

利用薄层色谱及柱色谱法对泔水油极性组分的研究

黄军¹, 熊华^{1,*}, 熊小青², 陈振林³

(1.食品科学教育部重点实验室, 南昌大学食品科学与工程系, 江西 南昌 330047; 2.江西省农产品质量安全检测中心, 江西 南昌 33004; 3.贺州学院生化系, 广西 贺州 542800)

摘要: 采用薄层色谱法(TLC)和柱色谱法(CC)对泔水毛油与市售食用植物油及其精炼油样中的极性成分(PC)进行对比分析, 发现泔水油及其部分精炼油样在薄层色谱上有明显拖尾现象, 而食用植物油和精炼油 4(脱臭泔水油)则没有, 利用柱色谱法分离泔水油的拖尾成分并进行红外分析, 结果显示: 食用金龙鱼 100% 玉米油和精炼油 4 吸收峰值在 1746cm^{-1} 左右峰形平滑且无分裂, 而泔水毛油发生峰分裂, 1746cm^{-1} 处有较小吸收, 在 1712cm^{-1} 处有一大分裂峰, 属于醛、酮类羰基伸缩振动区, 泔水毛油峰值在 $1240\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 间发生指纹式峰裂分且吸收峰变小并向波数高处偏移, 具有更大的弯曲振动频率, 增大了整体的极性, 其极性化合物百分含量远大于脱臭精炼油和食用金龙鱼 100% 玉米油, 薄板色谱中拖尾组分是它们所不含的醛、酮类化合物。

关键词: 泔水油; 薄层色谱; 柱色谱; 红外光谱

Study on Polar Compounds of Hogwash Oil with Thin-layer Chromatography and Column Chromatography

HUANG Jun¹, XIONG Hua^{1,*}, XIONG Xiao-qing², CHEN Zhen-lin³

(1.Key Laboratory of Food Science, Ministry of Education, Department of Food Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330047, China; 2.Jiangxi Agricultural Product Safety Detection Center, Nanchang 330047, China; 3. Department of Biochemistry, Hezhou College, Hezhou 542800, China)

Abstract: Using thin-layer chromatography (TLC) and column chromatography (CC), the polar compounds (PC) of hogwash oil were compared with those of edible vegetable oil and refine oil. It was found that the waste hogwash oil and some samples of refine oil have obviously tailing phenomenon on the TLC, but edible vegetable oil and refine oil 4 (deodorized oil) do not have, so the CC can be used to separate the tailing compounds of hogwash oil and they can be analyzed with infrared spectroscopy (IR). The results showed that absorption peaks at 1746cm^{-1} of Jinlongyu edible 100% corn oil and refine oil 4 are smoothing and do not break up, but the hogwash oil has small absorption peak at 1746cm^{-1} and have a big broken peak at 1712cm^{-1} , belonging to the character of aldehyde and ketone compounds. From 1240 to 1100cm^{-1} , the hogwash oil has fingerprint break, small absorption and turning to the high repetency. There are more bending vibration frequency and the whole polarity, increases. PC content of hogwash oil is much higher than that of deodorized oil and edible Jinlongyu edible 100% corn oil. The tailing compounds are aldehyde and ketone compounds that edible vegetable oil and deodorized oil do not have.

Key words: hogwash oil; thin-layer chromatography (TLC); column chromatography (CC); infrared spectroscopy (IR)

中图分类号: TS227

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)12-0568-04

我国餐饮业每年将产生大量的泔水油且呈逐年增加的趋势, 直接废弃既浪费资源又造成环境污染, 回收利用大量的废弃泔水油资源, 即能产生巨大的社会、经

济效益又能很好地保护环境, 逐渐被人们、传媒和有关部门所认识和重视。所谓的泔水油是指餐饮业洗盘子、洗碗、残渣剩菜等流入地沟在隔油池中捞取, 并

收稿日期: 2008-11-27

基金项目: 教育部“长江学者和创新团队发展计划”项目(IRT0540); “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD27B00); 2006年南昌市政关重点攻关及产业化项目

作者简介: 黄军(1983-), 男, 硕士研究生, 主要从事油脂精炼与粉末油脂工艺研究。E-mail: 507huangjun@163.com

*通讯作者: 熊华(1957-), 男, 教授, 主要从事食品微胶囊技术、食品与油脂加工研究。E-mail: huaxiong100@yahoo.com.cn

经过渣水分离、加热脱水、脱色处理的油脂又称地沟油, 泔水油被废弃到下水道中, 与水、金属元素、微生物等作用, 酸败并发生更复杂的反应, 在回收提炼过程中由于高温加热, 酸败以及其他反应又会继续, 产生更多的有毒有害的极性物质, 极性组分(polar compound, PC)^[9]是食用油在煎炸或高温加热条件下发生劣变, 热氧化反应和水解反应, 产生比正常动、植物油脂分子(甘油三酯)极性较大的一些成分, 甘油三酯热氧化产物(含有醛基、酮基、羟基、过氧化氢基和羧基的甘油三酯)、热聚产物、热氧化聚合物、水解产物(游离脂肪酸、单甘油酯和双甘油酯)总称。这些物质对人体酶系统有严重的破坏作用, 特别是分解产生的丙烯酰胺、多环芳烃类致癌化合物, 本实验为泔水油回收利用过程中有害物质的控制以及工业化精炼提供一定的参考。

1 材料与方 法

1.1 油样采集及保存

泔水油为餐馆熬制现场采购(南昌环保局提供), 各样品所经过的加工过程如表1所示。市售食用植物油为超市市场常见的油脂品种, 其标称成分如表2所示。所有的样品在5~6℃环境下保存, 为保证实验精确性, 对样品分析必须尽快进行。

表1 泔水油及各精炼油样的加工方式

Table 1 Processing ways of hogwash oil and refine oil samples

油样	加工方式
泔水毛油	采自餐馆快餐店经简单加热脱渣处理
精炼油1	泔水毛油经脱胶处理的脱胶油
精炼油2	精炼油1经脱酸处理的脱酸油
精炼油3	精炼油2经活性白土脱色处理的脱色油
精炼油4	精炼油3经脱臭处理的脱臭油
地沟油	餐饮业地沟收集经加热脱渣、低速离心分离

表2 市售食用植物油标称成分

Table 2 Nominal compounds of saled edible vegetable oils in market

油样	标称成分
金龙鱼100%玉米油	100%玉米油
市售精炼米糠油	100%米糠油

1.2 材料及仪器

乙酸乙酯、石油醚(60~90℃沸程)为分析纯; 薄层硅胶板 GF254(100mm×200mm, 0.2mm) 青岛海浪硅胶干燥剂厂; 柱层析用硅胶(干燥失重<6%, 活度符合检验标准, 200~300目硅胶) 上海五四化学试剂有限公司; 层析柱(20mm×50mm); 1μl微量注射器 上海安亭微量进样器制造厂; ZF-I型三用紫外分析仪 上海顾村电光仪器厂; Nicolet 5700傅立叶变换红外光谱仪

美国热电尼高力公司。

1.3 方法

1.3.1 样品溶液配制

每个样品取约4.0g分别加入到25ml容量瓶中, 用石油醚定容, 密闭保存在5~6℃环境下备用。

1.3.2 薄层色谱分析

用微量注射器取各样1μl, 点样于硅胶板上。以乙酸乙酯:石油醚(60~90℃沸程)为1:4(V/V)的薄层色谱展开剂在薄层板上进行展开, 待溶剂自然挥干后, 在紫外分析仪照射并用碘缸显色、记录, 计算R_f。

$$R_f = \frac{a}{b}$$

式中, a为斑点距基线的距离(mm); b为溶剂展开最前沿距基线的距离(mm)。

1.3.3 柱色谱分离及极性成分测定

称30倍于上样量的层析硅胶粉, 加入干硅胶体积一倍的石油醚溶剂用玻璃棒充分搅拌, 将柱底用棉花塞紧, 加入约1/3体积石油醚, 装上蓄液球, 打开柱下活塞, 将匀浆一次倾入蓄液球内。随着沉降, 会有一些硅胶沾在蓄液球内, 用石油醚将其冲入柱中, 沉降完成后, 加入4g海砂然后加入石油醚使液面超出100mm, 上样, 用乙酸乙酯:石油醚(60~90沸程)为1:4(V/V)的洗脱剂洗脱并收集, 收集时要更多地使用专用喷显剂, 附用紫外灯, 收集产品并旋干溶剂。

各油样通过层析硅胶柱时, 硅胶可吸附极性化合物, 油样上柱后, 在流动相洗脱下, 其中甘油三酯等(经加热不改变的油脂非极性成分)首先被洗脱出色谱柱, 挥去洗脱剂, 称量, 即为非极性组分质量, 用上样量减去非极性组分质量就是极性组分质量。

用已知重量的锥形瓶接收洗脱出的非极性化合物溶液, 旋转蒸发除去锥形瓶中的溶剂并计算极性化合物的百分含量:

$$\text{极性化合物}(\%) = \frac{m - (m_2 - m_1)}{m} \times 100$$

式中, m为油样重(g); m₁为锥形瓶重(g); m₂为锥形瓶和除去洗脱剂的层析液总重(g)。

1.3.4 红外分析

将分离出的各油样的极性成分浓缩后直接进行红外光谱分析。

2 结果与分析

2.1 薄层色谱分析

紫外分析仪显色记录的各油样薄层色谱如图1所示, 各油样对应的编号及薄层色谱特征列于表3。

表 3 油样薄层色谱特征
Table 3 TLC characters of different oil samples

取样质量(g)	斑点距离(mm)							
	溜水毛油	精炼油 1	精炼油 2	精炼油 3	精炼油 4	100% 金龙鱼玉米油	精炼米糠油	地沟油
a_1	4.0963	4.1105	3.9247	4.2298	4.2476	4.1231	4.1101	4.0581
R_{f1}	114.5	107.5	107.9	不明显	—	—	—	102.1
a_2	97.9	97.9	95.7	89.9	98.2	98.1	97.7	—
R_{f2}	0.82	0.82	0.80	0.75	0.82	0.82	0.81	0.85
a_3	41.7	41.1	38.7	38.5	不明显	—	—	—
R_{f3}	0.35	0.34	0.32	0.32	—	—	—	37.9
a_4 拖尾	23.9	19.9	16.5	15.2	9.7	不明显	3.2	—
R_{f4}	0.20	0.17	0.14	0.13	0.08	—	0.03	0.32
b	120	120	120	120	120	120	120	120



1 ~ 8 依次为溜水毛油、精炼油 1、精炼油 2、精炼油 3、金龙鱼精炼油 4、100% 玉米油、市售精炼米糠油、地沟油。

图 1 各油样薄层色谱

Fig.1 Spots of different oil samples on TLC

对比市售食用植物油和溜水油的薄层色谱特征可见, R_f 约为 0.9 时溜水毛油、精炼油 1 和精炼油 2 都有较明显的斑点, 即有相似或相同的成分, 精炼油 3 斑点不明显, 可能该成分含量较少, 而地沟油的 R_f 在 0.85 左右, 其斑点大而呈条带状, 表明在该处成分较复杂, 难以分离。 R_f 约为 0.8 时各油样都有共同的斑点即有相似或相同的成分。 R_f 约为 0.32 时 100% 金龙鱼玉米油及精炼米糠油都没有斑点, 说明不含有相应的成分, 而精炼油 4 有不明明显斑点则该成分含量极少。地沟油在 $R_f < 0.32$ 以下有严重的拖尾现象, 而当 $R_f < 0.2$ 时除 100% 金龙鱼玉米油、精炼油 4 和精炼米糠油拖尾不明显外, 其他的都有明显的拖尾现象。

可见拖尾现象是溜水油和地沟油区别于食用植物油的重要特征, 这一特征也可以为相关的检测部门作为地沟油快速检测的指标。同样说明了溜水油在经过脱胶、脱酸、脱色和脱臭的精炼过程中基本除去了 R_{f1} 和 R_{f3} 处的成分, 也降低了 R_{f4} 以下的拖尾成分, 说明精炼达到了一定的效果。

2.2 柱色谱分离和极性成分检测

为研究溜水油及其在精炼过程中各油样在 R_{f1} 、 R_{f3}

及 R_{f4} 拖尾的成分, 本实验通过柱色谱分离出各油样的 R_{f1} 、 R_{f3} 及 R_{f4} 拖尾成分, 然后计算油样的回收率和极性成分百分含量如图 2、3 所示。

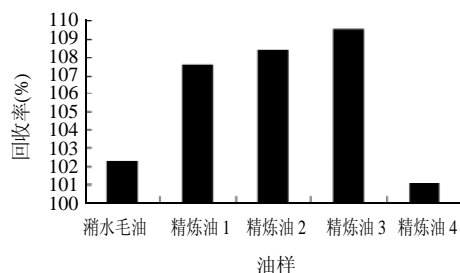


图 2 各油样经柱色谱分离后的回收率

Fig.2 Recovery rates of different oil samples after CC separation

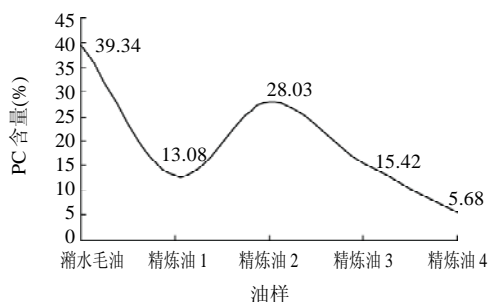


图 3 各油样极性组分百分含量

Fig.3 PC contents of different oil samples

对比溜水油各油样的回收率, 可见在精炼过程中, 由毛油经脱胶时脱去了大部分极性较强的磷脂, 油脂整体极性趋于减弱且生成了极性更小的组分(油脂进一步氧化, 含不饱和键且极性较大的分子断裂生成小分子醛、酮), 使回收时难于和弱极性的石油醚分离导致回收率上升, 油脂的极性百分含量下降。

精炼油 1 经过脱酸油脂继续受热氧化分解且因酸价急剧下降但油脂经水洗后分离, 此时水分含量较大, 故极性百分数变大。经过活性白土吸附强极性色素以及高

温脱色水分含量继续减小导致油脂整体的极性减小回收率升高, 极性百分含量下降。精炼油 3 脱臭时脱去了小分子醛、酮及一些挥发性的脂肪酸使极性减小, 极性百分含量下降, 但由于精炼油脂沸点的提高所以回收率总体下降。

2.3 红外检测

为了研究泔水毛油及精炼油 4 在 R_{13} 及 R_{14} 的拖尾成分, 本实验通过柱色谱分离出各油样在 R_{13} 及 R_{14} 的拖尾组分并进行红外光谱分析, 而金龙鱼 100% 玉米油则直接进行红外光谱分析, 如 4~6 所示。

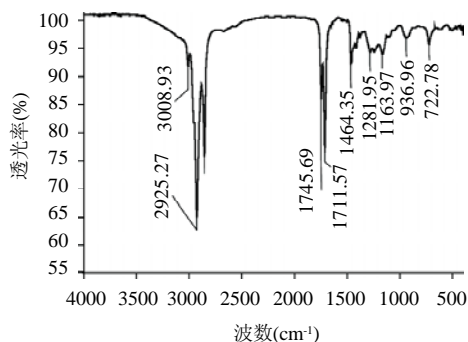


图 4 泔水油红外光谱图

Fig.4 IR spectrum of hogwash oil

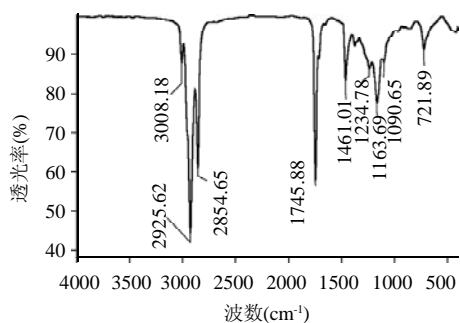


图 5 精炼油 4 红外光谱图

Fig.5 IR spectrum of refine oil 4

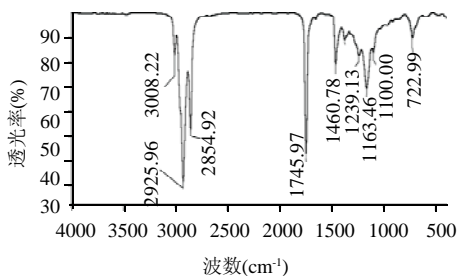


图 6 金龙鱼 100% 玉米油红外光谱图

Fig.6 IR spectrum of Jinlongyu edible 100% corn oil

对比红外光谱图, 可见泔水毛油、精炼油 4 拖尾成分和食用植物油在 $3010\sim 2850\text{cm}^{-1}$ 之间都有碳碳双键的伸缩峰(即都含不饱和碳碳键)、多个碳碳饱和键伸缩振动, 但最大不同在于羰基伸缩峰, 食用金龙鱼 100%

玉米油和精炼油 4 峰值在 1746cm^{-1} 左右, 峰形平滑且基本无分裂, 而泔水毛油发生峰分裂, 1746cm^{-1} 峰形变小, 有较小吸收, 在 1712cm^{-1} 处有一较大裂峰, 由于食用植物油的羰基伸缩峰值在 $1750\sim 1735\text{cm}^{-1}$ 之间, 属于酯类羰基。泔水毛油拖尾组分的羰基峰都位于 $1715\sim 1705\text{cm}^{-1}$ 之间, 属于醛、酮类羰基伸缩振动区。其次峰值在 $1240\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 间, 食用植物油和精炼油 4 峰裂分为三峰, 清晰可见且基本没有偏移, 而泔水毛油则发生指纹式峰裂分且峰形变小并向波数高处偏移。因峰值在 $1500\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 之间主要提供碳氢弯曲振动信息, 可见泔水毛油较食用植物油和精炼油 4 有更大的弯曲振动频率, 增大了整体的极性。

食用植物油和泔水油经脱胶、脱酸、脱色和脱臭后的精炼油 4 的主要成分为甘油三酯、少量的游离脂肪酸, 从红外图谱中没有观察到醛、酮类化合物羰基峰, 而泔水毛油则有。

结合薄层色谱, 发现泔水毛油含有大量的醛、酮类物质。是由于油脂在高温烹调与空气中的氧及食物所带入的水分等作用, 不饱和碳碳键发生一系列的氧化、断裂等复杂的化学反应, 同时酯键处也发生水解、缩合和氧化等一系列的反应, 从而生成大量食用植物油原本不含的醛、酮类化合物^[8-10]。在泔水毛油精炼过程中该类反应会继续进行, 使泔水油的极性组分百分含量发生波动, 但随着精炼的程度的加深, 脱去了水分、磷脂、醛、酮和色素等化合物, 相对提高了油脂中甘油三酸酯的百分含量, 所以极性化合物百分数总体下降。

3 结论

泔水毛油的极性化合物百分含量远远大于泔水油的精炼油和市售食用植物油, 主要是因泔水油中含有精炼油和食用植物油中不含的醛、酮类物质、色素以及较大的水分含量, 而这类物质在薄层色谱中表现为严重的拖尾现象。因此, 可以用薄层色谱法和柱色谱法来简便、快捷和准确分析鉴定油脂的极性化合物百分含量分析精炼油脂的好坏。

参考文献:

- [1] 王贵华, 餐饮业废油脂回用饮食市场的鉴别和危害性研究[D]. 暨南大学, 2004.
- [2] 尹平河, 潘剑宇, 赵玲, 等. 薄层色谱法快速鉴别泔水油和煎炸老油的研究[J]. 中国油脂, 2004, 29(4): 47-49.
- [3] 李浩南, 邹勇, 张彩, 等. 煎炸油脂中极性组分检测方法[J]. 粮食与油脂, 2006(5): 18-21.
- [4] 黄兴, 姚庭香, 王吉良, 等. 煎炸油质变检验方法探讨[J]. 食品科学, 1995, 16(8): 50-53.
- [5] 高鸿宾, 杨学茹, 等. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999: 156-157.
- [7] 邓芹英, 刘岚, 邓慧敏, 等. 波谱分析教程[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 51-54.
- [8] 卫煜英, 曹艳平. 食用油脂质过氧化的气相色谱/质谱法定性研究[J]. 色谱, 1996, 14(3): 185-186.
- [9] 王云翔, 厉曙光, 张辉. 精制食用油及其加热产物的化学成分分析[J]. 铁道医学, 1999, 27(6): 364-366.
- [10] MOYA MORENO M C M, MENDOZA OLIVARES D, AMEZQUITA LOPEZ F J, et al. Study of the formation of carbonyl compounds in edibles oils and fats by H-NMR and FTIR[J]. Journal of Molecular Structure, 1999: 481-483.