

红外和紫外可见分光光谱法初步鉴别餐饮废油

李 辰^{1*}, 梁添旺¹, 杨伟杰¹, 许春才², 龚 悦²

(1. 五邑大学分析测试中心, 江门 529020; 2. 佛山市质量技术监督标准与编码所, 佛山 528000)

摘 要: **目的** 建立简便、快速的餐饮废油、生物柴油以及合格食用油的鉴别检测方法。**方法** 选择市售普通食用油、餐馆用油、生物柴油和餐饮废油(包括泔水油和煎炸老油)为研究对象, 以 1745 cm^{-1} 波数处的共有吸收峰为基准, 比较各油脂红外光谱特征吸收峰相对强度; 在 $230\sim 800\text{ nm}$ 范围内, 比较各油脂的紫外可见吸收曲线, 对油脂品质进行比较鉴别。**结果** 比较红外图谱发现, 各油脂在 3473 、 3008 、 1652 cm^{-1} 附近对 1745 cm^{-1} 的吸收峰相对强度差别较大, 可以此作为判别依据; 通过观察比较各油脂在紫外可见光谱图中的起始和终止吸收波长, 以及在 668 nm 处是否有较高的吸光度或特征吸收峰, 可对油脂品质进行鉴别。**结论** 综合红外和紫外可见两种光谱方法的检测结果, 本方法可初步地快速鉴别合格食用油与餐饮废油。

关键词: 食用油; 红外光谱; 紫外可见光谱; 特征峰; 相对强度; 鉴别

Preliminary identification of waste cooking oil by the infrared spectrum and ultraviolet-visible spectrum

LI Chen^{1*}, LIANG Tian-Wang¹, YANG Wei-Jie¹, XU Chun-Cai², GONG Yue²

(1. Analytical & Testing Center of Wuyi University, Jiangmen 529020, China; 2. Foshan Institute of Quality and Technical Supervision Standards and Codes, Foshan 528000, Guangdong Province, China)

ABSTRACT: Objective To establish a simple, fast distinguish method for waste cooking oil, biodiesel and qualified cooking oils. **Methods** Several common cooking oils bought from supermarket, roadside restaurant oil, biodiesel and waste cooking oil (including hogwash oil and frying oil) were compared based on the relative intensity ratio of infrared (IR) spectra with a characteristic absorption peaks 1745 cm^{-1} . Ultraviolet-visible (UV-vis) spectra ($230\sim 800\text{ nm}$) were successively used to distinguish the difference. **Results** The relative intensity ratio of IR spectra (absorption peaks 1745 cm^{-1}) could be obviously distinguished, especially at $3473\text{ cm}^{-1}/1745\text{ cm}^{-1}$, $3008\text{ cm}^{-1}/1745\text{ cm}^{-1}$ and $1652\text{ cm}^{-1}/1745\text{ cm}^{-1}$, and thus can be used as basis for discrimination. By comparing the starting and end wavelength of UV-vis spectra of the test oils, and whether the spectrum has higher absorbance or obvious absorption peak at 668 nm , the quality of test oil could be recognized. **Conclusion** The preliminary identification method can be used to quickly identify the qualified oils from waste oils.

KEY WORDS: cooking oil; infrared spectrum; ultraviolet-visible spectrum; characteristic absorption peak; relative intensity; identification

基金项目: 广东省自然科学基金项目(S2012040007587)、广东省质量技术监督局项目(2010CZ14)、广东高校轻工清洁生产工程技术研究中心开放课题基金项目

Fund: Supported by Natural Science Foundation of Guangdong Province(S2012040007587), Project of Administration of Quality and Technology Supervision of Guangdong Province(2010CZ14), and Open Foundation of Guangdong University Engineering Research Center for Light Chemical Cleaner Production.

*通讯作者: 李辰, 讲师, 主要研究方向为资源植物化学品及功能食品开发。E-mail: simmonlee@163.com

*Corresponding author: LI Chen, Lectorate, Analytical & Testing Center of Wuyi University, No.22, Dongcheng Cun, Jiangmen 529020, China. E-mail: simmonlee@163.com

1 引言

从广义上讲,地沟油是潲水油、煎炸老油、掺伪食用油等劣质食用油的统称。近年来,食用油品质安全受到社会的广泛关注。为确保食品安全,保障食用油生产企业和消费者合法权益,有必要制定地沟油的鉴别方法和标准,帮助食品监管部门和消费者有效鉴别合格食用油和餐饮废油脂。目前,地沟油的常见检测方法有红外光谱法^[1-2]、紫外分光光度法^[3]、荧光分析法^[4]、水相电导率法^[5]、薄层色谱法^[6]和气质联用法^[7-9]。此外,还有比较新的拉曼光谱分析法^[10]和核磁共振法^[11-12]等,但其仪器价格昂贵,对操作人员要求较高。红外光谱和紫外可见光谱技术因其具有分析速度快、操作简便、分析成本低、无污染、无破坏等优点而倍受青睐。目前,国内综合利用红外光谱相对吸光强度和紫外吸收光谱曲线,在食用油品质或掺假鉴别检验中的应用报道较少。

由于餐饮废油脂或劣质油在收集、加工、提炼过程中,与水分、空气、金属或微生物等不可避免地相互接触,可发生氧化、水解等化学反应,使其某些成分发生一定改变,因此不同品种食用油和餐饮废油的成份及含量会有所不同,以至于其红外和紫外吸收光谱产生一定差别。生物柴油一般是由餐饮废油脂加工提炼而成^[13],因此其某些图谱特征与餐饮废油脂具有一定相似性。本研究利用不同油品红外(infrared spectra, IR)光谱吸收峰相对强度和紫外-可见(ultraviolet visible spectra, UV)吸收光谱特征,以快速鉴别合格食用油与餐饮废油。

2 材料与方法

2.1 材料

2.1.1 材料与试剂

3种市售植物油(花生油、玉米油、调和油,均购自本地超市);生物柴油(江门嘉诺化工有限公司提供,地沟油经提炼生产);潲水油(江门市某饭店收集,取上层油样);煎炸老油(江门市某小贩处收集);餐馆用油(佛山顺德某餐馆处收集)。

异辛烷、乙醇、溴化钾等均为分析纯(汕头市西陇化工厂)。

2.1.2 仪器

VERTEX 70 原位显微红外光谱仪(德国布鲁克

光谱仪器公司); Helios Alpha 紫外可见分光光度计(美国 Thermo Electron 公司); FW-4 型压片机(天津天光光学仪器有限公司); 红外快速干燥器(巩义英峪予华仪器厂); 电子恒温水浴锅(上海宜昌仪器筛纱厂)。

2.2 实验方法

2.2.1 红外光谱法

将适量油样滴加涂覆到 KBr 压片上,在设定条件下对样品进行红外吸收光谱扫描,测定范围 4000~400 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,背景扫描次数 10 Scans。对光谱进行标准化处理,保存样品的红外吸收光谱图。由红外光谱特征吸收峰波数处读取谱图纵坐标的透射比 $T\%$,再按公式(1)计算吸光度。

$$A = \lg(1/T) \quad (1)$$

2.2.2 紫外可见分光光度法

以蒸馏水作为参比液,将各种油脂分别置于石英比色皿中,分别在 230~800 nm 范围内进行紫外可见光吸收光谱扫描。每次检测后用异辛烷清洗石英比色皿,以免不同油样交叉污染。

3 结果与讨论

3.1 红外吸收光谱

由图1可知,各油脂红外光谱特征吸收峰均出现在 3473、3008、2925、2854、1745、1652、1464、1377、1162、722 cm^{-1} 附近,将上述特征峰归属如下: 3473 cm^{-1} 可能为羟基形成氢键的缔合吸收峰, 3008 cm^{-1} 为烯烃双键上的 C-H 伸缩振动 $\sigma_{\text{C}=\text{H}}$, 2925 和 2854 cm^{-1} 为饱和烷烃甲基和亚甲基的对称和不对称伸缩振动 $\sigma_{\text{C-H}}$, 1745 cm^{-1} 为酯羰基的伸缩振动 $\sigma_{\text{C}=\text{O}}$, 1652 cm^{-1} 为不饱和双键的伸缩振动 $\sigma_{\text{C}=\text{C}}$, 1464 cm^{-1} 归属为甲基和亚甲基 C-H 键的面内弯曲振动 $\delta_{\text{C-H}}$, 1377 cm^{-1} 为甲基 C-H 键的弯曲振动 $\delta_{\text{C-H}}$, 1162 cm^{-1} 为三酰甘油中的 C-O 伸缩振动峰 $\sigma_{\text{C-O}}$, 722 cm^{-1} 为长链亚甲基 $-(\text{CH}_2)_n-(n \geq 4)$ 的面外弯曲振动 $\gamma_{\text{C-H}}$ 。由图可知,花生油、玉米油、调和油这3种植物油与其他几种废油脂的红外吸收光谱图轮廓和形状基本相似,难以直接鉴别出油品优劣。

为进一步考察各废油脂与市售合格植物油红外光谱的差异,选取各油脂中吸收较强的共有峰——1745 cm^{-1} 酯羰基的伸缩振动吸收峰为基准,其他特征吸收峰强度与其强度相比较得到各吸收峰相

对强度。按本文 2.2.1 中公式(1)计算各待检油品的吸光度 A , 比较各吸收峰吸光度值与 1745 cm^{-1} 酯羰基的吸光度值, 得出各吸收峰的相对强度值, 结果见表 1。

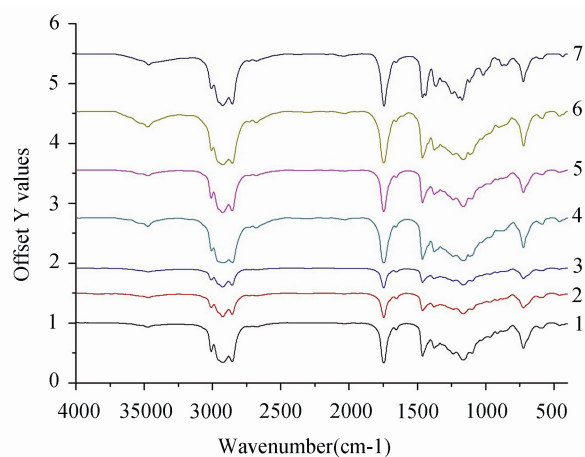


图 1 合格食用油与餐饮废油脂的红外吸收光谱图
Fig. 1 Infrared (IR) spectra of the qualified edible oil and the waste oils
(1. 花生油; 2. 调和油; 3. 玉米油; 4. 潲水油; 5. 煎炸老油;
6. 餐馆用油; 7. 生物柴油)
(1. peanut oil; 2. blend oil; 3. corn oil; 4. hogwash oil;
5. frying oil; 6. roadside restaurant oil; 7.biodiesel)

由表 1 可知, 各油脂某些特征吸收峰的相对强度存在较显著差别。如玉米油、花生油和调和油等 3 种合格食用油在 3008 cm^{-1} 的相对强度明显高于生物柴油、餐馆用油、潲水油和煎炸老油。这可能是由于合格食用油的不饱和度较高(即不饱和脂肪酸含量较劣质油高), 故不饱和双键上的 C-H 伸缩振动吸收峰 3008 cm^{-1} 比较高。这是由于潲水油、煎炸老油和餐馆用油经过长时间高温加热, 油脂与空气中的氧以及煎炸食物所带入的水分作用, 不饱和脂肪酸被氢化, 导致不饱和度降低。 2925 、 2854 cm^{-1} 为饱和碳原子上的 C-H 伸缩振动峰, 表 1 结果显示各油脂在 2925 、 2854 cm^{-1} 的吸光度相对强度无明显差异, 说明各油脂所含饱和碳原子的数量和含量相当。

另外, 潲水油、煎炸老油和餐馆用油在 3473 cm^{-1} 的相对强度比较大, 说明这 3 种废油脂中发生缔合的氢键较多(即羟基含量较高), 这可能是饱和脂肪酸及其盐产生的。在图 1 中, 1652 cm^{-1} 处的吸收是不饱和双键的振动吸收, 玉米油等合格油品中该吸收峰的相对强度较大, 说明这些食用油的不饱和度较废油脂高。这与李晓英等^[7]研究发现餐饮废油的脂肪酸相对不饱和度($U/R=1.9$)明显小于合格食用油的相对不饱和度($U/R=4.4$)的结果相一致。 1162 cm^{-1} 处是三

表 1 红外吸收光谱特征吸收峰的相对强度*
Table 1 Relative intensities of the characteristic absorption peaks in infrared spectra

油样	$A_{3473}/$ A_{1745}	$A_{3008}/$ A_{1745}	$A_{2925}/$ A_{1745}	$A_{2854}/$ A_{1745}	$A_{1652}/$ A_{1745}	$A_{1464}/$ A_{1745}	$A_{1377}/$ A_{1745}	$A_{1162}/$ A_{1745}	$A_{722}/$ A_{1745}
玉米油	0.0817 (0.0020)	0.7323 (0.0190)	0.9568 (0.0285)	0.8462 (0.0228)	0.1584 (0.0032)	0.6611 (0.0185)	0.4896 (0.0171)	0.8301 (0.0158)	0.4797 (0.0117)
花生油	0.0689 (0.0019)	0.6817 (0.0204)	0.9778 (0.0259)	0.9323 (0.0310)	0.1498 (0.0035)	0.7143 (0.0195)	0.4887 (0.0158)	0.8745 (0.0128)	0.4947 (0.0126)
调和油	0.0817 (0.0024)	0.7427 (0.0147)	1.0130 (0.0196)	0.9847 (0.0214)	0.1588 (0.0028)	0.7707 (0.0159)	0.5596 (0.0162)	0.8889 (0.0174)	0.5558 (0.0131)
生物柴油	0.0937 (0.0028)	0.4227 (0.0092)	0.9674 (0.0245)	0.8856 (0.0158)	0.0739 (0.0015)	0.6250 (0.0147)	0.3306 (0.0121)	0.6632 (0.0126)	0.3049 (0.0095)
餐馆用油	0.1533 (0.0031)	0.5303 (0.0106)	1.1363 (0.0314)	1.0267 (0.0254)	0.0945 (0.0021)	0.7531 (0.0092)	0.5250 (0.0126)	0.8345 (0.0157)	0.4405 (0.0124)
潲水油	0.1116 (0.0017)	0.5227 (0.0124)	1.0102 (0.0274)	0.9948 (0.0247)	0.1095 (0.0028)	0.8328 (0.0112)	0.6050 (0.0211)	0.9112 (0.0264)	0.5016 (0.0087)
煎炸老油	0.1543 (0.0024)	0.5322 (0.0106)	1.0362 (0.0185)	0.9674 (0.0156)	0.1075 (0.0018)	0.6462 (0.0145)	0.4386 (0.0124)	0.7943 (0.0198)	0.3932 (0.0056)

注: *表中数据均为 3 次测定的平均值, 括号内为标准偏差 SD。

酰甘油中 C—O 伸缩振动峰, 泔水油的相对强度比其他油脂稍大, 这可能是由于泔水油所含动物油脂较其他油品多的缘故。

综合上述结果, 在利用红外光谱鉴别食用油品质时, 可考虑计算红外图谱中几组官能团特征吸收峰(3473 、 3008 、 1652 cm^{-1} 附近吸收峰与羰基 1745 cm^{-1} 吸收峰相对强度的大小, 它们可反映出油品脂肪酸、羟基缔合度和不饱和度情况。依据本实验结果可制定如下判定依据: 当计算得到吸光度相对强度 $A_{3473\text{ cm}^{-1}}/A_{1745\text{ cm}^{-1}} > 0.10$, $A_{3008\text{ cm}^{-1}}/A_{1745\text{ cm}^{-1}} < 0.65$, $A_{1652\text{ cm}^{-1}}/A_{1745\text{ cm}^{-1}} < 0.13$, 只要满足两个条件, 则可初步判定其为疑似地沟油或餐饮废油脂。如红外光谱特征峰相对强度判别有困难时, 结合紫外可见吸收光谱进一步确认。

3.2 紫外可见吸收光谱

在波长低于 230 nm 以下时, 紫外可见分光光度计的仪器噪声较大, 导致基线不稳定, 故紫外光谱扫描的下限为 230 nm 。针对本研究考察的几种合格食用油、餐饮废油及生物柴油, 分别在 $230\sim 800\text{ nm}$ 波长范围内进行紫外和可见光谱扫描, 结果见图 2。

供试油脂的吸收主要出现在可见光区($350\sim 700\text{ nm}$), 各油脂紫外可见光谱图存在一定差异。3 种合格食用油和生物柴油在 360 nm 以下即出现吸收, 且

吸光度随波长增加显著下降, 400 nm 以后吸光度值下降趋势缓慢, 直至 550 nm 处基本没有吸收, 即吸收主要在 $360\sim 550\text{ nm}$ 。地沟油经脱色、脱臭、精炼等工艺处理后得到的生物柴油, 其色泽较浅, 这可能使得其吸光度值甚至较正常油脂还要小(如图 2 所示 $400\sim 500\text{ nm}$)。结果显示, 餐馆用油、泔水油和煎炸老油等餐饮废油的起始吸收波长均高于 400 nm , 其中煎炸老油的起始波长更是高达约 450 nm , 这也可以从劣质油品(尤其反复使用的煎炸老油)外观色泽较合格油深得到解释。劣质油的截止吸收波长基本到达 700 nm , 而泔水油则在 800 nm 处仍有吸收。

值得注意的是, 花生油在 427 、 452 、 478 nm 有 3 个较强的特征吸收峰, 这与尹平河等^[3]研究结果相一致, 在花生油中掺兑不同比例的泔水油后, 随掺兑比例的逐渐增加, 这 3 个特征吸收峰发生严重变形直至被掩盖消失。另一方面也说明这可能是花生油特有的吸收峰, 可作为花生油定性鉴定的辅助手段。泔水油和煎炸老油在 668 nm 处的吸光度分别为 0.195 和 0.097 , 远高于餐馆用油的吸光度 0.037 , 玉米油、花生油、调和油和生物柴油在该波长下的吸光度则更低, 仅有 $0.002\sim 0.012$ 。据此特性, 可规定合格油品在 668 nm 处的吸光度应小于 0.025 , 否则可判断为疑似餐饮废油。煎炸老油在 668 nm 处有一显著的特征吸收峰, 而其他油品则无此峰, 文献^[3]研究报道的泔水油也有

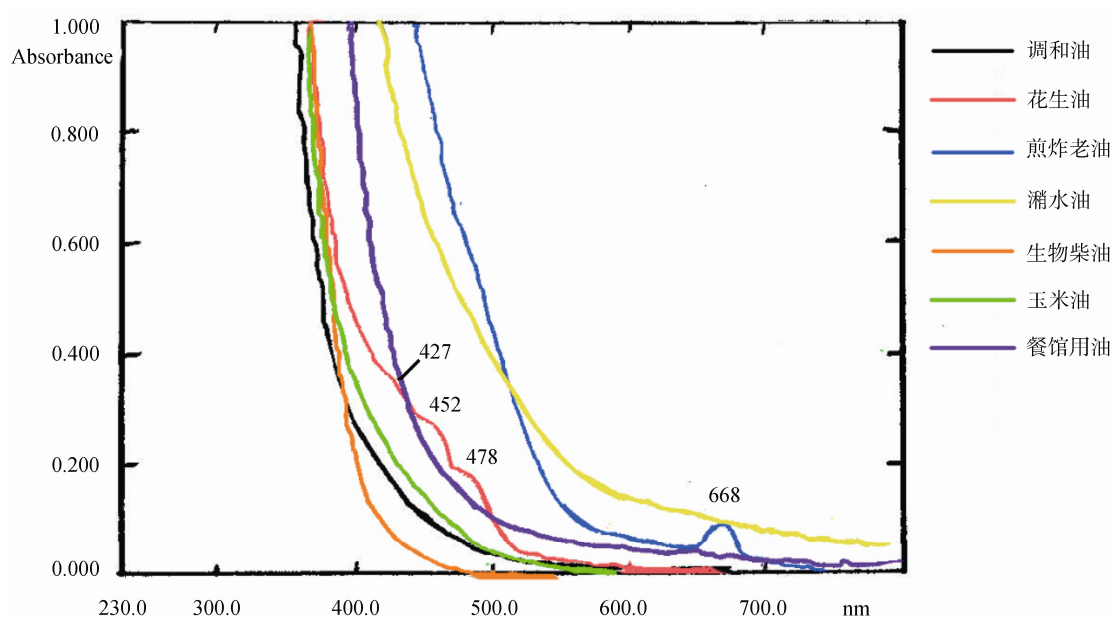


图2 合格食用油与餐饮废油脂的紫外可见吸收光谱图

Fig. 2 Ultraviolet-visible (UV) spectra of the qualified oils and the waste cooking oils

此特性。这可能是由于食用油反复煎炸后, 在 668 nm 处出现具有较强吸收的生色官能团。另外, 由于生物柴油在生产过程中经过了脱色、脱臭和净化处理, 已将一些色素除去, 其紫外可见吸收光谱与合格食用油脂相似, 甚至吸光度值更小, 因此没有特异性, 仅凭紫外可见吸收光谱无法鉴别出生物柴油。

综上所述, 在利用带波长扫描功能的紫外可见分光光度计鉴别劣质食用油时, 可首先考虑其起始吸收波长是否低于 400 nm, 如大于 400 nm 且在 668 nm 处有明显吸收(吸光度大于 0.025), 则该油品为疑似劣质油, 如发现在 668 nm 处有明显吸收峰, 则可初步判断其为煎炸老油。相应地, 若 668 nm 处吸光度小于 0.025, 且在 427、452、478 nm 3 处均有明显吸收峰, 则可考虑该油品为花生油的可能性较大。

4 结 论

红外光谱结果显示各实验油脂在 4000~400 cm^{-1} 范围内光谱形状轮廓基本相同, 无法直接用来鉴别油品优劣。进一步计算发现几组特征吸收峰的吸光度相对强度具有较明显差异, 餐饮废油脂的相对吸光强度 $A_{3473\text{ cm}^{-1}}/A_{1745\text{ cm}^{-1}} > 0.10$, $A_{3008\text{ cm}^{-1}}/A_{1745\text{ cm}^{-1}} < 0.65$, $A_{1652\text{ cm}^{-1}}/A_{1745\text{ cm}^{-1}} < 0.13$, 只要同时满足两个条件以上, 则可初步判定其为疑似餐饮废油。紫外可见光谱显示餐馆用油、泔水油和煎炸老油等餐饮废油的起始吸收波长(> 400 nm)均高于合格食用油(约 360 nm), 且在 668 nm 处的吸光度(> 0.025)也明显高于合格食用油, 故油脂的起始波长和 668 nm 处的吸光度可作为紫外可见光谱对油脂品质的判别依据。

本研究发现, 通过综合比较待鉴别油品的红外和紫外可见光谱曲线, 可初步便捷地鉴别出食用油品质的优劣, 结合可见光吸收曲线还可初步判断所检油品是否为花生油或煎炸老油。如结合其他鉴别手段(如电导率^[5]、脂肪酸^[7]、酸价^[14]、胆固醇^[15])综合判断, 则可提高对疑似餐饮废油识别的可靠性和准确性。与高效液相色谱、气质联用、核磁共振等鉴别方法相比, 本研究所述利用红外和紫外可见光谱进行食用油品质鉴别的方法, 具有仪器设备简单、操作快速简便、无损样品等优点。

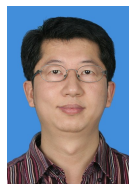
参考文献

- [1] 许洪勇, 成莲, 王东峰, 等. 傅立叶变换红外光谱法鉴别地沟油的研究[J]. 现代食品科技, 2012, 28(6): 707-709.
- [2] 许洪勇, 成莲, 王东峰, 等. 傅里叶变换红外光谱-加热顶空法鉴别地沟油[J]. 中国油脂, 2013, 38(1): 64-66.
- [3] 王耀, 尹平河, 梁芳慧, 等. 紫外可见分光光度法鉴别掺兑泔水油的花生油[J]. 分析试验室, 2006, 25(3): 92-94.
- [4] 张寒俊, 汪海波, 唐宇. 同步荧光猝灭法测定地沟油中微量十二烷基苯磺酸钠[J]. 分析仪器, 2010, 6: 43-46.
- [5] 彭进, 黄道平, 刘吉星, 等. 电导率的测定在鉴别泔水油中的应用研究[J]. 实用预防医学, 2007, 14(3): 878-879.
- [6] 尹平河, 潘剑宇, 赵玲, 等. 薄层色谱法快速鉴别泔水油和煎炸老油的研究[J]. 中国油脂, 2004, 29(4): 47-49.
- [7] 李晓英, 彭德伟. 餐饮废油与食用植物油品质的 GC-MS 检测[J]. 中国油脂, 2011, 36(4): 74-77.
- [8] 李红, 屠大伟, 李根容, 等. 固相微萃取及主成分分析用于泔水油 GC-MS 指纹图谱的分析[J]. 计量学报, 2010, 31(5A): 101-105.
- [9] 李红, 屠大伟, 李根容, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术鉴别泔水油[J]. 分析试验室, 2010, 29(6): 61-65.
- [10] 王利军, 王红, 谢乐, 等. 拉曼光谱快速鉴别花生油掺棕榈油

- 的研究[J]. 中国油料作物学报, 2013, 35(5): 604–607.
- Wang LJ, Wang H, Xie L, *et al.* Rapid authentication of palm oil in pure peanut oil by Raman spectroscopy [J]. Chin J Oil Crop Sci, 2013, 35(5): 604–607.
- [11] 卢海燕, 王欣, 赵婷婷, 等. “地沟油”常见检测方法及其低场核磁共振法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(5): 1428–1436.
- Lu HY, Wang X, Zhao TT, *et al.* Research progress on the common detection methods and LF-NMR of illegal cooked oil [J]. J Food Safe Qual, 2013, 4(5): 1428–1436.
- [12] 王乐, 黎勇, 胡健华. 核磁共振法鉴别食用植物油掺伪餐饮业废油脂[J]. 中国油脂, 2008, 33(10): 75–77.
- Wang L, Li Y, Hu JH. Discrimination of edible vegetable oil adulterated waste cooking oil by nuclear magnetic resonance [J]. China Oil Fat, 2008, 33(10): 75–77.
- [13] 姚亚光, 纪威, 符太军, 等. 基于酸催化的餐饮业废弃油脂与醇类酯化反应试验研究[J]. 中国农业大学学报, 2006, 11(3): 113–116.
- Yao YG, Ji W, Fu TJ, *et al.* Experiment of transesterification between waste oils and methanol or ethanol based on acid catalyzing [J]. J China Agric Univ, 2006, 11(3): 113–116.
- [14] 潘剑宇, 尹平河, 余汉豪, 等. 潲水油、煎炸老油与合格食用植物油的鉴别研究[J]. 食品科学, 2003, 24(8): 27–29.
- Pan JY, Yin PH, Yu HH, *et al.* Diagnostic physical and chemical target on distinguishing hogwash fat from good edible vegetable oils [J]. Food Sci, 2003, 24(8): 27–29.
- [15] 张蕊, 祖丽亚, 樊铁, 等. 测定胆固醇含量鉴别地沟油的研究[J]. 中国油脂, 2006, 31(5): 65–67.
- Zhang R, Zu LY, Fan T, *et al.* Distinguishing hogwash oil in edible vegetable oil by determination of cholesterol content [J]. China Oil Fat, 2006, 31(5): 65–67.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



李辰, 博士, 讲师, 主要研究方向为资源植物化学品及功能食品开发。
E-mail: simmonlee@163.com