

天然姜油掺假的气相色谱-质谱定性鉴别

胡艳云^{1,2}, 徐慧群¹, 宋伟^{1,2}, 吕亚宁^{1,2}, 王岚峰¹, 韩芳^{1,2}, 郑平^{1,2,*}

(1.安徽出入境检验检疫局, 安徽 合肥 230022; 2.食品安全分析与检测安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230022)

摘要: 采用气相色谱-质谱法, 对姜油掺假植物性豆油进行鉴定分析。姜油经甲酯衍生化后, 采用气相色谱-质谱仪进行分析, 检测姜油中是否含有豆油的特征成分(十八碳一烯酸、十八碳二烯酸、十八烷酸和十六烷酸), 判断姜油样品中是否掺杂豆油。结果表明: 姜油经过甲酯衍生化后, 利用豆油的特征性峰, 能鉴别出姜油中是否掺有豆油, 检出限可达1%。该方法灵敏度较高、定性鉴别结果可靠, 可以为姜油的质量安全控制提供重要的技术依据。

关键词: 姜油; 掺假; 豆油; 气相色谱-质谱

Identification of Adulterated Natural Ginger Oil Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry

HU Yan-yun^{1,2}, XU Hui-qun¹, SONG Wei^{1,2}, LÜ Ya-ning^{1,2}, WANG Lan-feng¹, HAN Fang^{1,2}, ZHENG Ping^{1,2,*}

(1. Anhui Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Hefei 230022, China;

2. Anhui Province Key Laboratory of Analysis and Detection for Food Safety, Hefei 230022, China)

Abstract: A rapid and sensitive method was proposed for the identification of ginger oil adulterated with soybean oil using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The method was based on the identification of the characteristic components including methyl palmitate, methyl linoleate, methyl oleate and methyl stearate in soybean oil by GC-MS after ginger oil sample was derivatized by methyl ester. The necessity of derivatization with methyl ester was discussed, and the GC-MS chromatograms for pure ginger oil and adulterated one were compared before and after methyl ester derivation. The results showed that the minimum content of 1% soybean oil in ginger oil could be detected according to the characteristic peaks of soybean oil. Being sensitive and reliable, the proposed method can provide an effective technique for the quality control of ginger oil.

Key words: ginger oil; adulteration; soybean oil; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 06-0176-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201406038

姜油是由姜科植物姜的根茎经过水蒸气蒸馏得到的一种精油^[1], 外观为淡黄至黄色液体, 具有浓郁的姜的特征香气和特征辣味。姜油在生姜中含量非常低, 约0.2%~0.3%, 主要成分为姜醇、姜烯、姜酮等天然化合物药用成分^[2-3], 具有抗氧化和抗炎作用^[4-6], 是医药、食品、香料和化妆品工业的重要原料。

由于精油的价格高, 在精油中添加色素、荧光素、增稠剂或掺加廉价成分, 以次充好的现象常有发生。精油掺假目前已经成为全世界香料工作者、应用者面临的一个严峻问题。如在大蒜油中掺入氯丙稀或合成大蒜素以提高大蒜的刺激性气味^[7]。植物油在姜油中有较好的溶解性, 其中豆油的颜色、密度和折光率与姜油接近, 在姜油中掺杂豆油, 通过常规技术指标如色泽、密度、折光、旋光值等难以鉴别, 因此掺入低廉的豆油已成为姜油掺假的一种主要手段。

随着食品及医药化工业的迅速发展, 对各种原料的安全性、稳定性的要求也越来越高。目前对姜油的安全性控制主要针对重金属^[8]和溶剂残留(由溶剂法生产的), 而关于姜油中掺假豆油的分析鉴别方法还未见报道。气相色谱-质谱仪是目前精油分析最常用的检测手段^[9-12], 关于姜油和豆油成分分析的气相色谱法已有较多研究^[13-16]。姜油一般采用直接进样的方式分析^[17-19]; 豆油的主要成分有: 十八碳一烯酸(油酸)、十八碳二烯酸(亚油酸)、十八烷酸(硬脂酸)、十六烷酸(软脂酸)等^[20-21], 一般采用甲酯衍生化处理后进样分析^[22-25]。本研究对纯姜油和掺杂豆油的姜油样品进行甲酯化处理, 利用气相色谱-质谱仪进行分析和鉴定, 可检出掺假姜油中的豆油成分, 并据此建立了一种快速、灵敏的分析方法, 来判断实际姜油样品中是否掺有豆油。

收稿日期: 2013-06-25

作者简介: 胡艳云(1979—), 女, 高级工程师, 博士, 研究方向为食品品质鉴定与有机污染物分析。E-mail: hu.yanyun@163.com

*通信作者: 郑平(1963—), 男, 研究员, 硕士, 研究方向为食品理化检测。E-mail: ahciq_hx@163.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

天然生姜油由怀远县远洋天然香料加工有限公司提供；豆油 市售。

正己烷、甲醇（色谱纯） 美国Tedia公司；氢氧化钾（分析纯） 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

GC2010plus-QP2010Ultra气相色谱-质谱联用仪（配有NIST 05检索谱库） 日本岛津公司；RTX-5MS石英毛细管柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm） 美国Agilent公司；J30I离心机 美国Beckman公司。

1.3 方法

1.3.1 掺假姜油的制备

分别转移0.1、0.5、1.0 mL豆油于10 mL容量瓶中，用姜油定容至10 mL，制得掺杂豆油量分别为1%、5%、10%的姜油。

1.3.2 样品的甲酯化

称取0.2 g样品于10 mL试管中，加入2 mL正己烷、2 mL 0.4 mol/L氢氧化钾-甲醇溶液，混匀1 min，静置30 min。加入5 mL蒸馏水，离心，取上清液用于气相色谱-质谱分析。

1.3.3 色谱条件

色谱柱：RTX-5MS石英毛细管柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）；载气氦气；进样口温度280 ℃；接口温度250 ℃；升温程序：初始柱温50 ℃，保持1 min，10 ℃/min速率升至280 ℃，保持6 min；分流比200:1；进样量1 μL；柱流量1.0 mL/min；溶剂延迟5 min。

1.3.4 质谱条件

电子电离源；离子源温度200 ℃；传输线温度280 ℃；全扫描模式；质量扫描范围 m/z 40~400。

2 结果与分析

2.1 姜油、豆油和掺杂豆油的姜油的气相色谱-质谱分析

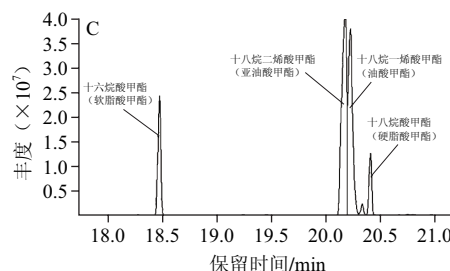
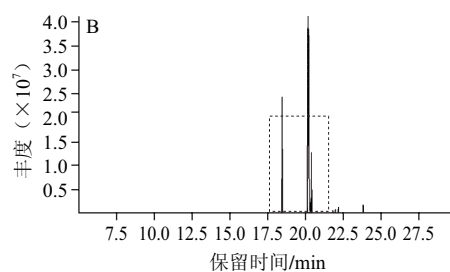
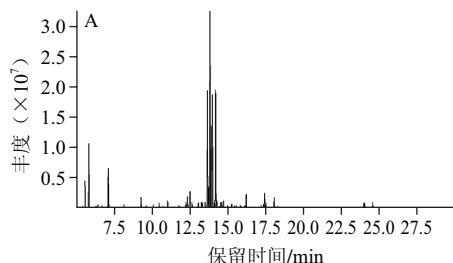


图1 姜油试样(A)、豆油试样(B)及豆油试样主要成分(C)总离子流图

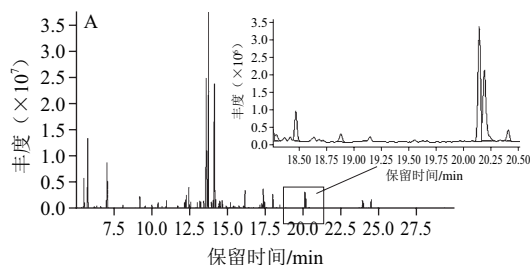
Fig.1 Total ion chromatograms of ginger oil (A), soybean oil (B) and the main components of soybean oil (C)

从图1可以看出，姜油和豆油的主要色谱峰可得到很好的分离。豆油试样的主要成分通过NIST 05谱库检索，得到4种含量最高的物质成分：十六烷酸甲酯（软脂酸甲酯）、十八烷二烯酸甲酯（亚油酸甲酯）、十八烷一烯酸甲酯（油酸甲酯）、十八烷酸甲酯（硬脂酸甲酯），总离子流图见图1C，保留时间及其他相关信息见表1，这4种主要成分在姜油试样中都是不存在的。

表1 豆油试样主要成分谱库检索结果
Table 1 Main components of soybean oil identified by spectral library searching

保留时间/min	成分	分子式	相对分子质量	匹配度/%
18.485	软脂酸甲酯	$C_{17}H_{34}O_2$	270	91
20.177	亚油酸甲酯	$C_{19}H_{34}O_2$	294	90
20.224	油酸甲酯	$C_{19}H_{36}O_2$	296	91
20.407	硬脂酸甲酯	$C_{19}H_{38}O_2$	298	93

由图2可知，掺杂豆油量为1%、5%、10%的姜油试样中，在18~21 min内均能检出4种甲酯化的豆油主要成分，而这些成分在纯姜油甲酯化试样中是不存在的，因此可以定性验证姜油中掺杂了豆油。



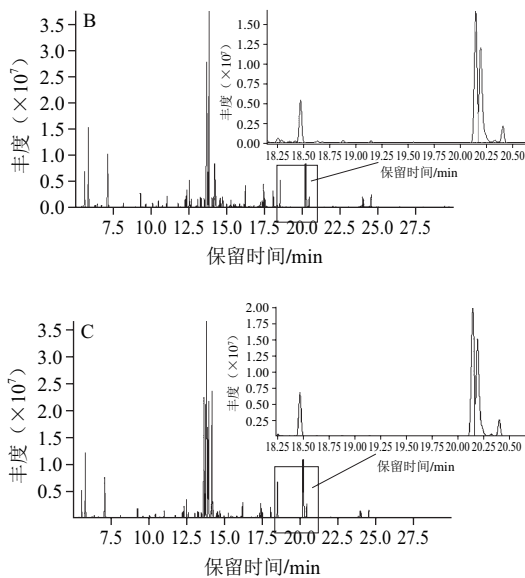


图2 掺杂1% (A)、5% (B)、10% (C) 豆油的姜油的总离子流图
Fig.2 Total ion chromatograms of ginger oil added with 1% (A), 5% (B) and 10% (C) soybean oil

2.2 甲酯化的必要性

姜油的主要成分是沸点较低、容易气化的有机烯、酮等物质,因此可以直接用气相色谱或气相色谱-质谱仪进行分析,而豆油的主要成分是多种长链饱和及不饱和脂肪酸,沸点很高,在气相色谱进样口处很难气化,无法直接分析,一般都是进行甲酯衍生化后用于气相色谱分析。

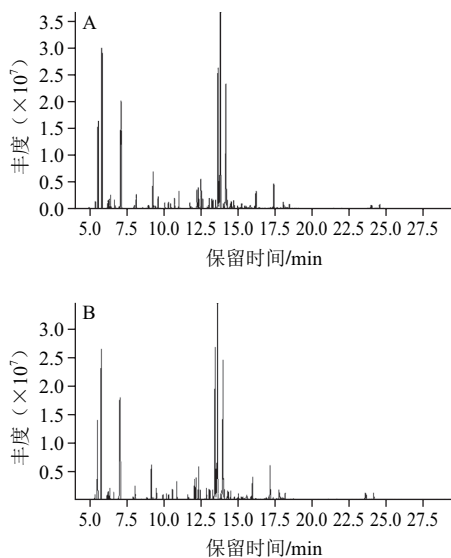


图3 纯姜油 (A) 和掺杂10%豆油的姜油 (B) 直接进样总离子流图
Fig.3 Total ion chromatograms obtained from direct injection of pure ginger oil (A) and ginger oil added with 10% soybean oil (B)

从图3可以看出,未经甲酯化直接用气相色谱-质谱仪分析的纯姜油和掺杂姜油的总离子流图几乎一模一

样,无法鉴别出是否为掺假姜油,因此对待检姜油的甲酯化处理是必要的。

2.3 实际样品的分析

根据上述实验条件对40个姜油样品进行了气相色谱-质谱分析,在其中3个姜油样品检出了十八碳一烯酸、十八碳二烯酸、十八烷酸和十六烷酸等豆油成分,如图4所示,可以确定该姜油样品中掺假了豆油成分,豆油掺加量在1%以上。

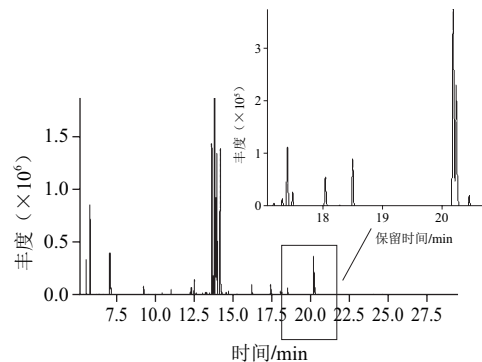


图4 阳性姜油样品的总离子流图
Fig.4 Total ion chromatograms of positive ginger oil samples

3 结论

此定性鉴别方法可轻易识别掺杂豆油量在1%以上的姜油样品,过低浓度的掺假对造假者来说已无意义。此外,由于各类食用植物油的主要成分也是油酸、亚油酸、硬脂酸等脂肪酸,因此本方法不仅可以鉴别姜油中是否掺杂豆油,也可以用于鉴定姜油中是否掺杂其他食用油,这对保证出口姜油质量、打击不法商贩的掺假行为具有重要意义。

参考文献:

- [1] van BEEK T A. Special methods for the essential oil of ginger[J]. Modern Methods of Plant Analysis: Essential Oils and Waxes, 1991, 12(1): 79-97.
- [2] 崔俊杰, 李琼. 中国不同产地姜油挥发性成分的对标分析[J]. 香料香精化妆品, 2011, 2(1): 1-5.
- [3] 牟志春, 江志刚, 张小吐. 气相色谱-质谱法测定姜油中挥发成分[J]. 分析测试学报, 2001, 20(增刊1): 85-86.
- [4] MANOCHAI B, PAISOOKSANTIVATANA Y, KIM M J, et.al Antioxidant activity and total volatile oil content of cassumunar ginger (*Zingiber montanum* Roxb.) at various rhizome ages[J]. Food Science and Biotechnology, 2007, 16(2): 290-293.
- [5] MASUDA T, JITOE A. Antioxidative and anti-inflammatory compounds from tropical ginger: isolation, structure determination and activities of cassumunarins A, B and C, new complex curcuminoids from *Zingiber cassumunar*[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(9): 1850-1856.

- [6] 余悦, 赵兴梅, 邱春燕, 等. 姜油的抗炎镇痛作用研究[J]. 中药药理与临床, 2008, 24(6): 50-51.
- [7] 郑平, 盛旋, 张祥, 等. 天然大蒜油及合成大蒜素的气相色谱-质谱分析[J]. 分析化学, 2005, 33(9): 1321-1323.
- [8] 刘康书, 蔡秋. 石油醚萃取-石墨炉原子吸收法测定姜油中铅[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(1): 141-143.
- [9] 吴汉夔, 樊玉平, 巴杭, 等. 毛茛苣种子精油化学成分的气相色谱-质谱法分析[J]. 光谱实验室, 2005, 22(4): 694-696.
- [10] 董岩, 刘雷芳. 气相色谱-质谱法测定阿尔泰狗娃花精油挥发精油中化学成分[J]. 理化检验: 化学分册, 2010, 46(4): 376-378.
- [11] 何道航, 庞义, 任三香, 等. 气相色谱-质谱法分析油杉枝精油的化学成分[J]. 质谱学报, 2005, 26(1): 44-45.
- [12] 吴宇峰, 李利荣, 时庭锐, 等. 香薰植物精油主要成分的气相色谱/质谱分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(1): 77-79.
- [13] 林茂, 阚建全. 鲜姜和干姜精油成分的GC-MS研究[J]. 食品科学, 2008, 29(1): 283-285.
- [14] 谭建宁. 不同产地生姜挥发油化学成分GC-MS研究[J]. 亚太传统医药, 2011, 7(4): 23-25.
- [15] 王瑾, 李祖光, 胡伟, 等. 大豆油中脂肪酸组成的气相色谱-质谱分析[J]. 浙江科技学院学报, 2003, 15(增刊1): 17-18.
- [16] 孙静, 黄沁怡, 李芳, 等. 应用化学传感器和GC-MS研究加热温度与大豆油挥发物质的关系[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(1): 123-128.
- [17] 杨明, 余德顺, 田弋夫, 等. 超临界CO₂萃取与水蒸气蒸馏提取姜油的GC-MS分析[J]. 贵州化工, 2011, 36(3): 34-37.
- [18] GONG F, FUNG Y S, LIANG Y Z. Determination of volatile components in ginger using gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(21): 6378-6383.
- [19] ALHASSANE T, ZHANG X M. Gas chromatographic analysis of volatile components of Guinean and Chinese ginger oils (*Zingiber officinale*) extracted by steam distillation[J]. Journal of Agronomy, 2007, 6(2): 350-355.
- [20] 宋涛, 张凤枰, 刘耀敏, 等. 透反射近红外光谱法快速测定大豆油中的脂肪酸[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(8): 2101-2104.
- [21] 吴卫国, 刘真知, 彭思敏, 等. 基于特征脂肪酸及脂肪酸比值的食用植物油掺假鉴别[J]. 食品科学, 2013, 34(16): 270-273.
- [22] 赵普红, 王洪海. 气相色谱法检测食用植物油掺假的方法[J]. 三门峡职业技术学院学报, 2008, 7(2): 115-117.
- [23] 寇秀颖, 于国萍. 脂肪和脂肪酸甲酯化方法的研究[J]. 食品研究与开发, 2005, 26(2): 46-47.
- [24] 杨春英, 刘学铭, 陈智毅. 15种食用植物油脂肪酸的气相色谱-质谱分析[J]. 食品科学, 2013, 34(6): 211-214.
- [25] 姜显光, 侯冬岩, 回瑞华, 等. 马兰籽油中脂肪酸的不同甲酯化方法与GC-MS分析[J]. 食品科学, 2009, 30(22): 253-255.