

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240402004

气相色谱法测定婴幼儿配方乳粉中的 1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯

王胜杰, 侯超, 黄雨晴, 赵鑫舟, 施敬文*

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 200233).

摘要: **目的** 建立气相色谱法测定婴幼儿配方乳粉中 1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯(1,3-dioleoyl-2-palmitoyl-glycerol, OPO)的方法。**方法** 样品通过碱式水解处理, 提取脂肪后, 采用甘油三酯专用气相色谱柱进行分离, 并使用氢火焰离子化检测器进行检测, 结果采用外标法定量。**结果** OPO 在 0.02~1.00 mg/mL 质量浓度范围内具有良好的线性关系, 相关系数(r^2)为 0.999。检出限与定量限分别为 0.119 g/100 g 和 0.664 g/100 g, 回收率为 99.1%~100.1%, 相对标准偏差小于 5%。应用此方法对我国市售的 36 批次 OPO 强化婴幼儿配方乳粉进行检测, OPO 含量为 2.39~4.89 g/100 g, 占标签标示值的 60.7%~102.1%。这主要因为本方法检测的是 OPO 含量, 而标签标示的是碳数为 C52 的甘油三酯的量。**结论** 该方法成功实现了 OPO 与其他碳数为 C52、饱和度不同的甘油三酯的气相色谱法基线分离, 可对 OPO 单体进行精确的定性和定量分析, 适用于婴幼儿配方乳粉中 OPO 的检测。

关键词: 1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯; 配方乳粉; 气相色谱法

Determination of 1,3-dioleic-2-palmitate triglyceride in infant formula milk powder by gas chromatography

WANG Sheng-Jie, HOU Chao, HUANG Yu-Qing, ZHAO Xiao-Zhou, SHI Jing-Wen*

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of 1,3-dioleic-2-palmitate triglyceride (OPO) in infant formula milk powder by gas chromatography. **Methods** The samples were treated by alkaline hydrolysis, the fat was extracted, the triglyceride was separated by gas chromatography column, and the hydrogen flame ionization detector was used for detection. The results were quantified by external standard method. **Results** OPO had a good linear relationship in the mass concentration range of 0.02~1.00 mg/mL, and the correlation coefficient (r^2) was 0.999. The limits of detection and quantification were 0.119 g/100 g and 0.664 g/100 g, respectively. The recoveries were 99.1%~100.1%, and the relative standard deviations were less than 5%. This method was used to detect 36 batches of OPO-fortified infant formula powder sold in China, and the OPO content was 2.39~4.89 g/100 g, accounting for 60.7%~102.1% of the labeled value. This was mainly because this method detects the OPO content,

基金项目: 上海市质量监督检验技术研究院自立项目(QMX-2023-1-SP)

Fund: Supported by the Self-supporting Projects of Shanghai Institute of Quality Inspection and Technology Research (QMX-2023-1-SP)

*通信作者: 施敬文, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。E-mail: shijw@sqi.org.cn

*Corresponding author: SHI Jing-Wen, Master, Senior Engineer, Shanghai Quality Inspection Institute No.381, Cangwu Road, Xuhui District, Shanghai 200233, China. E-mail: shijw@sqi.org.cn

while the label indicated the amount of triglycerides with a carbon number of C52. **Conclusion** The method successfully realizes the separation of OPO from other triglycerides with carbon number of C52 and different saturation by gas chromatography, and can be used for the accurate qualitative and quantitative analysis of OPO monomer, which is suitable for the detection of OPO in infant formula milk powder.

KEY WORDS: 1,3-dioleic-2-palmitate triglyceride; formula milk powder; gas chromatography

0 引言

1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯(1,3-dioleoyl-2-palmitoyl-glycerol, OPO)是一种具有特殊脂肪酸组成的甘油三酯,因具有与母乳脂肪结构相似的 U-S-U 结构(其中 U 代表不饱和脂肪酸, S 代表饱和脂肪酸),使其成为一种新资源食品并被广泛添加到婴幼儿配方食品中^[1]。相关研究表明,相较于添加其他普通植物油的婴幼儿配方乳粉,添加 OPO 的乳粉不单单是微观上更接近母乳甘油三酯组成,且在婴幼儿胃肠消化时,脂肪分子结构发生改变不易形成钙皂^[2]。这有助于避免乳粉中钙质皂化引起的便秘以及营养元素钙的流失^[3],减少肠道不通畅以及预防便秘的发生几率。此外,还能够促进婴幼儿胃肠道消化吸收更多的脂肪酸、钙等营养物质,促进骨骼强化及肠胃成熟^[4],确保婴幼儿充分吸收乳粉中营养物质,提供足够能量,避免上火^[5-7]。

2008 年 5 月 26 日,中华人民共和国卫生部发布公告(2008 年第 13 号)^[8],批准了 OPO 作为营养强化剂在婴儿配方食品、较大婴儿和幼儿配方食品中使用,并于 2010 年 1 月 4 日中华人民共和国卫生部发布的第 1 号公告中明确了 OPO 的使用范围及使用量^[9]。2012 年 GB 14880—2012《食品安全国家标准 食品营养强化剂使用标准》进一步规范其允许添加量为 24~96 g/kg,要求以 OPO 纯品计,2015 年发布的 GB 30604—2015《食品安全国家标准 食品营养强化剂 1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯》规定了食品营养强化剂中 OPO 的检测方法。

随着 OPO 功能的不断研究,相应的法律法规和相关标准的健全,国内外很多婴幼儿配方乳粉企业陆续在其产品中加入 OPO。但是迄今为止,国家尚未出台婴幼儿配方乳粉中 OPO 的检测标准方法。常用的检测方法主要有:薄层色谱分离与气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱法、气相色谱-质谱法和银离子交换柱液相色谱法等。GB 30604—2015 为气相色谱法,此标准附录方法为检测油脂的方法,不适用于检测婴儿配方食品,因此多数研究以此附录方法为基础,添加提取脂肪步骤,检测乳粉中 OPO 含量^[10-11]。然而,此类方法只能将同时出峰的多个碳分子数之和为 52 的甘油三酯合并计算,最终以 C52 计,无法对 OPO 单体准确定量。尚东洋等^[12]还探究了使用气相色谱-质谱法检测乳粉中 OPO 含量,但同样使用的 DB-1HT 气相

色谱柱,也没有实现 OPO 与其他碳分子数为 52 的甘油三酯的分离。相对于气相色谱法,液相色谱法文献报道的更多,其中高效液相色谱-蒸发光散射检测法、液相色谱-串联质谱法可以在一定程度上实现二者的分离,但分离效果不佳或者保留时间较长^[13-15]。许多研究表明银离子色谱柱对于同分异构体的分离效果最好,被广泛应用于分离甘油三酯(triacylglycerol, TAG)同分异构体^[16-18]。众多研究对银离子色谱法进行了各种优化^[16-20],初步实现了 OPO 与其他碳分子数为 52 的 TAG 的分离,尤其是 1,2-二油酸-3-棕榈酸甘油三酯(1,2-dioleoyl-3-palmitoyl-glycerol, OOP)和 OPO 的基线分离。戴嵘德等^[21]通过氨基固相萃取柱净化提取脂肪,使用银离子色谱柱进行分离,以一定比例的乙腈-正己烷为流动相洗脱,蒸发光散射检测器检测,实现了 OPO 与其同分异构体 OOP 的基线分离。虽然以上液相色谱方法中的加标回收率均较高,但都使用了银离子色谱柱,该色谱柱稳定性差,使用率低且寿命短,大部分研究前处理过程复杂,对仪器灵敏度要求苛刻,测定时间较长^[22-23],不适用于大批量乳粉中 OPO 的分离测定。

本研究拟通过优化配方乳粉样品中脂肪提取关键参数^[24-26]和气相色谱法检测条件^[27-29],分离乳粉中不同饱和度和碳分子数的多种甘油三酯,实现 OPO 与其他不同饱和度的 C52 甘油三酯的分离,解决现有气相色谱法不能检测配方乳粉 OPO 单体含量的问题^[30],为配方乳粉中 OPO 单体准确定量提供一种简单高效的气相色谱方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

乳粉样品来源:各大乳粉品牌线上官方旗舰店。

正己烷、乙腈(色谱纯,美国 Sigma 公司);无水乙醇(色谱纯,美国 ACS 色谱试剂公司);95%乙醇(色谱纯,美国赛默飞世尔科技有限公司);氨水、乙醚、石油醚、刚果红溶液、盐酸、碘、碘化钾(分析纯)、淀粉酶(酶活力 ≥ 1.5 U/mg)(国药集团化学试剂有限公司);OPO 标准品(纯度 $\geq 99\%$,加拿大 Larodan 公司)。

1.2 仪器与设备

Agilent7890N 气相色谱仪(氢火焰离子化检测器,美国 Agilent 公司);Centrifuge 5804 高速离心机(德国

Eppendorf 公司); D-91126 多管涡旋振荡器(德国 Heidolph 公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司); MSZO4S/Z 型电子天平(感量为 0.0001 g, 瑞士 Mettler Toledo 公司); RTX-65TG 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.1 μm, 美国 RESTEK 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准工作曲线制备

OPO 标准储备液: 准确称取 OPO 标准品各 10 mg 于 10.0 mL 的容量瓶中, 用正己烷溶解, 并定容至刻度, 即得质量浓度为 1.00 mg/mL 的标准溶液, 冰箱-18℃保存, 有效期 12 个月。

标准工作溶液: 依次移取 0、20、50、200、500、1000 μL 的 OPO 标准储备液, 用正己烷定容至 1 mL, 混匀, 冰箱冷藏保存, 有效期 1 个月。

1.3.2 气相色谱工作条件

RTX-65TG 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.1 μm); 载气: 氮气, 纯度不低于 99.999%; 流速: 1.2 mL/min; 进样口温度: 350℃; 进样方式: 分流, 分流比 50:1; 进样量: 1 μL; 程序升温: 200℃保持 1min, 以 20℃/min 升温至 360℃, 然后以 1℃/min 升温至 365℃, 保持 2 min。

1.3.3 样品处理方法

本研究参考 GB 5009.6—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》第三法碱水解法对婴幼儿配方乳粉中提取脂肪的试剂、器皿和操作步骤进行适当优化, 减少试剂使用量, 以期在最大程度上将 OPO 提取完全且减少杂质对气相色谱分析的干扰。优化后具体操作步骤简述如下:

准确称取 0.4 g 样品(精确至 0.0001 g)置于 50 mL 离心管中, 加入 5 mL 约 65℃的纯水, 涡旋 2 min, 使样品充分溶解, 冷却至室温。加入 2.0 mL 氨水, 盖塞后混匀, 再放入 65℃水浴中加热 30 min。加入 5 mL 无水乙醇, 涡旋混匀后加入 10 mL 乙醚, 涡旋 2 min 后加入 10 mL 石油醚, 振荡 3 min。4000 r/min 离心 2 min, 完全分层后, 取上层有机相溶液于 100 mL 鸡心瓶中; 再于下层水相溶液中加入 10 mL 乙醚重复萃取 2 次, 合并上层有机相溶液于上述鸡心瓶中。将合并后的有机相溶液在 40℃下旋转蒸发浓缩至近干, 加入约 6 mL 正己烷, 充分混匀, 转移至 10 mL 容量瓶中, 正己烷定容至 10 mL 刻度。取 1 mL 定容后溶液使用孔径 0.22 μm 滤膜过滤至进样小瓶, 此为试样待测液。

1.4 试样溶液结果计算的测定

分别将试样测定液注入到气相色谱仪中, 由试样中 OPO 的峰面积进行定量计算, 从标准曲线中得出试样测定液中 OPO 的含量。试样中 OPO 含量的计算按公式(1)如下:

$$X = \frac{C \times V}{m} \times 100 \quad (1)$$

式(1)中: X —试样中 OPO 的含量, mg/100 g; C —从标准曲线中得出的 OPO 的质量浓度, mg/mL; V —试样溶液的体积,

mL; m —试样质量, g; 100—换算系数。

1.5 数据处理

实验重复 3 次测定, 采用气相色谱仪配套的分析软件 Agilent Open Lab CDS ChemStation C.01.07 进行数据采集, Mass Hunter B 12.0.893.1 软件分析采用, Microsoft Office Excel 2019 进行数据统计和分析, 采用 Origin 9.1 进行软件作图。

2 结果与分析

2.1 脂肪提取条件优化

GB 5009.6—2016 第三法碱水解法中, 对于婴幼儿配方食品, 称样量为 1 g, 但是此方法使用试剂量较大, 浪费物料, 容易造成环境污染。本次研究对奶粉称样量进行优化, 并在此基础上对前处理中所使用的试剂量进行优化, 找到在最大程度上代表原样品脂肪含量的情况下, 能使用的最少的奶粉称样量以及前处理试剂量。

首先, 本次研究通过梯度增加奶粉称样量, 并完全按照 GB 5009.6—2016 第三法碱水解法进行前处理。取 10 组乳粉样品, 每组样品分 3 管做平行实验。称样量分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 g, 按 GB 5009.6—2016 进行后续步骤(各试剂使用量不变), 测定脂肪含量值。结果如图 1 所示, 在不同的奶粉称样量下, 使用 GB 5009.6—2016 第三法碱水解法提取出的脂肪含量区间在 20.5~21.3 g/100 g。当奶粉称样量小于 0.3 g 时, 平行 3 次的结果较 0.3~1.0 g 之间的波动更大, 本研究推断最可能原因是 0.1~0.2 g 取样量过小, 所取样品不能完全均匀的体现样品真实数值。在称样量达到 0.4 g 及以上时, 提取的脂肪含量维持在 21.0~21.3 g/100 g, 且组间波动较小。以上实验数据表明, 可以部分减少奶粉称样量至 0.4 g, 而这一变化对脂肪数据产生的影响较小。

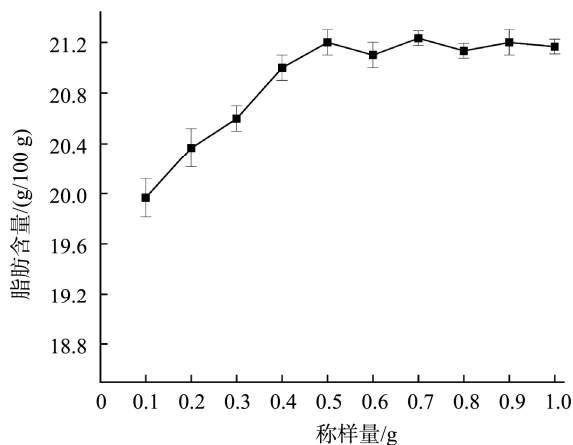


图1 不同称样量下GB 5009.6—2016测得乳粉样品中脂肪含量
Fig.1 Fat content of milk powder samples determined by GB 5009.6—2016 under different weights

然后,基于以上梯度的奶粉称样量,将 GB 5009.6—2016 前处理方法中使用的所有试剂量等比例减少,以期找到在最大程度上能代表原样品脂肪含量的试剂使用量。取 10 组乳粉样品,每组样品分 3 管做平行实验。称样量分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 g,按 GB 5009.6—2016 进行后续步骤(前处理试剂量按称样量等比例减少),测定脂肪含量值。结果如图 2 所示,当称样量小于 0.4 g 时,脂肪含量随称样量的增加而增加,且幅度较大。然而当称样量大于 0.4 g,脂肪含量趋于稳定。根据本研究的实验现象推断,上述结果的主要原因可能是氨水添加量等比例减少,在加热过程中挥发,这导致碱水解未能充分破坏乳粉基质,因而未能将脂肪完全提取出来,导致低称样量的结果偏低。改进措施为提高实验过程中氨水的添加量,使其完全水解。改进后实验结果如图 3 所示,单纯提高氨水添加量在一定程度上提高了低称样量的脂肪含量值。然而,还是存在检测值偏差较大的问题,即在 0.1 g 称样量下,平行实验测试结果差值大于 0.3 g/100 g,不满足 GB 5009.6—2016 中对于方法精密度的要求。当称样量增加到 0.4 g 以上时,两次独立测试结果都小于 0.3 g/100 g,满足精密度的要求。

依据上述结果,设计如下实验过程:取 10 组不同品牌乳粉样品,各称取 0.4 g 两份,一份按 GB 5009.6—2016 进行后续步骤,另一份取用和 GB 5009.6—2016 等量氨水,其他试剂使用量为 GB 5009.6—2016 的一半,分别测其脂肪含量值,平行重复 3 次,然后对测得脂肪含量值进行比较。结果如图 4 所示,对于不同品牌乳粉,不论其脂肪含量的高低,将前处理中使用的所有试剂减半,氨水使用量不变,提出的脂肪含量与 GB 5009.6—2016 接近,且平行 3 次结果精密度良好。上述结果表明本研究优化过的提取脂肪方法广泛适用于各种品牌乳粉,结果较为稳定。

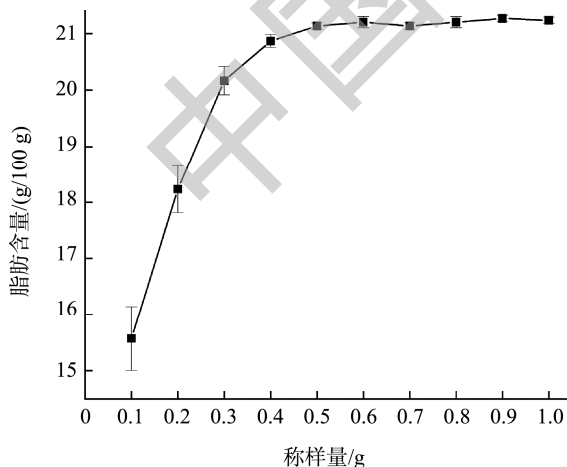


图2 试剂使用量等比例减少后不同称样量下测得乳粉样品中脂肪含量

Fig.2 Fat content in milk powder samples measured under different weights after the reagent usage was reduced in equal proportion

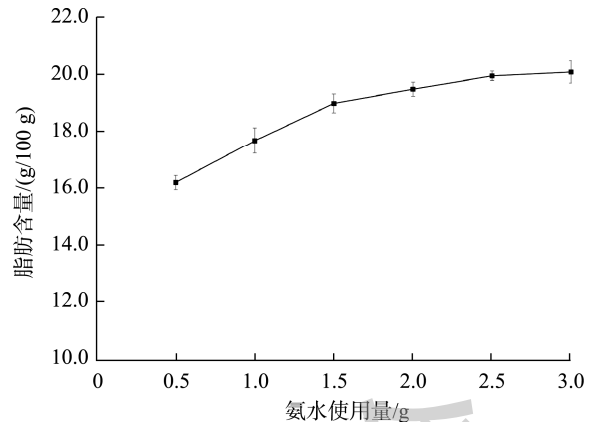


图3 奶粉低称样量(0.1 g)前处理中不同氨水使用量下测定对脂肪含量

Fig.3 Fat content measured at different ammonia water in milk powder with low sample weight (0.1 g)

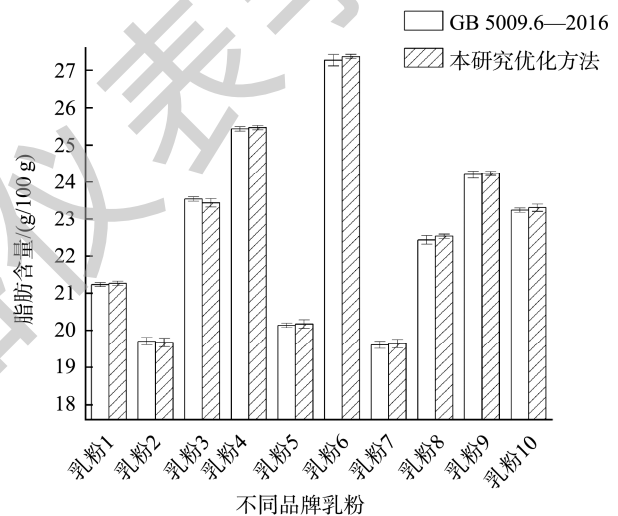


图4 GB 5009.6—2016与本研究优化方法测得不同乳粉样品中脂肪含量

Fig.4 Determination of fat content in different milk powder samples using GB 5009.6—2016 and optimization method in this study

2.2 气相色谱条件优化

2.2.1 毛细管色谱柱优化

分别采用安捷伦 DB-23 (30 m×0.25 mm, 0.1 μm)、DB-5ms (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)、DB-1HT (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)、RTX-65TG (30 m×0.25 mm, 0.1 μm)毛细管色谱柱对乳粉样品中的 OPO 进行分离。DB-23 为 50%氰丙基甲基聚硅氧烷强极性色谱柱,适用于分离脂肪酸甲酯,对顺、反-异构体具有理想的分离度,但是温度上限较低,不适于 OPO 的分离。HP-5 为 5%二苯 253 基 95%二甲基聚硅氧烷弱极性毛细管柱,是高性能通用色谱柱、应用范围广、温度上限高,但是无法有效的分离出 OPO 组分。DB-1HT 为 100%二甲基聚硅氧烷非极性耐高温色谱柱为经特殊处理

将温度上限扩展到 400°C 高温, 聚酰亚胺涂层的熔融石英管对高沸点化合物, 利用其对含 OPO 乳粉进行分析, 能在一定程度上分离 OPO 组分, 气相色谱如图 5 所示。

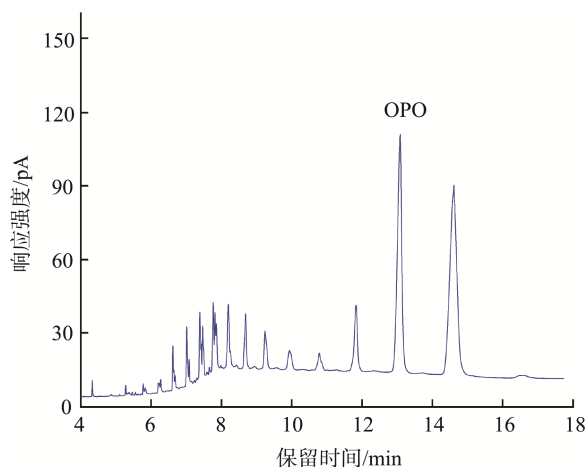


图5 DB-1HT色谱柱测得含OPO乳粉样品气相色谱图

Fig.5 Gas chromatogram of OPO containing milk powder sample measured by DB-1HT chromatography column

RTX-65TG 色谱柱是一种专用色谱柱, 对甘油三酯的分离竟有较高的特异性, 热稳定温度范围可达 370°C, 其固定相解决了甘油三酸酯按照非饱和度和碳数分离问题, 如图 6, 相较于其他耐高温色谱柱, RTX-65TG 色谱柱响应高, 基线低, 分离度高, 峰型更加美观, 适用于乳及乳制品样品 OPO 含量定性定量分析。

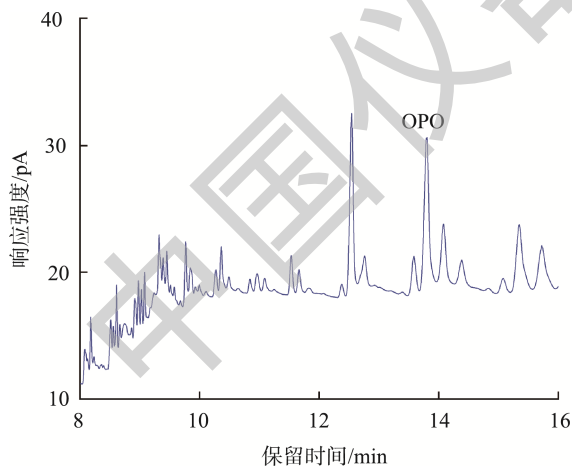


图6 RTX-65TG色谱柱测得含OPO乳粉样品气相色谱图

Fig.6 Gas chromatogram of OPO containing milk powder sample measured by RTX-65TG chromatography column

乳粉样品中甘油三酯种类众多, 其中在母乳和婴幼儿配方乳粉中有相关研究, 出现较多的有以下几种, 三棕榈酸甘油三酯(1,2,3-tripalmitoyl glycerol, PPP), 1,2-棕榈酸-3-油酸甘油三酯(1,2-palmitin-3-olein, PPO), 1,3-棕榈酸-2-油酸甘油三酯(1,3-palmitin-2-olein, POP), 1,2-亚油酸-3-棕榈

酸甘油酯(1,2-dilinoleate-3-palmitate-glycerol, LLP), 三油酸甘油三酯(1,2,3-trioleoyl-glycerol, OOO)、1-硬脂酸-2-油酸-3-亚油酸甘油酯(1-stearin-2-olein-3-linolein, SOL)、1-油酸-2-棕榈酸-3-亚油酸甘油酯(1-oleate-2-palmitate-3-linoleate-glycerol, OPL)、1-棕榈酸-2-亚油酸-3-油酸甘油酯(1-palmitate-2-linoleate-3-oleate-glycerol, PLO) 等, RTX-65TG 其固定相是根据甘油三酸酯非饱和度和碳数进行分离的色谱柱, 这种特性决定了饱和、单不饱和、和三不饱和甘油三酯以及碳原子数不是 52 个的甘油三酯不会与 OPO 色谱峰重合, 因此上述的所有甘油三酯均可以实现与 OPO 在乳粉气相色谱图中的分离。通过图 4 和图 5 的对比, 可以明显发现使用 RTX-65TG 分析的含 OPO 乳粉样品气相色谱图, 出峰数量明显多于使用 DB-1HT 的气相色谱图, 相较于 DB-1HT 气相色谱图中的 OPO 色谱峰, RTX-65TG 在相同位置出现了至少 5 个色谱峰, 证明 RTX-65TG 色谱柱可对在 DB-1HT 气相色谱图中碳原子数为 52 的甘油三酯进一步分离, 实现对乳粉中 OPO 含量的更精确定量。

2.2.2 程序升温条件优化

选择 RTX-65TG (30 m×0.25 mm, 0.1 μm) 色谱柱后, 程序升温条件的确立参考 GB 30604—2015 附录气相色谱方法, 设定升温程序为: 初始温度 300°C, 保持 3 min, 以 20°C/min 升温至 380°C, 保持 10 min。这一程序升温不能实现 OPO 与其他杂峰分离度大于 1.5, 不适用于 RTX-65TG 色谱柱对 OPO 的分离。通过降低初始温度, 梯度升温, 降低升温速率, 实现了目标峰与杂峰的分离度大于 1.5。优化后的升温程序为: 200°C 保持 1 min, 以 20°C/min 升温至 360°C, 然后以 1°C/min 升温至 365°C, 保持 2 min, 优化过的此升温程序可以较好地实现 OPO 与其他碳分子数和饱和度不同的甘油三酯的分离(图 7)。

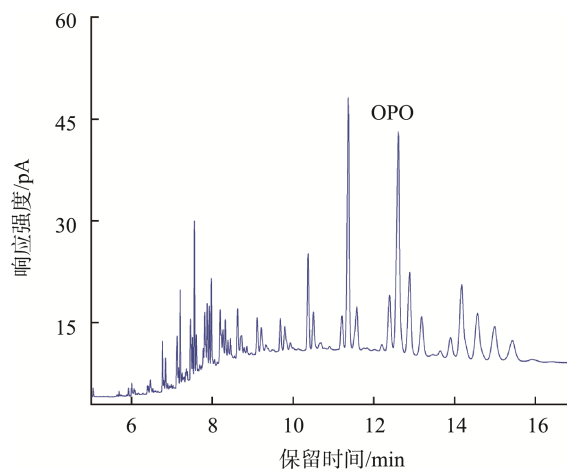


图7 程序升温条件优化RTX-65TG色谱柱测得含OPO乳粉样品气相色谱图

Fig.7 Gas chromatogram of OPO containing milk powder sample measured by RTX-65TG chromatography column under temperature programmed optimization

2.3 方法学验证

2.3.1 标准曲线方程, 检出限与定量限

将 OPO 标准溶液重复进样 3 次, 以系列浓度(X)与对应的平均峰面积(Y)绘制标准曲线, 所得线性回归方程为 $Y=229.66X+8.27$, 相关系数 $r^2=0.999$, OPO 的线性浓度范围为 0.02~1.00 mg/mL。在本研究优化过的色谱工作条件下, 对不含有 OPO 乳粉基质进行加标实验, 加标溶液在相同条件下进样 7 次, 分析色谱图得到信噪比 S/N , 分别以 3 和 10 倍信噪比确定方法平均检出限为 0.119 g/100 g, 定量限为 0.664 g/100 g。

2.3.2 回收率和精密度

在待测样品中加入一定已知浓度的标准样品, 混合均匀后, 按照相同的检验方法进行测量, 比较加入标准样品后测得值和理论含量, 两者的比值即为标样回收率。按此方法测得婴幼儿配方食品中 OPO 的回收率和精密度见表 1。OPO 的回收率均值在 99.1%~100.1%, 相对标准偏差范围为 2.08%~3.42%, 变异系数小于 10%, 各项检测性能指标均能达到符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的判定指标。

表 1 乳粉中 OPO 的加标回收率和相对标准偏差结果
Table 1 Recovery and relative standard deviation results of OPO in milk powder

加标浓度/(g/100 g)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
0.1	100.1	2.08
3.0	99.5	2.11
4.0	99.1	3.42

2.4 市售乳粉样品分析

本研究对 12 个不同品牌的各 3 个段数(0~6、6~12、12~24 月龄)共计 36 个乳粉进行实验, 分别采用文献^[10-11]中报道的优化的 GB 30604—2015 附录气相色谱方法和本研究方法进行检测。

如图 8 所示, 本研究方法中 36 批次 OPO 强化婴幼儿配方乳粉 OPO 含量为 2.39~4.89 g/100 g, 占标签标示值的 60.7%~102.1%。在一段乳粉中的检测值为 GB 30604—2015 附录方法的 34.1%~44.3%, 在二段乳粉中为 33.2%~45.2%, 三段乳粉在为 32.9%~43.6%。这主要是因为 GB 30604—2015 附录方法使用的 DB-1 HT 气相色谱柱, 测得结果为 3 个脂肪酰基中总碳数为 52 的甘油三酯的总含量, 未将 OPO 和其他 C52 甘油三酯分离开所以导致检测结果偏高。通过数据总结发现, 不同品牌乳粉间本研究方法与 GB 30604—2015 附录方法得到的 OPO 含量比值存在较大差异, 但同一品牌乳粉, 3 个段位之间该比值差异不大, 所选的 12 个产品系列中, 3 个段位之间的比值差异都小于 5%。出现以上现象的原因, 本研究认为是不同乳粉厂家选择的 OPO 原料供应商不同, 不同供应商生产 OPO 的工艺、品质控制及产品配方存在一定差异, 导致 OPO 单体在 C52

甘油三酯中所含比例不同, 同一品牌同一系列 3 个段位之间选用的 OPO 原料供应商相同, 所以该比值差异不大。这也从一定程度上反映了开发检测婴幼儿配方乳粉中检测 OPO 纯品含量而非以 C52 计的 OPO 含量方法的必要性, 避免某些厂商添加非 OPO 的 C52 甘油三酯以次充好, 使 OPO 含量虚高, 而实际对婴幼儿生长发育具有重要功能的 OPO 单体含量很低。应用此方法对我国市售的 36 批次 OPO 强化婴幼儿配方乳粉进行检测, OPO 含量为 2.39~4.89 g/100 g, 占标签标示值的 60.7%~102.1%。这主要因为本方法检测的是 OPO 含量, 而标签标示的是碳数为 C52 的甘油三酯的量。

本研究选取的 12 个品牌婴幼儿配方食品, 按 GB 30604—2015 附录气相色谱方法检测, 测得值都高于标签标示值, 按本研究法检测, 测得值只有 1 个品牌得到达到要求, 具体各系列按本研究法检测, 得到的婴幼儿配方乳粉中 OPO 含量占标示值的比例, 见图 9。

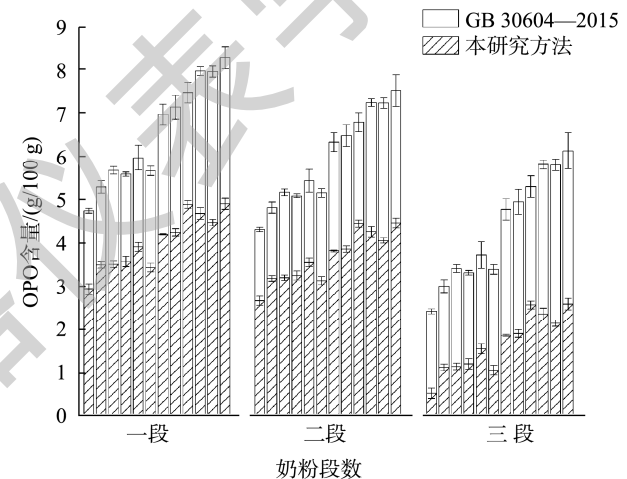


图 8 GB 30604—2015附录方法和本研究方法检测结果差异图
Fig.8 Differences in detection results between the methods in the appendix of the national standard and the methods used in this study

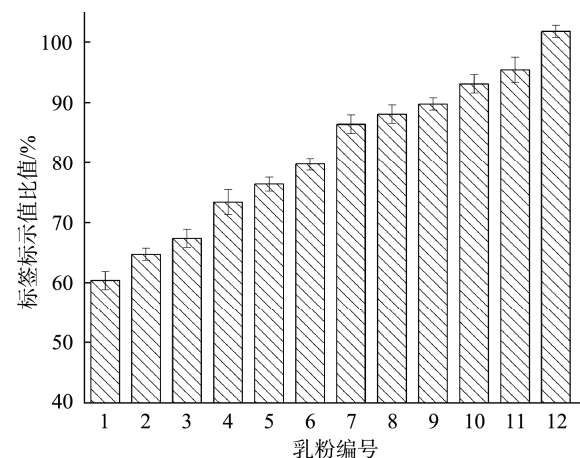


图 9 市售乳粉中 OPO 含量占标签标示值比例
Fig.9 Proportion of OPO content in commercially available milk powder to the labeled value

- 构体的研究[J]. 中国油脂, 2012, 37(7): 79–81.
- WEI TT, YANG H, YANG YK. Analysis of triacylglycerols isomers by tandem-column silver-ion high liquid chromatographic column [J]. *China Oils Fats*, 2012, 37(7): 79–81.
- [19] KALLIO H, NYLUND M, BOSTRÖM P, *et al.* Triacylglycerol regioisomers in human milk resolved with an algorithmic novel electrospray ionization tandem mass spectrometry method [J]. *Food Chem*, 2017, 233: 351–360.
- [20] ADLOF R, LIST G. Analysis of triglyceride isomers by silver-ion high-performance liquid chromatography. Effect of column temperature on retention times [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1046(1-2): 109–113.
- [21] 戴嵘德, 刘峰, 傅武胜, 等. 高效液相色谱法测定婴幼儿配方奶粉中1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯[J]. 食品科学, 2024, 45(8): 265–271.
- DAI RD, LIU F, FU WS, *et al.* Determination of 1,3-dioleic acid-2-palmitoyl triglyceride in infant formula by high performance liquid chromatography [J]. *Food Sci*, 2024, 45(8): 265–271.
- [22] 孙金影, 蔡志斌, 廖栩泓, 等. 离子色谱柱后衍生紫外法测定面粉中的水溶性硅酸盐[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(21): 8472–8476.
- SUN JY, CAI ZB, LIAO XH, *et al.* Determination of soluble silicates in flour products by ion chromatography and postcolumn derivatization with ultraviolet detection [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(21): 8472–8476.
- [23] 吴国权, 陈洁, 郑洪国, 等. 高效离子色谱柱后衍生法测定环境水体中过渡金属离子含量[J]. 中国环境监测, 2023, 39(S1): 105–109.
- WU GQ, CHEN J, ZHENG HG, *et al.* Determination of transition metal ions in environmental water by high performance ion chromatography with post-column derivatization [J]. *Environ Monit China*, 2023, 39(S1): 105–109.
- [24] 王胜杰, 胡守江, 秦宇, 等. 气相色谱法测定南瓜中肌醇的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(8): 2487–2492.
- WANG SJ, HU SJ, QIN Y, *et al.* Determination of inositol in pumpkin by gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(8): 2487–2492.
- [25] ZUNINO F, PALACIOS M, BOWEN P, *et al.* Surface properties of clinker phases and clay minerals characterized by inverse gas chromatography (IGC) and their link to reactivity [J]. *Cement Concrete Res*, 2024, 178: 107458.
- [26] 侯超, 王胜杰, 张益萍, 等. 碘量法测定食品添加剂硫酸铜主含量的关键技术研究[J]. 中国食品添加剂, 2022, 33(6): 172–175.
- HOU C, WANG SJ, ZHANG YP, *et al.* Study on the key technology of determination of the main content of food additive copper sulfate by iodometry [J]. *China Food Addit*, 2022, 33(6): 172–175.
- [27] STAF M, ŠNAJDÁREK L, HLINČÍK T. A gasket design suitable for helium circuits of generation IV gas-cooled reactors [J]. *Annals Nucl Energy*, 2024, 100: 110383.
- [28] LI M, ZHAO Z, ZHANG Y, *et al.* Chemometrics combined with comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry for the identification of Baijiu vintage [J]. *Food Chem*, 2024, 444: 138690.
- [29] MICALIZZI G, BUZZANCA C, CHIAIA V, *et al.* Measurement of short-chain fatty acids in human plasma by means of fast gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr B*, 2024, 1235: 124044.
- [30] 董开衢, 单钱艺, 周静, 等. 上海市婴幼儿摄入配方奶粉的膳食营养调查[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(5): 1147–1152.
- DONG KQ, SHAN QY, ZHOU J, *et al.* Dietary nutrition survey of infant formula powder in Shanghai city [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(5): 1147–1152.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)

作者简介



王胜杰, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为乳及乳制品中营养物质和污染物检测分析。

E-mail: wangsj@sqi.org.cn



施敬文, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。

E-mail: shijw@sqi.org.cn