

文章编号: 1674-8085(2020)05-0026-05

转基因大豆油脂脂肪酸成分分析

陈丽惠^{1,2}

(1. 漳州职业技术学院食品工程学院, 福建, 漳州 363000;

2. 福建省现代分离分析科学与技术重点实验室暨污染监测与控制省高校重点实验室, 福建, 漳州 363000)

摘 要: 通过 GC-MS 分析 10 种不同品牌的转基因大豆油和传统普通大豆油中的脂肪酸结构组成, 评价基因改性对大豆油脂脂肪酸营养成分的影响, 为人们在转基因的选择上提供依据。结果表明大豆油中富含不饱和脂肪酸, 相对含量最高的是多不饱和脂肪酸 C18:2, 高达 60%。转基因大豆油中的脂肪酸含量与传统普通大豆油无显著性差异。脂肪酸成分的聚类分析显示, 10 种大豆油交织在一起, 无分类现象。研究结果表明, 转基因大豆油中的脂肪酸与传统普通大豆油实质等同, 食用转基因大豆油能够提供等同的饱和脂肪酸营养成分。

关键词: 大豆油; 脂肪酸; 转基因

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2020.05.006

ANALYSIS OF FATTY ACIDS IN TRANSGENIC SOYBEAN OIL

CHEN Lihui^{1,2}

(1. Food Engineering College, Zhangzhou Institute of Technology, Zhangzhou, Fujian 363000, China;

2. Fujian Provincial Key Laboratory of Modern Analytical Science and Separation Technology & Key Laboratory of Pollution Monitoring and Control

Fujian Province University, Zhangzhou, Fujian 363000, China)

Abstract: The composition of fatty acids in 10 different kinds of brand's soybean oil were analyzed by GC-MS. The results showed that soybean oils were abundant with unsaturated fatty acids. The highest content in soybean oils was fatty acid C18:2, which was as high as 60%. There were no significant differences on the contents of fatty acids between transgenic soybean oils and conventional soybean oils. Hierarchical clustering analysis (HCA) of fatty acids in soybean oils showed that all soybean oils were intersect together, not clearly cluster as transgenic soybean oils and conventional soybean oils. The research indicated that fatty acids in transgenic soybean oils were substantially equivalent with those in conventional soybean oils, which could provide equivalent nutrient of fatty acids for people.

Key words: soybean oil; fatty acid; transgene

大豆油可以提供人体所必需的多种营养成分, 如脂肪酸酯, 脂溶性维生素, 且含有少量的甾醇、多酚类等物质。脂肪酸甘油酯是大豆油中的最主要成分, 水解后得到脂肪酸和甘油。油脂作为人类的三大营养物质之一, 对于人体健康具有重要的作用。油脂中 90% 以上成分是脂肪酸甘

油酯, 脂肪酸甘油酯的主要成分是脂肪酸。研究表明, 油脂中脂肪酸能够降低人体内胆固醇, 有效控制心血管疾病^[1-2]。糖尿病与脂肪酸密切相关, 脂肪酸能够通过影响酶活性、胰岛素信号等方式影响葡萄糖代谢, 从而预防糖尿病^[3-4]。脂肪酸具有抗炎作用, 预防动脉硬化^[5-6]。而脂肪酸包括饱和

收稿日期: 2020-04-06; 修改日期: 2020-05-21

基金项目: 福建省教育厅中青年教师教育科研项目 (JAT171091); 福建省现代分离分析科学与技术重点实验室暨污染监测与控制省高校重点实验室开放课题项目 (ST201703)

作者简介: 陈丽惠(1986-), 女, 福建漳州人, 讲师, 硕士生, 主要从事食品安全分析研究 (E-mail: chenlihui321@163.com)。

脂肪酸、单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸, 不同类型脂肪酸的生理功能和营养价值有差异。因此, 油脂的脂肪酸组成结构直接影响其营养价值。

我国的大豆油加工大量来源于转基因大豆。转基因大豆是一种转基因农作物, 即通过基因生物工程技术向物种中嵌入外源基因而改变生物的遗传性质, 从而达到改善营养价值、抗虫抗旱等目的^[7-8]。随着生活水平的提高, 健康饮食是人们所关心的问题, 而食用转基因油脂是否安全已成为人们关注的焦点。因此, 研究转基因大豆油的脂肪酸结构组成对于人们健康饮食具有重要作用。通过对比分析、聚类分析转基因大豆油与传统普通大豆油的脂肪酸的含量, 研究转基因大豆油的脂肪酸结构组成是否发生变化。

1 材料与方法

1.1 实验材料

5 种不同品牌转基因大豆食用油分别为 TS-1, TS-2, TS-3, TS-4, TS-5; 5 种不同品牌非转基因普通大豆食用油 CS-1, CS-2, CS-3, CS-4, CS-5; 食用油在大型超市随机购买, 生产日期相近, 不超一个月。37 种脂肪酸甲酯混标 (NU-CHEK)、2%氢氧化钠-甲醇溶液、14%三氟化硼甲醇溶液、正己烷、饱和氯化钠溶液、硫酸钠, 所用试剂均为分析纯以上。

1.2 仪器设备

分析天平, 恒温水浴锅, 烘箱, GC-MS (安捷伦 7890B-7000D)。

1.3 实验方法

1.3.1 油脂的皂化和脂肪酸甲酯化

参考 Ivanova-Petropulos^[9-10]等油脂皂化和脂肪酸甲酯化的方法, 准确称取油脂样品 0.1 g 于圆

底烧瓶中, 加入 2%氢氧化钠-甲醇溶液 8 mL, 于 80℃的水浴锅上加热 30 min 后, 加入 5 mL 14% 的三氟化硼甲醇溶液继续加热 5 min。

反应结束后准确加入 20 mL 正己烷, 振摇 5 min, 准确加入饱和氯化钠溶液 20 mL, 振摇, 静置分层, 吸取 5 mL 上清液于试管中, 加入大约 5 g 的无水硫酸钠, 振摇 1 min, 静置 5 min, 吸取上清液经 0.22 μm 的针孔滤膜过滤, 待测。

1.3.2 脂肪酸甲酯的 GC-MS 分析检测

色谱条件: 色谱柱为 Hp-5ms 柱 (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm);

载气: 高纯氦气 (He), 流量: 1.2 mL/min;

进样量: 0.1 μL ; 分流进样, 分流比: 5:1;

进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$;

柱温升温程序: 初始柱温 60 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$, 保持 0.2 min, 以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 215 $^{\circ}\text{C}$, 再以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 225 $^{\circ}\text{C}$, 最后以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

质谱条件: 离子源 (EI 源), 离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$; 电子能量为 70 eV; 接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 电子倍增器电压为: 1325 V; 溶剂延迟 3.50 min。总离子扫描: 扫描质量范围 40~500 amu; 用 NIST 标准质谱库检索定性。

2 结果与讨论

2.1 标准脂肪酸甲酯的定性及其标准曲线的绘制

经过多次的色谱分离条件探讨, 标准脂肪酸甲酯混合物得到较好的分离, 结果如图 1 所示。大豆油中主要存在长链脂肪酸, 碳原子数小于 14 的脂肪酸未检出。以离子扫描的方式对脂肪酸甲酯色谱峰进行定量分析, 大豆油中检出的脂肪酸标准曲线方程如表 1 所示, 方程线性在 0.9 以上, 符合定量分析要求。

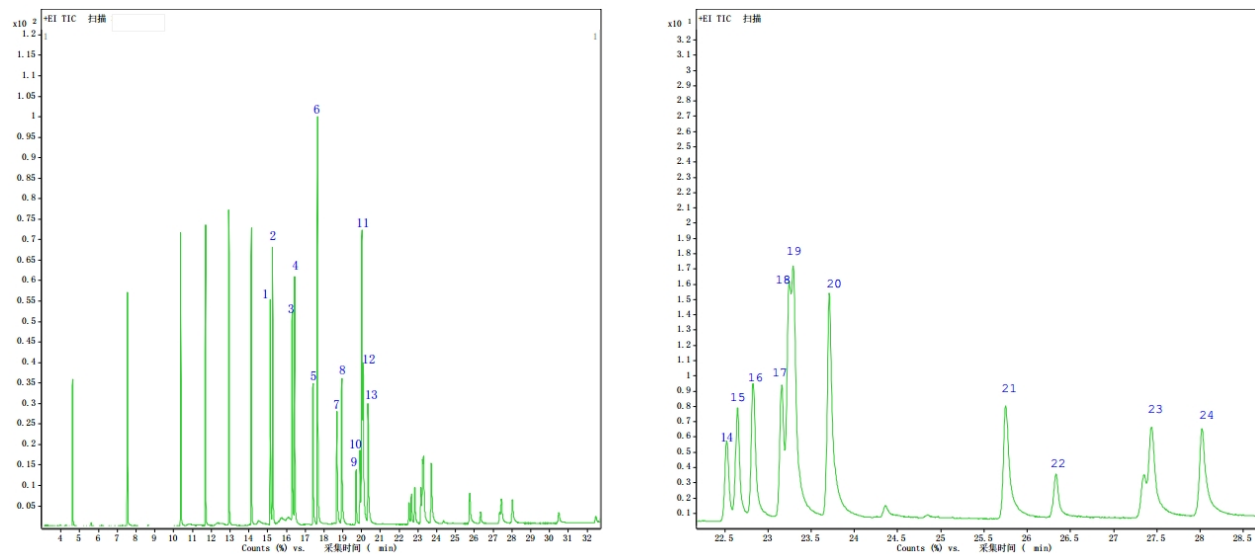


图1 标准脂肪酸甲酯混合物的色谱图
Fig. 1 Chromatogram of standard fatty acid methyl ester mixture

表1 脂肪酸标准曲线方程
Table 1 Standard curve equation of fatty acid

脂肪酸		曲线方程	线性 R ²	脂肪酸		曲线方程	线性 R ²
1	C14:1	y = 4772.2x - 115941	0.992	13	C18	y = 13217x - 677860	0.984
2	C14	y = 21994x + 110674	0.999	14	C20:4	y = 1575.5x - 53144	0.956
3	C15:1	y = 5128.7x - 243547	0.989	15	C20:5	y = 2237.2x - 92067	0.946
4	C15	y = 18913x - 86833	0.999	16	C20:3 (n-6)	y = 1178.1x - 17097	0.998
5	C16:1	y = 3585.7x - 135215	0.971	17	C20:2	y = 1119.2x - 9843.7	0.999
6	C16	y = 32318x - 137224	0.999	18	C20:1	y = 2176.7x - 43404	0.991
7	C17:1	y = 3235.1x - 204742	0.964	19	αC18:3(n-3)	y = 3792.2x - 223862	0.914
8	C17	y = 14874x - 666156	0.988	20	C20	y = 9194x - 480779	0.947
9	γC18:3 (n-6)	y = 2509.9x - 102791	0.948	21	C21	y = 2872.9x - 25010	0.999
10	C18:2	y = 2510.6x - 164254	0.951	22	C22:6	y = 1236.1x - 27303	0.974
11	C18:1	y = 7276.2x - 296116	0.975	23	C22:1	y = 1988x - 172472	0.931
12	C18:1T	y = 3591.6x - 135190	0.980	24	C22	y = 2123.3x - 23042	0.999

2.2 大豆脂肪酸分析

应用 GC-MS 分别对 10 个转基因和传统普通大豆油的脂肪酸成分进行分析,结果如表 2 所示。大豆油中脂肪酸的主要成分是 C18:2, 占有脂肪酸总含量的 50%以上。大豆油中主要脂肪酸含量为 C18:2 > C18:1 > C16, C18:1 和 C16 分别含有~15%, ~10%, 其他脂肪酸的含量较少, 低于 8%。转基因大豆油与传统普通大豆油的脂肪酸含量分析结果显示其无显著性差异。油脂中不同类型脂肪酸对人体的营养价值不相同, 多食用不饱

和脂肪酸代替饱和脂肪酸对冠心病患者有益^[7], 不饱和脂肪酸能够影响一些人体代谢途径, 降低糖尿病的患病风险^[11], 具有抗炎作用^[12]。大豆油中饱和脂肪酸平均含量为~20%, 含量最高的是 CS-4, 最低的是 TS-5, 所有样品的含量相对平均偏差为 3.6%; 大豆油中单不饱和脂肪酸平均含量为~25%, 相对平均偏差为 6.3%; 多不饱和脂肪酸平均含量为~55%, 相对平均偏差为 3.6%。因此, 根据转基因食品的安全评价原则, 转基因大豆油与传统普通大豆油中脂肪酸成分实质等同。

表 2 大豆油的脂肪酸相对百分含量 (%)

Table 2 Relative percentage of fatty acids in soybean oils (%)

	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	TS-1	TS-2	TS-3	TS-4	TS-5
C14:1	0.016	0.076	0.015	0.019	0.019	0.019	0.019	0.069	0.046	0.059
C14	0.062	0.088	0.053	0.074	0.068	0.083	0.067	0.064	0.066	0.047
C15:1	3.742	3.503	2.213	2.927	3.400	3.497	3.749	3.925	3.290	3.056
C15	0.013	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.194
C16:1	0.121	0.165	0.119	0.160	0.149	0.181	0.166	0.163	0.161	0.141
C16	10.875	11.097	10.856	12.038	12.180	11.810	11.513	11.504	12.404	10.890
C17:1	0.129	0.180	0.137	0.160	0.148	0.180	0.176	0.173	0.149	0.141
C17	0.143	0.182	0.134	0.153	0.132	0.160	0.154	0.154	0.132	0.123
γC18:3 (n-6)	0.022	0.028	0.021	0.032	0.033	0.031	0.034	0.035	0.032	0.042
C18:2	59.078	55.064	49.886	53.379	54.718	53.332	55.267	54.084	54.243	60.389
C18:1	16.571	18.632	27.816	20.521	20.366	20.583	19.595	20.068	19.694	13.983
C18:1T	1.062	2.241	0.940	1.307	0.738	1.573	0.933	1.142	1.463	3.656
C18	6.012	5.925	5.895	6.818	5.484	5.880	6.177	6.335	5.811	5.079
C20:4	0.055	0.085	0.055	0.092	0.078	0.093	0.118	0.061	0.092	0.073
C20:5	0.021	0.029	0.026	0.029	0.035	0.033	0.039	0.037	0.035	0.042
C20:3 (n-6)	0.055	0.081	0.057	0.080	0.070	0.077	0.132	0.075	0.085	0.075
C20:2	0.086	0.136	0.087	0.124	0.135	0.144	0.104	0.114	0.112	0.120
C20:1	0.258	0.365	0.235	0.301	0.333	0.345	0.270	0.301	0.340	0.309
αC18:3(n-3)	0.097	0.152	0.085	0.129	0.108	0.110	0.100	0.147	0.107	0.146
C20	0.568	0.699	0.489	0.608	0.593	0.635	0.518	0.558	0.569	0.481
C21	0.082	0.107	0.084	0.101	0.108	0.111	0.097	0.100	0.102	0.105
C22:6	0.011	0.014	0.012	0.014	0.037	0.015	0.016	0.019	0.016	0.020
C22:1	0.072	0.148	0.063	0.073	0.083	0.082	0.081	0.081	0.072	0.092
C22	0.847	1.002	0.723	0.863	0.985	1.024	0.673	0.792	0.981	0.736
饱和脂肪酸	18.603	19.103	18.234	20.654	19.551	19.704	19.200	19.507	20.064	17.656
单不饱和脂肪酸	21.972	25.309	31.537	25.468	25.236	26.460	24.988	25.921	25.215	21.437
多不饱和脂肪酸	59.426	55.588	50.229	53.879	55.214	53.836	55.811	54.572	54.722	60.907

2.3 大豆油的脂肪酸聚类分析

油脂的主要成分是脂肪酸，脂肪酸的组成结构直接影响油脂的质量。通过系统聚类分析（HCA）对 10 种大豆油的脂肪酸含量进行分析，结果如图 2 所示。系统聚类分析的结果能够揭示 10 种大豆油脂脂肪酸的分组关系，从而分析不同种类大豆油之间的联系。从图 2 的聚类分析树状图

可以看出转基因大豆油 and 传统普通大豆油交织在一起，没有明显的分成两大类。研究结果表明转基因大豆油的脂肪酸组成结构与传统普通大豆油无显著差别。因此，人体在食用转基因大豆油时，脂肪酸的摄入情况不会发生变化，食用转基因大豆油可提供同样的脂肪酸等营养成分。

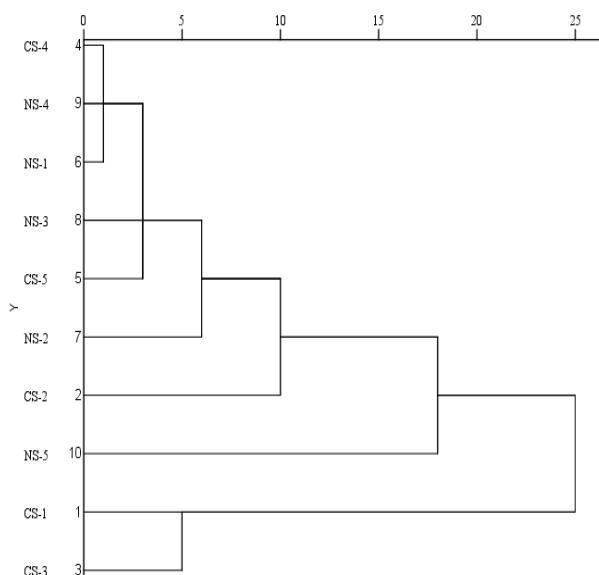


图2 大豆油脂脂肪酸的聚类分析

Fig.2 Cluster analysis of soybean oil fatty acids

3 小结

通过研究分析了市面上常见的5种不同品牌的转基因大豆油和5种传统普通大豆油,结果发现大豆油中富含有不饱和脂肪酸,含量最高的脂肪酸C18:2,相对百分含量高达60%。转基因大豆油的脂肪酸相对含量与相应普通大豆油无显著性差异。通过聚类分析10种大豆油脂脂肪酸的结构组成,结果显示,转基因大豆油与非转基因大豆油未见明显的分类。因此,根据转基因食品的实质等同评价原则,转基因大豆油的脂肪酸成分与传统普通大豆油实质等同。人们食用转基因大豆油,其脂肪酸的摄入发生变化,能够满足人体正常能量需求。

参考文献:

- [1] Jan K C, Huang M Y, Chang C J, et al. Hypolipidemic Effect of Blended Oil in Hamster: Biochemical Analysis and Gene Expression Profiling[J]. Journal of Food and Nutrition Research, 2016, 4: 26-32.
- [2] Siri-Tarino P W, Sun Q, Hu F B, et al. Saturated fatty acids and risk of coronary heart disease: modulation by replacement nutrients[J]. Current atherosclerosis reports, 2010, 12(6): 384-390.
- [3] Risérus U, Willett W C, Hu F B. Dietary fats and prevention of type 2 diabetes[J]. Progress in lipid research, 2009, 48(1): 44-51.
- [4] Nishi S K, Kendall C W C, Bazinet R P, et al. Nut consumption, serum fatty acid profile and estimated coronary heart disease risk in type 2 diabetes[J]. Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases, 2014, 24(8): 845-852.
- [5] Schmitz G, Ecker J. The opposing effects of n-3 and n-6 fatty acids[J]. Progress in lipid research, 2008, 47(2): 147-155.
- [6] 殷帅文,王伟,段小娟,等.石笔木种子脂肪酸成分分析[J]. 井冈山大学学报:自然科学版,2014,35(3):38-41.
- [7] Drakakaki G, Marcel S, Glahn R P, et al. Endosperm-specific co-expression of recombinant soybean ferritin and aspergillus phytase in maize result in significant increases in the levels of bioavailable iron[J]. Plant Mol. Biol, 2005, 59: 869-880.
- [8] Green J M, Owen M D K. Herbicide-resistant crop: utilities and limitations for herbicide resistant weed management[J]. J. Agric. Food Chem, 2011, 59: 5819-5829.
- [9] Ivanova-Petropulos V, Mitrev S, Stafilov T, et al. Characterisation of traditional macedonian edible oils by their fatty acid composition and their volatile compounds[J]. Food research international, 2015, 77: 506-514.
- [10] GB5009.168—2016.食品安全国家标准食品中脂肪酸的测定[S].
- [11] Lunn J, Theobald H E. The health effects of dietary unsaturated fatty acids[J]. Nutrition Bulletin, 2006, 31(3): 178-224.
- [12] James M J, Gibson R A, Cleland L G. Dietary polyunsaturated fatty acids and inflammatory mediator production[J]. The American journal of clinical nutrition, 2000, 71(1): 343s-348s.