

# 硬脂酰乳酸钠对铜皂络合比色法测定酸价干扰的固相萃取清除工艺

薛斌<sup>1,2</sup>, 曹文明<sup>3,4</sup>, 屠炳芳<sup>1</sup>

(1. 月旭科技(上海)股份有限公司, 上海 201613; 2. 贝雷(上海)生物科技有限公司, 上海 201203;

3. 上海理工大学 医疗器械与食品学院, 上海食品快速检测工程技术研究中心, 上海 200093;

4. 丰益(上海)生物技术研发中心有限公司, 上海 200137)

**摘要:**为清除合成乳化剂硬脂酰乳酸钠(SSL)对铜皂络合比色技术测定油脂酸价过程的正向干扰, 开发了一种固相萃取(SPE)清除 SSL 的技术。用含 2% 异丙醇的环己烷为固相萃取流动相和油脂样品溶解液, 通过离子排斥色谱检测油脂皂化水解后释放的游离乳酸的含量, 间接评估 SPE 净化处理前后油脂中的 SSL 含量, 并结合铜皂络合比色技术测定的酸价变化, 评价所建立的 SPE 技术对去除油脂中 SSL 的效果。结果表明: SPE 技术可有效去除油脂中的 SSL, 明显消除油脂中 SSL 对铜皂络合比色法测定酸价的干扰, 不会导致油脂样品脂肪酸含量损失。对于含 SSL 的食用油脂试样, 经 SPE 技术净化处理后, 铜皂络合比色法测定酸价过程的干扰明显降低。

**关键词:**酸价; 铜皂络合比色法; 硬脂酰乳酸钠; 离子排斥色谱; 固相萃取

中图分类号: TS225; TQ646 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2023)09-0132-06

## Solid phase extraction elimination of interference of sodium stearyl lactate on acid value determination by cupric - pyridine colorimetric method

XUE Bin<sup>1,2</sup>, CAO Wenming<sup>3,4</sup>, TU Bingfang<sup>1</sup>

(1. Welch Materials Inc., Shanghai 201613, China; 2. Beilei (Shanghai) Biotechnology Co., Ltd., Shanghai 201203, China; 3. Shanghai Engineering Research Center for Food Rapid Detection, School of Medical Instrument and Food Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 4. Wilmar (Shanghai) Biotechnology Research & Development Center Co., Ltd., Shanghai 200137, China)

**Abstract:** To eliminate the positive interference of synthetic emulsifier sodium stearyl lactate (SSL) in the determination of acid value by cupric - pyridine colorimetric method, a solid - phase extraction (SPE) technique for cleaning SSL was developed. Using cyclohexane containing 2% isopropyl alcohol as mobile phase of SPE and oil sample solution, the content of SSL in oils before and after SPE was indirectly evaluated by detecting the content of free lactic acid released after saponification and hydrolysis of oils by ion exclusion chromatography. The effect of the established SPE technique on the removal of SSL from oils was evaluated by combining the acid value change measured by cupric - pyridine colorimetric method. The results showed that the SPE method could effectively remove SSL from oil, and obviously eliminate the interference of SSL on the determination of acid value by cupric - pyridine colorimetric method, without causing the loss of fatty acid content in oil samples. After purification by SPE, the interference of the acid value determination by cupric -

pyridine colorimetric method is significantly reduced for the samples containing SSL edible oils.

**Key words:** acid value; cupric - pyridine colorimetric method; sodium stearyl lactate; ion exclusion chromatography; solid - phase extraction

收稿日期: 2022-06-14; 修回日期: 2023-06-15

基金项目: 食品安全国家标准制修订项目 (spaq-2020-40)

作者简介: 薛斌(1981), 男, 高级工程师, 研究方向为食品检测及其样品预处理技术 (E-mail) binxue250@163.com。

通信作者: 曹文明, 研究员, 博士 (E-mail) caowenming@cn.wilmar-intl.com。

酸价是一种反映食用油脂中游离脂肪酸(Free fatty acid, FFA)总含量的食品安全指标<sup>[1]</sup>,主要应用于各类食用油脂、油脂制品和含油食品的品质、劣变程度和安全性的评价。传统的酸价检测技术主要是各种酸碱中和滴定技术<sup>[1-2]</sup>,但由于这些检测技术都不是 FFA 的特异性检测技术<sup>[1]</sup>,易受油脂中各种非 FFA 类的有机酸和无机酸的干扰而导致酸价测定值偏高<sup>[3]</sup>。铜皂络合比色法具有高度的脂肪酸络合特异性,弥补了这个技术缺陷,为各类复杂基质食品酸价准确测定提供了新的方案<sup>[3-4]</sup>。铜皂络合比色法以含有铜-吡啶络合离子 $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]^{2+}$ 的染色剂为水相,与溶有待测油脂试样的有机溶剂(有机相)充分混合,通过水相-有机相的液液双相反应,将试样中的 FFA 转化为显色物质——铜皂络合物,以油酸标准品为基准,外标法测定 FFA 的总含量(以油酸当量计),最后换算为酸价(以酸碱中和反应所需 KOH 的当量计)。

硬脂酰乳酸钠(Sodium stearyl lactate, SSL)是一种化学合成乳化剂,可应用于各类食用的脂肪乳化制品,以及面包、糕点、饼干等含油食品<sup>[5]</sup>。SSL 具有较强的酸性,酸碱中和滴定技术测得其酸价在 60~80 mg/g 范围内<sup>[6]</sup>,添加入食品后会使酸碱中和滴定技术的酸价测定值明显升高;另外,SSL 是一种硬脂酸的衍生化产物,具有一定的油脂溶解性,又与一般 FFA 的分子结构相近(如图 1 所示),相关试验测试发现 SSL 也会对铜皂络合比色法测定酸价造成正向的干扰。本研究采用固相萃取(Solid phase extraction, SPE)技术,建立去除油脂中 SSL 的净化技术,并且采用离子排斥色谱技术测定油脂中 SSL 水解后释放的游离乳酸的含量,来间接评估 SPE 净化处理前后油脂中的 SSL 含量,同时结合铜皂络合比色技术测定的酸价变化,评价所建立的 SPE 技术对去除油脂中 SSL 的效果。

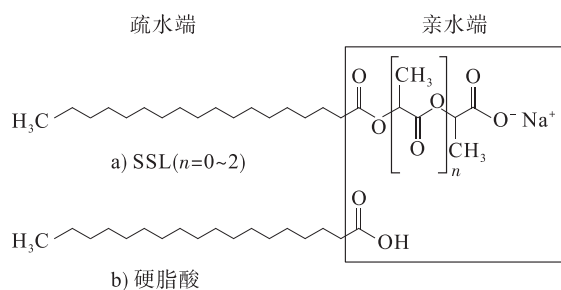


图 1 SSL 和硬酸的分子结构[参照文献[9]]

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

鲁花浓香大豆油、长寿花高谷维稻米油、金龙鱼

食用植物调和油、龙大一级压榨花生油、湘纯一级压榨油茶籽油、福临门一级压榨芝麻香油、田园品味特级初榨橄榄油、Canayiy 芥花籽油(加拿大进口)、百钻二级食用猪油、红井源一级压榨亚麻籽油,上海超市和网店;4 种含 SSL 植脂奶油油脂样品,从含有 SSL 的不同配方的植脂奶油中提取,植脂奶油均由上海海融食品有限公司提供。

乳酸锂标准品(纯度 >98%),上海泰坦科技公司;油酸标准品(纯度 >97.0%),TCI 公司;硬脂酰乳酸钠,食品级,河南奥尼斯特食品有限公司;氢氧化钾,优级纯,国药化学试剂有限公司;乙醇(95%)、乙酸、环己烷、异丙醇、无水乙醚、乙酸乙酯、无水乙酸钾均为分析纯,上海泰坦科技公司。

油脂皂化反应液,准确称取 3.5 g 氢氧化钾溶于 5 mL 纯水,然后加入 100 mL 95% 乙醇混匀;油脂皂化反应终止液,乙酸与水按体积比为 3:1 配制;铜皂染色液,参照文献[4]的方法配制。

#### 1.1.2 仪器与设备

930 Compact IC Flex 离子色谱仪(配备电导率检测器),905 自动电位滴定仪(配非水 pH 电极),瑞士万通公司;RE-3000 旋转蒸发仪;FiveEasy Plus 电子 pH 计,梅特勒-托利多公司;UV1900 双光束紫外-可见光分光光度计(配 1 cm 玻璃比色皿),岛津公司;HS4 型恒温磁力搅拌器;MX-S 旋涡振荡混合器;XMTE-8112 恒温水浴锅;ELGA Micra 纯水机;Sartorius Arium Mini 超纯水机;C18 型离子色谱专用净化小柱(1cc)、硅胶 SPE 小柱(500 mg/6 mL),月旭科技(上海)股份有限公司。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 含 SSL 的食用油脂样品的配制

在 100 g 食用植物油脂样品中加入 0.2 g SSL,然后置于恒温磁力搅拌器上,边搅拌边将油脂加热到 60℃,然后继续搅拌直至 SSL 完全溶解,再快速冷却到室温,得到 SSL 添加量为 0.2%(以油脂质量计)的食用油脂样品。再以同样的方法配制 SSL 添加量为 0.4% 的食用油脂样品。

### 1.2.2 去除油脂中 SSL 的 SPE 净化处理

用 10 mL 的 SPE 流动相溶剂充分冲洗浸润硅胶 SPE 小柱,备用。在一支 10 mL 的具塞刻度试管中准确称入 1.0 g 油脂试样,加入 SPE 流动相溶剂溶解并定容到 5 mL 作为试样溶液(若油脂样品凝固,置于水浴中加热熔化后再溶解定容,然后快速冷却到室温)。将全部的试样溶液以 1~2 滴/s 的速度过 SPE 小柱,收集全部流出液于一个 50 mL 的烧瓶中,然后用一定量的流动相溶剂在充分洗涤试管后,以同样的流速过

同一支 SPE 小柱,收集全部洗脱液于同一个 50 mL 的烧瓶中。在 60 °C 的水浴中将烧瓶中的溶剂减压彻底蒸干,残留物为去除 SSL 后的油脂试样。

### 1.2.3 油脂中 SSL 水解所释放的游离乳酸含量的离子排斥色谱测定

#### 1.2.3.1 离子排斥色谱检测条件

Xtimate Welch Sugar - H 色谱柱 (7.8 mm × 250 mm, 8 μm), 配备 Sugar - H 保护柱 (4.6 mm × 10 mm, 5 μm); 淋洗液为 0.5 mmol/L 硫酸溶液, 流速 0.8 mL/min; 再生液为 0.1 mol/L 氯化锂溶液; 进样量 20 μL; 离子抑制模式为无。

#### 1.2.3.2 乳酸锂标准工作曲线的制作

准确称取 0.1 g 乳酸锂, 用纯水溶解并定容至 100 mL, 配制成质量浓度为 1.0 mg/mL 的乳酸锂标准储备液。再将该标准储备液用纯水稀释得到乳酸锂质量浓度分别为 0.01、0.05、0.10、0.50、1.00 mg/mL 系列标准工作溶液, 经 0.22 μm 的醋酸纤维素 (MCE) 滤膜过滤。按照 1.2.3.1 的色谱条件进样分析, 以系列标准工作溶液的质量浓度 ( $x$ ) 为横坐标, 相应的乳酸根离子的峰面积 ( $y$ ) 为纵坐标, 绘制一阶线性回归曲线, 并获得标准工作曲线方程:  $y = 0.895x + 0.02558$ , 线性相关系数 ( $R^2$ ) 大于 0.999。

#### 1.2.3.3 游离乳酸含量的测定

取一个 50 mL 平底圆烧瓶, 准确称取 1.0 g 油脂样品, 加入 9 mL 油脂皂化反应液, 混匀后, 接上冷凝回流管, 于 100 °C 的水浴中回流反应至少 30 min, 反应结束后停止加热并冷却到室温, 再从冷凝管上方加入 10 mL 纯水后混匀, 取下平底圆烧瓶, 加入 15 mL 的环己烷, 再加入 20 mL 皂化反应终止液, 并加塞子充分振摇后静置分层。弃去上层的有机相, 将下层的水相加热浓缩并用超纯水定容到 10 mL。吸取 5 mL 定容后的水相, 全部加压过 C18 型离子色谱专用净化小柱, 收集净化液, 取 2 mL 经 MCE 滤膜过滤后, 按 1.2.3.1 色谱条件测定其中乳酸根离子的峰面积, 再带入 1.2.3.2 的标准工作曲线方程, 计算出相应的乳酸 (以乳酸锂的当量计) 的质量浓度, 按公式 (1) 计算油样中 SSL 水解释放的游离乳酸含量。

$$X = \frac{c \times 10}{m} \quad (1)$$

式中:  $X$  为乳酸的含量 (以乳酸锂的当量计), mg/g;  $c$  为通过标准工作曲线获得的乳酸锂质量浓度, mg/mL;  $m$  为油脂样品的质量, g; 10 为皂化后, 下层水相的定容体积, mL。

结合 1.2.3.2 中获得的标准工作曲线, 相当于

对油脂试样皂化水解后所释放出的游离乳酸 (以乳酸锂当量计) 的定量限为 0.10 mg/g。

#### 1.2.4 SPE 净化处理去除油脂中 SSL 效果的评估

取一定量 SSL 添加量分别为 0.2% 和 0.4% 的大豆油样品, 按照最优的 SPE 条件分别对这 2 个油样进行 SPE 净化处理后, 再按 1.2.3 的方法分别测定油脂中的游离乳酸含量。采用同样的方法测定这 2 个油样未经 SPE 净化处理其中的游离乳酸含量, 比较 SPE 处理前后, 添加了 SSL 的植物油样品游离乳酸含量的差异。

采用上述方法考察含 SSL 的植脂奶油油脂样品 SPE 处理前后游离乳酸含量的差异。

#### 1.2.5 SPE 净化处理方法对铜皂络合比色法油脂酸价测定准确性的影响

##### 1.2.5.1 对含 SSL 油脂的影响

称取 1 g 含有 SSL 且已知本底酸价 (采用本试验 SPE 方法净化处理后测定) 的植物油样品于 10 mL 刻度试管中, 并添加一定量的油酸标准品, 然后经本试验 SPE 方法净化处理后, 环己烷溶解并定容到 5 mL, 测定酸价, 以扣除本底酸价后油样酸价与油酸标准品的酸价比值计算酸价回收率。试验进行 6 次平行测试。

##### 1.2.5.2 对不含 SSL 的油脂影响

取 10 个不含 SSL 的食用油脂样品, 测定其在经 SPE 净化处理前后的酸价, 并进行比较。

#### 1.2.6 SPE 净化处理后对含 SSL 油脂样品的铜皂络合比色酸价测定值的影响

采用本试验方法对 4 个含 SSL 植脂奶油油脂样品进行 SPE 净化处理后, 测定酸价, 同时测定未经 SPE 净化处理油脂样品的酸价。对比 SPE 处理前后酸价的差异。

另外, 按照上述方法测定 SSL 添加量分别为 0.2% 和 0.4% 的大豆油样品 SPE 净化处理前后的酸价。

#### 1.2.7 酸价测定

参照文献 [4] 采用铜皂络合比色法测定酸价。

## 2 结果与讨论

### 2.1 去除油脂中 SSL 的 SPE 净化处理技术的建立

#### 2.1.1 SPE 净化处理技术的固定相和分离模型的选择

SPE 净化处理就是要在将油脂中的 FFA 能被全部洗脱的前提下, 油脂中的 SSL 被固定相所吸附截留, 从而实现将 SSL 从油脂中去除, 即与 FFA 分离的目标。如图 1 所示, SSL 与各类 FFA (以硬脂酸为例) 的分子结构上既有相似之处, 也有不同之处: 相似的是两者都同时具有疏水端和亲水端, 且两者

的疏水端都是较多碳数的直链烃结构,非极性都很强;不同的是两者的亲水端,FFA亲水端仅是一个非离子化的羧酸基团,而SSL的亲水端是多个通过酯键首尾相连的乳酸酯,且末端的羧酸还被钠盐离子化,所以理论上讲,SSL的亲水端的极性明显强于FFA的,且SSL亲水端中酯化相连的乳酸数目越多,SSL亲水端的极性也越强。因此,可利用FFA和SSL在亲水端极性强弱差异来使两者分离,即采用较强极性的吸附剂——硅胶<sup>[7]</sup>为固定相,通过硅胶极性的硅羟基官能团与FFA、SSL的亲水端之间极性吸附力强弱的差异,来实现这两者的分离。另外选用极性的硅胶吸附剂为SPE的固定相,使SPE净化处理技术可应用“正相液相色谱”的分离模式<sup>[8]</sup>,因为在该分离模式下,流动相使用非极性溶剂,如此不仅可以溶解同样是非极性的样品——食用油脂,而且可以避免对硅羟基官能团与FFA、SSL的亲水端之间极性吸附产生干扰。

### 2.1.2 SPE流动相溶剂组成的确定

环己烷是一种在常温下对各类油脂有较好溶解能力的非极性溶剂<sup>[4]</sup>,因此以环己烷为SPE流动相的主体成分,并向其中添加3种对硅胶吸附剂具有不同洗脱能力的极性溶剂异丙醇、乙醚和乙酸乙酯,按1.2.2方法,以1g食用植物调和油样(不含SSL)为油脂试样,在3种极性溶剂在环己烷溶液中的体积分数分别为10%、20%、40%,流动相洗脱体积4mL条件下,进行硅胶SPE小柱净化,净化油样用环己烷溶解并定容到10mL,测定酸价,并除以本底酸价,计算各自的酸价回收率。重复进行上述试验2组,考察SPE流动相溶剂对FFA的洗脱能力,结果见表1。

表1 含不同比例3种极性溶剂洗脱液对硅胶SPE小柱的FFA洗脱能力的比较

体积分数/%	酸价回收率/%		
	异丙醇	乙醚	乙酸乙酯
10	98.9	<1.0	1.8
20	99.6	15.7	20.2
40	100.4	55.4	61.6

从表1可知,异丙醇对于硅胶SPE小柱所吸附的FFA有良好的洗脱能力,即使其在环己烷中的体积分数仅为10%,也可将绝大部分的FFA洗脱。所以,选择异丙醇与环己烷混合作为SPE流动相溶剂,对硅胶SPE柱所吸附的FFA进行洗脱。

为了进一步精细研究SPE流动相溶剂中异丙醇的比例,改变异丙醇体积分数为1%、2%和5%,按上述方法进行硅胶SPE小柱吸附FFA洗脱能力

的测试,结果见表2。

表2 含不同比例(<10%)异丙醇的洗脱液对硅胶SPE小柱所吸附的FFA洗脱能力的比较

体积分数/%	酸价回收率/%
1	64.4
2	91.5
5	98.6

从表2可知,在以环己烷为主体的SPE流动相溶剂中,只有当其中异丙醇的体积分数达到2%及以上时,才能对硅胶SPE小柱所吸附的FFA有较好的洗脱能力。

### 2.1.3 SPE流动相异丙醇体积分数及洗脱体积的确定

SSL并不是一种单一化合物的纯物质,而是由多种以不同的乳酸/硬脂酸物质的量比酯化缩合的SSL分子组成的混合物<sup>[9]</sup>,且对于每一种以特定乳酸/硬脂酸物质的量比酯化缩合的SSL,其所占的比例未知,也无相关的标准品,所以就无法对每一种SSL进行直接、精确的定量测定。但由于各种天然食用油脂是不可能含有游离乳酸和乳酸衍生物的,所以本研究通过测定油脂中SSL水解后释放的游离乳酸的含量,来间接评估油脂中各种SSL的总含量,反而更可行、更可靠。

在以异丙醇与环己烷混合溶剂为SPE流动相、流动相中异丙醇体积分数分别为2%和5%,SPE流动相洗脱体积分别为2、4、6mL和8mL,按2.1.2方法,进行不同SPE流动相异丙醇体积分数及洗脱体积下FFA洗脱能力的测试,同时以相同的操作进行SSL添加量为0.2%的食用植物调和油样的洗脱,按1.2.3方法测定洗脱油样中游离乳酸含量,测试结果见表3和表4。

表3 SPE流动相溶剂异丙醇体积分数为2%时不同洗脱体积的测试结果

洗脱体积/mL	酸价回收率/%	游离乳酸含量
2	62.8	未检出
4	90.7	未检出
6	99.3	未检出
8	100.5	未检出

表4 SPE流动相溶剂异丙醇体积分数为5%时不同洗脱体积的测试结果

洗脱体积/mL	酸价回收率/%	游离乳酸含量/(mg/g)
2	73.3	未检出
4	98.6	0.12
6	100.6	0.20
8	100.2	0.33

从表3和表4可知,异丙醇体积分数为2%、洗脱体积在6 mL及以上时,可实现98%以上FFA的洗脱,且未检测到明显的SSL共洗脱。异丙醇体积分数为5%、洗脱体积在4 mL及以上时,可实现98%以上FFA的洗脱,但同时也有少量SSL共洗脱。综合考虑,选择最佳的SPE流动相组成为环己烷+异丙醇(体积比98:2),相应的洗脱体积为6 mL。

综上,去除油脂中SSL的SPE净化处理条件设置为以硅胶为SPE固定相,采用正相液相色谱的分离模式,SPE流动相为环己烷+异丙醇(体积比98:2),洗脱体积6 mL。

## 2.2 SPE净化处理对去除油脂中SSL效果的评估结果

按1.2.4方法考察含SSL的大豆油及含SSL的植脂奶油油脂样品SPE净化处理前后油脂中游离乳酸的含量,结果分别见表5、表6。

表5 不同SSL添加量的大豆油SPE处理前后游离乳酸含量

SSL添加量/%	含量/(mg/g)	
	未经SPE处理	SPE处理后
0.2	0.65	未检出(<0.10)
0.4	1.18	0.10

表7 两个不同的酸价(油酸)添加水平的油脂样品经SPE净化处理后的酸价回收率

样品编号	本底值/(mg/g)	加标值/(mg/g)	测定值/(mg/g)						平均回收率/%	相对标准偏差/%
			1	2	3	4	5	6		
A	0.48	0.51	1.00	0.97	0.99	0.98	0.98	0.97	98.4	2.3
B	0.46	1.66	2.08	2.13	2.00	2.03	2.01	2.06	95.9	3.1

从表7可知,本试验所建立的SPE净化处理方法不会对油酸的回收率有明显的影响,即不会影响含SSL的油样铜皂络合比色法测定的酸价准确性。SPE净化处理对不含SSL的油脂试样的铜皂络合比色法的酸价测定结果见表8。

表8 SPE净化处理对不含SSL的油脂试样的铜皂络合比色法的酸价测定结果

油样	酸价/(mg/g)		相对偏差/%
	未经SPE处理	SPE处理后	
高谷维稻米油	0.24	0.23	-4.2
浓香大豆油	0.11	0.11	0.0
食用植物调和油	0.63	0.63	0.0
一级压榨花生油	0.48	0.47	-2.1
一级压榨油茶籽油	0.26	0.26	0.0
一级压榨芝麻香油	1.20	1.20	0.0
特级初榨橄榄油	0.33	0.33	0.0
Canayiy 芥花籽油	0.10	0.10	0.0
二级食用猪油	0.79	0.78	-1.3
一级压榨亚麻籽油	0.21	0.21	0.0

表6 含SSL的植脂奶油油脂样品SPE处理前后游离乳酸含量

样品编号	含量/(mg/g)	
	未经SPE处理	SPE处理后
1	1.28	0.11
2	0.68	未检出
3	0.41	未检出
4	0.33	未检出

从表5和表6可知,含有SSL的油脂样品,经SPE净化处理后,SSL水解后释放的游离乳酸的含量较未经SPE净化处理的明显降低。SPE处理前游离乳酸含量大于1.00 mg/g的样品经SPE处理后,游离乳酸含量勉强达到检出限0.10 mg/g,游离乳酸含量降低比例大于90%;SPE处理前游离乳酸含量小于1.00 mg/g的样品经SPE处理后,游离乳酸含量都小于检出限。因此,本试验所建立的SPE净化处理方法可有效去除油脂中绝大部分的SSL。

## 2.3 SPE净化处理方法对铜皂络合比色法测定油脂酸价测定的准确性的影响

表7是按照1.2.5.1方法测定的两个不同酸价水平(以油酸标准品添加量计)的油脂样品A、B,经SPE净化处理后的酸价回收率。

从表8可知,10种不含SSL的天然食用动植物油脂样品,SPE处理前后其铜皂络合比色法的酸价测定值基本无明显变化,说明SPE净化处理并不会对食用油脂中各类天然FFA的含量有影响,即不会影响铜皂络合比色法的酸价测定结果。

## 2.4 含SSL油脂试样SPE净化处理前后的酸价测定结果

表9是4个含SSL的植脂奶油油脂样品经SPE净化处理前后,铜皂络合比色法测定的酸价的比较结果。由表9可看出,经SPE处理后,4个含SSL的植脂奶油油脂样品铜皂络合比色法测得的酸价明显降低,降幅在35.5%~53.3%之间。另外,铜皂络合比色测定酸价过程中发现,只有经SPE净化处理的样品其上层有机相仍保持澄清透明的状态,而未经SPE净化处理的样品,其上层的有机相则出现了类似乳化混浊的状态,表明经SPE净化处理,确实去除了油脂样品中绝大部分的乳化剂——SSL。

表9 含SSL的植脂奶油油脂样品SPE处理前后铜皂络合比色法酸价测定值的比较

样品编号	酸价/(mg/g)		相对偏差/%
	未经SPE处理	SPE处理	
1	1.23	0.63	-48.8
2	0.58	0.35	-39.7
3	0.45	0.21	-53.3
4	0.31	0.20	-35.5

表10是SSL添加量分别为0.2%和0.4%的2个大豆油样品SPE净化处理前后,铜皂络合比色法的酸价测定值。

表10 不同SSL添加量的大豆油SPE处理前后铜皂络合比色法酸价测定值的比较

SSL添加量/%	本底值/(mg/g)	测定值/(mg/g)	
		未经SPE处理	SPE处理
0.2	0.11	0.46	0.23
0.4		0.92	0.35

从表10可知,与含SSL的植脂奶油油脂样品类似,经SPE净化处理后,添加SSL的大豆油样品的铜皂络合比色法的酸价测定值也出现了明显的下降,但是无法降低到本底酸价的水平。这种现象可能是由两方面的因素造成的:一是由于SSL是人工通过硬脂酸和乳酸之间的醇-羧酸酯化反应合成,一般这种酯化反应是可逆的、不完全反应,这就造成合成SSL产品中有少量的游离硬脂酸残留<sup>[9]</sup>,从而升高了油脂酸价的本底值;二是SSL固体要溶解在油脂中需要加热(50~60℃)和较长的搅拌时间(45~90 min),在此期间,油脂本底酸价会因较长时间的加热而有小幅升高。

### 3 结论

通过离子排斥色谱对油脂水解后释放的游离乳酸总含量进行评估,结果表明,SPE净化处理技术可有效去除油脂中的SSL,排除对铜皂络合比色法测定油脂酸价的干扰。同时,SPE净化处理技术不对处理后油脂中FFA的含量造成影响,即不会改变铜皂络合比色法对酸价测定的准确性,解决了FFA衍生物类添加剂干扰铜皂络合比色法定量酸价的特异性难题。

#### 参考文献:

- [1] Animal and vegetable fats and oils: determination of acid value and acidity: ISO 660(2020) [S]. Switzerland: ISO Press, 2020.
- [2] 食品安全国家标准 食品中酸价的测定: GB 5009.229—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [3] 曹文明,薛斌,屠炳芳.酸价的特异性检测方法:铜皂络合比色技术的研究进展[J].中国油脂,2022,47(3):110-116.
- [4] 薛斌,徐斐,曹文明.特异性定量测定油脂和含油食品酸价的新铜皂比色法[J].中国油脂,2021,46(8):110-118.
- [5] 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准: GB 2760—2014[S]. 北京:中国标准出版社,2015.
- [6] 食品安全国家标准 食品添加剂 硬脂酰乳酸钠: GB 1886.92—2016 [S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [7] 陈小华.固相萃取技术与应用[M].2版.北京:科学出版社,2019.
- [8] 孙毓庆,有育筑.液相色谱溶剂系统的选择与优化[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [9] 胡德亮,陈丽花,黄恺.食品乳化剂[M].北京:中国轻工业出版社,2011.
- [6] ZHANG J P, XIE Y P, DANG Z, et al. Oil content and fatty acid components of oilseed flax under different environments in China[J]. Agronomy J, 2016, 108:365-372.
- [7] GIRARD B, KOPP T G. Physicochemical characteristics of selected sweet cherry cultivars [J]. J Agric Food Chem, 1998,46(2):471-476.
- [8] 张序,李延菊,孙庆田,等.不同品种甜樱桃果实芳香成分的GC-MS分析[J].果树学报,2014,31(S1):134-138.
- [9] 吕虹霞.低温烘烤胡麻籽对胡麻油挥发性成分的影响[J].粮食与油脂,2022,35(3):94-98.
- [10] 孙叶烁,张国新,丁守鹏,等.盐胁迫对樱桃番茄风味品质的影响[J].核农学报,2022,36(4):838-844.
- [11] SOUSDALEFF M, BAESSO M L, NETO A M, et al. Microencapsulation by freeze-drying of potassium norbixinate and curcumin with maltodextrin: stability, solubility, and food application[J]. J Agric Food Chem, 2013, 61(4): 955-965.
- [12] 卢银洁,狄建兵,郝利平,等.热榨和冷榨胡麻油挥发性物质与关键风味物质组成的分析[J].中国油脂,2017,42(3):44-47,52.
- [13] 邵帅臻.电饭煲烹饪焦香米饭特征性风味物质的剖析及其强化方法[D].江苏无锡:江南大学,2021.
- [14] 徐赛,吕恩利,陆华忠,等.基于SPME-GC-MS的不同保鲜环境荔枝挥发性成分变化对比[J].食品工业科技,2016,37(20):72-77.
- [15] 张波,韩舜愈,蒋玉梅,等.杏果挥发性风味成分分析[J].食品科学,2008,29(12):559-563.
- [16] 孙国昊,刘玉兰,连四超,等.油菜籽品种对浓香菜籽油风味及综合品质的影响[J].食品科学,2022,43(8):190-197.

(上接第112页)