

关于地沟油极性组分指标的研究

卢志兵^{1*}, 翁煜彬¹, 李建军¹, 陈肇臻¹, 陈俊卿², 邱戎梦¹, 李璇³

- (1. 龙岩市产品质量检验所 福建 龙岩 364000;
2. 福建省亿山农业科技发展有限公司 福建 龙岩 364000;
3. 福建中医药大学 福建 福州 350122)

摘要: **目的** 研究地沟油极性组分的共同特性, 为有效检测地沟油提供参考。 **方法** 用石油醚: 乙醚分离地沟油与杂质, 挥干有机溶剂后用柱层分析法进行极性组分指标测定。 **结果** 所检测到的地沟油的极性组分含量值为 $23.37\% \pm 3.33\%$ (在 $15.71\% \sim 32.50\%$ 之间), 而未经烹饪过的正常食用油的极性组分含量值明显较低, 为 $4.55\% \pm 1.41\%$ (在 $3.05\% \sim 6.76\%$ 之间)。地沟油和未经烹饪油的层析柱洗脱物的比较也有较明显的差异。 **结论** 可以用柱层分析法检测区分正常食用油与地沟油。

关键词: 极性组分; 非极性组分; 柱层分析法; 地沟油

Research on indicators of polar compounds of swill-cooked dirty oil

LU Zhi-Bing^{1*}, WENG Yu-Bing¹, LI Jian-Jun¹, CHEN Zhao-Zhen¹,
CHEN Jun-Qing², QIU Shu-Meng¹, LI Xuan³

- (1. *Inspection of Products Quality of Longyan City, Longyan 364000, China;*
2. *Fujian Yishan Agricultural Technology Co. Ltd., Longyan 364000, China;*
3. *Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350122, China*)

ABSTRACT: Objective To study the common characteristics of polar compounds in swill-cooked dirty oil so as to provide efficient references for identification. **Methods** The samples of swill-cooked dirty oil were separated from impurities by petroleum ether and ether, and their content ratios of polar compounds were determined by column chromatography. **Results** The content ratios of polar compounds of the swill-cooked dirty oil were $23.37\% \pm 3.33\%$ (between $15.71\% \sim 32.50\%$), showing higher than those of uncooked edible oil ($4.55\% \pm 1.41\%$, between $3.05\% \sim 6.76\%$). The final elutes showed significant differences between swill-cooked dirty oil and uncooked oil by column chromatography. **Conclusion** The swill-cooked dirty oil can be identified from uncooked edible oil by column chromatography.

KEY WORDS: polar compounds; non-polar compound; column chromatography; swill-cooked dirty oil

1 引言

极性组分是指油脂经过煮制、烹饪发生热氧化反应、热聚合反应、热氧化聚合反应、热裂解反应和水解反应等系列反应所产生的比正常植物油分子(甘油

三酸酯)极性大的一些成分, 是甘油三酸酯的热氧化产物(含有酮基、羟基、过氧化氢基和羧基的甘油三酸酯)、热度聚合产物、热氧化聚合产物、水解产物(游离脂肪酸、一酸甘油酯和二酸甘油酯)的总称^[1]。极性组分含量随着烹饪时间、温度和烹饪的次数增加而

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2011QK204)

*通讯作者: 卢志兵, 女, 学士, 高级工程师, 研究方向为食品技术开发和食品分析。E-mail: lzb2193537@163.com

逐步增加, 从某种意义上来说, 极性组分指标代表了油脂的烹饪程度, 烹饪程度越高, 油脂的极性组分含量也越高。地沟油作为被烹饪过的油, 它的极性组分指标应该比未经烹饪的油高, 因此, 测定油脂的极性组分指标对开展地沟油检测工作有现实指导意义。

在正常情况下, 油脂通过硅胶柱, 在流动相的洗脱下, 非极性组分(甘油三酸酯即经煎炸未改变的油脂)首先被洗脱而流出, 扣除非极性组分后就是极性组分^[1]。天然油脂(指未经过烹饪的油脂)是多种甘油三酸酯的混合物, 组成甘油三酸酯的脂肪酸种类不同以及在分子中脂肪酸分布的不同, 甘油三酸酯在理化性质上各不相同^[2]。

未烹饪油与地沟油的洗脱物在感官性状及物质结构上有较大的差别, 可以进行区别。

2 材料与方法

2.1 材料

2.1.1 材料与试剂

某生物柴油制造商提供的原料(从不同地方收购、不同批次的的第一手地沟油)16 组; 洗脱液: 石油醚(沸程 30 °C~60 °C): 乙醚(87:13); 硅胶(柱层析用, 青岛海洋化工厂分厂): 粒度范围 60 目~100 目; 石油醚(沸程 30 °C~60 °C), 分析纯; 乙醚, 分析纯; 海砂: 通过锻烧和酸化纯化, 粒度范围 20 目~40 目。

2.1.2 仪器

A 型层析柱, 内径 21 mm, 长 400 mm, 实验温度控制在 18 °C~20 °C(杭州欧尔柏维科技有限公司); HH-6 数显恒温水浴锅(国华电器有限公司); AB304-S 分析天平(梅特勒公司); 101A-1E 电热鼓风干燥箱(上海实验仪器厂有限公司); 旋转蒸发器(德国 IKA 公司)。

2.2 方法

2.2.1 样品处理

缓缓预热油样至 30 °C~35 °C, 充分混匀, 精密称取样品 2.5 g(准确到 0.01 g), 定量转移到 50 mL 容量瓶, 用洗脱液定容后备用。

2.2.2 柱层分析

采用 A 型层析柱, 装柱、上柱、洗脱参照 GB/T 5009.202-2003 《食用植物油煎炸过程中的极性组分(PC)的测定》, 洗脱液置于 65 °C 水浴蒸干后, 105 °C 干燥 1 h, 取出在干燥器冷却至室温, 精密称量 m_1 。

每次测定后, 更换层析柱的硅胶。每个样品平行测定二次, 取其平均值。

2.2.3 计算

$$X_1(\%) = \frac{(m_1 - m_2) \times 50}{20m} \times 100$$

$$X_2(\%) = 100 - X_1$$

式中:

X_1 ——非极性组分含量, %;

X_2 ——极性组分含量, %;

m ——上柱油样质量, g;

m_1 ——空烧杯质量与非极性组分质量之和, g;

m_2 ——空烧杯质量, g。

精密度要求: 在重复性条件下获得的二次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

3 结果与分析

3.1 地沟油和未烹饪油的极性比较分析

对 16 组地沟油和未经烹饪的市售调和油、市售棕榈油、自制花生油(溶剂浸出法制得)、自制猪油(热榨法)进行极性组分测定, 结果见表 1、表 2。

表 1 16 组地沟油的极性组分含量比测定值
Table 1 Content ratios of polar compounds of 16 samples of swill-cooked dirty oil.

序号	极性组分含量比 (两个平行试验 平均值)(%)	绝对 误差 (%)	非极性组分 含量比(%)
1 号样	23.30	0.33	76.70
2 号样	27.26	0.48	72.74
3 号样	24.49	0.67	75.51
4 号样	22.42	0.89	77.58
5 号样	22.00	1.67	78.00
6 号样	22.43	0.66	77.57
7 号样	23.84	1.67	76.16
8 号样	20.77	0.76	79.23
9 号样	24.82	0.92	75.18
10 号样	23.14	1.61	76.86
11 号样	21.80	0.09	78.20
12 号样	21.65	0.32	78.35
13 号样	32.50	2.06	67.50
14 号样	24.08	0.89	75.92
15 号样	23.69	0.54	76.31
16 号样	15.71	0.68	84.29
总均值	23.37±3.33		76.63±3.33

表2 未烹饪市售调和油、市售棕榈油、自制花生油、自制猪油极性组分含量比测定值

Table 2 Content ratios of polar compounds of 4 samples of un-cooked edible oil.

序号	极性组分含量比 (两个平行试验 平均值)(%)	绝对误差 (%)	非极性组分 含量比(%)
市售调和油	6.76	0.65	93.24
市售棕榈油	4.74	0.55	95.26
自制花生油	3.66	0.39	96.34
自制猪油	3.05	0.29	96.95
总均值	4.55±1.41		95.45±1.41

比较发现,地沟油的极性组分含量比为 23.37%±3.33%(在 15.71%~32.50%之间),而未烹饪油极性组

分含量比为 4.55%±1.41%(3.05%~6.76%),数值明显较低。

3.2 地沟油和未经烹饪油的层析柱比较分析

对实验洗脱后 16 组地沟油的层析柱与未经烹饪油的层析柱进行比较分析,结果见表 3。

由于硅胶柱具有较强的吸附脱色作用,当油脂通过层析柱时,油溶性色素被吸附在硅胶中。表 3 显示,未经烹饪过的油脂自身带入的色素(含量低)残留很少,几乎无颜色特征,而地沟油含有叶绿素、胡萝卜素、叶黄素、辣椒红等油溶性的色素(含量高),柱层析海砂面下呈明显不同的颜色变化。

表3 16组地沟油的层析柱洗脱物与4组未烹饪食用油的层析柱洗脱物的比较

Table 3 Comparison of the eluates by column chromatography of 16 samples of swill-cooked dirty oil and 4 samples of un-cooked edible oil.

序号	层析柱海砂面下残留物颜色	层析柱柱口残留物颜色特征	挥干后非极性组分颜色特征(20℃)
1号样	有棕黄色残留	柱下出口处有明显白色细腻的脂状物残留	呈白色雪花状固体
2号样	有棕红色残留	柱下出口处有明显白色细腻的脂状物残留	呈白色雪花状固体
3号样~15号样	有棕黄色残留	柱下出口处有明显白色细腻的脂状物残留	呈白色雪花状固体
16号样	有辣椒红色残留	柱下出口处有明显白色细腻的脂状物残留	略带红色雪花状固体
市售调和油			
市售棕榈油	无色素残留	柱下出口处干净无残留	呈淡黄色晶莹透明液状
自制花生油			
自制猪油	无色素残留	柱下出口处略有白色细腻脂状物残留	呈无色晶莹透明液状

在洗脱后层析柱的出口处,16组地沟油中无一例外地表现为“柱下出口处有明显白色细腻的脂状物残留”,未经烹饪的自制猪油(动物甘油三酸酯)仅表现为“柱下出口处略有白色细腻的脂状物残留”,未经烹饪的市售调和油、市售棕榈油、自制花生油(植物甘油三酸酯)表现为“柱下出口处干净无残留”。白色细腻的脂状物多为某种动物甘油三酸酯和蜡的混合物,这说明地沟油经过烹饪过程除了原有的甘油三酸酯(淡黄色晶莹透明液状或无色晶莹透明液状)之外,还多了一些其他脂溶性物质,可能是烹饪食物所带入,也有可能是烹饪过程原来的甘油三酸酯发生改性产生的,成为地沟油的特征之一。

通过观察洗脱液挥干后非极性组分颜色特征发现,未经烹饪的市售调和油、市售棕榈油、自制花生油为“淡黄色晶莹透明液状”、自制猪油为“无色晶莹透明液状”,而地沟油洗脱出的非极性组分呈白色雪花状固体,甚至略带色素。造成此现象的原因,可能是地沟油洗脱出来的非极性组分中,蜡占了较大的

比重,才会呈现出白色雪花状固体。蜡是高级一元羧酸与高级一元醇形成的酯,是一种弱极性的亲脂性化合物,溶解于油脂中,低于 30℃时蜡形成结晶析出^[2],在未经烹饪的油脂中蜡基本上已脱得很干净了,经过烹饪的过程,由于食物中的蜡存在,以及地沟油在收集形成的复杂路径,使得地沟油中蜡含量增加,因此才会出现这种现象,成为地沟油的特征。

4 讨论

地沟油研究的第一个难题就是样品如何前处理,从源头来的第一手地沟油杂质多,纯度低,不能直接开展检测研究,如果对地沟油过度精炼后改变了地沟油的某些性状(如改变了极性),不能完全代表地沟油的本性,给研究造成一定的困扰。因此,要想较全面地研究地沟油,必须从地沟油前处理开始。现有的地沟油提纯的资料几乎没有,毛油精炼中提到用 0.2%~0.3%食盐水脱胶除渣、碱炼法除渣等方法^[2],实际操作起来不好控制,得到的油脂也不理想,如色

泽暗淡(粉尘小杂质未除尽, 碱量控制不好, 油脂转化生成皂角等), 这些因素会影响测定结果, 造成极性组分值偏高。本研究通过摸索对比、试验, 采用下列前处理方法: 地沟油熔化→用有机溶剂提取→过滤→挥干有机溶剂→减压脱臭。采用该方法得到的地沟油可以较完整地保留地沟油中的各种特征成分, 质地纯净透亮, 供开展地沟油成分分析实验用。

研究结果表明, 地沟油具有以下显著特征可作为鉴别的参考指标: (1) 地沟油的极性组分明显偏高, 含量比值在 15.71%~32.50%范围。(2) 柱层析海砂下面有明显的色素残留。(3) 层析柱出口处残留明显的白色油状物。(4) 挥干后非极性组分呈明显的白色或其他(雪花状)颜色的固体。

由于条件限制, 本文没有深入进行色谱分析。下一步, 可以对挥干后的非极性组分的分子结构用明胶色谱分析^[3], 找出地沟油的精确特征。另外, 由于本文没有做更多正常样本和地沟油样本的比对, 是否可将极性组分含量比通过定义在一个合理的范围

内作为鉴别地沟油的合理指标, 尚需做更广泛的样本比对研究。

参考文献

- [1] GB/T 5009.202-2003, 食用植物油煎炸过程中的极性组分(PC)的测定[S]. 2003.
- [2] 苏望懿. 油脂加工学[M]. 湖北: 湖北科学技术出版社, 1990: 1-158.
- [3] 邓云, 杨铭铎, 李健, 等. 煎炸油脂中极性组分的色谱分析[J]. 食品与发酵工业, 2006, 5: 127-129.

(责任编辑:孙媛媛)

作者简介



卢志兵, 女, 学士, 高级工程师, 研究方向为食品技术开发和食品分析。

E-mail: lzb2193537@163.com

“功能性食品”专题约稿函

功能性食品是指具有营养功能、感觉功能和调节生理活动功能的食品。目前已研发的功能性食品主要包括: 增强人体体质(增强免疫能力, 激活淋巴系统等)的食品; 防止疾病(高血压、糖尿病、冠心病、便秘和肿瘤等)的食品; 恢复健康(控制胆固醇、防止血小板凝集、调节造血功能等)的食品; 调节身体节律(神经中枢、神经末梢、摄取与吸收功能等)的食品和延缓衰老的食品等。由于其特殊的营养功能, 越来越得到人们的关注。

鉴于此, 本刊特别策划了“功能性食品”专题, 围绕功能性食品的营养研究、开发应用、安全质量控制等问题展开讨论, 计划在 2012 年下半年出版。编辑部特向各位专家诚征惠稿, 综述、研究论文均可, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。请在 10 月 15 日前通过网站或 Email 投稿。我们将快速处理并优先发表专题论文。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

Email: tougao@chinafoodj.com

《食品安全质量检测学报》编辑部