

食用植物油中掺混棕榈油的定性与定量分析

冯丽丽, 史永革*, 杨福明, 张理博, 王 雪

(九三粮油工业集团有限公司, 哈尔滨 150090)

摘 要: **目的** 建立食用植物油中掺混棕榈油的定性与定量分析方法, 为植物油掺假提供检测依据。**方法** 植物油样品先经过皂化和甲酯化处理, 然后采用气相色谱法对植物油中的各种脂肪酸组成进行检测。以月桂酸为特征指标, 直接定性, 应用面积归一化法进行定量分析。**结果** 配比实验验证和检测数据分析表明, 该方法月桂酸检出限为 0.01%, 植物油中棕榈油的定量限为 5%~100%, 最低可以分辨出添加了 5%棕榈油的食用植物油样品。**结论** 此方法操作简单、重现性好、精确度高, 是一种分析迅速、经济实用的分析方法。

关键词: 月桂酸; 掺混棕榈油; 定性分析; 定量分析

Qualitative and quantitative analysis of palm oil blended in edible vegetable oil

FENG Li-Li, SHI Yong-Ge*, YANG Fu-Ming, ZHANG Li-Bo, WANG Xue

(Jiusan Grains and Oils Industrial Group Co., Ltd, Harbin 150090, China)

ABSTRACT: Objective To establish a qualitative and quantitative method for the analysis of palm oil blended in edible vegetable oil, which could provide the basis for vegetable oil adulteration detection. **Methods** Vegetable oil samples were first treated by saponification and methyl esterification, then a variety of fatty acids in vegetable oils were detected by gas chromatography. Lauric acid was regarded as characteristic index, qualitative work was done directly, and quantitative analysis was done by using area normalization method. **Results** Experimental verification and data analysis showed that lauric acid detection limit of this method was 0.01%, the limit of quantification was 5%~100%. It could distinguish more than 5% content of palm oil which added to edible vegetable oil. **Conclusion** It was a kind of operations simple, good reproducibility, economic and practical analysis method.

KEY WORDS: lauric acid; blending palm oil; qualitative analysis; quantitative analysis

1 引言

随着科技的发展和人民生活水平的提高, 市场上的食用植物油种类日益丰富。相对于常见的花生油、玉米油、葵花油、大豆油、菜籽油、稻米油等品种, 棕榈油抗氧化性较好, 但价格偏低^[1], 与其他植物油存在较大价差。个别企业为了降低生产成本, 加

入价格低廉的棕榈油欺骗消费者。尤其是天气炎热的夏季, 散油市场上更容易出现食用油掺假事件。造假者由于利润驱使不断在食用油中勾兑棕榈油, 且这种掺假油单从外观上很难识别, 严重损害了消费者的利益。

目前, 国内外学者均对植物油中掺伪进行研究^[2-8], 廖江明^[9]采用折光指数、伯利哀氏浑浊度、碘价、冷

*通讯作者: 史永革, 研究员级高级工程师, 主要研究方向为粮油加工技术。E-mail: shiyongge@263.net

*Corresponding author: SHI Yong-Ge, Senior Engineer, Jiusan Grains and Oils Industrial Group Co., Ltd, Harbin, 150090, China. E-mail: shiyongge@263.net

冻试验等指标对花生油中掺入菜籽油和棕榈油的检测进行对比,此检测方法对花生油掺假具有指导意义。邹洁^[10]等采用气相色谱法,以亚油酸、油酸+亚油酸、油酸+亚油酸+亚麻酸含量的相关性为特征指标,对大豆油中掺入棕榈油的检测方法进行了研究。王立军^[11]、李雅莲^[12]及任小娜^[13]等分别对不同植物油中掺棕榈油的含量进行检测研究。

本文结合现行国标 GB/T 17376-2008《动植物油脂肪酸甲酯制备》^[14]、GB/T 17377-2008《动植物油脂肪酸甲酯的气相色谱分析》^[15]、农业标准 NY/T 1526-2007《植物油中棕榈油的鉴别》^[16],在前人检测研究的基础上,采用气相色谱法,以月桂酸直接定性,面积归一法定量,省去了外标法定量中制作标准曲线的步骤,节省了标准品的使用,控制了检测成本。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

玉米油、葵花油、大豆油、菜籽油为九三粮油工业集团产品,鲁花花生油、金龙鱼稻米油购于哈尔滨超市,5℃、8℃、18℃、24℃棕榈油购于天津龙威粮油工业有限公司,市售含有棕榈油的5个不同品牌食用植物调和油分别记为调和油1#、调和油2#、调和油3#、调和油4#、调和油5#。

异辛烷、氢氧化钠、氯化钠、三氟化硼甲醇溶液均为分析纯,购于天津市科密欧化学试剂有限公司。月桂酸甲酯、豆蔻酸甲酯、棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、花生酸甲酯标

准品购于上海安谱科学仪器有限公司。

7890A型气相色谱仪, FID 检测器, 毛细管色谱柱 HP-88 100m×0.25mm×0.20μm, 美国安捷伦公司。

2.2 实验方法

2.2.1 样品的甲酯化处理

分别取3滴植物油样品滴入50 mL磨口三角瓶中,加入0.5 mol/L 氢氧化钠-甲醇溶液4 mL,接上冷凝器,放在85℃水浴中皂化回流15 min至油滴消失。从冷凝器顶部加入5 mL三氟化硼-甲醇溶液,继续回流3 min。然后从冷凝器顶部加入3 mL异辛烷,取下冷凝器,拿出三角瓶,立即加入20 mL饱和氯化钠溶液,塞住烧瓶,猛烈振摇30 s。继续加入饱和氯化钠溶液至三角瓶瓶口处,用注射器小心吸取上层有机相,供色谱分析用。

2.2.2 检测条件

采用恒温法,柱温175℃,进样口温度250℃,检测器温度250℃;载气为N₂,总流速30 mL/min;分流比为30:1,进样量0.1 μL。

2.3 定性与定量分析

2.3.1 定性分析

经查阅,现行国标中规定的常见植物油脂肪酸含量如表1所示。由表1可知常见植物油中均不含有月桂酸,因此,植物油脂中如果检出月桂酸含量,则说明该油脂中掺有棕榈油。根据月桂酸甲酯、豆蔻酸甲酯、棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、花生酸甲酯标准品气相色谱的保留时间进行定性。

表1 国标中规定的常见植物油脂肪酸含量
Table 1 Content of fatty acids in common vegetable oil specified by national standard

	大豆油	花生油	菜籽油	棕榈油	稻米油	玉米油	葵花油
月桂酸 C12:0				0~0.5			
C14 以下	0~0.1	0~0.1	0			0~0.3	0~0.1
豆蔻酸 C14:0	0~0.2	0~0.1	0~0.2	0.5~2.0	0.4~1.0	0~0.3	0~0.2
棕榈酸 C16:0	8.0~13.5	8.0~14.0	2.5~7.0	39.3~47.5	12.0~18.0	8.6~16.5	5.0~7.6
硬脂酸 C18:0	2.5~5.4	1.0~4.5	0.8~3.0	3.5~6.0	1.0~3.0	0~3.3	2.7~6.5
油酸 C18:1	17.7~28.0	35.0~67.0	51.0~70.0	36.0~44.0	40.0~50.0	20.0~42.2	14.0~39.4
亚油酸 C18:2	49.8~59	13.0~43.0	15.0~30.0	9.0~12.0	29.0~42.0	34.0~65.6	48.3~74.0
亚麻酸 C18:3	5.0~11.0	0~0.3	5.0~14.0	0~0.5	0~1.0	0~2.0	0~0.3
花生酸 C20:0	0.1~0.6	1.0~2.0	0.2~1.2	0~1.0	0~1.0	0.3~1.0	0.1~0.5

2.3.2 定量分析

脂肪酸含量检测当前普遍采用的是相对含量法,即归一化法。应用归一化法的前提条件是试样中各组分必须全部流出色谱柱,并在色谱图上都显示色谱峰。若试样中有 n 个组分,每个组分的量分别为 m_1, m_2, \dots, m_n , 则其中组分 i 的百分含量 X_i 按下式计算:

$$X_i = \frac{m_i}{m} \times 100\% = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \dots + m_i + \dots + m_n} \times 100\% \\ = \frac{A_i f_i}{A_1 f_1 + A_2 f_2 + \dots + A_i f_i + \dots + A_n f_n} \times 100\%$$

归一化法的优点是简便、准确,当操作条件如进样量、载气流速等变化时对结果影响较小。

假设一个植物油中月桂酸含量为 K_i , 棕榈油中月桂酸含量为 Z_i , 则有植物油中棕榈油含量 Y :

$$Y = \frac{K_i}{Z_i} \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 原料油的脂肪酸含量检测

按照前述的前处理和气相色谱分析方法,首先对玉米油、葵花油、大豆油、菜籽油、花生油、稻米油, 5℃、8℃、18℃、24℃棕榈油的脂肪酸含量进行了检测,结果如表2所示。从各种植物油实际的检测结果可以看出只有棕榈油中含有月桂

酸,其他常见植物油中均无月桂酸含量,检测结果与国标一致。对比几种棕榈油中月桂酸的含量,可以发现 8℃、18℃棕榈油中月桂酸含量相近,分别为 0.19 和 0.21, 而 5℃、24℃棕榈油中月桂酸含量相差较大,分别为 0.14 和 0.35。由于 5℃棕榈油成本高,24℃棕榈油易出现结晶,8℃、18℃棕榈油是当前植物油中掺混最多的 2 种,8℃棕榈油相对于 18℃成本偏高,因此以 18℃的含量 0.21 进行定量。

3.2 植物油中掺混棕榈油含量的检测研究

将 18℃棕榈油分别按照 10%、30%、50% 不同比例添加到玉米油、葵花油、大豆油、菜籽油、花生油、稻米油中,然后将配制好的样品进行脂肪酸含量检测,验证棕榈油添加量的检测准确度。具体检测结果如表3所示,从检测结果可以看出根据植物油中月桂酸的含量来确定棕榈油添加比例的方法可行,大量的数据分析证明检测含量与实际添加量相一致。含有 10%、30% 棕榈油的大豆油的气相色谱分析图如图1, 2 所示,保留时间为 11.6 min 的是月桂酸,从图中可以看出含量越高月桂酸峰面积越大。月桂酸总体含量很低,此方法检出限为 0.01%, 定量限为 5%~100%, 可以分辨出棕榈油添加量在 5% 含量以上的食用植物油样品。

表2 各种植物油中的脂肪酸含量
Table 2 Content of fatty acids in variety of vegetable oils

种类	月桂酸 C12:0	豆蔻酸 C14:0	棕榈酸 C16:0	硬脂酸 C18:0	油酸 C18:1	亚油酸 C18:2	亚麻酸 C18:3	花生酸 C20:0
棕榈油(5℃)	0.14	0.63	30.87	2.56	50.26	14.90		
棕榈油(8℃)	0.19	0.94	33.33	3.68	47.07	14.25		
棕榈油(18℃)	0.21	0.96	39.16	3.75	44.56	11.37		
棕榈油(24℃)	0.35	1.01	40.83	3.88	43.13	10.79		
稻米油		0.21	16.98	1.41	40.89	37.78	1.22	0.37
菜籽油		0.05	4.16	1.84	62.89	19.68	7.92	0.75
大豆油		0.08	11.57	4.56	21.54	52.22	8.98	0.44
玉米油			13.16	1.72	29.05	56.07		
花生油		0.01	11.39	3.68	42.01	36.18	0.29	1.51
葵花油			6.1	5.6	23.8	62.2	1.0	0.8

表 3 添加不同比例棕榈油后各种植物油中的脂肪酸含量
Table 3 Content of fatty acid in various vegetable oils adding different proportions of palm oil

种类	月桂酸 C12:0	豆蔻酸 C14:0	棕榈酸 C16:0	硬脂酸 C18:0	油酸 C18:1	亚油酸 C18:2	亚麻酸 C18:3	花生酸 C20:0	检测含量 (%)
含 10%棕榈油的稻米油	0.022	0.285	19.198	1.644	41.257	35.139	1.098	0.333	10.5
含 30%棕榈油的稻米油	0.063	0.288	23.634	2.112	41.991	29.857	0.854	0.259	30.0
含 50%棕榈油的稻米油	0.103	0.585	28.07	2.58	42.725	24.575	0.61	0.185	49.0
含 10%棕榈油的菜籽油	0.021	0.141	7.66	2.031	61.057	18.849	7.128	0.675	10.0
含 30%棕榈油的菜籽油	0.065	0.323	14.66	2.413	57.391	17.178	5.544	0.525	30.9
含 50%棕榈油的菜籽油	0.104	0.505	21.66	2.795	53.725	14.274	0.396	0.375	49.5
含 10%棕榈油的大豆油	0.020	0.168	14.329	4.479	23.842	48.135	8.082	0.396	9.5
含 30%棕榈油的大豆油	0.064	0.344	19.847	4.317	28.446	39.965	6.286	0.308	30.5
含 50%棕榈油的大豆油	0.105	0.52	25.365	4.155	33.05	31.795	4.49	0.22	50.0
含 10%棕榈油的玉米油	0.022	0.096	15.76	1.923	30.601	51.6			10.5
含 30%棕榈油的玉米油	0.063	0.288	20.96	2.329	33.703	42.66			30.0
含 50%棕榈油的玉米油	0.106	0.48	26.16	2.735	36.805	33.72			50.5
含 10%棕榈油的花生油	0.020	0.105	14.167	3.687	42.265	33.699	0.261	1.359	9.5
含 30%棕榈油的花生油	0.061	0.297	21.999	4.437	51.177	35.973	0.203	1.057	29.0
含 50%棕榈油的花生油	0.103	0.485	25.275	3.715	43.285	23.775	0.145	0.755	49.0
含 10%棕榈油的葵花油	0.023	0.096	9.406	5.415	25.876	57.117	0.9	0.72	10.9
含 30%棕榈油的葵花油	0.063	0.288	16.018	5.045	30.028	46.951	0.7	0.56	30.0
含 50%棕榈油的葵花油	0.107	0.48	22.63	4.675	34.18	36.785	0.5	0.4	50.9

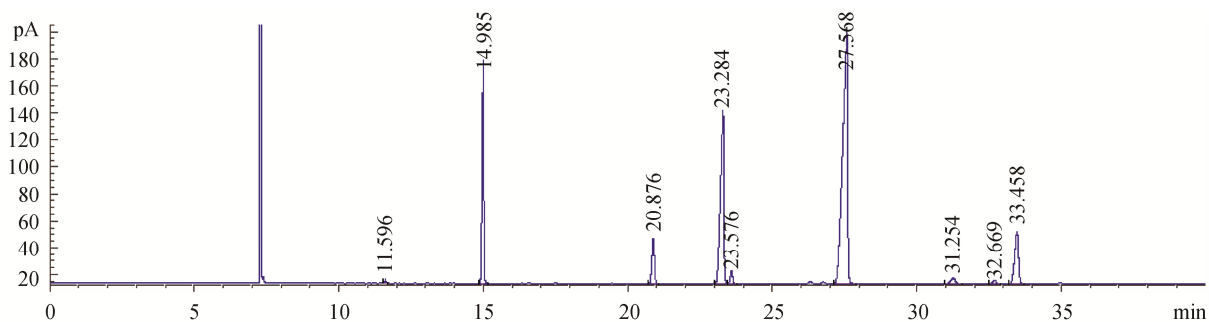


图 1 含 10%棕榈油的大豆油气相色谱分析结果(保留时间 11.6 min、15.0 min、20.9 min、23.3 min、27.6 min、33.5 min 的色谱峰分别为月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸)

Fig. 1 Gas chromatography analysis of soybean oil containing 10% palm oil(retention times of chromatographic peak of 11.6 min, 15.0 min, 20.9 min, 23.3 min, 27.6 min, 33.5 min were lauric acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid and linolenic acid, respectively)

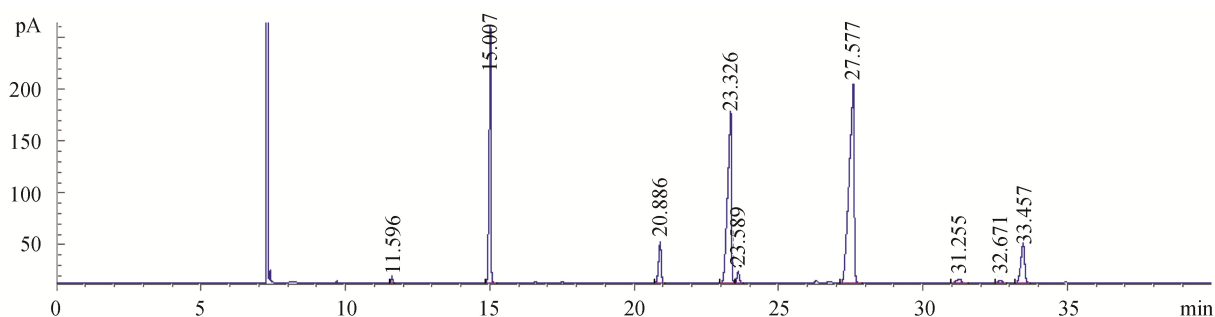


图2 含30%棕榈油的大豆油气相色谱分析结果(保留时间 11.6 min、15.0 min、20.9 min、23.3 min、27.6 min、33.5 min 的色谱峰分别为月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸)

Fig. 2 Gas chromatography analysis of soybean oil containing 30% palm oil(retention times of chromatographic peak of 11.6 min, 15.0 min, 20.9 min, 23.3 min, 27.6 min, 33.5 min were lauric acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid and linolenic acid, respectively)

表4 各种调和油中的脂肪酸含量
Table 4 Content of fatty acids in variety of mixed oils

种类	月桂酸 C12:0	豆蔻酸 C14:0	棕榈酸 C16:0	硬脂酸 C18:0	油酸 C18:1	亚油酸 C18:2	亚麻酸 C18:3	花生酸 C20:0	检测含量 (%)
调和油 1#	0.095	0.476	23.9855	4.1955	31.899	33.8375	4.939	0.242	45.2%
调和油 2#	0.199	0.916	37.7805	3.7905	43.409	13.4125	0.449	0.022	94.8%
调和油 3#	0.125	0.608	28.124	4.074	35.352	27.71	3.592	0.176	59.5%
调和油 4#	0.041	0.256	17.088	4.398	26.144	44.05	7.184	0.352	19.5%
调和油 5#	0.169	0.784	33.642	3.912	39.956	19.54	1.796	0.088	80.5%

3.3 食用植物调和油中棕榈油含量的检测

在前述检测方法研究和对大量样品检测的基础上,对市场上购买的5个不同品牌食用植物调和油中脂肪酸含量进行了检测,通过月桂酸含量推算出调和油中棕榈油的添加量。具体检测结果如表4所示,从检测结果可以看出当前市场上销售的添加棕榈油的食用调和油中棕榈油的添加比例均较大,最大的达到了95%。

4 结论与展望

(1)此检测方法以月桂酸为特征指标,直接定性、定量,样品的前处理省去了称量、定容的步骤,操作简单,数值计算方便,可以为植物油中掺混棕榈油的定性、定量检测提供依据。

(2)当前棕榈油的分提技术已经很成熟,分提出不同度数的棕榈油产品质量也趋于稳定,通过检测月桂酸含量来反推棕榈油添加量的方法虽不是100%准确,但总体误差不大,可以作为一种检测手段应用

于生产、生活的实际。

(3)我国南方地区夏季炎热且漫长,24℃棕榈油由于成本更低,也成为植物油中经常掺混的原料。因此,对一个植物油中是否掺混棕榈油,检测前可以先将其放于21℃静置几天,如果出现大量沉淀则以24℃棕榈油中月桂酸的含量0.35进行定量,如果沉淀较少则以18℃的含量0.21进行定量。由于篇幅所限且原理相似,本文未对植物油中掺混24℃棕榈油的情况进行深入研究,建议实际检测工作中采取恒温放置观察与月桂酸含量检测相结合的方法进行综合判断。

参考文献

- [1] 李瑞,夏秋瑜,赵松林,等.棕榈油的功能性质及应用[J].中国热带农业,2009,(2):31-33.
Li Y, Xia QY, Zhao SL, et al. Functional properties and applications of palm oil [J]. China Trop Agric, 2009, (2): 31-33.
- [2] 魏明,曹新志,廖成华.常见植物油鉴别及掺伪的气相色谱新检测方法[J].食品科学,2003,24(12):103-106.
Wei M, Cao XZ, Liao CH. A new adulteration detection method

- on edible vegetable oils by gas chromatography [J]. Food Sci, 2003, 24(12): 103-106.
- [3] 吴静珠, 刘翠玲, 李慧, 等. 基于近红外光谱的纯花生油掺伪快速鉴别方法研究[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2011, 29(1): 75-78.
- Wu JZ, Liu CL, Li H, *et al.* Study on identifying peanut oil adulteration based on near infrared spectroscopy [J]. J Beijing Technol Bus Univ (Nat Sci Edit), 2011, 29(1): 75-78.
- [4] 钱向明, 李桂华, 李明奇, 等. 食用油脂掺伪鉴别模式的研究[J]. 中国油脂, 2005, 30(8): 50-53.
- Qian XM, Li GH, Li MQ, *et al.* Study on identification mode of edible oil adulteration [J]. China Oils Fats, 2005, 30(8): 50-53.
- [5] Luo J, Liu T, Liu Y. FT-NIR and confocal microscope raman spectroscopic studies of sesame oil adulteration [J]. Computer Computing Technol Agric V, 2010, 25(5): 95-99.
- [6] Su R, Feng X, Zhang H, *et al.* Application of real time refrigeration turbidimetry for discrimination and purity assessment of refined peanut oils adulterated with other seed oil [J]. European Food Res Technol, 2012, 234(1): 165-172.
- [7] Zhang Q, Liu C, Sun Z, *et al.* Authentication of edible vegetable oils adulterated with used frying oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy [J]. Food Chem, 2012, 132(3): 1607-1613.
- [8] 赵海香, 任荷玲, 许秀丽, 等. 应用脂肪酸甲酯快速筛选植物油中掺假地沟油[J]. 食品科学, 2014, 35(16): 148-152.
- Zhao HX, Ren HL, Xu XL, *et al.* Rapid screening for gutter oil adulteration in vegetable oil based on fatty acid methyl esters [J]. Food Sci, 2014, 35(16): 148-152.
- [9] 廖江明. 花生油掺菜籽油和棕榈油试验[J]. 粮食储藏, 1998, (3): 42-45.
- Liao JM. Determination of peanut oil mixed rapeseed oil and palm oil [J]. Grain Storage, 1998, (3): 42-45.
- [10] 邹洁, 赵维佳, 汪海峰, 等. 大豆油中掺伪棕榈油的检测方法研究[J]. 中国油脂, 2009, 34(4): 73-76.
- Zou J, Zhao WJ, Wang HF, *et al.* Determination of palm oil adulterated in soybean oil [J]. China Oils Fats, 2009, 34(4): 73-76.
- [11] 王利军, 王红, 谢乐, 等. 拉曼光谱快速鉴别花生油掺棕榈油的研究[J]. 中国油料作物学报, 2013, 35(5): 604.
- Wang LJ, Wang H, Xie L, *et al.* Rapid authentication of palm oil in pure peanut oil by Raman spectroscopy [J]. Chin J Oil Crop Sci, 2013, 35(5): 604.
- [12] 李雅莲, 程兴杰, 李万军, 等. 食用植物油中掺兑棕榈油检验方法的研究[J]. 粮食储藏, 2008, 37(1): 43-46.
- Li YL, Cheng XJ, Li WJ, *et al.* Inspection method of edible vegetable oils mixed palm oil [J]. Grain Storage, 2008, 37(1): 43-46
- [13] 任小娜, 毕艳兰, 杨国龙, 等. 芝麻油掺棕榈油鉴别方法的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(17): 317-321.
- Ren XN, Bi YL, Yang GL, *et al.* Research on identification methods of sesame oil adulterated with palm oils [J]. Sci Technol Food Ind, 2012, 33(17): 317-321.
- [14] GB/T 17376-1998《动植物油脂脂肪酸甲酯制备》[S].
GB/T 17376-1998《Animal and vegetable fats preparation of fatty acid methyl esters》[S].
- [15] GB/T 17377-1998《动植物油脂脂肪酸甲酯的气相色谱分析法》[S].
GB/T 17377-1998《Animal and vegetable fats Analysis of fatty acid methyl esters by gas chromatography》[S].
- [16] NY/T 1526-2007《植物油中棕榈油的鉴别》[S].
NY/T 1526-2007《Identification of palm oil in vegetable oil》[S].

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



冯丽丽, 高级工程师, 主要研究方向为粮油加工技术。
E-mail: jsflili@126.com



史永革, 研究员级高级工程师, 主要研究方向为粮油加工技术。
E-mail: shiyongge@263.net