

时秋娜. 常见动植物油脂及人体脂肪的 GC-MS 法分析[J]. 环境化学, 2023, 42(10): 3600-3602.

SHI Qiuna. Analysis of common animal and plant oils and human fat by GC-MS[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (10): 3600-3602.

常见动植物油脂及人体脂肪的 GC-MS 法分析*

时秋娜

(河南警察学院, 郑州, 450002)

摘要 利用 GC-MS 法对生活中常见的 18 种植物油、8 种动物油及公安实践中收集的 5 个人体脂肪样品进行检测, 提取其特征组分及含量进行比较, 发现动物油中均检出有 C14:0 和 C16:1, 可据此将动植物油有效区分, 同时根据检出的脂肪酸成分及其含量, 可实现植物油、动物油及人体脂肪种属内的进一步鉴别.

关键词 动植物油脂, 气相色谱-质谱法, 脂肪酸.

Analysis of common animal and plant oils and human fat by GC-MS

SHI Qiuna

(Henan Police College, Zhengzhou, 450002, China)

Abstract 18 common vegetable oils, 8 animal oils and 5 human fat samples collected in public security practice were detected by GC-MS. The characteristic components and contents were extracted and compared. It was found that animal and plant oils can be effectively distinguished with C14:0 and C16:1. The same time, according to detected fatty acid components and their contents, further identification of vegetable oil, animal oil and human fat species can be realized.

Keywords animal and plant oils, GC-MS, fatty acid.

动、植物油脂是人们生活中必不可少的膳食种类, 和人们的社会生活、生产活动联系紧密, 由于普遍存在, 容易获得, 使其成为各类刑事案件中常见的物证种类, 在案发现场常能发现油渍斑痕、脂肪微粒, 犯罪嫌疑人的衣服、鞋子、作案工具上也能找到相应的油脂物证. 同时, 在一些杀人分尸、焚尸、烹尸等案件现场, 也能发现疑似人体脂肪. 检验和分析这类物证, 判断嫌疑斑痕或脂肪微粒为何类何种油脂, 能够为分析案件性质、确定作案工具和场所、推断犯罪分子职业、民族、饮食习惯等人身特点以及还原作案过程提供重要线索和依据, 具有十分重要的意义.

动植物油脂及人体脂肪的主要成分均为各种高级脂肪酸甘油酯(甘油三酯), 但由于生物种属间的差异, 每一种属都有其本身固有的特征组分. 因此, 动、植物油脂和人体脂肪的特征组分必然存在差异, 这也就为动植物油脂及人体脂肪的区分鉴别提供了理论依据, 选择合适的检验方法检验各种类油脂的特征成分并进行科学的统计分析, 可实现常见动、植物油脂和人体脂肪的归类、区分.

目前, 有关动植物的检验, 见诸报道的研究多从食品安全的角度出发, 利用脂肪酸种类及其含量的不同对某些油品进行掺伪鉴别^[1], 或者通过检验苯并芘^[2]、辣椒碱^[3]、胆固醇^[4]、表面活性剂十二烷基苯磺酸钠^[5]等外源性物质鉴别地沟油. 对于人体脂肪的检验, 受样品来源及检验结果应用的局限, 仅有中国刑警学院史晓凡^[6]、王岩等^[7]开展了研究. 纵观这些研究, 由于角度不同和样品种类、数量的局限性, 其检验结果不能完全满足公安实战工作需求. 因此, 着眼公安实战部门仪器配置现状, 围绕生活中常见油脂种类, 研究建立一种操作简单的检验方法, 提供动植物油脂及人体脂肪直观快速的鉴别依据迫在眉睫.

本文在前期研究基础上^[8], 分别对收集到的 107 个动植物油和人体脂肪样品进行 GC-MS 法检验, 依据检出的脂肪酸成分及其含量明确了不同油脂的鉴别依据, 基本实现了油脂种类的单一认定, 可为公安实践中未知油脂样品的种类判断提供依据, 为案件侦办提供帮助.

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

QP2010UltraGC-MS(日本, 岛津公司), 四甲基氢氧化铵(TMAH)、乙醚(分析纯).

* 2019 年度河南省高等学校青年骨干教师培养计划项目(2019GGJS256)资助.

GC-MS 条件: FFAP(30 m×0.25 mm×0.25 μm) 色谱柱; 升温程序: 起始温度 80 °C, 保持 3 min, 然后以 10 °C·min⁻¹ 升温至 230 °C, 保持 5 min; 分流比: 20.0; 离子源温度: 230 °C; 接口温度: 230 °C; 溶剂延迟时间 2.5 min.

1.2 实验样品

购自当地大型超市的菜籽王、福临门、绿海、道道全、鲁花、多力等不同品牌的 18 种植物油样品 78 个; 在信阳、安阳、开封、郑州等地超市、农贸市场购买的猪油、牛油、羊油、鸡油、鸭油、鹅油、狗油、鲑鱼油等样品 24 个; 公安实践中收集的人体脂肪样品 5 个.

1.3 样品前处理

将 25% 的四甲基氢氧化铵溶液和无水甲醇按照 1 : 50 比例配成甲酯化试剂, 然后将油脂样品稀释 100 倍后与甲酯化试剂等体积混合, 震荡摇匀, 形成铵盐后进样分析.

2 结果与讨论

2.1 植物油的鉴别分析

根据植物油中检出的脂肪酸成分, 可将 18 类植物油样品分为 5 大类. 第一类为椰子油, 第二类为花生油, 第三类为橄榄油和牛油果油, 第四类包括核桃油、红花籽油、胡麻油、火麻油、苏籽油、亚麻籽油、大豆油和菜籽油共 8 种植物油, 第五类包括葵花籽油、芝麻油、山茶油、南瓜籽油、葡萄籽油、玉米油和红棕榈油.

实验总离子流色谱图见图 1, 结果表明, 椰子油中检出了 C8:0、C10:0、C12:0、C14:0 等低碳数饱和脂肪酸(图 1a); 花生油中检出了其特有组分 C20:0(花生酸)和 C24:0(木焦油酸)(图 1b); 橄榄油和牛油果油均检出了其它植物油中均未检出的 C16:1, 橄榄油中还检出了其特有的角鲨烯(图 1c); 第四类油脂样品的色谱图在 20—20.5 min 处均出现峰堆积现象, 经与 37 种脂肪酸甲酯标准品的色谱图比对和谱库检索, 发现检出成分为 C18:3、C20:3 的同分异构体以及 C22:0、C22:1 等脂肪酸(图 1d); 第五类植物油检出脂肪酸组成相对简单, 为常见的 C16:0、C18:0、C18:1、C18:2 (5 种同分异构体)及 C22:0 等.

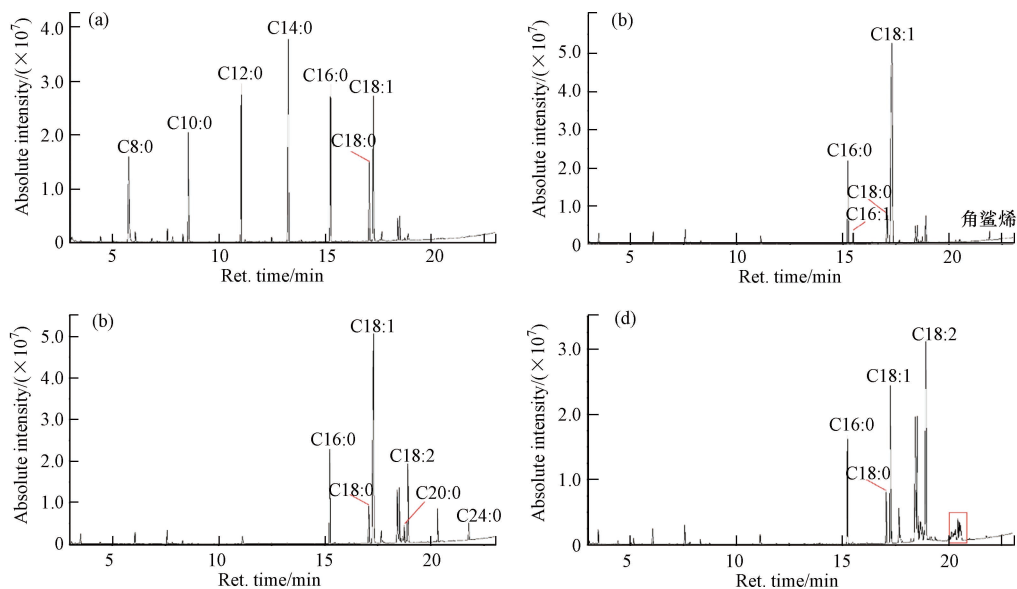


图 1 植物油的鉴别(a)椰子油、(b)花生油、(c)橄榄油和(d)火麻油的总离子流色谱图

Fig.1 Chromatogram of total ion flow of (a) coconut oil, (b) peanut oil, (c) olive oil, and (d) sesame oil

结合检出的脂肪酸含量, 第四、第五类植物油可进一步区分. 对于第四类植物油, 比较 20—20.5 min 处的色谱峰, 发现亚麻籽油、苏籽油、胡麻油和火麻油的检出成分较多, 且峰强明显, 而核桃油、红花籽油、菜籽油、大豆油的检出成分较少. 同时, 亚麻籽油和苏籽油在 18.220 min 处均检出有 C18:3, 亚麻籽油在 19—20.5 min 还检出了 4 种 C18:3 的同分异构体, 可与苏籽油区分, 胡麻油和火麻油则无法进一步区分; 比较核桃油、红花籽油、大豆油和菜籽油的检出成分, 发现核桃油和红花籽油中检出的 5 个 C18:2 同分异构体含量普遍高于菜籽油和大豆油, 菜籽油与大豆油的脂肪酸种类基本一致, 但菜籽油中 C18:1 含量高达 43.355%, 远远高于大豆油, 可据此将二者区分; 同时, 红花籽油中 C18:3、C22:0 的含量最低, 可与核桃油区分. 对于第五类植物油, 葵花籽油和玉米油中 17.656 min 检出的 C18:2 含量大于 C18:0, 且玉米油中二者含量差异明显, 而本类中其它植物油的 C18:0 含量大于 17.656 min 检出的 C18:2, 同时山茶油和南瓜籽油中均只检出 4 个 C18:2 的同分异构体, 山茶油中 C18:1 的含量高达 70%, 远远高于南瓜籽油的 49.261%, 但南瓜籽油中 18.910 min 检出的 C18:2 的含量明显高于山茶油, 另外, 红棕榈油中检出了 C14:0, 葡萄籽油中 C16:0 的含量高于芝麻油, 据此可进一步实现油脂的单一认定.

2.2 动物油的鉴别分析

比较动物油中检出的脂肪酸成分及其含量, 可分为牛羊、鸡鸭鹅、鱼油、猪、狗等 5 类. 其中牛油、羊油中均检出有 C17:0, 检出的 C18:0 的含量远远高于其它种类的动物油, 但检出的 4 个 C18:2 含量相对较低, 且未检出动物油中

普遍检出的 C16:1; 鸡鸭鹅油中检出了 C16:1 和 C14:0, 但检出的 C14:0 含量较低, 且鸡油和鸭油中的 4 个 C18:2 含量明显高于鹅油中的含量; 鲢鱼油中检出成分最丰富, 同时检出有 C15:0、C17:0 等奇数碳原子的脂肪酸; 猪油中 C18:0 的含量高于 17.656 min 检出的 C18:2, 狗油中 17.656 min 检出的 C18:2 含量高于 C18:0, 据此可进一步鉴别。

2.3 人体脂肪的鉴别分析

比较 5 个人体脂肪样品中检出的脂肪酸成分及其含量, 发现脂肪酸组成高度一致。其中, 样品 27、28、29 来源于 91 岁男性的不同身体部位, 样品 30、31 来源于 39 岁男性的不同身体部位, 比较检验结果, 初步认为, 同一个体不同部位的人体脂肪及同一性别不同年龄的人体脂肪组成均无明显差异。

2.4 动物油和人体脂肪的鉴别分析

比较动物油和 5 个人体脂肪样品的检出成分, 发现人体脂肪和鸡鸭鹅、猪、狗等动物脂肪检出有相同的脂肪酸种类, 进一步比较各脂肪酸的含量, 发现人体脂肪中检出的 C16:1 含量普遍低于以上三类动物脂肪, 而 4 个 C18:2 同分异构体的含量明显高于其它动物油。

2.5 不同种类动、植物油脂及人体脂肪的鉴别

比较动植物的检出成分发现, 动物油及人体脂肪中普遍检出有 C14:0、C16:1 以及一些奇数碳原子的饱和脂肪酸 (C15:0、C17:0), 而植物油中仅橄榄油和牛油果油检出有 C16:1, 红棕榈油中检出有 C14:0, 但含量较低; 同时, 所有动物油和人体脂肪在 20—20.5 min 处均未出现堆峰现象, 而火麻油、胡麻油、红花籽油、苏籽油、大豆油、菜籽油等则出现了堆峰现象。另外, 动物油中饱和脂肪酸的含量相对较高, 植物油中检出的不饱和脂肪酸种类较多。

3 结论

本研究利用 GC-MS 法对生活中常见的 18 种植物油、8 种动物油及公安实践中收集的 5 个人体脂肪共计 107 个样品进行检验, 提取其特征组分及含量进行比较, 发现动物油和人体脂肪与植物油可依据是否检出 C14:0 和 C16:1 加以区分。同时, 根据检出的脂肪酸成分及其含量, 可实现植物油、动物油种属内的进一步鉴别, 通过对 5 个人体脂肪样品的成分分析, 初步认为同一个体不同部位的人体脂肪及同一性别不同年龄的人体脂肪组成均无明显差异, 通过比较常见动物油和人体脂肪的检出成分, 发现可依据检出的 C14:0 和 4 个 C18:2 同分异构体的含量将其加以鉴别, 检验结果可为公安实践中未知油脂的检验提供方法支撑, 为油脂种类的鉴别提供判断依据。

参考文献 (References)

- [1] 王芳, 王艳华, 侯俊财. 芝麻油中掺加大豆油鉴别方法的研究 [J]. 中国粮油学报, 2020, 35(2): 147-151, 158.
WANG F, WANG Y H, HOU J C. The analytical methods of identification of soybean oil in fake sesame oil [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2020, 35(2): 147-151, 158 (in Chinese).
- [2] 李文廷, 刘玲, 夏加恩, 等. 分子印迹固相萃取-高效液相色谱法的优化及在测定植物油中苯并 (a) 芘含量的应用 [J]. 粮油食品科技, 2023, 31(1): 150-157.
LI W T, LIU L, XIA J E, et al. Optimization of molecularly imprinted solid phase extraction-high performance liquid chromatography and its application in determination of benzo(a) pyrene in vegetable oil [J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2023, 31(1): 150-157 (in Chinese).
- [3] 赵琴, 胡艺凡, 许静, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱快速检测食用油和地沟油中辣椒素和二氢辣椒素 [J]. 分析科学学报, 2014, 30(6): 777-782.
ZHAO Q, HU Y F, XU J, et al. Fast determination of capsaicin and dihydrocapsaicin in edible and illegal cooking oils by combination of solid phase extraction and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Science, 2014, 30(6): 777-782 (in Chinese).
- [4] 何文绚, 方润, 李艳霞, 等. 快速测定植物油胆固醇含量在地沟油筛查中的应用 [J]. 分析化学, 2015, 43(3): 394-398.
HE W X, FANG R, LI Y X, et al. Determination of cholesterol content in vegetable oil for rapid screening waste oil [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(3): 394-398 (in Chinese).
- [5] 唐桂红, 陈华龙, 江伟玲, 等. 检测烷基苯磺酸鉴别地沟油的免疫层析方法研究 [J]. 广州化工, 2022, 50(17): 91-93, 96.
TANG G H, CHEN H L, JIANG W L, et al. Development of immunochromatographic assay of alkylbenzene sulfonic acid for identifying gutter oil [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(17): 91-93, 96 (in Chinese).
- [6] 史晓凡, 周欣欣, 王磊, 等. 高效液相色谱-蒸发光散射法分析人和动物油脂种属 [J]. 中国法医学杂志, 2013, 28(2): 116-118.
SHI X F, ZHOU X X, WANG L, et al. Analysis of human fat and animal fats by HPLC with evaporative light-scatter detector [J]. Chinese Journal of Forensic Medicine, 2013, 28(2): 116-118 (in Chinese).
- [7] 王岩, 秦向铭. 红外光谱法识别动物油脂及人体脂肪 [J]. 中国刑警学院学报, 2013(4): 59-60.
WANG Y, QIN X M. Identification of animal fat and human fat by infrared spectroscopy [J]. Journal of National Police University of China, 2013(4): 59-60 (in Chinese).
- [8] 时秋娜, 刘占芳, 朱军, 等. 常见植物油的全二维气相色谱-质谱法检验 [J]. 环境化学, 2017, 36(1): 204-206.
SHI Q N, LIU Z F, ZHU J, et al. Determination of common vegetable oils by full two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 204-206 (in Chinese).