

气相色谱-串联质谱法测定植物油中角鲨烯的含量

黎斌¹, 刘小羽¹, 俞璐萍¹, 刘亚楠¹, 王卢燕¹, 桑力青¹, 杨婷婷², 朱萌萌^{1*}

(1. 绿城农科检测技术有限公司, 杭州 310000;

2. 南京市产品质量监督检验院, 国家农副产品质量监督检验中心, 南京 210000)

摘要: **目的** 建立气相色谱-串联质谱(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定植物油中角鲨烯化合物的方法。**方法** 植物油样品经正己烷超声提取, 中性氧化铝固相萃取柱(Alumina-N)净化, 内标法定量。**结果** 采用优化后的条件, 角鲨烯在 0.01~0.64 mg/kg 的定量范围内, 线性关系良好, 相关系数在 0.99 以上。选取不同含量植物油样品(菜籽油、葵花籽油、花生油), 在样品添加角鲨烯化合物浓度为 10、100、200 mg/kg 时, 平均回收率为 91.5%~106%, 相对标准偏差小于 4.6%。在正常的光照和室温条件下, 角鲨烯在放置 1、3、5 d 后的浓度分别较 0 d 时降低了 14.8%、20.7%和 27.8%, 在放置 11、13、15 d 后的浓度较 0 d 时降低了 37.0%、39.0%和 40.5%。**结论** 该方法具有高效、快速、操作简单、实验成本低等优点, 可以满足实验室内植物油中角鲨烯的快速、高通量检测。

关键词: 角鲨烯; 净化; 稳定性; 气相色谱-串联质谱法

Determination of squalene in vegetable oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry

LI Bin¹, LIU Xiao-Yu¹, YU Lu-Ping¹, LIU Ya-Nan¹, WANG Lu-Yan¹, SANG Li-Qing¹,
YANG Ting-Ting², ZHU Meng-Meng^{1*}

(1. Greentown Agricultural Detection Technology Co., Ltd, Hangzhou 310000, China; 2. Nanjing Institute of Supervision & Testing on Product Quality, National Supervision and Testing Center for Agriculture and Byproduct, Nanjing 210000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of squalene compounds in vegetable oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** Samples of vegetable oil were extracted with hexane, and then a cleanup step using Alumina-N SPE cartridge was applied. The purified extract quantified by internal standard method. **Results** Under the optimized conditions, squalene had a good linear relationship in the quantitative range of 0.01–0.64 mg/kg, and the correlation coefficient was greater than 0.99. Selecting samples of vegetable oils with different contents (rapeseed oil, sunflower oil, peanut oil), when the concentration of squalene compound added to the samples was 10, 100, 200 mg/kg, the average recovery rates were 91.5%–106%, and the relative standard deviation was less than 4.6%. Under normal light and room temperature conditions, the concentrations of squalene after 1 d, 3 d, and 5 d were decreased by 14.8%, 20.7%, and 27.8% compared with 0 d, the concentrations of squalene after 11 d, 13 d, and 15 d were decreased by 37.0%, 39.0% and 40.5% compared with 0 d.

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1602800)

Fund: Supported by National Key R&D Program of China (2018YFC1602800)

*通讯作者: 朱萌萌, 硕士, 工程师, 主要研究方向为农产品、食品质量与安全。E-mail: zmmhope@foxmail.com

*Corresponding author: ZHU Meng-Meng, Master, Engineer, Greentown Agricultural Detection Technology Co., Ltd, 688 Bin'an Road, Binjiang District, Hangzhou 310000, China. E-mail: zmmhope@foxmail.com

Conclusion This method has the advantages of high efficiency, fast, simple operation and low experimental cost, and can meet the rapid and high-throughput detection of squalene in vegetable oil in the laboratory.

KEY WORDS: squalene; purification; stability; gas chromatography-tandem mass spectrometry

1 引言

角鲨烯(squalene), 又名鲨烯, 是由 6 个异戊二烯单位构成的链状三萜化合物, 其化学名为 2,6,10,15,19,23-六甲基-2,6,10,14,18,22-二十碳六烯, 分子式为 $C_{30}H_{50}$ 。角鲨烯最早于 1906 年由日本学者 Tsujimoto 在黑鲨鱼肝油中分离得到^[1], 也是人类动物组织中最早发现的烃类化合物。角鲨烯广泛存在于生物体中, 主要来源是深海鱼类, 是鲨鱼肝脏中的重要化学活性物质, 在鲨鱼肝油中含量高达 80% 以上。角鲨烯不仅存在于动物体内, 在植物中也有一定的分布, 在酵母、麦芽、菜籽、橄榄油中含量也较高^[2], 在橄榄油、棕榈油、米糠油和苋属植物种子油脂含量最高, 其中橄榄油中含量高达 1.16%。近年来研究表明, 角鲨烯在牡丹花蕊^[3]、蝉花^[4]、烤烟^[5]、白酒^[6]、人体表皮^[7]等样品中也有检出。由于角鲨烯是一种高度不饱和的直链三萜烯类化合物, 具有多种生物活性。Reddy 等^[8]研究表明角鲨烯具有抗癌、抗肿瘤、抗氧化等生物活性, 能减缓皮肤老化, 增强机体免疫力等多种功效。Smith 等^[9]研究发现角鲨烯能抑制 4-甲基亚硝胺-1-3-吡啶-1-丁酮所诱导肺癌。Dessi 等^[10]研究表明角鲨烯对氢过氧游离基具有遏制作用, Conforti 等^[11]研究表明角鲨烯在脂质过氧化反应模型中起到抗氧化作用。此外, 角鲨烯还具有促进血液循环、减少低密度脂蛋白, 治疗及预防高血压、心脏病、冠心病等多种疾病^[12]。目前, 角鲨烯已经在医药、化妆品、食品等行业被广泛使用。

近年来, 角鲨烯的检测方法主要有气相色谱法(gas chromatograph-flame ionization detector, GC-FID)^[13,14]、气相色谱-质谱法(gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS)^[15,16]、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[5,17]、超高效合相色谱(ultra performance convergence chromatography, UPC)^[18]等。我国行业标准 SN/T 4785-2017《出口植物油中角鲨烯的测定》^[19], 该标准采用正己烷提取, 硅胶柱净化结合气相色谱-质谱法、高效液相色谱法结合外标法对植物油中的角鲨烯含量进行测定, 定量限均为 10 mg/kg, 此标准采用硅胶柱结合气质联用仪、液相色谱仪进行检测, 净化效果有限且定量限较高, 对角鲨烯含量为 10 mg/kg 以下的植物油样品的检测, 存在一定困难。角鲨烯样品的前处理方法主要包括有机试剂提取法^[20]、皂化法^[21]、固相萃取法^[22]、超临界二氧化碳萃取法^[23]等方法。由于角鲨烯是一种不皂化物, 因此皂化法是常用的前处理方法, 但该法操作步骤繁琐, 耗时长, 会消耗大量有机溶剂。而角鲨烯本身化学性质较为活泼, 在光照和高温条件下容易发生氧化降解, 会增加

一定的分析检测难度。植物油中的主要成分有脂肪酸、甘油三酯、甾醇、维生素 E、色素等, 这些高沸点的化合物会影响角鲨烯的峰形, 对分析系统的污染也会比较大。气相色谱-串联质谱仪(gas chromatography-tandem mass, GC-MS/MS)具有较高的灵敏度和选择性, 结合多重反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM), 在复杂基质样品检测分析时, 抗干扰能力更强, 且有更高的灵敏度和更低的检出限。但目前气相色谱-串联质谱法测定植物油中角鲨烯的含量的研究相对较少。

本研究拟采用优化后的前处理方法结合 GC-MS/MS, 建立一种操作简单、稳定性高、检出限低、灵敏度高的分析方法, 用于植物油中角鲨烯化合物的检测分析, 可以满足不同含量角鲨烯植物油样品, 尤其是低含量角鲨烯植物油样品的实际检测需求, 为日常监管工作提供参考。

2 材料与方法

2.1 仪器、试剂与材料

GC-2010 plus 气相色谱仪、TQ8040 质谱仪(日本 Shimadzu 公司); BSA2202S 电子天平(德国 Sartorius 公司); Reeko AutoEVA-20 全自动氮吹浓缩仪(杭州博睿科仪器有限公司); ST-16R 离心机(美国 Thermo Fisher 公司); HH-WO 可升降恒温水浴锅(郑州予创仪器设备有限公司); KQ5200E 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); DLSB-5L/10 低温冷却液循环泵(巩义市予华仪器有限责任公司); Troemner 漩涡混合器(美国 Henry Troemner 公司);

无水硫酸钠、二氯甲烷(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 正己烷、丙酮、乙腈(色谱纯, 美国 Baker 公司); 实验室所用水均为去离子水。硅胶柱(Silica)、中性氧化铝柱(Alumina-N)(天津博纳艾杰尔科技有限公司); 角鲨烯(5 mL, 纯度大于 99.4%)、角鲨烷(5 mL, 纯度大于 99.5%)(德国 CNW 科技公司)。

橄榄油、葵花籽油、花生油等植物油样品, 均采自杭州各大超市, 每种植物油各 3 批, 共计 30 批样品, 于 0-4 °C 保存, 待测。

2.2 标准溶液的配制

准确称取角鲨烯 0.1006 g、角鲨烷各 0.1005 g, 置于 2 个 25 mL 容量瓶中, 用正己烷定容, 分别配制成 4000 mg/L 的标准储备溶液, 于 4 °C 冰箱避光保存, 有效期 6 个月; 分别移取适量标准储备液, 用正己烷稀释, 配制成 100.0 mg/L 和 10.0 mg/L 的标准工作溶液, 于 4 °C 冰箱避光保存, 有效期 3 个月。

2.3 样品前处理

2.3.1 样品提取

准确吸取 100 mg/L 的角鲨烷内标溶液 50 μ L 于 10 mL 具塞刻度管中, 在室温下氮吹干后, 准确称取 0.5 g (精确至 0.001 g) 样品。加入 2 mL 正己烷, 涡旋 1.0 min 后, 超声 10 min, 待净化。

2.3.2 样品净化

将中性氧化铝柱依次加入 5 mL 二氯甲烷、5 mL 正己烷活化, 弃去淋洗液, 在小柱上倒入待净化液, 用 6 mL 正己烷分两次清洗具塞刻度管, 并全部倒入小柱中, 收集洗脱液于 15 mL 具塞刻度管中。在室温下氮吹至近干, 用 5.00 mL 正己烷溶解残渣, 涡旋混匀 30 s, 过 0.22 μ m 微孔有机滤膜, 待气相色谱-串联质谱检测。若样液浓度超过标准工作曲线范围, 则将样液用正己烷稀释一定的倍数, 使其浓度在线性范围内。

2.3.3 角鲨烯稳定性实验

将 2 mL 橄榄油(角鲨烯含量为 2200 mg/kg)置于具塞

透明离心管中, 置于恒温(25 \pm 1) $^{\circ}$ C、光照:黑暗时间比为 15 h:9 h 的培养箱中, 共放置待测样品 24 个。分别于 0、1、3、5、7、9、11、13、15 d 后依次取出 3 个样品进行检测, 检测方法同 2.3.1。

2.4 分析条件

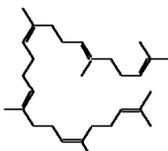
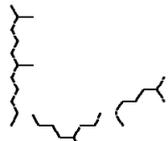
2.4.1 色谱条件

色谱柱: HP-5ms 色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m); 进样口温度: 220 $^{\circ}$ C; 载气: 高纯氦气; 碰撞气: 高纯氩气, 纯度 \geq 99.999%; 柱流量: 1.0 mL/min; 进样方式: 不分流进样, 1.0 min 后开阀; 升温程序: 初始温度 80 $^{\circ}$ C, 以 40 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 250 $^{\circ}$ C, 以 20 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 290 $^{\circ}$ C, 保持 3.75 min; 进样量: 1.0 μ L。

2.4.2 质谱条件

离子源: EI 源; 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C; 电离能量: 70 eV; 接口温度: 230 $^{\circ}$ C; 检测器电压: 1.40 kV; 测定方式: 多反应监测(multiple-reaction monitoring, MRM)模式。角鲨烯、角鲨烷的保留时间、定性、定量离子和碰撞能量等参数见表 1。

表 1 角鲨烯、角鲨烷质谱检测参数
Table 1 The MS/MS parameters of squalene and squalane

| 编号 | 化合物 | 分子式 | 结构式 | 保留时间/min | 前体离子/(m/z) | 产物离子/(m/z) | 碰撞能量/eV |
|----|-----|---------------------------------|---|----------|------------|------------|---------|
| 1 | 角鲨烯 | C ₃₀ H ₅₀ |  | 6.679 | 136.00 | 121.10* | 6 |
| | | | | | 149.00 | 93.00 | 6 |
| | | | | | | 107.10 | 6 |
| 2 | 角鲨烷 | C ₃₀ H ₆₂ |  | 6.098 | 113.00 | 71.10* | 9 |
| | | | | | 127.00 | 57.10 | 9 |
| | | | | | | 71.10 | 6 |

* 表示定量离子。

3 结果与分析

3.1 质谱条件的优化

在 EI 源模式下对角鲨烯、角鲨烷进行一级质谱分析(Q3 Scan), 在质谱图中选择质荷比较大, 绝对强度较大的离子为前体离子; 设定 3~45 eV(每 3 eV 一个间隔)的碰撞能量, 对选定的前体离子峰进行二级质谱分析(产物离子扫描), 根据二级质谱图, 选择离子强度最大的离子为定量离子, 离子强度次之的为定性离子。图 1 为角鲨烯、角鲨烷化合物在 MRM 模式下的色谱图。

3.2 定量方式的考察

内标法是为了克服因样品基体所导致的强度变化和波动而采用的一种补偿技术。而内标物的选择应优先选择与被

测组分十分接近的组分, 包括在水相与有机相的分配情况、挥发性、溶剂溶解情况等。角鲨烷一般是由角鲨烯氢化后制得, 且角鲨烷和角鲨烯均易溶于乙醚、正己烷等有机试剂中, 在植物油样品中均有较好的溶解性。经优化后的仪器条件分析后, 角鲨烷的保留时间为 6.250 min, 角鲨烯的保留时间为 6.700 min, 2 个化合物保留时间接近, 但又能完全分开, 故本研究选择角鲨烷作为角鲨烯检测的内标。

3.3 气相色谱条件的优化

本实验分别考察了 3 种不同极性的毛细管柱: DB-1701(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m)、HP-5ms(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m)、DB-WAX(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m)对角鲨烯的检测效果。结果表明, 在优化后的气相方法及质谱多反应监测(MRM)分析条件下, 3 种毛细管柱均可用于角鲨烯化合

物的分离,但角鲨烯和角鲨烷都属于非极性化合物,在 DB-1701 及 DB-WAX 毛细管柱内保留均不好,即使升温程序较慢,出峰时间在 2.5 min 左右,且存在一定程度的峰拖尾现象,不易于与植物油中的杂质分离,不适合准确定量,因此选择 HP-5ms 极性毛细管柱用于角鲨烯化合物的检测。通过优化初始柱温、流速、升温速率,使得角鲨烯和角鲨烷在 10 min 内分离效果较好,且响应较高。图 2 为角鲨烯和角鲨烷化合物的总离子流色谱图。

3.4 提取条件优化

3.4.1 提取溶剂的考察

目前对角鲨烯的提取方法主要有溶剂提取法,超临界二氧化碳萃取法,超声辅助提取法等,但超临界二氧化碳萃取法需要专门的仪器,大部分实验室难以满足。试验比较了乙醚、甲醇、丙酮、正己烷、乙腈 5 种提取溶剂对植物油样品中的角鲨烯含量的萃取效果。结果发现,乙腈、甲醇与植物油不互溶,分别使用 15 mL 乙腈或甲醇分 3 次萃取,回收率也仅为 76%、78% 左右,故极性试剂乙腈、甲醇不适合作为植物油中角鲨烯的提取溶剂。乙醚、丙酮、正己烷均与植物油有较好的互溶性,但使用丙酮、乙醚均为易制毒有机试剂,大量使用会对环境造成一定的影响,故本方法选择正己烷作为植物油中角鲨烯化合物的提取溶剂。

3.4.2 净化效果的考察

植物油的主要成分是甘油三酯,而角鲨烯是非甘油三酯中的一种高不饱和烃。本方法对几种净化方法:正己烷直接萃取、皂化净化、硅胶柱净化、中性氧化铝柱净化用于植物油样品中角鲨烯化合物检测的净化效果进行了比较。结果表明(见图 3),采用正己烷直接萃取,植物油中的可皂化物和非皂化物全部萃取出来,导致基线杂质峰较多,易对仪器及毛细管柱造成污染(详见图 3A);采用氢氧化钾-乙醇溶液先将植物油样品进行皂化,再使用正己烷进行萃取,与正己烷直接萃取相比较,杂质峰峰数较少,但同

时也会引入新的杂质峰,同样在大量样品分析时,易造成整个色谱系统的污染(详见图 3B);采用正己烷萃取后,硅胶柱净化,杂质峰明显减少,但在角鲨烯峰保留时间附近有一个较大的干扰,易对最终的检测结果产生一定的影响(详见图 3C);采用正己烷萃取后,中性氧化铝柱净化后,基线变得干净平滑,干扰物质明显变少,且角鲨烯保留时间附近无干扰峰(详见图 3D)。同时进行回收率试验,采用中性氧化铝柱净化对角鲨烯化合物的回收率不会产生明显变化,说明采用中性氧化铝柱可有效用于植物油样品中角鲨烯化合物的净化。

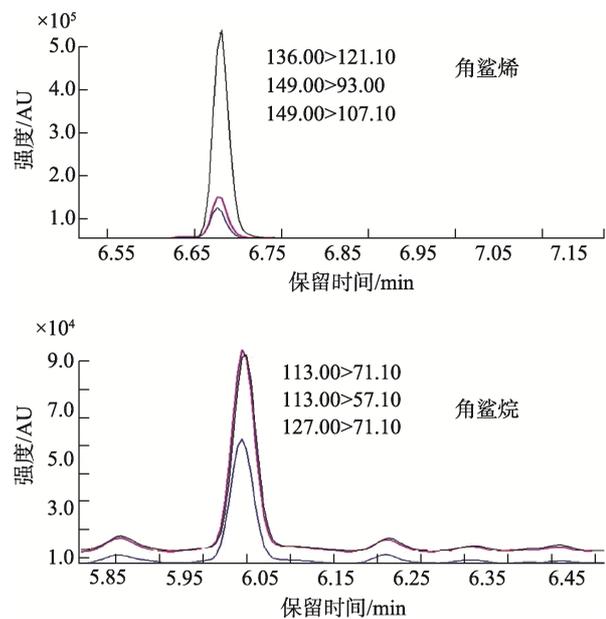


图 1 在 MRM 模式下角鲨烯、角鲨烷化合物的色谱图
Fig.1 Chromatograms of squalene and squalane in multiple reaction monitoring mode

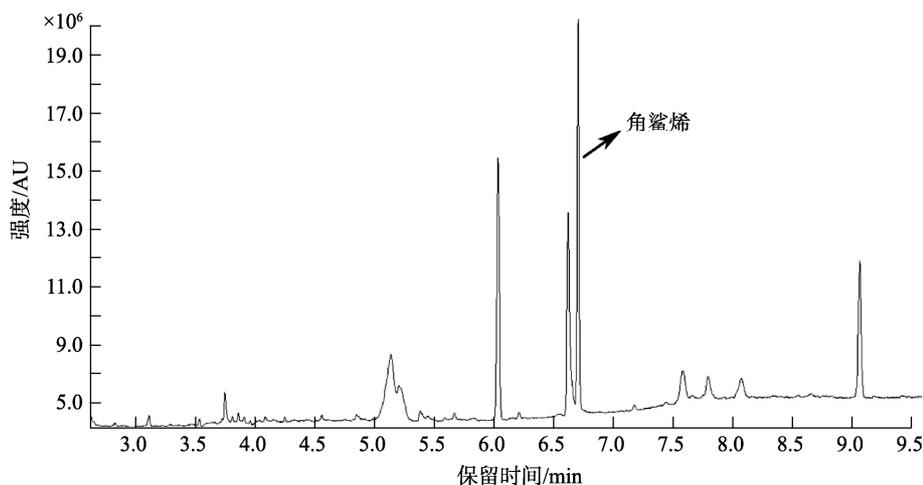
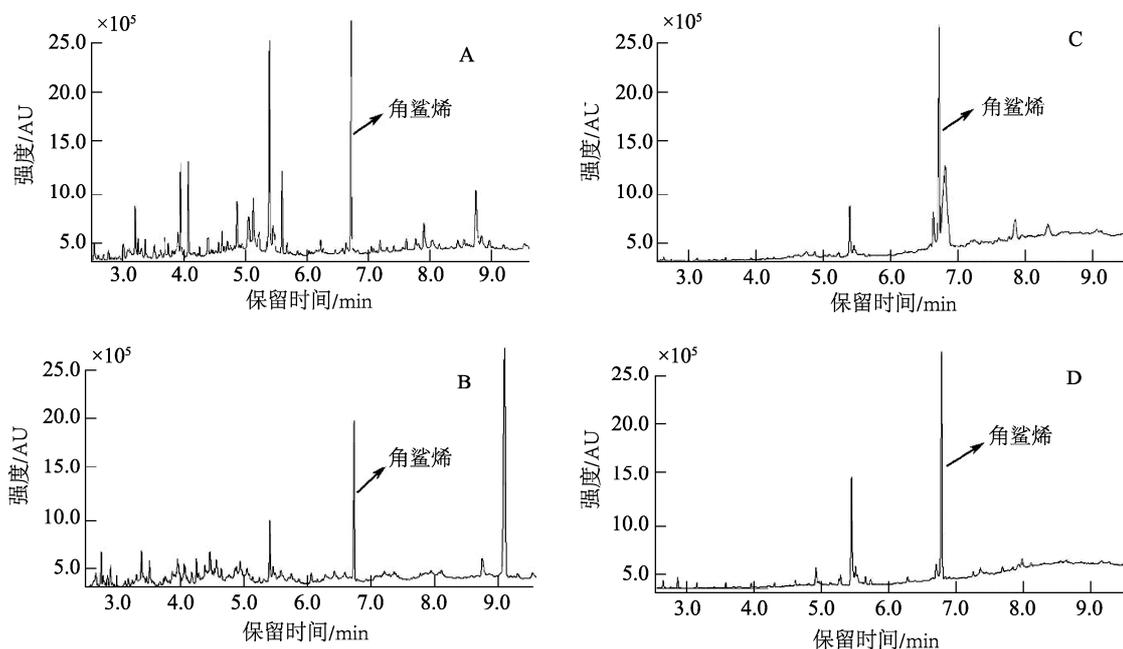


图 2 角鲨烯化合物(2.0 mg/L)总离子流色谱图
Fig.2 Total ion chromatogram of squalene (2.0 mg/L)



注: A: 正己烷萃取; B: 皂化净化; C: 硅胶柱净化; D: 中性氧化铝柱净化。

图 3 不同净化方式处理后植物油样品的总离子色谱图

Fig.3 Total ion chromatograms of vegetable oil by different purification treatment

3.5 角鲨烯稳定性

已有研究表明, 角鲨烯为含有 6 个双键的不饱和烃类, 极不稳定, 易氧化, 易在镍、铂等金属作用下加氢形成另外一种生物活性物质角鲨烷^[24]。本试验模拟在正常的光照和室温条件下, 角鲨烯的降解速率。结果表明(见图 4), 以橄榄油在 0 d 时的浓度(2200 mg/kg)为初始浓度, 随着时间的延长, 角鲨烯在橄榄油中的含量逐步降低, 在 1、3、5 d 时的浓度分别较 0 d 时降低了 14.8%、20.7% 和 27.8%, 在 11、13、15 d 时的浓度较 0 d 时降低了 37.0%、39.0%和 40.5%, 表明角鲨烯在室温、正常光照条件下, 9 d 后的降解速度减慢并趋于稳定, 揭示了角鲨烯在植物油中的降解规律, 为植物油样品中角鲨烯含量的检测、实际生产中如何储存植物油以防止角鲨烯含量的降低提供了一定的参考依据。

3.6 线性关系、检出限和定量限

吸取不同体积的角鲨烯标准工作溶液和角鲨烷内标(浓度: 100 mg/L)10 μ L, 分别配制成 10、20、40、80、160、320 和 640 μ g/L 的系列混合标准溶液进行分析, 以角鲨烯各工作溶液浓度与角鲨烷内标溶液浓度的比值为横坐标, 以角鲨烯各标准峰面积与角鲨烷内标峰面积的比值为纵坐标, 绘制标准工作曲线。结果表明, 角鲨烯化合物线性关系良好, 线性方程为 $Y=1.568295X-0.1073139$, 相关系数(r^2)均为 0.9989 (> 0.99)。本研究通过在菜籽油中添加 10 mg/kg 浓度点进行测试, 按 2.3 前处理方法试验后上机, 以定量离子信噪比(S/N)为 3 和 10 时的响应定义方法的检出限和

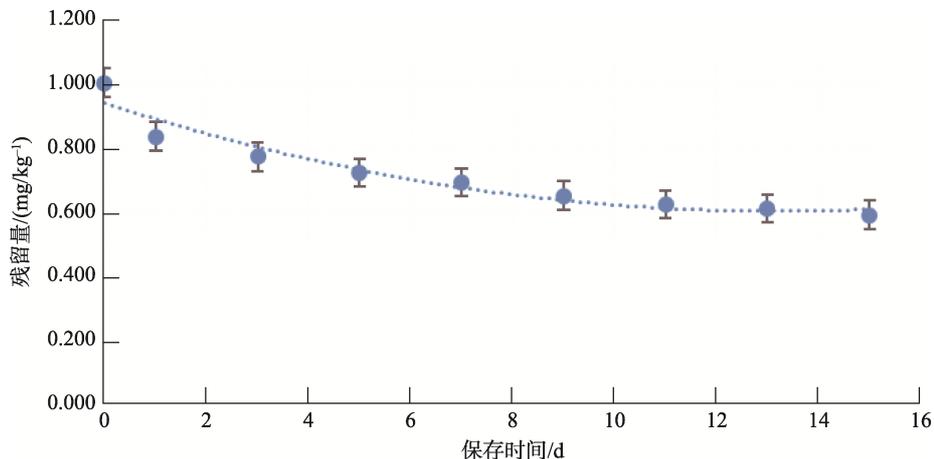
定量限, 角鲨烯化合物的检出限为 0.05 mg/kg, 定量限为 0.10 mg/kg。本方法的线性范围广, 灵敏度高。

3.7 准确度和精密度

本试验分别取 1#菜籽油(角鲨烯含量: 9.85 mg/kg)、2#葵花籽油(角鲨烯含量: 103 mg/kg)、3#花生油(角鲨烯含量: 257 mg/kg), 按照 1.3 节前处理方法, 分别添加不同水平(10.0、100、200 mg/kg)的角鲨烯化合物标准溶液, 通过添加回收试验考察了方法的准确度和精密度, 每个添加水平重复 3 次, 添加回收试验结果见表 2。结果表明, 角鲨烯化合物的平均回收率为 91.5%~106%, 相对标准偏差小于 4.6%, 符合 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》^[25]附录 F 中对检测方法确认的要求。

3.8 实际样品的检测

按本文建立的方法对抽取的菜籽油、山茶油、花生油、大豆油、玉米油、芝麻油、葵花籽油、花椒油、核桃油和橄榄油各 3 个共计 30 个样品进行检测。结果表明, 橄榄油中的角鲨烯含量最高, 为 1190~2200 mg/kg; 葵花籽油中角鲨烯的含量均高于 100 mg/kg, 在 103~179 mg/kg 之间; 花生油中角鲨烯的含量均高于 100 mg/kg, 在 118~258 mg/kg 之间; 其它植物油中角鲨烯含量高低不等, 在 9.85~100 mg/kg 之间(见表 3)。与石金娥等^[15]研究的 7 类植物油中橄榄油、花生油、葵花籽油、核桃油中的角鲨烯含量接近, 但其检测的大豆油中角鲨烯含量均高于 300 mg/kg, 与本文检测到的花生油角鲨烯含量仅为 50 mg/kg 左右有所偏差, 可能与花生的品种不同有关。

图 4 角鲨烯在植物油中残留量消解动态($n=3$)Fig.4 Degradation dynamics of squalene in vegetable oil ($n=3$)表 2 角鲨烯化合物的加标回收率及相对标准偏差($n=3$)Table 2 Recoveries and RSD of the squalene spiked ($n=3$)

| 化合物 | 添加水平/(mg/kg) | 1#菜籽油 | | 2#葵花籽油 | | 3#花生油 | |
|-----|--------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | | 回收率/% | RSD/% | 回收率/% | RSD/% | 回收率/% | RSD/% |
| 角鲨烯 | 10 | 93.2 | 3.4 | 91.5 | 2.6 | 94.2 | 4.6 |
| | 100 | 103 | 4.5 | 96.8 | 3.8 | 92.5 | 2.7 |
| | 200 | 94.5 | 2.3 | 106 | 4.4 | 91.6 | 3.8 |

表 3 不同植物油样品中角鲨烯化合物的检测结果

Table 3 Detected results of the squalene in different vegetable oils

| 编号 | 植物油 | 含量/(mg/kg) | 原产地 |
|----|---------|------------|-------|
| 1 | 菜籽油 1# | 9.85 | 浙江富阳 |
| 2 | 菜籽油 2# | 23.9 | 浙江富阳 |
| 3 | 菜籽油 3# | 11.3 | 江苏南通 |
| 4 | 山茶籽油 1# | 84.6 | 江西鹰潭 |
| 5 | 山茶籽油 2# | 55.2 | 浙江衢州 |
| 6 | 山茶籽油 3# | 26.0 | 浙江淳安 |
| 7 | 花生油 1# | 135 | 广东肇庆 |
| 8 | 花生油 2# | 118 | 广东肇庆 |
| 9 | 花生油 3# | 257 | 广东肇庆 |
| 10 | 大豆油 1# | 55.9 | 江苏南通 |
| 11 | 大豆油 2# | 59.3 | 浙江温州 |
| 12 | 大豆油 3# | 57.4 | 江苏宿迁 |
| 13 | 玉米油 1# | 98.1 | 江苏南通 |
| 14 | 玉米油 2# | 153 | 浙江德清 |
| 15 | 玉米油 3# | 94.3 | 江西九江 |
| 16 | 芝麻油 1# | 41.9 | 江西景德镇 |
| 17 | 芝麻油 12# | 25.0 | 江西景德镇 |

续表 3

| 编号 | 植物油 | 含量/(mg/kg) | 原产地 |
|----|---------|------------|------|
| 18 | 芝麻油 3# | 14.9 | 江苏宿迁 |
| 19 | 葵花籽油 1# | 108 | 浙江湖州 |
| 20 | 葵花籽油 2# | 103 | 浙江新昌 |
| 21 | 葵花籽油 3# | 179 | 江苏宿迁 |
| 22 | 胡椒油 1# | 172 | 四川自贡 |
| 23 | 胡椒油 2# | 72.3 | 四川自贡 |
| 24 | 胡椒油 3# | 65.4 | 四川雅安 |
| 25 | 核桃油 1# | 153 | 浙江丽水 |
| 26 | 核桃油 2# | 94.1 | 江西上饶 |
| 27 | 核桃油 3# | 57.8 | 浙江苍南 |
| 28 | 橄榄油 1# | 2200 | 浙江丽水 |
| 29 | 橄榄油 2# | 1190 | 浙江慈溪 |
| 30 | 橄榄油 3# | 1530 | 河北唐山 |

4 结论

本文采用溶剂萃取法、中性氧化铝柱进行净化,结合 GC-MS/MS 对植物油中角鲨烯化合物进行分析,该方法检出限低,精密度高,可应用于各类植物油中角鲨烯化合物

的测定。并对 10 种不同种类植物油中的角鲨烯含量进行检测, 菜籽油中角鲨烯含量最低, 橄榄油中角鲨烯含量最高。同时对角鲨烯在植物油中的降解规律进行了探讨, 橄榄油中角鲨烯含量在正常室温及光照条件下, 9 d 后的降解速度减慢并趋于稳定, 本研究所建立的方法能够为角鲨烯化合物的检测提供更多选择, 为后续植物油中角鲨烯的各项研究提供了一定的技术支持。

参考文献

- [1] 邱春媚, 殷光玲. 角鲨烯软胶囊的安全性毒理学评价[J]. 毒理学杂志, 2013, 27(1): 77-78.
Qiu CM, Yin GL. Toxicological evaluation of squalene soft capsules [J]. J Toxicol, 2013, 27(1): 77-78.
- [2] 吴时敏. 角鲨烯开发利用[J]. 粮食与油脂, 2001, 13(1): 36.
Wu SM. Squalene development and utilization [J]. Cere Oils, 2001, 13(1): 36.
- [3] 刘延平, 于荟, 马文平, 等. 气相色谱-质谱联用法测定油用牡丹花蕊和花粉中角鲨烯含量[J]. 化学分析计量, 2015, 24(6): 52-55.
Liu YP, Yu H, Ma WP, et al. Determination of squalene in peony stamen and pollen for oil by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chem Anal Meter, 2015, 24(6): 52-55.
- [4] 凡军民, 贾君, 谢春芹, 等. 气相色谱法测定蝉花中角鲨烯的含量[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(28): 94-95, 98.
Fan JM, Jia J, Xie CQ, et al. Determination of squalene in cordyceps cicadae shing by gas chromatography [J]. J Anhui Agric Sci, 2016, 44(28): 94-95, 98.
- [5] 董丽红, 韦建玉, 胡亚杰, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定烤烟中角鲨烯含量[J]. 山东农业科学, 2017, 49(12): 130-134.
Dong LH, Wei JY, Hu YJ, et al. Determination of squalene in flue-cured tobacco by solid phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. Shandong Agric Sci, 2017, 49(12): 130-134.
- [6] 王晨慧, 李春扬, 张晓磊, 等. 液液萃取结合气质联用技术测定山药酒中萜烯类化合物[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(5): 217-221.
Wang CH, Li CY, Zhang XL, et al. Determination of terpenoids in yam wine by liquid-liquid extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Ferment Ind, 2019, 45(5): 217-221.
- [7] 陈云霞, 闫妍, 苏宁, 等. 皮肤生物样本中角鲨烯的气相色谱法检测及气相色谱-质谱确证[J]. 分析科学学报, 2018, 34(5): 135-138.
Chen YX, Yan Y, Su N, et al. Determination of squalene in skin stratum corneum by gas chromatography and verification by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Anal Sci, 2018, 34(5): 135-138.
- [8] Reddy LH, Couvreur P. Squalene: A natural triterpene for use in disease management and therapy [J]. Adv Drug Deliv Rev, 2009, 61(15): 1412-1426.
- [9] Smith T. Inhibition of 4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone-induced lung tumorigenesis by dietary olive oil and squalene [J]. Carcinogenesis, 1998, 19(4): 703-706.
- [10] Dessi MA, Deiana M, Day BW, et al. Oxidative stability of polyunsaturated fatty acids: Effect of squalene [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2002, 104(8): 506-512.
- [11] Conforti F, Statti G, Loizzo MR, et al. In vitro antioxidant effect and inhibition of α -amylase of two varieties of amaranthus caudatus seeds [J]. Biol Pharm Bull, 2005, 28(6): 1098-1102.
- [12] 劳华益. 液体黄金橄榄油[J]. 上海调味品, 2005, (2): 24-25.
Lao HY. Liquid gold olive oil [J]. Shanghai Season, 2005, (2): 24-25.
- [13] 谢勇, 苏素娇, 梁一池. 气相色谱法测定茶籽油中角鲨烯含量的研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2012, 33(1): 46-48.
Xie Y, Su SJ, Liang YC. Content determination nation of squalene in camellia oil by gas chromatography [J]. J Henan Univ Technol (Nat Sci Ed), 2012, 33(1): 46-48.
- [14] 朱琳, 薛雅琳, 刘晓辉, 等. 气相色谱内标法测定植物油中角鲨烯含量[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(12): 125-128.
Zhu L, Xue YL, Liu XH, et al. Determination of squalene in vegetable oils by gas chromatography with an internal standard [J]. J Chin Cere Oils Associat, 2017, 32(12): 125-128.
- [15] 石金娥, 王莹, 王庆峰, 等. GC-MS 测定藻油中角鲨烯含量[J]. 中国油脂, 2015, 40(4): 123-127.
Shi JE, Wang Y, Wang QF, et al. Determination of squalene content in algal oil by GC-MS [J]. China Oils Fats, 2015, 40(4): 123-127.
- [16] 李红, 田福林, 刘成雁, 等. 气相色谱-串联质谱法测定不同产地大米中的角鲨烯[J]. 分析测试学报, 2011, 30(10): 1179-1182.
Li H, Tian FL, Liu CY, et al. Determination of squalene in rices from different areas by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2011, 30(10): 1179-1182.
- [17] 程丽雪, 张华, 于虹敏, 等. 反相高效液相色谱法测定黄褐斑皮肤表面角鲨烯和亚油酸含量[J]. 中国美容医学杂志, 2016, 25(10): 73-76.
Cheng LX, Zhang H, Yu HM, et al. The detection of squalene and linoleic acid in the sebum of chloasma by reversed-phase high performance liquid chromatography [J]. Chin J Aesthet Med, 2016, 25(10): 73-76.
- [18] 王强, 陆秀云, 谢跃杰, 等. 超高效液相色谱对植物油中角鲨烯的快速测定及方法比较[J]. 食品科学, 2018, 39(20): 213-217.
Wang Q, Lu XY, Xie YJ, et al. Rapid determination of squalene in vegetable oils by ultra performance convergence chromatography and comparison with ultra-performance liquid chromatography [J]. Food Sci, 2018, 39(20): 213-217.
- [19] SN/T 4785-2017 出口植物油中角鲨烯的测定[S].
SN/T 4785-2017 Determination of squalene in export vegetable oils [S].
- [20] 董亚蕾, 高文超, 刘钊, 等. 气相色谱法测定保健品及原料中角鲨烯的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(18): 4911-4915.
Dong YL, Gao WC, Liu Z, et al. Determination of squalene in functional food and raw materials by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(18): 4911-4915.
- [21] 罗婷婷, 杨明, 熊小平, 等. 多种植物油中黄酮和角鲨烯分布 UPLC 研究[J]. 中国测试, 2018, 44(8): 62-69.
Luo TT, Yang M, Xiaogang XP, et al. Study on the distribution of flavonoid and squalene in various vegetable oils by UPLC [J]. China Measure Test, 2018, 44(8): 62-69.
- [22] 曾勇, 张亚敏, 徐榕青, 等. HPLC 法测定山茶油中角鲨烯的含量[J]. 中国民族民间医药, 2016, 25(22): 7-14.
Zeng Y, Zhang YM, Xu RQ, et al. Content determination of squalene in camellia oil by HPLC [J]. Chin J Ethnomed Ethnopharm, 2016, 25(22): 7-14.
- [23] Kraujalis P, Venskutonis PR. Supercritical carbon dioxide extraction of

squalene and tocopherols from amaranth and assessment of extracts antioxidant activity [J]. J Supercrit Fluid, 2013, 80(8): 78–85.

[24] 唐小红. 鲨鱼肝油中角鲨烯和烷氧基甘油分析方法的建立及应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.

Tang XH. Establishment and application of analytical methods of the squalene and alkylglycerols in shark liver oil [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.

[25] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].

GB/T 27404-2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



黎 斌, 助理工程师, 主要研究方向为食品及农产品检测。

E-mail: libinwalker@foxmail.com



朱萌萌, 硕士, 工程师, 主要研究方向为农产品、食品质量与安全。

E-mail: zmmhope@foxmail.com

“功能食品与营养活性物质”专题征稿函

功能性食品由于其特殊的营养和保健功能, 越来越得到国内外广泛关注。

鉴于此, 本刊特别策划了“功能食品与营养活性物质”专题, 围绕功能性食品的营养研究、开发应用、安全质量控制及活性物质等问题展开讨论, 计划在 2020 年 5~6 月出版。之前也组织过类似的专题, 由南昌大学食品科学与技术国家重点实验室副主任邓泽元教授担任专题主编, 成效很不错, 很多研究人员积极参与进来。

鉴于您在该领域的成就, 学报主编国家食品安全风险评估中心吴永宁研究员及编辑部全体成员特别邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 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 2020 年 05 月 30 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明 2020 专题:功能食品与营养活性物质):

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者登录-注册投稿-投稿选择“2020 专题:功能食品与营养活性物质”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsqa@126.com(备注: 2020 专题:功能食品与营养活性物质专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部