

食用植物油掺假的分析与研究

回瑞华, 侯冬岩, 李铁纯, 刘晓媛, 刁全平

(鞍山师范学院化学系, 辽宁 鞍山 114007)

摘要:针对目前某些食用植物油中掺入矿物油的情况,采用柱层析法对被检食用植物油进行分离,对分离的油分别进行甲酯化处理,以气相色谱-质谱法进行鉴定,再以红外光谱法对分离的油进一步确认。该方法适用于分析食用植物油中是否掺加了工业矿物油。

关键词:食用植物油; 矿物油; 气相色谱-质谱法; 红外光谱法

中图分类号: O 657. 63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2009)04-0216-03

Analysis of Edible Oils Mixed with Mineral Oil

HUI Rui-hua, HOU Dong-yan, LI Tie-chun, LIU Xiao-yuan, DIAO Quan-ping

(Department of Chemistry, Anshan Normal University, Anshan 114007, China)

Abstract: The edible oil mixed with mineral oil was analyzed. The edible oil mixed with mineral oil was separated using column chromatography method. The fatty acids in the edible oil and the mineral oil were identified by gas chromatography-mass spectrometry method respectively. The edible oil and the mineral oil were identified using the infrared spectroscopy method. It is applied to identify the mineral oil in edible oils.

Key words: edible oil; mineral oil; gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); infrared spectroscopy method

对于食用植物油脂的品质、卫生等指标,国家相关部门都有明文规定,并明确指出各种食用植物油中均不得掺有非食用油和矿物油等,以确保食用油产品质量与食用安全卫生^[1]。近年来,国内外市场上出现了一些假冒伪劣的食用油,例如在高价食用植物油中掺入低价油,更严重的是在食用油中掺入矿物油。医学研究表明,只能在工业中的矿物油被人误食后,对人体造成的危害主要有急性中毒和慢性中毒。急性中毒严重时会引起油脂性肺炎,慢性中毒可引起皮炎、痤疮

以及神经衰弱综合症等。因此,加强食用植物油的质量管理,尤其对食用植物油掺入矿物油的分析检验具有重要的意义。对于食用植物油掺入矿物油的检验,一般采用嗅觉的方法能闻出;还可采用物理方法检验,常用的是荧光反应,因为矿物油具有荧光反应的特性,食用植物油则无荧光反应显示;也可采用化学检验对其进行鉴别^[2-3]。本工作采用色谱法和红外光谱法分析食用植物油中掺入的矿物油,旨在为分析食用油提供快速、准确的方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

HP6890GC/5973MS 型气相色谱-质谱联用仪:美国惠普公司产品;R2-201 型旋转蒸发器:上海中科机械研究所产品;Magna550 傅立叶变换红外光谱仪:美国尼高力仪器公司产品;HHS21-4 型电热恒温水浴锅:上海医疗器械五厂产品;2XZ-4 型旋片式真空泵:临海市精工真空设备厂产品;ZHQ 型中华牌加热器:巩义市英峪仪器一厂产品;DKW-III 型电子节能控温仪:巩义市英峪仪器一厂产品。

薄层色谱板:GF-254 硅胶层析板,青岛海洋化工厂分厂产品,使用前于 $120\sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 活化 0.5 h,置于干燥器内干燥,备用。

己烷,石油醚(沸程 $40\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$),磷钼酸,乙醇均为分析纯;被检食用油购于鞍山农贸市场。

1.2 植物油与矿物油的薄层层析分离

取被检食用油样,加石油醚混匀,在距硅胶层析板下端 1 cm 处滴加待测油样,将点好样的层析板放入已盛有 20 mL 己烷为展开剂的层析缸中,展开至 10 cm 时取出,待溶剂挥发后,用 10%磷钼酸的乙醇溶液喷雾,然后在 $120\sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热,层析板上呈现蓝、黑色斑点,得到 $R_f>0.3$ 和 $R_f<0.2$ 的组分。

1.3 植物油与矿物油的柱层析分离

以硅胶 G 作填充剂,己烷为洗脱剂对被检食用油进行柱层析,用 1.2 薄层层析法检验,得到 $R_f>0.3$ 和 $R_f<0.2$ 的组分,分别除去溶剂后备用。

1.4 脂肪酸的甲酯化

分别将 1.3 分离后的 0.5 mL 组分,加入 2 mL 正己烷,再加 1 mL NaOH 甲醇溶液,置于水浴上 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 回流 10 min,取出冷却移至刻度试管中,加水至 10 mL,振荡、超声提取、离心,取上

层清液^[4],待 GC/MS 分析。

1.5 测定条件

1.5.1 气相色谱条件

色谱柱 HP-5 弹性石英毛细管柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.2\text{ }\mu\text{m}$), $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,汽化室温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$,进样量 $0.2\text{ }\mu\text{L}$,载气 He,载气流量 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,分流比为 $40:1$,溶剂延迟 3 min。

1.5.2 质谱条件

EI 离子源,离子源温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$,传输线温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$,电子能量 70 eV,发射电流 $34.6\text{ }\mu\text{A}$,电子倍增器电压 1 200 V,质量扫描范围 $m/z\ 20\sim 500$ 。

1.6 实验步骤

分别取经 1.4 样品处理过的 $0.2\text{ }\mu\text{L}$ 油样品,用气相色谱-质谱联用仪进行分析,总离子流图示于图 1。

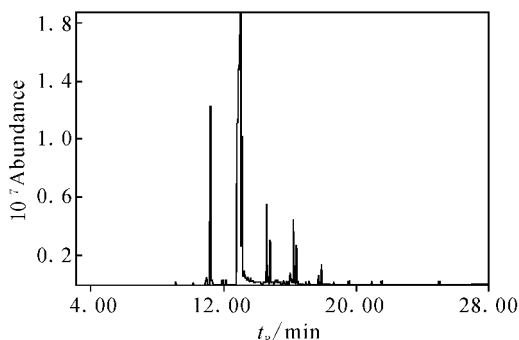


图 1 $R_f<0.2$ 油脂脂肪酸总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of $R_f<0.2$ oil

1.7 红外光谱鉴定

取经 1.3 分离得到的油样进行红外光谱测定,测定结果示于图 2 和图 3。

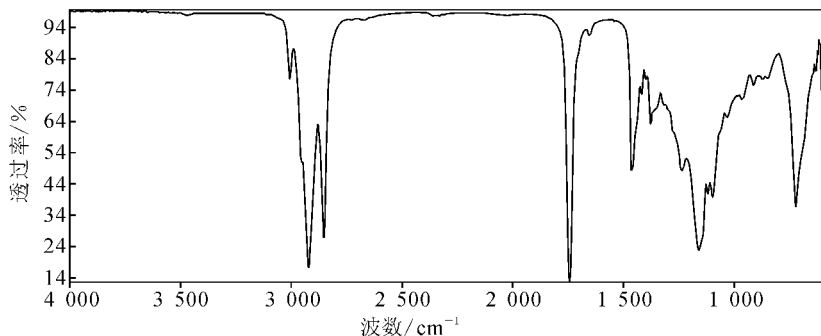
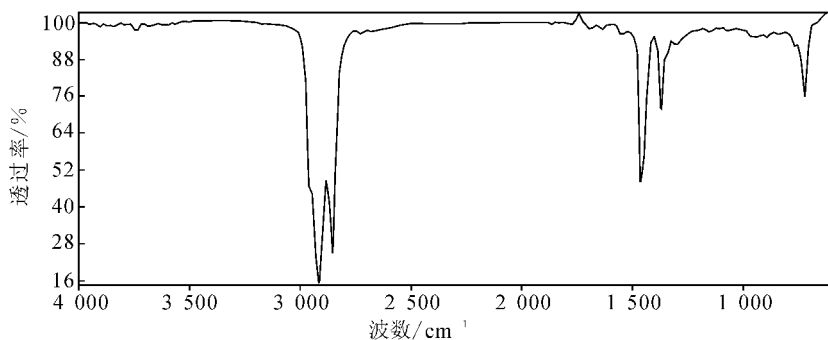


图 2 $R_f<0.2$ 油的红外光谱

Fig. 2 Spectra of infrared $R_f<0.2$ oil

图 3 $R_f > 0.3$ 油的红外光谱图Fig. 3 Spectra of infrared $R_f > 0.3$ oil

2 结果与讨论

由图 1 结果表明, $R_f < 0.2$ 油脂肪酸主要成分为十六酸(14.37%)、9,12-十八碳二烯酸(33.67%)、13-十八碳烯酸(37.08%)、十八酸(6.70%)、9-十八碳烯酸(0.78%)、11-二十碳烯酸(1.28%)、二十烷酸(2.18%)和二十二烷酸(3.94%)。由图鉴定结果可知, $R_f < 0.2$ 油为花生油^[5]。

$R_f > 0.3$ 油不进行酯化, 故得不到脂肪酸的总离子流图。

由图 2 可知, $R_f > 0.3$ 油与 $R_f < 0.2$ 油相比较, $R_f > 0.3$ 油红外光谱中无 $1705 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 强的吸收峰, 即在红外光谱中, $1705 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 强的吸收峰是羧酸的特征吸收峰, 食用植物油中丰富的脂肪酸是产生 $1705 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 强的吸收峰的结构原因。 $R_f > 0.3$ 的油在 $3000 \sim 2850$ 、 1460 、 1380 和 720 cm^{-1} 处有吸收峰, 说明此油样是饱和烷烃结构。经红外光谱鉴定并与标准谱图对照, $R_f > 0.3$ 油为矿物油, 即液体石蜡, $R_f < 0.2$ 油是由被检食用油样经柱层析分离得到的花生油。红外光谱鉴定结果与气相色谱-质谱联用进行分析的结果一致, 说明被检食用油是掺加了矿物油的花生油。

食用植物油是人们的必需品之一, 食用植物油的安全关系到千家万户的饮食健康。食用植物油成分主要含各种脂肪酸, 它供给人体热量和

不饱和脂肪酸, 这种不饱和脂肪酸是人体不可缺少的物质^[6-7]。少数造假者频频在食用油中掺加矿物油, 消费者食用了掺加矿物油的食用油后, 会出现全身乏力、恶心、头晕、头痛等症状, 引起食物中毒, 引发皮肤疾病和神经衰弱综合症, 严重者会引发肺部疾病甚至危及生命, 极大的影响了人民的身体健康。本研究为鉴别食用油提供了更加科学, 准确的方法。

参考文献:

- [1] 戴 滢. 1995 年 44 届 FAO/WHOJECFA 会议对矿物油及石蜡的安全性评价和质量规格[J]. 中国食品添加剂, 1997, (2): 28.
- [2] 中华人民共和国国家标准, 食品卫生检验方法理化部分[M]. 北京: 中国标准出版社, 1997: 194.
- [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, 5: 28-31.
- [4] 回瑞华, 侯冬岩, 李铁纯. 棉籽油中脂肪酸不同的酯化方法与气相色谱-质谱分析[J]. 质谱学报, 2005, 26(2): 90-92.
- [5] 回瑞华, 侯冬岩, 李铁纯. 食用植物油中脂肪酸的分析[J]. 鞍山师范学院学报, 2006, 8(6): 19-21.
- [6] 陈智斌, 陈 媛, 张立伟. 合理选择食用油对预防疾病的作用[J]. 粮油食品, 2001, (2): 56-58.
- [7] 金 霞, 余朝哲. 食用油脂与人体健康[J]. 生物学通报, 2000, 35(2): 13-15.