

食用油脂掺伪的检测技术

戴玉子

(中国农业大学食品学院, 北京 100083)

摘 要 介绍了目前食用油脂及其制品的掺伪现状及掺伪涉及的食品安全问题, 概述了目前应用的食用油检测方法, 主要是理化检测方法和仪器分析方法, 并进行了对比, 最后对现有的检测方法和我国的食品安全问题进行了展望。

关键词 食用油; 掺伪; 检测方法

中图分类号: TS227 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2006)04-0192-03

1 食用油脂的总体概况及掺伪食用油脂的现状

天然油脂是各种酰基甘油的混合物, 没有确定的熔点和沸点, 仅有一定的熔点和沸点范围。油脂的熔点一般最高在 40~55℃, 沸点一般在 180~200℃之间。油脂经过精炼(沉降、脱胶、脱酸、脱色、脱臭)后, 可提高油脂的品质, 改善风味, 延长油脂的货架期。

不法厂商惯用价廉、量大的植物油脂, 如棕榈油、菜油等掺兑入优质油品中, 降低生产成本, 从中牟取暴利; 还有的厂家将国家禁用的有毒物掺入食品之中。例如, 在食用油中掺入有毒的、非食用的矿物油、桐油、大麻油等。桐油中含有桐子酸(9,11,13十八碳三烯酸)的甘油酯, 是一种有毒、有害物质, 人食用后, 能引起中毒症状, 严重者可影响肾功能, 甚至呼吸困难, 抽筋, 心脏麻痹而身亡。所以, 将工业用的桐油掺兑入食用油对人体的健康危害巨大。

2 掺伪的检测方法

2.1 对掺伪矿物油的检测方法

2.1.1 理化检验方法(快速检验方法)

2.1.1.1 三氯化锑-三氯甲烷界面法 用于花生油、菜籽油中混入桐油的检验。取油样 1mL 注入试管中,

沿壁加入 1mL 1% $\text{SbCl}_3\text{-HCl}$ 溶液, 使试管内分为两层, 然后在 40℃水浴中加热约 10min, 如有桐油存在, 则在两层溶液分界面上出现紫红色至咖啡色环。

2.1.1.2 亚硝酸法 用于大豆油、棉籽油或深色食用植物油中混入桐油的检验。取油样 5~10 滴于试管中, 加 2mL 石油醚, 使油溶解(如有沉淀物时, 过滤一次), 在溶液(或滤液)中加入 1g NaNO_2 和 1mL 5mol/L H_2SO_4 , 摇匀后静置, 如有桐油存在, 则溶液出现混浊状态, 如混入 2.5% 桐油, 则有絮状团块析出, 开始呈白色, 放置后变黄色。

2.1.1.3 硫酸法 用于大豆油、棉籽油或深色食用植物油中混入桐油的检验。在白瓷板上加油样数滴, 加浓 H_2SO_4 1~2 滴, 如有桐油存在, 则出现深红色并凝成固体, 颜色逐渐加深, 最后变成炭黑色。

2.1.1.4 苦味酸法 用于大豆油、棉籽油或深色食用植物油中混入桐油的检验。取油样 1mL 注入试管中, 加饱和苦味酸的冰乙酸 3mL, 如油层呈现红色, 则表示掺(混)桐油。

2.1.2 仪器分析方法 薄层色谱法(TLC法)。TLC法简便、设备材料费低廉, 既可用于无机物, 也可用于有机物检测; 既可定性, 也可半定量甚至定量, 分析速度也较快(通常优于纸层析法)。它在食品(含食用油)掺假的检测中应用很广泛。Franzke^[1]以硅胶 G 浆制薄板, 在 120~130℃加热活化(去水分)10min, 用己烷为展开剂, 对食用油进行薄层分析, 用 10% 磷钼酸的乙醇溶液喷雾, 再在 150℃加热, 薄板上呈现蓝、黑色斑点, $R_f \geq 0.3$ 的斑点代表矿物油存在; $R_f \leq 0.2$ 表示是食用油。此步骤可检出食用油中低至 0.1% 的矿物油。食用脂肪中的碳氢化合物可用 Hadom 和 Jungkuntz 法以 Al_2O_3 柱层析法测定, 若脂肪中存在大于 0.15% 的碳氢化合物, 说明它已被矿物油污染。Senelt^[2]以 Kieselgel 60 为薄层板, 庚烷为展开

收稿日期: 2005-10-24

作者简介: 戴玉子(1985-), 女, 在读本科生, 研究方向: 食品科学。

剂,石油醚(沸程 40~60℃)为样品的溶剂,展开前沿达 14cm,在 140℃干燥 10min 显现斑点,将在同一张薄层板上点样、展开、定位所得试样与标样的斑点图形加以比较,能半定量地测定低至 0.1%的矿物油。GomezGR 等人^[3]对用 TLC 法检测植物油中的矿物油也进行了研究。陈国标^[4]用 TLC 检测食品油中掺杂的矿物油,最低检出量为 10 μ g,并可同时定性和定量。姬纯源^[5]用 TLC 测定植物油中掺混的桐油,以己烷为样品溶剂,用硅胶 G 薄层板,正乙烷丙酮作展开剂,展开后将板放入碘蒸气室显色,桐油的 R_f 值为 0.50,此法可检出 2 μ g 桐油,食油中桐油的检出限量为 0.5%。姬纯源等^[6]还用 TLC 测定了食用植物油中掺混的蓖麻油,以无水乙醇作萃取剂,硅胶 G 浆制薄层,用己烷乙醚(1+1)作展开剂,在碘蒸气室内显色,比色测定掺入的蓖麻油含量,最低检出限量为 1 μ g,可检出食用植物油中 0.05%的蓖麻油。SauterM 等^[7]用 TLC 法检测南瓜籽油中的掺杂物,以甾醇和角鲨烯为标准物,己烷-乙酸乙酯(13+7)为流动相,用 0.5mL 茴香醛和 1mL 浓硫酸溶于 100mL 食醋中配成显色剂溶液,在 130℃加热显示斑点,比较未经皂化的化合物图谱以检测掺杂油。

2.2 对掺伪价廉杂油的检测方法

2.2.1 理化检验方法

2.2.1.1 碘值测定法 采用 wjisi 法 AOCSSOfficial Methoded125。此方法一般需要在暗处静置 30min,碘值大于 130gI/100g 时,需静置 60min。本文采用加乙酸汞的方法,只需静置 5min 即可,测定一个碘值约需 10min。碘值作为油品的特征指标,随油的品种不同而有很大变化,并且当两种碘值不同的油品相混合时,碘值变化符合 $IVX + \text{例外}$, $IV2(1-X) = IV1 + 2$ 的关系,这就为用化学法快速鉴别植物油掺伪提供了良好的基础。一些碘值与其他油相差较大的油中混入(掺入)其他油品时,测量碘值可以很快地判断出掺伪与否,通过外观及其他理化指标判断出混(掺)入油品种后,可以很快地计算出混入油的含量,而不必去做脂肪酸组成分析。连续生产中,由于知道两种油的实际碘值,控制油品的混入量时更方便及时。

2.2.1.2 熔点测定法 熔点作为某些油脂的特征指标,反映出了不同种油脂的不同特点。每种油脂都有一定的熔点范围,通过测定油脂的熔点(ACCSCc3-25 法)可以判断出油脂的纯度。因此,熔点常作为方便面等厂家的重要控制指标之一。

2.2.2 仪器分析方法

2.2.2.1 中红外光谱检测油脂的掺假 中红外光谱是波长在 2500~25000nm (波数为 4000~400 cm^{-1})的电磁波,物质在此范围的吸收峰是基频、倍频或合频吸收,具有分子结构的特征性,不同化合物有其特异的红外吸收光谱,其谱带的数目、位置、形状和强度

均随化合物及其聚集态的不同而不同,因此,根据化合物的光谱,就可以象辨认人的指纹一样确定该化合物或其官能团是否存在,从而定性分析有机化合物;根据物质组分的吸收峰强度,依据朗伯-比耳定律($A = \epsilon bc$)便可实现对化合物的定量分析。此法具有省时、省力、成本低、对样品不造成损伤、无需前处理、不污染环境等优点。近年来,其在食用油脂特性的应用研究已展开。

市场中的橄榄油大致可分为:特级纯、纯和精炼三个等级,高品质的橄榄油有其特有的风味,因而价格很高,特级纯橄榄油约是其精炼产品的 2 倍。因此,向高品质油中掺杂较便宜的同类低档或不同种类价低的油,如葵花油、玉米油、菜籽油等便成为一种获利方式。国际上为此已制订橄榄油产品标准草案 IOOC(1984)、WHO(1984)以规范市场^[8]。对其掺假产品常用的检测方法有:紫外分光法(根据 208~210nm 和 310~320nm 处有最大吸收判断掺有精炼油的特级纯产品)、HPLC、NMR 和荧光光度法等,其检测均较繁杂。

YokeW.Lai 等根据油脂多次甲基链中 C-H 和 C-O 在中红外光谱区振动方式和振动频率不同,因而反映油型信息不同的特性,利用傅立叶变换中红外光谱(FTIR),采用主成分分析(PCA)和判别式分析检测橄榄油、葵花油、菜籽油、玉米油、核桃油等八种不同油在 3100~2800 cm^{-1} 和 1800~1000 cm^{-1} 范围内的数据,利用光谱信息对油型进行聚类分析,发现橄榄油型紧密聚集在一起,与其他油型区别明显;在由特级纯和精炼橄榄油两种油混合组成的样品集中,对于前五个得分较高的主成分运用判别式分析进行验证,校正集中 93%的样品和验证集 100%的样品都可根据油型组分差异正确归类,从而判断掺假的有无。当把样品的基础数据与光谱信息相关联建立校正模型后,便可以对未知掺假橄榄油进行快速定量检测。

2.2.2.2 气相色谱法(GC) 此法适于分离、分析低沸点且热稳定的成分,对较难挥发的成分经化学衍生为易挥发且热稳定的衍生物后亦能进行多组分的分离分析,而且分析速度快,操作简便,设备也不很贵,因此在食品分析、食用油掺假分析中也有较好应用。RusselJB 等^[9]在 6%SilarsCP/chromosobWHP(100~200 目)柱(2m \times 2mm)上进行 GC(对甲酯而言)分析棕榈油、向日葵籽油和花生油试样,柱温 200℃,N₂作载气(流速 20mL/min),用国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)方法(1979Method2.504, P.143)测定两处甘油三酸酯中的脂肪酸,取 12%试样的三氯甲烷溶液直接注到 3%OV-1/GasChromQC(100~200 目)气相色谱柱(0.60m \times 3mm)中,测定碳酸甘油三酯组分,先在柱温 300℃下保持 4min,然后以 4℃/min 速度程

(下转第 196 页)

令人满意的意大利式干酪。Jolly 等在凝乳中加入青霉的脂酶来增补布鲁干酪中的天然成熟剂,成熟时间可以从 10℃下的 6~9 个月缩短到 5℃下的 30~45d^[14]。在脂酶的改性干酪制品中,游离脂肪酸的含量比普通干酪高十倍以上,这对风味增强是非常有益的。

通过特异性脂肪酶解,奶油可以具有很强烈的香味。按奶油量 5%的量加入 2%的脂酶苏打水溶液,均质(<30℃),在 5~10℃下放置 12h,再在 20℃下保温酶解 5d,待酸度达到要求后,用加热的方法灭酶,除去下层酶液,过滤,即得增香奶油制品^[14]。

此外还原奶、奶粉等具有奶粉味的产品也可以采用脂肪酶解增香的方式来掩盖过度加热带来的不良风味。

4 脂酶在乳制品中应用的展望

目前,我国对脂酶在乳制品中的应用研究较少。随着人们对乳制品需要量的增大,对乳脂肪摄入量需求的减少,脂酶对乳脂肪改性的研究会越来越深入。一方面,可以通过基因工程手段研发新型菌种生产特异性脂酶,对乳脂肪进行酶解,生产出改善乳制品品质且降低乳脂肪对人体健康不利影响的新型乳品;另一方面,可以采用蛋白质工程、酶工程技术对现有的脂酶进行改性,利于脂酶按照所需进行特异性酶解。此外,也可以采用一些对产品品质和人体健康无影响的抑制剂来抑制脂酶对乳脂肪的缓慢酶解。

参考文献:

[1] L Chen, et al. Detection and impact of protease and lipase activities in milk and milk powders [J]. International dairy journal, 2003, 13: 255~275.

[2] 内蒙古轻工科学研究所, 内蒙古轻工业学校. 乳品工艺[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1989.

[3] 孔保华. 乳品科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2004.

[4] 谢继志. 液态乳制品科学与技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.

[5] Jaeger K-E, et al. Bacterial lipases[J]. FEMS Microbiology Reviews, 1994, 20(1): 275~279.

[6] K C Bachman, C J Wilcox. Effect of blood and high lipoprotein preparations upon lipase distribution and spontaneous lipolysis in bovine milk[J]. J Dairy Sci, 1990, 73: 3393~3401.

[7] Clegg RA. Activation of milk lipase by serum proteins: possible role in the occurrence of lipolysis in raw bovine milk[J]. J Dairy Res, 1980, 47(1): 61~70.

[8] Fitz-Gerald et al. Low temperature inactivation of lipases from psychrotrophic bacteria[J]. Australian Journal of Dairy Technology, 1982, 37(6): 51~54.

[9] 骆承庠. 乳与乳制品工艺学(第二版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001.

[10] Chen L. Thermophilic enzymes and their impact on milk powder during storage. Ph D thesis Hamilton, New Zealand: University of Waikato, 2000.

[11] 郭本恒. 酸奶[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

[12] Victor M B, et al. Lipase catalyzed modification of milk fat[J]. Biotechnology Advances, 1998, 16(2): 309~341.

[13] 吴秋明, 叶兴乾, 等. 脂酶在食品工业中的应用[J]. 粮油加工与食品机械, 2004(11): 72~73.

[14] 勒焯, 赵萌莉. 脂酶在乳制品工业中的应用[J]. 乳品工业, 1996(3): 12~14.

(上接第 193 页) 序升温至 355℃, 用 Thompson 和 Hatina 的方法测定生育酚。BeekH^[10]用自动化凝胶渗透色谱法分离脂肪酸苯胺, 其他的酰替苯胺用甲醇提取, 苯胺、偶氮苯、喹啉和对甲基吡啶则在改良的 Clevenger 装置中, 用溶剂萃取法离析, 用薄层色谱法、高效液相色谱法测定脂肪酸苯胺, 将苯胺转化为三溴苯胺, 然后用 TLC 或 GC 法测定, 用 GC-MS(质谱)联用法确证了分析结果。

2.2.2.3 高效液相色谱法(HPLC) 此法可分析易挥发、难挥发、热稳定、热不稳定、分子型和离子型化合物, 分离效能更高。因为不仅固定相而且流动相也能与样品分子(离子)选择性地相互作用, 非常适合于分离生物大分子、天然产物、高分子化合物。TsimidouM 等^[11]以分步结晶为 HPLC 法分析前的预处理步骤, 然后用 HPLC 法对橄榄油的掺假进行了定性和定量检测, 其步骤为: 在 -22℃ 从甲醇-丙酮(7+3) 中使样品中的饱和甘油三酯结晶 24h 除去, 在 Spherisorb ODS-2 柱上进行分离, 所得橄榄油的液体

馏分在保留时间内没有明显的峰, 而其他油(如玉米油、棉籽油、大豆油、菜籽油和花生油)则有特征峰, 据此可检测低至 5%(W/W) 加入的油, 除去饱和甘油三酯后还可延长 HPLC 柱寿命。

参考文献:

[1] Franzke C, Kroll J. Lebensmittel industrie[J], 1983, 30(5): 223.

[2] Senelt STurk. Deneyisel Biyol Derg[J], 1983, 40(3): 251.

[3] Gomez GR, Vazquez RA. Grasas Aceites (Seville) [J], 1985, 36(4): 250.

[4] 陈国标. 食品科学[J], 1988(7): 5.

[5] 姬纯源. 陕西粮油科技[J], 1986(1): 26.

[6] 姬纯源, 刘丹. 陕西粮油科技[M]. 北京: 北京大学出版社, 1989.

[9] Russel JBetal. J Am oilchem Soc[J], 1983, 60(2): 333.

[10] Beck Hetal. Lebensmittelchem Gerichth Chem[J], 1982, 36(1): 1.

[11] Tsimidou M, Macrae R. Int Anal[J], 1987, 1(2): 29.