

8种植物油气味指纹模型的建立

王祖忠, 周 君, 张凌芷, 李 晔, 张春丹, 王 颖, 袁 贝, 苏秀榕

(宁波大学 海洋学院, 浙江 宁波 315211)

摘要:运用电子鼻对8种不同加热温度下的植物油进行检测,建立了8种植物油的气味指纹模型,采用线性判别式(LDA)进行分析,通过判别函数法(DFA)对其进行验证。结果表明:电子鼻能够很好地对不同种类以及不同温度的植物油进行区分;在DFA分析中模型对未知样品的识别值大于96%,能对所测的8种植物油样品进行有效地识别,正确率达到100%。电子鼻建立的植物油的气味指纹模型是可靠的。

关键词:植物油;电子鼻;快速鉴别;指纹模型

中图分类号:TS225.1;TQ646

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2017)02-0076-05

Establishment of fingerprint model for vegetable oil by electronic nose

WANG Zuzhong, ZHOU Jun, ZHANG Lingzhi, LI Ye, ZHANG Chundan,

WANG Ying, YUAN Bei, SU Xiurong

(School of Marine Science, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China)

Abstract: The electronic nose was used to test eight kinds of vegetable oils at different heating temperatures. Odor fingerprint model of eight kinds of vegetable oils was established, using linear discriminant (LDA) for analysis and discriminant function method (DFA) for verification. The results showed that the electronic nose could excellently distinguish different kinds of vegetable oils at different temperatures; the model could identify 96% of unknown samples in DFA and effectively identify eight kinds of vegetable oil samples with an accuracy of 100%. Thus, the odor fingerprint model established by electronic nose was reliable.

Key words: vegetable oil; electronic nose; rapid identification; fingerprint model

当前对植物油气味的分析主要是采用预处理方法:水蒸气蒸馏提取法^[1]、微波提取技术^[2-3]、顶空提取法^[4]、固相微萃取法^[5-6]、超临界流体提取法^[7]以及超声波提取法^[8]等浓缩处理后进行气相色谱-质谱联用分析^[9]。然而,上述方法不但操作复杂,耗费时间,而且无法与人的嗅觉系统进行比较。

电子鼻是一种模仿生物嗅觉器官的电子系统,其工作原理是模拟人的嗅觉器官对气味进行感知分析和判断,即利用气敏传感器感知、识别和

检测挥发性成分^[10]。电子鼻不能检测出挥发性物质的具体组分,但可以检测出样品整体的特征香气类型。因为不同植物油挥发性组分是不一样的,所以可以利用电子鼻的特性在生产实践中对植物油品种进行证明或判别。根据相关报道,目前电子鼻已经被广泛应用于食品行业,如肉类新鲜度的鉴别^[11-12]、食用油的质量变化^[13-14]、谷物的贮藏研究^[15-16]等。但是电子鼻在植物油品种鉴别方面的应用较少。

本文利用线性判别式(LDA)对各种植物油进行分析识别,探讨各种植物油之间的区别与联系。通过判别函数法(DFA)对未知样品所属的种类进行鉴定,验证植物油气味指纹图谱的可靠性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

金龙鱼食用大豆油、食用调和油,上海嘉里食品

收稿日期:2016-06-04;修回日期:2016-11-24

基金项目:宁波市特色专业重点资助项目(20120007)

作者简介:王祖忠(1990),男,硕士研究生,研究方向为食品安全(E-mail)910343214@qq.com。

通信作者:苏秀榕,教授,博士生导师(E-mail)suxiurong@nbu.edu.cn。

工业有限公司(生产日期2015年10月3日);招财鱼菜籽油,阳泉市万和油脂有限公司(生产日期2015年10月29日);胡姬花花生油,嘉里粮油(青岛)有限公司(生产日期2015年11月7日);鲁花橄榄油,山东鲁花集团郑州分公司(生产日期2015年8月4日);福临门葵花籽油,哈尔滨市福佳经贸有限责任公司(生产日期2015年7月30日);小妹山茶油,婺源县小妹山茶油有限公司(生产日期2015年7月12日);金龙鱼玉米油,秦皇岛金海食品有限公司(生产日期2015年9月1日)。

1.2 实验方法

1.2.1 电子鼻检测

分别精确称取0.5 g 8种植物油样品于15 mL样品瓶中,加盖密封。每种植物油样品分别在120、150、180、200、220℃加热30 min,各做10个平行,并设立对照组(即未加热的植物油样品)。冷却至室温后利用PEN 3便携式电子鼻(德国AIRSENSE公司)进行检测,信号采集时间为100 s。

1.2.2 数据分析

采用LDA及DFA进行数据处理。LDA分析是常用的降维技术,对目标标注以使投影后不同类别之间的数据点的距离更大,同一类别的数据点更紧凑^[17]。相比主要用来提取样本数据主要变

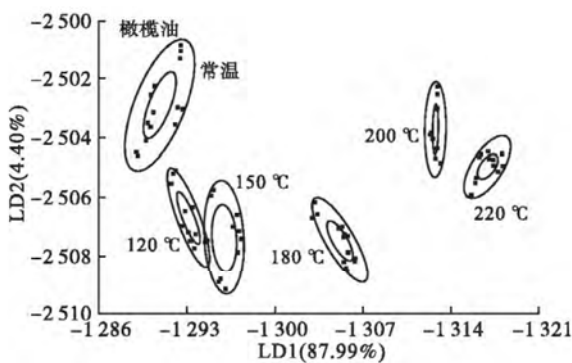
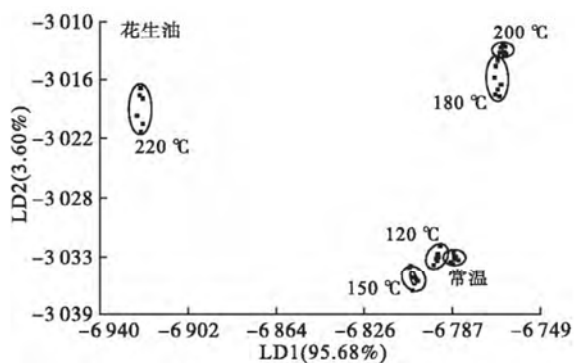
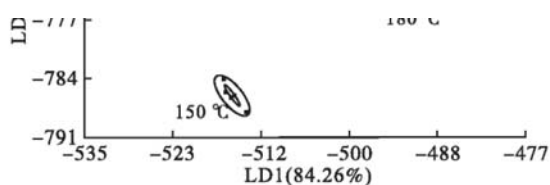
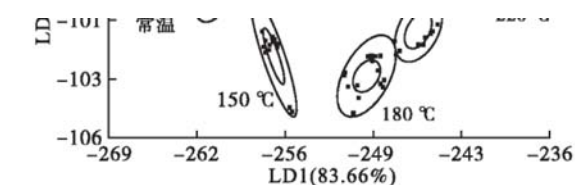
对样本进行分类。DFA是在有先验知识的前提下,即知道各样品所属类别的情况下,对原始数据向量进行线性变换,使得各类样品能够更好地区分。

2 结果与讨论

2.1 不同温度下8种植物油挥发性气味指纹图谱

LDA分析图中的横、纵坐标分别表示在LDA转换中得到的判别函数LD1和判别函数LD2的贡献率(权重),累计贡献率的大小反应了这种取代的可靠性,贡献率越大,可靠性越大。一般要求累计贡献率达到70%以上^[18]。若两个样品在横坐标上的距离越大,说明它们的差异越大。不同加热温度下8种植物油的LDA分析图见图1。

从图1可以看出,菜籽油、大豆油、橄榄油、花生油、葵花籽油、山茶油、调和油、玉米油的LDA总贡献率分别为90.02%、98.02%、92.39%、99.28%、93.33%、87.21%、86.19%和89.44%。这8种植物油各自的挥发性气味随着加热温度的升高而不断变化,表现在数据点分布在不同聚集区域,且呈现一定的变化趋势。其中加热温度为120℃时调和油的挥发性气味变化幅度最大,而另外7种植物油则需加热到更高温度才会有明显差异。这可能是由于调和油属于混合油脂,所含低沸点挥发性气味物质种类



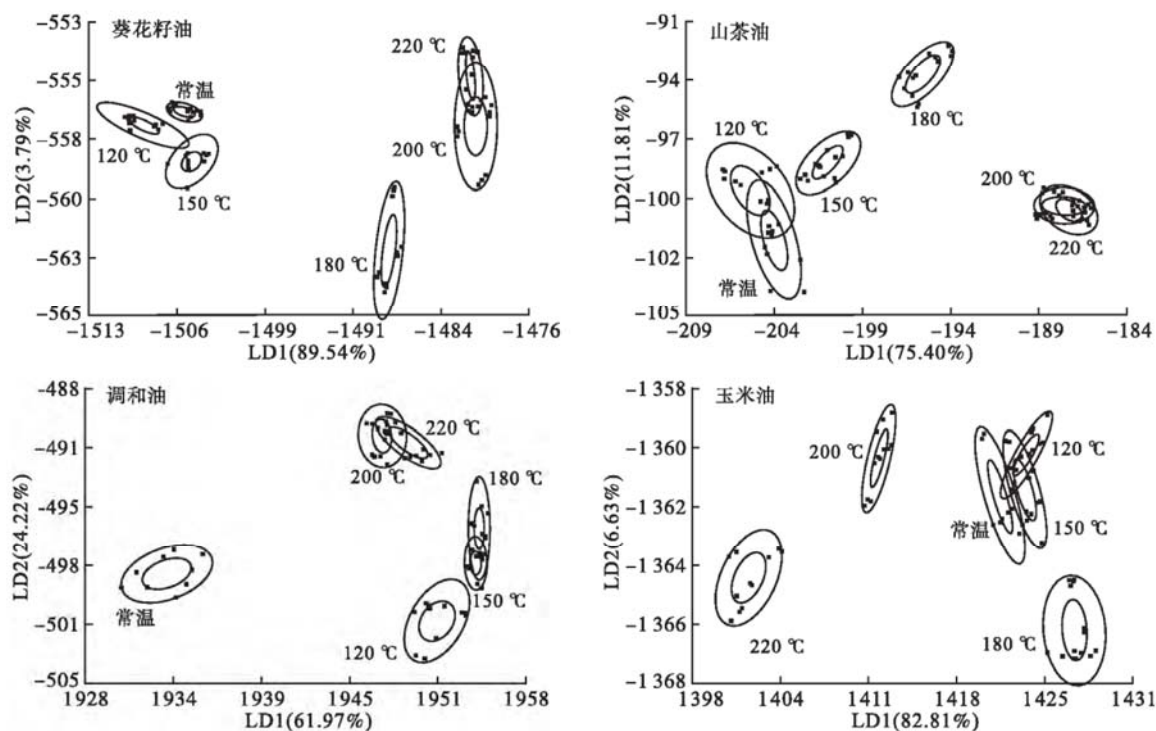


图1 不同温度下8种植物油的LDA分析图

2.2 同一温度下8种植物油挥发性气味指纹图谱

同一温度下8种植物油的LDA分析图见图2。从图2可以看出,4个温度下的植物油样品基本都分布于不同的区域中,因此可以看出温度对植物油气味的检测影响不大。常温下和加热150 °C时的菜

籽油与葵花籽油气味指纹距离其他几组植物油较远,但随着温度的升高,距离越来越接近。大豆油的情况与之相反,随着温度的升高其气味指纹距离其他组植物油越来越远。

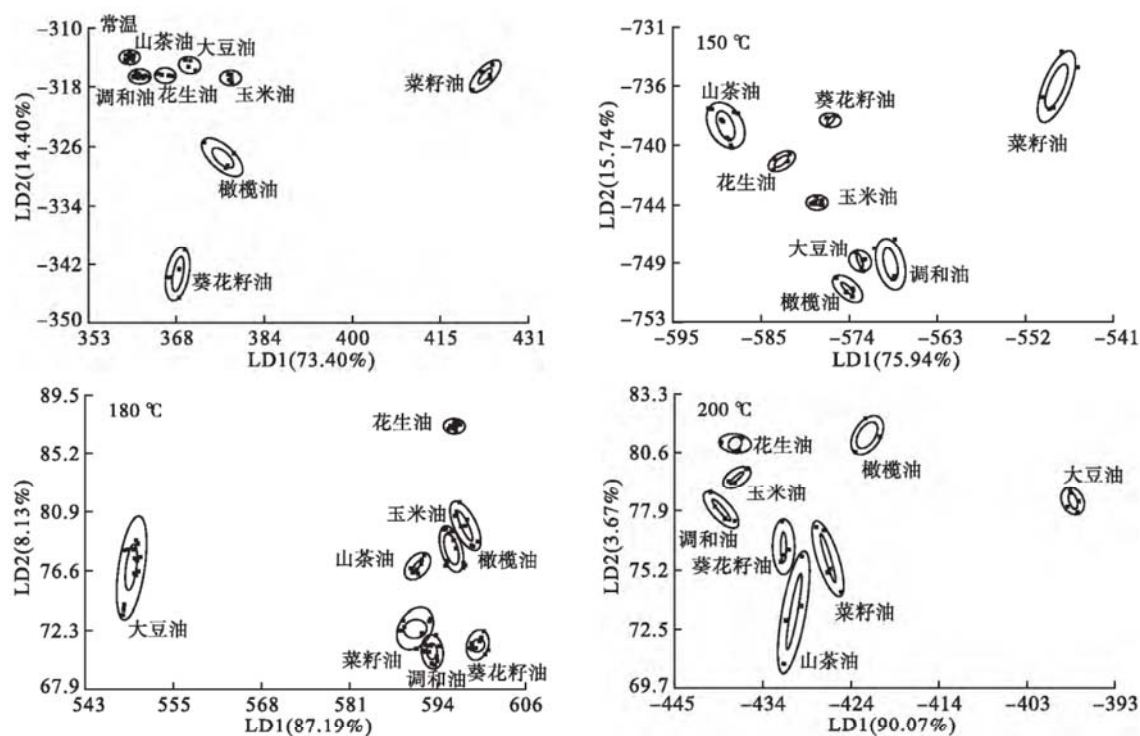


图2 同一温度下8种植物油的LDA分析图

推断可能是由于烟点不同导致总体挥发性物质

种类不同:8种植物油中菜籽油和葵花籽油烟点均

为 107℃,其他 6 种植物油均在 160℃ 以上,温度达到 180℃ 后,多数植物油达到烟点,距离较接近。而大豆油的热稳定性较差,加热温度超过 180℃ 时会产生醛类以及杂环化合物等,表现为焦香味、烤香味的挥发性物质^[19],造成随着加热温度的升高,大豆油的气味指纹距离其他几种植物油越来越远。

2.3 8 种植物油的挥发性气味指纹图谱

对电子鼻所采集的不同种类植物油在常温、150、180、200℃ 下的数据进行 LDA 分析,结果见图 3。

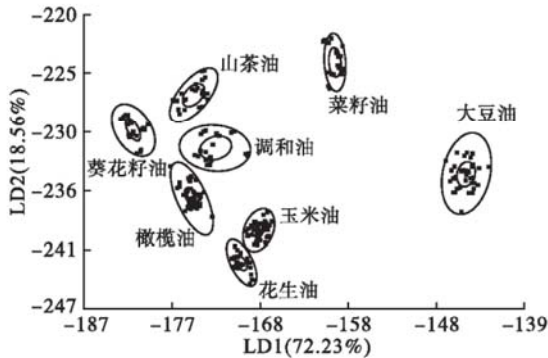


图 3 8 种植物油各温度下的 LDA 分析图

从图 3 可以看出,8 种植物油样本的数据采集点分别位于各自的区域,基本没有重叠。在植物油种类一定的前提下,随着加热温度的升高,其挥发性物质种类和含量虽然发生了一定的变化,但是总体分布于同一个椭圆中。所以,不管加热温度如何变化,电子鼻都能够准确地识别出不同种类的植物油。LDA 分析可用于区分不同种类的植物油,然而使用植物油种类模型鉴别未知种类的植物油需要提供新样品来验证模型的准确性。

2.4 模型的验证与植物油种类的鉴别

分别取 120℃ 加热的大豆油、菜籽油、橄榄油、花生油、葵花籽油、山茶油、调和油、玉米油样品,用判别函数法(DFA)验证模型的准确性。运用欧氏距离、马氏距离、判别函数法对 8 种植物油进行鉴别,结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,欧氏距离、马氏距离、判别函数法均能很好地鉴别不同种类的植物油,模型对未知样品的识别值大于 96%,能对上述 8 种植物油样品进行有效地识别,并且识别正确率达到 100%。

表 1 电子鼻对 120℃ 下 8 种植物油的判别结果

样品	识别方法		
	欧氏距离	马氏距离	判别函数法(DFA)
菜籽油	5 例全部识别为菜籽油	5 例全部识别为菜籽油	5 例全部识别为菜籽油,确定性分别为 99.59%, 100.00%, 99.59%, 100.00%, 100.00%。
大豆油	5 例全部识别为大豆油	5 例全部识别为大豆油	5 例全部识别为大豆油,确定性分别为 96.69%, 99.89%, 100.00%, 99.28%, 100.00%。
橄榄油	5 例全部识别为橄榄油	5 例全部识别为橄榄油	5 例全部识别为橄榄油,确定性分别为 100.00%, 99.99%, 99.89%, 100.00%, 96.73%。
花生油	5 例全部识别为花生油	5 例全部识别为花生油	5 例全部识别为花生油,确定性分别为 100.00%, 99.99%, 100.00%, 100.00%, 100.00%。
葵花籽油	5 例全部识别为葵花籽油	5 例全部识别为葵花籽油	5 例全部识别为葵花籽油,确定性分别为 99.98%, 97.68%, 98.61%, 100.00%, 100.00%。
山茶油	5 例全部识别为山茶油	5 例全部识别为山茶油	5 例全部识别为山茶油,确定性分别为 100.00%, 99.99%, 100.00%, 99.67%, 100.00%。
调和油	5 例全部识别为调和油	5 例全部识别为调和油	5 例全部识别为调和油,确定性分别为 100.00%, 99.52%, 100.00%, 100.00%, 100.00%。
玉米油	5 例全部识别为玉米油	5 例全部识别为玉米油	5 例全部识别为玉米油,确定性分别为 100.00%, 98.89%, 100.00%, 99.67%, 100.00%。

3 结 论

电子鼻具有足够的选择性和灵敏度,能够很好地对 8 种植物油进行定性区分,也能够区分不同加热温度下的 8 种植物油。通过判别函数法(DFA)验证模型,对未知样品的识别值大于 96%,能对 8 种植物油样品进行有效地识别,并且识别正确率达到 100%。

电子鼻在结合多种数据分析方法的支撑下所建立的气味指纹分析技术在油脂识别、油脂掺假鉴定、油脂加工贮藏等方面具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] 于大胜,崔秀伟,张福鑫,等.生姜风味物质不同提取方法对比分析[J].安徽农业科学,2008,36(21):8878-8880.
[2] OKOH O O, SADIMENKO A P, AFOLAYAN A J. Com-

- parative evaluation of the antibacterial activities of the essential oil of *Rosmarinus officinalis* L. obtained by hydro-distillation and solvent free microwave extraction methods. [J]. Food Chem, 2010, 120 (1): 308 - 312.
- [3] BAYRAMOGLU B, SAHIN S, SUMNU G. Solvent - free microwave extraction of essential oil from oregano [J]. J Food Eng, 2008, 88 (4): 535 - 540.
- [4] 周萍萍, 黄健花, 宋志华, 等. 浓香葵花籽油挥发性风味成分的鉴定 [J]. 食品工业科技, 2012, 33 (14): 128 - 131.
- [5] 洪振童, 陈洁, 范璐, 等. HS - SPME - GC - MS 分析冷榨和热榨葵花籽油的挥发性物质 [J]. 中国油脂, 2015, 40 (2): 90 - 94.
- [6] 宋志华, 周萍萍, 黄健花, 等. 氨基酸对浓香葵花籽油美拉德反应风味的贡献 [J]. 中国油脂, 2015, 40 (10): 25 - 30.
- [7] 易封萍, 孙海洋, 钱冬冬, 等. 八角茴香油的提取工艺和香气性能 [J]. 精细化工, 2009, 26 (7): 680 - 684.
- [8] VELICKOVIC D T, MILENOVIC D M, RISTIC M S. Ultrasound extraction of waste solid residues from the *Salvia* sp. essential oil hydrodistillation [J]. Biochem Eng J, 2008, 42 (1): 97 - 104.
- [9] 周琦, 黄凤洪, 杨湄, 等. 番茄籽油的挥发性成分分析 [J]. 中国油脂, 2016, 41 (9): 46 - 50.
- [10] 于勇, 王俊, 周鸣. 电子鼻技术的研究进展及其在农产品加工中的应用 [J]. 浙江大学学报 (农业与生命科学版), 2003, 29 (5): 579 - 584.
- [11] 李芳, 孙静, 黄沁怡, 等. 禽肉风味指纹和识别模型的建立 [J]. 中国食品学报, 2014, 14 (2): 255 - 260.
- [12] 柴春祥, 杜利农, 范建伟, 等. 电子鼻检测猪肉新鲜度的研究 [J]. 食品科学, 2008, 29 (9): 444 - 447.
- [13] 黄沁怡, 孙静, 李芳, 等. 运用化学传感器研究煎炸大豆油的品质变化 [J]. 中国粮油学报, 2013, 28 (9): 124 - 128.
- [14] 李靖, 王成涛, 刘国荣, 等. 电子鼻快速检测煎炸油品质 [J]. 食品科学, 2013, 34 (8): 236 - 239.
- [15] 宋伟, 刘璐, 支永海, 等. 电子鼻判别不同储藏条件下糙米品质的研究 [J]. 食品科学, 2010, 31 (24): 360 - 365.
- [16] 张红梅, 王俊. 电子鼻传感器阵列优化及其在小麦储藏年限检测中的应用 [J]. 农业工程学报, 2006, 22 (12): 164 - 167.
- [17] 张覃轶, 谢长生, 阳浩, 等. 电子鼻模式识别算法的比较研究 [J]. 传感技术学报, 2005, 18 (3): 576 - 579.
- [18] 黄健, 王霞, 侯云丹, 等. 加热温度对牡蛎挥发性风味成分的影响 [J]. 核农学报, 2012, 26 (2): 155 - 159.
- [19] 孙静, 黄沁怡, 李芳, 等. 应用化学传感器和 GC - MS 研究加热温度与大豆油挥发物质的关系 [J]. 中国粮油学报, 2013, 28 (1): 122 - 128.

• 广告 •

《中国油脂》杂志社专业书籍目录

1002 谢文磊主编《粮油化工产品化学与工艺学》	45.00	1037 刘珍主编《化验员读本: 仪器分析》(下册)第4版	40.00
1012 何东平主编《浓香花生油制取技术》	30.00	1040 倪培德等编《油料加工与操作技术问答》	78.00
1016 倪培德主编《油脂加工技术》(第二版)	41.00	1041 梁少华主编《植物油料资源综合利用》(第二版)	66.00
1021 陈洁主编《油脂化学》	23.00	1043 周瑞宝主编《特种植物油料加工工艺学》	106.00
1022 十五粮食科技发展报告	100.00	1044 韩丽华主编《油脂工厂设计》	35.00
1024 8种食用油国标(大豆油、菜籽油、花生油、棉籽油等)	65.00	1045 《中央储备粮代储资格认定办法实施细则》解读	48.00
1025 浸出油厂防火安全规范(全套)	30.00	1046 何东平等主编《油脂工厂设计手册》(第二版)	1030.00
1026 中国油脂工业发展史	45.00	1047 吴德荣主编《化工工艺设计手册》(上)	210.00
1027 李桂华主编《油料油脂检验与分析》	40.00	1048 吴德荣主编《化工工艺设计手册》(下)	170.00
1028 何东平主编《油脂精炼与加工工艺学》	40.00	1049 王静等主编《粮油食品质量安全检测技术》	45.00
1035 油菜籽标准	12.00	1050 何东平等主编《油脂工厂综合利用》	52.00
1036 刘珍主编《化验员读本: 化学分析》(上册)第4版	30.00	1051 刘大川等编《植物蛋白工艺学》	60.00

邮购地址: 陕西省西安市劳动路118号

收款人: 《中国油脂》杂志社 潘亚萍

订购热线: 029 - 83653162

传 真: 029 - 88625310

邮 编: 710082