

基于植物油中脂肪酸烷基酯含量变化鉴别废弃油脂

刘梦婷, 侯靖, 王澍, 卢跃鹏, 周玮婧

(武汉食品化妆品检验所, 武汉 430012)

摘要:采用固相萃取柱净化, 气相色谱-质谱联用法测定了6种植物油中脂肪酸烷基酯(包括脂肪酸甲酯和脂肪酸乙酯)的含量, 并研究其在植物油煎炸、废弃及废弃油脂精炼等环节中的变化。结果发现, 6种植物油中脂肪酸烷基酯的含量均低于30 mg/kg, 而植物油在废弃过程中可能会形成大量脂肪酸乙酯, 生成量与油脂是否烹饪及废弃物中乙醇含量有关。脂肪酸烷基酯在脱色工艺中不能被去除, 但在脱臭中可被去除。因此, 可以通过测定植物油中脂肪酸烷基酯含量发现废弃油脂, 为废弃油脂的鉴别工作提供新的思路。

关键词:植物油; 脂肪酸烷基酯; 废弃油脂; 鉴别

中图分类号: TS201.6; TS227 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2020)01-0043-04

Identification of waste oil based on change of fatty acid alkyl esters content in edible vegetable oil

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

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

Abstract: The content of fatty acid alkyl esters (including fatty acid methyl esters and fatty acid ethyl esters) in six kinds of vegetable oils was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry using solid phase extraction column purification. The change of their content in the process of frying, discarding and waste oil refining were studied. It was found that the contents of fatty acid alkyl esters in six kinds of vegetable oils were below 30 mg/kg, and vegetable oils might produce large amounts of fatty acid ethyl esters in discarding. The amount of fatty acid ethyl esters produced depended on whether the oil was cooked or not and content of ethanol in the waste. Fatty acid alkyl esters could not be removed in bleaching process, but could be removed in deodorization. So waste oils could be identified by determining the content of fatty acid alkyl esters in vegetable oils, which provided a new idea for the identification of waste oil.

Key words: vegetable oil; fatty acid alkyl ester; waste oil; identification

脂肪酸烷基酯(FAAEs)是由游离脂肪酸与低级醇类物质反应产生的^[1], 主要有脂肪酸甲酯(FAMEs)和脂肪酸乙酯(FAEEs), 如橄榄果因发酵会产生一定量的乙醇, 进而产生脂肪酸乙酯。目前的文献报道主要集中在橄榄油中脂肪酸烷基酯的研究, 如Serio等^[2]发现橄榄油中脂肪酸乙酯含量与发

酵相关的感官缺陷存在一定关系, Jabeur等^[3]研究了橄榄果在密封塑料袋和开孔塑料盒中贮藏后, 榨取的橄榄油中脂肪酸烷基酯含量情况, 发现因为开孔塑料盒中空气流通, 减慢了橄榄果发酵的过程, 使橄榄油中脂肪酸烷基酯含量低于使用密封塑料袋贮藏橄榄果的情况, Gómez-Coca等^[4]发现橄榄油在贮藏过程中脂肪酸乙酯含量随时间的延长而上升, 且较高的初始酸度、乙醇含量和温度均会加速脂肪酸乙酯含量的上升。

对于其他种类的植物油, 在油料正常生长、采收和榨油过程中均不会接触含有甲醇和乙醇的物质, 故不应该含有较高浓度的脂肪酸烷基酯。但如果植

收稿日期: 2019-03-24; 修回日期: 2019-09-19

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: 刘梦婷(1990), 女, 工程师, 硕士, 研究方向为食品检测(E-mail)737825608@qq.com。

通信作者: 侯靖, 工程师, 硕士(E-mail)houjsep@163.com。

物油与含有醇类的物质接触,如与发酵厨余垃圾接触后,则可能产生脂肪酸烷基酯。本文报道了不同品种植物油中脂肪酸烷基酯含量情况以及植物油在烹饪、废弃和废弃油脂精炼过程中脂肪酸烷基酯含量变化的研究,以期对植物油品质鉴别及掺伪鉴别研究提供新的思路。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

花生油(一级)、芝麻油、大豆油(一级)、菜籽油(一级)、玉米油(一级)和葵花籽油(一级)均购于湖北市场。

正己烷、乙醇(色谱纯,德国 Merck 公司);无水乙醚(分析纯,国药试剂);十六烷酸甲酯(纯度 > 99%, ANPEL)、十七烷酸甲酯(纯度 > 99%, ANPEL)、十八烷酸甲酯(纯度 > 99%, ANPEL)、十八碳烯酸甲酯(纯度 > 99%, Nu - Chek)、十八碳二烯酸甲酯(纯度 > 99%, Nu - Chek)、十六烷酸乙酯(纯度 > 99%, ANPEL)、十八烷酸乙酯(纯度 > 99%, ANPEL)、十八碳烯酸乙酯(纯度 > 99%, ANPEL)、十八碳二烯酸乙酯(纯度 > 99%, ANPEL)标准品。

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.), 悬臂搅拌器(德国 IKA 公司), 硅胶固相萃取柱(1 000 mg, CNW)。

1.2 实验方法

1.2.1 煎炸油脂的制备

取适量葵花籽油于圆底油锅中,以明火加热,放入生的食物煎炸,食物炸熟后取出,重新放入生的食物煎炸,以此重复至规定时间,冷却后离心,去除固体沉淀,得到煎炸油脂,测定脂肪酸烷基酯的含量。

1.2.2 模拟废弃油脂的制备

取适量煎炸 60 min 的葵花籽油与剪碎的水果蔬菜等质量混合,密封后于 20 °C 避光放置,至规定时间后离心,取上层油脂,测定脂肪酸烷基酯的含量。

1.2.3 与乙醇反应油脂的制备

将实验用油脂与一定体积分数的乙醇溶液等质量混合,密封后于 20 °C 避光放置 1 d,离心,取上层油脂,测定脂肪酸烷基酯的含量。

1.2.4 待精炼油的制备

称取适量葵花籽油于广口烧瓶中,加入一定量的

脂肪酸烷基酯标准品后,使用悬臂搅拌器搅拌 30 min,使样品充分混匀,待脱色、脱臭。考虑与含乙醇厨余垃圾接触后废弃油脂脂肪酸乙酯含量升高,故加入脂肪酸乙酯标准品的量为脂肪酸甲酯的 2 倍。

1.2.5 油脂脱色

将三颈圆底烧瓶置于磁力搅拌加热套中,其中一个颈口通过开孔橡胶塞插入温度计,中间颈口通过开孔橡胶塞插入两根玻璃管,一根玻璃管与真空泵相连,另一根玻璃管接入高纯氮气。通过第三个颈口加入按 1.2.4 制备的待精炼油,并加入占油质量 1% 的活性白土和 0.25% 的活性炭,用橡胶塞密闭。调节温度计及连接高纯氮气的玻璃管,使其浸入油脂中。开启真空泵,调节氮气流量,使体系真空度维持在 0.095 MPa,保持加热温度为 100 °C,同时使用磁力搅拌子搅拌。脱色 30 min 后,将油脂冷却至室温,过滤分离吸附剂,得到脱色油,测定脂肪酸烷基酯的含量。

1.2.6 油脂脱臭

使用 1.2.5 所述装置,加入脱色油,开启真空泵,调节氮气流量,使体系真空度维持在 0.095 MPa,保持加热温度为 260 °C,脱臭 1 h,得到脱臭油,测定脂肪酸烷基酯的含量。

1.2.7 脂肪酸烷基酯含量的测定

脂肪酸烷基酯含量的测定采用实验室之前建立的方法^[5]。称取 0.1 g 油脂样品于 10 mL 离心管中,加入 1 μg 十七烷酸甲酯作为内标,再加入 1 mL 正己烷溶解样品。硅胶固相萃取柱使用 6 mL 正己烷活化,将样品加入活化好的固相萃取柱中,加入 10 mL 正己烷-乙醚(体积比 99:1)进行洗脱。收集洗脱液,氮气缓慢吹至近干,加入 1 mL 正己烷复溶,上气相色谱-质谱仪分析。气相色谱-质谱条件:HP-5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),电离方式为电子轰击源(EI),监测方式为选择离子监测(SIM),各化合物定量及定性离子信息见表 1。

表 1 各化合物定量及定性离子

化合物	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
十六烷酸甲酯	74	87, 143, 27
十六烷酸乙酯	88	101, 241, 284
十七烷酸甲酯	74	87, 143, 284
十八碳二烯酸甲酯	67	109, 263, 294
十八碳烯酸甲酯	74	222, 264, 296
十八烷酸甲酯	74	87, 255, 298
十八碳二烯酸乙酯	67	109, 263, 308
十八碳烯酸乙酯	88	222, 264, 310
十八烷酸乙酯	88	101, 269, 312

2 结果与讨论

2.1 不同品种植物油脂肪酸烷基酯含量(见表2)

由表2可知,6种共15个食用植物油样品中脂肪酸烷基酯含量在ND~26.72 mg/kg之间,脂肪酸乙酯与脂肪酸甲酯比例(FAEEs/FAMEs)小于等于0.87,较Pérez-Camino等^[1]报道的初榨橄榄油中脂肪酸烷基酯平均含量(29.7 mg/kg)和FAEEs/

FAMEs平均值(1.5)低。15个油脂样品中,脂肪酸烷基酯含量最高的为1个芝麻油样品,含量为26.72 mg/kg,其FAEEs/FAMEs为0.05,即该样品中脂肪酸甲酯含量远高于脂肪酸乙酯含量。FAEEs/FAMEs最高的为1个花生油样品,为0.87。有8个样品中未检出脂肪酸乙酯,分析原因为从油料生长到加工过程,均不会产生乙醇或与乙醇接触。

表2 6种植物油脂肪酸烷基酯含量

编号	植物油	FAMEs 含量/(mg/kg)	FAEEs 含量/(mg/kg)	FAEEs 总量/(mg/kg)	FAEEs/FAMEs
1	花生油	9.23	8.04	17.27	0.87
2	花生油	4.58	2.56	7.14	0.56
3	芝麻油	25.50	1.22	26.72	0.05
4	芝麻油	18.40	1.21	19.61	0.07
5	芝麻油	9.01	1.13	10.13	0.13
6	大豆油	ND	ND	ND	-
7	大豆油	2.49	ND	2.49	-
8	大豆油	3.71	ND	3.71	-
9	菜籽油	3.43	ND	3.43	-
10	菜籽油	1.53	ND	1.53	-
11	菜籽油	17.01	7.51	24.52	0.44
12	玉米油	ND	ND	ND	-
13	玉米油	4.07	ND	4.07	-
14	葵花籽油	11.47	ND	11.47	-
15	葵花籽油	15.02	1.78	16.80	0.12

注:ND表示未检出。

2.2 植物油煎炸及废弃过程中脂肪酸烷基酯含量的变化(见图1)

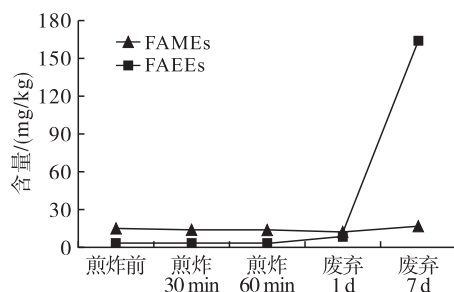


图1 植物油煎炸及废弃过程中脂肪酸烷基酯含量的变化

由图1可见,植物油在30 min和60 min煎炸过程中,脂肪酸甲酯和脂肪酸乙酯的增长均不明显。在废弃过程中,废弃1 d和废弃7 d时,脂肪酸甲酯的含量没有明显的上升。而脂肪酸乙酯在废弃1 d时即可观察到上升,废弃7 d时,脂肪酸乙酯含量升高为废弃前的92倍。分析原因可能为植物性废弃物发酵主要产生大量乙醇,而产生的甲醇含量相对很低,导致脂肪酸甲酯生成量远小于脂肪酸乙酯生成量。

2.3 废弃植物油中脂肪酸乙酯含量与煎炸及乙醇体积分数的关系(见图2)

为了进一步证明植物油在废弃过程中脂肪酸乙酯产生量与废弃物中产生的乙醇量有关,考察了不

同体积分数乙醇与油脂反应情况。同时,考察了植物油煎炸对脂肪酸乙酯含量的影响。每种情况平行实验3次,结果见图2。

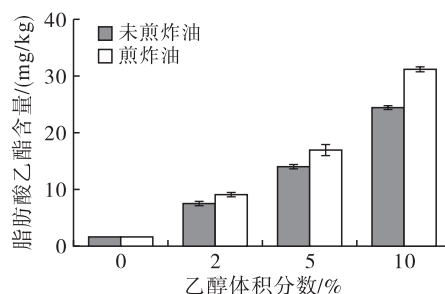


图2 与不同体积分数乙醇反应后葵花籽油中脂肪酸乙酯含量($n=3$)

由图2可知,随着乙醇体积分数的增高,未煎炸植物油和煎炸植物油与乙醇反应后产生的脂肪酸乙酯含量均明显上升。在各乙醇体积分数下,煎炸后的植物油与乙醇反应产生的脂肪酸乙酯含量均较未煎炸植物油高。说明植物油在烹饪过程中,甘油三酯的酯键可能发生一定程度的断裂,在废弃过程中更易与醇类物质发生反应。

2.4 废弃油脂模拟脱色、脱臭过程中脂肪酸烷基酯含量变化

为了考察废弃油脂中脂肪酸烷基酯在各精炼环

节的含量变化,对 1.2.4 制备的油样进行模拟脱色和脱臭实验,每个环节平行实验 3 次,结果见图 3。由于实验室模拟制备的废弃油脂量不足以进行 3 次重复性精炼实验,故而选择加标油进行考察。

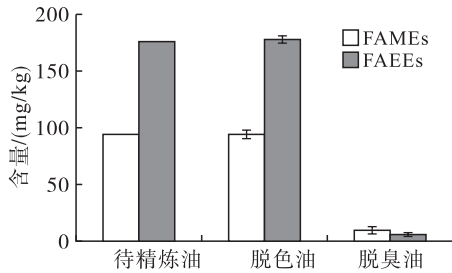


图 3 废弃油脂模拟脱色、脱臭过程中脂肪酸烷基酯含量变化 (n=3)

由图 3 可见,脱色后,葵花籽油中脂肪酸甲酯与脂肪酸乙酯含量均没有明显的下降。说明在 100 ℃ 的条件下,脂肪酸烷基酯不会被活性白土和活性炭吸附,也不会随着气体挥发。这与 Pérez - Camino^[1]、Aparicio - Ruiz^[6] 等的研究结果一致。高温脱臭后,脂肪酸甲酯与脂肪酸乙酯含量分别下降至脱臭前的 1/10 与 1/30,均降至检出限附近水平,这是因为高温条件下,脂肪酸甲酯与脂肪酸乙酯随着气体挥发。

3 结论

花生油、大豆油、芝麻油等常见的 6 种植物油脂中,脂肪酸烷基酯的含量均不高,且脂肪酸乙酯的含量小于脂肪酸甲酯的含量。植物油高温煎炸 60 min,脂肪酸烷基酯的含量没有显著升高。但是在油脂煎炸后与醇类物质接触过程中,如与含有果蔬类物质的厨余垃圾共同废弃发酵,则会产生大量脂肪

酸乙酯。油脂精炼过程中的脱色工艺无法去除脂肪酸烷基酯,必须进行高温脱臭才可以去除。因此,脂肪酸烷基酯可以作为一种用于废弃油脂鉴别的新标记物,对于非鲜果榨取的植物油,如果检出高含量的脂肪酸乙酯,则该油脂很有可能是废弃油脂;反之,还需参考其他指标综合研判。另外,还需更多研究,以确定脂肪酸乙酯用于判断废弃油脂的参考含量。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] SERIO M G D, GIANANTE L, LORETO G D, et al. Ethyl esters versus, fermentative organoleptic defects in virgin olive oil[J]. Food Chem, 2017, 219:33 - 39.
- [3] 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.
- [4] GÓMEZ - COCA R B, FERNANDES G D, PÉREZ - CAMINO M C, et al. Fatty acid ethyl esters (FAEE) in extra virgin olive oil: a case study of a quality parameter [J]. LWT - Food Sci Technol, 2016, 66:378 - 383.
- [5] 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.
- [6] APARICIO - RUIZ R, ROMERO I, GARCÍA - GONZÁLEZ D L, et al. Soft - deodorization of virgin olive oil: study of the changes of quality and chemical composition[J]. Food Chem, 2017, 220:42 - 50.
- [7] (上接第 7 页)
- [8] DRISCOLL D F. Lipid injectable emulsions; 2006 [J]. Nutr Clin Pract, 2006, 21(4):381 - 386.
- [9] 邓大明,祝经平. 脂肪乳注射液用大豆油的精制法[J]. 中国药学杂志, 2000, 35(1):26 - 27.
- [10] CHOE E, MID D. Mechanisms and factors for edible oil oxidation [J]. Comprehens Rev Food Sci Food Saf, 2010, 5(4):169 - 186.
- [11] BLAIR I A. Lipid hydroperoxide - mediated DNA damage [J]. Exp Gerontol, 2001, 36(9):1473 - 1481.
- [12] 管述哲,刘宣池,张乐涛,等. 改性大豆油硅胶吸附脱色工艺研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(12):55 - 57.
- [13] 陆文达,郑卫琴,李剑英,等. 注射用富含卵磷脂蛋黄磷脂制备研究[J]. 粮食与油脂, 2010, 35(3):39 - 41.
- [14] ZHANG K, WANG X, HUANG J, et al. Purification of L - alpha glycerylphosphorylcholine by column chromatography [J]. J Chromatogr A, 2012, 1220:108 - 114.
- [15] SELMI B, GONTIER E, ERGA F, et al. Enzymatic synthesis of tricaprilyn in a solvent - free system; lipase regioselectivity as controlled by glycerol adsorption on silica gel[J]. Biotech Tech, 1997, 11(8):543 - 547.
- [16] GARCIA - SALDANA J S, CAMPAS - BAYPOLI O N, SANCHEZ - MACHADO D I, et al. Separation and purification of sulforaphane (1 - isothiocyanato - 4 - (methylsulfanyl)butane) from broccoli seeds by consecutive steps of adsorption - desorption - bleaching [J]. J Food Eng, 2018, 237:162 - 170.
- [17] 李晓丹,冯宇,黄健花,等. 硅胶用于降低油脂氧化产物的研究[J]. 中国油脂, 2011, 36(8):9 - 11.
- [18] 周素红,邹涛,陈萦. 层析硅胶吸附性能探讨[J]. 有色矿冶, 2006(S1):147 - 148.
- [19] 王银林. 温度与活化能和反应热的关系[J]. 南方农机, 2018, 49(22):214.