

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)仪分析回收油脂与食用植物油中27种元素含量的差异

吴旭妍,赵静,张丽,孙悦

(宁夏粮油产品质量检测中心,银川750002)

摘要:利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)仪对回收油脂与食用植物油中27种元素含量进行分析检测,了解回收油脂与食用植物油中27种元素含量的差异,以此鉴别回收油脂与食用植物油。采集合格食用植物油样品22份,回收油脂样品120份,经微波消解后,进入ICP-MS仪检测27种元素含量,结合偏最小二乘法判别分析进行元素差异分析,找出不同类型回收油脂与食用植物油的特殊差异元素。结果表明:Co、Cu、Fe、Na、Mn在未精炼回收油脂和食用植物油中的含量差异较大,可以作为鉴别未精炼回收油脂和食用植物油的指标元素;Fe、Cd两种元素在精炼回收油脂和食用植物油中的含量差异较大,可用于精炼回收油脂的鉴别;Cr、Cd、Ag、Ca、Pb、Hg、Al含量在不同颜色精炼回收油脂中有明显差异,可以此来指导回收油脂的进一步提炼,并根据其元素含量的高低用于生物原油等再利用。研究结果可为回收油脂与食用植物油的鉴别提供参考。

关键词:回收油脂;食用植物油;ICP-MS;元素;差异

中图分类号:TS225.1;O657.31 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)03-0117-06

Difference of 27 elements in recycled oils and edible vegetable oils analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS)

WU Xuyan, ZHAO Jing, ZHANG Li, SUN Yue

(Ningxia Grain and Oil Product Quality Testing Center, Yinchuan 750002, China)

Abstract: The 27 elements in recycled oils and edible vegetable oils were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) to determine the differences in the 27 elements contents in recycled oils and edible vegetable oils, and identify recycled oils from normal edible vegetable oils. The samples of 22 qualified edible vegetable oils and 120 recycled oils were collected, and the contents of 27 elements were analyzed by ICP-MS after microwave digestion. The element content difference analysis was carried out using partial least squares discriminant analysis to identify specific elements between different types of recycled oils and edible vegetable oils. The results showed that Co, Cu, Fe, Na and Mn were very different between crude recycled oils and edible vegetable oils, which could be used to identify crude recycled oils. The contents of Fe and Cd were very different in refined recycled oils and edible vegetable oils, which could be used to identify refined recycled oils. The contents of Cr, Cd, Ag, Ca, Pb, Hg and Al were significantly different in refined recycled oils with different color, which could guide the further extraction and refining, and the reuse of crude bio-oil according to the level of its element content. The results could provide a reference for the identification of recycled oils from edible vegetable oils.

Key words: recycled oils; edible vegetable oils; ICP-MS; element; difference

收稿日期:2021-03-02;修回日期:2021-10-13

基金项目:宁夏回族自治区科技厅重点研发项目(2018BE G03071)

作者简介:吴旭妍(1987),女,助理研究员,硕士,研究方向为食品理化分析(E-mail)vivian_313365367@qq.com。

回收油脂是指在生产、生活中经过反复加工、无法食用的各类劣质油脂的总称^[1],一般可以分为餐

饮行业内的地沟油(俗称泔水)、反复使用的煎炸油等。回收油脂含有大量的毒素、苯并芘、反式脂肪酸、重金属等有害成分^[2],经过加工的回收油脂很难通过感官指标鉴别^[1]。因此,采用合适的鉴别方法对回收油脂与食用植物油进行区分尤为重要。

以往针对地沟油、煎炸老油的鉴别分析主要集中在酸值、过氧化值以及个别元素的初级分析^[3-5],但这种初级鉴别对于一些经过精炼处理的回收油脂效果不好。利用气质、液质等设备可以对回收油脂中的动物油脂成分进行鉴别,但也存在鉴别单一化的缺点,效果不佳。电感耦合等离子体质谱仪由于具有分析速度快、线性范围宽、多元素可同时测定等优点,被广泛用于元素含量的测定^[6-8]。分析发现,不同的油脂中元素含量存在较大差异,因此本文采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)仪对未精炼和精炼回收油脂与食用植物油中的27种元素含量进行测定,结合偏最小二乘法判别分析进行元素差异分析,找出其特征差异元素,利用元素间的差异鉴别不同类型油脂,为回收油脂的鉴定提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

食用植物油样品22份,涉及8个品种。所有样品均来自深圳市某检测科技有限公司检测合格的生产、流通环节样品。

回收油脂样品120份,涉及两种类型,分别为未精炼回收油脂和精炼回收油脂,其中精炼回收油脂由地沟油与未精炼回收油脂混合经过高温加热至240℃蒸煮脱臭、活性炭吸附脱色等步骤精炼而成,按照颜色分为红色、泛黑、凝固、白色、棕色和其他精炼回收油脂;地沟油或未精炼回收油脂按照隔天采样1批次的频率采集,由银川某生物技术有限公司提供。

铍(Be)、钠(Na)、钙(Ca)、钾(K)、镁(Mg)、铝(Al)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、砷(As)、硒(Se)、锶(Sr)、锡(Sn)、钼(Mo)、银(Ag)、镉(Cd)、铟(In)、铊(Tl)、铋(Bi)、钨(W)、钼(Mo)、银(Ag)、镉(Cd)、铟(In)、铊(Tl)、铅(Pb)多元素混合标准溶液(质量浓度100 μg/mL,样品编号GNM-M271141-2013),国家有色金属及电子材料分析测试中心;汞(Hg)标准溶液(质量浓度1 000 μg/mL,样品编号GSB 04-1729-2004)、金(Au)标准溶液(样品编号GSB 04-1715-2004),国家有色金属及

电子材料分析测试中心;高纯硝酸(2.5 L),上海安谱实验科技有限公司;活性炭;脱脂棉;混合内标液(钐(Sc)、钇(Y)、铟(In)、铋(Bi));调谐液;滤纸。

1.1.2 仪器与设备

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)仪,德国耶拿公司;微波消解仪,安东帕(上海)公司;赶酸加热器,北京莱伯泰科仪器股份有限公司;电热板,美国LABTECH公司;电子分析天平,瑞士梅特勒公司;电热鼓风干燥箱,上海精密仪器公司;超纯水制备系统,德国赛多利斯公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制

26种元素的混合标准溶液:量取250 μL多元素混合标准溶液至25 mL聚乙烯瓶中,再加入2% HNO₃溶液定容至刻度,制成质量浓度为1 μg/mL的一级稀释液;再量取不同体积的一级稀释液进行稀释,得到质量浓度分别为5、10、15、20、25、50、100 ng/mL的26种元素的系列混合标准溶液。

汞(Hg)标准溶液:量取汞标准溶液25 μL至25 mL聚乙烯瓶中,加入2%金(Au)溶液定容至刻度,制成质量浓度为1 μg/mL的一级稀释液;再量取不同体积的一级稀释液进行稀释,得到质量浓度分别为0.4、0.8、1.2、1.6、2.0、4.0 ng/mL系列汞标准溶液。

1.2.2 标准曲线的绘制

分别取适量系列标准溶液注入ICP-MS仪中进行测定,以质量数为纵坐标,标准溶液质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。得到27种元素标准曲线方程及对应的27种元素标准曲线方程的相关系数(均大于等于0.997 0)。考虑到标准曲线方程较多,本文在此省略。

ICP-MS测定条件:调峰扫描,粗调,重复扫描20次,雾化气流量1.01 L/min,碰撞气(He)流量115 mL/min;混合内标液质量浓度10 ng/mL;调谐液质量浓度1 ng/mL。

1.2.3 样品消解

称取(0.200 ± 0.005)g样品于聚四氟乙烯消解罐中,加入8 mL硝酸,放入微波消解仪内进行消解,消解程序见表1,其中未精炼回收油脂样品放入赶酸加热器中100℃加热30 min,除去酒精等易燃易爆挥发物质后,再放入微波消解仪按表1程序进行消解,将消解完成后的样品用水转移至50 mL聚乙烯比色管中定容,摇匀。

表1 微波消解程序

步骤	功率/W	升温时间/min	保持时间/min	风扇转速/(r/min)	红外温度/°C
1	400	5	5	1	
2	800	5	15	1	210
3	1 200	5	10	1	
4	-	-	15	3	

1.2.4 样品的测定

取适量消解的样品注入 ICP-MS 仪中,按 1.2.2 ICP-MS 测定条件进行测定,带入标准曲线方程计算 27 种元素的含量。

1.2.5 数据处理

运用 Simca-p 软件进行偏最小二乘法判别分析;利用 Excel 软件进行数据统计并进行方差分析 (ANOVA) 和 Pearson 相关性分析。

2 结果与分析

2.1 方法评价

2.1.1 方法的准确度与精密度

采用加标回收率衡量方法的准确度,并用重复性实验结果的相对标准偏差 (RSD) 衡量方法的精密度。

取回收油脂样品 6 份,每个样品中加入不同质量浓度的标准溶液,按 1.2.3 和 1.2.4 方法测定样品中 27 种元素的含量,每个质量浓度测定 5 次,计算各元素的加标回收率、回收率的 RSD 和重复性实验的 RSD,结果见表 2。

表2 方法学评价结果

元素	检出限/(ng/mL)	定量限/(ng/mL)	回收率/%	回收率 RSD/%	重复性 RSD/%
Be	0.017 6	0.058 5	89.6	4.54	3.22
Na	0.546 0	1.682 0	90.4	1.05	0.78
Mg	0.952 1	3.173 8	98.9	1.57	2.32
Al	0.371 3	1.237 6	99.3	2.68	1.78
K	6.472 9	21.576 2	103.4	2.98	1.34
Ca	10.047 0	33.489 9	108.3	1.06	0.88
Ti	0.512 3	2.333 2	95.3	3.22	2.45
V	0.021 7	0.072 2	99.5	3.28	1.65
Cr	0.080 4	0.277 8	100.9	1.08	0.99
Mn	0.104 3	0.347 5	99.5	2.09	1.34
Fe	6.887 6	22.958 8	105.3	4.38	2.22
Co	0.025 1	0.083 7	98.2	3.22	1.09
Ni	0.160 4	0.534 8	103.2	1.32	0.56
Cu	0.138 2	0.460 7	98.3	4.88	3.54
Zn	0.905 2	3.017 2	98.7	2.11	1.78
As	0.122 9	0.409 7	102.3	0.98	0.77
Se	4.541 6	15.138 7	96.5	3.01	1.32
Sr	0.084 8	0.282 5	99.2	1.08	0.78
Mo	0.017 2	0.057 2	89.3	3.11	2.20
Ag	0.006 2	0.020 6	103.4	2.78	1.78

续表 2

元素	检出限/(ng/mL)	定量限/(ng/mL)	回收率/%	回收率 RSD/%	重复性 RSD/%
Cd	0.070 5	0.234 9	97.2	1.67	0.98
Sn	0.069 7	0.232 5	87.4	0.78	1.33
Sb	0.106 0	0.353 3	90.3	0.67	0.99
Ba	0.119 3	0.397 5	99.3	1.34	1.67
Hg	0.069 2	0.230 8	88.3	1.92	0.65
Tl	0.008 0	0.027 7	99.3	1.42	0.87
Pb	0.049 7	0.165 5	104.2	3.76	1.89

从表 2 可以看出:采用本方法测定回收油脂样品中的 27 种元素含量的加标回收率为 87.4% ~ 108.3%,回收率的 RSD 为 0.67% ~ 4.88%,重复性 RSD 为 0.56% ~ 3.54%,表明所用方法的准确度和精密度较高,均能达到定量分析的要求。

2.1.2 方法的检出限和定量限

取适量标准溶液注入 ICP-MS 仪中进行多次测定,分别以 3 倍和 10 倍信噪比计算 27 种元素的检出限和定量限,结果见表 2。由表 2 可看出,27 种元素的检出限和定量限分别为 0.006 2 ~ 10.047 0 ng/mL 和 0.020 6 ~ 33.489 9 ng/mL。

2.2 未精炼回收油脂与食用植物油间元素差异分析

利用 Simca-p 软件进行未精炼回收油脂和食用植物油中元素组成的偏最小二乘法判别分析 (PLS-DA),结果见图 1,其中图 1(a)为 PLS-DA 得分图,图 1(b)为载荷图(方框中的元素为变量投影重要性大于 1 的元素)。由图 1 可看出,未精炼回收油脂和食用植物油中元素组成有很明显的差异,其中有 9 种元素区别较大,分别为 Cr、Co、Sn、Cu、K、Fe、Na、Ca、Mn。利用这些元素的方差结果制作柱状图查看其元素差异,结果见图 2。

由图 2 可以看出,9 种元素在未精炼回收油脂中与食用植物油中均有不同程度差异,其中 Co、Cu、Fe、Na、Mn 5 种元素的差异较明显。分析其差异的原因可能是未精炼回收油脂中含有大量污染物质、洗涤剂导致一些金属元素含量超标,与食用植物油有明显差异,可作为用于鉴别未精炼回收油脂和食用植物油的指标元素。

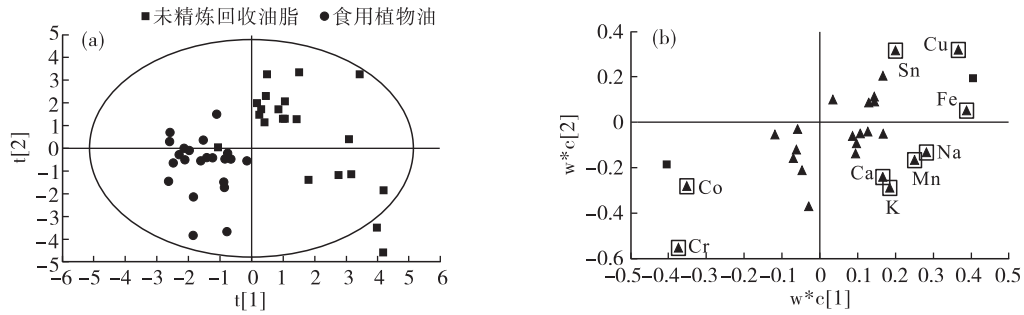


图1 未精炼回收油脂和食用植物油中元素组成的 PLS - DA 图

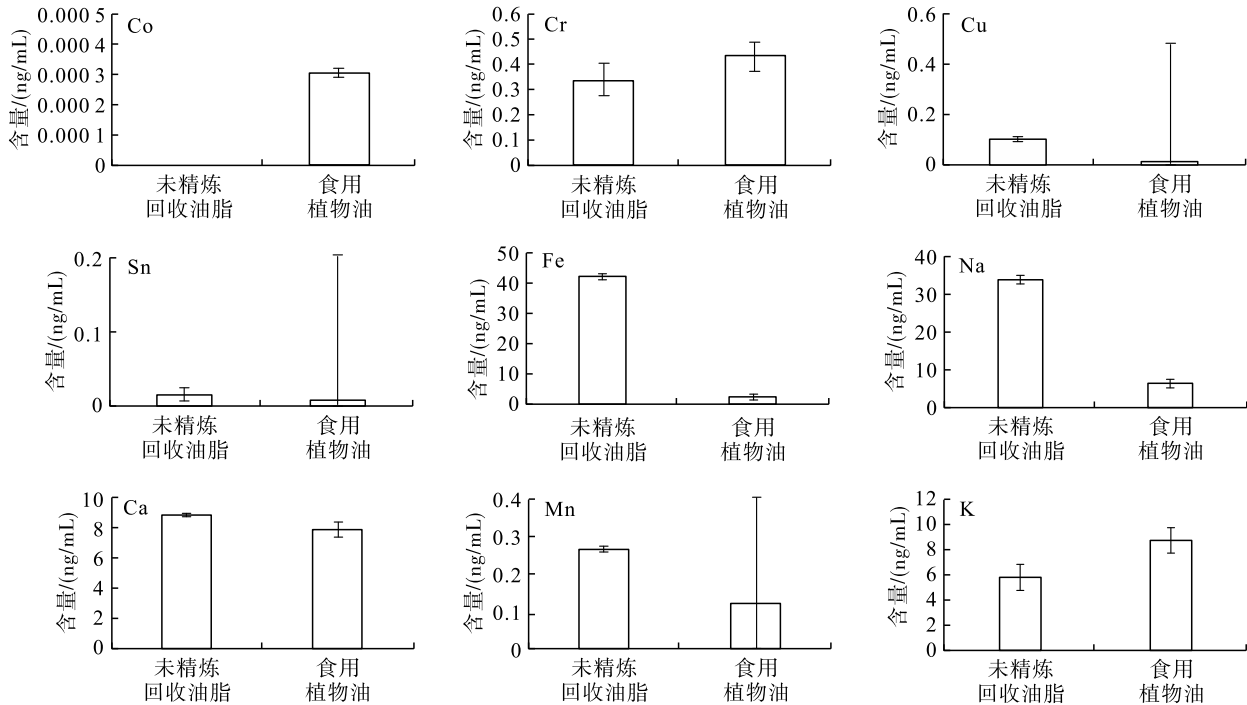


图2 未精炼回收油脂与食用植物油差异元素比较结果

2.3 精炼回收油脂与食用植物油间元素差异分析

利用 Simca - p 软件进行精炼回收油脂与食用植物油中元素组成的 PLS - DA, 结果见图 3, 其中图 3(a) 为 PLS - DA 得分图, 图 3(b) 为载荷图(方框中的元素为变量投影重要性大于 1 的元素)。由图 3 可看出, 精炼回收油脂与食用植物油元素组成整体有较明显差别, 其中 Cr、Co、Se、K、Cd、Fe、Na 这 7 种元素在不同类型精炼回收油脂与食用植物油中有明显差异, 利用这些元素的方差结果制作柱状图研究

其元素差异, 结果见图 4。由图 4 可以看出, 7 种元素在精炼回收油脂中与食用植物油中均存在差异, 其中 Fe、Cd 元素在精炼回收油脂中较食用植物油中的含量高, 且与食用植物油差异较大。精炼回收油脂中部分元素含量与食用植物油接近, 可能是因为精炼回收油脂经过处理, 一部分金属元素被活性炭吸附, 造成在鉴别时含量差异较小。因此, Fe、Cd 可作为鉴别精炼回收油脂与食用植物油的指标元素。

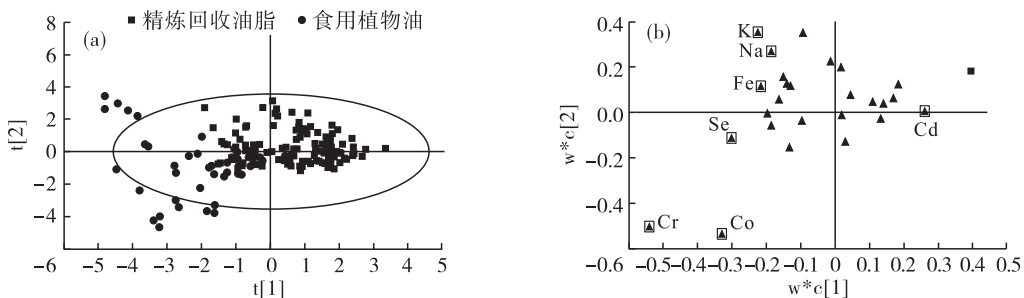


图3 精炼回收油脂与食用植物油中元素组成的 PLS - DA 图

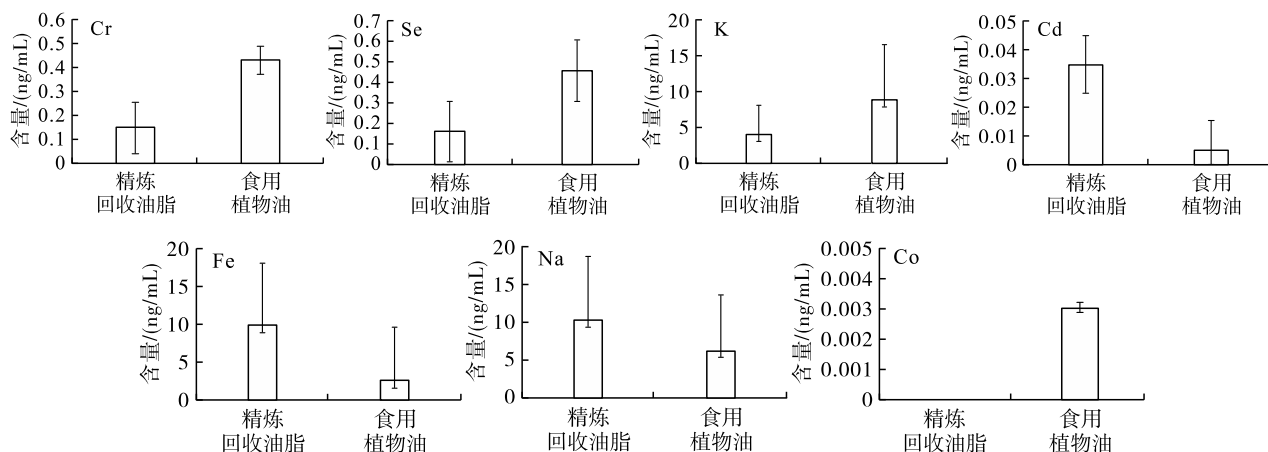


图4 精炼回收油脂与食用植物油差异元素比较结果

2.4 不同颜色精炼回收油脂间元素差异分析

不同颜色精炼回收油脂中元素组成的 PLS - DA 结果见图 5, 其中图 5(a) 为 PLS - DA 得分图, 图 5(b) 为载荷图 (方框中的元素为变量投影重要性大

于 1 的元素)。由图 5 可以看出, Cr、Cd、Mg、Ag、Ca、Pb、Sr、Zn、Hg、Ba、Mn、K、Al、Ti、V 在不同颜色精炼回收油脂中有很明显的差异, 利用这些元素的方差结果制作柱状图研究其元素差异, 结果见图 6。

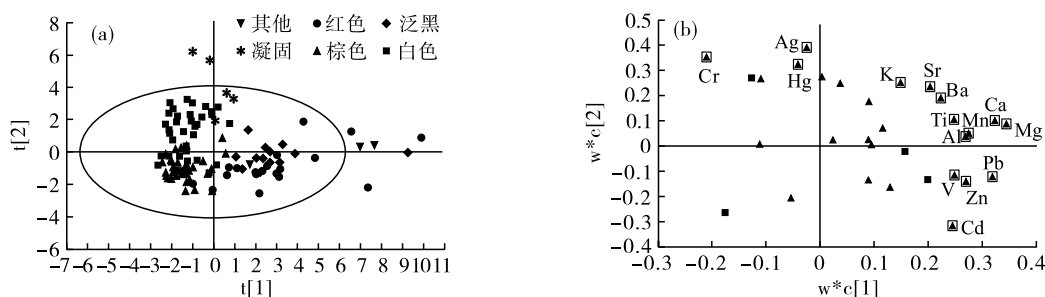


图5 不同颜色精炼回收油脂中元素组成的 PLS - DA 图

由图 6 可以看出: Cr、Cd、Ag、Ca、Pb、Hg、Al 7 种元素的差异较明显, 同时也说明了不同颜色的精炼回收油脂间因其状态、颜色不同, 导致元素间有较大差异; 红色和泛黑回收油脂主要污染元素为 Cd、Ca、Mg、Pb、Sr、Zn、K、Al、Ti, 这两类回收油脂主要来源于火锅店、烧烤店等餐饮行业, 火锅店、烧烤店因长时间煎炸、熬制食材, 且食材种类繁多, 器皿多采用金属制品, 导致其油中 Cd、Mg、Ca、Pb、K、Al 等元素含量剧增; 凝固和白色回收油脂的主要污染元素为 Cr、Ag、Sr、Zn、K、Ti, 这两类回收油脂主要来源于熟肉店、小吃店等餐饮行业, 分析发现, 造成这两类回收油脂中 Cr、Ag、Sr、Zn、K、Ti 元素含量偏高的原因可能与食材有很大关联。

3 结论

本文采用电感耦合等离子体质谱 (ICP - MS) 仪, 对不同类型的回收油脂与食用植物油中 27 种元素的含量进行检测, 并利用 Simca - p 软件进行偏最小二乘法判别分析, 研究差异性元素。通过比较发现, 未精炼回收油脂与食用植物油中的差异元素主

要是 Cr、Co、Sn、Cu、K、Fe、Na、Ca、Mn 9 种元素, 其中 Co、Cu、Fe、Na、Mn 5 种元素的含量存在较大差异, 可作为鉴别未精炼回收油脂和食用植物油的指标元素; Fe、Cd 元素可作为鉴别精炼回收油脂与食用植物油的指标元素; 不同颜色精炼回收油脂中 Cr、Cd、Ag、Ca、Pb、Hg、Al 7 种元素的含量有明显差异, 可以以此来指导回收油脂的进一步提炼, 并根据其元素含量的高低用于生物原油等再利用。

参考文献:

- [1] 徐晶晶. 地沟油的有害成分及研究进展[J]. 广州化工, 2016, 12(6): 38 - 40.
- [2] 吴才武, 夏建新. 地沟油的危害及其应对方法[J]. 食品工业, 2014, 35(3): 237 - 240.
- [3] 李敏, 陈景, 农月金, 等. 地沟油、花生油和调和油中微量元素含量差异的研究[J]. 分析试验室, 2015, 34(12): 1460 - 1464.
- [4] 陈清林, 刘家琴, 何泽, 等. ICP - MS 法测定地沟油中某些微量元素含量[J]. 绵阳师范学院学报, 2012, 31(11): 46 - 53.

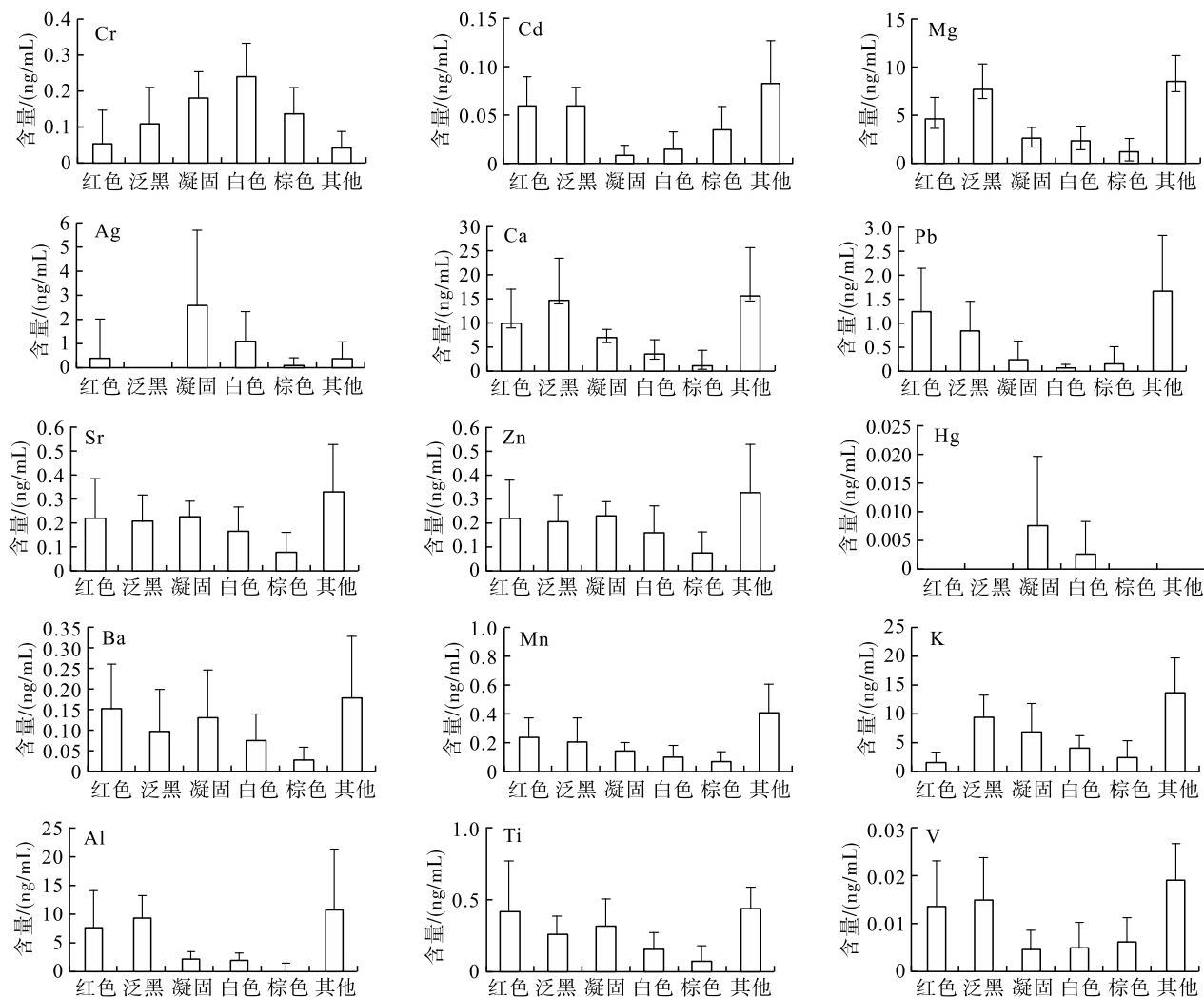



图6 不同颜色精炼回收油脂中差异元素比较

- [5] 潘剑宇,尹平河,余汉豪,等. 滴水油、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.
- [6] 韦熹苑,邓琦,舒柯,等. ICP-MS法测定广西金樱根及炮制品中22种金属元素[J]. 广西植物, 2020,8(2):30-35.
- [7] 黎晓欣,李琼霞,曾远伟. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定化橘红中26种无机元素的含量[J]. 今日药学, 2020,30(1):10-14.
- [8] 潘少香,孟晓萌,郑晓冬. 基于ICP-MS的不同品种柑橘中矿物元素的差异性分析[J]. 现代食品科技, 2020,36(8):333-339.

·公益广告·



油脂加工精准适度

《中国油脂》宣