

食用油脂鉴别及掺假检测技术研究进展

李少华, 李 申, 李翠翠

Research Progress on Identification and Adulteration Detection Technologies of Edible Oil

LI Shaohua, LI Shen, and LI Cuicui

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021090293>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于电导率变化的食用油掺假识别研究

Identification of Adulteration in Edible Oil Based on Conductivity Change

食品工业科技. 2019, 40(19): 226-229

实时荧光PCR法鉴别玛咖及其掺假物芜菁

Identification of *Lepidium meyenii* Walp (Maca) and Adulterated *Brassica rapa* L. (Rappini) by Real-time PCR

食品工业科技. 2019, 40(6): 141-146,156

鼠曲草提取物对食用油脂贮藏过程中氧化酸败的抑制及机理研究

Inhibition and mechanism of *Gnaphalium affine* extract on the oxidation of edible oil during storage

食品工业科技. 2017(04): 148-151

食用油脂过氧化值流动注射分析仪研制

Development of flow injection measuring peroxide value of edible oil instrument

食品工业科技. 2017(03): 275-278

一株塔宾曲霉的分离鉴定及其在地沟油鉴别中的应用

Isolation and identification of *Aspergillus tubingensis* and its application in the identification of gutter oil

食品工业科技. 2018, 39(1): 122-126

超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱质谱快速筛查和定量检测食用油脂中的天然辣椒素、合成辣椒素和二氢辣椒素

Rapid Screening and Quantification of Capsaicin, Dihydrocapsaicin, Nonivamide in Edible Oil by Ultra-high Performance Liquid Chromatography-quadrupole/orbitrap Mass Spectroscopy

食品工业科技. 2020, 41(13): 259-263



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李少华, 李申, 李翠翠. 食用油脂鉴别及掺假检测技术研究进展 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(20): 430-436. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090293

LI Shaohua, LI Shen, LI Cuicui. Research Progress on Identification and Adulteration Detection Technologies of Edible Oil[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(20): 430-436. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090293

· 专题综述 ·

食用油脂鉴别及掺假检测技术研究进展

李少华¹, 李 申¹, 李翠翠^{2,*}

(1.河南职业技术学院, 河南郑州 450046;

2.南阳理工学院张仲景康养与食品学院, 河南南阳 473000)

摘要: 食用油脂作为人们日常饮食中不可缺少的重要组成部分, 可为人体产生热能, 更是人们所需的脂溶性维生素、必需脂肪酸和磷脂等物质的重要来源。它们因种类、纯度、营养成分等指标的不同而在价格上差异悬殊, 导致一些不法分子为牟取暴利而将低附加值食用油掺入到高附加值植物油中, 更有甚者, 将劣质、有毒油脂掺入食用植物油中, 由此引发的食品安全问题也屡见不鲜。因此, 本文对近年来国内外食用油脂鉴别及掺假检测技术进行了综述, 介绍了色谱法(气相色谱法、液相色谱法)、光谱法(红外光谱法、荧光光谱法、拉曼光谱法、紫外-可见吸收光谱法、太赫兹光谱法、低场核磁共振法)、稳定同位素技术及其它方法(如电子鼻、电子舌)在食用油脂中的应用, 并展望了食用油脂检测的未来发展方向, 以期为我国油脂检测工作和食品安全提供理论参考。

关键词: 食用油脂, 鉴别, 掺假, 检测

中图分类号: TS227

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)20-0430-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090293



本文网刊:

Research Progress on Identification and Adulteration Detection Technologies of Edible Oil

LI Shaohua¹, LI Shen¹, LI Cuicui^{2,*}

(1.Henan Polytechnic, Zhengzhou 450046, China;

2.School of Zhang Zhongjing Healthcare and Food, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473000, China)

Abstract: As an indispensable part of people's daily diet, edible oil can generate heat energy for the human body and is also an important source of fat soluble vitamins, essential fatty acids, phospholipids, and so on. Because of their different kinds, purity, nutritional components and other indicators, there are great differences in prices, which leads to some lawbreakers mix low value-added edible oil into high value-added vegetable oil in order to get excessive profits. Even worse, some lawbreakers mixes inferior or toxic oils into edible vegetable oil, which brings to food safety problems. Hence, in this paper, the identification and adulteration detection technologies of edible oil at home and abroad in recent years are reviewed. The applications of chromatography (gas chromatography, liquid chromatography), spectroscopy (infrared spectroscopy, fluorescence spectroscopy, Raman spectroscopy, UV-Vis absorption spectroscopy, terahertz spectroscopy, low field nuclear magnetic resonance), stable isotope technology and other methods (such as electronic nose and electronic tongue) in edible oil are also introduced. At last, the future development direction of edible oil detection is prospected in order to provide theoretical reference for oil detection and food safety in China.

Key words: edible oil; identification; adulteration; detection

食用油脂, 也被称为液体奶精、液体植脂末等, 根据来源可分为动物性脂类和植物油两大类, 前者包

括动物体脂(如牛脂、羊脂、猪脂等)、乳脂、鱼脂等, 后者包括大豆油、棉籽油、芝麻油、菜籽油、花生油、

收稿日期: 2021-09-26

基金项目: 河南省科技厅科技攻关项目(212102110330)。

作者简介: 李少华(1988-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向: 功能食品研发, E-mail: xiaoyuer0407@126.com。

* 通信作者: 李翠翠(1985-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 粮食、油脂及植物蛋白工程, E-mail: licui8@yeah.net。

葵花子油等。在世界范围内,它们因种类、纯度、营养成分等指标的不同而在价格上差异悬殊,导致一些不法分子为牟取暴利而将低附加值食用油掺入到高附加值植物油中,更有甚者,将劣质、有毒油脂掺入食用油脂中,由此引发的食品安全问题也屡见不鲜^[1-2]。因此,食用油脂的真伪性检测和质量监督就显得非常重要,世界各国也都对食用油脂国家标准不断进行修订和完善,颁布了多台相关法律法规,对食用油脂的质量监控和卫生指标提出了更高的要求,切实保障人民餐桌上的安全。

目前,对食用油脂检测的主要内容有真伪性鉴别、掺杂掺假检测、品质参数测定(主要包括碘值、酸价、游离脂肪酸、过氧化值、转基因成分、皂化值)。采用的检测方法包括色谱法(气相、液相)、光谱法(如红外光谱、荧光光谱、紫外-可见光谱、原子光谱、低场核磁共振法)、显色法、色谱-质谱联用法、碳同位素比值质谱、电子鼻、电子舌等其它方法。以往也有不少学者对食用油脂的检测技术做了归纳和综述,但围绕利用近期发展起来的新技术(如利用机器视觉、基因组学、仿生学等)检测食用油脂掺伪方面的综述相对较少。因此,在前期报道的文献基础上,结合近期食用油脂检测的最新相关国内外研究成果,本文综述了国内外近年来食用油脂检测技术的应用进展,并对未来检测技术提出了展望,旨在为进一步推动快速、低成本、无损、在线检测技术在食用油脂中的应用提供理论依据,为广大科研人员的检测工作提供参考。

1 色谱法

色谱法是一种经典的分离和分析方法,在分析化学、生物化学、有机化学等领域应用非常广泛。该法利用不同物质在不同相态的选择性分配,以流动相对固定相中的混合物进行洗脱,混合物中不同的物质会以不同的速度沿固定相移动,最终达到分离的效果。根据流动相的状态可分为气相色谱和液相色谱。

1.1 气相色谱法

不同种类的植物油的化学组成和含量存在差异,因此根据气相色谱技术分析油脂的脂肪酸组成及含量,可判定油脂种类和掺伪情况。王芳等^[3]根据气相色谱法(GC)追踪了芝麻油中脂肪酸的分布特征,并据此判定芝麻油中掺入大豆油的含量。常颖萃^[4]同样根据该法测定了菜籽油、棕榈油、大豆油、葵花籽油、玉米油和油茶籽油的脂肪酸,根据脂肪酸含量的变化规律可有效鉴别这些油掺入山茶油的量。

然而,由于油脂掺伪成分的复杂性、多元性,单一的 GC 测定越来越无法满足于分析不同来源、不同品种的油脂,将气相色谱与质谱、离子色谱等联合使用成为了近年来的发展趋势,如 Cao 等^[5]根据气相色谱-质谱联用(GC/MS)技术研究发现,六种甘油单酸酯在连续加热时有累积行为,即可据此鉴别食用油中是否存在地沟油。

近年来,将仪器分析与多元统计分析法(如主成分分析、聚类分析、判别分析等)相结合更推动了检测效果的大幅度提升。Tian 等^[6]比较分析了 GC 和气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)检测花生油中掺入不同比例菜籽油的情况,经主成分分析(PCA)和聚类分析(CA)后的结果表明,与 GC 技术相比,GC-IMS 可正确区分出含 1% 菜籽油的花生油,该法具有更高的效率和可行性,可作为检测各种物质掺伪的凭据。通常,检测效果也会随着统计分析方法的不同而不同,Xing 等^[7]通过测定脂肪酸组成,利用 GC 法结合判别分析、PCA 方法研究了芝麻油和掺入菜籽油、大豆油、葵花籽油、玉米油的其它四种混合芝麻油中的脂肪酸组成进行分析,总准确度可达 97.27%~100%,而利用偏最小二乘回归的多元量化方法,可成功定量识别掺入的四种植物油的种类和含量。此外,建立数学模型也可提升检测精度,Zhang 等^[8]研究了高价油的掺假,利用 GC/MS 技术检测了五种食用油的脂肪酸组分,并采用主成分分析和层次聚类分析等多元统计方法对五种食用油中的 28 种脂肪酸进行了鉴定和分类。结果表明,这些食用油的脂肪酸气相图谱可将五种食用植物油分为五类,即可用于真伪鉴定,同时,该团队利用 Montecarlo 方法模拟五种食用油的掺假行为后发现,该模型能识别出这五种食用油,并能灵敏检测出食用油中掺假量为 10% 左右的其它油脂。

1.2 液相色谱法

液相色谱法具有分离对象不受沸点限制、适宜对热稳定性差的样品组分进行分析等优点,食用油氧化后,其脂肪酸组分和含量会发生明显变化,因此可用液相色谱法检测氧化产物,从而鉴定食用油的品质。Aadil 等^[9]采用二极管阵列(DAD)串联荧光检测(FLD)的高效液相色谱法(HPLC)采集了 7 种特级初榨橄榄油中酚类成分的指纹图谱以认证橄榄油的品种。先采用 PCA 初步分析,再借助偏最小二乘判别分析(PLS-DA)、簇类独立软模式法(SIMCA)和 k-最近邻算法(K-NN)三种模式对色谱指纹图谱矩阵进行识别,结果表明,所建立的分类模型具有很强的敏感性和选择性,可有效识别和预测橄榄油的品种和种植基地,这一研究结果也证实了色谱数据集与化学计量学技术联用可提高判定油脂品种的准确度。Anam 等^[10]同样采用该法检测了橄榄油和其它食用植物油样品,并采用几种常用分类方法对样品进行鉴别。Al-rimawi 等^[11]通过 HPLC-UV 测定建立了一种简便、准确、选择性好的测定橄榄油中丙二醛的方法,回收率高达 97.1%~99.1%。Wang 等^[12]根据高效液相色谱法测定了几种常见油样中的己醛、庚醛、辛酸、壬醛和癸醛,结果发现,正规企业生产的食用油几乎不含这几种醛类,而地沟油中这些醛含量较高,即以这五种醛为标记物可以快速鉴别地沟油。

气相色谱法、液相色谱法等色谱检测在判断食

用油脂掺伪和种类鉴别方面具有高效率、高灵敏性等优点,也可以判定物质的多种组分,是国标中推荐的植物油掺伪检测的主要方法,目前对该技术的应用已经非常普遍、成熟。但其缺点也很明显,如检测设备便携性差、检测耗时长、设备和检测费用昂贵、检测过程繁琐、对技术人员要求高、适用范围受限等,因此,色谱法的实际操作性优势不明显。

2 光谱法

光谱法是基于物质与电磁辐射相互作用基础上的一类分析手段,具有无损、快速、试样用量少、操作简便等优点,目前主要有红外吸收光谱法、荧光光谱法、拉曼光谱法、紫外-可见吸收光谱法、太赫兹光谱法、低场核磁共振法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法等。

2.1 红外光谱法

目前,红外光谱检测技术日臻成熟,按照光谱的波长范围可分为近红外、中红外(2.5~25 μm)、远红外三种波段,常用于油脂的分类、品质分析和掺伪检测,主要测定指标包括过氧化值、酸值、皂化值、游离脂肪酸等^[13-14]。Dacosta等^[15]使用近红外光谱和化学计量法考察了不同分类模型对50份不同保质期的大豆油的过氧化值的影响,结果表明,近红外光谱可对大豆油样品进行分类,准确率达到98%。陈洪亮等^[16]则采用近红外快速检测仪联合稀疏编码算法和支持向量分类法建立掺伪定性模型,对掺入大豆油与菜籽油的芝麻油样本的鉴别准确率可达100%。中红外光谱技术虽然起步较晚,但具有样品预处理过程简单、可实现样品无损检测、有毒化学试剂使用量少、可联合化学计量法与建模技术开展样品的精准分析等优点^[17-18]。Consuelo等^[19]研究了预测因子逐步正交化与多元校正法结合对中红外光谱技术的可靠性的预测,结果表明,中红外光谱结合多元校正模型可预测橄榄油中过氧化值的含量。石晓妮^[20]研究了中红外光谱振动频率的变化,从而判断橄榄油的游离脂肪含量、种类等信息,通过聚类分析判定橄榄油的质量和掺假情况。Moharam等^[21]采用傅立叶变换红外光谱法考察了微波加热过程中油脂光谱的变化情况,结果表明,微波加热后油脂吸收峰的强度比新鲜食用油变化更显著,而吸收峰的位移并未改变,这可能是微波加热导致油脂中油酸和亚油酸的减少所致。

可见,红外光谱既可以高效、快速地对样品进行检测,又可以不破坏样品,具有操作简单、应用广泛等优点,尤其是已开发出便携式的傅里叶红外光谱仪,这些优势都推动了该方法的快速发展,可以认为它是目前油脂掺伪检测的最成熟、最健全的方法。

2.2 荧光光谱法

荧光光谱法是利用某些物质在紫外光照射时所发生的荧光特性和强度进行物质的定性或定量分析的方法,具有灵敏度高、选择性强、用样量少、方法

简单等优点。特级初榨橄榄油含有高含量的抗氧化成分和单不饱和脂肪酸,价格显著高于其它植物油,因此在特级初榨橄榄油中掺入劣质植物油的现象非常普遍。Mu等^[22]利用473 nm激光诱导荧光技术结合多变量分析模型定量检测了掺假橄榄油,280组数据被成功分为橄榄油、油菜籽、花生油和调和油四大组。此外,该团队还建立了偏最小二乘模型预测掺杂浓度,误差小于2%,此法具有无损、无需前处理样品等优势。随着检测技术的发展,传统荧光光谱因其无法对掺假样品特征信息进行有效提取而被三维荧光光谱取代,Xu等^[23]利用聚类分析和准蒙特卡罗积分来识别和量化植物油,采用激发波长250~400 nm和发射波长260~750 nm来获得三维荧光光谱,该技术可有效鉴别和定量分析混合植物油(葵花籽油、大豆油和花生油)中单一植物油的含量。吴希军等^[24]通过测定芝麻油样品的三维荧光光谱数据并得到三维荧光光谱图,用Zernike图像矩提取三维光谱灰度图的特征信息后用类平均法进行聚类分析,结果表明,光谱数据的Zernike矩特征结合聚类分析和GRNN模型可获得良好的定性和定量分析结果。然而,由于样品易受其它元素的干扰或者谱图出现叠加峰等现象,致使荧光光谱法的准确度不够高,尽管该法可与化学计量法联合建立数学模型模型以提高结果的准确度,但目前荧光光谱法的应用仍不及红外光谱法。

2.3 拉曼光谱法

油脂分子中不同化学键振动可对应不同的拉曼光谱(主要分布在800~1800和2800~3050 cm^{-1} 范围内),而不同的化学键振动对应固定的波长,因此,借助拉曼光谱上的特定波长的吸收强度可对食用油脂做定性和定量分析。Dong等^[25]利用拉曼光谱测定出了植物油的脂肪酸组分,并建立了最小二乘支持向量机校正模型对油酸、亚油酸和亚麻酸的组分进行预测。Gouvinhas等^[26]采用拉曼光谱法和化学计量学法(主成分分析、判别分析、主成分回归和偏最小二乘回归)鉴别和表征了不同成熟阶段的三个品种特级初榨橄榄油的特性,结果表明,橄榄油过氧化值和游离酸度的模型具有良好的定标和预测值,并具有较高的测定系数(>0.933),因此,拉曼光谱与多元分析方法相结合,可以快速预测橄榄油在成熟过程中的化学特性。王季锋^[27]以高质量的橄榄油和掺入5%、10%、20%大豆油及玉米油的橄榄油为研究对象,考察了温度变化对拉曼光谱测定结果的影响,结果发现,降温后的拉曼光谱及以降温为扰动因子的二维同步相关拉曼光谱,对掺假食用油具有更高的辨识能力。

综上所述,拉曼光谱法和红外光谱法都是发生在红外区,前者无吸收光谱,其本质是一种阶数更高的光子分子相互作用的结果,可检测无极性的对称分子,后者是产生了吸收光谱所致,因此,从某种程度上

讲,拉曼光谱法可弥补红外光谱法的某些缺陷。

2.4 紫外-可见光谱法

该法是基于不同种类油脂分子中的双键数目和未共享电子对的共轭情况的不同判定食用油的种类。Zhang 等^[28]利用紫外-可见光谱结合化学计量法研究了加热对食用油(玉米油、葵花籽油、菜籽油、花生油、大豆油和芝麻油)酸价的影响,对它们的一阶导数光谱分析结果表明,370 nm 处的峰是加热油的一个共同指标,应用偏最小二乘回归(PLS)和主成分回归(PCR)分别建立了各种油品酸值的定量模型后可知,PLS 模型比 PCR 模型具有更好的预测性能,利用支持向量回归建立了 6 种油的综合定量模型,预测结果的决定系数 R^2 为 0.9932,均方根误差(RMSE)为 0.0656。Regina 等^[29]则利用可见光谱对特级初榨橄榄油中四种掺假物做了定量分析,采用人工神经网络作为预测模型得到的平均预测误差仅为 1.2%。可见,紫外可见光谱法是一种比较常用的方法,但在掺伪检测做定量分析时它并不能单独用来确定某未知化合物,而是需要与其它方法连用,才能实现准确分析。

2.5 太赫兹光谱法

太赫兹(THz)光谱作为一种新型的光谱技术,本质上是介于红外和微波波段的电磁波,该段电磁波包含了物质的物理、化学和结构信息,具有快速、无损等优点^[30]。Lu 等^[31]利用太赫兹时域光谱(THz-TDS)结合化学计量学方法定量分析了具有相似化学结构和性质的谷氨酸和谷氨酰胺的二元混合物,通过 PLS 和区间偏最小二乘法(iPLS)建立回归模型预测混合物的含量,与传统 PLS 模型相比,iPLS 模型在谷氨酰胺和谷氨酸的预测 RMSEP 较低,交叉验证相关系数较高。Liu 等^[32]利用 THz-TDS 系统快速鉴别了四种不同产地的特级初榨橄榄油的可行性,结果表明,THz-TDS 法联合最小二乘支持向量机(LS-SVM)与遗传算法(GA)可有效鉴定出油脂的脂肪酸组成和吸收光谱方面存在明显差异,并实现较好分类,准确率为 96.25%。然而,太赫兹光谱法本身也有很多问题尚未解决,如实验条件苛刻、仪器体系庞大、便携性较差、光谱体系不成熟等,这些难题也限制了该法的广泛应用。

2.6 低场核磁共振法

低场核磁共振(LF-NMR)是恒定磁场强度在 0.5 T 以下的基于原子核磁性的波谱技术^[33],通过测量横向、纵向弛豫时间及其对应的质子密度等指标从微观上研究食品内部水分分布和流体动力学迁移情况,具有快速、无损、准确的特点^[34-35],在食用油脂方面常作为掺假检测的主要方式。比如应用低场核磁共振检测技术结合 PCA 对几种不同品牌的纯葡萄籽油和掺伪葡萄籽油进行检测分析后发现,PCA 可明显区分葡萄籽油、大豆油、玉米油、稻米油的 LF-NMR 弛豫特征数据;并且 PCA 得分图上能有效

区分葡萄籽油中不同油脂的掺伪比例,掺假比例越高,区分效果越好^[36]。陆燕等^[37]采用 NMR 技术鉴别了天然冬青油,结果显示,冬青油样品均为水杨酸甲酯的 C,H 结构。Zhu 等^[38]研究认为,LF-NMR 联合 PCA 和判别分析模型可有效鉴定出花生油中掺入 10% 以上的棕榈油、大豆油及葡萄籽油。

3 稳定同位素技术

作为近年来发展较快的检测技术,稳定同位素技术的灵敏度高、检测限低,尤其对那些掺假物和原物组分接近的样品具有独特的检测优势,目前被广泛应用于食品掺杂、掺假、产地溯源等领域^[39-40]。与其它技术相比,稳定同位素技术在没有干扰(如没有放射性同位素的环境危害)的情况下可使某些生态和环境科学问题的研究定量化,其多采用稳定同位素质谱仪进行检测^[41],研究人员也多采用 C 同位素(如 ^{13}C 、 ^{12}C)开展研究。比如,李安等^[42]根据稳定同位素质谱法研究了猪油中是否掺杂石蜡,结果表明,猪油中 $\delta^{13}\text{C}$ 值的分布范围为 -0.021 ~ 0.016 ,石蜡中的为 -0.032 ~ 0.031 ,两者存在显著差异;当石蜡添加量为 10% 时可鉴别出猪油是否掺假,并借助回归方程对掺入石蜡的量进行估算。Kim 等^[43]通过研究紫苏油 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比值(以 $\delta^{13}\text{C}$ 表示)与脂肪酸组成,实现了紫苏油中掺入 5% 以上的玉米油的鉴别。

自然界广泛存在的稳定同位素除了 C 之外,还有 H、O、N、S 四种,研究发现,测定同位素的种类越多,灵敏度也相对越高,判定结果也更全面。靳欣欣等^[44]就考察了稳定同位素质谱技术鉴定掺杂不同质量分数的 C3 植物油大豆油和 C4 植物油玉米油的芝麻油的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化规律,对大豆油掺杂油样品而言,用 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 二维稳定同位素比值进行判别比仅依靠单一稳定同位素值的灵敏度略高,建立的二元回归模型可有效判别芝麻油中掺杂 10% 大豆油或 5% 玉米油。吴玉奎等^[45]采用同位素比率质谱技术考察了市场上消费量最大的几种植物油(玉米油、大豆油、花生油及调和油)的碳氢特征,相关数据表明,玉米油、大豆油和花生油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值存在显著差异,即该法可判定单一植物油的掺伪情况,但调和油的 $\delta^2\text{H}$ 值分布范围较广,为 -0.260 ~ 0.220 之间,因此该种情况存在特征范围重叠的问题,即根据调和油与三种单一植物油的碳、氢同位素比值的二维分布比对,可更全面地判别市售植物油的掺杂掺假情况。王道兵等^[46]根据氢氧同位素特征开展花生油掺假检测技术研究,结果表明,高温裂解/元素分析-稳定同位素比值质谱联用技术(TC/EA-IRMS)可测定油脂(包括 28 个花生样品、5 个大豆样品和 6 个油菜籽样品)稳定氢氧同位素比值($\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$),并根据同位素特征可检测花生油中是否掺入大豆油或菜籽油。

此外,也有研究人员尝试将稳定同位素技术与光谱、色谱和多元统计分析结合判定油脂种类,取得了很好的效果。比如,Portarena 等^[47]根据同位素比

值质谱和共振拉曼光谱联用技术测定了不同产区橄榄油的同位素组成和类胡萝卜素含量,进而结合线性判别分析法可对橄榄油品种进行鉴定。

4 其它方法

此外,还有一些新技术正陆续应用在食用油脂的鉴别方面。比如,与一维光谱相比,二维相关光谱可获得较微弱的、重叠的特征光谱信息,这一特点正引起学者的广泛关注。陈达等^[48]在试验温度范围为40~80℃条件下,借助多尺度二维相关拉曼光谱技术,可准确鉴别掺假的橄榄油。Liu等^[49]通过溶剂微扰获得食用油的二维相关光谱,并构建卷积神经网络(CNN)分析食用油的同步和异步相关光谱。结果表明,该方法可为实际预测食用油的种类提供一种新方法。而通过改变样品的温度也可以改进掺伪检测的效果,如Sohng等^[50]以温度为扰动,联合近红外光谱技术和主成分分析法也鉴别了掺假橄榄油。

光谱学中除了常规的红外、紫外等光谱外,还有介电光谱、离子光谱等也被应用在食用油掺伪检测方面。如Yang等^[51]对反复使用的大豆油进行介电测量,结果表明,反复用油的介电增量和介电损耗较高,其电导率与新鲜大豆油的变化规律不同,因此,介电光谱法可判定新鲜油脂是否掺入劣质油。李淑静等^[52]利用气相色谱-离子迁移谱可将特级初榨橄榄油与其他油类(果渣油和其他植物油)进行分离,通过PCA主成分分析后可对果渣油、玉米胚芽油等掺假进行判别分析,鉴别率低至5%。

电子鼻、电子舌通过仿生学的原理可模拟动物嗅觉、味觉系统,进而分析、识别、检测样品的整体气味物质,因此也可用于食用油的鉴别。Dias等^[53]探讨了应用电子舌法来对橄榄油品种进行分类,结果表明,电子舌可作为一种辅助工具用于单品种特级初榨橄榄油的分类。Peng等^[54]探讨了电子鼻联合气相色谱法和化学计量法鉴定不同产地茶油的检测效果,结果表明,该法可有效分析茶油挥发油指纹图谱从而证实茶油(特级初榨)的产地。然而,由于传感器技术还不够完善,其内部结构复杂,数据处理也较为繁琐,电子鼻、电子舌的准确度不够高,目前多作为辅助手段。

从生物学角度解锁食用油的品种也是目前研究的热点,如Kalogianni等^[55]以单核苷酸多态性作为判定橄榄油的NDA标记,通过荧光编码和多重基因分型分析技术最终确定了5个最常见的希腊橄榄油品种。这种手段正是利用了基因组学较强的特异性、高灵敏性、高通量的优势。当然作为新兴起的技术,也有许多难题需要克服,比如如何正确筛选生物标志物、如何选择高效的分析方法等。

5 结论与展望

综上所述,目前对食用油脂的检测主要包括三个方向:种类鉴别、掺假鉴别和油脂内在品质参数的测定。尽管世界各国制定了官方的检测标准和方法,

但普遍存在操作复杂、成本高、使用有害溶剂、耗时长、易产生有害废弃物、有损等缺点,在实际应用中有一定的局限性,而传统的油脂理化指标测定又不能完全作为鉴别油脂的特征性指标。因此,发展无损、有效、通用、准确可靠的油脂品质检测方法将是大势所趋。此外,政府和相关监管部门也应加大对掺伪等恶劣行为的打击力度,加快完善食用油脂卫生标准和通用便捷检测方法,从源头上确保食用油的质量安全,切实保障人民的身体健康。

参考文献

- [1] 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. [TANG J N, LIU D H. Research progress on authentication methods of edible vegetable oils[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2009, 24(11): 158-162.]
- [2] KOU Y X, LI Q I, LIU X L, et al. Efficient detection of edible oils adulterated with used frying oils through PE-film-based FTIR spectroscopy combined with DA and PLS[J]. Journal of Oleo Science, 2018, 67: 1083-1089.
- [3] 王芳,王艳华,侯俊财.芝麻油中掺加大豆油鉴别方法的研究[J].中国粮油学报,2020,35(2):147-151,158. [WANG F, WANG Y H, HOU J C. The analytical methods of identification of soybean oil in fake sesame oil[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2020, 35(2): 147-151,158.]
- [4] 常颖萃.基于气相色谱法的福建油茶籽油真伪鉴别[J].福建林业科技,2019,46(2):30-34. [CHANG Y C. Identifying Fujian camellia oil adulteration by gas chromatography[J]. Journal of Fujian Forestry Science and Technology, 2019, 46(2): 30-34.]
- [5] CAO G, DING C, RUAN D, et al. Gas chromatography-mass spectrometry based profiling reveals six monoglycerides as markers of used cooking oil[J]. Food Control, 2019, 96: 494-498.
- [6] TIAN L, ZENG Y, ZHENG X, et al. Detection of peanut oil adulteration mixed with rapeseed oil using gas chromatography and gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Food Anal Method, 2019, 12: 2282-2292.
- [7] XING C R, YUAN X Y, WU X Y, et al. Chemometric classification and quantification of sesame oil adulterated with other vegetable oils based on fatty acids composition by gas chromatography[J]. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 2019, 108(7): 437-445.
- [8] ZHANG L, LI P, SUN X, et al. Classification and adulteration detection of vegetable oils based on fatty acid profiles[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(34): 8745-8751.
- [9] AADIL B, SANTIAGO M R, MARIA G R, et al. Assessing the varietal origin of extra-virgin olive oil using liquid chromatography fingerprints of phenolic compound, data fusion and chemometrics[J]. Food Chemistry, 2017, 215: 245-255.
- [10] ANAM J C, ANTONIO G C, ESTEFANIA P C, et al. Fast-HPLC fingerprinting to discriminate olive oil from other edible vegetable oils by multivariate classification methods[J]. Journal of Aoac International, 2017, 100(2): 345-350.
- [11] AL-RIMAWI. Development and validation of a simple reversed-phase HPLC-UV method for determination of malondialde-

- hyde in olive oil[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2015, 92(7): 1-5.
- [12] WANG W, YU Q F, XIAO Y, et al. Rapid determination of long-chain aliphatic aldehyde in gutter oil by fluorescent derivatization-high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(5): 770-776.
- [13] 卢万鸿, 李鹏, 王楚彪, 等. 桉树杂交种与其亲本的近红外光谱判别[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(3): 215-219. [LU W H, LI P, WANG C B, et al. Identifying eucalypt hybrids and cross parents by near infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(3): 215-219.]
- [14] 王挥, 宋菲, 曹飞宇, 等. 基于红外特征光谱的初榨椰子油掺假检测技术研究[J]. *热带农业科学*, 2017(5): 70-74. [WANG H, SONG F, CAO F Y, et al. Adulteration detection of virgin coconut oil based on characteristics of infrared spectra[J]. *Chinese Journal of Tropical Agriculture*, 2017(5): 70-74.]
- [15] DACOSTA G B, FERNANDES D D S, GOMES A A, et al. Using near infrared spectroscopy to classify soybean oil according to expiration date[J]. *Food Chemistry*, 2016, 196: 539-543.
- [16] 陈洪亮, 曾山, 王斌, 等. 优化基于近红外光谱的联合间隔偏最小二乘法建模检测芝麻油掺伪含量[J]. *中国油脂*, 2020, 45(2): 86-90. [CHEN H L, ZENG S, WANG B, et al. Optimization of joint interval partial least squares modeling based on near infrared spectroscopy for detection of adulteration content in sesame oil[J]. *China Oils Fats*, 2020, 45(2): 86-90.]
- [17] BERTOL G, ALEXANDRE F, PONTAROLO R. Differentiation of *Mikania glomerata* and *Mikania laevigata* species through mid-infrared spectroscopy and chemometrics guided by HPLC-DAD analyses[J]. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 2021, 31(4): 1-11.
- [18] 孙鸿祥. 试析液态食品掺假检测中近红外光谱技术的运用[J]. *食品安全导刊*, 2020(18): 170. [SUN H X. Application of near infrared spectroscopy in detection of adulteration of liquid food[J]. *Food Safety Guide*, 2020(18): 170.]
- [19] CONSUELO P, ISABEL E D, SOFIA R T, et al. Determination of the peroxide value in extra virgin olive oils through the application of the stepwise orthogonalisation of predictors to mid-infrared spectra[J]. *Food Control*, 2013, 34(1): 158-167.
- [20] 石晓妮. 基于中红外光谱技术的甘氨酸微量元素螯合物掺混硫酸盐分析方法研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2020. [SHI X N. Analysis of chelate of glycine trace element mixing sulfate based on middle infrared spectroscopy[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2020.]
- [21] MOHARAM M, ABBAS L. A study on the effect of microwave heating on the properties of edible oils using FTIR spectroscopy[J]. *African Journal of Microbiology Research*, 2010, 4(19): 1921-1927.
- [22] MU T, CHEN S, ZHANG Y, et al. Portable detection and quantification of olive oil adulteration by 473-nm laser-induced fluorescence[J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(1): 275-279.
- [23] XU J, LIU X, WANG Y. A detection method of vegetable oils in edible blended oil based on three-dimensional fluorescence spectroscopy technique[J]. *Food Chemistry*, 2016, 212: 72-77.
- [24] 吴希军, 崔耀耀, 潘钊, 等. 三维荧光光谱结合 Zernike 图像矩快速鉴别掺伪芝麻油[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(8): 2456-2461. [WU X J, CUI Y Y, PAN Z, et al. Rapid identification of fake sesame oil by three-dimensional fluorescence spectroscopy combined with Zernike image moment[J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2018, 38(8): 2456-2461.]
- [25] DONG W, ZHANG Y, ZHANG B, et al. Rapid prediction of fatty acid composition of vegetable oil by Raman spectroscopy coupled with least squares support vector machines[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, 44(12): 1739-1745.
- [26] GOUVINHAS I, MACHADO N, CARVALHO T, et al. Short wavelength Raman spectroscopy applied to the discrimination and characterization of three cultivars of extra virgin olive oils in different maturation stages[J]. *Talanta*, 2015, 132: 829-835.
- [27] 王季锋. 基于降温扰动拉曼光谱的食用油掺假鉴别研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2020. [WANG J F. Identification of adulterated edible oils by Raman spectroscopy with cooling perturbation[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2020.]
- [28] ZHANG W, LI N, FENG Y, et al. A unique quantitative method of acid value of edible oils and studying the impact of heating on edible oils by UV-Vis spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2015, 185: 326-332.
- [29] REGINA A S, JOHN C C, JOSE S T, et al. Identifying and quantifying adulterants in extra virgin olive oil of the picual varietal by absorption spectroscopy and non-linear modeling[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(23): 5646-5652.
- [30] CAO Y Q, CHEN J N, HUANG P J, et al. Inspecting human colon adenocarcinoma cell lines by using terahertz time-domain reflection spectroscopy[J]. *Spectrochim Acta A*, 2019, 211: 356-362.
- [31] LU S, ZHANG X, ZHANG Z, et al. Quantitative measurements of binary amino acids mixtures in yellow foxtail millet by terahertz time domain spectroscopy[J]. *Food Chemistry*, 2016, 211: 494-501.
- [32] LIU W, LIU C H, YU J J, et al. Discrimination of geographical origin of extra virgin olive oils using Terahertz spectroscopy combined with chemometrics[J]. *Food Chemistry*, 2018, 251: 86-92.
- [33] 陈珊珊, 李然, 俞捷, 等. 永磁低场核磁共振分析仪原理和应用[J]. *生命科学仪器*, 2009(10): 49-53. [CHEN S S, LI R, YU J, et al. The principle and application of nuclear magnetic resonance analyst instrument in low-field[J]. *Life Science Instruments*, 2009(10): 49-53.]
- [34] 涂斌, 宋志强, 郑晓, 等. 基于激光近红外的稻米油掺伪定性-定量分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35: 1539-1545. [TU B, SONG Z Q, ZHENG X, et al. Qualitative-quantitative analysis of adulteration of rice oil based on laser near infrared[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35: 1539-1545.]
- [35] KATAYOUN J, MARYAM P. Discrimination of edible oils and fats by combination of multivariate pattern recognition and FT-IR spectroscopy: A comparative study between different modeling methods[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013(104): 175-181.
- [36] 杜衡, 胡毓元, 盖争艳, 等. 低场核磁共振技术在油脂掺伪鉴

- 别中的应用[J]. *中国粮油学报*, 2019, 34(3): 113-118,124. [DU H, HU Y Y, GAI Z Y, et al. LF-NMR application on distinguishing study of adulterated grape seed[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2019, 34(3): 113-118,124.]
- [37] 陆燕, 许鹏翔, 刘秋金, 等. 冬青油真伪鉴别方法研究[J]. *广东石油化工学院学报*, 2019, 29(6): 73-77. [LU Y, XU P X, LIU Q J, et al. Research on identification of wintergreen oil[J]. *Journal of Guangdong Institute of Petrochemical Industry*, 2019, 29(6): 73-77.]
- [38] ZHU W R, WANG X, CHEN L H. Rapid detection of peanut oil adulteration using low-field nuclear magnetic resonance and chemometrics[J]. *Food Chemistry*, 2017, 216: 268-274.
- [39] BONTEMPO L, PAOLINI M, FRANCESCHI P, et al. Characterisation and attempted differentiation of European and extra-European olive oils using stable isotope ratio analysis[J]. *Food Chemistry*, 2019, 276: 782-789.
- [40] 王道兵, 岳红卫, 高冠勇, 等. 花生油生产过程中稳定同位素变化规律及影响因素研究[J]. *核农学报*, 2020, 34(增刊): 0104-0109. [WANG D B, YUE H W, GAO G Y, et al. Stable isotopic variation and influence factors in peanut oil during processing [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2020, 34(Supplement): 0104-0109.]
- [41] PAOLINI M, BONTEMPO L, CAMIN F. Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ analysis of olive oil fatty acids[J]. *Talanta*, 2017, 174: 38-43.
- [42] 李安, 马红枣, 潘立刚, 等. 稳定同位素质谱法鉴别猪油中掺杂石蜡的研究初探[J]. *中国油脂*, 2017, 42(3): 88-90, 94. [LI A, MA H Z, PAN L W, et al. Preliminary study on identification of paraffin in lard by stable isotope ratio mass spectrometry method[J]. *China Oils and Fats*, 2017, 42(3): 88-90, 94.]
- [43] KIM J, YANG S, JO C, et al. Comparison of carbon stable isotope and fatty acid analyses for the authentication of perilla oil[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2018, 120: 170-480.
- [44] 靳欣欣, 潘立刚, 李安. 稳定同位素质谱法鉴别芝麻油中掺杂大豆油、玉米油的研究[J]. *中国油脂*, 2020, 45(3): 32-37. [JIN X X, PAN L G, LI A. Identification of adulterated soybean oil and corn oil in sesame oil by isotope ratio mass spectrometry[J]. *China Oils and Fats*, 2020, 45(3): 32-37.]
- [45] 吴玉璠, 董浩, 王超, 等. 商品植物油的稳定碳、氢同位素比值的测定[J]. *现代食品科技*, 2016, 32(11): 323-327. [WU Y L, DONG H, WANG C, et al. Determination of stable carbon and hydrogen isotope ratios of commercial vegetable oils[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2016, 32(11): 323-327.]
- [46] 王道兵, 岳红卫, 高冠勇, 等. 基于稳定氢氧同位素技术的花生油掺假检测技术研究[J/OL]. *中国粮油学报*: 1-9[2021-04-06]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2864.TS.20210406.1015.004.html>. [WANG D B, YUE H W, GAO G Y, et al. Research on the detection of adulterated peanut oil by stable hydrogen/oxygen isotope analysis[J/OL]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*: 1-9[2021-04-06]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2864.TS.20210406.1015.004.html>.]
- [47] PORTARENA S, BALDACCHINI C, BRUGNOLI E. Geographical discrimination of extra-virgin olive oils from the Italian coasts by combining stable isotope data and carotenoid content within a multivariate analysis[J]. *Food Chemistry*, 2017, 215: 1-6.
- [48] 陈达, 许云涛, 李奇峰. 基于多尺度二维相关拉曼光谱的橄榄油掺杂检测[J]. *纳米技术与精密工程*, 2016, 14(1): 60-65. [CHEN D, XU Y T, LI Q F. Detection of olive oil adulteration based on multi-scale two-dimensional correlation Raman spectroscopy[J]. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2016, 14(1): 60-65.]
- [49] LIU Y, YAO L Y, XIA Z Z, et al. Geographical discrimination and adulteration analysis for edible oils using two-dimensional correlation spectroscopy and convolutional neural networks (CNNs) [J]. *Spec Acta A*, 2020, 246: 118-973.
- [50] SOHNG W, PARK Y, JANG D, et al. Incorporation of two-dimensional correlation analysis into discriminant analysis as a potential tool for improving discrimination accuracy: Near-infrared spectroscopic discrimination of adulterated olive oils[J]. *Talanta*, 2020, 212: 120748.
- [51] YANG J, ZHAO K S, HE Y J. Quality evaluation of frying oil deterioration by dielectric spectroscopy[J]. *Journal of Food Engineering*, 2016, 180: 69-76.
- [52] 李淑静, 赵婷, 葛含光, 等. 气相色谱-离子迁移谱应用于橄榄油的掺假鉴别[J]. *食品研究与开发*, 2018, 39(15): 109-116. [LI S J, ZHAO T, GE H G, et al. Establish gas chromatography-ion mobility spectrometry method for identification of olive oil adulteration[J]. *Food Research and Development*, 2018, 39(15): 109-116.]
- [53] DIAS L G, FERNANDES A, VELOSO A C A, et al. Single-cultivar extra virgin olive oil classification using a potentiometric electronic tongue[J]. *Food Chemistry*, 2014, 160: 321-329.
- [54] PENG Q, XU Q, DULA B G, et al. Discrimination of geographical origin of camellia seed oils using electronic nose characteristics and chemometrics[J]. *Journal Für Verbraucherschutz Und Lebensmittelsicherheit*, 2020, 15(9): 263-270.
- [55] KALOGIANNI D, BAZAKOS C, BOUTSIKA L, et al. Olive oil DNA fingerprinting by multiplex SNP genotyping on fluorescent microspheres[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63: 3121-3128.