者简介: 陈 轲(1989), 男, 工程师, 硕士, 研究方向为粮油质量安全检测(E-mail)278534117@qq.com。

油茶籽油难以鉴别。离子迁移谱(Ion mobility spectrometry, IMS)是应用时间最早且应用范围最为广泛的痕量化学物质探测技术^[3-5],其原理是通过记录离子迁移时间的差别对离子进行分离定性,从而完成有机化合物的检测。目前IMS广泛应用于食品^[6-8]、农产品^[9-10]中的检测,但对于油脂鉴别的应用研究较少。

在油脂鉴别过程中,一般不能直接通过IMS图对不同油脂进行区分,还需结合化学计量学方法对谱图中的特异性数据进行识别,常用到的方法有神经网络与随机森林算法,这两种方法的原理都是基于经验学习,对两类植物油中的一些特异性数据进行识别,但对特异特征不是很明显的的数据识别较困难。因此,本文引入鉴别指数概念以识别模型的结果输出,该鉴别指数全面考虑了特异性数据与非特异性数据,特异性数据采用常规的化学计量学以及一阶导数进行处理,非特异性数据采用神经网络与随机森林相结合的经验学习系统进行处理,将不同识别方法相结合,很好地解决了数据识别困难问题。

本研究根据油茶籽油与橄榄油各自所具有的固有特性,通过对两类油脂进行IMS检测,获得谱图并结合鉴别指数形成两类油脂的自动测试软件,为油茶籽油与橄榄油的鉴别提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

油茶籽油(94份样本)、橄榄油(88份样本),上海油料所;甲醇(色谱纯)、正己烷(色谱纯)、2,4,6-三甲基吡啶标准品(B₁)、四庚基溴化铵标准品(B₂),上海安谱试剂有限公司;超纯水。

1.1.2 仪器与设备

IMS-1000离子迁移谱仪,武汉矽感科技有限公司;Vortex旋涡混合器,德国IKA公司;Mill-Q超纯水仪,Millipore公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的制备

量取980 μL正己烷于1.5 mL样品瓶中,准确加入20 μL油脂样本,盖紧瓶盖涡旋混合均匀,静置后待测。

以水作为溶剂,采用逐级稀释的方法分别配制0.5 mg/L的B₁校标物溶液和0.5 mg/L的B₂校标物溶液,混合均匀,静置后待测。

1.2.2 样品的检测

通过0.5 mg/L的B₁校标物溶液和0.5 mg/L的B₂校标物溶液,在进样温度170℃、进样量4 μL、测试时间20 s条件下,校准完成后直接进样检测。

IMS检测油脂标准化操作流程:以正己烷为溶剂,对样品稀释50倍,在进样温度170℃、进样量4 μL、测试时间20 s条件下进行检测。

IMS检测条件:迁移电场强度300 V/cm,迁移气流速1 000 mL/min,载气流速300 mL/min,迁移管温度60℃,进样口温度170℃,迁移管长度15 cm,放电时间676 μs,离子积累时间728 μs,离子门打开时间1 534 μs,样品采集频率16次/s。

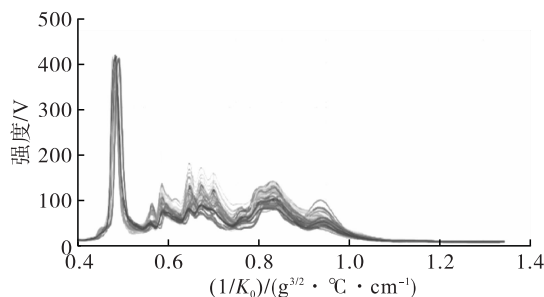
1.2.3 模型建立

对采集到的两类植物油IMS图进行直观观察,找出各自特征点;对原始数据求导得到一阶导数谱图,对谱图进行平滑、叠加处理。根据两类油脂在特定区域的谱图响应峰强度不同,建立油茶籽油和橄榄油的初步识别模型。引入鉴别指数概念,通过不同识别方法相结合形成检测模型,最后利用盲样测试模型正确率。

2 结果与分析

2.1 油茶籽油与橄榄油IMS图辨别分析

对全部样本的IMS图进行对应选择与叠加,观察两类油脂的谱图特征。两类植物油各自叠加谱图如图1、图2所示。



注:1/K₀为约化迁移率倒数。下同

图1 94份油茶籽油样本的IMS叠加谱图

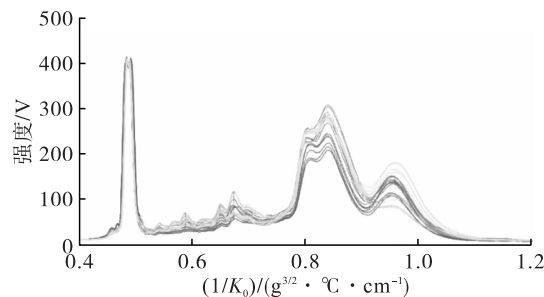
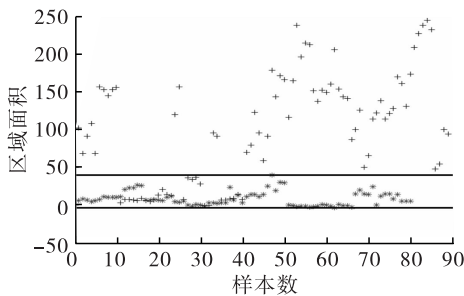


图2 88份橄榄油样本的IMS叠加谱图

由图1、图2可知两类植物油区别明显,但难以量化。94份油茶籽油样本出现响应峰的约化迁移率倒数(1/K₀)分别为0.56、0.58、0.65、0.68、0.70、0.76、0.83和0.94。88份橄榄油样本出现响应峰的1/K₀分别为0.59、0.65、0.67、0.80、0.84和0.96,可见,两类油脂各响应峰的1/K₀较为接近,导致相关特性不明显,因此需要对两类植物油谱图进行求导以便进一步分析。

2.2 一阶导数识别模型建立

选取油茶籽油和橄榄油 IMS 图数据进行 Savitzky - Golay 一阶导数分析。结果发现,一阶导数谱图能保持两类植物油的整体差异,且同类油脂样本间的差异明显降低。为更好地量化两类油脂间的整体差异,利用 Savitzky - Golay 滤波方法对两类植物油一阶导数谱图依次进行平滑、叠加处理。观察叠加谱图可以发现,在 $1/K_0$ 为 0.88 ~ 0.97 的区域两者区别明显,因此选定 $1/K_0$ 为 0.88 ~ 0.97 区间进行识别,得到的区域面积识别结果如图 3 所示。



注: * 代表橄榄油, + 代表油茶籽油

图 3 一阶导数下油茶籽油与橄榄油区域 IMS 峰面积对比

由图 3 可知,在 $1/K_0$ 为 0.88 ~ 0.97 的区域,油茶籽油 IMS 图区域面积整体要明显大于橄榄油 IMS 图区域面积,由此可以将部分油茶籽油 IMS 数据从橄榄油 IMS 数据中分离,但仍有部分橄榄油区域面积与油茶籽油区域面积接近,难以区分,因此考虑进一步改进模型。

2.3 鉴别指数模型建立

将油样分别在两台 IMS 设备上进行测试,将已采集的两类植物油 IMS 图数据进行分组,一组用于训练,建立“油茶籽油和橄榄油真实性”识别模型,另一组用于识别。通过对特征识别区域图进行特征点寻找和提取后,通过小波分解、一阶二阶导数、神经网络、随机森林等方法的组合运用建立相应的识别模型,形成“油茶籽油和橄榄油真实性”识别模型,并得到鉴别指数,具体过程如图 4 所示。

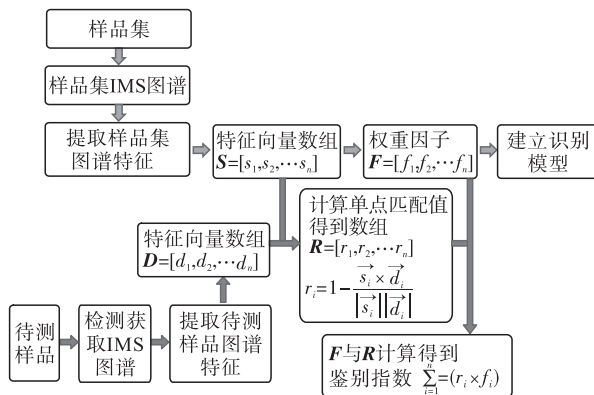


图 4 识别模型和鉴别指数

将识别模型和鉴别指数代入 Minitab 软件,编写

自动测试软件。样品进样后,自动测试软件可对样品测试与判别,并输出判别结果。

利用形成的自动测试软件对武汉轻工大学提供的橄榄油与油茶籽油盲样处理、进样、测试,所得结果见表 1。

表 1 橄榄油与油茶籽油样本预测的正确率

样本类别	单类别样本数量	识别为橄榄油	识别为油茶籽油	识别正确率/%
橄榄油	25	25	0	100
油茶籽油	20	0	20	100

由表 1 可知,油茶籽油与橄榄油的识别正确率均为 100%,可见所建立的模型预测准确率高,可用于油茶籽油与橄榄油的鉴别。

3 结论

本研究采用 IMS 技术结合鉴别指数对 94 份油茶籽油样本和 88 份橄榄油样本进行训练和建模,形成识别软件。利用该识别软件对橄榄油与油茶籽油盲样进行鉴别,经过计算后得出在此模型下油茶籽油与橄榄油识别正确率均为 100%。所建立的模型预测效果较好,准确度较高,可用于油茶籽油与橄榄油的鉴别。

参考文献:

- [1] 汤富彬,沈丹玉,刘毅华,等. 油茶籽油和橄榄油中主要化学成分分析[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(7): 108 - 113.
- [2] 王传现,褚庆华,倪昕路,等. 近红外光谱法用于橄榄油的快速无损鉴别[J]. 食品科学, 2010, 31(24): 402 - 404.
- [3] MOURA P C, VASSILENKO V. Contemporary ion mobility spectrometry applications and future trends towards environmental, health and food research: a review[J/OL]. Int J Mass Spectrom, 2023, 486: 117012[2023-02-04]. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2023.117012>.
- [4] 张东风,孔德义,梅涛,等. 离子迁移谱仪微型化的现状与进展[J]. 仪器仪表学报, 2006, 27(2): 199 - 204.
- [5] 李金香,武波涛,王兴军. 离子迁移谱技术发展趋势和应用前景[J]. 舰船科学技术, 2006, 28(2): 13 - 15.
- [6] 雷雨豪. 离子迁移谱快速分析果蔬中二硫代氨基甲酸酯及氨基甲酸酯农药残留技术的开发与应用[D]. 南宁:广西大学, 2022.
- [7] 刘春红,冯志彪,徐英操. 离子迁移谱及其在食品分析中的应用[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(9): 154 - 157.
- [8] KAMALABADI M, MOHAMMADI A, ALIZADEH N. Polypyrrole nanowire as an excellent solid phase microextraction fiber for bisphenol a analysis in food samples followed by ion mobility spectrometry[J]. Talanta, 2016, 156: 147 - 153.
- [9] 李丹,邱静,钱永忠,等. 离子迁移谱在农产品质量安全检测中的应用[J]. 农产品质量与安全, 2012, 5(5): 41 - 45.
- [10] 邹楠. 离子迁移谱快速分析环境和农产品中的农药和其他有害污染物[D]. 北京:中国农业大学, 2017.