

文章编号: 1008-1542(2007)03-0209-03

油脂中脂肪酸的分析测定

韩菊^{1,2}, 董建芳^{1,2}, 李芳^{1,2}

(1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄 050018; 2. 河北科技大学河北省污染防治生物技术重点实验室, 河北石家庄 050018)

摘要: 采用毛细管气相色谱法测定了几种油脂的脂肪酸含量。对测定条件进行了选择, 色谱柱为 SE-30 弹性石英毛细管柱(25 m × 0.22 mm × 0.2 μm), 柱温为 190 °C, 载气流速为 1 mL/min, 分流比为 1:100。对棉籽油、花生油、大豆油、小米乳芽油、猪油中所含脂肪酸进行了分析, 结果表明, 所测油脂中不饱和脂肪酸的含量普遍高于饱和脂肪酸, 其中大豆油中亚油酸的质量分数(下同)最高, 达 60.02%; 植物油中不饱和脂肪酸的含量高于猪油, 其中小米乳芽油的最高, 达 84.33%, 而猪油只有 50.43%。

关键词: 脂肪酸; 油脂; 毛细管气相色谱法

中图分类号: O657.71 文献标识码: A

Determination of fatty acids in oils

HAN Ju^{1,2}, DONG Jian-fang^{1,2}, LI Fang^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. Key Laboratory of Contaminant Controlling in Biology of Hebei Province, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: A method is developed for the determination of fatty acids in oils by capillary gas chromatography. The analysis conditions are optimized. A SE-30 capillary column(25 m × 0.22 mm × 0.2 μm) is used with the column temperature at 190 °C, the flow rate of carrier gas at 1 mL/min, and the split ratio of 1:100. The contents of fatty acids in cotton seed oil, peanut oil, soybean oil, millet oil and lard oil are determined. The results show that the content of unsaturated fatty acids is normally higher than that of the saturated fatty acids. In tested oils, the content of linoleic acid in soybean oil is the highest, up to 60.02%. The content of unsaturated fatty acids in vegetable oil is higher than that in lard oil, while in millet oils up to 84.33%, and in lard up to 50.43%.

Key words: fatty acids; oils; capillary gas chromatography

油脂广泛存在于动植物中, 其主要成分是高级脂肪酸(12 个碳原子以上)的甘油酯。根据脂肪酸的化学结构不同, 可分为饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸。油脂是食物中 3 大产能营养素之一, 是人类从饮食中摄取能量的主要来源, 具有重要的生理作用, 如构成机体组织、提供机体所需要的脂肪酸、促进脂溶性维生素的吸收、作为机体的保护成分起到保护内脏和机体的作用等, 还可以调节生理功能^[1]。油脂中所含的亚油酸、亚麻酸为必需脂肪酸, 人体自身不能合成, 只能由食物供给。研究认为, 豆蔻酸比棕榈酸有更强的致高胆固醇血症的作用^[2]。适量食用棕榈酸有利于脂肪代谢, 而过量食用会使体内脂肪沉积。严有兵的研究结果表明, 亚油酸能够降低血液胆固醇, 有利于心血管疾病的防治^[3]。可见, 对油脂中脂肪酸成分和含量进行分析, 对于科学评价油脂的营养价值, 指导人们合理安排膳食具有重要意义。

收稿日期: 2006-10-25; 修回日期: 2006-12-26; 责任编辑: 王海云

作者简介: 韩菊(1963), 女, 河北定兴人, 教授, 主要从事绿色化学及传感器方面的研究。

测定油脂中脂肪酸含量的常用方法是气相色谱法(GC)。因脂肪酸极性较强,不宜直接进行GC测定,所以一般先将油脂甲酯化,使脂肪酸转化为相应的甲酯,再进行色谱测定,采用归一化法定量,获得油脂中各脂肪酸的相对含量。常规的甲酯化方法有氢氧化钾-甲醇法、三氟化硼-甲醇法等^[4-7]。笔者采用氢氧化钾-甲醇法进行甲酯化,用SE-30毛细管柱进行GC测定。对色谱条件进行了优化,分析了棉籽油、花生油、大豆油、小米乳芽油、猪油中脂肪酸的组成及含量。

1 实验部分

1.1 仪器试剂

仪器: GG-17A 气相色谱仪(日本岛津公司提供); CLASS-GC10 色谱工作站; FID 检测器; SPG-3Q 氮氢空气体发生器(北京信和诚科技发展有限公司提供); 10 μ L 微量注射器。

试剂: 脂肪酸甲酯标准品(色谱纯, E. Merck 公司提供); 正己烷、氢氧化钾、无水甲醇、氢氧化钠, 均为分析纯。

样品: 棉籽油、花生油、豆油、小米乳芽油、猪油, 均购自市场。

1.2 油脂的甲酯化

称取一定量的油样(约0.1 g)置于试管中, 用3 mL 正己烷溶解。加入0.4 mol/L 的氢氧化钾-甲醇溶液3 mL, 用力振荡15 min, 进行甲酯化。待其充分甲酯化之后, 沿管壁缓慢加入适量蒸馏水, 静置分层。约30 min后, 上层溶液变清, 取上层清液进行气相色谱分析。

1.3 色谱条件

色谱柱为SE-30毛细管柱(25 m \times 0.22 mm \times 0.2 μ m); 载气为氮气(99.995%, 质量分数), 流速为1 mL/min; 柱温为190 $^{\circ}$ C; 进样口温度为250 $^{\circ}$ C; 检测器温度为240 $^{\circ}$ C; 进样方式为分流进样, 分流比为1:100, 进样量为1 μ L。

1.4 定性、定量分析

在稳定的色谱条件下, 分别对脂肪酸甲酯标样和甲酯化试样进行色谱分析, 根据标样的保留值以及参考文献, 对样品所得色谱图进行定性分析。

通过色谱仪工作站数据处理系统, 对各组分按面积归一化法进行定量分析, 分别计算油脂中各脂肪酸的相对含量。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

2.1.1 柱温的选择

考察了不同柱温(250, 240, 230, 220, 210, 200, 190 $^{\circ}$ C)对分离效果的影响。结果表明, 提高柱温使各组分保留值减小, 分析速度加快, 但分离度下降, 不利于分离; 柱温太低时, 被测组分在两相中的扩散速率大为减少, 分配不能迅速达到平衡, 峰形变宽, 柱效下降, 并延长了分析时间。综合考虑, 较佳柱温确定为190 $^{\circ}$ C。

2.1.2 载气流速的选择

考察了不同载气流速(0.5~2 mL/min)对分离效果的影响。载气流速过小, 组分分子在流动相中扩散加剧且分析周期延长; 增加载气流速, 分离度下降。最后确定较佳载气流速为1.0 mL/min。

2.2 油脂的脂肪酸测定结果

在确定的色谱条件下, 分别对标样和样品进行色谱分析, 利用保留值定性, 面积归一化法定量。图1、图2分别为棉籽油和猪油的脂肪酸甲酯的气相色谱分离图。油脂的定性和定量结果分别见表1和表2。

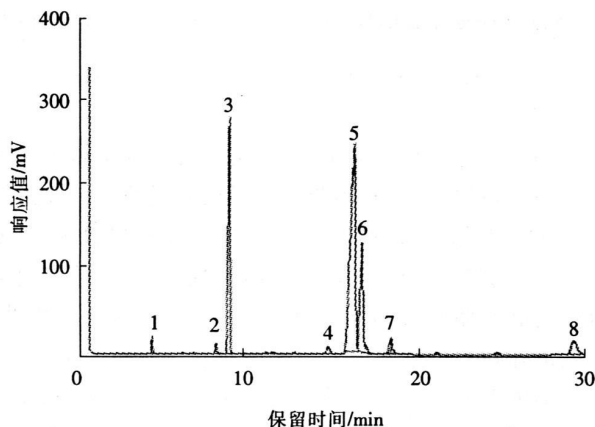


图1 棉籽油脂脂肪酸甲酯气相色谱分离图

Fig. 1 Chromatogram of cotton seed oil

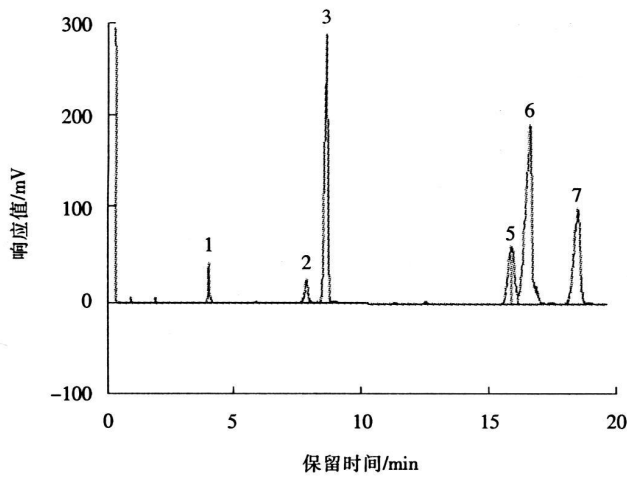


图 2 猪油脂肪酸甲酯色谱分离图

Fig. 2 Chromatogram of lard oil

表 1 油脂中脂肪酸定性结果

Tab.1 Qualitative results of fatty acids in oils

峰号	保留时间/min	中文名称	分子式(甲酯)
1	4.197	豆蔻酸	C ₁₅ H ₃₀ O ₂
2	7.281	棕榈油酸	C ₁₇ H ₃₂ O ₂
3	7.919	棕榈酸	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
4	12.697	亚麻酸	C ₁₉ H ₃₂ O ₂
5	13.936	亚油酸	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
6	14.284	油酸	C ₁₉ H ₃₆ O ₂
7	15.710	硬脂酸	C ₁₉ H ₃₈ O ₂
8	24.496	花生酸	C ₂₁ H ₄₂ O ₂

表 2 不同油脂中各主要脂肪酸的相对质量分数

Tab.2 Contents of fatty acids in oils

油 脂	<i>w</i> (豆蔻酸)	<i>w</i> (棕榈油酸)	<i>w</i> (棕榈酸)	<i>w</i> (亚麻酸)	<i>w</i> (亚油酸)	<i>w</i> (油酸)	<i>w</i> (硬脂酸)	<i>w</i> (花生酸)	<i>w</i> (不饱和脂肪酸)
	C _{14:0}	C _{16:1}	C _{16:0}	C _{18:3}	C _{18:2}	C _{18:1}	C _{18:0}	C _{20:0}	%
棉籽油	0.79	0.74	21.97	0.93	51.83	16.22	2.29	5.20	69.72
花生油	0.05	0.12	12.72	—	38.34	40.48	4.08	4.18	78.94
大豆油	0.33	0.36	13.98	0.20	60.02	20.19	4.19	—	80.77
小米乳芽油	0.25	0.22	13.50	—	42.63	41.48	1.35	—	84.33
猪 油	1.83	2.22	27.09	—	11.79	36.42	18.34	—	50.43

由表 2 结果可以看出: 被测油脂中所含主要脂肪酸成分是棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸。植物油中饱和脂肪酸主要是棕榈酸(12.72%~21.97%)、硬脂酸(1.35%~4.19%), 还含有少量的豆蔻酸; 主要不饱和脂肪酸是亚油酸和油酸, 其中大豆油中亚油酸的含量最高, 为 60.02%; 小米乳芽油中油酸与亚油酸的含量相当, 分别为 41.48%和 42.63%, 其不饱和脂肪酸总量最高, 为 84.33%。而猪油中主要饱和脂肪酸是棕榈酸(27.09%)、硬脂酸(18.34%), 还含有少量的豆蔻酸; 不饱和脂肪酸与饱和脂肪酸含量基本相当, 分别为 50.43%和 49.57%, 其中油酸含量最高, 为 36.42%。可见, 植物油中不饱和脂肪酸总量高于猪油。从保健角度考虑, 以多食用植物油为宜。

2.3 精密度实验

待仪器稳定后, 对不同的样品进行精密度实验, 平行进样 5 次, 测定结果见表 3。

表 3 精密度测定结果

Tab.3 Results of precision

油 脂	RSD/ %
棉籽油	1.61~ 5.43
花生油	1.13~ 6.77
大豆油	0.73~ 8.79
小米乳芽油	0.17~ 10.94
猪 油	0.53~ 4.66

3 结 语

采用毛细管气相色谱法测定了油脂的脂肪酸含量, 在所测油脂样品中, 植物油中不饱和脂肪酸总量高于猪油, 其中小米乳芽油最高。不饱和脂肪酸的摄入有益于人体健康, 故以多食用植物油为宜。通过对油脂中脂肪酸成分的定性、定量分析, 为油脂的营养评价提供了依据。

(下转第 221 页)

$$\Delta t' = 0.067t - 8.722, \quad (2)$$

式中: $\Delta t'$ 为凝固点上升值; t 为操作温度, $150\text{ }^{\circ}\text{C} \leq t \leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

由温度-碘值回归公式及温度-凝固点回归公式可知, 产品碘值应尽量低, 以接近分析纯油酸的碘值(85 mg/g, 以 I_2 计)为宜, 凝固点不应过高。将式(1)和式(2)组成方程组, 计算使 ΔI_v 最大, 同时使 $\Delta t'$ 最小的操作温度, 可得出最佳操作温度为 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3 结 论

1) 混合不饱和脂肪酸催化加氢, 升高反应温度, 产品碘值降低, 凝固点升高。

2) 比较不同操作时间下产品性能随反应温度的变化, 可得出操作时间在 1.0 h 左右时有利于碘值的降低, 同时还可避免凝固点过高。用同样的方法选取的操作压力宜为 0.4 MPa 。

3) 固定其他条件, 变化反应温度, 得出温度-碘值回归公式及温度-凝固点回归公式。产品碘值应尽量低, 以接近分析纯油酸的碘值为宜, 凝固点不应过高。根据温度-碘值回归公式和温度-凝固点回归公式, 可计算出最佳操作温度为 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] 刘 骥, 马洁薇. 油酸制品的应用[J]. 化学日用品科学, 1997, (5): 22-23.
- [2] 谢银宝, 杨绵宗, 张竹霞. 合成方法对 Span-80 产品的结构和组成的影响[J]. 精细化工, 1996, (2): 1-4.
- [3] 薛少安. 多不饱和脂肪酸的营养作用[J]. 中国油脂, 1990, (3): 26-28.
- [4] 郭诗玖, 董成代, 刘邦玲. 油酸多相脂质体(PL139)对亚性肿瘤疗效观察[J]. 肿瘤, 1989, (1): 35-37.
- [5] 谢振兵, 卢义和, 宫素芝, 等. 混合脂肪酸选择性加氢展望[J]. 河北工业科技, 2006, 23(3): 190-192.
- [6] 崔秀琴. 高纯油酸的制备和应用[J]. 南开大学学报, 1999, 32(2): 124-126.
- [7] HASTERT R C, BALDWIN A R. Proceeding of world conference on emerging technologies in the fats and oils industry[J]. Cham Paig, 1986, 26(8): 56-60.
- [8] LIU Xue-ming, WANG Li-shan. A one-pot synthesis of oleic acid end-capped temperature and pH-sensitive phiphilic polymers [J]. Biomaterials, 2004, 16(4): 29-36.
- [9] 孙廷武. 不饱和脂肪酸选择性加氢初探[J]. 中国油脂, 1997, 12(6): 34-35.

(上接第 208 页)

参考文献:

- [1] 王 涛, 韩士田. 磺化卟啉合成及其在痕量金属离子测定中的研究进展[J]. 河北工业科技, 2004, 21(4): 239-244.
- [2] 陈建荣, 金炳尧, 吴小华, 等. 四-(4-甲氧基-3-磺酸苯基)卟啉分光光度法测定微量铅[J]. 分析实验室, 1998, 17(4): 64-66.
- [3] 俞善辉, 蔡正艳, 彭志华, 等. meso-四(2,5-二氟苯基)卟啉的合成及其与铅()的显色反应[J]. 化学试剂, 2002, 24(4): 223-224.
- [4] 赵 晔, 张 力, 金贞淑, 等. β -CD 对新显色剂 p -Br-TPPS₄ 测铅的显色反应增敏作用的研究[J]. 理化检验-化学分册, 1996, 32(2): 101-102.
- [5] 汤福隆, 陈秀华, 万 林, 等. 水溶性卟啉试剂的合成及其在人发中痕量铜光度法测定中的应用[J]. 化学试剂, 1989, 11(3): 134-136.

(上接第 211 页)

参考文献:

- [1] 郭莉萍, 李正方, 孟令惠. 脂类与人体健康的关系[J]. 山西食品工业, 1999, (3): 3-6.
- [2] MARINI F, BALESTRIERI B, BUCCI R, et al. Supervised pattern recognition to discriminate the geographical origin of rice bran oils: A first study[J]. Microchemical Journal, 2003, (74): 239-248.
- [3] 严有兵. 脂肪酸的生理作用及其对其他营养成分的影响[J]. 粮食与饲料工业, 1999, (5): 41-42.
- [4] 韩 菊, 冯 冬, 何春林, 等. 低酚棉籽仁中脂肪酸成分的研究[J]. 分析测试学报, 1997, 16(2): 19-21.
- [5] 杨德崇. 气相色谱法测定油脂中的掺假物质[J]. 中国公共卫生, 1993, (1): 20-22.
- [6] 鲁红军, 刘小东, 朱 红. 介绍一种测定肉食品脂肪酸含量的快速方法[J]. 肉类研究, 1988, (2): 31-32.
- [7] 韩 菊, 王春芳, 徐荣旗. 转 Bt 基因棉籽仁中脂肪酸的分析[J]. 河北工业科技, 2000, 17(2): 27-29.