

电子鼻技术结合化学计量学快速鉴别掺假茶籽油

Rapid identification of adulterated camellia seed oil by e-nose combined with chemometrics

管照奕珠¹ 方芳¹ 王耀耀¹

GUAN-ZHAO Yi-zhu¹ FANG Fang¹ WANG Yao-yao¹

田孜敬¹ 杨建安² 王建辉¹

TIAN Zi-jing¹ YANG Jian-an² WANG Jian-hui¹

(1. 长沙理工大学食品与生物工程学院, 湖南 长沙 410114; 2. 贵州省化工研究院, 贵州 贵阳 550002)

(1. School of Food Science and Bioengineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China; 2. Guizhou Research Institute of Chemical Engineering, Guiyang, Guizhou 550002, China)

摘要:目的: 建立茶籽油掺假的快速定性和定量检测方法。方法: 采用电子鼻技术结合化学计量学, 基于单因素方差分析筛选差异变量, 通过主成分分析(PCA)和判别分析(DA)建立茶籽油掺假类型鉴别的定性模型; 通过正交偏最小二乘法(OPLS)建立了茶籽油掺假类型和掺假度鉴别的定量模型。结果: 模型的 R^2 均高达0.98, RMSEE均低于0.005, RMSECV均低于0.01, 具有较高性能指标。通过外部验证, DA模型对不同掺假类型的茶油样品定性识别率高达100%, OPLS模型具有良好的准确性。结论: 电子鼻技术结合化学计量学能够实现茶籽油掺假的快速、无损鉴定。

关键词: 茶籽油; 掺假; 电子鼻; 主成分分析; 判别分析; 正交偏最小二乘法

Abstract: Objective: To establish a rapid qualitative and quantitative method for the adulteration of Camellia seed oil. Methods: The electronic nose technology combined with chemometrics was used to screen the difference variables based on one-way ANOVA. The qualitative model for identification of adulteration types of camellia seed oil was established through principal component analysis (PCA) and discriminant analysis (DA). A quantitative model for identifying the types and degrees of camellia seed oil adulteration was established using orthogonal

partial least squares (OPLS). Results: The R^2 of the model was over 0.98, the RMSEE was lower than 0.005, and the RMSECV was lower than 0.01, which had the high performance indicators. Through external verification, the qualitative identification rate of DA model for camellia seed oil samples of different adulteration types was as high as 100%, and OPLS model had good accuracy. Conclusion: The electronic nose technology combined with chemometrics could realize the rapid and nondestructive identification of camellia seed oil adulteration.

Keywords: camellia seed oil; adulteration; e-nose; principal component analysis; discriminant analysis; orthogonal partial least squares

茶籽油是从山茶科山茶属植物的成熟种子中提取的纯天然绿色高级食用油, 是中国的特色健康食用油^[1]。因其脂肪酸含量与橄榄油相似, 被誉为“东方橄榄油”, 其生理功能和独特的口味广受消费者喜爱。目前, 市面上销售的茶籽油主要以纯茶籽油为主, 但是存在以低价豆油或菜籽油等掺假茶籽油行为, 严重损害了消费者的合法权益和茶籽油的市场监管。因此, 快速便捷地实现茶籽油的掺假检测是一项十分迫切的工作^[2]。

目前, 茶籽油的掺假主要是根据茶籽油的感官性质、酸价等理化指标进行检测分析; 也可以通过高效液相色谱、气相色谱等仪器对茶籽油的脂肪酸含量与比例、挥发性香气成分等特征物质进行定性定量分析。这些方法需要专业的从业人员, 不仅费时费力, 还会造成环境污染、样品损坏等问题^[3]。电子鼻技术通过物质的挥发性成分信息, 结合化学计量学技术可以快速、便捷实现不同物质的掺假与品质检测。Huang等^[4]利用电子鼻数据定量检

基金项目: 湖南省重点研发项目(编号: 2020SK2100); 贵州省科技计划项目(编号: 黔科合支撑[2020]1Y143号); 贵州省科学技术基金重点项目(编号: 黔科合基础[2017]1414)

作者简介: 管照奕珠, 女, 长沙理工大学在读硕士研究生。
通信作者: 方芳(1979—), 男, 长沙理工大学副教授, 博士。
E-mail: lgdx08@sina.com

收稿日期: 2022-12-13 **改回日期:** 2023-04-14

测猪肉掺假牛肉,所提出的1DCNN-RFR框架可作为定量检测肉类掺假的有效工具。刘晓华等^[5]研究表明,超快速电子鼻技术可以将不同漂洗处理的鱼肉样品中的挥发性气味物质很好地分离开,漂洗能够有效地达到脱腥的效果,且调配液漂洗的效果更佳。Song等^[6]通过采用电子鼻、电子舌和化学计量学相结合的方法,建立了新会陈皮不同栽培品种的快速鉴别策略,可作为市场上识别食品造假的工具。

研究拟以不同掺假类型和不同掺假度的茶籽油为研究对象,对不同茶籽油的顶空气体进行电子鼻分析并结合化学计量学,建立茶籽油的快速无损掺伪鉴别方法,以期茶籽油的现场识别与鉴定提供依据。

1 材料和方法

1.1 材料和试剂

小果油茶籽:采自湖南长沙;

伊泰低芥酸菜籽油(CO)、金龙鱼精炼一级大豆油(SO):市售;

热榨山茶油(CAO):实验室自制。

1.2 主要仪器

超声清洗机:KQ-250DE型,昆山美美超声仪器有限公司;

万能粉碎机:FW177型,天津市泰斯特仪器有限公司;

台式高速冷冻离心机:TGL-16M型,湘仪离心机仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱:101-2A型,天津市泰斯特仪器有限公司;

电子鼻气体指纹分析仪:PEN 3型,德国AIRSENSE公司;

全自动螺旋榨油机:ZYJ-9018型,德国贝尔斯顿公司。

1.3 试验方法

1.3.1 热榨茶油提取工艺流程

小果油茶籽→后熟脱蒲→晾晒→干油茶籽→烘烤(120℃,60 min)→冷却→粉碎→压榨→收集油样→过滤→茶油样品

1.3.2 不同掺假类型的茶油样品制备 将低芥酸菜籽油、大豆油按 $m_{\text{低芥酸菜籽油}}:m_{\text{大豆油}}$ 为4:1混合,调配出一种脂肪酸比例与茶籽油尽可能相似的二元混合油(MO),将低芥酸菜籽油、大豆油、二元混合油按照低(0%,2%,4%,6%,8%,10%)、中(20%,30%,40%,50%)、高(60%,70%,80%,90%,100%)掺假比例与实验室自制茶籽油混合,每种掺假度配制3个掺假样品,共135个掺假样品,离心震荡,备用。

1.3.3 电子鼻风味识别 根据He等^[7-8]的方法并修改。

分别量取10 mL茶籽油样品于20 mL顶空瓶中,65℃加热20 min,达到顶空平衡后,进行样品检测。测定条件:仪器预热30 min,用清洁空气清洗电子鼻传感器系统,至传感器信号归一化。样品采集时间60 s,传感器清洗时间100 s,调零时间10 s,进样准备时间5 s,进样流量400 mL/min。每个样品重复测定3次,取电子鼻信号平稳状态(58~60 s)数据的平均值进行分析,PEN3型电子鼻各传感器的性能描述见表1。

表1 PEN3型电子鼻各传感器的性能描述

Table 1 Sensors performance description in electronic nose PEN3

传感器名称	性能描述
W1C	芳香成分
W5S	灵敏度大,对氮氧化物灵敏
W3C	氨水,对芳香成分灵敏
W6S	主要对氢气有选择性
W5C	烷烃芳香成分
W1S	对甲烷灵敏
W1W	对硫化物灵敏
W2S	对乙醇灵敏
W2W	芳香成分,对有机硫化物灵敏
W3S	对烷烃灵敏

1.4 多元统计分析

采用SIMCA P+ version 14(Umetrics,瑞典)、Origin2022b软件对电子鼻数据进行PCA、DA、OPLS和PLS多元分析。

2 结果与分析

2.1 电子鼻传感器响应值分析

由图1可知,在不同掺假类型的茶籽油电子鼻传感器中,W1W、W2W传感器的响应值最大,其余传感器的响应值相对较小,说明W1W、W2W传感器对不同茶籽油顶空气体的信号响应最灵敏;其中,3种不同掺假类型的茶籽油风味轮廓随着掺假浓度的增加,电子鼻传感器的响应值越来越小。

进一步采用Loadings分析评价电子鼻传感器对茶籽油风味轮廓的贡献率,传感器偏离零距离越大,则传感器在样品中的识别作用越大^[9-11]。由图2可知,传感器W1W、W2W在茶籽油气味的识别中起重要作用。大豆油、低芥酸菜籽油和混合油的累计贡献率分别为99.76%,99.99%,99.94%,可以充分揭示样品的绝大多数信息^[12]。因此,传感器W1W、W2W在识别不同类型茶籽油气味方面起主要贡献作用,与电子鼻传感器雷达图的结论相呼应。

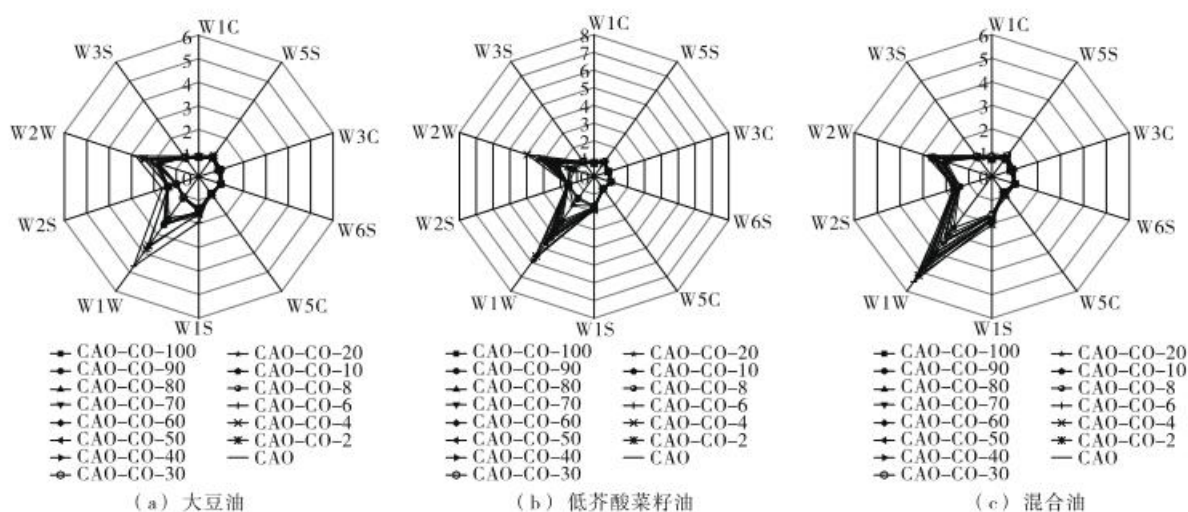


图1 不同掺假茶籽油电子鼻响应值雷达图

Figure 1 Electronic nose response radar chart of different camellia seed oil

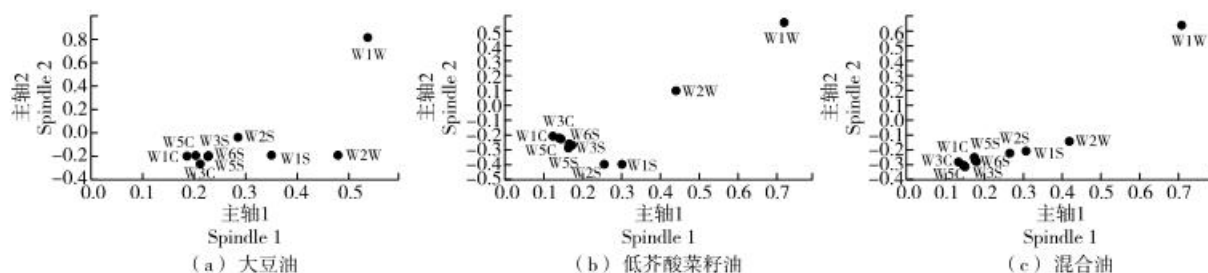


图2 不同茶籽油电子鼻响应值 Loadings 负载图

Figure 2 Response value loadings diagram of electronic nose with different camellia seed oil

2.2 基于电子鼻风味轮廓的差异性鉴别

对3种掺假类型茶籽油的电子鼻传感器数据进行单因素方差分析(Tukey 检验),分析同一掺假类型不同掺假水平的茶籽油电子鼻传感器响应值的显著性差异($P < 0.05$)^[13]。由表2可知,10个电子鼻传感器对不同掺假度的茶籽油挥发性成分的响应值存在显著性差异。其中,在低芥酸菜籽油掺假中,传感器W1W、W2W分别在c50、c60样品中存在显著性差异;在大豆油掺假中,传感器W1W、W2W在d100、d90样品中存在显著性差异;在混合油掺假中,传感器W1W、W2W在m90、m60样品中存在显著性差异。传感器W1W、W2W的显著性差异最大,W5S的显著性差异最小。因此,基于电子鼻差异性较大的传感器数据进行后续的定性与定量分析。

2.3 不同掺假类型茶籽油主成分分析(PCA)

基于不同掺假类型的茶籽油单因素方差分析结果,利用具有显著性差异的电子鼻传感器进行PCA,对不同掺假类型的茶籽油进行可视化鉴别。

由图3可知,PCA的累计方差百分比分别为99.76%,99.99%,99.94%,76.90%,表明PCA中的主成分1和主成分2能够反映样品挥发性信息的绝大多数特

征信息^[14]。基于电子鼻显著性差异传感器的PCA有小部分的样品出现重叠现象,无法有效区分,但大部分掺伪样品可以被鉴别区分;PCA整体模型无法有效鉴别区分3种掺假类型的茶籽油样品,其中大豆油与二元混合油重叠现象严重,其主要原因可能是混合油与大豆油脂肪酸组成形似,差异较小。

2.4 判别分析(DA)

采用OPLS-DA模型建立茶籽油定性鉴别模型^[15]。由图4可知,DA的累计方差百分比为59.64%。不同掺伪类型的茶籽油堆叠在不同区域,除少数样品部分重合,其余样品均能被明显鉴别区分。因此,基于DA可视化的定性鉴别效果更好。由表3可知,DA模型的准确识别率为80%,远远高于PCA模型的(44.44%),进一步确定DA模型为优势模型。

2.5 不同掺假类型茶籽油的定量分析

由图5可知,低芥酸菜籽油、大豆油、混合油3种掺假类型的OPLS定量模型的线性度和精度均较好,其 R^2 分别为0.926 6,0.902 0,0.891 3,均接近于0.9,斜率接近1,截距接近0,表明基于电子鼻挥发性轮廓建立的茶籽油掺假鉴别的OPLS模型具有较高的准确性。

表 2 不同类型茶籽油电子鼻各传感器的差异性[†]Table 2 Differences of sensors in different types of camellia seed oil electronic nose ($n=3$)

低芥酸菜籽油															
传感器	c2	c4	c6	c8	c10	c20	c30	c40	c50	c60	c70	c80	c90	c100	
W1C	0.84±0.00 ^g	0.82±0.00 ^e	0.83±0.00 ^h	0.83±0.00 ^{ab}	0.87±0.01 ^e	0.83±0.00 ^{de}	0.87±0.00 ^e	0.83±0.00 ^{ab}	0.82±0.00 ^d	0.83±0.00 ^{ab}	0.82±0.00 ^e	0.81±0.00 ^{bc}	0.81±0.00 ^b	0.79±0.00 ^a	
W5S	1.11±0.01 ^b	1.01±0.01 ^a	0.99±0.03 ^a	0.98±0.01 ^a	0.98±0.02 ^a	0.99±0.01 ^a	0.99±0.02 ^a	0.99±0.02 ^a	1.00±0.03 ^a	1.02±0.04 ^a	1.00±0.02 ^a	1.02±0.04 ^a	1.00±0.02 ^a	1.00±0.02 ^a	
W3C	0.95±0.00 ^e	0.88±0.00 ^b	0.98±0.02 ^d	1.00±0.01 ^c	1.00±0.00 ^{cd}	1.00±0.01 ^{cd}	0.99±0.00 ^{cd}	1.00±0.01 ^c	1.00±0.01 ^{cd}	0.89±0.00 ^b	0.87±0.00 ^{ab}	0.87±0.00 ^{ab}	0.87±0.00 ^{ab}	0.85±0.00 ^a	
W6S	0.99±0.00 ^e	0.99±0.00 ^e	0.99±0.00 ^d	0.99±0.00 ^{de}	0.99±0.00 ^{de}	0.99±0.00 ^{de}	1.00±0.00 ^{de}	1.00±0.00 ^{de}	0.99±0.00 ^{de}	1.00±0.00 ^{de}	0.99±0.00 ^{de}	0.99±0.00 ^{de}	1.00±0.00 ^{de}	1.01±0.00 ^a	
W5C	0.97±0.00 ^b	0.88±0.00 ^b	0.89±0.00 ^f	0.89±0.00 ^d	0.92±0.00 ^e	0.89±0.00 ^e	0.91±0.00 ^f	0.89±0.00 ^f	0.88±0.00 ^{bc}	0.89±0.00 ^d	0.88±0.00 ^{bc}	0.88±0.00 ^{bc}	0.88±0.00 ^b	0.86±0.00 ^a	
W1S	1.56±0.00 ^g	1.59±0.00 ^a	1.43±0.00 ^a	1.46±0.00 ⁱ	1.34±0.01 ^b	1.48±0.00 ^f	1.34±0.00 ^b	1.43±0.00 ^a	1.47±0.00 ^f	1.45±0.00 ^e	1.49±0.00 ^d	1.51±0.00 ^e	1.53±0.00 ^b	1.59±0.00 ^a	
W1W	3.78±0.01 ⁱ	3.36±0.01 ⁱ	1.11±0.01 ^b	1.10±0.01 ^{ab}	1.09±0.01 ^{ab}	1.12±0.00 ^{ab}	1.12±0.00 ^{ab}	1.08±0.00 ^{ac}	1.07±0.00 ^e	2.52±0.01 ^e	2.42±0.01 ^d	2.55±0.01 ^e	2.20±0.00 ^b	2.53±0.00 ^a	
W2S	1.33±0.00 ^d	1.37±0.00 ^b	0.99±0.01 ^e	1.00±0.01 ^e	0.99±0.00 ^e	0.99±0.00 ^e	1.00±0.01 ^e	1.00±0.01 ^e	1.00±0.01 ^e	1.33±0.00 ^d	1.36±0.00 ^e	1.37±0.00 ^{bc}	1.38±0.00 ^b	1.44±0.00 ^a	
W2W	2.49±0.00 ^k	2.42±0.01 ⁱ	2.15±0.01 ⁱ	1.92±0.01 ^b	1.76±0.01 ^e	2.02±0.01 ^f	1.88±0.01 ^d	1.91±0.01 ^{ab}	1.93±0.00 ^{ab}	1.91±0.00 ^{ab}	1.87±0.01 ^d	1.93±0.00 ^{bc}	1.82±0.00 ^b	2.00±0.00 ^a	
W3S	1.01±0.00 ^k	0.99±0.00 ⁱ	0.95±0.00 ⁱ	0.97±0.00 ^b	0.98±0.01 ^{ab}	0.98±0.00 ^{ab}	0.99±0.01 ^{ef}	0.99±0.01 ^{ef}	0.98±0.00 ^k	1.00±0.00 ^{cd}	0.99±0.00 ^{cd}	0.99±0.00 ^{cd}	1.00±0.00 ^{cd}	1.01±0.00 ^{cd}	
大豆油															
传感器	d2	d4	d6	d8	d10	d20	d30	d40	d50	d60	d70	d80	d90	d100	
W1C	0.75±0.00 ^f	0.74±0.00 ^b	0.79±0.00 ^a	0.75±0.00 ^f	0.75±0.00 ^f	0.78±0.00 ^b	0.75±0.00 ^f	0.76±0.00 ^d	0.76±0.00 ^{bc}	0.77±0.00 ^a	0.74±0.00 ^e	0.77±0.00 ^b	0.76±0.00 ^{cd}	0.77±0.00 ^a	
W5S	0.95±0.01 ^c	0.89±0.01 ^b	0.99±0.02 ^{ac}	0.99±0.01 ^{ac}	1.00±0.00 ^{ac}	1.01±0.01 ^{ac}	1.03±0.03 ^a	1.02±0.01 ^a	1.00±0.03 ^{ac}	0.99±0.01 ^{ac}	1.00±0.00 ^{ac}	1.00±0.00 ^{ac}	1.03±0.01 ^a	1.02±0.02 ^a	
W3C	0.85±0.00 ^b	0.82±0.00 ^e	0.90±0.00 ^b	0.83±0.00 ^f	0.83±0.00 ^{bc}	0.85±0.00 ^{bc}	0.83±0.00 ^f	0.84±0.00 ^{ac}	0.84±0.00 ^{bc}	0.84±0.00 ^{cd}	0.82±0.00 ^{cd}	0.85±0.00 ^b	0.84±0.00 ^{cd}	0.85±0.00 ^{ab}	
W6S	1.00±0.00 ^{ac}	1.00±0.00 ^{ac}	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^{bc}	1.00±0.00 ^{ab}	1.00±0.00 ^{ab}	1.00±0.00 ^{ac}	1.00±0.00 ^{ac}	1.00±0.00 ^{ab}	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^{cd}	1.00±0.00 ^{ac}	1.00±0.00 ^a	1.00±0.00 ^{cd}	
W5C	0.86±0.00 ^f	0.83±0.00 ^b	0.92±0.00 ^a	0.84±0.00 ^e	0.84±0.00 ^e	0.86±0.00 ^f	0.85±0.00 ^f	0.85±0.00 ^d	0.85±0.00 ^d	0.86±0.00 ^a	0.84±0.00 ^e	0.86±0.00 ^f	0.86±0.00 ^a	0.86±0.00 ^{ab}	
W1S	1.83±0.00 ^g	1.90±0.00 ⁱ	1.85±0.00 ^b	1.85±0.00 ^d	1.84±0.00 ^b	1.71±0.00 ^f	1.82±0.00 ^a	1.79±0.00 ^f	1.79±0.00 ^f	1.73±0.00 ^e	1.86±0.00 ^{cd}	1.67±0.00 ^e	1.71±0.00 ^b	1.66±0.00 ^a	
W1W	5.57±0.02 ⁿ	7.17±0.02 ^m	4.38±0.01 ⁱ	5.81±0.01 ^k	4.66±0.01 ^e	3.83±0.01 ⁱ	4.30±0.02 ^b	3.33±0.01 ^a	3.71±0.01 ^f	3.10±0.01 ^e	4.10±0.02 ^d	2.00±0.01 ^e	1.89±0.01 ^b	1.50±0.01 ^a	
W2S	1.51±0.00 ^e	1.54±0.00 ^{bc}	1.54±0.00 ^{ab}	1.54±0.00 ^{ab}	1.55±0.00 ^a	1.47±0.00 ^f	1.54±0.00 ^a	1.53±0.00 ^a	1.54±0.00 ^{bc}	1.52±0.00 ^e	1.61±0.00 ^d	1.51±0.00 ^e	1.54±0.00 ^{bc}	1.53±0.00 ^a	
W2W	3.18±0.01 ^k	3.97±0.01 ⁱ	2.82±0.00 ^{cd}	3.31±0.01 ⁱ	2.80±0.00 ^b	2.40±0.00 ^f	2.59±0.00 ^a	2.20±0.00 ^e	2.40±0.00 ^f	2.18±0.00 ^e	2.55±0.00 ^d	1.59±0.00 ^e	1.37±0.00 ^b	1.18±0.00 ^a	
W3S	1.04±0.00 ^f	1.02±0.00 ^e	1.06±0.00 ^d	1.02±0.00 ^{ac}	1.02±0.00 ^{ac}	1.02±0.00 ^e	1.02±0.00 ^{bc}	1.02±0.00 ^{de}	1.01±0.00 ^{abc}	1.02±0.00 ^{de}	1.02±0.00 ^{ac}	1.03±0.00 ^{ac}	1.02±0.00 ^{ac}	1.02±0.00 ^{abc}	
混合油															
传感器	m2	m4	m6	m8	m10	m20	m30	m40	m50	m60	m70	m80	m90	m100	
W1C	0.71±0.00 ^a	0.76±0.00 ^{ab}	0.74±0.00 ^d	0.81±0.01 ^{ab}	0.77±0.00 ^{ac}	0.76±0.00 ^{bc}	0.75±0.00 ^{bc}	0.75±0.00 ^{bc}	0.77±0.00 ^{ac}	0.80±0.00 ^{ab}	0.79±0.00 ^d	0.88±0.00 ^d	0.76±0.00 ^{ac}	0.83±0.01 ^k	
W5S	0.95±0.03 ^{ac}	1.01±0.06 ^a	1.02±0.03 ^a	1.13±0.00 ^b	1.00±0.00 ^{ac}	1.00±0.02 ^a	1.00±0.01 ^a	0.99±0.00 ^a	1.12±0.00 ^b	0.98±0.00 ^a	0.89±0.00 ^e	1.06±0.00 ^{ab}	0.94±0.00 ^{ac}	0.94±0.00 ^{ac}	
W3C	0.80±0.00 ^b	0.85±0.00 ^e	0.83±0.00 ^d	0.88±0.00 ^e	0.85±0.00 ^e	0.84±0.00 ^{cd}	0.84±0.00 ^d	0.83±0.00 ^d	0.85±0.00 ^e	0.87±0.00 ^f	0.84±0.00 ^e	1.01±0.00 ^{ac}	0.79±0.00 ^b	0.92±0.00 ^b	
W6S	1.01±0.00 ^{ac}	1.01±0.00 ^{ac}	1.02±0.01 ^b	1.02±0.00 ^b	1.01±0.00 ^{ac}	1.00±0.00 ^{ac}	1.01±0.00 ^{ac}	1.00±0.00 ^{ab}	1.01±0.00 ^{bc}	1.00±0.00 ^{ab}	1.00±0.00 ^{ab}	1.01±0.00 ^{ab}	0.99±0.00 ^{ab}	1.00±0.01 ^a	
W5C	0.81±0.00 ^b	0.86±0.00 ^{bc}	0.85±0.00 ^{cd}	0.90±0.01 ^d	0.86±0.00 ^e	0.86±0.00 ^{cd}	0.85±0.00 ^{cd}	0.85±0.00 ^{cd}	0.86±0.00 ^{ac}	0.88±0.00 ^b	0.85±0.00 ^f	1.03±0.00 ^d	0.79±0.00 ^a	0.93±0.01 ^k	
W1S	2.04±0.00 ^b	1.82±0.00 ^e	1.92±0.00 ^a	1.68±0.02 ^d	1.71±0.00 ^e	1.81±0.00 ^e	1.81±0.00 ^e	1.81±0.00 ^e	1.83±0.01 ^e	1.64±0.00 ^f	1.63±0.00 ^f	1.62±0.00 ^{bc}	1.67±0.00 ^d	1.60±0.02 ^a	
W1W	5.17±0.01 ^b	4.01±0.00 ^e	4.31±0.01 ^d	3.40±0.04 ^e	3.42±0.00 ^a	4.92±0.00 ^f	4.52±0.01 ^a	4.39±0.01 ^d	4.78±0.03 ^b	4.03±0.01 ^e	3.49±0.01 ⁱ	3.06±0.01 ⁱ	3.38±0.01 ^e	2.79±0.08 ^k	
W2S	1.68±0.00 ^b	1.54±0.00 ^e	1.66±0.01 ^a	1.50±0.02 ^d	1.49±0.00 ^d	1.56±0.00 ^e	1.57±0.00 ^e	1.57±0.00 ^e	1.57±0.01 ^e	1.40±0.00 ^f	1.42±0.00 ^{ac}	1.40±0.00 ^f	1.47±0.00 ^b	1.41±0.01 ^{kl}	
W2W	2.59±0.00 ^{cd}	2.39±0.00 ^e	2.52±0.01 ^d	2.20±0.02 ^e	2.24±0.00 ^e	2.60±0.00 ^{cd}	2.58±0.01 ^{cd}	2.61±0.00 ^{cd}	2.63±0.03 ^f	2.36±0.00 ^e	2.21±0.00 ^e	2.21±0.00 ^e	2.08±0.00 ^{ac}	2.04±0.05 ^k	
W3S	1.02±0.00 ^{cd}	1.02±0.00 ^e	1.08±0.01 ^d	1.06±0.00 ^e	1.02±0.00 ^e	1.02±0.00 ^{cd}	1.02±0.00 ^{cd}	1.02±0.00 ^{cd}	1.02±0.01 ^f	0.99±0.00 ^e	0.99±0.00 ^e	1.05±0.00 ^e	0.97±0.00 ^{ac}	1.03±0.02 ^{kl}	

† 同列字母不同表示差异显著 ($P<0.05$)。

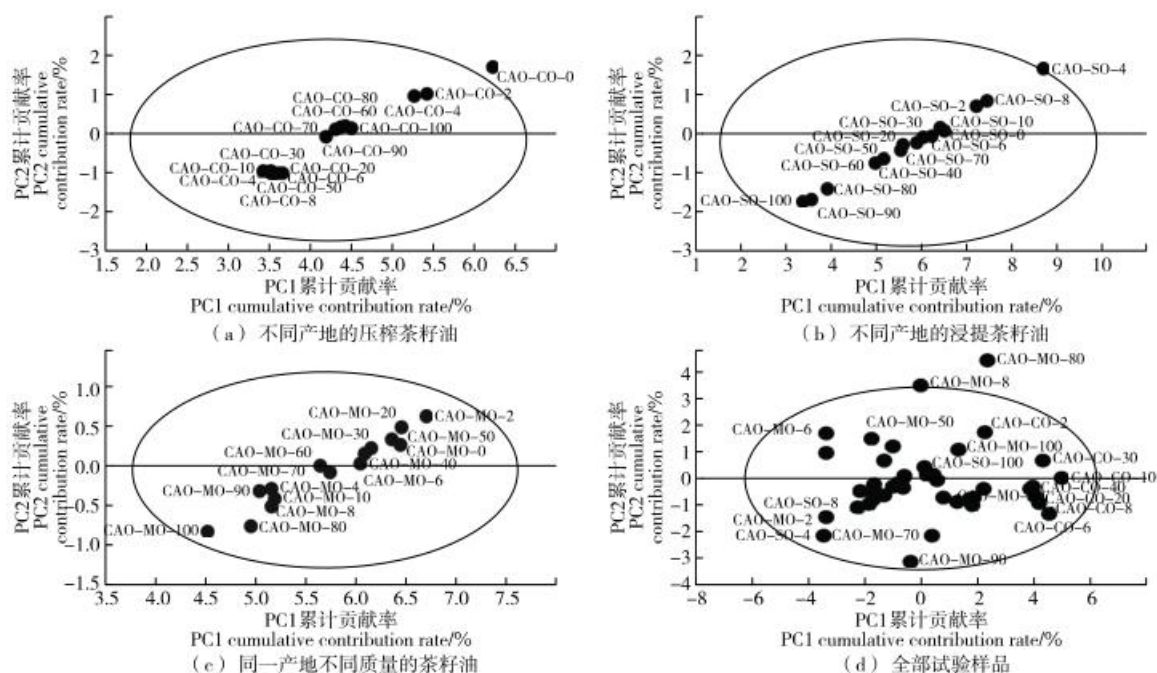


图3 茶籽油的PCA散点图

Figure 3 PCA scatter diagram of camellia seed oil

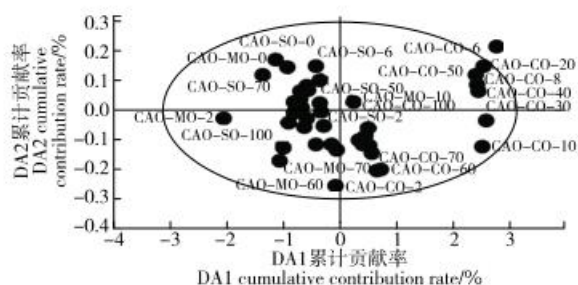


图4 茶籽油的DA散点图

Figure 4 DA scatter diagram of camellia seed oil

2.6 外部验证

由表4可知,从外部验证的结果来看,基于茶籽油挥发性轮廓开发的DA定性鉴别模型对未知样品的识别性能优良,可以100%准确识别茶籽油的掺假类型;从正交偏最小二乘法(OPLS)定量模型的外部验证结果来看,3种掺假类型的茶籽油的定量识别均比较准确,除 CAO-SO-95 识别为 CAO-SO-60,差异较大外,其余样品的识别均无较大误差。出现这一现象的原因可能是电子鼻在气体成分检测时由于进样针的进样高度不同导致检测样

表3 PCA、DA模型的识别率

Table 3 Recognition rate of PCA model

模型	样品	PCA				DA			
		准确率/%	CAO-CO	CAO-SO	CAO-MO	准确率/%	CAO-CO	CAO-SO	CAO-MO
PCA-CAO-CO	15	60.00	9	1	5	93.33	14	1	0
PCA-CAO-SO	15	60.00	6	9	0	80.00	0	12	3
PCA-CAO-MO	15	13.33	13	0	2	66.70	2	3	10
合计	45	44.44	28	10	7	80.00	16	16	13

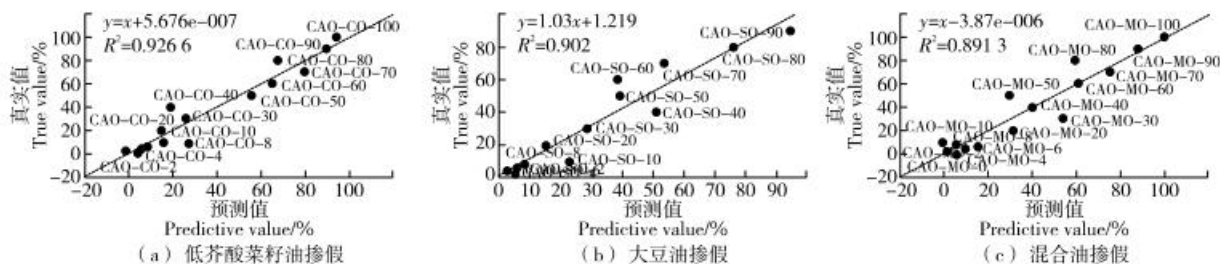


图5 不同掺假类型最佳定量模型

Figure 5 Optimal quantitative model of different adulteration types

表4 模型外部样本的验证结果[†]
Table 4 Validation results of external samples of the model

试验号	标签	DA 验证	OPLS 验证
1	CAO-CO-5	CAO-CO	CAO-CO-2
2	CAO-CO-9	CAO-CO	CAO-CO-8
3	CAO-CO-45	CAO-CO	CAO-CO-49
4	CAO-SO-7	CAO-DO	CAO-SO-6
5	CAO-SO-55	CAO-DO	CAO-SO-55
6	CAO-SO-95	CAO-DO	CAO-SO-60
7	CAO-MO-3	CAO-MO	CAO-MO-3
8	CAO-MO-15	CAO-MO	CAO-MO-17
9	CAO-MO-35	CAO-MO	CAO-MO-33
10	CAO-MO-75	CAO-MO	CAO-MO-75

[†] 1~3 为掺入 CO 的 CAO;4~6 为掺入 SO 的 CAO;7~10 为掺入 MO 的 CAO。

品的标签与实际浓度有所差异,因此部分样品无法准确定量识别。

3 结论

试验表明,电子鼻技术结合化学计量学是一种快速、无损检测茶籽油与低芥酸菜籽油、大豆油、二元混合油掺假的方法。该方法绿色便捷,通过测定不同掺假类型不同掺假度的茶籽油样品顶空气体,获得茶籽油的挥发性轮廓信息。判别分析模型对茶籽油掺假的定性识别可视化鉴别效果更好,实现了基于判别分析模型的茶籽油掺假样品的可视化定性鉴别分离;通过正交偏最小二乘法建立了茶籽油同一掺假类型不同掺假度定量鉴别模型,模型具有较高的性能指标。外部验证也证实了模型的高精确性与高预测性。综上,电子鼻技术结合化学计量学能够准确、快速地定性定量鉴别茶籽油与低芥酸菜籽油、大豆油、二元混合油的掺伪。试验仅涉及低芥酸菜籽油、大豆油、二元混合油掺假,对其他掺假类型需要进一步研究,以提高该方法的准确性。

参考文献

- [1] 陈则铭, 赵鑫鑫, 朱晓阳, 等. 基于浸出茶油香气成分压榨茶油掺伪模型及应用[J]. 食品与机械, 2022, 38(3): 51-59, 102.
CHEN Z M, ZHAO X X, ZHU X Y, et al. Adulteration model establishment of camellia oil based on aroma components extracted from camellia oil and its application[J]. Food & Machinery, 2022, 38(3): 51-59, 102.
- [2] 王铮, 曹清明, 裴小芳, 等. 在油茶籽油国家标准中增设脂质伴随物营养声称指标的可行性研究[J]. 食品与机械, 2021, 37(9): 8-14, 22.

- WANG Z, CAO Q M, PEI X F, et al. Feasibility study on developing nutrient claim of lipid concomitants in national standard of oil-tea camellia seed oil[J]. Food & Machinery, 2021, 37(9): 8-14, 22.
- [3] 孙婷婷, 陈志清, 钟瑾璐, 等. 基于挥发性成分定量预测风味茶油掺浸出茶油的偏最小二乘回归模型的建立[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(12): 251-258.
SUN T T, CHEN Z Q, ZHONG J J, et al. Establishment of partial least squares regression model for quantitative prediction of flavor camellia oil adulterated with extracted camellia oil based on volatile components[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2022, 37(12): 251-258.
- [4] HUANG C Q, GU Y. A machine learning method for the quantitative detection of adulterated meat using a MOS-based e-nose[J]. Foods, 2022, 11(4): 602.
- [5] 刘晓华, 范三红, 马儒珍, 等. 利用 Flash E-Nose 方法探究漂洗处理对鲢鱼鱼糜的脱腥效果[J]. 食品科学, 2015, 36(2): 132-136.
LIU X H, FAN S H, MA L Z, et al. Evaluation of rinsing for deodorization of catfish surimi by flash e-nose[J]. Food Science, 2015, 36(2): 132-136.
- [6] SONG J X, CHEN Q Q, BI J F, et al. GC/MS coupled with MOS e-nose and flash GC e-nose for volatile characterization of Chinese jujubes as affected by different drying methods[J]. Food Chemistry, 2020, 331: 127201.
- [7] HE J H, WU X H, YU Z L. Microwave pretreatment of camellia (*Camellia oleifera* Abel.) seeds: Effect on oil flavor[J]. Food Chemistry, 2021, 364: 130388.
- [8] SHI J, NIAN Y Q, DA D D, et al. Characterization of flavor volatile compounds in sauce spareribs by gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose[J]. LWT, 2020, 124: 109182.
- [9] 吴嘉雯, 刘智昊, 庞林江, 等. 电子鼻技术在果蔬病害检测中的研究进展[J]. 食品与机械, 2023, 39(1): 228-233.
WU J W, LIU Z H, PANG L J, et al. Research progress of electronic nose in fruit and vegetable disease detection[J]. Food & Machinery, 2023, 39(1): 228-233.
- [10] 郭永跃, 马君义, 吕孝飞, 等. 基于电子鼻技术鉴别皖南初榨橄榄油[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(8): 94-100.
GUO Y Y, MA J Y, LU X F, et al. Identification of Longnan virgin olive oil based on electronic nose technology[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2021, 36(8): 94-100.
- [11] 任敏, 多拉娜, 王帅, 等. 基于电子鼻和电子舌技术评价乳酸乳球菌对发酵乳风味品质的影响[J]. 中国食品学报, 2021, 21(1): 246-255.
REN M, DUO L N, WANG S, et al. Effect of *Lactococcus lactis* on flavor quality of fermented milk based on electronic tongue and electronic nose[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(1): 246-255.

(下转第179页)

- XU L L, GAO Y R, LU P Y. Research progress of Keap1/Nrf2 signal pathway and neurodegenerative diseases[J]. Medical Review, 2022, 28(14): 2 723-2 727.
- [8] 李贵明, 李燕. 人参皂苷药理作用研究现状[J]. 中国临床药理学杂志, 2020, 36(8): 1 024-1 027.
- LI G M, LI Y. Research status of pharmacological effects of ginsenosides[J]. Chinese Journal of Clinical Pharmacology, 2020, 36(8): 1 024-1 027.
- [9] 李倩, 柴艺汇, 高洁, 等. 人参现代药理作用研究进展[J]. 贵阳中医学院学报, 2019, 41(5): 89-92.
- LI Q, CHAI Y H, GAO J, et al. Research progress in modern pharmacological effects of ginseng[J]. Journal of Guiyang College of Traditional Chinese Medicine, 2019, 41(5): 89-92.
- [10] LI F T, YANG D, SONG F Y, et al. In vitro effects of ginseng and ziziphi spinosae semen on gut microbiota of rats with spleen deficiency[J]. Chemistry & Biodiversity, 2020, 17(9): 1-9.
- [11] 杜晨晖, 衡依然, 李泽, 等. 酸枣仁炮制的历史沿革及现代研究进展[J]. 中国中药杂志, 2022, 47(10): 2 572-2 583.
- DU C H, HENG Y R, LI Z, et al. Historical evolution and modern research progress of processing of semen ziziphi spinosae [J]. Chinese Journal of Traditional Chinese Medicine, 2022, 47(10): 2 572-2 583.
- [12] WANG X H, LIANG Z J. Research on maintenance method of relay protection state based on combination weight and gray relation[J]. MATEC Web of Conferences, 2022, 1(6): 355.
- [13] 崔曰新, 张景珍, 王思雨, 等. 基于熵权法和灰色关联度法的羌活饮片质量评价研究[J]. 中草药, 2019, 50(23): 5 724-5 730.
- CUI R X, ZHANG J Z, WANG S Y, et al. Study on the quality evaluation of Rhizoma Notopterygii Preparations based on entropy weight method and grey correlation degree method [J]. Herbal Medicine, 2019, 50(23): 5 724-5 730.
- [14] 熊乐文, 金莹, 黄玮慕, 等. 金银花色泽与酚酸类成分含量相关性研究[J]. 中成药, 2022, 44(8): 2 736-2 739.
- XIONG L W, JIN Y, HUANG W M, et al. Study on the correlation between the color of honeysuckle and the content of phenolic acids [J]. Chinese Patent Medicine, 2022, 44(8): 2 736-2 739.
- [15] 张璐. 洋槐花总皂苷提取工艺及抗氧化活性研究[J]. 饲料研究, 2022(1): 82-86.
- ZHANG L. Study on the extraction process and antioxidant activity of total saponins from robinia pseudoacacia flowers[J]. Feed Research, 2022(1): 82-86.
- [16] 刘晓涵, 陈永刚, 林励, 等. 蒽酮硫酸法与苯酚硫酸法测定枸杞子中多糖含量的比较[J]. 食品科技, 2009, 34(9): 270-272.
- LIU X H, CHEN Y G, LIN L, et al. Comparison of anthrone sulfuric acid method and phenol sulfuric acid method for determination of polysaccharide content in lycium barbarum[J]. Food Science and Technology, 2009, 34(9): 270-272.
- [17] 张亚兰, 赵建斌, 杨振亚, 等. 不同品种箬竹叶生化成分及抗氧化能力分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(9): 93-100.
- ZHANG Y L, ZHAO J C, YANG Z Y, et al. Analysis of biochemical components and antioxidant capacity of different Indocalamus leaves [J]. Food Industry Science and Technology, 2022, 43(9): 93-100.
- [18] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 8-382.
- Chinese Pharmacopoeia Commission. State pharmacopoeia commission pharmacopoeia of the people's republic of China: Volume 1 [S]. Beijing: China Pharmaceutical Science and Technology Press, 2020: 8-382.
- [19] 暴玮, 屈恋, 马丽, 等. 柠檬桉果实中皂苷的提纯及抗氧化活性[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2020, 45(6): 1 449-1 454.
- BAO W, QU L, MA L, et al. Purification and antioxidant activity of saponin from eucalyptus citriodora fruit[J]. Guangxi University News (Natural Science Edition), 2020, 45(6): 1 449-1 454.
- [20] 张志宇, 王珂, 李涵, 等. 文冠果种仁总皂苷的抗氧化及抗肝癌活性初探[J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28(7): 1 012-1 019.
- ZHANG Z Y, WANG K, LI H, et al. Preliminary study on antioxidant and antihepatoma activities of total saponins from Xanthoceras sorbifolia seeds [J]. Research and Development of Natural Products, 2016, 28(7): 1 012-1 019.
- [21] SREEKALA V, VIJAYKISHAN B, RAJASEKAR S S, et al. Phytochemical analysis and in vitro DPPH assay of ethanolic extract of mucuna pruriens seed [J]. International Journal of Current Pharmaceutical Research, 2020, 8(5): 93-96.
- [22] DIONYSIOS C C, CHARALAMBOS F, ASPASIA N, et al. Modified DPPH and ABTS assays to assess the antioxidant profile of untreated oils[J]. Food Analytical Methods, 2015, 8(5): 1 294-1 302.
- (上接第 36 页)
- [12] 彭星星, 陈文敏, 罗仁仙, 等. 电子鼻鉴别核桃油中掺入大豆油、菜籽油及玉米油研究[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(11): 129-134.
- PENG X X, CHEN W M, LUO R X, et al. Detection of walnut oil adulterated with soybean rape seed oil/corn oil using electronic nose[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(11): 129-134.
- [13] ZHANG M N, LI L Q, SONG G S, et al. Analysis of volatile compound change in tuna oil during storage using a laser irradiation based HS-SPME-GC/MS[J]. LWT, 2020, 120: 108922.
- [14] ZHU W H, LUAN H W, BU Y, et al. Flavor characteristics of shrimp sauces with different fermentation and storage time [J]. LWT, 2019, 110: 142-151.
- [15] WANG Q, LI L, DING W, et al. Adulterant identification in mutton by electronic nose and gas chromatography-mass spectrometer[J]. Food Control, 2018, 98: 431-438.