

傅里叶变换红外光谱仪对地沟油进行快速鉴别分析

摘要: 地沟油是一种通过收集泔水或者反复使用之后采用化学手段除色、除味而提炼的非食用油。这种油除不去对人体有害的物质,甚至带着大量细菌,对人体健康有较大危害。一般通过观察色泽,闻气味很难辨别。泔水油或深度油炸油中的油脂在加工过程中会发生高度氧化,酸败反应,产生比普通植物油酯更多的氧化产物,由于氧化物在红外上有特征峰,本文尝试采用红外光谱对食用油进行快速检定,判断其是否可能为地沟油。

关键词: 傅里叶变换红外光谱仪 地沟油 快速鉴别

食品安全关系民生,国家也越来越重视食品的安全问题。目前,在我国出现的地沟油,就严重影响了国民的健康。地沟油是质量、卫生极差,过氧化值、酸价、水分、羰基价、丙二醛、黄曲霉素 B1 等指标严重超标的非食用油。与食用油相比,地沟油中的重金属、毒素(如丙烯醛、黄曲霉毒素)严重超标,过氧化值远远超过国家标准 0.15%,长期摄入会使细胞功能衰竭,诱发多种疾病,甚至致癌,因此地沟油严禁在食品中使用。然而,仍有一些不法分子,为了谋利而不顾人们健康,用质量劣质,价格便宜的地沟油用于餐饮中。由于地沟油的成分比较复杂,其检测的特异性理化指标还处于研讨阶段,准确定性定量比较困难。目前,尚未定制检测地沟油的国家标准方法。文献中对地沟油检测的研究报道也不是非常多。

本文尝试用傅里叶变换光谱仪对食用油进行测试,鉴定其是否可能为地沟油。

1. 实验部分

1.1 原理

泔水油或深度油炸油中的油脂在加工过程中会发生高度氧化,酸败反应,产生比普通植物油酯更多的氧化产物,由于氧化物的羰基在红外上有特征吸收峰,本文尝试采用红外光谱对食用油进行快速检定,判断其是否可能为地沟油。

1.2 仪器及测定条件

仪 器: Shimadzu IRAffinity-1

附 件: 衰减全反射附件(ATR, ZnSe 晶体)

波长范围: $4000\sim 700\text{ cm}^{-1}$

分 辨 率: 4 cm^{-1}

扫描次数: 20

切趾函数: Happ-Genz

1.3 测定应用实例

本文测试对 10 种油进行了红外测试。

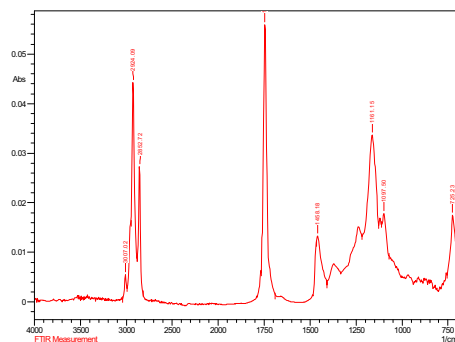


图 1 油 1 的红外光谱图

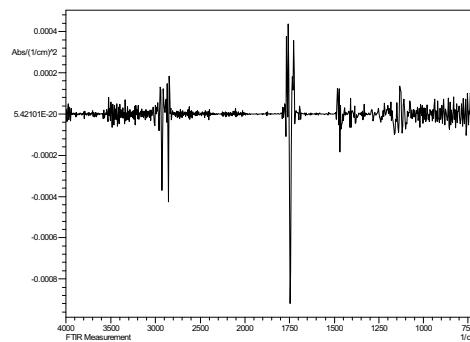


图 2 油 1 的红外二阶导数光谱图

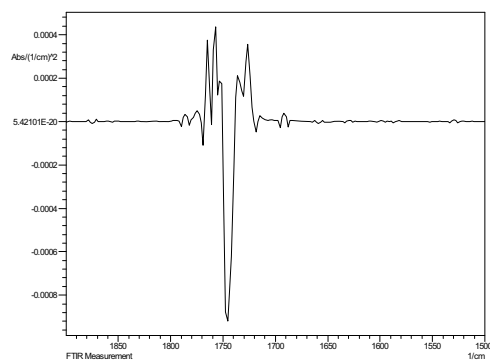


图 3 油 1 红外谱图二阶导数部分放大图

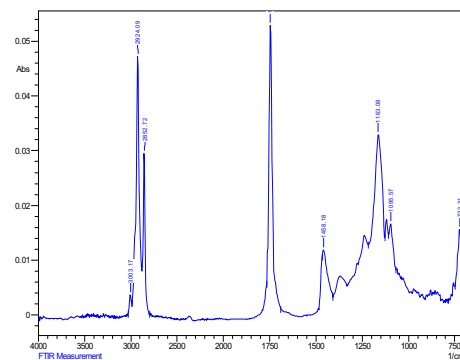


图 4 油 2 的红外光谱图

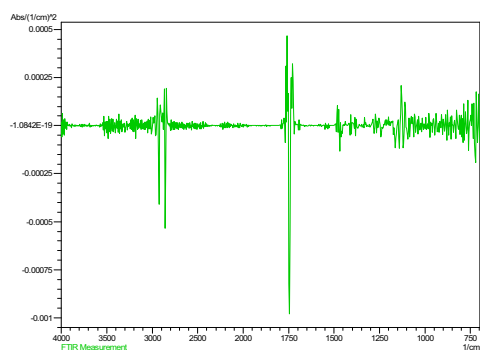


图 5 油 2 的红外二阶导数光谱图

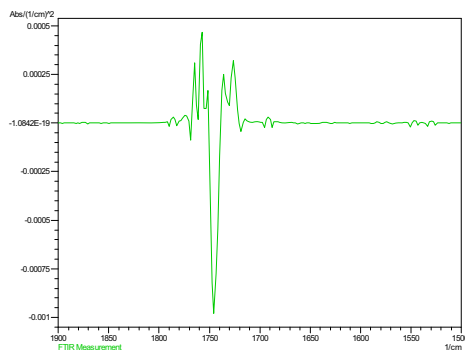


图 6 油 2 红外谱图二阶导数部分放大图

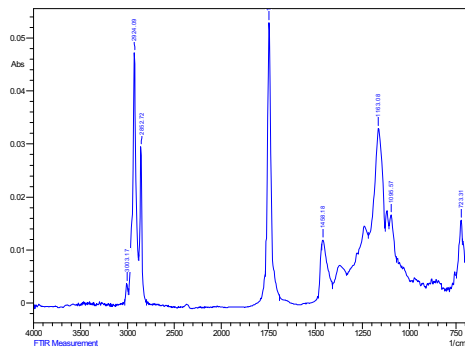


图 7 油 3 的红外光谱图

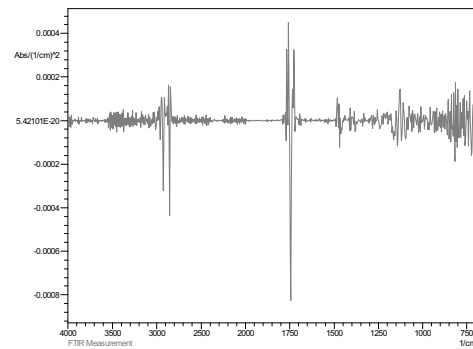


图 8 油 3 的红外二阶导数光谱图

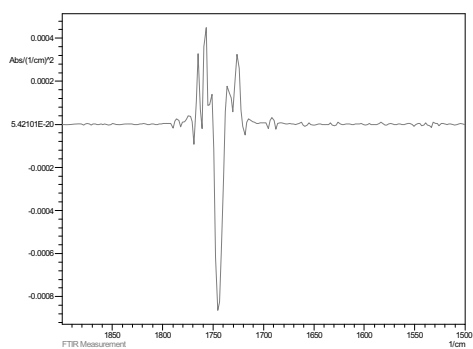


图 9 油 3 红外谱图二阶导数部分放大图

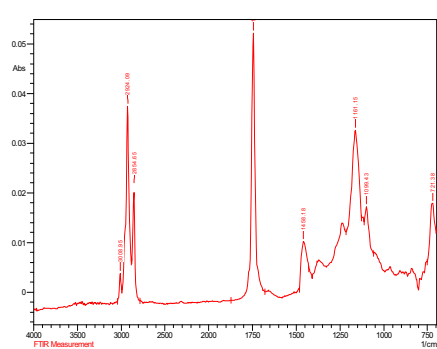


图 10 油 4 的红外光谱图

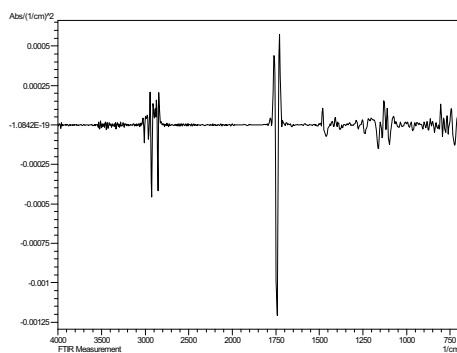


图 11 油 4 的红外二阶导数光谱图

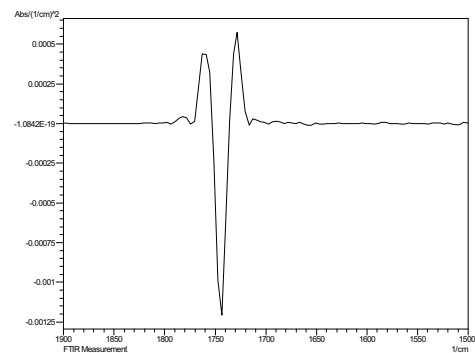


图 12 油 4 红外谱图二阶导数部分放大图

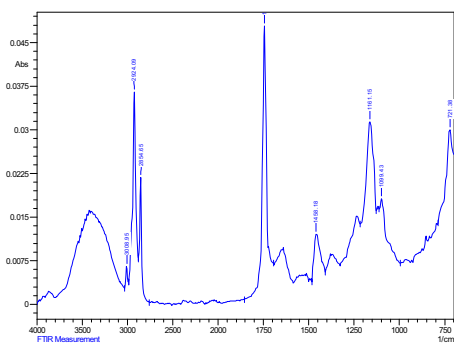


图 13 油 5 的红外光谱图

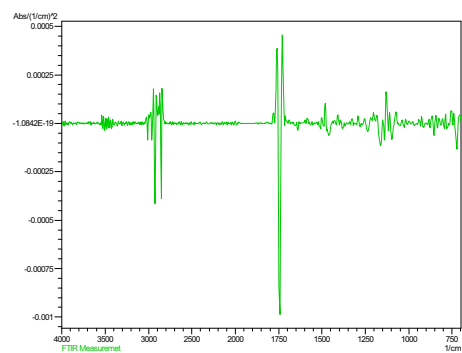


图 14 油 5 的红外二阶导数光谱图

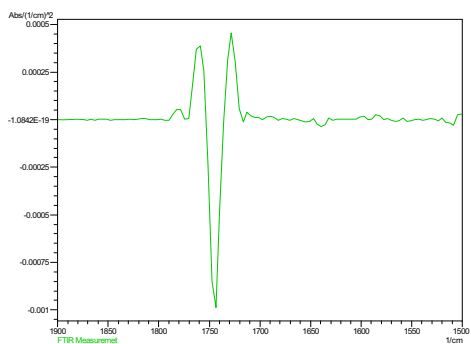


图 15 油 5 红外谱图二阶导数部分放大图

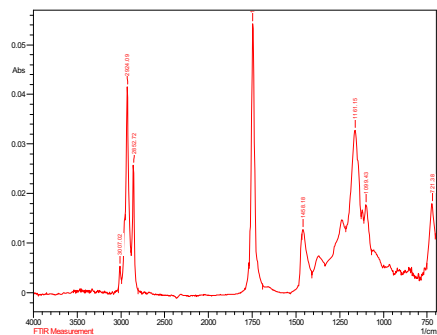


图 16 油 6 的红外光谱图

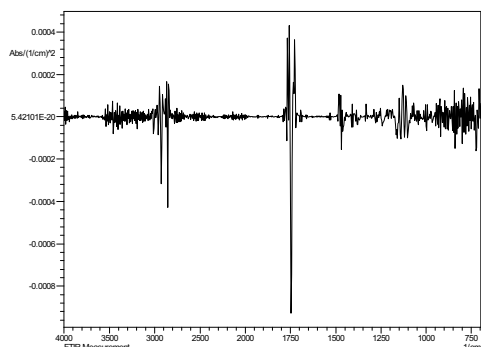


图 17 油 6 的红外二阶导数光谱图

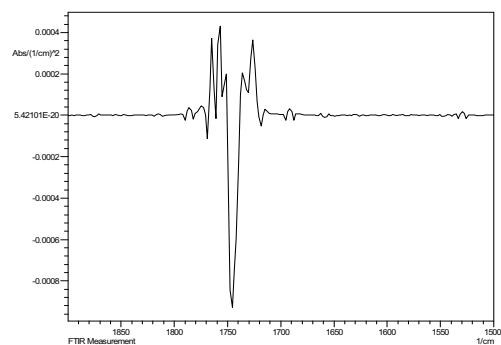


图 18 油 6 红外谱图二阶导数部分放大

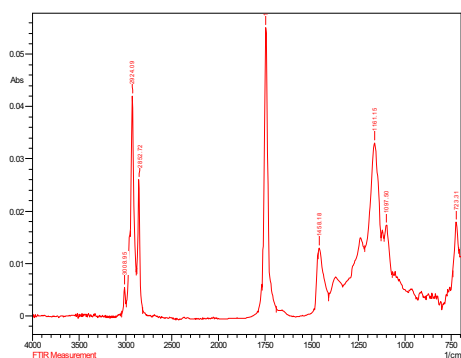


图 19 油 7 的红外光谱图

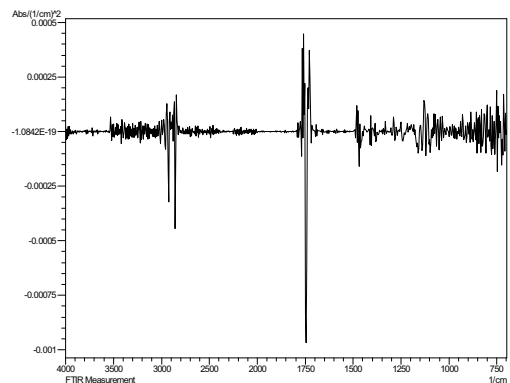


图 20 油 7 的红外二阶导数光谱图

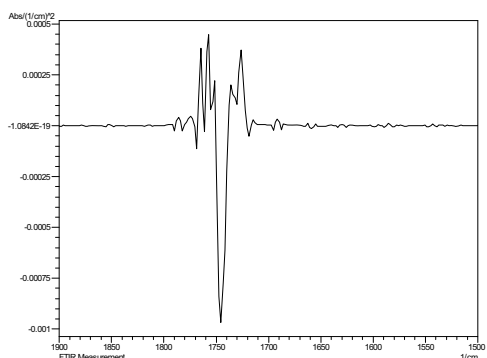


图 21 油 7 红外谱图二阶导数部分放大图

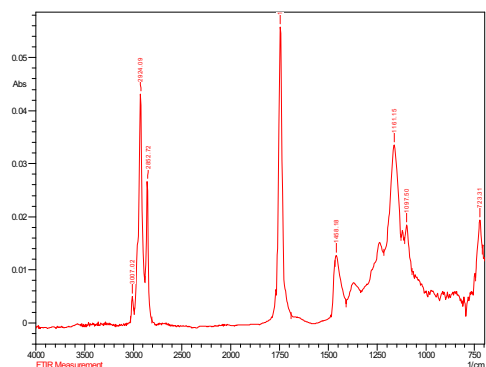


图 22 油 8 的红外光谱图

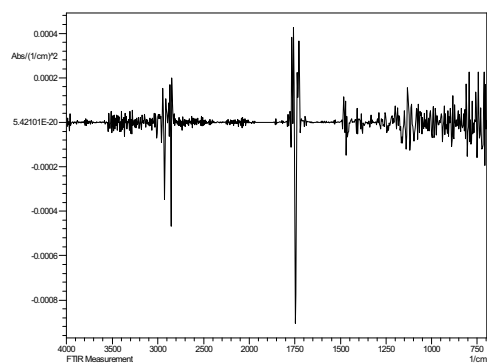


图 23 油 8 的红外二阶导数光谱图

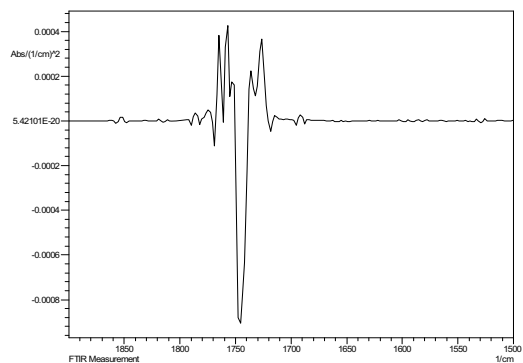


图 24 油 8 红外谱图二阶导数部分放大图

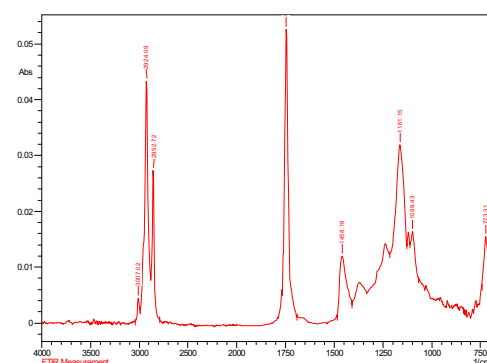


图 25 油 9 的红外光谱图

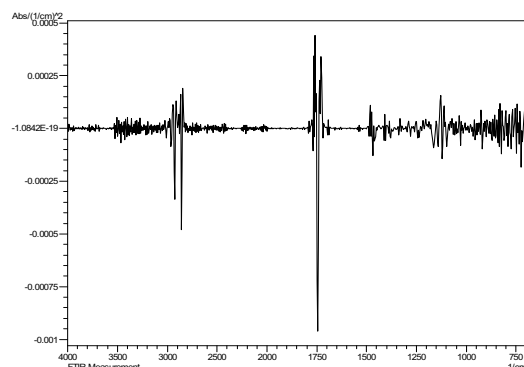


图 26 油 9 的红外二阶导数光谱

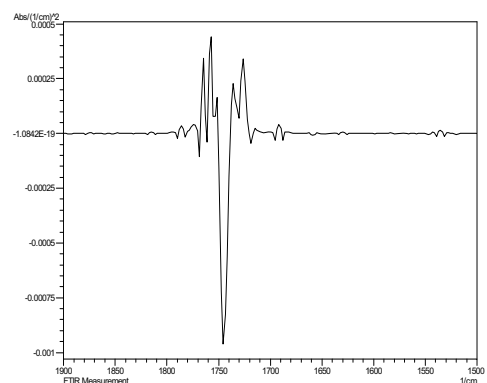


图 27 油 9 红外谱图二阶导数部分放大图

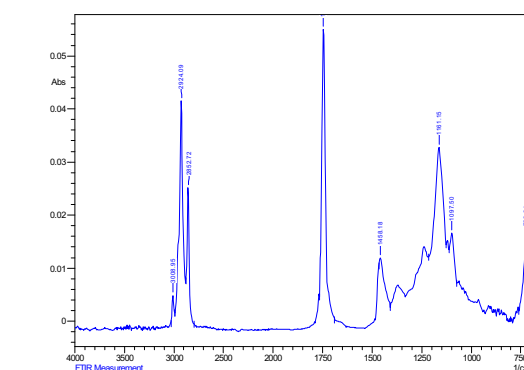


图 28 油 10 的红外光谱图

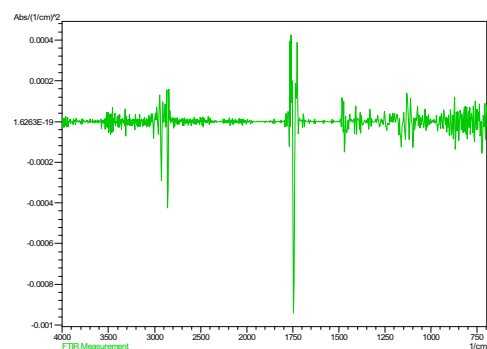


图 29 油 10 的红外二阶导数光谱图

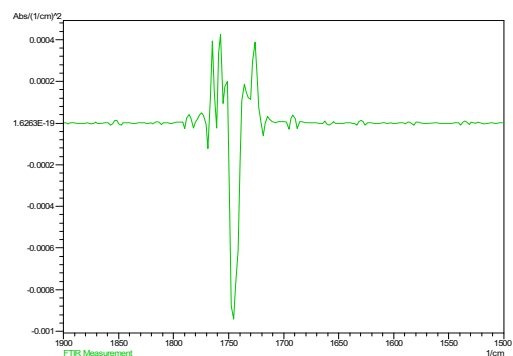


图 30 油 10 红外谱图二阶导数部分放大

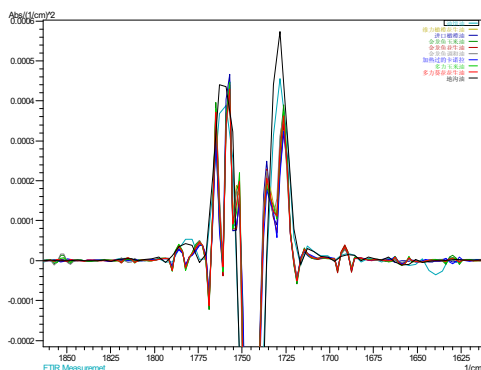


图 31 10 种油红外谱图二阶导数部分放大图重叠图

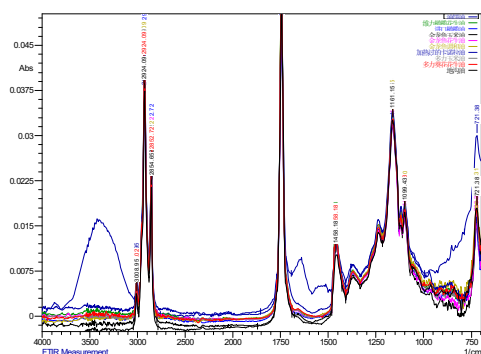


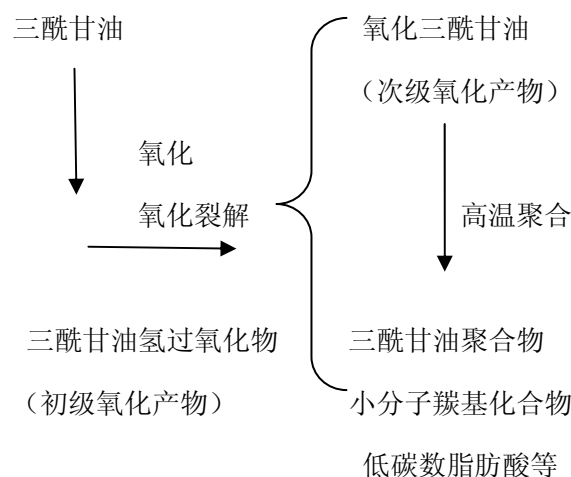
图 32 10 种油红外谱图重叠图

2. 分析结果

采用红外光谱测定的不同品牌食用油的红外光谱图比较相似，在 3008 cm^{-1} （不饱和脂肪酸的=C-H）， 2922 cm^{-1} （亚甲基）， 2853 cm^{-1} （亚甲基）， 1744 cm^{-1} （酯的C=O）， 1460 cm^{-1} （亚甲基）， 1377 cm^{-1} （-CH₃）， 1159 cm^{-1} （酯的=C-O-C）， 1097 cm^{-1} （酯的=C-O-C）， 721 cm^{-1} （亚甲基）附近都具有相似的红外吸收峰。5#油的红外谱图上在 3400 cm^{-1} 和 1639 cm^{-1} 处有两个明显的吸收峰，判断 3400 cm^{-1} 是水的羟基峰， 1639 cm^{-1} 是羰基峰，可能是反复使用带入的水分，以及反复高温油炸引入的羰基。

使用分辨率更高的二阶导数谱图分析市售食用油样品，对部分区域进行放大，由导数光谱可见，在 $1850\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 内，各种油脂都含有 1744 cm^{-1} 和 721 cm^{-1} 的特征峰，同时在 $1300\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 附件呈现明显的多重峰，是酯基中 C-O 单键伸缩振动峰，有相当的特征，一般碳氧单键伸缩振动比羰基峰宽大，强度相似。在红外光谱二阶导数中，有 8 种油（超市购买食用油）在 1718 cm^{-1} 处有个小峰，有 2 种油（油 4 和油 5，分别是地沟油和反复油炸使用的油）在 1716 cm^{-1} 处有个小峰，属于羰基的振动。油 4 和油 5 这 2 种油的二阶红外谱图与其余 8 种明显不同。

因为地沟油是二次油，经过高温、或空气接触、或者光照、或与食物中水分作用，食用油脂遭受到较高程度的氧化、水解、缩合等复杂反应。食用植物油脂主要成分是三酰甘油，尤其是不饱和的三酰甘油，极易氧化成氧化三酰甘油。氧化三酰甘油性质比较活泼，在特定条件下（如高温、有氧等），氧化三酰甘油之间会进一步发生聚合反应，形成三酰甘油聚合物。氧化过程可能如下：



这些小分子的羰基化合物可能是不饱和的醛、酮等物质。这些醛、酮物质由于不受氧原子吸电子的诱导效应影响，羰基峰向低波数方向位移。

3. 结论

本文利用红外光谱和二阶导数光谱分析超市购买食用油、所谓地沟油以及反复油炸使用的油的红外谱图，通过对比各类油谱图特征，发现油 5（反复油炸使用的油）的红外谱图上在 3400 cm^{-1} 和 1639 cm^{-1} 处有两个明显的峰，油 5 的红外谱图上在 3400 cm^{-1} 和 1639 cm^{-1} 处有两个明显的吸收峰，判断 3400 cm^{-1} 是水的羟基峰， 1639 cm^{-1} 是羰基峰，可能是地沟油。因为地沟油经过回收或者反复使用后会引入水分，地沟油氧化酸败还会产生一系列的醛、酮等物质，使得 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 不受氧原子吸电子诱导效应的影响，向低波数方向移动的结果。油 4 的二阶导数光谱和油 5 相似，与其余 8 种不同，此外，油 4 在 1716 cm^{-1} 有个小峰不同于其余 8 种超市购买的油，判断可能也是地沟油，但是因为判断依据不明确，所以需要辅助其它辅助手段一起来确定。

通过红外光谱技术可以为鉴定食用油是否为地沟油提供一定的依据。但是由于地沟油成分的复杂性，需要通过其他检测技术共同分析来确定其是否确实为地沟油。