

吴翠蓉,柴振林,杨 柳,等. SPME-GC-MS 测定山茶油掺假[J]. 江苏农业科学,2015,43(4):305-308.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.04.110

# SPME-GC-MS 测定山茶油掺假

吴翠蓉,柴振林,杨 柳,朱杰丽

(浙江省林产质量检测站,浙江杭州 310023)

**摘要:**利用固相微萃取(solid-phase microextraction,SPME)-气质联用技术,分离得到 50 种山茶油挥发性成分,筛选出区别于菜籽油、大豆油、玉米油、棉籽油的特征挥发性组分 Z,E-2,13-十八碳二烯-1-醇。将菜籽油、大豆油、玉米油、棉籽油 4 种植物油分别掺入山茶油,建立掺杂油中山茶油含量与特征组分含量变化回归方程,相关系数均在 0.99 以上,方法准确率较高。

**关键词:**固相微萃取;山茶油;挥发性成分;掺假测定

**中图分类号:** O652.1;O657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)04-0305-04

山茶油,是一种高级食用油,富含甾醇、生育酚、角鲨烯、山茶苷、山茶皂苷等特定生理活性物质,对提高人体抗病能力,防治心血管硬化性疾病,降低患肿瘤机会,增加肠胃吸收功能,促进内分泌腺体激素分泌,防治神经功能下降,延缓衰老等方面有明显功效<sup>[1-3]</sup>,被益为“东方橄榄油”、“油王”及“油中珍品”等。山茶油中一般不含芥酸、山萘酸等难以消化吸收的组分,也不含黄曲霉毒素,是一种绿色优质食用油<sup>[4-5]</sup>。然而目前食用油市场鱼龙混杂现象屡有发生,山茶油中掺入成本低廉的菜籽油、大豆油,甚至是对人体有害的棉籽油、桐油等,严重影响了消费者的健康和利益。为维护消费者利益,保护消费者健康,建立一种可靠的山茶油掺杂测定方法非常必要。

固相微萃取(solid-phase microextraction,SPME)分析技术在油脂分析领域是 1 项快速、稳定、高效的新型检测技术,具有灵敏、快速、高重现性等特点,萃取条件温和、过程环保,减少了传统方法如溶剂萃取等引起的二次污染,在分析微量、痕量组分中有着无可比拟的优势<sup>[6-7]</sup>。SPME 技术已广泛应用于环境、生物、工业、食品、临床医学等诸多领域<sup>[8-9]</sup>。近几

年来,随着 SPME 技术与多维色谱或电子鼻等仪器联用技术的发展,越来越多国内外研究人员利用 SPME 预处理技术来分析植物油中多种化合物,如采用 SPME 技术分析食用植物油中溶剂残留<sup>[10-11]</sup>、风味成分<sup>[12-16]</sup>、有机污染物多环芳烃 PAHs<sup>[17]</sup>和塑化剂<sup>[18]</sup>的检测等。

本研究采用固相微萃取-气质联用法测定山茶油、大豆油、菜籽油、玉米油等食用油的挥发性成分,寻找到山茶油的特异性挥发性成分,建立掺杂油中山茶油含量与特异挥发性组分相对含量的变化方程,以测定山茶油的纯度。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

山茶油、菜籽油、玉米油、棉籽油、大豆油。

IKA RH basic 1 型磁力加热搅拌器、SPME 手动进样手柄,美国 Supelco 公司;100  $\mu\text{m}$  聚二甲基硅氧烷(PDMS);20 mL 带有特氟龙瓶垫的透明样品瓶,上海安谱科学仪器有限公司;7890A/5975C 气相色谱质谱联用仪,美国安捷伦公司。

### 1.2 仪器条件

气相条件:使用 HP-5MS 毛细色谱柱(30 m $\times$ 250 $\mu\text{m}$  $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ),固定相为 5% 联苯-95% 二甲基硅氧烷,为非极性毛细管柱。进样口温度为 260  $^{\circ}\text{C}$ ,采用不分流进样。初始炉温为 50  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 5 min 后以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升到 250  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 20 min。

质谱条件:传输线温度为 280  $^{\circ}\text{C}$ ;采集模式:全扫描;离子源温度:230  $^{\circ}\text{C}$ ;四极杆:160  $^{\circ}\text{C}$ 。分离化合物的鉴定经计算机

收稿日期:2014-06-05

基金项目:浙江省农产品安全标准与检测技术重点创新团队项目(编号:2010R50028)。

作者简介:吴翠蓉(1985—),女,江西余干人,硕士,工程师,主要从事森林食品安全检测与研究。Tel:(0571)87757245;E-mail:wucrong@126.com。

通信作者:柴振林,硕士,研究员,主要从事森林食品质量安全检测与研究。Tel:(0571)87798115;E-mail:zhlichai@163.com。

误差分析[J]. 中国卫生检验杂志,2001,11(4):473-474.

[3] 张海涛,陆廷瑾,蒋 飞,等. ELISA 法检测玉米中 AFB<sub>1</sub> 样品提取方法改进的研究[J]. 河南工业大学学报:自然科学版,2011,32(5):58-60.

[4] 何建中. 459 份花生油中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 检测结果分析[J]. 应用预防医学,2010,31(8):127.

[5] 王 磊. 黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 免疫学快速检测技术研究[D]. 洛阳:河南科技大学,2001.

[6] 孙秀兰,赵晓联,汤 坚. 大米中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 的提取方法优化[J]. 食品科学,2004,25(7):128-131.

[7] 刘媛婷. 霉菌毒素吸附剂对黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 吸附特性及效果研究[D]. 雅安:四川农业大学,2011.

[8] 陈志娟,刘 阳,邢福国,等. 氨气熏蒸降解玉米中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 的条件优化[J]. 食品科学,2010,31(8):33-37.

[9] 陈宪明,张坊秋,陈 惠,等. 变黄米污染黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 规律的研究[J]. 粮食储藏,1985,23(3):32-40.

谱图库 NIST08 检索匹配,并结合标样的保留时间、质谱图,参考有关文献数据确认。

1.3 SPME 操作及样品处理

称取 1.00 g (精确至 0.01 g) 茶油于 20 mL 透明样品瓶中,加入 1 粒搅拌子,加盖密封,将样品瓶置于甘油浴中,利用磁力加热搅拌器在 100 r/min 转速下加热搅拌平衡 10 min,然后将 SPME 针管穿过样品瓶的特氟龙瓶垫,伸出纤维头(100 μm PDMS),顶空萃取 30 min,缩回纤维头,抽出针头;待气相色谱仪处于准备状态后,将 SPME 针管迅速穿过进样

口硅胶隔垫,伸出纤维头,解析 5 min,缩回纤维头,取出针管。

2 结果与分析

2.1 山茶油挥发性成分

图 1 显示,固相微萃取得到山茶油的可挥发性种类较多。表 1 列出山茶油挥发性成分有 50 种,其中含量相对较多的为酸类(7 种),占挥发性物质总量 38.9%;醛类(13 种)占 26.0%,醇类(5 种)占 10.3%,酯类(5 种)占 3.58%,酮类(5 种)占 2.29%;另外还含有少量烯类酚类等成分。

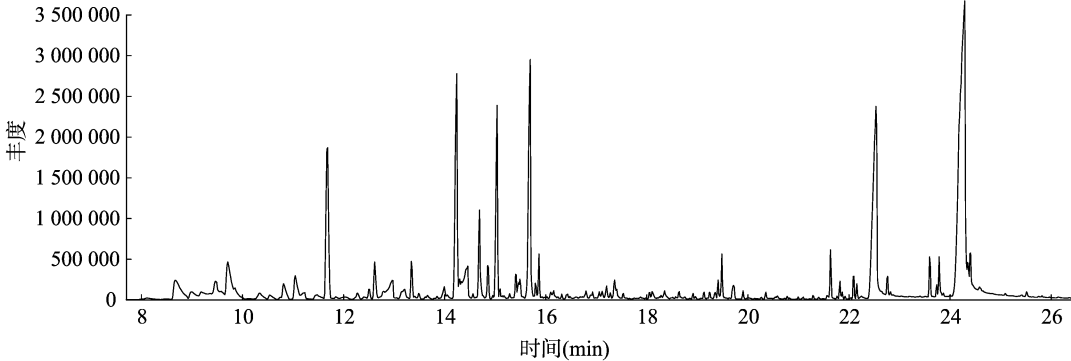


图1 山茶油挥发性成分总离子流色谱结果

表 1 山茶油挥发性成分

序号	保留时间 (min)	化合物名称	分子式	峰面积 (%)	匹配度 (%)
1	8.693	庚醛	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	1.763	95
2	9.012	庚醇	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	0.631	90
3	9.201	1,4-二乙氧基-2-丁烯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0.891	47
4	9.491	2-正戊基呋喃	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	1.038	91
5	9.593	3-甲基戊酸	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0.637	38
6	9.724	羊脂醛	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	2.628	96
7	10.348	1,6-二甲基-环己烯	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	0.337	60
8	10.828	反-2-辛烯醛	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	0.751	70
9	11.060	正辛醇	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	1.040	91
10	11.307	庚酸	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	0.517	90
11	11.684	壬醛	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	4.555	95
12	12.280	麦芽醇	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	0.248	93
13	12.628	反式-2-壬烯醛	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	0.980	78
14	13.079	辛酸	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	2.098	90
15	13.209	2-甲基愈创木酚	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	0.530	96
16	13.500	反,反-2,4-壬二烯醛	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	0.325	95
17	13.994	异喹啉	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	0.441	87
18	14.255	2-环己烯-1-醇	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	7.266	58
19	14.545	壬酸	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	3.328	95
20	14.705	2-甲基萘	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	2.102	94
21	14.865	十一醛	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	0.293	87
22	15.054	反式-2,4-癸二烯醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	5.003	95
23	15.199	2-甲基茚满-1-酮	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	0.235	59
24	15.431	2-戊基环戊酮	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1.098	47
25	15.533	紫丁香醇	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	0.758	97
26	15.707	反式-2-十一烯醛	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O	8.249	72
27	15.823	4-庚烯醛	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	0.342	50
28	16.114	4-甲基苯乙烯	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	0.166	74
29	16.201	香草醛	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0.479	95
30	17.537	香草酸甲酯	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	0.343	74

续表 1

序号	保留时间 (min)	化合物名称	分子式	峰面积 (%)	匹配度 (%)
31	18.365	7-十六碳烯	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0.372	98
32	18.568	十六烷	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0.320	95
33	18.714	4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	0.197	96
34	19.251	姜酮	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	0.249	53
35	19.411	丁香醛	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	0.420	93
36	19.498	十七烷烯	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	0.949	99
37	19.730	2-十四酮	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	0.509	90
38	19.904	肉豆蔻醛	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	0.146	91
39	20.369	肉豆蔻酸	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0.164	99
40	21.299	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	0.203	90
41	21.836	2-十七烯醛	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O	0.443	95
42	22.097	棕榈酸甲酯	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.583	99
43	22.156	丁位十二内酯	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0.256	93
44	22.562	棕榈酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	10.378	99
45	22.765	棕榈酸乙酯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0.784	97
46	23.609	Z,E-2,13-十八碳二烯-1-醇	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O	0.968	93
47	23.739	亚油酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.201	99
48	23.797	十八碳烯酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0.743	99
49	24.305	油酸	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	21.795	99
50	24.407	油酸乙酯	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	1.122	90

2.2 山茶油特征性挥发性成分

各油种挥发性成分种类丰富,但特征性成份较少;相同成分众多,但各组分含量有别。大豆油和玉米油在成分上相对其他几种油更简单,保留时间靠后的成分种类和含量都相对更少,所检出的成分在山茶油中均有出现,大豆油和玉米油若作为山茶油掺杂油,必然增加掺伪检测的难度,因此探索山茶油本身的特征性成分用以掺假分析具有重要意义。

通过 5 种植物油叠加谱图发现,在保留时间 8~16 min 处,谱图重叠性较高,相同组分较为集中(图 2)。但在保留时

间 16~25 min,不同油种出现差异成分,保留时间靠后引起的差异性的成分主要是一些沸点高的大分子化合物,特别是在保留时间 23.609 min,山茶油出现了 1 个区别其他 4 种植物油的特征组分。经 NIST08 谱库检索及人工辅助分析,该物质为 Z,E-2,13-十八碳二烯-1-醇。

在后期对其他加工工艺的山茶油测定中也发现该成份的存在,但含量远低于毛油中,而浸出油中该成分更是微乎其微,固相微萃取提取的山茶油中挥发性成分总数由大到小依次为毛油>精炼油>浸出油。

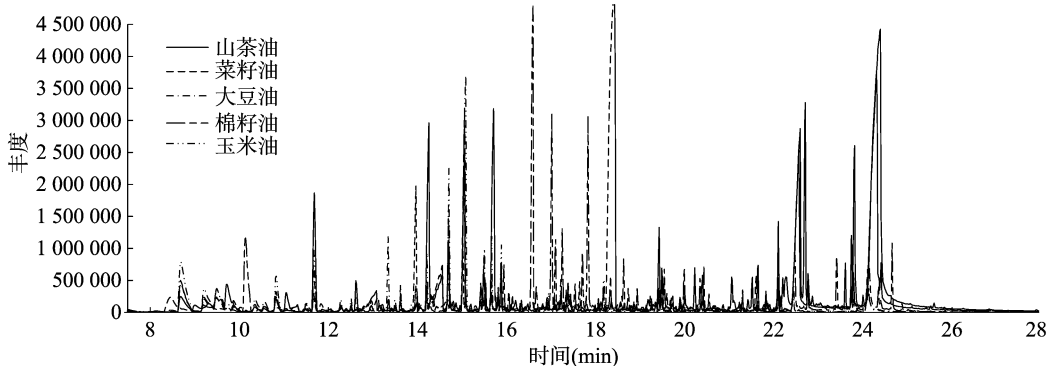


图2 5种植物油挥发性成分总离子流叠加谱结果

2.3 掺杂测定结果

分别在菜籽油、大豆油、玉米油、棉籽油中加入 10%、20%、30%、40%、50%、100% 的山茶油,观察目标化合物 Z,E-2,13-十八碳二烯-1-醇的峰面积变化与混合油中山茶油含量的相关性。结果表明,掺杂后山茶油的特征响应值发生明显变化,混合油中山茶油含量与特征物质响应值的线性方程如表 2 所示。

考察方法的重复性和回收率测定结果如表 3、表 4 所示。

表 2 混合油中山茶油含量与特征挥发性成分含量线性方程

掺杂油	回归方程	r
菜籽油	y = 113 937x - 72 035	0.992
大豆油	y = 111 054x + 301 534	0.995
玉米油	y = 106 483x + 746 007	0.994
棉籽油	y = 121 414x - 616 620	0.998

注:y 为目标化合物 Z,E-2,13-十八碳二烯-1-醇的峰面积,x 为混合油中山茶油含量。

表 3 不同浓度下测定值相对标准偏差

掺杂油	相对标准偏差(%)					
	10% 山茶油含量	20% 山茶油含量	30% 山茶油含量	40% 山茶油含量	50% 山茶油含量	100% 山茶油含量
菜籽油	6.74	7.98	3.49	5.96	7.97	4.22
大豆油	7.32	5.67	6.21	3.37	4.95	4.22
玉米油	8.70	7.64	6.21	8.11	5.24	4.22
棉籽油	5.11	7.45	8.02	7.12	6.09	4.22

表 4 不同浓度下方法回收率

掺杂油	不同山茶油浓度下的回收率(%)					
	10% 山茶油含量	20% 山茶油含量	30% 山茶油含量	40% 山茶油含量	50% 山茶油含量	100% 山茶油含量
菜籽油	171.0	106.0	113.0	113.0	94.4	103.0
大豆油	166.0	114.0	113.0	114.0	102.0	103.0
玉米油	162.0	118.0	113.0	97.9	94.9	103.0
棉籽油	152.0	87.9	99.2	93.7	94.0	103.0

该方法的  $RSD < 10\%$ , 重复性较好。山茶油含量  $> 20\%$  时, 回收率为  $87.9\% \sim 118\%$ , 但山茶油含量为  $10\%$  时, 测定结果偏差较大, 回收率高达  $171.0\%$ , 因此该方法可以有效地测定山茶油含量  $> 20\%$  的混合油。

3 结论与讨论

山茶油具有很强的抗氧化性, 品质较为稳定, 利用固相微萃取技术测定山茶油毛油的挥发性物质, 提取到较多的挥发性成分, 而精炼油或浸出油中提取到的挥发性物质相对较少。本研究结果表明,  $100\ \mu\text{m}$  PDMS 萃取头对于山茶油毛油的挥发性物质提取具有一定效果, 获得了大量可挥发性成分, 但对于精炼及浸出山茶油挥发性成分的提取效果略差; 分离得到山茶油的可挥发性成分有 50 种, 其中以酸类、醛类、醇类、酯类为主, 含有少量烯类、酚类等成分; 发现山茶油中含有区别于其他几种植物油的  $Z, E-2, 13-十八碳二烯-1-醇$  特征挥发性成分; 其他几种油中分别掺入不同质量分数的山茶油, 根据混合油中  $Z, E-2, 13-十八碳二烯-1-醇$  含量变化与山茶油含量的关系, 建立回归方程, 相关性系数均达到  $0.99$ , 该方法适用于油茶籽含量  $> 10\%$  的掺杂油的检测。

参考文献:

[1] 廖书娟, 吉当玲, 童华荣. 茶油脂肪酸组成及其营养保健功能[J]. 粮食与油脂, 2005(6): 7-9.

[2] 沈建福, 姜天甲. 山茶油的营养价值与保健功能[J]. 粮食与食品工业, 2006, 13(6): 6-8, 21.

[3] 毛方华, 王鸿飞, 周明亮. 山茶油的功能特性[J]. 食品科技, 2010, 35(1): 181-185.

[4] 李秋庭, 陆顺忠. 前景广阔的保健食用油——茶籽油[J]. 广西林业科学, 2003, 3(3): 154-156, 158.

[5] 聂海瑜. 油茶籽的综合利用[J]. 粮油加工与食品机械, 2004(6): 39-41.

[6] 王 胜, 李 洁. 固相微萃取技术简介[J]. 广州环境科学, 2001, 16(3): 28-33.

[7] 蒋生祥, 冯娟娟. 固相微萃取研究进展[J]. 色谱, 2012, 30(3): 219-221.

[8] 刘 源, 周光宏, 徐幸莲. 固相微萃取及其在食品分析中的应用

[J]. 食品与发酵工业, 2003, 29(7): 83-87.

[9] 廖华勇, 徐碧珠. 固相微萃取在农药残留分析中的应用[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(1): 122-127.

[10] 蓝 芳, 谢丽琪, 杨左军, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定油脂中浸出油溶剂残留的方法研究[J]. 分析试验室, 2004, 23(4): 70-72.

[11] Ligor M, Buszewski B. The comparison of solid phase microextraction - GC and static headspace - GC for determination of solvent residues in vegetable oils [J]. Journal of Separation Science, 2008, 9(31): 364-371.

[12] Vichi S, Castellote A I, Pizzale L, et al. Analysis of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid - phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 983(1/2): 19-33.

[13] 李萍萍, 魏 芳, 董绪燕, 等. 基于主成分分析法的芝麻油香气质量评价模型的构建[J]. 中国油脂, 2009, 34(10): 75-79.

[14] 刘晓君, 金青哲, 王珊珊, 等. HS-SPME-GC/MS 分析花生油挥发性成分技术的优化[J]. 食品与生物技术学报, 2010, 29(4): 500-507.

[15] Beltran A, Ramos M, Grane N, et al. Monitoring the oxidation of almond oils by HS-SPME-GC-MS and ATR-FTIR; Application of volatile compounds determination to cultivar authenticity[J]. Food Chemistry, 2011, 126(2): 603-609.

[16] 龙奇志, 黄永辉, 钟海雁, 等. 茶油挥发性成分的固相微萃取-气相色谱-质谱分析[J]. 中国食品学报, 2009, 9(3): 187-194.

[17] Purcaro G, Morrison P, Moret S, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils using solid - phase microextraction - comprehensive two - dimensional gas chromatography coupled with time - of - flight mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1161(1/2): 284-291.

[18] Holadova K, Prokupkova G, Hajslova J, et al. Headspace solid - phase microextraction of phthalic acid esters from vegetable oil employing solvent based matrix modification[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 582: 24-33.