

食用油掺伪鉴别技术及模型建立的研究进展

孔令琦, 宋佳琪, 陈林林*, 王 玲, 郑凤鸣, 张佳欣

(哈尔滨商业大学食品工程学院, 哈尔滨 150028)

摘 要: 随着食用油掺伪现象频繁出现, 对食用油的质量控制显得尤为重要, 建立有效的食用油掺伪鉴别体系是保证食用油品质的重要手段。由于食用油掺伪物质复杂多样, 基于传统的理化检测已无法准确实现食用油复杂掺假组分的分析。因此有必要利用现代仪器分析技术手段结合相关数据计量学处理方法建立快速、精准、高效的食用油掺伪鉴别方法。本文综述了色谱分析技术、光谱分析及新型分析技术手段对食用油掺伪的检测, 同时分析了借助化学计量学方法基于食用油组成成分种类及含量差异性而建立的掺伪模型的原理及对模型的国内外应用进展进行了概述, 在此基础上对目前食用油掺伪模型的建立方法提出展望, 以期为食用油品质掺伪鉴别模型的建立提供理论参考。

关键词: 食用油; 掺伪; 检测技术; 化学计量学; 模型

Research progress of edible oil adulteration identification technology and model establishment

KONG Ling-Qi, SONG Jia-Qi, CHEN Lin-Lin*, WANG Ling,
ZHENG Feng-Ming, ZHANG Jia-Xin

(College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

ABSTRACT: With the frequent occurrence of edible oil adulteration, the quality control of edible oil is very important. The establishment of effective edible oil adulteration identification system is an important means to ensure the quality of edible oil. Due to the complexity and diversity of adulterated substances in edible oil, traditional physical and chemical detection has been unable to accurately analyze the complex adulterated components in edible oil. Therefore, it is necessary to establish a fast, accurate and efficient identification method of edible oil adulteration by using modern instrument analysis technology and related data metrology processing method. This paper reviewed the detection research progress of edible oil adulteration by chromatographic analysis technology, spectral analysis technology and new analytical technologies, and analyzed the principle of adulteration model based on the difference of edible oil composition and content by means of stoichiometry, and summarized the application progress of the model at home and abroad. On this basis, this paper prospect the present methods of edible oil adulteration model, in order to provide theoretical reference for the establishment of edible oil adulteration identification model.

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目(LH2020C063)、黑龙江省“百千万”工程科技重大专项(SC2021ZX04B0019)、哈尔滨商业大学 2021 年国家级大学生创新创业训练计划项目(202110240019)

Fund: Supported by the Heilongjiang Provincial Natural Science Foundation of China (LH2020C063), the Heilongjiang Province “Hundreds and Thousands Million” Engineering Science and Technology Major Special Projects (SC2021ZX04B0019), and the Harbin University of Commerce 2021 National College Students Innovation and Entrepreneurship Training Program (202110240019)

***通信作者:** 陈林林, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全生物技术检测。E-mail: chenlin2013@126.com

***Corresponding author:** CHEN Lin-Lin, Ph.D, Associate Professor, Harbin University of Commerce, No.1 Xuehai Street, Songbei District, Harbin 150028, China. E-mail: chenlin2013@126.com

KEY WORDS: edible oil; adulteration; detection technology; stoichiometry; model

0 引言

食用油是人类日常生活膳食结构必不可缺的食品, 可为人体提供维生素、必需脂肪酸和微量营养素等必需营养成分^[1]。但在食用油生产过程中, 某些商家为降低生产成本对食用油进行掺伪导致食用油营养价值降低, 如向高价纯橄榄油和棕榈油中加入低价大豆油、花生油等植物油; 向食用油中非法添加对人体健康不利的香精、香料或“地沟油”等其他工业用油^[2]。由此可知, 掺伪食用油的存在不仅侵犯了消费者权益还对消费者健康造成潜在危害^[3]。因此, 对掺伪食用油的检测和鉴别在食品安全和质量监控领域具有重要意义, 而可靠、快速、无损地检测各种类型的掺伪食用油是必不可缺的。目前, 掺伪食用油的鉴别已从传统的理化检验方法发展到高精度的仪器分析技术。据研究报告, 采用基于掺伪物质种类及含量不同所形成的指纹图谱的光谱法、基于食用油组分中脂肪酸含量及挥发成分的色谱法以及电子鼻、电子舌等新型传感技术均实现了橄榄油、芝麻油、菜籽油、茶油等食用油的掺伪鉴别^[4]。此外, 为了更精准地对掺伪物质进行定性定量分析, 将各项检测技术与计量学方法相结合建立食用油掺伪鉴别模型的方法逐渐被关注。该建立模型方法虽已有相关研究报告, 但目前尚缺少相关检测模型的分析及总结, 因此为了对食用油掺伪检测提供更精准的可参考信息, 有必要对食用油掺伪鉴别模型的建立进行系统地综述。

本文主要介绍了光谱法、色谱法及新型检测技术在食用油掺伪鉴别中的应用, 并总结了主要应用的化学计量法[主成分分析(principal component analysis, PCA)、偏最小二乘回归法(partial least squares regression, PLSR)、聚类分析法(cluster analysis, CA)、判别分析法(discriminant analysis, DA)、神经网络、支持向量机法(support vector machine, SVM)]结合现代分析检测技术建立食用油掺伪模型的研究进展, 以期对食用油掺伪鉴别模型的准确建立提供可参考依据。

1 食用油掺伪鉴别技术

1.1 光谱分析技术

1.1.1 紫外光谱

紫外光谱(ultraviolet spectrum, UV)分析基于不同种类植物油所含脂肪酸种类不同, 导致紫外光谱特征吸收存在一定的差异, 根据特征吸收峰产生位置不同可对食用油进行定性分析。杨晨等^[5]利用该原理, 发现在 268 nm 处花生油及葵花籽油、大豆油、菜籽油、玉米胚油均有特征吸收峰, 而在 280 nm 附近只有花生油无特征吸收峰。因此, 利

用波长 268 和 280 nm 处特征峰对掺假花生油进行定性分析。同样, 吴广臣等^[6]在 200~900 nm 波长下对芝麻油及其他油品进行 UV 扫描, 发现芝麻油在波长 299、291、310 nm 处有 3 个特征吸收峰, 其中波长 299 nm 处为强吸收, 但其他单一油品在此处无吸收, 利用这一差异对芝麻油掺伪检测, 检出限为 0.06 mg/mL。UV 虽具有简单、快速、价格低廉等优点, 但由于食用油组分复杂, 相似结构物质会出现重叠峰等现象, 因此导致分析结果准确性较差。

1.1.2 荧光光谱

荧光光谱(fluorescence spectrum, FS)检测是基于植物油中能够产生荧光的物质, 如脂肪酸含有的 C=O 基团、维生素及类胡萝卜素等, 在一定的激发波长下, 不同的食用油所含荧光物质的种类及含量的不同会导致荧光图谱的差异性, 依据这一原理 FS 在食用油掺伪鉴别领域被应用^[5]。冯苏敏等^[7]采用 FS 对食用油和煎炸油进行鉴定, 发现由于短时煎炸导致维生素 E 含量减少或通过氧化转化成其他物质使得大豆油在激发波长 360 nm 左右的强荧光峰会逐渐消失, 但随着煎炸时间延长, 含 C=O 基团的物质会增加, 从而导致新的荧光峰出现, 且其荧光峰强度不断增大。利用该原理实现了掺煎炸油的大豆油鉴别, 准确率可达 100%。此外, YUAN 等^[8]也根据纯油样品在激发波长 330~550 nm 和发射波长 350~750 nm 范围内固有荧光团的特异性, 实现了不同品牌芝麻油的分类。荧光光谱检测对检测环境要求较高, 检测适用范围较窄, 但与化学计量法或先进的机器算法相结合进行建模可扩大荧光光谱对食用油分析的实际应用。

1.1.3 红外光谱

红外光谱分为近、中、远 3 个光谱区域。而近红外光谱(near infrared spectroscopy, NIR)和中红外光谱在食用油掺伪检测中应用较多。近红外光谱是指波长介于可见区和中红外区之间的电磁波, 其波长范围为 780~2526 nm。NIR 主要对有机分子中含氢基团 X-H 键(X 为 C、O、N、S 等)的倍频和合频吸收。NIR 根据食用油中相应特征吸收基团在近红外吸收光谱出现的位置、吸收强度等信息, 对食用油某些特征组分(如脂肪酸)进行定性分析^[9]。例如, SANCHEZ 等^[10]采用 NIR 预测了橄榄油中所含饱和脂肪酸的种类, 推断出掺杂其他食用油的品种, 其准确率达到 94.8%。相比之下, 中红外区几乎对所有的官能团(特别是 C-H、O-H、N-H 或 C=O 基团)均有吸收, 其借助食用油组分在中红外 4000~1500 cm^{-1} 官能团区域和 1500~400 cm^{-1} 指纹区域可提取的信息可实现食用油的掺伪检测^[11]。这使得集中在中红外区域的傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)可以准确识别测试样品中存在的分子类型, 因此可对掺伪食用油进行鉴别。

例如, NEVES 等^[12]通过对 4000~400 cm^{-1} 谱带的特征信息提取, 较好地实现了掺菜籽油、玉米油、葵花籽油的椰子油鉴定。同样, HAN 等^[13]选取了 1744~721 cm^{-1} 的 7 个谱带, 对其谱带数据进行预处理后结合计量学建模, 对掺伪菜籽油的鉴别准确率为 100%。

红外光谱具有快速、低成本、高重复性和多分析的特点, 但其是建立在光谱和湿化学分析参考值之间的数学模型之上。因此, 应重视并减少参考湿化学方法中的误差, 以开发准确、精确和高效的多变量校正模型。

1.1.4 拉曼光谱

拉曼光谱(Raman spectrum, RS)基于烯烃双键分子在食用油和脂肪结构中的振动可以产生强烈的拉曼散射而用于食用油的分析, 并且所得的单分子谱可用作化合物和混合物的指纹图谱, 从而使得 RS 对于食用油品质的分析及掺伪检测具有重要作用^[14]。CARMONA 等^[15]在 100°C 下, 将纯橄榄油和掺假橄榄油分别在 2800~3100 cm^{-1} 和 800~1800 cm^{-1} 范围内进行光谱检测, 发现加热过程中 3010 cm^{-1} 处所有油中的 C-H 键均降低, 该结果表明 RS 可用于评估不同品种橄榄油的质量。而 VELIOGLU 等^[16]基于食用油中脂肪酸组成的不同, 将光谱数据采集后建立了基于光谱数据二阶导数油品条形码, 该条形码可准确地对食用油种类进行识别, 并进行掺伪鉴别。RS 具有样品前处理要求低、样品损耗少、检测快速等优点, 但由于构成食用组分复杂且结构相似, 而 RS 重叠峰现象较多, 表征特征峰分辨率低的缺点, 使得其对掺伪食用油准确的定性定量识别不够精准。

1.1.5 核磁共振光谱

核磁共振光谱(nuclear magnetic resonance, NMR)技术又分为高分辨率核磁共振光谱(^1H 、 ^{13}C 、 ^{31}P)和低分辨率核磁共振光谱。目前, 高分辨率 ^1H NMR 应用于橄榄油检测较多。PARKER 等^[17]采用 60 MHz ^1H NMR 方法, 对掺入榛子油的橄榄油进行分析, 通过掺假油和纯油光谱图差异性成功进行掺伪鉴别, 掺假量达 13%。BARISON 等^[18]借助 ^1H NMR 法, 基于样品油中脂肪酸链被酯化成共同的甘油部分, 将每种脂肪酸的特征信号与甘油部分信号峰面积之间的关系进行定量, 成功地对大豆、油菜籽、向日葵、玉米、大米和橄榄油中脂肪酸组成进行测定。NMR 可获得整个样品光谱, 避免了长时间的制备和使用有机溶剂, 但基于目前研究发现, NMR 主要局限于对橄榄油的研究应用, 而应用于其他食用油的研究较少。

1.1.6 太赫兹光谱

太赫兹(terahertz, THz)是介于微波和远红外之间的一种电磁波, 它具有电学和光学的双重特性。由于其独特的指纹光谱特征, 太赫兹光谱已成为科学研究中最具活力的领域之一。YIN 等^[19]采用 THz 光谱对 5 种食用油进行分类检测, 通过对 1.68、1.99、2.30 和 2.59 THz 数据进行提取,

建立了检验模型, 模型预测度可达 100%。通过 THz 光谱在 0.2~1.3 THz 内波谱的不同, ZHAN 等^[20]成功地对食用油和脏油进行了定性判别。THz 光谱具有分辨率高、相干性好、能量低、指纹图谱和信噪比高等特点已被大多数研究者应用于食用油检测领域。而在众多研究中, THz 与化学计量学相结合所建立的太赫兹数学被更多地用于准确、快速的食用油品质检测。但目前由于 THz 技术处于新型研究开发阶段, 相关研究信息较少。

1.1.7 二维光谱

二维光谱通过特殊的外部扰动(温度、溶剂等)将交叉峰扩展到第二维。二维谱中出现的交叉峰提供了关于光谱强度变化之间的相似或不同的额外信息。例如, LIU 等^[21]采用溶剂微扰法获得了食用油的二维相关光谱, 成功实现了两组不同产地芝麻油和一组掺有其他植物油的橄榄油分类和掺假检验; YANG 等^[22]建立了采用同步和异步二维近中红外融合光谱对芝麻油掺玉米油进行掺伪鉴别模型建立, 模型校正集和预测集鉴别准确率可达 98%和 100%; 而 GU 等^[23]采用荧光光谱和红外光谱对掺伪花生油进行了准确的掺伪检验。相比于一维光谱, 二维光谱解决了因重叠峰无法准确分析食用油种类的缺点, 为食用油掺伪检测提供更多可能的分析方法。

1.2 色谱与色谱-质谱分析技术

1.2.1 色谱分析

色谱法包括气相色谱法(gas chromatography, GC)和液相色谱法(liquid chromatography, LC), 因分离速度快、样品用量小等优点, 通过对食用油掺伪后所含脂肪酸、甘油三酯、生育酚等特征物质含量及组成变化实现鉴别。GC 通过分析纯油与掺伪油脂脂肪酸含量及组成鉴定食用油掺伪。XING 等^[24]用 GC 对芝麻油掺伪大豆油、菜籽油、葵花籽油、玉米油的混合芝麻油中饱和脂肪酸组成特征进行对比分析, 识别掺伪准确度在 97.27%~100%之间。JABEUR 等^[25]用 GC 测定初级特榨橄榄油中所含反式脂肪酸, 可识别掺伪橄榄油渣油含量, 检出限可达到 5%。LC 是检测食用油掺伪鉴别的常规手段。MEI 等^[26]用高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)根据花生油中 α - γ -生育酚比例范围比率不同进行掺伪鉴别。WANG 等^[27]用 HPLC 对亚麻籽油掺伪玉米油、菜籽油、葵花籽油中所含甘油三酯进行对比分析, 结果表明掺伪玉米油、菜籽油、葵花籽油识别准确率分别为 80.0%、83.5%、80.0%。

1.2.2 色谱-质谱分析

色谱-质谱法具有分析技术成熟、灵敏度高、分离和鉴定可同时进行、应用范围广等优点, 通过对食用油中脂肪酸、微量组分的差异进行鉴定。DRIRA 等^[28]用气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对初级特榨橄榄油所含油酸、亚油酸进行分析, 当果渣橄榄油掺伪量为 1%~20%, 可准确计算掺伪含量。HEIDARI 等^[29]

用 GC-MS 对橄榄油及掺伪猪油中所含肉豆蔻酸甲酯进行分析, 掺伪量在 5%~75%之间呈良好的线性关系。此外, DOU 等^[30]采用液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)对 4 种异黄酮、反式白藜芦醇和芥子酸等特征物质进行定量, 发现微量黄豆苷只存在于山茶油中, 通过特征标记或特定分布成功地实现了山茶油的掺伪鉴别。

1.3 新型检测技术

1.3.1 电子鼻检测技术

电子鼻是基于目标物的挥发性成分采用气体传感器建立响应曲线快速识别气味组成的电子系统^[31]。张井等^[32]采用电子鼻技术对芝麻油及掺伪葵花籽油的混合芝麻油识别鉴定, 电子鼻传感器对芝麻油无机硫化物、有机硫化物有较好的响应, 结合欧氏距离、马氏距离等分析方法验证了特征图谱库的准确性。并且 ROY 等^[33]开发了基于金属氧化物半导体气体传感器的电子鼻系统检测酥油掺伪氯化植物油, 识别率为 90.90%。

1.3.2 电子舌检测技术

电子舌系统由化学传感器阵列、反应容器、测量设备、传感器和数据采集设备以及数据处理和模式识别算法组成。电子舌使用化学传感器与分析物发生反应, 产生可逆的电学性质变化。可测量的电信号被用于进行模式识别和分类。电子舌的化学传感器包括电位型化学传感器、伏安型化学传感器和生物型化学传感器, 而传感器阵列由工作电极、参比电极和辅助电极组成。OLIVERI 等^[34]以合适的室温离子液为电解液, 以微铂电极为工作电极对不同性质或不同地理来源的橄榄油进行伏安扫描, 成功地对不同产地、品种的食用油进行了区分判别。此外, BOUGRINI 等^[35]基于金属氧化物半导体传感器和模式识别技术的伏安式电子舌和电子鼻相结合的方法准确区分了葵花油和掺入不同比例葵花油(10%~70%)的食用精油。电子舌由于使用的大多数化学传感器在处理真实食品样本时遇到显著的基质效应, 因此通常会增加样品前处理步骤, 以便传感器设计成对特定类型样品中的特定分析物起作用。

1.3.3 DNA 检测技术

不同食用油原料所含特征 DNA 均不同且稳定, 将所提取的特征 DNA 利用 PCR 技术扩增, 得到的 DNA 序列可进行食用油的掺伪鉴别。CHENG 等^[36]以 DNA 检测技术识别山茶油掺伪菜籽油、大豆油、棕榈油, 提取油样中 DNA, 用 PCR 技术对筛选出的 3 个引物进行扩增, 取其中一种特异性 DNA, 绘制微量 DNA 浓度回归曲线, 成功进行掺伪鉴别。王德莲等^[37]用 DNA 检测技术对花生油中掺入大豆油和棕榈油进行研究, 棕榈和大豆内源基因的常规 PCR 引物和荧光定量 PCR 探针灵敏度为 0.1 ng。在常规 PCR 反应和荧光定量反应中, 引物和探针的检出限为 10%。DNA 分析是一种灵敏度高、精度高的方法, 可以有效避免同源

物质的干扰, 能够准确判断食用油的掺伪。

1.3.4 光纤传感技术

光纤传感技术是利用外界物理量引起的光纤中传播的光特性参数(如散射、强度、波长、相位、偏振等)变化, 对外界物理量进行测量和数据传输的技术。PUSPITA 等^[38]以石墨烯包覆锥形塑料光纤和多壁碳纳米管光纤传感器测定橄榄油掺伪猪油, 随着掺伪油增加, 折射率增大, 输出强度降低。LIBISH 等^[39]利用长周期光栅检测初级特榨橄榄油掺假葵花油, 可检测出橄榄油中掺假浓度 4%的葵花油。光纤具有体积小、响应快、灵敏度高、不受电磁干扰等优点用于食用油掺伪鉴定。

1.3.5 机器视觉技术

机器视觉主要由图像传感器和计算机两部分组成, 图像传感器可接收检测物的视觉信息, 并将所获取的视觉信息传输给计算机进行数据处理, 完成对目标物的分析检测。而机器视觉技术对食物油掺伪鉴别基于不同植物油所含色素(如叶绿素和胡萝卜素等)含量和种类的不同导致植物油颜色不同的原理, KADIROĞLU 等^[40]通过颜色差异成功地对商业特级初榨橄榄油进行了不同地理来源的等级划分。RASHVAND 等^[41]借助机器视觉技术对掺有大豆油的不同品牌橄榄油进行了掺伪检测, 其准确率可达 100%。目前基于机器视觉技术检测掺伪油的相关研究较少, 这可能是由于机器视觉准确性不高, 对待测环境要求极高所致。因此, 提高对颜色的分辨率以及降低环境对检测的影响是目前机器视觉技术所面临的挑战。

2 基于化学计量法结合检测技术建立食用油掺伪模型

2.1 主成分分析法

PCA 是通过降低数据维数从而排除众多信息共存中相互重叠的信息, 把多个指标转化为少数几个不相关的综合指标的一种多元统计分析方法。黄连琴等^[42]用 PCA 结合 GC 分析油茶籽油、大豆油、玉米油等 10 种植物油的脂肪酸和生育酚组成及含量, 提取 5 个主成分建立油茶籽油掺伪模型, 准确率 92.253%。KAUFMANN 等^[43]通过 PCA 结合 NIR 分析香菜油及掺伪菜籽油、大豆油、棕榈油等混合油所含的不饱和脂肪酸, 提取 3 个主成分建立掺伪模型, 交叉验证准确率分别为 90.7%和 81.5%。PRINSIPAL^[44]用 IR 结合 PCA 建立不可食用塑料掺伪棕榈油模型, 模型相对标准偏差低于 5%。PCA 可消除评价指标之间的相关影响, 减少指标选择工作量, 适用于食用油掺伪鉴别模型的建立。

2.2 聚类分析法

CA 是指根据样本自身的属性, 按照某种相似性或差异性指标来确定样本之间的亲疏关系及其程度对样本进行“同一类聚”。于迎涛等^[45]通过 RS 与 CA 结合建立橄榄油

掺假鉴别模型, 基于脂肪酸含量成功对纯橄榄油和少量掺假橄榄油进行分类, 实现掺伪鉴别。吴静珠等^[46]利用 IR 和 CA 建立的对纯橄榄油、芝麻油和花生油检测模型鉴定率达 100%; 而 SUN 等^[47]基于植物油中挥发性成分和种类的不同采用 GC-MS 及 Ward 聚类分析建模, 对掺入大豆油的芝麻油中挥发物质进行分类, 准确对掺伪芝麻油进行了定量检测。CA 能够准确地获得数据的分布状况, 观察每一簇数据的特征, 集中对特定的聚簇集合作进一步分析, 在食用油检测模型建立中 CA 可以作为其他算法的预处理步骤, 对模型建立具有良好的促进作用。

2.3 偏最小二乘回归法

PLSR 是一种应用于多因变量的多元统计数据分析方法, 可提取自变量成分和因变量成分, 最终得到包含所有原始变量的回归方程。借助 PLSR, 将光谱、色谱等特征图谱信息与油品组成建立线性回归模型, 通过回归模型校正均方根误差(correct root mean square error, RMSEC)和决定系数(R^2)可对模型进行评价。LI 等^[48]通过 PLSR 对经 RS 检测掺入废弃食用油的橄榄油特征图谱信息进行建模处理(RMSEC=0.0503), 检出限为 0.475%。同样, PENG 等^[49]采用 GC 测定 26 个纯种植物油的脂肪酸以及 720 个芝麻油掺伪油样的脂肪酸, 通过 PLSR 建立了芝麻油的掺伪模型 RMSEC 在 1.19%~4.29%之间, 且检出限小于 5%。PLSR 基于因子分析的多元校正分析方法具有很强的提供信息的能力, 因此建立的模型更稳定, 具有强抗干扰能力。

2.4 判别分析法

DA 是一种统计判别和分组技术, 对一定数量样本的一个分组变量和相应的其他多元变量的已知信息, 确定分组与其他多元变量信息所属的样本进行判别分组。HUANG 等^[50]用比色传感器阵列结合 DA 橄榄油挥发性有机化合物并建立掺伪模型, 交叉验证准确率为玉米油 90.7%和大豆油 81.5%。ZHANG 等^[51]采用低频核磁共振法结合 DA 分析玉米油、花生油、菜籽油、大豆油及掺伪煎炸油所含甘油三酯并建立掺伪模型($R^2>0.93$)。TEYE 等^[52]采用 IR 结合 DA 对棕榈油和掺有苏丹染料的棕榈油特征图谱信息进行建模, 识别率均 95%以上。DA 结合食用油检测技术确定判别函数中的待定系数, 并计算判别指标, 确定食用油种类实现对掺伪鉴别。

2.5 支持向量机法

SVM 是一种在特征空间内用某条线或某块面将训练数据集分成两类, 被应用于食用油掺伪鉴别中。章颖强^[53]利用 RS 结合 SVM 对橄榄油特征图谱信息进行建模处理, 鉴别掺伪山茶油、花生油、菜籽油、葵花籽油、大豆油的准确率可达 90%。毕艳兰等^[54]采用 SVM 结合 GC 测定芝麻油中脂肪酸并建模鉴别掺伪棕榈油、大豆油等准确率分别为 100%和 98.7%。SVM 结合食用油检测技术构建掺伪

模型, 准确性和计算效率较高。

2.6 神经网络

2.6.1 卷积神经网络

卷积神经网络(convolutional neural network, CNN)通过过滤器对输入数据执行卷积运算, 并从输入图像中提取高级特征, 汇聚层通过最大汇聚和平均汇聚等方法不断减小网络中的图像大小和计算量, 输入数据经上述处理后再常规全连通层分类。HOU 等^[55]利用 CNN 和低场 NMR 对 11 种不同类型的食用油进行自动分类, 发现基于一维 CNN 的横向松弛衰减信号具有较高的分类能力, 且可在 1 min 内对食用油进行正确分类。同时, HOU 等^[56]又应用 CNN 借助低频 NMR 有效地区分了纯橄榄油和掺有榛子油和葵花油的橄榄油, 在掺伪体积比为 10%~100%范围实现 2 min 快速鉴别。CNN 被应用于食用油检测的最大优点是提高检测效率。

2.6.2 人工神经网络

人工神经网络(artificial neural network, ANN)是一种功能强大的基于机器学习的分类器, 具有非线性映射能力。各种类型的 ANN, 如多层感知器、学习矢量量化和 Kohonen 网络, 已被用于电子鼻数据分类^[57]。KARAMI 等^[58]基于电子鼻检测技术, 对食用油样品的酸度、过氧化氢、茴香胺和毒性进行了测定, 其模型准确率可达 97.3%。目前采用 ANN 建立食用油掺假模型相关研究较少, 该方法还需进一步的研究和完善, 以提供更多可参考的实验数据。

综上, 色谱法、光谱法及新型检测技术等虽已被广泛应用于食用油掺伪检测, 但在从目前研究中发现, 单纯利用检测技术并不能完全实现对掺伪食用油精准高效的分析, 需结合一种或多种化学计量学手段, 如 PCA、CA、PLSR、DA 等进行建模处理, 通过将特征信息进行计量学数据分析, 实现食用油中微量复杂成分掺假的高效、精准分析(如表 1)。

3 结束语

基于不同的检测分析方法及与化学计量学相结合所建立的食用油掺假模型由于其检测原理、检测条件的不同具有各自的检测特点。光谱法基于纯油及掺假油指纹图谱对比及数据提取, 具有高效、快速的优点; 色谱法基于食用油所含特征脂肪酸不同, 具有分离效能高、样品用量小的优点; 新型技术可对油样中色素、DNA、脂肪酸等进行鉴别, 具有高灵敏度、特异性的优点, 例如电子鼻、电子舌等对油品感官数据进行识别分析, 但目前新技术对油样前处理和检测外界环境要求极高, 与化学计量学结合建立的掺伪模型还未完全投入实际应用。日后一些新技术如 DNA 技术、电子舌、电子鼻、光纤技术等将进一步结合实验设计、数据处理、信号解析、化学分类决策等方面。随着新型检测技术发展及理论研究的不断深入, 食用油掺伪检测方法将不断改善, 构建数据库, 以满足食用油品质检验的需求, 有效地保障食品质量的安全。

表 1 基于化学计量法建立食用油掺伪模型的差异性
Table 1 Difference of edible oil adulteration model based on chemometric method

模型种类	适用场景	优点/局限性	具体实例		参考文献
			检测物质	主要实验结果	
PCA-FTIR	样本种类多; 定性鉴别	原理简单、应用广泛; 低掺伪样本鉴别能力差	棕榈油掺伪不可食用塑料	模型低于标准偏差 5%	[44]
CA-FTIR	样本分类; 定性鉴别	原理简单; 计算复杂度较高	苏子油掺伪椰子油	可预测 2%~100% 的掺假油	[59]
PLSR-FTIR	检测指标多元化; 定性鉴别	应用广泛、预测率较高; 非线性分析能力差	芝麻油掺伪大豆油、葵花籽油	可预测 10%~100% 的掺假油	[60]
DA-FTIR	多元指标样本判别分组	原理简单, 分类存在主观性	山茶油掺伪葵花籽油、大豆油、花生油	模型预测值为 100%	[61]
SVM-FTIR	定性鉴别	低掺伪样本鉴别能力较强; 计算复杂度较高	茶油掺伪大豆油、玉米油	模型预测值为 86%	[62]
ANN-FTIR	预测掺伪量	鉴别准确率较高; 计算复杂度较高	橄榄油掺伪花生油、纯菜籽油	模型预测值为 100%	[63]

参考文献

- [1] ZHANG T, LIU YY, DAI ZP, *et al.* Quantitative detection of extra virgin olive oil adulteration, as opposed to peanut and soybean oil, employing led-induced fluorescence spectroscopy [J]. *Sensors*, 2022, 22(3): 1227.
- [2] SALA WA, NOFAL M. Review of some adulteration detection techniques of edible oils [J]. *J Sci Food Agric*, 2021, 101(3): 811–819.
- [3] RIFNA EJ, PANDISELVAM R, KOTHAKOTA A, *et al.* Advanced process analytical tools for identification of adulterants in edible oils-A review [J]. *Food Chem*, 2022, 369: 130898.
- [4] 孙婷婷, 刘剑波, 任佳丽, 等. 茶油掺伪定性鉴别模型的对比分析 [J/OL]. *中国油脂*: 1-11. [2022-08-30]. DOI: 10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.210653
- SUN TT, LIU JB, REN JL, *et al.* Comparative analysis of qualitative identification models for camellia oil adulteration [J/OL]. *China Oils Fats*: 1-11. [2022-08-30]. DOI: 10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.210653
- [5] 杨晨, 于修焯, 王昕, 等. 基于紫外光谱的花生油掺伪检测[J]. *食品科学*, 2012, 33(6): 186–189.
- YANG C, YU XZ, WANG X, *et al.* Ultraviolet absorption spectroscopy for the detection of adulteration in peanut oil [J]. *Food Sci*, 2021, 33(6): 186–189.
- [6] 吴广臣, 赵志磊, 庞艳苹, 等. 掺伪小磨香油定量测定方法的研究[J]. *食品科技*, 2009, 34(6): 270–272.
- WU GC, ZHAO ZL, PANG YP, *et al.* Determination of pure sesame oil content in man-made sesame oil with impurities [J]. *Food Sci Technol*. 2009, 34(6): 270–272.
- [7] 冯苏敏, 孙淑敏, 谢岩黎. 基于同步荧光光谱法对食用油和煎炸油鉴别研究[J]. *粮食与油脂*, 2016, 29(8): 71–75.
- FENG SM, SUN SM, XIE YL. Identification of edible oils and frying oils based on synchronous fluorescence spectroscopy [J]. *Cere Oils*, 2016, 29(8): 71–75.
- [8] YUAN YY, WANG ST, WANG JZ, *et al.* Rapid detection of the authenticity and adulteration of sesame oil using excitation-emission matrix fluorescence and chemometric methods [J]. *Food Control*, 2020, 112: 107145.
- [9] SRINATH K, KIRANMAYEE AH, BHANOT S, *et al.* Detection of palm oil adulteration in sunflower oil using ATR-MIR spectroscopy coupled with chemometric algorithms [J]. *MAPAN*, 2022. DOI: 10.1007/s12647-022-00558-1
- [10] SANCHEZ LE, SANCHEZ RMI, MARINAS A, *et al.* Chemo metric study of an dalusian extra virgin olive oils Raman spectra: Aualit ative and quantitative information [J]. *Talanta*, 2016, 156: 180–190.
- [11] UNCU O, OZEN BA. comparative study of mid-infrared, UV-visible and fluorescence spectroscopy in combination with chemometrics for the detection of adulteration of fresh olive oils with old olive oils [J]. *Food Control*, 2019, 105: 209–218.
- [12] NEVES MDG, POPPI RJ. Authentication and identification of adulterants in virgin coconut oil using ATR/FTIR in tandem with DD-SIMCA one class modeling [J]. *Talanta*, 2020, 219: 121338.
- [13] HAN J, SUN R, ZENG X, *et al.* Rapid classification and quantification of camellia (*Camellia oleifera* Abel.) oil blended with rapeseed oil using FTIR-ATR spectroscopy [J]. *Molecules*, 2020, 25(9): 2036.
- [14] ARSLAN F, AKIN G, KARUK E, *et al.* Rapid detection of authenticity and adulteration of cold pressed black cumin seed oil: A comparative study of ATR-FTIR spectroscopy and synchronous fluorescence with multivariate data analysis [J]. *Food Control*, 2019, 98: 323–332.
- [15] CARMONA MÀ, LAFONT F, JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN C, *et al.* Raman spectroscopy study of edible oils and determination of the oxidative stability at frying temperatures [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2014, 116(11): 1451–1456.
- [16] VELIOGLU SD, ERCIOGLU E, TEMIZ HT, *et al.* Raman spectroscopic barcode use for differentiation of vegetable oils and determination of their major fatty acid composition [J]. *J Am Oil Chem*, 2016, 93(5): 627–635.
- [17] PARKER T, LIMER E, WATSON AD, *et al.* 60 MHz ¹H NMR spectroscopy for the analysis of edible oils [J]. *Trends Anal Chem*, 2014, 57: 147–158.

- [18] BARISON A, PEREIRA SCW, CAMPOS FR, *et al.* A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through ^1H NMR spectroscopy [J]. *Magn Reson Chem*, 2010, 48(8): 642–650.
- [19] YIN M, TANG S, TONG M. Identification of edible oils using terahertz spectroscopy combined with genetic algorithm and partial least squares discriminant analysis [J]. *Anal Methods*, 2016, 8(13): 2794–2798.
- [20] ZHAN H, XI J, ZHAO K, *et al.* A spectral-mathematical strategy for the identification of edible and swill-cooked dirty oils using terahertz spectroscopy [J]. *Food Control*, 2016, 67: 114–118.
- [21] LIU Y, YAO L, XIA Z, *et al.* Geographical discrimination and adulteration analysis for edible oils using two-dimensional correlation spectroscopy and convolutional neural networks (CNNs) [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2021, 246: 118973.
- [22] YANG R, DONG G, SUN X, *et al.* Discrimination of sesame oil adulterated with corn oil using information fusion of synchronous and asynchronous two-dimensional near-mid infrared spectroscopy [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2017, 119(9): 1600459.
- [23] GU HY, SUN YH, LIU SL, *et al.* A feasibility study of the rapid evaluation of oil oxidation using synchronous fluorescence spectroscopy [J]. *Food Anal Methods*, 2018, 11: 3464–3470.
- [24] XING CR, YUAN XY, WU XY, *et al.* Chemometric classification and quantification of sesame oil adulterated with other vegetable oils based on fatty acids composition by gas chromatography [J]. *LWT*, 2019, 108: 437–445.
- [25] JABEUR H, DRIRA M, REBAI A, *et al.* Putative markers of adulteration of higher-grade olive oil with less expensive pomace olive oil identified by gas chromatography combined with chemometrics [J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65(26): 5375–5383.
- [26] MEI F, WANG H, ZHANG Y, *et al.* Fast detection of adulteration of aromatic peanut oils based on alpha-tocopherol and gamma-tocopherol contents and ratio [J]. *LWT*, 2021, 143: 111168.
- [27] WANG J, HAN Y, WANG X, *et al.* Adulteration detection of qinghai-tibet plateau flaxseed oil using HPLC-ELSD profiling of triacylglycerols and chemometrics [J]. *LWT*, 2022, 160: 113300.
- [28] DRIRA M, GUCLU G, PORTOLÉS T, *et al.* Safe and fast fingerprint aroma detection in adulterated extra virgin olive oil using gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry combined with chemometrics [J]. *Food Anal Methods*, 2021, 14(10): 2121–2135.
- [29] HEIDARI M, TALEBPOUR Z, ABDOLLAHPOUR Z, *et al.* Discrimination between vegetable oil and animal fat by a metabolomics approach using gas chromatography-mass spectrometry combined with chemometrics [J]. *J Food Sci Technol*, 2020, 57(9): 3415–3425.
- [30] DOU X, MAO J, ZHANG L, *et al.* Multispecies adulteration detection of camellia oil by chemical markers [J]. *Molecules*, 2018, 23(2): 241.
- [31] 许文娟, 赵晗, 王洪涛, 等. 电子鼻在食品安全检测领域的研究进展 [J]. *食品工业*, 2022, 43(2): 255–260.
- XU WJ, ZHAO H, WANG HT, *et al.* Research progress of electronic nose in the field of food safety detection [J]. *Food Ind*, 2022, 43(2): 255–260.
- [32] 张井, 张维一, 徐静, 等. 电子鼻技术在芝麻油品牌识别及掺假鉴别中的应用 [J]. *食品与发酵工业*, 2017, 43(6): 239–243, 249.
- ZHANG J, ZHANG WY, XU J, *et al.* Electronic nose technology application of adulteration in sesame oil brand recognition and counterfeit detection [J]. *Food Ferment Ind*, 2017, 43(6): 239–243, 249.
- [33] ROY M, HARIHARAN N, MANOJ D, *et al.* Development of metal oxide semiconductor gas sensor based electronic nose system for adulteration detection in ghee [J]. *AkiNik Publ*, 2021, 10(4): 30–38.
- [34] OLIVERI P, BALDO MA, DANIELE S, *et al.* Development of a voltammetric electronic tongue for discrimination of edible oils [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2009, 395(4): 1135–1143.
- [35] BOUGRINI M, TAHRI K, HADDI Z, *et al.* Detection of adulteration in argan oil by using an electronic nose and a voltammetric electronic tongue [J]. *J Sens*, 2014. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/245831>
- [36] CHENG X, YANG T, WANG Y, *et al.* New method for effective identification of adulterated *Camellia* oil basing on *Camellia oleifera*-specific DNA [J]. *Arab J Chem*, 2018, 11(6): 815–826.
- [37] 王德莲, 覃芳芳, 曾国权, 等. PCR 方法检测花生油掺假研究 [J]. *粮食与油脂*, 2014, 27(6): 56–59.
- WANG DL, QIN FF, ZENG GQ, *et al.* Study on detection of adulteration of peanut oil by PCR [J]. *Cere Oils*, 2014, 27(6): 56–59.
- [38] PUSPITA I, IRAWATI N, MADURANI KA, *et al.* graphene-and multi-walled carbon nanotubes-coated tapered plastic optical fiber for detection of lard adulteration in olive oil [J]. *Photonic Sens*, 2022, 12(4): 1–10.
- [39] LIBISH TM, BOBBY MC, LINESH J, *et al.* Detection of adulteration in virgin olive oil using a fiber optic long period grating based sensor [J]. *Laser Phys*, 2013, 23(4): 045112.
- [40] KADIROĞLU P, KOREL F. Chemometric studies on zNose™ and machine vision technologies for discrimination of commercial extra virgin olive oils [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2015, 92(9): 1235–1242.
- [41] RASHVAND M, AKBARNIA A. The feasibility of using image processing and artificial neural network for detecting the adulteration of sesame oil [J]. *AIMS Agric Food*, 2019, 4: 237.
- [42] 黄连琴, 王兴进, 卢宗桂, 等. 基于脂肪酸和生育酚组成的油茶籽油掺假判别可行性分析 [J]. *中国油脂*, 2019, 44(1): 105–109.
- HUANG LQ, WANG XJ, LU ZG, *et al.* Feasibility of adulteration of oil-tea camellia seed oil based on fatty acid and tocopherol compositions [J]. *China Oils Fats*, 2019, 44(1): 105–109.
- [43] KAUFMANN KC, SAMPAIO KA, GARCÍA-MARTÍN JF, *et al.* Identification of coriander oil adulteration using a portable NIR spectrometer [J]. *Food Control*, 2022, 132: 108536.
- [44] PRINSIPAL K. Classification model for detection and discrimination of inedible plastic adulterated palm cooking oil using atr-ftir spectroscopy combined with principal component analysis [J]. *Malays J Anal Sci*, 2021, 25(3): 388–398.
- [45] 于迎涛, 王季锋, 孙玉叶, 等. 采用降温扰动二维相关拉曼光谱鉴别掺假橄榄油 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(12): 3727–3731.
- YU YT, WANG JF, SUN YY, *et al.* Identification of adulterated olive oil by two-dimensional Raman correlation spectroscopy with coming as a

- perturbation factor [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2020, 40(12): 3727–3731.
- [46] 吴静珠, 刘翠玲, 李慧, 等. 近红外光谱技术在食用油种类鉴别及脂肪酸含量检测中的应用[J]. *北京工商大学学报(自然科学版)*, 2010, 28(5): 56–59.
- WU JZ, LIU CL, LI H, *et al.* Application of NIR technology on identifying types and determining main fatty acid content of edible vegetable oil [J]. *J Beijing Technol Bus Univ (Nat Sci Ed)*, 2010, 28(5): 56–59.
- [47] SUN Y, DOU X, YUE X, *et al.* Optimization of headspace SPME GC×GC-TOF/MS analysis of volatile organic compounds in edible oils by central composite design for adulteration detection of edible oil [J]. *Food Anal Methods*, 2020, 13(6): 1328–1336.
- [48] LI Y, FANG T, ZHU S, *et al.* Detection of olive oil adulteration with waste cooking oil via Raman spectroscopy combined with iPLS and SiPLS [J]. *Spectrochim Acta A*, 2018, 189: 37–43.
- [49] PENG D, BI YL, REN XN, *et al.* Detection and quantification of adulteration of sesame oils with vegetable oils using gas chromatography and multivariate data analysis [J]. *Food Chem*, 2015, 188: 415–421.
- [50] HUANG L, WANG M, LIU H. Identification of adulterated extra virgin olive oil by colorimetric sensor array [J]. *Food Anal Methods*, 2022, 15(3): 647–657.
- [51] ZHANG Q, SALEH ASM, SHEN Q. Discrimination of edible vegetable oil adulteration with used frying oil by low field nuclear magnetic resonance [J]. *Food Bioprocess Technol*, 2013, 6(9): 2562–2570.
- [52] TEYE E, ELLIOTT C, SAM-AMOA LK, *et al.* Rapid and nondestructive fraud detection of palm oil adulteration with Sudan dyes using portable NIR spectroscopic techniques [J]. *Food Addit Contam A*, 2019, 36(11): 1589–1596.
- [53] 章颖强. 食用植物油快速检测方法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- ZHANG YQ. Study on rapid detection method of edible vegetable oil [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [54] 毕艳兰, 任小娜, 彭丹, 等. 粒子群最小二乘支持向量机结合偏最小二乘法用于芝麻油质量的鉴别[J]. *分析化学*, 2013, 41(9): 1366–1372.
- BI YL, REN XN, PENG D, *et al.* Particle swarm least squares support vector machine combined with partial least squares method for quality identification of sesame oil [J]. *Chin J Anal Chem*, 2013, 41(9): 1366–1372.
- [55] HOU X, WANG G, WANG X, *et al.* Convolutional neural network based approach for classification of edible oils using low-field nuclear magnetic resonance [J]. *J Food Compos Anal*, 2020, 92: 103566.
- [56] HOU X, WANG G, WANG X, *et al.* Rapid screening for hazelnut oil and high-oleic sunflower oil in extra virgin olive oil using low-field nuclear magnetic resonance relaxometry and machine learning [J]. *J Sci Food Agric*, 2021, 101(6): 2389–2397.
- [57] SANAEIFAR A, ZAKIDIZAJI H, JAFARI A, *et al.* Early detection of contamination and defect in foodstuffs by electronic nose: A review [J]. *Trends Anal Chem*, 2017, 97: 257–271.
- [58] KARAMI H, RASEKH M, MIRZAEI-GHALEH E. Application of the E-nose machine system to detect adulterations in mixed edible oils using chemometrics methods [J]. *J Food Process Pres*, 2020, 44(9): e14696.
- [59] GANDHI K, SHARMA R, SETH R, *et al.* Detection of coconut oil in ghee using ATR-FTIR and chemometrics [J]. *Appl Food Res*, 2022, 2(1): 100035.
- [60] 杨佳, 武彦文, 李冰宁, 等. 近红外光谱结合化学计量学研究芝麻油的真伪与掺伪[J]. *中国粮油学报*, 2014, 29: 114–119.
- YANG J, WU YW, LI BN, *et al.* Study on authenticity and adulteration of sesame oil by near infrared spectroscopy combined with stoichiometry [J]. *J Cere Oils Ass*, 2014, 29: 114–119.
- [61] YE Q, MENG X. Highly efficient authentication of edible oils by FTIR spectroscopy coupled with chemometrics [J]. *Food Chem*, 2022, 385: 132661.
- [62] ZHANG Y, LI T. Three different SVM classification models in tea oil FTIR application research in adulteration detection[C]// *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2021, 1748(2): 022037.
- [63] XU Y, HASSAN MM, KUTSANEDZIE FYH, *et al.* Evaluation of extra-virgin olive oil adulteration using FTIR spectroscopy combined with multivariate algorithms [J]. *Qual Assur Saf Crop Foods*, 2018, 10(4): 411–421.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介



孔令琦, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 3050931946@qq.com



陈林林, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全生物技术检测。

E-mail: chenlinl2013@126.com