FTIR

APPLICATION NOTE

FTIR 法用于食用油和地沟油的区分及真伪鉴定

摘要 采用傅立叶变换红外光谱(FTIR) 法分析研究16种市售不同品牌的食用油和4种地沟油及猪油样品的红外光谱图。结果显示，地沟油样品与市售食用油存在较明显指纹特征差异，不同品种的食用油也有各自特征，据此可以快速、简便。直观地区分地沟油和食用油并且可以初步鉴定不同品种的食用油。

关键词 傅立叶变换红外光谱法 地沟油 鉴别

引言

地沟油是质量极差的非食用油，“地沟油”实际上是一个泛指的概念，是人们在生活中对各类劣质油的通称，其来源主要有：（1）将下水道中的油腻漂浮物或者将宾馆、酒楼的剩饭、剩菜（通称泔水）经过简单加工、提炼出的油，属于餐饮业废弃油脂；（2）劣质猪肉、猪内脏、猪皮加工以及提炼后产出的油；（3）用于油炸食品的油使用次数超过规定要求后，再被重复使用或往其中添加一些新油后重新使用的油。本文涉及的“地沟油”主要是指通过来源（1）所得到的“地沟油”。

“地沟油”的提炼往往是由一些地下炼油黑户将收集的泔水通过高温加热熬煮以去除其中超标的水分，或采取简单的过滤以去除其中的饭菜、垃圾等固体杂物，或是采用简单的脱色、除臭处理以改变其某些感官性状，使其达到合格食用油的感官要求。目前食用油分析所采用的的国标为GB2716-2005，涉及项目主要是感官和部分理化项目，包括酸价、过氧化值、溶剂残留、黄曲霉素、苯并芘和有害重金属等测试项目。经过精炼的“地沟油”，从外观和感官上很难与普通一级油区分，已经使用的“地沟油”检测方法有紫外可见分光光度法、荧光分析法、电导率检测法、薄层色谱法、胆固醇检测法，以及气相色谱法等。虽然检测方法不少，但因为“地沟油”不是一种成分稳定的产品，其组分和特征受泔水收集地点、收集手段、加工提炼方法等多种因素的影响，因此很难用某种特异性成分的含量来对其进行鉴别，即使有苯、芘等油脂分解物和微生物毒素，也因含量极低和检测技术复杂，不适合作为标准检测方法使用。

建立简单、快速的地沟油鉴定方法，对于加强食品安全，杜绝危害健康的地沟油重新流向餐桌具有重要意义。傅立叶变换红外光谱(FTIR) 法具有宏观整体鉴定复杂体系的优点以及简便快速的特点,目前已经开始用于药用动、植物的真伪优劣鉴别 。本文采用FTIR 法鉴别各种食用油和地沟油样品，得到了令人满意的结果。

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司

上海技术中心，
上海，中国

1　实验部分

1．1　仪器条件

分析采用Perkin Elmer 公司的Spectrum 100傅立叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy ,FTIR)，使用ATR附件采样，DTGS 检测器，分辨率为4cm^{-1},扫描4次。

1．2　样品来源

No.	类型	感官	成分
1	地沟油	白色絮状，分层明显	
2	地沟油	褐色乳液状，带酸败气味	
3	地沟油	土黄色乳液状，带酸败气味	
4	地沟油	乳白色絮状，分层明显	
5	一级大豆油		100%大豆，浸出。
6	一级大豆油		100%大豆，浸出。
7	一级大豆油		100%大豆，浸出。
8	压榨花生油		花生，压榨。
9	花生芝麻调和油		一级大豆油，浓香花生油， 芝麻油，精炼红花籽油。
10	花生芝麻调和油		精炼菜籽油，一级大豆油，精炼玉米胚芽油， 精炼葵花籽油，精炼亚麻油，浓香花生油， 芝麻油，精炼红花籽油
11	花生芝麻调和油		一级大豆油，特香花生油，芝麻油，精炼菜籽油， 精炼玉米胚芽油，精炼葵花籽油，精炼棉籽油
12	大豆油		100%大豆，浸出。
13	食用调和油		菜籽油，大豆油，玉米油，葵花籽油，花生油， 芝麻油，亚麻籽油，红花籽油
14	花生芝麻调和油		一级大豆油，芝麻油，精炼玉米胚芽油， 压榨花生油，压榨菜籽油，精炼葵花籽油， 精炼棉籽油
15	花生芝麻调和油		一级大豆油，浓香花生油，芝麻油，精炼红花籽油。
16	杂牌散油	有酸败味	
17	杂牌散油	有酸败味	
18	菜籽油	深褐色	浓香100%菜籽，压榨。
19	浓香葵花仁油		葵花籽油
20	一级大豆油		100%大豆，浸出。
21	猪油		动物脂肪

2　结果与讨论

在控温条件下用傅立叶红外光谱仪测试食用油的碘值、皂化值（1）和游离脂肪酸、顺　反式脂肪酸（2，3）的方法早以得到应用，典型的食用油红外光谱如下图（图 1）所示：

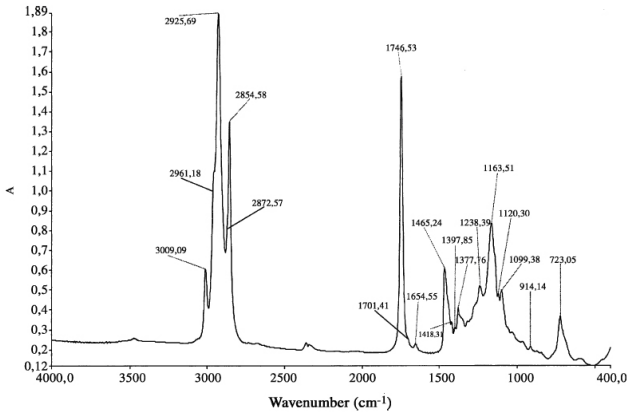


Fig. 1. FT-IR spectrum of a corn oil sample at room temperature (25 °C).

其中主要的光谱吸收源自于甘油三酸酯的特征吸收，即2927、2854、1746、1465、1163 cm^{-1}等处的吸收。1650和960 cm^{-1}附近的吸收通常用于游离脂肪酸的测定。

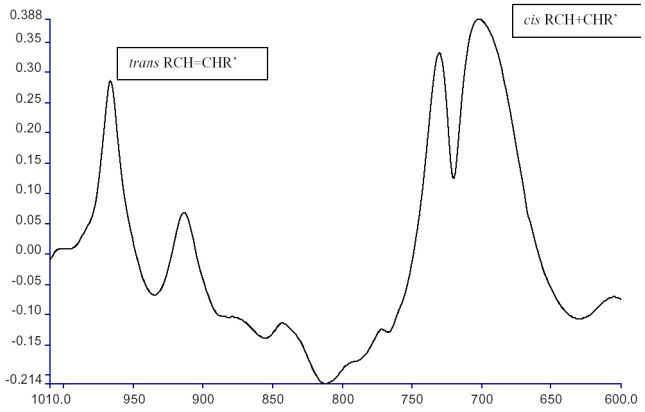
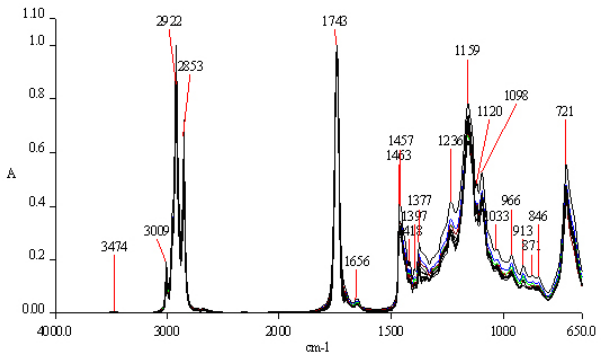


图 2 植物油中碘值的相关光谱区域

我们对收集的油样用ATR方式在室温条件下进行测试，得到了与文献一致的结果（图3）：



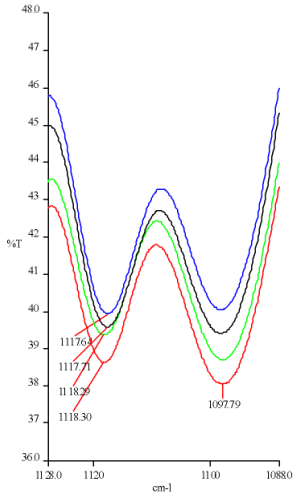


图 4 市售食用油的红外光谱吸收图

市售食用油样品与地沟油样品在3600～2700 cm^{-1}范围和1800～1000 cm^{-1}范围的某些区域存在着较明显的差异，其中又以1710 cm^{-1}和1120 cm^{-1}峰的变化特别显著。如图5和图 6所示：

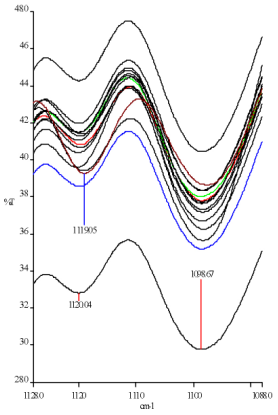


图 5 地沟油的红外光谱图（局部）

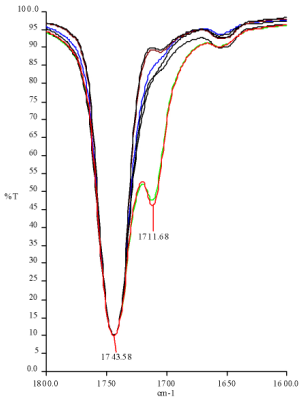


图 6 市售食用油的红外光谱图（局部）

如图可见，指纹区1099 cm^{-1}是C-O的振动吸收，1120 cm^{-1}吸收峰可能是C-N的振动吸收。市售食用油1120 cm^{-1}吸收峰通常比1099 cm^{-1}吸收峰弱且吸收峰位置不小于1119 cm^{-1}波数，A1120/A1099大致在0.5～0.6之间，但地沟油样品该峰位置紫移了约2 cm^{-1}且吸收变强，A1120/A1099趋向于1。

而1711附近的吸收是有机酸的C=O振动吸收，比酯基的吸收要偏向于低波数一些，在这个区域有较大的吸收，是样品酸价较高的表现。实验中2#、3#这个峰非常明显，而16#、17#样品也有相对较强的吸收，这与样品的感官表现一致。

使用Quant+软件对所有样品进行PCR分析，得到如下的样品Score vs Score图：

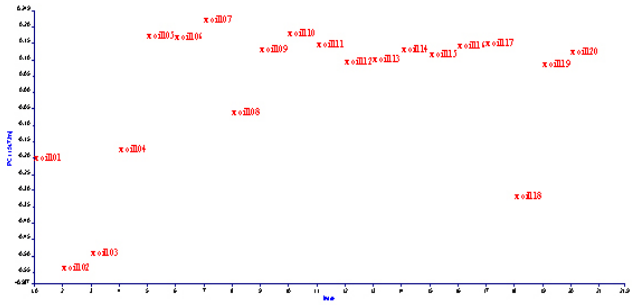


图 7　样品的Score vs Score图

可以看到样品有较明显的聚类分布，说明用红外光谱对食用油进行整体鉴别是完全可行的。其中12#、20#样品的位置与5#、6#、7#不同，其原因有待进一步分析。

3 小结

由于地沟油与市售食用油存在较明显的光谱差异，所以红外光谱可能是鉴别地沟油的一个很好地方法，并具有方便快速的特点，有可能发展成为标准的检验方法。

1. F.R. van de Voort , J. Sedman, G. Emo and A.A. Ismail, "Rapid and Direct Iodine Value and
Saponification Number Determination of Fats and Oils by Attenuated Total Reflectance/ Fourier
Transform Infrared Spectroscopy" JAOCS, Vol. 69, No. 11, 1992, p. 1118-1123.

2. F.R. van de Voort, A.A. Ismail and J. Sedman, "A Rapid Automated Method for Determination of
cis and trans Content of Fats and Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy" JAOCS, Vol. 72,
No. 8, 1995, p. 873-880.

3. K. Ma, F.R. van de Voort, J. Sedman, and A.A. Ismail, "Stoichiometric Determination of
Hydroperoxides in Fats and Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy", JAOCS, Vol. 74, No. 8,
1997, p.897906.

珀金埃尔默仪器(上海)有限公司

中国技术中心
上海总公司
地址：上海张江高科技园区李冰路67 弄4 号楼
电话：021-38769510
传真：021-50791316 邮编：201203