

# 光谱法在食品掺假检测中的应用研究进展

常云彩<sup>1</sup>, 孙晓莎<sup>1</sup>, 巩 蔼<sup>2</sup>, 任顺成<sup>1</sup>, 李 辉<sup>2</sup>, 李 琛<sup>2</sup>, 李 然<sup>2</sup>, 张圆俊<sup>2</sup>

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 河南 郑州 450001;

2. 云南省粮油科学研究院, 云南 昆明 650053)

**摘要:**食品掺假是影响食品安全的一个重要因素,除了需要有健全的法律法规外,食品安全的监管还需要依靠先进的技术手段。由于光谱法具有特征性强、快速、操作简单、样品状态不受限制等优点,被人们广泛用于食品掺假的检测中。对光谱法在各类食品体系掺假检测的具体应用方面进行了综述。

**关键词:**光谱法;掺假检测;食品安全

**中图分类号:**TS 210.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)02-0065-03

## Research progress in adulteration detection in food by spectrometry

CHANG Yun - cai<sup>1</sup>, SUN Xiao - sha<sup>1</sup>, GONG Ai<sup>2</sup>, REN Shun - cheng<sup>1</sup>

LI Hui<sup>2</sup>, LI Chen<sup>2</sup>, LI Ran<sup>2</sup>, ZHANG Yuan - jun<sup>2</sup>

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan 450001;

2. Yunnan Grain and Oil Science Research Institute, Kunming Yunnan 650033)

**Abstract:** Food adulteration is an important factor in affecting the safety of food. In addition to need to perfect laws and regulations, food safety regulations are still relying on advanced technology. The spectrum method is widely used in the detection of food adulteration because of its strong characteristics, fast and easy operation and unrestricted sample status. The applications of spectrometry in all kinds of food adulteration detection system were summarized.

**Key words:** spectrometry; adulterate detection; food safety

近年来,随着肉、乳制品、蜂蜜饮料、油脂行业的迅速发展,食品中的掺假现象越来越严重,如在特级初榨橄榄油中加入地沟油<sup>[1]</sup>,在蜂蜜中掺入果葡糖浆<sup>[2]</sup>,以及在猪肉中掺入水和大豆蛋白<sup>[3]</sup>等,造成严重食品安全问题,损害了消费者的利益,使得很多消费者宁愿高价购买国外食品,也不愿意购买国产的食品。因此,需要开发快速简便的食品掺伪检测方法,控制食品掺假,维护消费者的权益。本文介绍近年来光谱法在食品掺假检测方面的进展。

### 1 掺假方式和掺假危害

在我国粮食行业中,还存在着以陈代新、以次充好及掺入非食用性物质等现象,如大豆粉中掺入玉米粉,小米中加入色素使得小米的颜色金黄,粉中掺入荧光增白剂、滑石粉等,馒头、面条、米粉等食品中添加“吊白块”,糯米粉中掺入大米粉等<sup>[4]</sup>。在食用油脂中,由于橄榄油具有独特的理化功效和较高的

营养保健价值而广受消费者喜爱,然而全球的橄榄油总产量约260万t,达到特级初榨标准的油脂不足10%,市场中的特级初榨橄榄油脂的销售却达到50%,所以市场中的橄榄油大多数都掺入了低级的植物油或者价格便宜的橄榄果渣油。近年来也发现在普通食用油中掺入地沟油的情况<sup>[1]</sup>。除此之外,国内在蜂蜜中掺假的情况也很常见,如用果葡糖浆冒充蜂蜜,不但营养价值差,还可能加重糖尿病和心脑血管等患者的病情,所以很多人宁愿买价格昂贵的外国进口蜂蜜也不买国产蜂蜜<sup>[2]</sup>。在肉类方面,市场上最常见的猪肉掺假方式一般有两种:注水和掺入大豆蛋白,掺入大豆蛋白的目的是为了增加水在猪肉中的滞留性,严重损害了消费者权益<sup>[3]</sup>。由于鲜牛奶已被人们普遍接受和喜爱,很多不法商家为了牟取暴利,在鲜牛奶和纯牛奶中掺入奶粉或水,甚至一些不法分子向乳品中掺入三聚氰胺、抗生素、淀粉等物质,这种现象越来越突出,不得不引起我们的重视<sup>[5]</sup>。这些伪劣食品不仅给消费者带来了经

收稿日期:2014-12-12.

基金项目:云南省科技惠民专项(2013CA017)

作者简介:常云彩,1988年出生,女,硕士研究生.

通信作者:任顺成,1963年出生,男,博士,副教授.

济损失、精神伤害,甚至摧残人身健康,同时也损害了生产者的利益,严重影响食品工业的发展,破坏了正常的市场秩序。

## 2 常见的光谱检测技术方法

### 2.1 红外光谱法

红外光谱法是波长在  $0.78 \sim 1\,000\ \mu\text{m}$  的电磁波,在此范围,吸收峰是基频或倍频吸收,不同的化合物具有不同的红外吸收光谱,化合物及其聚集态的不同,其谱带的数目、位置、强度、形状不同,因此,根据化合物的光谱,就可以准确确定该化合物或官能团是否存在以及根据朗伯比尔定律,能够实现对化合物的定性定量分析<sup>[6]</sup>。红外光谱通常分为近红外( $0.78 \sim 2.5\ \mu\text{m}$ )、中红外( $2.5 \sim 25\ \mu\text{m}$ )和远红外( $25 \sim 1\,000\ \mu\text{m}$ )。近红外光谱与中红外光谱相比谱带灵敏度较低,也是根据朗伯比尔定律来对分子进行定性定量分析<sup>[7]</sup>。

调味品掺假检测:八角茴香来源于木兰科植物八角茴香的干燥成熟果实。目前,市售样品中的聚合果大多瘦小或内有较多的散瓣或油性较差,形状与红茴香、短柱八角等混淆品较为相似,仅凭传统的性状鉴别法很难辨别真伪优劣,张桂芝等人<sup>[8]</sup>运用傅立叶变换红外光谱法(FTIR)测定八角茴香及其掺伪品粉末的红外光谱,根据光谱指纹图谱可对其进行准确地鉴定,且方法简便、重复性较好。FTIR法能够迅速、不破坏样品而获取其生物化学指纹,从而用于掺假产品的检测。

牛奶掺假检测:在市场经济的发展过程中,我国人民的生活水平不断提高,牛奶的供给量和供应范围不断扩大,但一些不法经营者为牟取暴利,在原料供给过程中向牛奶中掺杂使假。最初向牛奶中掺水、米汤和豆浆,到后来掺入一切可以在加水后可提高牛奶相对密度的物质,如芒硝、石灰水、苏打、白土、尿素等,极大损害了消费者的经济利益,严重威胁消费者的健康。Kasemsumran 等人<sup>[9]</sup>进行研究,分别将水和乳清添加到牛奶中作为两种类型的掺假牛奶,收集  $1\,100 \sim 2\,500\ \text{nm}$  间波长范围内正常牛奶样品和掺假牛奶样品的近红外光谱,应用 SIMCA 模式识别方法和偏最小二乘法对正常牛奶和掺假牛奶进行分类。并用 PLS 校准模式分别测定掺假奶中水和乳清的含量。研究表明,近红外光谱技术可以用来检测牛奶样品中水和乳清等掺假物,并测定它们的含量。杨仁杰刘蓉等人<sup>[10]</sup>利用中红外光谱检测了牛奶中尿素掺杂物,采用尿素在牛奶中两个吸收峰的比值与牛奶中尿素浓度之间的关系实现对牛奶中尿素的定量分析,该方法简单,快速,为实现快

速检测牛奶中掺杂物奠定了基础。国内有学者利用液态奶为原料,通过添加不同含量的三聚氰胺并制备成样本,利用近红外光谱技术对牛奶中三聚氰胺含量进行检测,采用的模型是偏最小二乘法 and 向量机,结果是两个模型的预测相关系数在 0.9 左右,预测标准误差小于 0.05,结果表明应用这种方法检测牛奶中是否掺有三聚氰胺是可行的<sup>[11]</sup>。

肉类掺假检测:杨志敏等人<sup>[12]</sup>利用近红外光谱技术进行原料肉中是否掺大豆蛋白的快速鉴别。利用近红外光谱仪测定样品的漫反射光谱曲线, Fisher 线性判断和偏最小二乘法对实验数据进行分析,得到结果的正确判别率达到百分之百。说明利用近红外光谱技术能够对原料肉中掺大豆蛋白的量进行快速、准确的分析。Osama 等人<sup>[13]</sup>用中红外光谱检测掺有牛肾脏或肝脏的碎牛肉,根据脂肪和瘦肉组织中蛋白质、脂肪、水分含量的不同对肉类产品加以辨别。应用偏最小二乘法(PLS)和经典方差分析(CVA)联合技术建立的校正模型可分辨出牛肉、牛肝、牛肾以及牛的三个不同部位的分割肉:胸肉、颈肉、臀肉,轻易区分出牛肉和内脏;运用多元非线性统计(SIMCA)法,纯牛肉样品作为模型,在误差允许范围内,能鉴别出掺假牛肉,识别出含 10%~100% 的肝脏或肾脏的牛肉产品。

油脂掺假检测:王传现等人<sup>[14]</sup>采用近红外光谱仪对橄榄油进行掺假鉴别,运用聚类分析法对橄榄油是否掺假进行定性判别,结果证明聚类分析法结合近红外光谱仪测定掺假的效果较好。橄榄油的掺假和新鲜度的检测也常用傅里叶变换红外光谱法(FTIR)。Mata 等人<sup>[15]</sup>使用全反射傅里叶变换红外光谱法(ATR-FTIR)对不饱和脂肪酸的光谱谱带进行分析,成功地将不同种类的橄榄油与其他食用油区分开来。宋玉峰等人<sup>[16]</sup>在  $2.5 \sim 25\ \mu\text{m}$  波长范围内获得吸收数据后,再进行主成份分析、层序聚类分析、偏最小二乘法判别分析定量分析预掺假比例 25%、50%、75% (体积分数)的橄榄油中掺入杂油的含量。结果表明,95% 的置信区间获得理想的定量数据。

### 2.2 核磁共振波谱法

核磁共振波谱法也属于吸收光谱法,只是研究对象为处于强磁场中原子核对射频辐射的吸收。将有磁矩的原子核放入磁场后,用适宜频率的电磁波照射,就会吸收能量发生原子核能级的跃迁,同时产生磁共振信号,得到核磁共振谱,这种方法称为核磁共振波谱法。

肉制品质量的评定:在食品生产领域,食品开始变质的部位往往由于微生物的活动出现大量水分的

聚集。因此,采用不同时间变量的加权成像可以显示水分的分布。在对肉品质的研究中有利于肉制品质量的快速定级。陈卫江等人<sup>[17]</sup>采用核磁共振成像技术中的反转恢复自旋回波序列(IR)对猪肉进行二维成像,图像中,自由水含量大的肥肉的信号明显强于含水量低的瘦肉,通过 Origin Pro7.5 软件拟合出重复时间 TR 值与信号值的关系,得知该曲线符合指数式衰减函数规律。

乳制品的评定:对于掺假的牛乳,现有的检测方法大多采用理化指标的检验,还有一些人利用傅里叶红外光谱的方法进行检测,但是理化指标检验之前需要繁琐的样品处理过程,并且傅里叶红外的设备造价较高,一般的机构无法负担,而低磁场共振仪的设备价格仅有傅里叶红外的 1/3<sup>[18]</sup>。姜潮等人<sup>[19]</sup>对掺假牛乳样品(掺入水、食盐、尿素、豆浆等)复原乳以及纯牛乳样品进行低场核磁共振检测,利用主成分分析法(PCA)分析处理,在主成分得分图上很好地区分出纯牛乳和掺入不同物质的掺假牛乳,纯牛乳、复原乳及其混合乳也得到有效的辨识,同时各种掺假牛乳样品随掺假物质的掺入比例在图中呈规律性分布。

油脂掺假的评定:王永巍等人<sup>[20]</sup>应用低场核磁共振技术检测食用植物油(橄榄油、花生油、芝麻油)中是否掺假煎炸油。测定掺伪油样的横向弛豫时间  $T_2$  弛豫图谱,发现煎炸油在 10 ms 处出现了一个特征峰,而纯品油中没有这种现象的发生。随着掺伪量的增加,该峰的峰面积比例逐渐增大,但峰出现的时间开始逐渐缩短。通过对特征峰面积比例和出峰时间的测定可快速定量测出食用植物油中是否掺伪煎炸油。赵婷婷等人<sup>[21]</sup>应用低场核磁共振结合主成分分析法对多种不同品质油脂样品的弛豫特性数据(LF-NMR)进行了分析,研究结果表明无论油脂是轻度煎炸还是深度煎炸,不同种类的煎炸油脂在主成分分析图中能够明显分区,其中掺伪比例越高,食用猪油与掺伪猪油的分区效果越好。

### 3 展望

随着国民经济和社会的持续发展以及人民生活水平的提高,对食品安全问题提出了越来越高的要求,而快速、可靠的食品检测鉴别技术是打击食品掺假有效手段。随着科学技术的不断进步,掺假检测技术也在不断地完善,从传统的理化检测到仪器分析,光谱法因易于操作、检测成本较低,成为现代食品掺假检测的首选检测方法。

由于光谱法检测结果为光谱图,要求检测工作者对数据处理方面有着良好的基础,选择最优的方

法建立合适的数学模型,能够借助化学计量学软件对图谱的结果准确分析处理。但是各个商家的造假方法也变得更加的多样,更加的复杂隐蔽。需要对现有的技术方法进一步拓宽和推广,研发出更加高效准确的掺假检测方法。

### 参考文献:

- [1]张欣,于瑞祥,方晓明,等. 橄榄油掺假检测技术的研究进展[J]. 中国油脂,2013,38(3):67-71.
- [2]裴高璞,史波林,赵镭,等. 蜂蜜质量市场动态及掺假检测方法现状分析[J]. 食品科学,2013,34(15):329-336.
- [3]杨志敏,丁武. 原料肉中掺大豆蛋白的近红外检测技术的研究[J]. 肉类工业,2010,10:29-33.
- [4]徐春州,许红萍. 对当前粮食质量安全的思考[J]. 农业质量标准,2003,2:32-34.
- [5]邓会玲,万宇平,贾芳芳,等. 乳品掺假快速检测的研究进展[J]. 乳业科学与技术,2011,34(6):284-287.
- [6]刘娅,赵国华,陈宗道,等. 中红外光谱在食品掺假检测中的应用[J]. 广州食品工业科技,2002,18(4):43-45.
- [7]陈颖,葛毅强. 现代食品分子检测鉴别技术[M]. 北京中国轻工业出版社,2008:49-60.
- [8]张桂芝,范琳. 八角茴香的红外光谱鉴定与气相色谱质谱分析[J]. 现代中药研究与实践,2006,20(3):29-32.
- [9]Kasemsumran S, Thanapase W, Kiatsoomhon A. Feasibility of near-infrared spectroscopy to detect and to quantify adulterants in cow milk[J]. Anal. Sci, 2007, 23(7):907-911.
- [10]杨仁杰,刘蓉,徐可欣,等. 基于中红外光谱检测牛奶中掺杂的尿素[J]. 光谱学与光谱分析,2011,31(9):2383-2385.
- [11]李成. 近红外光谱技术在食品安全领域的应用[J]. 功能材料与器件学报,2013,19(6):314-316.
- [12]杨志敏,丁武. 原料肉中掺大豆蛋白的近红外检测技术的研究[J]. 肉类工业,2010,10:29-33.
- [13]Osama A, Defernez M, Kemsley E. K, et al. Mid-infrared spectroscopy and chemometrics for the authentication of meat products[J]. J. Agric. Food Chem, 1999, 47(8):3210-3218.
- [14]王传现,褚庆华,倪昕路. 近红外光谱法用于橄榄油的快速无损鉴别[J]. 食品科学,2010,31(24):402-404.
- [15]Mata P D, Dominguez V A, Sendra J M B, et al. Olive oil assessment in edible oil blends by means of ATR-FTIR and chemometrics[J]. Food Control, 2012, 23(2):449-455.
- [16]宋玉峰,王微山,杨学军,等. 食用油掺假检测方法研究进展[J]. 中国食物与营养,2012,18(3):9-12.
- [17]陈卫江,张锦胜,阮榕生,等. 核磁共振成像之 IR 序列在猪肉质量评估中的应用初探[J]. 肉类工业,2006,(1):10-13.
- [18]陈敏,王世平. 食品掺伪检验技术[M]. 北京:化学工业出版社,2007:67-69.
- [19]姜潮,韩剑众,范佳利,等. 低场核磁共振结合主成分分析法快速检测掺假牛乳[J]. 农业工程学报,2010,26(9):340-344.
- [20]王永巍,王欣,刘宝林,等. 煎炸油掺伪食用植物油的低场核磁共振检测. 科学仪器服务民生学术大会论文集[C]. 北京,2011.
- [21]赵婷婷,王欣,卢海燕. 低场核磁共振结合主成分分析法在食用油脂品质分析中的应用[J]. 现代食品科技,2014,30(9):179-184.