



Раздел 3
ХИМИЯ И ЕКОЛОГИЯ
Section 3
CHEMISTRY AND ECOLOGY

МАТЕМАТИКО-СТАТИСТИЧЕСКО МОДЕЛИРАНЕ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВЕ
МАСЛИНОВО МАСЛО

MATHEMATICAL STATISTICAL ANALYSIS OF DIFFERENT TYPES OF OLIVE OILS

Кръстена Николова*
УХТ- Пловдив

Статията е постъпила на 29 януари 2014 г.; приета за отпечатване на 15 март 2014 г.

Abstract

There are not found investigations about objective mathematical evaluation of the type of olive oils by using only the color parameters, without using chemical parameters. By applying discriminant analysis it is possible to help selections in the establishment of the type of olive oils. By applying statistical methods it has been proved a difference in physico-chemical characteristics of olive oils from different types and different countries. It gives a base for effective description of different types of olive oils by means of discriminant analysis. For better visual interpretation of results canonic analysis has been applied.

Keywords: olive oils, color parameters, discriminant analysis, fatty acid composition

ВЪВЕДЕНИЕ

В литературата съществуват изследвания за обективната оценка на семена от български сортове рапица, памук и орехи [1-3]. Известни са схемометрични техники, класифициращи маслинови масла от даден географски регион с различни климатични особености, замърсяване и начин на отглеждане на маслиновите култури според химичния анализ на получените зехтини [4-5].

Изследванията на мастно-киселинния състав, стеролите и токоферолите изискват време, добре обучени специалисти, химични реагенти и средства за осъществяване на изследването.

Целта на настоящото изследване е да се установят възможностите за математико-статистическо моделиране, чрез дискриминантен анализ за различаване на зехтините по тип (студено пресован –extra virgin (EV), получен по друга технология-romace olive oil (PO), салатен зехтин, с примеси от растителни масла) чрез използване само на колориметрични параметри.

Поставената цел изисква решаването на следните **задачи:**

- Създаване на база от данни, включваща типове зехтин с различен произход и растителни масла.
- Определяне на колориметричните им и свързани с тях параметри (цветови координати a^* и b^* , x и

у в две различни колориметрични системи SIE Lab и XYZ, съответно, светлост L^* , съдържание на пигменти като β – каротен и хлорофил).

- Установяване на значими разлики в изследваните показатели.
- Моделиране и анализ на групите по тип зехтин и по произход.
- Проверка на получения модел чрез използване на независими образци. Сравнение на попадението в групите според дискриминантния анализ и според предварително проведен химичен анализ на мастно-киселинния състав на използваните проби – тестове.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Образци:

Базата данни включва 25 типа зехтин от 4 различни държави и 4 проби на български растителни масла, използвани за сравнение. Пробите са закупени от търговската мрежа на България в две различни години.

По-подробна информация за използваната база данни, взета от етикета на опаковката им, е представена в таблица 1.

* Тел. 0897832753.; e-mail:kr.nikolova@abv.bg

Таблица 1. Тип, географски произход и реколта на използваната база данни.

ТИП	БРОЙ ПРОБИ	РЕКОЛТА	ПРО-ИЗХОД	БРОЙ
Студено пресован зехтин (EV)	11	2013 и 2011	Италия	3
			Гърция	4
			Турция	1
			Испания	3
Пресован по друга технология (PO)	9	2013 и 2011	Италия	2
			Гърция	2
			Турция	2
			Испания	3
Салатен зехтин (SOO)	5	2013	Италия	2
			Гърция	1
			Турция	0
			Испания	2
Растителни масла (VO)	4	2011	Слънчогледово олио	1
			Соево олио	2
			Рапично олио	1

Методи:

Получени са цветовите параметри в две различни колориметрични системи-XYZ (предназначена за големи цветови разлики) и CIE Lab (предназначена за малки цветови разлики) [6]. За целта е използван колориметър Lovibond PFX 880 (UK) и кювета с дебелина 10 мм. Всички измервания са проведени при стайна температура непосредствено след отваряне на бутилката с изследваната проба.

Използвана е програмата “Statistica” за обработка на данните. Разпределението им е нормално, установено по критерия на Колмогоров-Смирнов [7-8]. За установяването на статистически значимите разлики между показателите за различните сортове е приложен критерий за множествени сравнения на Тюки[9]. При моделиране на групите по тип зехтин е използван дискриминантен анализ с априорно равни вероятности за попадение в групите [10-11]. Получени са данни за маха-лонобисовите разстояния.

Мастно-киселинния състав е определен по методиката на Кристи [12]. Използван е газ-хроматограф HP 5890 (Hewlett Packard GmbH, Austria) с капилярна колона - 30 m x 0.25 mm (I.D.) InnoWax column (cross-linked PEG, Hewlett Packard GmbH, Austria).

Резултати и дискусия:

Базата данни включва 25 типа зехтин от Италия, Испания, Турция и Гърция. На основата на анализа на цветовите параметри, светлост и съдържание на пигменти (β – каротен и хлорофил) са установени основните им статистически характеристики (средна стойност \bar{X} на изследвания параметър и средно стандартно отклонение SD). За всяка от изследваните проби са направени по четири независими повторения на измерването на съответната величина. Резултатите са представени в таблица 2.

Критерият на Шеффе установява значими статистически разлики в изследваните типове зехтин. В долните таблици 3а, 3б, 3в и 3с са представени резултатите от

Scheffe тест за междувидовите различия в показателите на различните типове (ако числото е по-малко от 0,05 съществува разлика между тях). Наличието на съществени разлики в цветовите характеристики дава основание за последващо моделиране.

Таблица 3а Scheffe тест за колориметрични параметри в XYZ системата

$x \rightarrow$ $y \downarrow$	{1}	{2}	{3}	{4}
SZ {1}		0.367	0.000	0.000
EV {2}	0.000		0.000	0.000
VO {3}	0.000	0.000		0.000
PO {4}	0.000	0.046	0.299	

Таблица 3б Scheffe тест за колориметрични параметри в SIELab системата

$a \rightarrow$ $b \downarrow$	{1}	{2}	{3}	{4}
SZ {1}		0.000	0.000	0.442
EV {2}	0.941		0.000	0.000
RO {3}	0.000	0.000		0.000
PO {4}	0.000	0.000	0.000	

Таблица 3в Scheffe тест за пигментни вещества

$\beta \rightarrow$ хлорофил \downarrow	{1}	{2}	{3}	{4}
SZ {1}		0.803	0.000	0.000
EV {2}	0.034		0.000	0.000
RO {3}	1.000	0.011		0.154
PO {4}	1.000	0.045	0.999	

Таблица 3с Scheffe тест за светлост на пробите

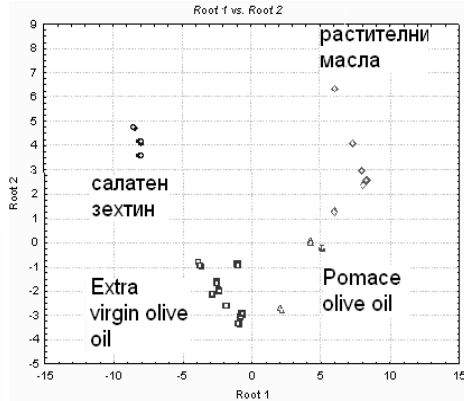
L	{1}	{2}	{3}	{4}
SZ {1}		1.000	0.265	1.000
EV {2}	1.000		0.093	1.000
RO {3}	0.265	0.093		0.283
PO {4}	1.000	1.000	0.283	

Направен бе опит да бъдат различени пробите освен по тип и по произход (държава производител). В този случай Шеффе тестът не показва значими различия, което може би се обяснява с факта, че определящ параметър за географския произход е химичният състав на изследваните марки, а не цветовите показатели [4].

За моделиране на зехтините по тип е използван постъпков линеен дискриминантен анализ. Получен е модел с групираща променлива „тип зехтин”, включващ следните параметри по реда на влизане в модела - x , a , y , хлорофил и бета-каротен. Разпознаването на различните видове зехтини е 100%. Цветовият параметър a и светлостта не участват в модела - те не са значими за различаване на отделните групи зехтин.

За по-добро онагледяване на резултатите е проведен последващ каноничен анализ. Разположението на отделните проби (на базата на първите две канонични

променливи) е представено на Фиг. 1 и потвърждава изказаното предположение за наличие на значими различия между отделните типове зехтин.



Фиг. 1. Опазване на разположението на типовете зехтин според първите две канонични променливи

В таблица 4 са дадени получените махаланобисови разстояния между центроидите на отделните групи зехтини (EV студено пресован зехтин, PO- помаче зехтин, VO- растителни масла, SOO-салатен зехтин). С тяхна помощ може да се определя близостта между отделните видове. Според тях чистият зехтин (EV) е най-близко до pomace olive oil. Групата на растителните масла се различава съществено от зехтините, като от трите вида е най-близка до салатния.

Таблица 4. Махаланобисови разстояния по модела типове зехтин

Squared Mahalanobis Distances				
	SZ	EV	RO	PO
SZ	0	84	258	182
EV	84	0	114	41
RO	258	114	0	32
PO	182	41	32	0

Направена е проверка на модела, чрез използване на 8 проби - контроли, избрани от различен тип зехтин и с различен произход. За да се оцени точността на получения модел за класификация на даден тип зехтин, към една от четирите групи е проведен и химичен анализ на две от основните мастни киселини олеинова ($C_{18:1}$) и линолова ($C_{18:2}$). Резултатите са представени в таблица 5.

Таблица 5 Химичен анализ на проби от маслиново масло и окачествяването им според предложения математически модел.

$(C_{18:1})$, %	$(C_{18:2})$, %	Според етикет	Според химичен анализ	Според математически модел
36,51	52,28	C3	C3 с VO	C3 с VO
34.1	52.1	C3	C3 с VO	C3 с VO
73.3	4.9	PO	PO	PO
73.3	5.9	PO	PO	PO
75.97	8.52	PO	PO	PO
65.24	13.52	PO	PO	PO
70.58	10.33	PO	PO	PO
72	3.8	EV	EV	EV
78.7	4.2	EV	EV	EV
72.2	9.2	EV	PO	PO
76.4	3.6	еталон	еталон	еталон

Проби, съдържащи високо количество на линолова киселина ($C_{18:2}$) са растителни масла, такива с високо съдържание на олеинова ($C_{18:1}$) и много ниско на линолова ($C_{18:2}$) са натурален студено пресован зехтин (EV). Проби с високо съдържание на линолова киселина, но олеиновата макар и в по-ниско съдържание е сравнима с линоловата са салатни зехтини с високо съдържание на слънчогледово олио. Пробите в таблица 5 са окачествени според химичния анализ, според етикета и според модела. Само една от пробите, №10 според етикета, е чисто маслиново масло, а според химичния анализ и модела е помаче зехтин. Проби 1 и 2 са дадени за салатен зехтин, но според химичния анализ и според модела са с преобладаващо съдържание на маслиново масло.

Химичният анализ на посочените мастни киселини дава възможност за различаване на отделните типове зехтин. Последните твърдения се потвърждават от математичния модел, разработен за различаване на типовете маслиново масло единствено на база на колориметрични параметри.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Базата от резултатите за цветовите параметри в две колориметрични системи - XYZ и SIELab дава възможност за характеризирание на отделните групи маслинови и растителни масла по тип с помощта на дискриминантния анализ

Проведените изследвания на мастно киселинния състав за случайни проби потвърждават диференцирането на отделните групи според получения математически модел.

Според махаланобисовите разстояния маслиновото масло е най-близко до помаче зехтин и най-отдалечено от растителните масла, което дава достатъчно условие за различаване на чистия зехтин от растителните масла, тъй като той е получен по различен начин на обработване на суровината и по мастно-киселинен състав, също се отличава съществено от тях.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Перифанова - Немска М., П. Георгиева, Д. Бояджиев, Г.Узунова, Идентифициране на български сортове памучни семена от различни реколти, Хранително вкусова промишленост, 2012, бр. 2, с. 47 -50
- [2] Перифанова М., П. Георгиева, Д. Бояджиев, Ст. Гандев, Математико- статистическо моделиране сортове гречки орехов, Одеська Национална Академия Харчових технологій, Наукові праці, вип. 44, т.2, 2013, с. 77-81
- [3] Перифанова-Немска М., П. Георгиева Д. Бояджиев, Г.Узунова, Идентифициране на масла от български сорт памук от различни реколти, Научни трудове на Съюза на учените в България, Серия В. Техника и технология, т.12, Пловдив, 4-5 ноември Пловдив, 2008, с.112-114.
- [4] Florina M., Tiscornia E., Pattern recognition methods in the prediction of Italian olive oil origin by their fatty acid content, *Ann. Chim. (Rome)*, 72:127-141, 1982
- [5] Florina M., Armanino C., Lanteri S., Calcagno C., Simplified non-linear mapping of analytical data. *Ann. Chim. (Rome)*, 73, 642-657, 1983
- [6] Commission Internationale de l'Elairage Recommendations on uniform color spaces. color difference equations. psychometric color terms. CIE publication no 15 (F. 1. 3. 1.)

1971. supplement 2. Bureau central. de la Commission Internationale de l'Eclairage. Vienna. 1978
- [7] Geoffrey. J. Lachlan Mc.. In Discriminant Analysis and Statistical Pattern Recognition. John Wiley & Sons. Inc, 1992.
- [8] Vandeginste. B. G. M.. Massart. D. L.. Buydens. L. M. C.. De Jong S.. Lewi. P. J Smeyers J. – Verbeke (ed.) Handbook of Chemometrics and Qualimetrics Part A. Part B. Elsevier. 1998.
- [9] Красимир Калинов, Статистически методи в поведенческите и социалните науки, НБУ, София, 2001.
- [10] Бондарь А., Г. Статюха, Планирование эксперимента в химической технологии, Москва, Изд. Высшая школа, 1976.
- [11] Лакин Г., Биометрия, Изд. Высшая школа, Москва, 1990.
- [12] Christie WW. - Lipid Analysis. The Oily Press: Bridgwater. England 2003.