

# 离子迁移谱法快速鉴别煎炸老油

帅茜<sup>1,2,3</sup>, 张良晓<sup>1,4,5,6\*</sup>, 李培武<sup>1,2,4,5\*</sup>, 张奇<sup>1,3,4</sup>, 丁小霞<sup>1,2,5</sup>, 张文<sup>1,4,5</sup>, 王照飞<sup>7</sup>

(1. 中国农业科学院油料作物研究所, 武汉 430062; 2. 农业部油料作物风险评估重点实验室, 武汉 430062; 3. 农业部油料作物生物学与遗传改良重点实验室, 武汉 430062; 4. 农业部生物毒素检测重点实验室, 武汉 430062; 5. 农业部油料及制品质量监督检验测试中心, 武汉 430062; 6. 油料所-矽感科技离子迁移谱在油料油品质量安全中应用研究联合实验室, 武汉 430062; 7. 江西春源绿色食品有限公司, 上饶 334700)

**摘要:** **目的** 建立基于离子迁移谱的快速鉴别煎炸老油的鉴别方法。**方法** 油样经正己烷 50 倍稀释、混匀, 进样量为 4.0  $\mu\text{L}$ , 在进样口温度为 170  $^{\circ}\text{C}$ , 迁移管温度为 60  $^{\circ}\text{C}$  的离子迁移谱条件下进行检测, 样品测试时间为 20 s。将采集的油样离子迁移谱图利用化学计量学方法进行分析, 建立煎炸老油鉴别模型。**结果** 运用主成分分析法(PCA)对两类油脂的谱图信息进行分类, 两类油脂能明显分开, 效果良好。采用递归支持向量机法(R-SVM)对煎炸老油建立判别模型, 十折交互检验正确判别率最高达 98.8%。**结论** 本方法无需复杂前处理、检测时间短, 有机试剂用量小, 操作简单快速, 结合化学计量学的分析方法建立的煎炸老油的鉴别模型准确度高, 适用于煎炸老油的快速鉴别, 为我国食用油质量安全监管提供了一种新方法。

**关键词:** 离子迁移谱; 煎炸老油; 化学计量学; 快速鉴别

## Rapid identification of fried oil by ion mobility spectrometry

SHUAI Qian<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Liang-Xiao<sup>1,4,5,6\*</sup>, LI Pei-Wu<sup>1,2,4,5\*</sup>, ZHANG Qi<sup>1,3,4</sup>,  
DING Xiao-Xia<sup>1,2,5</sup>, ZHANG Wen<sup>1,4,5</sup>, WANG Zhao-Fei<sup>7</sup>

(1. Oil Crops Research Institute of the Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China; 2. Laboratory of Risk Assessment for Oilseeds Products (Wuhan), Ministry of Agriculture, Wuhan 430062, China; 3. Key Laboratory of Biology and Genetic Improvement of Oil Crops, Ministry of Agriculture, Wuhan 430062, China; 4. Key Laboratory of Detection for Mycotoxins, Ministry of Agriculture, Wuhan 430062, China; 5. Quality Inspection and Test Center for Oilseeds and Products, Ministry of Agriculture, Wuhan 430062, China; 6. OCRI-Syscan Joint Laboratory of Applications of Ion Mobility Spectrometry on Oilseed and Edible oils, Wuhan 430062, China; 7. Jiangxi Chunyuan Greed Food Company, Shangrao 334700, China)

**ABSTRACT: Objective** To develop a new method for identifying fried oil by ion mobility spectrometry (IMS). **Methods** The oil sample was diluted with hexane at a proportion of 1:50 (v:v), and 4.0  $\mu\text{L}$  of sample

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAK08B03)、国家自然科学基金项目(21205118)、国家农产品质量安全风险评估重大项目(GJFP2014006)、“双打”相关产品检验鉴定方法研究专项(2012104010-4)、江西春源绿色食品有限公司合作研究项目(春科赣 13-6)

**Fund:** Supported by the National Key Technologies R&D Program (2012BAK08B03), the National Natural Science Foundation of China (21205118), National Key Project for Agro-product Quality & Safety Risk Assessment, PRC (GJFP2014006), the Special Fund for “Quality Inspection” Research in the Public Interest (2012104010-4) and the Research Project from Jiangxi Chunyuan Greed Food Company (chunkegan13-6)

\*通讯作者: 张良晓, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 主要研究方向为食品质量与安全、代谢组学、化学计量学。E-mail: liangxiao\_zhang@hotmail.com  
李培武, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为食品、农产品质量与食品安全标准与检测技术研究。E-mail: peiwuli@oilcrops.cn

\*Corresponding author: ZHANG Liang-Xiao, Associate Professor, Oil Crops Research Institute of the Chinese Academy of Agricultural Sciences, No.2 Xudong 2<sup>nd</sup> Road, Wuchang District, Wuhan 430062, China. E-mail: liangxiao\_zhang@hotmail.com  
LI Pei-Wu, Professor, Oil Crops Research Institute of the Chinese Academy of Agricultural Sciences, No.2, Xudong 2<sup>nd</sup> Road, Wuchang District, Wuhan 430062, China. E-mail: peiwuli@oilcrops.cn

was directly detected by IMS at the conditions of the inject temperature of 170 °C and the temperature of drift tube of 60 °C. After 20 s, chemometrics methods were employed for data analysis for effective identification of the two groups of oils. **Results** The two kinds of oils showed a significant difference in PCA score plot, while the correct rate of discriminant model was 98.8% by R-SVM method. **Conclusion** IMS based on rapid identification of fried oil is rapid, simple, reagent-saving and accurate, and it is suitable for rapid identification of fried oil and it provides a reference for the quality and safety of edible oils.

**KEY WORDS:** ion mobility spectrometry; fried oil; chemometrics; rapid identification

## 1 引言

煎炸老油是指反复多次煎炸的食品用油。由于长时间高温加热, 油脂易和水分、空气作用发生水解、氧化等, 致使油脂酸价、羰基价升高, 饱和脂肪酸和反式脂肪酸增多以及产生大量挥发性物质、饱和与不饱和的醛、酮、内酯等物质<sup>[1-6]</sup>。这些物质严重威胁着人类身体健康<sup>[2,7]</sup>。因此, 经过一定时间加热的煎炸油属于废弃油脂, 不可再食用<sup>[8-10]</sup>。近年来, 一些不法商家将不可食用的煎炸老油冒充合格食用油而回流餐桌现象严重。目前针对煎炸老油的检测方法主要有 GC-MS 法<sup>[11]</sup>、近红外法<sup>[6,12]</sup>、电化学法<sup>[2]</sup>、核磁共振法<sup>[13,14]</sup>、原子吸收法<sup>[14]</sup>、薄层色谱法<sup>[15]</sup>、电子鼻法<sup>[4]</sup>、常规理化指标检验法<sup>[16]</sup>等, 检测指标主要为脂肪酸、电导率、重金属离子、油脂挥发物、酸价、过氧化值等。鉴于我国分散经营的特点, 建立高效快速地煎炸老油的鉴别方法对食用油质量安全监管有重大意义。本文通过将离子迁移谱技术与化学计量学方法相结合, 建立了一种基于离子迁移谱技术快速鉴别煎炸老油的方法。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

离子迁移谱 IMS-KS-100(武汉矽感科技有限公司); CLASSIC 漩涡混匀器(意大利 VELP 公司); 样品盒净化仪(武汉矽感科技有限公司); 微量进样针(上海安亭微量进样器厂)。

三甲基吡啶(武汉矽感科技有限公司提供); 正己烷(色谱级, 安徽时联特种溶剂股份有限公司)。

### 2.2 样品

煎炸老油: 27 份, 采自市场各快餐店; 大豆油、

葵花籽油、花生油、菜籽油: 各 7 份, 四种食用油由购自不同产地的种子, 太古全自动家用榨油机(TZC0502K, 佛山)压榨制备。

样品处理方法: 准确移取 100 μL 油样, 正己烷定容至 5 mL, 涡旋 30 s, 待测。

### 2.3 检测条件

经过优化, 离子迁移谱工作条件确定为: 电离源: 脉冲辉光放电; 漂移区电压 300 V/cm; 迁移气流量: 700 mL/min; 载气流量: 300 mL/min; 迁移管温度 60 °C; 进样口温度 170 °C; 迁移管长度 15 cm; 检测时间 20 s; 电离时间 676 ms。

样品检测前, 用三甲基吡啶进行定标, 使其目标峰迁移率  $K_0$  满足  $1.81 \pm 0.005 \text{ cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 离子迁移谱条件优化

考察了进样口温度、进样量、样品测试时间对样品谱图信息的影响。通过对进样口温度(150~200 °C)、进样量(2.0~6.0 μL)、样品检测时间(10~120 s)条件的优化, 最终选择进样口温度 170 °C、进样量 4.0 μL、样品测试时间 20 s 为实验条件, 在此参数配置下可保证油脂样品完整的原始谱图信息。

### 3.2 数据处理

比较了样品谱图和正己烷溶剂谱图。为排除溶剂信号峰干扰, 选取分析时间段 10.33-10.67s 的 10 个离子迁移谱图进行加和, 并采用最大值归一化方法对样品的离子迁移谱进行标准化, 获得数据向量(1×650), 55 个油样的离子迁移谱数据经对数变换和 Pareto 标度化(Pareto scaling)预处理后作为样本谱进行多变量分析。

### 3.3 油样的主成分分析

采用优化的检测条件分别对 27 份煎炸老油和 28 份食用油进行离子迁移谱数据采集, 利用 Matlab Analyst 2.0 数据处理平台<sup>[17]</sup>对两类油脂数据进行 PCA 分析, 结果如图 2 所示。

从图 1 可见, 煎炸老油和合格食用油在三维得分图中有良好的分离度, 能在不同空间各自形成一簇, 说明两类油样的离子迁移谱信息能够通过 PCA 法进行有效鉴别。PCA 法是一种无监督的学习方法, 为更为有效地鉴别煎炸老油, 有必要运用一种有监督的学习方法识别两类油脂指纹图谱。

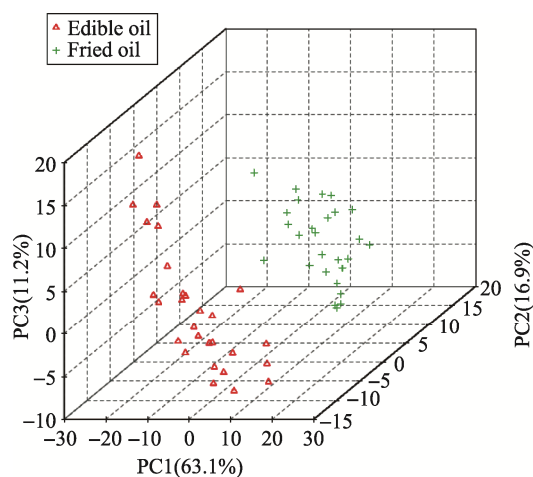


图 1 煎炸老油与食用油的主成分分析得分图

Fig. 1 The PCA score plot for fried and edible oils

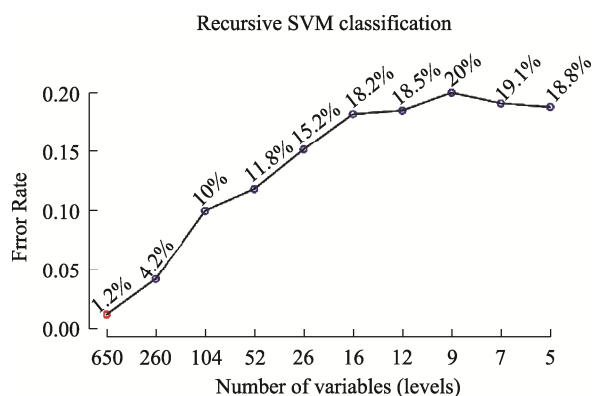


图 2 煎炸老油与食用油的 R-SVM 分类图

Fig. 2 The R-SVM classification for fried and edible oils

### 3.4 煎炸老油的递归支持向量机鉴定模型

为了现实未知油样的鉴别, 采用递归支持向量机法(R-SVM)<sup>[18]</sup>建立了煎炸老油与四种食用油离子迁移谱的判定模型, 其十折交互检验预测结果如图 2 所示。由图 2 可见, 通过利用两类油脂的谱图信息分别进行模型构建后, 模型的误判率随着变量数的增多而呈线性降低, 当变量选取数达到 650 个时, 模型误判率最低至 1.2%, 即正确辨别率为 98.8%。该结果说明基于离子迁移谱的煎炸老油鉴别技术可以有效地识别出煎炸老油。

## 4 结 论

本文研究建立了离子迁移谱法快速鉴别煎炸老油的鉴别技术。无需样品前处理, 仅需 20 s 即可完成油样的离子迁移谱检测, 对煎炸老油的正确辨别率达到 98.8%。该方法操作简单、快速、高灵敏, 结合化学计量学的分析方法, 准确度高, 为我国食用油质量安全监管提供了一种新方法。

### 参考文献

- [1] 陈洁, 何红伟, 王春, 等. 煎炸时间对棕榈油品质和方便面保质期的影响[J]. 粮油加工, 2008, 7: 103-106.  
Chen J, He HW, Wang C, *et al.* Effect of frying time on the quality of palm oil and shelf life of instant noodles [J]. Cereals Oils Proc, 2008, 7: 103-106.
- [2] 陈媛, 陈智斌, 张立伟. 食用油脂安全性及对人体健康的影响[J]. 西部粮油科技, 2001, 26(2): 42-45.  
Chen Y, Chen ZB, Zhang LW. Safety of Edible Oils and Their Effect to Human Health [J]. China Western Cereals Oils Technol, 2001, 26(2): 42-45.
- [3] 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.  
Gao XY, Si ZM, You XX, *et al.* Electrochemical Analysis for Rapid Quality Assessment of Used Soybean Oil [J]. Food Sci, 2008, 7: 220-223.
- [4] 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.  
Li J, Wang CT, Liu GR, *et al.* Fast Detection of Fried Oil Quality by Electronic Nose [J]. Food Sci, 2013, 34(8): 236-239.
- [5] 王同珍, 余林, 邱思聪, 等. 煎炸时间对植物油中脂肪酸含量的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(2): 577-585.  
Wang TZ, Yu L, Qiu SC, *et al.* Effect of frying time on the fatty acids content in vegetable oils[J]. J Food Safe Qual, 2014, 5(2):

- 577–585.
- [6] 王亚鸽, 张静亚, 于修焯, 等. 近红外光谱的煎炸油羰基值检测及监控研究[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(2): 105–114.  
Wang YG, Zhang JY, Yu XZ, *et al.* Determining and Monitoring Carbonyl Value of Frying Oil in Frying Process by Near Infrared Spectroscopy[J]. J Chin Cereals Oils Assoc, 2014, 29(2): 105–114.
- [7] 陈媛, 周晓光. 食用油脂的卫生及对人体健康的影响[J]. 武汉食品工业学院学报, 1997, 2: 36–38.  
Chen Y, Zhou XG. Hygiene of Edible Oils and Their Effect to Human Health[J]. J Wuhan Food Ind Coll, 1997, 2: 36–38.
- [8] 陈锋亮, 魏益民, 钟耕. 大豆油高温煎炸变质过程的研究[J]. 中国油脂, 2006, 31(8): 19–22.  
Chen FL, Wei YM, Zhong G. Deterioration of soybean oil in deep-frying[J]. China Oils Fats, 2006, 31(8): 19–22.
- [9] 韩翠萍, 汤慧娟, 刘洋, 等. 煎炸油加热过程中的品质变化研究[J]. 农产品加工(学刊), 2014, 2: 15–16.  
Han CP, Tang HJ, Liu Y, *et al.* Quality Changes of Frying Oil during the Heating Process[J]. Academic Period Farm Prod Proc, 2014, 2: 15–16.
- [10] 李徐, 刘睿杰, 金青哲, 等. 介电常数在煎炸油极性组份快速检测中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(7): 1918–1922.  
Li X, Liu RJ, Jin QZ, *et al.* The application of dielectric constant in rapid test of total polar compounds in frying oils[J]. J Food Safe Qual, 2014, 5(7): 1918–1922.
- [11] 李晓英, 彭德伟. 餐饮费油与食用植物油品质的 GC-MS 检测[J]. 中国油脂, 2011, 36(4): 74–77.  
Li XY, Peng DW. Quality analysis of cooking waste oil and edible vegetable oil by GC-MS[J]. China Oils Fats, 2011, 36(4): 74–77.
- [12] 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.  
Chen XM, Yu XZ, Wang YG, *et al.* Quantitative Analysis Calibration of Polar Components of Frying Oils Based on Near Infrared Spectroscopy[J]. Food Sci, 2014, 35(2): 238–242.
- [13] 王永巍, 王欣, 刘宝林, 等. 低场核磁共振技术检测煎炸油品质[J]. 食品科学, 2012, 33(6): 171–175.  
Wang YW, Wang X, Liu BL, *et al.* Application of Low-Field Nuclear Magnetic Resonance(LF-NMR) to Analyze Frying Oil Quality[J]. Food Sci, 2012, 33(6): 171–175.
- [14] 唐艳, 熊小莉, 周燕. 火焰原子吸收同时测定煎炸老油中的 Pb、Zn、Cu、Fe[J]. 四川化工, 2013, 16(2): 40–42.  
Tang Y, Xiong XL, Zhou Y. Determination of Pb, Zn, Cu, Fe in Fried Oils by Flame Atomic Absorption Spectrometry[J]. Sichuan Chem Ind, 2013, 16(2): 40–42.
- [15] 尹平河, 潘剑宇, 赵玲, 等. 薄层色谱法快速鉴别泔水油和煎炸老油的研究[J]. 中国油脂, 2001, 29(4): 47–49.  
Yin PH, Pan JY, Zhao L, *et al.* Quick discrimination of ageing frying oil and hogwash oil from good edible vegetable oil with thin layer chromatography[J]. China Oils Fats, 2001, 29(4): 47–49.
- [16] 胡培勤, 张春和, 叶敏, 等. 散装劣质再生油、煎炸老油与合格植物油的鉴别[J]. 现代预防医学, 2006, 33(12): 2461–2462.  
Hu PQ, Zhang CH, Ye M, *et al.* Identification Study of Hogwash Fat in Bulk, Fried Old Oil and Eligibility Vegetable Oil[J]. Mod Prev Med, 2006, 33(12): 2461–2462.
- [17] Xia JG, Mandal R, Sinelnikov IV, *et al.* MetaboAnalyst 2.0-a comprehensive server for metabolomic data analysis[J]. Nucleic Acids Res, 2012, 40: W127–W133.
- [18] Zhang XG, Lu X, Shi Q, *et al.* Recursive SVM feature selection and sample classification for mass-spectrometry and microarray data[J]. BMC Bioinform, 2006, 7: 197–209.

(责任编辑: 赵静)

## 作者简介



帅 茜, 硕士研究生, 主要研究方向为食用油保真与掺伪鉴别技术研究。  
E-mail: shuaiqian3@hotmail.com



张良晓, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 主要研究方向为食品质量与安全、代谢组学、化学计量学。  
E-mail: liangxiao\_zhang@hotmail.com



李培武, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为食品、农产品质量与食品安全标准与检测技术研究。  
E-mail: peiwuli@oilcrops.cn