

检测分析

GC-MS 在花生油中掺伪花生油香精的鉴别应用研究

王李平¹, 林晨¹, 祝婷婷², 苏沛², 汤逊尤¹, 张方圆¹, 方丽¹

(1. 中国广州分析测试中心 广东省分析测试技术公共实验室, 广州 510070;

2. 中储粮油脂工业东莞有限公司, 广东 东莞 523147)

摘要:采用气相色谱-质谱联用技术对花生油及花生油香精中挥发性成分进行分析,剔除共有成分后,对所获得数据采用SPSS统计软件进行分析,将花生油香精中69个特征挥发性成分分为两类。通过对掺伪不同比例花生油香精的花生油样品分析,归为第一类的14种特征物质能很好地区分掺伪花生油香精,其检出限低至0.01%(占花生油体积分数),可为鉴别花生油掺伪花生油香精和评价花生油的品质提供技术参考。

关键词:花生油;花生油香精;气相色谱-质谱联用;掺伪

中图分类号:TS225;TS227 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)07-0141-04

Identification and application of peanut oil adulterated with peanut oil essence by GC-MS

WANG Liping¹, LIN Chen¹, ZHU Tingting², SU Pei²,
TANG Xunyou¹, ZHANG Fangyuan¹, FANG Li¹

(1. Guangdong Provincial Public Laboratory of Analysis and Testing Technology, China National Analytical Center (Guangzhou), Guangzhou 510070, China; 2. Sinograin Oils & Fats Industrial Dongguan Co., Ltd., Dongguan 523147, Guangdong, China)

Abstract: The volatile components in peanut oil and peanut oil essence were detected by GC-MS. After taking out the same components in peanut oil and peanut oil essence, 69 kinds of characteristic volatile compounds in peanut oil essence were divided into two categories through SPSS analysis. Peanut oils adulterated with different ratios of peanut oil essence were analyzed. The results demonstrated that peanut oil adulterated with peanut oil essence could be distinguished well by the 14 kinds of characteristic compounds in the first category, and the limit of detection was as low as 0.01% (based on volume of peanut oil). The established method could provide technical reference for the identification of peanut oil adulterated with peanut oil essence and evaluation of the quality of peanut oil.

Key words: peanut oil; peanut oil essence; GC-MS; adulteration

花生是亚洲、非洲和美洲地区的主要油料作物之一,而且随着我国相关农业科技的发展和人口的增加,对于花生油的消费逐年增加,现已发展为全世

界最大的花生油消耗国^[1]。花生油中营养成分丰富,而且易被人体吸收^[2]。由于我国花生种植面积和产量的限制,导致花生油价格不断上涨,这成为许多不法商贩进行掺伪的选择对象。其中向廉价大豆油、葵花籽油、菜籽油甚至是非食用油中添加花生油香精,以假乱真冒充花生油的情况十分严重。对于掺伪花生油虽然有浓郁花生香味,但是却存在着严重的食品安全风险,若长期食用会对人体健康带来严重的危害。因此,对于花生油中天然香味的主要成分和合成香精的区别已成为分析检测研究的重点,建立一种合适的分析检测技术势在必行。

收稿日期:2017-12-26;修回日期:2018-03-28

基金项目:广东省科技计划项目(2015B090906023,2013B20501005)

作者简介:王李平(1985),男,助理研究员,硕士,研究方向为食品及药品的安全质量(E-mail) wangjiang0916@126.com。

通信作者:林晨,副研究员,硕士(E-mail) 3594909@qq.com。

花生油特征香味成分主要来自挥发性成分,而花生油香精则是通过味道相似的挥发性成分与配料调制而成^[3],通过将两者的挥发性成分进行有效区分,是鉴别花生油中是否有掺伪的有效方法。气相色谱(GC)和气相色谱-质谱联用(GC-MS)是目前食用油中挥发性成分分析的最常用技术^[4-10]。实验产生的大量数据需要相关的统计学软件对其隐藏的信息进行深度挖掘。因此将两者优势相结合,可为鉴别花生油是否掺杂和勾兑提供技术支撑,对花生油的生产、销售起到一定的监管控制作用^[11-13]。

本文将花生油与市售花生油香精采用GC-MS对其挥发性成分进行分析,然后采用SPSS统计软件对花生油香精的特征成分进行聚类处理,所得结果可为花生油掺伪鉴别提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

21个不同厂家、不同批次的花生油样(中储粮油脂工业东莞有限公司提供);29个花生油香精样品(购于广州市粮油市场);乙腈(色谱纯,默克,德国)。Agilent 7890B + 5977A气相色谱-质谱联用仪(安捷伦,美国);XW-80A涡旋混合器(上海琪特分析仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 油样处理

取待测花生油30 mL于50 mL离心管中,加入5 mL乙腈,充分振摇,萃取。再将其放入离心机中,在3 200 r/min转速下离心3 min,取上层清液,供GC-MS分析。

1.2.2 掺伪油样的制备及处理

取30 mL花生油加入花生油香精,将其配制成体积分数分别为0.5%、0.1%、0.05%、0.01%的掺伪油样,按1.2.1方法处理后供GC-MS分析。

1.2.3 花生油香精处理

移取100 μ L花生油香精于10 mL容量瓶中,加乙腈定容,摇匀后供GC-MS分析。

1.2.4 GC-MS条件

GC条件:进样口温度280 $^{\circ}$ C;升温程序为起始柱温40 $^{\circ}$ C保持4 min,以5 $^{\circ}$ C/min升至100 $^{\circ}$ C,再以10 $^{\circ}$ C/min升至260 $^{\circ}$ C,然后以15 $^{\circ}$ C/min升至280 $^{\circ}$ C,保持10 min;载气为氦气(纯度 \geq 99.999%),流速1.2 mL/min;分流进样,分流比1:1;进样量1 μ L。MS条件:接口温度280 $^{\circ}$ C,离子源温度230 $^{\circ}$ C,四级杆温度150 $^{\circ}$ C,EI源,电子轰击能量70 eV;信号采集方式为全扫描(Scan,30~550)。

1.2.5 数据处理

花生油及花生油香精GC-MS检测初始数据由安捷伦自带谱库(NIST14)进行预处理。提取信噪比高于10的色谱峰,采用相似度匹配标准质谱库搜索对未知化合物进行定性分析,若匹配度大于75,则确认其为该化合物。对于各成分采用自动化色谱峰积分方法进行积分,并采用面积归一化法计算其含量,所得数据采用SPSS19.0软件进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 花生油中挥发性成分分析

将21个花生油样按照1.2.1进行处理后,采用GC-MS进行分析,共鉴定出花生油挥发性成分46种(具体特征性成分略)。

2.2 花生油香精中挥发性成分分析

29个花生油香精样品经1.2.4分析,通过色谱峰面积自动化积分和标准质谱库搜索方法,得到花生油香精匹配度75以上挥发性成分达81种,通过与21个花生油挥发性成分比较,剔除共有成分,得到花生油香精的特征挥发性成分共69种,详细信息如表1所示。

表1 花生油香精特征挥发性成分

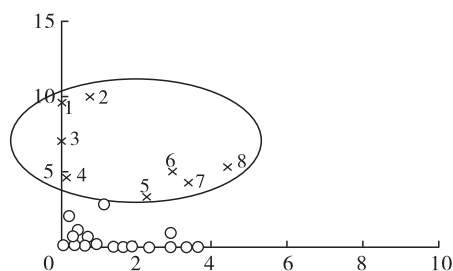
化合物	出现频率	化合物	出现频率
2,5-二甲基吡嗪	1	1-(6-甲基-2-吡嗪基)乙酮	3
桃醛	1	2-乙酰基噻唑	3
1,2-二辛酸-3-癸酸-甘油三酯	1	乙基香兰素	3
1,2-二癸酸-3-辛酸-甘油三酯	1	异香兰素	3
2-甲基-3-羟基-4-吡喃酮	1	苯甲醇	3
2,4-二甲基-2-亚甲基醇-1,3-环戊烷	1	2,6-双(3,4-亚甲二氧基苯基)-3,7-二氧双环(3.3.0)辛烷	4
5-甲基呋喃醛	1	糠醛	4
乙酸异戊酯	1	椰子醛	4
苯乙酮	1	2,4,5-三甲基噻唑	5
2-羟基丙基乙酸酯	1	4-乙酰基噻唑	5
1-羟基-2-醋酸丙酯	1	3-甲基-1,6-萘啶	5

续表 1

化合物	出现频率	化合物	出现频率
3-羟基-4-甲氧基苯甲醛	1	2-乙酰基吡嗪	5
3-乙基-2,5-甲基吡嗪	1	二糠基二硫	6
2-辛基环丙烷辛醛	1	2-甲氧基-3-甲基吡嗪	6
2,4-癸二烯醛	1	丁位癸内酯	6
3-氨基吡啶	1	香兰素	6
4-苯基-1H-吡唑	1	2-甲基吡嗪	6
1,2-二酮-3-甲基环戊烷	1	6-甲基喹啉啉	7
2-甲基吡啶	1	5-甲基喹啉啉	7
γ -戊内酯	1	甘油	7
4-己内酯	1	柠檬酸三乙酯	8
叔丁基氢醌	1	香兰素丙二醇缩醛	8
四氢-6-辛基-2H-吡喃-2-酮	2	苯甲醛	9
反式-2,5-二甲基四氢呋喃	2	2-甲基-3-(甲硫基)吡嗪	9
甲基环戊烯醇酮	2	4-甲基-5-(2-羟乙基)噻唑	9
4-乙氧基-3-羟基苯甲醛	2	二醋酸甘油酯	9
3-糠醛	2	丁位壬内酯	11
二糠基硫醚	2	三醋精	11
4-羟基-3-叔丁基-苯甲醚	2	可卡醛	13
3-甲基环戊烷-1,2-二酮	2	2,3-二甲基吡嗪	14
4-乙基-2-甲基噻唑	2	2-乙酰基吡啶	15
5,6,7,8-四氢喹啉啉	2	丁位十二内酯	16
2,6-二甲基吡嗪	2	2,3,5-三甲基吡嗪	16
4-乙基-2-甲基噻唑	3	乙基麦芽酚	20
1-(5-甲基-2-吡嗪基)乙酮	3		

2.3 分类分析

将 29 个花生油香精样品的 69 种特征挥发性成分按照面积归一化法对各成分峰面积进行大小的排序,然后对其进行分类处理。将各挥发性成分相对含量在 1% 以上的物质进行排序,对于排名 1~10 的物质分别计 10~1 分,而对于排名在 10 以后或者相对含量在 1% 以下的所有物质计 0.3 分,不曾出现的物质计 0 分。数据采用 SPSS19.0 软件进行聚类分析,将数据采用 Matlab 7.0 作图,其结果见图 1。



注:1. 柠檬酸三乙酯;2. 丁位十二内酯;3. 香兰素丙二醇缩醛;4. 二醋酸甘油酯;5. 丁位壬内酯;6. 2,3,5-三甲基吡嗪;7. 三醋精;8. 乙基麦芽酚。

图 1 花生油香精特征成分聚类分析图

从图 1 可知,其中 8 种化合物,即柠檬酸三乙酯

(1.0%~19.4%)、香兰素丙二醇缩醛(0.9%~13.8%)、二醋酸甘油酯(15.4%~30.2%)、丁位壬内酯(5.2%~26.3%)、三醋精(3.0%~20.4%)、丁位十二内酯(4.8%~26.2%)、2,3,5-三甲基吡嗪(1.3%~29.5%)、乙基麦芽酚(0.9%~56.6%)被分为一类,其余的被分为另一类。而且从 SPSS 分析结果可知,各化合物到聚类中心距离较大,从图 1 可看出两类物质的聚类相对较为松散,其主要原因为各化合物在花生油香精中的相对含量差异较大所导致。该分类方法主要从各物质在花生油香精中相对占比进行分析,而对于各化合物在 29 个花生油香精中出现频率未作分析,因此需对其频率进行统计分析以作补充。

采用 SPSS19.0 软件将花生油香精特征成分按出现频率进行分类,分类结果将出现频率高于 7 次(表 1)的物质分为一类,即柠檬酸三乙酯、香兰素丙二醇缩醛、苯甲醛、2-甲基-3-(甲硫基)吡嗪、4-甲基-5-(2-羟乙基)噻唑、二醋酸甘油酯、丁位壬内酯、三醋精、可卡醛、2,3-二甲基吡嗪、2-乙酰基吡啶、丁位十二内酯、2,3,5-三甲基吡嗪、乙基麦芽酚归为一类。其他物质为另一类。

综上所述,将上述两种分类方法的结果进行整合,以起到相互补充,相互完善的作用。最后将柠檬酸三乙酯、香兰素丙二醇缩醛、苯甲醛、2-甲基-3-(甲硫基)吡嗪、4-甲基-5-(2-羟乙基)噻唑、二醋酸甘油酯、丁位壬内酯、三醋精、可卡醛、2,3-二甲基吡嗪、2-乙酰基吡啶、丁位十二内酯、2,3,5-三甲基吡嗪、乙基麦芽酚分为一类,此类物质在花生油香精中的出现频率和相对含量均较高,若在花生油中发现此类物质,可基本断定有掺伪行为。剩下的为另一类物质,其频率和相对含量较低,如在花生油中检测到此类物质则需要进一步验证。

2.4 花生油香精掺伪鉴别

为了进一步验证本文建立花生油香精掺伪鉴别方法的可靠性,按 1.2.2 制备掺伪花生油样品,并进行处理,进行 GC-MS 分析,其结果如图 2 所示。结合 2.3 中所得结论,在 4 个掺伪花生油 GC-MS 数据中查找特征成分的存在情况。

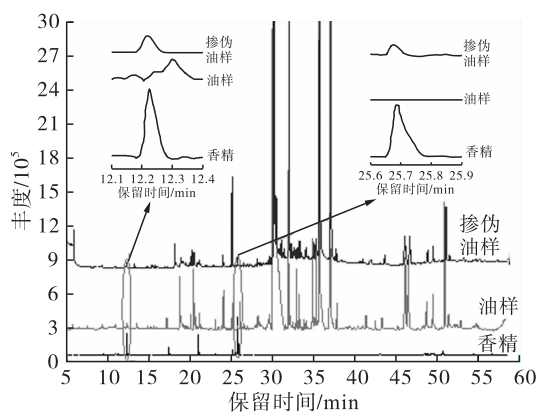


图 2 花生油、花生油香精及掺伪油样色谱图

由图 2 可看出,4 个掺伪花生油样品中均能找到第一类中花生油香精的两种特征成分 2,3,5-三甲基吡嗪、丁位十二内酯,表明当油样中掺伪花生油香精体积分数低至 0.01% 时仍可检出。

3 结论

通过 SPSS 软件将 29 个花生油香精样品中的 69 个特征挥发性物质分为两类,第一类为在香精中出现频率和含量占比相对较高的物质,主要有柠檬酸三乙酯、香兰素丙二醇缩醛、苯甲醛、2-甲基-3-(甲硫基)吡嗪、4-甲基-5-(2-羟乙基)噻唑、二醋酸甘油酯、丁位壬内酯、三醋精、可卡醛、2,3-二甲基吡嗪、2-乙酰基吡啶、丁位十二内酯、2,3,5-三甲基吡嗪、乙基麦芽酚。其他在花生油香精中出现频率和含量均相对较低的 55 种成分归为

另一类物质。掺伪花生油样品检测到第一类物质时可基本判定其有添加花生油香精,而对于只出现第二类成分则需进行进一步确证,以防出现假阳性的现象。通过掺伪样品的验证,证实了本方法准确性,可有效地对掺伪花生油进行鉴定。

参考文献:

- [1] 王强. 花生生物活性物质概论[M]. 北京:中国农业大学出版社,2012:62-80.
- [2] COELHO S B, DE SALES R L, IYER S S, et al. Effects of peanut oil load on energy expenditure, body composition, lipid profile, and appetite in lean and overweight adults[J]. Nutrition, 2006, 22(6):585-592.
- [3] SINHA A E, JOHNSON K J, PRAZEN B J, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography of volatile and semi-volatile components using a diaphragm valve-based instrument[J]. J Chromatogr A, 2003, 983(1):195-204.
- [4] 骆姗, 张培, 徐月敏, 等. 基于气相色谱指纹图谱技术的花生油质量评价方法研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(8):58-60.
- [5] 张宏荣. 气相色谱法测定花生油掺伪大豆油的研究[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(7):120-122.
- [6] 王同珍, 余林, 邱思聪, 等. 气相色谱-质谱技术结合化学计量学对 6 种植物油进行判别分析[J]. 分析测试学报, 2015, 34(1):50-55.
- [7] 谢民生, 朱凌, 黎金标. 毛细管柱气相色谱法测定花生油中脂肪酸甲酯[J]. 理化检验(化学分册), 2009, 45(1):61-62.
- [8] 李卓新. 气相色谱法测定花生油掺假的研究[J]. 粮食储藏, 2001, 30(3):41-43.
- [9] 林晨, 张方圆, 吴凌涛, 等. 气相色谱结合化学计量学分析 4 种食用植物油的指纹图谱[J]. 分析测试学报, 2016, 35(4):454-459.
- [10] 冯棋琴, 马玉琼, 吴满梅, 等. 不同产地压榨山茶油挥发性风味成分顶空取样 GC-MS 分析[J]. 中国油脂, 2018, 43(2):138-141, 145.
- [11] 董文江, 倪永年. 高效液相色谱全轮廓指纹图谱结合化学计量学区分不同地区的紫苏叶[J]. 分析测试学报, 2014, 33(5):506-511.
- [12] 丁晓晓, 倪永年. 高效液相色谱法结合化学计量学分析不同产地姜黄的指纹图谱[J]. 分析科学学报, 2014, 30(4):445-450.
- [13] 刘云花, 杨颖, 胡晖, 等. 花生油风味物质解析及风味增强研究进展[J]. 中国油脂, 2017, 42(3):30-34.