

11 种品牌玉米油脂肪酸及异构体的主成分分析

贺凡, 郭芹, 顾丰颖, 哈益明, 宁吉英, 高萍萍, 王锋

(中国农业科学院农产品加工研究所/农业部农产品加工综合性重点实验室, 北京 100193)

摘要: 对市售的 11 种品牌玉米油开展了脂肪酸(包括脂肪酸及其异构体)组成与含量的调查研究。采用气相色谱技术, 结合主成分分析法, 分析了不同品牌玉米油中脂肪酸的差异性和相关性。结果表明, 11 种品牌玉米油中共鉴定出 19 种脂肪酸, 包括 7 种饱和脂肪酸, 5 种不饱和脂肪酸, 6 种反式脂肪酸(TFAs)和 1 种共轭亚油酸(*t,t*-CLAs), 平均含量分别为 14.18×10^{-2} g/g, 80.32×10^{-2} g/g, 1.47×10^{-2} g/g 和 0.23×10^{-2} g/g; 其中, 亚油酸(C18:2-9c12c)、油酸(C18:1-9c)和棕榈酸(C16:0)依次是玉米油中含量最多的 3 种脂肪酸; 不同品牌玉米油中脂肪酸含量存在显著性差异($p < 0.05$)。主成分分析揭示了不同品牌玉米油在脂肪酸含量上的相似性、差异性及其脂肪酸之间相关程度, TFAs 和 CLAs 正相关程度高。本研究为评价市售玉米油脂肪酸品质特征提供了较为全面的数据支撑。

关键词: 玉米油; 脂肪酸; 异构体; 气相色谱; 主成分分析

文章编号: 1673-9078(2017)2-190-196

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.2.029

Principal Component Analysis of Fatty Acids and Their Isomers in Eleven Brands of Corn Oil

HE Fan, GUO Qin, GU Feng-ying, HA Yi-ming, NING Ji-ying, GAO Ping-ping, WANG Feng

(Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences/Comprehensive Key Laboratory of Agro-Products Processing, Ministry of Agriculture, Beijing 100193, China)

Abstract: The composition and content of fatty acids and their isomers in 11 brands of commercial corn oil were investigated. The corn oils were analyzed by gas chromatography (GC) and the differences and correlations among fatty acids were assessed with principal component analysis (PCA). Nineteen types of fatty acids were identified in the 11 corn oil samples, including seven saturated fatty acids, five unsaturated fatty acids, six *trans* fatty acids (TFAs), and one conjugated linoleic acids (*t,t*-CLAs), with average content of $(14.18, 80.32, 1.47, \text{ and } 0.23) \times 10^{-2}$ g/g, respectively. Among them, the amount of linoleic acid (C18:2-9c12c) was the highest in corn oils, followed by oleic acid (C18:1-9c) and palmitic acid (C16:0). The fatty acid content varied significantly for different corn oil brands ($p < 0.05$). PCA revealed similarities and differences of fatty acid content among the different brands of corn oil. The analysis also revealed correlations among fatty acids, in which a positive correlation between *trans* and conjugated fatty acids was identified. The study provides evidence to support the evaluation fatty acid quality in commercial corn oil.

Key words: corn oil; fatty acids; isomers; gas chromatography; principal component analysis

玉米油作为一种食用植物油, 主要含在玉米胚芽中, 是玉米深加工副产物。玉米作为我国第一大粮食作物, 2014 年产量达 21567 万 t。我国玉米籽粒含油量在 4.5%~4.8%, 估算全部利用可生产玉米油约 1000 万 t, 而目前我国玉米油的生产仅有 70 万 t。数据显示, 我国食用植物油 2012/2013 年度消费量为 3040.8 万 t, 对外依存度从 2008/2009 年度的 58.3% 攀升至

收稿日期: 2016-01-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(31271851); 北京市自然科学基金项目(6154033); 中国博士后基金项目(2014M561105, 2015T80158)

作者简介: 贺凡(1988-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 油脂异构化研究; 郭芹, 为并列第一作者

通讯作者: 王锋(1974-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 食品质量与安全

2012/2013 年度的 64.7%^[1]。在当前我国食用植物油对外依存度居高不下的严峻形势下, 重视发展玉米油, 关注其品质安全, 对促进我国油脂生产、保障食用植物油有效供给、维护国家食物安全具有重要意义。

玉米油富含亚油酸和维生素 E 等营养成分, 能有效降低血脂、胆固醇, 增强机体免疫力, 被世界卫生组织推荐为健康油品之一。玉米油中还包含两类代表其重要特征的脂肪酸异构体: 反式脂肪酸(*trans* fatty acids, TFAs)和共轭亚油酸(Conjugated Linoleic Acids, CLAs)。研究表明 TFAs 会加速动脉硬化, 容易导致心脑血管疾病、冠心病、糖尿病和老年痴呆等疾病^[2], 影响玉米油的营养安全性; 而 CLAs 相比于 TFAs 对人体有不同的生理作用, 具有参与脂肪酸代谢与分解、

改善骨组织代谢^[3]、增强机体免疫能力^[4]等作用。近年来,我国玉米油产量和消费量不断提高,远高于同期食用油行业年均 5%左右的销量增速^[5],其脂肪酸组成和品质安全引起了生产消费和科研工作者的广泛关注。已有学者针对实验室自提取玉米油^[6,7]或者市场上的某一种玉米油^[8],开展了脂肪酸及异构体的分析研究。目前市场上玉米油品牌在逐年增加,如西王、长寿花、福临门、金龙鱼、刀唛、绿宝和融氏等,其原料来源、加工工艺、包装方式和储藏方式也不尽相同,市场上玉米油中脂肪酸和脂肪酸异构体组成的现状如何,缺乏相应的了解和进行分析研究。

本研究从市场上收集了 11 种品牌玉米油样品,采用气相色谱技术,结合主成分分析(Principal Components Analysis, PCA),对不同品牌玉米油中脂肪酸及异构体进行分析、比较,讨论其相似性及差异性,旨在为进一步了解玉米油中脂肪酸及异构体组成提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 试验材料

11 种品牌玉米油,每种品牌玉米油随机购买 3 瓶(北京超市);顺反油酸甲酯、亚油酸甲酯和亚麻酸甲酯标准品,美国 Sigma-Aldrich 公司;共轭亚油酸甲酯、十一烷酸甲酯、十一烷酸甘油三酯及 52 种脂肪酸甲酯标准品,美国 NU-CHEK 公司;异辛烷(色谱纯),美国 Fisher Scientific 公司;氢氧化钾(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;甲醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 试验仪器

GC-2010 气相色谱仪,日本岛津公司; TDL-80-2B 台式离心机,上海安亭科学仪器厂; ME104E 电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; QL-901 漩涡混合仪,海门市其林贝尔仪器制造有限公司。

1.2 试验方法^[9]

1.2.1 脂肪酸甲酯化

准确称取 200 mg 油脂于 10 mL 离心管中,加入 2 mL 的 C11:0 内标液。加入 0.1 mL、2 mol/L 的氢氧化钾/甲醇溶液,漩涡混匀 30 s。以 4000 r/min 离心 10 min。取上清液 20 μL 定容至 1 mL 容量瓶,待测。

1.2.2 色谱条件

色谱柱: CP-Sil 88 毛细管柱(100 m×0.25 mm×0.2 μm); 检测器: FID 检测器; 升温程序: 初始温度 60 °C,

保留 5 min 后,以 25 °C/min 升温至 160 °C,再保留 5 min,再以 2 °C/min 升温至 225 °C,保留 16 min; 进样口温度: 230 °C; 检测器温度: 230 °C; 进样量 1 μL; 分流比: 10:1。

1.3 数据分析

样品经 GC-FID 分析,各组分采用内标法计算含量。每次实验重复 3 次,取平均值,并计算标准偏差,用 SigmaPlot 10.0 (Systat Software Inc., San Jose, CA, USA) 作图。实验数据用 SPSS (Version 16.0) 软件采用 ANOVA 进行邓肯氏 (Duncan's) 差异分析,显著水平 $p < 0.05$ 。以数据后面上标的小写字母 a、b、c 等表示其差异性,相同字母表示差异性不显著。采用 Unscrambler 软件对玉米油脂肪酸及异构体进行主成分分析。

2 结果与讨论

2.1 玉米油中脂肪酸及异构体定性分析

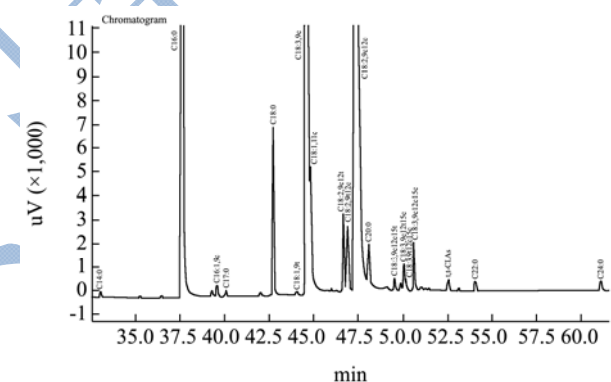


图1 玉米油(品牌G)脂肪酸甲酯气相色谱图

Fig.1 Gas chromatogram of fatty acid methyl esters in corn oil (brand G)

将玉米油样品按 1.2 进行处理和分析,以各脂肪酸甲酯标品的保留时间为依据进行定性鉴别,除共轭亚油酸甲酯标准品中 t,t -CLAs 在 1.2.2 气相色谱分析条件下未完全分离外(仅仅是碳 9、11 或 10、12 位双键位置的差异,其余完全相同,不宜区分),其它脂肪酸甲酯标品峰均有效分离。经比较分析,11 种品牌玉米油中共鉴定出 19 种脂肪酸及异构体,包括 7 种饱和脂肪酸(C14:0、C16:0、C17:0、C18:0、C20:0、C22:0 和 C24:0),5 种不饱和脂肪酸(C16:1-9c、C18:1-9c、C18:1-11c、C18:2-9c12c、C18:3-9c12c15c),6 种 TFAs (C18:1-9t、C18:2-9c12t、C18:2-9t12c、C18:3-9c12c15t、C18:3-9c12t15c、C18:3-9t12c15c) 和 1 种 CLAs (t,t -CLAs) (图 1)。与玉米油标准(GB19111-2003)

相比较，玉米油样品中均未检测出花生一烯酸（C20:1），但是检出标准中未规定 TFAs 和 CLAs，其原因有待进一步探究。

2.2 玉米油中脂肪酸及异构体定量分析

由图 1 计算两峰之间的分离度（R）可知，玉米油中除 C18:1-9c 和 C18:1-11c、C18:3-9c12t15c 和

C18:3-9t12c15c 两组脂肪酸异构体出峰时间比较相近 R 为 0.55，其余脂肪酸及异构体分离度都大于 1 或 1.5，可以实现有效分离；由表 1 知，19 种脂肪酸及异构体的线性关系高于 0.999，检出限在 0.069~0.131 mg/L 之间，最小测定限在 0.235~0.439 mg/L 之间，满足定量分析的要求。

表 1 脂肪酸甲酯的浓度与响应值的线性关系及仪器检测限（mg/L）

Table 1 Linear correlation of concentration-response value and detection limit of fatty acid methyl esters (mg/L)

脂肪酸甲酯	线性方程	相关系数	检出限 (S/N=3)	最小测定限 (S/N=10)
C14:0	y=3834.6x-1956.6	0.9991	0.130	0.437
C16:0	y=3823.7x-4660.4	0.9997	0.129	0.425
C16:1-9c	y=3640.3x-2903.8	0.9991	0.093	0.305
C17:0	y=3603.4x-4380.1	0.9997	0.115	0.387
C18:0	y=3442.3x-2795.4	0.9996	0.127	0.428
C18:1-9t	y=3683.6x+117.6	0.9994	0.125	0.430
C18:1-9c	y=3334.9x-61203	0.9996	0.123	0.421
C18:1-11c	y=3641.3x-3873.4	0.9995	0.085	0.282
C18:2-9c12t	y=3336.1x-4857.8	0.9997	0.087	0.294
C18:2-9t12c	y=3496.6x-6056.2	0.9995	0.083	0.280
C18:2-9c12c	y=3338.4x-2574.1	0.9996	0.069	0.235
C20:0	y=3214.3x-2689.5	0.9993	0.084	0.280
C18:3-9c12c15t	y=2711.3x+326.62	0.9994	0.071	0.239
C18:3-9c12t15c	y=2510.6x+405.7	0.9995	0.088	0.285
C18:3-9t12c15c	y=2439.1x+437.18	0.9997	0.084	0.277
C18:3-9c12c15c	y=2358.5x+288.75	0.9993	0.103	0.336
t,t-CLAs	y=451.79x+338.26	0.9991	0.120	0.400
C22:0	y=3023.2x-1148.6	0.9992	0.126	0.425
C24:0	y=2961.8x-913.86	0.9992	0.131	0.439

2.2.1 脂肪酸定量分析

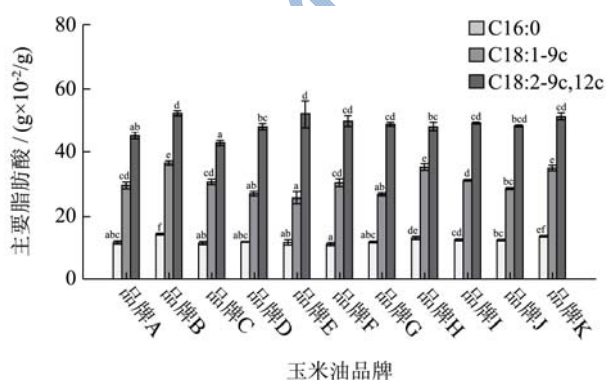


图 2 11 种品牌玉米油中主要脂肪酸

Fig.2 Major fatty acids in corn oil samples from 11 brands
脂肪酸组成作为玉米油品质的重要指标，是衡量

其营养价值的重要依据。从表 2 可知，除 C14:0 外，其余 11 种脂肪酸在玉米油中均检出。玉米油中含量较高的脂肪酸主要是棕榈酸（C16:0）、油酸（C18:1-9c）和亚油酸（C18:2-9c12c），且以多不饱和脂肪酸 C18:2-9c12c 含量最高，单不饱和脂肪酸 C18:1-9c 次之。11 个玉米油样品中 C18:2-9c12c、C18:1-9c 和 C16:0 平均含量依次为 49.05×10^{-2} g/g、 30.11×10^{-2} g/g 和 12.69×10^{-2} g/g，不饱和脂肪酸平均含量为 80.32×10^{-2} g/g。从表 2 和图 2 分析可知，玉米油中脂肪酸含量变化较大的是 C18:1-9c 和 C18:2-9c12c，变化范围分别为 $(25.66 \sim 36.58) \times 10^{-2}$ g/g 和 $(42.83 \sim 52.27) \times 10^{-2}$ g/g。对玉米油样品中各脂肪酸进行显著性差异分析表明，不同品牌玉米油中各脂肪酸存在显著性的差异 ($p < 0.05$)。

表 2 玉米油脂肪酸

Table 2 Fatty acids in corn oil ($\times 10^{-2}$ g/g)

	品牌 A	品牌 B	品牌 C	品牌 D	品牌 E	品牌 F
C14:0	ND ^a	0.02±0.00 ^c	ND ^a	0.01±0.00 ^b	ND ^a	0.01±0.00 ^b
C16:0	11.99±0.43 ^{abc}	14.49±0.23 ^f	11.84±0.30 ^{ab}	12.06±0.17 ^{abc}	11.94±0.89 ^{ab}	11.44±0.43 ^a
C16:1-9 _c	0.08±0.00 ^a	0.10±0.00 ^c	0.09±0.01 ^b	0.08±0.00 ^a	0.08±0.00 ^a	0.10±0.00 ^c
C17:0	0.10±0.00 ^b	0.10±0.00 ^b	0.09±0.01 ^a	0.10±0.00 ^b	0.10±0.00 ^b	0.10±0.00 ^b
C18:0	0.82±0.02 ^{bc}	0.97±0.02 ^d	0.82±0.02 ^{bc}	0.77±0.01 ^{ab}	0.75±0.06 ^a	0.94±0.03 ^d
C18:1-9 _c	29.60±0.89 ^{cd}	36.58±0.70 ^e	30.53±1.07 ^{cd}	27.03±0.55 ^{ab}	25.66±2.04 ^a	30.41±1.17 ^{cd}
C18:1-11 _c	0.15±0.00 ^{cde}	0.16±0.00 ^d	0.13±0.00 ^a	0.15±0.00 ^c	0.58±0.00 ^f	0.16±0.01 ^e
C18:2-9 _c 12 _c	44.96±1.36 ^{ab}	52.25±0.82 ^d	42.83±0.74 ^a	48.14±1.10 ^{bc}	52.27±4.09 ^d	49.79±1.86 ^{cd}
C20:0	0.44±0.01 ^{ab}	0.51±0.00 ^d	0.42±0.00 ^{ab}	0.41±0.01 ^a	0.43±0.03 ^{ab}	0.44±0.00 ^b
C18:3-9 _c 12 _c 15 _c	0.51±0.01 ^b	0.70±0.01 ^c	0.41±0.01 ^a	0.79±0.02 ^d	0.67±0.05 ^c	1.22±0.04 ^f
C22:0	0.07±0.00 ^{ab}	0.08±0.00 ^b	0.07±0.00 ^a	0.08±0.00 ^b	0.07±0.00 ^a	0.09±0.00 ^c
C24:0	0.08±0.00 ^{ab}	0.10±0.00 ^c	0.08±0.00 ^a	0.08±0.00 ^a	0.08±0.00 ^a	0.09±0.00 ^b
SFAs	13.50±0.47	16.26±0.25	13.33±0.33	13.50±0.19	13.37±0.98	13.12±0.47
UFAs	75.31±2.27	89.79±1.53	73.98±1.81	76.20±1.68	79.26±6.18	81.68±3.08

	品牌 G	品牌 H	品牌 I	品牌 J	品牌 K	平均含量
C14:0	ND ^a	0.01±0.00 ^b	0.01±0.00 ^b	0.01±0.00 ^b	0.02±0.00 ^c	0.01±0.00
C16:0	12.13±0.11 ^{abc}	13.50±0.25 ^{de}	12.84±0.10 ^{cd}	12.56±0.12 ^{bc}	13.96±0.21 ^{ef}	12.69±0.92
C16:1-9 _c	0.08±0.00 ^a	0.09±0.00 ^b	0.09±0.00 ^b	0.10±0.00 ^c	0.10±0.00 ^c	0.09±0.01
C17:0	0.11±0.00 ^c	0.10±0.00 ^b	0.10±0.00 ^b	0.10±0.00 ^b	0.10±0.00 ^b	0.10±0.00
C18:0	0.71±0.01 ^a	0.93±0.04 ^d	0.85±0.00 ^c	0.75±0.00 ^a	0.97±0.02 ^d	0.82±0.09
C18:1-9 _c	26.86±0.38 ^{ab}	35.32±1.10 ^e	31.14±0.01 ^d	28.69±0.03 ^{bc}	35.00±0.81 ^e	30.11±3.93
C18:1-11 _c	0.15±0.00 ^c	0.15±0.00 ^{dc}	0.14±0.00 ^b	0.15±0.00 ^c	0.16±0.00 ^d	0.20±0.14
C18:2-9 _c 12 _c	48.94±0.53 ^{cd}	48.00±1.63 ^{bc}	49.40±0.00 ^{cd}	48.47±0.08 ^{bcd}	51.31±1.19 ^{cd}	49.05±2.62
C20:0	0.41±0.01 ^a	0.48±0.02 ^c	0.45±0.00 ^b	0.43±0.00 ^{ab}	0.50±0.00 ^d	0.44±0.03
C18:3-9 _c 12 _c 15 _c	0.46±0.00 ^{ab}	0.65±0.04 ^c	0.48±0.00 ^b	0.50±0.00 ^b	0.90±0.02 ^e	0.60±0.12
C22:0	0.07±0.00 ^a	0.08±0.00 ^b	0.08±0.00 ^b	0.07±0.00 ^a	0.10±0.00 ^d	0.07±0.00
C24:0	0.08±0.00 ^a	0.09±0.00 ^b	0.08±0.00 ^a	0.08±0.00 ^a	0.10±0.00 ^c	0.08±0.01
SFAs	13.50±0.12	15.19±0.31	14.40±0.10	14.00±0.13	15.76±0.24	14.18±1.10
UFAs	76.49±0.92	84.21±2.77	81.25±0.00	77.90±0.11	87.47±2.03	80.32±5.34

注: 数值表示为均值±标准偏差 (n=3); 同行中相同字母表明差异不显著 ($p>0.05$), 不同字母表明差异性显著 ($p<0.05$), a 为最小值; SFAs 饱和脂肪酸; UFAs 不饱和脂肪酸; ND 低于检测限。

表 3 玉米油脂肪酸异构体

Table 3 Fatty acid isomers in corn oil ($\times 10^{-2}$ g/g)

	品牌 A	品牌 B	品牌 C	品牌 D	品牌 E	品牌 F
C18:1-9 _t	ND	ND ^a	0.03±0.00 ^d	ND ^a	ND ^a	ND ^a
C18:2-9 _c 12 _t	0.49±0.01 ^c	0.29±0.00 ^b	0.67±0.01 ^g	0.30±0.01 ^b	0.38±0.01 ^d	0.26±0.01 ^a
C18:2-9 _t 12 _c	0.45±0.01 ^d	0.26±0.00 ^b	0.64±0.00 ^f	0.26±0.00 ^b	0.36±0.02 ^c	0.22±0.00 ^a
C18:3-9 _c 12 _c 15 _t	0.25±0.01 ^d	ND ^a	0.25±0.00 ^{de}	ND ^a	0.21±0.01 ^c	0.20±0.00 ^c
C18:3-9 _c 12 _t 15 _c	0.26±0.01 ^{ab}	0.29±0.00 ^d	0.25±0.00 ^a	0.26±0.01 ^{ab}	0.25±0.00 ^a	0.27±0.01 ^{bc}
C18:3-9 _t 12 _c 15 _c	0.11±0.00 ^c	ND ^a	0.12±0.00 ^d	ND ^a	0.09±0.00 ^b	0.10±0.00 ^b
<i>t,t</i> -CLAs	0.21±0.00 ^d	ND ^a	0.27±0.00 ^f	0.16±0.01 ^c	0.16±0.01 ^c	0.09±0.00 ^b

转下页

接上页

TFAs	1.56±0.01	0.84±0.01	1.96±0.00	0.82±0.01	1.28±0.03	1.05±0.02
CLAs	0.21±0.00	ND	0.27±0.00	0.16±0.01	0.16±0.01	0.09±0.00
	品牌 G	品牌 H	品牌 I	品牌 J	品牌 K	平均含量
C18:1-9 <i>t</i>	0.01±0.00 ^b	ND ^a	0.02±0.00 ^c	ND ^a	ND ^a	0.02±0.00
C18:2-9 <i>c</i> 12 <i>t</i>	0.67±0.01 ^g	0.48±0.01 ^e	0.75±0.00 ^h	0.61±0.00 ^f	0.31±0.00 ^c	0.50±0.16
C18:2-9 <i>t</i> 12 <i>c</i>	0.65±0.01 ^f	0.45±0.02 ^d	0.75±0.00 ^g	0.57±0.00 ^e	0.28±0.00 ^b	0.47±0.17
C18:3-9 <i>c</i> 12 <i>c</i> 15 <i>t</i>	0.27±0.00 ^g	0.26±0.00 ^{ef}	0.29±0.00 ^h	0.27±0.00 ^{fg}	0.18±0.00 ^b	0.26±0.03
C18:3-9 <i>c</i> 12 <i>t</i> 15 <i>c</i>	0.26±0.00 ^{ab}	0.28±0.01 ^{cd}	0.27±0.01 ^b	0.26±0.00 ^{ab}	0.30±0.00 ^d	0.27±0.01
C18:3-9 <i>t</i> 12 <i>c</i> 15 <i>c</i>	0.12±0.00 ^d	0.12±0.00 ^{de}	0.14±0.02 ^f	0.12±0.00 ^d	ND ^a	0.12±0.01
<i>t,t</i> -CLAs	0.32±0.02 ^g	0.17±0.00 ^c	0.32±0.01 ^g	0.25±0.00 ^e	0.10±0.01 ^b	0.23±0.07
TFAs	1.97±0.02	1.60±0.03	2.21±0.01	1.83±0.01	1.06±0.00	1.47±0.48
CLAs	0.32±0.02	0.17±0.00	0.32±0.01	0.25±0.00	0.10±0.01	0.23±0.07

注：数值表示为均值±标准偏差 (n=3)；同行中相同字母表明差异不显著 ($p>0.05$)，不同字母表明差异性显著 ($p<0.05$)，a 为最小值；TFAs 反式脂肪酸；CLAs 共轭亚油酸；ND 低于检测限。

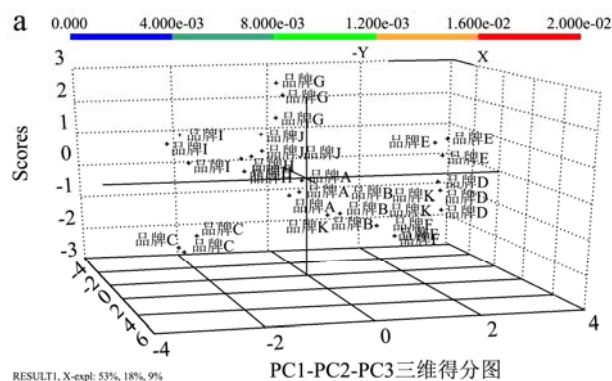
2.2.2 脂肪酸异构体定量分析

随着健康意识的不断提高，人们对食用油中的反式脂肪酸 (TFAs) 和共轭亚油酸 (CLAs) 越来越重视。玉米油在加工过程，脱臭工艺会导致 TFAs 含量迅速增加^[10]。由表 3 可知，玉米油样品中检测出 1 种反式油酸、2 种反式亚油酸和 3 种反式亚麻酸，分别是 C18:1-9*t*、C18:2-9*c*12*t*、C18:2-9*t*12*c* 和 C18:3-9*c*12*c*15*t*、C18:3-9*c*12*t*15*c*、C18:3-9*t*12*c*15*c*，且以反式亚油酸为主，与杨占东等^[11]研究结果一致。不同品牌间 TFAs 的组成和含量存在差异，TFAs 含量范围为 $(0.82\sim 2.21)\times 10^{-2}$ g/g，平均含量为 1.47×10^{-2} g/g。与丹麦和加拿大对食用油中 TFAs 的限量要求 2% 相比较，品牌 I 玉米油中 TFAs 含量超过限量，为 2.21×10^{-2} g/g。而玉米油样品除品牌 B 外，均不同程度的检测出 CLAs，平均含量为 0.23×10^{-2} g/g (表 3)。比较玉米油样品中 TFAs 和 CLAs 的含量发现，TFAs 含量高的品牌 (品牌 C、G 和 I)，CLAs 含量也较高，而 TFAs 含量低的品牌 (品牌 B 和 D)，CLAs 含量也较低，Guo 等^[12]的研究表明食用油中的 CLAs 主要是由亚油酸高温异构产生，并且 CLAs 是伴随反式亚油酸 (TLAs) 而产生的，但其生成率低于 TLAs 的生成率^[13]。本研究对测试玉米油样品中各脂肪酸异构体进行的显著性差异分析表明，不同品牌玉米油中各脂肪酸异构体存在显著性差异 ($p<0.05$)。

2.3 主成分分析

采用 Unscrambler 软件对 11 种品牌玉米油脂肪酸 (脂肪酸及其异构体) 进行主成分分析^[14]。结果表明，第一主成分 (PC1)、第二主成分 (PC2) 和第三主成分 (PC3) 分别解释了总变异的 53%、18% 和 9%，累

积变异贡献率达 80% (图 3a)，涵盖了玉米油中脂肪酸的绝大部分信息；且同一品牌玉米油不同样本之间离散度较小 (图 3)。从图 3b 和 3c 可知，品牌 B 和 K 在第一主成分得分相近，表明两个品牌中脂肪酸含量相近；以第一主成分得分为主，结合第二、三主成分得分，品牌 F、H、D、J 和 I 中脂肪酸含量相近；品牌 E、A、G 和 C 中脂肪酸含量相近，以不同颜色标示。由载荷图 4a 可知，C14:0、C16:0、C16:1-9*c*、C18:0、C18:1-9*c*、C20:0、C18:3-9*c*12*t*15*c*、C18:3-9*c*12*c*15*c*、C22:0 和 C24:0 等 10 种脂肪酸在第一主成分上接近 100% 解释方差的外椭圆，表明第一主成分主要描述了上述 10 种脂肪酸；除 C18:3-9*c*12*c*15*c* 外，其余 9 种脂肪酸在载荷图上相距较近，在玉米油中其含量呈正相关关系。同理，由载荷图 4a 可知 C18:1-9*t*、C18:2-9*c*12*t*、C18:2-9*t*12*c*、C18:3-9*c*12*c*15*t*、C18:3-9*t*12*c*15*c* 和 *t,t*-CLAs 6 种异构体在玉米油中其含量呈正相关，同时也佐证了玉米油中 TFAs 和 CLAs 的相关性，与表 3 结果一致。6 种异构体与上述 9 种脂肪酸的载荷系数符号相反，表明玉米油中 9 种脂肪酸含量高时，6 种异构体含量低，反之亦然。



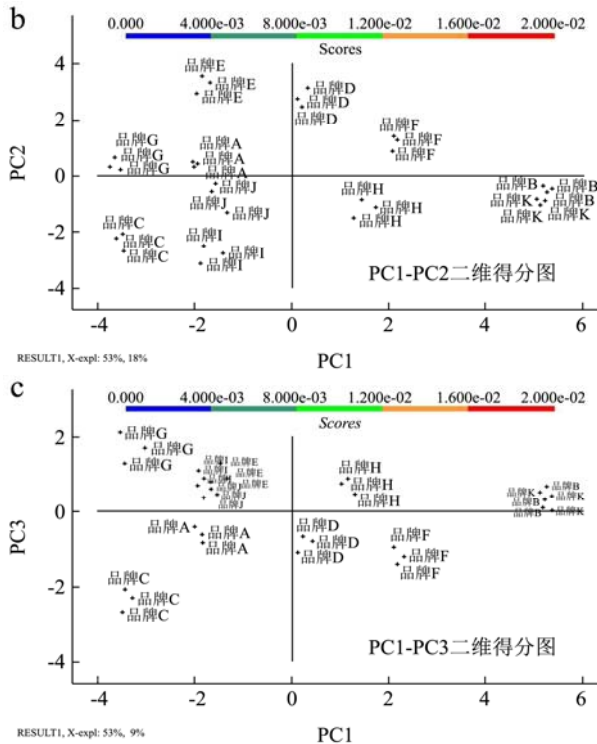


图 3 11 种品牌玉米油中脂肪酸及异构体在主成分分析得分图
Fig.3 PCA score plots of fatty acids and their isomers in corn oil samples from 11 brands

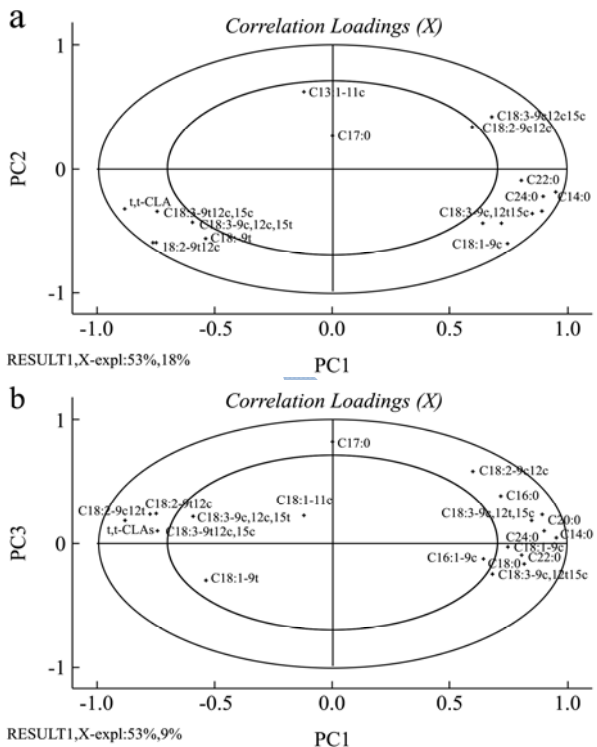


图 4 11 种品牌玉米油中脂肪酸及异构体主成分分析载荷图
Fig.4 PCA loading plots of fatty acids and their isomers in corn oil samples from 11 brands

注: a, PC1-PC2 载荷图; b, PC1-PC3 载荷图

图 4a 中第二主成分分析显示, 在 50%解释方差椭圆以外且载荷系数大于 0.5 的脂肪酸有 C18:1-9c、

C18:2-9c12t 和 C18:2-9t12c, 表明 PC2 主要描述了玉米油中这 3 类脂肪酸。由图 4b 可知第三主成分中载荷系数最大的是 C17:0, 且处于 50%解释方差椭圆以外, 表明 PC3 主要描述了 C17:0。经主成分分析表明, 不同品牌玉米油具有一定的相似性和差异性; 玉米油中脂肪酸间存在相关性。以上结果仅仅是小样本玉米油的初步探析, 若要全面、系统的研究不同品牌玉米油的相似性和差异性, 还需考虑原料、生产工艺、包装工艺及油脂中维生素 E、植物甾醇和脂肪酸等的影响。

3 结论

3.1 采用气相色谱技术分析测定了 11 种品牌玉米油中的脂肪酸及异构体, 共鉴定出 19 种脂肪酸, 包括 7 种饱和脂肪酸 (C14:0、C16:0、C17:0、C18:0、C20:0、C22:0 和 C24:0), 5 种不饱和脂肪酸 (C16:1-9c、C18:1-9c、C18:1-11c、C18:2-9c12c、C18:3-9c12c15c), 6 种 TFAs (C18:1-9t、C18:2-9c12t、C18:2-9t12c、C18:3-9c12c15t、C18:3-9c12t15c、C18:3-9t12c15c) 和 CLAs (t, t-CLA)。

3.2 通过玉米油中脂肪酸及异构体定量分析研究, 不同品牌玉米油中脂肪酸及异构体含量存在显著性差异。饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸平均含量分别为 14.18×10^{-2} g/g 和 80.32×10^{-2} g/g, TFAs 和 CLAs 平均含量为 1.47×10^{-2} g/g 和 0.23×10^{-2} g/g。玉米油含量最多的 3 类脂肪酸分别是 C18:2-9c12c、C18:1-9c 和 C16:0, 含量分别为 42.83×10^{-2} g/g~ 52.27×10^{-2} g/g、 25.66×10^{-2} g/g~ 36.58×10^{-2} g/g 和 11.44×10^{-2} g/g~ 14.49×10^{-2} g/g。

3.3 主成分分析结果表明, 第一、二和三主成分分别解释了总变异的 53%、18%和 9%, 累积变异贡献率达 80%。以第一主成分起主导作用得分为主, 品牌 B 和 K, 品牌 F、H、D、J 和 I, 品牌 E、A、G 和 C 脂肪酸含量相近。载荷图表明玉米油脂肪酸之间存在一定的相关性, 尤其 TFAs 和 CLAs 正相关程度明显。

参考文献

[1] 王汉中,殷艳.我国油料产业形势分析与发展对策建议[J].中国油料作物学报, 2014,36(3):414-421
WANG Han-zhong, YIN Yan. Analysis and strategy for oil crop industry in China [J]. Chinese Journal of Oil Crop Sciences, 2014, 36(3): 414-421

[2] Filip S, Fink R, Hribar J, et al. Cheminform abstract: *trans* fatty acids in food and their influence on human health [J]. Cheminform, 2011, 42(40): 135-142

[3] Park Y, Terk M. Interaction between dietary conjugated linoleic acid and calcium supplementation affecting bone and

- fat mass [J]. Journal of Bone and Mineral Metabolism, 2011, 29(3): 268-278
- [4] Aryeian N, Djalali M, Sharam F, et al. Effect of conjugated linoleic acid, vitamin E, alone or combined on immunity and inflammatory parameters in adults with active rheumatoid arthritis: a randomized controlled trial [J]. International Journal of Preventive Medicine, 2014, 5(12): 1567-1577
- [5] 王瑞元.2013 年我国食用油市场供需分析和国家加快木本油料产业发展的意见[J].中国油脂,2014,6(6):1-5
WANG Rui-yuan. In 2013 China's edible oil market supply and demand analysis and countries speed up development of woody oil industry [J]. China Oils and Fats, 2014, 6(6): 1-5
- [6] 回瑞华,侯冬岩,李学成,等.玉米油的制备及脂肪酸的分析[J].食品科学,2007,27(11):418-420
HUI Rui-hua, HOU Dong-yan, LI Xue-cheng, et al. Preparation of corn oil and determination of fatty acids in corn oil [J]. Food Science, 2007, 27(11): 418-420
- [7] 王丽新,高云,高伟佳.黑甜玉米油脂肪酸的气相色谱分析[J].食品科学,2007,28(1):237-238
WANG Li-xin, GAO Yun, GAO Wei-jia. GC Analysis of fatty acids in black sweet corn oils [J]. Food Science, 2007, 28(1): 237-238
- [8] Yang M, Yang Y, Nie S, et al. Analysis and formation of *trans* fatty acids in corn oil during the heating process [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2012, 89(5): 859-867
- [9] 李安.大豆油不饱和脂肪酸热致异构化机理及产物安全性分析[D].北京:中国农业科学院,2013
LI An. Mechanism of thermally induced isomerization of unsaturated fatty acids in soybean oil and safety analysis of the products [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2013
- [10] Tasan M, Demirci M. *Trans* FA in sunflower oil at different steps of refining [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2003, 80(8): 825-828
- [11] 杨占东,杨继国,黎科亮,等.高分辨率反式脂肪酸测定方法的建立及市售食用油反式脂肪酸的测定[J].现代食品科技,2015,31(7):331-335
YANG Zhan-dong, YANG Ji-guo, LI Ke-liang, et al. Development and application of a high-resolution method to determine *trans* fatty acids in commercially available edible oil [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(7): 331-335
- [12] Guo Q, Ha Y, Li Q, et al. Impact of additives on thermally-induced *trans* isomers in 9c, 12c linoleic acid triacylglycerol [J]. Food Chemistry, 2015, 174: 299-305
- [13] Guo Q, He F, Li Q, et al. A kinetic study of the thermally induced isomerization reactions of 9c, 12c linoleic acid triacylglycerol using gas chromatography [J]. Food Control, 2016, 67: 255-264
- [14] Ma Z. Sparse principal component analysis and iterative thresholding [J]. Annals of Statistics, 2011, 41(2): 772-801