

# 市售橄榄油豆甾二烯与脂肪酸烷基酯含量分析

侯 靖, 王 澍, 卢跃鹏, 刘梦婷, 周玮婧

(武汉食品化妆品检验所, 武汉 430012)

**摘要:**建立了一种前处理简便快速的橄榄油中豆甾二烯含量测定方法, 结合橄榄油中脂肪酸烷基酯的检测, 对市售不同标称等级的橄榄油样品进行分析。结果表明, 橄榄油样品加入内标后用正己烷溶解, 商品化硅胶柱净化, 正己烷洗脱, DB-5MS 色谱柱进行分离, 选择离子监测模式采集, 内标法定量对豆甾二烯含量进行 GC-MS 测定。豆甾二烯的检出限为 0.05 mg/kg, 定量限为 0.10 mg/kg, 在 0.05~2.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  质量浓度范围内具有良好的线性关系, 回收率为 98.05%~100.19%, RSD 为 0.54%~3.04%。不同标称等级橄榄油中豆甾二烯与脂肪酸烷基酯含量差异较大, 两者联用可以更好地用于特级初榨橄榄油品质与掺伪鉴别。

**关键词:**橄榄油; 豆甾二烯; 脂肪酸烷基酯; 品质; 掺伪

中图分类号: TS227; O657

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2020)11-0104-05

## Determination of stigmastadiene and fatty acid alkyl esters in commercial olive oil

HOU Jing, WANG Shu, LU Yuepeng, LIU Mengting, ZHOU Weijing

(Wuhan Institute for Food and Cosmetic Control, Wuhan 430012, China)

**Abstract:** A method with simple and rapid pretreatment for the determination of stigmastadiene content in olive oil was established, and combining with the determination of fatty acid alkyl esters in olive oil, the commercial olive oil samples of different grades were analyzed. The results showed that the sample was dissolved with *n*-hexane after adding the internal standard, and cleaned up on a commercial silica gel column. And then it was separated by DB-5MS chromatographic column and analyzed by GC-MS in selected ion monitoring mode to determine the stigmastadiene content. The detection limit and quantification limit of stigmastadiene were 0.05, 0.10 mg/kg, and there was a good linear relationship in the range of 0.05–2.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . The rate of recovery was 98.05%–100.19%, with RSD of 0.54%–3.04%. The contents of stigmastadiene and fatty acid alkyl esters had significant differences in different grades olive oils, and the combined detection of them had important reference value in the identification of the quality and adulteration of extra virgin olive oil.

**Key words:** olive oil; stigmastadiene; fatty acid alkyl esters; quality; adulteration

橄榄油是从橄榄果实中榨取的油脂, 具有独特的营养价值和保健功效, 市场潜力巨大。国家标准 GB/T 23347—2009 对橄榄油进行了严格的等级划分。低质量的橄榄油, 甚至油橄榄果渣油通过适当的处理可以降低酸价以及除去不良风味, 从而冒充

或掺入特级初榨橄榄油进行销售。相较于掺入其他油脂, 这种掺假方式更加不容易被发现。

脂肪酸烷基酯是游离脂肪酸与橄榄果发酵产生的低级醇类反应产生的, 主要有脂肪酸甲酯和脂肪酸乙酯, 使用的橄榄果保存不当可导致脂肪酸烷基酯含量过高<sup>[1]</sup>。Pérez-Camino 等<sup>[2]</sup>发现原产地西班牙的特级初榨橄榄油中脂肪酸烷基酯含量均低于 40 mg/kg, 脂肪酸乙酯与脂肪酸甲酯含量的平均比值为 1.0, 而橄榄灯油中脂肪酸烷基酯含量高于 70 mg/kg, 脂肪酸乙酯与脂肪酸甲酯含量的平均比值大于 5.0。脂肪酸烷基酯含量与感官缺陷具有相关

收稿日期: 2020-01-18; 修回日期: 2020-06-19

基金项目: 湖北省食品药品监督管理局 2018—2019 年度科研项目 (201802009)

作者简介: 侯 靖 (1989), 男, 工程师, 硕士, 研究方向为食品检测 (E-mail: houjsep@163.com)。

性,有发酵缺陷的橄榄油中脂肪酸烷基酯的含量较高<sup>[3-4]</sup>。低温精炼无法降低橄榄油中脂肪酸烷基酯含量,因此可以用其作为经过低温精炼的低品质橄榄油冒充或掺入特级初榨橄榄油的鉴别指标。国际橄榄油协会标准 COI/T. 15/NC No 3/Rev. 14 - 2019 规定特级初榨橄榄油中脂肪酸乙酯含量不得超过 35 mg/kg。相对于低温精炼技术,高温精炼可以降低油脂的酸价<sup>[5]</sup>以及脂肪酸烷基酯含量<sup>[6]</sup>。但是高温精炼会使油脂中的 $\beta$ -谷甾醇脱水产生豆甾二烯,用该指标可以敏感地发现初榨橄榄油中掺入精炼油脂<sup>[7-10]</sup>,国际橄榄油协会标准规定特级初榨橄榄油中豆甾二烯含量不得超过 0.05 mg/kg。

橄榄油中脂肪酸烷基酯含量的检测方法主要有气相色谱法<sup>[11]</sup>和气相色谱-质谱联用法<sup>[12]</sup>,相对于气相色谱法,气相色谱-质谱联用法有更低的定量限和更好的抗干扰能力,从而可以简化前处理步骤,提高检测通量。豆甾二烯含量常见的检测方法有液相色谱法<sup>[13-14]</sup>、气相色谱法<sup>[15]</sup>和气相色谱-质谱联用法<sup>[16]</sup>,相比之下,气相色谱-质谱联用法除了可以提供更好的灵敏度外,也有更好的定性能力。

对于脂肪酸烷基酯与豆甾二烯,目前文献报道的检测方法普遍采用自行填装的硅胶层析柱,检测较为费时。本文报道一种采用商品化硅胶柱,气相色谱-质谱联用技术快速检测橄榄油中豆甾二烯含量的方法,结合实验室前期建立的橄榄油中脂肪酸烷基酯含量的检测方法<sup>[17]</sup>,对 34 份市售橄榄油进行检测。通过对橄榄油中上述两个指标的综合分析,对市售不同等级橄榄油品质进行研究,为日后风险监测与标准制修订提供技术支持与数据支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

特级初榨橄榄油、混合橄榄油及混合油橄榄果渣油,购于京东、淘宝及武汉市场。正己烷,色谱纯,德国 Merck 公司;无水乙醚、无水硫酸钠,分析纯,国药试剂;棕榈酸甲酯(纯度 > 99%)、十七烷酸甲酯(纯度 > 99%)、硬脂酸甲酯(纯度 > 99%)、棕榈酸乙酯(纯度 > 99%)、硬脂酸乙酯(纯度 > 99%)、油酸乙酯(纯度 > 99%)、亚油酸乙酯(纯度 > 99%), ANPEL;油酸甲酯(纯度 > 99%)、亚油酸甲酯(纯度 > 99%)、豆甾-3,5-二烯(纯度 > 95%),加拿大 TRC 公司;胆甾-3,5-二烯(纯度 > 93%),美国 Sigma 公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

7890B-5977A 气相色谱-质谱联用仪(美国

Agilent 公司), Vortex - Genie 2 涡旋混匀器(美国 Scientific Industries 公司), N - EVAP111 氮气浓缩仪(美国 Organomation Associates Inc. 公司), DB - 5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 美国 Agilent 公司), 硅胶固相萃取柱(1 000 mg, 美国 Waters 公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 标准溶液配制

##### 1.2.1.1 脂肪酸烷基酯标准溶液的配制

精确称取棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、棕榈酸乙酯、硬脂酸乙酯、油酸乙酯和亚油酸乙酯各 100 mg 于 100 mL 容量瓶中,加入正己烷定容,得质量浓度为 1 000 μg/mL 的脂肪酸烷基酯标准储备液。移取 1 mL 标准储备液于 100 mL 容量瓶中,加入正己烷定容,得质量浓度为 10.0 μg/mL 的脂肪酸烷基酯标准溶液。

##### 1.2.1.2 十七烷酸甲酯内标溶液的配制

精确称取十七烷酸甲酯 100 mg 于 100 mL 容量瓶中,加入正己烷定容,得质量浓度为 1 000 μg/mL 的十七烷酸甲酯内标储备液。移取 1 mL 内标储备液于 100 mL 容量瓶中,加入正己烷定容,得质量浓度为 10.0 μg/mL 的十七烷酸甲酯内标溶液。

##### 1.2.1.3 豆甾二烯标准溶液的配制

精确称取豆甾-3,5-二烯 2.50 mg 于 10 mL 容量瓶中,加入正己烷定容,得质量浓度为 250 μg/mL 的豆甾二烯标准储备液。移取 1 mL 标准储备液于 100 mL 容量瓶中,加入正己烷定容,得质量浓度为 2.50 μg/mL 的豆甾二烯标准溶液。

##### 1.2.1.4 胆甾二烯内标溶液的配制

精确称取胆甾-3,5-二烯 5.00 mg 于 10 mL 容量瓶中,加入正己烷定容,得质量浓度为 500 μg/mL 的胆甾二烯内标储备液。移取 1 mL 内标储备液于 100 mL 容量瓶中,加入正己烷定容,得质量浓度为 5.00 μg/mL 的胆甾二烯内标溶液。

### 1.2.2 脂肪酸烷基酯含量的测定<sup>[17]</sup>

#### 1.2.2.1 样品前处理

精密称取 0.1 g 油脂样品于 10 mL 离心管中,加入 100 μL 十七烷酸甲酯内标溶液,再加入 0.8 mL 正己烷溶解样品。硅胶固相萃取柱使用 6 mL 正己烷活化,当正己烷液面与硅胶层顶端相切时,将样品溶液加入固相萃取柱中;样品溶液液面与硅胶层顶端相切时再加入 10 mL 正己烷-乙醚(体积比 99:1)进行洗脱。收集流出液,氮气下缓慢吹干,加入 1 mL 正己烷复溶,供气相色谱-质谱联用仪检测。

### 1.2.2.2 气相色谱-质谱分析条件

气相色谱条件:DB-5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);不分流进样,进样量 1 μL;进样口温度 300 °C;载气为高纯氦气(纯度 >99.999%),流速 1.0 mL/min;升温程序为 100 °C 保持 1 min,以 20 °C/min 升至 200 °C,保持 1 min,再以 5 °C/min 升至 240 °C,最后以 20 °C/min 升至 300 °C,保持 2 min;传输线温度 300 °C。

质谱条件:电离方式为电子轰击源(EI),电离能量 70 eV,离子源温度 270 °C,溶剂延迟时间 8 min,监测方式为选择离子监测(SIM)。

8 种脂肪酸烷基酯及内标物的保留时间和质谱参数见表 1。

表 1 8 种脂肪酸烷基酯及内标物的保留时间和质谱参数

化合物	保留时间/ min	定量离子 ( <i>m/z</i> )	定性离子 ( <i>m/z</i> )
棕榈酸甲酯	10.03	74	87,143,27
棕榈酸乙酯	10.87	88	101,241,284
十七烷酸甲酯	11.29	74	87,143,284
亚油酸甲酯	12.22	67	109,263,294
油酸甲酯	12.31	74	222,264,296
硬脂酸甲酯	12.66	74	87,255,298
亚油酸乙酯	13.15	67	109,263,308
油酸乙酯	13.24	88	222,264,310
硬脂酸乙酯	13.61	88	101,269,312

### 1.2.3 豆甾二烯含量的测定

#### 1.2.3.1 样品前处理

精确称取 0.1 g 油脂样品于 10 mL 离心管中,加入 20 μL 胆甾二烯内标溶液,再加入 0.9 mL 正己烷溶解样品。硅胶固相萃取柱上加入 1 cm 高无水硫酸钠,加入 6 mL 正己烷活化;当正己烷液面与无水硫酸钠层顶端相切时,将样品溶液加入固相萃取柱中;样品溶液液面与无水硫酸钠层顶端相切时再加入 10 mL 正己烷进行洗脱。收集流出液,氮气下缓慢吹干,加入 0.2 mL 正己烷复溶,供气相色谱-质谱联用仪检测。

#### 1.2.3.2 气相色谱-质谱分析条件

气相色谱条件:DB-5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);不分流进样,进样量 1 μL;进样口温度 300 °C;载气为高纯氦气(纯度 >99.999%),流速 1.0 mL/min;升温程序为 100 °C 保持 1 min,以 30 °C/min 升至 280 °C,再以 5 °C/min 升至 300 °C,保持 5 min;传输线温度 300 °C。

质谱条件:电离方式为电子轰击源(EI),电离能量 70 eV,离子源温度 230 °C,溶剂延迟时间 8 min,监测方式为选择离子监测(SIM)。

豆甾二烯及内标物保留时间和质谱参数见表 2。

表 2 豆甾二烯及内标物的保留时间和质谱参数

化合物	保留时间/ min	定量离子 ( <i>m/z</i> )	定性离子 ( <i>m/z</i> )
胆甾二烯	11.37	368	147,247,353
豆甾二烯	12.94	396	147,255,381

## 2 结果与分析

### 2.1 豆甾二烯和胆甾二烯的总离子流图

采用 DB-5MS 色谱柱,在 1.2.3.2 气相色谱-质谱条件下,豆甾二烯及内标物胆甾二烯的总离子流图如图 1 所示。

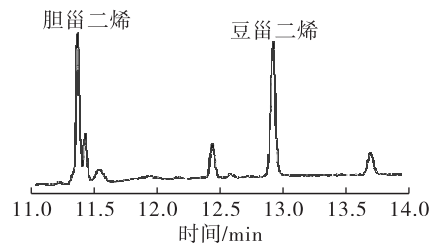


图 1 豆甾二烯及胆甾二烯的总离子流图

由图 1 可知,豆甾二烯及胆甾二烯峰型良好,二者可完全分离。

### 2.2 豆甾二烯含量测定前处理条件的优化

向空白样品中(未检出豆甾二烯的特级初榨橄榄油)加入豆甾二烯标准溶液制备加标样品,按 1.2.3.1 所述前处理步骤操作,选择正己烷以及正己烷-乙醚(体积比 99:1)进行洗脱试验。结果表明,10 mL 正己烷即可将豆甾二烯及内标胆甾二烯完全洗脱,而用正己烷-乙醚(体积比 99:1)进行洗脱,在检测时有干扰存在,故选择 10 mL 正己烷作为洗脱液进行洗脱。

### 2.3 豆甾二烯含量检测方法验证

#### 2.3.1 检出限、定量限与线性范围

称取 0.1 g 未检出豆甾二烯的特级初榨橄榄油样品,加入 40 μL 经 10 倍稀释后的豆甾二烯标准溶液,制备 0.1 mg/kg 的加标样品,经处理后按 1.2.3.2 条件进行检测,以 3 倍信噪比计算检出限,10 倍信噪比计算定量限。在豆甾二烯 0.05 ~ 2.0 μg/mL 质量浓度范围内,以豆甾二烯与内标胆甾二烯的相对质量浓度(*x*)为横坐标,相对峰面积(*y*)为纵坐标,绘制曲线并进行回归拟合,得到回归方程。豆甾二烯的检出限、定量限、回归方程与线性范围见表 3。

表 3 豆甾二烯的检出限、定量限、回归方程与线性范围

检出限/ (mg/kg)	定量限/ (mg/kg)	回归方程	线性范围/ (μg/mL)
0.05	0.10	$y = 0.4439x - 0.0028$ , $R^2 = 0.9999$	0.05 ~ 2.0

由表3可知,豆甾二烯的检出限为0.05 mg/kg,定量限为0.10 mg/kg,在0.05 ~ 2.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  质量浓度范围内具有良好的线性关系。

### 2.3.2 回收率与精密度

称取0.1 g未检出豆甾二烯的特级初榨橄榄油样品,分别加入40、120  $\mu\text{L}$  经10倍稀释后的豆甾二烯标准溶液,以及40  $\mu\text{L}$  豆甾二烯标准溶液,制备成0.10、0.30、1.0 mg/kg的加标样品。3个加标样品各5份,经处理后采用1.2.3.2条件进行检测,计算豆甾二烯的回收率和相对标准偏差(RSD),结果见表4。

表4 豆甾二烯的回收率与相对标准偏差( $n=5$ )

加标量/(mg/kg)	回收率/%	RSD/%
0.10	100.19	1.51
0.30	98.15	3.04
1.00	98.05	0.54

由表4可知,豆甾二烯的回收率为98.05% ~ 100.19%,RSD小于等于3.04%。

### 2.4 实际样品中脂肪酸烷基酯与豆甾二烯含量

实际样品中脂肪酸烷基酯与豆甾二烯含量见表5。

表5 实际样品中脂肪酸烷基酯与豆甾二烯含量

编号	标称品种	产地	脂肪酸甲酯/ (mg/kg)	脂肪酸乙酯/ (mg/kg)	脂肪酸乙酯/ 脂肪酸甲酯	豆甾二烯/ (mg/kg)
1	特级初榨橄榄油	西班牙	14.21	22.09	1.55	<0.05
2	特级初榨橄榄油	四川凉山	12.07	5.32	0.44	<0.05
3	特级初榨橄榄油	西班牙	16.25	31.55	1.94	<0.05
4	特级初榨橄榄油	西班牙	12.14	14.42	1.19	<0.05
5	特级初榨橄榄油	西班牙	27.92	39.91	1.43	<0.05
6	特级初榨橄榄油	意大利	19.14	46.14	2.41	<0.05
7	特级初榨橄榄油	葡萄牙	14.76	15.93	1.08	<0.05
8	特级初榨橄榄油	西班牙	27.58	36.84	1.34	0.72
9	特级初榨橄榄油	西班牙	8.63	15.78	1.83	<0.05
10	特级初榨橄榄油	西班牙	6.12	5.49	0.90	<0.05
11	特级初榨橄榄油	意大利	17.30	21.90	1.27	<0.05
12	特级初榨橄榄油	西班牙	15.85	34.22	2.16	<0.05
13	特级初榨橄榄油	西班牙	7.03	6.28	0.89	<0.05
14	特级初榨橄榄油	西班牙	26.32	25.29	0.96	<0.05
15	特级初榨橄榄油	西班牙	12.92	16.03	1.24	0.15
16	特级初榨橄榄油	西班牙	7.63	8.96	1.17	3.45
17	特级初榨橄榄油	西班牙	19.09	30.02	1.57	<0.05
18	特级初榨橄榄油	甘肃陇南	1.25	<1.00		<0.05
19	特级初榨橄榄油	甘肃陇南	16.62	<1.00		<0.05
20	特级初榨橄榄油	甘肃陇南	3.29	<1.00		<0.05
21	特级初榨橄榄油	重庆合川	28.50	37.12	1.30	<0.05
22	特级初榨橄榄油	西班牙	5.27	6.53	1.24	<0.05
23	特级初榨橄榄油	西班牙	14.76	14.35	0.97	<0.05
24	特级初榨橄榄油	意大利	11.72	17.18	1.47	<0.05
25	特级初榨橄榄油	西班牙	7.28	13.05	1.79	<0.05
26	特级初榨橄榄油	意大利	20.09	57.45	2.86	<0.05
27	混合橄榄油	西班牙	15.28	70.98	4.65	24.14
28	混合橄榄油	西班牙	3.25	14.47	4.45	29.68
29	混合橄榄油	西班牙	7.26	12.39	1.71	10.68
30	混合橄榄油	西班牙	16.82	108.50	6.45	70.69
31	混合橄榄油	意大利	4.98	5.82	1.17	12.26
32	混合橄榄油	西班牙	24.24	94.71	3.91	14.27
33	混合油橄榄果渣油	西班牙	118.46	632.92	5.34	200.18
34	混合油橄榄果渣油	西班牙	21.34	199.85	9.36	186.14

由表5可知,26份标称为特级初榨橄榄油的样品中,有3份样品检出豆甾二烯含量大于0.05 mg/kg,不符合国际橄榄油协会标准,提示有经高温精炼或掺入精炼油脂的可能。6份混合橄榄油中豆甾二烯的含量在10.68~70.69 mg/kg之间,混合油橄榄果渣油中豆甾二烯的含量更高达186.14~200.18 mg/kg,说明不同等级橄榄油与油橄榄果渣油中豆甾二烯含量差异明显。26份标称为特级初榨橄榄油的样品中,有5份样品中脂肪酸乙酯含量超过国际橄榄油协会标准中特级初榨橄榄油35 mg/kg的限量,且含量最高的26号样品与6号样品中脂肪酸乙酯与脂肪酸甲酯的比值分别为2.86和2.41,远大于文献[3]报道的1.0的平均值,可能是橄榄品质较差,或掺入了低等级的初榨橄榄油。值得注意的是,5份标称产地为中国的特级初榨橄榄油,有4份样品的脂肪酸乙酯含量远低于国际橄榄油协会标准的限量,其中3份样品的脂肪酸乙酯含量更是低于方法的检出限。6份混合橄榄油中,有3份脂肪酸乙酯含量低于15 mg/kg,最低的仅为5.82 mg/kg,证明一定条件的高温精炼可以降低橄榄油中的脂肪酸烷基酯含量,说明该指标需与高温精炼的标记物豆甾二烯联合检测才能有效用于特级初榨橄榄油品质鉴别与掺伪鉴别。

### 3 结论

采用商品化硅胶固相萃取柱净化,气相色谱-质谱联用检测,建立了橄榄油中豆甾二烯含量的测定方法。该方法简便快速,灵敏度、准确性及稳定性均较好。结合橄榄油中脂肪酸烷基酯含量的测定,用于34批次标称不同等级的橄榄油与油橄榄果渣油样品的分析。以国际橄榄油协会标准 COI/T. 15/NC No 3/Rev. 14-2019 作为判定依据,26份标称特级初榨橄榄油的样品中有3份样品豆甾二烯含量不符合要求;5份样品脂肪酸乙酯含量不符合要求。分析表明:豆甾二烯可有效用于初榨橄榄油、混合橄榄油与混合油橄榄果渣油的鉴别,豆甾二烯与脂肪酸烷基酯联合检测可以用于特级初榨橄榄油品质与掺伪的鉴别。

### 参考文献:

[1] JABEUR H, ZRIBI A, ABDELHEDI R, et al. Effect of olive storage conditions on Chemlali olive oil quality and the effective role of fatty acids alkyl esters in checking olive oils authenticity[J]. *Food Chem*, 2015, 169:289-296.

[2] PÉREZ-CAMINO M C, CERT A, ROMERO-SEGURA A, et al. Alkyl esters of fatty acids a useful tool to detect

soft deodorized olive oils[J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(15):6740-6744.

[3] SERIO M G D, GIAN SANTE L, LORETO G D, et al. Ethyl esters versus fermentative organoleptic defects in virgin olive oil[J]. *Food Chem*, 2017, 219:33-39.

[4] GÓMEZ-COCA R B, MOREDA W, PÉREZ-CAMINO M C. Fatty acid alkyl esters presence in olive oil vs. organoleptic assessment[J]. *Food Chem*, 2012, 135(3):1205-1209.

[5] 马传国, 梁少华, 王伟, 等. 一级米糠油生产工艺的研究[J]. *中国粮油学报*, 2005, 20(5):98-100, 119.

[6] 刘梦婷, 侯靖, 王澍, 等. 基于植物油中脂肪酸烷基酯含量变化鉴别废弃油脂[J]. *中国油脂*, 2020, 45(1):43-46.

[7] JABEUR H, ZRIBI A, BOUAZIZ M. Extra-virgin olive oil and cheap vegetable oils: distinction and detection of adulteration as determined by GC and chemometrics[J]. *Food Anal Method*, 2016, 9:712-723.

[8] AUED-PIMENTEL S, SILVA S A D, TAKEMOTO E, et al. Stigmastadiene and specific extinction (270 nm) to evaluate the presence of refined oils in virgin olive oil commercialized in Brazil[J]. *Food Sci Technol*, 2013, 33(3):479-484.

[9] 张欣, 杨瑞钰, 陈迪, 等. 豆甾二烯用于特级初榨橄榄油掺假检测的研究[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(18):80-83, 92.

[10] JABEUR H, DRIRA M, REBAI A, et al. Putative markers of adulteration of higher-grade olive oil with less expensive pomace olive oil by GC combined with chemometrics[J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65:5375-5383.

[11] PÉREZ-CAMINO M C, MOREDA W, MATEOS R, et al. Determination of esters of fatty acids with low molecular weight alcohols in olive oils[J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50:4721-4725.

[12] BOGGIA R, BORGOGNI C, HYSENAJ V, et al. Direct GC-(EI)MS determination of fatty acid alkyl esters in olive oils[J]. *Talanta*, 2014, 119:60-67.

[13] 徐向华, 张欣, 于瑞祥, 等. 高效液相色谱法同时测定植物油中角鲨烯、生育酚和甾醇烯[J]. *食品科学*, 2015, 36(16):141-147.

[14] 于瑞祥, 杨瑞钰, 张欣, 等. 高效液相色谱法同时测定植物油中4种甾醇烯[J]. *分析化学*, 2012, 40(12):1902-1906.

[15] CREWS C, PYE C, MACARTHUR R. An improved rapid stigmastadiene test to detect addition of refined oil to extra virgin olive oil[J]. *Food Res Int*, 2014, 60:117-122.

[16] 魏雪缘, 沈伟健, 余可垚, 等. 两种离子化技术气相色谱-质谱法测定橄榄油中甾醇烯类物质的比较[J]. *色谱*, 2016, 34(4):429-435.

[17] 侯靖, 刘梦婷, 江小明, 等. 橄榄油中脂肪酸烷基酯含量测定[J]. *中国油脂*, 2018, 43(1):140-143.