

气相色谱法测定调和油中 18 种脂肪酸

王延华*, 范荣波, 周霞, 殷兰兰
(青岛农业大学 海都学院, 烟台 265200)

摘要: **目的** 建立气相色谱法测定调和油中 18 种脂肪酸的方法。**方法** 样品经过氢氧化钾甲醇溶液甲酯化, 采用毛细管色谱柱(100 mm×0.25 mm, 0.2 μm)和程序升温模式进行测定, 检测器温度为 280 °C。**结果** 18 种脂肪酸的线性关系良好($r>0.999$), 检出限为 0.0005~0.009 mg/kg, 回收率为 78.9%~99.1%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.768%~8.236%。**结论** 该方法快速、简单、回收率和精密度良好, 可用于调和油中脂肪酸的检测。

关键词: 调和油; 脂肪酸; 气相色谱法

Determination of 18 fatty acids in mixed oil by gas chromatography

WANG Yan-Hua*, FAN Rong-Bo, ZHOU Xia, YIN Lan-Lan
(Haidu College, Qingdao Agricultural University, Yantai 265200, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 18 fatty acids in blending oil by gas chromatography. **Methods** The sample was esterified with potassium hydroxide methanol solution, and the capillary column (100 mm×0.25 mm, 0.2 μm) and temperature programmed mode were used. The detector was hydrogen flame ion detector at 280 °C. **Results** The linear relationship of 18 fatty acids was good($r>0.999$), the detection limits of 18 fatty acids were 0.0005–0.009 mg/kg, the recoveries were 78.9%–99.1%, relative standard deviations(RSD) were 0.768%–8.236%. **Conclusion** The method is rapid, simple, with good recovery and precision, and can be used for the determination of fatty acids in oil.

KEY WORDS: mixed oil; fatty acid; gas chromatography

0 引言

食用调和油是食用植物油的一种, 食用植物油的质量主要由其特征指标决定。任何植物籽仁加工成的食用植物油, 特征指标均在一个固定的范围之内, 超出范围就会影响它的质量^[1]。调和油中各单组分油的种类及含量是食品安全的重要组成, 快速定量分析食用植物调和油中单组分油含量具有重要意义^[2]。目前脂肪酸的分析方法主要为甲酯化气相色谱法^[3-6], 气相色谱法在植物油鉴定中得到

了广泛的应用并表现出良好的性能, 因此成为应用最广的检测食用油脂脂肪酸组成和含量的方法之一^[7-10]。目前, 国家标准方法采用 GB 5009168—2016《食品安全国家标准食品中脂肪酸的测定》^[11]作为指导性标准。本研究对样品前处理方法进行改进, 使前处理方法更为简便, 和国标前处理方法相比提高了工作效率, 同时在进样量和分流比条件上进行了优化和探讨, 采用毛细管气相色谱法同时测定了调和油中 18 种脂肪酸的含量, 为大批量调和油中脂肪酸的测定提供了一定的科学依据。

基金项目: 基于应用型人才培养的食品营养学课程的教学改革项目(JY201916)

Fund: Supported by the Teaching Reform Project of Food Nutrition Course Based on Applied Talents training (JY201916)

*通信作者: 王延华, 硕士, 讲师, 主要研究方向为食品营养与检测。E-mail: 120222149@qq.com

*Corresponding author: WANG Yan-Hua, Master, Lecturer, Haidu College, Qingdao Agricultural University, Yantai 265200, China. E-mail: 120222149@qq.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

石油醚、丙酮、乙醚、氢氧化钾、无水硫酸钠(分析纯, 国药集团); 甲醇、异辛烷、正庚烷(色谱纯, 德国默克公司)。

1.2 仪器与设备

ME204E 电子分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司); 4890 气相色谱仪、GC-6890A 型氢火焰离子检测器、KQ-400KDE 型高功率数控超声波清洗器、GH-300 氢气发生器、GA-2009 空气发生器(滕州鲁南分析仪器有限公司)。

18 种脂肪酸标准品(豆蔻酸、棕榈酸、棕榈一烯酸、十七烷酸、十七碳一烯酸、硬脂酸、油酸 n9、油酸 n11、亚油酸、亚麻酸、花生酸、花生一烯酸、花生二烯酸、山萘酸、芥酸、二十二碳二烯酸、木焦油酸、二十四碳一烯酸)[分析纯, 生工生物工程(上海)股份有限公司]。

1.3 实验方法

1.3.1 色谱条件

毛细管色谱柱: 聚二氰丙基硅氧烷强极性固定相(100 m×0.25 mm, 0.2 μm);

进样器温度: 270 °C, 检测器温度: 280 °C。程序升温: 初始温度 100 °C 保持 30 min 后, 升到 180 °C, 10 °C/min 保持 6 min 后, 升到 200 °C, 1 °C/min 保持 20 min, 升到 230 °C, 4 °C/min 保持 10.5 min; 载气: 氮气; 分流比: 44:1(V/V); 进样体积: 2 μL。

1.3.2 标准曲线

混合脂肪酸甲酯标准溶液 18 种配制浓度为 10、50、100、150、200 μg/mL 的混合标准溶液, 按照色谱条件进行检测, 根据峰面积和对应的浓度分别制作标准曲线。

1.3.3 样品处理

取 2~3 滴样品至具塞试管中。用自动移液枪准确加入

2 mL 石油醚溶解试剂。再准确移入 2 mL 氢氧化钾甲醇溶液, 盖上玻璃塞涡旋 30 s, 加入足够的水, 静置 30 min。将上层液移入自动进样器自动进样瓶中待测。

2 结果与分析

2.1 标准样品色谱条件的选择

气相色谱法属于多组分分离实验, 色谱柱、分流比、进样体积等是分离效果的关键参数。进样体积为定量时, 分流比决定了进样量, 从而影响分离度和响应值。分流比一定时, 进样体积影响出峰效果。为了在满足响应值和分离度的要求同时兼顾组份被最大程度的检出。实验对比了分流比为 30:1、44:1、100:1(V/V)和进样量为 1、2 μL 的 18 种脂肪酸标准品的分离效果, 结果表明: 分流比为 44:1, 进样量为 2 μL 的检测条件脂肪酸组份分离效果好, 在此条件下检测所得 18 种脂肪酸标准样品的色谱图如图 1 所示。

2.2 线性关系与检出限

将配制好的 18 种标准溶液上机检测, 以相应的峰面积 Y 为纵坐标、标准溶液的浓度 $X(\text{mg}/\text{kg})$ 为横坐标作标准曲线, 计算回归方程和相关系数见表 1。由表 1 可知, 相关系数 r 大于 0.999, 线性关系良好。检出限为 0.0005~0.009 mg/kg, 满足检测的要求。

2.3 加标回收实验

将空白油样品中加入不同浓度的混合标准溶液, 并对每个添加水平做 6 个重复的平行样品, 按照样品测定前处理的方法和上机步骤进行实验。方法的回收率和精密度见表 2。从表 2 可以看出, 18 种脂肪酸的平均回收率为 78.9%~99.1%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.768%~8.236%, 回收率和精密度良好, 说明本方法是准确的, 适用于调和油样品中脂肪酸的检测。

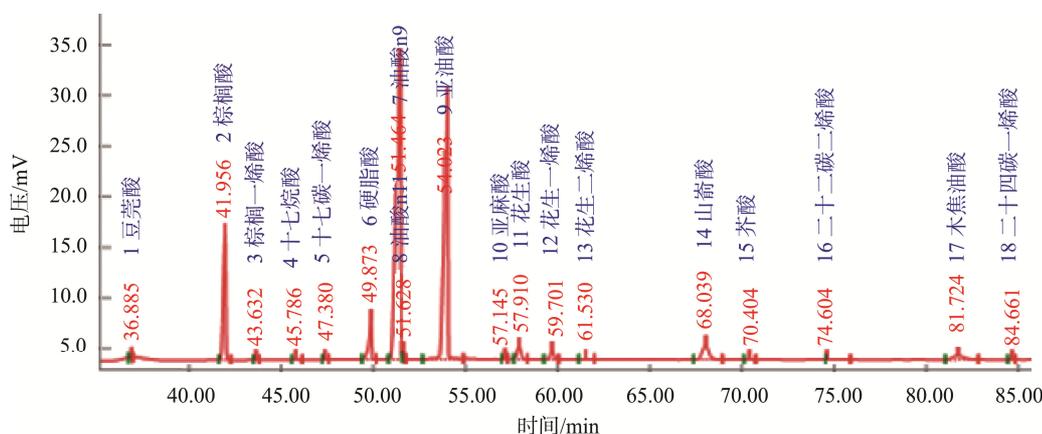


图 1 18 种脂肪酸标准样品的色谱图

Fig.1 Chromatogram of 18 fatty acid standard samples

表1 18种脂肪酸的相关系数和检出限

Table 1 Correlation factors and check-out limits of 18 fatty acid

脂肪酸	线性方程	相关系数 r	检出限 /(mg/kg)
豆蔻酸	$Y=1.86130X-12.3456$	0.9996	0.009
棕榈酸	$Y=1.7130X-10.7533$	0.9994	0.0005
棕榈一烯酸	$Y=1.6307X-3.0289$	0.9995	0.0006
十七烷酸	$Y=1.1121X-2.0542$	0.9994	0.0008
十七碳一烯酸	$Y=1.6915X-2.5177$	0.9995	0.0008
硬脂酸	$Y=1.7510X-9.6704$	0.9993	0.0006
油酸 n9	$Y=1.6959X-2.7227$	0.9994	0.0006
油酸 n11	$Y=1.7390X-5.0003$	0.9994	0.0006
亚油酸	$Y=1.5839X-2.5040$	0.9995	0.0008
亚麻酸	$Y=1.4720X-1.3391$	0.9996	0.0010
花生酸	$Y=1.7279X-2.2311$	0.9994	0.0007
花生一烯酸	$Y=1.5848X-2.0746$	0.9995	0.0008
花生二烯酸	$Y=1.9562X-3.259$	0.9992	0.0010
山嵛酸	$Y=1.7219X-11.7398$	0.9990	0.0006
芥酸	$Y=1.6679X-3.3062$	0.9996	0.0006
二十二碳二烯酸	$Y=1.7802X-5.0135$	0.9994	0.0007
木焦油酸	$Y=1.7591X-8.0505$	0.9994	0.0006
二十四碳一烯酸	$Y=1.9560X-2.4596$	0.9994	0.0085

表2 方法的回收率和精密度实验($n=6$)Table 2 Recovery and relative standard deviation in sample ($n=6$)

名称	回收率/%	相对标准偏差/%
豆蔻酸	84.5	7.912
棕榈酸	93.1	3.073
棕榈一烯酸	94.7	4.870
十七烷酸	99.1	3.821
十七碳一烯酸	97.0	2.395
硬脂酸	89.2	6.245
油酸 n9	95.3	3.467
油酸 n11	91.3	0.768
亚油酸	85.9	2.696
亚麻酸	82.1	3.563
花生酸	88.2	2.786
花生一烯酸	85.2	3.311
花生二烯酸	88.0	1.816
山嵛酸	89.1	2.136
芥酸	91.2	6.231
二十二碳二烯酸	89.2	5.369
木焦油酸	78.9	8.236
二十四碳一烯酸	92.4	4.923

2.4 实际样品测定

在上述色谱条件下将脂肪酸标准测定液及试样测定液移至上机瓶中,设定自动进样器序列对市售3种不同品牌的调和油进行了测定,具体结果见表3。由表3可知:3种样品均不含有豆蔻酸,主要脂肪酸组成为不饱和脂肪酸,其中有作为人体“必要脂肪酸”的亚油酸和 α -亚麻酸比例比较高,样品1和样品2高达45%以上,样品3含量偏低。相关研究^[12-15]表明亚油酸和 α -亚麻酸可改善心脑血管疾病,还可降血压、降血脂,防止动脉粥样硬化,对人体健康十分有益处。

表3 3种调和油中各主要脂肪酸含量(%)

Table 3 Content of the main fatty acids of 3 kinds of mixed oil (%)

脂肪酸种类	样品1	样品2	样品3
豆蔻酸	/	/	/
棕榈酸	0.0568	0.0509	0.0717
棕榈一烯酸	3.8203	3.4720	2.0776
十七烷酸	0.0430	0.0931	0.5083
十七碳一烯酸	/	0.3730	0.2355
硬脂酸	0.0730	0.0431	0.2083
油酸 n9	42.0633	45.0501	72.70
油酸 n11	0.3503	0.3730	0.2356
亚油酸	48.0822	45.2600	17.1003
亚麻酸	3.3428	3.1985	2.7662
花生酸	0.0630	0.0831	0.3083
花生一烯酸	0.0872	0.023	0.0400
花生二烯酸	/	/	/
山嵛酸	1.5926	1.5981	1.9992
芥酸	0.0230	0.0211	0.083
二十二碳二烯酸	0.0315	/	0.569
木焦油酸	0.0658	0.0254	0.258
二十四碳一烯酸	/	0.5981	0.6992

注:/代表未检出。

3 结论

本研究建立了一种快速、简便可同时测定调和油中18种脂肪酸含量的气相色谱法。结果表明调和油中含有较高人体必须的脂肪酸,因此具有较高的营养及健康价值。本方法的相关系数 r 大于0.999,线性关系良好,平均回收

率为78.9%~99.1%,检出限为0.0005~0.009 mg/kg,实验结果表明该方法重复性好、检出限低、准确度高。本研究方法比国标方法快速、简便,可为调和油的质量控制提供一定的科学依据。

参考文献

- [1] 龙作亮. 食用植物油与食用调和油问题探讨和建议[J]. 食品安全导刊, 2020, (6): 55.
LONG ZL. Discussion and suggestion on edible vegetable oil and edible blended oil [J]. Chin Food Saf Magaz, 2020, (6): 55.
- [2] 张菊华, 卞建明, 刘伟, 等. 食用植物调和油中单组分油含量检测技术研究进展[J]. 湖南农业科学, 2017, (3): 109-112.
ZHANG JH, BIAN JM, LIU W, *et al.* Research progress of single component oil content detection technology in edible vegetable blend oil [J]. Hunan Agric Sci, 2017, (3): 109-112.
- [3] 吴卫国, 刘焯. 脂肪酸应用于气相色谱法检测食品的分析进展[J]. 科技经济导刊, 2018, 26(32): 167.
WU WL, LIU Y. Analysis progress of fatty acids in the determination of food by gas chromatography [J]. J Sci Technol Econ, 2018, 26(32): 167.
- [4] 邓红莲, 徐小作. 利用气相色谱法检测食品中反式脂肪酸含量[J]. 临床和实验医学杂志, 2009, 8(7): 25-27
DENG HL, XU XZ. Determination of trans fatty acids in foods by gas chromatography [J]. J Clin Experi Med, 2009, 8(7): 25-27.
- [5] 柯润辉, 尹子波, 张英, 等. 气相色谱法测定焙烤食品中反式脂肪酸含量[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(12): 165-168.
KE RH, YIN ZB, ZHANG Y, *et al.* Determination of trans fatty acids in baked food by gas chromatography [J]. Food Res Dev, 2010, 31(12): 165-168.
- [6] 解永磊, 秦松岩, 王昕彤, 等. 气相色谱测定挥发性脂肪酸的条件优化[J]. 广东农业科学, 2014, 41(23): 98-101.
XIE YL, QIN SY, WANG XT, *et al.* Optimization of determination conditions of volatile fatty acids by gas chromatography [J]. Guangdong Agric Sci, 2014, 41(23): 98-101.
- [7] 郑畅, 杨涓, 周琦, 等. 高油酸花生油与普通油酸花生油的脂肪酸、微量成分含量和氧化稳定性[J]. 中国油脂, 2014, (11): 40-43.
ZHENG C, YANG M, ZHOU Q, *et al.* Fatty acid, trace component content and oxidative stability of high oleic acid peanut oil and common oleic acid peanut oil [J]. China Oils Fats, 2014, (11): 40-43.
- [8] 杨标斌, 吴华媛. 气相色谱质谱联用仪测定芝麻油中脂肪酸组成的方法研究[J]. 江西化工, 2020, 5: 98-101
YANG BB, WU HY. Determination of fatty acid composition in sesame oil by gas chromatography mass spectrometry [J]. Jiangxi Chem Ind, 2020, 5: 98-101.
- [9] 吴立平, 曾辉, 孙咏梅, 等. 凝胶净化结合高效液相色谱-蒸发光散射检测器测定食用油脂中胆固醇含量[J]. 中国油脂, 2018, 43(6): 9871-9873.
WU LP, CENG H, SUN YM, *et al.* Gel cleanup combined with high performance liquid chromatography evaporative light scattering detector (ELSD) was used to determine the cholesterol content in edible oils and fats [J]. China Oils Fats, 2018, 43(6): 9871-9873.
- [10] 娄婷婷, 赵婷, 王伟, 等. 植物油中脂肪酸组成的 GC-MS 分析[J]. 食品研究与开发, 2014, (21): 123-126.
LOU TT, ZHAO T, WANG W, *et al.* Analysis of fatty acid composition in vegetable oil by GC-MS [J]. Food Res Dev, 2014, (21): 123-126.
- [11] GB 5009168—2016 食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定[S].
GB 5009168—2016 National food safety standards-Determination of fatty acids in food [S].
- [12] 李斌, 裴立群, 宋少芳, 等. 气相色谱法分析植物油中的脂肪酸[J]. 分析试验室, 2014, (5): 193-196.
LI B, QIU LQ, SONG SF, *et al.* Analysis of fatty acids in vegetable oil by gas chromatography [J]. Anal Lab, 2014, (5): 193-196.
- [13] 戚登斐, 张润光, 韩海涛, 等. 核桃油中亚油酸分离纯化技术研究及其降血脂功能评价[J]. 中国油脂, 2019, 44(2): 104-108.
QI DF, ZHANG RG, HAN HT, *et al.* Separation and purification of linoleic acid from walnut oil and evaluation of its hypolipidemic function [J]. China Oils Fats, 2019, 44(2): 104-108.
- [14] 田福忠, 彭勇, 周天华, 等. α -亚麻酸在疾病治疗中的研究进展[J]. 农业与技术, 2019, 39(17): 23-26.
TIAN FZ, PENG Y, ZHOU TH, *et al.* Research progress of α -linolenic acid in disease treatment [J]. Agric Technol, 2019, 39(17): 23-26.
- [15] 李梓铭, 李爱红, 余佳荣, 等. 不同色谱柱对37种脂肪酸甲酯的分离条件优化及分离效果比较[J]. 食品工业科技, 2017, 38(24): 53-57.
LI ZM, LI AH, SHE JR, *et al.* Optimization of separation conditions and comparison of separation effects of 37 fatty acid methyl esters on different chromatographic columns [J]. Food Ind Sci Technol, 2017, 38(24): 53-57.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介

王延华, 硕士, 讲师, 主要研究方向为食品营养与检测。

E-mail: 120222149@qq.com