

食用油中反式脂肪酸的气—质分析法研究

张青龄

(福建省粮油质量监测所,福建 福州 350002)

摘要:建立气相色谱—质谱法测定食用植物油中反式脂肪酸的分析方法。食用植物油中的脂肪酸甲酯化后,经强极性毛细管柱 SP-2560 分离,采用质谱全扫描 Scan 方式得到各组分质谱图与标准谱库做相似度检索来定性,面积归一法定量。用所建立的方法测定了 6 种常见食用植物油中反式脂肪酸含量,该法测定食用植物油中的反式脂肪酸含量前处理简单、快速,不需用标准品,分离良好,反式脂肪酸测定的相对偏差均小于 8.5%,加标回收率在 91.5%~98.5% 之间,可用于实验室检测食用植物油中微量反式脂肪酸含量。

关键词:食用植物油;反式脂肪酸;气相色谱—质谱法

中图分类号:TS 222⁺.1.0 657.63 文献标识码:A 文章编号:1007-7561(2011)04-0020-03

Determination of trans fatty acids in edible vegetable oil by GC—MS

ZHANG Qing - ling

(Fujian Cereals & Oil Quality Supervision and Inspection Institute, Fuzhou Fujian 350002)

Abstract: A method for the determination of trans - fatty acids in vegetable oil by GC—MS was developed. After methyl esterification, the fatty acid in vegetable oil was separated by SP—2560 column, qualified by GC—MS with Scan monitoring, determined by area normalization. The method has been successfully applied in determination of trans - fatty acids in 6 vegetable oils. The method was simple in pre - process, rapid, without standard sample. The RSD was within 8.5%, the recovery 91.5%~98.5%. It can be applied in the lab.

Key words: edible vegetable oil; trans fatty acid; gas chromatography—mass spectrometry

随着近几年国内外对反式脂肪酸的深入研究,食品中反式脂肪酸的危害引起了广泛的关注,过量摄入反式脂肪酸对人体健康产生重大威胁^[1]。食用植物油中的反式脂肪酸是在其精炼脱臭过程中产生的,它的生成随时间和温度的增加而增加,在恒定的时间下,温度对氢化作用的大小与油的品种、质量以及脱臭塔的设计、制造材料等因素有关^[2-3]。红外吸收光谱法是一种使用较早的检测反式脂肪酸的方法,后来发展了傅立叶变换近红外法,这种方法比最初的红外吸收光谱法更方便、准确。毛细管气相色谱法是测定反式脂肪酸的常见方法,它可以有效地分离各种顺、反脂肪酸,利用标准品定性和定量,灵敏度较高,准确性较好,目前应用较多^[4-9]。也有运用毛细管气相色谱和红外光谱结合技术来提高反式脂肪酸检测的准确性^[10]。另有液相色谱法和气质联用法,但目前在国内运用较少。本文应用气相色谱—质谱法检测食用植物油中反式脂肪酸,选择

合适的分离条件,使每种顺、反脂肪酸甲酯得到满意的分离;建立快速简捷的前处理过程;不需用标准品,通过谱库对比定性,保证测定结果的准确性,旨在探索一种方便而准确的油脂中反式脂肪酸的检测方法,以监控改善油脂精炼工艺,指导油脂的消费。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

花生油;大豆油;芝麻油;菜籽油;橄榄油;茶籽油;苯、石油醚(沸程 60~90℃)、甲醇均为色谱纯;氢氧化钾为分析纯;岛津 GC—MS 2010plus;离心机。

1.2 色谱及质谱条件

色谱柱: SP-2560 (100 m × 0.25 mm × 0.20 μm) 弹性石英毛细管柱;汽化室温度 250℃;柱箱:初始温度 160℃,保持 5 min 后,以 2℃/min 的升温,经 30 min 至 220℃,保持 10 min;载气:高纯氮气,分流比为 40:1,恒线速度 20.9 cm/s,进样量:1.0 μL。

质谱条件:EI 离子源,电子能量 70 eV,采集方

收稿日期:2011-02-28

作者简介:张青龄(1968-)女,工程师。

式:全扫描 Scan,质量扫描范围 40~390 amu,离子源温度 200 °C,接口温度 220 °C,标准质谱图库 NIST08 版。

1.3 样品前处理

称取 100 mg 样品于 10 mL 试管中,加入 2 mL 苯—石油醚(1+1),摇匀。加入 2 mL 0.4 M 的 KOH—甲醇溶液 振摇,至澄清无油滴,加饱和氯化钠水溶液至刻度 静置分层,将上清液转移至 10 mL 离心管中,于离心机以 2000 r/min 的转速离心沉淀 10 min,取上清液进样。

2 结果与讨论

2.1 前处理萃取溶剂的选择

油脂不溶于甲醇,通常油脂中脂肪酸的酯化反应非常缓慢,加入溶剂苯使二者融合成均相,可大大提高反应速度^[11-13]。实验选用苯—石油醚(1+1)作为脂肪酸萃取试剂,选用 0.4 M 的 KOH—甲醇溶液为脂肪酸甲酯化试剂,可使油脂脂肪酸的甲酯化进程快速且完全。

2.2 反式脂肪酸的定性

实验选用 SP—2560 弹性石英毛细管柱,其高度取代的氰丙基硅氧烷固定相,有非常高的极性,对于位置异构和几何异构有极高的选择性,油脂中各个顺反脂肪酸得以很好的分离。

脂肪酸通常采用样品脂肪酸甲酯的保留时间与标准品的保留时间进行比较来定性,而油脂中多种顺反脂肪酸甲酯出峰繁多,保留时间相近,只要色谱条件有细微的改变,就会影响这类脂肪酸甲酯的相对保留时间,增加定性难度。实验利用质谱全扫描 Scan 方式得到各组分质谱图与标准谱库做相似度检索,确定了碳数不同或碳数相同但双键数目不同的脂肪酸;至于质谱图相似定性相同的峰有两类,一是碳数相同且双键数目相同的各个脂肪酸顺反异构体,二是双键数目相同但双键位置不同的异构体,对于前者,实验根据脂肪酸的色谱保留时间规律进一步定性,即:碳数和双键位置相同的脂肪酸,反式异构体先出峰,顺式异构体后出峰^[7];而对于后者,实验是将位于顺式 C16:0 到顺式 C16:1 之间且谱库检索为 C16:1 的脂肪酸甲酯峰定性为反式 C16:1;将位于顺式 C18:0 到顺式 C18:1 之间且谱库检索为 C18:1 的脂肪酸甲酯峰定性为反式 C18:1;将位于顺式 C18:1 到顺式 C18:2 之间且谱库检索为 C18:2 的脂肪酸甲酯峰定性为反式 C18:2;将位于顺式 C18:2 到顺式 C18:3 之间且谱库检索为 C18:3 的脂肪酸甲酯峰定性为反式 C18:3。样品大豆油的脂肪酸分离总离子流图如图 1,其中大豆油中反式亚油酸质谱图如图 2,反式亚麻酸的质谱图如图 3。

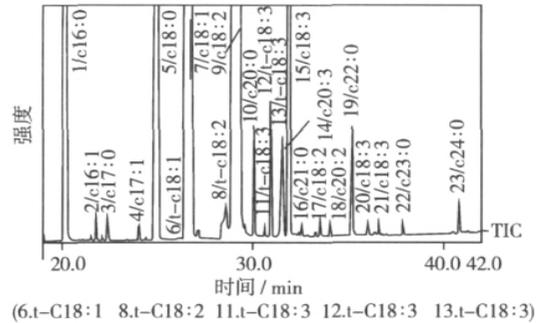


图1 大豆油脂脂肪酸分离总离子流色谱图

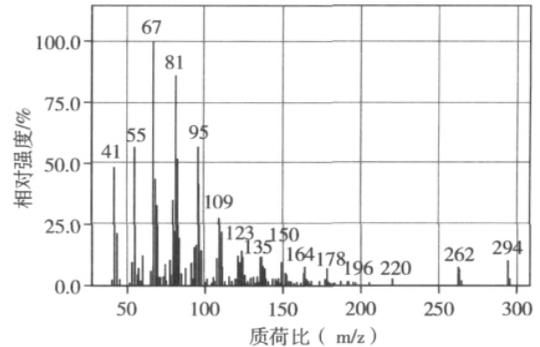


图2 大豆油中反式亚油酸甲酯质谱图

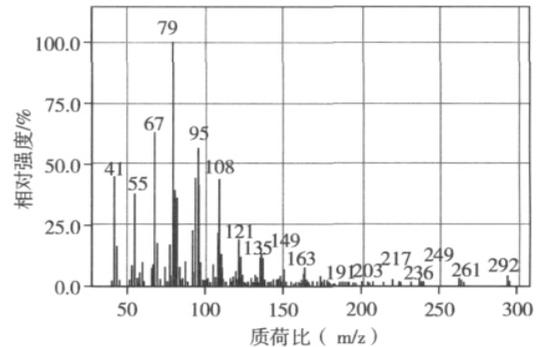


图3 大豆油中反式亚麻酸甲酯质谱图

2.3 反式脂肪酸的定量

脂肪酸同系物的响应值相近,样品中各个组分全部出峰并分离完全,采用面积归一化法计算各反式脂肪酸的相对含量来表示其含量。

2.4 重复性试验及加标回收试验

取 100 mg 大豆油,按 1.3 方法,进行 5 次的重复试验,考察其中的反式亚油酸和反式亚麻酸测定的精密度,结果见表 1。

表1 样品大豆油中反式亚油酸和反式亚麻酸精密度实验 %

大豆油	测定次数	测定质量百分比	平均质量百分比	相对偏差
反式亚油酸	1	0.81	0.85	8.11
	2	0.89		
	3	0.78		
	4	0.82		
	5	0.95		

大豆油	测定次数	测定质量百分比	平均质量百分比	相对偏差 %
反式亚麻酸	1	2.03	2.20	7.54
	2	2.16		
	3	2.43		
	4	2.07		
	5	2.30		

取 100 mg 大豆油 按 1.3 方法 对其中的反式亚油酸、反式亚麻酸进行加标回收试验 结果见表 2。

大豆油	平均质量百分比	加标质量百分比	测定质量百分比	回收率
反式亚油酸	0.85	1.0	1.79	94.0
	0.85	2.0	2.68	91.5
反式亚麻酸	2.20	1.0	3.14	94.0
	2.20	2.0	4.17	98.5

结果显示 测定的相对偏差均小于 8.5% ,加标回收率在 91.5% ~98.5% 之间 测定其反式脂肪酸含量的精确度达到较高的要求 该方法的重现性较好 准确度符合要求。

2.5 方法验证

准确称取 98.0 mg 新鲜的特级初榨橄榄油(确认不含反式亚油酸或反式亚麻酸) ,准确加入标准物质反式亚油酸和反式亚麻酸各 1.0 mg 组成含反式亚油酸和反式亚麻酸各 1.0% 的标准油样品。按 1.3 方法 进行 5 次的重复试验 其中的反式亚油酸和反式亚麻酸的测定结果见表 3。

标准油样品	测定次数	测定质量百分比/%	平均质量百分比/%	标准偏差
反式亚油酸	1	0.95	0.95	0.078
	2	0.92		
	3	1.08		
	4	0.87		
	5	0.95		
反式亚麻酸	1	0.92	0.96	0.048
	2	0.90		
	3	1.02		
	4	0.98		
	5	0.97		

采用 t 检验法 对该法的可靠性进行检验: 反式亚油酸和反式亚麻酸的计算 t 值分别为 1.43 和 1.86 据自由度为 4 置信度为 95% 时 查 t 值表 t 值为 2.78 则计算 t 值小于查表 t 值 说明采用该方法

测定的平均值与真值之间无显著差异 ,可信任用该法得到的数据。

2.6 样品测定

六种常见食用植物油中反式脂肪酸的含量见表 4。

反式脂肪酸	大豆油	花生油	芝麻油	橄榄油	茶籽油	菜籽油
反式脂肪总百分含量	3.09	0.15	1.20	0.19	0.04	2.25
t - C16:1	-	0.04	0.03	0.19	0.04	0.04
t - C18:1	0.04	-	0.21	-	-	0.12
t - C18:2	0.85	0.07	0.69	-	-	0.62
t - C18:3	2.20	0.04	0.27	-	-	1.47

在所检测的样品中大豆油和菜籽油的反式脂肪酸含量较高 其次是芝麻油、花生油、橄榄油和茶籽油。而大豆油和菜籽油的反式脂肪酸以 t - C18: 2 和 t - C18: 3 为主 占反式脂肪酸总量的 90% 以上; 橄榄油和茶籽油中的微量反式脂肪酸主要是 t - C16: 1。上述检测结果与文献^[1 7-8] 检测方法得到的结果基本一致。

3 结论

采用气相色谱-质谱法测定食用油中反式脂肪酸 前处理简单 不需用标准品 反式油酸测定的相对偏差均小于 8.5% ,加标回收率在 91.5% ~ 98.5% 之间 该方法的精密度较高 准确度较好 能满足实际样品检测的要求。

参考文献:

- [1]宋立华,李云飞,汤楠.食品中反式脂肪酸的分析方法研究进展[J].上海交通大学学报(农业科学版).2007 25(2):80-85.
- [2]蔡妙颜,孙凤玲,袁向华.食用油脂中的反式脂肪酸[J].粮油加工与食品机械 2004 (11):51-53.
- [3]武丽荣.反式脂肪酸的产生及降低措施[J].中国油脂 2005 30(3):42-44.
- [4]SN/T 1945-2007.食品中反式脂肪酸含量的测定方法 毛细管气相色谱法[S].
- [5]GB/T 22507-2008/ISO 15304:2002.动植物油脂 植物油中反式脂肪酸异构体含量测定 气相色谱法[S].
- [6]Determination of cis- and trans- Fatty Acids in Hydrogenated and Refined, Oiosand Fats by Capillary GLC [S]. AOCS Official Method Ce 1f-96. 2001 .
- [7]宋志华,单良,王兴国.毛细管气相色谱法测定精炼和氢化大豆油中的反式脂肪酸[J].中国油脂 2006 31(12):37-39.
- [8]韩军花,洪水宏之,杨月欣,等.动植物油脂中反式脂肪酸测定方法的建立[J].营养学报 2008 30(3):303-306.
- [9]韩丽,黄杰,倪昕路,等.食品及油脂中反式脂肪酸含量定性定量分析方法[J].中国卫生检验杂志 2007 17(7):1155-1157.
- [10]袁慧君,傅红,烧平凡,等.反式脂肪酸红外光谱和气相色谱分析[J].粮食与油脂 2007 30(2):40-42.