

SPME-GC/MS测定异味食盐中脂肪酸组成

董榕贵*, 杨树江#, 于以竹

贵州省检测技术研究应用中心, 贵州 贵阳

收稿日期: 2022年7月11日; 录用日期: 2022年7月29日; 发布日期: 2022年8月24日

摘要

建立一种SPME结合GC/MS测定异味食盐中脂肪酸组成的方法, 样品用0.2%磷酸酸化, 固相微萃取纤维头萃取, VF-WaxMS色谱柱分离, 全扫描(Scan)方式扫描, 经过NIST2.2谱库定性, 面积归一化法定量。在异味食盐中共检出27种脂肪酸, 其中12种脂肪酸为短链脂肪酸, 含量最高为异戊酸, 达49.64%, 15种脂肪酸为中长链脂肪酸, 含量较低均在5%以下, 结果表明, 该方法操作简便, 灵敏度高, 适用于异味食盐的快速鉴别及其脂肪酸成分的测定。

关键词

异味食盐, 气相色谱 - 串联质谱, 固相微萃取, 脂肪酸

Determination of Fatty Acid Composition in Odorous Table Salt by SPME-GC/MS

Ronggui Dong*, Shujiang Yang#, Yizhu Yu

Guizhou Testing Technology Research and Application Center, Guiyang Guizhou

Received: Jul. 11th, 2022; accepted: Jul. 29th, 2022; published: Aug. 24th, 2022

Abstract

A method by SPME combined with GC/MS was established to determine the composition of fatty acids in odorous salt. The samples were acidified with 0.2% phosphoric acid, extracted by solid-phase microextraction fiber head, separated by VF-WaxMs chromatographic column and scanned in full scan mode. Through NIST2.2 library qualitative analysis and quantitative analysis by area normalization method, 27 kinds of fatty acids were detected in odorous salt, among which 12 kinds of

*第一作者。

#通讯作者。

fatty acids were short-chain fatty acids and 15 kinds of fatty acids were MCL-fatty acids. In SCFA, the highest content was isovaleric acid, as high as 49.64% and MCL-fatty acids has lower content, which was under 5%. The results showed that this method was simple, sensitive and suitable for the rapid identification of odorous salt and the determination of fatty acid components.

Keywords

Odorous Table Salt, GC/MS, SPME, Fatty Acid

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

2017年4月,部分地区发现由河南省平顶山神鹰盐业公司等企业生产的食盐存在异味问题,当加热或手搓后,会散发出浓烈的臭味,经中国检验检疫科学研究院检验分析,产生异味的主要原因是食盐中含有乙酸、丙酸、异丁酸、丁酸、异戊酸、戊酸、2-乙基丁酸、2-甲基戊酸、3-甲基戊酸、4-甲基戊酸、己酸、2-甲基己酸等12种脂肪酸。

井矿盐在形成时期,盐矿层会残留少量有机物,由于工艺缺陷,在制作过程中,未能将其去除,导致成品盐含有少量脂肪酸,散发出异臭味。目前,去除异臭味的方法有絮凝法、气脱法、吸附法、化学法[1]等。短链脂肪酸一般沸点较低,具有挥发性,本应该在蒸发制盐过程去除,但在蒸发工艺上使用真空蒸发制盐,降低了工作温度,远达不到有机酸的沸点,导致不能完全去除有机酸,再加上在除去 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的工艺中添加了碱,使得井矿盐中的有机酸与碱中金属阳离子形成有机盐的形式,有机盐沸点高不具挥发性,最终导致生产的成品食盐中含有一定量以盐形式存在的有机酸物质。由于有机酸盐沸点高不具挥发性,在对成品盐进行感官指标评价时,一般为无异味,即合格,但一些市民在烹饪时添加食盐或者用手揉搓食盐后会明显闻到异臭味(臭脚味),这是因为烹饪时食盐中的有机盐成分受热分解成有机酸形式,或者和食物中的酸性物质反应,将食盐中的有机酸盐还原成有机酸形式,受热即挥发出来,所以闻到异臭;用手揉搓食盐后明显闻到异臭味,这是由于人手拥有丰富的汗腺,汗液中含有有机酸物质,食盐中的有机盐和汗液中的有机酸反应,将食盐中的有机酸盐还原成有机酸形式,加上揉搓动作使温度上升,使得异臭散发出来。

研究表明,短链脂肪酸是人体肠道中的细菌在消化纤维时所释放的物质,这些物质具有调节肠道pH,稳定肠道环境;为结肠细胞提供能量,保持肠壁完整性;降低胆固醇,减少脂肪储存以及抗炎症作用[2]等,且检出的12种短链脂肪酸均已列入GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》[3],可作为食品添加剂使用,但这12种短链脂肪酸所产生的异味,不符合GB 2721-2015《食品安全国家标准 食用盐》[4]和GB/T 5461-2016《国家标准 食用盐》[5]等标准中的感官要求。短链脂肪酸虽有益于人体健康,但本研究在异味食盐中还检出了15种中长链脂肪酸,其中苯甲酸钠作为常用的防腐剂,人们长期食用会引起慢性苯中毒[6],其他长链脂肪酸的毒理尚未明确,加上消费者对食盐相关知识缺乏,容易造成恐慌,所以异味食盐应当消除。

食品中脂肪酸的测定方法主要有气相色谱法[7][8],气相色谱-串联质谱法[9][10],液相色谱法[11],液相色谱-串联质谱法[12]等,冯峰等利用顶空进样-气相色谱-质谱技术检测出井矿盐中18种脂肪酸

成分[13],但是静态顶空进样需要大体积气体进样,导致挥发性目标物的初始展宽过大,最终影响分离效能,灵敏度降低,且样品蒸汽中大量的水分对色谱柱的损耗较大,缩短了色谱柱的寿命。固相微萃取(SPME)是1989年加拿大科学家提出,近几年发展起来的一种集采样,萃取,浓缩,进样于一体的前处理技术,具有快速,简便,无溶剂,选择性好,灵敏度高等特点,广泛应用于医学、环境、食品等领域[14][15]。本研究利用顶空-固相微萃取结合气相色谱-串联质谱技术,建立一种快速检测异味食盐中的脂肪酸的方法,便于快速鉴别异味食盐。

2. 材料和方法

2.1. 仪器与设备

Agilent7890B/5977A型气相色谱-串联质谱仪(美国安捷伦公司),电子天平(LT2002,常熟市天量仪器公司),SPME操作平台(美国色谱科公司),Milli-Q纯水机(美国密理博公司),SPME进样手柄(美国色谱科公司)。

2.2. 材料与试剂

试验用水符合《分析实验室用水规格和试验方法》(GB/T 6682-2008)[16]要求。

磷酸(优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),氯化钠(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),50/30UM DVB/CAR on PDMS萃取头(美国色谱科公司),样品为抽检不合格食盐。

2.3. 实验方法

2.3.1. 样品前处理

称取10g食盐于20mL顶空瓶中,加入200 μ L 0.2%磷酸溶液,密封,混匀,于60 $^{\circ}$ C平衡30min,将预先在250 $^{\circ}$ C活化30min的萃取纤维头伸入待检样品中,萃取40min后供气相色谱质谱联用仪测定;同时进行空白试验。

2.3.2. 仪器条件

色谱柱:VF-WaxMS(60m \times 0.25mm \times 0.25 μ m),进样口温度:250 $^{\circ}$ C,不分流进样;传输线温度:240 $^{\circ}$ C,柱温升温程序:起始50 $^{\circ}$ C,保持5min,以4 $^{\circ}$ C/min升至160 $^{\circ}$ C,保持5min,以5 $^{\circ}$ C/min升至240 $^{\circ}$ C,保持40min。载气:高纯氦气,流速1.0mL/min。

EI离子源:温度250 $^{\circ}$ C,电子轰击能量70eV;四极杆温度150 $^{\circ}$ C;扫描方式:全扫描,质量范围30~350m/z。

3. 结果分析

3.1. 定性与定量

采用安捷伦Masshunter未知物分析软件,结合NIST2020谱库,通过质荷比,离子丰度比定性,面积归一化定量,样品重复测定3次,结果取平均值。

3.2. 方法条件优化

3.2.1. 仪器条件优化

脂肪酸极性较大,选用VF-WaxMS聚乙二醇色谱柱,该色谱柱流失低,背景小,适合用于衡量物质的检测;以分离度和分析周期为考察因素对柱温升温程序进行优化,最终确定升温程序,详见3.2.2;27种脂肪酸色谱图如图1所示。

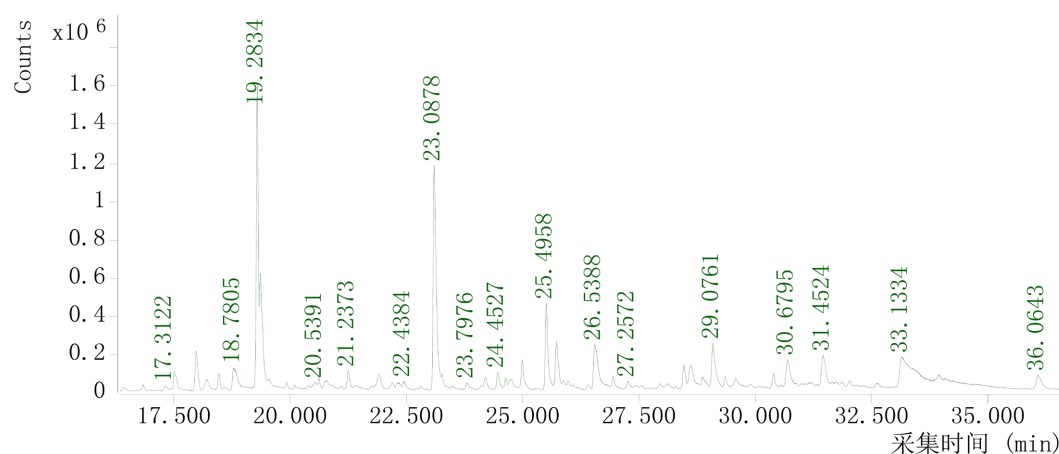


Figure 1. Total ion current diagram of 27 fatty acids

图 1. 27 种脂肪酸总离子流图

3.2.2. 前处理条件优化

食盐中含有丰富的金属阳离子，脂肪酸主要以盐形式存在，沸点较高，不易挥发，脂肪酸属弱酸，降低食盐的 pH 值即可将脂肪酸游离出来。为了避免加入的酸对检测造成干扰，加入的酸应具有较高的沸点，故本研究采用沸点较高的磷酸，同时考虑到食盐中脂肪酸含量较低，且较高浓度的磷酸和氯化钠在加热条件下会生成氯化氢气体，对色谱系统造成损坏，则使用 0.2% 体积分数的磷酸溶液做 pH 调节液。

3.3. 样品检测

对 3 批次市场抽检感官不合格的食盐样品和 1 批次抽检合格的食盐样品进行检测，在感官不合格的食盐中共检出了 27 种有机酸成分，如表 1 所示。抽检合格的食盐中没有检出有机酸。

Table 1. Content of 27 organic acids

表 1. 27 种有机酸含量

序号	名称	百分含量%	序号	名称	百分含量%
1	乙酸	4.31	15	3-甲基己酸	0.40
2	丙酸	0.35	16	2-乙基己酸	1.04
3	异丁酸	0.36	17	庚酸	1.73
4	三甲基乙酸	4.38	18	环戊甲酸	0.97
5	丁酸	1.06	19	3,3-,二甲基庚酸	1.40
6	异戊酸	49.64	20	2-庚烯酸	0.46
7	2,2-二甲基丁酸	0.41	21	新癸酸	0.13
8	正戊酸	2.43	22	辛酸	1.65
9	4-甲基戊酸	1.25	23	环己甲酸	1.48
10	2-甲基戊酸	3.26	24	壬酸	4.37
11	3-甲基戊酸	8.88	25	环己烷基乙酸	0.05
12	己酸	2.65	26	苯甲酸	0.21
13	2,3-二甲基戊酸	5.84	27	苯丙酸	0.23
14	2-甲基己酸	1.06			

由表 1 可以看出, 27 种有机酸中, 12 种为短链脂肪酸, 15 种为中长链脂肪酸, 从成分的百分含量可以看出, 气味的主要成分是异戊酸, 含量占 49.64%, 异戊酸是一种无色黏稠液体, 有刺激性酸败气味, 随着碳链增加, 有机酸挥发性降低, 所以判断异臭味来自于食盐中的短链脂肪酸。

4. 结论

本研究利用顶空-固相微萃取结合气相色谱-串联质谱技术, 建立一种快速检测异味食盐中脂肪酸的组成的方法, 该方法操作简单, 分析周期短, 灵敏度高, 适用于食盐中异味物质成分的快速检测以及异味食盐的鉴别, 为其他异味食品鉴别提供技术参考。

基金项目

贵州科学院青年基金(黔科院 J 合字[2021] 33 号); 中央引导地方科技发展资金项目, 贵州省农业生态特色产业检验检测大数据平台研发与应用, 黔科中引地[2021] 4026; 科研机构创新能力建设专项资金项目, 特殊医学用途配方食品技术研发创新平台建设, 黔科合服企[2019] 4001。

参考文献

- [1] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [2] 牛倩倩, 许馨, 曾雪莹, 钟海雁, 徐友志. 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[J]. 食品与机械, 2021, 37(7): 51-56+93.
- [3] 高永平, 马艳梅, 李娜. 高效液相色谱-质谱法分析新疆和田玫瑰花粉中脂肪酸[J]. 分析科学学报, 2018, 34(3): 437-441.
- [4] 冯峰, 范广宇, 刘通, 张峰. 顶空进样-气相色谱-质谱法测定井矿盐中的短链脂肪酸[J]. 分析化学, 2019, 47(2): 244-248.
- [5] 王锡昌, 陈俊卿. 固相微萃取技术及其应用[J]. 上海水产大学学报, 2004, 13(4): 348-352.
- [6] 傅若农. 固相微萃取(SPME)近几年的发展[J]. 分析实验室, 2015, 34(5): 602-620
- [7] 彭赛军. 井矿盐芒硝型卤水生产天然绿色食用盐工艺[J]. 中国井矿盐, 2019, 50(4): 1-3.
- [8] 梁家琪, 刘恒旭, 阳金鑫, 杨椅, 邓旭辉, 谭明健, 罗炯. 运动与肠道菌健康效益的关系[J]. 中国组织工程研究, 2023, 27(8): 1292-1299.
- [9] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S]. 北京: 中国质检出版社, 2014.
- [10] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 2721-2015 食品安全国家标准 食用盐[S]. 北京: 中国质检出版社, 2015.
- [11] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 5461-2016 食用盐[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [12] 刘天意. 食品防腐剂苯甲酸钠的作用机理、毒性及其检测方法综述[J]. 现代食品, 2020(7): 32-34.
- [13] 温恺嘉, 梁北梅, 李咏华, 林元亨, 唐顺之, 许文东. 气相色谱外标法测定蛋黄卵磷脂(供注射用)中 7 种脂肪酸含量[J]. 中国油脂, 2022, 47(1): 143-146+152.
- [14] 王小花, 黄韡, 郭铤, 苏阿龙. 气相色谱法测定和比较 5 种植物油中的脂肪酸组成[J]. 甘肃科技, 2021, 37(9): 60-62.
- [15] 杨标斌, 吴华媛. 气相色谱质谱联用仪测定芝麻油中脂肪酸组成的方法研究[J]. 江西化工, 2020, 36(5):98-104.
- [16] 田春霞, 王远远, 吴苏妙, 朱炳祺, 金绍强. 气相色谱-质谱联用法测定婴幼儿奶粉中 37 种脂肪酸和 12 种反式脂肪酸[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(6): 669-675.