

高效液相色谱—蒸发光散射法测定植物油中 9 种脂肪酸含量

Determination of 9 kinds of fatty acids in vegetable oil by HPLC-ELSD

牛倩倩^{1,2}

许馨^{1,2}

曾雪莹^{1,2}

钟海雁^{1,2}

徐友志^{1,2}

NIU Qian-qian^{1,2}

XU Xin^{1,2}

ZENG Xue-ying^{1,2}

ZHONG Hai-yan^{1,2}

XU You-zhi^{1,2}

(1. 中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南 长沙 410004;

2. 稻谷及副产物深加工国家工程实验室, 湖南 长沙 410004)

(1. College of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan 410004, China; 2. National Engineering Laboratory for Rice and By-product

Deep Processing, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:目的:探索一种无需衍生就能准确得到植物油中脂肪酸的绝对含量的脂肪酸测定方法。方法:通过高效液相色谱与蒸发光散射检测器联用方法对植物油中主要脂肪酸含量进行更准确的分析测定,采用 CNW® C₁₈-WP 色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm);流动相 A 为 0.1% 甲酸水溶液,流动相 B 为 0.1% 甲酸甲醇溶液,采用梯度洗脱,流速为 1.0 mL/min;柱温箱温度设为 25 °C,进样量为 30 μL;蒸发光检测器漂移管温度为 75 °C;无油空气泵提供载气,流速为 2.0 L/min;增益设为 4。结果:在该条件下,十四酸、软脂酸、亚麻酸、亚油酸、油酸、硬脂酸、花生酸、芥酸和山嵛酸都有较好的线性关系,且稳定性高(RSD 均在 3%之内)、精密度好(RSD 均在 3%之内);芥酸最低检测限达到 10⁻³ mmol/L,其余脂肪酸的最低检测限达到 10⁻² mmol/L;各类脂肪酸的平均回收率为 90%~110%,符合试验要求。结论:该方法线性关系良好、稳定性高、精密度好,适用于测定植物油中 9 种脂肪酸的含量。

关键词:植物油;脂肪酸;检测;高效液相色谱;蒸发光散射检测器

Abstract: **Objective:** Due to the blackness of sensitivity, selectivity and fatty acid quantification of traditional methods, a new method for determining fatty acids in vegetable oils without derivation was developed. **Methods:** The content and types of fatty acids in vegetable oil were analyzed more accurately by high-

performance liquid chromatography combined with evaporative light scattering detector, CNW® C₁₈-WP column (4.6 mm×250 mm, 5 μm) was used. Mobile phase A was 0.1% formic acid aqueous solution, and mobile phase B was 0.1% formic acid methanol solution, using gradient elution at the flow rate of 1.0 mL/min; the temperature of the column temperature box was set at 25 °C, and the injection volume was 30 L. Drift tube temperature of evaporative light detector was 75 °C, and the oil-free air pump provides carrier gas was at a flow rate of 2.0 L/min. The gain was set at 4.

Results: The results showed that tetradecanoic acid, palmitic acid, linolenic acid, oleic acid, stearic acid, arachidonic acid, erucic acid and henyl acid had a good linear relationship, high stability (RSD<3%) and good precision (RSD<3%). The minimum detection limit of erucic acid was 10⁻³ mmol/L, and the minimum detection limit of other fatty acids was 10⁻² mmol/L under that method. The recovery rate met the experimental requirements (the average recovery rate of each fatty acid was 90% to 110%). **Conclusion:** This method has good linearity, high stability and precision. In conclusion, this method is suitable for determining of the nine kinds of fatty acids in vegetable oil.

Keywords: vegetable oil; fatty acid; determination; HPLC; ELSD

目前,对植物油中脂肪酸分析检测的方法主要有气相色谱法^[1-2]、气相色谱—质谱联用法^[3]、高效液相色谱法^[4],这些方法在分析之前都需要将沸点较高的脂肪酸类物质衍生为沸点较低的甲酯化合物^[5],而在这个过程中会产生较多的副产物,并且存在反应不完全的问题。目前对植物油脂肪酸含量分析大多采用峰面积归一法^[6],即通过传统方法得到的都是植物油中脂肪酸的相

基金项目:湖南省科技重大专项(编号:2018NK1030)

作者简介:牛倩倩,女,中南林业科技大学在读硕士研究生。

通信作者:徐友志(1972—),男,中南林业科技大学副教授,博士。

E-mail: 244152158@qq.com

收稿日期:2021-03-09

对含量,并非绝对含量。因此,传统方法在灵敏度、选择性以及脂肪酸定量方面都存在一定缺陷。

蒸发光散射检测器(ELSD)的响应不依赖于样品的光学性质。因此样品无需衍生化^[7]。与传统的脂肪酸分析技术相比,蒸发光散射检测器具有广泛的溶剂和梯度兼容性,可以提高分析的分辨率和速度^[8]。研究拟用高效液相色谱与蒸发光散射检测器联用方法对植物油中脂肪酸含量与种类进行分析,以期准确快速测得植物油中脂肪酸的绝对含量。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

十四酸、软脂酸、亚麻酸、亚油酸、油酸、硬脂酸、花生酸、芥酸、山嵛酸标准品:质量分数 $\geq 99\%$,阿拉丁试剂有限公司;

山茶油、菜籽油:湖南巴陵油脂有限公司;

正己烷、甲醇、氢氧化钾:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

盐酸:分析纯,株洲市星空化玻有限公司;

甲醇、甲酸:色谱纯,美国天地有限公司;

DMSO:分析纯,阿拉丁试剂有限公司;

氨水:色谱级,阿拉丁试剂有限公司;

色谱柱:CNW® C18-WP(4.6 mm $\times$ 250 mm,5 μ m),上海安谱实验科技股份有限公司。

1.1.2 仪器与设备

电子天平:FA2204A 型,常州幸运电子设备有限公司;

数显恒温水浴锅:HH-S24S 型,金坛市大地自动化仪器厂;

微型旋涡混合仪:WH-3 型,上海沪西分析仪器厂有限公司;

高效液相色谱仪:LC-20A 型,日本岛津株式会社;

Alltech ELSD 检测器:2000ES 型,美国 GRACE 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 色谱条件 色谱柱:CNW® C₁₈-WP(4.6 mm $\times$ 250 mm,5 μ m);流动相:A 为 0.1%甲酸水溶液,流动相 B 为 0.1%甲酸甲醇溶液,梯度洗脱条件:0~20 min,B 相由 85%升至 90%;20~40 min,B 相保持 90%;40~75 min,B 相由 90%升至 100%;75~80 min,B 相保持 100%;流速:1.0 mL/min;柱温箱温度:25 $^{\circ}$ C;进样量:30 μ L。检测器设定条件为:蒸发光检测器漂移管温度为 75 $^{\circ}$ C;无油空气泵提供载气,流速为 2.0 L/min;增益设为 4。

1.2.2 流动相条件的优化 在 HPLC 系统中,流动相 pH 会影响色谱保留行为。为了使各脂肪酸达到更好的分离

效果,用色谱纯的氨水调节 0.1%甲酸水溶液,使溶液 pH 为 2.42,3.92,4.32,4.52。同时在 0.1%甲酸甲醇溶液中分别加入等量的氨水。对试验结果进行分析和讨论,得到对色谱分离效果最佳的 pH 和梯度洗脱程序。

1.2.3 线性关系考察 准确称取各脂肪酸标准品 0.150 g 至 10 mL 容量瓶中,根据脂肪酸特性,分别将十四酸、软脂酸、亚麻酸、亚油酸、油酸、硬脂酸和芥酸用 DMSO,花生酸用氯仿,山嵛酸用四氢呋喃溶解并定容,得到各脂肪酸储备液。将各脂肪酸储备液梯度稀释成不同浓度,再分别用 0.22 μ m 的滤膜过滤后装入进样瓶中,并依次按照优化后的色谱条件及蒸发光散射检测器工作参数进行测定(每个样品重复测定 3 次后取其峰面积的平均值)。根据得到峰面积与其对应标准品浓度分别取对数后进行线性回归并绘出标准曲线。

1.2.4 稳定性及重现性考察 根据表 1 用 10 mL 的容量瓶配制各脂肪酸标准品的甲醇溶液。然后用 0.22 μ m 的滤膜过滤后装入液相色谱进样瓶。分别于进样后 0.0, 1.5, 3.0, 6.0, 9.0, 15.0 h 时对各脂肪酸标准品溶液用优化好的色谱条件及检测器工作参数进行进样测定,利用峰面积的变化,来判断该方法的稳定性;对各脂肪酸标准品溶液用所有优化好的色谱条件及检测器工作参数连续进样测定 6 次,利用峰面积的变化,来判断该方法的重现性。

1.2.5 最小检测限考察 将各脂肪酸标准品进行不断稀释,以色谱峰信号强度与噪音比值(信噪比 S/N)为 3~4 为各脂肪酸的最低检测限(LOD)。

1.2.6 加标回收率考察 取 9 份山茶油样品,分别添加相较于初始浓度约为 80%,100%,120%的 9 种混合脂肪酸标准样品加入到 3 份平行样品中,混匀过滤装瓶,用优化后的色谱条件对每个样品进行测定,计算其回收率及相对标准偏差。

1.2.7 实际样品测定 准确称取 0.1 g 山茶油和菜籽油置于不同的具塞试管中,而后加入 2 mL 配好的 0.3 mol/L 的 KOH 甲醇溶液,置于 60 $^{\circ}$ C 水浴中皂化 30 min,皂化结束后冷却至室温,加入 2 mL 的蒸馏水,混匀后用浓度 6.0, 0.6 mol/L 的盐酸使 pH 调至 3~4,再加入 3 mL 正己烷

表 1 各脂肪酸标准品溶液数据

Table 1 The data of fatty acids standard solution

脂肪酸名称	溶液浓度/ (mmol $\cdot$ L ⁻¹)	脂肪酸名称	溶液浓度/ (mmol $\cdot$ L ⁻¹)
十四酸	30.50	硬脂酸	0.76
亚麻酸	2.50	花生酸	0.53
亚油酸	2.63	芥酸	2.65
软脂酸	5.04	山嵛酸	1.26
油酸	2.58		

萃取两次,然后合并正己烷层;用蒸馏水反萃取正己烷相两次,每次 3 mL,合并正己烷层。最后用氮气吹干,加入甲醇定容至 10 mL 的容量瓶中,摇匀后过滤进样测定。

2 结果与讨论

2.1 流动相 pH 优化

流动相 pH 会影响脂肪酸的解离度,因此对流动相 pH 进行单因素优化试验,结果见图 1。由图 1 可知,随着流动相 pH 的增加,脂肪酸的分离效果越来越好,尤其对于前两种脂肪酸。因为随着 pH 的增加,脂肪酸的解离程度也越大,不同的脂肪酸与色谱柱间的作用力也存在差异性,但在前期试验中,当流动相 pH 进一步增大后,后面 3 种脂肪酸的分离效果变差,故将流动相 pH 4.52 作为最优的色谱分离条件。

2.2 方法学考察

2.2.1 线性关系考察 各脂肪酸标准品的标准曲线如

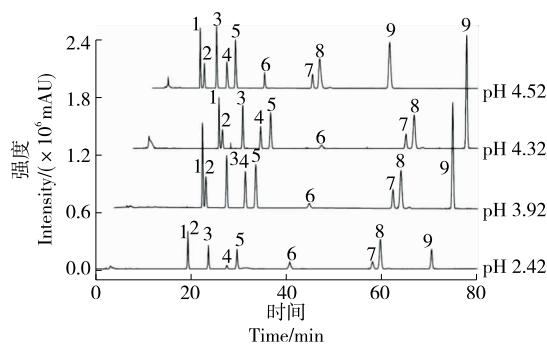


图 1 流动相 pH 对色谱分离的影响

Figure 1 The effect of mobile phase pH on the chromatographic separation

图 2 所示,各脂肪酸的线性关系、相关系数和线性范围如表 2 所示。结果表明:各脂肪酸在其线性范围内的 $R^2 > 0.990 0$,说明相关线性关系良好,线性范围宽。

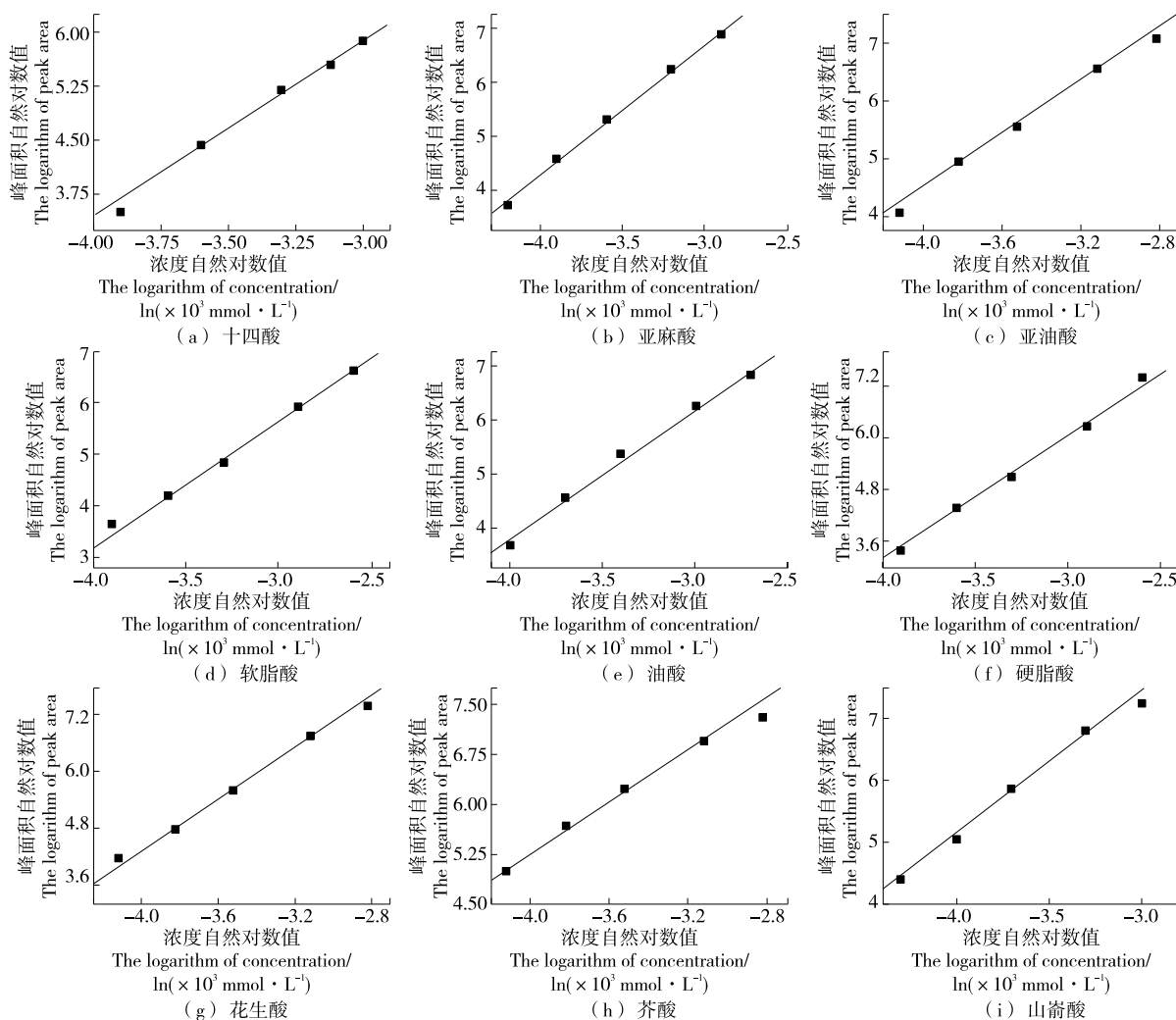


图 2 各脂肪酸标准曲线

Figure 2 The standard curve of fatty acids

表 2 各脂肪酸标样的线性关系、相关系数和线性范围[†]

Table 2 Linear equations, correlation coefficients and ranges

脂肪酸 名称	线性方程	相关 系数	线性范围/ (mmol · L ⁻¹)
十四酸	lnA = 2.594 2lnC + 13.703	0.994 8	0.127~1.02
亚麻酸	lnA = 2.406 3lnC + 13.933	0.997 3	0.062 3~1.25
亚油酸	lnA = 2.324 1lnC + 13.741	0.994 4	0.075 2~1.50
软脂酸	lnA = 2.335 3lnC + 12.655	0.993 8	0.126~2.52
油酸	lnA = 2.415 1lnC + 13.455	0.993 1	0.103~2.06
硬脂酸	lnA = 3.008 4lnC + 15.118	0.994 8	0.126~2.52
花生酸	lnA = 2.555 5lnC + 14.630	0.995 8	0.075 2~1.50
芥酸	lnA = 1.791 1lnC + 12.475	0.990 3	0.075 4~1.51
山嵛酸	lnA = 2.271 0lnC + 14.194	0.993 5	0.050 3~1.01

[†] 线性方程中 A 为峰面积, C 为浓度。

2.2.2 稳定性及重现性考察 将各脂肪酸标准品, 分别在不同的时间点进样测定, 最终得到各时间点的峰面积,

从而判断该检测方法的稳定性。如表 3 所示, 十四酸、亚麻酸、亚油酸、软脂酸、油酸、硬脂酸、花生酸、芥酸、山嵛酸 9 种脂肪酸峰面积的相对标准偏差(RSD)均小于 3%, 说明在 15 h 之内该检测方法是稳定的。

将各脂肪酸标准品按照上述色谱条件连续进样测定 6 次, 最终得到各次的峰面积, 从而判断该检测方法的重现性。如表 4 所示, 9 种脂肪酸峰面积的相对标准偏差(RSD)均小于 3%, 说明该检测方法重现性高。

2.2.3 最低检测限 将各脂肪酸标准溶液用优化好的色谱条件依次进样检测, 以信噪比为 3 的各脂肪酸质量浓度为最低检测限, 结果如表 5 所示。对比梁敏等^[9]采用 HPLC-RID 测定脂肪酸的含量, 其最小检出限仅为 1.9~5.0 μg/mL。试验中, 各脂肪酸的最低检测限均在 0.07 mmol/L 以下, 符合试验要求。

2.2.4 加标回收率考察 将加标后的茶油样品用优化好的色谱条件依次进行进样测定, 结果见表 6。由表 6 可知, 9 种脂肪酸平均加标回收率为 92.4%~102.3%, 其相

表 3 15 h 内各脂肪酸峰面积的测定结果及其相对标准偏差

Table 3 The peak area of different fatty acids within 15 h and the relative standard deviation

脂肪酸 名称	峰面积							RSD/%
	0.0 h	1.5 h	3.0 h	6.0 h	9.0 h	15.0 h	平均值	
十四酸	4 551 981	4 380 557	4 469 003	4 428 800	4 388 844	4 307 788	4 421 162.0	1.89
亚麻酸	3 269 210	3 165 810	3 089 635	3 144 470	3 050 752	3 233 670	3 158 925.0	2.63
亚油酸	6 921 735	6 738 551	7 103 003	6 636 973	6 799 873	6 804 237	6 834 062.0	2.36
软脂酸	5 786 143	5 699 703	5 418 824	5 533 483	5 393 474	5 548 079	5 563 284.0	2.77
油酸	8 252 263	8 394 376	8 204 934	8 369 562	8 539 641	8 456 851	8 369 605.0	1.49
硬脂酸	909 604	929 129	922 700	943 436	918 685	921 961	924 252.5	1.23
花生酸	2 212 687	2 076 537	2 193 103	2 216 577	2 191 049	2 092 964	2 163 820.0	2.88
芥酸	7 467 979	7 553 773	7 733 250	7 628 142	7 553 711	7 793 483	7 621 723.0	1.61
山嵛酸	7 991 536	7 640 697	7 521 465	7 740 518	7 616 756	7 861 832	7 728 801.0	2.24

表 4 各脂肪酸峰面积的测定结果及其相对标准偏差

Table 4 The peak area of different fatty acids and the relative standard deviation

脂肪酸 名称	峰面积							RSD/%
	1	2	3	4	5	6	平均值	
十四酸	4 551 981	4 429 772	4 327 465	4 365 450	4 319 376	4 458 220	4 408 711.0	2.03
亚麻酸	3 269 210	3 179 693	3 198 456	3 065 421	3 217 390	3 024 331	3 159 084.0	2.98
亚油酸	6 921 735	6 657 290	6 779 630	6 787 458	6 817 236	7 129 841	6 848 865.0	2.36
软脂酸	5 775 600	5 567 449	5 666 626	5 368 442	5 577 452	5 479 332	5 572 484.0	2.54
油酸	8 273 294	8 397 226	8 365 277	8 544 270	8 439 336	8 268 779	8 381 364.0	1.25
硬脂酸	908 792	943 524	924 533	917 758	924 769	926 744	924 353.3	1.24
花生酸	2 215 270	2 279 664	2 093 211	2 177 905	2 155 443	2 178 001	2 183 249.0	2.84
芥酸	7 467 979	7 655 330	7 568 945	7 502 314	7 766 450	7 797 203	7 626 370.0	1.79
山嵛酸	7 991 536	7 797 441	7 699 340	7 688 674	7 890 231	7 527 660	7 765 814.0	2.11

表 5 各脂肪酸的最低检测限

Table 5 The lowest detection limit of different fatty acids $\times 10^{-2}$ mmol/L								
十四酸	亚麻酸	亚油酸	软脂酸	油酸	硬脂酸	花生酸	芥酸	山嵛酸
4.69	3.75	3.75	3.13	3.75	3.13	6.25	4.68	3.75

表 6 各脂肪酸加标回收率

Table 6 The data of fatty acids of recovery rate						
脂肪酸 名称	初始量/ (mmol · L ⁻¹)	添加量/ (mmol · L ⁻¹)	测得量/ (mmol · L ⁻¹)	样品回收率/ %	平均值/ %	RSD/ %
亚麻酸	0.423	0.339	0.370	93.51	95.35	2.49
		0.420	0.410	94.52		
		0.507	0.460	98.03		
		0.188	0.208	95.74		
亚油酸	0.236	0.236	0.229	94.07	94.37	1.33
		0.283	0.250	93.29		
		0.130	0.140	92.31		
		0.160	0.158	96.89		
软脂酸	0.160	0.160	0.158	96.89	94.72	2.76
		0.195	0.172	94.36		
		1.030	1.130	94.17		
		1.290	1.240	92.25		
油酸	1.290	1.290	1.240	92.25	92.46	1.75
		1.550	1.350	90.97		
		0.101	0.113	101.00		
		0.125	0.127	103.20		
硬脂酸	0.125	0.125	0.127	103.20	102.29	1.12
		0.150	0.157	102.67		

对标准偏差(RSD)均小于 3%，均符合试验要求。说明使用该方法测定茶油中的各脂肪酸是准确可靠的。

在优化后的色谱条件下,9 种脂肪酸均实现了良好的分离,对其进行方法学验证。结果表明:十四酸、软脂酸、亚麻酸、亚油酸、油酸、硬脂酸、花生酸、芥酸和山嵛酸 9 种脂肪酸都有较好的线性关系且线性范围宽;稳定性高(RSD<3%);重现性好(RSD<3%);芥酸最低检测限达到 10⁻⁶ mol/L,其余脂肪酸的最低检测限达到 10⁻⁵ mol/L;回收率符合试验要求(各脂肪酸的平均回收率均为 90%~110%)。

2.3 样品中脂肪酸的分析

将制备的山茶油和菜籽油样品用优化后的色谱条件依次进行脂肪酸分析测定。由图 3 可知:基于 HPLC-ELSD 的脂肪酸测定方法对山茶油和菜籽油均呈现良好的分离度,与其他研究结果类似,山茶油^[10]和菜籽油^[11]的主要脂肪酸成分为油酸。山茶油和菜籽油的脂肪酸含量如表 7 所示,此法测得的含量要显著高于 Ma 等^[12]用 GC 法测定的总脂肪酸含量(423.41~461.64 mg/mL),可能是甲酯化产生的副产物导致反应不完全造成的。HPLC-ELSD 法和其他分析脂肪酸方法的比较如表 8 所示。

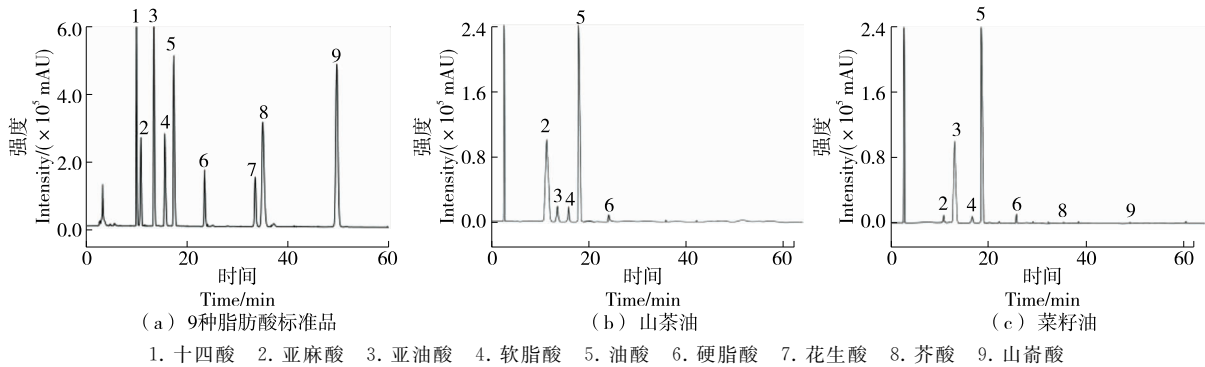


图 3 标准品及样品的液相色谱分离图

Figure 3 The liquid chromatographic of oil samples

表 7 各油样中脂肪酸含量

Table 7 The fatty acid concent in several oil samples									mg/g
样品名称	亚麻酸	亚油酸	软脂酸	油酸	硬脂酸	花生酸	芥酸	山嵛酸	总计
山茶油	116.22	59.40	33.27	365.00	35.23	—	—	—	609.12
菜籽油	35.30	180.50	25.00	414.80	37.00	—	2.00	2.00	696.60

表 8 HPLC-ELSD 法和其他分析脂肪酸方法的比较

Table 8 Comparison of HPLC-ELSD method and other methods for fatty acids analysis			
检测方法	前处理方法	检测成本	检测结果
GC 法 ^[12]	甲酯化	低	从 3 种油茶籽油中分离鉴定出 14 种脂肪酸,油酸占 67.7%~76.7%,不饱和脂肪酸占 82.84%
GC-MS ^[4,13]	甲酯化	高	在油茶籽油中分离鉴定出 9 种脂肪酸,饱和脂肪酸 4 种,占 15.92%;不饱和脂肪酸 5 种,占 82.33%,其中油酸含量为 63.26%
HPLC 法 ^[4]	无需衍生	低	HPLC 法在油茶籽油中鉴定出的油酸含量为 61%,可能是由于样品前处理过程中,脂肪酸盐转化为脂肪酸不够完全所致
HPLC-ELSD 法 ^[14]	无需衍生	低	对比前述方法,该方法从油茶籽油鉴定出的不饱和脂肪酸占 88.75%,其中油酸含量为 67.5%,可能是由于试验采用了不同的原材料,其中的脂肪酸成分略有不同,但该方法可得到油茶籽油中的不同脂肪酸的绝对含量

3 结论

利用高效液相色谱—蒸发光散射检测法测定植物油中的脂肪酸。与其他分析脂肪酸比较,该法具有样品前处理过程简单、检测成本低,能得到植物油中脂肪酸绝对含量的优点。而且该方法操作过程简单,无需衍生且能得到植物油中脂肪酸的绝对含量,比气相色谱法更具优势。用该检测技术代替气相色谱法可提高高级脂肪酸的检测效率,但只能检测长链脂肪酸(C₁₄~C₂₂),后续针对此缺陷也将寻找方法对试样进行一定的前处理减少蒸发过程对样品脂肪酸的损失,以期能够更全面快速测定植物油中的脂肪酸。

参考文献

[1] TAKAHASHI K, GOTO-YAMAMOTO N. Simple method for the simultaneous quantification of medium-chain fatty acids and ethyl hexanoate in alcoholic beverages by gas chromatography-flame ionization detector: Development of a direct injection method[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1 218(43): 7 850-7 856.

[2] GALOUX M, DAMME J C V, BERNES A, et al. Gas-liquid chromatographic determination of aldicarb, aldicarb sulfoxide and aldicarb sulfone in soils and water using a hall electrolytic conductivity detector[J]. Journal of Chromatography A, 1979, 177(2): 245-253.

[3] YANG Feng-qin, FENG Kun, ZHAO J, et al. Analysis of sterols and fatty acids in natural and cultured Cordyceps by one-step derivatization followed with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis, 2009, 49(5): 1 172-1 178.

[4] 李铁纯, 侯冬岩, 回瑞华, 等. 茶籽油和橄榄油脂肪酸的分析[J]. 鞍山师范学院学报, 2020, 22(6): 29-32.

LI Tie-chun, HOU Dong-yan, HUI Rui-hua, et al. Analysis of tea seed oil and olive oil fatty acids[J]. Journal of Anshan Normal University, 2020, 22(6): 29-32.

[5] PRIEGO-CAPOTE F, RUIZ-JIMÉNEZ J, CASTRO L D. Identification and quantification of trans fatty acids in bakery products by gas chromatography-mass spectrometry after focused microwave Soxhlet extraction[J]. Food Chemistry, 2007, 99(2): 859-867.

[6] QIU Ya-qiong, LU Xin, PANG Tao, et al. Study of traditional Chinese medicine volatile oils from different geographical origins by comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS) in combination with multivariate analysis[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2007, 43(5): 1 721-1 727.

[7] GUO hui, HU Chen, QIAN Jun-qing, et al. Determination of underivatized long chain fatty acids using HPLC with an evaporative light-scattering detector[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2012, 89(2): 183-187.

[8] CRISTINA M, VITO V, MARIA G-C A, et al. Molecular characterization of phospholipids by high-performance liquid chromatography combined with an evaporative light scattering detector, high-performance liquid chromatography combined with mass spectrometry, and gas chromatography combined with a flame ionization detector in different oat varieties[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(44): 10 963-10 969.

[9] 梁敏, 杜艳玲, 李春雷. PEG 修饰脂质体中溶血卵磷脂和脂肪酸的 HPLC-RID 法测定[J]. 中国医药工业杂志, 2015, 46(7): 750-753.

LIANG Min, DU Yan-lin, LI Chun-lei. Determination of lysolecithins and fatty acids in Pegylated liposomes by HPLC-RID[J]. Journal of China Pharmaceutical Industry, 2015, 46(7): 750-753.

(下转第 93 页)

- anization Research, 2021, 12(5): 235-239.
- [9] 赵小霞, 李志强. 基于 PLC 和机器视觉的水果自动分级系统研究[J]. 农机化研究, 2021, 12(8): 75-79.
- ZHAO Xiao-xia, LI Zhi-qiang. Research on automatic fruit grading system based on PLC and machine vision[J]. Agricultural Mechanization Research, 2021, 12 (8): 75-79.
- [10] 李雅倩. 并联机器人夹持机构串类水果夹取控制研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2020: 27-29.
- LI Ya-qian. Research on the control of parallel robot clamping mechanism for serial fruit clamping[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2020: 27-29.
- [11] 杨双艳, 杨紫刚, 张四伟, 等. 基于近红外光谱和 PSO-SVM 算法的烟叶自动分级方法[J]. 贵州农业科学, 2018, 46(12): 141-144.
- YANG Shuang-yan, YANG Zi-gang, ZHANG Si-wei, et al. Automatic tobacco grading method based on near infrared spectroscopy and PSO-SVM algorithm[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2018, 46(12): 141-144.
- [12] 王阳阳, 黄勋, 陈浩, 等. 基于同态滤波和改进 K-means 的苹果分级算法研究[J]. 食品与机械, 2019, 35(12): 47-51, 112.
- WANG Yang-yang, HUANG Xun, CHEN Hao, et al. Apple grading algorithm based on homomorphic filtering and improved K-means[J]. Food & Machinery, 2019, 35(12): 47-51, 112.
- [13] 王立扬, 张瑜, 沈群, 等. 基于改进型 LeNet-5 的苹果自动分级方法[J]. 中国农机化学报, 2020, 41(7): 105-110.
- WANG Li-yang, ZHAN Yu, SHEN Qun, et al. Automatic Apple classification method based on improved lenet-5[J]. Chinese Journal of Agricultural Mechanochemistry, 2020, 41(7): 105-110.
- [14] 于蒙, 李雄, 杨海潮, 等. 基于图像识别的苹果的等级分级研究[J]. 自动化与仪表, 2019, 34(7): 39-43.
- YU Meng, LI Xiong, YANG Hai-chao, et al. Apple grading based on image recognition[J]. Automation and Instrumentation, 2019, 34 (7): 39-43.
- [15] 樊泽泽, 柳倩, 柴洁玮, 等. 基于颜色与果径特征的苹果树果实检测与分级[J]. 计算机工程与科学, 2020, 42(9): 1 599-1 607.
- FAN Ze-ze, LIU Qian, CHAI Jie-wei, et al. Apple fruit detection and grading based on color and fruit diameter characteristics[J]. Computer Engineering and Science, 2020, 42(9): 1 599-1 607.
- [16] 王冉冉, 刘鑫, 尹孟, 等. 面向苹果硬度检测仪的声振信号激励与采集系统设计[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2020, 46(1): 111-118.
- WANG Ran-ran, LIU Xin, YIN Meng, et al. Design of acoustic vibration signal excitation and acquisition system for Apple hardness tester[J]. Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Sciences Edition), 2020, 46(1): 111-118.
- [17] 于文妍, 杨坤林. 四旋翼无人机串级模糊自适应 PID 控制系统设计[J]. 机械设计与制造, 2019, 12(1): 227-231.
- YU Wen-yan, YANG Kun-lin. Design of cascade fuzzy adaptive PID control system for quadrotor UAV[J]. Mechanical Design and Manufacturing, 2019, 12(1): 227-231.
- [18] 张树生, 马静雅, 岑强, 等. 煤矿综采工作面巡检机器人系统研究[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(10): 136-140.
- ZHANG Shu-sheng, MA Jing-ya, CEN Qiang, et al. Research on inspection robot system of fully mechanized coal mining face[J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(10): 136-140.
- [19] 王志中. 基于改进蚁群算法的移动机器人路径规划研究[J]. 机械设计与制造, 2018, 12(1): 242-244.
- WANG Zhi-zhong. Research on mobile robot path planning based on improved ant colony algorithm [J]. Mechanical Design and Manufacturing, 2018, 12(1): 242-244.
- [20] GAUTAM J V, PRAJAPATI H B, DABHI V K, et al. Empirical study of job scheduling algorithms in hadoop map reduce[J]. Cybernetics and Information Technologies, 2017, 21(1): 146-163.
- [21] CAETANO C E F, LIMA A B, PAULINO J O S, et al. A conductor arrangement that overcomes the effective length issue in transmission line grounding[J]. Electric Power Systems Research, 2018, 46 (5): 159-162.
- [22] JIA Zhi-wei, WANG Li-jun, ZHANG Jin-chuan, et al. High efficiency, low power-consumption DFB quantum cascade lasers without lateral regrowth[J]. Nanoscale Research Letters, 2017, 12(1): 88-95.
- (上接第 56 页)
- [10] 徐德兵, 陈福, 张林涛, 等. 云南高原山地油茶籽油脂脂肪酸组成及品质分析[J]. 西部林业科学, 2021, 50(1): 112-117.
- XU De-bing, CHEN Fu, ZHANG Lin-tao, et al. Fatty acid composition and quality analysis of camellia oil in Yunnan Plateau[J]. Western Forestry Science, 2021, 50(1): 112-117.
- [11] 高海东, 高火亮, 尹红娜, 等. 基于标准指纹图谱和特征脂肪酸含量的植物调和油组成分析[J]. 现代食品科技, 2020, 36(6): 310-320.
- GAO Hai-dong, GAO Huo-liang, YIN Hong-na, et al. Composition analysis of vegetable blended oil based on standard fingerprint and characteristic fatty acid[J]. Modern Food Technology, 2020, 36(6): 310-320.
- [12] MA Jin-lin, YE Hang, RUI Yu-kui, et al. Fatty acid composition of Camellia oleifera oil[J]. Journal Fur Verbraucherschutz Und Lebensmittelsicherheit-Journal of Consumer Protection and Food Safety, 2011, 6(1): 9-12.
- [13] 吴帆, 韩琴, 于勇杰, 等. 香榧与油茶籽中脂肪酸成分的 GC-MS 分析[J]. 中国野生植物资源, 2014, 33(1): 36-39.
- WU Fan, HAN Qin, YU Yong-jie, et al. GC-MS analysis of fatty acids from Torreya grandis and Camellia oleifera seed[J]. Wild Plant Resources in China, 2014, 33(1): 36-39.
- [14] BRAVI E, PERRETTI G, MONTANARI L. Fatty acids by high-performance liquid chromatography and evaporative light-scattering detector[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1 134 (1): 210-214.