

基于低场核磁共振技术建立大豆油和葵花籽油 p -茴香胺值检测模型

彭 丹, 苏 敏, 徐一川, 周 琪, 郑少帅, 李 军

(河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001)

摘要:为实现植物油氧化品质的快速检测,以大豆油和葵花籽油为研究对象,系统分析油脂氧化过程中低场核磁共振(LF-NMR)弛豫信号的变化规律,研究植物油 p -茴香胺值(p -AV)与弛豫特性指标间的相关性,基于LF-NMR建立大豆油、葵花籽油及两种油脂总样本的 p -AV模型,分别考察建模数据、预处理方法及建模方法对 p -AV模型性能的影响,优化建模参数。结果表明:随着加热时间的延长,大豆油和葵花籽油的 p -AV逐渐增加,弛豫时间则呈下降趋势,其峰面积变化幅度大小顺序均为 $S_{23} > S_{22} > S_{21}$,油脂 p -AV与弛豫特性指标之间具有较好的相关性;大豆油、葵花籽油以及总样本 p -AV模型的最佳建模数据均为1~1 000,预处理方法分别为正交信号校正(OSC)、无、OSC,建模方法均为偏最小二乘法(PLS);最佳建模条件下大豆油和葵花籽油 p -AV模型预测均方根误差(RMSEP)分别为3.448和2.572,总样本 p -AV模型预测大豆油和葵花籽油 p -AV的RMSEP分别为4.523和4.437。综上,基于LF-NMR检测植物油 p -AV是可行的,单一油脂模型的预测准确性较高,而两种油脂总样本所建模型的通用性较好。

关键词:低场核磁共振;植物油; p -茴香胺值;模型

中图分类号:TS225.1;TS207.3 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2025)08-0140-08

Construction of detection models for p -anisidine value of soybean oil and sunflower seed oil based on low-field nuclear magnetic resonance

PENG Dan, SU Min, XU Yichuan, ZHOU Qi, ZHENG Shaoshuai, LI Jun

(College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to achieve the rapid detection of oxidative quality of vegetable oils, taking soybean oil and sunflower seed oil as the research objects, the changing rules of low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) relaxation signals during the oxidation process were systematically analyzed, and the correlations between the p -anisidine value (p -AV) and relaxation characteristic indicators were studied. The calibration models for p -AV of soybean oil, sunflower seed oil and total samples (soybean oil + sunflower seed oil) were constructed based on LF-NMR, and the effects of modeling data, preprocessing methods and modeling method on p -AV model performance were examined. The results showed that the p -AV of soybean oil and sunflower seed oil gradually increased, while the relaxation time gradually decreased during the heating process. The order of peak area variation was $S_{23} > S_{22} > S_{21}$,

and there was a significant correlation between the p -AV and the relaxation characteristic indicators. The optimal modeling conditions for the p -AV models of soybean oil, sunflower seed oil and total samples were as follows: modeling data 1~1 000, preprocessing method orthogonal signal correction (OSC), none and OSC, and modeling method partial least square (PLS). Under the optimal modeling conditions, the p -

收稿日期:2024-04-24;修回日期:2025-02-28

基金项目:河南省科技攻关项目(242102320278);河南省 A 类专业创建建设专项(HN-HautFood-100);河南工业大学“双一流”本科生科技创新能力提升专项项目(HN-HautFood IAE-012)

作者简介:彭 丹(1979),女,教授,博士,研究方向为油脂品质分析及化学计量学在食品检测中的应用(E-mail: pengdantju@163.com)。

AV model prediction precision for soybean oil and sunflower seed oil were 3.448 and 2.572 respectively, while those were 4.523 and 4.437 using the total sample model. In conclusion, it is feasible to detect the p -AV of vegetable oils based on LF-NMR, and the prediction precision of the single vegetable oil model is higher, while the total sample model of two vegetable oils has better universality.

Key words: low-field nuclear magnetic resonance; vegetable oil; p -anisidine value; model

植物油是人体膳食能量、必需脂肪酸和脂溶性维生素的重要来源^[1]。然而,植物油如大豆油、葵花籽油等含有丰富的不饱和脂肪酸,极易氧化酸败,这不仅会破坏其营养成分,改变风味和色泽,而且会形成多种氧化产物,如氢过氧化物、醛类化合物等。大量食用高度氧化的油脂存在潜在的健康风险^[2-4]。研究表明,劣变油脂与慢性炎症、动脉粥样硬化、心血管疾病甚至癌症等有密切关系^[5-7]。因此,快速、准确评价油脂氧化程度显得尤为重要。

目前,油脂氧化程度评价是基于油脂氧化后化学、物理或感官特性的变化,其产物可分为初级氧化产物和次级氧化产物,跟踪的指标主要包括过氧化值、 p -茴香胺值(p -AV)、共轭二烯值等,其中 p -AV 是评价油脂变质的重要化学指标,它反映了次级氧化产物不饱和醛类化合物的含量^[8-9]。相比于氢过氧化物,醛类氧化产物更为稳定,此外醛类化合物也是油脂酸败相关异味的主要来源。

现有的 p -AV 测定方法主要有两种:一种是根据 GB/T 24304—2009,利用油样中醛类化合物与 p -茴香胺反应,生成有色化合物的原理来评价。该方法虽然技术成熟,但是操作烦琐,所用试剂 p -茴香胺不稳定。另一种是利用高效液相色谱法(HPLC)、核磁共振谱技术(NMR)、气相色谱-质谱法(GC-MS)等测定油脂中以 p -AV 所表达的各种醛、酮类等次级氧化产物的含量。Sun 等^[10]采用 HPLC 建立了氧化产物 2,4-癸二烯醛含量的测定方法,其检出限和定量限分别为 15 nmol/L 和 50 nmol/L。Jiang^[11]、Nieva-Echevarría^[12]等通过核磁共振氢谱(¹H-NMR)定量分析大豆油煎炸过程中烷醛和(E,E)-2,4-二烯醛含量变化情况。Zhou^[13]、Liu^[14]等利用 GC-MS 分别测定核桃油、大豆油煎炸过程中挥发性氧化产物醛类、不饱和醇和酮类的生成情况。Guillén 等^[15]基于固相微萃取结合 GC-MS 检测葵花籽油煎炸过程中 α,β 不饱和醛含量。这些方法具有灵敏度高、精确度好等优点,但耗时长且检测成本高,样品需要前处理。

低场核磁共振(LF-NMR)技术是一种快速、无

损的绿色检测技术,近年来已应用于油脂质量检测中^[16-20]。Zhao 等^[21]利用 LF-NMR 技术结合反向传播神经网络(BP-ANN)算法建立游离脂肪酸含量的预测模型,其决定系数(R^2)大于 0.85。申云刚^[22]、张瑜^[23]等研究发现,煎炸油中极性组分含量与 LF-NMR 多组分弛豫图谱中峰面积(S_{21})呈正相关,且相关系数均大于 0.85。Sun^[24]、夏义苗^[25]等基于 LF-NMR 弛豫特性与煎炸油酸值、过氧化值、极性组分等理化指标之间的关系,结合逐步回归分析建立了其理化指标的预测模型。然而,LF-NMR 技术在油脂 p -AV 检测方面却鲜有报道。同时,由于植物油种类多,若对不同种类植物油分别建立预测模型,则需要耗费大量时间和人力。而构建通用模型则能节约大量资源,并扩大其应用范围。基于此,本研究以大豆油、葵花籽油为研究对象,系统分析油脂 LF-NMR 弛豫信号与其 p -AV 间的关系,优化了油脂 p -AV 预测模型建模条件,并探究 LF-NMR 检测油脂 p -AV 的可行性及其模型通用性,以期对食用油及高油食品的质量监测提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

大豆油、葵花籽油(一级,未添加抗氧化剂),购于郑州本地大型超市。正己烷,色谱纯; p -茴香胺、异辛烷、甲醇钠、无水硫酸钠等,均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

Mq20 型核磁共振仪,德国 Bruker 有限公司;SD 制冷加热循环水浴,美国 Polyscience 公司;TU-1810 紫外分光光度计,北京普析通用仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 油样制备

称取 13 组 60 g 大豆油(葵花籽油)分别置于 100 mL 烧杯中,放入 160℃ 的烘箱内进行加热,每隔 2 h 取 1 组油样,冷却至室温。为使油样具有代表性,采用调配方式,按照质量比 10%、20%、30%、40%、50%、60%、80% 将氧化 2 h 的油样添加到未

氧化油样中,氧化 4 h 油样添加到氧化 2 h 油样中,以此类推,剔除 LF-NMR 谱图异常样本,分别得到 92 个大豆油样本和 92 个葵花籽油样本。由大豆油和葵花籽油样本组合得到 184 个样本。

1.2.2 LF-NMR 信号采集

准确量取 3 mL 油样于核磁共振专用试管内,恒温 45℃ 后置于核磁共振仪的样品槽中。利用 CPMG (Car-Purcell-Meiboom-Gill) 脉冲序列测定油样的 LF-NMR 回波衰减曲线。仪器参数:采样谱宽 200 kHz;扫描次数 8 次;循环延时 2 s;增益 50 dB;半回波时间 0.5 ms;回波个数 3 000。每个样品重复测定 3 次,结果取平均值。

1.2.3 LF-NMR 数据反演拟合

利用 Matlab 软件对样品的 LF-NMR 回波衰减数据进行反演拟合,得到油样的多组分弛豫图谱,包括弛豫时间(t_{2i})和峰面积(S_{2i})($i=1,2,\dots,n$)。以样品作为一个整体进行反演,则可得到样品的单组分弛豫时间(t_{2W})。

1.2.4 p -AV 校正模型的构建

1.2.4.1 样本选择

以 1.2.1 中 92 个大豆油样本、92 个葵花籽油样本及 184 个总样本为研究对象,采用随机法选择

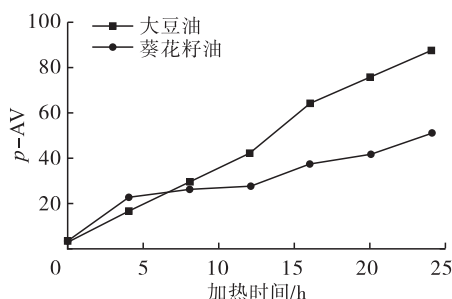


图 1 两种植物油加热过程中 p -AV 和 LF-NMR 回波衰减曲线的变化

Fig. 1 Changes in p -AV and LF-NMR echo attenuation curves of two vegetable oils during the heating process

由图 1 可知,在相同加热条件下,随着加热时间延长,两种植物油 p -AV 逐渐升高,其 LF-NMR 回波衰减曲线的衰减速率也呈增加趋势。当加热 24 h 时,大豆油和葵花籽油的 p -AV 分别由 3.35 和 3.71 升高至 86.90 和 51.08,分别增长了 24.9 倍和 12.8 倍。两种植物油的 LF-NMR 回波衰减曲线的衰减速率存在一定差异,这可能与油脂的脂肪酸组成及其内部天然抗氧化剂如维生素 E 含量有关。

t_{2W} 反映样品整体的 LF-NMR 弛豫特性。两种植物油加热过程中 t_{2W} 的变化情况如图 2 所示。由图 2 可知,两种植物油 t_{2W} 随着加热时间的延长呈下降趋势。加热 24 h 后,大豆油和葵花籽油的 t_{2W} 分别减少 9.96 ms 和 11.45 ms,整体上看,两种植物油 t_{2W} 变化

3/4 样本作为校正集,其余 1/4 样本作为预测集。

1.2.4.2 LF-NMR 数据处理、模型构建及评估

分别采用归一化 (Normalize)、去趋势 (Detrend)、二阶求导 (Second Derivative, 2nd)、标准正态变量变换 (Standard Normal Variable Transformation, SNV)、多元散射校正 (Multiplicative Scatter Correction, MSC) 及正交信号校正 (Orthogonal Signal Correction, OSC) 法对油样 LF-NMR 回波衰减曲线数据进行预处理;利用偏最小二乘法 (PLS) 和支持向量机回归 (SVR),分别建立大豆油、葵花籽油和总样本的 p -AV 校正模型。以 R^2 、交互验证均方根误差 (RMSECV) 和预测均方根误差 (RMSEP) 为指标来评价模型的性能。其中, R^2 越大, RMSECV 和 RMSEP 越小,模型的预测精度越高。

以上数据处理均采用 CAMO 公司的 The Unscrambler X 10.4 软件完成。

1.2.5 化学法测定 p -AV

按 GB/T 24304—2009 测定油脂的 p -AV。

2 结果与讨论

2.1 植物油 LF-NMR 信号分析

大豆油和葵花籽油加热过程中 p -AV 及其 LF-NMR 回波衰减曲线的变化情况如图 1 所示。

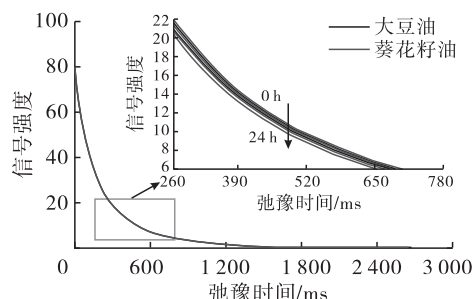


图 2 两种植物油加热过程中 t_{2W} 的变化

Fig. 2 Changes of t_{2W} of two vegetable oils during the heating process

幅度相差不大。这可能是因为两种植物油的脂肪酸组成相近,且亚油酸含量均较高,使得油脂发生相似的氧化行为^[26-27],从而表现出相似的弛豫特性。

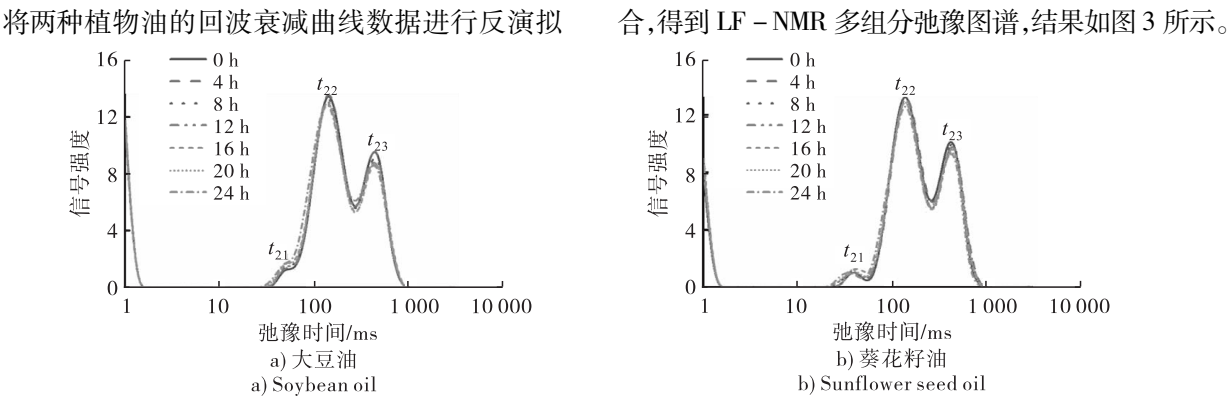


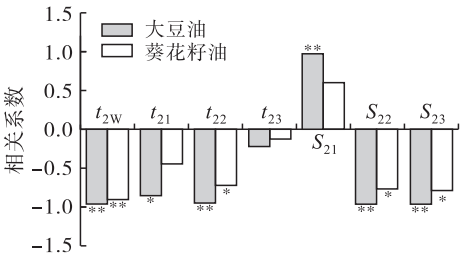
图 3 两种植物油加热过程中 LF - NMR 多组分弛豫图谱

Fig. 3 LF - NMR multi - component relaxation spectra of two vegetable oils during the heating process

由图 3 可知,加热过程中大豆油和葵花籽油的
多组分弛豫图谱上均有 3 个响应峰。随着加热时间
延长,两种植物油的弛豫时间整体上呈减小趋势,即
弛豫图谱存在左移现象。加热 24 h 后,大豆油和葵
花籽油弛豫时间 t_{21} 、 t_{22} 和 t_{23} 处峰面积变化幅度大小
顺序均为 $S_{23} > S_{22} > S_{21}$,其中 S_{21} 增大, S_{22} 和 S_{23} 均减
小;大豆油弛豫时间 t_{21} 、 t_{22} 和 t_{23} 分别缩短了 4.32、
3.55 ms 和 6.01 ms,而葵花籽油的 t_{21} 、 t_{22} 和 t_{23} 分别
缩短了 4.33、4.65 ms 和 3.01 ms。这是因为加热过
程中油脂内部发生一系列化学反应,不同油脂的内
部组成成分存在差异,使得油脂中氢原子所处的物
理和化学环境不同,导致两种植物油加热过程中弛
豫时间变化不完全相同^[28-29]。

2.2 植物油 $p - AV$ 与弛豫特性指标的相关性

采用 SPSS 软件对油样 $p - AV$ 与弛豫特性指标
进行 Pearson 相关性分析,结果见图 4。



注: * 表示显著相关($p < 0.05$), ** 表示极显著相关($p < 0.01$)

Note: * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$

图 4 两种植物油 $p - AV$ 与 LF - NMR 弛豫特性
指标间的相关性

Fig. 4 Correlation between $p - AV$ and LF - NMR relaxation
characteristic indicators of two vegetable oils

由图 4 可知:大豆油 $p - AV$ 与弛豫特性指标
 t_{2w} 、 t_{22} 、 S_{22} 、 S_{23} 呈极显著负相关($p < 0.01$),与 t_{21} 呈
显著负相关($p < 0.05$),与 S_{21} 呈极显著正相关($p < 0.01$);葵花籽油 $p - AV$ 则与 t_{2w} 呈极显著负相关

($p < 0.01$),与 t_{22} 、 S_{22} 、 S_{23} 存在显著负相关($p < 0.05$)。这与菜籽油煎炸过程中 $p - AV$ 和弛豫特性
指标间的相关性基本一致^[30]。进一步分析两种植
物油 $p - AV$ 与弛豫特性指标间的关系,结果表明:
大豆油 $p - AV$ 与 t_{2w} 、 t_{21} 、 t_{22} 、 S_{21} 、 S_{22} 、 S_{23} 间存在较好的
线性关系,相关系数均高于 0.85;而葵花籽油
 $p - AV$ 与 t_{2w} 、 t_{22} 、 S_{22} 、 S_{23} 具有良好的线性关系,相关
系数均高于 0.77。说明 LF - NMR 检测两种植物油
 $p - AV$ 具有可行性。

2.3 $p - AV$ 校正模型建立

2.3.1 建模数据优化

建模数据优化不仅能简化模型,而且还能剔除
不相关或干扰信息。本研究将油样回波衰减曲线的
3 000 个数据点分成 5 个不同数据段:1 ~ 200、1 ~
500、1 ~ 1 000、1 ~ 2 000 和 1 ~ 3 000,在未经预处理
的不同建模数据下,通过 PLS 分别建立大豆油、葵
花籽油和总样本的 $p - AV$ 校正模型,建模数据对模
型性能的影响如表 1 所示。

表 1 建模数据对模型性能的影响

Table 1 Influence of modeling data on
model performance

建模 数据	大豆油		葵花籽油		总样本	
	R^2	RMSECV	R^2	RMSECV	R^2	RMSECV
1 ~ 200	0.969 9	4.225	0.938 6	2.819	0.894 5	6.322
1 ~ 500	0.971 9	3.967	0.952 3	2.518	0.916 0	5.630
1 ~ 1 000	0.979 4	3.389	0.953 6	2.480	0.925 0	5.109
1 ~ 2 000	0.972 9	3.945	0.953 3	2.485	0.914 9	5.659
1 ~ 3 000	0.972 9	4.010	0.949 7	2.541	0.915 8	5.641

由表 1 可知,随着建模数据点的增加,油脂 $p - AV$ 模型的 RMSECV 值均呈先下降后上升的趋势。
当建模数据段为 1 ~ 1 000 时,大豆油、葵花籽油和
总样本的 $p - AV$ 模型预测效果最佳,其 R^2 均大于
0.92,与原始数据(1 ~ 3 000)所建模型相比,其

RMSECV 值分别下降了 15.5%、2.4% 和 9.4%。可见,LF-NMR 检测两种植物油 p -AV 的最佳建模数据段为 1~1 000。

2.3.2 预处理方法优化

LF-NMR 回波衰减曲线数据不仅含有待测成分的有用信息,还包含噪声、背景等无关信息。为消除干扰信息对模型的影响,采用不同预处理方法(Normalize、SNV、 2^{nd} 、De-trend、MSC 及 OSC)分别对回波衰减曲线数据进行处理后,在最佳数据段(1~1 000)范围内,通过 PLS 建立 p -AV 校正模型,并以未预处理作为对照,考察预处理方法对模型性能的影响,结果如表 2 所示。

表 2 预处理方法对模型性能的影响

Table 2 Influence of pretreatment methods on model performance

模型	预处理方法	R^2	RMSECV
大豆油	无	0.979 4	3.389
	Normalize	0.978 6	3.421
	SNV	0.970 0	4.125
	2^{nd}	0.388 8	18.823
	De-trend	0.975 1	3.830
	MSC	0.970 5	4.064
	OSC	0.985 7	2.834
葵花籽油	无	0.961 3	2.280
	Normalize	0.951 0	2.557
	SNV	0.947 7	2.562
	2^{nd}	0.301 4	9.464
	De-trend	0.914 1	3.354
	MSC	0.949 8	2.571
	OSC	0.950 8	2.534
总样本	无	0.947 1	4.506
	Normalize	0.923 1	5.431
	SNV	0.910 8	5.843
	2^{nd}	0.330 8	15.982
	De-trend	0.895 3	6.329
	MSC	0.911 9	5.792
	OSC	0.948 0	4.464

由表 2 可知,大豆油和总样本数据仅经 OSC 法处理后,模型准确性均有所提高,其 RMSECV 值分别降低了 16.4%、0.9%,而经 2^{nd} 法处理后模型性能均出现明显降低。对于葵花籽油,其建模数据经不同方法预处理后模型的预测精度均有所下降,尤其是经 2^{nd} 法处理后,模型 RMSECV 值为原始数据建模结果的 4.2 倍。这可能是由于数据经 2^{nd} 处理后,其干扰信息消除的同时,也删除部分有用信息。因此,大豆油、葵花籽油和总样本的建模最佳预处理方法分别为 OSC、无和 OSC。

2.3.3 建模方法优化

在最佳数据段和最佳预处理方法条件下,分别采用 PLS 和 SVR 建立大豆油、葵花籽油和总样本的 p -AV 校正模型。模型参数会直接影响模型的稳定性和准确性。在 PLS 模型中,主因子数是其主要的建模参数。主因子数过小,会导致模型拟合不充分;反之,主因子数过大,模型中会存在一些无用信息,影响模型的预测能力,即过度拟合^[31]。PLS 模型前 10 个主因子数的预测结果见图 5。

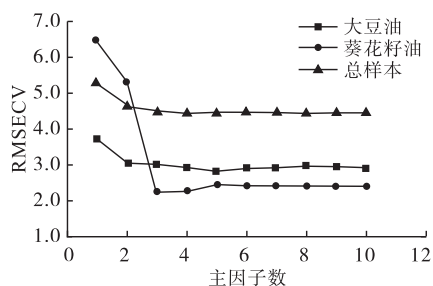


图 5 PLS 模型前 10 个主因子数的预测结果

Fig. 5 Prediction results of the first 10 principal factor numbers of the PLS model

由图 5 可知,PLS 模型的 RMSECV 值均随主因子数的增加先降低后趋于平缓。当主因子数为 3 时,大豆油、葵花籽油和总样本 p -AV 校正模型的 R^2 均大于 0.93,结合 RMSECV 值确定 PLS 模型的最佳主因子数分别为 5、3 和 4,此时 RMSECV 值分别为 2.834、2.280 和 4.464。

在 SVR 模型中,以径向基函数(RBF)作为核函数,模型的两个重要参数为正则化参数(C)和核参数(G)。本研究采用网格搜索法和粒子群算法,对参数 $[C, G]$ 组合进行优选,结果如图 6 所示。

由图 6 可知:以葵花籽油为例,当 C 值为 1.0×10^{10} 、 $G \in \text{rand}[1.0 \times 10^{-7}, 10]$ 时, RMSECV 随 G 值增加呈先减小后增大趋势;当 G 值为 1.0×10^{-4} 、 $C \in \text{rand}[1.0, 1.0 \times 10^{18}]$ 时, RMSECV 随 C 值增加呈减小趋势。在 $C \in \text{rand}[1.0 \times 10^3, 1.0 \times 10^{18}]$ 、 $G \in \text{rand}[1.0 \times 10^{-5}, 1.0 \times 10^{-3}]$ 范围内, p -AV 模型的 RMSECV 值较低。经比较,葵花籽油 SVR 模型的 $[C, G]$ 最佳组合为 $[1.0 \times 10^{10}, 3.6 \times 10^{-4}]$,此时模型 R^2 和 RMSECV 分别为 0.949 7 和 2.542,相比于 PLS 模型的预测准确度下降了 11.5%。同理,大豆油及总样本的 SVR 模型 $[C, G]$ 最佳组合分别为 $[2.2 \times 10^2, 1.0 \times 10^{-5}]$ 和 $[1.0, 1.0 \times 10^{-3}]$,其 RMSECV 分别为 2.877、4.815,与 PLS 模型相比,其预测精度分别降低了 1.5%、7.9%。综上,大豆油、葵花籽油和总样本的 p -AV 最佳建模方法为 PLS。

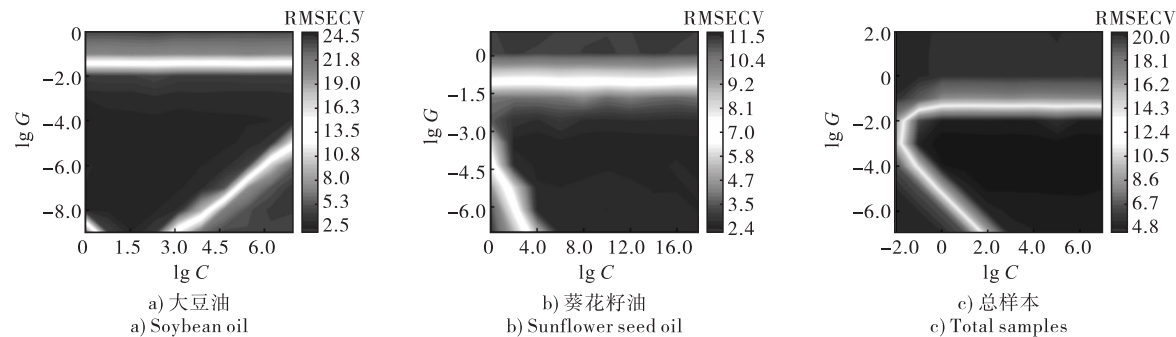


图 6 SVR 模型中正则化参数 (C) 和核参数 (G) 网格优化过程

Fig. 6 Grid optimization process of the penalty factor (C) and the kernel parameter (G) in the SVR model

2.4 模型性能验证

油和葵花籽油 $p - AV$ 进行预测,结果如图 7 所示。

通过建立的 PLS 模型分别对 23 个预测集大豆

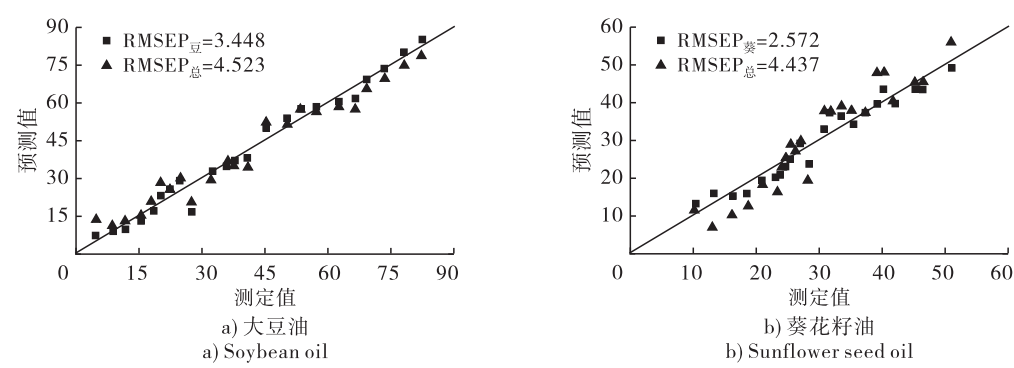


图 7 两种植物油 $p - AV$ 的 PLS 模型的预测结果

Fig. 7 Prediction results of the PLS models for $p - AV$ of two vegetable oils

由图 7 可知,大豆油和葵花籽油的 PLS 模型 RMSEP 分别为 3.448 和 2.572,而总样本的 PLS 模型对大豆油和葵花籽油 $p - AV$ 的 RMSEP 分别为 4.523 和 4.437,相比于单一油脂建模的 RMSEP 分别提高了 31.2% 和 72.5%。可见,单一油脂 $p - AV$

模型预测精度要好于两种油脂总样本的建模结果。

为进一步分析单一油脂 $p - AV$ 模型的适用范围,采用交互验证方法对大豆油和葵花籽油的 PLS 模型进行分析,结果如图 8 所示。

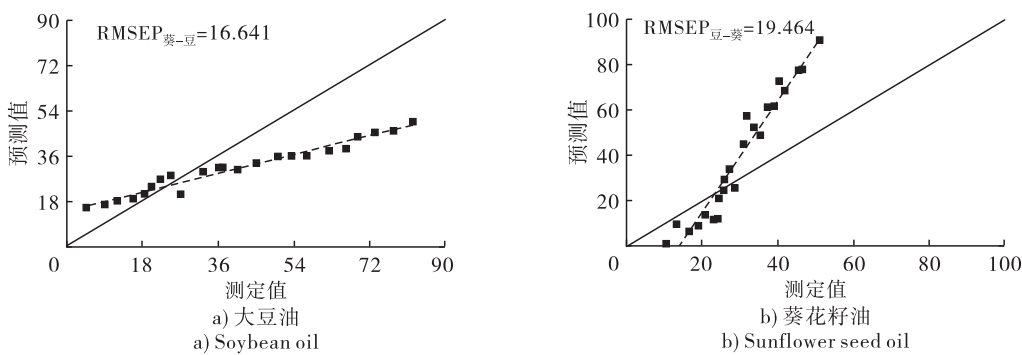


图 8 两种植物油 $p - AV$ 模型的交互预测结果

Fig. 8 Interactive prediction results of the $p - AV$ models for two vegetable oils

由图 8 可知,大豆油和葵花籽油 $p - AV$ 模型的交互预测结果均不理想,其 RMSEP 均大于 16,与总样本的建模结果相比,分别提高了 2.7、3.4 倍。说明单一油脂的 $p - AV$ 模型不具有通用性,而两种油脂总样本所建立的 $p - AV$ 模型通用性较好。综上,

LF - NMR 技术结合 PLS 检测大豆油和葵花籽油 $p - AV$ 是可行的,且两种油脂总样本所建模型具有一定的通用性。

3 结 论

本文对大豆油、葵花籽油加热过程中 LF - NMR

弛豫信号变化进行了分析,研究了油脂 p -AV 及其 LF-NMR 信号的变化规律,采用 PLS 和 SVR 分别建立大豆油、葵花籽油和两种油脂总样本的 p -AV 预测模型,并优化建模条件。结果表明:随着加热时间延长,两种植物油 p -AV 逐渐增加,其弛豫时间逐渐减小;油脂的 p -AV 与弛豫特性指标间具有较好的相关性;采用 PLS 建立的 p -AV 模型预测精度要优于 SVR 的,其大豆油、葵花籽油 p -AV 模型的 RMSEP 分别为 3.448 和 2.572,总样本所建模型的通用性较好。然而,植物油种类多且氧化后油脂组成复杂多变,为扩大模型应用范围,还需建立更为丰富的样本数据库,并及时更新和维护相关的校正模型。

参考文献:

- [1] 吴晶晶, 郎春秀, 王伏林, 等. 我国食用植物油的生产开发现状及其脂肪酸组成改良进展[J]. 中国油脂, 2020, 45(5): 4-10.
- [2] LI X, YU X, SUN D, et al. Effects of polar compounds generated from the deep-frying process of palm oil on lipid metabolism and glucose tolerance in Kunming mice[J]. J Agric Food Chem, 2017, 65(1): 208-215.
- [3] GARELNABI M, AINSWORTH G, MAHINI H, et al. Dietary oxidized linoleic acid modulates plasma lipids beyond triglycerides metabolism[J/OL]. J Lipids, 2017, 2017: 1645828 [2024-04-24]. <https://doi.org/10.1155/2017/1645828>.
- [4] ZHANG H, FORMAN H J. 4-Hydroxynonenal-mediated signaling and aging[J]. Free Radic Biol Med, 2017, 111: 219-225.
- [5] ZEB A, RAHMAN S U. Protective effects of dietary glycine and glutamic acid toward the toxic effects of oxidized mustard oil in rabbits[J]. Food Funct, 2017, 8(1): 429-436.
- [6] PERJÉSI P, PINTÉR Z, GYÖNGYI Z, et al. Effect of rancid corn oil on some onco/suppressor gene expressions *in vivo*. A short-term study[J]. Anticancer Res, 2002, 22(1A): 225-230.
- [7] YU H, REN Y, WEI H, et al. Dietary oxidized fish oil negatively affected the feed utilization, health status and fillet quality of juvenile Amur sturgeon, *A. schrenckii* [J/OL]. Aquaculture, 2022, 546: 737290 [2024-04-24]. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2021.737290>.
- [8] LUŽAIĆ T, KRAVIĆ S, STOJANOVIĆ Z, et al. Investigation of oxidative characteristics, fatty acid composition and bioactive compounds content in cold pressed oils of sunflower grown in Serbia and Argentina[J/OL]. Heliyon, 2023, 9(7): e18201 [2024-04-24]. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e18201>.
- [9] ZHENG J, LONG Y, CHEN W, et al. Quality changes of repeatedly fried palm oil and extracted oil from fried loach [J]. Int J Food Eng, 2022, 18(5): 371-381.
- [10] SUN H, PENG X, LI C, et al. Determination of 2, 4-decadienal inedible oils using reversed-phase liquid chromatography and its application as an alternative indicator of lipid oxidation[J]. J Food Sci, 2020, 85(5): 1418-1426.
- [11] JIANG X, HUANG R, WU S, et al. Correlations between ^1H NMR and conventional methods for evaluating soybean oil deterioration during deep frying[J]. J Food Meas Charact, 2018, 12(2): 1420-1426.
- [12] NIEVA-ECHEVARRÍA B, GOICOECHEA E, MANZANOS M J, et al. The influence of frying technique, cooking oil and fish species on the changes occurring in fish lipids and oil during shallow-frying, studied by ^1H NMR[J]. Food Res Int, 2016, 84:150-159.
- [13] ZHOU Y, FAN W, CHU F, et al. Identification of volatile oxidation compounds as potential markers of walnut oil quality[J]. J Food Sci, 2018, 83(11): 2745-2752.
- [14] LIU Y, LI J, CHENG Y, et al. Volatile components of deep-fried soybean oil as indicator indices of lipid oxidation and quality degradation[J]. Eur Food Res Technol, 2020, 246(6): 1183-1192.
- [15] GUILLÉN M D, URIARTE P S. Aldehydes contained in edible oils of a very different nature after prolonged heating at frying temperature: Presence of toxic oxygenated α , β unsaturated aldehydes[J]. Food Chem, 2012, 131(3): 915-926.
- [16] WANG R, LIU K, WANG X, et al. Detection of sesame oil adulteration using low-field nuclear magnetic resonance and chemometrics[J/OL]. Int J Food Eng, 2019, 15(7): 20180349 [2024-04-24]. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2018-0349>.
- [17] XING M, WANG S, LIN J, et al. Composition profiling and authenticity assessment of camellia oil using high field and low field ^1H NMR [J/OL]. Molecules, 2021, 26(16): 4738 [2024-04-24]. <https://doi.org/10.3390/molecules26164738>.
- [18] HUANG Z M, XIN J X, SUN S S, et al. Rapid identification of adulteration in edible vegetable oils based on low-field nuclear magnetic resonance relaxation fingerprints[J/OL]. Foods, 2021, 10(12): 3068 [2024-04-24]. <https://doi.org/10.3390/foods10123068>.
- [19] ZHOU X, CHEN Y, YANG Q, et al. Optimization of total polar compounds quantification in frying oils by low-

- field nuclear magnetic resonance[J]. *Anal Sci*, 2019, 35 (12): 1381–1384.
- [20] 杨雪萍, 刘宝林, 王欣, 等. 基于 LF-NMR 弛豫特性的煎炸油总极性化合物含量定量建模方法[J]. *食品科学*, 2014, 35(24): 110–114.
- [21] ZHAO L, ZHANG M, WANG H, et al. Monitoring of free fatty acid content in mixed frying oils by means of LF-NMR and NIR combined with BP-ANN[J/OL]. *Food Contr*, 2022, 133: 108599 [2024-04-24]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108599>.
- [22] 申云刚, 肖竹青, 陈舜胜, 等. 低场核磁共振法快速检测炸油质量[J]. *食品科学技术学报*, 2013, 31(5): 37–42.
- [23] 张瑜, 刘睿杰, 金青哲, 等. 低场核磁共振技术检测大豆煎炸油品质的研究[J]. *中国粮油学报*, 2014, 29(9): 115–119, 123.
- [24] SUN Y, ZHANG M, FAN D. Effect of ultrasonic on deterioration of oil in microwave vacuum frying and prediction of frying oil quality based on low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) [J]. *Ultrason Sonochem*, 2019, 51: 77–89.
- [25] 夏义苗, 王欣, 毛锐, 等. 不同温度下葵花籽油低场核磁弛豫特性的变化及与理化指标的关系[J]. *中国油脂*, 2016, 41(3): 30–35.
- [26] 成实, 王欣, 刘宝林. 碳链长度及不饱和度对脂肪酸低场核磁弛豫特性的影响[J]. *分析化学*, 2018, 46(2): 281–287.
- [27] HAN Z, YANG X, LI X, et al. The thermal oxidation evolution and relationship of unsaturated fatty acids and characteristic functional groups in blended oils with raspberry seed oil during deep-frying process by low field nuclear magnetic resonance and ^1H nuclear magnetic resonance[J/OL]. *LWT-Food Sci Technol*, 2020, 133: 110055 [2024-04-24]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110055>.
- [28] LI X, XING C, WANG Z, et al. LF-NMR intelligent evaluation for lipid oxidation indices of polar compound distribution, fatty acid unsaturation, and dynamic viscosity: Preference and mechanism[J/OL]. *Food Res Int*, 2022, 161: 111807 [2024-04-24]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111807>.
- [29] LIU Y, WANG Y, CAO P, et al. Degradation of edible oil during deep-frying process by electron spin resonance spectroscopy and physicochemical appreciation [J/OL]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2018, 120(2): 1700376 [2024-04-24]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201700376>.
- [30] 彭丹, 陈名扬, 史翠熠, 等. 基于低场核磁共振弛豫特性结合多元线性回归同步评价菜籽煎炸油品质[J]. *分析化学*, 2023, 51(6): 1042–1050.
- [31] ZHU M, SHI T, CHEN Y, et al. Prediction of fatty acid composition in camellia oil by ^1H NMR combined with PLS regression[J]. *Food Chem*, 2019, 279: 339–346.

(上接第 132 页)

测值波动、失准,造成自控无法正常运行,影响产品得率的问题,通过 pH 计自动反冲洗系统的智能控制程序,降低了车间工人的劳动强度,增加了 pH 工艺点的稳定性,降低了因人为操作带来的产品 pH 指标的不稳定性。

(2)干燥工段采用干燥塔系统一键启动智能化自控程序,避免了因人工启动工序过程中操作不当造成干燥塔的损坏,以及突发情况或人为操作情况下,因热风温度过高而损坏干燥塔除尘器或发生粉尘爆炸等重大设备安全隐患。

参考文献:

- [1] 屠祖望. 电气自动化技术在工厂机械设备中的应用[J].

中文科技期刊数据库(全文版)工程技术, 2023(6): 19–22.

- [2] 蒋祥龙. 电气自控技术在工厂的应用分析[J]. *微型计算机*, 2024(1): 139–141.
- [3] 冯子龙, 杨振娟, 袁保龙, 等. 大豆分离蛋白生产工艺与实践[J]. *中国油脂*, 2004, 29(11): 29–30.
- [4] 时玉强, 马军. 大豆分离蛋白生产质量控制探讨[J]. *安徽农学通报*, 2020, 26(6): 134–138, 147.
- [5] 王伟宁, 张海荣, 王宁, 等. pH 值对大豆分离蛋白功能性质的影响及其精准调控研究[J]. *农业机械学报*, 2024, 55(2): 363–371.
- [6] 姜自营. 基于火因分析的脉冲布袋除尘器火灾勘验要点及火灾预防措施[J]. *今日消防*, 2023, 8(6): 116–118.