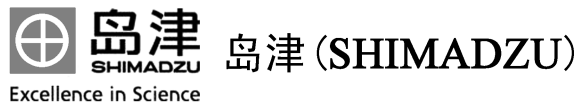


时秋娜, 刘占芳, 朱军, 等. 常见植物油的全二维气相色谱-质谱法检验[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 204-206.
SHI Qiuna, LIU Zhanfang, ZHU Jun, et al. Detection of fatty acids in vegetable oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 204-206.



常见植物油的全二维气相色谱-质谱法检验

时秋娜^{1,2} 刘占芳¹ 朱 军¹ 田菲菲³ 王 萍¹

(1. 公安部物证鉴定中心, 北京, 100038; 2. 河南警察学院刑事科学技术系, 郑州, 450002;
3. 岛津企业管理(中国)有限公司, 北京, 100020)

摘 要 利用全二维气相色谱-质谱法检验了不同品牌不同种类植物油的脂肪酸成分, 通过分析, 发现不同品牌同一种类植物油的脂肪酸成分基本一致, 而不同种类植物油的脂肪酸成分差异明显, 从而提供了鉴别不同种类植物油的依据。

关键词 植物油, 脂肪酸, 全二维气相色谱-质谱联用法, 检验。

植物油是人们生活中的常见食品及制皂、制革、生产润滑油时的常用工业品, 和人们的社会生活、生产活动紧密相关, 因此, 也成为某些刑事案件中常见的物证。对遗留在案发现场或附着在犯罪嫌疑人衣服、鞋子、作案工具上的此类物证进行检验, 可推断犯罪嫌疑人的饮食习惯等人身特点, 能够为案件侦查提供线索, 为诉讼提供证据, 具有十分重要的意义。

目前, 有关植物油的检验, 常见酯化衍生后利用气相色谱-质谱法检验其脂肪酸种类, 也有利用拉曼光谱、红外光谱法研究其光谱特征, 但气相色谱-质谱法只能检测到常见的高含量脂肪酸, 拉曼和红外光谱法则需借助相应的数学算法才能实现不同油脂的区分, 均具有一定的局限性。近年来发展起来的全二维气相色谱-质谱法具有峰容量大、分辨率高、定性分析更准确等特点, 已被用于检验汽煤柴等矿物油成分, 但在植物油中的检验却鲜见报道。

本实验利用全二维气相色谱-质谱法检验了不同品牌不同种类植物油中的脂肪酸成分, 并分别比较了不同品牌的同种植物油及不同植物油脂肪酸组成的异同, 为植物油的分类提供了依据。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

QP2010 Ultra GC×GC-MS(日本, 岛津公司), 冷喷调制器 ZX1(美国 Zoex 公司), GC Image2.4 数据处理系统。
四甲基氢氧化铵(TMAH); 甲醇、乙醚均为分析纯。

1.2 实验样品

不同品牌的花生油、大豆油、玉米油、橄榄油、葵花籽油、调和油等植物油均购自北京市的大型超市。

1.3 实验方法

1.3.1 GC×GC-MS 条件

一维色谱柱: DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)(Agilent, 美国); 二维色谱柱: BP20(2.5 m×0.1 mm×0.1 μm)(SGE, 美国)。进样口温度 280 ℃; 进样量为 1 μL, 分流比 30:1, 程序升温: 40 ℃保持 2 min, 以 30 ℃·min⁻¹ 升温至 190 ℃后, 再以 2 ℃·min⁻¹ 升温至 280 ℃并保持 15 min; 离子源温度: 200 ℃; 电离能量: 70 eV; 检测器电压: 1.1 kV; 接口温度: 280 ℃; 质量扫描范围: m/z 71—385; 冷气流量 3 L·min⁻¹, 热气温度 370 ℃; 调制周期 5 s; 热喷时间 350 ms。

1.3.2 油脂样品的甲酯化

先将 25% 的四甲基氢氧化铵(TMAH)溶液和无水甲醇按照 1:50(V/V) 配成甲酯化试剂, 然后准确量取 20 μL 油脂样品溶于 2 mL 乙醚溶液, 摇匀, 最后分别量取制好的油脂样品乙醚液和甲酯化试剂各 400 μL 于样品瓶中, 振摇, 形成铵盐后进样分析。

2 结果与讨论

2.1 不同品牌同种植物油的检验

2.1.1 花生油的检验

对福临门、第一坊、胡姬花、龙大等品牌的花生油进行检验, 4 种品牌的花生油样品中检出的脂肪酸成分完全相同,

均含有棕榈酸(C16:0)、一维保留时间分别为 33.75、35.67、36.00、36.5、37.25 min 的十八碳二烯酸(C18:2)的 5 种结构异构体、油酸(C18:1)、硬脂酸(C18:0)、花生烯酸(C20:1)、花生酸(C20:0)、山芋酸(C22:0)、二十四烷酸(C24:0)等脂肪酸,并且各脂肪酸的斑点分离效果好,位置稳定,含量较高,可将这些脂肪酸作为识别花生油的特征脂肪酸。

2.1.2 其它植物油的检验

分别对不同品牌的大豆油、橄榄油、葵花籽油、玉米油、山茶油、调和油等常见植物油进行检验,按照花生油中特征脂肪酸的确定方法,分别比较了不同品牌同种植物油检出的脂肪酸成分,从而确定了各植物油的特征脂肪酸(见表 1)。

表 1 不同植物油中的特征脂肪酸及其含量(%)

	一维保留 时间/min	二维保留 时间/min	植物油					
			大豆油	橄榄油	葵花籽油	玉米油	山茶油	调和油
C16:1	26.83	0.90	ND	3.67	ND	ND	ND	ND
C16:0	27.58	0.96	9.14	13.38	8.09	10.48	11.77	7.19
C18:2	33.75	1.12	10.88	4.35	17.83	12.49	5.50	5.24
C18:1	34.00	1.18	14.93	47.85	22.43	22.90	53.08	17.89
C18:3	34.00	1.30	5.27	ND	ND	ND	ND	6.40
C18:0	34.92	1.08	4.77	6.29	6.56	3.73	6.84	4.20
C18:3	34.92	1.32	2.88	ND	ND	ND	ND	2.65
C18:2	35.67	1.30	17.45	3.84	13.61	16.53	7.03	9.83
C18:3	35.67	1.42	ND	2.46	ND	ND	ND	6.04
C18:2	36.00	1.30	15.52	5.70	15.31	16.78	6.93	12.95
C18:2	36.58	1.26	2.95	1.66	4.14	5.04	2.11	2.76
C18:2	37.25	1.28	2.68	1.98	4.29	4.04	3.85	2.29
C18:3	39.17	1.54	1.18	ND	ND	ND	ND	1.28
C18:3	39.33	1.56	1.10	ND	ND	ND	ND	1.09
C18:3	40.00	1.58	1.28	ND	ND	ND	ND	2.46
C18:3	40.58	1.60	2.40	ND	ND	ND	ND	3.05
C18:3	40.92	1.60	1.08	ND	ND	ND	ND	1.49
C20:1	41.67	1.20	1.19	1.95	1.28	2.16	2.89	2.98
C20:0	42.58	1.12	2.00	2.82	1.62	2.64	ND	2.67
C22:1	50.08	1.30	ND	ND	ND	ND	ND	2.98
C22:0	50.25	1.24	1.75	ND	2.93	1.65	ND	2.25
C24:1	57.08	1.72	ND	ND	ND	ND	ND	0.94
C24:0	58.25	1.56	1.25	ND	1.91	1.56	ND	1.37
角鲨烷	62.08	1.64	ND	4.04	ND	ND	ND	ND

ND:未检出。 ND:not detected.

2.2 不同植物油中特征脂肪酸的比较

比较花生油、大豆油、橄榄油、葵花籽油、玉米油、山茶油、调和油等植物油中的脂肪酸成分,发现 7 种植物油中山茶油的脂肪酸相对简单,仅检出棕榈酸(C16:0)、一维保留时间分别为 33.75、35.67、36.00、36.58、37.25 min 的 5 种十八碳二烯酸(C18:2)、油酸(C18:1)、硬脂酸(C18:0)及花生烯酸(C20:1)等 8 种成分,且这 8 种脂肪酸在其余 6 种植物油中均被检出,但其余 6 种植物油中还检出了多于 20 个碳原子的脂肪酸,由此,可将山茶油与其余 6 种植物油区分(见图 1)。

同时,花生油、葵花籽油和玉米油中除检出上述 8 种脂肪酸外,还检出了花生酸(C20:0)、山芋酸(C22:0)、二十四烷酸(C24:0)等脂肪酸,可与其它植物油加以区分,但三者成分完全一致,无法进一步区分。另外,橄榄油中检出的棕榈油酸(C16:1)和角鲨烷,其它植物油中均未检出,可作为识别橄榄油的依据。

最后,大豆油和调和油检出的脂肪酸成分最多,且具有很强的相似性,尤其在一维保留时间 39—41 min 的时间范围内均连续出现了 5 个 C18:3 的结构异构体,形成了独特的二维斑点聚集区,成为大豆油和调和油与其它植物油区分的依据。这主要是由于调和油是由两种以上的精炼油脂按比例调和而成,一般选大豆油为主要原料,因此,二者的脂肪酸种类非常相似。但同时调和油中还会添加其他的动植物油作为原料,所以本实验所研究的调和油中还检出了含量较高的二十二烯酸(C22:1),使其与大豆油成功区分。

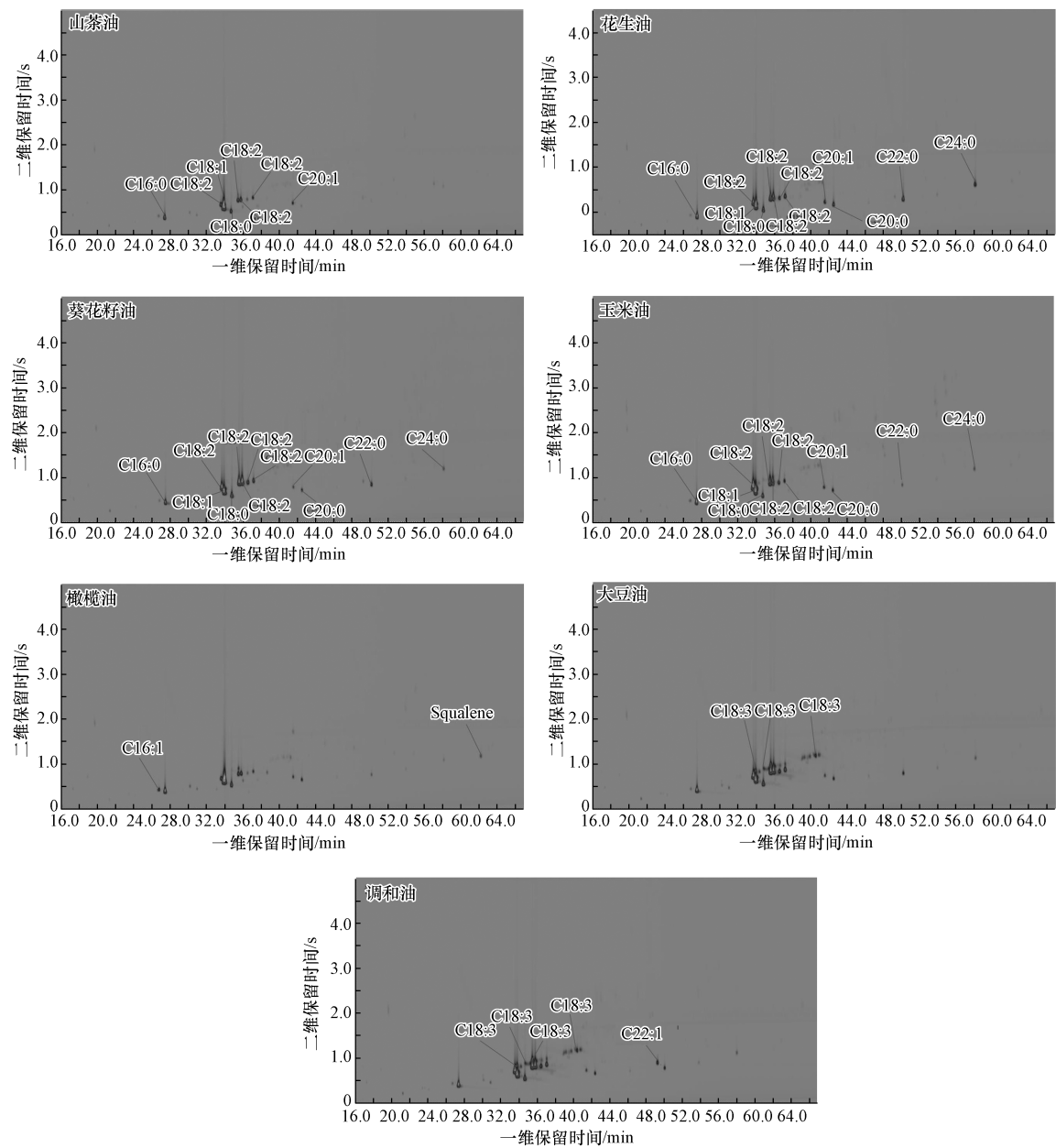


图 1 不同植物油的二维色谱图

3 结论

利用全二维气相色谱-质谱法检验了不同品牌不同种类植物油的脂肪酸成分,分别比较了不同品牌相同植物油及不同植物油的脂肪酸组成,通过分析,发现不同品牌同一种类植物油的脂肪酸成分基本一致,而不同种类植物油的脂肪酸成分差异明显,从而提供了区分花生油、大豆油、山茶油等不同种类植物油的依据,可为公安实践中植物油的检验鉴定提供依据,为案件侦查提供帮助.