

# 模拟紫外光照对植物油中脂肪酸组成的影响研究

张建辉<sup>1\*</sup>, 朱恒<sup>2</sup>, 吴水平<sup>2</sup>

1. 厦门工商旅游学校(厦门 361024); 2. 厦门大学环境与生态学院(厦门 361102)

**摘要** 采用酯化衍生-气相色谱/质谱法分析了5种市售植物油中的10种脂肪酸, 脂肪酸总量在葵花籽油和玉米油中最高, 在花生油和菜籽油中最低, 橄榄油居中。组成分布特征以油酸和亚油酸占绝对优势(84.8%~94.7%), 但橄榄油中油酸和亚油酸的比值为1.0, 显著高于其他油脂。500 W汞灯作光源, 模拟光照24 h后, 脂肪酸整体都呈现下降趋势, 其中葵花籽油的下降幅度最大(50%), 而玉米油的下降幅度最小(30%); 随光照时间延长, 油酸与亚油酸的比值呈逐渐升高的趋势, 但反油酸与油酸的比值虽有所降低, 但不同油脂之间差异较大。总体而言, 光照可以降低植物油的营养价值成分, 在贮藏和使用过程中, 应尽量避免光保存。

**关键词** 食用植物油; 脂肪酸; 模拟光照; 酯化衍生

## Influence of UV-irradiation on the Composition of Fatty Acids in the Vegetable Oil

Zhang Jian-hui<sup>1\*</sup>, Zhu Heng<sup>2</sup>, Wu Shui-ping<sup>2</sup>

1. Xiamen Industrial & Commercial Tourism School (Xiamen 361024);

2. College of Environments & Ecology, Xiamen University (Xiamen 361102)

**Abstract** A total of 10 fatty acids in 5 kinds of vegetable oil bought from local supermarket were analyzed using esterification-GC/MS. The highest concentrations of fatty acids were found in sunflower seed oil and maize oil, followed by olive oil, peanut oil and colza oil. The composition of fatty acids in vegetable oil was characterized by very high oleic acid and linoleic acid, accounting for 84.8%~94.7% of the total fatty acids. The ratio of oleic acid to linoleic acid was 1.0, which was much higher than those in other oils. A 500 W mercury lamp was used to produce UV light source and the irradiation period was set as 0, 8, 16 and 24 h, respectively. The highest loss of fatty acids was found in sunflower seed oil (around 50%) while the lowest loss was found in maize oil (around 30%). The ratio of oleic acid to linoleic acid increased with irradiation time, while the ratio of trans oleic acid to oleic acid showed slight decrease trends and varied from oil to oil. In general, the vegetable oil needed to keep in dark place during the storage and in use in order guarantee the quality.

**Keywords** edible vegetable oil; fatty acids; simulated UV radiation; esterifying derivatization

食用植物油是人们生活中的必需品, 也是油脂摄入的主要来源。有关植物油营养价值的评价, 主要基于植物油中脂肪酸的含量与配比, 以及存在的微量元素<sup>[1-3]</sup>。我国六大城市居民食用植物油脂肪酸摄入量调查显示, 饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸、多不饱和脂肪酸三者的比例均未达到适宜比例(1:1:1)<sup>[4]</sup>。大多数植物油, 如玉米油、花生油、菜籽油、芝麻油、橄榄油和葵花籽油, 脂肪酸的组成都以油酸和亚油酸为主, 其次为软脂酸和硬脂酸, 而亚麻酸、花生酸、花生烯酸的含量很低<sup>[5-6]</sup>。从营养学角度来讲, 植物油中油酸的含量越高, 油脂质量越好, 营养价值也越高, 生理功效也越显著<sup>[1]</sup>。而人体必需的亚油酸和亚麻酸, 由于易被氧化形成过氧脂而堆积于血管壁上, 可引起动脉硬化等心血管疾病, 因此其人体摄入量并非越多越好<sup>[7]</sup>。

植物油在运输和保存过程中, 所含的不饱和脂肪酸在氧、水和微生物的作用下, 其不饱和双键可被氧化成过氧化物, 这些过氧化物继续分解或氧化生成有

臭味的低级醛、酮和羧酸等, 从而产生酸败现象, 尤其在光、热或潮气的催化下会加速油脂的酸败<sup>[8-9]</sup>。当油脂中天然光敏剂含量较多时, 在光和光敏剂共同作用下, 会加速不饱和脂肪酸的氧化, 降低其营养价值。因此, 为防止植物油过早地被氧化, 常向油脂中添加抗氧化剂和采用阻光材质进行包装, 以延缓其光氧化过程。随着技术发展, 酶和细菌的生物作用可通过真空、充气包装来解决, 但植物油销售时需要包装材料透明可见, 对透明材料的阻光性提出了更高要求。李万振等通过在PET材料中添加紫外吸收剂UV-326, 发现其在365 nm紫外光照射下, 大豆油的酸价和过氧化值的上升速率相对于普通油瓶和棕色瓶都有所降低, 认为紫外吸收剂的最佳添加量为0.4%, 但没有进行恒温光照测试<sup>[10]</sup>。试验选取市售家庭常用烹饪葵花籽油、花生油、茶籽油、玉米油和橄榄油作原料, 采用模拟光照, 分析恒温条件下不同光照时间对食用油中主要脂肪酸含量和组成的影响, 为食用油保存和使用提供参考。

\*通讯作者

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

测试原料为葵花籽油（惠宜）、花生油（金龙

鱼）、茶籽油（金龙鱼）、玉米油（金龙鱼）和橄榄油（Great Value），均为市售，具体品牌及组成说明列于表1。

表1 不同品牌植物油包装信息及描述

植物油	工艺/等级	品牌	产地	执行标准	脂肪酸含量/ $\text{g} \cdot (100 \text{g})^{-1}$			颜色
					饱和	单不饱和	多不饱和	
葵花籽油	压榨一级	惠宜	江苏南通	GB 10464	—	97.3	—	淡黄
花生油	压榨一级	金龙鱼	广东广州	GB 1534	20	44	36	深黄
菜籽油	压榨一级	金龙鱼	四川德阳	GB 1536	7.2	64.8	28	深黄
玉米油	压榨一级	金龙鱼	广东深圳	GB 19111	15	32	53	金黄
橄榄油	压榨特级	Great Value	西班牙	—	14.6	72.2	4.6	深黄

甲醇（色谱纯）：美国Sigma公司；10%三氟化硼、丁醇：美国Suplco公司；正己烷（色谱纯）：德国Merck公司；乙腈（分析纯）：国药集团；超纯水（18.2 MW·cm）：上海瑞枫生物科技有限公司；高纯氮气和氦气（99.999%）：脂肪酸丁酯、邻苯二甲酸二丁酯标准品：AccuStandard公司。

### 1.2 仪器与设备

旋转蒸发仪RE-52 AA：上海亚荣生化仪器厂；循环水式真空泵SHZ-D：巩义市英峪予华仪器厂；型超声波清洗器KQ-250B：昆山市超声波仪器有限公司；分析天平METTLER AE240：光化学反应仪BL-GHX-V型：西安比朗生物科技有限公司；气相色谱质谱仪Agilent 6890 GC-5973 MSD。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 光照模拟与预处理

将植物油装满同一规格的35 mL石英玻璃管（每种植物油2个平行），密封，置于500 W汞灯作光源的光催化反应仪托盘上，进行光照模拟。石英管距离汞灯光源约20 cm，接受到的光照强度约3 800 mm/cm<sup>2</sup>（UVA+UVB），相当于厦门夏季正午的辐射强度<sup>[1]</sup>。汞灯外套冷却水层，可保证反应器内温度恒定在20℃左右。光解模拟时长分别设定为0，8，16和24 h，共得到40个油脂样品。模拟样品取出后，用分析天平称取约100 mg的油脂样品于干净铝箔上，再置于玻璃萃取管中，用20 mL甲醇浸泡，连续超声45 min（水浴温度30℃）。用滴管取上层清液（甲醇相），全量转移至梨形瓶中，旋转蒸发浓缩至1 mL左右，再用滴管全量转移至8 mL容量的螺口衍生管中。最后，用N<sub>2</sub>将衍生管中的溶剂吹干，用于酯化反应。

#### 1.3.2 酯化衍生

向浓缩至干的衍生管中加入0.3 mL 10%三氟化硼/丁醇衍生剂，加盖拧紧，并适当倾斜衍生管，以让衍生剂与衍生管内壁残留样品充分反应。将衍生管置于100℃烘箱中，酯化衍生反应30 min，取出，自然冷却至室温再依次加入1.0 mL正己烷、3 mL纯水和0.2 mL乙腈，震荡1 min，使衍生后的丁酯转移至上层正

己烷相，静置分层1~2 min。用干净的滴管，小心移取少量上层有机相至带内衬管的进样瓶中，用一次性铝盖封口用于GC-MS分析。

#### 1.3.3 GC-MS分析条件

采用HP-5 MS毛细管柱（30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 mm）进行色谱分离，升温程序：初始温度50℃，保持2 min，以30℃/min的速率升温到120℃，再以8℃/min的速率升温到300℃，保持10 min。进样口温度250℃，进样量1 mL（不分流），载气为高纯He。四级杆离子源温度220℃，以全扫描模式进行碎片检测（*m/z* 55~550），根据标准品保留时间和特征离子碎片进行目标物的定性，提取衍生产物的定量离子（表2），以外标法进行定量分析，最后结果经空白和回收率校正。

表2 脂肪酸及定量离子

脂肪酸	简称	定量离子 <i>m/z</i>	脂肪酸	简称	定量离子 <i>m/z</i>
月桂酸	C <sub>12:0</sub>	201	反油酸	tC <sub>18:1</sub>	265
肉豆蔻酸	C <sub>14:0</sub>	229	硬脂酸	C <sub>18:0</sub>	285
软脂酸	C <sub>16:0</sub>	257	花生酸	C <sub>20:0</sub>	313
亚油酸	C <sub>18:2</sub>	263	山俞酸	C <sub>22:0</sub>	341
油酸	C <sub>18:1</sub>	265	木质素酸	C <sub>24:0</sub>	369

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同植物油中主要脂肪酸成分比较

根据标准品保留时间和特征离子，对10种脂肪酸进行了定量，包括3个不饱和脂肪酸和7个饱和脂肪酸。结果显示，葵花籽油和玉米油中的脂肪酸含量最高，分别为581.6 ± 112.8 mg/g和549.2 ± 50.6 mg/g，其次为橄榄油368.7 ± 23.5 mg/g，花生油和菜籽油中脂肪酸测定结果最低，分别为296.7 ± 11.4 mg/g和252.0 ± 29.1 mg/g。从脂肪酸的组成分布来看（图1），都以油酸和亚油酸的含量为最高，两者占测定总脂肪酸的比例在84.8%~94.7%，与其他研究结果接近<sup>[5-6]</sup>。但是，不同植物油中油酸和亚油酸的比值（C<sub>18:1</sub>/C<sub>18:2</sub>）差异较大（表3），如橄榄油中该比值为1.0，而玉米油和葵花籽油中该比值只有0.1左右，

花生油和菜籽油中该比值介于上述比值之间,分别为0.37和0.56。因为反式脂肪酸对人体健康存在不利影响,被称为“餐桌上的定时炸弹”,所以很多国家对油脂中反式脂肪酸的含量设定了限值。测定结果显示,橄榄油和葵花籽油中反式脂肪酸的含量(1.17~1.25 mg/g)略高于其他3种油脂(0.48~0.66 mg/g)。假定人体的反式脂肪酸只有油脂单一途径,则这些数值都显著低于世界卫生组织、联合国粮农组织在《膳食营养与慢性疾病》(2003年版)中建议“反式脂肪酸最大摄入量不超过总能量的1%”建议值。

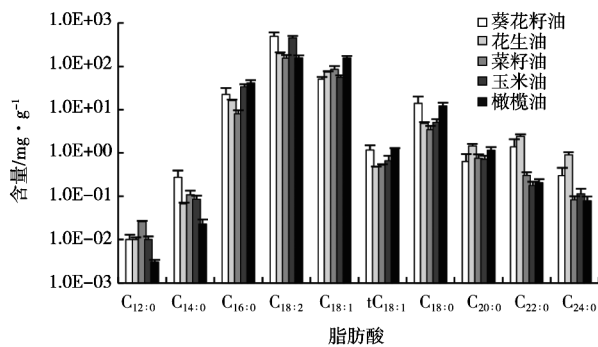


图1 不同植物油中主要脂肪酸组成比较

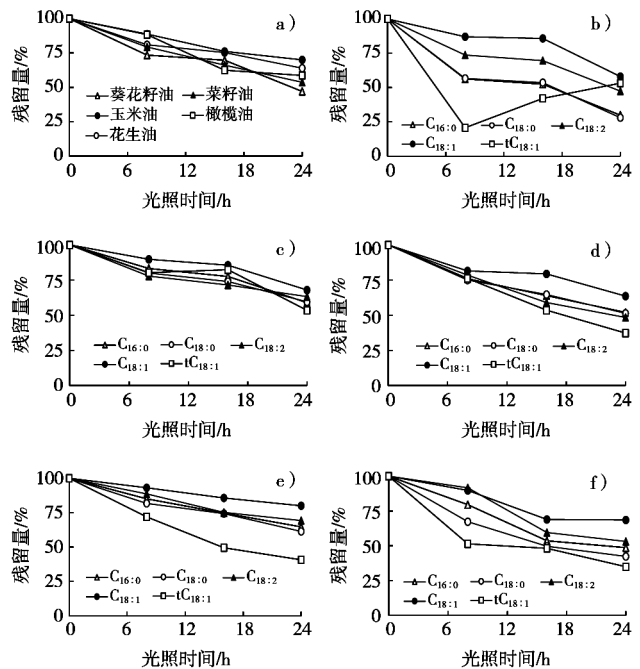
表3 不同光照时间对C<sub>18:1</sub>/C<sub>18:2</sub>和tC<sub>18:1</sub>/C<sub>18:1</sub>的影响

植物油	C <sub>18:1</sub> /C <sub>18:2</sub>				tC <sub>18:1</sub> /C <sub>18:1</sub>			
	0 h	8 h	16 h	24 h	0 h	8 h	16 h	24 h
葵花籽油	0.10	0.12	0.13	0.13	0.023	0.006	0.011	0.021
花生油	0.37	0.43	0.44	0.40	0.007	0.006	0.006	0.005
菜籽油	0.56	0.58	0.75	0.74	0.006	0.006	0.004	0.004
玉米油	0.12	0.13	0.14	0.14	0.012	0.009	0.007	0.006
橄榄油	1.00	0.98	1.16	1.30	0.008	0.005	0.006	0.004

### 2.2 模拟光照对植物油中脂肪酸组成的影响

在24 h的模拟光照时间内,10种脂肪酸总量随着光照时间的延长,都有不同程度的降低(图2),其中葵花籽油的脂肪酸降低程度最大(接近50%),而玉米油中脂肪酸的降低程度只有30%,表明光照可以影响油脂营养成分,在植物油使用和存贮时应尽量避免光保存。从5种典型脂肪酸在模拟光照下的变化看,C<sub>16:0</sub>的光照损失速率最小,而tC<sub>18:1</sub>的损失速率最大(葵花籽油除外),损失规律与总脂肪酸的损失规律类似,且不同品牌油脂对光照的响应规律差异较小。从C<sub>18:1</sub>/C<sub>18:2</sub>比值随时间的变化来看(表2),整理上都有所上升,表明多不饱和脂肪酸相对于单不饱和脂肪酸更不稳定,但不同油脂中tC<sub>18:1</sub>/C<sub>18:1</sub>比值的规律不一致,可能受两者不同的光解速率影响所致。另外,已有研究报告,植物油在烹饪加热过程中,不饱和脂肪酸在高温下会发生氧化-脱氢反应,形成自由基,再与氢自由基结合而形成反式脂肪酸<sup>[12]</sup>。油脂

因光照而温度上升,光催化反应和微生物活动都会增强,加速油脂分解,促进油脂酸败<sup>[10]</sup>。但试验采用的是恒温光照模式,反式脂肪酸整体呈下降趋势,可能与不同的作用机制有关。在后续试验中,应增加不同温度条件下光照模拟试验,以进一步确认光照和温度对油脂保存的重要性。



a) 测定脂肪酸总量; b) 花籽油; c) 生油; d) 菜籽油; e) 玉米油; f) 橄榄油

图2 模拟光照对不同植物油中主要脂肪酸的影响

### 3 结论

分析的5种市售植物油的脂肪酸测定结果与包装信息基本一致,不同品牌植物油中脂肪酸组成都以油酸和亚油酸含量为最高,两者占比在85%以上,但油酸和亚油酸的比值以橄榄油为最高(1.0),玉米油和葵花籽油最低(0.1)。以500 W汞灯作光源,恒温光照24 h,脂肪酸总量有呈现降低趋势,其中葵花籽油中脂肪酸的降低幅度最大(50%);多不饱和脂肪酸相对于单不饱和脂肪酸,表现得更易光解;反式脂肪酸呈整体下降趋势,不同于温度影响。进一步试验应考虑光照和温度对植物油品质影响的相对重要性。

#### 参考文献:

- [1] 杜玮,华娣,钱小君.几种特种食用油脂的营养价值及功效[J].粮食与食品加工,2009,16(4):14-17.
- [2] 金青哲,王兴国,刘国艳.食用油中脂肪伴随物的营养与功效[J].中国粮油学报,2012,27(9):124-128.
- [3] 王卫斌.橄榄油的保健与疾病预防功效研究[J].林业调查



# 底流口直径对固液分离旋流器壁面磨损的影响

殷伟伟<sup>1</sup>, 范凤山<sup>2</sup>, 袁惠新<sup>2</sup>, 未莉莉<sup>1</sup>

1. 江苏金石机械集团有限公司(淮安 211600); 2. 常州大学机械工程学院(常州 213016)

**摘要** 从磨损机理出发, 基于计算流体力学(CFD)软件Fluent中的离散相模型对固液分离旋流器壁面磨损进行了数值模拟研究, 主要分析了底流口直径大小对旋流器壁面磨损的位置及磨损率的影响。模拟结果表明: 固液分离旋流器的最大磨损在底流口位置, 旋流器入口环形空间壁面的磨损率不随底流口直径的改变而改变, 圆筒体和圆锥体壁面的磨损率随着底流口直径的增大而减小, 圆锥体底部磨损率的减少尤为突出, 同时底流口直径的增加使得底流口位置的壁面磨损在周向方向上更加均匀。这些模拟结果为固液分离旋流器结构的优化设计提供一定的指导。

**关键词** 固液旋流器; 底流口直径; 磨损; 数值模拟

## Effect of Bottom Orifice Diameter on the Wall Attrition in Solid-liquid Separation Cyclone

Yin Wei-wei<sup>1</sup>, Fan Feng-shan<sup>2</sup>, Yuan Hui-xin<sup>2</sup>, Wei Li-li<sup>1</sup>

1. Jiangsu Jinshi Machinery Group (Huaian 211600);

2. School of Mechanical Engineering, Changzhou University (Changzhou 213016)

**Abstract** From the attrition theory and base on CFD method, the wall attrition of solid-liquid separation cyclones was simulated by using the discrete phase model in fluent software, mainly analyze the effect of bottom orifice diameter on the wall attrition position and extent in the solid-liquid separation cyclone. The results showed that the maximum wall attrition of solid-liquid separation cyclone appears in the bottom orifice position. The wall attrition rate of entrance annular space of cyclone did not change with the diameter of bottom orifice, but to the cylinder and cone, it decreased along with the diameter of increase, especially in the bottom of cone. At the same time, the wall attrition of bottom orifice was more uniform in the circumferential direction with the diameter of bottom orifice increases. These simulation results would provide some guidance to the optimization design of solid-liquid separation cyclone structure.

**Keywords** solid-liquid cyclone; bottom orifice diameter; wall attrition; numerical simulation

固液分离旋流器是一种应用非常广泛的固液两相混合物分离设备, 尤其在淀粉加工工业中, 它可以完成淀粉的分离、洗涤、除石、去砂等诸多作业, 同时还可以用来处理含淀粉的废水。其工作原理是将具有一定密度差的固液两相混合物在离心力的作用下进行

分离。如今重分散固体颗粒在分离过程中对旋流器壁面造成的磨损, 已经严重影响了固液分离旋流器的发展前景。国内研究颗粒对壁面磨损的文章很多, 如刘国宇、董刚等<sup>[1-2]</sup>对固体粒子对钢铁壁面冲蚀磨损的机理进行了研究; 金有海、赵新学等<sup>[3-4]</sup>研究了固体颗

规划, 2008, 33(6): 39-43.

[4] 邓斌, 尚刚, 纪振杰. 我国六大城市居民食用植物油脂肪摄入量调查分析[J]. 中国油脂, 2013, 38(5): 48-50.

[5] 艾芳芳, 宾俊, 钟丹, 等. 油茶籽油与不同植物油脂肪酸成分的分析比较[J]. 中国油脂, 2013, 38(3): 77-80.

[6] 师茜, 田丽萍, 薛琳, 等. 油莎豆油与其他植物油主要脂肪酸的分析比较[J]. 食品工业, 2016, 37(1): 52-54.

[7] HORROBIN D. Nutritional and medical importance of gamma-linolenic acid[J]. Progress in Lipid Research, 1992, 31(2): 163-194.

[8] 徐星. 植物油氧化过程中脂肪酸和挥发性成分变化的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2013.

[9] 杨春燕, 厉重先, 荣瑞芬. 植物油脂的氧化酸败机制及其预防研究[J]. 农产品加工(学刊), 2010, 229(12): 85-88.

[10] 李万振, 马丽娜, 孙贺, 等. UV-365光对不同瓶装大豆油酸价和过氧化值的影响[J]. 食品工业科技, 2014, 35(10): 324-328.

[11] WU S-P, SCHWAB J, YANG B-Y, et al. Effect of phenolic compounds on photodegradation of anthracene and benza[a] anthracene in media of different polarity[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2015(309): 55-64.

[12] 赵昕, 罗诗棋, 张琰, 等. 植物油加热过程中品质及反式脂肪酸的变化[J]. 食品工业, 2016, 37(6): 170-172.