

文章编号:1673-2383(2009)05-0013-05

气相色谱法 SIMCA 模式识别 9种植物油脂的可行性研究

黄月华,范璐*,李娟

(河南工业大学 化学化工学院,河南 郑州 450001)

摘要:通过 Soft Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA)模式识别方法区分花生油、大豆油、米糠油、棕榈油、菜籽油、玉米油、棉籽油、葵花籽油和芝麻油 9种植物油脂。采用气相色谱法分析 9种植物油脂 219个样品的脂肪酸,用面积归一化法得到每个植物油脂的各脂肪酸相对含量。以每种植物油脂中 9个脂肪酸的相对含量为变量,采用 SIMCA 分析技术进行数据预处理,随机取 2/3的样品作定标集,1/3作验证集,对 9种植物油脂的训练集进行主成分分析 (PCA),并通过交互验证建立各油脂种类的 PCA 模型,再利用训练集样本建立的 SIMCA 判别模型对验证集样本进行验证。结果显示,SMCA 可以对 9种植物油脂分别聚类和识别,各种植物油脂的 SIMCA 分析的聚类精度均为 100%,除了芝麻油的验证识别准确率为 75%外,其他均为 100%。

关键词:植物油脂;脂肪酸;气相色谱;判别;SMCA;PCA

中图分类号:TS221

文献标识码:B

0 引言

天然油脂是脂肪酸甘油酯的混合物,主要以甘三酯形式存在,其脂肪酸质量占整个油脂的 94%~96%^[1],对甘三酯的物理和化学性质有较大影响。其中含有甾醇、维生素、胡萝卜素等物质,可能对气相色谱分析产生干扰,给解析谱图增加了难度;甘三酯的立体结构的差异也会给气相色谱的分析带来一定的难度。用一种分析法并不能完全地对各类油脂进行区分,需要将多种分析方法相结合^[2]。所以现在越来越多的将色谱法和计量学的方法相结合来对不同种类的油脂进行分析。

不同植物油的脂肪酸组成和含量有一定的差异,在油脂质量检测中常被作为检验纯度的指标。脂肪酸是植物油中的特征信息,国外已有统计学

方法区分、鉴别植物油脂的报道。F Priego Capote J 等^[3]用气相色谱质谱连续检测的分析方法,定性和定量的检测掺假的特级初榨橄榄油,定性分析通过两种化学计量学方法—Soft Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA) 和 K Nearest Neighbors(KNN)。结果显示 SIMCA 对特级初榨橄榄油的掺假检测预测能力高于 91% 及 KNN 的掺假类型预测能力高于 88%。Galeano Diaz T 等^[4]用 HPLC 分析各种各样橄榄油的甘三脂和甾醇含量,应用 SIMCA 和 Principal Component Analysis (PCA) 探索各种类型橄榄油所属的原始产地,结果表明根据橄榄油的化学成分可以表征一种特定类型的橄榄油。JAPON - LUJAN R 等^[5]为了区别来自同一产地的 13 种橄榄树和 6 种不同产地的橄榄树,用 HPLC - DAD 分析从橄榄树中提取出的双酚建立化学计量学的模型,基于 PCA 模型和 Hierarchical Cluster Analysis(HCA) 模型应用 SIMCA 的判别正确率分别为 85% 和 92%,应用 KNN 的判别正确率分别为 93% 和 92%。随着粮油及其制品中研究因素的不断增多,种类鉴别和掺伪分析趋于复杂,而化学计量学的应用为粮油种类的鉴别和掺伪分析工作提供了更简单、更科学的数

收稿日期:2009-06-28

基金项目:河南工业大学校科研基金项目(07XJC001)

作者简介:黄月华(1982-),女,河南南阳人,硕士研究生,主要研究方向为粮油食品分析。

* 通讯作者



据处理方法.

本研究中采用 SMCA 模式识别技术,借助脂肪酸来区分花生油、大豆油、米糠油、棕榈油、菜籽油、玉米油、棉籽油、葵花籽油和芝麻油,为深入研究植物油脂的鉴别做了进一步探索.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

福立 9790 气相色谱仪; FD 检测器; HP—88 脂肪酸分析柱: 美国安捷伦公司.

正己烷: 天津市科密欧化学试剂有限公司; 三氟化硼 乙醚溶液: 广东汕头西陇化工厂; 甲醇、无水硫酸钠、饱和氯化钠溶液、氢氧化钠等均为分析纯.

1.2 样品制备

收集不同品种的 11 种芝麻、16 种棉籽、37 种大豆、37 种花生、43 种菜籽, 依照 GB/T14488.11—93 油料种籽含油量测定法提取植物油. 9 种玉米油、9 种葵花籽油、19 种米糠油和 38 种棕榈油样品取自不同的油脂公司.

表 1 9 种植物油脂的 SMCA 分析结果

油脂种类	训练样 品数	验证样 品数	主成 分数	色谱预 处理方法	聚类精度 /%	验证识别 准确率 /%
菜籽油	29	14	2	-	100	100
大豆油	25	12	2	-	100	100
花生油	24	13	2	标准化	100	100
葵花籽油	6	3	2	标准化	100	100
米糠油	13	6	3	-	100	100
棉籽油	11	5	2	-	100	100
玉米油	6	3	2	-	100	100
棕榈油	25	13	3	-	100	100
芝麻油	7	4	2	-	100	75

2.2 SMCA 识别模型的建立

分别对大豆油、棕榈油、芝麻油、花生油、菜籽油、棉籽油、葵花籽油、米糠油和玉米油共 9 种植物油脂的训练集进行 PCA 分析, 并通过交互验证建立各油脂种类的 PCA 模型, 即 SMCA 模型包括了大豆油、棕榈油、芝麻油、花生油、菜籽油、棉籽油、葵花籽油、米糠油和玉米油的 9 个 PCA 模型, 结果见图 1. 图 1 中 Scores 图提示了样本点分散和差异, 具有相同或相近性质的样本聚集在一起, 而差异较明显的样本相互远离. 判别分析要求

1.3 试验方法

油脂脂肪酸甲酯化方法: 参照 GB/T 17376-1998 动植物油脂脂肪酸甲酯制备. 甲酯化的试液进气相色谱, 由色谱图可得, 归一化后的每一种油脂的脂肪酸含量.

气相色谱条件: 进样口温度 260 ; 柱温 150 , 以 5 /min 的速度升温到 168 , 保持 0 min; 再以 3 /min 的速度升温到 210 ; 载气压力 0.06 MPa; 检测器温度 250 ; 进样量: 1 μL.

2 结果与讨论

2.1 SMCA 识别分析脂肪酸数据预处理

SMCA 是针对一种油脂进行模式识别, 所以每种油脂的主成分选取和脂肪酸数据预处理方法各不相同, 主要有平滑、标准化和一阶导数. 各种油脂的脂肪酸数据预处理方法如表 1 所示. 应用不同的预处理方法, 其结果不同, 但目的是相同的, 都是通过数学方法去除对聚类分析贡献小的因素以及干扰因素, 使各类油脂之间的差别表现得更充分.

训练集样本能代表所属类的特征, 否则其构建的模型不完善, 导致模型预测和判别能力的降低.

2.3 SMCA 判别模型的验证

由于 SMCA 方法是二值判别法, 样本特征的判别结果只有两种, 即是或否, 试验中油脂样本的类别有大豆油、芝麻油、棕榈油、玉米油、棉籽油、米糠油、菜籽油、花生油和葵花籽油 9 类, 因此 SMCA 分析时分别判断所有试样的 9 个特性. 本试验采用了训练集样本回判来验证 SMCA 判别模型的判别效率, 图 2 是利用训练集样本建立的

SMCA判别模型对验证集样本进行验证的结果。图中纵轴是定标谱图的残差(Residuals),残差是样本点或变量的观察值与拟合值之差,表示了模型未能解释的样本点或变量的特征的量,其值越小,模型拟合越好;横轴为样本杠杆值(Leverage),是样本点或变量在模型中投影点距模型中心的距离,表示单个样本或变量与模型中其他样本或变量的区别,以及样本点或变量对建立的模型的影响程度,值越大表示对模型的影响越大。从图2可知,各模型的样本在主成分排序图中散开,且样本点的残差值和杠杆值都较小,表明各模型中训练集选取的样本具有相应特性的代表性,且各模型的拟合性较好。

如图2可知,a为大豆油的SMCA分析图,主成分选择2时,大豆油聚类精度为100%,验证识别准确度为100%,干涉性为0;b、c、d、e、f、g、h、i分别为芝麻油、棕榈油、玉米油、棉籽油、米糠油、葵花籽油、花生油和菜籽油的SMCA分析图,主

成分选择分别为2、3、2、2、3、2、2和2时,通过不同的色谱数据预处理及数学方法计算得出,聚类精度为100%,验证识别准确度率除了芝麻油为75%外,其他均为100%。菜籽油、大豆油、棉籽油、芝麻油、玉米油、米糠油和棕榈油是不需要前处理就可以聚类识别,可是其他种类油脂需要经过不同的数据前处理进行聚类识别。SMCA识别方法虽然无法对所有的种类同时进行识别分类,但它可以将所选种类聚类识别得很好,并建立各个油脂的识别模型。

从试验结果可以看出,SMCA识别准确率主要受油脂样品结构的复杂性、主成分大小和色谱预处理方法的影响。主成分的影响在于所选主成分要包含绝大部分的色谱数据信息才能正确的聚类识别,产生的误差也就越小。色谱数据预处理方法主要用来消除噪音,放大差异使其更易于区分,不同的预处理方法所产生的结果不同,因此需要大量的试验得到优化的预处理方法。

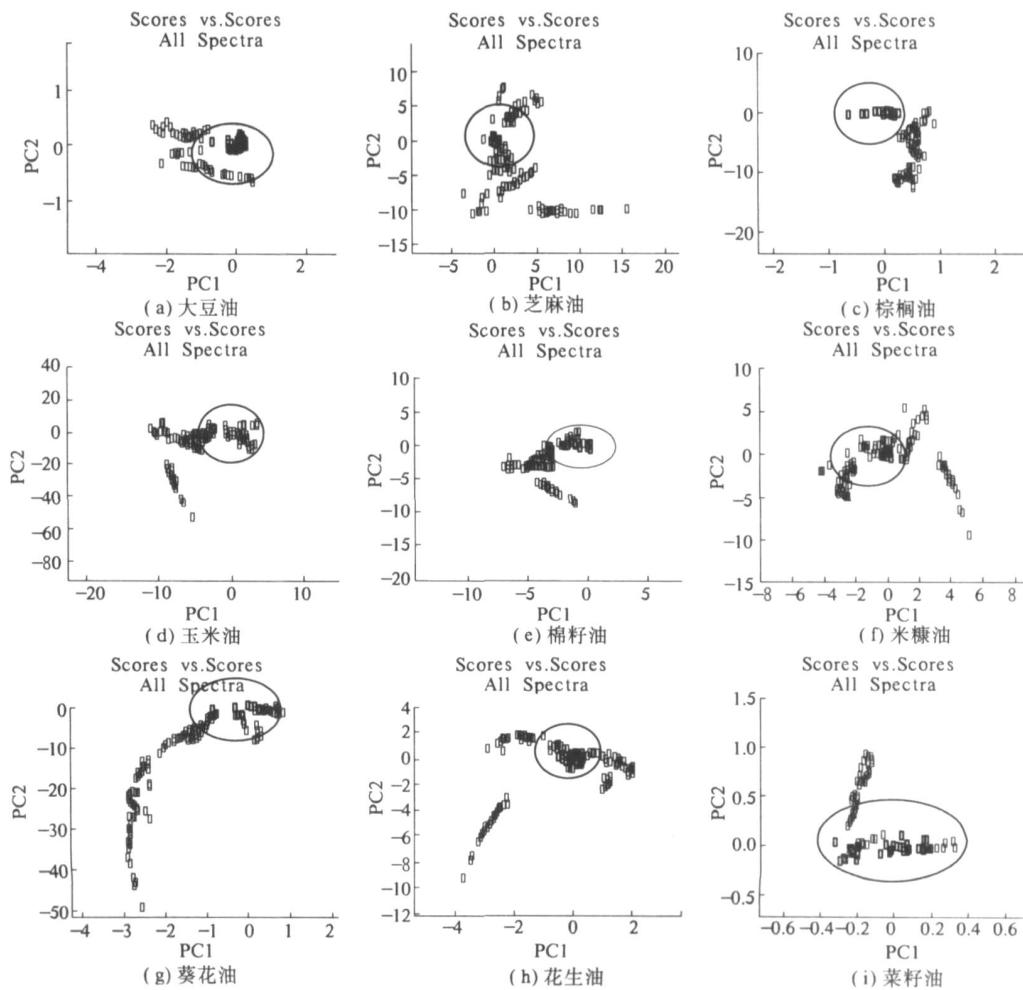


图1 9种植物油脂的PCA模型

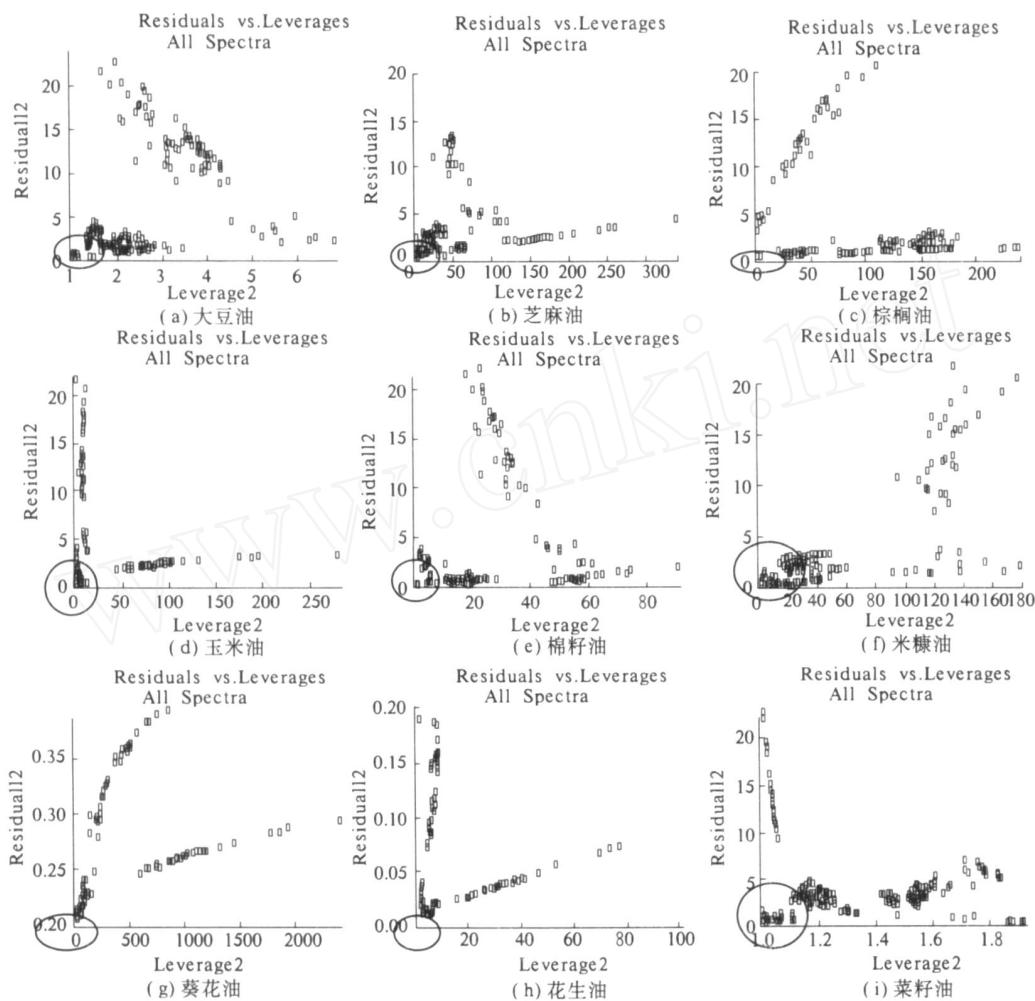


图 2 9种植物油脂的 SMCA 识别分析图

参考文献:

3 结论

采用气相色谱法结合 SMCA 模式识别技术对 9 种植物油脂样品进行分类判别,通过训练集样本建立的 SMCA 判别模型对 9 种植物油脂进行回判,聚类精度均为 100%;通过模型对验证集样本进行验证识别,除了芝麻油的验证准确率为 75% 之外,其余的验证准确率均为 100%。因此证明了用气相色谱法结合 SMCA 应用于植物油脂判别分析的可行性。但由于对原始数据进行预处理时,用不同的数学方法会产生不同的结果,因此,合适的数据处理方法仍然是解决问题的关键。由于植物油脂的多样性,组成的相似性和复杂性,还需要增加植物油脂品种以及探索更好的数据处理方法,进一步深入地研究。

- [1] 徐学兵, 郭良玉, 杨天奎, 等. 油脂化学 [M]. 北京: 中国商业出版社, 1993: 17.
- [2] Hong Y, Irudayara J, Paradkar M M, et al. Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy [J]. Food Chem, 2005, 93: 25-32.
- [3] F Priego Capot J, Ruiz Jiménez M, D Luque de Castro. Sequential (step-by-step) detection, identification and quantitation of extra virgin olive oil adulteration by chemometric treatment of chromatographic profiles [J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 388: 1859-1865.
- [4] Galeano Diaz T, Duran Meras I, Sanchez Casas J, et al. Characterization of virgin olive oils according to its triglycerides and sterols composition by chemometric methods [J]. Food Control, 2005, 16: 339-347.

- [5] Japon Lujan R, Ruiz Jimenez J. Discrimination and classification of olive tree varieties and cultivation zones by biophenol contents [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54: 9706-9712

SIMCA ANALYSIS OF 9 KINDS OF VEGETABLE OILS AND FATS IN A FEASIBILITY STUDY BY GAS CHROMATOGRAPHY

HUANG Yue-hua, FAN Lu, LI Juan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: In this work, soft independent modeling of class analogy (SIMCA) pattern recognition analysis was applied to discriminate peanut oil, soybean oil, rice bran oil, palm oil, rapeseed oil, corn oil, cottonseed oil, sunflower oil and sesame oil. The fatty acid composition of 219 samples from 9 kinds of vegetable oil and fat were analyzed by Gas chromatography, and the content of fatty acids was obtained by the peak area normalization method. Each type of vegetable oil in 9 of the relative content of fatty acids as the variable was used in the processing of spectra pretreated which 2/3 of samples were selected for calibration, the other for validation. Nine kinds of vegetable oil on the training set of principal component analysis (PCA) and through the establishment of cross-validation of the PCA model of the types of vegetable oils and fats, then use SIMCA discriminant model established set of samples to verify authentication. The results show that the classification accuracy of the 9 kinds of vegetable oil and fat were yielded about 100%. In addition to validation accuracy of sesame oil were yielded about 75%. The validation accuracy of the 8 kinds of vegetable oil and fat were yielded about 100%.

Key words: vegetable oil and fat; fatty acid; gas chromatography; discriminant; SIMCA; PCA

(上接第 12页)

STUDY ON AQUEOUS ENZYMATIC EXTRACTION OF PEANUT OIL AND PROTEIN HYDROLYSATES

ZHANG Shao-bing, WANG Jian-guo, FANG Jian, LIU Jia-ying

(School of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: To enhance the sensory property of peanut oil, peanuts were roasted at different temperatures followed by aqueous enzymatic extraction of oil and protein. The results indicated that the oil extracted from the peanuts roasted at 190 °C for 20 min possessed desirable odor. The optimal hydrolysis conditions were as follows: alkaline extraction pH 9.5, the ratio of peanut to water 1:5, enzyme concentration 3.0% (V/W), hydrolysis time 2 h. Under these conditions, the free oil and the protein hydrolysates yields were about 76% and 79%, respectively.

Key words: aqueous enzymatic extraction; peanut; fragrant peanut oil; protein hydrolysates