

气相色谱法检测掺假植物油方法研究

石朝晖, 吴庆洁, 蔡江帆

(广西桂林市疾病预防控制中心, 广西桂林 541001)

[摘要] 目的: 建立掺假植物油的气相色谱检测方法。方法: 将油脂样品用 0.5 mol/L 的 KOH-CH₃OH 溶液甲酯化后用石油醚苯混合溶液提取, 通过气相色谱检测分析样品的脂肪酸构成比, 并根据不同油种其脂肪酸的特征组分和含量以及其特征组分的绝对量的不同来鉴别食用植物油的掺伪。结果: 能有效鉴别植物油掺假比例。结论: 方法简便、可靠、实用。

[关键词] 植物油; 掺假; 气相色谱法

[中图分类号] O657.7+1

[文献标识码] A

[文章编号] 1004-8685(2011)06-1341-04

Measuring vegetable oil adulteration with gas chromatography

SHI Zhao-hui, WU Qing-jie, CAI Jiang-fan

(Guilin Center for Disease and Control and Prevention Guilin 541001, China)

[Abstract] **Objective** To establish a GC method for determining adulterated vegetable oil. **Methods** The sample was esterified with KOH-CH₃OH, and then extracted with a mixed solvent of petroleum ether and benzene. Determination of major fatty acids in sample were done by using gas chromatography. According to the characteristic constituent, relative concentration and absolute concentration, different kinds of fatty acid methyl ester were determined at the same time to appraise edible vegetable oil trueness or adulteration. **Results** The method can effectively identify adulterated vegetable oil. **Conclusion** The method is simple, reliable and practical.

[Key words] Vegetable oil; Adulteration; gas Chromatography

花生油, 芝麻油, 大豆油, 菜籽油和棕榈油等属常用的食用油, 这些植物油因种类和营养价值不同, 价格差异很大。近年来, 一些不法经营者通过在高价植物油中掺入廉价的植物油牟取暴利, 如在芝麻油中掺入菜籽油, 大豆油; 在花生油, 大豆油中掺入棕榈油, 菜籽油等。本实验通过检测食用油中主要成分脂肪酸的含量分布来识别不同食用油以达到鉴别掺假油的目的。

食用油中脂肪酸的分布很广, 从 10 碳到 22 碳, 有饱和的, 有不饱和的。用气相色谱-氢火焰离子检测器 (GC-FID) 测定脂肪酸的含量, 不同植物油中脂肪酸含量分布有明显差别, 掺伪后必然会改变其脂肪酸组成与含量。用气相色谱法分析脂肪酸的构成比, 并与其对应的标样脂肪酸构成比相比较, 可鉴别是否掺伪、掺伪油品种类及掺伪程度。

1 材料与方法

1.1 仪器

HP-6890 气相色谱仪配氢火焰离子检测器, HP 数据采集及处理工作站。

[基金项目] 广西科学研究与技术开发计划项目 (桂科攻 0592007-4c)

[作者简介] 石朝晖 (1966-), 女, 研究生, 副主任技师, 主要从事食品安全方面研究。

1.2 试剂

1.2.1 芝麻油、花生油、菜籽油、棕榈油, 茶油 (为自制提炼)。

1.2.2 0.5 mol/L 的 KOH-CH₃OH 溶液 称取 2.80 克 KOH 用 CH₃OH 溶解定溶至 1 L。

1.2.3 石油醚: 苯 = 1: 1 (V/V) 溶液 取 100 ml 的石油醚和 100 ml 的苯混匀。

1.3 样品预处理

甲酯化预处理: 称取油样约 20 mg 于 10 ml 的试管中, 加入 1 ml 0.5 mol/L KOH-CH₃OH 溶液, 在 40℃ 水浴振荡溶解, 约 10 min 加入石油醚: 苯 = 1: 1 (V/V) 溶液 5 ml 振荡溶解, 静置 5 min 加入少许蒸馏水, 静置分层, 取上层清液作气相色谱分析用。

1.4 气相色谱分析条件

检测器: FID; 色谱柱: 惠普 DB-17 毛细管柱, 30 m × 0.53 mm (ID) × 0.1 μm (膜厚); 汽化室温度: 250℃; 检测器温度: 280℃; 柱温: 程序升温, 初温 180℃, 保持 10 min 速率 15℃/min 末温 250℃, 保留 7 min 总的时间为 22 min 载气: N₂, 20 ml/min 恒流; N₂ 尾吹 20 ml/min 空气: 450 ml/min H₂: 40 ml/min 不分流进样, 进样量 1 μl。

2 结果与分析

2.1 正品油样的分析

按照上述样品预处理步骤和给定的色谱条件对 5 种正品

油样进行分析得到的脂肪酸甲酯色谱图见图 1~图 5。

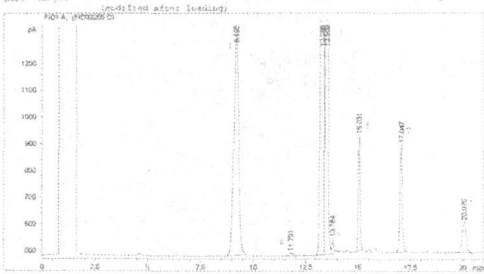


图 1 花生油样品脂肪酸甲酯色谱图

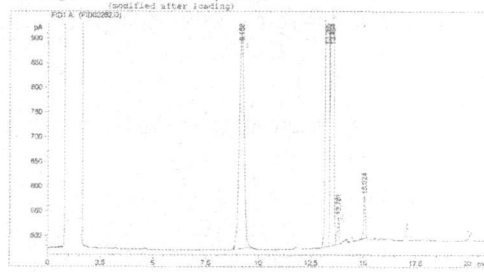


图 2 芝麻油样品脂肪酸甲酯色谱图

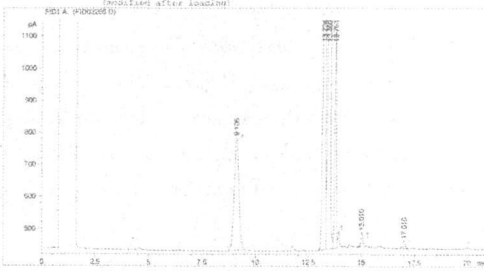


图 3 菜籽油样品脂肪酸甲酯色谱图

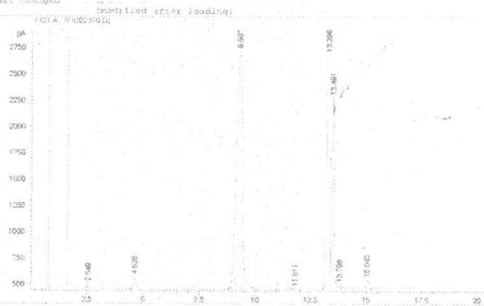


图 4 棕榈油样品脂肪酸甲酯色谱图

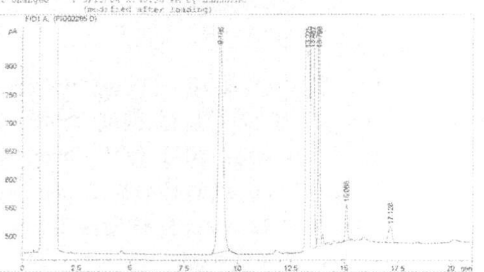


图 5 茶油样品脂肪酸甲酯色谱图

在缺少各种脂肪酸色谱纯标准品情况下,对出峰的定位参照文献资料同类分析数据。初步认为峰 3 为 $C_{16:0}$, 峰 4 为

$C_{18:0}$, 峰 5 为 $C_{18:1}$, 峰 6 为 $C_{18:2}$, 峰 7 为 $C_{18:3}$, 峰 8 为 $C_{20:0}$, 峰 9 为 $C_{20:1}$, 峰 11 为 $C_{22:0}$ 。由于缺少棕榈油的脂肪酸组成色谱数据,对于 1、2 号峰暂时无法定位。图 1~图 5 对应的各峰的保留时间和面积百分比(百分面积归一含量)见表 1。

表 1 油样主要色谱峰的保留时间和面积百分比(%)											
峰编号	峰 1	峰 2	峰 3	峰 4	峰 5	峰 6	峰 7	峰 8	峰 9	峰 10	峰 11
保留时间	2.6	4.6	9.2	11.8	13.2	13.5	13.8	15.0	17.0	18.2	20.2
花生油			11.4	0.1	43.0	38.6	0.3	2.4	2.9		1.3
芝麻油			9.5		41.5	47.8	0.4	0.7			
菜籽油			10.5		26.2	55.4	7.0	0.5	0.4		
茶油			9.4		51.7	33.6	4.1	0.7	0.5		
棕榈油	0.3	1.0	42.1	0.1	45.1	10.7	0.2	0.5			

2.2 样品油样分析

按照标准油样的分析条件对 7 种油脂样品(标称棕榈油、芝麻油、花生油、菜籽油、猪油、无名杂油、分别取自桂林市某食堂及多家饭店。)。分析得到的色谱图见图 6~图 13。

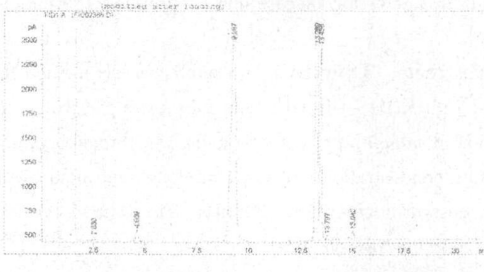


图 6 棕榈油样品 1 色谱图

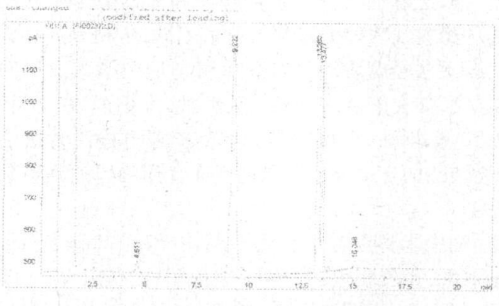


图 7 棕榈油样品 2 色谱图

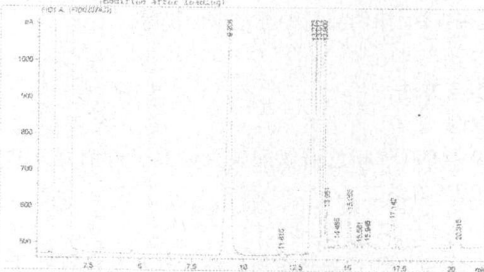


图 8 芝麻油样品色谱图

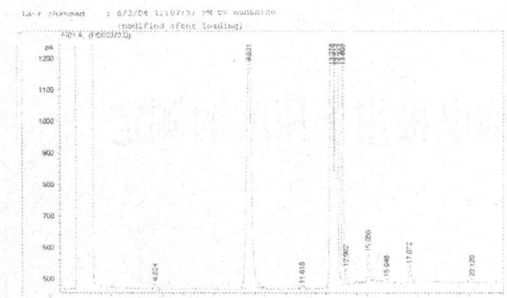


图9 花生油样品色谱图

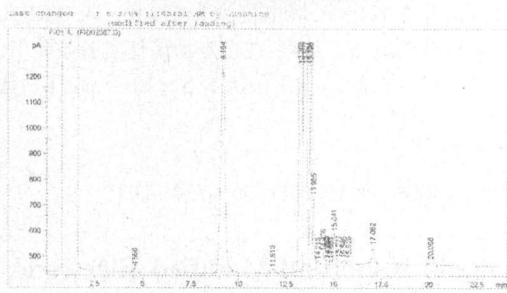


图10 菜籽油样品色谱图

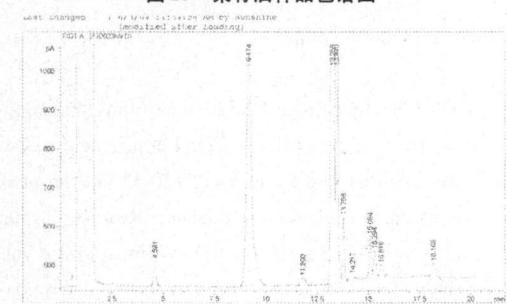


图11 猪油样品色谱图

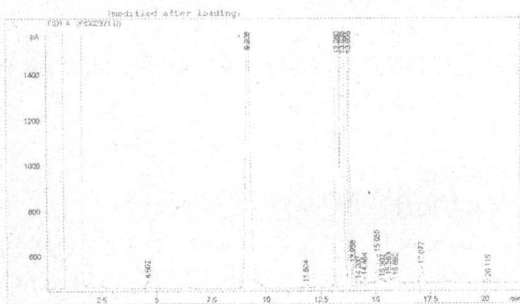


图12 杂油样品色谱图

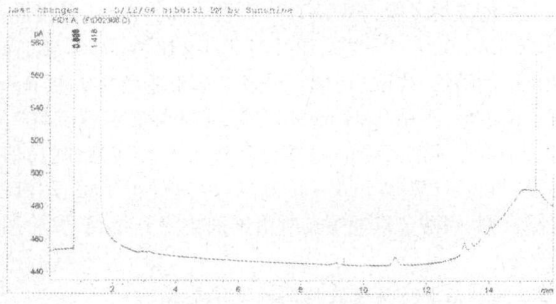


图13 空白溶剂色谱图

将各油脂样品与对应的正品进行比较,分析各脂肪酸含

量差异图 6~图 12对应的各峰的保留时间和面积百分比 (百分面积归一含量)见表 2。

表 2 油样主要色谱峰的保留时间和面积百分比 (%)

峰编号	峰 1	峰 2	峰 3	峰 4	峰 5	峰 6	峰 7	峰 8	峰 9	峰 10	峰 11
保留时间	2.6	4.6	9.2	11.8	13.2	13.5	13.8	15.0	17.0	18.2	20.2
棕榈油 1	0.2	1.0	39.9		46.3	11.8	0.3	0.6			
棕榈油 2		1.0	38.8		47.2	12.4		0.6			
芝麻油			11.0	0.1	28.1	52.2	5.6	1.0	1.0		0.4
花生油		0.2	14.0	0.1	29.5	46.7	5.5	0.6	0.6		0.2
菜籽油			11.0	0.1	26.7	54.5	6.0	0.9	0.4		0.1
杂油		0.2	15.2	0.2	30.6	46.1	5.6	0.9	0.6		0.2
猪油		1.1	23.5	0.6	52.7	15.9	2.0	1.6		1.0	

2.2.1 棕榈油 1、2号样品分析 将 1、2号棕榈油样品的各主要峰保留时间、归一化面积百分比与正品棕榈油相比,各个保留时间相同,含量相近,可以认为 1、2号棕榈油样品较纯,没有掺假。实际上棕榈油是各种食用油中最便宜的,掺假的可能性很小。

2.2.2 芝麻油样品分析 将样品图谱的各主要峰相对保留时间和归一化面积百分比与正品芝麻油相比,在保留时间 13.8 min 处峰含量高达 5.6%,远高于正品芝麻油的 0.4%,接近菜籽油此峰含量,初步判断掺入了菜籽油。试以保留时间为 13.8 min 处峰进行计算,设掺菜籽油的分数为 X,则有:

$$7.0X + 0.4(1 - X) = 5.6$$

X 为 78.8%,掺入了大量菜籽油。

由于该芝麻油样品中主要成分是菜籽油,其 13.2 min 峰含量从芝麻油应达到的 41.5%降低到接近菜籽油 (26.2%) 的 28.1%;同理,在保留时间为 13.5 min 处,该芝麻油样品峰含量为 52.2%,远离芝麻油峰含量 47.8%而靠近菜籽油的 55.4%。这进一步证实了样品掺入的是菜籽油及其比例。另外,该油样图谱在 14.5 min、15.6 min 和 15.9 min 附近一系列杂峰,显示了其混杂性。

根据以上分析,判断该芝麻油样品掺菜籽油的比例为 70%~80%。

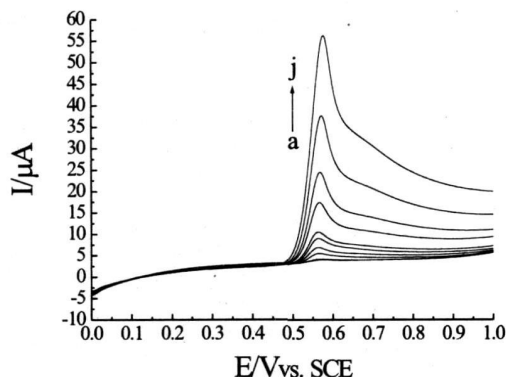
2.2.3 比较花生油样品和正品花生油的色谱图 发现该样品在 4.6 min 处有棕榈油特征峰,初步判断样品中掺入了棕榈油。进一步的分析可以看出,样品在 13.8 min 处的峰含量为 5.5%,正品花生油仅为 0.3%,唯有添加大量菜籽油才能达到此含量。而棕榈油在此处的峰含量仅为 0.2%,故样品除了掺有少量棕榈油外,还掺有多量的菜籽油,掺入比例超过 80%。

2.2.4 将菜籽油样品与正品菜籽油色谱图进行比较,可见主要的峰含量相近,但在 14.2 min 和 15.5 min 附近有很多杂质峰,故可以认为此样品为含杂质较多、等级较低的菜籽油。

2.2.5 通过对杂油的分析,发现其各出峰及百分含量与花生油样品相近,故其成分为掺入了多量菜籽油和棕榈油的花生油,另在其图谱 14.5 min、15.6 min 附近有很多小的杂质峰,判断为品质较低的混杂油。

由各种油品的脂肪酸甲酯色谱图可以看出,不同的植物油主要脂肪酸的组成大部分有相同之处,只是主要脂肪酸含

(下转第 1346 页)



UA浓度从 a到 j分别为: 5.0×10^{-6} , 1.0×10^{-5} , 3.0×10^{-5} , 5.0×10^{-5} , 8.0×10^{-5} , 1.0×10^{-4} , 2.0×10^{-4} , 3.0×10^{-4} , 5.0×10^{-4} , 8.0×10^{-4} mol/L

图 3 Nafion/GC电极对不同浓度尿酸的线性扫描伏安图

扰测定。考虑到 Γ^- 、抗坏血酸、肾上腺素、多巴胺在尿液中与尿酸共存的机会少,一般情况下可直接进行尿液中尿酸的测定。

2.5 样品分析

取健康人的尿液 10 ml定容于 50 ml容量瓶。移取此稀释样 1 ml于电解池中,用 $\text{pH} = 3.0$ 的 PBS定容至 10 ml摇匀。按实验方法平行测定 6次,结果见表 1。同时,做加标回收实验结果见表 1。结果表明,此健康成年人的尿样中尿酸的含量为 444 mg/L。

表 1 样品分析及加标回收率测定结果 ($n = 6$)

试样	测定结果 (10^{-5} mol/L)	测得量平均值 (10^{-5} mol/L)	加入量 (10^{-5} mol/L)	测得总量 (10^{-5} mol/L)	回收率 (%)	RSD (%)
UA	5.26 5.51 5.20 5.24 5.34 5.17	5.29	5.00	10.18	97.8	2.35

[参考文献]

- [1] Mazzali M, Kim YG, Hughes J *et al*. An elevated serum uric acid (UA) causes kidney damage: Evidence for a novel crystal independent mechanism [J]. *Am J Hypertension*, 2000, 13(4): 36A–37A.
- [2] 蔡莉莉. 对白血病患者血清尿酸的检测探讨 [J]. *实用临床医学*, 2002, 3(4): 11–12.
- [3] Christopher J, Kodansky T, Timothy GS. Determination of uric acid in biofluids: creatinine, creatine, uric acid and xanthines [J]. *Journal of Chromatography B*, 2000, 747(1–2): 217–227.
- [4] 柴宜民, 韩素琴, 吴雅琴, 等. 荷移反应-紫外分光光度法测定尿酸 [J]. *分析科学学报*, 2006, 22(2): 167–169.
- [5] 彭翠华, 彭建宏. 快速消除溶血干扰检测血尿酸的方法 [J]. *湖南医学高等专科学校学报*, 1999, 1(3): 28–29.
- [6] 沈巍, 徐国宾, 张曼. 应用反相高效液相色谱内标法测定血清尿酸 [J]. *检验医学*, 2009, 24(8): 568–574.
- [7] 孙登明, 胡文娜, 马伟. 聚 L-精氨酸修饰电极的制备及对尿酸的测定 [J]. *应用化学*, 2008, 25(8): 913–917.
- [8] Choi S, S. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles [J]. *ASME FED*, 1995, 231(66): 99–103.
- [9] Eryza GC, Rodrigo VS, Wilo HS, *et al*. Dodecanethiol-stabilized platinum nanoparticles obtained by a two-phase method: synthesis, characterization, mechanism of formation, and electrocatalytic properties [J]. *Chem Mater*, 2010, 22(2): 360–370.
- [10] 刘冰, 王德平, 黄文岳. 柠檬酸在磁性纳米粒子上的吸附及性能表征 [J]. *功能材料*, 2007, 38(7): 1074–1077.
- [11] Ranga RG, Rajkumar T, Varghese B. Synthesis and characterization of 1-butyl-3-methylimidazolium phosphomolybdate molecular salt [J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11(1): 36–42.
- [12] 朱守圃, 丁素芳. 一种以离子液体为介质主体的纳米流体的制备 [J]. *应用化工*, 2010, 39(11): 1676–1679.
- [13] John SA. Simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid using glassy carbon electrodes in acetate buffer solution [J]. *J Electroanal Chem*, 2005, 579(2): 249–256.
- [14] 卫应亮, 张路平, 邵晨, 等. 碳纳米管修饰电极上沙丁胺醇电催化氧化研究 [J]. *电化学*, 2008, 14(3): 278–283.

(收稿日期: 2011-03-01)

(上接第 1343 页)

量不同, 根据脂肪酸组成与含量, 即可鉴别油品种类。如不同油品掺混有, 必然会改变其脂肪酸组成、比例或含量。通过与相应正品油比较脂肪酸的构成, 即可鉴别掺伪品种。某些种类的正品油具有特征成分, 应作深入研究, 探讨其作为主要判断指标的可行性。

[参考文献]

- [1] 魏明, 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, 18(3): 57–60.
- [2] 郑建国, 肖前. 食用油识别方法的研究 [J]. *分析测试学报*, 1998,

17(4): 29–33.

- [3] 杨佩荣. 食用油中掺入非食用油的鉴别 [J]. *西部粮油科技*, 2003, 12(5): 28–30.
- [4] 吴梧桐. 脂肪酸的分析方法研究 [J]. *药物生物技术*, 1998, 5(3): 161–165.
- [5] 欧阳嘉, 曹叶青. 多种油脂的脂肪酸组成分析 [J]. *南京化工大学学报*, 1997, 19(2): 84–87.
- [6] 肖昌珍, 吴渝. 食用植物油掺伪检测 [J]. *中国油料作物学报*, 1999, 21(1): 63–67.

(收稿日期: 2011-02-22)