



轻松鉴别食用油掺假

研究表明，电子自旋共振（ESR）具有快速检测和定量脂质自由基的独特能力，为确保食用植物油未掺假提供了方便而直接的工具。

简介

为了商业利益而在食品中掺假是个日益严重的问题。常见的欺骗消费者以提升利润率的手段是，在正品中掺入更廉价的替代品。采取这种手段的无良商家使用不准确的标签达到以次充好的目的。这种欺诈行为不仅损害消费者满意度及诚信厂家的声誉和业务，有时还可能造成危害身体健康的风险。

在植物油（如菜籽油、葵花籽油、玉米油和橄榄油）中掺入已经用过的类似油品，就是个典型的例子。这些多不饱和油作为更健康的煎炸油替代品越来越受欢迎。然而，含有大量不饱和脂肪酸的植物油极易受热氧化¹。植物油在煎炸时产生的氧化产物可能有聚合物、反式脂肪酸和含有氧基团的化合物，其中许多都对健康有害²。

这种欺诈行为造成的健康风险是众所周知的，因而必须严格监管食用油生产，以保护消费者的健康。然而，高效可靠地检测

常用植物油掺假仍是一个挑战。检测氧化产物的方法虽有很多，但它们往往存在耗时耗力的样品制备过程和灵敏度不足的问题。核磁共振（NMR）技术能实现快速分析且几乎无需制备样品，已被用于鉴别食用植物油掺假，但对许多油品的检测限都很高³。

E由于带有未成对电子的自由基具有独特的磁性，ESR 被认为是检测和定量脂质自由基的有用工具。然而在掺假植物油中，脂质自由基的稳态浓度通常低于该技术的检测限。使用能形成可累积到可检测浓度的更稳定物质的抗磁化合物，可以提高灵敏度⁴。ESR 自旋捕获法已被广泛用于食品中油脂的氧化稳定性研究^{5,6}。 α -苯基- N -叔丁基硝酮（PBN）具有高亲脂性和反应性，是食品油脂分析中最常用的自旋捕获剂。

本研究利用 ESR 自旋捕获法分析食用植物油，以辨别其中是否掺入了废植物油⁷。

试验

材料和样品制备

从当地市场购买市售纯正菜籽油、大豆油、花生油、玉米油和橄榄油的样品。废煎炸油从快餐店获取，主要为菜籽油。在五种市售油样品中掺入不同浓度（1% - 80%）的废煎炸油。将百分废煎炸油样品及每种纯正植物油用作对照。

每种油样取 100 μL 与 20 μL PBN 甲苯溶液在 4 mm 石英管中混合，使得最终 PBN 浓度达到 25 mM。PBN 用作自旋捕获剂，可稳定所产生的自由基，以鉴别是否掺混废煎炸油。

仪器

利用工作频率为 9.85 GHz、配备布鲁克变温控制器的布鲁克 EMXplus-10/12 波谱仪，通过 ESR 在 140°C 分析每种样品。

只有当温度达到 140°C 时，才将试管插入共振腔。在没有光的情况下，每 2 分钟记录一次 ESR 波谱。

统计分析

在优化信噪比后，利用布鲁克的 Xenon 软件计算每种样品的 g 值和超精细耦合常数。ESR 参数的精确度约为 3%。对初始信号强度和掺假比例进行线性回归定量分析。

利用美国油脂化学家学会（AOCS）的方法计算酸值和过氧化值⁴。

结果

废煎炸油的过氧化值远大于市售纯正油，表明废煎炸油中的氢过氧化物含量更高。纯正食用油的酸值一开始很小，但在加热过程中不断增大。极性化合物（包括氧化产物、聚合产物和水解产物）的比例在纯正油中约为 2%，而在废煎炸油中达到 24%。

掺杂废煎炸油的纯正油样品，在高温下的氧化程度更高，体现为更高的自旋加合物信号强度。观测到的信号强度越高，表示废煎炸油的掺混比例越高。

相比市售纯正油，废煎炸油 ESR 分析的初始信号强度和上升速度都更高。掺入高比例废煎炸油的食用油在 2 分钟后信号

强度上升。这是由于废煎炸油中含有受热氧化产物所致。但随着加热的继续，衰减率不断上升，抵消了此后的部分信号强度上升。

通过比较 2 分钟时的信号强度，可准确地提示掺假比例（图 1）。对于供试的五种油，每种油在 2 分钟时测得的初始信号强度，都随着废煎炸油掺混比例的升高而上升。相比掺杂 50% 以上废煎炸油的样品，掺假比例低于 50% 的样品初始信号强度上升速度更快。

植物油中的促氧化剂含量随废植物油掺入量的增加成比例地升高，使得可以通过 2 分钟时的 ESR 信号强度确定掺假比例（图 2）。

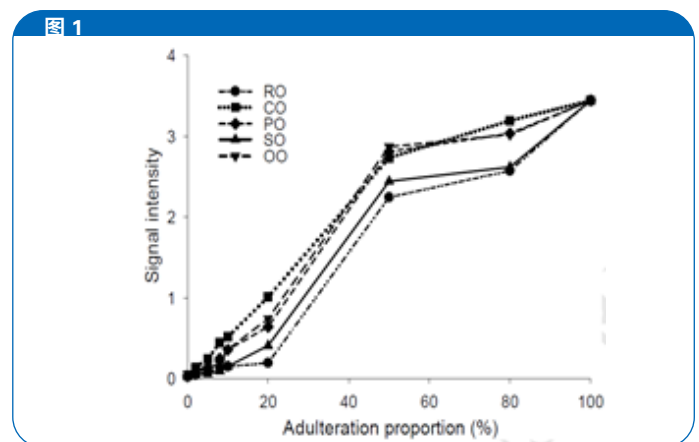


图 1: 掺入不同比例的废煎炸油的食用油 2 分钟时的 ESR 信号强度

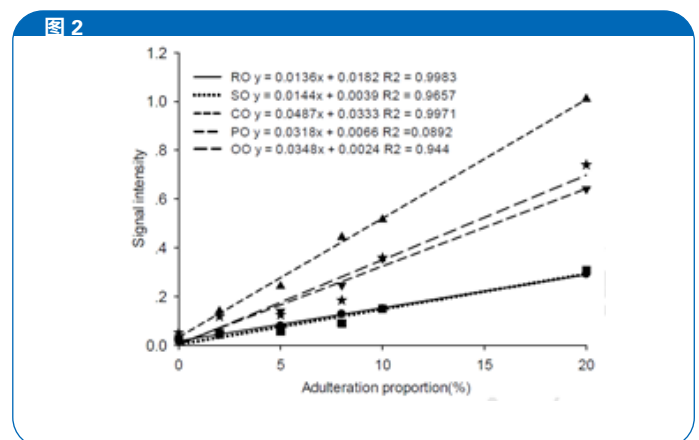


图 2: 2 分钟时的信号强度与废煎炸油掺入比例之间的关系

RO: 菜籽油; CO: 玉米油; PO: 花生油; SO: 大豆油; OO: 橄榄油

结论

本文证明了高度灵敏而可靠的电子自旋共振自旋捕获技术，可用于高效地检测和定量植物油中掺杂的废煎炸油。

由于 ESR 这一方便直接的分析方法能快速提供客观的分析结果，所以它是筛查掺杂废弃油的植物油的新的有效工具。

本文提及的 ESR 自旋捕获技术可用于筛查掺假植物油，从而保护消费者免于健康隐患。

参考文献

- [1] Zhang Q, et al. Chemical alterations taken place during deep-fat frying based on certain reaction products: A review. *Chemistry & Physics of Lipids* 2012;165(6):662-681.
- [2] Yin H, et al. Free Radical Lipid Peroxidation: Mechanisms and Analysis. *International Journal of Advances in Engineering & Technology* 2011;111(10):5944-5972.
- [3] Zhang Q, et al. Discrimination of Edible Vegetable Oil Adulteration with Used Frying Oil by Low Field Nuclear Magnetic Resonance. *Food & Bioprocess Technology* 2013;394 6(9):2562-2570.
- [4] Andersen ML, et al. Analysis of lipid oxidation by ESR spectroscopy. In *Analysis of lipid oxidation* 2005. AOCS Press.
- [5] Jerzykiewicz M, et al. Pro- and Antioxidative Effect of α -Tocopherol on Edible Oils, Triglycerides and Fatty Acids. *Journal of Oil 359 & Fat Industries* 2013;90(6):803-811.
- [6] Ottaviani MF, et al. Electron paramagnetic resonance investigations of free radicals in extra virgin olive oils. *Journal of Agricultural & Food Chemistry* 2001;49(8):3691-3696.
- [7] Chen H, et al. High sensitive and efficient detection of edible oils adulterated with used frying oil by electron spin resonance, *Food Control* (2016), doi: 10.1016/j.foodcont.2016.08.050