

热重-气相色谱/质谱联用方法鉴别回收油

陈晓婷^{1,2} 张庆合^{*2} 李秀琴² 李英杰^{*1} 李红梅²

¹(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006) ²(中国计量科学研究院, 北京 100029)

摘 要 建立了热重-气相色谱/质谱联用分析检测技术, 结合主成分分析化学计量学方法, 实现了回收油与正常食用油的辨别。以氧气为反应气, 在 50℃ ~ 400℃ 范围内, 进行了经过确认的 9 个不同来源的回收油样品和大豆油、花生油、菜籽油和橄榄油等 4 类正常食用油的热重分析, 采集 300℃ 下氧化挥发成分进行气相色谱/质谱分析, 定性确认了 9 种挥发性成分, 分别为正庚烷、辛烯、正辛烷、正己醛、壬烷、正庚醛、癸烷、辛醛和壬醛。采用主成分分析方法, 分别对热重分析数据、气相色谱/质谱分析数据和两组数据共同分析, 结果表明, 仅采用单独一种分析技术均不能实现回收油的有效鉴别, 但是结合两组数据进行主成分分析能够实现全部 9 种回收油与正常食用油的区分, 体现出联用技术可获取多信息的优势。本方法无需样品预处理、操作简单、样品量少、速度快, 在回收油筛查中具有较好的应用前景。

关键词 热重-气相色谱/质谱; 主成分分析; 回收油

1 引 言

“回收油”泛指以各类废弃的劣质食用油脂为原料经过“碱炼、水洗、脱色、精炼”等加工处理后得到的油脂产品, 通常称作“地沟油”。长期食用会对人体健康造成危害, 同时对食品安全管理带来很多负面影响, 回收油的不当使用已经引起政府部门的高度重视, 回收油作为再生能源也有相关研究报道^[1~3]。

常用的鉴别回收油及其掺假食用油检测指标主要有: 水分、酸价、羟值、过氧化值等理化指标^[4], 可采用薄层色谱^[5]、气相色谱及与质谱联用法测定胆固醇、脂肪酸组成^[6~8]、氧化成分^[9]及特征挥发杂质成份^[10~12]、液相色谱及质谱联用测定辣椒素、碱性物质和甘油三酯等^[13,14]、荧光法测定洗涤剂残留成份十二烷基苯磺酸钠^[15]、近红外、中红外及紫外光谱法^[16~18]以及食用油谱图模型判别方法^[19,20]进行检测。但由于“回收油”来源和加工工艺差异性很大, 并且通常是多种废弃油脂以各种比例无规律性的组合, 使得所含化学成分不固定, 这些不确定性给回收油鉴别带来很大困难。以上检测方法存在指标专一性不强、检测灵敏度不高、检测准确性不高、以及适用范围的局限性等缺点^[21]。

虽然回收油与正常食用油脂的成分极其相似, 但回收油通常经过多次高温提炼, 其抗氧化剂、脂肪酸及主要成分均可能发生氧化聚合等化学反应而与正常食用油存在差异, 导致其热性能及热分解和氧化产物的差异。基于上述分析, 本研究采用热重-气相色谱/质谱(TGA-GC/MS) 联用技术, 监测不同温度下食用油与回收油的氧化失重变化, 并对 TGA 加热挥发混合成分进行分离并定性, 采用主成分分析方法进行数据处理, 实现了食用油和回收油的鉴别, 为回收油的鉴别提供了一种可靠、快速的分析方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Pyris 1 TGA 热重分析仪, Clarus 680/Clarus SQ8 GC/MS 气相色谱/质谱联用仪, TL9000 联机控制器(美国 Perkin Elmer 公司); 正常食用油样品 16 个, 包括橄榄油(4 种)、花生油(4 种)、大豆油(4 种)、菜籽油(4 种), 均为工厂定制或市售; 9 种回收油来自相关回收油提炼厂, 编号为(g-1, g-2, B-2b, B-4, B-5, B-6, B-7, B-8, B-9)。

正庚烷、辛烯、正辛烷、正己醛、壬烷、正庚醛、癸烷、辛醛、壬醛标准品购于阿拉丁试剂上海有限公司。

2014-10-22 收稿; 2015-01-22 接受

本文系国家重大科学仪器设备开发专项(No. 2012YQ09016703), 国家公益性行业科研专项经费项目(No. 20121040100-5) 资助

* E-mail: zhangqh@nim.ac.cn

2.2 实验方法

TGA 升温程序: 50℃ ~ 300℃ (20℃/min) ,300℃ 等温 1 min ,300℃ ~ 400℃ (10℃/min) ,400℃ 等温 1 min。反应气: O₂ ,反应气流量为 30 mL/min。

气相色谱条件: DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm ,0.25 μm) ,升温程序: 30℃ 保持 3 min ,35℃ ~ 65℃ (7℃/min) ,65℃ ~ 160℃ (10℃/min) ,160℃ ~ 300℃ (30℃/min) ,300℃ 等温 1 min。进样口温度 200℃

质谱条件: 电离模式: 电子轰击(EI) 轰击; 能量: 70 eV; 离子源温度: 250℃; 传输线温度: 250℃; 扫描范围: m/z 35 ~ 300; 溶剂延迟: 2.4 min。

2.3 数据处理

采用主成分分析方法对采集数据进行化学计量学处理。将 TGA 数据按照温度对应的失重百分比导出 ,GC-MS 通过样品的总离子流图对色谱峰进行积分 ,得到面积的相对百分含量 ,采用 Spotfire 处理软件(美国 Perkin Elmer 公司) 进行数据处理。

3 结果与讨论

3.1 热降解

本实验研究了 TGA 加热条件下正常食用油与回收油之间的失重(TG) 曲线和微分失重(DTG) 曲线的区别 ,图 1 比较了大豆油、花生油与两种回收油失重(TG) 曲线 ,图 2 比较了大豆油、花生油与两种回收油微分失重(DTG) 曲线。从 TG 曲线可知 ,回收油 B-8 的 TG 曲线明显不同于其它 3 种油 ,起始失重温度和最终失重百分比均存在明显差异; 通过求算起始分解温度(Onset) 值和最终失重百分比可知 ,400℃ 下总失重 59.21% ,花生油起始失重温度为 277.14℃ (11.36 min) ,总失重 62.77% ,而回收油 B-8 起始失重温度为 204.10℃ (7.71 min) ,总失重 93.22% ,回收油 B-6 起始失重温度为 97.57℃ (12.44 min) ,总失重 59.35%。此结果可能与回收油 B-8 经过多次高温提炼 ,所含长链脂肪酸断裂及抗氧化成分改变等内源性变化有关。与其它 3 种油相比 ,回收油 B-6 的 DTG 曲线中的毛刺比较多(图 2) ,说明回收油 B-6 中杂质成分较多 ,在裂解过程中存在多种杂质组分的变化。其它 4 类 16 种正常食用油和 9 个回收油样品的热降解趋势一致。以上结果表明 ,回收油与食用油脂在热裂解过程中存在差异。此结果与文献[22] 采用原位分析(Direct analysis in real time) 质谱法研究橄榄油在加热过程中发生的变化结果类似 ,该实验发现加热前后油脂中的甘油三酯含量、抗氧化剂等成分均发生了变化 ,采用主成份分析方法能够快速辨别出氧化前后的油脂。

3.2 热解逸出组分分析

王世成等^[23] 对地沟油与食用油脂进行高温氧化产物分析 ,通过反复高温处理可以区别出地沟油与食用油之间甘油三酯组成的差异。针对氧气环境下 300℃ 产生的挥发性成分 ,本实验建立了气相色谱分离、质谱检测的方法 ,比较了 4 种正常食用油和回收油挥发性成分的色谱质谱图 ,图 3 列出了大豆油、花生油和两种回收油的总离子流(TIC) 谱图 ,可以看出 ,正常食用油生成的化合物比较稳定 ,不同油之间产生的化合物成分除响应高低差异外 ,成分基本一致 ,但回收油 g-1 中杂质峰明显增多 ,且每种回收油所含的杂质峰位置不同 ,但均为短链结构物质 ,而同样条件下 ,回收油 B-8 生成的化合物数量明显少于正常食用油 ,且生成组分响应较低。

采用 NIST 谱图库进行定性分析 ,利用标准品的保留时间和质谱图进行确认 ,实现了 9 种挥发性成分的定性分析 ,确定食用油中加热氧化产生的挥发性组分主要为正庚烷、辛烯、正辛烷、正己醛、壬烷、正

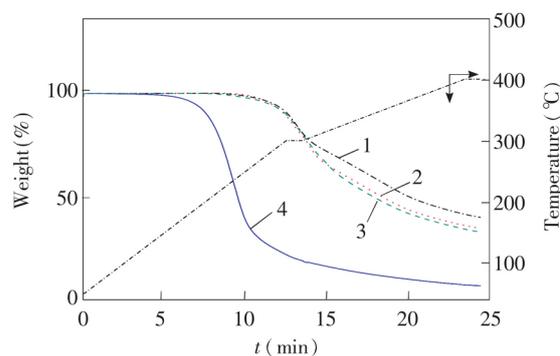


图 1 氧气条件下 4 种油脂的热重曲线比较

Fig. 1 Comparison of thermogravimetric (TG) curves of four oils in oxygen

1. 大豆油(Soybean oil); 2. 花生油(Peanut oil); 3. 地沟油 B-6(Recycle oil B-6); 4. 地沟油 B-8(Recycle oil B-8)。

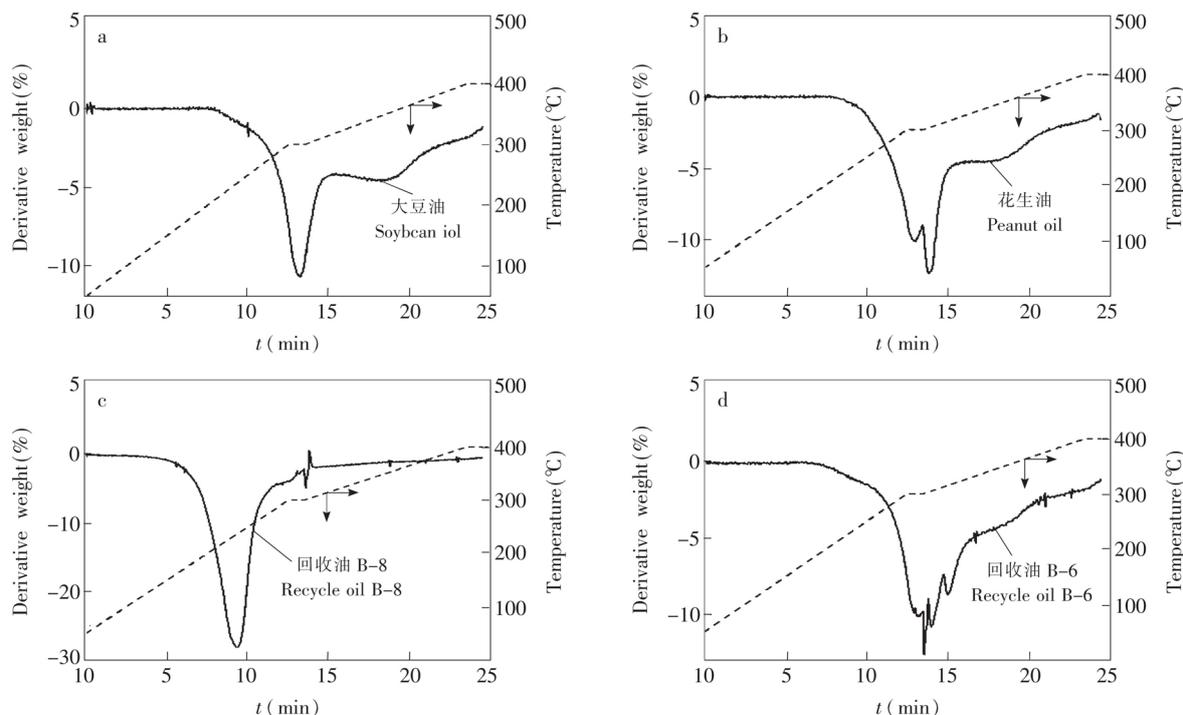


图 2 氧气条件下大豆油 (a)、花生油 (b) 和回收油 B-8 (c)、B-6 (d) 的微熵热重曲线

Fig. 2 Differential thermogravimetric (DTG) curves of soybean oil (a), peanut oil (b) and recycle oil B-8 (c), B-6 (d) in oxygen

庚醛、癸烷、辛醛、壬醛等物质 (图 3)。分别采集了 TGA 200℃, 250℃, 300℃, 350℃ 和 400℃ 的挥发组分进行 GC/MS 色谱分离, 比较不同温度下 9 种产物峰面积的变化趋势, 结果如图 4 所示, 9 种组分均在 300℃ 时响应最高, 所以本实验进行回收油与食用油分析时选取的是 TGA 300℃ 挥发的组分分析。

从以上分析结果可以看出, 尽管回收油与正常食用油在挥发性成分方面存在一定差异, 但不具有规律性, 单独分析某个特定杂质难度较大, 直接基于各成分含量和色谱峰也难以实现鉴别, 因此以各氧化产物的总离子流色谱图面积为变量, 运用主成分分析 (PCA) 计量学方法进行信息的进一步处理。

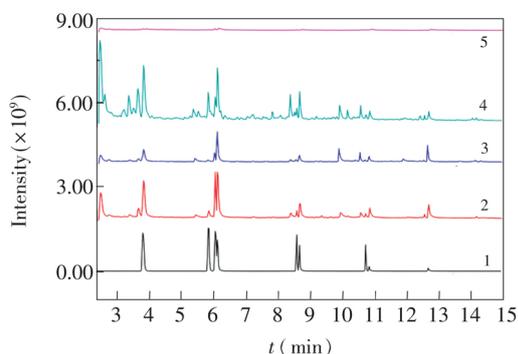


图 3 油脂样品和标准品总离子流色谱图比较

Fig. 3 Comparison of total ion current chromatograms of oils and standard

1. 标准品 (Standard); 2. 花生油 (Peanut oil); 3. 大豆油 (Soybean oil); 4. 地沟油 B-6 (Recycle oil B-6); 5. 地沟油 B-8 (Recycle oil B-8)。

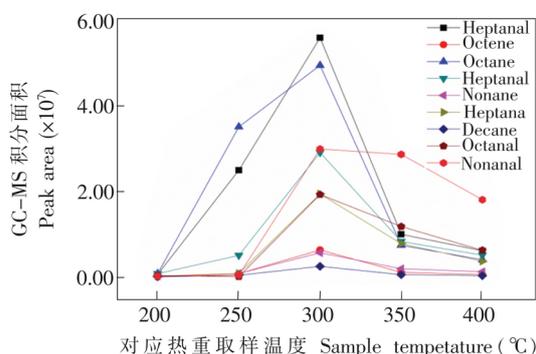


图 4 不同温度段逸出组分的总离子流色谱图积分面积比较

Fig. 4 Comparison of peak area of total ion current chromatograms of the evolved gaseous products obtained at different temperature ranges

3.3 数据分析

由于热重分析和气相色谱/质谱分析数据各自变量较多且具有相关性, 采用主成分分析通过降维技

术将具有相关性的多个变量进行综合,转化为几个综合变量指标(主成分),能够包含原始变量的绝大部分信息,用三维图展示前 3 个主成分的聚类结果。为了使 PCA 能够均等对待各原始变量,消除由于单位不同可能带来的影响,将各自的数据分别进行 Z-Score 归一化处理,整合后再进行 PCA 分析。同时保证 TGA 和 GC/MS 两种检测技术对分析结果的贡献率一致,保留了 GC/MS 峰面积原始数据,而对 TGA 原始数据进行 Kruskal 检验,挑选出差异性大的参数。

表 1 为 3 种 PCA 分析中前 3 个主成分的贡献率及累积贡献率,一般认为主成分的累积贡献率达 80% 就比较好,也有学者认为主成分的累积贡献率达到 65% 就可以了。从表 1 可见,GC/MS 数据的 PCA 分析,可以选取 4 个主成分。对于 TGA 数据,前两个主成分就能反映原始数据的 94.04% 的内容。而两种检测方式综合分析前 3 个主成分能够反映原始数据 84.45% 内容。

由 TGA 主成分分析前 3 个成分的三维展示图(图 5)可知,基于 TG 失重数据进行主成分分析,能够实现部分回收油的区分。基于 GC/MS 数据信息的主成分分析结果看出,能够将大部分回收油与正常食用油区分,但存在部分交叉,区分不够理想(图 6)。图 7 是 GC/MS 和 TGA 综合数据主成分分析结果,与单独 TGA 和 GC/MS 分析结果比较,可以看出,已经将回收油和正常食用油明显地分为左右两个区域,实现了回收油与正常食用完全区分。上述结果表明,虽然回收油与正常食用油在氧化过程中存在差异,但是仅仅采用 TG 分析或者挥发性成分的 GC/MS 分析,提供的信息量均不足以实现有效区分,结合两种检测技术提供的信息,采用化学计量学方法,能够充分利用相关信息,实现回收油的区分鉴别。

表 1 3 种 PCA 分析中前 3 个主成分的贡献率及累积贡献率(%)
Table 1 Explained variance and cumulative explained variance of the top 3 components

主成分编号 PCA number	GC/MS	TGA	GC/MS+TGA
1	31.47	66.13	62.09
2	25.07	27.91	13.98
3	17.57	4.03	8.38
累积贡献率 Cumulative explained variance	74.11	98.07	84.45

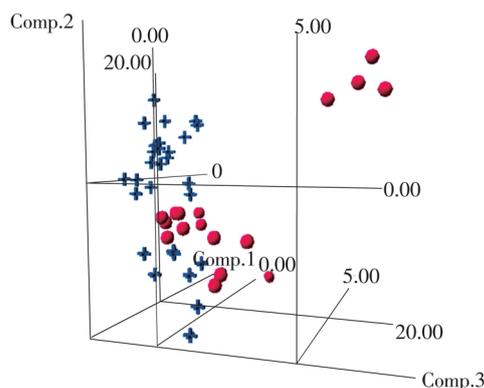


图 5 热重数据主成分分析图

Fig. 5 Principal component analysis (PCA) diagram of TGA data

- 回收油; + 正常食用油。
- Recycle oil; + Edible oil.

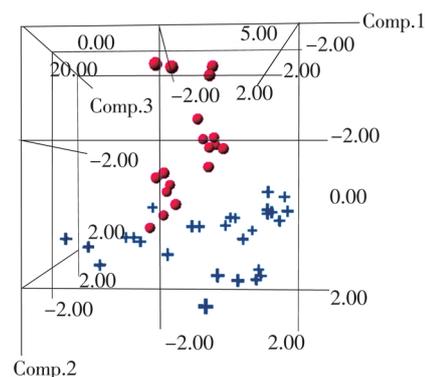


图 6 气相色谱-质谱数据主成分分析图

Fig. 6 PCA diagram of GC-MS data

- 回收油; + 正常食用油。
- Recycle oil; + Edible oil.

4 结 论

建立了 TGA-GC/MS 联机检测技术分析食用油热降解特征及挥发性成分,对比了回收油与食用油脂之间的热裂解变化差异,并且对氧化挥发组分进行色谱分离质谱分析,初步结果表明,与单独采用 TGA 和 GC/MS 分析数据相比,结合 TGA 和 GC/MS 两组数据的主成分分析能够显著提高回收油的鉴别能力,实现食用油与回收油的鉴别,体现出联用技术获取多信息的优势。本方法具有无需样品预处理、

操作简单、样品量少、速度快的优点,在回收油筛查中具有较好的应用前景。

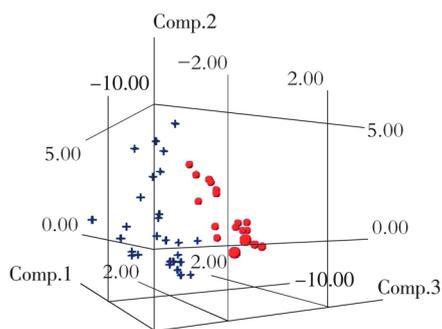


图7 热重和气相色谱-质谱结合数据主成分分析图

Fig. 7 PCA diagram of TGA and GC-MS combined data

●代表回收油; +代表正常食用油。

●Recycle oil; + Edible oil.

致谢 PerkinElmer 公司提供了部分数据的分析处理及满卓对部分实验研究提供了帮助。

References

- Zhang H M, Wang Q W, Mortimer S R. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2012**, 16(7): 5225-5231
- Zheng S, Kates M, Dube M A, Mclean D D. *Biomass Bioenerg.*, **2006**, 30(3): 267-272
- Demirbas A. *Energ. Convers. Manage.*, **2009**, 50(4): 923-927
- XU Zhong-Hai, LIU Yi-Ming, LIU Shao-Gang, LI Yong-Long. *China Public Health*, **2002**, 18(5): 613
徐中海, 柳一鸣, 刘劭钢, 李永龙. *中国公共卫生*, **2002**, 18(5): 613
- YIN Ping-He, PAN Jian-Yu, ZHAO Ling, WANG Guo-Cui, YU Han-Hao, SHAN Xi-Zhang. *China Oils Fats*, **2004**, 29(4): 47-49
尹平河, 潘剑宇, 赵玲, 张璇, 王国翠, 余汉豪, 单习章. *中国油脂*, **2004**, 29(4): 47-49
- XIAO Hu-Yong, CHEN Jia, WEI Guo-Fen, HU Qin-Qin, AI Yong-Qing, HAN Yun, ZHOU Xing-Wang, LV Jian-Quan. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2013**, 41(3): 432-435
肖虎勇, 陈佳, 魏国芬, 胡芹芹, 艾永青, 韩韵, 周兴旺, 吕鉴泉. *分析化学*, **2013**, 41(3): 432-435
- WU Wei-Guo, LIU Zhen-Zhi, PENG Si-Min, TANG Fang, LIU Jun-Ge, TIAN Mei. *Food Sci.*, **2013**, 34(16): 270-273
吴卫国, 刘真知, 彭思敏, 唐芳, 刘军鸽, 田梅. *食品科学*, **2013**, 34(16): 270-273
- ZHOU Yong-Sheng, LUO Shi-Ping, KONG Yong. *Chinese Journal of Chromatography*, **2012**, 30(2): 207-210
周永生, 罗士平, 孔泳. *色谱*, **2012**, 30(2): 207-210
- WANG Shi-Cheng, FAN Jin-Shan, WANG Yan-Hong, LI Guo-Chen, ZHANG Hong, Wang Ying. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(5): 741-746
王世成, 范津杉, 王颜红, 李国琛, 张红, 王莹. *分析化学*, **2014**, 42(5): 741-746
- WU Hui-Qin, HUANG Xiao-Lan, CHEN Jiang-Han, ZHU Zhi-Xin, LIN Xiao-Shan, HUANG Fang, MA Ye-Fen, LUO Hui-Tai, DENG Xin. *J. Instrum. Anal.*, **2012**, 31(1): 1-6
吴惠勤, 黄晓兰, 陈江韩, 朱志鑫, 林晓珊, 黄芳, 马叶芬, 罗辉泰, 邓欣. *分析测试学报*, **2012**, 31(1): 1-6
- WU Hui-Qin, HUANG Xiao-Lan, LIN Xiao-Shan, CHEN Jiang-Han, ZHU Zhi-Xin, HUANG Fang, MA Ye-Fen, LUO Hui-Tai, DENG Xin. *J. Instrum. Anal.*, **2012**, 31(4): 365-372
吴惠勤, 黄晓兰, 林晓珊, 陈江韩, 朱志鑫, 黄芳, 马叶芬, 罗辉泰, 邓欣. *分析测试学报*, **2012**, 31(4): 365-372
- WU Hui-Qin, HUANG Xiao-Lan, LIN Xiao-Shan, CHEN Jiang-Han, ZHU Zhi-Xin, HUANG Fang, MA Ye-Fen, LUO Hui-Tai, DENG Xin. *J. Instrum. Anal.*, **2013**, 32(11): 1277-1282
吴惠勤, 黄晓兰, 林晓珊, 陈江韩, 朱志鑫, 黄芳, 马叶芬, 罗辉泰, 邓欣. *分析测试学报*, **2013**, 32(11): 1277-1282
- ZHANG Zhong, REN Fei, ZHANG Pan. *Chinese Journal of Chromatography*, **2012**, 30(11): 1108-1112
张忠, 任飞, 张盼. *色谱*, **2012**, 30(11): 1108-1112
- WANG Long-Xing, JIN Jing, WANG Shu-Qiu, WANG Xing-Fu, TIAN Yu-Zeng, CHEN Ji-Ping. *Chinese Journal of Chromatography*, **2012**, 30(11): 1094-1099
王龙星, 金静, 王淑秋, 王幸福, 田玉增, 陈吉平. *色谱*, **2012**, 30(11): 1094-1099

- 15 LIU Wei, YIN Ping-He, ZHAO Ling. *China Oils Fats*, **2005**, 30(5): 24–26
刘薇, 尹平河, 赵玲. 中国油脂, **2005**, 30(5): 24–26
- 16 XIEMeng-Yuan, ZHANG Jun, CHEN Zhe, LI Si-Ben, WANG Yong, OU Shi-Yi, MA Shun, YU Jian-Hui, TANG Jie-Yuan. *China Oils Fats*, **2011**, 36(12): 80–83
谢梦圆, 张军, 陈哲, 李斯本, 汪勇, 欧仕益, 马顺, 余建辉, 唐洁媛. 中国油脂, **2011**, 36(12): 80–83
- 17 XU Hong-Yong, CHENG Lian, WANG Dong-Feng, ZENG Shi-Qiao, YIN Zhao-Ping, XU Yu-Cheng. *Mod. Food Sci. Technol.*, **2012**, 28(6): 707–708
许洪勇, 成莲, 王东峰, 曾石峭, 殷兆平, 徐育成. 现代食品科技, **2012**, 28(6): 707–708
- 18 ZHAO Yan-Hua, LIU Cheng-Yan, WANG Zhi-Jia, HAN Xu, CHANG Jian, ZHANG Su-Yan. *J. Instrum. Anal.*, **2012**, 31(4): 373–378
赵延华, 刘成雁, 王志嘉, 韩旭, 常建, 张素艳. 分析测试学报, **2012**, 31(4): 373–378
- 19 LUO Shan, LIU Yun, ZHANG Pei, CHEN Xiao-Fen, LIU Ye-Wei, DI Duo-Long, SANG Yan-Yong. *Sci. Technol. Food Ind.*, **2013**, 34(16): 53–56
骆姗, 刘芸, 张培, 陈小芬, 刘晔玮, 邸多隆, 桑延永. 食品工业科技, **2013**, 34(16): 53–56
- 20 LI Juan, FAN Lu, BI Yan-Lan, QU Ling-Bo, ZHOU Zhan-Ming, WU Cun-Rong. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2010**, 38(4): 475–482
李娟, 范璐, 毕艳兰, 屈凌波, 周展明, 吴存荣. 分析化学, **2010**, 38(4): 475–482
- 21 CAO Wen-Ming, XUE Bin, YANG Bo-Tao, DING Dan-Hua, SUN Xi-Hua. *Grain Sci. Technol. Economy*, **2011**, 36(1): 41–44
曹文明, 薛斌, 杨波涛, 丁丹华, 孙禧华. 粮食科技与经济, **2011**, 36(1): 41–44
- 22 Vaclavik L, Belkova B, Reblova Z, Riddellova K, Hajslova J. *Food Chem.*, **2013**, 138(2–3): 2312–2320
- 23 WANG Shi-Cheng, FAN Jin-Bin, WANG Yan-Hong, LI Guo-Chen, ZHANG Hong, WANG Ying. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(5): 741–746
王世成, 范津杉, 王颜红, 李国琛, 张红, 王莹. 分析化学, **2014**, 42(5): 741–746

Determination of Recycle Oils by Thermogravimetric Analysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry

CHEN Xiao-Ting^{1,2}, ZHANG Qing-He^{*2}, LI Xiu-Qin², LI Ying-Jie^{*2}, LI Hong-Mei²

¹(College of Chemistry and Chemistry Engineering, Qiqihaer University, Qiqihaer 161006, China)

²(National Institute of Metrology, Beijing 100029, China)

Abstract A method of thermogravimetric analysis-gas chromatography/mass spectrometric (TGA-GC/MS) technology combined with principal component analysis (PCA) was established to distinguish recycle oils and edible oils. TGA curve and derivative TGA (DTG) curves of nine confirmed recycle oils and four kinds of edible oils were compared in 50°C–400°C under oxygen gas. Nine volatile components in the samples were confirmed by GC/MS at 300°C, including heptane, octene, octane, hexanal, nonane, heptanal, decane, octanal and nonanal. The TGA data, GC/MS data and TGA-GC/MS data were analyzed through PCA methods, respectively. All the nine kinds of recycle oils and edible oils can be distinguished clearly based on the TGA-GC/MS information. This method was simple and rapid, and exhibited some prospect to authenticate recycle oils with the advantages such as no sample pretreatment and small sample consumption.

Keywords Thermogravimetric analysis-gas chromatography/mass spectrometry; Principal component analysis; Recycle oils

(Received 22 October 2014; accepted 22 January 2015)

This work was supported by the National Key Foundation for Exploring Scientific Instrument (No. 2012YQ09016703) and the National Public Industry Special Funds for Scientific Research Projects (No. 20121040100-5)