

实验技术与方法

长程紫外分光光度法快速鉴别地沟油、煎炸油、火锅红油

陆仲寅¹, 刘芳¹, 宗群², 吴滢¹, 胡慧琴¹, 高昕¹

(1. 苏州市卫生监督所, 江苏 苏州 215031; 2. 苏州派尔精密仪器有限公司, 江苏 苏州 215031)

摘要:目的 验证长程紫外分光光度法对不同品质的油脂快速检测和鉴别的效果。方法 利用自行研发的快速检测仪器, 采用紫外吸光值的测定方法, 对苏州市区餐饮单位食品安全监督中采集到的 65 份煎炸油、37 份火锅红油、3 份涉嫌非法回收食用油及 111 份地沟油盲样进行快速检测和分析, 并与实验室检测结果进行比对。结果 该方法能有效地检测地沟油、煎炸油、火锅红油, 在盲样考核中准确率达 79.28%, 检测混合油品时假阴性率较高。结论 该仪器能适用于基层食品安全监管部门开展食用油粗筛。

关键词: 紫外分光光度法; 快速检测; 地沟油; 鉴别; 食品安全

中图分类号: R155; R136.3⁺3 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2015)02-0136-04

DOI: 10.13590/j.cjfh.2015.02.009

Application research on rapid identification of gutter oil, frying oil and hot pot red oil by long-range UV spectrophotometry

LU Zhong-yin, LIU Fang, ZONG Qun, WU Yan, HU Hui-qin, GAO Xin
(Suzhou Food Safety Supervision, Jiangsu Suzhou 215031, China)

Abstract: Objective To verify the effect of long-range UV spectrophotometry in detection and identification of oils of different quality. **Methods** Rapid detection equipment was developed and ultraviolet absorption method was used for the detection. Samples were collected during food safety supervision in Suzhou, including 65 frying oil, 37 hot pot red oil, 3 suspected recycled cooking oil from catering units and 111 gutter oil blind samples. All samples were subjected to rapid detection and analysis, and compared with laboratory test results. **Results** The method could effectively detect gutter oil, frying oil and hot pot red oil, and the rate of accuracy was up to 79.28% in the blind sample test. **Conclusion** The instrument could be applied in food safety supervision at the local level for edible oil.

Key words: Ultraviolet spectrophotometry; rapid detection; gutter oil; identify; food safety

随着社会经济的发展,食品掺假的手段也在不断提高。近年来,地沟油事件在餐饮业发达地区时常发生,引起社会的高度关注。地沟油违法犯罪直接影响消费者的身体健康,对社会的危害巨大。由于不法商贩将地沟油收集后经过水油分离、过滤、加热脱水、脱色等程序,使消费者不能从感官上鉴别。近年来,国家不少专业检测机构都曾试图解决检测地沟油犯罪线索问题,但均由于地沟油种类繁多、成份复杂,检测成功率低,而成为一大难题^[1-2]。由于地沟油掺假方法具有隐蔽性,食品安全监管部门缺乏相应高效、快速的检测方法,很难精准打击这种违法犯罪。

本研究利用紫外分光光度法开展地沟油鉴别技术应用,该方法也是原卫生部从 315 项地沟油检

测方案中所确定的 3 种现场快速检测方法之一。通过微型紫外光谱仪和特制的长光程比色皿研制快速植物油检测仪,并对苏州地区餐饮单位使用的食用油食品安全状况进行调查、检测和分析^[3]。通过在基层执法过程中应用地沟油快速检测技术,进一步加强食品安全监督管理,有效地打击地沟油违法犯罪行为,保障消费者身体健康。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品来源

2013 年 12 月—2014 年 2 月采集的食用油、煎炸油、火锅红油和地沟油样品,其中 65 份煎炸油样品来源于苏州市食品药品监督管理局监督抽检和苏州市卫生局风险监测任务,37 份火锅红油样品来源于火锅食品专项整治抽检任务,3 份涉嫌非法回收食用油样品为食品安全重大案件中查获,111 份地沟油样品为国家食品安全风险评估中心提供的

收稿日期: 2015-01-04

作者简介: 陆仲寅 男 副主任医师 研究方向为食品安全监督管理

E-mail: zhongyinlu@sohu.com

盲样。监督抽检的油样均采集双份,用于快检方法的实际应用研究和实验室检测。

1.1.2 主要仪器与试剂

高精度植物油检测仪(SP-03,苏州派尔精密仪器有限公司),长光程比色皿(溶液厚度 >7 cm),高效率油样萃取液和稀释液。

1.2 方法

1.2.1 检测方法

采用紫外吸光值的测定方法对含有苯环类有机物进行检测。地沟油经过精制以后,虽然外观上和优质油相同,但它在提炼处理过程中,不容易彻底清除极性物质,其组分中仍会残留一些微量浓度的极性物质和非极性芳香族化合物^[4]。因此,油品中极性组分的检测成为地沟油鉴别的重要标志。地沟油中极性组分(有机物)包括多环芳烃、胆固醇(胆甾醇)、丙烯酰胺、游离棉酚及杂酚、香料香精等,这些极性物质很少在一般优质食用植物油(如豆油、菜油、花生油等)出现。这也构成优劣油脂明显的本质差异,从而成为地沟油检测的关键指标。

1.2.2 基本原理

极性组分中有6种代表性的多环芳烃(苯并芘、萤蒽等)在紫外230 nm左右区域均有吸收特征。动物油脂胆固醇也存在多苯环结构,在220 nm有明显的吸收峰。游离棉酚及杂酚在240~260 nm区域也有较强吸收。其他极性组分如醛基和羰基物质,煎炸油中的丙烯酰胺等在紫外波段均有相应吸收特性^[5]。

在近紫外200~400 nm区间无光谱吸收,可判析化合物为无共轭双键的饱和有机物(如烷烃溶剂等)。

在200~260 nm间有强吸收峰($\varepsilon = 10^4$),存在K谱吸收带,可判析化合物为共轭烯烃不饱和化合物;在250~350 nm处有较弱吸收($\varepsilon = 10^2$),可以推测存在R吸收带,判析存在醛酮简单分子或其他氮硫原子的有机物;在200~250 nm区间有强吸收峰($\varepsilon = 10^4$),同时在250~300 nm间存在中等强度吸收峰,说明分子中有苯环存在,前者为E2吸收带,后者为B吸收带;在200~260 nm区间有强吸收,同时在260~350 nm间存在较弱的吸收带($\varepsilon = 10^2$),近紫外区一高一低同时有两个吸收谱带(K带和R带),可以判断此化合物为不饱和醛酮化合物类;多环芳烃(稠环芳烃化合物)吸收光谱较复杂,虽然它是苯系类芳香化合物(双及多取代苯)。有B带吸收,但B带发生了红移作用。在300~360 nm范围之间,萘峰为314 nm,菲峰为330 nm,芘峰为350 nm。

地沟油组分很复杂,混有植物油脂皂化物、

化学添加剂、动物胆固醇及多种羰基化合物等。含有的共轭体系分子较多,出现明显吸收的K谱带(200~260 nm),以及地凸峰吸收的R谱带(260~360 nm)。虽然地沟油包括老油、泔水油、阴沟油、腐脏油等多品类,但它的紫外K带和R带的特征印迹符合是不变的。

1.2.3 判定标准

作为面向一线基层执法快速的应用,不需定量给出被检测油品的具体有害物质种类和含量,而仅要求快速、简便和明了地给出定性判断即可。根据这一原则,采用有害物质总量检测和有害物质痕量检测相结合的方法。利用长光程的特点,提高仪器的检测灵敏度,发现地沟油中所含微量特征物质,这就是痕量检测;同时,利用地沟油中所含有害物质以苯环类物质居多,且在紫外光谱段有明显吸收的特点,看其共同对紫外光的影响作用,从而达到类聚的效果,这就是总量检测。为了快速、简便和明确的进行检测,采用定性分析方法,给出上/下限两个阈值(约0.6/0.3吸光值,每次样品检测前必须使用花生油标准样品进行标定),结合光谱图像做出直观地判定。同时,通过实验室检测酸价、过氧化值、羰基价和极性组分等指标对快检结果进行比照验证。

1.3 统计学分析

将实验室和快速检测报告数据,经Excel导出,用SPSS 17.0统计分析。仪器自带软件生成检测结果图谱,经Word导出图象,进行汇总分析。

2 结果与分析

2.1 煎炸油

对煎炸油专项抽检中每个油样送实验室检测,同时取50 ml进行快速检测。检测结果见表1,快检结果见图1。不合格样品K带、R带吸光值超仪器上限,浊度高;合格样品无明显K带、R带吸收,浊度低。

表1 煎炸油快速检测结果

Table 1 Frying oil rapid test results

| 快检结果分析 | 快检结果判定 | 实验室结果 | 样品数/份 |
|-----------------------|--------|-------|-------|
| 无明显K带、R带吸收,浊度低 | 合格 | 合格 | 40 |
| 有K带、R带吸收,浊度偏高 | 基本合格 | 合格 | 11 |
| K带明显吸收且值高、R带明显吸收、浊度较高 | 疑似不合格 | 合格 | 11 |
| K带、R带吸光值超仪器检测上限,浊度高 | 不合格 | 不合格 | 3 |
| 合计 | — | — | 65 |

注:—为该项目不统计

煎炸油由于反复使用过程较多,特别是煎炸动物类食品后,动物类脂肪所带来的胆固醇堆积和高温下产生较多极性组分物质,造成K带吸收峰值较

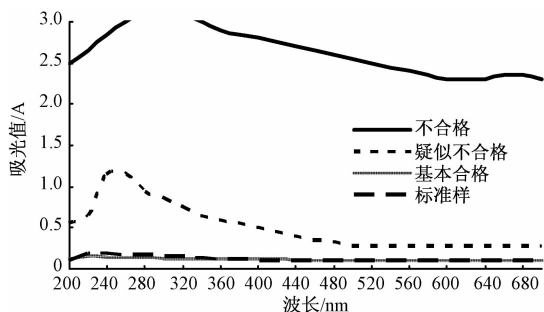


图1 煎炸油的紫外光谱图

Figure 1 UV spectrum of frying oil

高, B带吸收并发生了红移作用所产生的地凸吸收峰, 主要为植物油在多次、长时间高温条件下反复使用导致稠环芳烃化合物快速增加。

部分煎炸油实验室检测按照 GB 7102.1—2003《食用油植物煎炸过程中的卫生标准》^[6]判定为合格, 而快检结果却疑似不合格, 因此认为该国家标准对极性组分指标限值($\leq 27\%$)过于宽松。

2.2 火锅红油

对火锅红油专项抽检中每个油样取 50 ml 进行快速检测, 快检结果见表 2, 快检结果图谱见图 2。图 2 中, 在整个 K 带吸收区, 其吸收值均很高, 反映出这类油品极性组分物质非常高, 还含有多种苯环类有害物质, 甚至可能含有特别的添加成分。食品安全监督部门可以对判定为不合格产品进一步追踪调查。K 带吸收明显, 且吸收光谱带宽较宽, 这类油品不仅含有偏高的极性组分物质, 还可能含有多种苯环类物质, 长期食用, 可能会对消费者的身体健康带来损害。在 350 nm 处有地凸吸收峰, 可能还有些特殊物质混杂影响, 通过现场监督调查分析应该是在火锅红油中加入调味料。所以针对这种特殊性, 快检结果判定时应对火锅红油适当放宽检测限, 可以考虑将这类样品视为合格。

表2 火锅红油快速检测结果

Table 2 Hot pot red oil rapid test results

| 检测结果分析 | 结果判定 | 样品数/份 |
|---------------------------|-------|-------|
| K 带吸收明显, 在 270 nm 处有异常吸收峰 | 不合格 | 4 |
| K 带吸收明显, 且吸收光谱带宽较宽 | 疑似不合格 | 5 |
| 在 350 nm 处有吸收峰 | 基本合格 | 3 |
| 正常图形 | 合格 | 25 |
| 合计 | — | 37 |

注: 一为该项目不统计

2.3 地沟油典型案例

2013 年 11 月 6 日, 某区餐饮食品安全监管部门接到举报, 某火锅店将剩菜回收后, 熬制提炼回收地沟油, 并用于该餐馆水煮鱼、石锅鱼、毛血旺等菜肴制作。经多部门联合突击检查, 通过现场调取的监控录像和当事人的询问笔录等证据, 监管部门

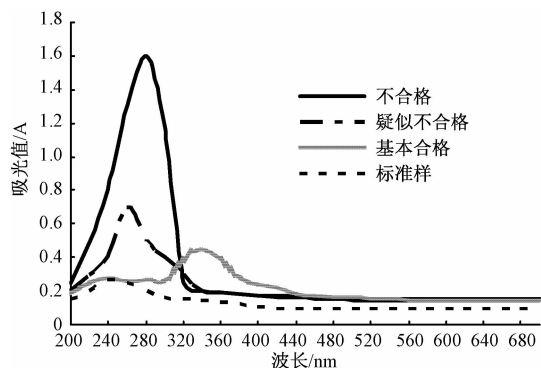


图2 火锅红油的紫外光谱图

Figure 2 UV spectrum of hot pot red oil

及时使用紫外光谱地沟油快检测仪对火锅底料和红油等食品原料和成品菜肴进行检测, 第一号、第二号样品检测结果呈阳性, 第三号油品为正常植物油(见图 3)。按照《刑法》^[7]及三部委关于严惩“地沟油”犯罪活动相关规定的要求^[8], 食品安全监管部门以涉嫌生产有毒、有害食品罪为由, 将该案移送司法机关立案查处。

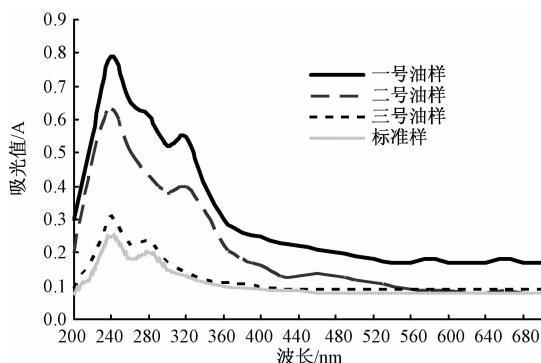


图3 地沟油的紫外光谱图

Figure 3 UV spectrum of drainage oil

2.4 盲样检测结果分析

本项目参加了国家食品安全风险评估中心 3 次盲样检测对比试验。对 111 份盲样进行检测, 88 份样品检测结果(定性)与标准结果一致, 准确率达 79.28%。快检组与标准组进行四格表 χ^2 检验, 差异有统计学意义($\alpha = 0.05, \chi^2 = 41.37, P < 0.01$), 在检测混合地沟油样品时假阴性率较高, 见表 3。

表3 地沟油盲样检测结果(份)

Table 3 Drainage oil blind sample testing results

| 快检组 | 标准组 | | 小计 |
|-----|-----|----|-----|
| | 阳性 | 阴性 | |
| 阳性 | 58 | 2 | 60 |
| 阴性 | 21 | 30 | 51 |
| 合计 | 79 | 32 | 111 |

3 讨论

地沟油、煎炸油、火锅红油差别很大, 油品中成

分较复杂,普通检测方法和设备对其进行鉴别比较困难。通过可见光谱分析技术,利用浊度检测对被测油品中所含的杂质进行分析,只能区分质量特别差的油品。而精炼过的地沟油,可通过紫外光谱带分析,对有机物质含量进行鉴别。该方法成熟、可靠、操作简便、成本低廉,特别适用于基层执法部门开展监督筛查。

从检测技术的层面上讲,反复煎炸多次的食用油也带有地沟油的典型特征。利用紫外分光光度法进行检测可以很好地快速监控煎炸油的质量,从基层执法部门的实际应用情况来看,效果明显。从本次研究结果来看,使用次数越多的煎炸油,紫外光谱异常明显,而部分稍显异常的样品在实验室检测结果却是合格的,所以建议国家有关部门考虑开展《食用油植物煎炸过程中的卫生标准》的修订工作或制定相关法规,规定煎炸油的使用时限或次数,严格控制不合格煎炸油对人群健康产生的潜在危害。

对于火锅红油来说,由于缺乏严格的产品质量标准,且绝大多数由店家自制或小厂家生产。为了减少产品的成本和追求特别的“口味”,时有店家采用老油、泔水油等一类劣质油品以及在制作过程中滥用添加剂或非法添加非食用物质(例如加入罂粟壳等),因其有颜色的掩护而不易被发现。利用长程紫外分光光度法分析不同光谱带的异常,能较好地判断出异常峰值的物质种类,能更好地打击食品中添加非食用物质的违法犯罪行为。

基层食品安全执法机构在打击地沟油违法犯罪行动中,往往采用大规模的市场抽检,其必定消耗大量的人力、物力和时间。所以一方面要开展食用油专项整治,通过现场检查 and 快速检测筛查

食用油质量,一旦检测异常,甚至发现地沟油违法线索,立即追查到底,并送实验室检测确认;另一方面要加强地沟油制售窝点的打击力度,强化餐饮业用油情况和索证索票的监督工作,发现来源不明的食用油必须追根溯源。

由于地沟油成分非常复杂,对于检测中难免存在无法预计的变化和不确定的因素,从参加盲样对比实验结果来看,本法假阴性率较高,因此对检测仪器和方法还需进行改造和完善。随着这项工作的开展和深入,小型化、智能化、便携式是快速检测仪器的发展方向,对检测结果的判定标准也需要进一步分析和研究。

参考文献

- [1] 梁婧婧,苏锡辉,史铁嘉,等.“地沟油”检测鉴别技术研究概况[J].食品工业,2013,27(10):196.
- [2] 刘波,杨建国,张雪梅.地沟油鉴别检测指标的研究进展[J].职业与健康,2011,27(10):1167-1168.
- [3] 卫生部办公厅.关于通报“地沟油”筛查方法的函(卫办监督函[2012]878号)[Z].2012.
- [4] 中华人民共和国农业部.NY 1597—2008 动植物油脂 紫外吸光值的测定[S].北京:中国农业出版社,2008.
- [5] British Standard, European Standard, International Organization for Standardization. ISO 3658:2002 animal and vegetable fats and oil determination of ultraviolet absorbance expressed as specific UV extinction[S]. Switzerland: International Organization for Standardization,2002.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB 7102.1—2003 食用油植物煎炸过程中的卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [7] 全国人民代表大会常务委员会.中华人民共和国刑法[Z].2011.
- [8] 国务院食品安全委员会.关于进一步加强“地沟油”专项整治工作的通知(食安办[2012]26号)[Z].2012.

· 标准工作动态 ·

欧盟取消对我国部分产品抽查三聚氰胺的规定

2015年3月20日,欧盟发布G/SPS/N/EEC/364/Add.1通报,通报称,2015年2月4日通过的(EU)2015/170法规将替代(EC)No 1135/2009法规。(EC)No 1135/2009法规中涉及对我国产婴幼儿奶粉、乳制品、大豆制品等实施三聚氰胺项目20%的入境抽查的规定将废止。新法规自欧委会官方公报出版后第3天生效,并适用于所有欧盟成员国。(来源:国家质检总局)

(相关链接:<http://www.chinabeverage.org/news.php?id=6285>)