

图1 标准曲线系列图

2.3 计算

$$X = (m_1 - m_2) \times 1000 / m_3 \times v_2 / v_1 \times 1000$$

式中: X —样品中铅的含量, mg/kg ; m_1 —测定用样品液中铅的质量, μg ; m_2 —试剂空白溶液中铅的质量, μg ; m_3 —样品的质量, g ; v_1 —样品处理液的总体积, ml ; v_2 —测定用样品处理液总体积, ml 。

2.4 结果

2.4.1 方法的检出限及定量下限 根据卫生化学检验方法研制导则规定,火焰原子吸收法检出限和定量下限以3倍空白噪声(3 d)和10倍空白噪声(10 d)相对应的量表示。当分析方法空白值在仪器上能够响应的最小量。本法将 $0.1 \mu\text{g/ml}$ Pb 标准低浓度液在与样品相同的实验条件下连续测定11次计算平均值为 $0.102 \mu\text{g/ml}$ Pb 标准差 $s = 0.004 \mu\text{g/ml}$ 。用本法消化处理样品,当取样量为 25 ml 测定最低检出限为 $0.013 \mu\text{g/ml}$,最低定量下限为 $0.043 \mu\text{g/ml}$,铅的特征浓度为 $0.18 \mu\text{g/ml}$ 。

2.4.2 精密度、准确度试验

2.4.3 精密度试验^[4] 在同一个样品中加入 $0.7 \mu\text{g}$ 标准液,上机重复测定6次,结果 $\bar{x} \pm s$ 为 0.6972 ± 0.004 , RSD 为 0.508% ,符合实验要求。

2.4.4 准确度试验 在同一个样品加入 0.1 、 $0.2 \mu\text{g}$ 标准液与样品同样操作,每个浓度做6个平行样上机测定。实验表明,回收率为 $97.5\% \sim 102.0\%$,均符合实验要求。见表2。

表2 准确度试验($n=6$)

样品号	本低值(μg)	加入标准(μg)	加标准后测定值(μg)	回收率($\%$)
1	0.06	0.1	0.162	102.0
2	0.06	0.2	0.255	97.5

3 讨论

本法具有操作简便、易于推广的特点。目前常用的样品处理方法多为传统的加热氧化或消解方式,对油脂类高的深海鱼油胶囊难消化的物质必须加强氧化剂或助灰化剂在高温高沸点下消解,不仅费时而且劳动强度大,给分析带来不便,利用微波增温增压,消解试样是对经典的化学前处理方法的革新。微波消解系统是将微波加热技术与高压密闭溶样结合为一体,采用微波消解系统控制溶样过程的温度与压力^[5],密闭容器消解样品,可以在二三分钟内获得高温高压分解样品,具有快速和不易挥发损失等优点。

微波因具有很强的穿透性,加热均匀,使试剂得以充分利用,减少了酸用量,克服了局部过热、炭化、结块等现象,消解效果好^[6]。深海鱼油胶囊是较难消化的样品,用湿法或干法消化约 $4 \sim 10 \text{ h}$ 以上,用本法仅需二三分钟。经验证,将消化胶囊的条件确定为:功率 1200 W ,最大压力为 350 Psi ,最高温度为 180°C 。

用本法消解测定,结果与国标法基本一致,与传统消化方法比较,具有快速、高效、安全、耗酸量少,空白值低,铅、砷、铜、汞前处理可同时进行等优点,方法的精密度和准确度较好,适用于保健品中金属元素的测定。

4 参考文献

- [1] GB/T5009.12-2003. 食品卫生检验方法理化部分(一) [S].
- [2] 姚正堂, 蒋巴峰, 孟海群. 蒸馏酒中微量锰测定方法的改进研究 [J]. 实用预防医学杂志, 2003, 10(6): 217.
- [3] GB 7917.387. 化妆品卫生化学标准检验方法 铅 [S].
- [4] 刘素华. 微波消解测定食品中金属元素方法的探讨 [J]. 中国食品卫生杂志, 2004, 16(4): 342-344.

(收稿: 2010-07-28)

(本文编辑: 宋莉)

气相色谱法测定食用菜籽油掺棉籽油的方法研究 【实验·监测与检验】

Determination of Cottonseed Oil Adulteration in Edible Rapeseed Oil by Gas Phase Chromatography

张惠, 冷中成, 王强, 黄永伦, 张良成

ZHANG Hui, LENG Zhong-cheng, WANG Qiang, HUANG Yong-lun, ZHANG Liang-cheng

关键词 菜籽油; 掺伪; 棉籽油; 气相色谱法; 脂肪酸

中国图书资料分类号: R115

文献标识码: B

文章编号: 1004-1257(2010)24-2941-03

食用植物油是人类不可缺少的营养物质之一, 它不紧能为人体提供能量, 还能提供人体无法合成而必须从植物油中获得

的亚油酸、亚麻酸等必需脂肪酸和维生素 A、维生素 D、维生素 E 等各种脂溶性维生素。植物油因种类不同, 其各种脂肪的组分含量不同使价格差异较大, 一些生产经营者为了谋取暴利, 往往在高价植物油中掺入廉价植物油, 如菜籽油中掺入棕榈酸、棉籽油等。面粗制棉籽油对血管、肠道及神经系统毒性较

作者简介: 张惠, 男, 工程师, 主要从事食品化工分析工作。

作者单位: 四川省达州质量技术监督检验测试中心, 635000

大,甚至损害到生殖系统。为了保护合法生产者和消费者的合法权益,建立食用植物油的掺伪鉴定方法成为质量监督的重要手段。常规理化检测方法:物理方法(感官鉴别法,离心法,冷冻法等),化学方法(显色法,沉淀法,皂化法,荧光法等)。光谱法:分光光度法,荧光分光光度法。色谱法:薄层色谱分离法(TLC),高效液相色谱法(HPLC),气相色谱法(GC),色谱—质谱联用仪等。目前测定脂肪酸组成的分析方法主要是气相色谱法,气相色谱可利用其色谱柱,将脂肪酸甲酯按碳原子数,或不饱和键的数量多少来进行分离和测定。国内外对用气相色谱测定菜籽油掺伪的方法已有报道^[1-4],但没有菜籽油掺伪棉籽油的具体研究,我们通过采用改进了的脂肪酸甲酯的制备方法,并采用毛细管气相色谱法,具体分析了脂肪酸组成及含量,实现了食用菜籽油中掺伪棉籽油的鉴定及掺伪量的计算。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 GC 9790 型气相色谱仪, FID 检测器; 色谱柱: SPTM-2380 30 m × 0.25 mm × 0.2 μm 石英毛细管柱; 手动微量进样器 5 μl; 万分之一电子天平; 氢气发生器; 空气发生器; N₂ (99.999%)。

脂肪酸甲酯标准物质: 由德国 LaborDr. Ehrenstorfer-schäfers. Bgm-schlosser-St-r. 6A. 86199 Augsburg 公司提供(纯度 99.5% ± 0.5%); 石油醚 + 乙醚(1 + 1); 0.5 mol/L 氢氧化钾—甲醇溶液。所用试剂均为分析纯。

1.2 标准溶液的配制 称取 0.200 g 脂肪酸甲酯标准品于 10 ml 容量瓶中,用 5.0 ml 石油醚 + 乙醚(1 + 1) 振荡溶解即可。

1.3 样品来源及样品处理

1.3.1 样品来源 实验中所用菜籽油来源于宣汉县东乡镇某加工坊(食品级),棉籽油购于市场(食品级)。

1.3.2 样品处理

1.3.2.1 配制模拟掺伪油样 按质量百分比分别配制不同比例的模拟掺伪油样,棉籽油含量分别为 0.5%、10%、20%、30% 和 100%。将掺伪菜籽油置于试管中,并充分涡旋混合,使其混合均匀。

1.3.2.2 甲酯化 取约 0.200 g 油样,置于 10 ml 圆底烧瓶中,用 5.0 ml 石油醚 + 乙醚(1 + 1) 边振荡边溶解,静止 10 min,再加入 4.0 ml 0.5 mol/L 氢氧化钾—乙醇溶液混匀后静止 10 min 以上,加入 1.0 ml 蒸馏水振荡,静止 10 min 以上,取上清液 1.0 μl 进行分析。

1.4 测定方法

1.4.1 色谱操作条件的选择 进样:分流比为 1:36,进样量为 1 μl,进样口温度 220 °C。载气:纯度 99.999% 的氮气,载气流速为 30 ml/min。燃气: H₂ 为 30 ml/min, Air 为 300 ml/min。色谱柱: SPTM-2380 30 m × 0.25 mm × 0.2 μm 石英毛细管柱。升温程序: 140 °C 保持 2 min,然后以 5 °C/min 的速度升温至 180 °C,保持 1 min,以 5 °C/min 的速度升温至 220 °C,汽化加热器 220 °C。检测器: 氢火焰离子化检测器(FID),温度为 220 °C。

1.4.2 数据处理方法 取 1.0 μl 脂肪酸甲酯标准溶液及样品待测液进行色谱仪分析,以各脂肪酸甲酯的保留时间定性,采用峰面积校正归一化法计算植物油各种脂肪酸成分的相对百分含量,用标准曲线法(配制不同浓度模拟掺伪植物油,测定其

脂肪酸组成与含量)或计算法求出单组分的含量,再计算其掺伪量。

2 结果与讨论

2.1 纯菜籽油、纯棉籽油和混合油样的气相色谱测定及分析峰面积与浓度成正比 见图 1~3。

由图 1 可知,棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、芥酸、花生一烯酸是菜籽油中最主要的脂肪酸成分,棕榈酸、油酸、芥酸和花生一烯酸的总含量高达 95.58%。

由图 2 可知,棉籽油中的主要脂肪酸为棕榈酸、油酸、亚油酸等。棕榈酸、油酸、亚油酸的总量高达 94.9%,其中棕榈酸、亚油酸比纯菜籽油的含量高出很多,其他组分都比纯菜籽油的含量明显低很多。

由图 3 可知,样品中亚油酸的含量较纯菜籽油有较明显的增加,芥酸的含量也有微小的下降。

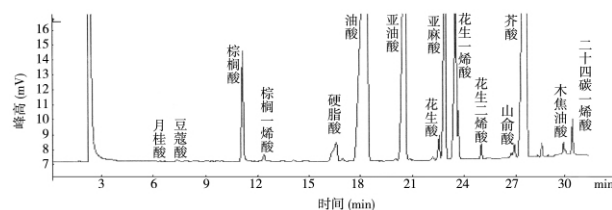


图 1 纯菜籽油脂肪酸甲酯色谱图

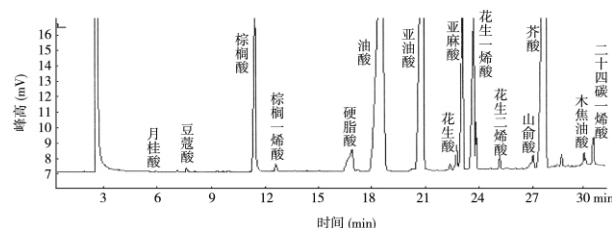


图 2 棉籽油脂肪酸甲酯色谱图

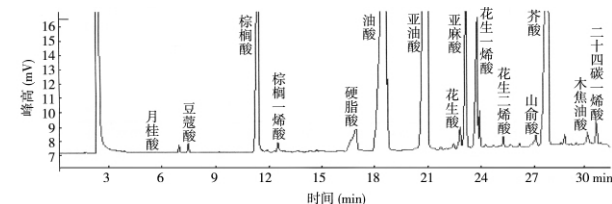


图 3 混合样品的脂肪酸甲酯色谱图

2.2 菜籽油中掺棉籽油后的主要脂肪酸组成及含量 根据脂肪酸甲酯在色谱图上的出峰规律,即脂肪酸甲酯色谱峰按碳原子数目的增加的次序出现,如碳原子数目相同,则按不饱和度增加的次序出现,可推得各油样中主要脂肪酸组成及含量。纯菜籽油中掺不同含量的棉籽油后的主要脂肪酸组成及含量见表 1。

从表 1 可以看出,当棉籽油掺入到菜籽油中时,菜籽油的脂肪酸组成和含量就会发生改变,虽然一些组分改变的程度不大,但掺伪油的特征组分改变就很明显,如棕榈酸 C16:0,因此可以把它作为掺伪定性物。当被测油的各组分含量不在 GB 1536-2004 菜籽油的标准^[4]规定的范围内时,就可以认为此油掺伪了。

由于菜籽油和棉籽油的脂肪酸组成及含量不同,掺伪油中

的各脂肪酸含量呈现上升或者下降的趋势。如表所示,我们选择棕榈酸作为菜籽油中掺棉籽油时的特征脂肪酸来进行计算,计算公式^[1]为:

$$X = (A - B) / (C - B) \times 100\%$$

式中: X—为掺入某油脂的掺伪率,%; A—样油中特征组分的百分含量,%; B—纯油特征组分百分含量,%; C—掺入油脂特征组分百分含量,%。

表 1 纯菜籽油中掺不同含量的棉籽油后的主要脂肪酸组成及含量(%)

菜籽油中棉籽油含量(%)	棕榈酸 C16:0	油酸 C18:1	亚油酸 C18:2	亚麻酸 C18:3	花生一烯酸 C20:1	花生二烯酸 C20:2	芥酸 C22:1	木焦油酸 C24:0
0	4.07	34.17	16.44	8.53	9.42	0.38	22.95	0.77
5	4.96	31.23	17.65	7.69	8.62	0.35	25.69	0.69
10	5.87	30.32	19.63	7.29	8.15	0.34	24.42	0.66
20	7.49	28.63	23.61	6.52	7.36	0.30	22.25	0.64
30	9.38	27.45	27.90	5.75	6.37	0.27	18.97	0.53
100	21.85	17.36	55.70	0.56	0.33	0.18	0.44	0.02
脂肪酸含量变化趋势	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓

注:表中各脂肪酸组分以 C_n:m 表示。n—碳原子数; m—不饱和键数。

实验表明:计算结果与模拟掺伪情况基本吻合,最大相对误差在 5% 以内,具体测定结果见表 2。

表 2 菜籽油中掺棉籽油后棕榈酸含量的测定

棉籽油掺入量(%)	棕榈酸含量(%)	平均掺伪率(%)	相对偏差(%)
5	4.96	5.003	0.1
10	5.87	10.062	1.2
20	7.49	19.618	3.9
30	9.38	29.932	0.5

由于只依靠一种特征脂肪酸的变化规律来判断菜籽油的掺伪情况,有时也很难对于掺伪油品进行准确的定性及定量,由实验数据显示,掺伪后油样中其他种脂肪酸也呈现一定的规律变化,因此,也可计算其他几种主要的脂肪酸含量,以便对于掺伪油样进行准确分析。

2.3 菜籽油掺伪棉籽油检测的工作曲线 见图 4。

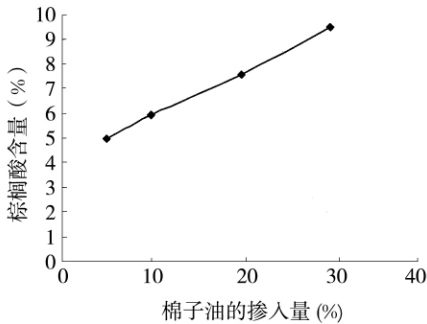


图 4 菜籽油掺伪棉籽油检测工作曲线

当菜籽油中掺入棉籽油时,用碱式甲酯化方法对油脂样品进行酯化,再用气相色谱法测定其中各脂肪酸的含量,可根据样品中棕榈酸的含量的变化来定量检测菜籽油是否掺混棉籽油。

4 参考文献

[1] 黎明,廖成华. 食用植物油掺伪的气相色谱检测方法研究 [J]. 西南科技大学学报,2003,9(3):57-60.
[2] 王龙霞,王晓静,刘延奇. 花生油掺伪棉籽油的检验鉴别 [J]. 农产品加工·学刊,2009,184(9):81-83.
[3] 徐静,黄建军,廖政达. 气相色谱法测定花生油掺伪的方法研究 [J]. 柳州师专学报,2007,22(4):130-132.
[4] 邹洁,赵维佳,汪海峰,等. 大豆油中掺伪棕榈油的检测方法研究 [J]. 中国油脂,2009,34(4):73-76.
[5] 王江蓉,周建平,张令夫,等. 植物油掺伪检测方法的应用与研究进展 [J]. 中国油脂,2007,32(6):78-81.
[6] 黎海红,李雪琴,苗笑亮. 掺伪芝麻油检测的主成分分析方法研究 [J]. 食品工业科技,2008,29(6):297-300.
[7] 何艳华. 应用气相色谱法方法测定花生油掺伪的探讨 [J]. 广西质量监督导报,2008,93(9):71-72.
[8] 陆浩,毕艳兰,赵紫薇,等. 油脂检测技术的发展现状 [J]. 中国油脂,2009,34(4):1-6.
[9] 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.
[10] GB 1536-2004. 菜籽油 [S].
[11] 荣会,牟峻. 掺伪食物植物油气相色谱测定方法研究 [J]. 吉林粮食高等专科学校学报,2000,15(1):7-10.

(收稿:2010-07-28)
(本文编辑:宋莉)

3 结论