

地沟油甄别检测技术研究进展

石亚新¹, 葛武鹏^{1,*}, 吴小勇², 耿 炜³, 杨 静⁴, 袁亚娟³

(1.西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100; 2.咸阳市食品药品检测检验中心, 陕西 咸阳 712000;
3.咸阳市产品质量监督检验所, 陕西 咸阳 712000; 4.杨凌质量技术监督检测检验所, 陕西 杨凌 712100)

摘 要: 地沟油主要来源于餐厨废油、煎炸废油和动物废油脂, 其成分复杂、有毒物质多, 会给消费者的身体健康带来极大隐患。由于近年来地沟油事件频发, 打击此类非法犯罪行为已经成为食品安全监管的重点之一, 认定的关键是其准确快速的检测方法。本文简单介绍了地沟油的来源及危害, 深度分析并总结了近5 a来的地沟油检测技术, 包括基于光谱、色谱、电子鼻、电化学分析、免疫及分子生物学等各种方法, 着重评价了一些新兴检测方法, 对地沟油检测方法做出总结和展望, 同时对地沟油工业化利用现状进行了归纳和评价, 为合理化应对地沟油问题提供了参考思路。

关键词: 地沟油; 鉴别; 检测技术; 利用

Advances in Detection Techniques Used for Screening Hogwash Oil

SHI Yaxin¹, GE Wupeng^{1,*}, WU Xiaoyong², GENG Wei³, YANG Jing⁴, YUAN Yajuan³

(1. College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. Xianyang Food and Drug Inspection Center, Xianyang 712000, China; 3. Xianyang Product Quality Supervision and Testing Institute, Xianyang 712000, China;
4. Institution of Inspection of Yangling Bureau of Quality and Supervision, Yangling 712100, China)

Abstract: Hogwash oil is mainly refined from restaurant waste oil, waste frying oil and waste animal fat. Its composition is complex. Consumption of hogwash oil poses potentially serious health risks to consumers due to the presence of many toxic compounds. As hogwash oil incidents occurred frequently in recent years, crackdown on illegal hogwash oil incidents has been one of the key points of food safety regulation. Rapid and accurate detection techniques are of critical importance for the identification of hogwash oil. The origin and harm of hogwash oil are briefly illustrated in this article, and the analytical techniques used in the last 5 years to detect hogwash oil are deeply analyzed, including spectroscopy, chromatography, electronic nose, electrochemical analysis, immunology and molecular biology techniques. In this review, the emphasis is put on some emerging analytical techniques. The current status and future prospects of the detection techniques for hogwash oil are discussed. In addition, the present situation of the industrial utilization of hogwash oil is summarized and evaluated, aiming to provide references and ideas for reasonably addressing the problem of illegal hogwash oil.

Key words: hogwash oil; identification; detection technique; utilization

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201607049

中图分类号: TS227

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 07-0276-06

引文格式:

石亚新, 葛武鹏, 吴小勇, 等. 地沟油甄别检测技术研究进展[J]. 食品科学, 2016, 37(7): 276-281. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201607049. <http://www.spkx.net.cn>

SHI Yaxin, GE Wupeng, WU Xiaoyong, et al. Advances in detection techniques used for screening hogwash oil[J]. Food Science, 2016, 37(7): 276-281. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201607049. <http://www.spkx.net.cn>

近年来, 随着媒体对各地地沟油事件的热频报道, 地沟油问题成为了食品安全问题的焦点。有报道称^[1-2], 2014年台湾“地沟油”事件在国内外食品行业中引起轩然大波, 造成了极其恶劣的社会影响。此外, 2013年9月

由中华人民共和国公安部督办的江苏省新型“地沟油”案件正式开审, 7家北京企业涉入其中, 波及范围甚广。类似这样的事件层出不穷, 并且在民间持续发酵, 甚至过分夸大, 引起了政府部门的高度重视, 2010年国务院

收稿日期: 2015-08-05

基金项目: 陕西省科技攻关项目 (K336021201)

作者简介: 石亚新 (1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品科学。E-mail: 18149232957@163.com

*通信作者: 葛武鹏 (1965—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为食品科学。E-mail: josephge@sina.com

发布了《国务院办公厅关于加强地沟油整治和餐厨废弃物管理的意见》，要求各地开展“地沟油”专项整治行动。2011年中华人民共和国卫生部组织全国相关领域的专家、学者和技术人员开展了大规模的地沟油检测技术的联合攻关研究，先后征集和验证的地沟油检测方法达到300多种，包括红外光谱、紫外光谱、原子光谱等光谱方法，气相色谱、液相色谱等色谱方法以及核磁共振，电子鼻、电子舌等气滋味谱方法。2012年初步确定了4个检测方法，3个筛查方法，但是由于地沟油来源及成分的复杂性和精炼工艺的差异性，至今未确定各方公认的鉴别检测方法，而筛选出的7种方法还需要进一步验证和完善，确定其有效性和准确性。

相关专家指出^[2]，要有效杜绝地沟油流向餐桌，在完善国家标准的同时，还需从地沟油的原料源头、流通和终端使用等多渠道加强监管。所有的餐厨废油都应有合理的处理通道，对合理化利用的地沟油供货的渠道必须严格控制，地沟油的流向要建立可追溯系统，这样才能从一定程度上够抑制地沟油回流餐桌的现象。对地沟油的管理应该进行资源化利用，疏堵结合，地沟油并非一无是处，可以变废为宝，作为工业化能源加以利用，实现其真正的价值。本文对近5 a来基于多种技术应用的地沟油检测方法进行综述分析评价，比较不同方法之间的优势与不足，为后续的地沟油检测方法的改进完善，形成标准梳理思路，并简述了地沟油工业化生产利用现状，为地沟油资源化利用提供理论支撑。

1 地沟油来源及危害

1.1 地沟油定义及来源

地沟油成分复杂，来源千差万别，到目前为止还没有形成统一的地沟油定义。较为科学的分类方法是地沟油分为三类^[3-5]：狭义地沟油，也称餐厨废油（restaurant waste oil），是指从宾馆、酒楼、食堂等餐饮业场所产生的垃圾及排放物（通称泔水）中分离回收并加以提炼的油；煎炸废油（fried waste oil），是指经过反复高温煎炸食品，再被重复使用或往其中添加一些新油后重新使用的油；动物废弃油脂（animal waste oil），是指用各类肉及肉制品加工废弃物（包括肉、内脏、皮）加工提取油。受商业利益驱使，这三类地沟油经过精炼后都有可能被非法添加到正常的食用油中，其检测甄别较为困难。

1.2 地沟油的危害

由于地沟油的来源未知，是一种质量极差缺乏食用安全性的非正常食用油，严防并杜绝其混入食用油中成为技术性难题。地沟油中的亚油酸、亚麻酸等必需脂肪酸和植物甾醇、生育酚等成分含量远远低于正常植物油

脂，营养成分损失严重；地沟油中的饱和脂肪酸、反式脂肪酸和胆固醇含量明显高于正常食用油脂，经常食用会对人体心脑血管造成巨大危害；地沟油在收集过程中会混入洗涤剂成分（十二烷基苯磺酸钠），十二烷基苯磺酸钠是一种亲油又亲水的中等毒性物质，具有致癌作用；此外，地沟油在炼制时，卫生条件极差，其盛装容器一般使用非食用型塑料，在阳光照射下，其有毒的低聚物、单体、增塑剂、高分子化合物和铅、镉、砷等重金属会溶入油脂中，严重危害人体消化系统和神经系统^[4]；对于收集的食物残渣，会含有大量霉菌，其在生长繁殖过程中会产生霉菌毒素二次代谢产物，如黄曲霉毒素、镰刀霉菌毒等生物毒素，其中黄曲霉毒素 B_1 被世界卫生组织国际癌症研究机构（World Health Organization/International Agency for Research on Cancer, WHO/IARC）列为I类致癌物^[5]，对人体的危害极大。而经不法商贩炼制的地沟油又会低价销售给唯利是图的粮油批发商或不正规的小餐饮行业，地沟油便流向消费者的餐桌。由此可见，为保障消费者食用油安全，保证消费者的身心健康，打击“地沟油”非法犯罪行为迫在眉睫，亟需实现检测甄别技术突破。

2 地沟油检测技术

2.1 光谱检测技术

2.1.1 红外光谱法

近红外光谱、傅里叶变换红外光谱（fourier transform infrared spectroscopy, FTIR）、全反射红外光谱（attenuated total reflection, ATR）等分析技术是一种新型的定性、定量分析技术，以其快速、简单、无损分析等优点逐渐广为关注。基于此，目前红外光谱技术已被用于食用油脂质品质检测、真伪鉴别、地沟油鉴别、掺杂定量等方面。

谢梦圆等^[6]利用近红外光谱法对食用油和地沟油进行了检测分析发现，食用油的885 nm波长光谱强度值与897 nm波长光谱强度值之比大于1.4，而地沟油小于1.4，通过这个比值差异可以区分这两类油。不足之处在于样本量小，油中成分复杂，花生油与地沟油的光谱会相互混淆，需要进一步研究。陈秀梅等^[7]通过近红外光谱透射光谱结合偏最小二乘法（partial least squares, PLS）建立了煎炸油极性组分的快速检测定量模型，在4 963~4 616、5 222~5 037、5 688~5 499 cm^{-1} 波段范围内能够测定煎炸油中的极性组分，实现极性组分的快速测定和监控分析。Zhang Bingfang等^[8]应用近红外光谱技术采集不同比例煎炸老油的透射光谱，通过PLS和人工神经网络（back propagation, BP）分别建立煎炸老油的定量分析模型，两种方法均能实现对煎炸老油的快速鉴

别与定量分析,提高了煎炸老油的检测效率。上述结果均表明近红外光谱技术对煎炸油的快速鉴别与定量分析是完全可行的,但是有一定局限性,仍需要采集大量的煎炸油样品修正模型。

杨永存等^[9]通过采集各类油脂样品的傅里叶变换红外吸收光谱,发现降低地沟油的酸价后,基于FTIR在 $1\,711\sim 1\,745\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰及其形状不能有效鉴别地沟油与食用植物油。而杨冬燕等^[10]研究结果表明基于FTIR在 $1\,120\sim 1\,097\text{ cm}^{-1}$ 波段吸收峰差异可辅助鉴别地沟油与多种食用植物油。孙黛君等^[11]研究结果建立的基于涂膜法FTIR光谱的地沟油掺伪模型识别率达100%,可实现对掺伪地沟油的定性分析。上述结果表明在合适的光谱范围内,傅里叶变换红外光谱法可以作为一种辅助鉴别检测地沟油的方法。如果超出指定的光谱范围,则需要重新评定FTIR检测地沟油的有效性。

He Wenxun等^[12-13]发现反式脂肪酸甘油酯、不饱和度和共轭亚油酸甘油酯在整个地沟油精炼工艺中无法除去,利用ATR红外光谱法探索植物油中3个指标值随加热温度及加热时间的变化情况,最终确定3个指标值可以作为地沟油及精炼地沟油的特异性指标。在此基础上,又通过测定南方地区的植物油以及地沟油和过期植物油中的3个指标值,建立了快速筛查不合格植物油(过期、添加低价油、添加地沟油)的方法。将此法与其他几种检测方法相结合,能够降低误判率,准确判别地沟油类别,探究植物油不合格的原因。由此可见,只有充分了解地沟油中的特征性物质,才能在此基础上探索出准确的鉴别检测地沟油方法。

2.1.2 拉曼光谱法

地沟油成分复杂多变,与正常食用植物成品油勾兑后又具有正常食用植物成品油的成分特性。因此,通过拉曼光谱分析识别指纹性化学基团的思路已经无法鉴别检测地沟油。邓平建等^[14]发现在 532 nm 光源普通及扩展光谱中,精炼地沟油呈现特征形态拉曼谱带,而各种食用植物油无一出现,可以利用这一拉曼谱带鉴定出地沟油。杨冬燕等^[15]在此基础上以大量来源明晰、性质明确的食用植物成品油和精炼地沟油为样品,建立了基于拉曼光谱技术的地沟油筛查方法。上述结果表明,基于拉曼光谱技术得到的指纹图谱可作为鉴别地沟油与植物油,以及检测油脂样品中地沟油掺入量的特征图谱。而拉曼光谱法也成为了筛查地沟油的主要方法之一,用于辅助检测鉴别地沟油。

2.1.3 紫外分光光度法

作为卫生部从315项地沟油检测方案中所确定的3种现场快速检测方法之一,陆仲寅等^[16]通过微型紫外光谱仪和特制的长光程比色皿研制出快速植物油检测仪,并对苏州地区餐饮单位使用的食用油质量进行了检测分

析,表明长程紫外分光光度法能够有效地检测地沟油、煎炸油、火锅红油,盲样准确率达79.28%。不过,该仪器的检测结果假阴性率高,所以只适用于基层食品安全监管部门粗筛食用油,对食用油质量的进一步检测尚需要借助其他仪器完成。

2.1.4 原子吸收法

地沟油在收集与精炼过程中会与各种金属离子接触,大量的金属离子溶入其中。因此,油脂中金属离子含量可作为鉴定地沟油的重要指标。刘波等^[17]采用火焰原子吸收光谱法测定15种食用油脂,结果表明煎炸油和地沟油等 Na^+ 含量远远超过 1.0 mg/kg 。刘婷婷等^[18]分别以折光率、胆固醇含量、脂肪酸成分变化、 Na^+ 含量进行标志物成分检测分析,并通过此4项指标建立一套综合评判分析体系,当餐厨废油中 Na^+ 含量超过 3.0 mg/kg ,且当油样满足其中一项或多项指标则可判定为非正常食用油。由此可见,原子吸收法结合其他指标分析也可作为鉴别地沟油的参考方法。

2.1.5 荧光光谱法

荧光光谱技术主要检测的是植物油中能发生荧光的两大类基团VE和色素,一般通过比较纯植物油和混合油荧光光谱的差异来鉴别地沟油。Sun Yanhui等^[19]利用三维同步荧光光谱结合平行因子法建立滴水油鉴别模型,对训练集样本的判别率和预测集样本的预测鉴别率均达到100%,为后续研究提供了一定基础,但是仍需大量样品验证其结果。Mu Taotao等^[20]利用激光诱导荧光光谱建立了多种食用油和煎炸食用油的荧光光谱数据库,结合神经网络实现了油类识别、地沟油的快速检测,总体识别率高达97.5%。结果表明激光诱导荧光光谱技术具有快速非接触和灵敏度高等优点,与BP神经网络相结合能够实现油类的快速识别,可以成为地沟油快速检测的一种新方法。

2.1.6 核磁共振法

核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)波谱是一种重要的波谱学研究手段,通过对各类油的H-NMR测定,可以得到各类油中双键H的相对含量,由此用作鉴别地沟油和植物油的指标。王永巍等^[21]应用低场核磁共振技术(low field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)测定了不同比例煎炸油的横向弛豫时间 T_2 弛豫图谱,发现煎炸油在 10 ms 处出现了一个特征峰,可通过测定该特征峰面积比例和峰开始时间可定量测出煎炸油掺伪量。许秀丽等^[22]采用布鲁克核磁仪对不同种类植物油和不同来源地沟油做H谱全扫描,总结出12个指标对植物油和地沟油进行鉴别,盲样验证准确率可达到90%。赵婷婷等^[23]应用LF-NMR对多种地沟油样品进行了检测,发现基于油样的LF-NMR弛豫特性,可有效区分8种固态油样和10种液态地沟油,避免假阳性。上述结果均表明低场核

磁共振技术可以较好地识别地沟油、植物油和固体油,对地沟油的鉴别检测具有重要意义。

2.2 色谱检测技术

2.2.1 气相色谱法

地沟油在非法炼制过程中受到复杂环境条件的影响,油脂发生了酸败,产生一系列的具有热挥发性的小分子酸,这些成分将可能在气相色谱图谱上有所反映,形成随其含量变化的特征峰。气相色谱-质谱检测地沟油中特征脂肪酸方法是卫生部推荐的4种检测方法之一,在此基础上,吴惠勤等^[24-25]利用固相微萃取气相色谱-质谱联用(solid phase microextraction gas chromatograph mass spectrometry, SPME-GC-MS)技术研究了油脂内源及外源物质的微量化学成分,发现地沟油含有反式脂肪酸 $trans-C_{18:1}$ 、 $trans-C_{18:2}$,且还含有乙酸、3-丁烯腈、2,5-二甲基吡嗪等特征杂质成分。而后通过对植物油和不同地区地沟油中的成分的对比分析,确定其可作为地沟油鉴别指示成分,并运用此法在卫生部地沟油盲样检测中达到95.5%的准确率。

赵海香等^[26]则根据植物油和地沟油中脂肪酸酯存在方式的不同,利用GC-MS的全扫描模式检出地沟油中含有肉豆蔻酸甲酯($C_{14:0}$)、棕榈酸甲酯($C_{16:0}$)和硬脂酸甲酯($C_{18:0}$)等14种脂肪酸甲酯,得出若植物油样品脂肪酸甲酯种类多、含量高,则可判定为地沟油掺假的结论。此法可以作为地沟油掺假的快速粗筛方法。He Wenxuan等^[27]采用固相萃取(solid phase extraction, SPE)气相色谱氢火焰离子检测器法分析了84个植物油样品和13个地沟油样品中胆固醇含量,测定结果表明当胆固醇含量超过50 $\mu\text{g/g}$ 可判定为疑似地沟油。

李小凤等^[28]采用SPME结合GC-MS技术,对广州市大型湘菜饭店下水道隔油池中的41种地沟油样品和25种市售植物油样品中的挥发性成分进行对比分析,确定了酸类、醚类、芳香类、柠檬烯及大蒜素可作为湘菜类地沟油的判定成分,为鉴别地沟油与植物油掺假等提供了有力的依据。陈晓婷等^[29]建立了热重-气相色谱/质谱联用分析检测技术,结合主成分分析化学计量学方法分析不同来源的回收油样品和正常食用油,发现采用单独一种分析技术均不能实现回收油的有效鉴别,结合两组数据进行主成分分析能够实现全部回收油与正常食用油的区分,体现了联用技术可获取多信息的优势。

2.2.2 液相色谱法

杨晓燕等^[30]建立并验证了用高效液相色谱法测定油类样品中胆固醇含量的检测方法,实验表明该方法准确可靠、回收率良好,对于地沟油的鉴定具有一定的借鉴意义。随后Zhang Zhong等^[31]利用液-液萃取及液相色谱-串联质谱(liquid chromatography tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)测定地沟油中辣椒碱类化合

物(包括辣椒素、二氢辣椒素、合成辣椒素)及丁香酚,检测限分别为0.02、0.03、0.03、0.6 $\mu\text{g/L}$,且在一定的质量浓度范围内线性良好,已被卫生部确定为地沟油的4个仪器检验方法之一。赵琴^[32]和赵灿方^[33]等也分别建立了基于超高效液相色谱快速检测地沟油中辣椒素的方法。由此可见,油中调味品等成分(辣椒素、丁香酚等)为地沟油的鉴别提供了一种新选择。

廖权丰等^[34]利用超高效液相色谱-三重四极杆质谱串联法(ultra performance liquid chromatography combined with electro spray ionization triple quadrupole tandem mass spectrometry, UPLC-MS-MS)测定餐厨废油中黄曲霉毒素 B_1 、 B_2 、 G_1 、 G_2 含量,对餐厨废油中黄曲霉毒素的检测限为0.5 $\mu\text{g/kg}$ 。刘波^[35]通过高效液相色谱分离荧光检测法分析植物油和地沟油中阴离子表面活性剂,常见植物油中阴离子表面活性剂均未检出,这一结论可为地沟油掺入植物油的检测提供参考依据。

Wang Shicheng等^[36]采用液相色谱-大气压化学电离质谱(high performance liquid chromatography atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, HPLC-APCI-MS)方法,分析了15个地沟油和11个食用油样品,结果表明地沟油中存在三亚油酸甘油酯、二亚油酸单油酸甘油酯、二亚油酸单亚麻酸甘油酯、二油酸单亚油酸甘油酯等甘油三酯的5种亚油酰基氧化产物,建立了地沟油和正常食用油的判别模型,确定含有亚油酸环氧化物的甘油三酯(triacylglycerols, TAG)分子可作为地沟油区别于正常油脂的标志成分。

2.2.3 离子色谱法

离子色谱法是分析化学领域中发展较快的方法之一,该法选择性好、灵敏度高、快速和简便等特点成为阴离子分析的首选方法。张咏等^[37]利用离子色谱法测定地沟油样品水萃取液中阴离子组成及含量,在地沟油中能检测出一定量的乙酸根离子,且当食用植物油中掺杂质量分数为5%以上的地沟油时,色谱图上会出现乙酸根离子的峰,可用于鉴别食用植物油是否混掺地沟油。

Zhang Zhong等^[38]采用离子色谱法测定地沟油样品中 Na^+ 和 Cl^- 的含量,发现地沟油中 Na^+ 与 Cl^- 物质的量的比高于4,确定地沟油中 Na^+ 和 Cl^- 的含量及其比例关系可作为判断地沟油的重要依据。晋榕等^[39]随机收集餐馆的废弃粗泔水油作为原料,模拟泔水油的精炼过程进行脱色脱臭处理,利用离子色谱法测定不同精炼过程 Cl^- 浓度变化,且 Cl^- 含量明显高于合格食用油,可方便有效地鉴别泔水油与合格食用油。

2.3 免疫及分子生物学技术

2.3.1 免疫荧光层析试纸条法

李军涛等^[40]建立了快速检测食用油中黄曲霉毒素 B_1 的免疫荧光层析试纸条法,并与LC-MS/MS法作比较得

出免疫荧光层析试纸条法的检测下限为5 $\mu\text{g/L}$, 且荧光免疫层析试纸条法和LC-MS/MS法具有高度的相关性, 对于其他的黄曲霉毒素也具有高度特异性。

2.3.2 普通聚合酶链式反应 (polymerase chain reaction, PCR) 和实时荧光聚合酶链式反应法

地沟油在收集过程中不可避免地会混入动物基因信息, 杨冬燕等^[41]以猪肉、牛肉、羊肉、鸡肉、哺乳动物等动物源性基因及大米物种特异性基因作为靶基因, 采用聚合酶链式反应及实时荧光PCR方法鉴定潲水油, 自制的粗制潲水油样品全部被鉴定为潲水油, 结果表明普通PCR或实时荧光PCR方法可有效鉴定潲水油。杨永存等^[42]在此基础上, 筛选出HOXC5基因片段作为地沟油鉴定的特异性指标, 采用实时荧光PCR方法进行验证, 新建方法能够正确区分正常食用植物油和地沟油样品。上述方法均能有效鉴定潲水油并检测到油中的动物成分, 为地沟油鉴定提供了一种新的思路, 分子生物学技术检测地沟油的方法值得深究。

2.4 电子鼻技术

电子鼻技术是利用气体传感器阵列来测定样品中挥发性气体成分的整体信息, 最后应用化学计量学的统计学方法进行定性定量分析。李靖等^[43]利用PEN3型电子鼻系统分析了高温煎炸过程中大豆色拉油挥发性成分的动态变化规律, 得到了电子鼻系统快速分析辨别煎炸油新鲜程度及品质的方法。杨冬燕等^[44]则是利用电子鼻采集正常植物油和精炼地沟油的气味信息, 并通过数据主成分分析 (principal component analysis, PCA) 和线性判别分析 (linear discriminant analysis, LDA) 进行判定, 表明在不以所有正常植物油为一个整体进行数据分析处理情况下, 电子鼻可以有效识别正常植物油与地沟油。由此可见, 电子鼻可以作为一种快速检测鉴别技术方法, 但仍需要进一步探索与完善电子鼻技术在应用上的缺陷。

2.5 电化学分析技术

食用油属于非电解质, 其萃取水相电导率极低, 而地沟油在回收和提炼的过程会溶入很多金属离子、微生物, 同时油脂变质也会生成酸败和游离产物, 这些都会使电导率升高。高向阳等^[45]通过电化学分析法研究煎炸油中羰基价、pH值和电导率的变化规律为: 羰基价、 H^+ 活度与煎炸时间, H^+ 活度与羰基价之间均存在极显著的相关关系, 电导率与煎炸时间、羰基价的相关程度一般显著。最后建议将pH 4.2作为快速鉴别煎炸大豆油食品品质特性的新型表述参数。刘玉兰等^[46]通过测定不同煎炸时间所取煎炸油样极性组分含量和电导率值, 发现极性组分含量和电导率值之间无显著线性关系。综上所述, 电导率法可用于油脂是否经过煎炸的快速鉴别及煎炸程度的初步鉴别, 但能否应用于煎炸油中极性组分含量的快速测定或应用电导率值表示极性组分含量还需进一步深入研究。

2.6 其他检测技术

当然, 随着检测技术不断先进, 也出现一些有效的、简便的地沟油检测方法。如Xiao Huyong等^[47]利用胆固醇和冰乙酸的反应物与硫酸铁铵生成的紫色化合物能有效抑制双(2,4,6-三氯苯基)草酸酯- H_2O_2 -咪唑化学发光反应的化学机理, 建立了流动注射-化学发光联用检测胆固醇的方法。在优化的实验条件下测定胆固醇的线性范围为 $8.6 \times 10^{-6} \sim 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 检出限 ($\text{S/N}=3$) 为 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。可见该方法具有设备简单、操作方便、灵敏度高、线性范围宽等优点, 适用于实际样品分析。

2.7 感官鉴别法

对于消费者而言, 感官鉴别法是最直接的地沟油判别方法。1) 看颜色, 合格的油是透明状, 而地沟油有多种化学成分, 会混浊和不透明, 瓶底可能还有沉淀。2) 闻气味, 每种油都有独特的气味, 地沟油则不会有正常油脂的香味。3) 尝味道, 正常的油尝起来会有香的味道, 但是地沟油尝起来会酸, 也有苦的味道。4) 听声音, 取油层底部的油一两滴, 涂在易燃的纸片上, 点燃并听其响声, 无声音则说明合格, 否则说明油中含有水分等杂质。5) 问进货渠道, 必要时索要进货发票或查看当地食品卫生监督部门抽样检测报告。

3 结 语

通过对基于多种技术的地沟油检测方法进行分析比较, 不难发现各种检测技术的不断改进完善使得地沟油的检测甄别愈加明晰, 并乐见形成技术突破。除了感官鉴别法外, 快速植物油检测仪和免疫荧光层析试纸条已经能够简单初筛不合格油样, 光谱检测技术、电子鼻和电化学分析技术能够很好地识别植物油和地沟油, 而色谱检测技术和分子生物学技术能够准确分析检测植物油和地沟油中的差异性物质。地沟油虽成分复杂, 精炼程度高, 且每种检测方法或技术侧重点不同, 仅靠单一的检测方法或技术是不能正确甄别的, 但将多种方法或技术综合运用, 其评判的准确度和可信度会大大提高, 与此同时, 还需要建立样本数据库, 扩大检测样本量, 不断探索和完善各种方法和技术, 最终必将形成一套权威的、全面的、各方认可的评判系统, 真正解决地沟油的检测甄别问题。

近年来国内已经有不少地沟油工业化利用的研究, 从根本上变废为宝, 解决地沟油污染问题, 为地沟油合理的资源化利用找到最佳出路, 国外的相关研究有许多可借鉴的方法。比如利用碱催化法、酸催化法、超临界酯交换法和酶催化法将地沟油生产为生物柴油, 应用于航天等行业; 利用皂化原理将地沟油中的三甘油酯与碱反应生成甘油及洗涤皂制备日用洗涤品; 废弃油脂可生

产制备生物破乳剂、乳化剂、润滑剂和表面活性剂,实现废弃油脂的最大利用价值^[48]。政府应对地沟油加工企业实行备案管理,进行正确引导、奖罚分明,严防流入食用油市场。本文通过对地沟油检测方法的归纳整理和总结,由旧及新,帮助后续研究者厘清了思路,为方法突破提供了参考。

参考文献:

- [1] 何艳妮,唐伟卓,赵余庆.地沟油检测方法的研究进展[J].食品研究与开发,2013,34(13):103-106. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2013.13.34.
- [2] 陈兆圆,李方实.地沟油检测方法的研究进展[J].食品研究与开发,2014,35(8):129-132. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2014.08.033.
- [3] 李浩,邓平建,杨冬燕,等.“地沟油”标准物质候选物研制[J].中国公共卫生,2014,30(3):361-363. DOI:10.11847/zgggws2014-30-03-34.
- [4] 吴才武,夏建新.地沟油的危害及其应对方法[J].食品工业,2014,35(3):237-240.
- [5] 明双喜,张秀真.“地沟油”的检测鉴定及回收利用概况[J].粮油食品科技,2012,20(4):41-46. DOI:10.3969/j.issn.1007-7561.2012.04.013.
- [6] 谢梦圆,张军,陈哲,等.地沟油的近红外光谱分析鉴别[J].中国油脂,2011,38(12):80-83.
- [7] 陈秀梅,于修焯,王亚鸽,等.基于近红外光谱的煎炸油极性组分定量分析模型构建[J].食品科学,2014,35(2):238-242. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201402046.
- [8] ZHANG B F, YUAN L B, KONG Q M, et al. Rapid discriminating hogwash oil and edible vegetable oil using near infrared optical fiber spectrometer technique[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(10): 2723-2727. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2014)10-2723-05.
- [9] 杨永存,李浩,杨冬燕,等.傅立叶变换红外光谱鉴别“地沟油”的有效性评估[J].现代食品科技,2014,30(1):227-232.
- [10] 杨冬燕,李浩,杨永存,等.基于傅立叶变换红外光谱 $1120\text{cm}^{-1}\sim 1097\text{cm}^{-1}$ 波段吸收峰差异鉴别地沟油[J].中国卫生检验杂志,2014,24(6):765-768.
- [11] 孙黛君,朱旭菲,董晓斌,等.基于涂膜法FTIR光谱的地沟油掺伪定性分析[J].中国粮油学报,2014,29(5):120-123.
- [12] HE W X, HONG G S, FANG R, et al. Research on specific indicators of waste oil[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(1): 76-82. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2015)01-0076-07.
- [13] HE W X, HONG G S, FANG R, et al. Three-index-value method for rapid screening unqualified vegetable oil[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(4): 1001-1009.
- [14] 邓平建,杨冬燕,李浩,等.地沟油拉曼光谱特征形态[J].中国公共卫生,2015,31(4):510-515. DOI:10.11847/zgggws2015-31-04-40.
- [15] 杨冬燕,李浩,杨永存,等.基于拉曼光谱技术的地沟油筛查方法研究[J].中国油脂,2015,40(1):47-54.
- [16] 陆仲寅,刘芳,宗群,等.长程紫外分光光度法快速鉴别地沟油、煎炸油、火锅红油[J].中国食品卫生杂志,2015,27(2):136-139.
- [17] 刘波.火焰原子吸收光谱法测定食用油脂中钠含量[J].理化检验(化学分册),2012,48(12):1444-1445.
- [18] 刘李婷,葛武鹏,张刚亮,等.基于4项指标综合运用的餐厨废油检测与鉴别[J].食品科学,2013,34(24):243-248. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201324051.
- [19] SUN Y H, AN H Y, JIA X L. Rapid identification of hogwash oil by using synchronous fluorescence spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(10): 2726-2729. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2012)10-2726-04.
- [20] MU T T, CHEN S Y, ZHANG Y C, et al. Laser induced fluorescence spectrum characteristics of common edible oil and fried cooking oil[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(9): 2448-2450. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2013)09-2448-03.
- [21] 王永巍,王欣,刘宝林,等.煎炸油掺伪食用植物油的低场核磁共振检测[C]//科学仪器服务民生学术大会论文集.上海:上海理工大学,2011:157-162.
- [22] 许秀丽,任荷玲,李娜,等.核磁共振技术在地沟油鉴别中的应用研究[J].检验检疫学报,2012,22(4):25-31. DOI:10.3969/j.issn.1674-5354.2012.04.008.
- [23] 赵婷婷,王欣,卢海燕,等.基于低场核磁共振(LF-NMR)弛豫特性的油脂品质检测研究[J].食品工业科技,2014,35(12):58-65. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2014.12.003.
- [24] 吴惠勤,黄晓兰,林晓珊,等.SPME/GC-MS鉴别地沟油新方法[J].分析测试学报,2012,31(1):1-6. DOI:10.3969/j.issn.1004-4957.2012.01.001.
- [25] 吴惠勤,黄晓兰,林晓珊,等.SPME/GC-MS鉴别地沟油新方法(III)[J].分析测试学报,2013,31(11):1277-1282. DOI:10.3969/j.issn.1004-4957.2013.11.001.
- [26] 赵海香,任荷玲,许秀丽,等.应用脂肪酸甲酯快速筛选植物油中掺假地沟油[J].食品科学,2014,35(16):148-152. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201416029.
- [27] HE W X, FANG R, LI Y X, et al. Determination of cholesterol content in vegetable oil for rapid screening waste oil[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(3): 394-398.
- [28] 李小凤,王超,汪勇,等.固相微萃取-气相色谱-质谱法对比分析湘菜类地沟油与市售植物油中的挥发性成分[J].现代食品科技,2015,31(3):242-265. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.3.040.
- [29] 陈晓婷,张庆合,李秀琴,等.热重-气相色谱/质谱联用方法鉴别回收油[J].分析化学,2015,43(6):843-848. DOI:10.11895/j.issn.0253-3820.140940.
- [30] 杨晓燕,应洪波,张伟.高效液相色谱法测定油类样品中的胆固醇含量[J].分析仪器,2012(3):85-87. DOI:10.3969/j.issn.1001-232X.2012.03.019.
- [31] ZHANG Z, REN F, ZHANG P, et al. Determination of capsaicinoids and eugenol in waste-edible-oil by liquid-liquid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(11): 1108-1112. DOI:10.1016/j.talanta.2011.11.037.
- [32] 赵琴,胡艺凡,许静,等.固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱快速检测食用油和地沟油中辣椒素和二氢辣椒素[J].分析科学学报,2014,30(6):777-782. DOI:10.13526/j.issn.1006-6144.2014.06.001.
- [33] 赵灿方,邓志芬,李琳,等.地沟油中辣椒素的检测方法研究[J].中国卫生检验杂志,2014,24(18):2630-2636.
- [34] 廖权丰,周芳梅,叶日金.超高效液相色谱-三重四级杆质谱串联法测定餐厨废油中黄曲霉毒素 B_1 、 B_2 、 G_1 、 G_2 的研究[J].中国食品添加剂,2013(5):193-197. DOI:10.3969/j.issn.1006-2513.2013.05.025.
- [35] 刘波.高效液相色谱-荧光法测定植物油和地沟油中阴离子表面活性剂含量[J].食品科学,2013,34(2):209-211.
- [36] WANG S C, FAN J S, WANG Y H, et al. Determination of oxidation products of glycerides in hogwash oil using high performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(5): 741-746.
- [37] 张咏,李莹,蔡春明.离子色谱法鉴别地沟油的应用研究[J].中国粮油学报,2012,27(1):107-110. DOI:10.3969/j.issn.1003-0174.2012.01.023.
- [38] ZHANG Z, WANG L C, LU Y T. Determination of sodium and chloride in hogwash oil and their molar ratio by ion chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(11): 1113-1116. DOI:10.3724/SP.J.1123.2012.08053.
- [39] 晋榕,刘宛宜,刘淼,等.离子色谱法鉴别泔水油与合格食用油研究[J].科学技术与工程,2015,15(2):318-321. DOI:10.3969/j.issn.1671-1815.2015.02.062.
- [40] 李军涛,侯水平,姬泽薇,等.免疫荧光层析试纸条法检测食用油中的黄曲霉毒素 B_1 [J].中国卫生检验杂志,2015,25(7):963-965.
- [41] 杨冬燕,杨小柯,杨永存,等.泔水油聚合酶链式反应鉴定技术研究[J].中国食品卫生杂志,2011,23(3):255-260.
- [42] 杨永存,杨冬燕,李浩,等.实时荧光PCR检测动物源性基因鉴定地沟油[J].中国卫生检验杂志,2013,23(18):3514-3517.
- [43] 李靖,王成涛,刘国荣,等.电子鼻快速检测煎炸油品质[J].食品科学,2013,34(8):236-239. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201308051.
- [44] 杨冬燕,李浩,杨永存,等.基于电子鼻技术的地沟油鉴别研究[J].食品科技,2014(6):311-315.
- [45] 高向阳,司志敏,游新侠,等.电化学分析法快速鉴别煎炸大豆油的食用品质[J].食品科学,2013,34(2):220-223.
- [46] 刘玉兰,王莹辉,张振山,等.电导率法快速检测煎炸油极性组分含量的研究[J].中国粮油学报,2015,30(6):53-56. DOI:10.3969/j.issn.1003-0174.2015.06.011.
- [47] XIAO H Y, CHEN J, WEI G F, et al. Determination of cholesterol in hogwash oil by flow injection chemiluminescence with bis(2,4,6-trichlorophenyl) oxalate-Hydrogen peroxide system[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(3): 432-435. DOI:10.3724/SP.J.1096.2013.20666.
- [48] 杨静,朱毅,于新,等.地沟油检测技术及资源化利用研究进展[J].中国食品学报,2013,13(6):185-190.