

基于异黄酮类标志物的餐厨废弃油脂掺伪食用植物油鉴别

吴晓^{1,2}, 窦心敬^{1,2}, 张良晓^{1,3,4}, 马飞^{1,4}, 王秀嫔^{1,4}, 丁小霞^{1,3}, 张奇^{1,5}, 李培武^{1,3,4,5}

(1. 中国农业科学院油料作物研究所, 湖北武汉 430062) (2. 农业农村部油料作物生物学与遗传育种重点实验室, 湖北武汉 430062) (3. 农业农村部油料产品质量安全风险评估实验室, 湖北武汉 430062) (4. 农业农村部油料及制品质量监督检验测试中心, 湖北武汉 430062) (5. 农业农村部生物毒素检测重点实验室, 湖北武汉 430062)

摘要: 通过分析废弃油脂来源及流通, 以大豆异黄酮类标志物为切入点, 利用磁固相萃取液相色谱串联质谱分析法探究了异黄酮类标志物的热稳定性以及大豆异黄酮在食用植物油和餐厨废弃油脂中的分布。模拟反复加热实验结果表明, 标志物经过 14 h 持续加热, 依然可以检出, 热稳定性相对良好。对芝麻油、菜籽油、茶籽油、花生油、亚麻籽油、大豆油及餐厨废弃油脂中的异黄酮标志物含量测定分析后作聚类分析图, 结果表明通过聚类分析可以将六种食用植物油以及废弃油脂区分开。大豆油中同时含有四种大豆异黄酮, 而餐厨废弃油脂中含有黄豆苷元和染料木素, 以及少量染料木苷, 不含黄豆苷。其他食用植物油不含有或者不同时含有大豆异黄酮类化合物, 利用含量关系可以将餐厨废弃油脂与其他食用油区分开。因此, 黄豆苷元、染料木素可以作为餐厨废弃油脂标志物。以芝麻油为例, 掺伪 5% 餐厨废弃油脂的芝麻油的色谱图中可明显观察到黄豆苷元、染料木素特征峰, 表明该方法可靠有效, 可以为餐厨废弃油脂检测和市场监管提供参考依据。

关键词: 餐厨废弃油脂; 标志物; 异黄酮; 掺伪鉴别

文章编号: 1673-9078(2018)12-204-210

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.12.030

Detection of Plant Oil Adulteration with Restaurant Waste-derived Lipids Based on Isoflavonoids Markers

WU Rao^{1,2}, DOU Xin-jing^{1,2}, ZHANG Liang-xiao^{1,3,4}, MA Fei^{1,4}, WANG Xiu-pin^{1,4}, DING Xiao-xia^{1,3}, ZHANG Qi^{1,5}, LI Pei-wu^{1,3,4,5}

(1. Oil Crops Research Institute of the Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China) (2. Key Laboratory of Biology and Genetic Improvement of Oil Crops, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430062, China) (3. Laboratory of Risk Assessment for Oilseeds Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430062, China) (4. Quality Inspection and Test Center for Oilseeds Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430062, China) (5. Key Laboratory of Detection for Mycotoxins, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430062, China)

Abstract: By analyzing the sources and distribution of waste oil using isoflavonoids in soybean oil as potential markers, the thermal stability of isoflavonoids markers and their distribution in edible vegetable oils and restaurant waste oils were investigated using magnetic solid phase extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry. The results of the simulated repeated heating experiments showed that the markers were still detectable after the 14-h continuous heating, which indicated their reasonably good thermal stability. The analyses of the contents of isoflavonoids markers in sesame oils, rapeseed oils, camellia oils, peanut oils, flaxseed oils, soybean oils and restaurant waste oils showed that six clusters could be separated by hierarchical cluster analysis. The results showed that 4 isoflavonoids including daidzein, genistein, daidzin and genistin co-existed in soybean oils, while only daidzein, genistein and a small amount of genistin were detected in the restaurant

收稿日期: 2018-06-11

基金项目: 国家重点研发计划食品安全关键技术研发重点专项 (2017YFC1601700); 国家自然科学基金委面上项目 (31871886); 国家农产品质量安全风险评估重大专项 (GJFP2018001; GJFP2018015-04); 农业部、财政部专项课题 (CARS-12)

作者简介: 吴晓 (1990-), 硕士, 研究方向: 食用真实性与溯源

通讯作者: 张良晓 (1981-), 博士, 副研究员, 研究方向: 油料特异品质检测与真实性鉴别技术; 李培武 (1961-), 博士, 研究员, 研究方向: 农产品质量安全标准与检测技术

waste oils (with no daidzin). Other edible vegetable oils do not contain or do not simultaneously contain all these soy isoflavones, thus, restaurant waste oil can be distinguished from other edible oils based on the contents of the isoflavones. These results indicate that daidzein and genistein can be selected as markers for restaurant waste oils. Taking sesame oil as an example, the characteristic peaks of daidzein and genistein could be clearly observed in the chromatogram of sesame oil adulterated with 5% restaurant waste oils. Therefore, this method is reliable and effective, and could provide reference for the detection of restaurant waste oils and the market supervision.

Key words: restaurant waste oils; markers; isoflavonoids; adulteration detection

我国是食用油生产和消费大国, 食用油在居民膳食中占据着重要地位, 食用油的质量安全问题一直以来都是政府和消费者高度关注的热点问题。在食用油加工、流通和使用过程中, 餐饮业产生的餐厨废弃油脂(地沟油、泔水油)、煎炸老油等劣质油, 氧化酸败程度较高, 含有许多有害物质如黄曲霉毒素、重金属、表面活性剂、苯并芘、丙烯酰胺、热氧化聚合产物等^[1,2], 若食用会严重损害消费者身体健康。这些劣质油作为废弃油脂, 可以用于发展生物柴油、制造肥皂、表面活性剂等^[3-6]加以回收利用, 不能回收精炼重新投入食用油市场。然而在经济利益的驱使下, 餐厨废弃油脂非法回收并经过一系列加工和精炼回流至餐桌的现象屡禁不止, 并成为了不法商贩牟取高额利润的手段。为了保护消费者身体健康, 维护消费者权益, 探索和发展废弃油脂掺伪鉴别方法尤为重要。

目前废弃油脂鉴别方法的相关报道也很多, 主要分为以下四类。一是基于常规理化指标如酸价、过氧化值、电导率等的方法^[2], 然而废弃油脂在经过严格的精炼和深加工处理后, 通常会在出厂前满足以上这些常规理化指标, 因而该类方法已逐渐不能满足精炼废弃油脂的鉴别。二是基于红外、离子迁移谱、核磁共振等全谱宏观信号并结合化学计量学鉴别模型对废弃油脂进行识别^[7-10], 该类方法建立模型时通常需要较大样本量, 判别时基于概率, 可能出现误判的情况。三是基于废弃油脂外源引入的特征成分进行鉴别分析, 废弃油脂来源复杂, 在回收利用过程中外源引入的潜在残留成分如胆固醇、辣椒素、十二烷基苯磺酸钠、黄曲霉毒素、重金属、氯离子、钠离子、乙酸根离子、香辛料挥发性成分茴香脑等^[2,11-13]可以作为废弃油脂的鉴别指标。四是基于油脂在高温反复利用过程中内源性成分发生的变化, 如反式脂肪酸、甘油三酯热氧化聚合产物等^[14,15]指标。但是废弃油脂在经过高度精炼后, 许多特征性成分可能会被除去, 因而不具有代表性。

餐厨废弃油脂(地沟油)来源复杂, 在回收利用时通常需要集中混合后再加以精炼处理, 决定了其混合油脂的属性。大豆油因其价格优势, 占据了大量市场份额, 备受餐馆经营者的青睐, 是餐饮行业中应用

最普遍的食用油。廉价的大豆油可以降低经营成本, 带来更高的利润, 因此在混合的餐厨废弃油脂中几乎全部含有大豆油的痕迹。本研究旨在探究大豆油中标志物的热稳定性以及大豆异黄酮在食用植物油和餐厨废弃油脂中的分布, 探究异黄酮类标志物在餐厨废弃油脂掺伪鉴别中的应用, 为地沟油等废弃油脂检测和市场监管提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

大豆, 购买于中百超市(湖北武汉), 利用全自动家用榨油机进行榨油。收集得到的大豆毛油, 在 4500 r/min 下离心 5 min, 取上清油液备用。采集芝麻、油菜、茶籽、花生和亚麻籽, 采用实验室自榨方式分别得到 100%纯芝麻油、菜籽油、茶籽油、花生油和亚麻籽油, 所选食用植物油样品具有广泛的代表性。餐厨废弃油脂, 收集来自不同地方的餐厨废弃油脂 15 个, 经过简单的吸附脱色处理。

掺伪油样: 分别向茶籽油、菜籽油、花生油、芝麻油和亚麻籽油中掺入 5% (质量分数) 餐厨废弃油脂, 制备掺伪油样。

制备的油样均置于 4 °C 条件下避光储藏, 以供实验分析用。

1.2 主要仪器设备

全自动家用榨油机, 液相色谱串联三重四极杆质谱(TSQ Quantum Ultra), 美国 Thermo 公司; Milli-Q 超纯水系统; KQ-600B 超声仪; BF-2000 型氮气吹干仪; DB-3 电热板; 旋转蒸发仪; 电子天平等

1.3 试剂

甲醇、正己烷、甲酸均为色谱纯; 醋酸、FeCl₃·6H₂O、石油醚、乙二醇、无水乙醇、乙酸钠均为分析纯; 羧基化多壁碳纳米管购买于南京先丰纳米材料科技有限公司(长度约 30 μm, 直径<8 nm, 羧基含量: 3.86%); 异黄酮类标准品黄豆苷(Daidzin, 纯度≥98%)、染料木苷(Genistin, 纯度≥97%)、黄豆苷

元 (Daidzein, 纯度 $\geq 95\%$)、染料木素 (Genistein, 纯度 $\geq 97\%$) 均购买于 sigma。

1.4 实验方法

1.4.1 标准品溶液的配制

准确称取标准品黄豆苷、黄豆苷元、染料木素和染料木苷各 10.0 mg, 分别用甲醇进行溶解, 定容至 10.0 mL, 即得 1.0 mg/mL 单一标准品储备液, 转移至专用棕色瓶内, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 避光保存; 分别移取 0.1 mL 单一标准品储备液混合, 用甲醇定容至 10.0 mL, 制备 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准贮液转移至棕色瓶中, 封口膜封好保存于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱, 使用时用甲醇稀释成不同浓度梯度的系列标准工作液, 现配现用。

1.4.2 磁性羧基化多壁碳纳米管复合材料 (c-MWCNT-MNPs) 的制备

参考已报道的方法^[16]并稍做调整合成复合材料 c-MWCNT-MNPs。称取 0.2 mg 的羧基化多壁碳纳米管粉末于 50 mL 内含磁搅拌子烧杯中, 加入 1.8 g 乙酸钠和 0.7 g $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 再量取 40 mL 乙二醇倒入其中, 进行磁力搅拌, 搅拌 30 min, 将溶液装入 100 mL 聚四氟乙烯内胆高温反应釜中, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 12 h。待充分反应结束后, 冷却至室温, 将内胆中的上清液弃去, 其残留黑色沉淀物用水来回超声清洗 5 次, 之后再用无水乙醇来回超声洗涤 5 次, 用玻璃瓶收集沉淀物, 在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴下利用旋转蒸发仪进行干燥, 去溶剂, 得到黑色粉末物质即复合材料磁性羧基化多壁碳纳米管, 实验备用。

1.4.3 样品提取

准确称取 0.5 g 待测油样于 10 mL 玻璃试管内, 加入 4.0 mL 正己烷稀释, 混匀, 再加入 5 mg 磁性羧

基化多壁碳纳米管复合材料, 涡旋提取 2 min, 磁吸倒液; 加入 1 mL 石油醚进行杂质淋洗, 磁吸倒液; 用 3 mL 0.02% (V/V) 甲酸无水乙醇溶液洗脱, 超声 6 min, 磁吸, 上清液过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 有机膜, 收集液体, 氮吹浓缩, 用 200 μL 1:1 流动相溶液复溶, 供 LC-MS/MS 分析。

1.4.4 液相色谱质谱分析

液相色谱条件: 色谱柱为 Hypersil Gold C_{18} 反相色谱柱 (100 mm \times 2.1 mm, 3 μm), 流动相 A 0.01% (V/V) 醋酸-甲醇溶液, 流动相 B 0.01% (V/V) 醋酸-水溶液, 流速是 200 $\mu\text{L/min}$, 进样量 10 μL , 柱温 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 梯度洗脱见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Elution program for liquid chromatography

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	5	95
7	25	75
12	45	55
17	50	50
22	60	40
28	95	5
35	5	95
38	5	95

质谱条件: 离子源选用 ESI 源, 选择正离子模式扫描, 喷雾电压为 4000 V, 毛细管温度为 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, 检测方式为 SRM (选择离子扫描) 模式, 鞘气为 30 psi (氮气), 辅助气为 5 arb (氮气), 碰撞气为 1.5 mTorr (氩气), 扫描时间为 0.2 s, 化合物离子对信息如表 2 所示。

表 2 异黄酮类化合物的质谱参数条件

Table 2 LC-MS/MS parameters for isoflavonoid compounds

化合物	保留时间/min	母离子/(m/z)	子离子/(m/z)	碰撞能量/eV	Tube Lens
黄豆苷元	29.62	255	199	30	115
染料木素	30.51	271	153	30	130
黄豆苷	24.98	417	255	30	116
染料木苷	28.50	433	271	30	109

2 结果与分析

2.1 标准曲线的建立及评估

本实验采用外标法进行定量, 每一种化合物选择其最强特征离子 (m/z) 的峰面积与对应浓度拟合回归方程。定量数据处理软件利用 Xcalibur 软件 (Version 2.0.7; Thermo Fisher Scientific, USA), 以每种化合物

的系列标准品浓度为横坐标, 相应峰面积为纵坐标, 绘制对应物质的标准曲线, 得到曲线方程, 通过标准方程计算得出提取液浓度, 最后根据单位换算从而得到植物油中含量。根据信噪比 (S/N) 3 倍和 10 倍分别确定各个化合物的检出限 (Limit of detection, LOD) 和定量限 (Limit of quantitation, LOQ), 线性方程及相关系数、灵敏度等参数如表 3 所示。

表2 异黄酮类化合物标准曲线、相关系数及灵敏度

Table 3 Standard curve, equations coefficients (R²) and sensitivity of isoflavonoid compounds

化合物	线性范围/(μg/kg)	线性方程	相关系数 (R ²)	LOD/(μg/kg)	LOQ/(μg/kg)
黄豆苷元	0.125~2000	Y=20121x+17512	0.998	0.03	0.09
染料木素	0.125~2000	Y=12224x+21919	0.996	0.03	0.09
黄豆苷	0.06~8000	Y=65801x-29701	0.999	0.01	0.03
染料木苷	0.125~8000	Y=11391x-34136	0.999	0.02	0.06

2.2 大豆油中异黄酮类物质的热稳定性研究

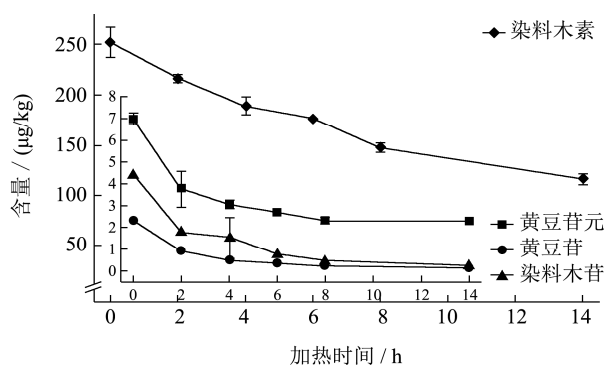


图1 加热时间对大豆异黄酮含量的影响

Fig.1 Effects of heating time on isoflavone contents

前期制备的大豆油样, 分装部分于 100 mL 烧杯中, 放在电热板上于 160 °C 加热, 模拟反复加热过程, 分别经过 0、2、6、10 和 14 h 加热, 在不同时间点各取出其中一部分油样进行编号, 后续实验备用。

分别从不同时间段中准确称取 0.5 g 大豆油样于

10 mL 试管中进行异黄酮类物质的提取分析, 其操作步骤见样品提取部分, 待测样品经 LC-MS/MS 分析, 探究大豆油中异黄酮类物质的热稳定性。异黄酮物质的含量变化如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 在前 2 h 内, 加热对异黄酮含量影响最大, 四种化合物含量明显下降, 而在之后的加热过程中, 尤其是 8~14 h 之间, 异黄酮类物质含量趋向平稳, 表明异黄酮类物质对热相对稳定, 在反复精炼过程中可能不易除尽; 结果表明, 黄豆苷和染料木苷在加热的过程中明显的降低, 可能与糖苷键断裂有关。虽然黄豆苷元和染料木素的含量相对有所降低, 但其含量比之前测定的其他自榨食用植物油中黄豆苷元和染料木素含量高很多, 其他食用植物油不含有黄豆苷元和染料木素或者不同时含有。因此, 黄豆苷元和染料木素可以作为餐厨废弃油脂掺伪鉴别新的标志物, 为鉴别餐厨废弃油脂掺伪提供可靠的依据。

2.3 餐厨废弃油脂中异黄酮类物质定量分析

表4 餐厨废弃油脂中大豆异黄酮类含量

Table 4 Contents of isoflavonoids in waste oils (μg/kg)

餐厨废弃油脂	黄豆苷元	染料木素	黄豆苷	染料木苷
N1	21.2 ^a ±1.0 ^b	70.9±1.6	NF ^c	NF
N2	5.4±0.5	24.0±1.0	NF	0.5±0.1
N3	10.9±0.8	32.9±0.9	NF	NF
N4	11.7±0.6	20.4±0.6	NF	NF
N5	9.5±0.2	24.5±1.4	NF	0.1±0.0
N6	7.3±0.4	21.3±0.5	NF	0.6±0.1
N7	5.8±0.1	18.9±0.4	NF	0.1±0.0
N8	9.0±0.2	10.2±1.1	NF	NF
N9	23.7±1.6	82.2±1.1	NF	0.1±0.0
N10	180.2±1.3	230.5±0.8	NF	NF
N11	221.5±2.6	210.2±1.4	NF	NF
N12	21.0±0.4	47.7±0.8	NF	0.1±0.0
N13	77.1±0.4	193.4±0.6	NF	0.1±0.0
N14	50.0±0.8	148.0±2.8	NF	NF
N15	9.4±0.4	54.1±0.6	NF	0.1±0.0

注: ^a 三次结果平均值, 单位 (μg/kg); ^b 标准偏差 (SD); ^c 未检出。

利用 c-MWNT-MNPs-LC-MS/MS 方法对 15 个餐厨废弃油脂中大豆异黄酮类物质进行定量分析, 每个样品测定三次, 结果取平均值, 并计算标准偏差, 得到餐厨废弃油脂中大豆异黄酮类含量分布情况, 见表 4。

从表 4 中结果可知, 餐厨废弃油脂中黄豆苷元平均含量在 5.4~221.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 染料木素介于 10.2~230.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 黄豆苷和染料木苷含量非常低, 有些甚至检测不到, 这可能是由于在加热过程中, 黄豆苷和染料木苷中糖苷键遭到破坏, 与大豆油中异黄酮类物质热稳定性研究结果一致。进一步比较大豆油和废弃油脂中异黄酮类种类和含量, 大豆油中同时含有四种大豆异黄酮, 而废弃油脂中的黄豆苷元和染料木素含量高, 以及染料木苷少量, 且都不含有黄豆

苷。利用种类和含量关系的差异, 通过检测黄豆苷和染料木苷即可将大豆油和废弃油脂加以区分。其他食用植物油不含有或者不同时含有大豆异黄酮类化合物, 因此黄豆苷元和染料木素可以作为识别餐厨废弃油脂与其他食用植物油新的标志物, 为建立鉴别餐厨废弃油脂掺伪技术提供参考依据。

2.4 聚类分析

为了更直观的反映餐厨废弃油脂与食用植物油聚类效果以及异黄酮类化合物的分布, 本文对废弃油脂异黄酮类含量与其他食用植物油含量数据在代谢组学网络分析平台 MetaboAnalyst 3.0 中进行 HCA 分析, 得到图 2 所示的热图。

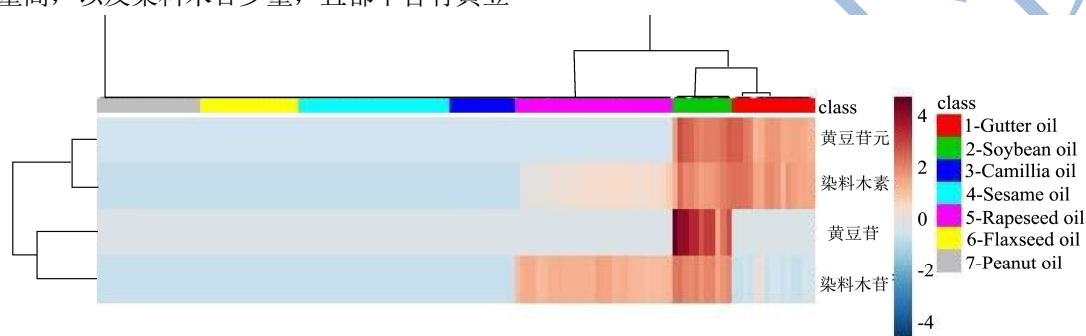


图 2 餐厨废弃油脂与其他食用食用植物油的系统聚类分析热图

Fig.2 Heatmap for restaurant waste oil and edible plant oils

在图 2 中, 可以清晰明了的看到异黄酮类物质在餐厨废弃油脂以及其他食用植物油中的分布。大豆油中含有丰富的异黄酮类成分, 并且黄豆苷元颜色最深, 代表含量最高, 其次是染料木素, 然后是黄豆苷和染料木苷; 而废弃油脂中黄豆苷元和染料木素含量高, 因此以黄豆苷和染料木苷标志物即可将大豆油和餐厨废弃油脂区别开来。在图 2 中 1 号红色与 2 号绿色没有重叠部分, 表示完全分开; 对比其他食用植物油与餐厨废弃油脂, 其他食用植物油中几乎不含有或者含有微量的黄豆苷元或染料木素, 指纹图谱相近; 而餐厨废弃油脂相反, 在图中其他颜色所代表的食用植物油与 1 号红色没有交叉, 这表明餐厨废弃油脂能够完全与其他食用植物油分开, 所以可以将黄豆苷元和染料木素作为餐厨废弃油脂新的标志物, 用于识别食用植物油中餐厨废弃油脂掺伪现象。

2.5 标志物在实际掺伪样品鉴别中的应用

从异黄酮类化合物在废弃油脂中分布及聚类分析得出的结论, 以黄豆苷元和染料木素为废弃油脂标志物, 建立餐厨废弃油脂掺伪鉴别方法。选取茶籽油、花生油、葵花籽油、亚麻籽油和芝麻油作为掺伪对象,

将餐厨废弃油脂分别掺入正常食用食物油中, 其掺伪量为 5%, 油样经过前处理, 供 LC-MS/MS 分析, 每个样品测定三次, 定量分析结果见表 5。

由表 5 可知, 在菜籽油、花生油、茶籽油、亚麻籽油及芝麻油当中掺入 5%餐厨废弃油脂, 都能检出餐厨废弃油脂的标志物, 即黄豆苷元和染料木素, 确证性地鉴别餐厨废弃油脂的掺伪行为, 为打击废弃油脂掺伪现象提供一种检测手段。

在色谱图上可以更加直观地呈现出来, 如图 3 所示, 是当芝麻油中掺入 5%餐厨废弃油脂时异黄酮类化合物的谱图。图 3 (a) 是纯芝麻油样中异黄酮类化合物的色谱图, (b) 是掺入 5%餐厨废弃油脂的芝麻油中异黄酮类化合物色谱图。从图 3 中可以看出, 在纯芝麻油样中没有检测到异黄酮; 当掺伪 5%餐厨废弃油脂后, 就能明显的看到黄豆苷元和染料木素的峰, 而黄豆苷和染料木苷未检测到, 这就直观上说明不是纯芝麻油, 并且能肯定是掺伪了餐厨废弃油脂而非大豆油。由此看出, 以异黄酮类物质作为餐厨废弃油脂的标志物, 可以有效鉴别餐厨废弃油脂掺伪, 是一种灵敏度高、确证性检测技术。

表5 掺伪5%餐厨废弃油脂的各食用植物油中大豆异黄酮类含量

Table 5 Contents of isoflavonoids in vegetable oils adulterated with 5% waste oil

餐厨废弃油脂	化合物	菜籽油	茶籽油	花生油	亚麻籽油	芝麻油
N9	黄豆苷元	1.0 ^a ±0.0 ^b	1.0±0.0	0.8±0.0	0.9±0.0	0.9±0.0
	染料木素	4.0±0.1	4.0±0.1	2.8±0.1	3.1±0.0	3.0±0.1
	黄豆苷	NF ^c	NF	NF	NF	NF
	染料木苷	10.6±0.2	NF	NF	NF	NF
N13	黄豆苷元	3.0±0.5	3.3±0.1	3.4±0.2	3.3±0.2	3.4±0.1
	染料木素	10.7±0.1	9.9±0.3	10.6±0.2	9.8±0.6	10.8±0.5
	黄豆苷	NF	NF	NF	NF	NF
	染料木苷	11.4±0.3	NF	NF	NF	NF
N14	黄豆苷元	3.6±0.1	4.1±0.1	3.9±0.1	3.1±0.1	3.2±0.1
	染料木素	9.5±0.1	9.0±0.3	9.8±0.4	8.7±0.1	9.6±0.8
	黄豆苷	NF	NF	NF	NF	NF
	染料木苷	15.0±0.1	NF	NF	NF	NF

注: ^a三次结果平均值, 单位(μg/kg); ^b标准偏差(SD); ^c未检出。

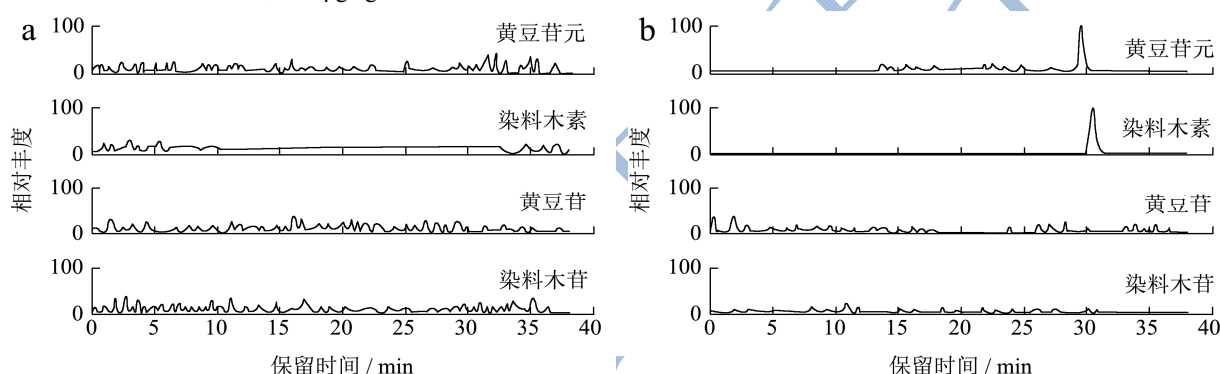


图3 芝麻油(a)和掺伪餐厨废弃油脂的芝麻油(b)色谱图

Fig.3 Chromatograms of sesame oil and sesame oil blended with waste oil

3 结论

本文通过对废弃油脂来源及流通进行分析,以大豆油异黄酮类标志物为切入点,探究了异黄酮类标志物的热稳定性以及大豆异黄酮在食用植物油和餐厨废弃油脂中的分布。筛选到餐厨废弃油脂新的标志物:黄豆苷元、染料木素;在反复加热模拟实验中,标志物经过14 h持续加热仍然存在,且含量比其他食用植物油高得多,结果表明标记物具有热稳定性,加工过程中不易除尽;同时,测定了标志物在餐厨废弃油脂及植物油中的分布,聚类分析表明异黄酮类物质不仅能够实现其他食用植物油中大豆油或餐厨废弃油脂的掺伪鉴别,亦可区分大豆油和餐厨废弃油脂。异黄酮类物质是废弃油脂中一种有效可靠的标志物,本文探究考察了以异黄酮类物质为标志物的餐厨废弃油脂掺伪鉴别方法,该方法结果准确可靠,为地沟油等废弃油脂检测和市场监管提供参考依据。

参考文献

[1] 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(4):49-52
SHEN Xiong, ZHENG Xiao, HE Dong-ping. Advance in differential detection method of waste cooking oil [J]. China Oils and Fats, 2011, 36(4): 49-52

[2] 王嵬,刘连利,仪淑敏.地沟油鉴别检测方法研究进展[J].食品安全质量检测学报,2015,1:218-225
WANG Wei, LIU Lian-li, YI Shu-min. Advances of the distinguishing and detection of illegal cooked oil [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2015, 1: 218-225

[3] 来永斌,舒俊峰,袁银男,等.废弃油脂生物柴油化学组成及低温流动性的改进研究[J].中国油脂,2014,39(1):58-61
LAI Yong-bin, SHU Jun-feng, YUAN Yin-nan, et al. Chemical composition and low-temperature fluidity of waste oil biodiesel [J]. China Oils and Fats, 2014, 39(1): 58-61

[4] 石昌富,刘巧云.废弃油脂生产生物柴油的研究进展[J].广州化学,2014,39(3):73-76
SHI Chang-fu, LIU Qiao-yun. Progress of biodiesel

- preparation from waste oil [J]. Guangzhou Chemistry, 2014, 39(3): 73-76
- [5] 马洪霞,张妍.餐饮废油回收制备肥皂工艺研究[J].广东化工,2014,41(19):70-71
MA Hong-xia, ZHANG Yan. Preparation of a soap with recovered waste cooking oil [J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(19): 70-71
- [6] 葛红江,杨卫华,程静.用废弃油脂合成驱油用表面活性剂[J].中国粮油学报,2018,2: 56-59
GE Hong-jiang, YANG Wei-hua, CHENG Jing. Synthesize surfactants with waste cooking oil for chemical flooding [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2018, 2: 56-59
- [7] 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
XIE Meng-yuan, ZHANG Jun, CHEN Zhe, et al. Discrimination of waste cooking oil by near infrared spectroscopy [J]. China Oils and Fats, 2011, 36(12): 80-83
- [8] 李沂光,单杨,李高阳,等.近红外光谱法定性检测餐桌废弃油脂的掺伪[J].食品工业科技,2013,34(20):87-90
LI Yi-guang, SHAN Yang, LI Gao-yang, et al. Qualitative identification of illegal cooking oil using nearinfrared spectroscopy [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(20): 87-90
- [9] 毛锐,王欣,史然.LF-NMR 结合化学模式识别鉴别油脂种类及餐饮废弃油脂[J].分析测试学报, 2017, 36(3):372-376
MAO Rui, WANG Xin, SHI Ran. Classification of edible vegetable oils and discrimination of catering waste oils by LF-NMR combined with chemometrics method [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2017, 36(3): 372-376
- [10] 帅茜,张良晓,李培武,等.离子迁移谱法快速鉴别煎炸老油[J].食品安全质量检测学报,2014,8:2412-2415
SHUAI Qian, ZHANG Liang-Xiao, LI Pei-Wu, et al. Rapid identification of fried oil by ion mobility spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2014, 8: 2412-2415
- [11] 王嫚.餐厨废弃油脂特征组分检测方法的研究[D].成都:西华大学,2013
WANG Man. The research of methods to detect characteristic components in kitchen waste oil [D]. Chengdu: Xihua University, 2013
- [12] 晋榕.地沟油的检测与鉴别研究[D].长春:吉林大学,2015
JIN Rong. Study on the detection and identification of the hogwash oil [D]. Changchun: Jilin University, 2015
- [13] 杨青青.食用植物油外源污染物辣椒素及黄曲霉毒素免疫检测技术研究[D].北京:中国农业科学院,2016
YANG Qing-qing. Immunoassay based simultaneous detection of capsaicinoids and aflatoxins in edible plant oils [D]. Beijing: Chinese Academic of Agriculture Science, 2016
- [14] 李培武,谢立华,魏丽芳,等.反式脂肪酸检测方法研究与应用[J].中国油料作物学报,2009,31(3):374-379
LI Pei-wu, XIE Li-hua, WEI Li-fang, et al. Study and application of the method for trans fatty acids determination [J]. Chinese Journal of Oil Crop Sciences, 2009, 31(3): 374-379
- [15] 曹文明,薛斌,王文高,等.高效体积排阻色谱测定油脂中氧化甘油三酯聚合物[J].中国油脂,2011,36(10):57-59
CAO Wen-ming, XUE Bin, WANG Wen-gao, et al. Determination of oxidized triglycerides polymers by high performance size-exclusion chromatography [J]. China Oils and Fats, 2011, 36(10): 57-59
- [16] Moazzen M, Ahmadkhanhi R, Gorji M E, et al. Magnetic solid-phase extraction based on magnetic multi-walled carbon nanotubes for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat samples [J]. Talanta, 2013, 115(17): 957-965