

# 电子鼻法鉴别食用植物油与地沟油的研究

李浩, 杨冬燕, 杨永存, 张倩, 耿艺介, 邓平建

深圳市疾病预防控制中心, 广东 深圳 518055

**摘要:** 目的 尝试利用电子鼻技术建立一种简便、快速的鉴别食用植物油与地沟油的筛查方法。方法 样品包括采集自各超市的 9 个品种共 103 个正常植物油, 采集自多家餐饮企业的 24 个煎炸废弃油脂, 采集自餐厨垃圾集中处置定点公司的 36 个餐厨废弃油脂, 以及本课题组自主制备的 25 个精炼地沟油。利用电子鼻采集各样品的气味信息, 通过数据主成分分析 (PCA) 和线性判别分析 (LDA) 2 种方法进行分析 and 判定。结果 电子鼻可以相互区分食用植物油、餐厨废弃油脂和精炼地沟油, 无法区分食用植物油和煎炸废弃油脂。结论 本实验结果表明, 经过系列的氧化及劣变过程, 地沟油中的气味分子成分与正常植物油相比已经发生了剧烈的变化。电子鼻技术作为鉴别地沟油的一种新兴手段, 值得更深入的探索和研究。

**关键词:** 电子鼻; 精炼地沟油; 煎炸废弃油脂; 餐厨废弃油脂; 食用植物油

中图分类号: R155.5 文献标识码: A 文章编号: 1004-8685(2015)14-2280-04

## Research on the distinguishing of bio-waste oil and edible vegetable oil with electronic nose

LI Hao, YANG Dong-yan, YANG Yong-cun, ZHANG Qian, GENG Yi-jie, DENG Ping-jian

Shenzhen Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen, Guangdong 518055, China

**Abstract: Objective** To develop a simple and quick screening method to distinguish bio-waste oil from edible vegetable oil with electronic nose. **Methods** The samples included 103 edible vegetable oils of 9 classes from various supermarkets, 24 fried waste oils from various catering enterprises, 36 kitchen waste oils from kitchen waste disposal designated companies and 25 refined bio-waste oils prepared by ourselves. The electronic nose data were collected and interpreted by principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) for analysis and identification. **Results** The electronic nose can distinguish edible vegetable oil, kitchen waste oil and refined bio-waste oil, while can not distinguish edible vegetable oil and fried waste oil. **Conclusion** The results showed that the odor molecules in bio-waste oil are significantly different from those in edible vegetable oil after the oxidation and deterioration processes. As a new method for identification of bio-waste oil, the electronic nose technology is worth further study.

**Key Words:** Electronic nose; Refined bio-waste oil; Fried waste oil; Kitchen waste oil; Edible vegetable oil

电子鼻问世于 20 世纪 90 年代,是由多个性能彼此重叠的气敏传感器和模式识别方法组成的具有识别单一和复杂气味的装置。其工作原理是进入电子鼻的气体样品与传感器发生可逆的物理反应、化学反应,产生电信号,电信号通过放大、数字转换进入信号处理系统和模式识别系统,完成对气体样品的检测、分析和判定。电子鼻与色谱仪、光谱仪、毛细管电泳仪等仪器不同,得到的不是被测样品中某种或某几种成分的定性定量结果,而是样品中挥发成分的整体

信息<sup>[1]</sup>。电子鼻技术凭借其样品无损、检测速度快、操作简单、灵敏度高、重现性好等优点,目前已广泛应用于食品质量控制领域。近年国内外基于电子鼻技术对食用油质量控制、掺假、货架寿命及储藏性等方面的研究也有不少报道<sup>[2-3]</sup>。

从 2009 年起,我国破获的一系列地沟油案件揭示了我国不仅确实存在,而且已经形成了利用地沟油制售“食用油”的黑色产业链和网络<sup>[4]</sup>。地沟油,学名废弃食用油脂,包括餐厨废弃油脂、煎炸废弃油脂、动物废弃油脂等。在我国,无论是从绝对量,还是普遍性而言,餐厨废弃油脂无疑都是地沟油最为主要和固定的来源。更为重要的是,餐厨废弃油脂是目前犯罪团伙用于制售“食用油”最常用和最易得的原料。利用地沟油制售“食用油”的主要模式是:大量收购餐厨

基金项目: 深圳市技术研究开发计划技术攻关项目 (JSGG20120-61508737935); 深圳市科技计划重点项目 (201201008)

作者简介: 李浩 (1981-), 男, 博士, 副主任技师, 主要从事食品卫生检验工作。

通讯作者: 邓平建, E-mail: szdpj2002@163.com

废弃油脂作为原料油,经加热过滤分离得到地沟油毛油,毛油经脱臭、脱酸、脱色制成精炼地沟油(也可统归为地沟油)。这些精炼地沟油因为难以与食用油有效区分开来,所以被批量销往食用油加工企业,或者掺入食用植物油中销往食用油市场及制药企业<sup>[5]</sup>。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 350 多种<sup>[6]</sup>,但由于各种检测方法原理不同,检测效果各异,各具优缺点,至今尚未出现被大家普遍认可的地沟油鉴别方法。

本课题组从深圳市多家餐饮企业回收煎炸废弃油脂,从两家深圳市餐厨垃圾集中处置公司收集多个批次餐厨油脂,并经脱臭、脱酸、脱色制成精炼地沟油,同时收集市场常见的不同油料来源、不同品牌的多种食用植物油,采用主成分分析(PCA)和线性判别分析(LDA)对数据分析处理,建立基于电子鼻的地沟油筛查方法。

## 1 材料与方 法

### 1.1 样品

**1.1.1 食用植物油** 共 103 份,其中包括大豆油 8 份、葵花籽油 6 份、玉米油 8 份、茶籽油 6 份、花生油 32 份、芥花籽油 5 份、橄榄油 14 份、芝麻油 9 份、调和油 15 份,购自深圳各大超市。

**1.1.2 煎炸废弃油脂** 共 24 份,采集自深圳市多家餐饮企业。

**1.1.3 餐厨废弃油脂** 共 36 份,分季节采集自深圳市腾浪再生资源发展有限公司和深圳瑞赛尔环保股份有限公司,均为深圳市餐厨垃圾集中处置定点公司。

**1.1.4 精炼地沟油** 共 25 份,本课题组参考犯罪团

伙供述,确定了地沟油精炼工艺,采用餐厨废弃油脂为原料,经过蒸馏脱臭、吸附脱色、碱炼脱酸,制备而成<sup>[7]</sup>。

**1.2 仪器** 实验采用德国 AIRSENSE 公司的 PEN3 便携式电子鼻系统,该电子鼻包含 10 个金属氧化物传感器阵列。

**1.3 方法** 50 ml 锥形离心管中,每管装 20 ml 样品,用保鲜膜封紧管口,静置 1 h,使其顶部气体成分稳定后,采用顶空采样,进行测量。气体的进样速率为 400 ml/min,载气的速率为 400 ml/min,清洗时间为 100 s,准备进样时间为 10 s,进样扫描时间为 50 s。取 40 s ~ 42 s 处的信号作为分析的时间点,提取数据,用主成分分析(PCA)和线性判别分析(LDA)方法对样品进行分析。

## 2 结 果

**2.1 食用植物油各品种之间的鉴别** 食用植物油各品种之间的 PCA 分析的区分强度显示,其中第一主成分贡献率为 94.8%,第二主成分贡献率为 4.6%。区分强度以 0.500 为分界线,<0.500 表示无法区分,>0.500 表示可以区分,强度越大,区分度越好。从表 1 中可以看出,大豆油、茶籽油、芥花籽油、葵花籽油、玉米油和调和油等油种两两之间均无法区分;橄榄油和除芥花籽油以外的油种区分度良好;芝麻油和除花生油以外的油种区分度良好;花生油和除茶籽油、芥花籽油、芝麻油以外的油种区分度良好。图 1 为食用植物油各品种之间的 LDA 分析,其中除芝麻油和大部分橄榄油可以和其他油种区分以外,其他油种之间区分度均很差,2 个主要成分的贡献率为 54.5%。事实上,电子鼻作为一种简便快速的技术手段在鉴别橄榄油和芝麻油等高价油种品质的研究中得到越来越多的关注<sup>[3]</sup>。

表 1 食用植物油各品种之间的 PCA 分析的区分强度

样品	大豆油	茶籽油	花生油	橄榄油	芥花籽油	葵花籽油	玉米油	调和油
大豆油								
茶籽油	0.404							
花生油	0.576	0.447						
橄榄油	0.771	0.534	0.536					
芥花籽油	0.126	0.000	0.343	0.353				
葵花籽油	0.304	0.284	0.570	0.758	0.018			
玉米油	0.165	0.379	0.617	0.809	0.000	0.098		
调和油	0.038	0.170	0.587	0.757	0.000	0.220	0.202	
芝麻油	0.774	0.723	0.418	0.553	0.709	0.760	0.770	0.732

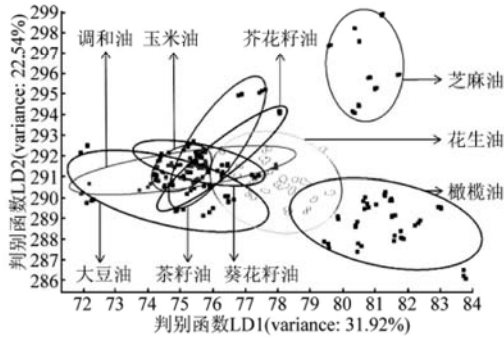


图 1 食用植物油各品种之间的 LDA 分析

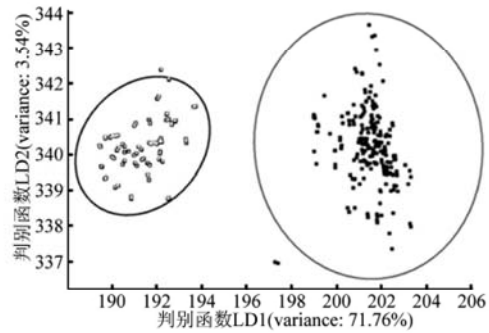


图 2 餐厨废弃油脂(左)和食用植物油(右)的 LDA 分析

**2.2 食用植物油和地沟油数据的 PCA 分析** 表 2 为食用植物油和地沟油的 PCA 分析的区分强度,其中第一主成分贡献率为 91.5%,第二主成分贡献率为 4.9%。从表 2 可见,在食用植物油、煎炸废弃油脂、餐厨废弃油脂和精炼地沟油等 4 种样本中,除食用植物油和煎炸废弃油脂完全无法区分外,其他相互之间区分度均 > 0.5,即可以区分。事实上也符合本文的判断,因为煎炸废弃油脂直接取自各餐饮企业的厨房灶台,均为当天煎炸使用后的剩余油脂,常规理化指标未改变或变化不大。本课题组曾分别检验各样品的透明度、气滋味、色泽、酸价、过氧化值、碘值、折光率、极性物和相对密度等常规指标,除气滋味指标外,基于其他常规指标难以鉴别煎炸废弃油脂与食用植物油<sup>[8]</sup>。本实验结果表明,至少在 PEN3 便携式电子鼻系统的 10 个金属氧化物传感器阵列的条件下,食用植物油和煎炸废弃油脂的区分强度为 0。

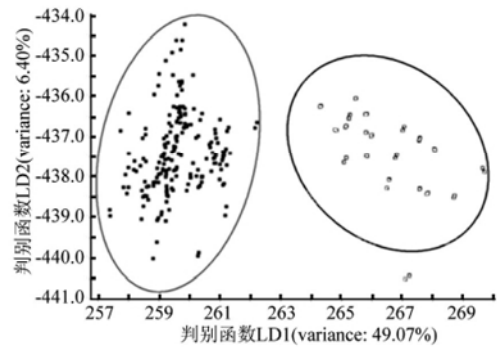


图 3 食用植物油(左)和精炼地沟油(右)的 LDA 分析

表 2 食用植物油和地沟油的 PCA 分析的区分强度

名称	食用植物油	煎炸废弃油脂	餐厨废弃油脂
煎炸废弃油脂	0.000		
餐厨废弃油脂	0.548	0.623	
精炼地沟油	0.659	0.693	0.504

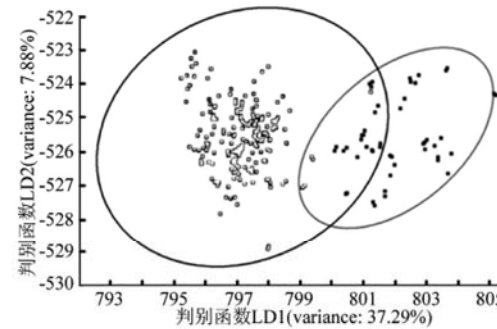


图 4 食用植物油(左)和餐厨废弃油脂(右)的 LDA 分析

**2.3 食用植物油和地沟油数据的 LDA 分析** 分别以食用植物油和餐厨废弃油脂(图 2)、精炼地沟油(图 3)、煎炸废弃油脂(图 4)形成的整体配对建立模式进行 LDA 分析。结果显示食用植物油与餐厨废弃油脂、精炼地沟油都能形成完全不重合的 2 个集合,2 个主要成分的总贡献率分别为 75.3% 和 55.5%。而食用植物油和煎炸废弃油脂的 2 个集合有较大的重合度,第一主要成分贡献率仅为 37.3%。事实上,将 4 种成分同时进行 LDA 分析(图 5)时,可以发现,食用植物油和餐厨废弃油脂、精炼地沟油均可以相互区别,而煎炸废弃油脂和食用植物油无法区分,2 个主要成分的总贡献率为 66.2%。

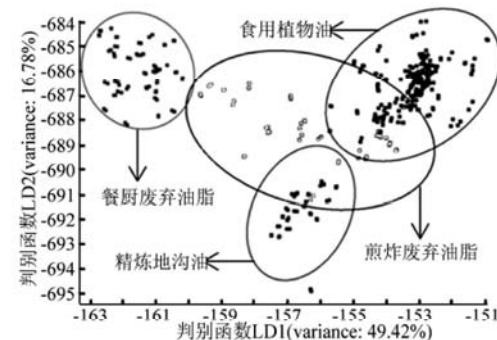


图 5 食用植物油和地沟油的 LDA 分析

### 3 讨论

近年来,国内已有多种方法鉴别地沟油的文献报道,但大多数研究所采集的正常食用植物油样品种类不全、数量有限。本研究在深圳多个超市,收集 9 个植物油品种分不同品牌共 103 份样品。此外,可能是基于获得地沟油的困难,以往大部分研究的地沟油样

品数量较少。部分来自于废油处理公司或工商部门收没,其炼制工艺及初始来源不清楚,甚至不能完全确认其地沟油身份,而来源清楚的地沟油一般是从食堂泔水粗加工后获得,未进行进一步的精炼。本课题组模仿地沟油犯罪团伙利用地沟油制售“食用油”的模式,研究精炼地沟油适用的制备工艺路线及条件,采用收集自深圳政府指定的餐厨废弃物回收公司的餐厨废弃油脂为原料,通过蒸馏脱臭-碱炼脱酸-吸附脱色获得多批次的精炼地沟油样品。这些精炼样品外观、气滋味、色泽、水分及挥发物、酸价等各项质量控制指标量值比较一致,并且具有较好多样性和代表性的内源性成分和外源性成分<sup>[7-8]</sup>。

电子鼻作为一种新兴的检测技术尚不十分成熟。首先,传感器具有选择性和限制性,不可能适应所有检测对象,即没有通用的电子鼻。但大力研究、制作有针对性专用的电子鼻,则能提高检测精度和使用寿命。这也意味着需要加强研制并发展合适的传感器结构和材料。其次,在模式识别系统上亦应多样化。采用某一种模式识别方式可能不能识别或结果不理想,或许采用另外一种模式识别方式或改进模式识别方法以后,则可能获得理想的结果。食品的种类很多,其芳香成分不一样,要求采用多种模式识别与比较,以提高检测精度。此外,检测环境的温湿度变化会使传感器响应特性有所不同。这就要求对电子鼻的传感器周围温湿度严格控制。

本研究结果可以看出,电子鼻可以区分食用植物油和餐厨废弃油脂、食用植物油和精炼地沟油,无法区分食用植物油和煎炸废弃油脂。从原理来看,无论电子鼻的灵敏度有多高,其原理是基于气味来给油脂归类。在食用植物油的种类区分中可以看到,在目前PEN3便携式电子鼻系统的10个金属氧化物传感器阵列的条件下,也只能做到区分出芝麻油和橄榄油,其他油种的重叠度很高而无法区分。煎炸废弃油脂虽然经过一次或数次煎炸,但毕竟是在煎炸当天进行采样,正常油脂中的气味分子不可能完全损失或改

变,因此电子鼻无法区分食用植物油和煎炸废弃油脂。而作为地沟油主要来源的餐厨废弃油脂,根据其产生过程、贮存条件和理化性状推测,酸败、发酵、酶解、微生物和洗涤剂等因素存在着对废弃油脂的再次破坏作用。大量接触氧气、光、热、微生物、促氧化物质及劣变环境,往往自动氧化、光氧化、酶促氧化等交错并行,使得油脂进入加速氧化阶段,导致油脂发生去氢、环化、加成、裂解、聚合等复杂反应产生大量的氧化产物,其中就包含可以产生刺激性气味的醛、酮等。此时油脂中的气味分子已经发生了电子鼻可以进行区别的根本性变化。而精炼地沟油经蒸馏脱臭-碱炼脱酸-吸附脱色等一系列除杂步骤之后,其中产生刺激性气味的物质已经绝大部分被除去,其气味分子的分布既不同于餐厨废弃油脂,也不同于食用植物油。因此,食用植物油、餐厨废弃油脂和精炼地沟油可以通过电子鼻进行相互区别。

本研究结果表明电子鼻技术在地沟油鉴别领域的应用值得更深入的探索和研究。

#### 参考文献

- [1] Miguel P, Laura EG. A 21st century technique for food control: Electronic noses [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 638 (1): 1-15.
- [2] 中华人民共和国最高人民法院, 最高人民检察院, 公安部. 关于依法严惩“地沟油”犯罪活动的通知 [Z]. 2012-02-24.
- [3] Frank R, Nicolae B, Udo W. Electronic nose: current status and future trends [J]. *Chem Rev*, 2008, 108 (2): 705-725.
- [4] Lerma-García MJ, Simó-Alfonso EF, Bendini A, et al. Rapid evaluation of oxidized fatty acid concentration in virgin olive oils using metal oxide semiconductor sensors and multiple linear regression [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57 (20): 9365-9369.
- [5] 邓平建, 李浩, 杨冬燕, 等. 利用“地沟油”制售“食用油”的成本效益分析 [J]. *中国公共卫生*, 2014, 30 (增刊): 15-19.
- [6] 沈雄, 郑晓, 何东平. 餐饮业废弃油脂鉴别检测方法研究进展 [J]. *中国油脂*, 2011, 36 (11): 49-52.
- [7] 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.
- [8] 曹维金, 杨永存, 招辉, 等. 基于常规指标鉴别“地沟油”与食用植物油的有效性评估 [J]. *卫生研究*, 2014, 43 (2): 330-332.

收稿日期: 2014-11-27

(上接第2279页)

### 3 结论

本方法用乙腈和0.1%磷酸组成流动相,实现对5种水果中4-氯苯氧乙酸、氯吡脞、2,4-二氯苯氧乙酸的检测,结果表明本方法操作简单、准确、快速,能够完全满足日常水果检测的需要。

#### 参考文献

- [1] 张德文. 水果及果汁中植物生长调节剂丁酰肼和1,1-二甲基胂的气相色谱测定 [J]. *国外医学: 卫生学分册*, 1991 (3): 183, 153.
- [2] 刘宏程, 林涛, 邵金良, 等. 高效液相色谱测定水果中外源植物激素的快速前处理方法研究 [J]. *分析科学学报*, 2014, 30 (4): 497-500.

- [3] 吴平谷, 谭莹, 张晶, 等. 分级净化结合气相色谱-质谱联用法测定豆芽中10种植物生长调节剂 [J]. *分析化学*, 2014, 42 (6): 866-871.
- [4] 牟艳莉, 郭德华, 丁卓平, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定瓜果中11种植物生长调节剂的残留量 [J]. *分析化学*, 2013, 41 (11): 1640-1646.
- [5] 谢寒冰, 周明莹, 赵海峰, 等. 高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱法同时检测豆芽中的3种外源植物激素残留 [J]. *色谱*, 2014, 32 (5): 493-498.
- [6] 钟冬莲, 丁明, 汤富彬, 等. 高效液相色谱-串联质谱同时测定毛竹笋中4种内源性植物激素 [J]. *分析化学*, 2013, 41 (11): 1739-1743.

收稿日期: 2014-11-27