

## 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

彭丹\* 陈名扬 史翠熠 苏敏 陈竞男 徐瑞

(河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001)

**摘要** 油脂作为煎炸食品的重要配料,其品质对产品质量安全和行业发展具有重要意义。以菜籽油为研究对象,系统分析了菜籽油在煎炸过程中品质指标的变化规律及其对低场核磁共振(Low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)弛豫信号的影响,研究了菜籽油品质指标与弛豫特性之间的相关性,通过 LF-NMR 弛豫特性结合多元线性回归建立了菜籽煎炸油品质指标同步检测模型,并探究了自变量数对模型性能的影响。结果表明,菜籽油的酸价、极性组分、茴香胺值、羰基价、黏度和吸光度均随煎炸时间延长而增大,而碘值逐渐减小;煎炸过程中菜籽油回波衰减曲线的衰减速率呈上升趋势;弛豫特性指标( $T_{2w}$ 、 $T_{21}$ 、 $T_{22}$ 、 $S_{22}$ 和 $S_{23}$ )与菜籽煎炸油的品质指标(酸价、极性组分、茴香胺值、羰基价、黏度、吸光度和碘值)呈显著相关( $p < 0.05$ );同步检测模型的决定系数( $R^2$ )大于 0.93,相对平均偏差(RAD)小于 0.15,与单变量检测模型相比,除茴香胺值外,其它指标的 RAD 和预测均方根误差(RMSEP)均降低了 55%以上。本研究结果表明,基于 LF-NMR 同步评价煎炸油品质是可行的,同时也为复杂体系的快速在线监测提供了理论基础和技术支持。

**关键词** 低场核磁共振;菜籽油;品质指标;同步评价;弛豫特性

煎炸食品作为我国传统的食品之一,其质量安全与油脂品质密切相关<sup>[1]</sup>。煎炸过程中,油脂会与食品内部成分及空气中的氧气发生一系列复杂的化学反应,油脂色泽加深、黏度增大,产生大量刺激性气味(醛、酮和酯等),降低油脂的营养品质,同时也产生对人体有害的物质。已有研究表明,摄入大量氧化脂质的动物,会引起生长停滞和肝脏肿大,引发生育功能和肝功能障碍,甚至引发癌症<sup>[2]</sup>。据市场调查显示,某西式快餐集团所属的 30 余家连锁店的煎炸油合格率达 92%,某地区 22 家中小型早餐店的煎炸油合格率仅为 48%,某市 25 家流动油条销售摊点的煎炸油合格率约为 67%<sup>[3]</sup>。因此,对煎炸过程中油脂品质的快速监测十分重要。

目前,煎炸油品质评价方法主要有感官法、理化法、色谱法和光谱法等<sup>[4-6]</sup>。感官法虽然直观方便,但鉴别能力较差;理化法测量结果准确,但是操作繁琐,需要消耗大量化学试剂;色谱法包括气相色谱法(GC)、液相色谱法(HPLC)、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)和液相色谱-质谱联用法(LC-MS)等,该方法测定的结果准确,但耗时长且检测成本高,样品需要前处理;光谱法包括近红外光谱法(NIR)、中红外光谱法(IR)、拉曼光谱法(RS)和紫外光谱法(UV)等,具有快速简便等优点,但是,光谱仪器易受外界环境等因素影响,难以实现现场检测。因此,亟待建立一种快速、准确和实时在线监测煎炸油品质的方法。

目前,国际上已经商品化的检测试剂盒或仪器有两类。一类为比色法试剂盒,通过检测总氧化物、羰基化合物或游离脂肪酸的含量定性判断油脂品质,其中 3M<sup>TM</sup> Shortening Monitor 被我国许多餐饮企业采用。然而,有研究者发现,采用 3M<sup>TM</sup> Shortening Monitor 检测煎炸 36~40 h 大豆油和棕榈油的酸价已经超标,而采用标准法测定煎炸 48 h 油脂的酸价仍远低于 2 mg KOH/g 的限值。另一类为极性化合物测定仪,通过油脂介电常数(如电容)的变化推算极性化合物的含量,进而评价油脂品质。如 Food Oil Monitor

2022-07-30 收稿; 2023-02-24 接受

河南省科技攻关项目(No.212102110341)、国家自然科学基金项目(No.31801501)和河南工业大学学生学术及科技创新培育项目(No.GJXY202213)资助。

\* E-mail: pengdantju@163.com

310、TESTO 270 及 CapSens 5000<sup>[7]</sup>, 尤其是 TESTO 270 已被一些大型连锁餐饮企业使用。Chen 等<sup>[8]</sup>认为 TESTO 270 更适合棕榈油煎炸过程中的极性组分检测, 但油中悬浮物、仪器操作规范性等会直接影响测量结果。在国内, 油脂品质快检技术的相关研究仍处于起步阶段。低场核磁共振(Low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)技术是基于原子核磁性的无损检测技术, 尚不能反映精细的分子结构信息, 但相比于设备成本高、体积大及检测时间长的高场核磁共振技术, LF-NMR 技术具有快速、高效和易实现在线分析等特点。很多研究<sup>[9-11]</sup>均表明, 油脂的低场核磁弛豫特性变化与其理化指标密切相关。Wang 等<sup>[12]</sup>研究表明 LF-NMR 技术测定总极性化合物是可行的。Zhao 等<sup>[13]</sup>采用 BP-ANN 算法建立 LF-NMR 弛豫特性与游离脂肪酸的预测模型, 其决定系数( $R^2$ )大于 0.85。夏义苗等<sup>[14]</sup>通过单一弛豫特性指标分别建立葵花籽油酸价、碘值等理化指标预测模型, 其  $R^2 > 0.89$ 。这些研究证实了 LF-NMR 技术在煎炸油的品质检测方面的有效性和应用潜力。目前, 已有研究者采用 LF-NMR 技术分析油脂在煎炸过程中品质的变化, 但仅是对单一指标进行分析。若能建立多指标同步检测模型, 不仅节约资源, 更能快速地反映油脂煎炸过程中的品质变化及其安全性。因此, 本研究以菜籽油为研究对象, 考察煎炸过程中油脂品质指标与弛豫特性间的关系, 系统分析多指标同步测量的可行性, 结合多元线性回归建立菜籽煎炸油品质指标同步检测模型, 为油脂品质的快速检测及其煎炸食品安全控制提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

mq20 型核磁共振仪(德国布鲁克有限公司); TU-1810 紫外分光光度计(北京普析通用仪器有限公司); SD 制冷加热循环水浴(美国 Polyscience 公司); Testo270 极性化合物测定仪(德国德图仪器国际贸易有限公司); SD-81 煎炸锅(广州三鼎厨具有限公司); NDJ-5S 数字式黏度仪(上海精天电子仪器有限公司)。

正己烷(色谱纯, 天津市康科德科技有限公司); 苯(光谱纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司); 茴香胺、KOH、KI 和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司)。其它试剂均为国产分析纯试剂。新鲜纯香菜籽油(三级压榨)和半成品薯条均购于郑州本地超市。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 煎炸与取样

取 6 L 菜籽油于煎炸锅中, 保持油温为  $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$ , 将 100 g 马铃薯薯条加入油中煎炸, 煎炸时间 3 min, 每小时煎炸 1 批, 每天煎炸 12 h, 煎炸过程中不添加新油。每隔 4 h 取煎炸油 100 mL 于  $4^\circ\text{C}$  密封备用。为了使样品品质指标更具有代表性, 将新鲜油脂(2 种)按质量比 20%、50% 和 70% 加入到煎炸后油脂(14 种)中, 共配制样品 84 份。

#### 1.2.2 理化指标测定

参照 GB 5009.229-2016<sup>[15]</sup>的方法测定酸价; 参照 GB 5009.227-2016<sup>[16]</sup>的方法测定过氧化值; 参照 GB/T 5532-2008<sup>[17]</sup>的方法测定碘值; 参照 GB 5009.230-2016<sup>[18]</sup>的方法测定羰基价; 参照 GB/T 24304-2009<sup>[19]</sup>的方法测定茴香胺值。

参考文献[20]中油脂总极性组分含量的测定方法, 采用 Testo 270 极性组分测定仪对煎炸过程中菜籽油中的极性组分进行测量。

参考文献[21]的方法, 采用 NDJ-5S 数字式黏度仪测定油脂的黏度, 探头型号选择 4 号, 测试速度为 60 r/min, 测试温度为  $25^\circ\text{C}$ 。

参考文献[22]的方法, 采用紫外-可见分光光度计测定油脂色泽, 波长范围为 400~800 nm, 间隔 1 nm, 以正己烷为参比校正基线, 通过一定波段内积分面积反映油脂色泽。

#### 1.2.3 LF-NMR 信号采集与反演

准确量取 3 mL 样品于 15 mm 核磁管中, 置于  $45^\circ\text{C}$  水浴中保温, 待温度恒定后置于样品槽中, 利用低场核磁共振分析仪 CPMG 脉冲序列测定油样的横向弛豫时间( $T_2$ ), 共计 101 个样品, 每个样品重复测定 3 次, 取平均值作为样品的测量结果。通过 K-S 方法选取 70 个样品作为校正集, 其余 31 个作为验证集。

样品中各品质指标范围见表 1。仪器参数设置为: 采样频率 200 kHz, 重复扫描次数 8 次, 半回波时间 500  $\mu\text{s}$ , 回波 3000 个。

采用 Matlab 软件对油样回波衰减曲线数据进行反演拟合, 得到油样的多组分弛豫图谱、各弛豫峰的出峰时间  $T_{2n}$  (按弛豫时间从小到大分别为  $T_{21}$ 、 $T_{22}$  和  $T_{23}$ ) 和峰面积  $S_{2n}$  (弛豫峰对应的峰面积为  $S_{21}$ 、 $S_{22}$  和  $S_{23}$ )。将  $n$  个组分作为一个整体组分时, 可反演出油样的单组份弛豫时间  $T_{2w}$ 。

表 1 煎炸时间对菜籽油品质的影响

Table 1 Effect of frying time on rapeseed oil quality

指标 Index	煎炸时间 Frying time/h							
	0	8	16	24	32	40	48	56
酸价 Acid value/(mg/g)	0.79 $\pm$ 0.08	1.2 $\pm$ 0.0	2.2 $\pm$ 0.0	3.6 $\pm$ 0.0	5.5 $\pm$ 0.0	7.0 $\pm$ 0.0	8.0 $\pm$ 0.4	9.9 $\pm$ 0.1
过氧化值 Peroxide value/(mmol/kg)	1.71 $\pm$ 0.05	1.18 $\pm$ 0.03	1.45 $\pm$ 0.01	0.87 $\pm$ 0.00	1.46 $\pm$ 0.01	1.34 $\pm$ 0.06	1.19 $\pm$ 0.04	1.44 $\pm$ 0.01
极性组分 Polar component/%	8.8 $\pm$ 0.3	10.5 $\pm$ 0.0	13.0 $\pm$ 0.4	15.5 $\pm$ 0.4	18.5 $\pm$ 0.4	23.6 $\pm$ 0.3	31.0 $\pm$ 0.4	40.5 $\pm$ 0.4
茴香胺值 Anisidine value	5.6 $\pm$ 0.1	44.1 $\pm$ 0.8	44.0 $\pm$ 0.2	39.4 $\pm$ 0.7	41.4 $\pm$ 0.5	53.4 $\pm$ 0.5	73.2 $\pm$ 0.3	90.4 $\pm$ 1.3
羰基价 Carbonyl value/(mmol/kg)	5.03 $\pm$ 0.00	11.6 $\pm$ 0.4	17.2 $\pm$ 0.1	18.2 $\pm$ 0.1	21.5 $\pm$ 1.2	25.4 $\pm$ 0.0	43.3 $\pm$ 0.6	48.7 $\pm$ 0.0
碘值 Iodine value/(g/100g)	113.0 $\pm$ 0.2	111.6 $\pm$ 0.1	109.9 $\pm$ 0.2	108.8 $\pm$ 0.4	107.8 $\pm$ 0.6	105.8 $\pm$ 0.7	103.7 $\pm$ 0.2	101.6 $\pm$ 0.2
黏度 Viscosity/(mPa·s)	43.6 $\pm$ 0.1	46.9 $\pm$ 0.1	51.7 $\pm$ 0.3	58.7 $\pm$ 0.6	62.7 $\pm$ 0.4	70.6 $\pm$ 0.3	76.8 $\pm$ 0.1	87.1 $\pm$ 0.4
吸光度 Absorbance	95.9 $\pm$ 0.5	111.3 $\pm$ 0.3	137.9 $\pm$ 0.3	160.2 $\pm$ 0.3	196.0 $\pm$ 0.1	233.7 $\pm$ 0.3	271.2 $\pm$ 2.6	314.5 $\pm$ 1.3

### 1.3 数据处理

采用 SPSS 对低场核磁弛豫特性指标与油脂品质指标进行 Pearson 相关性分析。通过多元线性回归法 (Multiple linear regression method, MLR) 对菜籽煎炸油品质指标进行定量分析, 建立多指标同步检测模型, 以决定系数 (Determination coefficient,  $R^2$ )、交叉验证均方根误差 (Root mean squared error of cross-validation, RMSECV)、相对平均偏差 (Relative average deviation, RAD) 和预测均方根误差 (Root mean squared error of prediction, RMSEP) 评价模型的性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 菜籽油煎炸过程中品质指标的变化

菜籽油在煎炸薯条过程中品质指标的变化如表 1 所列, 煎炸前菜籽油的酸价、过氧化值和极性组分含量均符合国家标准 (GB 2716-2018<sup>[23]</sup> 和 GB/T 1536-2021<sup>[24]</sup>) 规定的范围; 随着煎炸时间延长, 菜籽油的酸价、极性组分、茴香胺值、羰基价、黏度和吸光度均呈上升趋势, 而碘值逐渐下降, 相比之下, 过氧化值呈波动变化。这是因为高温煎炸过程中, 食品所释放的水和空气中的氧气与油脂接触, 引发油脂的水解、氧化和聚合反应, 使得油脂中甘油三酯和游离脂肪酸降解, 生成大量的过氧化物、醛、酮、酸及聚合物等, 导致油脂黏度增大、色泽加深, 对可见光的吸收增加; 而过氧化物的稳定性较差, 在高温条件下会继续生成羰基化合物和易挥发的小分子物质。当煎炸时间为 48 h 时, 菜籽油的酸价和极性组分含量均超过国标<sup>[23]</sup> 规定范围 (酸价  $\leq 5$  mg/g, 极性组分  $\leq 27\%$ ); 煎炸时间 56 h 后, 菜籽油的黏度增加 1 倍, 碘值处于 100~113 g/100 g 范围内, 未超出常见食用植物油的碘值范围 (90~130 g/100 g)。茴香胺值和羰基价反映油脂中过氧化物的二次分解产物, 即醛类化合物和羰基化合物, 经 56 h 煎炸后, 菜籽油的茴香胺值和羰基价分别增加了 15 和 8.7 倍。由此可见, 煎炸过程中菜籽油的品质变化较大。

## 2.2 菜籽油品质变化对 LF-NMR 弛豫信号的影响

测定煎炸过程中不同品质菜籽油的 LF-NMR CPMG 回波衰减曲线,结果如图 1 所示。由图 1A 可知,不同品质菜籽油的回波衰减曲线变化趋势基本一致,但存在一定的差异,随着煎炸时间延长,菜籽油回波衰减曲线的衰减速率逐渐增加。菜籽油在煎炸过程中的单组份弛豫时间  $T_{2w}$  如图 1B 所示,随煎炸时间延长, $T_{2w}$  信号幅度整体呈下降趋势,表明样品中氢质子密度减弱;煎炸 56 h 后, $T_{2w}$  从 195.63 ms 减小至 171.97 ms。这可能是因为油脂在煎炸过程中聚合物逐渐增多,整体的分子之间作用力增强,氢质子自由度降低,使得单组分弛豫时间缩短。

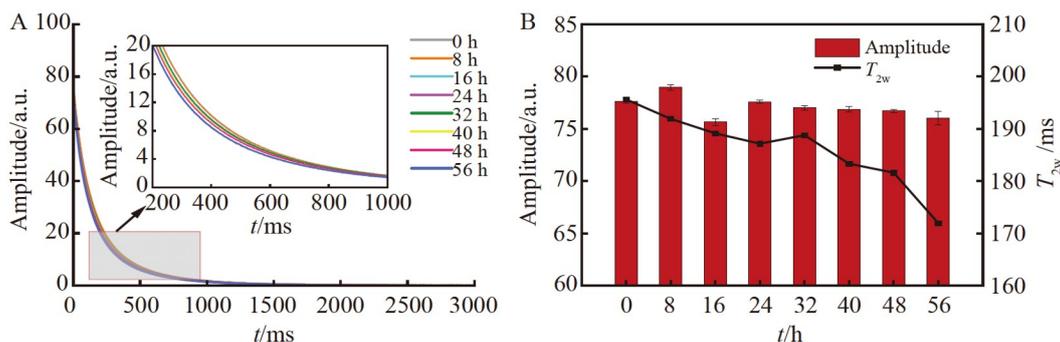


图1 煎炸过程中菜籽油的回波衰减曲线(A)和单组分弛豫时间  $T_{2w}$  (B)

Fig.1 Echo attenuation curves (A) and single component relaxation time  $T_{2w}$  (B) of rapeseed oil during frying

为了更清晰地观察菜籽煎炸油品质变化对低场核磁共振弛豫信号的影响,将油样回波衰减曲线数据进行反演拟合。如图 2 所示,煎炸过程中菜籽油的多组分弛豫谱图上有 3 个响应峰  $T_{21}$ 、 $T_{22}$  和  $T_{23}$ ,表明油样内部氢质子的核磁响应存在不均匀性。其中, $S_{21}$  峰面积最小, $S_{22}$  和  $S_{23}$  较大。随着煎炸时间延长, $S_{21}$  明显增大,但  $S_{22}$  和  $S_{23}$  呈减小趋势。煎炸 56 h 后, $S_{21}$  增大 93.8%,而  $S_{22}$  和  $S_{23}$  分别减小 8.5% 和 18.2%。弛豫时间反映了油样中氢质子的运动速度。随着煎炸时间延长,弛豫时间  $T_{21}$  和  $T_{22}$  逐渐缩短,而弛豫时间  $T_{23}$  在 357.64~370.39 ms 范围内波动。菜籽油弛豫图谱整体存在左移趋势,这与 Wang 等<sup>[25]</sup>对棕榈油煎炸过程中弛豫图谱变化的研究结果基本一致,随着煎炸时间延长,样品体系中不饱和脂肪酸含量减少,即受双键影响的氢质子数量减少,聚合物含量增加,油脂黏度增大,氢质子受到束缚自由度降低,弛豫相对加快,使得弛豫时间相对缩短。但是,对于菜籽油而言,其不饱和脂肪酸含量明显高于棕榈油,因此两种油脂的弛豫时间存在差异。

## 2.3 菜籽煎炸油品质指标与弛豫特性相关性分析

LF-NMR 弛豫特性与物质自旋核种类及其所处物理化学环境密切相关<sup>[26]</sup>,如油脂中脂肪酸碳链长度、结构及饱和程度等的变化均对其 LF-NMR 弛豫特性有明显影响。在煎炸过程中,菜籽油发生一系列化学反应,伴随着颜色加深、黏度增加以及刺激性气味产生,油脂中氢原子的存在状态及所处的物理化学环境发生改变,导致其弛豫特性发生变化。表 2 为菜籽煎炸油品质指标与弛豫特性指标间的相关性分析。由表 2 可知, $T_{2w}$ 、 $T_{21}$ 、 $T_{22}$ 、 $S_{22}$  和  $S_{23}$  与菜籽油的酸价、极性组分、茴香胺值、羰基价、黏度和吸光度呈显著负相关( $p < 0.05$ ),与碘值呈极显著正相关( $p < 0.01$ );而  $S_{21}$  与菜籽油的酸价、极性组分、茴香胺值、羰基价、黏度和吸光度呈极显著正相关( $p < 0.01$ ),但与碘值呈极显著负

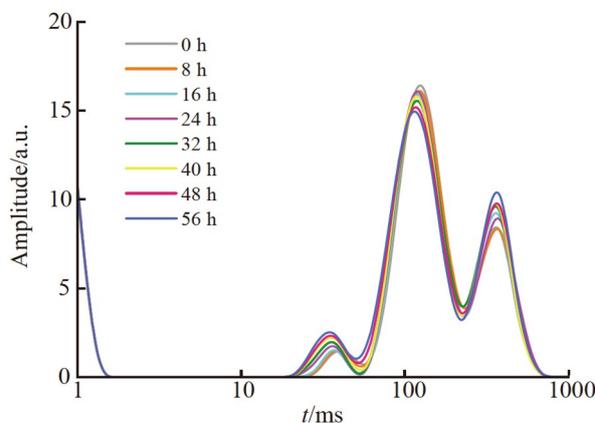


图2 煎炸过程中菜籽油的多组分弛豫谱图

Fig.2 Multi-component relaxation spectra of rapeseed oil during frying

表2 低场核磁共振(LF-NMR)弛豫特性与菜籽煎炸油品质指标间的相关性分析

Table 2 Correlation analysis between low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) relaxation parameters and quality indexes of rapeseed oil during frying

弛豫特性 Relaxation parameter	酸价 Acid value/ (mg/g)	极性组分 Polar component/ %	过氧化值 Peroxide value/ (mmol/kg)	碘值 Iodine value/ (g/100 g)	茴香胺值 Anisidine value	羰基价 Carbonyl value/ (mmol/kg)	黏度 Viscosity/ (mPa·s)	吸光度 Absorbance
$T_{2w}$	-0.931**	-0.971**	0.158	0.963**	-0.936**	-0.949**	-0.962**	-0.950**
$T_{21}$	-0.924**	-0.856**	0.304	0.937**	-0.861**	-0.878**	-0.924**	-0.919**
$T_{22}$	-0.940**	-0.910**	0.290	0.965**	-0.872**	-0.934**	-0.954**	-0.946**
$T_{23}$	0.015	0.111	-0.825*	-0.108	0.256	0.180	0.095	0.055
$S_{21}$	0.981**	0.979**	-0.041	-0.978**	0.884**	0.957**	0.981**	0.988**
$S_{22}$	-0.820*	-0.833*	0.003	0.864**	-0.851**	-0.831*	-0.840**	-0.842**
$S_{23}$	-0.942**	-0.963**	0.137	0.975**	-0.944**	-0.959**	-0.966**	-0.959**

注(Note): \*\*在0.01水平上显著相关(Significantly correlated at the 0.01 level), \*在0.05水平上显著相关(Significantly correlated at the 0.05 level)。

相关( $p < 0.01$ ); 过氧化值仅与  $T_{23}$  存在显著的负相关性( $p < 0.05$ ), 这可能是因为煎炸时过氧化物分解速度加快, 其含量减少, 对弛豫特性的影响也越来越弱, 使得过氧化值与  $T_{2w}$ 、 $T_{21}$ 、 $T_{22}$ 、 $S_{21}$ 、 $S_{22}$  和  $S_{23}$  无显著的相关性。这与夏义苗等<sup>[14]</sup>研究 180 °C 氧化过程中葵花籽油理化指标与弛豫特性的关系基本一致, 随着油脂的酸价、极性组分和茴香胺值理化指标增加,  $S_{21}$  不断增大。由此可见, 在菜籽煎炸油品质指标与 LF-NMR 弛豫特性指标间存在较好的相关性, 即采用 LF-NMR 检测煎炸过程中菜籽油的品质指标是可行的。

#### 2.4 同步检测模型建立

将弛豫特性指标作为自变量( $X$ ), 油脂品质指标作为因变量( $Y$ ), 通过多元线性回归建立自变量与因变量之间的关系模型。设训练数据集为  $A = \{(x_i, y_i) | i = 1, 2, \dots, k\}$ ,  $k$  为样本数量,  $x_i \in R^m$  为输入样本,  $y_i \in R^n$  为因变量, 则回归模型见式(1)和式(2):

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{1,1} & x_{2,1} & \cdots & x_{m,1} \\ x_{1,2} & x_{2,2} & \cdots & x_{m,2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{1,k} & x_{2,k} & \cdots & x_{m,k} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \omega_1 \\ \omega_2 \\ \vdots \\ \omega_m \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \\ \vdots \\ \mu_k \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$\text{简化为} \quad Y = X\omega + \mu \quad (2)$$

其中,  $y_i = [y_{1,i} \ y_{2,i} \ \cdots \ y_{n,i}]$ ,  $x_i = [x_{1,i} \ x_{2,i} \ \cdots \ x_{m,i}]$ ,  $\omega_j \in R^n$ 、 $\mu_i \in R^n$  为回归系数向量,  $i \in [1, k]$ ,  $j \in [1, m]$ 。采用最小二乘法求得  $X$  与  $Y$  之间的回归系数  $\hat{\omega}$ 、 $\hat{\mu}$ , 多元线性回归模型见式(3):

$$Y = X\hat{\omega} + \hat{\mu} + e \quad (3)$$

其中,  $e$  为残差。

多元线性回归时自变量数是影响模型性能的主要因素, 根据菜籽煎炸油品质指标与其弛豫特性指标间的相关性(表2), 选择不同自变量数建立同步回归模型, 结果如表3所示。自变量数越多, 模型的预测精度越高; 除茴香胺值外, 其它品质指标六元回归方程的 RMSECV 相比于二元回归方程均下降了 58% 以上, 尤其是碘值的 RMSECV 降低了 87%。虽然自变量数增加, 茴香胺值回归方程的 RMSECV 也降低, 但下降幅度相对较小, 这可能与自变量的选取有关, 因此, 本研究将通过  $T$  检验筛选对回归模型有显著影响的自变量。

多元线性回归模型的  $T$  检验结果列于表4。对于因变量酸价、极性组分、碘值和羰基价, 自变量  $T_{2w}$ 、 $T_{21}$ 、 $T_{22}$ 、 $S_{21}$ 、 $S_{22}$  和  $S_{23}$  的  $T$  值显著性水平低于 0.01, 说明 6 个自变量对回归方程均有显著影响。在茴香胺值的回归方程中,  $T_{2w}$ 、 $T_{21}$  和  $S_{21}$  的  $T$  值显著性分别为 0.057、0.201 和 0.438, 均大于 0.05, 表明  $T_{2w}$ 、 $T_{21}$  和  $S_{21}$  对回归方程均无显著影响, 故选择  $T_{22}$ 、 $S_{22}$  和  $S_{23}$  作为茴香胺值的建模变量。对于黏度和吸光度的回归方程, 其中有 5 个自变量的  $T$  值显著性低于 0.05, 因此黏度和吸光度的建模变量分别为  $[T_{2w}$ ,

$T_{21}, T_{22}, S_{21}, S_{22}]$ 和 $[T_{2w}, T_{21}, S_{21}, S_{22}, S_{23}]$ 。

对优选自变量后建立的同步模型进行  $F$  检验, 如表 5 所示。在品质指标模型中,  $F$  检验的显著性水

表3 不同线性回归模型预测结果比较

Table 3 Comparison of prediction results of different linear regression models

回归模型 Regression model	自变量 Variable	$R^2$	交叉验证均方根误差 Root mean squared error of cross-validation (RMSECV)						
			酸价 Acid value/ (mg/g)	极性组分/ Polar component/ %	碘值 Iodine value/ (g/100 g)	茴香胺值 Anisidine value	羰基价 Carbonyl value/ (mmol/kg)	黏度 Viscosity/ (mPa·s)	吸光度 Absorbance
二元方程 Binary model	$[S_{21}, S_{23}]$	0.89	0.527	1.342	0.354	5.850	2.713	1.765	7.739
三元方程 Ternary model	$[T_{2w}, S_{21}, S_{23}]$	0.90	0.494	1.058	0.338	5.762	2.661	1.798	7.573
四元方程 Four-variable model	$[T_{2w}, T_{22}, S_{21}, S_{23}]$	0.92	0.291	1.062	0.141	5.045	2.669	1.037	5.073
五元方程 Five-variable model	$[T_{2w}, T_{21}, T_{22}, S_{21}, S_{23}]$	0.91	0.234	1.062	0.129	5.194	2.110	0.850	4.458
六元方程 Six-variable model	$[T_{2w}, T_{21}, T_{22}, S_{21}, S_{22}, S_{23}]$	0.92	0.102	0.307	0.046	4.990	1.132	0.562	2.307

表4 回归模型  $T$  值显著性检验自变量

Table 4  $T$ -value significance test for independent variables of regression model

因变量 Dependent variable		$T_{2w}$	$T_{21}$	$T_{22}$	$S_{21}$	$S_{22}$	$S_{23}$
酸价 Acid value	$T$ 值 $T$ -value	7.123	-11.385	-3.159	68.090	17.071	-6.625
	显著性 Significance	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000
极性组分 Polar component	$T$ 值 $T$ -value	6.918	10.508	3.955	40.177	28.037	-22.090
	显著性 Significance	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
碘值 Iodine value	$T$ 值 $T$ -value	-8.976	7.226	17.837	-110.699	-22.017	18.263
	显著性 Significance	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
茴香胺值 Anisidine value	$T$ 值 $T$ -value	1.939	1.292	3.048	0.781	2.683	-4.841
	显著性 Significance	0.057	0.201	0.003	0.438	0.009	0.000
羰基价 Carbonyl value	$T$ 值 $T$ -value	10.656	15.033	-6.650	13.179	13.303	-14.800
	显著性 Significance	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
黏度 Viscosity	$T$ 值 $T$ -value	-3.042	-7.520	-3.271	33.016	9.607	-1.627
	显著性 Significance	0.003	0.000	0.002	0.000	0.000	0.109
吸光度 Absorbance	$T$ 值 $T$ -value	4.837	-6.808	-1.222	54.944	13.884	-8.136
	显著性 Significance	0.000	0.000	0.226	0.000	0.000	0.000

表5 多元线性回归模型的显著性检验

Table 5 Significance test of multivariate linear models

预测指标 Predictor	SS	df	MS	F 值 F-value	显著性(p 值) Significance (p-value)
酸价 Acid value	646.5	6	107.7	11806.7	~0.000
极性组分 Polar component	5524.6	6	920.8	11613.6	~0.000
碘值 Iodine value	745.0	6	124.2	69056.7	~0.000
茴香胺值 Anisidine value	20461.5	3	6820.5	318.7	~0.000
羰基价 Carbonyl value	10023.0	6	1670.4	1538.5	~0.000
黏度 Viscosity	10512.7	5	2102.5	7727.6	~0.000
吸光度 Absorbance	291689.1	5	58337.8	12841.8	~0.000

注(Note): SS, 回归平方和(Regression sum of squares); df, 自由度(Freedom); MS, 回归均方(Mean square)。

平(p 值)均接近于 0, 说明此回归模型的自变量对因变量有显著性影响, 即所建立的回归模型中的弛豫特性指标对菜籽煎炸油品质指标具有预测作用。

## 2.5 验证实验

为了验证模型的可靠性, 通过建立的同步模型对 31 个验证集油样的品质指标进行预测, 结果见表 6。菜籽煎炸油品质指标的多变量模型预测效果明显优于单变量模型, 其  $R^2$  均提高了 2% 以上, 除茴香胺值外, 其它指标的 RAD 和 RMSEP 均降低了 55% 以上; 多元回归模型中实测值和预测值的拟合度均大于 0.93, RAD 均小于 0.15, 说明所建立的同步回归模型具有良好的预测效果, 即可通过 LF-NMR 弛豫特性指标同步预测油样的品质指标。本方法能全面、快速和有效地反映煎炸过程中油脂的品质变化, 同时也避免了单一指标的片面性及传统方法的耗时费力和试剂消耗大等问题。但是, 此同步模型也具有一定的局限性, 当油脂种类(大豆油和棕榈油等)、煎炸食材(鸡排、面团和土豆等)及煎炸条件(煎炸温度和煎炸方式等)等因素变化较大时, 预测煎炸油品质指标有可能难以得到理想结果, 对此需要及时更新和维

表6 菜籽煎炸油品质指标的预测结果

Table 6 Prediction results of different frying quality indexes of rapeseed oil

预测指标 Predictor	单变量 Univariate				多变量 Multivariate			
	变量 Variable	预测决定 系数 $R_p^2$	相对平均 偏差 RAD	预测均方根 误差 RMSEP	变量数 Number of variables	预测决定 系数 $R_p^2$	相对平均 偏差 RAD	预测均方根 误差 RMSEP
酸价 Acid value/(mg/g)	$S_{21}$	0.973	0.170	0.520	6	0.998	0.046	0.137
极性组分 Polar component/%	$S_{21}$	0.961	0.060	1.810	6	0.997	0.026	0.557
碘值 Iodine value/(g/100g)	$S_{21}$	0.967	0.005	0.625	6	0.999	0.000	0.062
茴香胺值 Anisidine value	$S_{23}$	0.912	0.161	5.696	3	0.936	0.148	4.771
羰基价 Carbonyl value/(mmol/kg)	$S_{23}$	0.937	0.148	3.171	6	0.992	0.059	1.082
黏度 Viscosity/(mPa·s)	$S_{21}$	0.965	0.035	2.422	5	0.998	0.008	0.630
吸光度 Absorbance	$S_{21}$	0.979	0.054	9.908	5	0.999	0.011	2.203

注(Note):  $R_p^2$ , 预测决定系数(Determination coefficient of prediction); RAD, 相对平均偏差(Relative average deviation); RMSEP, 预测均方根误差(Root mean squared error of prediction)。

护模型,以进一步扩大模型的适用范围。

### 3 结论

煎炸油品质的快速检测是保障煎炸食品安全的重要手段。本研究系统地分析了煎炸过程中菜籽油品质指标的变化规律及其对 LF-NMR 弛豫信号的影响,基于弛豫特性结合多元线性回归探索了同步评价菜籽煎炸油品质的可行性。结果表明,煎炸过程中菜籽油的品质指标变化较大,并与弛豫特性指标之间存在较好相关性,通过弛豫特性指标结合多元线性回归可实现对菜籽煎炸油品质指标的同步检测,模型的  $R^2$  大于 0.93,相对平均偏差小于 0.15。然而,煎炸过程中的油脂种类、食材和煎炸条件复杂多变,因此需要补充不同类型的相关样本,及时维护和升级模型。

### References

- [1] ZHANG Yu, LIU Rui-Jie, JIN Qing-Zhe, WANG Xing-Guo. *J. Chin. Cereals Oils Assoc.*, 2014, 29(9): 115-119, 123.  
张瑜, 刘睿杰, 金青哲, 王兴国. *中国粮油学报*, 2014, 29(9): 115-119, 123.
- [2] HUANG C F, LIN Y S, CHIANG Z C, LU S Y, KUO Y H, CHANG S L Y, CHAO P M. *J. Nutr. Biochem.*, 2014, 25(5): 549-556.
- [3] WANG Xing-Guo, JIN Qing-Zhe. *J. Chin. Inst. Food Sci. Technol.*, 2015, 15(1): 1-5.  
王兴国, 金青哲. *中国食品学报*, 2015, 15(1): 1-5.
- [4] KAIMAL A M, DHINGRA M, SINGHAL R S. *J. Food Process. Preserv.*, 2021, 46(1): 1-14.
- [5] ZRIBI A, JABEUR H, FLAMINI G, BOUAZIZ M. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2016, 51(7): 1594-1603.
- [6] TOUFFET M, PATSIOURA A, ZIAHIFAR A M, EVELEIGH L, VITRAC O. *J. Food Eng.*, 2018, 224: 1-16.
- [7] BANSAL G, ZHOU W, BARLOW P J, JOSHI P, NEO F L, LO H L. *Food Chem.*, 2010, 121(2): 621-626.
- [8] CHEN W A, CHIU C P, CHENG W C, HSU C K, KUO M I. *J. Food Drug Anal.*, 2013, 21(1): 58-65.
- [9] SUN Y, ZHANG M, FAN D. *Ultrason. Sonochem.*, 2019, 51: 77-89.
- [10] YANG D, WU G, LU Y, LI P, QI X, ZHANG H, WANG X, JIN Q. *Food Control*, 2021, 128: 108195.
- [11] LI P, YANG X, LEE W J, HUANG F, WANG Y, LI Y. *Food Chem.*, 2021, 335: 127638.
- [12] WANG J, LIU C, SUN D. *J. Food. Nutr. Res.*, 2018, 6(7): 433-438.
- [13] ZHAO L, ZHANG M, WANG H, MUJUMDAR A S. *Food Control*, 2022, 133: 108599.
- [14] XIA Yi-Miao, WANG Xin, MAO Rui, CHEN Li-Hua, HUANG Yuan-Fen, LIU Bao-Lin. *China Oils Fats*, 2016, 41(3): 30-35.  
夏义苗, 王欣, 毛锐, 陈利华, 黄远芬, 刘宝林. *中国油脂*, 2016, 41(3): 30-35.
- [15] GB 5009.229-2016. Determination of Acid Value in Foods. National Standards of the People's Republic of China.  
食品中酸价的测定. 中华人民共和国国家标准. GB 5009.229-2016.
- [16] GB 5009.227-2016. Determination of Peroxide Value in Foods. National Standards of the People's Republic of China.  
食品中过氧化值的测定. 中华人民共和国国家标准. GB 5009.227-2016.
- [17] GB/T 5532-2008. Animal and Vegetable Fats and Oil-Determination of Iodine Value. National Standards of the People's Republic of China.  
动植物油脂碘值的测定. 中华人民共和国国家标准. GB/T 5532-2008.
- [18] GB 5009.230-2016. Determination of Carbonyl Group Value in Foods. National Standards of the People's Republic of China.  
食品中羰基价的测定. 中华人民共和国国家标准. GB 5009.230-2016.
- [19] GB/T 24304-2009. Animal and Vegetable Fats and Oil-Determination of Anisidine Value. National Standards of the People's Republic of China.  
动植物油脂茴香胺值的测定. 中华人民共和国国家标准. GB/T 24304-2009.
- [20] ZHU Shu, SONG Li-Hua. *J. Chin. Cereals Oils Assoc.*, 2017, 32(10): 163-170.  
朱姝, 宋立华. *中国粮油学报*, 2017, 32(10): 163-170.
- [21] GAO Hao-Xiang, CHEN Nan, XU Qian-Da, HE Qiang, ZENG Wei-Cai. *Food Sci.*, 2021, 42(4): 1-7.  
高浩祥, 陈南, 徐乾达, 何强, 曾维才. *食品科学*, 2021, 42(4): 1-7.
- [22] LEONG Y, KER P, JAMALUDIN M, NOMANBHAY S, ISMAIL A, ABDULLAH F, LOOE H, LO C. *Sensors*, 2018, 18(7): 2175.
- [23] GB 2716-2018. Vegetable Oils. National Standards of the People's Republic of China.  
植物油. 中华人民共和国国家标准. GB 2716-2018.

- [24] GB/T 1536-2021. Rapeseed Oils. National Standards of the People's Republic of China. 菜籽油. 中华人民共和国国家标准. GB/T 1536-2021.
- [25] WANG C, SU G, WANG X, NIE S. *J. Agric. Food Chem.*, 2019, 67(8): 2361-2368.
- [26] CHENG Shi, WANG Xin, LIU Bao-Lin. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2018, 46(2): 281-287. 成实, 王欣, 刘宝林. 分析化学, 2018, 46(2): 281-287.

## Synchronous Evaluation of Rapeseed Frying Oil Quality Indexes Based on Low-field Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Properties Combined With Multiple Linear Regression

PENG Dan<sup>\*</sup>, CHEN Ming-Yang, SHI Cui-Yi, SU Min, CHEN Jing-Nan, XU Rui

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

**Abstract** As an important ingredient of fried food, the quality of oil is of great significance to product safety and industry development. To explore the feasibility of synchronous evaluation of oil frying quality indexes based on low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) technology, rapeseed oil was taken as the research object, and the changes of quality indexes as well as the variations on LF-NMR relaxation signals during frying were systematically analyzed. Then, the correlation between the quality indexes and the relaxation properties of rapeseed oil was studied. At last, the synchronous evaluation model for rapeseed oil frying quality indexes was established by LF-NMR relaxation properties combined with multiple linear regression, and the influence of the number of independent variables on the model performance was also investigated. The experimental results showed that the acid value, polar component, *p*-anisidine value, carbonyl value, viscosity and the absorbance of rapeseed oil increased with the increase of frying time, while the iodine value gradually decreased. During frying, the attenuation rate of the Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) echo attenuation curve of rapeseed oil gradually increased. In addition, the relaxation parameters ( $T_{2w}$ ,  $T_{21}$ ,  $T_{22}$ ,  $S_{22}$ ,  $S_{23}$ ) were significantly related to the frying quality indexes of rapeseed oil (Acid value, polar component, *p*-anisidine value, carbonyl value, viscosity, absorbance and iodine value) with  $p < 0.05$ . Moreover, the determination coefficient ( $R^2$ ) of the LF-NMR-based synchronous prediction model for frying quality indexes of rapeseed oil was greater than 0.93, and the relative average deviation (RAD) was less than 0.15. Compared with the univariate model, except *p*-anisidine value, the RAD and the root mean square error of prediction (RMSEP) value of other indexes were reduced by more than 55%. It could be seen that it was feasible to synchronously detect multiple indicators of oil frying quality based on LF-NMR, and this technique could also provide the theoretical basis and technical support for rapid online monitoring of complex systems.

**Keywords** Low-field nuclear magnetic resonance; Rapeseed oil; Quality indexes; Synchronous evaluation; Relaxation properties

(Received 2022-07-30; accepted 2023-02-24)

Supported by the Henan Provincial Science and Technology Project (No. 212102110341), the National Natural Science Foundation of China (No. 31801501) and the Henan University of Technology Student Academic and Scientific Innovation Cultivation Project (No. GJXY202213).