

# 青海亚麻籽油脂肪酸指纹图谱 构建及掺伪识别

王兴瑞<sup>1</sup>, 韩玉泽<sup>1</sup>, 李应霞<sup>1</sup>, 王淑珍<sup>1</sup>, 陈昀昀<sup>1</sup>, 王进英<sup>1,2</sup>

(1. 青海大学农牧学院, 西宁 810016; 2. 青海大学三江源生态与高原农牧业国家重点实验室, 西宁 810016)

**摘要:**以青海省不同产地的亚麻籽为原料,采用索氏抽提法提取亚麻籽油,通过气相色谱法分析亚麻籽油脂肪酸组成,并运用中药色谱指纹图谱相似度评价系统建立青海亚麻籽油脂肪酸指纹图谱,利用指纹图谱鉴定掺伪量分别为10%、20%、30%、40%、50%的大豆油、玉米油、花生油、菜籽油、葵花籽油、芝麻油的掺伪模型。结果表明:构建的指纹图谱符合指纹图谱研究的技术要求,可在一定程度上代表青海亚麻籽油样品的整体性;该指纹图谱可以鉴别掺伪量20%及以上大豆油、葵花籽油掺伪模型,10%及以上玉米油、花生油和菜籽油掺伪模型,而对芝麻油掺伪识别效果欠佳,掺伪量大于30%时才能鉴定。

**关键词:**青海亚麻籽油;脂肪酸组成;气相色谱法;指纹图谱;掺伪识别

中图分类号:TS225.1;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)10-0082-07

## Fatty acid fingerprint construction and adulteration identification of Qinghai flaxseed oil

WANG Xingrui<sup>1</sup>, HAN Yuze<sup>1</sup>, LI Yingxia<sup>1</sup>, WANG Shuzhen<sup>1</sup>,  
CHEN Yunyun<sup>1</sup>, WANG Jinying<sup>1,2</sup>

(1. College of Agriculture and Animal Husbandry, Qinghai University, Xining 810016, China; 2. State Key Laboratory of Plateau Ecology and Agriculture, Qinghai University, Xining 810016, China)

**Abstract:** Selecting flaxseed from different producing areas in Qinghai province as raw materials, flaxseed oil was extracted by Soxhlet extraction method, and the fatty acid composition of flaxseed oil was analyzed by gas chromatography, then the fatty acid standard fingerprint was constructed using the similarity evaluation system of chromatographic fingerprint of traditional Chinese medicine. The adulteration models of 10%, 20%, 30%, 40% and 50% of soybean oil, corn oil, peanut oil, rapeseed oil, sunflower seed oil and sesame oil mixed in flaxseed oil were identified by the constructed fingerprint. The results showed that the fingerprint constructed met the technical requirements for fingerprinting studies and could represent the overall properties of Qinghai flaxseed oil to a certain extent. The fingerprint could identify adulteration amount of equal to and above 20% soybean oil and sunflower seed oil, equal to and above 10% corn oil, peanut oil and rapeseed oil. The identification effect of sesame oil adulteration was not good, and the identification could only be performed when the adulteration amount was above 30%.

**Key words:** Qinghai flaxseed oil; fatty acid composition; gas chromatography; fingerprint; adulteration identification

收稿日期:2020-11-24;修回日期:2020-11-30

基金项目:青海省青年自然科学基金(2018-ZJ-970Q);青海大学省部共建三江源生态与高原农牧业国家重点实验室自主课题(2019-ZZ-06)

作者简介:王兴瑞(1998),男,在读硕士,研究方向为油脂加工与利用(E-mail)17862072531@163.com。

通信作者:王进英,副教授(E-mail)wangjinying0128@126.com。

亚麻是我国重要的经济作物,主要分布在西北和华北北部干旱、半干旱地区<sup>[1]</sup>。其中,青海省亚麻种植历史悠久,其特有的高原地理和气候特征使得青海亚麻成为一种具有栽培价值的油料作物。亚麻籽油是从亚麻籽中提取的油脂,主要含有亚麻酸、

油酸、亚油酸、硬脂酸和棕榈酸<sup>[2]</sup>,其中 $\alpha$ -亚麻酸占脂肪酸总量的50%以上<sup>[3]</sup>,部分产地亚麻籽油中 $\alpha$ -亚麻酸含量可达65.84%<sup>[4]</sup>。研究表明, $\alpha$ -亚麻酸是维持机体正常生理功能和生长发育的必需脂肪酸<sup>[5]</sup>,具有提高免疫力、降血压、降血脂、预防心脑血管疾病等功能<sup>[6-7]</sup>。因此,亚麻籽油在食品、医药领域有很好的应用价值。

脂肪酸作为植物油的主要成分,决定了植物油的营养价值<sup>[8-9]</sup>。全面了解植物油中脂肪酸组成,有助于区分植物油种类和检测油脂掺伪<sup>[10]</sup>。气相色谱法是目前检测脂肪酸最广泛、有效的方法<sup>[11-12]</sup>。另外,对于脂肪酸的评价和植物油掺伪鉴别大多是利用气相指纹图谱法<sup>[13]</sup>,指纹图谱数据处理的方法主要基于化学模式识别法<sup>[14]</sup>,分别采用聚类分析<sup>[15]</sup>和主成分分析法<sup>[16]</sup>对数据统计分析,运用相似度进行计算。

近年来,国内外学者运用气相色谱法结合数据分析,对植物油掺伪识别展开了研究。Peng等<sup>[17]</sup>利用气相色谱法结合多元数据分析研究了芝麻油脂脂肪酸组成的变化,用偏小二乘法建立量化模型,对

芝麻油掺伪分析预测相对误差在1.19%~4.29%之间,可以满足品控要求。喻凤香等<sup>[18]</sup>将菜籽油、大豆油、棕榈油、棉籽油掺入纯米糠油中,基于掺伪米糠油与纯米糠油指纹图谱的相似度,建立了相似度与掺伪量的线性模型,该模型可鉴别掺伪量2%以上的棕榈油、14%以上的菜籽油、17%以上的棉籽油和16%以上的大豆油。

本研究选取青海省不同产地的亚麻籽油作为研究对象,分析亚麻籽油的脂肪酸组成,构建脂肪酸标准指纹图谱,利用指纹图谱进行掺伪识别,以期对青海省亚麻籽油的评价及质量监控提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

40种亚麻籽样品信息见表1;大豆油、玉米油、花生油、菜籽油、葵花籽油、芝麻油,益海嘉里;十一酸甲酯、棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯标准品,纯度均大于98%,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;正庚烷、甲醇,色谱纯;石油醚、氢氧化钾、无水硫酸钠,分析纯。

表1 40种亚麻籽样品信息

编号	样品信息	编号	样品信息	编号	样品信息	编号	样品信息
QH-1	西宁大通	QH-11	西宁湟中9	QH-21	海东互助3	QH-31	海东民和5
QH-2	西宁湟源	QH-12	西宁湟中10	QH-22	海东互助4	QH-32	海东民和6
QH-3	西宁湟中1	QH-13	西宁湟中11	QH-23	海东互助5	QH-33	海东平安1
QH-4	西宁湟中2	QH-14	西宁湟中12	QH-24	海东互助6	QH-34	海东平安2
QH-5	西宁湟中3	QH-15	西宁湟中13	QH-25	海东乐都	QH-35	海东平安3
QH-6	西宁湟中4	QH-16	海南贵德1	QH-26	海东民和低杆	QH-36	海东平安4
QH-7	西宁湟中5	QH-17	海南贵德2	QH-27	海东民和1	QH-37	海东平安5
QH-8	西宁湟中6	QH-18	海北门源	QH-28	海东民和2	QH-38	海东平安6
QH-9	西宁湟中7	QH-19	海东互助1	QH-29	海东民和3	QH-39	海东循化1
QH-10	西宁湟中8	QH-20	海东互助2	QH-30	海东民和4	QH-40	海东循化2

GC-2030气相色谱仪,日本岛津;SOX406脂肪测定仪;HH-6数显恒温水浴锅;FA2004B电子天平。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 亚麻籽油的制备

亚麻籽经清理、分拣、粉碎后得到亚麻籽粉,利用索氏抽提法(料液比0.06:1、温度70℃、时间8h)提取亚麻籽油。

#### 1.2.2 内标溶液的配制

取十一酸甲酯标准品500mg,置于50mL棕色容量瓶中,加正庚烷定容,得质量浓度为10mg/mL的十一酸甲酯内标溶液。

#### 1.2.3 标准品溶液的配制

取棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸

甲酯和亚麻酸甲酯标准品各100mg,分别置于10mL棕色容量瓶中,加正庚烷定容,得质量浓度为10mg/mL的单标溶液。

分别取棕榈酸甲酯单标溶液3.5mL、硬脂酸甲酯单标溶液3.5mL、油酸甲酯单标溶液3.5mL、亚油酸甲酯单标溶液3.5mL、亚麻酸甲酯单标溶液8.5mL,置于25mL棕色容量瓶中,加正庚烷定容,即得混标溶液。

#### 1.2.4 脂肪酸组成的测定

##### 1.2.4.1 脂肪酸甲酯化

精密称取(100±0.1)mg油样,置于圆底烧瓶中,加入40mL甲醇及1mL1mol/LKOH-甲醇溶液,加入0.5mL10mg/mL的十一酸甲酯内标溶液。

50℃条件下冷凝回流 60 min,回流过程中不间断摇动烧瓶,反应完成后,取出烧瓶冷却至室温,进行分液萃取,用 10 mL 正庚烷洗涤烧瓶,并向分液漏斗中加入 10 mL 蒸馏水,充分振摇后静置分层,此时上层为酯层,下层为水层,下层溶液用 10 mL 正庚烷再萃取 1 次,萃取后的上层溶液与酯层合并。合并后的酯层用 10 mL 蒸馏水洗涤,分离出酯层并加入适量无水硫酸钠干燥、过滤收集滤液,用正庚烷定容至 25 mL 棕色容量瓶中。采用气相色谱内标法对亚麻籽油中脂肪酸含量进行定量分析<sup>[19]</sup>。

#### 1.2.4.2 气相色谱条件

Wonda Cap WAX 色谱柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度 250℃;检测器温度 250℃;分流比 46:1;载气为氮气,流速 1 mL/min;进样量 1 μL;升温程序为 100℃保持 13 min,以 10℃/min 升至 180℃保持 6 min,再以 1℃/min 升至 200℃保持 20 min,再以 4℃/min 升至 230℃保持 10.5 min。

#### 1.2.5 青海亚麻籽油脂肪酸指纹图谱的构建

将 40 种亚麻籽油样品进行气相色谱分析,利用中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2004 A),得到 S1 ~ S40 共 40 个原始图谱。设立参照图谱,经多点校正、自动匹配,即可得到对照指纹图谱。

#### 1.2.6 掺伪模型建立

按掺伪量为 10%、20%、30%、40%、50%,取大豆油、玉米油、花生油、菜籽油、葵花籽油和芝麻油,分别与亚麻籽油混合,建立掺伪模型。

#### 1.2.7 数据处理及统计

所有数据平行测定 3 次,结果取平均值,采用 Microsoft Excel 2010 和 SPSS 22.0 软件对数据进行统计分析,Origin 2018 作图。

## 2 结果与分析

### 2.1 青海亚麻籽油的脂肪酸组成

40 种亚麻籽油样品的脂肪酸组成及含量见表 2。

表 2 40 种亚麻籽油样品的脂肪酸组成及含量( $n=3$ )

g/100 g

编号	棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	SFA	UFA
QH-1	4.13 ± 0.11	2.88 ± 0.09	15.07 ± 0.41	14.39 ± 0.40	52.52 ± 1.50	7.01 ± 0.19	81.98 ± 2.31
QH-2	4.60 ± 0.14	3.01 ± 0.11	14.14 ± 0.46	15.04 ± 0.36	60.39 ± 0.69	7.61 ± 0.25	89.57 ± 1.51
QH-3	4.56 ± 0.01	3.47 ± 0.06	15.72 ± 0.10	12.96 ± 0.09	54.69 ± 0.59	8.04 ± 0.07	83.37 ± 0.58
QH-4	4.48 ± 0.01	3.90 ± 0.03	19.97 ± 0.04	11.13 ± 0.01	47.18 ± 0.10	8.39 ± 0.03	78.28 ± 0.14
QH-5	4.96 ± 0.09	3.68 ± 0.09	25.56 ± 0.50	12.11 ± 0.13	46.48 ± 0.25	8.64 ± 0.18	84.15 ± 0.59
QH-6	4.58 ± 0.13	4.40 ± 0.12	22.75 ± 0.65	11.09 ± 0.34	45.83 ± 1.39	8.99 ± 0.25	79.67 ± 2.39
QH-7	4.54 ± 0.21	4.38 ± 0.19	21.80 ± 0.99	10.99 ± 0.52	47.07 ± 2.23	8.92 ± 0.40	79.86 ± 3.75
QH-8	4.46 ± 0.19	4.40 ± 0.17	21.13 ± 0.89	11.80 ± 0.49	42.14 ± 1.89	8.85 ± 0.36	75.07 ± 3.27
QH-9	4.71 ± 0.11	3.88 ± 0.09	19.91 ± 0.46	12.67 ± 0.30	48.19 ± 1.13	8.59 ± 0.20	80.78 ± 1.89
QH-10	4.50 ± 0.15	4.21 ± 0.20	21.38 ± 0.88	10.73 ± 0.32	46.67 ± 1.08	8.72 ± 0.35	78.79 ± 2.27
QH-11	5.08 ± 0.14	4.21 ± 0.18	17.18 ± 0.56	12.11 ± 0.28	51.75 ± 0.61	9.29 ± 0.33	81.03 ± 1.44
QH-12	4.40 ± 0.03	3.16 ± 0.02	13.69 ± 0.12	13.48 ± 0.02	55.94 ± 0.24	7.56 ± 0.05	83.11 ± 0.10
QH-13	4.45 ± 0.09	4.18 ± 0.09	21.07 ± 0.36	10.37 ± 0.12	44.79 ± 0.01	8.63 ± 0.18	76.23 ± 0.48
QH-14	4.97 ± 0.41	3.85 ± 0.34	16.22 ± 1.32	12.94 ± 0.89	52.86 ± 2.72	8.82 ± 0.75	82.02 ± 4.93
QH-15	4.68 ± 0.03	3.70 ± 0.03	16.02 ± 0.15	12.19 ± 0.15	50.50 ± 0.82	8.38 ± 0.07	78.71 ± 1.12
QH-16	5.15 ± 0.03	4.33 ± 0.03	17.59 ± 0.08	13.49 ± 0.06	52.97 ± 0.28	9.48 ± 0.06	84.06 ± 0.42
QH-17	4.90 ± 0.16	4.96 ± 0.17	16.23 ± 0.58	11.28 ± 0.36	52.40 ± 1.44	9.86 ± 0.33	79.91 ± 2.38
QH-18	4.68 ± 0.04	3.44 ± 0.02	16.86 ± 0.16	15.51 ± 0.17	56.64 ± 0.79	8.13 ± 0.06	89.01 ± 1.13
QH-19	4.22 ± 0.12	2.72 ± 0.07	14.19 ± 0.39	14.88 ± 0.37	55.29 ± 1.28	6.94 ± 0.19	84.36 ± 2.04
QH-20	5.03 ± 0.08	4.55 ± 0.09	26.14 ± 0.44	10.30 ± 0.16	44.23 ± 0.55	9.57 ± 0.16	80.67 ± 1.16
QH-21	4.14 ± 0.13	2.69 ± 0.15	12.98 ± 0.48	13.48 ± 0.39	54.85 ± 1.39	6.83 ± 0.28	81.31 ± 2.25
QH-22	4.65 ± 0.09	4.12 ± 0.07	19.91 ± 0.28	12.02 ± 0.18	45.55 ± 0.39	8.77 ± 0.16	77.48 ± 0.85
QH-23	4.56 ± 0.02	4.29 ± 0.02	21.50 ± 0.08	10.92 ± 0.04	47.04 ± 0.20	8.85 ± 0.04	79.46 ± 0.31
QH-24	4.59 ± 0.07	3.03 ± 0.04	14.28 ± 0.23	14.91 ± 0.18	59.31 ± 0.54	7.62 ± 0.10	88.50 ± 0.94
QH-25	4.30 ± 0.06	3.74 ± 0.07	15.00 ± 0.19	11.25 ± 0.13	48.48 ± 0.59	8.04 ± 0.13	74.73 ± 0.91
QH-26	5.10 ± 0.12	4.34 ± 0.11	21.64 ± 0.50	13.52 ± 0.32	46.76 ± 1.16	9.53 ± 0.22	81.92 ± 1.99
QH-27	4.91 ± 0.12	4.38 ± 0.11	21.56 ± 0.53	12.31 ± 0.27	47.73 ± 1.12	9.29 ± 0.22	81.60 ± 1.92
QH-28	5.54 ± 0.02	4.12 ± 0.07	19.08 ± 0.10	14.78 ± 0.01	57.33 ± 0.48	9.66 ± 0.08	91.19 ± 0.38

续表 2

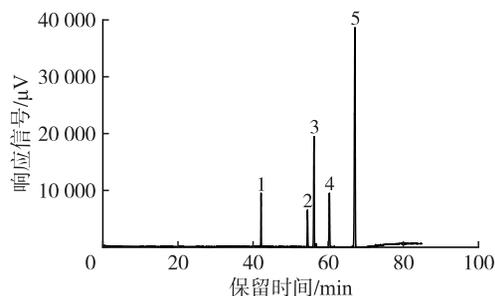
编号	棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	SFA	UFA
QH-29	4.77 ± 0.12	3.69 ± 0.17	19.06 ± 0.61	12.52 ± 0.23	48.04 ± 0.44	8.47 ± 0.29	79.62 ± 1.29
QH-30	5.02 ± 0.16	3.69 ± 0.12	21.31 ± 0.66	13.58 ± 0.39	47.31 ± 1.28	8.71 ± 0.28	82.21 ± 2.34
QH-31	4.94 ± 0.13	4.08 ± 0.12	20.36 ± 0.53	12.15 ± 0.31	47.34 ± 1.27	9.01 ± 0.24	79.84 ± 2.10
QH-32	4.52 ± 0.15	2.62 ± 0.11	12.45 ± 0.44	13.59 ± 0.41	59.48 ± 1.25	7.14 ± 0.26	85.82 ± 2.09
QH-33	4.76 ± 0.22	3.68 ± 0.18	13.28 ± 0.65	14.91 ± 0.71	54.47 ± 2.47	8.44 ± 0.40	82.67 ± 3.82
QH-34	5.08 ± 0.01	3.97 ± 0.01	14.25 ± 0.01	16.01 ± 0.01	58.60 ± 0.23	9.05 ± 0.01	88.86 ± 0.23
QH-35	4.33 ± 0.03	2.83 ± 0.02	13.33 ± 0.07	14.15 ± 0.05	56.29 ± 0.04	7.16 ± 0.04	83.77 ± 0.16
QH-36	4.58 ± 0.06	3.53 ± 0.05	12.77 ± 0.15	14.37 ± 0.14	52.72 ± 0.42	8.10 ± 0.10	79.86 ± 0.72
QH-37	4.22 ± 0.08	2.89 ± 0.07	13.77 ± 0.26	13.23 ± 0.16	53.94 ± 0.28	7.10 ± 0.15	80.94 ± 0.14
QH-38	4.29 ± 0.11	2.75 ± 0.07	13.48 ± 0.31	13.89 ± 0.27	54.90 ± 0.71	7.05 ± 0.18	82.26 ± 1.26
QH-39	4.68 ± 0.08	3.69 ± 0.06	18.04 ± 0.32	12.46 ± 0.21	48.14 ± 0.83	8.37 ± 0.14	78.64 ± 1.36
QH-40	5.02 ± 0.15	5.09 ± 0.31	16.81 ± 0.68	10.90 ± 0.29	53.35 ± 1.08	10.12 ± 0.45	81.06 ± 2.02

由表 2 可知: 亚麻籽油中 5 种脂肪酸含量最高的是亚麻酸, 含量高达 42.14 ~ 60.39 g/100 g; 其次是油酸、亚油酸、棕榈酸, 含量分别为 12.45 ~ 26.14 g/100 g、10.30 ~ 16.01 g/100 g、4.13 ~ 5.54 g/100 g; 硬脂酸含量最低, 为 2.62 ~ 5.09 g/100 g。亚麻籽油中脂肪酸以不饱和脂肪酸(UFA)为主, UFA 平均含量为 SFA 平均含量的 9.69 倍, UFA 中亚麻酸、油酸、亚油酸 3 种脂肪酸平均含量比例为 3.99:1.38:1.00。廖丽萍等<sup>[20]</sup>研究了内蒙古、甘肃和新疆部分地区亚麻籽油的脂肪酸组成情况, 发现内蒙古、甘肃、新疆亚麻籽油中 3 种脂肪酸含量比例分别为 3.57:1.32:1.00、3.22:1.78:1.00、3.11:1.66:1.00。4 省亚麻籽油 3 种脂肪酸含量的比例有差异, 这可能与气候、海拔、昼夜温差等条件不同有关。

40 种亚麻籽油中亚麻酸含量最高的为 QH-2 (西宁湟源) 亚麻籽油, UFA 含量最高的为 QH-28 (海东民和 2) 亚麻籽油。不同产地、品种的亚麻籽油中脂肪酸含量存在一定的差异。冯纳<sup>[21]</sup>在研究油茶籽油脂肪酸组成时, 认为这种差异可能与不同地区气候和光照条件存在差异有关。实验表明, 相同产地不同品种之间亚麻籽油中的脂肪酸组成也有差异, 这为亚麻种植过程中良种选育提供了理论依据。

## 2.2 青海亚麻籽油脂肪酸指纹图谱的构建

对 40 种亚麻籽油样品进行气相色谱分析, 利用中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2004 A)进行自动匹配, 确定共有 5 个峰, 对 40 种亚麻籽油的色谱图进行分析, 得到 S1 ~ S40 共 40 个原始图谱。经多点校正、自动匹配, 得到对照指纹图谱, 如图 1 所示。



注: 1. 棕榈酸; 2. 硬脂酸; 3. 油酸; 4. 亚油酸; 5. 亚麻酸。

图 1 青海亚麻籽油脂肪酸指纹图谱

指纹图谱的相似度表明指纹图谱的整体相关性, 计算各油样的相似度可以对油样进行更系统的评定<sup>[22]</sup>。将青海亚麻籽油脂肪酸指纹图谱导入中药色谱指纹图谱相似度评价系统, 对比 40 种亚麻籽油气相图谱, 相似度均大于 99%, 说明构建的指纹图谱符合指纹图谱研究的技术要求, 可以在一定程度上代表青海亚麻籽油样品的整体性。

## 2.3 指纹图谱在青海亚麻籽油掺伪识别中的应用

### 2.3.1 不同植物油的主要脂肪酸组成

将大豆油、玉米油、花生油、菜籽油、葵花籽油、芝麻油按照 1.2.4 方法测定各脂肪酸含量。6 种植物油中主要脂肪酸组成如图 2 所示。由图 2 可知, 不同植物油间各脂肪酸含量差异较大, 但 6 种植物油中亚油酸和油酸含量都相对较高。其中: 葵花籽油中亚油酸含量最高, 可达 65.04 g/100 g; 菜籽油中亚油酸含量最低, 为 15.82 g/100 g; 但二者的油酸含量则相反, 菜籽油中油酸含量为 55.35 g/100 g, 葵花籽油中为 16.02 g/100 g。另外, 玉米油、花生油、葵花籽油、芝麻油基本不含亚麻酸, 大豆油、菜籽油中亚麻酸含量也很少 (< 7.65 g/100 g), 与亚麻籽油中亚麻酸含量差异显著 ( $P < 0.05$ ), 这可能是因

为不同油料作物的基因型差别较大<sup>[23]</sup>。不同植物油之间特有的脂肪酸组成也为亚麻籽油掺伪鉴定提供了可行性。

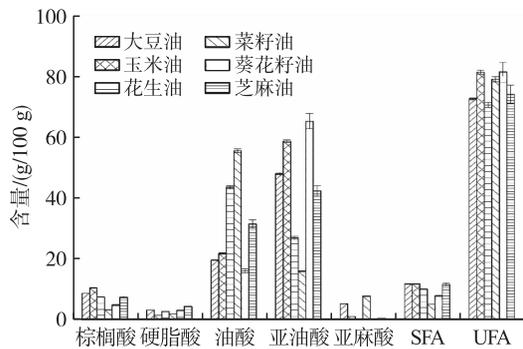


图2 6种植物油中主要脂肪酸组成

### 2.3.2 亚麻籽油的掺伪识别

比较了6种植物油掺伪模型气相色谱图与青海亚麻籽油脂肪酸指纹图谱的相似度,绘制掺伪量与相似度关系曲线,结果见图3。由图3可看出,掺伪量越大,对比指纹图谱的相似度越小。通过对6种掺伪模型的掺伪量与指纹图谱相似度进行拟合,得到拟合方程,见表3。根据各掺伪模型与指纹图谱的相似度,利用各拟合方程计算掺伪量,对比真实掺

伪量,求得相对误差,掺伪模型与亚麻籽油指纹图谱相似度及相对误差见表4。由表4可知:大豆油掺伪模型平均相对误差为6.59%;当掺伪量为10%时,相对误差较大(15.46%),不能达到很好的检验效果;掺伪量为20%~50%时,相对误差较小,可以准确检验掺伪。葵花籽油掺伪模型平均相对误差为5.51%;在10%掺伪量下,相对误差为13.49%,检测效果欠佳;掺伪量在20%及以上时,相对误差均小于9%,可以达到检测要求;掺伪量在30%及以上时,检测效果更好。玉米油掺伪模型平均相对误差为2.92%;在掺伪量10%条件下,相对误差为8.91%,结果基本准确<sup>[18]</sup>;掺伪量为40%及以上时,相对误差小于1%,可精确检验。花生油掺伪模型平均相对误差为4.17%;掺伪量为10%及以上时,平均相对误差均小于10%;掺伪量为50%时,相对误差为0.79%,可以准确定量分析。菜籽油掺伪模型平均相对误差为2.85%,掺伪量为10%及以上时,相对误差小于7%,可以达到检测要求;掺伪量为40%及以上时,相对误差小于1%,可以准确辨别掺伪量。

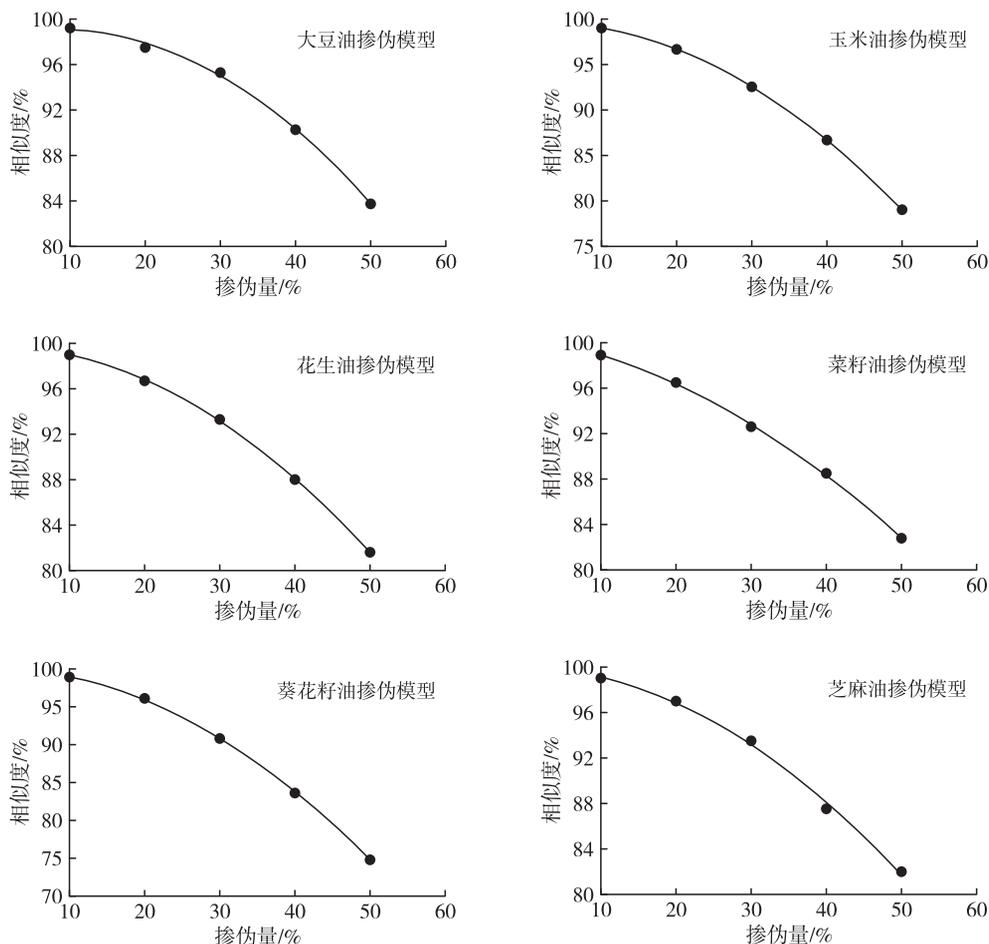


图3 掺伪模型与亚麻籽油指纹图谱相似度关系

表3 掺伪模型与亚麻籽油指纹图谱相似度的拟合方程

掺伪种类	拟合方程	相关系数	掺伪种类	拟合方程	相关系数
大豆油	$y = 98.42 + 0.15143x - 0.00886x^2$	0.9963	菜籽油	$y = 100.52 - 0.11057x - 0.00486x^2$	0.9987
玉米油	$y = 99.58 + 0.03143x - 0.00886x^2$	0.9999	葵花籽油	$y = 100.1 - 0.01129x - 0.00993x^2$	0.9996
花生油	$y = 99.72 - 0.00214x - 0.00721x^2$	0.9996	芝麻油	$y = 100.1 - 0.02786x - 0.00679x^2$	0.9936

注:  $y$  为指纹图谱相似度, % ;  $x$  为掺伪量, %。

表4 掺伪模型与亚麻籽油指纹图谱的相似度及相对误差

掺伪量	大豆油		玉米油		花生油		菜籽油		葵花籽油		芝麻油	
	相似度	相对误差	相似度	相对误差	相似度	相对误差	相似度	相对误差	相似度	相对误差	相似度	相对误差
10	99	15.46	99	8.91	99	9.78	99	6.32	99	13.49	99	30.20
20	98	4.03	97	1.28	97	5.07	97	5.88	96	8.77	97	11.10
30	95	7.28	93	3.49	93	2.65	93	1.28	91	1.55	94	9.01
40	90	5.16	87	0.32	88	2.58	89	0.49	84	2.91	88	4.57
50	84	1.03	79	0.62	82	0.79	83	0.29	75	0.85	82	3.27
平均值		6.59		2.92		4.17		2.85		5.51		11.63

由表4可看出:芝麻油掺伪模型平均相对误差为11.63%,总体检测效果欠佳;掺伪量为30%及以上时,相对误差小于10%,可以达到检测要求;但掺伪量为10%~20%时,基本达不到检测要求。原因可能是芝麻油和亚麻籽油中的脂肪酸组成差异不明显<sup>[24]</sup>。

### 3 结论

分析了青海省内40种不同产地的亚麻籽油的脂肪酸组成,运用中药色谱指纹图谱相似度评价系统构建青海亚麻籽油脂肪酸指纹图谱,并运用指纹图谱识别了6种植物油掺伪模型。结果表明:构建的指纹图谱与原始图谱相似度均大于99%,可在一定程度上代表青海亚麻籽油的整体性。对于不同种类植物油,检测准确性有一定差异,掺伪量与指纹图谱相似度呈不同的曲线关系。该指纹图谱可适用于亚麻籽油中掺伪量为10%及以上的玉米油、花生油、菜籽油的识别鉴定,亚麻籽油中掺伪量为20%及以上的大豆油、葵花籽油的识别鉴定,对亚麻籽油掺伪芝麻油的鉴定效果不佳,掺伪量为30%及以上才可鉴别。

### 参考文献:

- [1] 王兴瑞,陈响响,韩玉泽,等.青海亚麻籽总酚含量测定及其抗氧化活性研究[J].中国油脂,2020,45(8):121-124,137.
- [2] 杨敏,魏冰,孟橘,等. $\omega$ -3多不饱和脂肪酸的来源及生理功能研究进展[J].中国油脂,2019,44(10):110-115.
- [3] ZHANG Z S, WANG L J, LI D, et al. Characteristics of flaxseed oil from two different flax plants[J]. Int J Food Prop, 2011, 14(6):1286-1296.
- [4] 张晓霞,尹培培,杨灵光,等.不同产地亚麻籽含油率

及亚麻籽油脂脂肪酸组成的研究[J].中国油脂,2017,42(11):142-146.

- [5] 万分龙.亚麻籽油的研究现状及其展望[J].轻工科技,2019,35(8):17-19.
- [6] 邓乾春,禹晓,黄庆德,等.亚麻籽油的营养特性研究进展[J].天然产物研究与开发,2010,22(4):715-721.
- [7] 石珊珊,刘大良,魏冰.亚麻籽低温冷榨制油工艺研究[J].粮食与食品工业,2014,21(4):34-37.
- [8] 陈柏林.南带油茶油脂品质特征研究[D].长沙:中南林业科技大学,2018.
- [9] 韩雪源,张延龙,牛立新,等.不同产地凤丹牡丹籽油主要脂肪酸成分分析[J].食品科学,2014,35(22):181-184.
- [10] 应美蓉,杜文凯,章程,等.气相色谱法测定脂肪酸含量判定山茶油纯度[J].中国油脂,2020,45(1):132-136.
- [11] 庄海旗,刘江琴,崔燎,等.南海海域8种金线鱼肌肉的脂肪酸分析[J].现代食品科技,2018,34(3):218-225.
- [12] PONPHAIBOON J, LIMMATVAPIRAT S, CHAIDEDGUMJORN A, et al. Physicochemical property, fatty acid composition, and antioxidant activity of ostrich oils using different rendering methods [J]. LWT - Food Sci Technol, 2018, 93:45-50.
- [13] 王召滢,桂丽静,曹冰,等.茶油中脂肪酸指纹图谱的分析与评价[J].南方林业科学,2020,48(2):8-12.
- [14] DE GUSSEM V, SCHUIJT L, VAN DEN BRINK P, et al. Effect - directed monitoring tools as a toxicological fingerprint for ecological and human risk assessment of water bodies[J]. Toxicol Lett, 2018, 295(1):S167.

(下转第109页)

- evaluation of oxidation indicators [J/OL]. *Food Chem*, 2020, 321:126603[2020-12-15]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126603>.
- [10] 吴忠红, 谭慧林, 赵雅霞, 等. GC-MS 结合电子鼻分析甜瓜籽油挥发性风味成分[J]. *中国油脂*, 2020, 45(12): 28-33.
- [11] TAN C X, TAN S T, TAN S S. An overview of papaya seed oil extraction methods[J]. *Int J Food Sci Technol*, 2020, 55(4): 1506-1514.
- [12] 覃发玟, 赖开平. 米糠的功能组分及其在化妆品中的应用[J]. *中国油脂*, 2020, 45(1): 111-114.
- [13] 孙婧, 吴建华, 甘笛. 响应面法优化超临界 CO<sub>2</sub> 萃取花椒油的工艺[J]. *中国油脂*, 2019, 44(5): 5-7.
- [14] 李军华, 谷建中, 金建猛, 等. 不同种植模式和贮藏时间对花生油亚比的影响[J]. *河南农业科学*, 2011, 40(2): 74-75, 89.
- [15] 王伟, 张伟敏. 单不饱和脂肪酸的功能特性[J]. *中国食物与营养*, 2005(4): 44-46.
- [16] RALSTON J C, NGUYEN TU M S, LYONS C L, et al. Dietary substitution of SFA with MUFA within high-fat diets attenuates hyperinsulinaemia and pancreatic islet dysfunction[J]. *Brit J Nutr*, 2020, 124(3): 247-255.
- [17] 李新平, 徐志军, 蔡岩, 等. 花生主要品质性状的 QTL 定位分析[J]. *中国油料作物学报*, 2016, 38(4): 415-422.
- [18] 陈向阳, 毕淑峰, 李艳, 等. 野生柳叶蜡梅籽油理化性质、脂肪酸组成及抗氧化活性研究[J]. *中国油脂*, 2020, 45(6): 115-119.
- [19] 刘芳, 张哲, 王积军. 我国高油酸花生种植及应用技术研究进展[J]. *中国油料作物学报*, 2020, 42(6): 956-959.
- [20] 郭鑫, 卢宇宁, 张涛, 等. 生育酚对亚麻籽油纳米乳液稳定性的影响[J]. *中国油脂*, 2020, 45(11): 141-144.
- [21] MATHIAS Z, MARC P, JULIA K, et al. Contribution of the ratio of tocopherol homologs to the oxidative stability of commercial vegetable oils [J/OL]. *Molecules*, 2018, 23(1): 206[2020-12-15]. <https://doi.org/10.3390/molecules23010206>.
- [22] 郭晓峰, 毕艳兰, 陈佳丽. 加热条件下  $\alpha$ -生育酚在油脂中的抗氧化活性、损耗及其对油脂全氧化值的影响[J]. *食品科学*, 2018, 39(20): 27-33.
- [23] HEAJI L, YUNSOOK L. *Gamma*-tocopherol ameliorates hyperglycemia-induced hepatic inflammation associated with NLRP3 inflammasome in alloxan-induced diabetic mice[J]. *Nutr Res Pract*, 2019, 13(5): 377-383.
- [24] 朱云. 植物油中角鲨烯含量及其在油脂加工与使用过程中的变化[J]. *中国油脂*, 2019, 44(12): 136-138.
- [25] KRITCHEVSKY D, CHEN S C. Phytosterols—health benefits and potential concerns: a review[J]. *Nutr Res*, 2005, 25(5): 413-428.
- [26] JONES P J H, MARYAM S, MACKAY D S, et al. Progress and perspectives in plant sterol and plant stanol research[J]. *Nutr Rev*, 2018(10): 1-22.
- [27] CICERO A F G, ALESSANDRO C, GANI B, et al. Lipid lowering nutraceuticals in clinical practice: position paper from an International Lipid Expert Panel[J]. *Arch Med Sci Ams*, 2017, 13: 965-1005.
- [28] 周路, 徐宝成, 尤思聪, 等. 植物甾醇生理功能及安全性评估研究新进展[J]. *中国粮油学报*, 2020, 35(6): 196-202.
- 
- (上接第 87 页)
- [15] 刘晓伟, 潘路路, 王彦花. 基于聚类分析法对茶油品质的判定[J]. *食品工业*, 2018, 39(3): 309-312.
- [16] 王彦花, 王容, 张云, 等. 基于主成分分析的油茶果经济性状及茶油脂肪酸组成[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(1): 251-255.
- [17] PENG D, BI Y L, REN X N, et al. Detection and quantification of adulteration of sesame oils with vegetable oils using gas chromatography and multivariate data analysis[J]. *Food Chem*, 2015, 188(1): 415-421.
- [18] 喻凤香, 林亲录, 黄中培. 基于指纹图谱相似度的米糠油掺伪检测方法研究[J]. *中国粮油学报*, 2013, 28(10): 118-122.
- [19] 王超, 矫筱蔓, 庞燕军. GC 法同时测定火麻仁油中 5 种脂肪酸类成分的含量[J]. *粮食与油脂*, 2019, 32(10): 74-76.
- [20] 廖丽萍, 肖爱平, 冷鹃, 等. 不同产地亚麻籽冷榨油脂脂肪酸的 GC-MS 分析[J]. *中国麻业科学*, 2018, 40(5): 234-238.
- [21] 冯纳. 茶油脂肪酸和甘油三酯的分析及掺伪识别初步研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2016.
- [22] 王超群, 张晖, 钱海峰, 等. 气相色谱结合主成分分析和聚类分析用于裸燕麦脂肪酸标准指纹图谱的建立[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(10): 82-87, 93.
- [23] 阿吉姑·阿布都热西提, 马依努尔·拜克力, 张君萍, 等. 新疆巴旦杏仁油脂脂肪酸 GC-MS 指纹图谱研究[J]. *中药材*, 2016, 39(3): 562-566.
- [24] 王芳, 王艳华, 侯俊财. 芝麻油中掺加大豆油鉴别方法的研究[J]. *中国粮油学报*, 2020, 35(2): 147-151, 158.