

色谱技术在地沟油鉴别中的应用

周茜¹, 尧聪¹, 王红¹, 朱宽正¹, 彭瑾¹, 潘争光¹, 徐雅思¹, 涂欣欣²

(1. 湖北省产品质量监督检验研究院, 武汉 430061; 2. 中国冶金地质总局中南局中心实验室, 武汉 430000)

摘要:地沟油是我国当前面临的食品安全问题之一。地沟油的鉴别指标是用来判断未知油脂是否含有地沟油的标准。常见的地沟油鉴别指标包括内源性组分和外源性杂质。对色谱技术在地沟油中脂肪酸、胆固醇、微量杂质成分等鉴别指标检测中的应用进行了综述, 指出应继续筛查地沟油的特异性指标, 同时地沟油宜采用多种方法进行检测, 综合各种方法的结果进行辨别, 以提高鉴别的准确性。

关键词:地沟油; 鉴别; 色谱技术; 脂肪酸; 胆固醇; 微量杂质成分

中图分类号: TS227; O657.71 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2021)05-0093-04

Application of chromatographic technology in the identification of swill – cooked dirty oil

ZHOU Qian¹, YAO Cong¹, WANG Hong¹, ZHU Kuanzheng¹, PENG Jin¹, PAN Zhengguang¹, XU Yasi¹, TU Xinxin²

(1. Hubei Product Quality Supervision and Inspection Research Institute, Wuhan 430061, China; 2. Central Laboratory of Centralsouth Bureau of China Metallurgical Geology Bureau, Wuhan 430000, China)

Abstract: In China, one of the top concerns in food safety is swill – cooked dirty oil. The identification indexes of swill – cooked dirty oil are used to judge whether the unknown oil contains swill – cooked dirty oil or not. Common identification indexes of swill – cooked dirty oil include endogenous components and exogenous impurities. Meanwhile, the application of chromatographic technology in the determination of fatty acids, cholesterol and trace impurities in swill – cooked dirty oil was reviewed. It was pointed that the specific indicators of swill – cooked dirty oil should be screened continuously. At the same time, the swill – cooked dirty oil should be detected by a variety of different methods, and the detection results of various methods should be combined for identification to improve the identification accuracy.

Key words: swill – cooked dirty oil; identification; chromatographic technology; fatty acid; cholesterol; trace impurities

作为六大产能营养素中脂肪的主要来源, 食用油的安全性与人民群众的身体健康和生命安全密切相关。近年来, 食用油的安全受到地沟油、掺假油等劣质油的威胁。其中, 地沟油是我国面临的一个严峻的食品安全问题。食用地沟油轻者造成人体营养缺失, 重者会使内脏受损甚至致癌。因此, 研究快

速、灵敏、准确鉴别地沟油的检测技术对保障食用油质量安全有着十分重要的意义。

地沟油的鉴别指标是用来判断未知油脂是否含有地沟油的标准。地沟油的鉴别指标可分为内源性组分和外源性杂质两类。内源性组分是指食用油自身含有的成分, 包括脂肪酸、三酰甘油聚合物等; 外源性杂质是指食用油使用和地沟油加工过程中引入的外源性杂质, 如辣椒碱、十二烷基苯磺酸钠等。由于地沟油成分复杂, 常规检测方法很难穷尽地沟油的有害成分, 现有的食用油检测标准也不能满足地沟油鉴别检测的需要。利用液相色谱、气相色谱、色

收稿日期: 2020-08-03; 修回日期: 2020-12-30

基金项目: 湖北省质量技术监督局科技计划项目 (Hbj-kj201810)

作者简介: 周茜 (1988), 女, 高级工程师, 博士, 主要从事食品检测及方法研究工作 (E-mail) zhoude1214@163.com。

谱-质谱联用等技术可以对上述物质进行检测,据此鉴别地沟油。本文总结了目前可应用于地沟油鉴别的指标,对色谱技术在地沟油中脂肪酸、胆固醇、微量杂质成分等鉴别指标检测中的应用进行综述,以期地为地沟油的鉴别提供参考。

1 色谱技术在地沟油中脂肪酸检测的应用

脂肪酸甘油酯是食用油的主要组成成分,其含量占食用油的95%以上。地沟油通常由动物油在内的多种油脂混合而成,成分较为复杂。而植物油和动物油在脂肪酸组成和含量上有明显差别,动物油中低碳数饱和脂肪酸的含量较高,所含脂肪酸种类、奇数碳脂肪酸和碳原子数大于16的饱和脂肪酸多于植物油。因此,地沟油与植物油在脂肪酸组成及含量上存在明显差异。利用气相色谱技术定性定量检测食用油的脂肪酸组成及含量可以鉴别食用油的掺假。许秀丽等^[1]应用气相色谱内标法对50多种市售植物油中37种脂肪酸组成进行了分析,建立了花生油、大豆油、玉米油和棕榈油的脂肪酸指纹谱库,并测定了20多种地沟油的脂肪酸组成及含量,结果发现:地沟油中3种饱和脂肪酸月桂酸(C12:0)、肉豆蔻酸(C14:0)和十七烷酸(C17:0)的含量明显高于正常植物油,通过比较这3种脂肪酸的含量,可以鉴别地沟油;经实践,该方法的地沟油盲样检测准确率均在90%以上。李晓英等^[2]利用气相色谱-质谱技术分析比较了两种劣质餐饮废油与两种合格植物油的脂肪酸组成差异,发现两种劣质餐饮废油的脂肪酸相对不饱和度(1.9)远小于合格植物油(4.4),且劣质餐饮废油中含有合格植物油中不存在的奇数碳脂肪酸——十三烷酸和十七烷酸。因此,作者初步认为奇数碳脂肪酸可作为鉴别餐饮废油的依据,但该研究仅对两种餐饮废油和两种合格植物油进行了比较,需加大样品数量做进一步研究确定奇数碳脂肪酸能否作为鉴别地沟油的特异性指标。毛新武等^[3]利用气相色谱法分析样品的脂肪酸构成及构成比,检测动物油存在与否,以指示样品是否为地沟油。石朝晖等^[4]利用气相色谱法-火焰离子化检测器测定油脂中脂肪酸组成及含量,通过寻找地沟油中动物油产生的脂肪酸特征峰,判别样品是否含有地沟油,并初步确定了地沟油的特征峰。盛灵慧等^[5]采用气相色谱法系统考察了正常植物油、地沟油、煎炸老油的脂肪酸组成和不饱和度,并最终利用辛酸、癸酸、月桂酸、肉桂酸、棕榈酸、棕榈油酸、十七烷酸7种特征脂肪酸,结合判别分析实现了三者100%的鉴别;此外,还发现正常植

物油的脂肪酸不饱和度明显高于地沟油,这与李晓英等^[2]的结论一致。黄韬睿等^[6]应用气相色谱法对典型植物油和动物油的脂肪酸组成进行了测定,并与地沟油进行比较,结果发现,植物油与动物油的肉豆蔻酸含量存在明显差异,地沟油中肉豆蔻酸含量有别于植物油和动物油。张雪琰等^[7]采用气相色谱-质谱法分析了花生油、芝麻油等多种食用油和地沟油中反式脂肪酸含量的差异,并以此为变量对结果进行了聚类分析,结果发现不同种类食用油中反式脂肪酸含量差异较小,地沟油中反式脂肪酸含量显著高于食用油,且地沟油中发现了正常食用油中不含的反式亚油酸和反式二十二碳一烯酸。尹平等^[8]通过对7种地沟油和5种合格食用油中32种脂肪酸的分析,发现地沟油中含有大量矿物油,地沟油与合格食用油中脂肪酸含量及相对不饱和度的差异,可实现地沟油与合格食用油的鉴别。唐盼盼等^[9]运用气相色谱法对食用油和泔水油的脂肪酸组成进行了分析,提出选用脂肪酸相对不饱和度、短链脂肪酸含量、十三烷酸和十七烷酸等奇数碳脂肪酸含量3个内源性物质指标综合判断,可克服单一指标评判易造成误判的弊端,大大提高地沟油鉴别的准确性。

2 色谱技术在地沟油中胆固醇检测的应用

地沟油中含有一定量的外源性杂质胆固醇,而植物油中几乎不含,因此可以通过检测胆固醇含量鉴别地沟油。

目前,食用油中的胆固醇检测技术较成熟,有气相色谱法、液相色谱法和质谱法等多种手段。张蕊等^[10]利用极性毛细管色谱柱将胆固醇和植物甾醇完全分离,采用气相色谱法测定胆固醇含量,当食用植物油中掺有质量分数10%以上的地沟油时,即可检出。何文绚等^[11]采用固相萃取-气相色谱法-氢火焰离子化检测器分析了84个植物油和13个地沟油样品,发现11个地沟油样品中胆固醇含量大于50 μg/g,并以此含量作为地沟油初筛的判定依据。同样,周蓉等^[12]将固相萃取技术和气相色谱结合,建立了胆固醇含量的测定方法。该方法的回收率在87.53%~95.44%之间,此方法可将胆固醇含量作为鉴别地沟油的指标之一。液相色谱是测定油脂中胆固醇含量的常用检测手段之一。郭涛等^[13]建立了高效液相色谱法测定油样中胆固醇含量的分析方法,该方法可识别胆固醇含量大于0.05 mg/g的地沟油样品。由于油样基质复杂,近年来越来越多的研究人员将质谱用于检测胆固醇含量。俞凌云

等^[14]利用固相萃取结合气相色谱-质谱技术,建立了油脂中胆固醇含量的分析方法,该方法的检出限为0.12 mg/L,利用该方法可以在1 h内快速鉴别地沟油。周永生等^[15]建立了固相萃取-气相色谱-质谱联用检测地沟油样品中胆固醇的分析方法,该方法胆固醇的检出限为0.01 mg/L,可以精确检测油脂中胆固醇的含量,可作为判别食用油掺假的依据。黄芳等^[16]建立了测定食用植物油及地沟油中胆固醇含量的气相色谱-质谱联用方法,在0.5~50 mg/L范围内胆固醇质量浓度与峰面积呈良好的线性关系,方法检出限为1.0 mg/kg,适用于各种植物油中胆固醇含量的定量测定,检测结果可作为鉴别植物油中是否掺有地沟油的依据之一。许秀丽等^[17]建立了气相色谱-质谱法测定植物油及地沟油中胆固醇含量的分析方法。结果显示,通过内标法定量,方法的检出限可达0.2 mg/kg,低于外标法检出限(0.5 mg/kg),且该方法可有效扣除环境及仪器条件变化、样品前处理等诸多因素对结果的影响。随着液相色谱-质谱技术的逐步推广,采用三重四级杆测定胆固醇含量的研究越来越多^[18-20]。液相色谱-质谱可实现对胆固醇的精确定性定量,排除假阳性的可能。陈红等^[21]采用超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法测定油样中的胆固醇含量,发现胆固醇在0.05~10 μg/mL质量浓度范围内线性关系良好,检出限低至0.1 ng/mL。将该方法用于鉴别火锅油、泔水油和地沟油,取得了满意的结果。但是地沟油类别繁多,成分变化较大,有的地沟油如煎炸老油胆固醇含量较低,仅以胆固醇为指标鉴别此类地沟油时会造成误判。此外,有些地沟油经精炼后,胆固醇含量也可降低,使用胆固醇指标鉴别也存在一定误差。由此可见,检测胆固醇含量的方法主要适用于粗加工后地沟油的鉴别。

3 色谱技术在地沟油中微量杂质成分检测的应用

地沟油成分复杂,与食用油相差较大,检测油脂的微量杂质成分,可达到鉴别地沟油的目的。吴惠勤等^[22-23]利用固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术检测了不同来源的地沟油,首次在多个不同类型地沟油样品中发现少量的反式脂肪酸、乙酸、腈类物质、2,5-二甲基吡嗪、柠檬烯等杂质成分,通过对这些杂质成分的检验,确定了广州、贵州、深圳、北京等地区地沟油的特征成分,并作为鉴别指标成分。经实践,该方法的地沟油盲样检测准确率高达95.5%。在此基础上,吴惠勤等^[24]进一步研究了油脂在烹饪过程中与食品调味香料、香精等接触留下

的痕量物质及其来源关系,建立了固相微萃取-气相色谱质谱联用鉴别餐厨废油新方法,确定了乙酸、3-丁烯腈、异硫氰酸烯丙酯、糠醛、茴香脑、姜烯6种物质作为餐厨废油鉴别的外源特征成分。烹制一日三餐的菜肴过程中往往会加入辣味和香味调味品,辣椒碱类物质和丁香酚广泛存在于回收的地沟油中,而合格植物油中不含这些成分。张忠等^[25]建立了地沟油中辣椒素、二氢辣椒素、合成辣椒素3种辣椒碱类化合物及丁香酚的液-液萃取及液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)检测方法。该方法对辣椒素、二氢辣椒素、合成辣椒素及丁香酚的检出限分别为0.02、0.03、0.03 μg/L和0.6 μg/L,且在一定的质量浓度范围内线性关系良好。经实践,此方法地沟油盲样阳性结果检出率超过80%。但由于调味料物质大多易溶于水,在常规精炼中易被除去,故此类指标仅限于检测初步提炼的地沟油和煎炸老油。

地沟油经过多次使用和提炼,在高温、酸败环境中易产生醛、酮等易挥发物质。全常春等^[26]利用气相色谱-质谱静态顶空分析,在精炼地沟油中检测到15种脂肪烃(C₉~C₁₄)和油脂氧化变质的二级产物己醛。李小凤等^[27]采用固相微萃取-气相色谱-质谱技术,对比分析了41种地沟油样品和25种市售植物油样品中的挥发性成分。结果发现,地沟油和植物油在挥发物种类和数量上都存在很大差别,且筛选出酸类、芳香类、醚类、柠檬烯及大蒜素作为湘菜类地沟油的判定成分。陈轲等^[28]采用离子迁移谱结合一阶导数识别模型及人工神经网络识别模型,对地沟油与食用植物油中的挥发性物质进行了测定。结果表明,一阶导数识别模型不能将食用植物油与地沟油有效分离,而人工神经网络模型地沟油盲样的识别准确率为90.00%,符合地沟油定性检测的要求。值得注意的是,地沟油经脱臭精炼后,部分挥发性成分会被去除,使用挥发性成分作为判定指标的识别率会下降,故深度精炼的地沟油不推荐使用该指标。

4 结 语

地沟油滥用已经成为近年来备受关注的食品安全问题。地沟油鉴别的一大难题就是其种类复杂,精炼程度不同,污染组分不同,单一指标难以涵盖所有种类的地沟油。在有限的实验条件下,若想提高鉴别的准确性,宜采用多种不同的方法进行检测,综合各种方法的检测结果进行辨别。未来地沟油的鉴别技术将向多指标联合检测,继续筛查特异性的指

标等方向发展。相信不久的将来,我们可以建立完善的地沟油评判数据库,推出完善的检测标准。

参考文献:

- [1] 许秀丽,李娜,任荷玲,等. 气相色谱分析脂肪酸组成鉴别地沟油的方法研究[J]. 检验检疫学刊, 2012, 22(2): 6-15, 37.
- [2] 李晓英,彭德伟. 餐饮废油与食用植物油品质的 GC-MS 检测[J]. 中国油脂, 2011, 36(4): 74-77.
- [3] 毛新武,贾煦,胡国媛,等. 泔水油等废弃食用油脂检测指标的建立研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(2): 258-260.
- [4] 石朝晖,吴庆洁,蔡江帆. “地沟油”气相色谱检测方法的初步研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(11): 2620-2622.
- [5] 盛灵慧,黄峥,马康,等. 特征脂肪酸在鉴别地沟油中的应用[J]. 中国油脂, 2013, 38(12): 36-41.
- [6] 黄韬睿,王鑫. 通过气相色谱法分析脂肪酸组成鉴别地沟油的方法研究[J]. 生命科学仪器, 2013, 11(2): 12-15.
- [7] 张雪琰,牟志春,徐琴,等. 食用油与地沟油中反式脂肪酸的聚类分析[J]. 分析测试学报, 2012, 31: 15-18.
- [8] 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.
- [9] 唐盼盼,李诗言,俞琰垒,等. 气相色谱法鉴别泔水油[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(2): 186-191.
- [10] 张蕊,祖丽亚,樊铁,等. 测定胆固醇含量鉴别地沟油的研究[J]. 中国油脂, 2006, 31(5): 65-67.
- [11] 何文绚,方润,李艳霞,等. 快速测定植物油胆固醇含量在地沟油筛查中的应用[J]. 分析化学, 2015, 43(3): 394-398.
- [12] 周蓉,沙雪,赵国辉,等. 应用固相萃取技术快速检测植物油中胆固醇含量[J]. 分析仪器, 2012(3): 95-97.
- [13] 郭涛,杜蕾蕾,万辉,等. 高效液相色谱法测胆固醇含量鉴别地沟油[J]. 食品科学, 2009, 30(22): 286-289.
- [14] 俞凌云,谢锂纱,方智,等. 固相萃取-GC-MS 快速鉴别泔水油的研究[J]. 农业机械, 2013(11): 39-42.
- [15] 周永生,罗士平,孔泳. 固相萃取-气相色谱-质谱联用检测地沟油中胆固醇[J]. 色谱, 2012, 30(2): 207-210.
- [16] 黄芳,郑甜甜,邵阳,等. 气相色谱-质谱法测定地沟油中胆固醇[J]. 食品工业, 2014, 35(8): 259-261.
- [17] 许秀丽,任荷玲,李娜,等. 氘代同位素内标-气相色谱-质谱法测定胆固醇含量鉴别地沟油的研究[J]. 检验检疫学刊, 2012, 22(2): 16-23.
- [18] 余雯静,郑利,沈崇玉. 地沟油中胆固醇的 LC/MS/MS 定性定量检测[J]. 重庆理工大学学报, 2011, 25(12): 41-45.
- [19] 明红,马乐,叶芳挺. 液相色谱串联四极杆质谱法分析检测地沟油中的胆固醇[J]. 中国食品, 2013(15): 80-82.
- [20] 周希雷. LC/MS/MS 定性定量检测地沟油中的胆固醇[J]. 中国医药指南, 2012, 10(23): 115-117.
- [21] 陈红,杨梅,朱蓉,等. 超高效液相色谱三重四极杆质谱法测定火锅油、泔水油及地沟油中胆固醇含量[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, 23(5): 429-432.
- [22] 吴惠勤,黄晓兰,陈江韩,等. SPME/GC-MS 鉴别地沟油新方法[J]. 分析测试学报, 2012, 31(1): 1-6.
- [23] 吴惠勤,黄晓兰,林晓珊,等. SPME/GC-MS 鉴别地沟油新方法(II)[J]. 分析测试学报, 2012, 31(4): 365-372.
- [24] 吴惠勤,黄晓兰,林晓珊,等. SPME/GC-MS 鉴别地沟油新方法(III)[J]. 分析测试学报, 2013, 32(11): 1277-1282.
- [25] 张忠,任飞,张盼. 液-液萃取-液相色谱-串联质谱法测定“地沟油”中辣椒碱类化合物及丁香酚[J]. 色谱, 2012, 30(11): 1108-1112.
- [26] 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): 128-134.
- [27] 李小凤,王超,汪勇,等. 固相微萃取-气相色谱-质谱法对比分析湘菜类“地沟油”与市售植物油中的挥发性成分[J]. 现代食品科技, 2015, 31(3): 242-248, 265.
- [28] 陈轲,颜毅坚,马军,等. 离子迁移谱法对地沟油的检测研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(12): 66-69.