

气相色谱法测定脂肪酸含量判定山茶油纯度

应美蓉, 杜文凯, 章程, 王杰, 李燕

(浙江省粮油产品质量检验中心, 杭州 310012)

摘要:利用气相色谱法,对山茶油掺入大豆油、菜籽油、玉米油和葵花籽油的掺伪油进行脂肪酸组成分析。结果表明:油酸、亚油酸和亚麻酸可作为鉴别山茶油中掺伪大豆油和菜籽油的特征脂肪酸,棕榈酸、油酸和亚油酸可作为鉴别山茶油中掺伪玉米油和葵花籽油的特征脂肪酸;回归预测模型相关系数(R^2)较高(>0.99),可分别检出掺伪量4%的大豆油和菜籽油,掺伪量8%的玉米油和葵花籽油,回收率在96.56%~112.88%之间。该方法灵敏度高,定量准确,可为掺伪山茶油纯度鉴别及调和山茶油配比的定量分析提供科学依据。

关键词:山茶油;掺伪;纯度;脂肪酸;气相色谱

中图分类号:TS227;TS225

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2020)01-0132-05

Judgement of purity of oil – tea camellia seed oil by determining fatty acid content with gas chromatography

YING Meirong, DU Wenkai, ZHANG Cheng, WANG Jie, LI Yan

(Grain and Oil Products Quality Inspection Center of Zhejiang Province, Hangzhou 310012, China)

Abstract: The fatty acid composition of oil – tea camellia seed oil adulterated with soybean oil, rapeseed oil, corn oil or sunflower seed oil was analyzed by gas chromatography. The results showed that oleic acid, linoleic acid and linolenic acid could be used as the characteristic fatty acids in the identification of soybean oil and rapeseed oil, while palmitic acid, oleic acid and linoleic acid could be used as the characteristic fatty acids to identify corn oil and sunflower seed oil. The correlation coefficient of regression prediction model (R^2) was higher (>0.99). The regression prediction model could be used to identify 4% of soybean oil or rapeseed oil as well as 8% of corn oil or sunflower seed oil, with recoveries ranging from 96.56% to 112.88%. The established method was sensitive and accurate, and could provide scientific basis for purity identification of blend oil – tea camellia seed oil and quantitative analysis of adulterated oil – tea camellia seed oil.

Key words: oil – tea camellia seed oil; adulteration; purity; fatty acid; gas chromatography

山茶油是油茶籽油的俗称,从油茶树种子提取,主要产于我国南方地区^[1]。山茶油含有大量饱和和脂肪酸,其中油酸含量为74%~87%,亚油酸含量为7%~14%^[2]。此外,山茶油还含有丰富的维生素E、角鲨烯、茶多酚等生物活性物质^[3]。由于山

茶油脂肪酸组成与橄榄油相近,并且具有抗肿瘤、降血压、降血脂、清除自由基等生理功能,因此山茶油又被称为“东方橄榄油”^[4]。

山茶油具有很高的营养价值和药用价值,价格较高,在我国市场存在山茶油掺伪掺假^[5]和虚假标注^[6]现象,如将大豆油、玉米油等掺入山茶油中,以及将山茶油占比很少的调和油命名成“调和山茶油”等。虽然《食品安全国家标准 植物油》(GB 2716—2018)规定调和油标签标识应注明油品配方比例,但缺乏相应检测标准。因此,研究一种定量分析山茶油纯度的方法具有重要的意义。目前,鉴别

收稿日期:2019-03-12;修回日期:2019-08-29

基金项目:广西食品药品监督管理局(桂食药科2018-8(直属));食品安全地方标准制定(修订)项目(桂地标食2017006号)

作者简介:应美蓉(1963),女,高级工程师,硕士,主要从事粮油质量检验工作(E-mail)hz85672100@163.com。

掺伪植物油纯度的方法主要有理化鉴别法^[7]、光谱法^[8-9]、气质联用法^[10]等。然而理化鉴别法需要烦琐的前处理及消耗大量的有机试剂,光谱法需要大量的数据输入及专业的统计知识,气质联用法则需要昂贵的专业仪器等,这些限制了上述检测技术在鉴别植物油纯度上的进一步应用。气相色谱法样品前处理简便,分析时间短,越来越多地被应用于鉴别植物油的掺伪。Peng等^[11]利用气相色谱法结合多元分析研究了芝麻油脂肪酸的组成变化,进行了芝麻油掺伪的定性及定量分析。喻凤香等^[12]利用气相色谱法分析了稻米油、大豆油、菜籽油等植物油的脂肪酸种类和含量,建立了快速定性鉴别掺伪稻米油的方法。

本研究根据不同植物油脂肪酸组成的差异^[13],通过气相色谱法分析特征脂肪酸的变化规律并建立回归预测模型,定性、定量鉴别山茶油掺入大豆油、菜籽油、玉米油及葵花籽油,以期鉴别掺伪山茶油纯度及定量分析调和山茶油配比提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

山茶油、大豆油(一级)、菜籽油(一级)、玉米油(一级)、葵花籽油(一级),市售;37种脂肪酸甲酯标准品(纯度 $\geq 99\%$),购自北京兴标华科贸有限公司;异辛烷、氢氧化钾、甲醇、硫酸氢钠,均为分析纯。

Agilent 7890B 气相色谱仪、FID 检测器,电子天平。

1.2 实验方法

1.2.1 掺伪油样的制备

本实验所用掺伪油分别为大豆油、菜籽油、玉米油和葵花籽油。按比例配制成山茶油中含有掺伪油0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、100%的掺伪油样。

1.2.2 脂肪酸组成测定

参考 GB 5009.168—2016 方法。称取试样 60.0 mg 至具塞试管中,精确至 0.1 mg,加入 4 mL 异辛烷溶解试样,加入 200 μL 2 mol/L 氢氧化钾甲醇溶液,旋涡混合 10 s 后静置至澄清。加入 1 g 硫酸氢钠,旋涡混合 10 s,中和氢氧化钾。待盐沉淀后,取上清液 1.0 mL 进行气相色谱测定。

气相色谱条件:DB-WAX 石英毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm);程序升温为初始温度 100 $^{\circ}\text{C}$,保持 0.2 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 242 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min;载气为氮气,流量 2.5 mL/min;空气流量 300 mL/min;氢气流量 30 mL/min;进样口温度 240 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度 260 $^{\circ}\text{C}$;分流比 50:1;进样量 1.0 μL 。

1.2.3 数据处理

取单个脂肪酸甲酯标准溶液,以保留时间对色谱峰进行定性,采用峰面积归一化法确定脂肪酸含量。

2 结果与讨论

2.1 山茶油的脂肪酸组成

收集不同品种、不同地区的山茶油样品 10 批次,测定其脂肪酸组成,结果如表 1 所示。

表 1 不同产地压榨一级山茶油脂肪酸组成测定结果

序号	样品	质量等级	加工工艺	原料产地	棕榈酸/%	硬脂酸/%	油酸/%	亚油酸/%	亚麻酸/%
1	纯正茶油	一级	低温冷榨	浙江杭州	8.82	2.12	77.94	10.15	未检出
2	山茶籽油	一级	压榨	江西宜春	8.39	2.21	79.54	8.93	未检出
3	油茶籽油	一级	压榨	江西绿源	8.78	1.96	78.83	10.22	未检出
4	山茶籽油	一级	压榨	浙江衢州	8.41	2.05	80.91	8.00	未检出
5	油茶籽油	一级	压榨	山东烟台	8.67	1.84	79.65	8.71	未检出
6	油茶籽油	一级	压榨	-	8.80	2.11	78.66	9.43	未检出
7	油茶籽油	一级	压榨	-	8.86	1.98	81.19	7.89	未检出
8	油茶籽油	一级	压榨	浙江常山	8.75	2.03	79.41	9.51	未检出
9	山茶籽油	一级	压榨	江西绿源	8.74	2.32	78.85	10.03	未检出
10	纯正茶油	一级	压榨	浙江建德	8.84	2.17	78.93	9.99	未检出

由表 1 可知,山茶油脂肪酸主要由油酸、亚油酸、棕榈酸及硬脂酸组成,未检出亚麻酸。不同品种、不同产地、不同加工工艺制得的山茶油,其脂肪酸组成差异较小,油酸平均含量为 79.39%,亚油酸平均含量为 9.29%,棕榈酸平均含量为 8.71%,硬

脂酸平均含量为 2.08%,这与原姣姣等^[14]测得的数据相一致。

2.2 掺伪山茶油脂肪酸组成的变化

在山茶油中分别掺入 0% ~ 100% 的大豆油、菜籽油、玉米油和葵花籽油,研究其脂肪酸组成的变

化,结果如图1~图4所示。

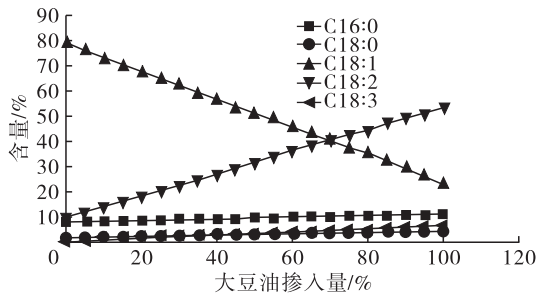


图1 山茶油中脂肪酸组成随大豆油掺入量的变化趋势

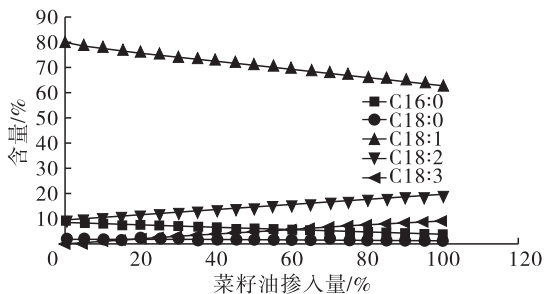


图2 山茶油中脂肪酸组成随菜籽油掺入量的变化趋势

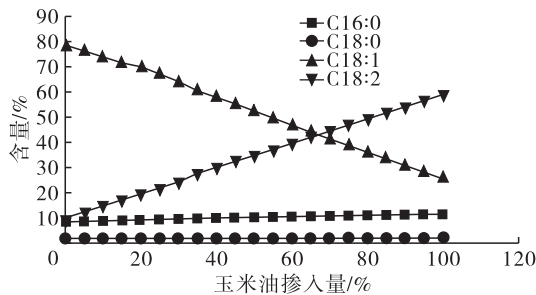


图3 山茶油中脂肪酸组成随玉米油掺入量的变化趋势

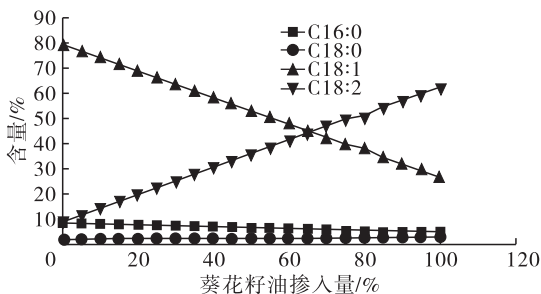


图4 山茶油中脂肪酸组成随葵花籽油掺入量的变化趋势

由图1和图2可知:山茶油掺入大豆油或菜籽油,主要脂肪酸为油酸、亚油酸、棕榈酸、硬脂酸以及亚麻酸;随着大豆油掺入量的增加,山茶油中油酸含量明显下降,亚油酸含量和亚麻酸含量明显升高,棕榈酸和硬脂酸含量变化不明显;随着菜籽油掺入量的增加,山茶油中油酸和棕榈酸含量下降,亚油酸和亚麻酸含量升高,硬脂酸含量变化不明显。由图3和图4可知,山茶油中掺入玉米油或葵花籽油,主要脂肪酸为油酸、亚油酸、棕榈酸和硬脂酸,未检出亚麻酸,因此亚麻酸可作为鉴别山

茶油中掺伪大豆油或菜籽油的特征脂肪酸。随着玉米油或葵花籽油掺入量的增加,山茶油中油酸含量明显下降,亚油酸含量明显升高,但棕榈酸含量随着玉米油掺入量的增加而升高,随着葵花籽油掺入量的增加而降低。

2.3 回归预测模型的建立

根据掺伪油掺入量对山茶油脂肪酸组成影响趋势不同,以及是否可检出亚麻酸,选定油酸、亚油酸及亚麻酸作为特征脂肪酸,用于鉴别大豆油及菜籽油;选定油酸、亚油酸及棕榈酸作为特征脂肪酸,用于鉴别玉米油及葵花籽油。经回归分析,建立回归预测模型,定量分析掺伪油的掺入量;根据不同回归预测模型计算结果的相对标准偏差定性鉴别掺伪油的种类。掺伪油掺入量(X)与山茶油脂肪酸含量(Y)的回归预测模型见表2~表5。

表2 大豆油掺入量与山茶油脂肪酸含量的回归预测模型

序号	回归方程	R^2
公式1	$Y(\text{油酸}) = -0.5514X + 78.95$	0.9996
公式2	$Y(\text{亚油酸}) = 0.442X + 9.6129$	0.9996
公式3	$Y(\text{亚麻酸}) = 0.0629X + 0.361$	0.9953

表3 菜籽油掺入量与山茶油脂肪酸含量的回归预测模型

序号	回归方程	R^2
公式4	$Y(\text{油酸}) = -0.1636X + 78.921$	0.9989
公式5	$Y(\text{亚油酸}) = 0.1018X + 9.5414$	0.9998
公式6	$Y(\text{亚麻酸}) = 0.0922X + 0.264$	0.9992

表4 玉米油掺入量与山茶油脂肪酸含量的回归预测模型

序号	回归方程	R^2
公式7	$Y(\text{棕榈酸}) = 0.0326X + 8.6175$	0.9907
公式8	$Y(\text{油酸}) = -0.5397X + 79.286$	0.9990
公式9	$Y(\text{亚油酸}) = 0.4969X + 9.5915$	0.9996

表5 葵花籽油掺入量与山茶油脂肪酸含量的回归预测模型

序号	回归方程	R^2
公式10	$Y(\text{棕榈酸}) = -0.0319X + 8.5984$	0.9918
公式11	$Y(\text{油酸}) = -0.5194X + 78.852$	0.9998
公式12	$Y(\text{亚油酸}) = 0.5295X + 9.5678$	0.9998

由表2~表5可知,4种掺伪油样的回归预测模型相关系数(R^2)均大于0.99,表明山茶油中所选定的特征脂肪酸含量与掺伪油掺入量均具有良好的线性关系。

2.4 模拟掺伪油的结果验证

按1.2.1分别制备山茶油-大豆油、山茶油-菜籽油、山茶油-玉米油、山茶油-葵花籽油掺伪油验证组,其掺入量分别为4%、8%、16%、32%、

64%,测定特征脂肪酸含量,验证回归预测模型定性及定量准确性,结果见表6~表13。

由表6~表9可知:当掺入量在4%及以上,大豆油及菜籽油掺入量预测值的相对标准偏差(*RSD*)均小于10%,回收率在99.86%~112.88%之间;当掺入量在8%及以上,玉米油及葵花籽油掺入量预测值的相对标准偏差均小于13%,回收率在96.56%~105.63%之间。实验表明当大豆油或菜籽油掺入量在4%及以上,玉米油或葵花籽油掺入量在8%及以上时,选定特征脂肪酸所建立的回归预测模型具有较高的精密度和准确度。

由表10~表13可知,4种回归预测模型计算非对应植物油掺入量时,其相对标准偏差均达到60%以上,只有选择对应的回归预测模型,才能获得较小的相对标准偏差($RSD < 13\%$)。

表6 掺入大豆油的预测值及回收率

掺入量/%	预测值/%				<i>RSD</i> /%	回收率/%
	公式1	公式2	公式3	均值		
4	4.68	3.86	3.96	4.17	8.75	104.25
8	8.69	7.87	8.25	8.27	4.05	103.38
16	16.63	15.63	16.20	16.15	2.54	100.94
32	32.55	31.60	32.26	32.14	1.24	100.44
64	64.82	63.27	64.21	64.10	0.99	100.16

表7 掺入菜籽油的预测值及回收率

掺入量/%	预测值/%				<i>RSD</i> /%	回收率/%
	公式4	公式5	公式6	均值		
4	4.90	4.31	4.08	4.43	9.53	110.75
8	9.24	8.24	9.61	9.03	7.86	112.88
16	18.34	16.29	17.42	17.35	5.92	108.44
32	33.69	32.50	33.04	33.07	1.79	103.34
64	64.19	63.15	64.38	63.91	1.04	99.86

表8 掺入玉米油的预测值及回收率

掺入量/%	预测值/%				<i>RSD</i> /%	回收率/%
	公式7	公式8	公式9	均值		
4	1.30	4.75	4.00	3.35	44.18	83.75
8	6.52	8.79	8.03	7.78	12.15	97.25
16	13.57	16.69	16.10	15.45	8.74	96.56
32	30.14	32.31	32.06	31.50	3.08	98.44
64	62.04	63.94	64.34	63.44	1.58	99.13

表9 掺入葵花籽油的预测值及回收率

掺入量/%	预测值/%				<i>RSD</i> /%	回收率/%
	公式10	公式11	公式12	均值		
4	7.43	4.07	4.33	5.27	35.44	131.75
8	9.61	7.69	8.05	8.45	12.08	105.63
16	17.40	16.39	15.91	16.56	4.59	103.50
32	29.86	32.50	31.85	31.40	4.39	98.13
64	63.19	64.71	63.84	63.91	1.20	99.86

表10 不同回归预测模型计算大豆油掺入量的*RSD*

掺入量/%	预测掺入量/%			<i>RSD</i> /%	预测掺入量/%			<i>RSD</i> /%
	公式1	公式2	公式3		公式4	公式5	公式6	
4	4.68	3.86	3.96	8.75	15.59	17.47	3.75	60.61
8	8.69	7.87	8.25	4.05	29.10	34.86	6.68	63.22
16	16.63	15.63	16.20	2.54	55.87	68.55	12.10	65.08
32	32.55	31.60	32.26	1.24	109.54	137.90	23.06	66.35
64	64.82	63.27	64.21	0.99	218.28	275.43	44.86	66.88

表11 不同回归预测模型计算菜籽油掺入量的*RSD*

掺入量/%	预测掺入量/%			<i>RSD</i> /%	预测掺入量/%			<i>RSD</i> /%
	公式1	公式2	公式3		公式4	公式5	公式6	
4	1.51	0.83	4.44	84.91	4.90	4.31	4.08	9.53
8	2.79	1.74	12.54	104.70	9.24	8.24	9.61	7.86
16	5.50	3.59	23.99	102.20	18.34	16.29	17.42	5.92
32	10.05	7.32	46.88	103.16	33.69	32.50	33.04	1.79
64	19.10	14.38	92.83	104.49	64.19	63.15	64.38	1.04

表12 不同回归预测模型计算玉米油掺入量的*RSD*

掺入量/%	预测掺入量/%			<i>RSD</i> /%	预测掺入量/%			<i>RSD</i> /%
	公式7	公式8	公式9		公式10	公式11	公式12	
4	1.30	4.75	4.00	44.18	-1.93	4.10	3.80	139.42
8	6.52	8.79	8.03	12.15	-7.26	8.30	7.58	249.61
16	13.57	16.69	16.10	8.74	-14.47	16.50	15.15	249.53
32	30.14	32.31	32.06	3.08	-31.40	32.73	30.13	282.59
64	62.04	63.94	64.34	1.58	-64.00	65.60	60.42	289.80

表 13 不同回归预测模型计算葵花籽油掺入量的 *RSD*

掺入量/%	预测掺入量/%			<i>RSD</i> /%	预测掺入量/%			<i>RSD</i> /%
	公式 7	公式 8	公式 9		公式 10	公式 11	公式 12	
4	-7.90	4.72	4.57	1 569.50	7.43	4.07	4.33	35.44
8	-10.05	8.20	8.53	477.11	9.61	7.69	8.05	12.08
16	-17.71	16.58	16.90	378.59	17.40	16.39	15.91	4.59
32	-29.98	32.08	33.89	303.17	29.86	32.50	31.85	4.39
64	-62.81	63.08	67.98	325.85	63.19	64.71	63.84	1.20

3 结 论

采用气相色谱法,对掺入不同比例大豆油、菜籽油、玉米油和葵花籽油的山茶油脂肪酸组成进行研究,并检验了回归预测模型的精密度及准确性。研究表明,油酸、亚油酸和亚麻酸可作为鉴别山茶油中掺伪大豆油和菜籽油的特征脂肪酸,棕榈酸、油酸和亚油酸可作为鉴别山茶油中掺伪玉米油和葵花籽油的特征脂肪酸。回归预测模型相关系数(R^2)较高(>0.99),表明回归预测模型具有较高的准确度。回归预测模型的相对标准偏差(*RSD*)小于 13%,具有较高的精密度,可作为定性鉴别掺入植物油种类的依据。模拟测试表明,回归预测模型能定量检出山茶油中掺入量 4% 的大豆油和菜籽油、8% 的玉米油和葵花籽油,回收率在 96.56% ~ 112.88% 之间。因此,依据山茶油脂肪酸组成建立回归预测模型可为掺入大豆油、菜籽油、玉米油或葵花籽油等已知油品的掺伪山茶油纯度鉴别及调和山茶油配比分析提供科学依据。但本文所述方法对山茶油中掺入未知油品的鉴别具有局限性,其适用性还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 柏云爱, 宋大海, 张富强, 等. 油茶籽油与橄榄油营养价值的比较 [J]. 中国油脂, 2008, 33 (3): 39-41.
- [2] SHI T, ZHU M, CHEN Y, et al. ^1H NMR combined with chemometrics for the rapid detection of adulteration in camellia oils [J]. Food Chem, 2018, 242: 308-315.
- [3] XIAO H, YAO Z, PENG Q, et al. Extraction of squalene from camellia oil by silver ion complexation [J]. Sep Purif Technol, 2016, 169: 196-201.
- [4] WANG X, XIE Y, LI X, et al. Effects of partial replace-

ment of pork back fat by a camellia oil gel on certain quality characteristics of a cooked style Harbin sausage [J]. Meat Sci, 2018, 146: 154-159.

- [5] 曾子琦, 蒋立文, 刘霞, 等. 近红外光谱无损检测在食用油脂分析中的应用研究进展 [J]. 中国油脂, 2018, 43(8): 137-142.
- [6] 王兴国, 金青哲. 食用调和油开发依据、发展进程与标准现状 [J]. 中国油脂, 2018, 43(3): 1-5.
- [7] 詹晓靓. 基于碘值差异的山茶油掺假判别 [J]. 福建农业科技, 2018(6): 30-32.
- [8] 莫欣欣, 周莹, 孙通, 等. 可见/近红外光谱的油茶籽油三元体系掺假检测模型优化 [J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(12): 3881-3884.
- [9] 褚璇, 王伟, 赵昕, 等. 近红外光谱和特征光谱的山茶油掺假鉴别方法研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(1): 75-79.
- [10] 吴翠蓉, 柴振林, 杨柳, 等. SPME-GC-MS 测定山茶油掺假 [J]. 江苏农业科学, 2015, 43(4): 305-308.
- [11] PENG D, BI Y, REN X, 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: 415-421.
- [12] 喻凤香, 陈煦, 魏小军, 等. 气相色谱结合判别分析检测稻米油掺伪 [J]. 粮食与饲料工业, 2016(2): 78-810.
- [13] 田硕, 刘建学, 韩四海, 等. 基于特征脂肪酸的掺伪芝麻油快速鉴别模型建立 [J]. 食品科学, 2014, 35(22): 207-210.
- [14] 原姣姣, 王成章, 陈虹霞, 等. 不同品种油茶籽的含油率和脂肪酸组成分析研究 [J]. 中国油脂, 2012, 37(1): 75-79.