

低场核磁技术检测芝麻油掺假

邵小龙^{1,2}, 张蓝月¹, 冯所兰¹

(1.南京财经大学食品科学与工程学院, 江苏 南京 210023; 2.粮食储运国家工程实验室, 江苏 南京 210023)

摘 要: 为评价低场核磁检测油脂掺假的能力, 先用低场核磁结合主成分分析方法区分大豆油和3种芝麻油(分别为精炼、冷榨和热榨工艺)样品, 然后用偏最小二乘法分析不同掺兑比例的模拟掺假样品数据。结果表明, 大豆油和芝麻油样品的特征信号区域在0~900 ms弛豫时间段, 低场核磁能够较好地地区分芝麻油和大豆油样品; 低场芝麻油中掺入大豆油的最低检测比例为体积分数5%~10%, 精炼芝麻油中掺入冷榨或热榨芝麻油的最低检测比例为体积分数10%~20%。因此低场核磁技术可以作为油脂掺假的快速初筛检测方法之一。

关键词: 低场核磁共振; 油脂掺假; 快速检测; 偏最小二乘法; 检出限

Application of LF-NMR for Detection of Sesame Oil Adulteration

SHAO Xiao-long^{1,2}, ZHANG Lan-yue¹, FENG Suo-lan¹

(1. College of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance and Economics, Nanjing 210023, China;

2. National Engineering Laboratory of Grain Storage and Transportation, Nanjing 210023, China)

Abstract: To evaluate the ability of low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) in detecting oil adulteration, LF-NMR and principal component analysis (PCA) were applied jointly to discriminate pure soybean oil from pure sesame oils (refined, cold pressed and hot pressed), and partial least squares (PLS) regression was applied to analyze three sesame oils adulterated with soybean oil and mixtures of two different sesame oils. The results showed that transverse relaxation time (0 to 900 ms) was an important signal region for discrimination of oil samples. LF-NMR could completely distinguish four different pure oil samples. The limit of detection (LOD) for sesame oil adulteration with soybean oil was 5% to 10%, and the LOD for refined sesame oil adulteration with cold or hot pressed sesame oil was 10% to 20%. Therefore, LF-NMR can be used as a rapid screening method to detect adulteration of oil.

Key words: low field nuclear magnetic resonance; oil adulteration; rapid detection; partial least squares; detection limit

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)20-0110-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201420022

芝麻油选用芝麻种子焙炒后水代或机榨工艺制成, 营养价值高、气味香醇, 是一种高档调味油脂^[1-2]。由于芝麻油市价远高于常见油脂品种, 部分厂商掺入如大豆油、棉籽油和棕榈油等低价植物油, 或者桐油和矿物油等非食用油, 甚至勾兑芝麻油香精冒充芝麻油出售^[2]。油脂掺假不仅损害消费者健康, 也损害行业利益。油脂掺假检测方法主要有感官评定法、显色法、分光光度法和色谱法^[3-5]。感官评定需要经验丰富的从业人员, 而显色法、分光光度法和色谱等检测方法操作复杂、耗时长, 并且需要消耗大量化学试剂, 难以实现快速检测, 因此需要开发一种快速准确的芝麻油掺假检测方法。

目前研究报道了相关快速检测技术, 如近红外^[6-8]、

中红外^[9]、拉曼光谱^[10]、低场核磁技术^[11-13]、电子鼻^[14-15]和电子舌^[16]等检测油脂掺假。其中低场核磁能同时检测样品的物理和化学信息, 取得样品质子/核子的唯一“指纹”信息^[17-18], 在油脂掺假检测上有一定的检测效果^[11-13]。然而, 低场核磁对掺假油脂的检测能力尚无详细报道, 能检测的油脂最低掺假比例问题等尚不清楚。另外因芝麻油生产工艺不同而产品类型较多, 掺假问题比较复杂。因此为解决此类问题, 本研究将大豆油和3种典型工艺的芝麻油(包括精炼、冷榨和热榨)进行互掺实验, 结合低场核磁技术和多元统计方法进行快速检测研究, 以期对芝麻油掺假的快速检测与鉴定提供参考。

收稿日期: 2014-04-18

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(31201443); 公益性行业(粮食)科研专项(201313002-02);

江苏省属高校自然科学面上项目(12KJB550004)

作者简介: 邵小龙(1981—), 男, 讲师, 博士, 研究方向为粮油储运、快速无损检测。E-mail: sxlion2@gmail.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

福临门牌精炼大豆油浸出一级（原料产地：阿根廷） 中粮东海粮油工业有限公司；精炼芝麻油浸出一级（原料产地：印度）、芝麻香油冷榨一级、芝麻香油热榨一级 安徽省含山县皖江麻油有限公司；脂肪酸甲酯标准品 美国Sigma公司；其他试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

TP-214型电子天平 丹佛仪器（北京）有限公司；6890N气相色谱仪及化学工作站 美国安捷伦公司；NMI20-Analyst型核磁共振分析仪 苏州（上海）纽迈电子科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品准备

掺入大豆油的芝麻油：将大豆油混入3种芝麻油（精炼、冷榨和热榨）中，其中芝麻油所占比例分别为体积分数0%、1%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、99%、100%。每种芝麻油15个样品，3组共45个样品。

掺入精炼芝麻油的风味芝麻油：将精炼芝麻油混入冷榨和热榨芝麻油中，其中风味芝麻油所占比例分别为体积分数0%、1%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、99%、100%。每种芝麻油15个样品，2组共30个样品。

以上不同掺兑芝麻油用不同规格移液枪分别取到20 mL离心管中，先进行振荡器混合，然后摇床继续混匀30 min，静置一晚后待测。

1.3.2 脂肪酸组成测定

取0.1 g样品于10 mL试管中，加乙醚-石油醚（2:3，V/V）混合溶液2 mL，振摇溶解后加入0.5 mol/L氢氧化钾-甲醇溶液1 mL，振摇30 s，加水至近管口，静置5 min，取上层溶液进气相色谱测定。

色谱条件：色谱柱HP-INNOWax毛细管柱（30 m×0.32 mm，0.5 μm）；柱温220℃；汽化室温度250℃；火焰离子化检测器温度260℃；载气（N₂）流速5 mL/min；分流比30:1；进样量1 μL。

进行2次平行测定，以保留时间定性，面积归一化法定量。

1.3.3 低场核磁检测

利用低场核磁（low field nuclear magnetic resonance, LF-NMR）仪测定油脂横向弛豫曲线，每组随机取1 mL样品进行检测，每组5个样品，3次重复。仪器参数：测量温度32℃，采用Carr-Purcell-Meiboom-Gill（CPMG）脉冲序列，线圈直径15 mm，回波数8 000，累计扫描8次。

1.4 数据处理与分析

数据采用了主成分分析（principal component analysis, PCA）和偏最小二乘（partial least squares, PLS）法等统计方法，使用SAS9.3软件进行分析。

2 结果与分析

2.1 样品的脂肪酸组成

表1 4种纯油样品的脂肪酸组成比例
Table 1 Contents of the main fatty acids of pure oils

脂肪酸	精炼大豆油	精炼芝麻油	冷榨芝麻油	热榨芝麻油
棕榈酸C _{16:0}	10.4±0.0	9.7±0.0	9.3±0.1	8.8±0.0
硬脂酸C _{18:0}	4.4±0.0	4.7±0.1	5.3±0.3	4.8±0.1
油酸C _{18:1}	20.5±0.0	37.4±0.0	38.8±0.4	38.1±0.5
亚油酸C _{18:2}	53.8±0.1	44.3±0.1	44.1±0.2	46.2±0.3
亚麻酸C _{18:3}	8.0±0.0	ND	ND	ND
花生酸C _{20:0}	0.6±0.0	0.8±0.0	ND	ND

注：ND. 未检出。

表1为本实验4种油样的脂肪酸组成比例数据。天然植物油脂的脂肪酸主要有棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸及少量C₂₀~C₂₄脂肪酸。脂肪酸组成因种类和来源的差异而不同，但同一种植物油的脂肪酸组成百分比范围相对固定，该指标作为其国标技术质量要求内容之一，因此脂肪酸组成不同是作为油脂鉴定、分类和掺假判别的重要指标之一^[2,19]。各种快速检测方法如气相色谱法、紫外分光法、近红外、拉曼光谱和低场核磁共振等手段方法各不相同，但是原理都是基于脂肪酸组成的差异。本实验中的大豆油和芝麻油脂肪酸组成之间的差异很大，而3种不同工艺得到芝麻油差异较小，均符合国家标准。

2.2 低场核磁弛豫曲线

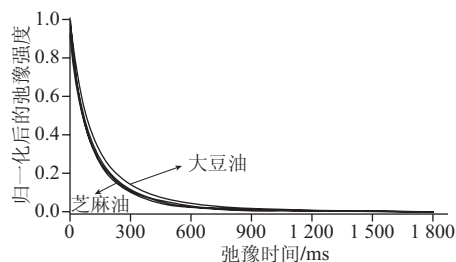


图1 4种油的低场核磁横向弛豫曲线（归一化）

Fig.1 Normalized CPMG relaxation spectra of 4 pure oil samples

图1为4种油脂的氢质子横向弛豫曲线，不同样品弛豫速度有明显的差别，主要集中在0~900 ms时间段，这是区分不同样品的重要信号区域。相对于其他高含水量低含油样品^[20]和低含水量低含油样品^[21]来说，本实验中的纯油样介于两者之间。大豆油的弛豫速度比芝麻油

慢,弛豫曲线差异较大,而3种芝麻油之间有一定的差异,但是区别不够明显。这是差异是由油脂本身脂肪酸组成不同所决定的。

2.3 4种油脂的PCA分析

仅从横向弛豫信号数据(图1)来看,比较油脂之间的差异较为困难。若采用统计学方法从原始数据中提取有用的信息,将其转化为更为直观的图形。图2为用主成分分析方法分析弛豫数据的结果,第1和第2主成分的得分分别占总变异的98.8%和0.3%,总变异为99.1%,能解释影响变异的主要原因。从图2可知,4种油均能被明显区分,其中3种芝麻油相距较近。

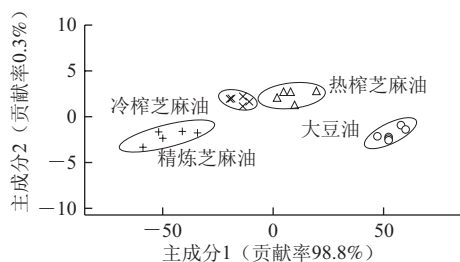


图2 大豆油和3种芝麻油的横向弛豫信号主成分分析图

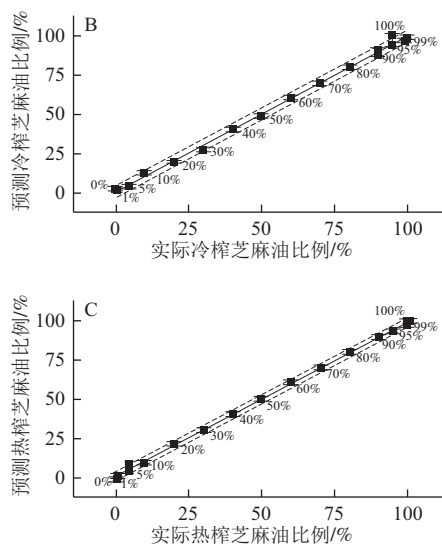
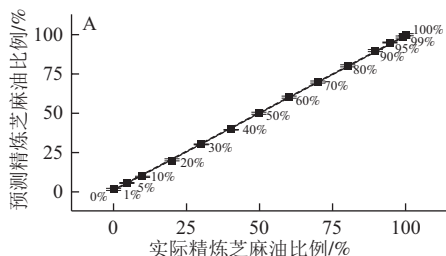
Fig.2 Scatter plot of PC2 versus PC1 scores from a PCA performed on pure soybean oil and three sesame oils

2.4 油脂互掺的PLS分析

2.4.1 芝麻油中掺假大豆油

由于PCA是无监督的多元统计方法,判别能力较差,曾尝试使用PCA分析不同掺入比例的芝麻油和大豆油样品,发现掺假比例差异不大的样品较难分开,因此采用有监督的PLS回归方法进行分析。图3及图4将预测结果的误差条已标出,如果各掺入比例预测结果的误差条显示范围不重叠,表明不同掺入比例可以被区分,达到显著性差异($P < 0.05$),如果各预测结果误差条重叠,表示不能区分不同掺入比例。

用PLS对大豆油掺入到不同类型芝麻油的样品进行回归分析,结果见图3。图3A显示精炼芝麻油掺入大豆油的样品分析结果,对于10%比例差异的掺假样品区分很明显,掺入比例5%与0%、1%,95%与99%、100%可区分明显,但是0%与1%,99%与100%则区分不明显。说明低场核磁共振能测精炼芝麻油中掺入大豆油的最低比例为5%。



图中实线为目标线,两条虚线为95%预测置信区间边界线。下同。

图3 精炼芝麻油(A)、冷榨芝麻油(B)、热榨芝麻油(C)的交叉检验 PLS模型预测结果

Fig.3 Cross-validation of the PLS model for refined (A), cold pressed (B), and hot pressed (C) sesame oil adulterated with soybean oil

图3B显示冷榨芝麻油掺入大豆油的样品分析结果,对于10%比例差异的掺假样品区分很明显,掺入比例5%、1%与相邻比例的样品预测值有重合,说明低场核磁共振能检测冷榨芝麻油中掺入大豆油的最低比例为10%。

图3C显示热榨芝麻油掺入大豆油的样品分析结果,对于10%比例差异的掺假样品区分很明显,掺入比例5%与0%、1%,95%与99%、100%基本上可以区分,但是0%与1%,99%与100%则区分不明显。说明低场核磁共振能检测热榨芝麻油中掺入大豆油的最低比例为5%。Ozen等^[8]用近红外检测榛子油掺假葵花籽油、初榨橄榄油等8种油,最低检测比例为2%~25%^[8]。Xie Jia^[19]等用气相色谱-质谱联用的方法检测茶花籽油中掺假大豆油,最低检测比例为5%。通过比较说明低场核磁对不同种油脂掺假的检测水平和其他方法比较接近,但由于检测对象油脂成分差异较大和掺假油样准备方法不一,无法具体评价这3种方法检测水平的高低。

2.4.2 风味芝麻油掺假精炼芝麻油

用PLS对冷榨和热榨芝麻油掺入精炼芝麻油的样品数据分别进行回归分析,结果见图4。图4A显示冷榨芝麻油掺入精炼芝麻油样品的分析结果,除了30%、40%和50%外,对于10%比例及低于以下差异的掺假样品区分都不明显,说明低场核磁共振能检测出冷榨芝麻油中掺入精炼大豆油的最低比例为20%。

图4B显示精炼芝麻油掺入热榨芝麻油样品的数据分析结果,对于10%比例差异的掺假样品区分很明显,95%与99%、100%可区分明显,而掺入比例5%与0%、1%预测结果重合,0%与1%,99%与100%也区分不明显。说

明低场核磁能检测到热榨芝麻油中掺入精炼芝麻油的最低比例部分达到5%，对于比例为10%则可以完全区分。

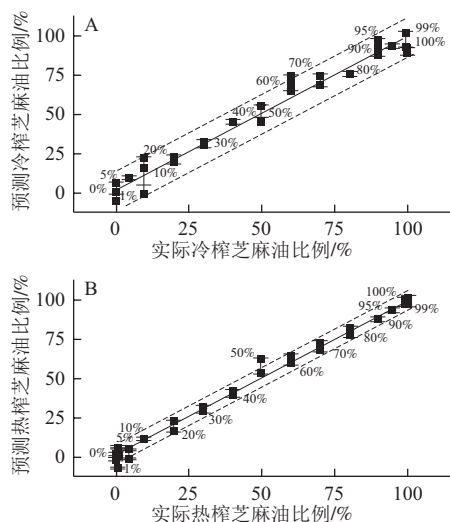


图4 冷榨芝麻油(A)、热榨芝麻油(B)的交叉检验PLS模型预测结果
Fig.4 Cross-validation of the PLS model for cold (A) and hot (B) pressed sesame oil adulterated with refined oil

由于精炼芝麻油、冷榨芝麻油和热榨芝麻油的成分非常接近，而大豆油和芝麻油的成分差异较大，因此低场核磁对掺入精炼芝麻油的风味芝麻油检测最低比例高于掺入大豆油的芝麻油，这一点与表1中的成分差异是一致的。

表2 掺假检测的PLS模型结果参数
Table 2 Results of PLS model for adulteration detection

参数	大豆油			精炼芝麻油	
	精炼芝麻油	冷榨芝麻油	热榨芝麻油	冷榨芝麻油	热榨芝麻油
因子个数	7	7	7	3	4
校正 R^2	0.999 8	0.997 0	0.998 6	0.968 3	0.992 8
剩余平方和	0.237 7	0.394 9	0.496 7	0.421 9	0.479 3
检测最低比例/%	5	10	5	20	10

通过交叉验证，用PLS法算法建立掺入大豆油和精炼芝麻油比例的预测模型，得到模型参数见表2。模型的校正决定系数都在0.99以上（除了冷榨芝麻油掺兑精炼芝麻油外），这表明基于低场核磁的横向弛豫数据的回归模型有较好的拟合精度。但是对于低于5%掺兑比例的油样品，并不能得到很好的检测结果。芝麻油中掺入大豆油能检测到最低比例为5%~10%，精炼芝麻油中掺入冷榨或热榨芝麻油的最低检测比例为10%~20%。相对于大豆油，3种芝麻油之间的成分差异较小，因此低场核磁对芝麻油互掺的检测能力较差，而对不同种油的检测能力较强。尽管低场核磁技术并不能达到非常高的检测精度，但是作为一种前期的油脂掺假快速检测技术还是很有意义的。

3 结论

大豆油和芝麻油成分差异较大，3种工艺的芝麻油之间的成分差异较小。低场核磁能够较好地地区分芝麻油和大豆油样品，区分大豆油和芝麻油样品的特征信号区域为弛豫时间在0~900 ms时间段。用PLS法分析掺兑油脂的横向弛豫数据表明，低场芝麻油中掺入大豆油能检测到最低比例为体积分数5%~10%，检测水平接近其他类似快速检测方法；而精炼芝麻油中掺入冷榨或热榨芝麻油的最低检测比例则为体积分数10%~20%。低场核磁技术可以作为检测油脂掺假的快速初筛阶段。

参考文献:

- [1] 国家粮食局科学研究院. GB 8233—2008芝麻油[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [2] 薛雅琳. 《芝麻油》国家标准的研究[J]. 粮油加工, 2007(12): 15-16.
- [3] 李昌, 单良, 王兴国. 食用油掺假检测方法概述[J]. 农业工程技术: 农产品加工, 2007(5): 30-35.
- [4] 唐佳妮, 刘东红. 食用植物油掺假鉴别方法研究进展[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(11): 158-162.
- [5] 张丽霞, 黄纪念, 芦鑫, 等. 芝麻油掺伪鉴别技术研究进展[J]. 中国食物与营养, 2012, 18(1): 7-10.
- [6] 梁丹. 应用近红外光谱分析判别芝麻油掺伪的研究[J]. 食品工程, 2011(2): 40-43.
- [7] 冯利辉, 刘波平, 张国文, 等. 芝麻油中掺入菜籽油的近红外光谱研究[J]. 食品科学, 2009, 30(18): 296-299.
- [8] OZEN B F, MAUER L J. Detection of hazelnut oil adulteration using FT-IR spectroscopy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(14): 3898-3901.
- [9] GURDENIZ G, OZEN B. Detection of adulteration of extra-virgin olive oil by chemometric analysis of mid-infrared spectral data[J]. Food Chemistry, 2009, 116(2): 519-525.
- [10] 王利军, 王红, 谢乐, 等. 拉曼光谱快速鉴别花生油掺棕榈油的研究[J]. 中国油料作物学报, 2013, 35(5): 604-607.
- [11] 周凝, 刘宝林, 王欣, 等. 米糠毛油掺伪食用植物油的低场核磁共振检测[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(3): 177-181.
- [12] 王乐, 黎勇, 胡健华. 核磁共振法鉴别食用植物油掺伪餐饮业废油脂[J]. 中国油脂, 2008, 33(10): 75-77.
- [13] ZHANG Qing, SALEH A S M, SHEN Qun. Discrimination of edible vegetable oil adulteration with used frying oil by low field nuclear magnetic resonance[J]. Food and Bioprocess Technology, 2012, 6(9): 1-9.
- [14] CERRATO O M C, PÉREZ P J L, GARCÍA PINTO C, et al. Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as a fast alternative for the detection of adulteration of virgin olive oils[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 459(2): 219-228.
- [15] 潘磊庆, 唐琳, 詹歌, 等. 电子鼻对芝麻油掺假的检测[J]. 食品科学, 2010, 31(20): 318-321.
- [16] 张航, 赵松林, 陈卫军, 等. 电子舌传感器快速检测油茶籽油中掺杂棕榈油[J]. 食品科学, 2013, 34(14): 218-222.
- [17] WEBB G A. Modern magnetic resonance[M]. Netherlands: Springer, 2008: 1833-1843.
- [18] 邵小龙, 宋伟, 李云飞. 粮油食品低场核磁共振检测技术研究进展[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(7): 114-118.
- [19] XIE Jia, LIU Tianshun, YU Yingxin, et al. Rapid detection and quantification by GC-MS of camellia seed oil adulterated with soybean oil[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2013, 90(5): 641-646.
- [20] 邵小龙, 李云飞. 用低场核磁研究烫漂对甜玉米水分分布和状态影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(10): 302-306.
- [21] 邵小龙, 张蓝月, 殷灿, 等. 基于低场核磁的稻谷储藏指标快速测定初探[J]. 粮食储藏, 2013, 42(6): 29-32.