几种常见植物油中主要醛类物质含量随温度的 变化规律研究

任丽君1, 王建玲2, 徐 楠3, 姚 军3*

(1. 新疆昌吉职业技术学院, 昌吉 831100; 2. 新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院, 乌鲁木齐 830004; 3. 新疆医科大学药学院, 乌鲁木齐 830011)

摘 要:目的 建立气相色谱-质谱联用技术(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)测定常用 5 种植物油中主要醛类物质含量的分析方法,探究植物油中主要醛类物质含量随温度变化的规律,同时测定 5 种植物油的不饱和度。**方法** 采用碘值法测定了 5 种植物油的不饱和度,利用 GC-MS 法测定植物油中主要醛类物质丙烯醛、己醛、庚醛的含量,并研究其随温度变化的情况。**结果** 5 种植物油的碘值由大到小依次为红花籽油、菜籽油、棉籽油、葵花籽油、大豆油,随着温度升高,植物油中主要醛类物质的含量逐渐增多,以丙烯醛的含量最高。**结论** 本方法操作简便,灵敏度较高,适用于植物油中醛类物质的含量测定。在植物油加热过程中,应尽可能缩短加热时间、控制加热温度,以减少醛类物质的牛成。

关键词: 植物油; 醛类物质; 含量变化; 气相色谱-质谱联用法; 碘值

Study on the changing law of main aldehydes content with temperature in several kinds of common vegetable oils

REN Li-Jun¹, WANG Jian-Ling², XU Nan³, YAO Jun^{3*}

(1. Changji Vocational and Technical College, Changji 831100, China; 2. Xinjiang Uygur Autonomous Region Product Quality Supervision and Inspection Institute, Urumqi 830004, China; 3. College of Pharmacy, Xinjiang Medical University, Urumqi 830011, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of main aldehydes content in 5 vegetable oils by gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS), explore the rule of the content of main aldehydes in vegetable oil changing with temperature, and determine the unsaturation degree of 5 vegetable oils. Methods The unsaturation degree of fatty acids in vegetable oils was determined by the iodine value method. The content of acrolein, hexanal, heptaldehyde in vegetable oils were measured by GC-MS. Their changing laws with temperature were also researched. Results The iodine value of 5 kinds of vegetable oils from big to small was safflower oil, rapeseed oil, cottonseed oil, sunflower oil, soybean oil. With the increase of temperature, the content of main aldehydes in vegetable oil increased gradually. The highest content was acrolein. Conclusion This method is simple and sensitive, which is suitable for determination of aldehydes content in vegetable oils. The heating time of vegetable oil should be shortened as much as possible to control the heating temperature so as to reduce the generation of aldehydes.

KEY WORDS: vegetable oil; aldehydes; content variation; gas chromatography-mass spectrometry; iodine value

^{*}通讯作者:姚军,博士,教授,主要研究方向为药品食品质量标准研究。E-mail: xydyaojun@163.com

^{*}Corresponding author: YAO Jun, Ph.D, Professor, College of Pharmacy, Xinjiang Medical University, Urumqi 830011, China. E-mail: xydyaojun@163.com

1 引言

食用油是人们日常生活中的重要消费品,其安全性也越来越受到全社会的关注。食用油有植物油和动物油 2大类,与动物油相比,植物油中含有更多的不饱和脂肪酸和人体必需脂肪酸,如亚油酸、α-亚麻酸、花生四烯酸等,营养价值更高,因而受到广大消费者的青睐^[1,2],但也正因植物油不饱和度更大,使其更易氧化,特别是在高温条件下,食用油脂会发生一系列复杂的化学变化,产生许多有害人体健康的物质^[3-5]。研究表明,烹调油烟至少含有 200多种化学成分,主要有烷烃、烯烃、醛、酮、脂肪酸等化合物,其中植物油的二级氧化产物醛类物质占有相当的比例^[6],这些氧化产物对人具有全身毒性,神经毒性,细胞毒性以及基因毒性等,可能导致癌症、心脏疾病以及痴呆等多种病症^[2]。

气相色谱-质谱联用色谱仪(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)因其选择性好、分离效能高、灵敏度高、样品用量小等特性而被广泛用于食物油及易挥发性物质的分离及检测^[7-14]。马媛媛等^[15]借助 GC-MS 确定北柴胡挥发油中的成分,并进行正己醛和正庚醛的限值测定。王凯雄等^[6]用 GC-MS 分析确定居民家中烹调油烟冷凝物中含有己醛、庚醛、辛醛、壬醛、2-辛烯醛、2-十一烯醛、9,17-十八二烯醛、2-辛基环丙基辛醛等 13 种醛。中国传统的烹饪方法中,通常将油温加热至 150~180 ℃,且少有文献对比不同品种食用油中不饱和脂肪酸的含量以及其高温氧化产物醛类物质随温度的变化情况。本实验将采用GC-MS 研究不饱和脂肪酸高温氧化产生的主要醛类物质丙烯醛、己醛、庚醛的含量及其随温度变化的规律,明确烹饪过程中这几种食物油所产生的主要醛类化合物的含量,以期为居民合理膳食提供一定的参考依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Quattro-MicroG 气相色谱-质谱联用仪(美国珀金埃尔默有限公司); FA3204C 电子分析天平(上海精密科学仪器有限公司); XH-D 涡旋混合器(上海汗诺仪器有限公司); DL-1 电子万用炉(北京市永光明医疗仪器厂); FA1104N型分析天平(上海菁海仪器有限公司)。

冰醋酸(优级纯,天津市富宇精细化工有限公司); 韦氏试剂(分析纯,上海源叶科技有限公司); 环己烷(分析纯上海试四赫维化工); 丙烯醛对照品、己醛对照品、庚醛对照品(含量≥99.0%,美国 SIGMA-ALDRICH 公司); 甲醇(优级纯,天津市富宇精细化工有限公司)。

大豆油、葵花籽油、红花籽油、棉籽油、菜籽油样品 均购自乌鲁木齐市爱家超市。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液的制备

淀粉溶液: 精密称定1g可溶性淀粉置6mL蒸馏水中混匀,加入200mL沸水,煮沸3min,冷却待用。

KI 溶液: 精密称定 10 g KI 粉末, 溶于 100 mL 蒸馏水中。

对照品溶液: 精密称取丙烯醛、己醛、庚醛对照品各60.0、10.0、5.0 mg, 分别置于 10 mL 容量瓶, 加甲醇溶液定容至刻度, 摇匀, 得质量浓度为 6.0、1.0、0.50 mg/mL的丙烯醛、己醛、庚醛对照品储备液。分别精密吸取上述对照品储备液丙烯醛 2 mL、己醛 1 mL、庚醛 1 mL,置于100 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 即得丙烯醛、己醛、庚醛对照品浓度分别为 60、10、5 μg/mL 的混合对照品溶液, 待逐级稀释使用。

2.2.2 植物油样品不饱和度的测定

精密称取大豆油、葵花籽油、红花籽油、棉籽油、菜籽油各 0.13 g 置 500 mL 锥形瓶,加人 20 mL 环己烷和冰醋酸的混合溶液(环己烷:冰醋酸=1:1, V:V)及 25 mL 韦氏试剂后置于暗处 1 h。再加入 20 mL KI 溶液,摇匀,用10.1037 mol/L硫代硫酸钠滴定至碘的黄色消失,加淀粉溶液继续滴定,至蓝色刚好消失。

2.2.3 植物油样品主要醛类化合物的测定

量取大豆油、葵花籽油、红花籽油、棉籽油、菜籽油各 200 mL, 倒入烧杯, 用电子万用炉加热, 分别加热 0、1、3、5、7 min, 记录温度。精密量取加热不同时间且冷却至室温的油样各 2 mL, 置于 10 mL 离心管, 加人 1 mL 甲醇, 在 2000 r/min 转速下震摇 5 min, 静置, 分层, 取上清液 0.5 mL, 得供试品溶液, 过 0.22 μm 滤膜, 分别按"2.2.5"项下色谱条件测定。

2.2.4 标准曲线的建立

精密量取"2.2.1"项下混合对照品溶液 1.0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0 mL 加入 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,得丙烯醛质量浓度分别为 0.6、3.0、6.0、9.0、15.0 µg/mL; 己醛质量浓度分别为 0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 µg/mL;庚醛质量浓度分别为 0.05、0.25、0.5、0.75、1.0、1.25 µg/mL 的混合标准溶液,按"2.2.5"项下色谱条件进行测定。

2.2.5 GC-MS 分析条件

色谱柱: Agilent HP-5(30 m×0.32 mm, 0.5 μ m); GC 升温程序: 起始温度 35 °C, 5 °C/min 升到 50 °C保持 0 min, 5 °C/min 升到 100 °C保持 2 min, 10 °C/min 升到 150 °C保持 2 min, 15 °C/min 升到 180 °C保持 1 min; 气化室温度 250 °C; 载气: 氦气,分流比: 1/5; 进样量: 1 μ L。质谱条件: 离子源温度 200 °C; 电子电离能: 70 eV; 扫描范围 20~650 Da; 倍增器电压: 1 kV。

2.3 数据处理

本实验数据分析及图标制作均采用 origin8.0 软件。

3 结果与分析

3.1 不饱和度的测定

取葵花籽油、红花籽油、菜籽油、大豆油及棉籽油按 "2.2.2"项下方法测定其不饱和度, 每种油样平行测定 3 次, 结果见表 1。碘值由大至小依次为红花籽油、菜籽油、棉 籽油、葵花籽油、大豆油。碘值是表示油脂不饱和度的指 标,也就说明植物油不饱和度的顺序为红花籽油>菜籽油 >棉籽油>葵花籽油>大豆油。下面将以5种植物油中不 饱和度最大的红花籽油为对象, 进行方法学的建立。

表 1 植物油样品不饱和度测定 Table 1 Determination of vegetable oil sample unsaturation

样品	碘值					
	X_1	X_2	X_3	\overline{X}		
葵花籽油	112.0	111.5	112.0	111.8		
红花籽油	140.5	141.0	141.0	140.8		
菜籽油	116.0	117.0	116.4	116.5		
大豆油	103.5	104.0	103.0	103.5		
棉籽油	113.5	114.5	114.0	114.0		

3.2 植物油加热温度随时间的变化

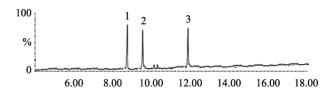
量取大豆油、葵花籽油、红花籽油、棉籽油、菜籽油 各 200 mL, 倒入烧杯, 用电子万用炉加热不同时间, 记录 温度, 具体加热时间及温度见表 2。

表 2 5 种油样加热时间及温度 Table 2 Heating time and temperature of 5 kinds of vegetable oils

种类	加热时间/min						
温度/℃	0	1	3	5	7		
葵花籽油	27	100	130	150	176		
棉籽油	27	120	150	180	218		
菜籽油	27	100	130	168	204		
大豆油	27	100	140	174	226		
红花油	27	100	140	150	174		

3.3 专属性实验

取"2.2.1"项下的混合对照品溶液,过微孔滤膜后按 "2.2.5"项下色谱条件测定,记录色谱图,如图 1 所示。结果 表明, 丙烯醛、己醛、庚醛相互之间无干扰, 该方法专属 性良好。



注:1: 丙烯醛;2: 己醛;3: 庚醛。

图 1 混合对照品的气质色谱图

Fig.1 Chromatogram of the mixed control temperament

3.4 线性方程及线性范围及检出限

以丙烯醛、己醛、庚醛的质量浓度 X 为横坐标, 其峰 面积 Y 为纵坐标做标准曲线并进行线性回归, 得丙烯醛的 回归方程为 Y=1091.2X+156658, r=0.9945; 己醛的回归方 程为 Y=181351X-1137830, r=0.9962; 庚醛的回归方程为 Y=26540X+15503, r=0.9925。实验结果表明, 丙烯醛、己醛、 庚醛分别在 0.6~15.0、0.1~2.5、0.05~1.25 μg/mL 的浓度范 围内线性关系良好。

以流动相的基线噪声与丙烯醛、己醛、庚醛对照品溶 液的相应信号进行比较,以3倍信噪比(S/N=3)所对应的丙 烯醛、己醛、庚醛浓度为检出限进行计算,3种醛类方法的 检出限分别为 0.5、0.6、0.5 mg/kg。定量限以 10 倍信噪比 (S/N=10)所对应的丙烯醛、己醛、庚醛浓度为检出限进行 计算,3种醛类方法的定量限分别为1.7、2.0、1.7 mg/kg。

3.5 精密度

取"2.2.1"项下制备的浓度分别为 6.0、1.0、0.5 μg/mL 的丙烯醛、己醛、庚醛对照品溶液混合溶液进样,按 "2.2.5"项下色谱条件测定各组分的峰面积, 丙烯醛、己 醛、庚醛峰面积的 RSD 分别为 1.2%、0.8%、1.6%, 说明 精密度良好。

3.6 稳定性

取"2.2.3"项下制备的红花籽油供试品溶液,于0、2、 4、8、16、24 h 进样, 按"2.2.5"项下色谱条件测定各组分 的峰面积, 丙烯醛、己醛、庚醛峰面积的 RSD(n=3)分别为 2.9%、3.4%、3.4%, 说明供试品溶液在 24 h 内稳定。

3.7 重复性实验

取"2.2.3"项下加热 2 min 时的红花籽油供试品溶液 3 份,按"2.2.5"项下色谱条件测定各组分的峰面积,丙烯醛、 己醛、庚醛峰面积的 RSD(n=3)分别为 1.9%、2.1%、1.3%, 说明该方法重复性好。

3.8 加样回收率

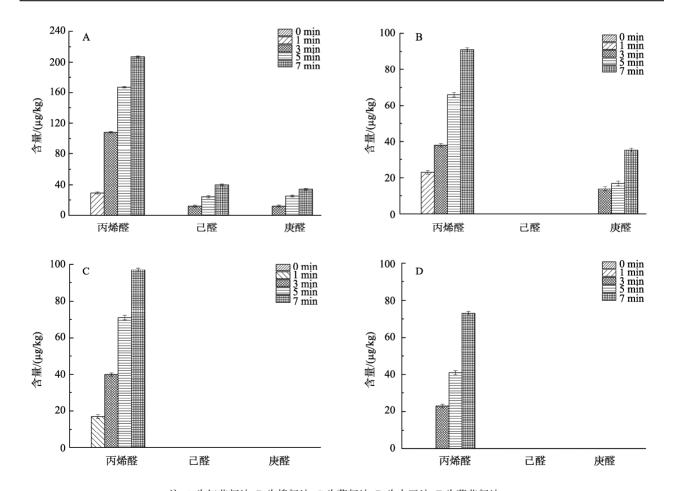
精密量取 10.00 mL 红花籽油 18 份作为空白基质, 通 过加标回收的方式考察方法的准确度。设定丙烯醛、己醛、 庚醛的低、中、高的添加水平,按"2.2.3"项下进行前处理, 分别按"2.2.5"项下色谱条件测定,结果见表3。

3.9 样品测定

取"2.2.3"项下制备的供试品溶液, 按"2.2.5"项下色谱 条件测定丙烯醛、己醛、庚醛的含量, 其结果见图 2。5种 植物油均检测出丙烯醛, 己醛存在于红花籽油和葵花籽油 中, 仅红花籽油和棉籽油检测出庚醛, 3 种醛检出量均随加 热时间的增长而逐渐增大。加热 7 min, 丙烯醛在红花籽 油、菜籽油、棉籽油、葵花籽油、大豆油的含量依次为207、 97、91、84、73 μg/kg, 说明植物油不饱和度越大, 在加热 过程中其丙烯醛的含量增加越多。若加热时间再加长,则 发现丙烯醛的含量反而减小,可能因为丙烯醛挥发性较强, 持续加热,油温过高,丙烯醛挥发性变大,在油中含量反 而减少。

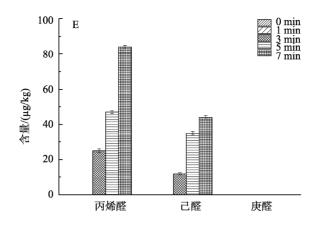
表 3 回收率和精密度实验结果(n=6) Table 3 Experiment results of recovery and precision(n=6)

化合物 ____ 添加水平/(μg/mL) 检测浓度/(μg/mL) 回收率/% RSD/% 丙烯醛 60 56.8 94.7 1.02 120 116.3 96.9 1.21 180 172.4 95.8 1.30 己醛 10 9.7 96.7 0.98 20 19.4 97.0 1.23 29.2 30 97.3 1.57 庚醛 5 4.7 94.0 1.34 10 9.4 94.0 1.81 15 14.2 94.7 1.92



注: A 为红花籽油; B 为棉籽油; C 为菜籽油; D 为大豆油; E 为葵花籽油。 图 2 不同植物油加热过程中 3 种醛类含量随加热时间的变化(n=3)

Fig.2 The change of three aldehydes in vegetable oils during heating time (n=3)



注: A 为红花籽油; B 为棉籽油; C 为菜籽油; D 为大豆油; E 为葵花籽油。 续图 2 不同植物油加热过程中 3 种醛类含量随加热时间的变化(n=3)

Fig.2 The change of three aldehydes in vegetable oils during heating time (n=3)

4 结 论

本文采用碘值法测定了居民常用 5 种植物油的不饱和度,不饱和度值由大到小依次为红花籽油、菜籽油、棉籽油、葵花籽油、大豆油。以不饱和度最大的红花籽油建立了 GC-MS 法测定植物油在加热过程产生的主要醛类物质丙烯醛、己醛、庚醛的含量的方法,研究了加热过程中这几种植物油所产生的主要醛类化合物的含量情况,并探讨了这 3 种醛类物质其随温度变化的规律。结果表明在一定温度下不饱和度大的植物油在加热过程中产生的 3 种醛类物质含量较高,且随加热时间的增长而逐渐增大。因此,在植物油加热过程中,尽可能控制加热温度,这样将会减少相应醛类物质含量,避免摄入 3 种醛类物质的过多摄入,有助于健康饮食。

参考文献

- [1] 徐婷婷,李静,阚丽娇,等. 不同脂肪酸组成的食用油热氧化稳定性研究[J]. 食品工业科技,2013,34(24):93-97.
 - Xu TT, Li J, Kan LJ, *et al.* The thermal oxidative stability of edible oils with different fatty acids pattern [J]. Sci Technol Food Ind, 2013, 34(24): 93–97
- [2] 高亚楠,王俊斌,王海凤,等. 食用油中香气成分的测定分析[J]. 食品研究与开发,2018,39(11): 106-109.
 - Gao YN, Wang JB, Wang HF, et al. Determination and analysis of aroma components in edible oil [J]. Food Res Dev, 2018, 39(11): 106–109.
- [3] Chung TY, Eiserich JP, Shibamoto T. Volatile compounds identified in headspace samples of peanut oil heated under temperatures ranging from 50 to 200 degrees C [J]. J Agric Food Chem, 1993, 41(9): 1467–1470.
- [4] 邹悦瑜,欧仕益.食品中丙烯醛形成、危害及控制研究进展[J].食品安全质量检测学报,2014,5(9):2717-2721.
 - Zou YY, Ou SY. Recent advances on the formation, hazardless and mitigation of acrolein in foods [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(9): 2717–2721.

- [5] 史纯珍,姜锡,姚志良,等. 烹饪油烟羰基化合物排放特征[J]. 环境工程学报,2015,9(3): 1376-1380.
 - Shi CZ, Jiang X, Yao ZL, *et al.* Carbonyl compounds emission characteristics in cooking fumes [J]. Chin J Environ Eng, 2015, 9(3): 1376–1380.
- [6] 王凯雄,朱杏冬,吴平谷. 烹调油烟冷凝物中某些醛类化合物的 GC/MS 分析及生成机制的研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2000, 26(1): 30-34.
 - Wang KK, Zhu XD, Wu PG. Gas chromatography/mass spectrometry analysis of some aldehydes in cooking-oil smoke condensate and their formation mechanism [J]. J Zhejiang Univ (Agric Life Sci Ed), 2000, 26(1): 30–34.
- [7] 张青龄,陈宜,黄建立. 顶空气相色谱/质谱法分析大豆油中正己醛含量[J]. 福建分析测试, 2013, 22(6): 14–16.
 - Zhang QL, Chen Y, Huang JL. Determination of hexanalin soybean oil by headspace GC/MS [J]. Fujian Anal Test, 2013, 22(6): 14–16.
- [8] 周玮婧, 江小明, 王澍. 静态顶空与顶空固相微萃取-气相色谱法测定 食用油中正己醛含量比较[J]. 食品工业科技, 2016, 37(19): 311-313, 319.
 - Zhou WJ, Jiang XM, Wang S. Comparison of determination of hexanal in edible oils by static headspace and headspace-SPME method [J]. Sci Technol Food Ind, 2016, 37(19): 311–313, 319.
- [9] 杨春英, 刘学铭, 王思远, 等. SPME-GC/MS 分析植物油挥发性风味成分[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(10): 127-134.
 - Yang CY, Liu XM, Wang SY, et al. Volatile flavor compounds in vegetable oils using GC chromatography-mass spectrometry combined with solid-phase microextract [J]. J Cere Oils Ass, 2015, 30(10): 127–134.
- [10] 李小凤,王超,汪勇,等. 固相微萃取-气相色谱-质谱法对比分析湘菜 类地沟油与市售植物油中的挥发性成分[J]. 现代食品科技, 2015, 31(3): 242-248, 265.
 - Li XF, Wang C, Wang Y, *et al.* Comparison of volatile components in commercial vegetable oils and gutter oils from Hunan cuisine [J]. Mod Food Sci Technol, 2015, 31(3): 242–248, 265.
- [11] 康翠欣, 宋雅东, 朱静璇, 等. HPLC 和 GC-MS/MS 测定食用油中 4 种 多环芳烃的方法比较[J]. 食品科技, 2018, 43(3): 294–299.
 - Kang CX, Song YD, Zhu JX, et al. Comparison of determination on four

polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils by HPLC and GC-MS/MS method [J]. Food Sci Technol, 2018, 43(3): 294–299.

- [12] 姬彦羽, 赵宏亮, 魏静, 等. 采用 HS-SPME-GC-MS 分析棕榈油热处理 过程中挥发性成分变化[J]. 中国油脂, 2017, 42(8): 22–27.
 - Ji YY, Zhao HL, Wei J, *et al.* Analysis of volatile components changes of palm oil in the heat treatment process by HS-SPME-GC-MS [J]. China Oils Fats, 2017, 42(8): 22–27.
- [13] 管方方, 雷小瑞, 何园缘, 等. 高温气相色谱-质谱法分析葵花籽油中的甘油三酯组成[J]. 上海应用技术学院学报(自然科学版), 2016, 16(3): 228-231.
 - Guan FF, Lei XR, He YY, *et al.* Identification of triglycerides in sunflower oil by high temperature gas chromatography–mass spectrometry [J]. J Shanghai Instit Technol (Nat Sci Ed), 2016,16(3): 228–231.
- [14] 李红, 屠大伟, 李根容, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术鉴别潲水油[J]. 分析试验室, 2010, 29(6): 61–65. Li H, Tu DW, Li GR, *et al.* Identification of hogwash oil by HP-SPME GC-MS [J]. Chin J Anal Lab, 2010, 29(6): 61–65.
- [15] 马媛媛, 华伟. 北柴胡挥发油的 GC-MS 分析及其多组分测定[J]. 中成药, 2013, 35(12): 2699–2702.

Ma YY, Hua W. Multiple components determination and GC-MS analysis of volatile oil from *Buplewri radix* [J]. Chin Tradit Patent Med, 2013, 35(12): 2699–2702.

(责任编辑: 武英华)

作者简介

任丽君,硕士,副教授,主要研究方向 为食品及药品检测方法研究。

E-mail: renlijun1018@163.com

姚 军, 博士, 教授, 主要研究方向为 药品质量标准研究。

E-mail: xydyaojun@163.com

 ϕ

"现代分析仪器在食品检测中的应用"专题征稿函

食品不仅是维持人体生命活动所必需的各种营养物质和能量的最主要来源,而且以其色、香、味、质地及口感给人们以愉悦的感官享受。随着食品工业和食品科学技术的不断发展,民众对食品品质和卫生要求也越来越高。因此,对食品质量的控制与安全保障尤为重要,而这在很大程度上依赖于先进的分析检测技术。现代仪器分析技术在生命科学、环境科学、材料科学等领域发挥着越来越重要的作用,在食品科学和食品安全领域同样有着不可替代的重要作用。

鉴于此,本刊特别策划了"现代分析仪器在食品检测中的应用"专题,主要围绕气相色谱、液相色谱、离子色谱、质谱、原子光谱、红外光谱、拉曼光谱、表面等离子共振等现代分析仪器在食品检测与质量安全控制领域的应用,阐述现代仪器的原理、特点、适用范围、优势与局限性,展示这些仪器技术在食品安全检测中的应用实例,本专题计划在 2019 年 5 月出版。

鉴于您在该领域的成就,**学报主编吴永宁研究员及学报编辑部**特别邀请您为本专题撰写稿件,以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述及研究论文均可,请在 2019 年 3 月 20 日前通过网站或 E-mail 投稿。 我们将快速处理并优先发表。

同时,希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。

谢谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com(注明专题文章)

E-mail: jfoodsq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部