

金春爱,王荣灿,王馨翎,等.核桃油与常用植物油中 37 种脂肪酸和角鲨烯含量比较[J].食品工业科技,2022,43(12):261-267.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090043

JIN Chun'ai, WANG Rongcan, WANG Xinyi, et al. Comparison of 37 Fatty Acids and Squalene in Walnut Oil and Common Vegetable Oils[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(12): 261-267. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090043

· 分析检测 ·

核桃油与常用植物油中 37 种脂肪酸和角鲨烯含量比较

金春爱,王荣灿⁺,王馨翎,金美伶,王玉方,李亚丽^{*}
(中国农业科学院特产研究所,吉林长春 130112)

摘要:为探明核桃油与大豆油、芝麻油和玉米胚芽油等常用植物油的营养价值差异,本研究采用气-质联用法和气相色谱法对 4 种植物油中 37 种脂肪酸和角鲨烯的含量进行了测定,并开展了对比分析。结果表明,核桃油与常用植物油营养价值存在显著差异($P<0.05$),核桃油富含 α -亚麻酸、二十碳二烯酸和亚油酸 3 种多不饱和脂肪酸以及油酸等单不饱和脂肪酸,还含有少量的棕榈酸及硬脂酸等饱和脂肪酸,核桃油中多不饱和脂肪酸组成与比例显著高于其他植物油($P<0.05$),而饱和脂肪酸则显著低于其他植物油($P<0.05$);核桃油中角鲨烯含量略低于芝麻油,属于优质植物油。4 种植物油中总脂肪酸含量从高到低顺序依次为大豆油、芝麻油、核桃油和玉米胚芽油,含量分别为 78.11、73.96、69.20 和 48.83 g/100 g;4 种植物油均含 α -亚麻酸、亚油酸和二十碳二烯酸等人体必需脂肪酸(Essential fatty acids, EFA),EFA 含量从高到低依次为核桃油、大豆油、玉米胚芽油和芝麻油,分别占总脂肪酸的 90.0%、70.7%、64.9% 和 54.1%;4 种植物油的油酸含量与亚油酸含量的比值(油亚比 R)由高到低依次为芝麻油、玉米胚芽油、大豆油和核桃油,分别为 0.62、0.35、0.27 和 0.10,表明 4 种植物油中,芝麻油的抗氧化能力最大,可保存时间最长。大豆油、核桃油和芝麻油中均检出角鲨烯,其含量从高到低依次为大豆油、芝麻油和核桃油,含量分别为 173.3、72.9 和 31.4 mg/kg,玉米胚芽油中仅含有微量的角鲨烯,未检出。本研究表明不同植物油中脂肪酸及角鲨烯等营养物质含量存在差异,可为食用植物油的营养价值分析、相关的食品和保健品等产品研发提供科学依据。

关键词:核桃油,常用植物油,脂肪酸,角鲨烯,比较

中图分类号:TS225.1

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2022)12-0261-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090043

本文网刊:



Comparison of 37 Fatty Acids and Squalene in Walnut Oil and Common Vegetable Oils

JIN Chun'ai, WANG Rongcan⁺, WANG Xinyi, JIN Meiling, WANG Yufang, LI Yali^{*}

(Institute of Special Animal and Plant Sciences, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Changchun 130112, China)

Abstract: To explore the difference of nutritional value between walnut oil and soybean oil, sesame oil, corn germ oil and other common vegetable oils. The content of 37 fatty acids and squalene in four vegetable oils were determined by the gas-mass spectrometry and gas chromatography method, and the results were compared and analyzed. The results showed that walnut oil and vegetable oil commonly used nutritional value exists significant difference ($P<0.05$), walnut oil was rich in α -linolenic acid, eicosadienoic acid, linoleic acid 3 kinds of polyunsaturated fatty acids and oleic acid and other unsaturated

收稿日期: 2021-09-06 +并列第一作者

基金项目: 吉林省科技攻关重点专项(20190301083NY);中国农业科学院所级基本科研业务费(125161034-2021-005,125161034-2021-038);吉林省自然科学基金(20190201160JC);吉林省发改委产业技术与开发专项(2021C040-2,2019C052-10);中国农业科学院科技创新工程项目(CAAS-ASTIP-2014-ISAPS)。

作者简介: 金春爱(1970-),女,本科,副研究员,研究方向:特种动植物加工及营养成分分析,E-mail: kimchunai@163.com。

王荣灿(1997-),女,硕士研究生,研究方向:食药分析及质量评价,E-mail: can1939958416@163.com。

*** 通信作者:** 李亚丽(1981-),女,博士,研究员,研究方向:食药分析及质量评价,E-mail: Yalilee@126.com。

fatty acids, also contained a small amount of palmitic acid, stearic acid and other saturated fatty acids, polyunsaturated fatty acid in the walnut oil composition and proportion was significantly higher than other vegetable oils ($P<0.05$). The composition and proportion of saturated fatty acids were significantly lower than those of other vegetable oils ($P<0.05$). Walnut oil contained slightly less squalene than sesame oil, making it a high-quality vegetable oil. The order of total fatty acid content was soybean oil> sesame oil>walnut oil>corn germ oil, and the contents were 78.11, 73.96, 69.20 and 48.83 g/100 g, respectively. The four vegetable oils all contained human essential fatty acids (EFA) such as α -linolenic acid, linoleic acid and eicosadienoic acid. The content of ETA from high to low was walnut oil>soybean oil>corn germ oil>sesame oil, accounting for 90.0%, 70.7%, 64.9% and 54.1% of the total fatty acids, respectively. The ratio analysis of oleic acid content to linoleic acid content showed that the order of the ratio R for four kinds of vegetable oils from high to low was sesame oil>corn germ oil> soybean oil>walnut oil, and the value was 0.62, 0.35, 0.27 and 0.10, respectively. The results showed that sesame oil had the highest antioxidant capacity and the longest shelf life among the four vegetable oils in this study. Squalene was detected in soybean oil, sesame oil and walnut oil, but not in corn germ oil. The content of squalene in soybean oil, sesame oil and walnut oil from high to low were 173.3, 72.9 and 31.4 mg/kg, respectively. The study indicated that the content of fatty acids and squalene in different vegetable oils were different, which would provide scientific data support for the analysis of nutritional value of edible vegetable oil and the research and development of related food and health care products.

Key words: walnut oil; common vegetable oil; fatty acid; squalene; comparison

油料作物的主要成分甘油三酯(Triglyceride, TG)是脂肪传递介质,也是人体重要的储能物质^[1-2]。植物油中脂肪酸根据碳链的长度及不饱和程度可以分为不同的种类,各类脂肪酸的物理化学性质和生理功能存在较大差异^[3-6]。阿拉坦图雅等^[7]测定 9 种植物油中脂肪酸组成,发现文冠果油、野樱桃油和杏仁油中不饱和脂肪酸含量各不相同,提示不同油类产品的脂肪酸含量存在差异,各类人群可以根据不同需求食用不同的植物油。食用植物油是由植物油脂提取得到的,常呈液态,含有 TG、甾醇、游离脂肪酸、色素等物质^[8]。油脂的主要成分是脂肪酸,故油脂的优劣由脂肪酸决定。脂肪酸由碳、氢和氧 3 种元素组成,有提供代谢能量、帮助记忆认知等功能^[9],目前,市场上较为常见食用植物油为大豆油、葵花籽油和芝麻油等。

核桃(*Juglans* spp.)是一种集脂肪、蛋白质、糖类、膳食纤维和维生素五大营养要素于一体的药食两用坚果,已广泛用于传统医学中,具有延年益寿、健脑益智等功效^[10-11]。核桃油是从核桃提取而来的,具有核桃仁大部分的营养保健及药理功效成分。研究表明,核桃油富含多种不饱和脂肪酸、生育酚、磷脂、角鲨烯和黄酮类等物质,具有健脑、抗炎、抗氧化、抗癌、抗肿瘤、降低胆固醇和预防心脑血管疾病等多种活性^[12-13],目前市场上主要以婴儿和孕妇用油为主^[14]。

角鲨烯(Squalene)又名鲨烯、三十碳六烯,是一种高度不饱和的直链三萜类化合物,是一种重要的天然活性物质,具有促进血液循环、活化机体细胞、抗氧化、消炎杀菌和细胞修复等功能,可用于各种缺氧性疾病、心脏病、肝炎和癌症的防治^[15-17]。目前对角鲨烯理化性质、结构^[18]、生物活性^[19-20]以及开发应用途径等方面已开展了大量的研究。近年来,探索鲨鱼以外的天然角鲨烯资源以及化学合成方法等成为

研究的热点^[21-24]。

为探讨核桃油和常用植物油的成分差异,本研究选择核桃油、大豆油、玉米胚芽油和芝麻油 4 种植物油,利用 GC-MS 的选择离子监测(Selective ion monitoring, SIM)技术以及气相色谱法,测得脂肪酸和角鲨烯的绝对含量,并对核桃油与常用植物油的脂肪酸和角鲨烯数据进行对比分析,旨在为各类人群选择适宜的植物油提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

商品核桃油、大豆油、芝麻油和玉米胚芽油 均购自超市; 37 种脂肪酸混合标准品(XV11420V)、14% 三氟化硼甲醇溶液 美国 Sigma 公司;角鲨烯标准品纯度为 99.4%,中国食品药品检定研究院;甲醇、正己烷 色谱纯,美国 Fisher 公司;氯化钠、氢氧化钾 分析纯,北京化工厂;超纯水 由 Mill-Q 超纯仪实验室自制。

Agilent7890A 气相色谱仪(氢火焰离子化检测器, Hydrogen flame ionization detector, FID) 美国 Agilent 公司;气质联用仪 Thermo SCIENTIFIC ISQ 赛默飞世尔科技公司;MS204S 型电子天平 瑞士 Mettler Toledo 集团有限公司;DK-98-II A 型电热恒温水浴锅 泰斯特检测技术有限公司;MTV-100 型多管涡旋混合仪 杭州奥盛仪器有限公司;HC-3018 型高速离心机 安徽中科中佳科学仪器有限公司;Mill-Q 型超纯水机 Millipore 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理方法 称取 0.1 g 植物油样品,把样品盛放于 50 mL 具塞螺帽玻璃水解管中,加入 8 mL 2% 氢氧化钾/甲醇溶液,于 80 ± 1 °C 水浴中皂化,冷却至室温后加入 7 mL 14% 三氟化硼甲醇溶液,于 80 ± 1 °C 水浴中甲酯化,迅速冷却至室温。准确加入

15 mL 正己烷,混匀,再加入饱和氯化钠溶液,静置过夜,待分层。吸取大约 5 mL 上层液,用无水硫酸钠除水后,分别稀释 10 倍和 100 倍用气质联用法测定 37 种脂肪酸的含量;样品同时用气相色谱法测定角鲨烯的含量。

1.2.2 脂肪酸含量测定

1.2.2.1 GC-MS 条件 色谱柱:DB-23(60m×0.25 mm×0.25 μm);载气为高纯氦气,载气流速为 1 mL/min;进样温度 240 ℃,进样量为 1 μL;分流进样,分流比为 20:1;程序升温条件:初始温度为 60 ℃,保持 4 min,然后以 30 ℃/min 升温至 180 ℃,以 3 ℃/min 升温至 230 ℃,并保持 7 min。质谱条件:电子轰击电离源(EI 源),离子源温度 230 ℃;能量 70 eV;选择离子监测模式(SIM)。

1.2.2.2 标准溶液配制及标曲绘制 准确吸取 1.00 mL 混合标准品分别稀释 10 倍和 100 倍,随后将标准液重复进样 3 次,采用单点外标法定量。

1.2.3 角鲨烯含量测定

1.2.3.1 GC 条件 参考文献方法^[25-29],气相色谱条件如下,色谱柱为 Rtx®-XLB(30 m×0.35 mm×0.5 μm,美国瑞斯泰康科技有限公司)。进样口温度 250 ℃;FID 检测器温度 280 ℃,氢气流量为 30 mL/min,空气流量为 300 mL/min;程序升温条件:初始温度 80 ℃,保持 0.3 min;然后以 60 ℃/min 升至 300 ℃;保持 15 min。载气:高纯氮气(纯度≥99.999%);恒流模式,流速为 1.0 mL/min;进样方式为分流进样,分流比为 5:1;进样量:1 μL。

1.2.3.2 标准溶液配制及标准曲线绘制 准确称取 0.1 g(准确至 0.00001 g)角鲨烯标准品,用正己烷溶解,并定容至 100 mL 容量瓶中,混匀,即得 1000 μg/mL 标准品溶液。准确吸取 1.00 mL 的 1000 μg/mL 母液于 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容,混匀即得 100 μg/mL 的角鲨烯标准溶液。用正己烷逐步稀释成质量浓度为 0.9、3.0、6.0、12.0、24.0 和 48.0 μg/mL 的标准工作溶液。将系列标准液上机测试,以检测浓度(μg/mL)为横坐标,峰面积(peak area, PA)为纵坐标,采用多点外标法定量,绘制标准曲线。

1.3 数据处理

实验数据使用 SPSS 22.0 软件中单因素方差分析(one-way analysis of variance, ANOVA),均值采用 Duncan 法进行多重比较。

2 结果与分析

2.1 核桃油与常用植物油中脂肪酸组成和含量比较

2.1.1 脂肪酸含量及组成分析 脂肪酸包含饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸,已经有研究表明经常食用含不饱和脂肪酸的食物能够减少心脏病的发生,提高免疫力^[30]。37 种脂肪酸标准品、核桃油、大豆油、芝麻油和玉米胚芽油的色谱图见图 1。由图 1 可知,核桃油和常用植物油均含棕榈油酸、二十碳烯酸和油酸等

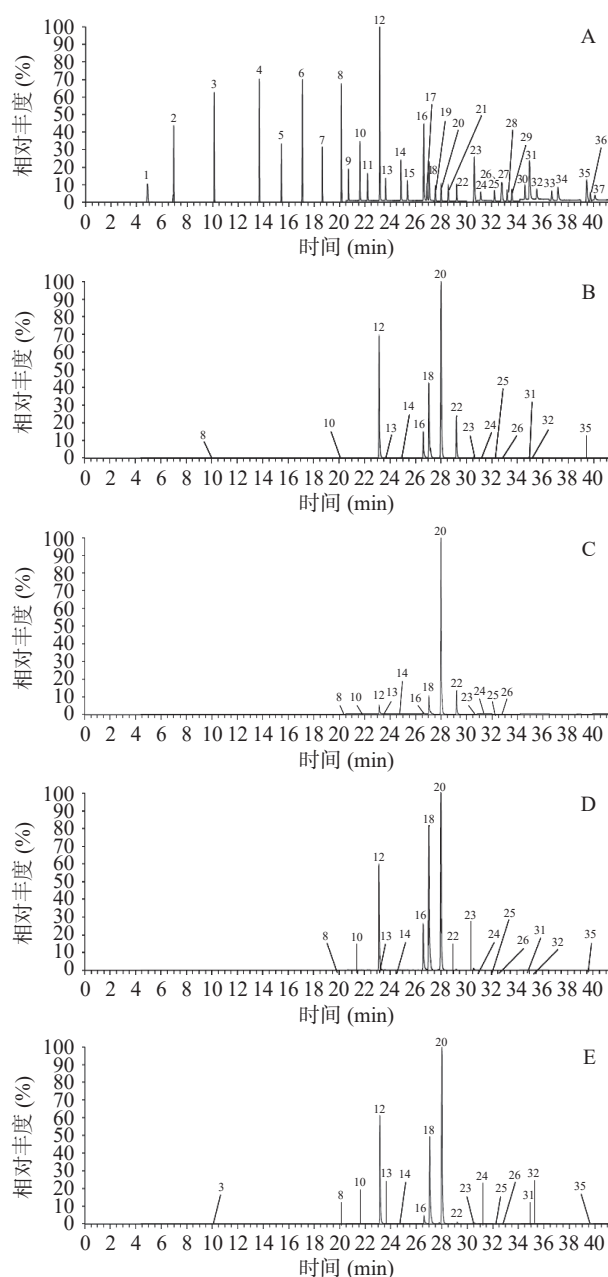


图 1 37 种脂肪酸气-质联用总离子流图

Fig.1 Total ion chromatograms of GC-MS for 37 fatty acids

注: A.37 种脂肪酸标准品; B. 大豆油; C. 核桃油; D. 芝麻油; E.玉米胚芽油。1.丁酸甲酯; 2.己酸甲酯; 3.辛酸甲酯; 4.癸酸甲酯; 5.十一酸甲酯; 6.月桂酸甲酯; 7.十三烷酸甲酯; 8.肉豆蔻酸甲酯; 9.肉豆蔻脑酸甲酯; 10.十五烷酸甲酯; 11.顺-10-十五碳烯酸甲酯; 12.棕榈酸甲酯; 13.棕榈烯酸甲酯; 14.十七烷酸甲酯; 15.顺-10-十七碳烯酸甲酯; 16.硬脂酸甲酯; 17.反油酸甲酯; 18.油酸甲酯; 19.反亚油酸甲酯; 20.亚油酸甲酯; 21.γ-亚麻酸甲酯; 22.α-亚麻酸甲酯; 23.花生酸甲酯; 24.顺-11 二十碳烯酸甲酯; 25.顺-11,14-二十碳二烯酸甲酯; 26.二十一烷酸甲酯; 27.顺-8,11,14-二十碳三烯酸甲酯; 28.花生四烯酸甲酯; 29.顺-11, 14, 17 二十碳三烯酸甲酯; 30.榆树酸甲酯; 31.EPA 甲酯; 32.顺芥子酸甲酯; 33.顺-13,16-二十二碳二烯酸甲酯; 34.二十三烷酸甲酯; 35.木蜡酸甲酯; 36.神经酸甲酯; 37. DHA 甲酯。

3 种单不饱和脂肪酸以及 α-亚麻酸、二十碳二烯酸和亚油酸等多不饱和脂肪酸, 豆油和芝麻油中均含有 10 种饱和脂肪酸, 核桃油和玉米胚芽油中分别含

有9种及11种饱和脂肪酸。

核桃油、大豆油、芝麻油和玉米胚芽油中脂肪酸含量见表1,由表1可知,核桃油与其他常用植物油中脂肪酸含量差异显著($P<0.05$)。核桃油中总脂肪酸含量为69.2%,脂肪酸含量从高到低依次为亚油酸、 α -亚麻酸、油酸和棕榈酸,分别为51.4%、10.9%、5.32%和1.25%;大豆油中总脂肪酸含量为78.2%,脂肪酸含量从高到低依次为亚油酸、油酸、 α -亚麻酸、棕榈酸和硬脂酸,分别为47.3%、13.0%、7.93%、7.10%和2.34%;芝麻油中总脂肪酸含量为74.1%,脂肪酸含量从高到低依次为亚油酸、油酸、棕榈酸和硬脂酸,分别为39.9%、24.6%、5.51%和3.37%;玉米胚芽油中总脂肪酸含量为48.8%,脂肪酸含量从高到低依次为亚油酸、油酸和棕榈酸,含量分别为31.5%、11.1%和5.15%。

实验数据显示,核桃油中多不饱和脂肪酸含量最高,含量从高到低依次为核桃油、大豆油、芝麻油和玉米胚芽油,分别为62.3、55.2、40.1和31.7 g/100 g;核桃油中饱和脂肪酸含量最低,为1.54 g/100 g,大豆油中饱和脂肪酸含量最高,为9.82 g/100 g;4种植物油的单不饱和脂肪酸含量顺序依次为芝麻油、大豆油、玉米胚芽油和核桃油,分别为24.7、13.1、11.2和5.42 g/100 g;不饱和脂肪酸占总脂肪酸百分比由高到低依次为核桃油、大豆油、芝麻油和玉米胚芽油,分别为90.0%、70.7%、64.9%和54.1%。脂肪酸的

含量、组成及比例,是衡量食用油营养价值的重要指标。研究表明,经常食用含不饱和脂肪酸的食物对机体免疫和细胞凋亡等方面都有积极影响^[30],并且亚麻酸对人体健康和智力水平起着决定性作用^[31-32]。核桃油和常用植物油中脂肪酸组成和比例存在差异,核桃油中单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸占总脂肪酸的百分比最高,并且饱和脂肪酸占总脂肪酸的百分比最低;4种植物油饱和脂肪酸含量最高为大豆油,而单不饱和脂肪酸的含量最高的是芝麻油,多不饱和脂肪酸含量最高的是核桃油,与孟阿会、赵声兰和李俊南等报道结果相一致^[33-35]。而且核桃油中亚油酸和 α -亚麻酸均高于其他常用植物油,由此可见核桃油相较于其他植物油营养价值更高。

2.1.2 EFA 含量分析 EFA是指机体生命活动必不可少的,但机体自身又不能合成,必须由食物供给的PUFA^[36],主要包括 ω -3系列的 α -亚麻酸($C_{18:3}$)、 ω -6系列的亚油酸($C_{18:2}$)和二十碳二烯酸 $C_{20:2}$, cis-11, 14。 ω -3和 ω -6脂肪酸具有降低血压^[4,37]和胆固醇、降低心脑血管发病率、抗骨质疏松等多种功能^[38]。中国营养学会提出膳食中 ω -6/ ω -3的最佳比值为4.0~6.0^[39],此次实验的4种植物油的必需脂肪酸占总脂肪酸的质量分数如表2所示。由表2可知,本实验中核桃油和豆油的 ω -6/ ω -3比值分别为4.7和6.0,符合推荐标准,而玉米胚芽油和芝麻油的 ω -6/ ω -3比值分别为132.2和215.9,远高于推荐标准。结

表1 核桃油和常用植物油中脂肪酸含量(g/100 g)
Table 1 Fatty acid content in walnut oil and common vegetable oils (g/100 g)

类别	脂肪酸种类	核桃油	大豆油	玉米胚芽油	芝麻油
饱和脂肪酸SFA	辛酸 $C_{8:0}$	0.00232±0.00 ^b	0	0.00325±0.00 ^a	0
	肉豆蔻酸 $C_{14:0}$	0.00503±0.00 ^c	0.0306±0.00 ^a	0.0106±0.00 ^b	0.00631±0.00 ^c
	十五酸 $C_{15:0}$	0.00542±0.00 ^a	0.00502±0.00 ^a	0.00230±0.00 ^b	0.000773±0.00 ^c
	棕榈酸 $C_{16:0}$	1.25±0.01 ^d	7.10±0.00 ^a	5.15±0.01 ^c	5.51±0.01 ^b
	十七酸 $C_{17:0}$	0.00864±0.00 ^c	0.0370±0.00 ^a	0.0176±0.00 ^b	0.0153±0.00 ^b
	硬脂酸 $C_{18:0}$	0.257±0.00 ^d	2.34±0.00 ^b	0.526±0.00 ^c	3.37±0.00 ^a
	花生酸 $C_{20:0}$	0.00774±0.01 ^d	0.117±0.09 ^b	0.0927±0.02 ^c	0.268±0.11 ^a
	二十一酸 $C_{21:0}$	0.00129±0.37 ^e	0.00670±0.30 ^a	0.00135±0.01 ^c	0.00245±0.01 ^b
	山嵛酸 $C_{22:0}$	0.00245±0.00 ^d	0.139±0.01 ^a	0.0426±0.00 ^c	0.0585±0.01 ^b
	二十三酸 $C_{23:0}$	0	0.0113±0.00 ^a	0.00325±0.00 ^c	0.00696±0.00 ^b
	二十四酸 $C_{24:0}$	0	0.0366±0.00 ^b	0.0395±0.00 ^a	0.0302±0.00 ^c
	合计	1.54±0.01 ^d	9.82±0.01 ^a	5.89±0.03 ^c	9.27±0.03 ^b
单不饱和脂肪酸MUFA	棕榈油酸 $C_{16:1}$, cis-9	0.0173±0.00 ^d	0.0380±0.00 ^b	0.0250±0.00 ^c	0.0488±0.00 ^a
	二十碳烯酸 $C_{20:1}$, cis-11	0.0842±0.00 ^a	0.0599±0.00 ^b	0.0543±0.00 ^c	0.0608±0.00 ^b
	油酸 $C_{18:1}$, cis-9	5.32±0.00 ^d	13.0±0.00 ^b	11.1±0.00 ^c	24.6±0.00 ^a
	合计	5.42±0.02 ^d	13.1±0.11 ^b	11.2±0.03 ^c	24.7±0.04 ^a
多不饱和脂肪酸PUMA	α -亚麻酸 $C_{18:3}$, cis-9, 12, 15	10.9±0.02 ^a	7.93±0.01 ^b	0.238±0.01 ^c	0.185±0.00 ^d
	二十碳二烯酸 $C_{20:2}$, cis-11, 14	0.0146±0.00 ^a	0.00935±0.00 ^b	0.00284±0.00 ^d	0.00580±0.00 ^c
	亚油酸 $C_{18:2}$, cis-9, 12	51.4±0.15 ^a	47.3±0.08 ^b	31.5±0.07 ^a	39.9±0.11 ^c
总脂肪酸TFA	合计	62.3±0.17 ^a	55.2±0.10 ^b	31.7±0.08 ^d	40.1±0.11 ^c
	合计	69.2±0.21 ^c	78.2±0.22 ^a	48.8±0.14 ^d	74.1±0.18 ^b

注:同行不同小写字母表示差异显著($P<0.05$);表3同。

表 2 不同植物油中必需脂肪酸占比
Table 2 Proportion of essential fatty acids in different vegetable oils

类别	核桃油	大豆油	玉米胚芽油	芝麻油
ω -3(%)	10.92	7.94	0.24	0.18
ω -6(%)	51.34	47.28	31.47	39.82
EFA(%)	62.26	55.22	31.71	40.00
TFA(%)	69.20	78.11	48.83	73.96
E/T(%)	90.00	70.70	64.90	54.10
ω -6/ ω -3	4.70	6.00	132.20	215.90

果表明,4种植物油各具特色,不同人群可以选择不同的油食用;或为营养平衡,不同时期可进食不同的油。

2.1.3 油酸含量与亚油酸含量的比值分析 油酸的氧化稳定性比亚油酸高 10 倍左右,因此油亚比 R(油酸含量与亚油酸含量的比值, O/L)越高的植物油的抗氧化能力越强,越不易酸败变质,保质期越长。本研究所测定的 4 种植物油的油亚比 R 由高到低依次为芝麻油、玉米胚芽油、大豆油和核桃油,分别为 0.62、0.35、0.27 和 0.10。表明此研究中的 4 种植物油中芝麻油的抗氧化能力最强,可保存时间最长。

2.2 核桃油和常用植物油中角鲨烯的含量比较

近几年角鲨烯常被用作评价油品质的重要指标,本实验检测了 4 种植物油中的角鲨烯含量。角鲨烯标准品、大豆油、核桃油、芝麻油和玉米胚芽油的气相色谱图如图 2 所示,含量测定结果见表 3。

由表 3 可知,4 种供试品中大豆油的角鲨烯含量最高,为 173.3 mg/kg;其次是芝麻油 72.9 mg/kg,核桃油含量为 31.4 mg/kg,而玉米胚芽油中含有微量角鲨烯,未达到定量限。研究表明角鲨烯极不稳定,易于氧化,但它能调节人体代谢、活化细胞,还具有强抗氧化活性,能有效防止细胞老化和癌变,提高机体免疫力,是一种对人体健康有益的不饱和烃类化合物。角鲨烯能够提高植物油的营养成分,含量高的营养价值相应也高,但使用时也要注意随着保存时间变长,角鲨烯含量会逐渐降低^[40]。

3 讨论和结论

前期脂肪酸检测大多参照食品安全国家标准 GB 2716-2018^[41],其存在灵敏度较低、定量限较高和分离度较差等问题,本研究分别采用 GC-MS 法和 GC 法对核桃油和常用植物油中 37 种脂肪酸和角鲨烯含量进行了测定,并对脂肪酸和角鲨烯测定的前处理方法进行了优化,用螺帽玻璃水解管代替蒸馏装置,利用 GC 法和 GC-MS 法的 SIM 技术,采用外标法得到各脂肪酸和角鲨烯的含量;同时对比了 37 种脂肪酸的 GC 法和 GC-MS 法,将相同浓度的脂肪酸标品分别用 7890A 气相色谱仪和 ISQ 气-质联用仪分析,结果发现 GC 法中信噪比范围为 2.0~32.9,而 GC-MS 中信噪比范围为 34.3~12948.4,而且 GC 法较 GC-MS 法杂质峰较多,GC-MS 法能够有效避免

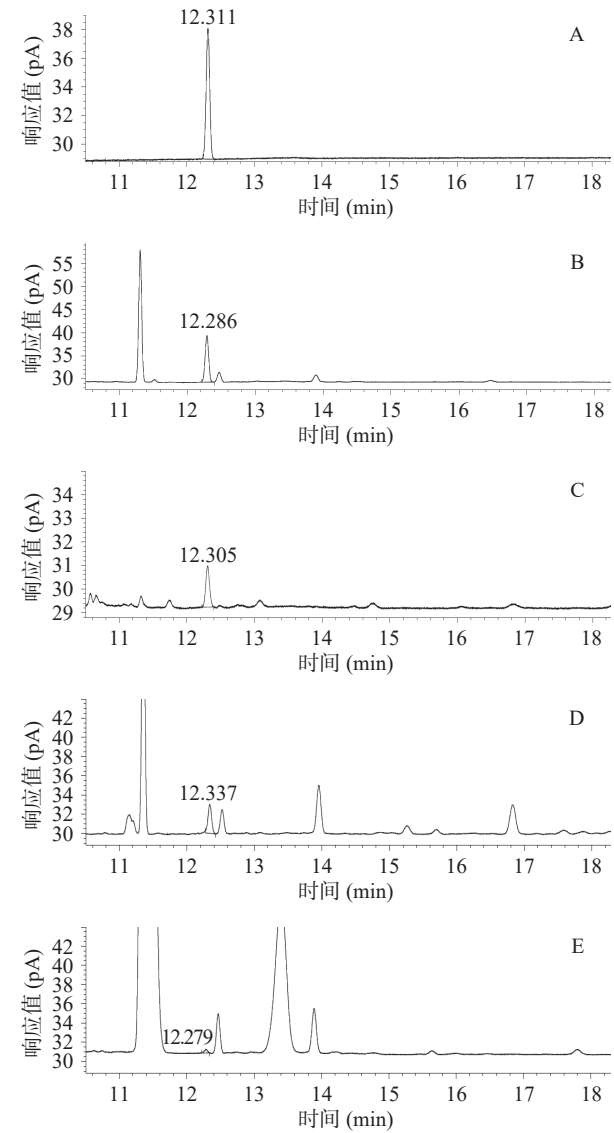


图 2 角鲨烯气相色谱图

Fig.2 Gas chromatographic diagram of squalene

注: A. 角鲨烯标准品; B. 大豆油; C. 核桃油; D. 芝麻油; E. 玉米胚芽油。

表 3 不同植物油中角鲨烯含量(mg/kg)

Table 3 Squalene content in different vegetable oils (mg/kg)

样品名称	核桃油	芝麻油	大豆油	玉米胚芽油
角鲨烯含量	31.4±1.85 ^c	72.9±0.50 ^b	173.3±11.89 ^a	ND

注: ND表示未检出。

假阳性,说明 GC-MS 法较 GC 法在灵敏度和定性定量方面有显著的优越性。另外,角鲨烯是一种非极性很强的碳氢化合物,未净化的前处理液容易污染气相色谱系统,且使仪器灵敏度下降,本研究将样品皂化并甲酯化后用正己烷溶解得到净化液,用 Rtx®-XLB (30 m×0.35 mm×0.5 μm)非极性柱以及具有较高灵敏度的 FID 检测器,进行气相色谱分析,确保了仪器灵敏度和定量重复性。

结果表明,核桃油和常用植物油中脂肪酸含量有显著差异(P<0.05),总脂肪酸含量从高到低依次为大豆油、芝麻油、核桃油和玉米胚芽油;油酸含量与

亚油酸含量的比值分析结果显示,4种植物油的油亚比R由高到低依次为芝麻油、玉米胚芽油、大豆油和核桃油。表明4种植物油中,芝麻油的抗氧化能力最大,可保存时间最长;角鲨烯测定结果表明,大豆油、芝麻油和核桃油等3种植物油中均检出角鲨烯,玉米胚芽油则未检出。4种植物油均含 α -亚麻酸、亚油酸、二十碳二烯酸等人体必需脂肪酸,但核桃油中EFA含量最高,其他依次为大豆油、玉米胚芽油和芝麻油,分别占总脂肪酸的90.0%、70.7%、64.9%和54.1%,核桃油不仅能够预防动脉硬化还能够提高智力^[42],而且核桃油脂肪酸的 ω -6/ ω -3比值符合我国膳食推荐值,是公认的最佳食用油,日本已把核桃油作为高级食用保健油,在国际市场上,核桃油也被誉为“东方橄榄油”。但核桃油的抗氧化能力不强,易于酸败,目前已有许多研究去提高核桃油的稳定性^[43],可见核桃油市场前景广阔。本研究表明不同植物油中脂肪酸及角鲨烯等营养物质含量存在差异,各具特色,可为食用植物油的营养价值分析、利用及相关的食品和保健品等研发奠定基础。

参考文献

- [1] 赵新楠,王秀媛,李培武,等.基于超高效液相色谱-高分辨质谱法的油料作物脂质组学分析[J].*分析测试学报*,2020,39(6):697-704. [ZHAO X N, WANG X B, LI P W, et al. Lipidomics analysis of oil crops based on ultra-high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2020, 39(6): 697-704.]
- [2] YE Z, LI R Z, CAO C, et al. Fatty acid profiles of typical dietary lipids after gastrointestinal digestion and absorption: A combination study between *in-vitro* and *in-vivo*[J]. *Food Chem*, 2019, 280: 34-44.
- [3] 王利民,符真珠,高杰,等.植物不饱和脂肪酸的生物合成及调控[J].*基因组学与应用生物学*,2020,39(1):254-258. [WANG L M, FU Z Z, GAO J, et al. Molecular mechanism of unsaturated fatty acids synthesis and regulation in plant[J]. *Genomics and Applied Biology*, 2020, 39(1): 254-258.]
- [4] 杨敏,魏冰,孟楠,等. ω -3多不饱和脂肪酸的来源及生理功能研究进展[J].*中国油脂*,2019,44(10):110-115. [YANG M, WEI B, MENG J, et al. Progress in sources and physiological function of ω -3 polyunsaturated fatty acids[J]. *China Oils and Fats*, 2019, 44(10): 110-115.]
- [5] 郑淑容.脂肪酸的营养功能[J].*畜禽业*,2012(9):55-57. [ZHENG S R. Nutritional functions of fatty acids[J]. *Livestock and Poultry Industry*, 2012(9): 55-57.]
- [6] 晁红娟,雷占兰,刘爱琴,等.Omega-3多不饱和脂肪酸性质、功能及主要应用[J].*中国食品添加剂*,2019,30(10):122-130. [CHAO H J, LEI Z L, LIU A Q, et al. Properties, functions and main applications of omega-3 polyunsaturated fatty acids[J]. *China Food Additives*, 2019, 30(10): 122-130.]
- [7] 阿拉坦图雅,张丽,乌志颜,等.9种食用植物油脂肪酸成分分析[J].*赤峰学院学报(自然科学版)*,2019,35(12):5-7. [A L T T Y, ZHANG L, WU Z Y, et al. Analysis of fatty acid components in 9 edible vegetable oils[J]. *Journal of Chifeng University*, 2019, 35(12): 5-7.]
- [8] 徐云,周玉婷,熊婷,等.常见植物油以及调和油研究进展[J].*粮油与饲料科技*,2021(5):8-12. [XU Y, ZHOU Y T, XIONG T, et al. Research progress of common vegetable oil and blend oil[J]. *Grain Oil and Feed Technology*, 2021(5): 8-12.]
- [9] LAYÉ S, NADJAR A, JOFFRE C, et al. Anti-inflammatory effects of omega-3 fatty acids in the brain: Physiological mechanisms and relevance to pharmacology[J]. *Pharm Rev*, 2018, 70(1): 12-38.
- [10] HAYES D, ANGOVE M J, TUCCI J, et al. Walnuts (*Juglans regia*) chemical composition and research in human health[J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2016, 56(8): 1231-1241.
- [11] 易善军.世界核桃生产概况及中国核桃提升策略[J].*四川林业科技*,2017,38(5):105-108. [YI S J. General situation of international walnut production and promotion strategy of walnut industry in China[J]. *Journal of Sichuan Forestry Science and Technology*, 2017, 38(5): 105-108.]
- [12] OZCAN M M, IMAN C, ARSLAN D. Physicochemical properties, fatty acid and mineral content of some walnuts (*Juglans regia* L.) types[J]. *Agric Sci*, 2010, 1(2): 62-67.
- [13] GRIEL A E, KRIS-ETHERTON P M. Tree nuts and the lipid profile: A review of clinical studies[J]. *Brit J Nutr*, 2006, 96: 68-78.
- [14] TSAMOURIS G, HATZIANTONIOU S, DEMETZOS C. Lipid analysis of greek walnut oil (*Juglans regia* L.)[J]. *Zeitschrift Fur Natur forschung Section C*, 2002, 57(1): 51-56.
- [15] 刘纯友,马美湖,靳国锋,等.角鲨烯及其生物活性研究进展[J].*中国食品学报*,2015,15(5):147-156. [LIU C Y, MA M H, JIN G F, et al. Research process on squalene and bioactivities[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2015, 15(5): 147-156.]
- [16] FARVIN K, KUMAR S, ANANDAN R, et al. Supplementation of squalene attenuates experimentally induced myocardial infarction in rats[J]. *Food Chemistry*, 2007, 105(4): 1390-1395.
- [17] REDDY L H, COUVREUR P. Squalene: A natural triterpene for use in disease management and therapy[J]. *Adv Drug Deliv Rev*, 2009, 61(15): 1412-1426.
- [18] HYE JC, TAYLOR W, TIMOTHY P, et al. Vibrational spectra and DFT calculations of squalene[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1032: 203-206.
- [19] KIN S, KARADENIZ F. Biological importance and application of squalene and squalane[J]. *Advances in Food and Nutrition Research*, 2012, 65: 223-233.
- [20] HUANG Z R, LIN Y K, FANG J Y. Biological and pharmacological activities of squalene and related compounds: Potential uses in cosmetic dermatology[J]. *Molecules*, 2009, 14(1): 540-554.
- [21] LUCIUS W, WILLIAM S J. Application of the chloroacetal Claisen reaction to the total synthesis of squalene[J]. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 1970, 67(3): 1465-1467.
- [22] LUCIUS W, WILLIAM S J. Application of the Chloro Ketal Claisen Reaction to the total synthesis of squalene experimental details[J]. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 1970, 67(4): 1810-1970.

- [23] 赵振东. 松节油合成生物活性角鲨烯反应路线的研究[J]. 林产化学与工程, 2004, 24(8): 20-24. [ZHAO Z D. Study on synthesis route of bioactive squalene from turpentine[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2004, 24(8): 20-24.]
- [24] 孙震, 赵振东, 李冬梅, 等. 金合欢基溴合成角鲨烯反应及异构体形成机理的研究[J]. 林产化学与工程, 2005, 25(6): 1-5. [SUN Z, ZHAO Z D, LI D M, et al. Researches on synthesis of squalene from farnesyl bromide and mechanism and mechanism of isomer formation[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2005, 25(6): 1-5.]
- [25] 卢克刚, 张红霞. 植物来源角鲨烯的制备与检测方法研究进展[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(9): 217-224. [LU K G, ZHANG H X. Research progress in preparation and detection methods of squalene from plants[J]. Food Research and Development, 2019, 40(9): 217-224.]
- [26] 陈学兵, 史宣明, 赵抒娜, 等. 植物油中提取角鲨烯的研究进展[J]. 中国油脂, 2013, 38(11): 72-75. [CHEN X B, SHI Y M, ZHAO S N, et al. Progress of squalene extraction from vegetable oils[J]. China Oils and Fats, 2013, 38(11): 72-75.]
- [27] 甘欢华, 张斌, 刘钟栋, 等. 气相色谱法同时快速测定大豆油脱臭馏出物中的生育酚、植物甾醇和角鲨烯含量[J/OL]. 中国油脂, 2021, 46(5): 39-42, 70. [GAN H H, ZHANG B, LIU Z D, et al. Simultaneous and rapid determination of tocopherol, phytosterol and squalene in soybean oil deodorized distillate by gas chromatography[J/OL]. China Oils and Fats, 2021, 46(5): 39-42, 70.]
- [28] 张协光, 蓝雄, 彭祖茂, 等. 气相色谱测定动植物中角鲨烯含量[J]. 食品工业, 2020, 41(3): 303-307. [ZHANG X G, LAN X, PENG Z M, et al. Determination of squalene in plants and animals by gas chromatography[J]. The Food Industry, 2020, 41(3): 303-307.]
- [29] 吕春玲, 陈小娟, 王秀媛, 等. 气相色谱-质谱联用法测定植物油料中角鲨烯的含量及方法比较[J]. 食品工业科技, 2021, 42(2): 210-214, 222. [LU C L, CHEN X M, WANG X B, et al. Determination of squalene in vegetable oil by gas chromatography-mass spectrometry and methods comparison[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(2): 210-214, 222.]
- [30] 任传义, 张延平, 汤富彬, 等. 油茶籽油、油橄榄油、核桃油、香榧油中主要化学成分分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(12): 5011-5016. [REN C Y, ZHANG Y P, TANG F B, et al. Analysis of main chemical components in camellia oil, olive oil, walnut oil and torrea seeds oil[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2015, 6(12): 5011-5016.]
- [31] 熊秋芳, 张效明, 文静, 等. 菜籽油与不同食用植物油营养品质的比较——兼论油菜品质的遗传改良[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(6): 122-128. [XIONG Q F, ZHANG X M, WEN J, et al. Comparison of nutritional values between rapeseed oil and several other edible vegetable oils—discussion of rapeseed quality genetic improvement[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2014, 29(6): 122-128.]
- [32] WANNAMETHEE S G, JEFFERIS B J, LENNON L, et al. Serum conjugated linoleic acid and risk of incident heart failure in older man: The British regional heart study[J]. Journal of the American Heart Association, 2018(7): e006653.
- [33] 孟阿会. 核桃油成分及抗氧化性质研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2012. [MENG A H. Studies on components and antioxidative function of walnut oil[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2012.]
- [34] 赵声兰, 陈朝银, 葛锋, 等. 核桃油功效成分研究进展[J]. 云南中医学院学报, 2010, 33(6): 71-74. [ZHAO S L, CHEN C Y, GE F, et al. Research progress on functional components of walnut oil[J]. Journal of Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, 2010, 33(6): 71-74.]
- [35] 李俊南, 习学良, 熊新武, 等. 核桃的营养保健功能及功能成分研究进展[J]. 中国食物与营养, 2018, 24(5): 60-64. [LI J N, XI X L, XIONG X W, et al. Nutritional function and functional components of walnut[J]. Food and Nutrition in China, 2018, 24(5): 60-64.]
- [36] 杨帆, 薛长勇. 常用食用油的营养特点和作用研究进展[J]. 中国食物与营养, 2013, 19(3): 63-66. [YANG F, XUE C Y. Research progress on nutritional characteristics and functions of common edible oil[J]. Food and Nutrition in China, 2013, 19(3): 63-66.]
- [37] 马立红, 王晓梅. 多不饱和脂肪酸药理作用研究[J]. 吉林中医药, 2006(12): 69-70. [MA L H, WANG X M. Pharmacological effects of polyunsaturated fatty acids[J]. Jilin Journal of Traditional Chinese Medicine, 2006(12): 69-70.]
- [38] FRENCH P, STANTON C, LAWLESS F, et al. Fatty acid composition, including conjugated linoleic acid, of intramuscular fat from steers offered grazed grass, grass silage, or concentrate-based diets[J]. Journal of Animal Science, 2000, 78(11): 2849-2855.
- [39] 张洪涛, 单雷, 毕玉平. n-6 和 n-3 多不饱和脂肪酸在人和动物体内的功能关系[J]. 山东农业科学, 2006(2): 115-120. [ZHANG H T, SHAN L, BI Y P. Functional relationships of n-6 and n-3 polyunsaturated fatty acids in humans and animals[J]. Shandong Agricultural Sciences, 2006(2): 115-120.]
- [40] 黎斌, 刘小羽, 俞璐萍, 等. 气相色谱-串联质谱法测定植物油中角鲨烯的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(8): 2385-2392. [LI B, LIU X Y, YU L P, et al. Determination of squalene in vegetable oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(8): 2385-2392.]
- [41] 国家市场监督管理总局, 国家卫生健康委员会. GB 2716-2018 食品安全国家标准 植物油[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018. [State Market Supervision and Administration, State Health Commission. GB 2716-2018 National food safety standard for vegetable oil[S]. Beijing: China Standards Press, 2018.]
- [42] 戚登斐, 张润光, 韩海涛, 等. 核桃油中亚油酸分离纯化技术研究及其降血脂功能评价[J]. 中国油脂, 2019, 44(2): 104-108. [QI D F, ZHANG Z G, HAN G T, et al. Separation and purification of linoleic acid from walnut oil and its hypolipidemic function evaluation[J]. China Oils and Fats, 2019, 44(2): 104-108.]
- [43] KERGOMARD J, PABOEUF G, BAROUH N, et al. Stability to oxidation and interfacial behavior at the air/water interface of minimally-processed versus processed walnut oil-bodies[J]. Food Chemistry, 2021, 360: 129880-129880.