

顶空-气质联用法测定潲水油中的挥发性有机化合物

李 殷¹, 毕承路², 冯华刚¹, 高蕙文¹, 徐 霞¹, 盛 华¹, 刘旭东¹

(1. 常州产品质量监督检验所, 江苏 常州 213001;

2. 江苏技术师范学院化学与环境工程学院, 江苏 常州 213000)

摘要: 为了寻找煎炸油、潲水油和正常食用植物油的成分差别, 采用静态顶空与气质联用法分析潲水油样品和食用植物油样品中的挥发性成分。结果表明, 食用植物油氧化变质的二级产物为醛类物质, 脂肪酸小分子是由植物油二级氧化产物进一步氧化而得; 潲水油中已存在大量的氧化产物脂肪酸小分子, 说明潲水油已过度氧化。采用顶空-气质联用法找到了潲水油与正常食用植物油主要差别成分: 乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸小分子脂肪酸中一种、两种或者多种。其中丁酸是最重要的特征性指标, 在丁酸检出而其他脂肪酸未检出的情况下也可以判定待测油样为地沟油。

关键词: 顶空-气质联用(Hs/GC-MS); 潲水油; 氧化机理; 丁酸

中图分类号: O 657. 63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2012)05-0308-07

Identification of Hogwash Oil by Headspace GC/MS

LI Yin¹, BI Cheng-lu², FENG Hua-gang¹, GAO Hui-wen¹,
XU Xia¹, SHENG Hua¹, LIU Xu-dong¹

(1. Changzhou Product Quality Inspection and Supervision Institute, Changzhou 213001, China;

2. School of Chemistry & Chemical Engineering,

Jiangsu Teachers University of Technology, Changzhou 213000, China)

Abstract: The volatile components of hogwash oil samples were analyzed by static headspace and gas chromatography-mass spectrometry (Hs/GC-MS). The second grade production of the deteriorated oil, hexanal were identified in oil for frying. By comparing hogwash oil and the normal edible oils, the final grade production of the deteriorated oil fatty acid were identified in this experiment. So the discrimination components of the refined oil gained from the sewer and the normal edible oils were found, that was small molecular fatty acids. The butyric acid was the most important.

Key words: headspace and gas chromatography-mass spectrometry (Hs-GC/MS); hogwash oil; mechanism of oxidation; butyric acid

收稿日期: 2012-07-04; 修回日期: 2012-08-29

作者简介: 李 殷(1977~), 女(汉族), 上海人, 博士研究生, 从事产品质量监督检验研究。E-mail: liyin@czzjs.com

通信作者: 刘旭东(1966~), 男(汉族), 江苏常州人, 从事产品质量监督检验研究。E-mail: lxdong@czzjs.com

泔水油又叫泔水油、地沟油,是废弃食用油脂的一种。即将下水道中的油腻漂浮物(狭义地沟油)或者将宾馆、酒楼的剩饭、剩菜(通称泔水)经过简单加工、提炼出的油脂^[1]。

目前,对泔水油及煎炸老油的鉴别检验研究主要集中在以下几方面:常规理化指标检测^[2-6]、碘值的检测^[7]、电导率的检测^[8]、胆固醇及脂肪酸组成分析^[9-10]、外来污染物的检测(十二烷基苯磺酸钠、黄曲霉毒素)^[11-12],以及致突变性的研究^[13]等。另外,还有研究者用静态顶空方法对泔水油挥发性成分进行 GC/MS 分析^[14-15]。李红^[16]等采用顶空固相微萃取与气质联用法分析了泔水油样品中的挥发性成分,通过大量泔水油和正常食用植物油做对比,找出了泔水油和正常食用植物油的成分差别:茴香脑、丁香酚及二氢大茴香脑。虽然对泔水油的鉴别方法众多,但迄今为止还没有一个方便、易推广并且准确、高效的方法。

油脂氧化过程主要是从相对于双键的 α -位

H 原子分裂出来的均裂原子团开始的^[17],形成的碳原子团与氧反应生成过氧化原子团,然后过氧化原子团进入链反应形成一级产物有机过氧化物,过氧化物作为脂类自动氧化的主要初期产物是不太稳定的,易分解成醛、酮、醇、环氧化物等,最终形成酸。本工作采用静态顶空气相色谱-质谱联用法对地沟油进行检测,希望建立一种分析方法,便于对生产过程实行即时监督,确保食品的安全和品质。

1 实验部分

1.1 仪器、原料和试剂

Agilent 7890GC/5975MSD 气相色谱-质谱联用仪、Agilent 7694E 顶空进样器:美国 Agilent 公司产品;20 mL 专用顶空瓶。

活性白土,正己烷,无水硫酸钠,丙酮等。

某品牌食用调和油,某品牌大豆油,橄榄油,泔水油,公安部查获的 37 个盲样,共 19 个样品来源列于表 1。

表 1 19 个盲样样品来源

Table 1 The source of 19 oil samples

样品类别	样品名称	产地或厂家	样品类别	样品名称	产地或厂家
阳性	地沟 1	重庆纯地沟油	阴性	某品牌调和油	北京某油脂有限公司
阳性	地沟 2	广州纯地沟油	阴性	某品牌玉米油	北京某油脂有限公司
阳性	地沟 3	山东泰鑫地沟油	阴性	某品牌花生油	北京某油脂有限公司
阳性	地沟 4	山东千门 4-地沟油	阴性	某品牌大豆油	北京某油脂有限公司
阳性	地沟 5	重庆混合地沟油	阴性	某快餐店所用纯棕榈油	某连锁快餐店
阳性	地沟 6	深圳宝安混合地沟油	阴性	某快餐店所用棕榈油一滤	某连锁快餐店
阳性	地沟 7	深圳博罗混合地沟油	阴性	某快餐店所用棕榈油一滤炸	某连锁快餐店
阳性	地沟 8	广州混合地沟油	阴性	某快餐店所用棕榈油二滤	某连锁快餐店
阳性	地沟 9	吉林长春大豆油			新疆乌鲁木齐
阳性	地沟 10	辽宁食用油	阳性	地沟 11	凌庆粮油批发市场

注:表中列出的地沟油样品为公安部查获的地沟油盲样

1.2 实验方法

地沟油过滤、干燥后经白土吸附脱色(白土量为 5%,150 °C 活化 2 h,在地沟油热前加入,处理初温 60 °C,终温 120 °C,中速搅拌 25 min^[18]),减压精馏脱臭,样品置于冰箱 0 ~ 5 °C 保存。取市售大豆油、橄榄油和某品牌调和油做对比。

分别取 10 mL 地沟油和对照食用油置于 20 mL 顶空瓶,在 60、80、100 °C 下强烈摇动顶空

瓶,平衡 30、40、50 min。取 80 μ L 气体在气相色谱-质谱仪下进样分析,根据保留时间及特征离子进行定性、定量分析。

1.3 气相色谱-质谱条件

色谱条件:HP-5ms 色谱柱:0.25 m \times 30 mm \times 0.25 μ m;柱温采用程序升温:初始温度 40 °C,保持 4 min,以 5 °C/min 速率升至 80 °C,保持 2 min,以 20 °C/min 速率升至 220 °C;载气为氦气(纯度 99.99%),进样口温度 230 °C,

流速 1.0 mL/min。

质谱条件：电子轰击离子源，电离能量 70 eV，扫描方式为全扫描模式和选择离子监测模式，四极杆温度 150 °C，离子源温度 230 °C，电子倍增器电压 1 500 V，接口温度 280 °C，进行色谱-质谱联用分析，采集所得到的质谱图利用 NIST 谱库检索定性。定量分析结果是依据选择性离子流色谱峰的峰面积标准曲线法来计算各组分的相对含量。 m/z 60、73、88 的特征离子为定性离子， m/z 60、73 的特征离子为定量离子。

2 结果与讨论

2.1 顶空采样温度和平衡时间的选择

顶空分析法的原理是基于 Raoult 定律，气相中各组分的分压也受温度的影响。将平衡时间设定为 30 min，分别测定 60、80、100 °C 时的顶空挥发性成分，泔水油顶空挥发出来的挥发性有机物峰面积图示于图 1。挥发性有机物出峰时间都在 2.0 min 以后，图 1 表明，随着顶空瓶平衡温度的提高，挥发性有机物的峰面积也提高，当顶空瓶平衡温度提高到 80 °C 后，挥发性有机物出峰峰面积提高不明显，故将 80 °C 作为顶空瓶平衡温度。

设定采样温度为 80 °C，在不同平均时间分别为 30、40 和 50 min，测定挥发性有机物 2.0 min 以后的出峰情况。结果表明：在 40 min 之后被测组分已达到平衡。

2.2 泔水油挥发性成分的谱图分析

按照 1.2 所述方法对泔水油的挥发性成分 (≤ 80 °C) 进行 GC/MS 测试。将脱色脱臭的地沟油、泔水油和选用的 3 种不同种类正常食用植物油做对照，寻找泔水油与正常食用油的成分差别。泔水油和正常食用植物油经 GC/MS 分析得到的总离子流图分别示于图 2、图 3。通过 NIST 质谱图库检索分析，当正反匹配度大于 800 予以鉴定，鉴定出主要挥发性成分，泔水油和正常食用植物油部分挥发性成分列于表 2。

从表 2 可以看出，泔水油中的主要挥发性成分为一些短链酸、烯醛类和香辛料成分，而香辛料成分是正常油中所没有的。比较泔水油与正常食用植物油的挥发性成分，泔水油与正常食用植物油中都存在烯醛和醛类组分。而本实验找

到了泔水油与正常食用植物油主要差别成分：乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸小分子脂肪酸中一种、两种或者多种。其中丁酸是最重要的特征性指标，在丁酸检出而其他脂肪酸未检出的情况下也可以判定待测油样为地沟油。

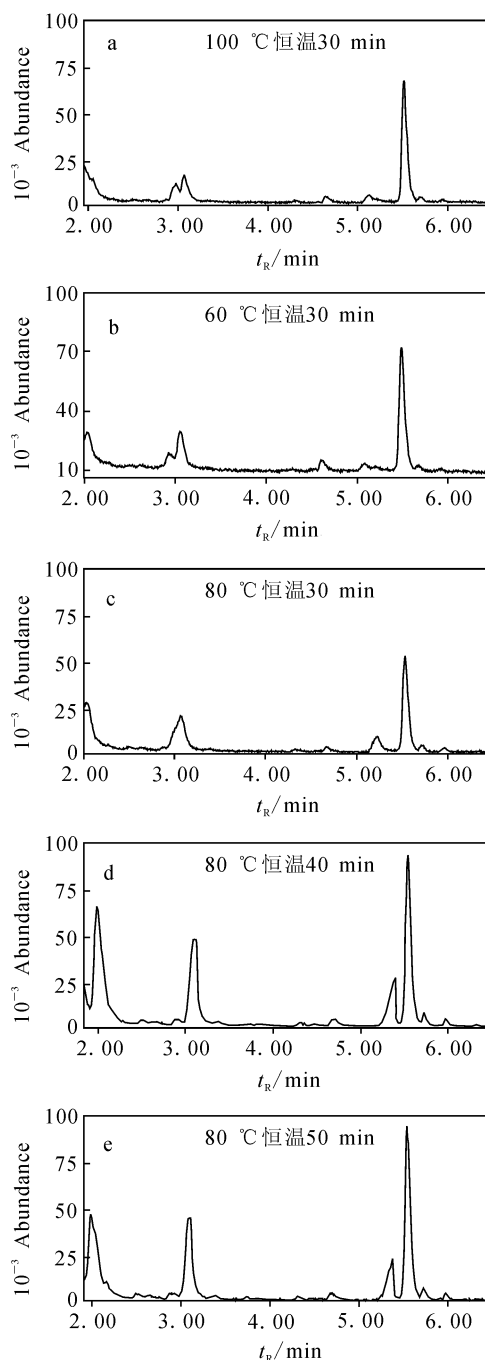


图 1 泔水油的挥发性有机物峰面积图

Fig. 1 The peak area of mainly volatile components in hogwash oil

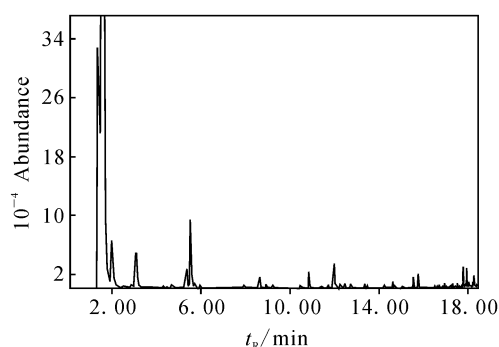


图 2 泔水油的 GC/MS 总离子流图

Fig. 2 The total ion chromatogram of hogwash oil

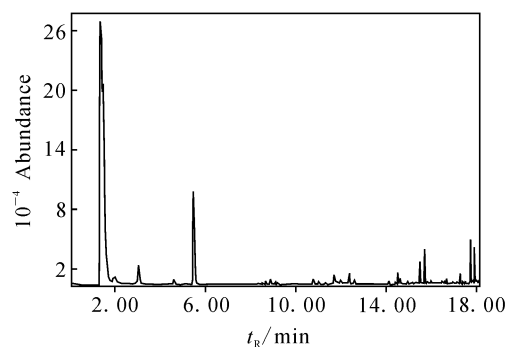


图 3 某品牌食用油的 GC/MS 总离子流图

Fig. 3 The total ion chromatogram of edible oil

表 2 泔水油和正常油 GC/MS 小分子有机挥发性成分表

Table 2 The volatile components in hogwash oil and edible oil samples identified by GC/MS

出峰时间/min	化合物名称	分子式	泔水油	脱色脱臭地沟油	某品牌大豆油	某品牌调和油	橄榄油
1.9	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	+	—	—	—	—
2.05	丁醛	C ₄ H ₈ O	+	+	+	+	—
3.0	丙酸	C ₃ H ₆ O ₂	+	—	—	—	—
3.1	戊醛	C ₅ H ₁₀ O	+	+	+	+	—
4.6	戊醇	C ₅ H ₁₂ O	+	+	+	+	—
5.3	丁酸	C ₄ H ₈ O ₂	+	+	—	—	—
5.5	己醛	C ₆ H ₁₂ O	+	+	+	+	—
8.6	戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	+	—	—	—	—
8.9	庚醛	C ₇ H ₁₄ O	+	+	+	+	—
10.9	2-庚烯醛	C ₇ H ₁₂ O	+	+	+	+	—
11.8	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	+	—	—	—	—
12.4	辛醛	C ₈ H ₁₆ O	+	+	+	+	—
13.4	藏茴香烯	C ₁₀ H ₁₆	+	—	—	—	—
18.2	茴香脑	C ₁₀ H ₁₂ O	+	—	—	—	—

2.3 油脂氧化机理

泔水油在收集、提炼、加工过程中,在水分、空气、金属、微生物等作用下,发生水解、氧化、酸化等反应,使中性脂肪分解为甘油和脂肪酸,或使脂肪酸中的不饱和链断开形成过氧化物,再依次分解为低级脂肪酸、醛类、酮类等物质,而产生异臭和异味,有的酸败产物还具有致癌作用。卫煜英^[19]指出,己醛和烯醛、二烯醛是在过氧化后分解时较早出现的化合物,并且是在储存两年以上的棉籽油中发现的。己醛是油脂氧化变质后的二级产物,而己醛长期以来是作为食品氧化变质的一个指标^[20]。

为证实己醛是氧化变质后的二级产物,设计了一个实验,采用某品牌食用油在 240 °C 的高温

下分别加热 1、2、3、4 h,通过气质联用分析其氧化过程。此食用油加热不同时间得到的总离子流图示于图 4。

由图 4 可以看出,随着加热时间的增长,丁醛、戊醛、戊醇、己醛、庚醛、2-庚烯醛和辛醛等醛类物质的含量明显提高。常用植物油由于热加工过程,致使油品中已经存在油脂氧化变质的二级产物醛类物质,再与地下生活污水、废旧铁桶、果蔬腐败物、生活垃圾(粪便)、多种细菌毒素,寄生虫及虫卵等接触,所受污染更严重,进一步发生水解、氧化、缩合、聚合、酸度增高、色泽变深等一系列变化。因而表 1 中泔水油已存在大量的脂肪酸小分子。

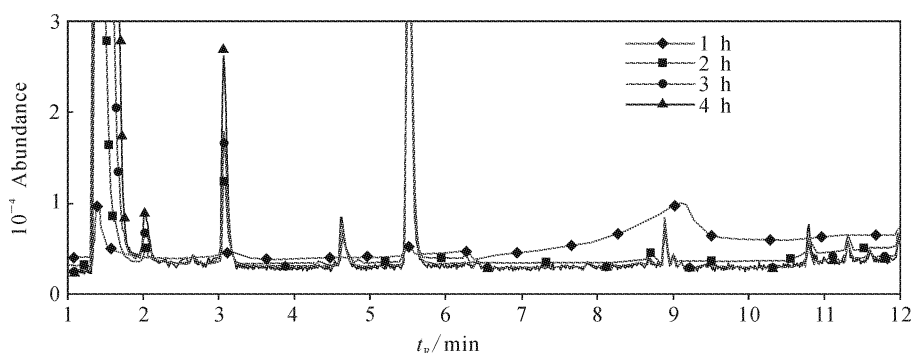


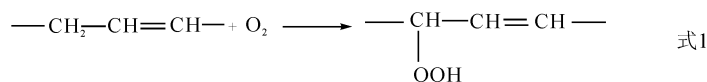
图 4 某品牌食用油在 240 °C 下加热不同时间后的 GC/MS 总离子流图

Fig. 4 The total ion chromatogram of edible oil heated under 240 °C for different time

由此,油脂氧化机理可简单概括为^[21]:

油脂受氧、水、光、热、微生物等作用,会逐渐水解或氧化而变质酸败,使中性脂肪分解为甘油和脂肪酸,或使脂肪酸中的不饱和链断开形成过氧化物。首先,氧化过程主要是从相对于双键的 α -位 H 原子分裂出来的均裂原子团开始,形成

的碳原子团与氧反应生成过氧化原子团示于式 1,过氧化原子团进入链反应形成一级产物有机过氧化物,过氧化物作为脂类自动氧化的主要初期产物是不太稳定的,它经过复杂的分裂和相互作用,产生二级产物醛、酮、醇、环氧化物等,最终形成酸。



2.4 标准曲线、精密度和检出限

已证实某品牌食用调和油本身挥发性物质里不含有丁酸,将丁酸标准品加入此品牌调和油中配制成浓度为 1.0、10、40、80、100 mg/L 的校正标准溶液,使用时取 10 mL 该标准溶液,注入顶空瓶中。以选择性离子流色谱峰的峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线,示于图 5。

所获得的标准工作曲线为 $y = 1\ 669.11x + 1\ 674.78$,相关系数为 0.999 5,方法检出限为 0.4 mg/L,每个浓度做 3 个平行实验,RSD 在 1.25%~2.01%之间,说明本方法测定泔水油中丁酸含量的检测结果是可靠的。

2.5 样品测定结果

按 1.2 所述方法在 80 °C,40 min 的平衡条件下顶空对所有油样品进行分析。由于本实验找到了泔水油与正常食用植物油主要差别成分:乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸小分子脂肪酸中一种、两种或者多种。其中丁酸是最重要的特征性指标,在丁酸检出而其他脂肪酸未检出的情况下也可以判定待测油样为地沟油。用丁酸判定,结果列于表 3。

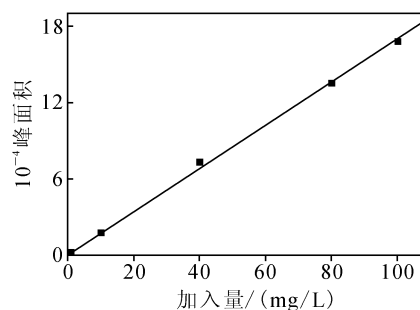


图 5 丁酸标准曲线

Fig. 5 The standard curve of butyric acid content in hogwash oil

在 25 个泔水油阳性样品检出了 11 个,检出率比较低,仅为 44%,但是没有把阴性样品判为阳性样品的情况发生。分析其原因,首先可能是某些泔水油的氧化程度不够,没有小分子脂肪酸的形成;其次,现在泔水油经过精馏塔去除低沸点的挥发酸或者碱中和,会大量带走和消耗小分子脂肪酸,剩余的小分子脂肪酸低于检出限,无法识别这种泔水油。顶空测定小分子脂肪酸的方法主要适用于氧化程度比较高和精炼程度比较低的泔水油。

表 3 潲水油和正常油用 GC/MS 法检测小分子
有机挥发性成分表

Table 3 The volatile components in hogwash oil and
edible oil samples identified by GC/MS

项目	编号	样品名称	丁酸
纯油	26-25	玉米油	未检出
	26-26	花生油	未检出
	26-27	大豆油	未检出
混合油	26-32	调和油	未检出
	26-1	调和+花生+大豆	未检出
	26-33	玉米+大豆+花生+调和	未检出
	26-34	玉米+调和	未检出
	26-35	花生+调和	未检出
	26-2	重庆地沟 1(50%) + 调和油	0.69
26-3	重庆地沟 1(20%) + 调和油	0.44	
26-4	广州地沟 2(10%) + 混油	未检出	
26-5	泰鑫地沟 3(50%) + 调和油	1.00	
26-6	千门 4(20%) + 混油	未检出	
26-7	千门 4(10%) + 混油	未检出	
26-8	泰鑫地沟 3(50%) + 混油	0.88	
26-9	泰鑫地沟 3(10%) + 混油	未检出	
26-10	重庆地沟 1(50%) + 混油	0.5	
26-11	重庆地沟 1(10%) + 混油	未检出	
26-12	重庆混合地沟油 5	0.82	
26-13	辽宁食用地沟油 10	0.47	
阳性	26-14	新疆地沟油 11	4.08
26-17	泰鑫地沟 3(20%) + 调和油	0.40	
26-18	泰鑫地沟 3(10%) + 调和油	未检出	
26-19	千门 4(50%) + 混油	0.53	
26-20	重庆地沟 1(10%) + 调和油	未检出	
26-21	广州地沟 2(50%) + 混油	未检出	
26-22	广州地沟 2(20%) + 混油	未检出	
26-28	广州混合地沟油 8	未检出	
26-29	吉林长春大豆地沟油 9	0.71	
26-30	深圳宝安混合地沟油 6	未检出	
26-31	深圳博罗混合地沟油 7	未检出	
26-36	深圳宝安混合地沟油 6	未检出	
26-37	深圳博罗混合地沟油 7	未检出	
其它	26-15	某快餐店纯棕榈油	未检出
	26-16	某快餐店棕榈油一滤	未检出
	26-23	某快餐店棕榈油一滤炸	未检出
	26-24	某快餐店棕榈油二滤	未检出

注:表中未检出指低于检出限,地沟油样品为公安部查获的
地沟油盲样

3 结论

采用静态顶空与气质联用法分析了潲水油样品中的挥发性成分,得到了顶空进样平衡条件为 80 °C 平衡 40 min。通过对煎炸油、潲水油和正常食用植物油进行分析,认为其主要差别成分为乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸小分子脂肪酸中一种、两种或者多种。分析得出小分子脂肪酸是油脂进一步氧化的产物。

本实验通过丁酸定量对 37 种不同地区的潲水油进行测定,检出率仅为 44%。说明该方法找到的小分子脂肪酸组分易被精馏塔或者碱中和大量去除,降低了潲水油的检出率。采用顶空测定潲水油中小分子脂肪酸来鉴定潲水油的方法由于其速度快,20 min 左右即可完成一个样品的检测,自动化程度高,对操作人员要求不高,适用于氧化程度比较高和精炼程度比较低的潲水油。

参考文献:

- [1] 潘剑宇,尹平河,余汉豪,等. 潲水油、煎炸老油与合格食用植物油的鉴别研究[J]. 食品科学,2003, 24(8): 27-29.
- [2] MANIAK B, SZMIGIELSKI M, PIEKARSKI W, et al. Physicochemical changes of post-frying sunflower oil[J]. International Agrophysics, 2009, 23:243-248.
- [3] ALADEDUNYE F A, PRZYBYLSKI R. Degradation and Nutritional Quality Changes of oil During Frying[J]. J Am Oil Chem Soc, 2009, 86: 149-156.
- [4] 邓云,吴颖,杨铭铎,等. 煎炸油中产生的极性成分对食品微观结构和质构的影响[J]. 农业工程学报,2004,20(6):160-164.
- [5] 许荣华,闫喜霜,姜慧,等. 煎炸油糠基价的影响因素及其与黏度的关系研究[J]. 食品科学,2006, 29(4): 63-65.
- [6] 黄军,熊华,熊小青,等. 利用薄层色谱及柱色谱法对潲水油极性组分的研究[J]. 食品科学, 2008,29(12): 568-571.
- [7] 张璇,余汉豪,单习章,等. 餐饮业废油脂有害成分及特征指标研究[J]. 广州环境科学,2004,19 (4):29-31.
- [8] 胡小泓,刘志金,郑雪玉,等. 应用电导率检测潲水油方法的研究[J]. 食品科学,2007, 28(11): 482-484.
- [9] 尹平河,王桂华,赵玲,等. GC-MS 法鉴别食用

- 油和餐饮业中废弃油脂的研究[J]. 分析试验室, 2004, 23(4): 8-11.
- [10] 尹平河, 潘剑宇, 赵玲, 等. 薄层色谱法快速鉴别泔水油和煎炸老油的研究[J]. 中国油脂, 2004, 29(4): 47-49.
- [11] 刘薇, 尹平河, 赵玲. 荧光法测定十二烷基苯磺酸钠鉴别泔水油的研究[J]. 中国油脂, 2005, 30(5): 24-26.
- [12] 朱永义, 李静. 泔水油、地沟油生产销售追踪调查分析[J]. 中国食品卫生杂志, 2004, 16(5): 450-451.
- [13] VANGASTEL A, MATHUR R, ROY W, et al. Ames mutagenicity tests of repeatedly heated edible oils[J]. Food and Chemical Toxicology, 1984, 22(5): 403-405.
- [14] 全常春, 尹平河, 赵玲, 等. 精炼餐饮业地沟油挥发性危害成分的 GC/MS 静态顶空分析[J]. 食品科学, 2004, 25(4): 128-135.
- [15] 王乐, 刘尧刚, 陈凤飞, 等. 地沟油污染和变质情况研究[J]. 武汉工业学院学报, 2007, 26(4): 1-4, 12.
- [16] 李红, 屠大伟, 李根容, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术鉴别泔水油[J]. 分析试验室, 2010, 29(6): 61-65.
- [17] SWERN D, SONNTAG O V N. 贝雷: 油脂化学与工艺学: 第一册[M]. 4 版. 秦洪万译. 北京: 轻工业出版社, 1989: 750-758.
- [18] 赵玲, 尹平河, 邓琪. 餐饮业废油脂脱色及皂化工艺[J]. 暨南大学学报: 自然科学版, 2004, 25(5): 632-636.
- [19] 卫煜英, 曹艳平. 食用油脂质过氧化的气相色谱/质谱法定性研究[J]. 色谱, 1996, 14(3): 185-186.
- [20] 钱丽燕, 温红珊, 刘逢春. 煎炸豆油及其食品中羰基值变化规律的研究[J]. 吉林粮食高等专科学校学报, 2000, 3(1): 1-4.
- [21] 邓鹏, 王守经, 王文亮. 食用油氧化机理及检测方法研究[J]. 中国食物与营养, 2008, (8): 17-19.

=====

(上接第 294 页)

- [13] XING L Y, BEAUCHEMIN D. Chromium speciation at trace level in potable water using hyphenated ion exchange chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry with collision/reaction interface[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 25(7): 1 046-1 055.
- [14] TIREZ K, BRUSTEN W, CLUYTS A, et al. Determination of hexavalent chromium by species specific isotope dilution mass spectrometry and ion chromatography-1, 5-diphenylcarbazine spectrophotometry[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18(8): 922-932.
- [15] 杨振宇, 郭德华, 杨克成, 等. 保健食品中的六价铬测定[J]. 质谱学报, 2008, 29(2): 92-96.
- [16] CHEN Z L, MEGHARAJ M, NAIDU R. Speciation of chromium in waste water using ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Talanta, 2007, 72(2): 394-400.
- [17] HUANG C Y, BEAUCHEMIN D. Simultaneous determination of two conditional stability constants by IC-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006, 21(12): 1 419-1 422.
- [18] XING L Y, BEAUCHEMIN D. Determination of stability constants of metal complexes with IC-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24(3): 336-339.