

掺假留兰香原油的鉴别

张 祥 孙 政

(安徽进出口商品检验局 合肥 230061)

杜韶岗

(安徽省机械设备进出口公司 合肥 230001)

Identification of the Adulterated Spearmint Crude Oil

Zhang Xiang Sun Zheng

(Anhui Import & Export Commodity Inspection Bureau, Hefei 230061)

Du Shaogang

(Anhui Machinery & Equipment I/E Corp, Hefei 230001)

Abstract

This paper introduces several methods with some simple equipments and common reagents to distinguish adulterated spearmint crude oil which mixed with animal oils, vegetable oils, mineral oils, water soluble substances and other materials.

Key words: Solubility Acetone Non-volatile matter Salt solution pH value GC.

摘 要

本文介绍了几种方法,利用简单设备、常用试剂对掺有动物油、植物油、矿物油、水溶性物质和其它掺假物的留兰香原油进行鉴别。

关键词: 丙酮 溶解度 不挥发物 盐水 pH 值 气相色谱

留兰香别名绿薄荷,系薄荷属唇形科,多年生宿根草本植物,原产于欧洲,如今在我国安徽省的池州地区和河南省的商丘地区均有较大面积的种植。将留兰香的茎与叶经水蒸汽蒸馏后可得到留兰香原油,原油经分馏后除去部份萜烯类化合物,可按需要调配出含酮量分别为60%、65%、80%等不同规格的精油,留兰香精油为我国的传统出口商品,年出口量约200吨,

它广泛用于牙膏、口香糖、食品添加剂、口腔卫生用品、调味香料和驱风药物中,是一种重要的天然香料油。由于其价值高,留兰香原油的掺假问题一直困扰着加工厂和经营单位,不仅给他们带来经济上的损失,还严重影响了出口产品的质量,如何改变这一状况,是摆在我们香料工作者面前的一个重要课题。根据多年来检验工作的实践,我们认为,要想提高留兰香精油的质

量,关键还是要在基层收购时把好原油质量关。下面介绍的几种方法,可利用简单设备、常用试剂在较短时间内,对常见掺假油进行鉴别,能有效杜绝掺假现象,现分别介绍如下:

一、感官评价

正常留兰香原油为略带淡黄色的澄清液体,油的底部无明水和机械杂质,如有应予以扣除,颜色偏深则意味着可能存放时间较长,这种油在加工时损耗较大。原油的香气直接影响着油的质量,可通过头香和基香来进行评价:打开容器口所闻到的香味便是头香,头香应为留兰香的特有清滋香、清甜柔和稍有青草的香气,不能有薄荷的凉气暴露,否则就可能混杂有薄荷,用这种原油加工出的精油将会因香气不纯而导致质量不合格,因此必须严格控制。如果原油中掺有煤油、汽油、松节油等气味较重的物质,则在头香中都会有所暴露,细心鉴别便可发现。基香的快速评定方法如下:将待测原油滴几滴于手掌心,双手快速摩擦使得大部份油受热挥发掉,此时掌心残留的香气便为基香,正常原油的基香为持久的柔和的花香状甜香气,品质较差的原油在基香中带有煤油味或刺鼻的辣味,掺有柴油、机油等高沸点物质的假油在基香中香气均有所暴露。

二、丙酮溶解度试验

该方法主要用于鉴别掺有动物油(猪油、牛油等)、植物油(菜油、黄豆油等)、矿物油(液体石蜡、柴油、机油、变压器油等)的留兰香油。其原理为:留兰香油易溶于无水丙酮而微溶于水,在80%的丙酮水溶液中具有溶解度,而动、植、矿物油难溶于80%的丙酮水溶液,所以掺假原油可以用丙酮溶解度试验来鉴定。具体方法为:用移液管准确吸取1ml油样于试管中,用10ml具刻度移液管缓缓加入80%丙酮水溶液于油样中,每次加入少量并不断振荡试管使二者混合均匀,当溶液开始澄清时记下所用丙酮溶液的毫升数(精确至0.1ml)。溶液开始澄清时所需80%丙酮水溶液的毫升数即为该试样的丙酮溶解度,正常油样室温时约在3—6ml之间澄清,掺有动、植、矿物油的留兰香油,丙酮

溶解度试验均不会出现澄清,而是溶液象米汤一样浑浊,其浑浊程度随所掺假物浓度增大而增大。也可以通过滴加试验进行鉴别:在一试管中加入约5ml的80%丙酮水溶液,再逐滴加入油样,并不断摇动试管,正常油样在20滴之内溶液呈澄清状态,掺假油样在1至5滴左右溶液变混浊。至于被掺物的进一步定性可通过不挥发物试验和皂化试验来确定。本试验的检出最低浓度视不同掺假物而有所不同,一般为0.5—2%。

配制1000ml的80%(V/V)丙酮水溶液时,需加入800ml无水丙酮于1000ml容量瓶中,再加蒸馏水稀释至刻度。在配制前应当对丙酮的纯度进行核实,20℃时无水丙酮的相对密度为0.790—0.793。

三、不挥发物试验

该方法主要用于鉴别留兰香原油中是否掺有矿物油、动物油、植物油等不挥发性油。其原理为:留兰香油是挥发性油,能在沸水浴上被蒸发掉,而以上掺假物为不挥发性油,不能在沸水浴上被蒸发,而作为残留物留在表面皿中,以残留物的多少来确定是否掺假以及掺假程度;由于留兰香油的主要成分为香芹酮,在受热时不稳定易产生树脂状聚合物,因此油样在测试前必须进行去酮处理。试验方法如下:取油样10ml进行含酮量测定^[1],测试完后用吸管吸取醛瓶上层油样(去酮油样)于分液漏斗中,用10ml蒸馏水洗涤油样,注意不要剧烈摇晃,以免油样乳化;弃去漏斗下层水溶液,将油样转移至一50ml三角烧瓶中,称取油样2g(精确到0.0002g)于已经烘干至恒重的表面皿中,置沸水浴上加热,待油样挥发完毕后,将表面皿移至干燥器内冷却,1小时后称重,所得重量减去表面皿重量,即为不挥发物重量。

不挥发物百分含量(X)按下式计算:

$$X = \frac{M1}{MO} \times \frac{V1}{V} \times 100\%$$

式中:M1——不挥发物的质量,g;

MO——去酮油样的质量,g;

V——酮含量测定的油样体积,ml

V1——酮含量测定后剩余油的体积, ml。

按以上方法操作, 正常油样不挥发物 0.5% 以下, 陈油的不挥发物为 1%—2% 左右, 颜色深的陈油往往不挥发物偏高。由于不挥发物试验使得掺假物被浓缩在表面皿上, 故基本上可以对被掺物为何物定性。该方法对于鉴别疑难掺假油, 尤其是不能被气相色谱法鉴定的高沸点掺假物油样特别有效。整个试验约需 3—4 小时。

四、皂化试验

该方法主要用于鉴别留兰香原油中是否掺有动物油、植物油等物质。其原理为: 动物油、植物油为脂类化合物, 在碱性溶液中会发生皂化反应而生成碳链脂肪酸盐, 其表面活性较强, 利用它的易起泡特性很易被鉴别。试验方法如下: 在一 250ml 的磨口锥形瓶内加入 5ml 待测油样, 25ml 的 5% 氢氧化钾 95% 乙醇溶液 (重量百分比), 连接空气冷凝管, 置沸水浴中加热十分钟, 取下稍冷后加入 25ml 蒸馏水, 晃动后看是否有皂化物产生 (起泡现象)。

五、盐水溶解试验

该方法主要用于鉴别掺有酒精、丙酮等水溶性物质的留兰香原油。其原理为: 留兰香油微溶于水而易溶于酒精 (丙酮), 酒精 (丙酮) 易溶于水, 因此掺假油中的酒精 (丙酮) 可被水洗掉, 试验过程中原油体积的减少量就是酒精 (丙酮) 的掺入量, 使用盐水是为了进一步减少原油在水中的溶解度。试验方法如下: 用 10ml 移液管准确移取 10ml 待测油样于具 0—10ml 刻度的 150ml 醛瓶中, 加入 80ml 饱和食盐水溶液, 摇动醛瓶使得油水充分混合, 待其混合后再加入饱和食盐水使得油层上升至瓶颈刻度处, 如有油珠粘附瓶壁, 可轻敲瓶壁使油珠上升, 或将瓶颈置于双手掌心快速旋转使油珠脱离瓶壁, 待油层上升至瓶颈刻度处后便可读取油层的毫升数, 计算出减少的体积百分数, 另取不含水溶性物质的正常原油同以上操作进行空白试验, 体积减少的百分数为空白值, 被测油样中的酒精 (丙酮) 体积百分含量便为样品的体积减少百分

数减去空白值。该方法具有操作简单、成本低廉、结果可靠等优点, 据我们了解, 在留兰香产地发现的原油掺假方法中最常见的便是兑进一定比例的酒精和留兰香头油 (其价格很低, 为苧烯) 到正常原油中, 这种油用中性亚硫酸钠法测试出的酮含量并不低, 外观和香气上与正常油的差别也不大, 因此具有很大的欺骗性。使用盐水溶解试验可有效制止这种掺假现象的发生。由于在原油中掺入酒精 (丙酮) 后既增加了原油的重量, 又使得总酮含量测试结果增加, 因此在扣杂时应从含量和重量上同时扣除。

本实验精度为 1%。

六、pH 值和碳化试验

该方法主要用于鉴别掺有硫酸的留兰香油。其原理为: 硫酸与留兰香油能以一定比例互溶, 二者的色泽也很接近, 因此在外观上不易被发现, 硫酸为酸性物质, 通过 pH 值的测试试验方法如下: 在试管中加入 1ml 的待测样品和等体积蒸馏水, 晃动试管使油水充分混合, 待油水分离后再用广范 pH 试纸 (pH 值测试范围为 1—14) 对底部水溶液进行测试, 正常油样的 pH 值范围为 5—7, 掺有硫酸的油样 pH 值小于 2。还可以通过碳化试验对掺假油样作进一步鉴定: 点燃酒精灯, 滴一滴待测油样到白纸上, 将白纸的油迹部分放到酒精灯火焰上方一定距离内小心加热, 正常油很快挥发掉, 掺假油由于浓硫酸的脱水作用, 会在纸上形成黑色的碳化痕迹; 再取油样约 3ml 至一干燥试管中, 用试管夹夹紧试管, 置酒精灯火焰上方小心加热, 正常油样颜色不会变化, 掺假油由于浓硫酸的碳化作用而使得油样变黑。这种掺假油的危害性极大, 因为在加热蒸馏时, 浓硫酸具有催化作用, 会引起留兰香油的聚合反应, 导致蒸馏釜内油品聚合后报废, 如果聚合反应太激烈, 甚至会引起爆炸。96 年在某香料厂就发生过类似的事, 厂方在验收时未发现油内掺有硫酸, 而直接送至精馏塔釜内蒸馏, 在加热的过程中釜内发生了剧烈的聚合反应而大量放热, 留兰香油暴沸冲击塔体造成精馏塔剧烈摇动, 塔体随时都有倒塌的危险, 当时因及时发现立即采取措施

才避免了一起事故的发生,但已造成了严重的损失。

七、关于气相色谱分析

目前对付掺假留兰香油的最有效方法还是气相色谱法,可有效鉴别出常见低沸点掺假物,但在测试中有两个问题需引起注意,一是对掺假物含量的测定,最好用外标法,不要用不加校正因子的峰面积归一化法,这是因为掺假物的分子结构与留兰香油中大部份化合物的分子结构差异较大,检测器对它们的响应灵敏度不同,会导致归一化法的测试数据与真实结果相差很大,例如对乙醇含量的测定,使用氢火焰检测器时,归一化法的色谱数据甚至比真实结果要低一倍以上(指重量百分比)。二是对掺有高沸点物质的留兰香油,由于出峰不完全,会导致归一化法处理的结果中香芹酮含量要偏高很多,因此色谱法的测试结果要与化学法对照后才有实际意义。

结束语

曾在八十年代中期,留兰香的 801 品种在安徽的池州地区、安庆地区推广成功,在此之前,江苏省和安徽省已有大叶和小叶留兰香种植,安徽留兰香原油的年产量最高曾达到四百多吨,有“北种薄荷、南种留兰香”的提法,在安徽形成了以长江为界,阜阳地区专种薄荷,池州和安庆地区只种留兰香的局面,这对保证品种不被杂交退化起到了很大作用,桐城县受独特的气候影响,加上品种优良无混种现象,所产的

油被公认为是中国最好的油,其原油含酮量均为 60% 以上。因为安徽产品香气纯正无异味,所以外商也指名要货。九十年代初期河南商丘地区的虞城、商丘、永城等几个县也纷纷进行留兰香的种植,但当地农民也种植薄荷,由于薄荷和留兰香为同属科植物,混种时会通过花粉而互相杂交,所以二者不能混种,但由于对这一问题认识不足,种植时处理较好的仅是“庄前庄后”的概念,处理不好的就只有“一垅之隔”了,结果导致两种植物被互相混杂,加上多年来不更换种根,所以现在品种是普遍退化,表现在原油品质上就是含酮量降低、油的香气变差了。留兰香油价格的大起大落导致掺假现象时有发生,造成了中国留兰香油在国际市场上品质不被认可,其售价远低于美国的苏格兰留兰香油。为了改变以上状况,我们认为,首先应从品种上进行改进,推广优良品种,其次要大力推广掺假油的快速鉴别法,据我们了解,很多工厂对原油进厂的验收仅仅是凭总酮含量、旋光度进行结算,对加工过程中出现问题的油往往是束手无策,以致经常造成损失;最主要的是,要避免盲目种植,以免造成品种退化,单产降低,油质变差而影响农民利益。

参考文献

- 1 SN/T 0735. 10—1997《出口芳香油、单离和合成香料 醛和酮的测定 中性亚硫酸钠法》
- 2 GB11534—89《留兰香油》

陕西省宝鸡市姜谭路33号 721008 美摄部 沙 驼



陕西省宝鸡市姜谭路33号 721008

美摄部 沙 驼