

火麻油的脂肪酸组成及理化指标分析

伍先绍, 凌海, 胡蓉

(广西壮族自治区粮油质量检验站, 广西南宁 530031)

摘要:对广西地区生产火麻油的特征指标、理化指标和主要食品安全指标进行分析,结果显示,火麻油的折光指数(n^{40})在1.469 8~1.470 2之间,相对密度(d_{20}^{20})在0.923 0~0.926 1之间,碘值(I)在162.8~168.2 g/100 g之间,皂化值(KOH)在189.9~197.0 mg/g之间。采用气相色谱法能检测出豆蔻酸、棕榈酸、棕榈油酸、十七烷酸、顺-10-十七烯酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸、花生一烯酸和山嵛酸等12种脂肪酸。不饱和脂肪酸总量占比83.6%~90.4%,其中,多不饱和脂肪酸总量占比71.6%~79.1%。不饱和脂肪酸主要为油酸、亚油酸和亚麻酸,分别占比9.6%~14.7%、52.2%~58.2%和15.2%~23.9%。饱和脂肪酸总量占比9.3%~12.0%,主要为棕榈酸和硬脂酸。特征指标分析结果表明,火麻油富含多不饱和脂肪酸,尤其富含亚油酸和亚麻酸,具有较高的营养和保健价值。理化和食品安全指标测定结果表明,在火麻油实际生产过程中应加强对水分及挥发物、酸价、苯并(α)芘和铅等指标的监测和质量控制,特别是要防止酸价和苯并(α)芘含量超出食品安全国家标准限量。

关键词:火麻油;脂肪酸组成;理化指标;特征指标

中图分类号:TS 225.1;TQ 646 文献标识码:A 文章编号:1007-7561(2017)01-0024-05

Analysis on fatty acid components and physical - chemical indexes of hempseed oil

WU Xian - shao, LING Hai, HU Rong

(Guangxi Grain & Oil Quality Supervision and Inspection Station, Nanning Guangxi 530031)

Abstract:The characteristic indexes, physical - chemical indexes, and main food safety indexes of hempseed oil which were produced in Guangxi were determined. The results showed that the refractive indexes (n^{40}) were between 1.469 8~1.470 2, relative densities (d_{20}^{20}) 0.923 0~0.926 1, iodine values 162.8~168.2 g/100 g, saponification values 189.9~197.0 mg/g. 12 kinds of fatty acid compositions, including myristic acid, palmitic acid, palmitoleic acid, heptadecanoic acid, cis - 10 - Heptadecenoic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, arachidic acid, cis - 11 - Eicosenoic acid and behenic acid, could be detected in hempseed oil by gas chromatography. The total amount of unsaturated fatty acids accounted for 83.6%~90.4%, and the proportion of polyunsaturated fatty acids were 71.6%~79.1%. The unsaturated fatty acids were mainly oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, accounting for 9.6%~14.7%, 52.2%~58.2% and 15.2%~23.9% respectively. The total saturated fatty acids accounted for 9.3%~12.0%. The main components of the saturated fatty acids were the palmitic acid and stearic acid. The results of characteristic indexes showed that hempseed oils were rich in polyunsaturated fatty acids, and were rich in linoleic acid and linolenic acid simultaneously, which had high nutritional and health value. The results of physical - chemical indexes and food safety indexes showed that the contents of moisture and volatile matter, acid value, benzo(α)pyrene and lead should be monitored and controlled, especially for acid value and benzo(α)pyrene.

Key words:hempseed oil; fatty acid component; physical - chemical indexes; characteristic indexes

收稿日期:2016-06-28

作者简介:伍先绍,1983年出生,男,工程师.

大麻(*Cannabis Sativa* L.), 又称汉麻、寒麻、线麻、云麻、大麻等, 为桑科(Moraceae)一年生草本植物, 广泛分布于我国的广西、云南、浙江、黑龙江、辽宁、吉林、四川、甘肃等地, 至今广西长寿之乡巴马仍保留着食用大麻的千年历史传统。大麻仁入药始见于《神农本草经》, 据记载其性味甘、平, 归脾、胃、大肠经, 润肠通便, 用于血虚津亏、肠燥便秘。主补中益气, 常用于治疗老年人虚性便秘, 并有降脂及抗动脉粥样硬化作用^[1-2]。目前, 用于食品开发的大麻是四氢大麻酚含量低于0.3%的工业大麻, 不会有麻醉作用, 也不会对人体产生危害。科学研究表明大麻仁的主要活性成分包括脂肪酸和酯类、木脂素酰胺类、甾体类、大麻酚类、黄酮和苷类、生物碱、挥发油、蛋白质和氨基酸、维生素和微量元素等^[3]。因大麻具有较高的营养和保健价值, 近十几年来一直对其进行研究和开发利用^[4-7]。

广西油用大麻作为其中的一个稀有品种, 在广西西北大石山地区作为绿色保健油料作物种植, 含油量高, 粗脂肪含量可达40%以上, 其加工制成的火麻油油色清亮、味道极香, 作为广西特产可见在各大超市中销售^[8]。为了更好地促进火麻油产业的发展, 广西壮族自治区卫生计生委发布了DBS 45/001—2014《食品安全地方标准 火麻油》作为广西地区火麻油产品生产和质量控制的依据。该地方标准规定了火麻籽原料、火麻油原油和火麻油的感官要求、理化和食品安全指标限量要求, 但未制定火麻油的折光指数、相对密度、碘值、皂化值、脂肪酸组成等特征指标。为更好地了解广西地区生产火麻油的特征指标、理化指标和主要食品安全指标情况, 本文结合日常检验工作对广西地区生产的火麻油的特征指标、理化指标和主要食品安全指标进行分析, 以期掌握广西地区生产火麻油的特征指标、加强火麻油产品的质量控制和实施火麻油风险监测提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

火麻油: 广西地区生产, 由生产企业提供并包装完好, 编号样品1至样品13。

1.2 主要试剂

氢氧化钾、氢氧化钠、氯化钠、硼氢化钠、硫脲、甲醇、95%乙醇、冰乙酸、正己烷、环己烷、异辛烷、硫

代硫酸钠、碘化钾、可溶性淀粉, 韦氏(Wijs)试剂, 盐酸、硝酸、硫酸, 理化分析用分析纯试剂, 光谱或色谱分析用优级纯或色谱纯试剂。实验室用水: 理化分析用符合GB/T 6682—2008规定的三级水要求, 光谱或色谱分析用符合GB/T 6682—2008规定的一级水要求。

1.3 实验仪器

7890A气相色谱仪(配备氢火焰离子化检测器)和1260高效液相色谱仪(配备紫外检测器和荧光检测器): 安捷伦科技有限公司; PinAAcle 900T原子吸收分光光度计: 美国珀金埃尔默公司; AFS-8330原子荧光分光光度计: 北京吉天仪器有限公司; WAY(2WAJ)阿贝折射仪: 上海申光仪器仪表有限公司; YT-8A循环恒温水器: 北京亚泰科龙实验开发中心; HH-S2电热恒温水浴锅: 金坛市医疗仪器厂; PZ-A-5液体比重天平: 上海第二天平仪器厂; Model F罗维朋比色计: 英国罗维朋公司; OMS100精密烘箱: 美国赛默飞世尔科技有限公司; BS224S万分之一电子天平: 德国赛多利斯。

1.4 分析方法

1.4.1 火麻油的特征指标分析方法

1.4.1.1 折光指数、相对密度、碘值和皂化值测定方法

火麻油的折光指数、相对密度、碘值和皂化值分别按照GB/T 5527—2010《动植物油脂 折光指数的测定》、GB/T 5526—85《植物油脂检验 比重测定法》、GB/T 5532—2008《动植物油脂 碘值的测定》和GB/T 5534—2008《动植物油脂 皂化值的测定》进行测定。

1.4.1.2 火麻油的脂肪酸组成分析^[9-10]

样品的脂肪酸甲酯化: 取60 mg火麻油于10 mL刻度试管中, 加4 mL异辛烷涡旋振荡溶解, 再加200 μ L 2.0 mol/L的氢氧化钾—甲醇溶液, 室温涡旋振荡30 s, 静置15 min至澄清, 加入约1 g硫酸氢钠, 在涡旋振荡器上剧烈振摇30 s, 中和剩余的氢氧化钾, 待盐沉淀后用快速定性滤纸过滤, 弃去初滤液后收集滤液于5 mL具塞刻度试管中, 取上层清液进行气相色谱仪分析。

脂肪酸甲酯的气相色谱分析: 色谱柱为HP-INNOWAX毛细管柱, 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m, 1019091N-113AC; 载气为高纯氮气, 恒流模式, 氮

气流量为 1.0 mL/min;程序升温:80 °C 保持 2 min,以 10 °C/min 升温至 220 °C,220 °C 保持 44 min;进样口温度:250 °C;检测器温度:260 °C;氢气流量为 40 mL/min,空气流量为 400 mL/min,尾吹气流量为 45 mL/min;进样量为 1 μL,分流比为 60:1。

数据处理:同时进行脂肪酸甲酯标准样品对照分析,利用气相色谱仪随机的数据处理软件判断各脂肪酸甲酯组分,按峰面积归一化法计算各组分含量。

1.4.2 火麻油的理化指标分析方法

火麻油的水分及挥发物含量、透明度、油脂色泽、加热试验、酸价和过氧化值分别按照 GB/T 5528—2008《动植物油脂 水分及挥发物含量测定》的电热干燥箱法、GB/T 5525—2008《植物油脂透明度、气味、滋味鉴定法》、GB/T 22460—2008《动植物油脂 罗维朋色泽的测定》、GB/T 5531—2008《粮油检验 植物油脂加热试验》、GB/T 5530—2005《动植物油脂 酸值和酸度测定》的热乙醇法和 GB/T 5538—2005《动植物油脂 过氧化值测定》进行测定。

1.4.3 火麻油的安全指标分析方法

火麻油的苯并(α)芘、黄曲霉毒素 B₁、铅(以 Pb 计)和总砷(以 As 计)分别按照 GB/T 22509—2008《动植物油脂 苯并(α)芘的测定 反相高效液相色谱法》、GB/T 18979—2003《食品中黄曲霉毒素的测定 免疫亲和层析净化高效液相色谱法和荧光光度法》中的免疫亲和层析净化高效液相色谱法和 GB 5009.12—2010《食品安全国家标准 食品中铅的测定》和 GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》进行测定。BHA、BHT 和 TBHQ 按照 NY/T 1602—2008《植物油中叔丁基羟基茴香醚(BHA)、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)和特丁基对苯二酚(TBHQ)的测定 高效液相色谱法》进行测定。

2 结果与分析

2.1 火麻油的部分特征指标分析结果

火麻油的部分特征指标分析结果见表 1。火麻油的折光指数(n^{40}) 在 1.469 8 ~ 1.470 2 之间,相对密度(d_{20}^{20}) 在 0.923 0 ~ 0.926 1 之间,碘值(I) 在 162.8 ~ 168.2 g/100 g 之间。碘值测定结果表明火麻油为干性油,脂肪酸的不饱和程度很高,碘值含量远高于常见食用油脂的碘值含量(如:花生油 86 ~ 107 g/100 g、大豆油 124 ~ 139 g/100 g、一般菜籽油 94 ~ 120 g/100 g、葵花籽油 118 ~ 141 g/100 g、油茶籽油:83 ~ 69 g/100 g)。火麻油的皂化值(KOH) 在 189.9 ~ 197.0 mg/g 之间,表明火麻油有较强的亲水性,脂肪酸成分以 C₁₆ ~ C₁₈ 为主。

表 1 火麻油的部分特征指标分析结果

项目	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
折光指数(n^{40})	1.470 0	1.469 9	1.470 2	1.469 8	1.469 9
相对密度(d_{20}^{20})	0.923 0	0.926 1	0.923 4	0.924 5	0.925 0
碘值(I) /(g/100 g)	168.2	162.8	165.6	167.4	168.1
皂化值(KOH) /(mg/g)	197.0	196.8	189.9	193.4	193.9

2.2 火麻油的脂肪酸组成分析结果

火麻油的脂肪酸组成分析结果见表 2。结果显示,火麻油能测出豆蔻酸、棕榈酸、棕榈油酸、十七烷酸、顺-10-十七烯酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸、花生一烯酸、山萘酸等 12 种脂肪酸。对火麻油的脂肪酸组成成分进行统计分析,统计分析结果见表 3。结果表明,火麻油同时具备两个特点,一是火麻油的不饱和脂肪酸含量可达 90%,其中多不饱和脂肪酸含量可高达 79%,亚麻酸含量较高,亚油酸与亚麻酸的天然比例在 2.3 ~ 3.7 之间;二是火麻油中的多不饱和脂肪酸:单不饱和脂肪酸的比值在 4.7 ~ 7.7 之间。因此,火麻油富含多不饱和脂肪酸,尤其富含亚油酸和亚麻酸,具有很高的营养价值和保健价值^[11-14]。

表 2 火麻油的脂肪酸组成分析结果

脂肪酸名称	样 1	样 2	样 3	样 4	样 5	样 6	样 7	样 8	样 9	样 10	样 11	样 12	样 13	范围
十四碳以下脂肪酸	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
豆蔻酸(C _{14:0})	ND	ND	ND	0.04	0.03	0.05	ND	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	ND ~ 0.05
棕榈酸(C _{16:0})	6.7	6.7	7.2	5.8	5.8	8.5	6.3	7.0	6.9	6.7	6.2	6.7	6.2	5.8 ~ 8.5
棕榈油酸(C _{16:1})	0.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND ~ 0.1
十七烷酸(C _{17:0})	0.06	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.04	0.1	0.1	0.04 ~ 0.1

续表 2

脂肪酸名称	样1	样2	样3	样4	样5	样6	样7	样8	样9	样10	样11	样12	样13	范围
顺-10-十七烯酸(C _{17:1})	0.05	ND	ND	0.03	0.03	ND	ND	ND	0.03	0.1	0.04	0.1	ND	ND~0.1
硬脂酸(C _{18:0})	2.3	2.2	2.1	2.8	2.8	2.1	2.5	2.1	2.1	2.4	2.3	2.3	3.0	2.1~3.0
油酸(C _{18:1})	10.6	11.2	12.0	9.9	9.8	14.7	13.7	10.4	10.6	10.3	9.6	10.6	13.5	9.6~14.7
亚油酸(C _{18:2})	54.8	58.2	57.2	55.1	55.2	56.4	55.7	56.0	56.0	55.4	52.2	54.6	55.6	52.2~58.2
亚麻酸(C _{18:3})	23.5	20.6	20.3	23.9	23.9	15.2	16.8	22.6	22.4	22.7	21.4	23.4	19.5	15.2~23.9
花生酸(C _{20:0})	0.7	0.6	0.7	0.6	0.6	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.6~0.8
花生一烯酸(C _{20:1})	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4~0.5
花生二烯酸(C _{20:2})	ND													
山萘酸(C _{22:0})	ND	ND	ND	ND	ND	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	ND	ND~0.4
芥酸(C _{22:1})	ND													
木焦油酸(C _{24:0})	ND													

注:ND表示脂肪酸含量低于0.03%,视为未检出。

表3 火麻油的脂肪酸组成统计分析结果

项目	样1	样2	样3	样4	样5	样6	样7	样8	样9	样10	样11	样12	样13	范围
不饱和脂肪酸总量/%	89.5	90.4	89.9	89.3	89.3	86.8	86.6	89.4	89.4	88.9	83.6	89.1	89.0	83.6~90.4
饱和脂肪酸总量/%	9.8	9.6	10.1	9.3	9.3	12.0	10.1	10.2	10.1	10.2	9.47	10.1	10.0	9.3~12.0
单不饱和脂肪酸含量/%	11.2	11.6	12.4	10.3	10.2	15.2	14.1	10.8	11.0	10.8	10.0	11.1	13.9	10.0~15.2
多不饱和脂肪酸含量/%	78.3	78.8	77.5	79.0	79.1	71.6	72.5	78.6	78.4	78.1	73.6	78.0	75.1	71.6~79.1
不饱和脂肪酸: 饱和脂肪酸	9.1	9.4	8.9	9.6	9.6	7.3	8.6	8.8	8.8	8.7	8.8	8.8	8.9	7.3~9.6
多不饱和脂肪酸: 单不饱和脂肪酸	7.0	6.8	6.3	7.6	7.7	4.7	5.1	7.3	7.1	7.2	7.3	7.0	5.4	4.7~7.7
亚油酸:亚麻酸	2.3	2.8	2.8	2.3	2.3	3.7	3.3	2.5	2.5	2.4	2.4	2.3	2.9	2.3~3.7

2.3 火麻油的理化指标分析结果

火麻油的理化指标分析结果见表4。结果显示,样品2~样品5的水分及挥发物含量较低,测定结果在0.03%~0.07%之间,样品1的水分及挥发物含量超出DBS 45/001—2014《食品安全地方标准

火麻油》中规定的0.15%的限量标准。罗维朋比色的色泽测定结果中,样品2和样品4的黄 \geq 79.9、红 \leq 15.0,超出了DBS 45/001—2014规定的黄 \leq 75、红 \leq 15的限值要求。加热试验(280℃)结果中,样品1有多量析出物,颜色加深,样品5有微量

析出物,其余样品均无析出物、油色不变。5个样品的过氧化值均符合GB 2716—2005《食用植物油卫生标准》规定的0.25g/100g限量要求,但是样品1和样品5的酸价测定值则远高于GB 2716—2005规定的3.0mg/g限值要求。从结果中可看出,样品1和样品5火麻油样品的加热试验均有析出物,酸价也超过国家卫生标准规定限量,表明这两个火麻油样品的精炼程度较低,也提示生产厂家在生产过程中应加强对水分及挥发物和酸价等易超标理化指标的监测和质量控制。

表4 火麻油的理化指标分析结果

项目	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
水分及挥发物/%	0.18	0.04	0.03	0.07	0.05
透明度	澄清透明	澄清透明	澄清透明	澄清透明	澄清透明
色泽(罗维朋色泽比色槽25.4mm)	黄75.0、红15.0	黄79.9、红6.0	黄79.9、红7.0	黄80.0、红3.0	黄70.0、红0.9
加热试验(280℃)	有多量析出物、颜色加深	无析出物、油色不变	无析出物、油色不变	无析出物、油色不变	有微量析出物、油色不变
酸价(KOH)/(mg/g)	12.0	0.3	0.7	0.8	6.7
过氧化值/(g/100g)	0.10	0.01	0.02	0.06	0.11

2.4 火麻油的主要食品安全指标分析结果

根据植物油脂特性和食品安全国家标准的限量要求,选取主要食品安全指标进行了测定,分析结果见表5。结果显示,5个火麻油样品均能检出苯并(α)芘和铅(以Pb计),苯并(α)芘含量在1.2~4.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,铅含量在0.02~0.05 mg/kg 之间。5个火麻油均未检出黄曲霉毒素 B_1 、总砷(以As计)、BHA、BHT、TBHQ。虽然选取的食品安全指标检验项目测定结果均符合食品安全国家标准的限量要求,但是可以反映出苯并(α)芘和铅是火麻油的风险控制食品安全指标,特别是苯并(α)芘的污染水平较高且变化幅度较大。因此,在火麻油生产加工过程中,应注意监测产品中苯并(α)芘和铅的污染来源、污染途径和污染水平,加强对火麻油的产品质量控制,保证消费者身体健康。

表5 火麻油的主要食品安全指标分析结果

项目	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
苯并(α)芘/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	4.7	3.5	1.2	1.7	1.8
铅(以Pb)/ (mg/kg)	0.03	0.05	0.03	0.03	0.02
黄曲霉毒素 B_1 / $(\mu\text{g}/\text{kg})$	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
总砷(以As计)/ (mg/kg)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
BHA/ (g/kg)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
BHT/ (g/kg)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
TBHQ/ (g/kg)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

3 结论

对广西地区产火麻油的特征指标进行分析,结果显示,火麻油为干性油,油脂的不饱和程度很高,亲水性较强,脂肪酸组成以 $C_{16} \sim C_{18}$ 为主。采用气相色谱法分析火麻油的脂肪酸组成,火麻油的不饱和脂肪酸总量占比83.6%~90.4%,其中多不饱和脂肪酸含量占比71.6%~79.1%。不饱和脂肪酸主要为油酸、亚油酸和亚麻酸,分别占比9.6%~14.7%、52.2%~58.2%和15.2%~23.9%。因此,火麻油富含多不饱和脂肪酸,尤其富含亚油酸和亚麻酸,具有较高的营养和保健价值。

在理化指标中,火麻油的水分及挥发物含量和

酸价容易超出产品标准规定的限量要求;在食品安全指标中,火麻油容易受到苯并(α)芘和铅的污染,特别是苯并(α)芘的污染水平较高且变化幅度较大。因此,在火麻油的实际生产过程中,应重点加强对水分及挥发物、酸价、苯并(α)芘和铅等指标的质量控制,特别是要防止酸价和苯并(α)芘含量超出食品安全国家标准限量。

参考文献:

- [1]沈谦,蔡光明,何桂霞,等. 火麻仁的化学成分分析[J]. 天然产物研究与开发,2009(21):784-786.
- [2]任汉阳,张瑜,刘红雨,等. 火麻仁研究进展[J]. 河南中医,2003,23(11):78-80.
- [3]贺海波,王孟琼. 火麻仁的化学成分和药理活性研究进展[J]. 中国民族民间医药,2010:56-57.
- [4]李宁,王金叶. 巴马火麻的药用保健饮食及旅游开发研究[J]. 绿色科技,2009(9):228-229.
- [5]戴煌,方国珊,李文峰,等. 超声波辅助-同时蒸馏萃取火麻仁精油化学成分的GC-MS分析[J]. 食品和发酵科技,2010,46(5):6-10.
- [6]丛涛,江雪媛,赵霖,等. 火麻仁蛋白质粉对生长期大鼠营养生理功能的影响研究[J]. 中国食品学报,2011,11(2):60-69.
- [7]韦保耀,贲永光,曾世详. 火麻多糖的理化性质及化学结构的研究[J]. 食品科技,2005(6):22-25.
- [8]谭冠宁,李丽淑,唐荣华,等. 广西油用大麻资源利用和高产栽培技术[J]. 作物杂志,2009(3):87-90.
- [9]GB/T 17376—2008,动植物油脂 脂肪酸甲酯制备[S].
- [10]GB/T 17377—2008,动植物油脂 脂肪酸甲酯的气相色谱分析[S].
- [11]牟朝丽,陈锦屏. 紫苏油的脂肪酸组成、维生素E含量及理化性质研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2006,34(12):195-198.
- [12]虞剑泉,于修焯,陈兴誉. 火麻籽及其油的理化性质研究[J]. 中国油脂,2012,37(4):84-87.
- [13]王欢,李杨,江连洲,等. 水酶法提取火麻籽油的工艺优化及其脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂,2013,34(22):27-32.
- [14]韩娜,赵建邦,宋平顺. 气相色谱法测定火麻仁中亚油酸及 α -亚麻酸的含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(3):83-85. 