

青海亚麻籽油甘三酯指纹图谱构建 及掺伪识别的研究

王兴瑞¹, 韩玉泽¹, 李应霞¹, 王淑珍¹, 陈昀昀¹, 王进英^{1,2}

(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:利用高效液相色谱-蒸发光散射检测器(HPLC-ELSD)法对青海亚麻籽油中的甘三酯(TAG)组分进行了定性、定量研究,并运用中药色谱指纹图谱相似度评价系统建立其TAG标准指纹图谱,利用指纹图谱鉴别掺入5%~50%的大豆油、玉米油、菜籽油、花生油、葵花籽油、芝麻油的掺伪模型。结果表明:亚麻籽油中主要的TAG为OLnLn(29.40%)、LnLnLn(23.71%)、OLnO(15.10%)、OLLn(13.43%)、LLnLn(13.32%);指纹图谱鉴别结果与真实掺伪量的相对误差表明所建立的指纹图谱可以较好地鉴别掺入5%~50%的大豆油、葵花籽油、芝麻油的掺伪模型,对花生油掺伪量10%的掺伪模型的鉴别相对误差较高(9.15%),未能实现对菜籽油掺伪量5%掺伪模型的鉴别。试验构建的青海亚麻籽油TAG指纹图谱可为青海省亚麻籽油质量监控和掺伪识别提供理论依据。

关键词:青海亚麻籽油;甘油三酯;指纹图谱;掺伪识别

中图分类号:O657.72;TQ645.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)05-0117-07

Triglyceride fingerprint construction and adulteration identification of Qinghai flaxseed oil

WANG Xingrui¹, HAN Yuze¹, LI Yingxia¹, WANG Shuzhen¹,
CHEN Yunyun¹, WANG Jinying^{1,2}

(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: The triglyceride (TAG) components in Qinghai flaxseed oil were determined qualitatively and quantitatively by HPLC-ELSD, and the standard TAG fingerprint was established by the similarity evaluation system of traditional Chinese medicine chromatographic fingerprint. The fingerprint constructed was used to identify the adulteration model of soybean oil, corn oil, rapeseed oil, peanut oil, sunflower seed oil and sesame oil with adulteration amount 5% - 50%. The results showed that the main TAGs in Qinghai flaxseed oil were OLnLn (29.40%), LnLnLn (23.71%), OLnO (15.10%), OLLn (13.43%), LLnLn (13.32%). The relative error between the identification result and the true adulteration amount showed that the fingerprint constructed could identify the adulteration models of soybean oil, sunflower seed oil and sesame oil with adulteration amount 5% - 50%, and the relative error for the 10% peanut oil

adulteration model was relatively high (9.15%), and the identification of the 5% rapeseed oil adulteration model could not be realized. The TAG fingerprint of Qinghai flaxseed oil constructed provides a theoretical basis for quality control and adulteration identification of Qinghai flaxseed oil.

Key words: Qinghai flaxseed oil; triglyceride; fingerprint; adulteration identification

收稿日期:2021-05-08;修回日期:2021-11-16

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,主要分布在我国西北和华北北部干旱、半干旱地区^[1]。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亚麻成为青海省一种具有栽培价值的油料作物。亚麻籽油是以油用亚麻为原料制备的一种干性油^[2],油中 α -亚麻酸含量可达50%~60%^[3]。 α -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^[4],具有提高免疫力、降血压、降血脂、预防心脑血管疾病等功能^[5]。因此,亚麻籽油具有很好的市场前景。

由于亚麻籽油优越的营养价值和经济价值,其掺伪现象时有发生。目前,对植物油掺伪识别主要是通过测定植物油中的脂肪酸、甾醇、挥发性组分等成分来完成。但是,对于植物油中脂肪酸和甾醇等成分的测定并不能完全区分植物油的类别^[6]。甘油三酯(TAG)是植物油中的主要成分,且每种类型的植物油都有其特有的TAG特征^[7],所以对植物油TAG的测定可为植物油质量控制和掺伪识别提供参考^[8]。

目前对于植物油TAG的检测方法主要有气相色谱法和液相色谱法^[9],但气相色谱法需要在高温(>350℃)条件下进行,高温环境可能导致色谱柱劣化和TAG降解^[10],还不容易确定TAG的异构体结构和双键数目^[11],影响检测效果。液相色谱法则适用于大多数非挥发性成分的测定,根据各脂肪酸链长和不饱和度的不同,进而实现对单个TAG分子的分离^[9]。对于液相色谱法检测TAG,折光率检测

器常用于常规和等度分析^[12];紫外检测器在极低波长(205~210 nm)下显示出良好的线性响应^[13],但对饱和TAG的检测灵敏度较低;与高效液相色谱-紫外检测器相比,蒸发光散射检测器(ELSD)灵敏度更高,适用性更好^[14]。近年来,HPLC-ELSD法被广泛应用于植物油TAG组分的测定。Marwa等^[15]利用HPLC-ELSD法建立了特级初榨橄榄油TAG指纹图谱,可实现对橄榄油品种和成熟度的鉴别;Zhang等^[14]用HPLC-ELSD法测定了杜仲籽油的TAG含量;皇甫志鹏等^[16]利用HPLC-ELSD法建立了纯芝麻油的TAG指纹图谱数据库,可对掺伪大豆油和葵花籽油比例达到3%的芝麻油做出准确的判定。

本研究以青海省亚麻籽油为研究对象,利用HPLC-ELSD法测定分析了青海亚麻籽油中TAG组成分布情况,构建了亚麻籽油TAG指纹图谱,利用指纹图谱对亚麻籽油进行掺伪识别,旨在开发一种快速、简便的亚麻籽油掺伪检测方法,为青海省亚麻籽油的质量监控提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

40种青海亚麻籽样品信息见表1;大豆油、玉米油、菜籽油、花生油、葵花籽油、芝麻油,购于京东广生林食品专营店。色谱纯异丙醇、色谱纯乙腈,美国天地试剂公司。

表1 40种青海亚麻籽样品信息

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	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	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

1.1.2 仪器与设备

Shimadzu LC-20AD 高效液相色谱仪(配备有CMB-20A 控制器、LC-20AD 二元泵、SIL-20A 自动进样器和CTO-10AS 柱温箱),日本 Shimadzu 公

司;2000ES-蒸发光散射检测器,美国奥泰科技(中国)有限公司;ZORBAX SB-C18 分析型色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm),美国 Agilent 公司;XW-80A 涡旋混合器;FA2004B 电子天平。

1.2 试验方法

1.2.1 亚麻籽油的制备

亚麻籽清理、分拣、粉碎后得到亚麻籽粉,利用索氏抽提法(提取溶剂为石油醚,料液比0.06:1,提取温度70℃,提取时间8h)提取亚麻籽油,低温旋蒸除去石油醚后备用。40种亚麻籽QH-1~QH-40制备的亚麻籽油对应编号为S1~S40。

1.2.2 HPLC-ELSD法分析亚麻籽油中TAG组成

1.2.2.1 样品制备

精确称取(50.0±0.1)mg亚麻籽油,用异丙醇充分涡旋混匀溶解后,定容于10mL容量瓶中。样品经0.45μm滤膜过滤后,进样分析。

1.2.2.2 HPLC-ELSD法测定条件

参照王进英等^[17]测定油茶籽油甘三酯组成的方法,并对梯度洗脱程序进行优化,最终色谱条件为:ZORBAX SB-C18分析型色谱柱(4.6mm×250mm,5μm);柱温25℃;流动相A为乙腈,流动相B为异丙醇,流动相梯度洗脱程序见表2;流速0.8mL/min,进样量10μL;漂移管温度80℃;空气流速2.8L/min;增益1。

表2 流动相梯度洗脱程序

时间/min	A/%	B/%
0	70	30
5	62	38
35	60	40
40	60	40
50	70	30

1.2.3 方法学考察

1.2.3.1 精密度试验

取同一种亚麻籽油(S1),按照1.2.2.1的方法进行处理,连续进样分析6次,计算亚麻籽油中各TAG组分峰面积的相对标准偏差(RSD)和保留时间的RSD。

1.2.3.2 重复性试验

取同一种亚麻籽油(S1),按照1.2.2.1的方法制备6份样品进样分析,计算亚麻籽油中各TAG组分峰面积的RSD。

1.2.3.3 稳定性试验

取同一种亚麻籽油(S1),按照1.2.2.1的方法进行处理后,在室温下放置0、2、4、8、12、24h后进样分析,计算亚麻籽油中各TAG组分峰面积的RSD。

1.2.4 青海亚麻籽油TAG指纹图谱的构建

将40种亚麻籽油样品按1.2.2方法进行分析,

得到S1~S40共40个原始图谱。利用中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2004A),设立参照图谱,经多点校正、自动匹配,得到亚麻籽油TAG标准指纹图谱。

1.2.5 掺伪模型建立

按大豆油、玉米油、菜籽油、花生油、葵花籽油和芝麻油,质量分数分别为5%、10%、20%、30%、40%、50%,将其与亚麻籽油混合,按照1.2.2.1的方法制备样品,建立掺伪模型。

1.2.6 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 色谱条件优化

亚麻籽油TAG在不同梯度洗脱条件下的液相色谱图见图1。由图1可以看出,优化前亚麻籽油中TAG组分出峰时间主要集中在5~20min,优化后的洗脱程序可以对色谱峰实现更好的分离,分析时间缩短至50min,同时大大节省了试剂用量。

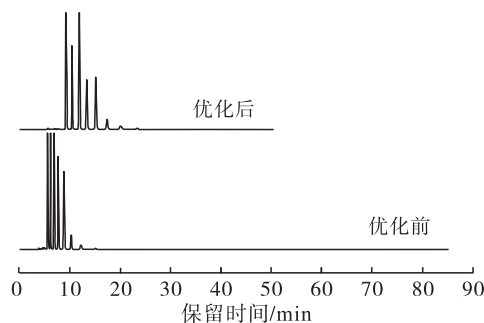


图1 亚麻籽油TAG在不同梯度洗脱条件下的液相色谱图

2.2 7种植物油TAG的定性、定量分析

2.2.1 定性分析

在相同色谱条件下,分析大豆油、玉米油、菜籽油、花生油、葵花籽油、芝麻油6种植物油的TAG组成。基于TAG按照ECN数(ECN=CN(碳原子数)-2DN(双键数目))由小到大分离的规律^[17],7种植物油TAG的液相色谱图如图2所示。由图2可知:菜籽油中峰7峰面积最大,根据安广杰^[18]、Yasushi^[19]等对菜籽油中TAG组分的研究,OOO(ECN=48,O为油酸)是菜籽油中含量最高的TAG组分(分别占比34.99%和28.7%),故将保留时间为19.45min的峰7定性为ECN₄₈分区;大豆油、玉米油和葵花籽油中峰5a峰面积最大,根据Salghi

等^[20]对大豆油、Zhang 等^[21]对玉米油和 Sara 等^[22]对葵花籽油中 TAG 组分的研究, LLO (ECN = 44, L 为亚油酸) 是其最主要的 TAG 组分, 故将 14.61 min 出现的峰 5a 定性为 ECN₄₄ 分区; 芝麻油在 16.83 min 出现的峰 6a 峰面积最大, 根据皇甫志鹏^[16]、Sara^[22]等的研究, OOL (ECN = 46) 是其最主要的 TAG 组分(分别占比 31.43%、17.43%), 故将此峰定性为 ECN₄₆ 分区; 结合文献^[23-25,7]的研究, 将 12.76 min 出现的峰 4a 定性为 LLL (ECN₄₂ 分区); 再结合文献^[26,27-30]对亚麻籽油中 TAG 含量分布的研究, 可以推断亚麻籽油中峰 1 为 LnLnLn (ECN₃₆, Ln 为亚麻酸), 峰 2 为 LLnLn (ECN₃₈), 峰 3 为 OLnLn (ECN₄₀), 峰 4b 为 OLLn (ECN₄₂), 峰 5b 为 OLnO (ECN₄₄), 峰 6b 为 SOLn (ECN₄₆, S 为硬脂酸), 峰 7 为 OOO (ECN₄₈), 峰 8 为 POO (ECN₄₈, P 为棕榈酸)。

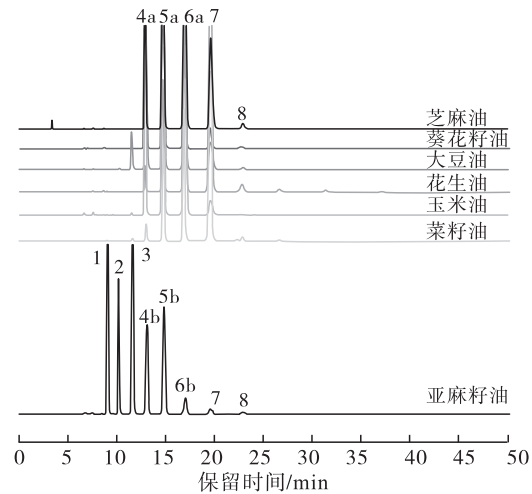


图2 7种植物油 TAG 的液相色谱图

2.2.2 定量分析

采用峰面积归一化法对青海不同产地亚麻籽油 TAG 组分进行定量分析, 结果见表 3。

表3 青海不同产地亚麻籽油 TAG 含量分布情况

ECN	TAG	TAG 含量/%				
		西宁	海南	海北	海东	均值
36	LnLnLn	23.05 ± 2.79 ^{Ab}	24.64 ± 1.44 ^{Ab}	24.15 ± 0.03 ^{Ab}	24.05 ± 3.13 ^{Ab}	23.71 ± 2.95 ^{Ab}
38	LLnLn	12.16 ± 3.36 ^{Ad}	13.08 ± 0.40 ^{Ac}	16.45 ± 0.17 ^{Ac}	14.00 ± 3.79 ^{Ac}	13.32 ± 3.63 ^{Ac}
40	OLnLn	29.54 ± 1.09 ^{Aa}	28.90 ± 0.27 ^{Aa}	29.28 ± 0.09 ^{Aa}	29.36 ± 0.98 ^{Aa}	29.40 ± 1.00 ^{Aa}
42	OLLn	13.13 ± 0.81 ^{Acd}	14.30 ± 1.10 ^{Ac}	14.46 ± 1.01 ^{Ad}	13.50 ± 1.06 ^{Ac}	13.43 ± 1.01 ^{Ac}
44	OLnO	16.53 ± 4.50 ^{Ac}	13.73 ± 0.77 ^{Ac}	12.32 ± 0.79 ^{Ac}	14.39 ± 4.95 ^{Ac}	15.10 ± 4.74 ^{Ac}
46	SOLn	3.06 ± 0.88 ^{Ae}	3.14 ± 0.03 ^{Ad}	2.11 ± 0.03 ^{Af}	2.69 ± 1.05 ^{Ad}	2.84 ± 0.97 ^{Ad}
48	OOO	1.85 ± 0.99 ^{Ae}	1.40 ± 0.14 ^{Ae}	0.76 ± 0.93 ^{Ag}	1.42 ± 1.08 ^{Ad}	1.56 ± 1.04 ^{Ad}
48	POO	0.21 ± 0.11 ^{Ae}	0.22 ± 0.08 ^{Ae}	0.08 ± 0.11 ^{Ag}	0.17 ± 0.13 ^{Ad}	0.18 ± 0.12 ^{Ad}
	其他	0.49 ± 0.39 ^{Ae}	0.60 ± 0.31 ^{Ae}	0.39 ± 0.19 ^{Ag}	0.41 ± 0.19 ^{Ad}	0.46 ± 0.29 ^{Ad}

注: 大写字母不同表示不同产地相同 TAG 含量差异显著 ($P < 0.05$), 小写字母不同表示相同产地不同 TAG 含量差异显著 ($P < 0.05$)。

由表 3 可知, 青海省四个产区亚麻籽油中各 TAG 含量差异不显著 ($P > 0.05$), 但相同产区亚麻籽油中各 TAG 组分有显著差异 ($P < 0.05$)。不同 ECN 分区中 ECN₄₀ 分区的相对含量最高, 平均为 29.40% ($P < 0.05$); 其次是 ECN₃₆, 平均为 23.71% ($P < 0.05$); 在 ECN₃₈、ECN₄₂、ECN₄₄ 分区中, 其 TAG 含量相近。TAG 含量大小顺序为 OLnLn (29.40%) > LnLnLn (23.71%) > OLnO (15.10%) > OLLn (13.43%) > LLnLn (13.32%) > SOLn (2.84%) > OOO (1.56%) > POO (0.18%)。由此可得, 青海亚麻籽油 TAG 组分主要是以亚麻酸 (Ln)、油酸 (O)、亚油酸 (L) 为主的长碳链型不饱和脂肪酸甘三酯, 这与杨青坪^[26]对亚麻籽油 TAG 组分研究的结论一致。另外, 对比本实验室对青海亚麻籽脂肪酰含量

的测定结果(亚麻酸(Ln)42.14~60.39 g/100 g, 油酸(O)12.45~26.14 g/100 g, 亚油酸(L)10.30~15.04 g/100 g, 棕榈酸(P)4.13~5.54 g/100 g, 硬脂酸(S)2.62~5.09 g/100 g), 发现各 TAG 含量与脂肪酸含量基本吻合, 脂肪酸含量影响 TAG 含量。

亚麻籽油与 6 种用于构建掺伪模型的植物油之间的 TAG 含量分布情况见表 4。由表 4 可知, 亚麻籽油的 TAG 组成与 6 种掺伪植物油的 TAG 组成有较大差异, 6 种植物油 TAG 主要集中在 ECN₄₂₋₄₈ (LLL、LLO、OOL、OOO) 分区, 而亚麻籽油中 TAG 主要为 ECN₄₀ 和 ECN₃₆。亚麻籽油中 LnLnLn、LLnLn、OLnLn、OLLn 含量与其他 6 种植物油的差异显著 ($P < 0.05$), 亚麻籽油独特的 TAG 组成也为亚麻籽油掺伪识别提供了可能性。

表4 7种植物油的TAG含量分布情况

ECN	TAG	TAG含量/%						
		大豆油	玉米油	菜籽油	花生油	葵花籽油	芝麻油	亚麻籽油
36	LnLnLn	0.01 ± 0.00 ^{Bf}	0.03 ± 0.01 ^{Bf}	0.04 ± 0.00 ^{Bg}	0.11 ± 0.03 ^{Bg}	0.04 ± 0.01 ^{Be}	0.03 ± 0.01 ^{Bg}	23.71 ± 2.95 ^{Ab}
38	LLnLn	0.13 ± 0.03 ^{Bf}	0.00 ± 0.00 ^{Bf}	0.02 ± 0.01 ^{Bg}	0.00 ± 0.00 ^{Bg}	0.00 ± 0.00 ^{Be}	0.00 ± 0.00 ^{Bg}	13.32 ± 3.63 ^{Ac}
40	OLnLn	3.93 ± 0.61 ^{Bd}	0.17 ± 0.03 ^{Ce}	0.39 ± 0.09 ^{Cf}	0.01 ± 0.00 ^{Cg}	0.02 ± 0.00 ^{Ce}	0.02 ± 0.00 ^{Cg}	29.40 ± 1.00 ^{Aa}
42	Olln	0.00 ± 0.00 ^{Bf}	0.00 ± 0.00 ^{Bf}	0.00 ± 0.00 ^{Bg}	0.00 ± 0.00 ^{Bg}	0.00 ± 0.00 ^{Be}	0.00 ± 0.00 ^{Bg}	13.43 ± 1.01 ^{Ac}
42	LLL	26.29 ± 0.31 ^{Bb}	23.92 ± 0.21 ^{Cc}	2.41 ± 0.17 ^{Fd}	2.90 ± 0.03 ^{Ed}	32.41 ± 0.17 ^{Ab}	12.26 ± 0.11 ^{Dd}	0.00 ± 0.00 ^{Gd}
44	OLnO	0.00 ± 0.00 ^{Bf}	0.00 ± 0.00 ^{Bf}	0.00 ± 0.00 ^{Bg}	0.00 ± 0.00 ^{Bg}	0.00 ± 0.00 ^{Be}	0.00 ± 0.00 ^{Bg}	15.10 ± 4.74 ^{Ac}
44	LLO	36.69 ± 0.17 ^{Ca}	42.82 ± 0.23 ^{Aa}	17.25 ± 0.19 ^{Ec}	16.98 ± 0.19 ^{Ec}	41.55 ± 0.31 ^{Ba}	30.69 ± 0.27 ^{Db}	0.00 ± 0.00 ^{Fd}
46	SOLn	0.00 ± 0.00 ^{Bf}	0.00 ± 0.00 ^{Bf}	0.00 ± 0.00 ^{Bg}	0.00 ± 0.00 ^{Bg}	0.00 ± 0.00 ^{Be}	0.00 ± 0.00 ^{Bg}	2.84 ± 0.97 ^{Ad}
46	OOL	25.63 ± 0.21 ^{Ec}	28.68 ± 0.68 ^{Cb}	27.51 ± 0.31 ^{Db}	29.83 ± 0.03 ^{Bb}	21.41 ± 0.31 ^{Fc}	36.47 ± 0.17 ^{Aa}	0.00 ± 0.00 ^{Gd}
48	OOO	3.76 ± 0.19 ^{Dd}	3.75 ± 0.11 ^{Dd}	51.21 ± 0.23 ^{Aa}	46.25 ± 0.08 ^{Ba}	4.14 ± 0.04 ^{Dd}	18.84 ± 0.21 ^{Cc}	1.56 ± 1.04 ^{Ed}
48	POO	0.36 ± 0.13 ^{Bf}	0.10 ± 0.05 ^{Ff}	1.03 ± 0.01 ^{Ce}	2.28 ± 0.03 ^{Ae}	0.26 ± 0.02 ^{Ee}	1.18 ± 0.01 ^{Be}	0.18 ± 0.12 ^{Fd}
	其他	3.20 ± 0.03 ^{Ac}	0.53 ± 0.21 ^{Cc}	0.14 ± 0.01 ^{Dg}	1.64 ± 0.31 ^{Bf}	0.17 ± 0.01 ^{De}	0.51 ± 0.19 ^{Cf}	0.46 ± 0.29 ^{Gd}

注:大写字母不同表示相同TAG在不同植物油中含量差异显著($P < 0.05$),小写字母不同表示相同植物油中不同TAG含量差异显著($P < 0.05$)。

2.3 方法学考察

2.3.1 精密度试验

试验表明, LnLnLn、LLnLn、OLnLn、Olln、OLnO、SOLn、OOO、POO的峰面积RSD分别为0.16%、0.23%、0.09%、0.11%、0.21%、0.30%、0.11%、0.21%,保留时间RSD分别为0.04%、0.04%、0.05%、0.07%、0.09%、0.12%、0.15%、0.21%,说明精密度良好。

2.3.2 重复性试验

试验表明, LnLnLn、LLnLn、OLnLn、Olln、OLnO、SOLn、OOO、POO的峰面积RSD分别为1.15%、1.21%、1.30%、1.67%、0.93%、1.37%、1.67%、1.41%,说明该方法重复性良好。

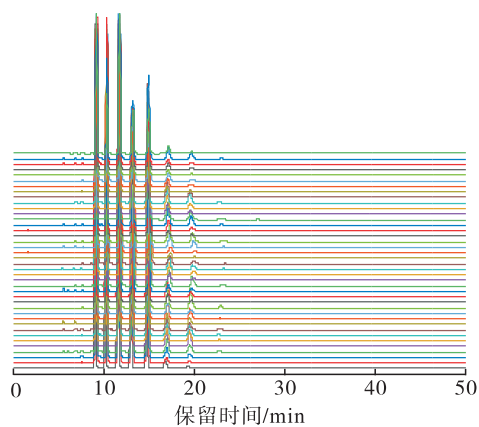
2.3.3 稳定性试验

试验表明, LnLnLn、LLnLn、OLnLn、Olln、OLnO、SOLn、OOO、POO的24 h内峰面积RSD分别为0.31%、0.61%、0.20%、0.09%、0.13%、0.79%、0.18%、0.20%,说明样品制备后24 h内稳定性良好。

2.4 青海亚麻籽油TAG指纹图谱的构建

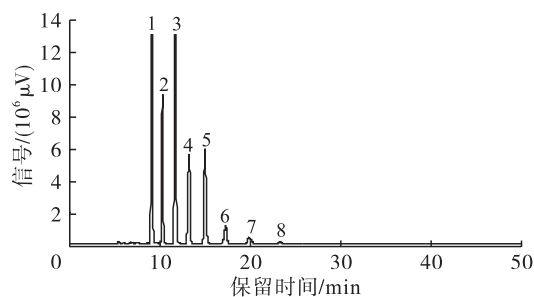
按照1.2.4的方法,得到亚麻籽油S1~S40的原始液相色谱图和亚麻籽油TAG的标准指纹图谱,分别如图3、图4所示。

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^[31]。将亚麻籽油标准指纹图谱导入中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2004 A),对比40种亚麻籽油TAG液相色谱图,其相似度均大于0.98,表明构建的标准指纹图谱符合指纹图谱研究的技术要求^[32],可以在一定程度上代表青海亚麻籽油样品的整体性。



注:图中由下至上为亚麻籽油S1~S40。

图3 40种亚麻籽油TAG的液相色谱图



注:1. LnLnLn; 2. LLnLn; 3. OLnLn; 4. Olln; 5. OLnO; 6. SOLn; 7. OOO; 8. POO。

图4 亚麻籽油TAG的标准指纹图谱

2.5 TAG指纹图谱在青海亚麻籽油掺伪识别中的应用

比较1.2.5中建立的6种植物油掺伪模型液相色谱图与亚麻籽油TAG标准指纹图谱的相似度,对掺伪比例和相似度进行二项式拟合,结果见表5。

表5 各掺伪模型与指纹图谱相似度的二项式拟合方程

种类	二项式拟合方程	相关系数(R^2)
大豆油	$y = 98.3864 - 0.1258x - 0.0097x^2$	0.9985
玉米油	$y = 97.6991 + 0.2432x - 0.0151x^2$	0.9985
菜籽油	$y = 96.4360 + 0.1235x - 0.0205x^2$	0.9998
花生油	$y = 95.6240 + 0.4750x - 0.0186x^2$	0.9855
葵花籽油	$y = 99.8223 - 0.0263x - 0.0126x^2$	0.9975
芝麻油	$y = 95.1973 + 0.6074x - 0.0209x^2$	0.9824

注: y 为指纹图谱相似度; x 为掺伪量。

表6 掺伪模型与指纹图谱的相似度及相对误差

掺伪量	大豆油		玉米油		菜籽油		花生油		葵花籽油		芝麻油	
	Sim	Re	Sim	Re	Sim	Re	Sim	Re	Sim	Re	Sim	Re
5	97.4	0.50	98.4	1.24	96.8	-	98.1	2.30	99.0	2.90	98.4	1.92
10	96.2	0.13	98.6	4.21	95.3	1.04	97.9	9.15	98.5	0.75	98.6	2.42
20	92.1	0.21	96.9	1.09	90.6	0.15	97.4	0.99	95.0	1.45	98.2	2.75
30	86.2	0.45	91.4	0.01	81.9	0.19	93.1	0.05	87.3	0.50	95.0	0.62
40	77.2	0.70	82.7	0.58	68.6	0.02	85.5	0.64	78.2	0.39	86.8	0.71
50	68.1	0.23	72.3	0.15	51.3	0.03	72.4	0.34	67.4	0.31	72.8	0.35

注:Sim为相似度;Re为相对误差;“-”为未能实现鉴别。

由表6可知:本指纹图谱对掺入5%~50%大豆油、玉米油、菜籽油(掺伪量10%~50%)、花生油、葵花籽油和芝麻油的亚麻籽油鉴别平均相对误差分别为0.37%、1.21%、0.29%、2.25%、1.05%、1.46%,均处于较低水平。大豆油掺伪量为5%~50%时识别度均处于较高水平($Re \leq 0.70\%$);芝麻油和葵花籽油次之($Re \leq 2.75\%$ 、 $Re \leq 2.90\%$);花生油掺伪量为10%时相对误差较高($Re = 9.15\%$);菜籽油掺伪量为5%时超出了拟合方程的计算范围,未能实现鉴别。

综上,本试验构建的亚麻籽油甘三酯指纹图谱在掺伪量5%~50%时,最适合价格相对最低的掺伪大豆油的鉴别,能达到精准鉴别;对掺伪葵花籽油和芝麻油的鉴别也处于较高水平;但本指纹图谱不适合掺伪量5%菜籽油的鉴别;对掺伪量为10%花生油的鉴别也可能存在较大误差。

3 结论

本研究利用HPLC-ELSD法测定了青海亚麻籽油中TAG组成及含量,运用中药色谱指纹图谱相似度评价系统构建了TAG标准指纹图谱,并运用该指纹图谱识别了6种掺伪量为5%~50%的掺伪模型。结果表明:该指纹图谱可对掺入5%~50%大豆油、玉米油、葵花籽油、芝麻油的亚麻籽油进行识别,其中:对价格相对最为低廉的大豆油鉴别效果最好;对花生油掺伪量10%的掺伪模型鉴别误差较大,相对误差为9.15%;对于掺伪量5%的菜籽油掺伪模型未能识别,但可准确识别掺伪量10%~50%

由表5可知,6种植物油掺伪模型二项式拟合方程 R^2 均大于0.98,呈现良好的相关性,理论上可以应用于5%~50%掺伪量的掺伪识别。根据各掺伪模型与指纹图谱的相似度,利用各二项式拟合模型计算掺伪量,对比真实掺伪量,求得相对误差,掺伪模型与指纹图谱相似度及相对误差见表6。

掺伪模型。研究结果可为青海省亚麻籽油品质控制和掺伪识别提供理论依据。

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] 王瑛瑶.新型功能性油脂:结构脂质的研究现状[J].食品研究与开发,2008(4):162-165.
- [3] 周洋,黄健花,金青哲,等.不同产地冷榨亚麻籽油的脂质组成比较[J].中国油脂,2018,43(9):125-128.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] LANFRANCO C, ALESSANDRA B, ENRICO V, et al. Olive oil quality and authenticity: a review of current EU legislation, standards, relevant methods of analyses, their drawbacks and recommendations for the future[J]. Trends Food Sci Tech, 2020, 105: 483-493.
- [7] GREEN H S, LI X Q, PRA M D, et al. A rapid method for the detection of extra virgin olive oil adulteration using UHPLC-CAD profiling of triacylglycerols and PCA [J/OL]. Food Cont, 2020, 107:106773 [2021-05-08]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106773>.
- [8] INDELICATO S, BONGIORNO D, PITONZO R, et al. Triacylglycerols in edible oils: determination, characterization, quantitation, chemometric approach and evaluation of adulterations [J]. J Chromatogr A, 2017,

- 1515: 1 – 16.
- [9] BENEITO C M, MORENO G D, GARCÍA R J F, et al. Direct analysis of olive oil and other vegetable oils by mass spectrometry: a review[J/OL]. Trends Anal Chem, 2020, 132:116046[2021 – 05 – 08]. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116046>.
- [10] RAMÓN A, RAMÓN A R. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques[J]. J Chromatogr A, 2000, 881(1): 93 – 104.
- [11] CARELLI A A, CERT A. Comparative study of the determination of triacylglycerol in vegetable oils using chromatographic techniques[J]. J Chromatogr A, 1993, 630(1/2): 213 – 222.
- [12] HOLČAPEK M, LISA M, JANDERA P, et al. Quantitation of triacylglycerols in plant oils using HPLC with APCI – MS, evaporative light – scattering, and UV detection[J]. J Separ Sci, 2005, 28(12): 1315 – 1333.
- [13] MARIKA K, MATTS N, LINDERBORG K M, et al. Enantioselective chromatography in analysis of triacylglycerols common in edible fats and oils[J]. Food Chem, 2015, 172: 718 – 724.
- [14] ZHANG Z S, LIU Y N, CHE L M. Characterization of a new α – linolenic acid – rich oil: *Eucommia ulmoides* seed oil[J]. J Food Sci, 2018, 83(3): 617 – 623.
- [15] MARWA A, MARÍA V B, MARÍA J L G, et al. Use of triacylglycerol profiles established by HPLC – UV and ELSD to predict cultivar and maturity of Tunisian olive oils [J]. Eur Food Res Technol, 2016, 242(10): 1607 – 1619.
- [16] 皇甫志鹏, 薛雅琳, 刘元法, 等. 甘三酯指纹图谱相似度在芝麻油掺混检测中的应用[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(2): 117 – 122.
- [17] 王进英, 钟海雁, 冯纳, 等. 油茶籽油甘三酯组成的 NARP – HPLC – ELSD 分析及其在高温处理过程中的降解研究[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(3): 54 – 60.
- [18] 安广杰, 侯冰冰, 王瑛瑶, 等. 超高效液相色谱法测定油脂中甘三酯组成[J]. 中国油脂, 2011, 36(5): 55 – 58.
- [19] YASUSHI E, AKIRA O, HIROTSUGU K, et al. Determination of triacylglycerol composition in vegetable oils using high – performance liquid chromatography: a collaborative study[J]. J Oleo Sci, 2011, 60(9): 451 – 456.
- [20] SALGHI R, ARMBRUSTER W, SCHWACK W. Detection of argan oil adulteration with vegetable oils by high – performance liquid chromatography – evaporative light scattering detection[J]. Food Chem, 2014, 153: 387 – 392.
- [21] ZHANG S D, GONG C, LU Y, et al. Separation of triacylglycerols from edible oil using a liquid chromatography – mass spectrometry system with a porous graphitic carbon column and a toluene – isopropanol gradient mobile phase[J]. J Am Oil Chem Soc, 2018, 95(10): 1253 – 1266.
- [22] SARA C C, OLIVEIRA M B P P. Discrimination of vegetable oils by triacylglycerols evaluation of profile using HPLC/ELSD[J]. Food Chem, 2005, 95(3): 518 – 524.
- [23] MARIA F R, SÉRGIO A S, LYGIA A M, et al. Easy mass spectrometry for metabolomics and quality control of vegetable and animal fats [J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2010, 112(4): 434 – 438.
- [24] ZELJKA P, JUNICHI O, TIHANA G G, et al. MALDI – spiral TOF technology for assessment of triacylglycerols in Croatian olive oils[J/OL]. Eur J Lipid Sci Tech, 2017, 119(2):1500375[2021 – 05 – 08]. <https://doi.org/10.10021/ejlt.201500375>.
- [25] JÜRGEN S, ROSMARIE S, MARIJANA P, et al. Triacylglycerol analysis of vegetable oils by matrix – assisted laser desorption and ionization time – of – flight (MALDI – TOF) mass spectrometry and ^{31}P NMR spectroscopy[J]. J Food Lipids, 2002, 9(3): 185 – 200.
- [26] 杨青坪. 亚麻籽油制备中长碳链甘三酯研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2016.
- [27] CIFTCI O N, PRZYBYLSKI R, RUDZINSKA M. Lipid components of flax, perilla, and chia seeds [J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2012, 114(7): 794 – 800.
- [28] HOLČAPEK M, JANDERA P, ZDERADIČKA P, et al. Characterization of triacylglycerol and diacylglycerol composition of plant oils using high – performance liquid chromatography – atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2003, 1010(2): 195 – 215.
- [29] JACOPO L N, ELISA G, ILARIA D, et al. Core shell stationary phases for a novel separation of triglycerides in plant oils by high performance liquid chromatography with electrospray – quadrupole – time of flight mass spectrometer [J]. J Chromatogr A, 2013, 1308: 114 – 124.
- [30] LÍSA M, HOLČAPEK M. Triacylglycerols profiling in plant oils important in food industry, dietetics and cosmetics using high – performance liquid chromatography – atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2008, 1198: 115 – 130.
- [31] 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.
- [32] 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.