

## 检测分析

## 测定油脂极性组分不同柱层析技术的比较

薛 斌<sup>1</sup>, 姜元荣<sup>1</sup>, 曹文明<sup>1</sup>, 王俊杰<sup>2</sup>

(1. 丰益(上海)生物技术研发中心有限公司, 上海 200137; 2. 上海市粮食科学研究所, 上海 200333)

**摘要:**以现行的油脂极性组分检测 ISO 8420(2002)为依据,对 GB/T 5009.202—2003《食用植物油煎炸过程中的极性组分(PC)的测定》的柱层析法,GB 5009.202—2016《食品安全国家标准 食用油中极性组分(PC)的测定》中的制备型快速柱层析法和柱层析法进行比对实验。结果发现:GB/T 5009.202—2003 的柱层析法的检测结果与 ISO 标准的检测结果差异较大,一致性差;而 GB 5009.202—2016 中的制备型快速柱层析法和柱层析法的检测结果与 ISO 标准的检测结果基本一致。

**关键词:**制备型快速柱层析;柱层析;极性组分;油脂;煎炸油;餐厨废油脂

中图分类号:TS227;O658.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)02-0142-04

### Comparison of different column chromatography detection methods on polar compounds in oils and fats

XUE Bin<sup>1</sup>, JIANG Yuanrong<sup>1</sup>, CAO Wenming<sup>1</sup>, WANG Junjie<sup>2</sup>

(1. Wilmar (Shanghai) Biotechnology Research &amp; Development Center Co., Ltd.,

Shanghai 200137, China; 2. Shanghai Grain Science Research Institute, Shanghai 200333, China)

**Abstract:** According to the column chromatography method in ISO 8420(2002), the results of polar compounds content detected according to the column chromatography method in GB/T 5009.202—2003 *Determination of Polar Compounds in Edible Vegetable Oils Used in Frying Food* and the preparative flash column chromatography method & the column chromatography method in GB 5009.202—2016 *National Food Safety Standards Determination of Polar Compounds in Edible Oils* were compared. The results showed that the results acquired by the column chromatography method in GB/T 5009.202—2003 had obvious differences with those acquired by the column chromatography method in ISO 8420(2002). But the results acquired by the preparative flash column chromatography method & the column chromatography method in GB 5009.202—2016 were in accordance with those acquired by the column chromatography method in ISO 8420(2002).

**Key words:** preparative flash column chromatography; column chromatography; polar component; oils and fats; frying oil; waste cooking oil

油脂的极性组分,是油脂的主要成分甘油三酯发生氧化或降解后产生的极性较强的脂质化合物的统称<sup>[1-3]</sup>。极性组分的含量是目前国内外评价食用油在煎炸过程中劣变程度的重要指标<sup>[4-5]</sup>。传统

的检测油脂中极性组分含量的方法是硅胶玻璃柱层析技术,即将油脂中的极性组分和非极性组分完全分离后,定量测定获得的非极性组分含量,最终推算出极性组分的含量。目前,国外主流的油脂中极性组分含量检测的标准技术均是如此,且其技术方法都基本一致<sup>[6-9]</sup>。国内传统的油脂极性组分检测标准技术<sup>[10]</sup>虽然在原理上与国外标准是一致的,但在许多技术操作和方法上有明显的不同。2016年3月我国颁布实施了油脂极性组分检测的食品安全国家标准<sup>[11]</sup>,其中不仅首次制定了油脂极性组分检测

收稿日期:2017-05-14;修回日期:2017-09-11

作者简介:薛 斌(1981),男,高级工程师,主要从事粮油及其制品的质量安全及检测技术研究工作(E-mail)xuebin250@163.com。

通信作者:曹文明,研究员,博士(E-mail)caowenming@cn.wilmar-intl.com。

的制备型快速柱层析法,还有改进的柱层析法。本研究以现行的油脂极性组分检测 ISO 标准<sup>[6]</sup>为基准,对 GB/T 5009.202—2003《食用植物油煎炸过程中的极性组分(PC)的测定》的柱层析法,以及 GB 5009.202—2016《食品安全国家标准 食用油中极性组分(PC)的测定》中的制备型快速柱层析法和柱层析法进行比对。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

20个各类食用植物油样品,采样自上海各大超市;30个不同煎炸程度的煎炸油样品,由实验室用大豆油、玉米油等种类的植物油在200℃左右煎炸10~50h获得;30个不同来源的餐厨废油脂样品,采样自上海多个不同的饭店和食堂的厨房,并经过实验室的精炼处理。以上80个油脂样品构成比对样品组。

乙醚、石油醚(沸程30~60℃)、丙酮、三氯甲烷、冰醋酸、95%乙醇、磷酸,分析纯;海沙,化学纯;层析用硅胶(100~200目),国药集团化学试剂有限公司;硅胶60和硅胶60薄层层析板,默克化工技术(上海)有限公司;EOPC20型FLASH柱,博纳艾杰尔科技有限公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

EOPC型中压制液相色谱系统和配套30mL玻璃收集管及1000mL小口玻璃收集瓶(以下简称EOPC系统),博纳艾杰尔科技有限公司;油脂极性组分分离专用玻璃层析柱和250mL平底烧瓶,国药集团化学试剂有限公司;RE-52A型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;分析天平,精度0.0001g,赛多利斯公司;YZF-6020型真空恒温干燥箱,上海姚氏仪器设备厂。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 比对样品组中样品极性组分的测定

按照文献<sup>[6]</sup>的要求,对比对样品组中的80个油脂样品进行极性组分含量的测定,获得每个油脂样品极性组分含量的基准测定值。

### 1.2.2 GB/T 5009.202—2003 柱层析法的比对测定

按照文献<sup>[10]</sup>的要求,从比对样品组中选取14个不同极性组分含量的油脂样品,分别测定各自的极性组分含量,并与基准测定值作比较。

### 1.2.3 GB 5009.202—2016 中柱层析法的比对测定

按照文献<sup>[11]</sup>的柱层析法要求,从比对样品组

中选取14个不同极性组分含量的油脂样品,分别测定各自的极性组分含量,并与基准测定值作比较。

### 1.2.4 GB 5009.202—2016 中制备型快速柱层析法的比对测定

按照文献<sup>[11]</sup>的制备型快速柱层析法要求,从比对样品组中选取14个不同极性组分含量的油脂样品,分别测定各自的极性组分含量,并与基准测定值作比较。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GB/T 5009.202—2003 中柱层析法的比对结果

14个不同极性组分含量油脂样品的 GB/T 5009.202—2003 柱层析法和 ISO 8420(2002) 柱层析法的油脂极性组分含量检测结果比对见表1。

表1 GB/T 5009.202—2003 柱层析法与 ISO 8420(2002) 柱层析法的油脂极性组分含量检测结果比对

样品号	极性组分含量/%		相对偏差/%
	ISO 8420(2002) 柱层析法(基准值)	GB/T 5009.202—2003 柱层析法	
1	19.6	14.2	-27.6
2	14.0	17.8	27.1
3	26.5	20.1	-24.2
4	5.0	9.7	94.0
5	7.8	4.1	-47.4
6	12.6	17.5	38.9
7	28.1	35.8	27.4
8	21.2	13.2	-37.7
9	8.8	15.0	70.5
10	25.2	18.1	-28.2
11	6.8	12.6	85.3
12	34.0	24.6	-27.6
13	17.8	23.9	34.3
14	10.1	6.2	-38.6

通过对表1中的数据点进行线性回归的统计分析,即以每个油脂样品极性组分含量的 ISO 8420(2002)柱层析法测定值为横坐标,其相应的 GB/T 5009.202—2003 柱层析法测定值为纵坐标,获得这14个油脂样品的数据点,进而以这14个数据点拟合一阶回归曲线,获得的一阶回归曲线的线性相关系数  $R^2 = 0.5318$ ,表明这两种柱层析法的油脂极性组分含量检测结果间有明显的差异,并不一致。然后,通过对 GB/T 5009.202—2003 柱层析法与 ISO 8420(2002)柱层析法的仔细比较,发现虽然这两种柱层析法的基本技术原理是一致的,但在许多操作的技术细节要求上有明显的不同。例如,ISO 8420(2002)标准和其他国外相关的标准<sup>[7-9]</sup>均要求,采用的硅胶必须是默克公司生产的硅胶60,或性能等

同于该型硅胶的,而 GB/T 5009.202—2003 中无此要求,因此如果采用不同型号的硅胶,由于性能之间的差异,极有可能导致检测结果的差异;此外,在层析柱的形制、脱溶技术、硅胶的装柱量等多个技术细节方面,此两项标准都有着明显的差异,这些也都可能是导致此两项柱层析法的检测结果间一致性差的原因。

## 2.2 GB 5009.202—2016 中柱层析法的比对结果

14 个不同极性组分含量油脂样品的 GB 5009.202—2016 中柱层析法和 ISO 8420(2002) 柱层析法的油脂极性组分含量检测结果比对见表 2。

表 2 GB 5009.202—2016 柱层析法与 ISO 8420(2002) 柱层析法的油脂极性组分含量检测结果比对

样品号	极性组分含量/%		相对偏差/%
	ISO 8420(2002) 柱层析法(基准值)	GB 5009.202—2016 柱层析法	
1	19.6	19.0	-3.1
2	14.0	14.3	2.1
3	26.5	27.1	2.3
4	5.0	5.2	4.0
5	7.8	7.5	-3.8
6	12.6	12.4	-1.6
7	28.1	28.6	1.8
8	21.2	20.8	-1.9
9	8.8	9.0	2.3
10	25.2	24.0	-4.8
11	6.8	7.0	2.9
12	34.0	34.3	0.9
13	17.8	17.2	-3.4
14	10.1	10.5	4.0

通过对表 2 中的数据进行线性回归的统计分析,即以每个油脂样品极性组分含量的 ISO 8420(2002) 柱层析法测定值为横坐标,其相应的 GB 5009.202—2016 中柱层析法测定值为纵坐标,获得这 14 个油脂样品的数据点,进而以这 14 个数据点拟合一阶回归曲线,获得的一阶回归曲线的线性相关系数  $R^2 = 0.9967$ ,发现这两种柱层析法的检测结果几乎是一致的。进一步对 GB 5009.202—2016 中柱层析法与 ISO 8420(2002) 柱层析法的仔细比较,发现这两种柱层析法的要求基本是一致的。尤其是 ISO 8420(2002) 标准和其他国外相关的标准<sup>[7-9]</sup>均要求,采用的硅胶必须是默克公司生产的硅胶 60,或性能等同于该型硅胶的,而 GB 5009.202—2016 的柱层析法中所指定使用的硅胶性能参数即为默克公司的硅胶 60 等同。因此,这两项标准中柱层析法可视作基本相同的检测方法,没必要作进一步的比对验证。

## 2.3 GB 5009.202—2016 中制备型快速柱层析法的比对结果

14 个不同极性组分含量油脂样品的 GB 5009.202—2016 中制备型快速柱层析法和 ISO 8420(2002) 柱层析法的油脂极性组分含量检测结果比对见表 3。

表 3 GB 5009.202—2016 制备型快速柱层析法与 ISO 8420(2002) 柱层析法的油脂极性组分含量检测结果比对

样品号	极性组分含量/%		相对偏差/%
	ISO 8420(2002) 柱层析法(基准值)	GB 5009.202—2016 制备型快速柱层析法	
1	19.6	18.9	-3.6
2	14.0	14.9	6.4
3	26.5	28.0	5.7
4	5.0	4.8	-4.0
5	7.8	7.1	-9.0
6	12.6	12.4	-1.6
7	28.1	28.1	0.0
8	21.2	19.5	-8.0
9	8.8	10.1	14.8
10	25.2	25.2	0.0
11	6.8	7.0	2.9
12	34.0	35.9	5.6
13	17.8	19.2	7.9
14	10.1	9.4	-6.9

对表 3 中每个油脂样品极性组分含量的 ISO 8420(2002) 柱层析法测定值为横坐标,其相应的 GB 5009.202—2016 中制备型快速柱层析法测定值为纵坐标,获得这 14 个油脂样品的数据点,进而以这 14 个数据点拟合一阶回归曲线,获得的一阶回归曲线的线性相关系数  $R^2 = 0.9890$ ,发现这两种柱层析法的检测结果也是基本一致的。但考虑到相比于 ISO 8420(2002) 柱层析法,制备型快速柱层析法是一种完全不同的、新颖的柱层析方法,有必要对这两种方法作进一步的比对验证,所以将比对样品组中的 80 个油脂样品,全部用制备型快速柱层析法测定各自的极性组分含量,并与相应的 ISO 8420(2002) 柱层析法的基准测定值作比较。结果见图 1。

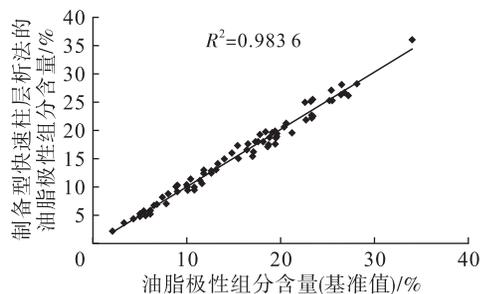


图 1 GB 5009.202—2016 中制备型快速柱层析法与 ISO 8420(2002) 柱层析法 80 个样品的油脂极性组分含量检测结果比对

由图1可知,通过样品组中80个样品的比对,拟合获得的一阶回归曲线的线性相关系数 $R^2 = 0.9836$ ,因此对于油脂极性组分含量的检测,GB 5009.202—2016中制备型快速柱层析法和ISO 8420(2002)柱层析法的检测结果也是基本一致的。

### 3 结论

通过以ISO 8420(2002)柱层析法的检测结果为基准,对3种不同的油脂极性组分含量检测标准方法——GB/T 5009.202—2003柱层析法、GB 5009.202—2016中的制备型快速柱层析法和柱层析法的检测结果进行了比对分析,发现GB/T 5009.202—2003柱层析法的检测结果与ISO 8420(2002)柱层析法的检测结果差异较大,一致性差;而GB 5009.202—2016中的制备型快速柱层析法和柱层析法的检测结果与ISO 8420(2002)柱层析法的检测结果基本一致。

### 参考文献:

- [1] 印瑜洁,薛斌. 硅胶柱层析分离煎炸油中极性和非极性组分的研究[J]. 粮食与油脂,2016,29(6):72-74.
- [2] 曹文明,薛斌,陈凤香,等. 三酰甘油氧化聚合物的制备型快速柱层析-体积排阻色谱测定方法[J]. 分析测试学报,2012,31(8):933-939.
- [3] CAO W M,ZHANG K Y,XUE B,et al. Determination of oxidized triacylglycerol polymers by preparative flash chromatography and high-performance size-exclusion chromatography[J]. Asian J Chem,2013,25(16):9189-

(上接第141页)

差异较大,可以用来鉴别内地和海南产山茶油。

(3)从不同产地山茶油中均检测到少量特有的挥发性风味成分,亦可用于鉴别山茶油的不同产地来源。

### 参考文献:

- [1] 吕建云,孙丰霞,耿越. 山茶油中4种功能性成分的测定[J]. 食品安全质量检测学报,2014,5(6):1641-1645.
- [2] 龙伶俐,薛雅琳,张东,等. 油茶籽油主要特征成分的研究分析[J]. 中国油脂,2012,37(4):78-81.
- [3] 张东生,金青哲,薛雅琳,等. 油茶籽油的营养价值及掺伪鉴定研究进展[J]. 中国油脂,2013,38(8):47-50.
- [4] 丁声俊,马榕. 中国油茶特色产业发展探讨[J]. 粮食科技与经济,2013,38(4):12-13.
- [5] 王碧芳. 海南油茶50个优株果实经济性状评价[D]. 长沙:中南林业科技大学,2016.
- [6] 郑道君,潘孝忠,张冬明,等. 海南油茶资源调查与分析[J]. 西北林学院学报,2016,31(1):130-135.

9149.

- [4] FERREIDON S. 贝雷油脂化学与工艺学:第一卷[M]. 王兴国,金青哲,译. 6版. 北京:中国轻工业出版社,2016:352.
- [5] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. 食用植物油煎炸过程中的卫生标准:GB 7102.1—2003[S]. 北京:中国标准出版社,2003:1.
- [6] International Standard Organization. Animal and vegetable fats and oils - Determination of content of polar compounds:ISO 8420(2002)[S]. Switzerland:ISO Press,2002:1-8.
- [7] American Oil Chemists' Society. Determination of polar compounds in frying fats:AOCs. Official Method Cd20-91[S]. USA:AOCs Press,2009:1-6.
- [8] Association of Official Analytical Chemists. Polar components in frying fats chromatographic method:AOC Official Method 982.27[S]. USA:AOC Press,2012:31-32.
- [9] International Union of Pure and Applied Chemistry. Determination of polar compounds in frying fats:IUPAC 2.507[S]. 7th ed. Oxford:Blackwell,1992:216-219.
- [10] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. 食用植物油煎炸过程中的极性组分(PC)的测定:GB/T 5009.202—2003[S]. 北京:中国标准出版社,2003:1-3.
- [11] 中华人民共和国卫生与计划生育委员会. 食品安全国家标准 食用油中极性组分(PC)的测定:GB 5009.202—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016:1-10.
- [7] 夏欣,姚磊,曹君. 两种油茶籽油风味物质的分析与比较[J]. 中国食品学报,2016,16(4):251-256.
- [8] 杨柳,吴翠蓉,朱杰丽,等. 顶空-气质联用法鉴别油茶籽油真伪[J]. 中国粮油学报,2012,27(11):105-109,113.
- [9] 王茜茜,易起达,袁建,等. 顶空-气质联用分析一级菜籽油储藏期间挥发性成分变化[J]. 食品科技,2013,38(1):187-190.
- [10] 于荟,马文平,刘延平,等. 顶空-气相色谱-质谱法分析牡丹鲜花精油中的挥发性成分[J]. 食品科学,2015,36(18):167-171.
- [11] 刘平年. 顶空气相色谱质谱联用法分析芝麻油的挥发性气味成分[J]. 中国油脂,2005,30(10):47-49.
- [12] 夏欣. 油茶特征香气成分和营养物质组成研究[D]. 南昌:南昌大学,2015.
- [13] 林琅. 不同来源油茶籽油香气品质分析研究[D]. 上海:上海应用技术大学,2016.
- [14] 罗凡,郭少海,费学谦,等. 压榨条件对油茶籽毛油挥发性成分及品质的影响[J]. 中国粮油学报,2015,30(4):61-66.