

杨昌彪,张运依,李占彬,等. 菜籽油中主要脂肪酸成分的检测分析[J]. 江苏农业科学,2015,43(11):392-395.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.11.123

菜籽油中主要脂肪酸成分的检测分析

杨昌彪¹, 张运依¹, 李占彬², 李荣华², 谢峰², 徐睿¹, 罗明¹, 包娜²

(1. 贵州省流通环节食品安全检验中心, 贵州贵阳 550002; 2. 贵州省分析测试研究院, 贵州贵阳 550002)

摘要:建立 SP-2560 脂肪酸专用柱和 ZB-WAXplus 毛细管柱对菜籽油中主要脂肪酸成分分析的气相色谱法。对来源及品牌商标不同的 60 个菜籽油(其中低芥酸菜籽油 41 个,高芥酸菜籽油 19 个)样品进行主要脂肪酸含量的检测分析,总合格率为 58%,其中低芥酸和高芥酸菜籽油中合格率分别为 66% 和 58%,并总结出在质量不合格的菜籽油中大豆油是主要掺假种类之一,为食用油的健康管理提供一定的技术参考。

关键词:脂肪酸;气相色谱法;菜籽油;大豆油

中图分类号: TS227 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)11-0392-04

食用油与人们的生活息息相关,近年来食用油的质量和安全性问题日益受到关注,虽然相关部门一直在监管,但长期存在的地沟油风波始终延续不断。由于相关的法律体系不完善以及受利益驱使,不法经营者将生产、销售地沟油以及掺假廉价油作为一种获取高额利润的手段,不仅影响到食用油的营养品质,同时还会严重影响到消费者的健康安全。

目前劣质食用油的卫生指标经检测基本都是合格的,因此须从成分组成、气味光谱图特征等方面对其进行检测,分析找出其与优质油的差别。吴惠勤等利用 SPME/GC-MS 技术对油脂中内源及外源物质的微量成分的存在进行分析以确定样品是否为地沟油,首次建立 SPME/GC-MS 鉴别地沟油的新方法^[1-3]。周永生等建立了固相萃取-气质色谱-质谱联

用检测地沟油中的胆固醇,检出限达 0.02 mg/L^[4]。刘玲玲等用近红外光谱技术找出地沟油与食用油光谱的波数差别,为后续的地沟油光谱分析提供了相应的参考^[5]。金静等用内标法测定油脂中十一烷酸与 13-甲基十四烷酸的含量,以推定食用油中是否掺假,方法检出限分别达到 0.070、0.006 mg/kg^[6]。许秀丽等建立了分析油脂样品中 37 种脂肪酸含量的气相色谱-质谱检测方法,对卫生部 2 次盲样进行判定,阳性准确率分别为 100%、95%,阴性准确率分别为 100%、90%^[7]。黄韬睿等建立了采用气相色谱对食用油中肉豆蔻酸含量的检测以鉴别地沟油及食用油的方法^[8]。

本研究通过采用不同毛细管柱对不同来源的菜籽油进行脂肪酸含量检测,分析不同方法对检测结果的影响,对不合格菜籽油从脂肪酸主要成分含量的变化分析其可能掺假的方式,为执法部门对食用油监管及保障消费者健康安全提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

气相色谱仪:Agilent 6890N, FID 检测器;SP-2560 毛细

Natural Products, 2005, 68(6):931-934.

[13] Trusheva B, Popova M, Naydenski H, et al. New polyisoprenylated benzophenones from Venezuelan propolis[J]. Fitoterapia, 2004, 75(7/8):683-689.

[14] Huang W J, Huang C H, Wu C L, et al. Propolin G, a prenylflavanone, isolated from Taiwanese propolis, induces caspase-dependent apoptosis in brain cancer cells[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(18):7366-7376.

[15] Kumazawa Shigenori, Nakamura J, Murase M, et al. Plant origin of Okinawan propolis: honeybee behavior observation and phytochemical analysis[J]. Naturwissenschaften, 2008, 95(8):781-786.

[16] Usia T, Banskota A H, Tezuka Y, et al. Constituents of Chinese propolis and their antiproliferative activities[J]. Journal of Natural Products, 2002, 65(5):673-676.

[17] 曹炜,符军放,索志荣,等. 蜂胶与杨树芽提取物成分的比较研究[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(7):162-166.

[18] J H Langenheim. Plant resins: chemistry, evolution, ecology, and ethnobotany[M]. Portland, Cambridge: Timber Press, 2003: 427-432.

[19] 罗照明. 中国蜂胶中多酚类化合物的研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2013.

[20] 徐纬英. 杨树[M]. 哈尔滨:黑龙江人民出版社, 1988: 108-120.

[21] 李洁. 杨树栽培与逆境生理[M]. 北京:中国林业出版社, 2010: 35-42.

[22] 范文, 伊爱芹, 陈媛梅. 杨树芽和芽胶中化学成分的分析[J]. 林业科技开发, 2009, 23(1):32-35.

[23] 刘文国, 张旭东, 黄玲玲, 等. 我国杨树生理生态研究进展[J]. 世界林业研究, 2010, 23(1):50-55.

[24] 罗照明, 胡浩, 张红城. 北京地区市售蜂胶软胶囊质量研究报告[C]//2013年全国蜂产品市场信息交流会暨中国(浦东)蜂业博览会论文集·上海, 2013: 250-258.

管柱 100 m × 0.25 mm × 0.20 μm, 色谱科; ZB - WAXplus 毛细管柱 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 菲罗门; 旋涡混合器: XW - 80A, 江苏省常州诺基仪器有限公司。

1.2 试剂及材料

37 种脂肪酸甲酯混标; 异辛烷 (色谱纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 硫酸氢钠 (优级纯, 上海安谱科学仪器有限公司); 氢氧化钠 (分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 甲醇 (色谱纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 菜籽油, 购于超市、小作坊或送检。

1.3 仪器条件

1.3.1 SP - 2560 毛细管柱检测条件 进样口温度: 230 °C; 检测器温度: 250 °C; 柱流量: 1.0 mL/min; 分流比: 80 : 1; 柱温梯度: 140 °C (5 min), 2.5 °C/min 升到 240 °C (25 min)。

1.3.2 ZB - WAXplus 毛细管柱检测条件 进样口温度: 230 °C; 检测器温度: 250 °C; 柱流量: 3.0 mL/min; 分流比: 50 : 1; 柱温梯度: 60 °C (2 min), 13 °C/min 升到 150 °C, 2 °C/min 升到 240 °C (3 min)。

1.4 试验步骤

(1) 37 种脂肪酸甲酯直接上机检测, 作为不同种脂肪酸的定性标准。

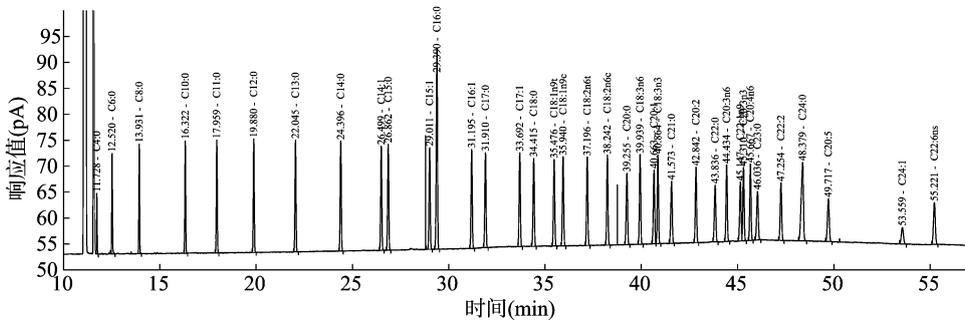


图1 使用 SP-2560 柱检测标准物质的色谱

2.2 SP - 2560 毛细管柱检测分析的主要脂肪酸色谱图

从图 2 可以看出, 此脂肪酸专用柱能对目标物有很好的分离效果, 保证结果定性的准确性, 用于假阳性样品的复检分

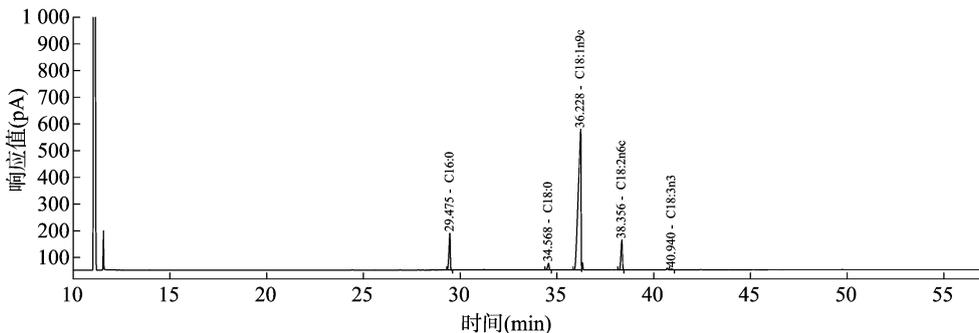


图2 使用 SP-2560 柱检测样品的色谱

2.3 ZB - WAXplus 毛细管柱检测分析的 37 种脂肪酸图谱

从图 3 可以看出, 此方法检测样品的时间较 SP - 2560 而言所需时间较短, 在 40 min 内就可以完成, 分离效果较好, 对大批量样品的检测能节约时间。但此条件只检测出 36 个峰, 主要是因为 19.655 min 时 C18 : 1n9t 和 C18 : 1n9c 重合在一起。在对多种植物油中脂肪酸组分检测后发现, C18 : 1n9t

(2) 方法按照国标 GB/T 17376—2008《动植物油脂脂肪酸的制备》中第 5 章“酯交换法”进行处理。称样品 60 mg, 加 4 mL 异辛烷溶解样品并摇匀, 涡旋振荡 1 min, 加入 200 μL 氢氧化钠甲醇溶液, 猛烈振荡 30 s 后静置至澄清, 加入 1 g 硫酸氢钠猛烈振荡中和和强氧化钠, 待沉淀后取上清液过膜, 待上机分析。

(3) 按“1.3”节仪器条件进行上机检测, 用百分比法进行数据处理分析。

2 结果与分析

2.1 SP - 2560 毛细管柱检测分析的 37 种脂肪酸图谱

从图 1 可以看出, 样品检测所需时间较长, 接近 60 min 才能检测完 1 个样品, 但分离效果好。在检测过程中, 发现同样的条件下 SP - 2560 柱子使用一段时间后保留时间会向后推移, 最后指标 C22 : 6ns 出峰时间接近 70 min, 且 C22 : 1n9 和 C20 : 3n3 这 2 个指标分不开并作 1 个峰, 所以在检测分析过程中如果这 2 个指标分离不好且指标 C22 : 1n9 (芥酸) 组分含量大于 3% 时, 须同其他柱子比对或优化方法分开这 2 个指标, 保证高芥酸和低芥酸菜籽油分界线划分准确以确保产品质量判定的准确。

离是必不可少的有力助手, 但长时间使用后分析样品时间较长, 不易于批量样品的检测分析。

含量很低或是未检出, 不影响 C18 : 1n9c 的定性分析, 所以在此时间的峰可作为 C18 : 1n9c 目标物的定性峰。但针对特殊样品必须具体问题具体分析, 用其他的柱子如 SP - 2560 毛细管柱进行二者分离以保证结果的准确性。

2.4 ZB - WAXplus 毛细管柱检测分析的主要脂肪酸色谱图

从图 4 可以看出, 由于 C18 : 1n9c 含量较高, 同 C18 : 0

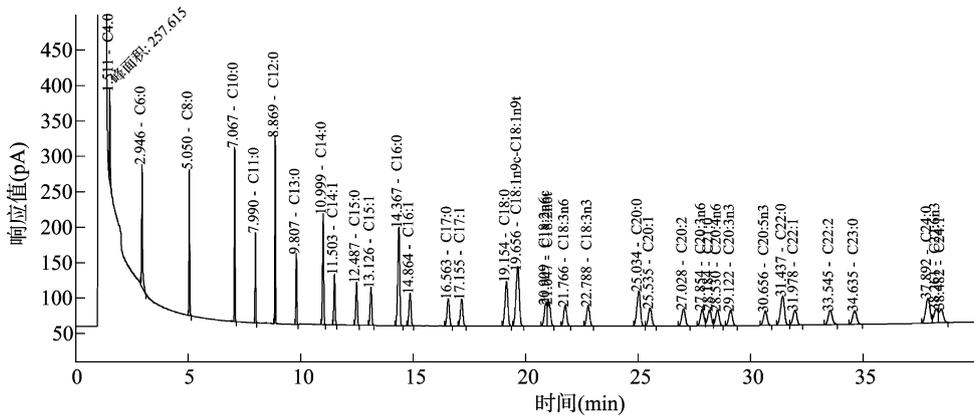


图3 使用 ZB-WAXplus 柱检测标准物质的色谱

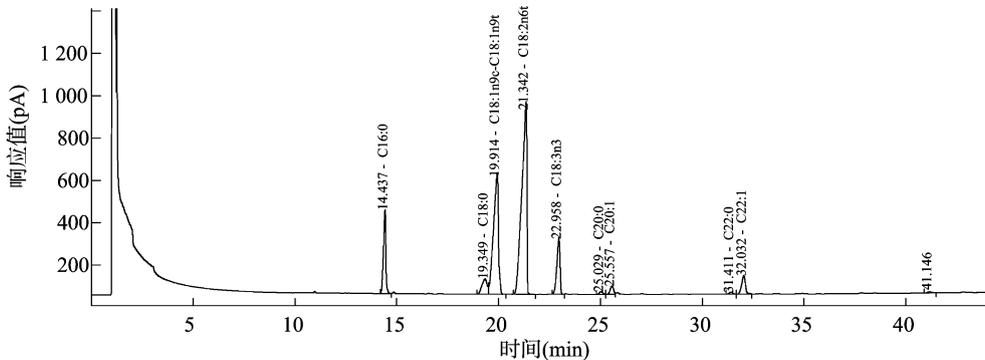


图4 使用 ZB-WAXplus 柱检测样品的色谱

分离效果较差,但不影响二者的准确定性,同时由于 ZB - WAXplus 柱子对芥酸 C22 : 1 的分离效果较好,为确认样品是否为高芥酸或者低芥酸菜籽油提高了准确性。

2.5 菜籽油检测过程中的质量监控

为了保证试验结果的准确性,在试验过程中用质控样进行质量监控,检测结果见表 1。

表 1 菜籽油质控标准值与检测值对比

脂肪酸	菜籽油质控标准值(%)	不确定度 (%)	菜籽油质控实测值(%)	
			I	II
C16:0	8.90	0.8	8.7	8.8
C18:0	2.80	0.2	2.9	2.9
C18:1	22.30	1.0	21.5	21.7
C18:2	40.10	2.2	39.7	39.9
C18:3	9.20	0.8	10.0	9.9
C20:0	0.50	0.1	0.6	0.6
C20:1	5.1	0.4	4.8	4.9
C22:1	10.00	1.6	10.0	9.7

从表 1 可以看出,2 次试验结果值都在不确定度的偏差范围之类,在检测过程中带上质控样一起处理,这样保证了试验结果的准确性。

2.6 一般菜籽油脂肪酸主要成分含量

试验通过对来源及商标品牌不同的 60 个菜籽油(低芥酸 41 个,高芥酸 19 个)样品主要脂肪酸中棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸和芥酸指标进行检测,低芥酸和高芥酸菜籽油指标成分含量分别见表 2 和表 3。

对于一个菜籽油样品中脂肪酸的主要组成判定取决于芥

酸的含量,范围在 ND ~ 3% 间就按低芥酸来判定,芥酸含量在 3% ~ 60% 间时按高芥酸进行判定,所以芥酸含量的准确测定对判断该样品质量是否合格起主要决定作用。

按照国家标准 GB 1536—2004《菜籽油》中对低芥酸菜籽油脂肪酸主要组成的判定:棕榈酸 2.5% ~ 7%,硬脂酸 0.8% ~ 3%,油酸 51% ~ 70%,亚油酸 15% ~ 30%,亚麻酸 5% ~ 14%,芥酸 0 ~ 3%。表 2 中 41 个均为低芥酸菜籽油,其脂肪酸主要组成可按低芥酸菜籽油指标含量进行判定,其中合格的为 1 ~ 27 号,不合格的为 28 ~ 41 号,合格率为 66%。用表 2 数据对不合格的样品指标进行分析,结果发现,28 ~ 32 号样品相对于质量合格的样品指标而言,棕榈酸、硬脂酸、亚油酸含量均有一定上升,油酸含量均呈下降趋势。用正常大豆油指标相对比分析,此 5 个样品可能添加了一定量的大豆油。大豆油主要脂肪酸指标含量范围分别是:棕榈酸 8% ~ 13.5%,硬脂酸 2.5% ~ 5.4%,亚油酸 49.8% ~ 59%。此含量均比菜籽油含量高,添加一定量就能提升菜籽油这 3 个指标含量,同样的大豆油油酸含量范围为 17.7% ~ 28%,比菜籽油油酸 51% ~ 70% 低,所以添加大豆油到菜籽油中其油酸含量必定下降。而 33 ~ 41 号组分含量虽不合格但变化无规律,可能是地沟油或调和油。

对高芥酸菜籽油脂肪酸主要组成的判定:棕榈酸 1.5% ~ 6%;硬脂酸 0.5% ~ 3.1%,油酸 8% ~ 60%,亚油酸 11% ~ 23%,亚麻酸 5% ~ 13%,芥酸 3% ~ 60%。表 3 中 19 个均为高芥酸菜籽油,其中合格的为 1 ~ 11 号,不合格的为 12 ~ 19 号,合格率为 58%。从表 3 中可以看出,高芥酸菜籽油中不合格样品指标主要集中在棕榈酸和亚油酸,硬脂酸指

表2 低芥酸菜籽油的主要脂肪酸含量

编号	脂肪酸含量(%)					
	棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	芥酸
1	5.0	2.1	58.1	21.2	8.9	1.0
2	4.1	1.2	56.2	18.9	8.3	2.4
3	3.7	0.8	59.9	17.0	7.2	0.3
4	4.5	1.8	58.0	19.1	5.9	1.7
5	4.2	2.0	59.9	18.9	6.5	0.4
6	4.3	2.0	62.6	19.0	5.9	0.6
7	4.5	2.1	58.6	19.5	7.9	3.0
8	5.9	2.6	51.1	29.4	7.2	0.6
9	4.4	1.9	55.6	19.5	6.9	2.6
10	3.9	1.7	58.4	19.8	6.0	0.0
11	4.8	2.2	52.5	22.8	7.1	2.1
12	4.0	1.9	60.4	18.4	6.3	0.4
13	4.8	2.1	56.7	21.7	8.9	0.3
14	4.0	2.0	60.7	18.6	8.4	0.3
15	3.9	1.9	61.3	18.4	8.6	0.0
16	4.3	1.9	56.8	18.6	9.5	1.0
17	4.2	1.9	60.1	18.4	8.4	0.5
18	4.1	2.0	59.6	19.0	9.2	0.4
19	4.2	1.9	59.9	18.3	6.5	0.5
20	5.2	2.3	54.6	22.6	6.2	0
21	5.2	2.3	54.6	22.7	6.3	0
22	4.0	2.0	60.9	18.0	6.0	0.4
23	4.4	1.9	58.4	19.0	6.6	1.2
24	5.5	2.4	52.7	25.6	6.2	0.3
25	6.9	2.0	54.1	22.7	5.0	0
26	4.1	1.9	61.0	18.6	6.6	0
27	4.7	2.1	60.6	21.4	7.7	0
28	13.3	3.4	24.4	50.6	6.7	0
29	9.8	4.3	22.6	49.2	5.1	2.0
30	10.0	4.2	24.0	47.5	8.2	2.4
31	12.0	3.8	26.1	49.8	6.2	0
32	10.4	4.1	26.3	49.9	5.3	0
33	8.2	3.2	41.3	37.2	7.2	0
34	11.9	2.4	35.8	38.3	5.7	1.0
35	12.0	2.4	38.4	38.3	5.3	0
36	9.0	3.1	41.4	35.8	7.8	1.9
37	10.4	2.1	51.9	22.1	6.3	0.5
38	8.0	3.4	35.5	39.0	5.5	1.0
39	7.2	2.8	42.8	34.8	5.9	0.2
40	9.7	2.6	45.5	30.5	5.7	0
41	7.5	3.2	41.3	25.6	5.7	0

标稍微偏高。同理,出于成本考虑,不法生产商可能向高芥酸菜籽油中添加部分大豆油,从而使不合格的8个高芥酸菜籽油的棕榈酸和亚油酸指标明显提升,硬脂酸含量也有增大的趋势。其他3个指标油酸、亚麻酸、芥酸添加大豆油后结果无大变化,主要是高芥酸菜籽油中油酸的含量范围较大,为8%~60%,大豆油此指标含量包含在此范围间,且这2种植物油亚麻酸的含量相近,再者大豆油的芥酸含量为0~0.3%,所以添加大豆油后这3个指标无明显的变化。

表3 高芥酸菜籽油主要脂肪酸含量

编号	脂肪酸含量(%)					
	棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	芥酸
1	5.7	2.6	40.6	22.8	3.2	13.5
2	4.2	1.9	54.3	19.1	5.4	5.1
3	4.7	2.3	41.7	22.0	7.5	10.4
4	4.4	2.2	49.2	21.1	8.0	5.1
5	2.3	0.9	8.5	14.0	9.6	31.8
6	3.0	1.4	27.1	12.2	11.5	32.7
7	4.9	2.0	43.2	20.9	9.2	11.2
8	4.3	2.0	53.8	19.6	6.2	5.1
9	3.5	1.6	30.8	14.0	10.7	26.6
10	3.9	1.9	54.6	17.7	7.2	5.8
11	3.8	1.8	53.4	17.5	7.5	6.5
12	9.8	2.4	32.5	29.1	6.6	6.9
13	8.2	3.6	31.6	37.3	6.7	5.2
14	7.4	3.2	37.4	34.8	1.6	3.6
15	7.1	2.9	32.8	36.1	6.2	6.3
16	8.2	3.3	24.6	38.8	5.7	11.0
17	7.0	2.7	32.4	31.6	5.3	10.4
18	7.3	2.8	28.8	34.8	2.5	11.1
19	7.5	2.7	46.0	30.2	5.8	3.8

3 结论

建立 SP-2560 和 ZB-WAXplus 毛细管柱对菜籽油中主要脂肪酸成分分析的方法,并分析2种柱子在检测中存在的问题及互补应用。同时对60个菜籽油进行分析,了解现在食用油的一个产品质量安全概况,并对不合格的菜籽油进行分析,得出廉价便宜的大豆油主要是生产商掺假的主要种类。此方法为食用油产品质量的安全监管提供了一定的参考。

参考文献:

- [1] 吴惠勤,黄晓兰,陈江韩,等. SPME/GC-MS 鉴别地沟油新方法[J]. 分析测试学报,2012,31(1):1-6.
- [2] 吴惠勤,黄晓兰,林晓珊,等. SPME/GC-MS 鉴别地沟油新方法(II)[J]. 分析测试学报,2012,31(4):365-372.
- [3] 吴惠勤,黄晓兰,林晓珊,等. SPME/GC-MS 鉴别地沟油新方法(III)[J]. 分析测试学报,2013,32(11):1277-1282.
- [4] 周永生,罗士平,孔泳,等. 固相萃取-气相色谱-质谱联用检测地沟油中胆固醇[J]. 色谱,2012,30(2):207-210.
- [5] 刘玲玲,武彦文,欧阳杰,等. 利用红外光谱技术快速分析食用油与地沟油[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(11):103-104.
- [6] 金静,陈吉平,田玉增,等. 内标法测定甘油酯上的十一烷酸和13-甲基十四烷酸及其在非正常油脂掺伪识别中的应用[J]. 色谱,2013,31(6):556-560.
- [7] 许秀丽,任荷玲,李娜,等. 气相色谱-质谱法测定脂肪酸组成鉴别地沟油的方法研究[J]. 检验检疫学刊,2012,22(4):32-35.
- [8] 黄韬睿,王鑫. 通过气相色谱法分析脂肪酸组成鉴别地沟油的方法研究[J]. 生命科学仪器,2013,2(增刊1):12-15.