

# 基于低场二维核磁共振的油茶籽油鉴别与掺兑检测

王欣 傅利斌

(上海理工大学医疗器械与食品学院, 上海 200093)

**摘要:** 低场二维核磁共振(LF-2D-NMR)图谱可以提供丰富的弛豫信息。在研究8种食用油处于新鲜及氧化状态下的低场 $T_1-T_2$ 二维核磁图谱信息的基础上,结合化学计量学方法建立了鉴别油茶籽油与其他食用油、氧化食用油的定性模型及油茶籽油掺兑玉米油、大豆油、葵花籽油的定量模型。结果表明,不同种类食用油的LF-2D-NMR信息存在明显差异,氧化食用油与正常食用油的LF-2D-NMR信息有显著区别,LF-2D-NMR可提供更为丰富的特征信息。基于样品的低场 $T_1-T_2$ 二维核磁图谱信息建立的油茶籽油与其他7种食用油或8种氧化食用油的偏最小二乘判别模型分类效果优秀,模型判别正确率均为100%。此外,还建立了油茶籽油掺兑玉米油、大豆油、葵花籽油的定量预测模型, $R^2$ 分别为0.988、0.962、0.941。研究表明,低场 $T_1-T_2$ 二维核磁共振技术可用于食用油种类判别及油茶籽油掺兑分析。

**关键词:** 油茶籽油; 低场二维核磁共振; 掺兑检测

中图分类号: TS225.1; O482.53 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2021)03-0331-10

OSID:



## Authenticity and Adulteration Detection of Camellia Oil Based on LF-2D-NMR

WANG Xin FU Libin

(School of Medical Instrument and Food Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** Camellia oil, as a healthy and high-quality vegetable oil, has great economic value while being popular in the market. Low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) technology is widely used in the field of food detection due to its rapid and non-destructive characteristics, but the current application of LF-NMR technology in the detection of counterfeit and adulteration of camellia oil remains to be studied. Low-field two-dimensional nuclear magnetic resonance (LF-2D-NMR) can provide abundant relaxation information. Based on the study of the  $T_1-T_2$  LF-2D-NMR spectrum information of eight edible oils in the fresh and oxidized state, the identification models of camellia oil with other edible oils, oxidized edible oils and the quantitative models of camellia oil blended with corn oil, soybean oil and sunflower oil was established combined with chemometric methods. The results showed that the LF-2D-NMR information of different kinds of edible oils was obviously different; the LF-2D-NMR information between oxidized edible oil and normal edible oil was significantly different; LF-2D-NMR can provide richer characteristic information. The PLS-DA model of camellia oil with other seven kinds of edible oils or eight kinds of oxidized edible oils had excellent classification effect, the accuracy of discrimination both were 100%. In addition, PLS model of camellia oil blended with corn oil, soybean oil, and linseed oil were also established. Studies showed that low-field  $T_1-T_2$  two-dimensional nuclear magnetic resonance technology can play an important role in the identification of edible oil types and camellia oil adulteration.

**Key words:** camellia oil; LF-2D-NMR; adulteration detection

收稿日期: 2020-04-20 修回日期: 2020-06-15

基金项目: 上海市科委重点攻关项目(18142201200)

作者简介: 王欣(1975—),女,副教授,主要从事食品快速检测研究,E-mail: 18918629281@126.com

## 0 引言

油茶籽油是中国的特色油脂之一,其原料产区主要分布于湖南、江西、广西等省份<sup>[1]</sup>。油茶籽油的脂肪酸组成与橄榄油极为相似,含有维生素 E、甾醇、角鲨烯等多种抗氧化活性物质,具有预防心脑血管疾病等功效<sup>[2-4]</sup>。由于具有独特的风味和高营养价值,油茶籽油逐渐得到了消费者的认可。然而,不法商家为了攫取暴利而以其他植物油掺兑或直接假冒油茶籽油的现象时有发生<sup>[5-6]</sup>。因此,研究针对油茶籽油真伪及掺兑鉴别的检测方法具有重要意义。

作为一种新兴的快速、无损检测技术,低场核磁共振技术(Low field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)在油脂检测领域有很大的应用潜力。基于 Laplace 变换的低场时域核磁共振弛豫信息一般包括纵向弛豫时间  $T_1$ (自旋-晶格)和横向弛豫时间  $T_2$ (自旋-自旋)图谱两方面。文献[7]在大量分析不同温度和压力下的原油样品的  $T_1$  数据的基础上,建立了  $T_1$  与粘度间的相关性模型。 $T_2$  除与油脂的粘度密切相关外<sup>[8]</sup>,也与食用油的脂肪酸组成及含量有关<sup>[9-10]</sup>,在食用油氧化过程中, $T_2$  弛豫信息与过氧化值、共轭二烯含量、总极性化合物含量等均存在良好的相关性<sup>[11-12]</sup>。目前,应用低场核磁横向弛豫时间  $T_2$  的分析研究相对较多<sup>[13-14]</sup>,但一维低场核磁共振技术面对复杂样品所能获取的信息是有限的,同时较高的光谱重叠效应也会影响其检测能力<sup>[15]</sup>。实际上,低场二维核磁共振技术(LF-2D-NMR)可以提供更为丰富的信息<sup>[16]</sup>,LF-2D-NMR 可以获取与分子运动特性(纵向弛豫时间  $T_1$ 、横向弛豫时间  $T_2$ 、扩散系数  $D$  等)有关的时域谱信息,并将其直观地反映为峰分布情况的变化。目前,LF-2D-NMR 在石油勘探领域可用于表征水和油的分布情况<sup>[17]</sup>,在食品及果蔬的品质分析中则可用于确定含水率及储藏过程中的水分迁移情况<sup>[18-19]</sup>。在油脂掺兑方面,文献[20]使用一维和二维图谱对橄榄油、掺兑葵花籽油/红花籽油的橄榄油进行分类识别,发现二维图谱具有更好的分类识别效果。文献[21]利用低场  $T_1 - T_2$  二维图谱特征信息实现了对 4 种食用油的分类识别。文献[22]研究发现,低场  $T_1 - T_2$  二维图谱可用于表征食用油中不饱和脂肪酸的氧化。总体来看,LF-2D-NMR 在食用油检测尤其是食用油鉴别及掺兑检测方面的应用效果仍有待进一步研究。

基于以上分析,本文以识别油茶籽油为目标,对多种正常及氧化状态的食用油的低场  $T_1 - T_2$  二维核磁共振图谱特征进行采集,进而结合化学计量学

方法,如 PLS-DA(偏最小二乘判别分析)和 PLS(偏最小二乘回归),分别建立油茶籽油与其他植物油及氧化油脂的定性分类模型及掺兑油茶籽油的定量分析模型,为建立基于 LF-2D-NMR 技术的油茶籽油快速鉴别方法提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

油茶籽油(Camelia oil, CAO)、菜籽油(Rapeseed oil, RAO)、花生油(Peanut oil, PEO)、稻米油(Rice oil, RIO)、玉米油(Corn oil, CO)、大豆油(Soybean oil, SO)、葵花籽油(Sunflower oil, SUO)、亚麻籽油(Linseed oil, LIO)购于上海市杨浦区沃尔玛商场。

冰乙酸(分析纯)、硫代硫酸钠(分析纯)、碘化钾(分析纯)、三氯甲烷(分析纯)、可溶性淀粉(分析纯)、无水碳酸钠(分析纯)购于上海国药化学集团有限公司。

油茶籽油二元掺兑油样:向油茶籽油中分别加入一定量的玉米油、大豆油或葵花籽油,最终得到 3 个系列掺兑量(其他植物油质量分数)为 0、20%、40%、60%、80%、100% 的二元混合样品(CAO + CO, CAO + SO, CAO + SUO),充分混合后储藏于 4℃ 冰箱备用。

氧化油样(Oxi-oil):采用干燥箱加速氧化法<sup>[23]</sup>制备氧化油样,分别取 8 种植物油各 500 mL 于 1 L 烧杯中,在 105℃ 干燥箱中敞口、避光氧化 4 d,样品冷却至室温(20℃)后密封冷藏于 4℃ 冰箱中备用。依据文献[24]进行样品过氧化值(Peroxide value, Pov)的测定,结果以 g/(100 g)表示。采用 Testo270 型极性化合物检测仪进行总极性化合物(Total polar compounds, TPC)质量分数测定<sup>[25]</sup>。

油样的过氧化值及总极性化合物质量分数如表 1 所示。

表 1 氧化油样的过氧化值与总极性化合物质量分数

Tab. 1 Pov and TPC of Oxi-oils

油脂种类	过氧化值/ (g·(100 g) <sup>-1</sup> )	总极性化合物 质量分数/%
Oxi-CAO	0.32	10.5
Oxi-RAO	0.56	14
Oxi-PEO	0.61	6
Oxi-RIO	0.21	>45
Oxi-CO	0.38	36.5
Oxi-SO	1.12	12
Oxi-SUO	1.38	14.5
Oxi-LIO	1.11	37.5

### 1.2 仪器与设备

PQ001-020-015V 型 LF-NMR 仪(磁场强度

0.5 T, 脉冲频率 20 MHz, 苏州纽迈分析仪器股份有限公司); XW-80A 型微型旋涡混合仪(上海沪西分析仪器厂有限公司); HH-S21 型恒温水浴锅(上海博讯实业有限公司); Testo270 型食用油品质检测仪(德国德图集团); FA2204B 型分析天平(上海越平科学仪器有限公司); 干燥箱(上海锦屏仪器仪表有限公司通州分公司)。

### 1.3 LF-2D-NMR 检测条件

准确移取 2.5 mL 样品至直径为 15 mm 的核磁专用试管中, 35°C 恒温水浴 20 min 后在以下参数条件下检测: IR-CPMG 序列, 仪器温度 35°C, 采样频率(SW) 250 kHz, 重复采样等待时间(TW) 3 000 ms, 重复采样次数(NS) 4, 回波个数(NECH) 5 000, 半回波时间(DL2) 1 ms, 累加采样次数(NTI) 20。

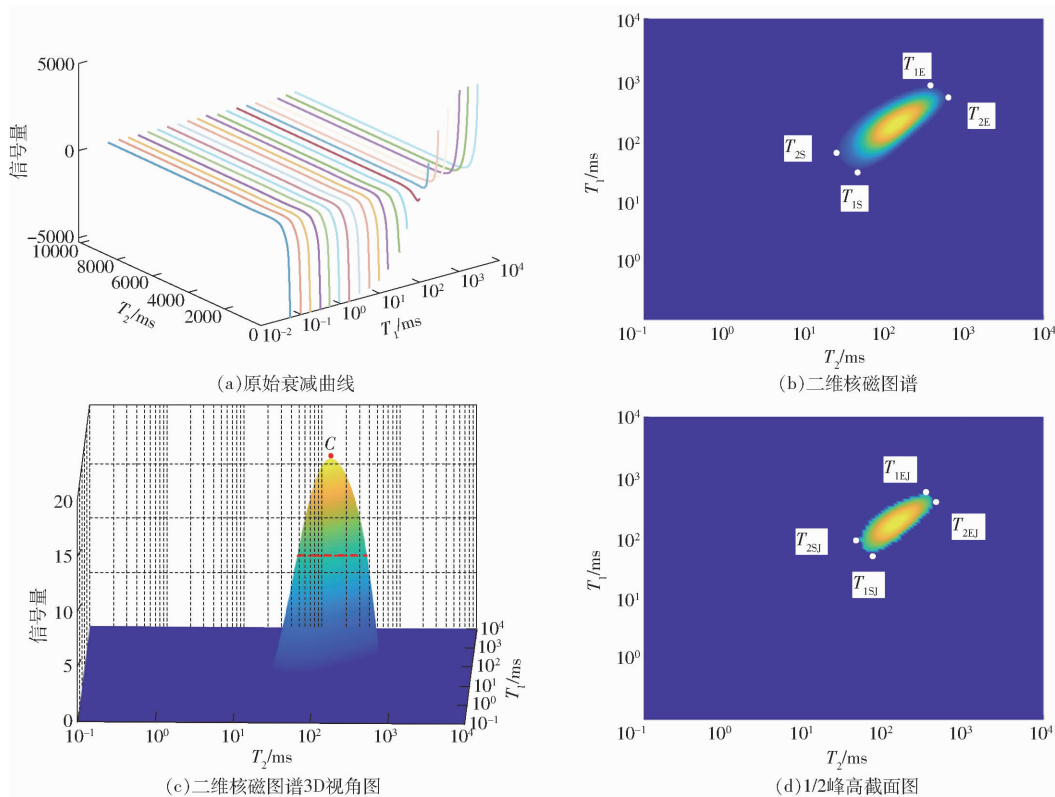


图1 低场二维核磁共振图谱信息获取流程图

Fig. 1 LF-2D-NMR spectrum information acquisition

### 1.4 数据分析方法

应用 SPSS 19.0 的 Duncan 法进行显著性分析, 应用 Origin 8.0 绘图; 应用 Matlab 2018 进行原始数据反演。

#### (1) PLS-DA 模型

应用 SIMCA 12.0, 以样品的  $T_A$ 、 $S$ 、 $C$ 、 $T_{1S}$ 、 $T_{1E}$ 、 $T_{2S}$ 、 $T_{2E}$ 、 $T_{1SJ}$ 、 $T_{1EJ}$ 、 $T_{2SJ}$ 、 $T_{2EJ}$  信息作为数据变量, 使用帕累托缩放(Par)对数据进行归一化处理, 建立油茶籽油与正常食用油/氧化食用油的偏最小二乘判别分析(Partial least squares discriminant analysis,

样品经检测后得到如图 1a 所示的原始衰减曲线, 使用 Matlab 2018 软件对原始衰减信息文件进行 Laplace 变换反演, 得到如图 1b 所示的  $T_1 - T_2$  二维核磁共振图谱, 颜色深浅表示信号量大小, 色彩亮度越高则信号量越大, 色彩亮度越低则信号量越小。图 1c 为  $T_1 - T_2$  二维核磁共振图谱的 3D 视角图。使用 Matlab 2018 提取以下特征信息: 总信号量  $T_A$ 、总像素数  $S$ 、最大信号量  $C$ 、 $T_1$  的起始时间  $T_{1S}$  及结束时间  $T_{1E}$ 、 $T_2$  的起始时间  $T_{2S}$  和结束时间  $T_{2E}$ ; 当对  $T_1 - T_2$  二维核磁共振图谱 3D 视角图在最大信号量为 1/2 处作水平横截则还可获得 1/2 峰高截面图(图 1d), 从中可提取得到以下特征信息: 截面处的  $T_1$  起始时间  $T_{1SJ}$  及结束时间  $T_{1EJ}$ 、截面处的  $T_2$  起始时间  $T_{2SJ}$  及结束时间  $T_{2EJ}$ 。

PLS-DA) 分类模型, 以  $R_{cum}^2$  和  $Q_{cum}^2$  来衡量模型的整体分类能力。 $R_{cum}^2$  是模型主成解释方差的累计值, 可反映模型的拟合性, 当  $R_{cum}^2$  接近 1 时, 表明拟合良好。使用 7 折交叉验证(7-fold cross-validation) 对模型进行检验, 结果以  $Q_{cum}^2$  表示。 $Q_{cum}^2$  可表示模型的预测性能, 当  $Q_{cum}^2$  大于 0.5 时, 是可以接受的良好可预测性, 而当  $Q_{cum}^2$  大于 0.9 接近于 1 时, 则代表模型的预测性能完美<sup>[26]</sup>。当模型  $Q_{cum}^2$  最大时, 确定模型的最佳主成分个数, 即为最佳模型。

置换检验通过对  $Y$  变量随机置换来评估模型

的适用性<sup>[27]</sup>,本实验以200次随机置换检验来评估模型是否过拟合,当 $R_{\text{cum}}^2$ 的截距和 $Q_{\text{cum}}^2$ 的截距分别小于0.4和0.05时,可以确定模型未发生过拟合<sup>[28-29]</sup>。

## (2) PLS模型

应用SIMCA 12.0,以样品的 $T_A$ 、 $S$ 、 $C$ 、 $T_{1S}$ 、 $T_{1E}$ 、 $T_{2S}$ 、 $T_{2E}$ 、 $T_{1EJ}$ 、 $T_{2SJ}$ 、 $T_{2EJ}$ 信息作为数据变量,使用帕累托缩放对数据进行归一化处理,通过偏最小二乘回归(Partial least squares, PLS)建立油茶籽油掺兑其他食用油的定量预测模型。以交叉验证均方根误差(RMSECV)和预测均方根误差(RMSEP)评估模型的准确性,以决定系数 $R^2$ 反映模型的线性拟合程度。当RMSECV最小时,确定模型最佳主成分个数。

## (3) 建模集与验证集设置

所有定性分类及定量预测模型均使用2/3的样本构建建模集模型,1/3的样本作为外部验证建立验证集模型。

## 2 结果与分析

### 2.1 正常食用油的LF-2D-NMR弛豫特征

#### 2.1.1 正常食用油的LF-2D-NMR图谱

图2为不同食用油的LF-2D-NMR图谱。由图2可知不同食用油的 $T_1-T_2$ 分布位置、形态及大小。整体来看,各食用油的 $T_1-T_2$ 二维核磁图谱均表现为椭圆型单峰,分布于图谱对角线上。且油脂种类不同,其 $T_1-T_2$ 二维核磁图谱分布有所区别。相比之下,油茶籽油(CAO)在 $T_1$ 方向的分布较窄(30.22~659.02 ms),而在 $T_2$ 方向的分布相对偏左, $T_{2S}$ 为27.60 ms。菜籽油(RAO)、花生油(PEO)及玉米油(CO)的 $T_1-T_2$ 分布相同,虽然大豆油(SO)与葵花籽油(SUO)的 $T_1$ 及 $T_2$ 起始时间相同,但SUO具有相对较大的 $T_{2E}$ ,故在 $T_2$ 方向上的分布更宽。稻米油(RIO)则在 $T_1$ 方向的分布上明显下移,其 $T_{1S}$ 为27.60 ms, $T_2$ 方向上则明显左移,其 $T_{2S}$ 为19.21 ms;而亚麻籽油(LIO)的 $T_{1S}$ 为39.67 ms,

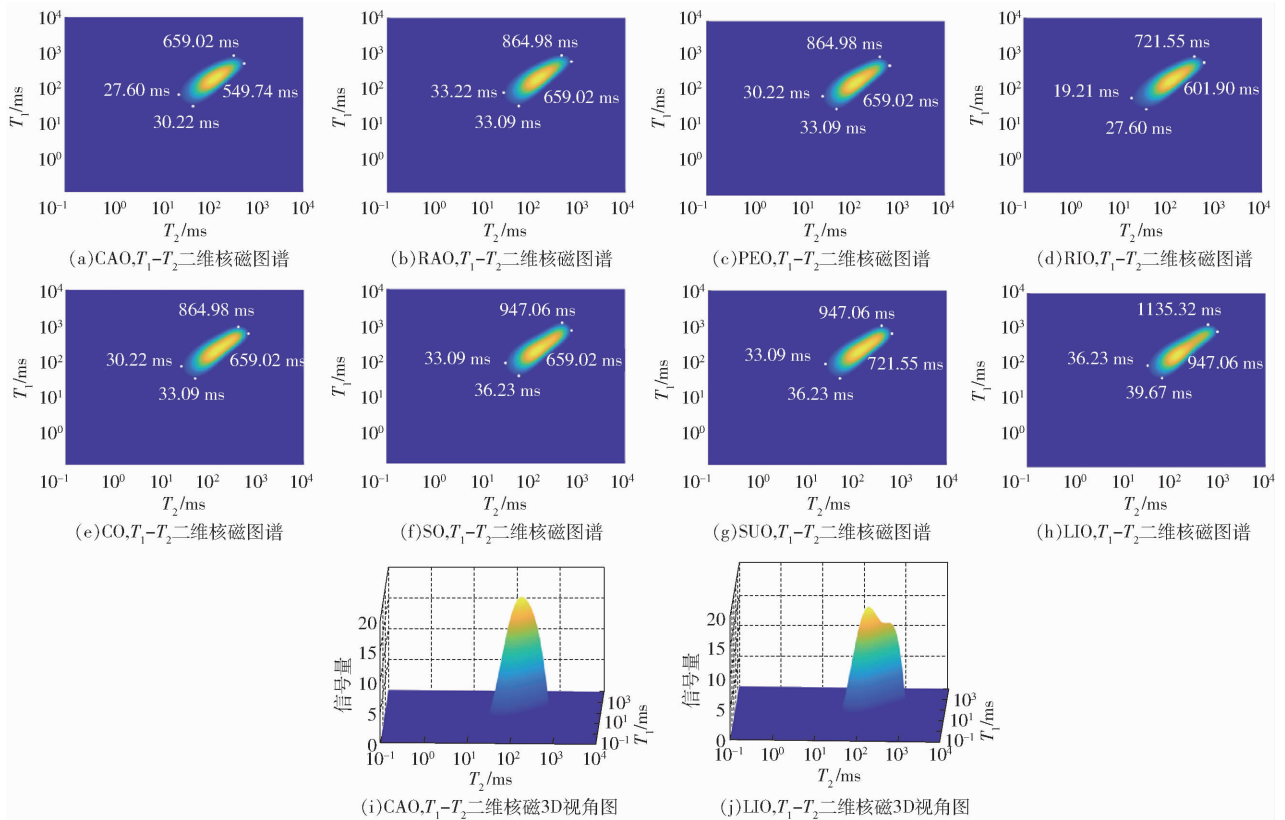


图2 正常食用油的低场二维核磁图谱

Fig. 2 LF-2D-NMR spectrum of edible oils

明显上移,在 $T_2$ 方向上则明显右移,其 $T_{2S}$ 显著高于其他植物油,为36.23 ms。

食用油的 $T_1-T_2$ 分布与其脂肪酸组成有一定关系。研究表明,RIO中的氧化甘油三酯聚合物(TGP)、游离脂肪酸(FFA)、甘油二酯类(DG)等极性化合物相对较高<sup>[30]</sup>,而极性化合物的增多会使体

系的 $T_2$ 弛豫时间相对减小,这与RIO在 $T_2$ 方向上的左移相符<sup>[31]</sup>。在 $T_1$ 方向上,油脂粘度越大,其 $T_1$ 弛豫时间越小<sup>[32-33]</sup>,而RIO与SO在40℃时的粘度分别为38cP和32.7cP<sup>[34]</sup>,使得RIO的 $T_1$ 二维图谱峰在 $T_1$ 方向上明显下移。

进一步选取视角角度为 $X:2^\circ-Y:23^\circ$ 分析CAO

和 LIO 的低场二维核磁图谱 3D 视角图,如图 2i 与图 2j 所示,油茶籽油表现为单峰,而亚麻籽油则为明显的双峰特征。这是由于 LIO 富含亚麻酸,其不饱和脂肪酸比例显著高于油茶籽油,而不饱和脂肪酸中的双键的增多使得氢质子核磁响应的不均匀度增大,进而出现了新的弛豫峰<sup>[10]</sup>。

### 2.1.2 正常食用油二维图谱特征

进一步提取 8 种食用油二维图谱特征,其中,总信号量  $T_A$ 、总像素数  $S$  及最大信号量  $C$  如表 2 所示。

表 2 8 种食用油二维图谱特征

Tab.2 LF-2D-NMR spectrum information of edible oils

油脂种类	$T_A$	$S$	$C$
CAO	$(5\ 484.16 \pm 7.92)^a$	$(623.33 \pm 4.54)^f$	$(18.94 \pm 0.06)^a$
	$(5\ 459.01 \pm 3.64)^b$	$(642.83 \pm 5.34)^{cd}$	$(17.95 \pm 0.06)^b$
RAO	$(5\ 448.62 \pm 1.01)^b$	$(638.66 \pm 8.43)^{de}$	$(17.53 \pm 0.13)^c$
	$(5\ 456.42 \pm 8.97)^b$	$(703.50 \pm 1.22)^a$	$(17.13 \pm 0.01)^d$
RIO	$(5\ 352.51 \pm 12.16)^c$	$(645.50 \pm 2.42)^c$	$(16.60 \pm 0.06)^c$
	$(5\ 327.57 \pm 11.13)^d$	$(632.83 \pm 0.40)^e$	$(16.78 \pm 0.04)^f$
SO	$(5\ 267.09 \pm 11.75)^e$	$(636.50 \pm 2.81)^e$	$(15.87 \pm 0.04)^b$
	$(5\ 225.78 \pm 17.64)^f$	$(659.16 \pm 7.96)^b$	$(16.36 \pm 0.15)^g$
SUO			
LIO			

注:同列数据不同小写字母表示差异显著( $P < 0.05$ ),下同。

总信号量  $T_A$  与样品中氢质子的数量以及所处状态有关。由表 2 可知,CAO 的总信号量最大,为  $5\ 484.16 \pm 7.92$ ,LIO 总信号量最小,为  $5\ 225.78 \pm 17.64$ 。RAO 和 PEO 的总信号量无显著性差异,分别为  $5\ 459.01 \pm 3.64$  和  $5\ 448.62 \pm 1.01$ ,而 CO 的总信号量相对减小。此外,相比之下,这些富含单不饱和脂肪酸(MUFA)的油类,即 CAO、RAO、PEO、RIO,其总信号量均在 5 400 以上,明显大于以多不饱和脂肪酸(PUFA)为主的油类(CO、SO、SUO、LIO)。这可能是由于,随着食用油中脂肪酸不饱和度的增加,体系中总的氢质子量相对减少,样品的总信号量逐渐减小。

总像素数  $S$  是样品峰在二维图谱上所占的像素点的个数,可反映样品峰在图像上的面积。由表 2 可知,RIO 总像素数高达  $703.50 \pm 1.22$ ,明显高于其他食用油。其次为 LIO( $659.16 \pm 7.96$ ),而油茶籽油的总像素数最小,仅为  $623.33 \pm 4.54$ 。但 RAO

与 PEO、SO 与 SUO 的总像素数无显著差异。

最大信号量  $C$  是  $T_1 - T_2$  二维核磁 3D 视角图中最高峰的顶点信号量。可以发现,MUFA 类油脂的最大信号量在 17.13 ~ 18.94 之间,其中,CAO 的最大信号量为  $18.94 \pm 0.06$ ,而 PUFA 类油脂的最大信号量均低于 17.00,其中,SUO 的最大信号量最小,仅为  $15.87 \pm 0.04$ 。

图 3a、3c 分别为 8 种食用油样品的弛豫峰及 1/2 峰高截面处的起始与结束时间的比较。由图 3a 可知,从  $T_1$  方向来看,CAO、RAO、PEO、CO、SO、SUO 等 6 种油样的  $T_{1SJ}$  相同,均为 62.41 ms,食用油在  $T_{1SJ}$  上的差异度相对小于  $T_{1S}$ ;而在  $T_2$  方向上,CAO 与 PEO 的  $T_{2SJ}$  均为 52.06 ms,而 RAO、CO、SO、SUO 的  $T_{2SJ}$  均为 57.00 ms。RIO 的  $T_{1SJ}$  和  $T_{2SJ}$  最小,分别为 57.00、47.55 ms。LIO 的  $T_{1SJ}$  与  $T_{2SJ}$  最大,分别为 68.34、62.41 ms。由图 3c 可知,CAO 的  $T_{1EJ}$  与  $T_{2EJ}$  均最小,分别为 549.74 ms 和 383.54 ms。RAO 与 PEO 的  $T_{1EJ}$  相同(601.90 ms),CO、SO 的  $T_{1EJ}$  相同(659.02 ms),RIO、SUO、LIO 的  $T_{1EJ}$  分别为 549.74、790.02、864.98 ms。8 种食用油  $T_{1EJ}$  的变化规律与  $T_{1E}$  相同。对于  $T_{2EJ}$  而言,除 PEO 与 CO 相同(502.10 ms),其他 6 种食用油均不相同,且 PUFA 型食用油(CO、SO、SUO、LIO)的  $T_{2EJ}$  随不饱和度增加而增大。

8 种食用油的  $T_{1SJ}$ 、 $T_{2SJ}$ 、 $T_{1EJ}$ 、 $T_{2EJ}$  与对应的  $T_{1S}$ 、 $T_{2S}$ 、 $T_{1E}$ 、 $T_{2E}$  有着整体相似的变化规律,但对于部分  $T_1 - T_2$  分布相似的食用油,截面处信息又存在差异。例如,RAO、PEO、CO 在图 2a 中的  $T_1 - T_2$  分布虽然相似,但其  $T_{2SJ}$ 、 $T_{1EJ}$ 、 $T_{2EJ}$  均有所区别。SO 与 SUO 的  $T_1 - T_2$  分布较为相似(图 2a),但由图 3c 可知,其  $T_{1EJ}$  与  $T_{2EJ}$  均存在差异,分别为 659.02、549.74 ms 和 790.02、601.90 ms。因此 1/2 峰高截面处的起始与结束时间可以作为不同食用油低场二维核磁特征信息的有效补充。

### 2.1.3 油茶籽油与食用油的 PLS-DA 分类模型

基于 8 种食用油的低场核磁共振二维图谱信息建立针对油茶籽油的 PLS-DA 分类模型,结果如图 4( $t_1$ 、 $t_2$  分别表示主成分 1 和主成分 2)所示。由图 4a 可知,8 种食用油在 PLS-DA 得分图上可清晰区分。油茶籽油、菜籽油、花生油、稻米油等 4 种 MUFA 型油脂分布于得分图的右半区域,而以玉米油、大豆油、葵花籽油、亚麻籽油为代表的 PUFA 型油脂则分布于得分图的左半区域。油茶籽油位于得分图的第 1 象限,与其他油脂区分明显;稻米油则位于第 4 象限。亚麻籽油在得分图上位于第 3 象限,明显远离其他油样。此外,油脂

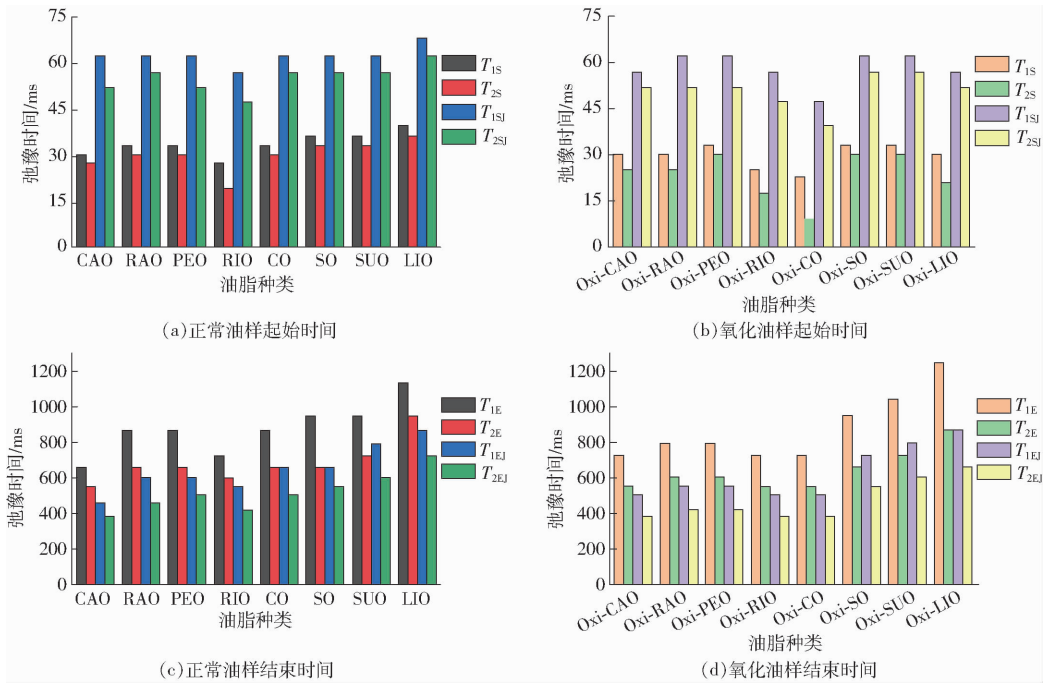


图3 正常及氧化食用油样品的低场二维核磁弛豫时间

Fig. 3 LF-2D-NMR relaxation time of edible oils and Oxi-oils

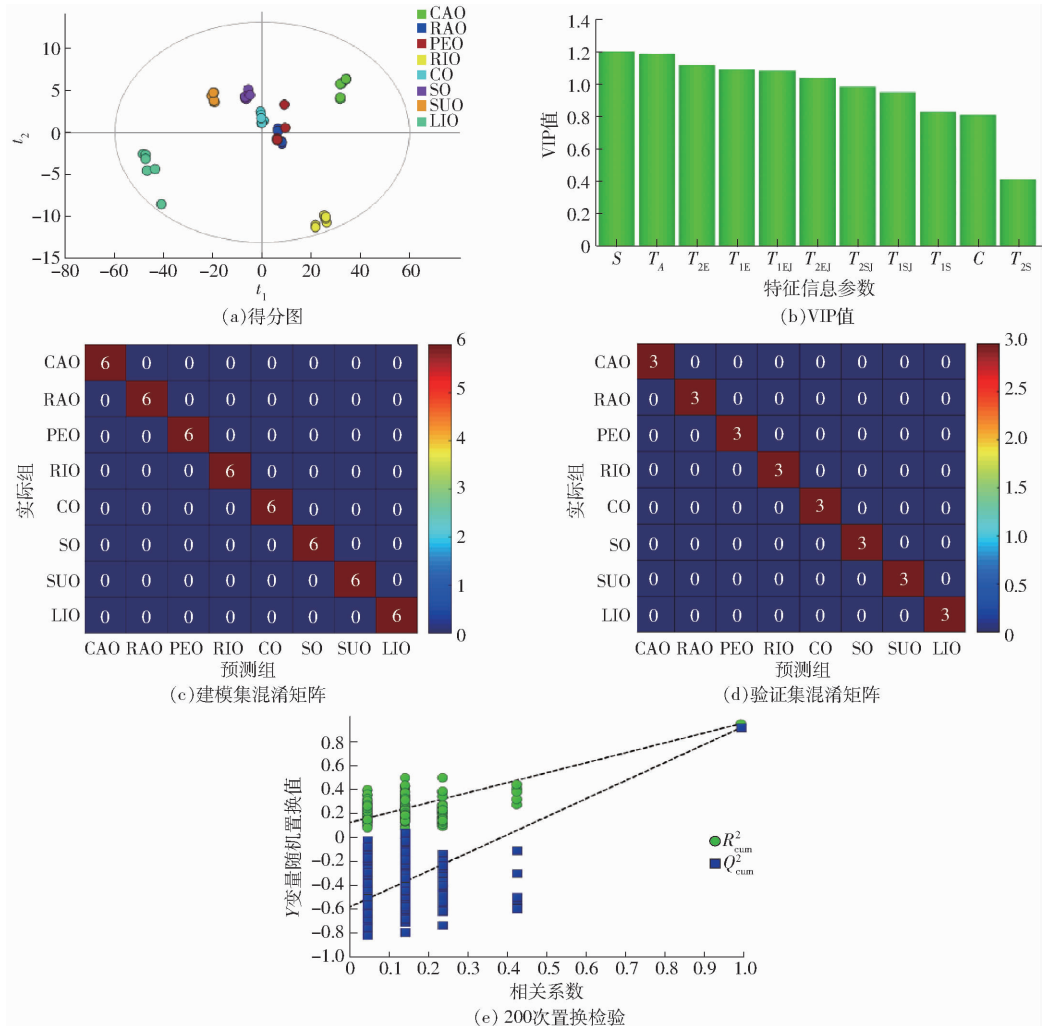


图4 油茶籽油与7种食用油的PLS-DA分类模型

Fig. 4 PLS-DA model of edible oils

的分布与脂肪酸组成有一定关联,随油脂脂肪酸不饱和度的增加,其在主成分  $t_1$  方向上呈现从右往左的分布,规律良好。

所建立的 PLS-DA 分类模型的决定系数  $R_x^2$ 、 $R_y^2$  分别为 1 和 0.925,表明模型拟合良好,且系数  $Q_{cum}^2$  为 0.873,则说明模型的预测性能优良。通过置换检验对 PLS-DA 模型的拟合性与预测能力进行了验证,结果如图 4e 所示。由图 4e 可知, $R_{cum}^2$  的截距仅为 0.12,而  $Q_{cum}^2$  的截距为 -0.598,说明模型未出现过拟合。由图 4c 的分类结果可知,CAO 及其他 7 种食用油的分类正确率均为 100%,无混淆个例,图 4d 的验证集的分类也 100% 正确。

此外,在 PLS-DA 模型中,变量的 VIP 值可以反映其在模型区分效果中的重要性,当 VIP 值大于 1 时,可以认为具有显著作用。由图 4b 可知, $S$ 、 $T_A$ 、 $T_{2E}$ 、 $T_{1E}$ 、 $T_{1EJ}$ 、 $T_{2EJ}$  等 6 个变量的 VIP 值均大于 1,具有显著性作用。结合图 3 可知,不同食用油  $T_1$ 、 $T_2$  的结束时间与截面处结束时间的区别度相对较大,故在模型区分效果中的贡献度更高。

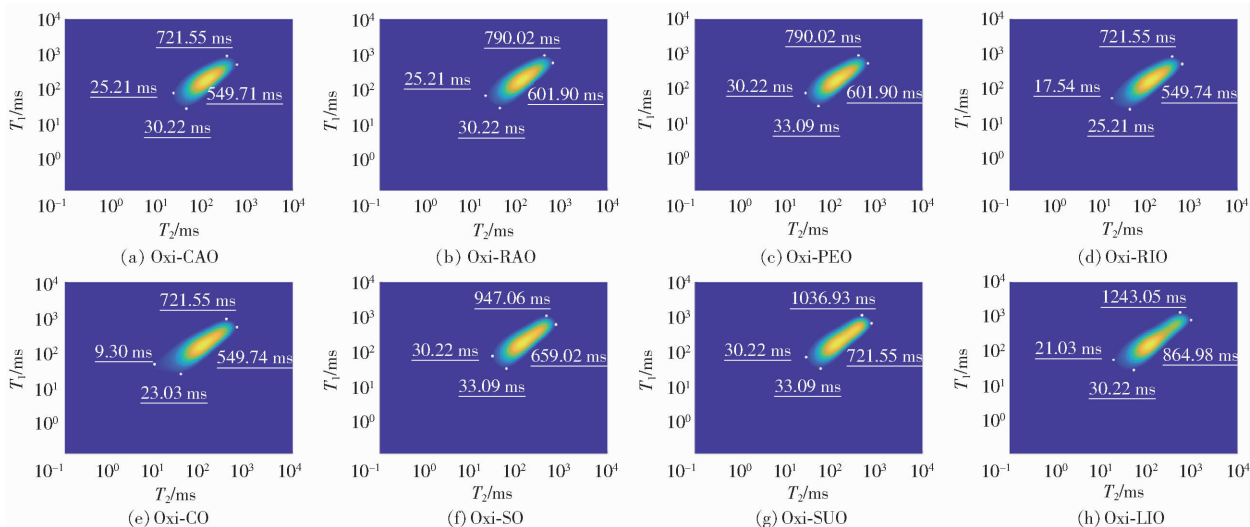


图 5 8 种氧化食用油的低场  $T_1 - T_2$  二维核磁图谱

Fig. 5 LF-2D-NMR spectrum of Oxi-oils

与正常油样相比,除 Oxi-CAO、Oxi-SO、Oxi-SUO 的  $T_{2E}$  保持不变外,其他几种氧化食用油的  $T_{2E}$  均有所减小,结合  $T_{2S}$  的变化可知氧化食用油在二维图谱上的  $T_2$  分布都发生了不同程度的左移。Oxi-RAO、Oxi-PEO、Oxi-RIO、Oxi-CO、Oxi-SO 的  $T_{1E}$  均出现不同程度的减小,结合  $T_{1S}$  的变化,其在二维图谱的  $T_1$  方向的分布相对下移;而 Oxi-CAO、Oxi-SUO 与 Oxi-LIO 的  $T_{1E}$  相对增大,即  $T_1$  方向的分布变宽,这可能与氧化过程中生成的某些短链脂肪烃有关,较小的相对分子质量,分子间作用力较弱,使得质子自由度较大,弛豫时间变长<sup>[36]</sup>。

## 2.2 氧化食用油的 LF-2D-NMR 弛豫特征

### 2.2.1 氧化食用油的 LF-2D-NMR 图谱

图 5 为 8 种氧化食用油的低场  $T_1 - T_2$  二维核磁图谱。由图 5 可知,氧化油茶籽油 (Oxi-CAO) 的  $T_1$ 、 $T_2$  分布分别为 30.22 ~ 721.55 ms 和 25.21 ~ 549.71 ms,与图 2a 中正常油茶籽油的  $T_{1E}$ 、 $T_{2S}$  相比, Oxi-CAO 在  $T_1$  方向的分布变宽,而在  $T_2$  方向上的分布相对左移。其他氧化食用油的  $T_{1S}$ 、 $T_{2S}$  也发生不同程度的改变,例如,氧化玉米油 (Oxi-CO) 和氧化亚麻籽油 (Oxi-LIO) 的变化相对较大。玉米油氧化后,其  $T_{1S}$ 、 $T_{2S}$  分别从正常状态的 33.09、30.22 ms 分别减小至 23.03、9.30 ms,分布位置明显左移,且峰前部出现大量低信号量响应。由表 1 可知,Oxi-CO 的总极性化合物质量分数高达 36.5%,极性化合物的大量产生使样品中的氢质子弛豫速率增大,表现为  $T_2$  减小,峰相对左移<sup>[11]</sup>。此外,Oxi-LIO 的  $T_{1S}$ 、 $T_{2S}$  分别从正常状态的 39.67、36.23 ms 减小至 30.22、21.03 ms,分布位置也相对左移。这与亚麻籽油富含亚麻酸,脂肪酸不饱和度高,极易被氧化密切相关<sup>[35]</sup>。

### 2.2.2 氧化食用油二维图谱特征

8 种氧化食用油二维图谱特征如表 3 所示。由表 3 可知,与正常油样相比,氧化油样总信号量  $T_A$  均发生不同程度的下降,除氧化大豆油 (Oxi-SO)、氧化葵花籽油 (Oxi-SUO) 外,其他 6 种氧化食用油总信号量下降幅度都在 100 左右。油脂在氧化过程中脂质分子失去氢离子生成自由基<sup>[37]</sup>,使得样品中整体氢质子数量下降,进而导致总信号量降低。

同时,氧化油样总像素数  $S$  相对增大,其中, Oxi-CO 的总像素数增多最为明显,从  $645.50 \pm 2.42$  增大至  $845.83 \pm 10.60$ 。从二维谱图中也发现低信

表3 氧化食用油二维图谱特征

Tab.3 LF-2D-NMR spectrum information of Oxi-oils

油脂种类	$T_A$	$S$	$C$
Oxi-CAO	$(5\ 381.76 \pm 8.79)^a$	$(660.16 \pm 5.56)^f$	$(17.72 \pm 0.13)^a$
	$(5\ 320.35 \pm 5.60)^e$	$(677.16 \pm 1.60)^d$	$(17.20 \pm 0.04)^e$
Oxi-RAO	$(5\ 354.33 \pm 19.90)^b$	$(642.50 \pm 5.38)^e$	$(17.33 \pm 0.04)^d$
	$(5\ 351.97 \pm 8.62)^b$	$(716.83 \pm 3.27)^h$	$(16.83 \pm 0.06)^b$
Oxi-RIO	$(5\ 247.65 \pm 6.32)^e$	$(845.83 \pm 10.60)^a$	$(14.56 \pm 0.05)^h$
	$(5\ 306.28 \pm 2.87)^d$	$(656.66 \pm 1.50)^f$	$(16.27 \pm 0.03)^e$
Oxi-CO	$(5\ 240.01 \pm 8.39)^e$	$(667.33 \pm 0.81)^e$	$(15.36 \pm 0.04)^f$
	$(5\ 142.70 \pm 4.30)^f$	$(770.83 \pm 4.16)^b$	$(14.76 \pm 0.03)^g$
Oxi-SO			
Oxi-SUO			
Oxi-LIO			

号量响应,表现为峰前端出现拖尾现象。如图5a所示,氧化亚麻籽油的峰前部出现大量颜色较浅、信号量较小的信号点,出现拖尾情况。

氧化油样最大信号量  $C$  均有所降低, Oxi-CAO 最大信号量降至 17.72。Oxi-CO  $C$  降幅最大,减少了 2.04,而其总信号量也表现为显著减小。

图3b、3d分别为8种氧化油样的弛豫峰及1/2峰高截面处的起始与结束时间的柱状图。观察发

现, Oxi-CAO 的  $T_{1SJ}$  与  $T_{1EJ}$  分别为 57.00、502.10 ms, 与正常 CAO 的  $T_{1SJ}$  (62.41 ms) 和  $T_{1EJ}$  (458.58 ms) 相比, Oxi-CAO 截面处的  $T_1$  分布变宽且左移, 而截面处  $T_2$  分布无变化。由图3b可知, Oxi-CO 与 Oxi-LIO 的  $T_{1SJ}$ 、 $T_{2SJ}$  分别为 47.55、39.67 ms 和 57.00、52.06 ms, 比正常 CO (62.41、52.00 ms) 与 LIO (68.34、62.41 ms) 明显缩短。由图3d可知, 与正常油样相比, Oxi-RAO、Oxi-PEO、Oxi-RIO、Oxi-CO、Oxi-SO 的  $T_{1EJ}$  减小, 而 Oxi-CAO、Oxi-SUO、Oxi-LIO 的  $T_{1EJ}$  增大; Oxi-CAO、Oxi-SO、Oxi-SUO 的  $T_{2EJ}$  不变, 其他几种氧化食用油的  $T_{2EJ}$  则有所减小。8种氧化食用油在 1/2 峰高截面处的结束时间变化规律与弛豫峰结束时间的变化规律相同。

2.2.3 油茶籽油与氧化食用油 PLS-DA 分类模型

为了鉴别油茶籽油与氧化油样, 提取正常油茶籽油与 8 种氧化油样的二维图谱特征信息建立 PLS-DA 模型, 结果如图6所示。

由图6a可知, 正常油茶籽油与 8 种氧化油样在 PLS-DA 得分图上可清楚区分。正常油茶籽油、氧化油茶籽油/菜籽油/稻米油/花生油均分布于得分图的右半区域; 氧化玉米油分布于得分图上部, 远离其他油样; 氧化大豆油/葵花籽油/亚麻籽油则分布于得分图的左半区域, 其中氧化亚麻籽油单独位于得分图第2象限。从主成分  $t_1$  方向看, 正常油茶籽油位于最右端, 其次是氧化油茶籽油, 与正常油样的

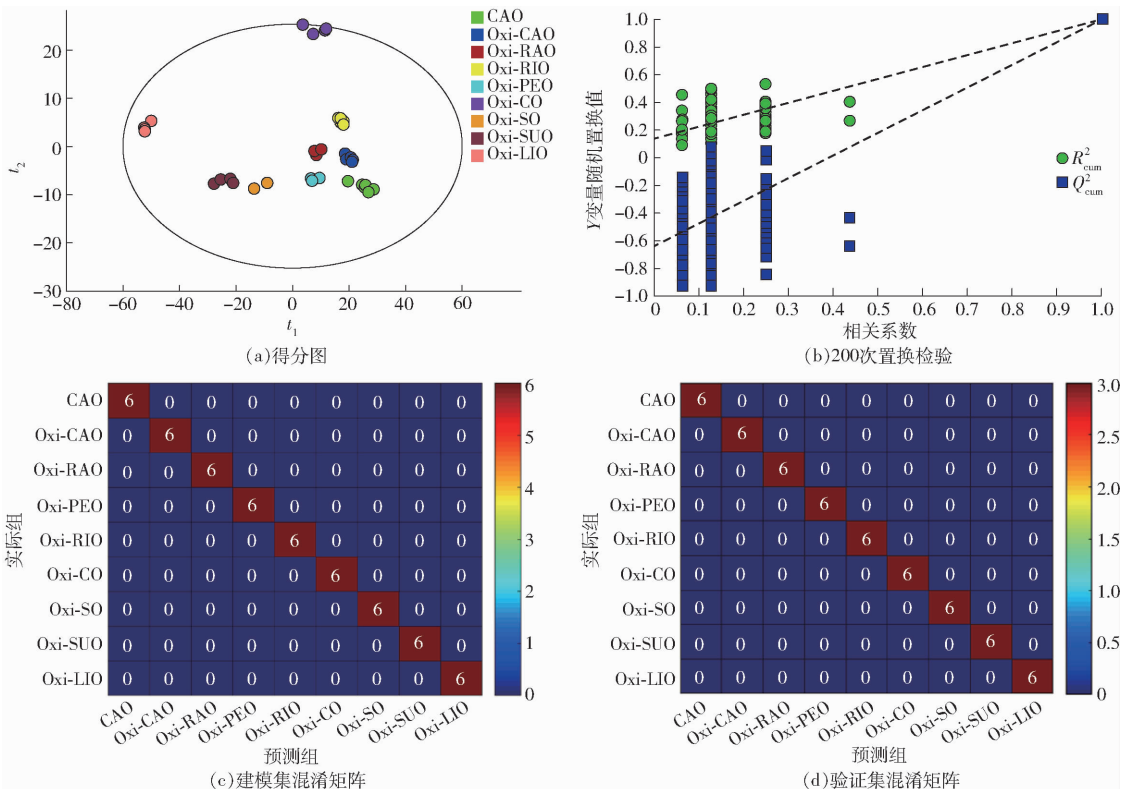


图6 油茶籽油与8种氧化油样的PLS-DA分类模型

Fig.6 PLS-DA model of CAO and Oxi-oils



分布类似,随油脂脂肪酸饱和度增加,氧化食用油呈现从右往左分布的规律。

该 PLS-DA 分类模型的决定系数  $R_x^2$ 、 $R_y^2$  分别为 1、0.816,表明模型拟合结果良好。 $Q_{cum}^2$  为 0.738,表明了模型良好的预测能力。200 次置换检验的结果如图 6b 所示, $R_{cum}^2$  的截距为 0.173, $Q_{cum}^2$  的截距为 -0.618,说明了模型不存在过拟合的问题。PLS-DA 模型分类结果如图 6c 所示,油茶籽油与氧化油茶籽油、其他 7 种氧化油样的分类正确率均为 100%,无混淆个例,且图 6d 的验证集模型分类正确率也都为 100%,说明模型分类性能优异。

### 2.3 油茶籽油掺兑其他油样的定量模型

为了定量预测 CAO + CO、CAO + SO、CAO + SUO 体系中非油茶籽油组分质量分数,分别建立 PLS 定量预测模型,各模型的回归系数如表 4 所示。

表 4 油茶籽油二元掺兑 PLS 定量模型回归系数

Tab. 4 Coefficient of PLS models for adulterated camellia oils

参数	CAO + CO	CAO + SO	CAO + SUO
常数	-43.548	50.385	-255.247
C	-0.228	-0.099	-0.145
$T_{1S}$	0.698	0.027	0.080
$T_{1E}$	0.003	0.045	0.125
$T_{2S}$	0.247	0.226	0.121
$T_{2E}$	-0.103	0.197	0.133
$T_{1EJ}$	0.235	0.059	0.149
$T_{2SJ}$	1.318	0.295	0.162
$T_{2EJ}$	0.379	0.245	0.134
S	-0.213	-0.351	0.005
$T_A$	-0.067	-0.028	-0.010

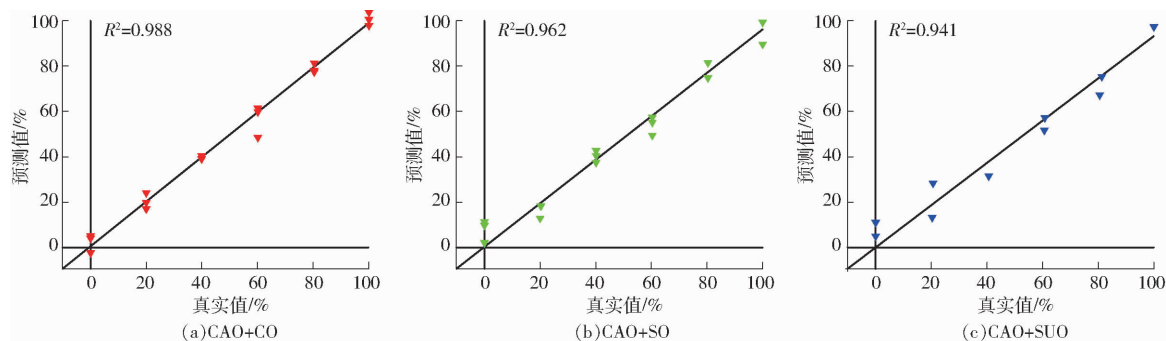


图 7 油茶籽油二元掺兑 PLS 模型的验证集结果

Fig. 7 PLS model results by validation set of adulterated camellia oils

低场二维图谱信息也有显著区别,基于 PLS-DA 建立的油茶籽油与氧化食用油的模型判别正确率为 100%;利用不同掺兑量的油茶籽油分别掺兑玉米油、大豆油、葵花籽油的二元混合样品的低场二维核磁图

由表 5 可知,3 个二元掺兑体系的 PLS 定量模型的  $R_x^2$ 、 $R_y^2$  均大于 0.9,说明模型拟合良好。3 个模型的  $Q_{cum}^2$  均在 0.9 以上,表明模型具有优秀的预测能力。3 个模型的 RMSEP 均小于 RMSECV,符合模型验证要求。其中 CAO + CO 模型 RMSECV 最小,为 5.384%,其次是 CAO + SO 模型,为 8.641%,最大的 RMSECV 出现在 CAO + SUO 模型中。最终验证结果如图 7 所示,CAO + CO、CAO + SO、CAO + SUO 的 PLS 模型外部验证的  $R^2$  分别为 0.988、0.962、0.941,表明模型具有优秀的实际预测能力。

表 5 油茶籽油二元掺兑 PLS 定量模型效果

Tab. 5 Performance of PLS models

类别	$R_x^2$	$R_y^2$	$Q_{cum}^2$	RMSECV/ %	RMSEP/ %
CAO + CO	0.989	0.989	0.977	5.384	3.662
CAO + SO	0.974	0.964	0.939	8.641	6.472
CAO + SUO	0.943	0.945	0.928	9.309	8.040

### 3 结束语

对不同种类食用油以及不同掺兑水平的油茶籽油调和油的低场  $T_1 - T_2$  二维核磁图谱信息进行了研究,结果表明,油茶籽油、菜籽油、花生油、稻米油、玉米油、大豆油、葵花籽油、亚麻籽油的低场  $T_1 - T_2$  二维核磁图谱信息存在差异,采用 PLS-DA 模型可对油茶籽油与其他 7 种食用油进行有效区分,模型判别正确率为 100%;油茶籽油与氧化食用油在低场二维图谱上存在明显差异,且与 7 种氧化食用油(氧化菜籽油、氧化花生油、氧化稻米油、氧化玉米油、氧化大豆油、氧化葵花籽油、氧化亚麻籽油)的

谱信息,建立油茶籽油二元掺兑 PLS 定量模型,模型拟合度优良, $R^2$  分别为 0.988、0.962、0.941。本研究为利用 LF-2D-NMR 技术进行食用油种类鉴别及油茶籽油掺兑分析提供了依据。

## 参 考 文 献

- [1] CHENG X X, YANG T, WANG Y H, et al. New method for effective identification of adulterated *Camellia* oil basing on *Camellia oleifera*-specific DNA [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2018, 11(6): 815–826.
- [2] ZEB A. Triacylglycerols composition, oxidation and oxidation compounds in camellia oil using liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Chemistry and Physics of Lipids*, 2012, 165(5): 608–614.
- [3] YUAN J J, WANG C Z, CHEN H X, et al. Prediction of fatty acid composition in *Camellia oleifera* oil by near infrared transmittance spectroscopy (NITS) [J]. *Food Chemistry*, 2013, 138(2–3): 1657–1662.
- [4] SU M H, SHIH M C, LIN K H. Chemical composition of seed oils in native Taiwanese *Camellia* species [J]. *Food Chemistry*, 2014, 156:369–373.
- [5] SHI T, ZHU M T, CHEN Y, et al. <sup>1</sup>H NMR combined with chemometrics for the rapid detection of adulteration in camellia oils [J]. *Food Chemistry*, 2018, 242:308–315.
- [6] WANG T, WU H L, LONG W J, et al. Rapid identification and quantification of cheaper vegetable oil adulteration in camellia oil by using excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy combined with chemometrics [J]. *Food Chemistry*, 2019, 293: 348–357.
- [7] BROWN R J S. Proton relaxation in crude oils [J]. *Nature*, 1961, 189(4762): 387–388.
- [8] LATORRACA G A, DUNN K J, WEBBER P R, et al. Low-field NMR determinations of the properties of heavy oils and water-in-oil emulsions [J]. *Magnetic Resonance Imaging*, 1998, 16(5–6): 659–662.
- [9] HOU X W, WANG G L, SU G Q, et al. Rapid identification of edible oil species using supervised support vector machine based on low-field nuclear magnetic resonance relaxation features [J]. *Food Chemistry*, 2019, 280: 139–145.
- [10] 成实, 王欣, 刘宝林. 油酸甘油酯体系的低场核磁共振弛豫特性研究 [J]. *波谱学杂志*, 2018, 35(2):243–254.  
CHENG Shi, WANG Xin, LIU Baolin. Low-field NMR relaxation characteristics of glyceryl oleate system [J]. *Chinese Journal of Magnetic Resonance*, 2018, 35(2):243–254. (in Chinese)
- [11] 夏义苗, 王欣, 毛锐, 等. 不同温度下葵花籽油低场核磁共振弛豫特性的变化及与理化指标的关系 [J]. *中国油脂*, 2016, 41(3):30–35  
XIA Yimiao, WANG Xin, MAO Rui, et al. Change of LF-NMR relaxation properties of sunflower seed oil at different temperatures and its correlation with physicochemical indexes [J]. *China Oils and Fats*, 2016, 41(3):30–35. (in Chinese)
- [12] WANG C, SU G Q, WANG X, et al. Rapid assessment of deep frying oil quality as well as water and fat contents in french fries by low-field nuclear magnetic resonance [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(8):2361–2368.
- [13] CAPITANI D, SOBOLEV A P, TULLIO V D, et al. Portable NMR in food analysis [J]. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 2017, 4(1):4–17.
- [14] GUTHAUSEN G. Analysis of food and emulsions [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 83(4):103–106.
- [15] FLEURY M, ROMERO-SARMIENTO M. Characterization of shales using T1-T2 NMR maps [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 137:55–62.
- [16] BLÜMICH B, PERLO J, CASANOVA F. Mobile single-sided NMR [J]. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2008, 52(4): 197–269.
- [17] ZHANG Y, XIAO L Z, LIAO G Z. Accelerated 2D Laplace NMR of porous media with compressed sensing at low SNR [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 290:109666.
- [18] SONG Y Q. A 2D NMR method to characterize granular structure of dairy products [J]. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2009, 55(4): 324–334.
- [19] ZHANG L, MCCARTHY M J. Effect of controlled atmosphere storage on pomegranate quality investigated by two dimensional NMR correlation spectroscopy [J]. *LWT—Food Science and Technology*, 2013, 54(1): 302–306.
- [20] XU Z, MORRIS R H, BENCSIK M, et al. Detection of virgin olive oil adulteration using low field unilateral NMR [J]. *Sensors*, 2014, 14(2): 2028–2035.
- [21] GREER M, CHEN C, MANDAL S. Automated classification of food products using 2D low-field NMR [J]. *Journal of Magnetic Resonance*, 2018, 294:44–58.
- [22] RESENDE M T, CAMPISI-PINTO S, LINDER C, et al. Multidimensional proton nuclear magnetic resonance relaxation morphological and chemical spectrum graphics for monitoring and characterization of polyunsaturated fatty-acid oxidation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 96(2):125–135.
- [23] 惠·贝雷. 油脂化学与工艺学 [M]. 北京:中国轻工业出版社, 2001.
- [24] GB 5009.227—2016 食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定 [S]. 2016.
- [25] BANSAL G, ZHOU W B, BARLOW P J, et al. Evaluation of commercially available rapid test kits for the determination of oil quality in deep-frying operations [J]. *Food Chemistry*, 2010, 121(2):621–626.
- [26] TRIBA M N, MOYEC L L, AMATHIEU R, et al. PLS/OPLS models in metabolomics: the impact of permutation of dataset rows on the K-fold cross-validation quality parameters [J]. *Molecular BioSystems*, 2015, 11(1): 13–19.
- [27] CHEN Y, ZHU S B, XIE M Y, et al. Quality control and original discrimination of *Ganoderma lucidum* based on high-performance liquid chromatographic fingerprints and combined chemometrics methods [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 623(2): 146–156.

- [18] STEPHENS V C A M. Goodness-of-fit tests for the generalized pareto distribution[J]. *Technometrics*, 2001, 43(4): 478–484.
- [19] WANG J, WANG N, WANG Z, et al. Determination of the minimum sample size for the transmission load of a wheel loader based on multi-criteria decision-making technology[J]. *Journal of Terramechanics*, 2012, 49(3–4): 147–160.
- [20] PARK M H, KIM J H T. Estimating extreme tail risk measures with generalized pareto distribution [J]. *Computational Statistics & Data Analysis*, 2016, 98(2): 91–104.
- [21] NAGODE M, FAJDIGA M. A general multi-modal probability density function suitable for the rainflow ranges of stationary random processes[J]. *International Journal of Fatigue*, 1998, 20(3): 211–223.
- [22] ZHAO X, ZHANG Z, CHENG W, et al. A new parameter estimator for the generalized pareto distribution under the peaks over threshold framework[J]. *Mathematics*, 2019, 7(5): 406.
- [23] HONG N. A modified rainflow counting method[J]. *International Journal of Fatigue*, 1991, 13(6): 465–469.
- [24] 温昌凯, 谢斌, 李若晨, 等. 拖拉机作业载荷数据平台设计与旋耕作业质量预测 [J/OL]. *农业机械学报*, 2020, 51(8): 372–381.  
WEN Changkai, XIE Bin, LI Ruochen, et al. Construction of tractor working load data platform and prediction of rotary tillage quality [J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2020, 51(8): 372–381. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20200842&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20200842&journal_id=jcsam). DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2020.08.042. (in Chinese)
- [25] LANGOUSIS A, MAMALAKIS A, PULIGA M, et al. Threshold detection for the generalized pareto distribution: review of representative methods and application to the NOAA NCDC daily rainfall database [J]. *Water Resources Research*, 2016, 52(4): 2659–2681.
- [26] 李文礼, 石晓辉, 柯坚, 等. 关联用户的汽车传动系载荷谱室内台架试验编制方法[J]. *机械工程学报*, 2014, 50(20): 143–150.  
LI Wenli, SHI Xiaohui, KE Jian, et al. Weave method study of customer correlated load spectrum for driveline durability indoor test[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2014, 50(20): 143–150. (in Chinese)
- [27] 王继新, 季景方, 张英爽, 等. 基于小波分形理论的工程车辆时域载荷信号降噪方法[J]. *吉林大学学报(工学版)*, 2011, 41(增刊2): 221–225.  
WANG Jixin, JI Jingfang, ZHANG Yingshuang, et al. Denoising method of time domain load signals of engineering vehicles based on wavelet and fractal theory [J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology)*, 2011, 41(Supp. 2): 221–225. (in Chinese)

---

(上接第 340 页)

- [28] KANG J, CHOI M Y, KANG S, et al. Application of a <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance (NMR) metabolomics approach combined with orthogonal projections to latent structure-discriminant analysis as an efficient tool for discriminating between Korean and Chinese herbal medicines [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(24): 11589–11595.
- [29] FANG G, GOH J Y, TAY M, et al. Characterization of oils and fats by <sup>1</sup>H NMR and GC/MS fingerprinting: classification, prediction and detection of adulteration [J]. *Food Chemistry*, 2013, 138(2–3): 1461–1469.
- [30] 李徐, 徐小光, 刘睿杰, 等. 9 种市售稻米油极性物质含量的测定及组成分析[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(2): 120–124.  
LI Xu, XU Xiaoguang, LIU Ruijie, et al. Analysis on polar material content and composition in 9 rice bran oils [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2017, 32(2): 120–124. (in Chinese)
- [31] ZHANG Q, SALEH A S M, SHEN Q. Discrimination of edible vegetable oil adulteration with used frying oil by low field nuclear magnetic resonance [J]. *Food Bioprocess Technology*, 2013, 6(9): 2562–2570.
- [32] HIRASAKI G J, LO S W, ZHANG Y. NMR properties of petroleum reservoir fluids [J]. *Magnetic Resonance Imaging*, 2003, 21(3): 269–277.
- [33] CHEN L, TIAN Y Q, SUN B H, et al. Rapid, accurate, and simultaneous measurement of water and oil contents in the fried starchy system using low-field NMR [J]. *Food Chemistry*, 2017, 233: 525–529.
- [34] BIRESAW G, BANTCHEV G B. Pressure viscosity coefficient of vegetable oils [J]. *Tribology Letters*, 2013, 49(3): 501–512.
- [35] 毛锐, 王欣, 成实, 等. 基于油脂过氧化值的脂质氧化诱导期分析及货架期预测 [J]. *中国油脂*, 2018, 43(8): 94–99.  
MAO Rui, WANG Xin, CHENG Shi, et al. Induction period and shelf-life prediction of oil based on peroxide value [J]. *China Oils and Fats*, 2018, 43(8): 94–99. (in Chinese)
- [36] CHALAND B, MARIETTE F, MARCHAL P, et al. <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance relaxometric characterization of fat and water states in soft and hard cheese [J]. *Journal of Dairy Research*, 2000, 67(4): 609–618.
- [37] FARHOOSH R, HOSEINI-YAZDI S Z. Shelf-life prediction of olive oils using empirical models developed at low and high temperatures [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(1): 557–565.