

高效液相色谱法测定掺(混)食用植物油中的桐油

李耀辉, 卢永欣^{*}, 陈殿军, 王雪耘

(潍坊医学院化学教研室, 山东 潍坊 261042; ^{*}潍坊市卫生监督防疫站检验科)

[摘要] 目的 研究定性定量测定掺(混)食用植物油中桐油的方法。方法 外标反相高效液相色谱法。结果 254nm 检测波长下, 桐油中有毒成分桐子酸甘油酯的特征吸收峰保留时间为 7.00 ± 0.10 min, 以此对桐油定性; 定量测定桐油含量, 其线性范围在 $10 \sim 500$ mg/L ($r = 0.99956$), 最低检出浓度可达 2mg/L; S, 1.66; RSD < 1.2%, 回收率为 97.7~101.4。结论 该检测方法方便、快捷、灵敏、准确, 适宜在实用中推广。

[关键词] 食用植物油; 桐油; 高效液相色谱法

[中图分类号] R 155.5⁺8 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1004-3101(2003)01-0043-02

Determining Tung Oil in Adulterated Edible Seed Oil with High Performance Liquid Chromatography

LI Yao-hui, LU Yong-xin^{*}, CHEN Dian-jun, WANG Xue-yun

(Department of Chemistry, Weifang Medical College, Weifang 261042, China;

^{*} Clinical Laboratory, Weifang Sanitary and Antiepidemic Station)

[ABSTRACT] **Objective** To explore the method of determining the Tung Oil in adulterated edible seed oil qualitatively and quantitatively. **Methods** Reverse phase high performance liquid phase chromatography with external criterion. **Results** At 254nm, the retention time of Glyceryl 9, 11, 13-Octadecatrienoate's typical absorbance peak was 7.00 ± 0.10 min on which the qualitative detection is based. The equation of the normal curve was $y = 17.550x + 1.6414$ (mg/L) and the linear range was from 10mg/L to 500mg/L ($r = 0.99956$); the minimum detectable concentration was 2mg/L; S, 1.66; RSD < 1.2%; the rate of recovery was 97.7~101.4. **Conclusion** The method of determining the Tung Oil is convenient, swift, sensitive, accurate, and applicable.

[KEY WORDS] Edible seed oil; Tung Oil; High performance liquid phase chromatography

桐油中的桐子酸(9, 11, 13-十八碳三烯酸)甘油酯对人体有害, 食用者轻则出现恶心、呕吐和腹泻, 重则可导致肾脏功能受损, 甚至呼吸困难、抽搐, 因心脏麻痹而死亡。由于桐油的色、味与一般食用植物油相似, 故易于误食而中毒; 尤其是将掺(混)了桐油的植物油——工业用油当作食用油出售, 极易导致他人食物中毒。为保护人民健康, 有必要建立快速、灵敏的桐子酸甘油酯的检出方法。桐油的检测, 除国家颁布的检验标准^[1]及苦味酸法^[2]外, 未见新的检测方法的相关报道。而现有的检验方法灵敏度低, 反应现象不明显, 难以准确判断结果, 无法定量。为此, 笔者研究了掺假植物油中桐油的高效液相色谱检测方法。结果表明, 该法线性范围大, 检出低限为 2mg/L, 工作曲线回归方程 $y = 17.550x + 1.6414$ (mg/L), $r = 0.99956$, 准确度高。

通过实用检测, 结果令人满意。

1 实验

1.1 仪器与色谱条件 贝克曼黄金系列通用 I 型高效液相色谱仪(含 166 型紫外检测器, 126 型双泵液体输送组件), C₄ 柱(4.6 × 250mm, 5μm 粒度)。流动相: 乙腈 + 水(3: 1), 流速: 1ml/min, 检测波长: 254nm, 温度: 28℃, 保留时间定性, 峰面积外标法定量。

1.2 试剂及所需溶液配制 色谱纯乙腈, 分析纯环己烷, 亚沸重蒸水; 山东龙大集团生产的龙大牌纯花生油, 潍坊新元粮油公司生产的纯豆油, 桐油由昌邑北海造船厂提供。

桐油标准溶液的配制: 精密称取桐油 0.7897g, 溶于环己烷并定容至 10.00ml, 此溶液为 $\rho(B) = 78.97$ g/

[作者简介] 李耀辉(1955 年 2 月~), 男(汉族), 浙江省台州市人, 副教授, 硕士学位。主要研究方向: 有机化学仪器分析。

L, 取该溶液用环己烷稀释成浓度为 49.36, 98.71, 197.42, 394.85mg/L 的系列标准溶液。

待测掺假豆油溶液的配制: 精密称取 掺假豆油样 0.9454g, 用环己烷溶解并定容至 10.00ml, 此溶液为 ρ (B) = 94.54g/L, 取适量该溶液用环己烷稀释成 470.33mg/L 的待测液。其它豆油样品溶液按相同方式配制。纯花生油、纯豆油用环己烷配成与待测豆油相近浓度之溶液。

2 结果

2.1 色谱条件的确定

2.1.1 检测波长的确定 桐油之有毒成分 9, 11, 13-十八碳三烯酸甘油酯的分子中含有由三个双键组成的共轭体系, 理论上其最大吸收波长为 257nm, 该物质在油脂的有关成分中结构独特, 其它食用植物油不含该物质, 在 257nm 波长处应无吸收峰出现, 所以实验选择相近的 254nm 作为测定波长。

2.1.2 流动相的选择 根据被测成分分子量较大、极性较弱及流动相对被测成分的洗脱能力的情况, 为了能够快速、有效、准确地测定样品, 我们选择采用 C_4 反

相色谱柱, 乙腈和水 (3: 1) 作流动相, 流速 1ml/min, 28℃ 恒温测定, 得到令人满意的结果。

2.2 桐油之有毒成分分析色谱图 在上述色谱条件下, 得到桐油的标准溶液的色谱图(见图 1); 桐子酸甘油酯吸收峰的保留时间为 7.00 \pm 0.10min。掺假豆油的色谱在此时间有同样的吸收峰(见图 2); 而纯花生油、纯豆油在此时间无吸收峰, 说明该掺假豆油中含有桐油成分桐子酸甘油酯。色谱图中除了有桐子酸甘油酯的吸收峰外, 在 4.03min 左右处还有一个吸收峰, 实验证明该吸收峰为溶剂环己烷所引入的杂质峰, 作工作曲线时, 在该峰的吸收强度不随桐油浓度的变化而改变。(本文图 1, 2 见封三)

2.3 工作曲线 将桐油标准溶液在前述色谱条件下依次进样, 根据桐油中特有成分的吸收峰, 以桐油含量为纵坐标, 峰面积为横坐标, 得工作曲线回归方程 $y = 17.550x + 1.6414$ (mg/L)。相关系数 $r = 0.99956$ 。

2.4 方法的精密度 配制 3 种不同浓度的桐油样品, 平行测定 6 次, 相关数据见表 1。

表 1 桐油样品的精密度实验数据

样号	平行测定的浓度(ρ mg·L ⁻¹)						\bar{x}	s	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6			
1	74.3153	75.0126	74.0531	73.8996	75.5761	74.7693	74.6044	0.6360	0.85
2	148.6357	147.0021	149.4374	151.6733	148.0265	147.3985	149.0342	1.6566	1.11
3	298.6714	297.2012	299.0102	295.8159	300.1215	296.4736	297.8823	1.6509	0.55

2.5 方法的准确度 在上述平行测定的 3 个桐油样品中分别添加桐油(2ml 油样加浓度为 78.97g/L 的桐油溶液分别为 1, 2, 3 μ l) 进样分析, 结果见表 2。

表 2 桐油回收率测定结果

样号	本底值	添加值	测定值	回收率 (%)
1	74.6044	118.2776	190.1802	97.7
2	149.0342	78.8911	229.0162	101.4
3	297.8823	39.4653	336.5714	98.0

3 讨论

选用反相高效液相色谱法测定掺(混)入食用植物油中的桐油, 根据桐子酸的特有结构, 采用 254nm 作为检测波长, 使得色谱图中桐子酸甘油酯的吸收峰周围没有其它干扰峰的存在, 从而保证了测定结果具有良好的重现性和准确度; 采用反相 C_4 柱进行色谱分离使得洗脱时间大为缩短, 既保证了分析的快速, 又大大地

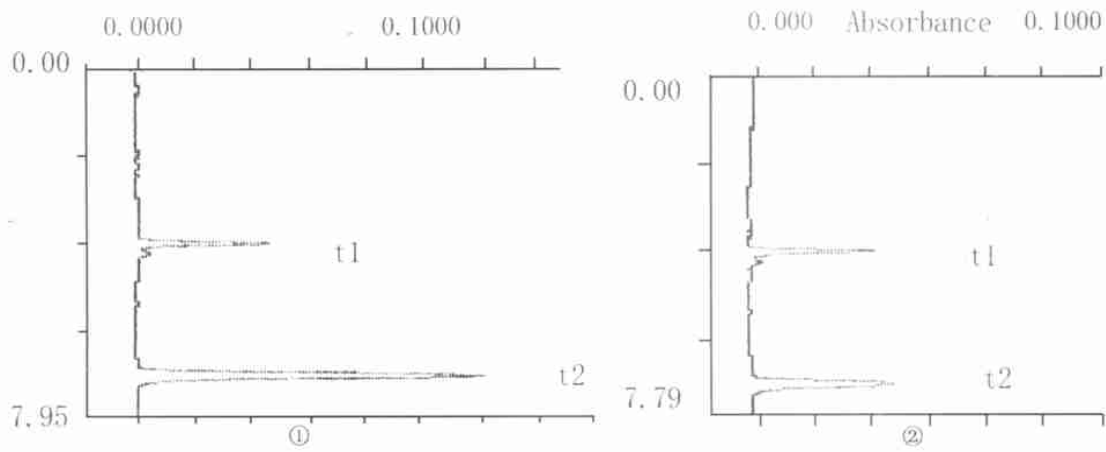
减少了流动相的消耗, 高浓度的乙腈水溶液作为流动相也进一步缩短了分析时间; 单一的流动相和 254nm 的检测波长使得本检测方法适用于所有的高效液相色谱仪, 为方法的推广使用奠定了基础。若采用 2 内径的 C_4 柱则可进一步缩短分析时间和减少流动相的消耗。作者认为选用碳链更短的反相色谱柱, 有助于在合适的分析时间内, 降低流动相中乙腈的比例, 完成检测实验, 对此将进行进一步的研究。据查, 此前未见有关此类检测方法的报道, 因此本法方便、快捷、准确可靠, 是检测食用植物油中掺(混)桐油的一种新的有效的分析方法。

[参考文献]

- [1] 中华人民共和国标准. 食品卫生检验方法理化部分[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997: 194.
- [2] 白满英, 张金诚. 掺伪粮油食品鉴别检验[M]. 北京: 中国标准出版社, 1996: 135136.

[收稿日期] 2001-03-27

高效液相色谱法测定掺(混)食用植物油中的桐油(正文见第43页)



t2代表桐子酸甘油酯的吸收峰
图1 桐油标准溶液的色谱图

t2代表桐子酸甘油酯的吸收峰
图2 掺假豆油溶液的色谱图

切线位易位皮瓣修复圆形或椭圆形皮肤缺损(正文见第68页)

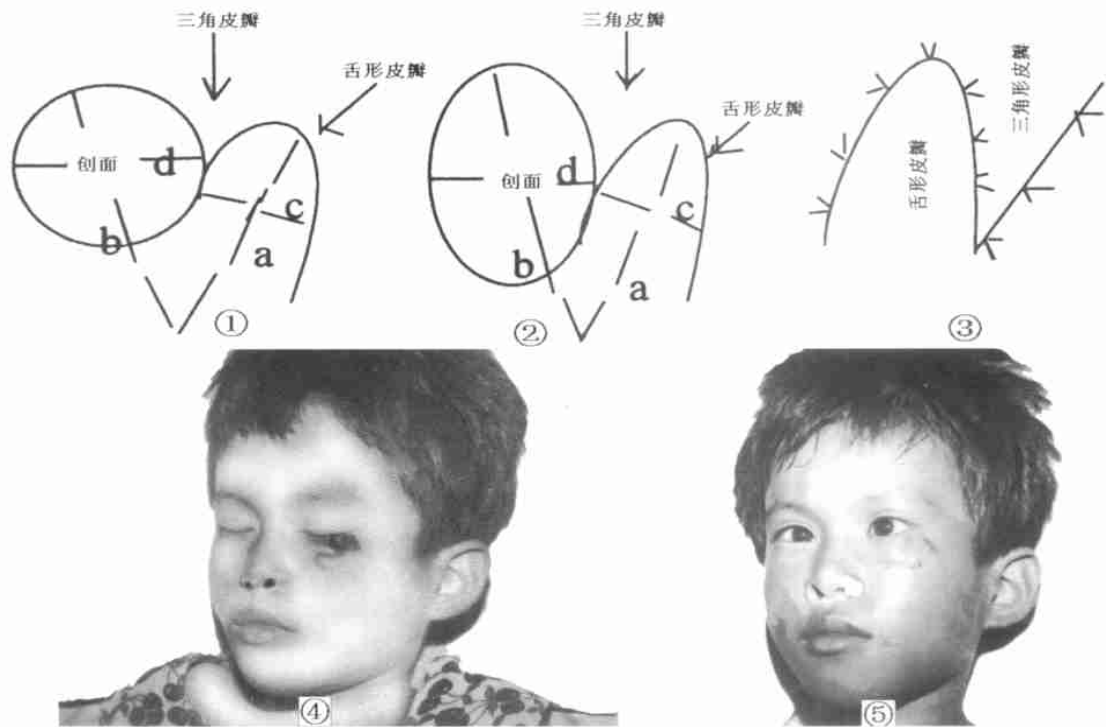


图1 圆形创面术前皮瓣设计 图2 椭圆形创面术前皮瓣设计 图3 两皮瓣易位闭合创面

图4 左下脸色素痣术前 图5 左下脸色素痣术后7天