

巯基键合银离子色谱固定相的制备及其在油脂分析中的应用

张旭冬¹, 胡志雄^{1,2*}, 张维农^{1,2*}, 贺军波^{1,2}, 齐玉堂¹

(1. 武汉轻工大学食品学院, 武汉 430023; 2. 农产品加工湖北省协同创新中心, 武汉 430023)

摘要: **目的** 建立一种巯基键合银离子色谱固定相的制备方法。**方法** 以活化硅胶为原料, 硫丙基三甲氧基硅烷为偶联剂, 在邻二甲苯溶液中合成硫丙基键合硅胶, 利用巯基与银离子之间的键合作用合成银离子色谱固定相。采用红外光谱、元素分析与银离子负载量对其进行表征, 以 0.5%乙腈-正己烷(V:V)溶液为流动相, 对 5 种不同不饱和脂肪酸标样及 4 种常见食用油中的不饱和脂肪酸甲酯进行分离分析与评价。**结果** 经表征与分析可知, 硫丙基硅胶键合银离子效果很好, 其银离子负载量为 0.182 g/g, 该分析条件下, 对于常见不饱和脂肪酸甲酯的具有很好分离效果, 且具有很好的稳定性与重现性。**结论** 该巯基键合银离子色谱固定相对不饱和脂肪酸甲酯具有较好的分离能力, 在多不饱和脂肪酸的分析、分离纯化方面具有较好的应用潜力。

关键词: 巯基键合银离子色谱固定相; 不饱和脂肪酸; 油脂

Preparation of silver ion stationary phase bonded by mercaptopropyl silica gel and its application in the analysis of fat and oil

ZHANG Xu-Dong¹, HU Zhi-Xiong^{1,2*}, ZHANG Wei-Nong^{1,2*}, HE Jun-Bo^{1,2}, QI Yu-Tang¹

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China; 2. Hubei Collaborative Innovation Center for Processing of Agricultural Products, Wuhan 430023, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the preparation of silver ion stationary phase bonded by mercaptopropyl silica gel (SISP-MSG). **Methods** Mercaptopropyl silica gel (MSG) was prepared with activated silica gel as raw material, (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane as coupling agent and o-xylene as solvent. The obtained MSG was further reacted with silver nitrate for the preparation of proposed silver ion stationary phase, and characterized by infrared spectrum, element analysis and the loading amount of silver ion. The mixture solution of 5 kinds of different standards of unsaturated fatty acids and 4 kinds of common edible oil samples were separated and analyzed with acetonitrile-n-hexane (0.5%) as mobile phase. **Results** According to the results of characterization

基金项目: 国家自然科学基金项目(31371783)、国家“十二五”科技支撑计划项目(2014BAD04B03)、国家粮食局公益性行业科研专项(201313007)、武汉轻工大学研究生教育创新计划项目(2014cx016)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31371783), National Science & Technology Pillar Program during the 12th Five-year Plan Period (2014BAD04B03), Public Science and Technology Research Projects of State Administration of Grain (201313007) and Wuhan Polytechnic University Graduate Research and Innovation Project (2014cx016)

*通讯作者: 胡志雄, 副教授, 主要研究方向为粮食、油脂与植物蛋白工程。E-mail: e_huzhixiong@126.com

张维农, 教授, 主要研究方向为油料资源综合开发。E-mail: zhangweinong@163.com

*Corresponding author: HU Zhi-Xiong, Associate Professor, College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, No.68, Xuefu Road, Dongxihu District, Wuhan 430023, China. E-mail: e_huzhixiong@126.com

ZHANG Wei-Nong, Professor, College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, No.68, Xuefu Road, Dongxihu District, Wuhan 430023, China. E-mail: zhangweinong@163.com

and analysis, the MSG showed perfect bonding effect for silver ions, and the loading amount of silver ion was 0.182 g/g. Under the prescribed analysis condition, 5 different kinds of common unsaturated fatty acid methyl esters had been well separated with a good stability and reproducibility. **Conclusion** SISP-MSG can provide a good separation of unsaturated fatty acid methyl esters, and it will have a good potential for the application of polyunsaturated fatty acids' analysis and purification.

KEY WORDS: silver ion stationary phase bonded by mercaptopropyl silica gel; unsaturated fatty acids; fat and oil

1 引言

脂肪是食品中能量与必需脂肪酸的关键来源,其主要构成部分-脂肪酸又分为饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸。其中,不饱和脂肪酸既是组成体内脂肪的一种重要脂肪酸,也是人体必不可少的脂肪酸^[1]。不饱和脂肪酸由于其双键个数的不同,可分为单不饱和脂肪酸与多不饱和脂肪酸。食物脂肪中典型的单不饱和脂肪酸有油酸等,多不饱和脂肪酸则有亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸等。但是人体自身不能合成亚油酸和亚麻酸,必须从膳食中补充。因此,准确而有效地分析食品中脂肪含量情况对于大众健康具有十分深远的意义^[2]。

目前,测定食品中脂肪酸的方法主要有气相色谱(GC)和高效液相色谱(HPLC),其中,气相色谱是一种脂肪酸的常用分析方法,将脂肪酸甲酯化或三甲基硅烷化衍生化后,可确定样品脂肪酸组成与含量,其缺点是需要破坏油脂自身结构。HPLC是分析油脂的另一种重要手段,可实现油脂的常温测定,避免高温处理对油脂的自发氧化与降解,对反式难挥发的脂肪酸亦具有不错分析效果^[3]。常用于脂质分析的HPLC方法主要有非水反相色谱法及银离子色谱法。

银离子色谱法是根据固定相中的银离子与不饱和脂肪酸中双键的 π 电子之间的电荷转移作用来进行脂质分离的一种特殊正相色谱法^[4]。Holčapek等^[5]通过串联3根 Ag^+ 液相色谱柱分离甘油三酯双键位置异构体及脂肪酸酰基位置异构体,分别联用5种不同类型的质谱检测器,并对分析结果进行了比较。Leskinen等^[6]将 Ag^+ 键合于EC 250/4.6 Nucleosil 100-5SA色谱柱后成功分离黑加仑籽油中Ala/L/L与Gla/L/L(Ala为 α -亚麻酸,Gla为 γ -亚麻酸,L为亚油酸)双键位置异构体。刘芸双等^[7]采用硝酸银硅胶柱有效地对桐油中的桐酸甲酯进行了分离纯化。

本文利用银离子与巯基之间的相互作用,将银离子固载于巯丙基硅胶色谱固定相上,制备得到银离子键合色谱固定相,采用元素分析、红外光谱与银离子负载量测定等对其进行表征,并将其应用于食用油中不饱和脂肪酸甲酯的分离分析与评价中。探索该固定相在多不饱和脂肪酸的分析、分离纯化等方面的应用价值与潜力。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

DF-1型集热式磁力搅拌器(巩义予华仪器有限责任公司);SK3300超声波双频清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司);AR2140型电子分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);HH-2数显恒温水浴锅(常州国华电器有限公司);Milli-Q Intergral超纯水系统(贝莱美生物科技有限公司);AVTAR-370傅里叶变红外光谱仪(美国尼高力仪器有限公司);有机元素分析仪(德国艾利蒙特有限公司);高效液相色谱仪(美国Waters公司)。

3-巯基甲氧基硅烷(纯度97%)、偶氮二异丁腈(AIBN)(纯度99%)、油酸甲酯标准品(纯度99%)、亚油酸甲酯标准品(纯度99%)、亚麻酸甲酯标准品(纯度99%)、二十碳五烯酸甲酯标准品(EPA甲酯)(纯度99%)、二十二碳六烯酸甲酯标准品(DHA甲酯)(纯度99%) (均购于阿拉丁试剂有限公司);硝酸银、乙二胺四乙酸(EDTA)、1-10邻菲罗琳、明胶、醋酸铵、正丁胺、甲醇、丙酮、异丙醇、甲苯(分析纯,均购于国药集团);溴邻苯三酚红(纯度99%) (百灵威试剂有限公司);正己烷、甲醇、乙腈(色谱级,均购于天津科密欧化学试剂有限公司);双低菜籽油(奥星粮油有限公司);大豆油(益海嘉里有限公司);深海鱼油(武汉永安康公司);藻油(厦门金达威有限公司);实验所有用水均为超纯水。

2.2 试验方法

2.2.1 巯丙基硅胶(MSG)的合成

称取5g活化硅胶,置于装有60mL邻二甲苯的100mL两颈瓶中,搅拌均匀后加入2mL巯丙基三甲氧基硅烷偶联剂与0.2mL正丁胺,安装回流冷凝装置,于氮气保护下缓慢加热至150℃,然后保温回流搅拌反应24h。反应完成后,静置、冷却、抽滤,所得巯丙基硅胶分别用200mL的甲苯、丙酮、去离子水和甲醇洗涤3次,溶剂挥干后置于真空干燥箱内60℃下干燥16h。

2.2.2 巯基键合银离子色谱固定相(SSIP-MSG)的制备

取5g巯丙基硅胶加入到含有1.44g硝酸银的60mL甲醇-水溶液(1:1,V/V)中。暗处避光搅拌反应2h。静置沉降后倒去上层清液,再分别用200mL去离子水和甲醇洗

涤除去残留反应试剂。溶剂挥干后置于真空干燥箱内 60 °C 下干燥 16 h, 即得巯基键合银离子色谱固定相。

2.2.3 脂脂肪酸甲酯的制备与检测

2.2.3.1 不饱和脂肪酸甲酯混标制备

将油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、EPA 甲酯、DHA 甲酯这 5 种不饱和脂肪酸甲酯标准品溶于适量正己烷, 配制成 0.3 mg/mL 的标准溶液, 按体积比 15: 2: 3: 4: 1 进行混合, 振荡摇匀后制得不饱和脂肪酸混标溶液。

2.2.3.2 油样的甲酯化预处理

取菜籽油、大豆油、深海鱼油、藻油各 0.1 mL, 分别加入 2 mL 的 0.5 mol/L 氢氧化钠-甲醇溶液中, 在 65 °C 水浴条件下反应 30 min, 再加入 2 mL 三氟化硼-甲醇溶液后继续反应 3 min, 冷却至室温后加入 2 mL 正己烷, 振荡摇匀后静置分层。取上清液 50 μ L 加入到 950 μ L 的正己烷中, 超声均匀后供液相分析。

2.2.3.3 液相色谱分析条件

吸取 20 μ L 样品进行检测, 以 0.5% 乙腈-正己烷 (*V:V*) 溶液作为流动相, 流量设置为 1 mL/min, 紫外检测波长为 210 nm, 分离温度设置为 20 °C。

2.2.4 银离子负载量的测定

2.2.4.1 定量标准曲线的绘制

于 7 支 50 mL 容量瓶中, 先分别加入 1.0×10^{-4} mol/L AgNO_3 标准溶液 0、1、2、4、6、8、10 mL 和 1 mL 的 0.1 mol/L EDTA, 再依次加入 3 mL 的 1.0×10^{-3} mol/L 邻菲罗啉溶液、6 mL 的 1.0×10^{-4} mol/L 邻溴苯三酚红溶液和 1 mL 醋酸铵溶液, 超纯水定容至 50 mL, 20 min 显色完成使用 1 cm 比色皿于 635 nm 处测定吸光度, 以超纯水代替 AgNO_3 标准溶液, 所得吸光度值作为空白参比值。以标准溶液的浓度为横坐标, 扣除空白的吸光度值为纵坐标绘制相应定量标准曲线。

2.2.4.2 银离子负载量的测定

收集制备键合银离子色谱固定相的上清液与洗涤所得的水与甲醇, 汇总经旋转蒸馏浓缩至 100 mL 左右, 过 2.5 μ m 滤膜后, 取 1.0 mL 溶液于 100 mL 容量瓶中用超纯水定容使其稀释 100 倍, 量取稀释液 1.0 mL 按上述显色过程进行操作。计算相应硝酸银溶液浓度 *C*, 银离子负载量按式(1)进行计算:

$$A = \frac{(1.44 - C \times V) \times 63.5\%}{m_0} \quad (1)$$

其中 *A* 为每克固定相所负载的银离子量; *C* 为硝酸银溶液浓度(g/mL); *V* 为硝酸银溶液体积(mL); *m*₀ 为固定相的质量(g)。

3 结果与分析

3.1 巯基键合银离子硅胶合成原理

SISP-MSG 银离子固定相的合成主要包括两步, 即巯丙基硅胶(MSG)的合成与银离子固定化, 其中 MSG 采用巯丙基三甲氧基硅烷为偶联剂, 以邻二甲苯为溶剂, 在正丁胺的催化作用下制得。银离子固定化是合成 SISP-MSG 银离子固定相的关键, 通常, 银离子的固定化主要通过银离子与阴离子基团之间的静电作用或者银离子与电子供体之间的络合作用来进行, 巯基中的硫原子含有未成键电子, 可与银离子发生络合作用, 但实验过程中发现, 硝酸银溶液与 MSG 固定相反应后, 溶液 pH 值从 7 剧降至 1~2, 说明产生了大量游离 H^+ , 由此可推断, 银离子在 MSG 上的固定化过程主要基于与巯基氢原子之间的置换作用, 而非银离子与硫原子之间的络合作用, 正因为如此, 确保了该 SISP-MSG 固定相具有较好的稳定性与重现性, 其具体制备机制如图 1。

3.2 固定相的红外光谱及元素分析

表 1 的元素分析结果显示, MSG 固定相中的有机元素碳、氢、硫含量均比 SSIP-MSG 固定相要高, 这有可能是因为银离子的固载引起固定相表面有机物比例降低原因所致, 侧面说明其中巯基氢原子可能已大部分被银离子所置换。图 2 红外扫描的 SSIP-MSG 中波数 3455.66 cm^{-1} 为 Si-OH 的吸收峰, 是由 -OH 伸缩振动引起的; 2927.41 cm^{-1} 是烃链中 -CH₂ 的 C-H 伸缩振动峰, 801.44 cm^{-1} 为 Si-CH₃ 的反对称伸缩振动峰; 1095.98 cm^{-1} 为 Si-O-Si 的非对称伸缩振动峰; 1385.29 cm^{-1} 处吸收峰可能为残留硝酸根的掺杂吸收峰; 另外, 通过比较发现, MSG 固定相中出现波数 2584.14 cm^{-1} 吸收峰, SSIP-MSG 固定相则无该吸收峰, 经分析, 该吸收峰为 S-H 的伸缩振动峰, 由此也印证了在 MSG 固定银离子过程中, 银离子置换 S-H 中 H 的推断。

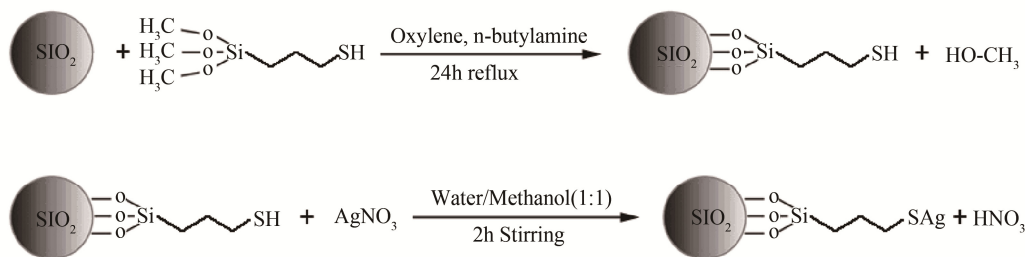


图 1 巯基键合银离子色谱固定相的制备机制

Fig. 1 Principle for the synthesis of silver ion stationary phase (SISP-MSG)

表1 两种固定相(MSG, SSIP-MSG)的元素分析结果
Table 1 The elemental analysis results of stationary phase MSG and SSIP-MSG

编号	样品	质量(g)	C(%)	H(%)	S(%)
1	MSG	5.073	2.72	0.930	1.423
2	SSIP-MSG	5.091	2.34	0.860	1.331

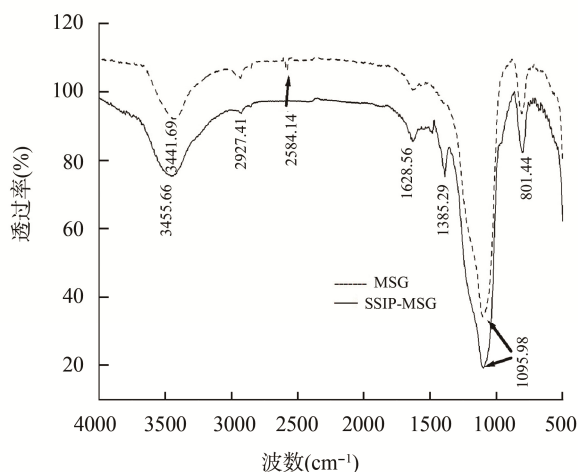


图2 SSIP-MSG(实线)与MSG(虚线)固定相的红外光谱图比较
Fig. 2 Comparison of the infrared spectrum of SSIP-MSG (solid) and MSG (dot) stationary phase

3.3 银离子负载量的测定

为了测定 SSIP-MSG 固定相中所负载的银离子量, 本实验采用文献^[17]中介绍的较为方便、灵敏度高的比色法, 按实验方法 2.2.4 中的步骤进行测定。该方法中银离子可与邻菲罗啉-邻溴苯三酚红形成蓝绿色三元络合物, 其最大吸收波长为 635 nm, 在该波长下测定一系列不同浓度的标准硝酸银溶液的吸光度值, 然后绘制相应定量标准曲线, 结果如图 4 所示, 其对应线性回归方程如式(2):

$$Y = -0.004(\pm 0.008) + 0.224(\pm 0.004) \times X \quad (2)$$

$$n = 7; r^2 = 0.999; SD = 0.012; P < 0.0001$$

统计结果显示, 当硝酸银溶液浓度在 0~3.6 μg/mL 范围内时, 其吸光度值适中, 且线性相关性非常好, 相关系数 r^2 高达 0.999, 适于该固定相中银离子负载量的测定。

将方法 2.2.4 中所述的银离子固载后的溶液汇总后稀释, 测得其吸光度值为 0.119, 按式(2)计算可知其浓度为 5.49×10^{-7} g/mL, 代入公式(1)后即得 SSIP-MSG 固定相中银离子负载量为 0.182 g/g。

3.4 巯基键合银离子固定相的色谱分离效果评价

3.4.1 5种不饱和脂肪酸甲酯的分离

银离子的色谱保留机制主要表现为银离子与不饱和化合物中双键电子云之间的 π 络合作用, 其作用的强弱与分子中双键的个数、位置以及构型等有关。其流动相一般选择正相体系, 且以乙腈-正己烷混合液体体系的效果为佳,

流动相中的乙腈与不饱和化合物竞争银离子位点, 调节乙腈浓度可调节其洗脱强度。为了考察 SSIP-MSG 固定相的实际色谱分离效果, 实验选择含 0.5%乙腈-正己(V:V)烷作为流动相, 对 5 种常见不同不饱和度的脂肪酸甲酯进行了分离, 其色谱图如图 4 所示, 从图 a 可知, 未键合银离子的巯基色谱柱对不饱和脂肪酸的甲酯不具有保留性, 在 0.97 min 一起析出, 而对比图 b 可以看出 SSIP-MSG 固定相对这 5 种不饱和脂肪酸甲酯具有非常好的分离能力, 且柱效、峰形效果较佳。随着双键数目的增强, 相应甲酯样品的保留时间不断延长, 油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、EPA 甲酯、DHA 甲酯的保留时间分别为 4.37、6.27、9.65、24.22、39.99 min, 重复进样 5 次检测, 其对应保留时间的相对标准偏差(RSD%)分别为 1.36%、1.94%、1.08%、1.01%、1.45%, 由此可见, 该分析体系条件下, SSIP-MSG 固定相对不饱和脂肪酸甲酯的分离具有良好的重现性, 为其实际应用提供了有力保障。

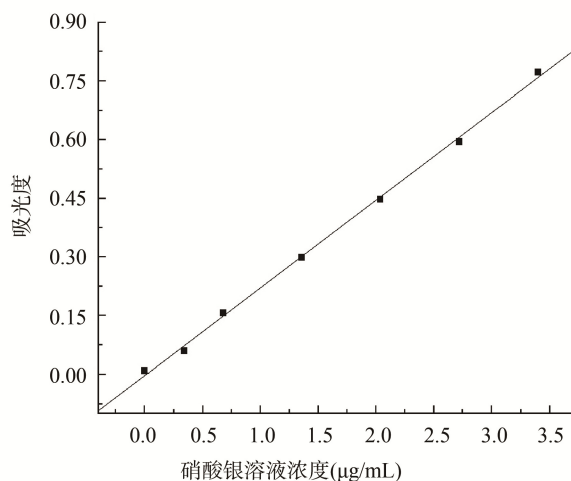


图3 硝酸银溶液定量标准曲线
Fig. 3 Standard curve for the quantitative determination of silver nitrate

3.4.2 4种常见油脂中不饱和脂肪酸的分析

油脂中不饱和脂肪酸的组成与含量状况对于其营养价值具有十分重要的意义, 因而其中不饱和脂肪酸的分析十分关键。实验采用该 SSIP-MSG 固定相对 4 种常见油脂进行了相应分析, 结果如图 5 所示, 从图中可以看出, 菜籽油与大豆油中不饱和脂肪酸主要为油酸、亚油酸、亚麻酸为主, 基本不含有 EPA、DHA, 其中菜籽油中油酸、亚油酸、亚麻酸含量分别约为 61.6%、22.7%、10.4%, 大豆油中油酸、亚油酸、亚麻酸含量约为 18.2%、40.8%、7.1%, 与文献^[18]报道基本一致。另外, 从图中还可以看出, 深海鱼油中不饱和脂肪酸品种较为丰富, 5 种不饱和脂肪酸均含有, 并且 EPA、DHA 含量较高, 分别为 12.5%、8.3%; 而藻油中则主要含有 EPA、DHA 等多不饱和脂肪酸, 其对应含量约为 8.6%、53.7%。

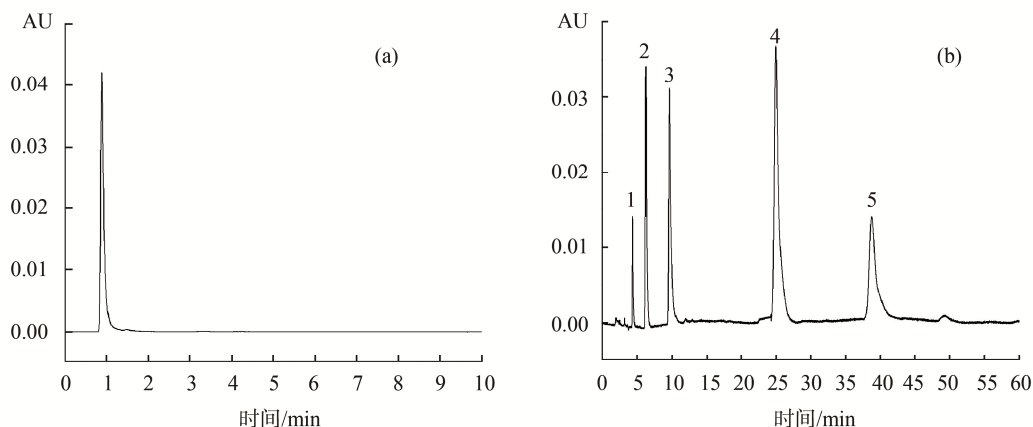


图 4 5 种不饱和脂肪酸甲酯混标液相色谱图(a. MSG 色谱柱; b. SSIP-MSG 色谱柱)

(1. 油酸甲酯; 2. 亚油酸甲酯; 3. 亚麻酸甲酯; 4. EPA 甲酯; 5. DHA 甲酯)

Fig. 4 Chromatograms of 5 kinds of different standards of unsaturated fatty acids methyl esters(a. MSG ; b. SSIP-MSG)

(1. methyl oleate; 2. methyl linoleate; 3. methyl linolenate; 4. methyl 5,8,11,14,17-eicosapentaenoate; 5. Methyl 4,7,10,13,16,19-docosahexaenoate)

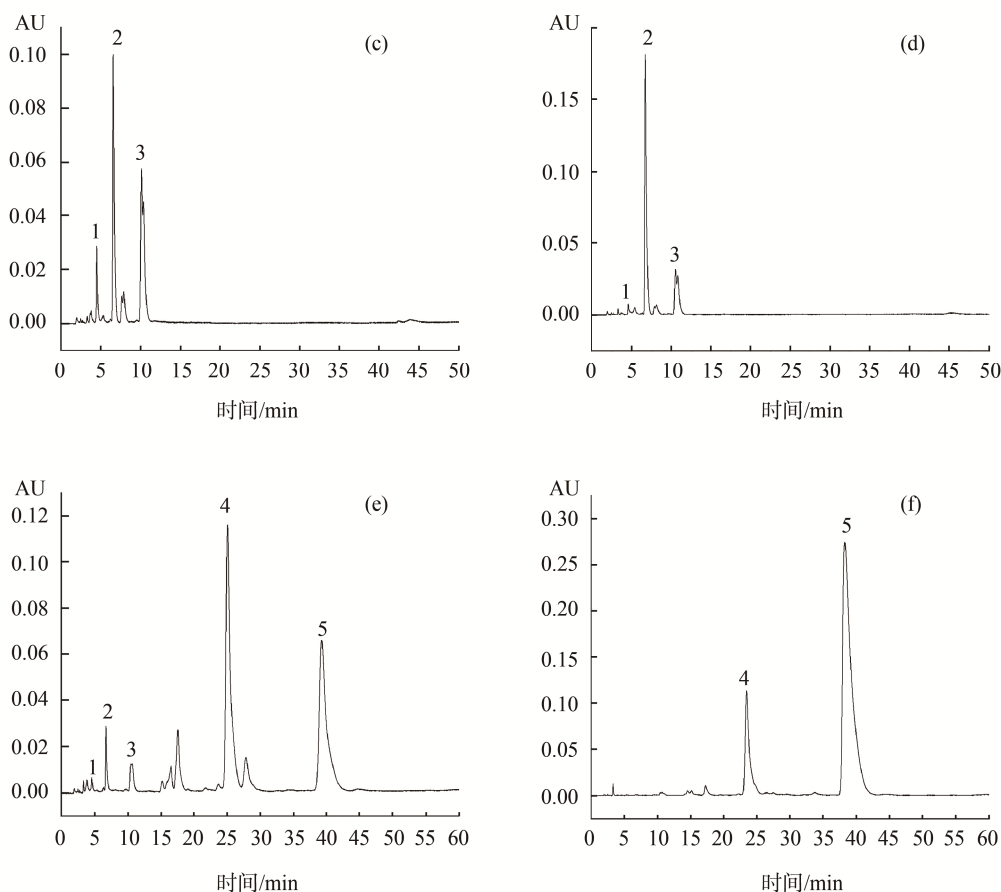


图 5 4 种常见油脂中不饱和脂肪酸分析的液相色谱图

(c. 双低菜籽油; d. 大豆油; e. 深海鱼油; f. 藻油)

Fig. 5 Chromatograms for the analysis of unsaturated fatty acids in 4 kinds of common oils

(c. rapeseed oil; d. soybean oil; e. deep sea fish oil; f. algal oil)

4 结论

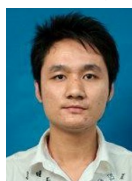
本文通过巯基与银离子之间的键合作用制备了SISP-MSG 色谱固定相, 并采用红外光谱、元素分析、银离子负载量等检测方法对其进行了表征, 结果显示, 该银离子色谱固定相银离子负载量为 0.182 g/g。对该固定相用于油脂中不饱和脂肪酸的分析效果进行了初步探索与评价, 结果表明, SISP-MSG 色谱固定相相对于 5 种不饱和脂肪酸甲酯具有非常好的分离能力, 柱效、峰形效果更佳, 并具有较好重现性, 其 5 次重复检测平均标准偏差(RSD)均小于 2.00%。将该银离子色谱固定相用于菜籽油、大豆油、深海鱼油、藻油等 4 种常见油脂中不饱和脂肪酸测定中, 检测结果表明, 其分析效果较为理想, 与文献报道结果基本相符。

参考文献

- [1] 阮征, 吴谋成, 胡筱波, 等. 多不饱和脂肪酸的研究进展[J]. 中国油脂, 2003, 28(2): 55-59.
Ruan Z, Wu MC, Hu XB, *et al.* Advances on analysis of polyunsaturated fatty acid [J]. Chin Oils Fat, 2003, 28(2): 55-59.
- [2] James TD, José C, Ponte gg- Rafael Tarozo, *et al.* Efficient liquid chromatographic analysis of mono, di, and triglycerols using silverthiolate stationary phase [J]. J Chromatogr A, 2012, 1240: 90-95.
- [3] James TD, José C, Aponte Y, Jin T, *et al.* Thin layer chromatography in the separation of unsaturated organic compounds using silver-thiolate chromatographic material [J]. J Chromatogr A, 2012, 1251: 240-243.
- [4] 刘晓华, 曹郁生, 陈燕. 共轭亚油酸分析方法的研究进展[J]. 中国油脂, 2004, 29(7): 48-50.
Liu XH, Cao YS, Chen Y. Advances on analysis of conjugated linoleic acid method [J]. Chin Oils Fat, 2004, 29(7): 48-50.
- [5] Michal H, Hana D, Miroslav L, *et al.* Regioisomeric analysis of triacylglycerols using silver-ion liquid chromatography atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry: Comparison of five different mass analyzers [J]. J Chromatogr A, 2010, 1217(52): 8186-8194.
- [6] Leskinen. H, Suomela JP, Pinta. J, *et al.* Regioisomeric structure determination of α - and γ -linolenoyldilinoleoylglycerol in black currant seed oil by silver ion high-performance liquid chromatography and mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2008, 80: 5788-5793.
- [7] 刘芸双, 傅伟昌. 硝酸银硅胶柱梯度洗脱法纯化桐酸甲酯[J]. 吉首大学学报, 2015, 36(1): 52-56.
Liu YS, Fu CW. Silver nitrate silica gel column of eleostearic acid amoung grease gradient elution method [J]. J Jishou Univ, 2015, 36(1): 52-56.
- [8] 余迎利, 邓泽元, 曹树稳. Ag^+ -HPLC 测定共轭亚油酸的研究[J]. 食品与机械, 2005, 21(6): 58-59.
Yu YL, Deng ZY, Cao SW. Determination of conjugated linoleic acid with Ag^+ -HPLC [J]. Food Mach, 2005, 21(6): 58-59.
- [9] 吴翼华, 裘爱泳. 共轭亚油酸的分析[J]. 中国油脂, 2002, 27(2): 12-13.
Wu JH, Qiu AY. Advances on analysis of onjugated linoleic acid [J]. Chin Oils Fat, 2002, 27(2): 12-13.
- [10] 朱新荣, 胡筱波, 潘思轶. 食品反式脂肪酸检测方法研究进展[J]. 粮食与油脂, 2008(5): 34-38.
Zhu XR, Hu XB, Pan SY. A review: analytical methods for determination of trans fatty acid in the foods [J]. Cereals Oils, 2008(5): 34-38.
- [11] 吴洪特, 靳罕, 王灿. 3-巯丙基三甲氧基硅烷的合成[J]. 精细石油化工, 2011, 28(2): 49-50.
Wu HT, Jin J, Wang C. Synthesis of 3-mercapto propyl trimethoxy silane [J]. Spec Petrochem, 2011, 28(2): 49-50.
- [12] 许世海, 深品忠. 硫醇对银片的腐蚀性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(5): 298-299.
Xu SH, Shen PZ. Corrosiveness of thiols on silver strip [J]. Corros Sci Prot Technol, 2004, 16(5): 298-299.
- [13] 杨芹, 石先哲, 单圆鸿, 等. 银离子高效液相色谱-质谱法分析血清中甘三酯化合物的组成[J]. 色谱, 2012, 30(9): 876-882.
Yang Q, Shi XZ, Shan YH, *et al.* Triacylglyceride profiling in serum by silver ion high performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2012, 30(9): 876-882.
- [14] 籍淑贤, 魏芳, 胡娜, 等. 食用植物油中甘三酯色谱分析方法研究进展[J]. 分析测试学报, 2014, 33(1): 112-118.
Ji SX, Wei F, Hu N, *et al.* Advances on Analysis of Triacylglycerols in plant oils based on chromatography methods [J]. J Instrum Anal, 2014, 33(1): 112-118.
- [15] 陈雪, 刘焯, 张振华, 等. 国内银的分析测定研究进展[J]. 光谱实验室, 2009, 26(9): 1682-1684.
Chen X, Liu Y, Zhang ZH, *et al.* Advances on analysis of silver [J]. Chin J Spec Lab, 2009, 26(9): 1682-1684.
- [16] 徐青, 殷学峰, 毛永全. 在增溶剂存在下邻菲罗啉-邻溴苯三酚红光度法测定微量银[J]. 环境污染与防治, 1991, 16(6): 36-38.
Xu Q, Yin XF, Mao YQ. The phenanthroline o-bromophenol three phenol red spectrophotometric determination of trace silver in solubilizer [J]. Environ Poll Contrl, 1991, 16(6): 36-38.
- [17] A.N 拉扎列夫著, 孙淑媛, 孙龄高译. 金属分析中的有机试剂[M]. 北京: 北京师范大学, 1983.
Лазарев AN, Sun SY, Sun LG. Organic reagents in metal analysis [M]. Beijing: Beijing Normal University Press, 1983.
- [18] 穆同娜, 孙婷, 吴燕涛, 等. 三种食用植物油中不饱和脂肪酸含量调查[J]. 粮油食品科技, 2011, 19(3): 36-38.
Mu TN, Sun T, Wu YT, *et al.* Investigation of understudied fatty acid in three edible vegetable oils [J]. Sci Technol Cereals, Oils Foods, 2011, 19(3): 36-38.

(责任编辑: 金延秋)

作者简介



张旭冬, 硕士研究生, 主要研究方向为油脂质量与安全控制。
E-mail: 528004021@qq.com



胡志雄, 副教授, 主要研究方向为粮食、油脂与植物蛋白工程。
E-mail: e_huzhixiong@126.com



张维农, 教授, 主要研究方向为油料资源综合开发。
E-mail: zhangweiyong@163.com