

基于差示扫描量热法的大豆原油掺伪 鉴别方法的建立

邵 薇, 张婷婷, 邹 涛, 李冰宁*, 武彦文, 祖文川, 汪 雨, 刘 聪, 任 敏

(北京市理化分析测试中心, 北京市食品安全分析测试工程技术研究中心, 北京市科学技术研究院分析测试技术
重点实验室, 北京 100089)

摘 要: **目的** 应用差示扫描量热仪(DSC)和油脂氧化稳定性测试仪(OSI)测试掺伪大豆原油的氧化稳定性(以诱导氧化时间表示), 从而建立大豆原油掺伪的分析鉴别方法。**方法** 设定 OSI 仪的氧化温度为 110 °C, 氧气流量为 20 L/h, DSC 的氧化温度为 110、120、130 °C, 氧气流量为 50 mL/min, 选择最佳氧化温度。记录各方法的诱导氧化时间。**结果** DSC 的诱导氧化时间随氧化温度提高不断缩短, 确定 130 °C 为 DSC 方法最佳氧化温度, 不同比例掺伪大豆原油的 OSI 法的诱导氧化时间为 320 ~ 495 min, DSC 法诱导氧化时间为 40~80 min。随着掺伪浓度增大, 诱导氧化时间不断缩短。OSI 法的掺伪检出限为掺伪浓度 5%, DSC 法的掺伪检出限为掺伪浓度 10%。两种方法具有显著的正相关性: $T_{o(OSI110)} = 5.2480T_{o(DSC130)} + 77.6799$, $r = 0.9951$ 。**结论** 两种方法均可用于大豆原油掺伪鉴别, 但 DSC 方法用量小, 检测时间短, 更适用快速鉴别。

关键词: 大豆原油; 掺伪分析; 氧化稳定性; 差示扫描量热仪; 油脂氧化稳定性测试仪

Detection of adulteration in crude soybean oil by using differential scanning calorimetry

SHAO Wei, ZHANG Ting-Ting, ZOU Tao, LI Bing-Ning*, WU Yan-Wen, ZU Wen-Chuan, WANG Yu, LIU Cong, REN Min

(Beijing Academy of Science and Technology Key Laboratory of Analysis and Testing Technology, Beijing Engineering Research Center of Food Safety Analysis, Beijing Center of Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China)

ABSTRACT: Objective To determination of oxidation stability of adulteration in crude soybean oil by differential scanning calorimetry (DSC) and oxidative stability index(OSI) instrument, and to establish an identification method of adulteration of crude soybean oil. **Methods** The optimal oxidizing temperature was chosen under 110 °C of the OSI instrument temperature, 20 L/h of air flow, 50 mL/min oxygen-flow and 110, 120, and 130 oxidizing temperature of DSC. The oxidation induction time (T_o) was recorded to be used for analyze. **Results** The T_o value was shorten with the oxidation temperature increasing, and 130°C was set as the detection isothermal temperatures. The T_o value of different proportion of adulteration of crude soybean oils

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项项目(2011YQ14014700)、北京市委市政府重点工作及区县应急预启动项目(Z121100000312010)、北京市科学技术研究院创新团队(IG201307N)、北京市科学技术研究院萌芽计划

Fund: Supported by the National Key Scientific Instrument and Equipment Development Project (2011YQ14014700), Beijing Municipal Government Priorities and County Government Pretrigger Projects (z121100000312010), Beijing Science and Technology Innovation Base Cultivation and Development Projects (IG201307N), and the Beijing Science and Technology Innovation Bud Plan

*通讯作者: 李冰宁, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测和食用油脂分析。E-mail: libingning7138@163.com

*Corresponding author: LI Bing-Ning, Engineer, Beijing Centre of Physical and Chemical Analysis, No.27, West 3rd ring Rd North, Beijing 100089, China. E-mail: libingning7138@163.com

was around 320~495 min by OSI method, and 40~80 min by DSC method. The results showed that the detection limit of OSI methods and DSC methods for crude soybean oil adulteration with refined oils were 5% and 10%, respectively, there was a good correlation between the DSC T_o and OSI value: $T_{o(OSI110)} = 5.2480T_{o(DSC130)} + 77.6799$, $r=0.9951$. **Conclusion** These 2 kinds of methods could be used in the identification of crude soybean oil adulteration. Compared with OSI, the DSC method was useful for rapid identification due to a small dosage and a short test time. DSC evidently provides a convenient way to determine the adulteration of crude soybean oil.

KEY WORDS: crude soybean oil; adulteration analysis; oxidation stability; differential scanning calorimetry; oil oxidation stability tester

1 引言

不法商贩在过期大豆原油中掺入精炼油以通过入库检查, 但掺入精炼油的伪劣原油存放 1 年后, 过氧化值和酸值就发生急剧升高, 发生品质劣变。油脂氧化是油脂品质劣变的主要原因之一。精炼油的掺入会导致油脂氧化速度加快, 诱导氧化时间缩短。通过测定油脂样品的诱导氧化时间可以了解油脂氧化稳定性的好坏, 诱导期越长表明油脂的氧化稳定性越好, 反之, 油脂氧化稳定性越差。常用来检测油脂氧化稳定性的方法有活性氧法, 烘箱法(即 63 °C 测定过氧化值随时间的变化趋势)、热重法、氧弹法、油脂氧化稳定指数法(OSI)、差示扫描量热仪(DSC)等方法^[1]。活性氧法、烘箱法耗时长, 需要数天之久。而 DSC 和 OSI 法可以有效加速氧化, 缩短测量时间。

DSC 可以记录油脂样品随温度的变化而发生的如结晶、融化、晶型转变等相变所引起的热流变化, 用于测定油脂的成分组成^[2]、结晶动力学和氧化动力学^[3]等理化特性, 检测油脂掺伪等。DSC 的油脂掺伪主要用于异种油脂掺伪研究, 通过检测油脂的加热及冷却曲线来判断油脂是否掺混, 如特级天然橄榄油中掺入精炼榛子油, 猪油、牛油、鸡油掺入芥花籽油等, 山茶油中掺入芝麻油、葵花油、花生油、玉米油、菜籽油等^[4-8]。

本文研究对象为同种油脂的掺混, 两者脂肪酸组成相同, 结晶熔融曲线近似相同, 无法通过结晶熔融曲线鉴别。因此, 尝试通过氧化稳定性来鉴别大豆原油的掺混, 而 DSC 在油脂氧化稳定性上也有诸多应用, Rudnic^[9]采用 DSC 结合其他方法评价了亚麻籽油的氧化稳定性; 王红新^[10]采用 DSC 研究豆油、菜籽油、花生油 3 种食用油的热氧化热性及它们的活能; Kowalski^[11]用 PDSC(压力差示扫描量热法)监测了菜籽油的氧化稳定性, Hassel's^[12]的研究成果表明, 通

过活性氧法测定油样的氧化稳定性需要 14 d, 而用 DSC 仅需 4 h 就能完成测定, Tan^[13]等用 DSC 和氧化稳定装置(OSI)进行对比研究, 建立了用等温 DSC 技术来推断植物油氧化稳定性的方法来推断自动测定氧化诱导期的长度 T_o , 其结果表明 DSC 和 OSI 值有很好的相关性。杨国艳^[14]用 DSC 和专业型油脂氧化稳定性分析仪进行了亚麻籽油氧化稳定性研究, 其结果表明两种方法能够相互换算, 具有显著的线性关系。

前人的掺伪研究多以 DSC 的加热、冷却曲线为基础, 未见将氧化稳定性与油脂掺伪相结合的研究。为了建立快速检测或鉴别原油中掺入精炼油的方法, 本文将油脂氧化稳定性与油脂掺伪相结合, 对大豆原油及其掺混油的诱导氧化时间进行研究, 以期对掺混大豆原油的鉴别方法提供参考。

2 材料和方法

2.1 实验样品

大豆原油由天津九三油脂厂提供; 大豆精炼油由市场购得。

掺伪油的制备: 选取大豆原油与大豆精炼油以不同比例混合(5%、10%、20%、50%, $m:m$), 每个掺伪比例平行制备 3 次, 共得 15 个掺伪样品。所有食用油样品均储存于塑料瓶中, 充入氮气后密封, 置于 4 °C 冰箱避光保存。

2.2 仪器设备

DSC 200F3 差示扫描量热仪(德国耐驰仪器有限公司), Rancimat 892 专业型油脂氧化稳定性分析仪(瑞士万通 Metrohm 公司)。

2.3 实验方法

DSC 方法测定油脂诱导氧化时间: 称量(5 ± 0.5)

mg 样品于 DSC 专用坩埚中, 压盖, 扎孔, 放入 DSC 仪器。设置氧化温度分别为 110、120、130 ℃, 氧气流速为 50 mL/min。诱导氧化时间为放热峰起始端引出的最大斜率切线 with 外推基线的交点时间。测定 3 次取平均值。

油脂氧化稳定指数法: 称量(5.0±0.5) g 的样品于仪器专用的玻璃管中, 放置在加热套中; 在接收管中加入 60 mL 去离子水, 并连接好各管路。根据 GB/T 21121-2007^[15]规定, 设定加热温度为 110 ℃并保持恒定, 空气流量 20 L/h。实验曲线采用仪器自动积分分析, 以诱导时间突变点为反应终点, 对此曲线求二阶导数, 而得到样品的诱导氧化时间 OSI 值。测定 3 次取平均值。

2.4 数据分析

采用 origin 8.0 对数据进行分析。

3 结果与讨论

3.1 DSC 法测定油脂样品诱导氧化温度的确定

油脂的氧化反应是一个漫长的过程, 氧分子迁移到不饱和脂肪酸, 生成氢过氧化物, 释放能量, 油样温度的突然降低, 标志着氧化的开始。为比较氧化温度对诱导氧化时间的影响, 本研究设计了 3 个氧化温度(表 1), 随着氧化温度的升高, 诱导氧化时间缩短。温度每升高 10 ℃, 诱导氧化时间 T_o 缩短一半。

这与 Tan 的研究结论相符。在相同的氧化温度 110 ℃, DSC 的 T_o 值低于 OSI 法的 OSI 值, 这是由三方面原因造成的, 一是 DSC 的样品用量更少(5 mg), 而另一方面气体流量及纯度也是关键因素之一, DSC 气体流速比 OSI 分析气体流速更快, DSC 使用的是纯氧, OSI 使用的是洁净空气; 此外, DSC 采用的是高表面积比的坩埚, 而 OSI 采用是低表面积比的试管。油的自动氧化在小样品体积、高表面积比, 高氧气流速下反应更迅速。因此, 选择 130 ℃作为氧化温度, 此时的诱导氧化时间 T_o 最短。

由表 1 得知, 大豆原油的氧化稳定性好, 而精炼大豆油的氧化稳定性差, OSI 值相差 180 min, 大豆油属于高不饱和油脂, 容易氧化, 然而大豆原油中存在着大量的天然抗氧化物如维生素 E、磷脂、叶绿素、类胡萝卜素等, 这些天然抗氧化物能够保护油脂, 延缓酸败。因而大豆原油氧化稳定性好, 精炼后, 油中的天然抗氧化物大部分被除去, 氧化稳定性变差。精炼程度越高, 油脂氧化稳定性越差。

3.2 DSC 法和 OSI 法测定油脂样品诱导氧化时间

大豆原油及其掺伪油的 T_o 随着氧化温度的升高而缩短, 温度升高 10 ℃, T_o 缩短一半。根据表 2 数据分析可得, 随着 DSC 的氧化温度升高, 大豆原油与其掺伪油的 T_o 差值不断缩小, 方法灵敏度呈降低趋势。

表 1 大豆原油的 DSC 诱导氧化时间和 OSI 值 (n=3)
Table 1 The DSC oxidative induction time(T_o) and OSI values of the adulterated oils (n=3)

油脂	DSC 诱导氧化时间 T_o (min)			OSI 值(min)
	110 ℃	120 ℃	130 ℃	110 ℃
大豆原油	302.7±1.2	157.3±1.7	79.0±2.3	495.2±5.8
大豆精炼油	185.0±0.8	94.0±1.0	47.2±2.3	320.8±0.6

表 2 不同比例的掺混大豆原油的 DSC 诱导氧化时间和 OSI 值 (n=3)
Table 2 The DSC oxidative induction time(T_o) and OSI values of the adulterated oils (n=3)

油脂	DSC 诱导氧化时间 T_o (min)			OSI 值(min)
	110 ℃	120 ℃	130 ℃	110 ℃
大豆原油	302.7±1.2	157.3±1.7	79.0±2.3	495.2±5.8
掺入 5%精炼油的大豆原油	299.6±2.6	154.8±1.6	77.7±1.7	479.4±1.4
掺入 10%精炼油的大豆原油	267.3±1.2	137.8±0.3	69.2±1.8	450.6±7.2
掺入 20%精炼油的大豆原油	245.0±0.8	124.5±2.7	62.5±2.0	412.4±8.3
掺入 50%精炼油的大豆原油	229.9±1.1	117.3±2.4	58.9±2.2	392.4±2.5
大豆精炼油	185.0±0.8	94.0±1.0	47.2±2.3	320.8±0.6

采用 DSC 法和 OSI 两种方法测大豆原油与其掺伪油的诱导氧化时间具有显著的正相关性, 二者可用回归方程表示: $T_{o(OSI110)}=5.2480T_{o(DSC130)}+77.6799$, $r=0.9951$ 。因此, 两种方法都可用于掺伪大豆原油的诱导氧化时间检测。

随着掺伪量的上升, 大豆原油中天然抗氧化物不断被稀释, 诱导氧化时间不断缩短, 油脂的氧化稳定性越来越差。OSI 法检测掺伪大豆原油, 掺入 5% 精炼油的大豆原油与纯大豆原油的诱导氧化时间相差约 15 min。因此可认为掺伪浓度 5% 为 OSI 方法的检出限。

DSC 检测掺入浓度 5% 的大豆原油时, 110、120、130 °C 下的诱导氧化时间相近, 不易鉴别, 当掺伪浓度为 10% 时, 不同氧化温度的诱导氧化时间均有着明显的区别。因此, 可认为掺伪浓度 10% 为 DSC 方法的检出限。

4 结 论

DSC 法和 OSI 法均可以快速地鉴别大豆原油是否掺混, OSI 法的检出限可达到 5%, 但该方法耗时过长, 需要 8 h 以上, 操作复杂, 成本较高, 不适合用于快速检测。在氧化温度 130 °C, 原油中掺入 10% 精炼油时, DSC 测得的诱导氧化时间比大豆原油缩短 10 min。即 DSC 法检出限可以达到 10%, 只要原油中掺入 10% 的精炼油就可以根据 DSC 的氧化时间进行判断。优点是检测时间快, 只需要 2 h 左右; DSC 方法操作简单, 适合快速、微量检测。

参考文献

- [1] Joaquin V, Mogens LA. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring tendency to radical formation: a comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry [J]. Food Chem, 2004, 85: 623–632.
- [2] Cerretani L, Maggio RM, Carlo B, *et al.* Application of partial least square regression to differential scanning calorimetry data for fatty acid quantitation in olive oil [J]. Food Chem, 2011, 127(1): 1899–1904.
- [3] Cuvelier ME, Lacoste F, Courtois F. Application of a DSC model for the evaluation of TPC in thermo-oxidized oils [J]. Food Control, 2012, 28(2): 441–444.
- [4] Marikkara JMN, Ghazalia HM, Che MYB, *et al.* The use of cooling and heating thermograms for monitoring of tallow, lard and chicken fat adulterations in canola oil [J]. Food Res Int, 2002, 35: 1007–1014.
- [5] Jafari M, Kadivar M, Keramat J. Detection of adulteration in Iranian olive oils using instrumental(GC, NMR, DSC) methods [J]. J Am Oil Chem Soc, 2009, 85: 103–110.
- [6] Chiavaro E, Vittadini E, Rodriguez-Estrada MT, *et al.* Differential scanning calorimeter application to the detection of refined hazelnut oil in extra virgin olive oil [J]. Food Chem, 2008, 110(1): 248–256.
- [7] Mansor TST, Che MYB, Shuhaimi M. Employment of differential scanning calorimetry in detecting lard adulteration in virgin coconut oil [J]. J Am Oil Chem Soc, 2012, 89(3): 485–496.
- [8] 黄娇丽. 山茶油掺伪检测方法研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2014.
Huang JL. Study on the methods for determination of adulterated camellia oil [D]. Nanning: Guangxi University, 2014.
- [9] Rudnic E, Szczucinska A, Gwardiak H, *et al.* Comparative studies of oxidative stability of linseed oil [J]. Thermochim Acta, 2001, 370(1–2): 135–140.
- [10] 王新红. 植物油的热分析及动力学研究[J]. 食品工业科技, 2010, 31(3): 151–154.
Wang XH. Study on thermalanalysis and kinetic of edible oil [J]. Sci Technol Food Ind, 2010, 31(3): 151–154.
- [11] Kowalski B. Monitoring of rapeseed oil autoxidation with a pressure differential scanning calorimeter [J]. Thermochim Acta, 1997, 307: 117–121.
- [12] Hassel RL. Thermal analysis: an alternative method of measuring oil stability [J]. J Am Oil Chem Soc, 1976, 53: 179–181.
- [13] Tan CP, Che MYB. Recently developments in differential scanning calorimetry for assessing oxidative deterioration of vegetable oils [J]. Trend Food Sci & Technol, 2002, 13: 312–318.
- [14] 杨国燕. DSC 和 Rancimat 法测定亚麻籽油氧化稳定性研究[J]. 粮食与油脂, 2014, 27(8): 29–32.
Yang GY. Study on oxidation stability of flax seed oil by DSC and Rancimat method [J]. Cereals & oils, 2014, 27(8): 29–32.
- [15] GB/T 21121-2007 动植物油脂 氧化稳定性的测定(加速氧化测试) [S].
GB/T 21121-2007 Animal and vegetable fats and oils-determination of oxidation stability (Accelerated oxidation test) [S].

(责任编辑: 李振飞)

作者简介



邵 薇, 研究实习生, 主要研究方向
为食品安全检测。
E-mail: shaowei3031@163.com



李冰宁, 工程师, 主要研究方向为食
品安全检测和食用油脂分析。
E-mail: libingning7138@163.com

“食品安全监管”专题征稿

随着经济的全球化, 食品安全日益成为备受关注的热门话题。近年来, 世界上一些国家和地区食品安全的恶性事件不断发生, 随着食品加工过程中化学品和新技术的广泛使用, 新的食品安全问题不断涌现。尽管现代科技已发展到了相当水平, 但食源性疾病不论在发达国家还是发展中国家, 都没有得到有效的控制, 仍然严重地危害着人民的健康, 成为当今世界各国最关注的卫生问题之一。随着我国经济的不断发展, 食品种类越来越丰富, 产品数量供给充足有余, 在满足食品需求供给平衡的同时, 食品质量安全问题越来越突出。假冒伪劣食品频频被曝光, 危害消费者身体健康和生命安全的群发性事件时有发生, 食品安全问题已成为全国消费者关注的焦点。

鉴于此, 本刊特别策划了“**食品安全监管**”专题, 由北京出入境检验检疫局 **刘环 研究员** 担任专题主编, 主要围绕 **食品标准与法律法规、食品工业企业的安全监管、食品安全风险评估、食品安全追溯系统建设、食品安全控制理论、进出口食品及国内生产食品的监控** 等或您认为本领域有意义的问题进行论述, 计划在 2015 年 9 月出版。

本刊编辑部及 **刘环 研究员** 特邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

感谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoods@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部