

常用动、植物食用油中脂肪酸组成的分析

魏永生, 郑敏燕, 耿薇, 刘建

(咸阳师范学院化学与化工学院, 陕西 咸阳 712000)

摘要:以氢氧化钾/甲醇碱催化法对食用油样品进行甲酯化衍生化预处理, 采用气相色谱-质谱联用技术, 对采自西安、咸阳市的16种食用植物油和4种动物油(猪油、牛油、羊油和鸡油)中的脂肪酸组成进行测定, 并对其所含各类脂肪酸的比例关系进行详细地分析, 以确定不同类型食用油的营养特征。结果显示, 各类食用油所含的主要脂肪酸成分是棕榈酸、硬脂酸、油酸、11-十八碳烯酸、亚油酸、亚麻酸、花生单烯酸以及芥酸等; 不同类型的食用油脂中, 饱和、单不饱和、多不饱和脂肪酸之比值差异极大, 而且多不饱和脂肪酸中 *n*-6 脂肪酸与 *n*-3 脂肪酸之比值差别也很大。

关键词:食用油; 脂肪酸; 气相色谱-质谱法

Fatty Acid Composition Analysis of Common Animal Fats and Vegetable Oils

WEI Yong-sheng, ZHENG Min-yan, GENG Wei, LIU Jian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

Abstract: The fatty acid composition of 16 vegetable oil samples and animal fat from 4 species was analyzed by GC-MS for a detailed understanding the percentages of various fatty acids and their nutritional characteristics. The sample pretreatment was achieved through methyl esterification in the presence of KOH/MeOH. The major fatty acids in the edible fats and oils included palmitic acid, stearic acid, oleic acid, 11-octadecenoic acid, linoleic acid, linolenic acid, 11-eicosenoic acid and erucic acid. Among them, a very high difference was in the ratios among saturated, monounsaturated and polyunsaturated fatty acids. Meanwhile, the ratio between *n*-6 and *n*-3 polyunsaturated fatty acids also exhibited an obvious difference.

Key words: edible oil; fatty acid; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS227; TQ646.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)16-0188-06

油脂是一大类天然有机化合物, 其化学组成主要包括脂肪(三酰甘油酯, 也称甘油三酯)和类脂(磷脂、甾醇、色素等)。其中, 甘油三酯占动、植物脂类的95%以上, 在食品加工过程中用到的脂肪(食用油)几乎都是甘油三酯混合物^[1-2]。食用油不仅是人们生活的必需品, 在增加食物的色、香、味方面起着重要的作用, 同时也是人体不可缺少的营养来源之一。油脂的化学性质和功能由其所含的脂肪酸及其在甘油三酯分子中的位置所决定, 甘油三酯在加热、酸、碱或脂酶作用下可发生水解反应, 最终将得到甘油和各种类型的脂肪酸^[2-3]。脂肪酸是油脂的最基本组成部分, 天然油脂中已鉴定的脂肪酸有500多种^[3]。食用油脂中的脂肪酸主要分为饱和脂肪酸(saturated fatty acid, SFA)、单不饱和脂肪酸(monounsaturated fatty acid, MUFA)和多不饱和脂肪酸

(polyunsaturated fatty acid, PUFA)。营养学和生物临床医学研究认为, 脂肪酸在维持人体健康方面起着重要的作用^[4-6], 饮食中长链脂肪酸的组成及含量与各种疾病(如肿瘤、冠心病、心脑血管病和老年痴呆症等)的发病率呈正相关性^[5-8]。因此, 脂肪酸的组成和含量也就成为衡量食用油营养价值的最重要指标^[5-6]。曾有文献^[9-10]对当地市售不同品牌食用植物油或特产植物油中的脂肪酸组成进行了报道, 但通过实测数据分析讨论市售食用油中SFA:MUFA:PUFA比值以及 *n*-6 与 *n*-3 脂肪酸比值的报道较为少见。为了更全面地了解我国不同地区动、植物食用油中脂肪酸类成分的分布情况, 本实验拟采用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)联用技术, 对采自西安、咸阳市的16种植物食用油以及4种动物油(猪油、牛油、羊

收稿日期: 2011-07-21

基金项目: 陕西省科技厅自然科学基金项目(2010JM2009)

作者简介: 魏永生(1964—), 男, 教授, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: wys420@126.com

油和鸡油)中的脂肪酸组成进行测定,并对其各类脂肪酸的比例关系进行详细的分析与讨论,以供相关研究参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

食用油样品购自西安、咸阳市,分别记为菜籽油1#、2#、3#(品牌菜籽油)、4#(散装菜籽油)、5#(品牌菜籽油),调和油1#(二代调和油)、2#(天然谷物调和油)、3#(深海鱼油调和油)、4#(DHA 谷物多食用植物调和油),豆油(散装大豆油),芝麻油(现磨芝麻油),橄榄油1#、2#(品牌橄榄油),花生油(品牌花生油),玉米油(玉米胚芽油),葵花油(葵花仁油)以及猪油、牛油、羊油和鸡油。对于植物油,直接取样分析;对于动物油,先取其新鲜脂肪,在干净铁锅中加热炼制成液体油状后再分析。

氢氧化钾、乙醚、正己烷、甲醇均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

GC-MS/QP2010 气相色谱-质谱联用仪(带 NIST 147 质谱数据库) 日本岛津公司; KQ250DE 数控超声波清洗器 江苏昆山超声仪器有限公司; TDL-40B 离心机 上海安亭科学仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 GC-MS 操作条件

色谱条件: J&W DB-17 弹性石英毛细管色谱柱(30m × 0.25mm, 0.25 μm); 载气为纯度 99.999% 氦气; 柱初温 150℃, 保温 3min, 以 20℃/min 升温速率升至 200℃, 再以 2℃/min 升温速率升至 230℃, 保温 3min, 再以 10℃/min 升温速率升至 250℃, 保温 2min; 进样口温度 260℃; 柱前压 92.3kPa, 柱流量 1.00mL/min, 分流比 50; 进样量 1 μL。

质谱条件: 电子电离(electron ionization, EI)源, 离子源温度 200℃, GC-MS 接口温度 230℃, 电子倍增器电压 1.12kV, 电子能量 70eV, 质量扫描范围 m/z 29~350, 溶剂峰切除时间 2.5min, 质谱检测起测时间 3.0min。

1.3.2 脂肪酸甲酯化衍生化

为了降低脂肪酸沸点、以利于 GC 分析,通常都要对脂肪酸进行甲酯化衍生化预处理。常用的脂肪酸甲酯化方法主要有氢氧化钾/甲醇碱催化法和硫酸/甲醇酸催化法,这两种方法都具有快速、操作简便等优点^[11]。据实际测试,氢氧化钾/甲醇碱催化法对结合态脂肪酸(如脂肪酸甘油酯等)衍生化效果很好,因此本实验选用氢氧化钾/甲醇碱催化法对样品进行预处理。具体方法为:取食用油样品 50~100mg 于 25mL 比色管中,精密称定,分别加入正己烷-乙醚(体积比 2:1)5mL, 0.5mol/L

KOH-甲醇溶液 3mL, 摇匀,室温超声波处理 10min; 加 5mL 纯水于比色管中,反复摇匀;转移至离心管中, 4000r/min 离心 2min; 吸取上层脂肪酸甲酯,作 GC-MS 分析。

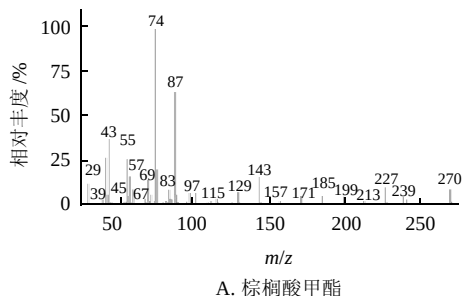
1.3.3 脂肪酸的鉴定和定量分析

对每一个食用油样品的脂肪酸甲酯进行 GC-MS 分析后,将得到总离子流(total ions chromatogram, TIC)谱。对 TIC 图中的每一个色谱峰,首先应用 GCMS solution Release 2.10 专业分析软件,借助 NIST 147 数据库进行检索和鉴定。通过与标准谱图对照以及对质谱碎片峰进行分析,确定每一个成分的化学结构。按峰面积归一法进行定量分析,将每一个化合物色谱峰面积所占的相对分数作为食用油中各组成脂肪酸的质量分数。

2 结果与分析

2.1 脂肪酸成分的 MS 定性

GC-MS 联用分析的最大优势就是可以通过 MS 数据对化合物进行定性,再结合 GC 的分离优势,从而实现复杂混合物的定性定量分析。当标准对照品无法得到时,或者即使有标准品,但由于某些原因难于定量分析时,GC-MS 峰面积归一化法将是一种有效的同时定性定量方法。就食用油脂中的脂肪酸成分分析而言,如果采用 GC 分析法,通常使用的标准对照品有两种,第 1 种是纯游离脂肪酸,第 2 种是纯游离脂肪酸甲酯。若使用第 1 种对照品,由于油脂中的脂肪酸主要是以脂肪酸甘油酯的形式存在,并非游离态;当对这两种不同存在状态的脂肪酸进行甲酯化衍生化时,其衍生化反应的化学平衡位置或产率未必相同。若使用第二种纯的游离脂肪酸甲酯作对照品,则必须要保证脂肪酸甘油酯能够 100% 的水解,并且甲酯化衍生化反应的产率也必须达到 100%,否则肯定产生较大的误差。而 GC-MS 峰面积归一化法将不存在上述问题。以菜籽油 4# 为例,其所含棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生烯酸以及芥酸等主要成分的脂肪酸甲酯实测 MS 谱图见图 1,与 NIST 147 标准数据库中的谱图进行对比,相似度都在 90% 以上。再通过对各化合物的质谱碎片裂解规律进一步人工分析,可以对每一个化合物的化学结构进行定性。



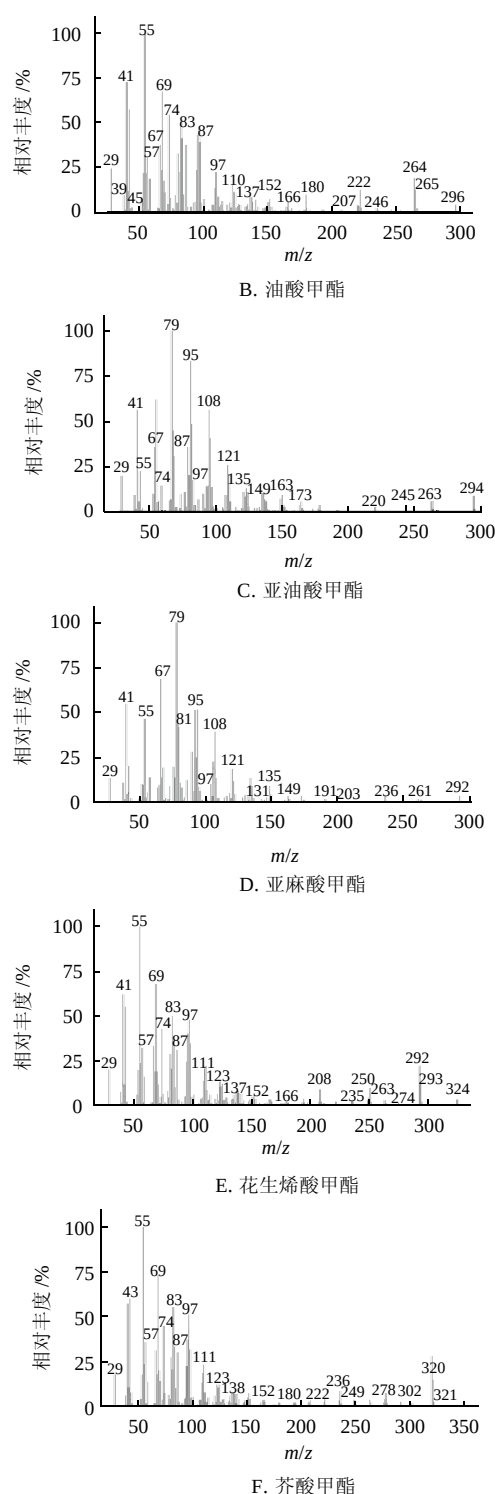
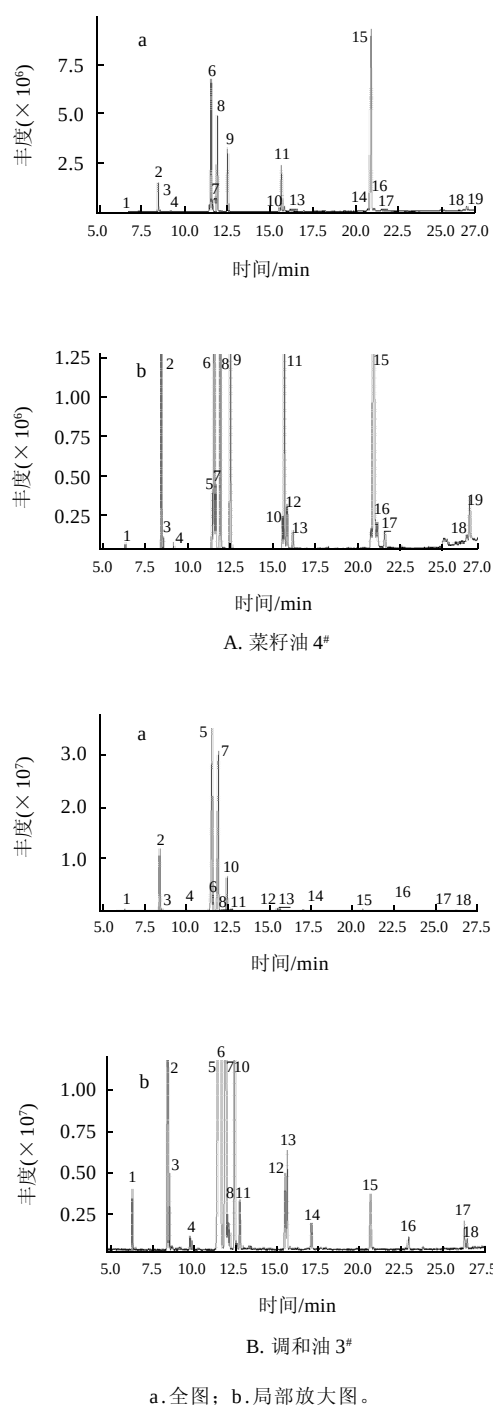


图1 主要脂肪酸成分脂肪酸甲酯MS图

Fig.1 Mass spectra of methyl esters of major fatty acids

2.2 食用油脂脂肪酸组成测定

以菜籽油4[#]、调和油3[#]为例,按前述实验方法对其进行GC-MS分析,所得TIC图见图2,详细分析结果见表1。



a. 全图; b. 局部放大图。

图2 两种油样的GC-MS分析TIC谱图

Fig.2 GC-MS total ion chromatograms of rapeseed oil No. 4 and blended vegetable oil No. 3

在相同条件下,对其余18种动、植物油进行分析,分别得到数量及质量分数不等的脂肪酸组成。由于篇幅所限,不能对每一种油品都给出详细的分析结果。20种食用油主要脂肪酸成分对比见表2,GC-MS分析TIC谱图对比见图3。

表 1 菜籽油 4[#]、调和油 3[#] 脂肪酸组成分析结果

Table 1 GC-MS analysis results of fatty acids from rapeseed oil No. 4 and blended vegetable oil No. 3

峰号 - 保留时间/min		化合物名称	化学式	结构缩写	质量分数 /%		相似度 /%
菜籽油 4 [#]	调和油 3 [#]				菜籽油 4 [#]	调和油 3 [#]	
1-6.397	1-6.333	肉豆蔻酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	C _{14:0}	0.04	0.16	89
2-8.496	2-8.434	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	C _{16:0}	2.78	7.32	90
3-8.599	3-8.558	棕榈油酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	C _{16:1(9)}	0.13	0.28	90
4-9.776	4-9.765	十七烷酸	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	C _{17:0}	0.08	0.07	86
5-11.471	—	硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	C _{18:0}	1.02	—	93
6-11.577	5-11.566	油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	C _{18:1(9)}	17.62	47.08	94
7-11.673	6-11.621	11-十八碳烯酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	C _{18:1(11)}	1.08	1.99	94
8-11.945	7-11.930	亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	C _{18:2(9,12)}	13.36	34.11	92
—	8-12.032	未鉴定出	—	—	—	0.21	—
—	9-12.144	12,15-十八碳二烯酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	C _{18:2(12,15)}	—	0.18	87
9-12.532	10-12.456	亚麻酸	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	C _{18:3(9,12,15)}	8.71	5.90	90
—	11-12.749	未鉴定出	—	—	—	0.34	—
10-15.574	12-15.472	花生酸	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	C _{20:0}	0.69	0.53	—
11-15.699	13-15.588	11-花生烯酸	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	C _{20:1(11)}	7.73	0.68	94
12-15.862	—	未鉴定出	—	—	0.94	—	—
13-16.206	—	11,14-花生二烯酸	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	C _{20:1(11,14)}	0.36	—	89
—	14-17.062	EPA	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	C _{20:5(5,8,11,14,17)}	—	0.23	89
14-20.744	15-20.602	山俞酸	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	C _{22:0}	0.51	0.49	95
15-20.929	—	芥酸	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	C _{22:1(13)}	42.64	—	94
16-21.116	—	未鉴定出	—	—	0.68	—	—
17-21.550	—	未鉴定出	—	—	0.38	—	—
—	16-22.896	DHA	C ₂₂ H ₃₂ O ₂	C _{22:6(4,7,10,16,17,19)}	—	0.14	88
18-26.334	17-26.232	二十四烷酸	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	C _{24:0}	0.16	0.21	86
19-26.499	18-26.393	15-二十四碳烯酸	C ₂₄ H ₄₆ O ₂	C _{24:1(15)}	1.09	0.08	91

注：“—”表示没有该保留时间的色谱峰或者相应的化合物。

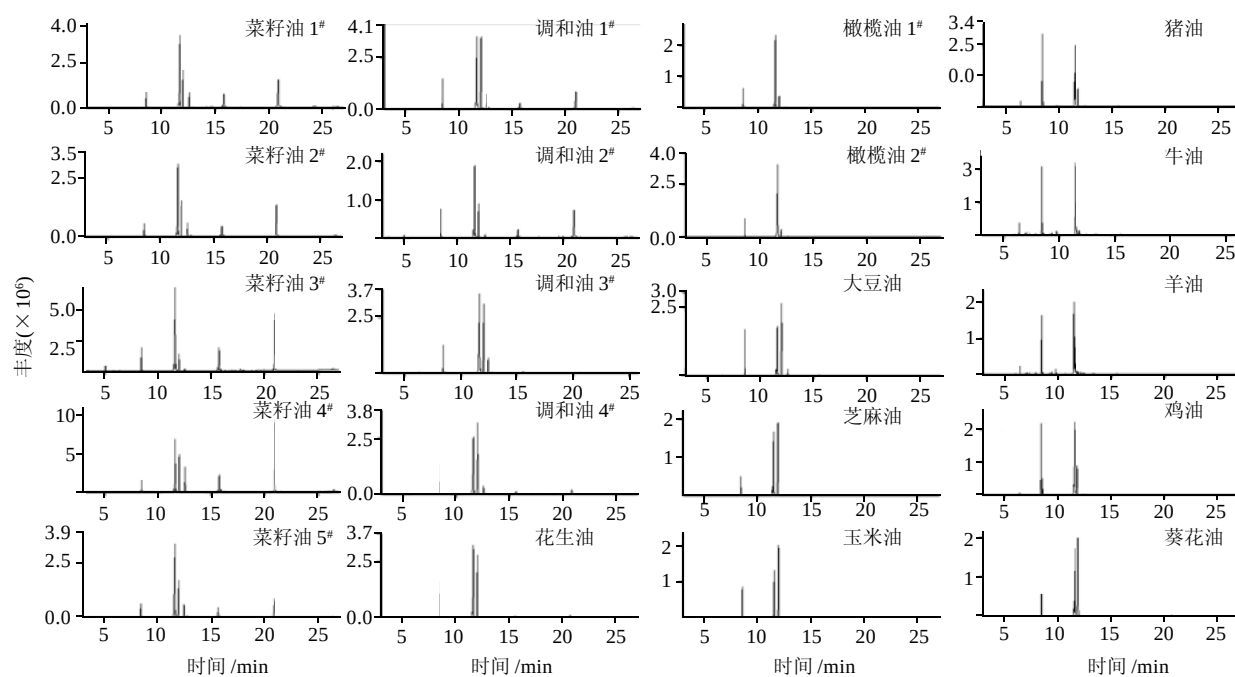


图 3 20 种食用油 GC-MS 分析总离子流图

Fig.3 GC-MS total ion chromatograms of edible fats and oils

表2 20种食用油主要脂肪酸组成 GC-MS 分析实验结果
Table 2 GC-MS analysis results of major fatty acids in edible fats and oils

食用油	脂肪酸质量分数/%								S:M:P	n ₆ :n ₃
	棕榈酸	硬脂酸	油酸	11-十八碳烯酸	亚油酸	亚麻酸	花生烯酸	芥酸		
菜籽油 1 [#]	4.07	1.58	38.2	2.04	15.8	6.14	7.21	22.4	1:11.5:3.6	2.57
菜籽油 2 [#]	3.97	1.59	37.1	2.01	15.7	6.10	5.63	24.0	1:10.2:3.2	2.57
菜籽油 3 [#]	4.70	2.32	43.9	2.11	5.07	0.53	8.79	28.4	1:9.1:0.6	9.57
菜籽油 4 [#]	2.78	1.02	17.62	1.08	13.36	8.71	7.73	42.6	1:13.3:4.3	1.53
菜籽油 5 [#]	3.79	0.07	48.3	2.00	16.6	6.03	4.98	15.1	1:14.8:4.9	2.75
调和油 1 [#]	7.76	2.64	33.5	1.66	32.4	5.22	2.77	10.9	1:4.1:3.2	6.21
调和油 2 [#]	8.87	3.44	36.2	1.79	16.5	1.43	4.63	21.9	1:4.4:1.2	11.4
调和油 3 [#]	7.32	—	47.1	1.99	34.1	5.90	0.68	—	1:5.7:4.6	5.44
调和油 4 [#]	9.55	—	36.0	1.29	41.7	3.72	1.56	3.62	1:4.0:4.3	11.2
大豆油	17.1	3.48	27.8	1.12	45.3	3.53	0.16	—	1:1.4:2.3	12.8
芝麻油	7.86	5.25	39.1	0.81	45.5	0.26	0.12	—	1:2.9:3.3	175
橄榄油 1 [#]	12.6	2.40	70.9	2.25	9.82	0.52	0.23	—	1:4.7:0.7	18.9
橄榄油 2 [#]	10.4	2.64	76.7	2.35	6.08	0.49	0.19	—	1:5.6:0.5	12.4
花生油	12.2	3.74	42.7	0.53	34.9	0.06	1.55	2.42	1:2.1:1.7	582
玉米油	13.6	1.82	31.4	0.73	50	0.84	0.16	—	1:2.0:3.2	59.5
葵花油	6.07	5.33	25.5	0.58	60.3	0.09	0.09	—	1:2.1:4.8	670
猪油	28.7	19.8	34.6	2.38	9.43	0.30	0.50	1.35	1:0.8:0.2	31.4
牛油	23.7	40.9	16.5	5.65	2.48	0.30	—	3.12	1:0.3:0.04	8.27
羊油	20.9	38.7	17.7	6.67	1.57	0.92	—	2.12	1:0.4:0.06	1.71
鸡油	27.4	6.43	41.4	1.82	15	0.53	0.25	0.49	1:1.5:0.5	28.3

注：“S:M:P”栏中数据是将SFA的质量分数作为“1”，然后计算SFA、MUFA和PUFA之比值；“n₆:n₃”是指PUFA中的n-6系列脂肪酸与n-3系列脂肪酸之比；“花生油”一栏中，“花生烯酸”中的数据为花生酸的含量，“芥酸”中的数据是山俞酸含量；在猪油、牛油、羊油和鸡油中，均未检出芥酸，“芥酸”栏中的相应数据都是肉豆蔻酸的质量分数。

2.3 讨论

食用油脂中脂肪酸的组成和比例是衡量油脂营养价值的重要指标，相关文献报道，不同国家和组织对膳食中SFA、MUFA和PUFA的摄入量和构成比有较多的建议或推荐，对于不同的人群，SFA、MUFA和PUFA的推荐比值通常在1:1:1、3:4:3、1:4:1或者1:6:1等^[5]，中国营养学会的推荐值是1:1:1^[12]。考虑到人们的日常食物中已经有了较多的动物类油脂，因此在食用油中SFA的比例还应该明显降低。

从表2对20种常见动、植物油的分析测定结果可见，菜籽油的这一比值通常在1:10:3之间，说明菜籽油中单不饱和脂肪酸的含量很高，这其中芥酸的质量分数大多在20%以上，没有经过精制处理的散装菜籽油中甚至达到40%以上(对应样品菜籽油4[#]是在小农贸集市上采购的无生产厂家、无品牌产品)。由于芥酸对人体健康的影响一直有较大争议^[13]，因此，经常食用高芥酸菜籽油应该密切关注它们的安全性问题。从4种调和油的分析结果来看，比值一般在1:4:4范围内，结合日常生活中通过肉食食物已经摄取的大量SFA，1:4:4的配比可以帮助人体达到营养学家推荐的1:1:1比例。对于宣传中营养价值很高的橄榄油来讲，其平均比值通常在1:5:0.6范围，其中油酸含量占了绝大部分，质量分数达到70%以上。对于芝麻油、玉米油和葵花油来讲，其比值分

别为1:2.9:3.3、1:2.1:4.8和1:2.0:3.2，这说明在这3种食用油中，多不饱和脂肪酸占了大多数，营养价值高，这其中亚油酸的含量较高，其质量分数大多在50%以上。大豆油和花生油的比值分别为1:1.4:2.3和1:2.1:1.7，说明各类脂肪酸的分布相对均衡。对于猪、牛、羊等动物油来讲，比值基本上在1:0.5:0.1范围，饱和脂肪酸占了大部分，各类饱和脂肪酸质量分数之和通常都在60%以上，从饱和脂肪酸对人体健康的影响来看，应该少用。在动物油的详细分析结果中还发现，猪、牛、羊油中都含有微量的奇数碳原子饱和脂肪酸，如十三烷酸、十五烷酸以及十七烷酸等，其是否具有生理活性功能，有待于进一步研究。对于鸡油而言，比值在1:1.5:0.5范围，单不饱和脂肪酸质量分数之和为50%，饱和脂肪酸为33%，多不饱和脂肪酸为17%；与动物油相比，鸡油营养价值更高。

对于多不饱和脂肪酸中n-6脂肪酸和n-3脂肪酸的比例，营养学家提出，小于4:1的理想比值是有益于保障人体健康的脂肪酸平衡模式^[14]。n-3脂肪酸具有能净化血液，防止动脉硬化，降低血压，活化大脑细胞，防止老年痴呆病的发生等优点^[8,15]，当n-6脂肪酸相对于n-3脂肪酸过多时，会合成人体的炎症因子^[6]。从表2可见，大部分菜籽油的比值在理想范围内，调和油和大豆油的比值在6~12之间，而其余品种的食用油中，以亚麻酸

为代表的 *n*-3 脂肪酸的含量甚微, 市售食用油应提高亚麻酸含量。

就单一脂肪酸品种来讲, 棕榈酸、硬脂酸在动物类油脂中的含量高, 油酸在橄榄油中占绝对优势, 亚油酸在葵花籽、玉米、芝麻、大豆等油脂中的含量高, 芥酸和花生烯酸在菜籽油中含量较高, 具有重要生理活性功能的亚麻酸在大部分菜籽油和调和油中的质量分数都超过了 5%, 而在其他油中都低于 1%。

3 结 论

20 种常见动、植物食用油中脂肪酸组成的测定分析结果显示: 不同类型的食用油各有其特点、并体现出不同的营养价值, 特殊人群应该根据自己的需要选择合适品种的食用油。普通人群不易长期选用单一品种食用油, 应该不时更换各种品种的食用油混着吃才有助于达到营养均衡的状态。

参考文献:

- [1] 张忠, 郭巧玲, 李凤林, 等. 食品生物化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 44-47.
- [2] 周文化, 郑仕宏, 蒋爱民. 植物油脂肪酸组成及位置分布研究进展[J]. 粮食与油脂, 2011(3): 4-6.
- [3] 汪东风. 高级食品化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 106-119.
- [4] CROWE F L, ALLEN N E, APPLEBY P N, et al. Fatty acid composition of plasma phospholipids and risk of prostate cancer in a case-control analysis nested within the European prospective investigation into cancer and nutrition[J]. Am J Clin Nutr, 2008, 88(5): 1353-1363.
- [5] 李丽, 吴雪辉, 陈春兰. 调和油的配比对人类健康的影响[J]. 中国油脂, 2008, 33(12): 7-12.
- [6] 曾亚丽. 食用油的营养分析与合理选用[J]. 农产品加工: 创新版, 2010 (7): 68-70.
- [7] GERBER M, THIEBAUT A, ASTORG P, et al. Dietary fat, fatty acid composition and risk of cancer[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2005, 107(7/8): 540-559.
- [8] JUDE S, ROGER S, MARTEL E, et al. Dietary long-chain *omega*-3 fatty acid of marine origin: a comparison of their protective effects on coronary heart disease and breast cancers[J]. Prog Biophys Mol Biol, 2006, 90(1/3): 299-325.
- [9] 李丹华, 朱圣陶. 气相色谱法测定常见植物油中脂肪酸[J]. 粮食与油脂, 2006(8): 46-48.
- [10] 黄玉华, 邓泽元. 植物油中脂肪酸成分的调查与分析[J]. 食品科技, 2007, 32(10): 248-250.
- [11] 薄海波, 王霞, 翟宗德, 等. 碱催化法衍生生化气相色谱/质谱法分析青海湖裸鲤鱼油中的脂肪酸[J]. 色谱, 2006, 24(2): 181-184.
- [12] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 35-37.
- [13] 雷红, 蔡亮亮, 操丽丽, 等. 菜籽油中芥酸含量对小鼠食用安全性的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(19): 321-324.
- [14] 王华志, 王道波, 李秋霖, 等. 油脂中脂肪酸成分与人体健康[J]. 粮油加工, 2010(6): 16-19.
- [15] HU F B, BRONNER L, WILLETT W C, et al. Fish and *omega*-3 fatty acid intake and risk of coronary heart disease in women[J]. J Am Med Assoc, 2002, 287(14): 1815-1821.