液相色谱法测定纺织品中甾醇含量

贺志鹏[1]　　刘　蒙[2]
1. 中国纺织信息中心(中国)
2. 中联品检(北京)检验技术有限公司(中国)

摘要：通过确定植物甾醇3种主要成分(β-谷甾醇、菜油甾醇、豆甾醇)标准品的液相色谱分析条件，以特征保留时间确定各类甾醇相应的液相色谱指纹图谱。建立了纺织品中甾醇含量的测定方法：以相同液相色谱分析条件对纺织样品提取液进样分析，以各类甾醇标准品指纹图谱为基础，并以外标法求得纺织品中不同类别甾醇含量，最终获得纺织品中甾醇总的含量(质量分数)。测定方法精密度和回收率均满足相关标准要求，可用于纺织品中甾醇含量的检测。

关键词：液相色谱法；纺织品；甾醇；含量(质量分数)测定

Determination of Sterol content in textiles by HPLC

He Zhipeng[1], *Liu Meng*[2]
1. *China Textile Information Center, Beijing/China*
2. *United Testing Service (Beijing) Co. Ltd., Beijing/China*

Abstract: The HPLC analysis conditions of three types of main components of phytosterols (β-sitosterol, canola sterol, stigasterol) were determined, and the corresponding HPLC fingerprints of each type of sterols were determined according to the characteristic retention time. A method for the determination of sterols in textiles was established. The different sterols in textiles were quantified based on the fingerprint of various sterols and external standard method, and the total sterols were obtained. The precision and recovery rate of the method met the requirements of the relevant standards and could be used for the determination of sterol content in textiles.

Keywords: HPLC; textiles; sterol; content (mass fraction) determination

相关研究发现植物甾醇具有抗氧化、抗炎等多种对人体有益的生理功能[1]，因此，开发添加植物甾醇的功能性纺织品对消费者健康具有重要意义。

有关甾醇应用于功能性纺织产品开发的报道时有出现，但是现有的纺织标准体系和相关纺织科研文献均未见有关植物甾醇含量方面的测试方法。

植物甾醇的主要成分为β-谷甾醇、豆甾醇和菜油甾醇[2]，本试验以这3种甾醇为主要研究对象，借助液相色谱分析技术进行纺织品中甾醇含量(质量分数)测定方法的研究。

1　试验

1.1　材料与仪器

材料：β-谷甾醇标准品(CAS号：83-46-5)，菜油甾醇标准品(CAS号：474-62-4)，豆甾醇标准品(CAS号：83-48-7)(河南北方伟业计量技术有限公司)，甲醇、乙醇(色谱级，上海安谱实验科技股份有限公司)。

仪器：电子天平[精度大于等于0.01 g，梅特勒托利多科技(中国)有限公司]，恒温水浴锅(温控精确度±1 ℃，厦门瑞比精密机械有限公司)，高效液相色谱

仪(配有紫外检测器,美国 Waters),旋转蒸发仪(上海亚荣仪器有限公司),移液枪(最小刻度 0.01 mL,山东高芯生物传感器研究院有限公司)。

样品:成分为 100%(质量分数)黏胶纤维的纺织品,文中未经甾醇处理的称为空白样品,经甾醇处理的称为实际样品。

1.2 甾醇标准储备溶液的配制

精确称取 β-谷甾醇(CAS 号:83-46-5)、菜油甾醇(CAS 号:474-62-4)和豆甾醇(CAS 号:83-48-7)标准品各 10.0 mg,分别用色谱级乙醇溶解后,转移至 10 mL 棕色容量瓶中,用色谱级乙醇定容至刻度,溶液避光保存。

1.3 液相色谱分析条件

色谱柱:Athena C18-WP 柱(250.0 mm×4.6 mm×5.0 μm);柱温:35 ℃;进样量:10 μL;流速:1.0 mL/min;流动相设置:100%甲醇运行 30 min。

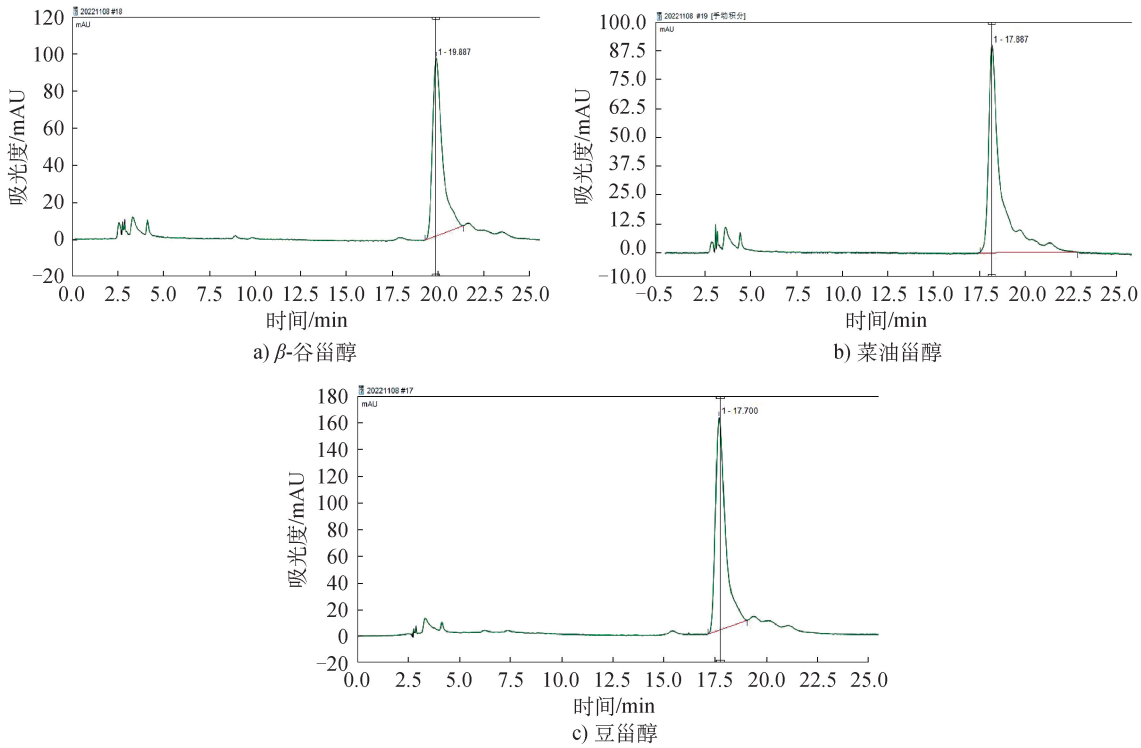
1.4 样品前处理

准确称取 5.0 g 样品,剪碎至尺寸约为 0.5 cm×0.5 cm;将剪碎后的样品置于 250 mL 锥形瓶中,并加入 100 mL 色谱级乙醇,在室温下振荡 30 min;提取后用旋转蒸发仪浓缩至约 2 mL;采用色谱级乙醇分次将蒸发瓶中残留物溶解并转移至 10 mL 容量瓶中,定容至刻度,溶液过 0.45 μm 有机滤膜后作为待测样液。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的确定

甾醇标准品为脂溶性物质,因此选用 100%甲醇为流动相,进行全波段扫描确定最大吸收波长。研究发现:β-谷甾醇(CAS 号:83-46-5)、菜油甾醇(CAS 号:474-62-4)和豆甾醇(CAS 号:83-48-7)3 种标准品的最大吸收波长均为 203 nm。由图 1 可以看出,各标准品在相应波长下的灵敏度较高,分离效果较好,特征保留时间均单一且无重叠,β-谷甾醇特征保留时间约为 19.9 min,菜油甾醇特征保留时间约为 17.9 min,豆甾醇特征保留时间约为 17.6 min,同时不受溶解试剂无水乙醇和流动相甲醇的干扰,因此测定后续纺织品中甾醇含量(质量分数)时,可以使用混标进样,但由于菜油甾醇和豆甾醇保留时间相近,因此可以选择 β-谷甾醇和菜油甾醇或 β-谷甾醇和豆甾醇混标,另一种标准品单独进样,以确保试验结果的准确性。



a) β-谷甾醇　b) 菜油甾醇　c) 豆甾醇

图 1 各类甾醇标准品的液相色谱图

2.2 标准工作曲线的绘制

工作液的配置：分别准确移取 1.2 节中 β-谷甾醇、菜油甾醇和豆甾醇标准储备溶液各 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mL 于 10 mL 棕色瓶中，用色谱级乙醇定容至刻度。

将上述工作液分别依次注入液相色谱仪中，按照 1.3 和 2.1 节确定的液相色谱分析条件，测定在标准品特征保留时间处的相应峰面积，并以峰面积为纵坐标，以质量浓度为横坐标绘制标准工作曲线，计算直线回归方程，具体如表 1 所示。由表 1 可知，各标准品拟合直线的线性相关系数均大于 0.990 0，表明线性关系良好。

表 1 标准曲线数据

溶液质量浓度/(mg/L)	β-谷甾醇峰面积	菜油甾醇峰面积	豆甾醇峰面积
10	7.884 9	5.743 9	9.960 3
20	17.388 7	12.059 2	21.291 0
30	25.462 4	17.886 0	31.176 1
40	34.429 0	23.563 4	42.434 3
50	44.704 2	29.100 4	52.197 2
线性方程	$y=-1.229\ 8+0.090\ 7x$ ($R^2=0.998\ 5$)	$y=0.205\ 4+0.058\ 2x$ ($R^2=0.999\ 3$)	$y=-0.273\ 3+0.105\ 6x$ ($R^2=0.999\ 4$)

2.3 精密度试验

剪取 3 份各 5.0 g 空白样品对 β-谷甾醇、菜油甾醇和豆甾醇 3 种主要成分分别做加标试验，所加入标准品的质量分数为 5.0 mg/kg，加入标准品后空白样品的前处理按照 1.4 节进行。采用 1.3 和 2.1 节确定的液相色谱分析条件，依次分别进样，对加标后浓缩提取液重复测定 11 次，记录每次在对应特征保留时间位置的峰面积，代入标准曲线计算各类甾醇的质量分数，并通过计算得到相对标准偏差等数据，结果见表 2。由表 2 可知，使用本文所述方法测定各标准品时的相对标准差均低于 2%，满足仪器分析方法的要求，该方法精密度较高。以 3 倍标准差为方法检出限，10 倍标准差为定量限。

表 2 方法精密度试验

测试顺序	β-谷甾醇/(mg/kg)	菜油甾醇/(mg/kg)	豆甾醇/(mg/kg)
1	4.492 5	4.682 2	3.553 9
2	4.754 5	3.935 1	3.794 4
3	4.688 0	4.712 9	4.602 5
4	4.472 7	4.832 7	4.721 1
5	3.515 5	5.528 7	3.963 0
6	4.507 2	4.833 1	4.734 6
7	3.576 8	4.849 9	4.472 0
8	5.001 2	5.681 0	4.915 1
9	4.258 1	5.330 3	4.596 5
10	4.031 0	5.002 1	4.320 4
11	5.077 8	5.465 6	3.568 4
均值	4.397 8	4.986 7	4.294 7
标准偏差	0.516 8	0.496 3	0.491 4
变异系数/%	11.75	9.95	11.44
方法检出限/(mg/kg)	1.6	1.5	1.5
定量限/(mg/kg)	5.0	5.0	5.0

2.4 准确度试验

剪取 15 份各 5.0 g 空白样品并分为 3 组，对 β-谷甾醇、菜油甾醇和豆甾醇 3 种主要成分分别做加标试验，每种成分加标质量分数均分别为 15.0、25.0、35.0、45.0 和 55.0 mg/kg，加入标准品后空白样品

的前处理按照 1.4 节进行。采用 1.3 和 2.1 节确定的液相色谱分析条件，依次分别进样，记录每次在对应特征保留时间位置处的峰面积，并代入标准工作曲线计算各类甾醇的质量分数，比较测试值与已知值并计算回收率。由表 3 可知，方法回收率符合 GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》附录 A 中方法回收率偏差范围的要求。

表 3 方法回收率试验

进样质量分数/(mg/kg)	β-谷甾醇		菜油甾醇		豆甾醇	
	测试值/(mg/kg)	回收率/%	测试值/(mg/kg)	回收率/%	测试值/(mg/kg)	回收率/%
15.0	15.446 3	102.98	14.460 0	96.40	15.017 7	100.12
25.0	25.727 5	102.91	25.172 7	100.69	25.959 6	103.84
35.0	36.515 8	104.33	35.816 3	102.33	36.592 2	104.55
45.0	45.884 6	101.97	43.533 7	96.74	46.381 0	103.07
55.0	55.559 9	101.02	55.630 9	101.15	56.814 9	103.30
平均回收率	—	102.64	—	99.46	—	102.98

2.5 实际样品中甾醇含量测试

准确称取实际样品各 5.0 g，按照 1.4 节步骤进行前处理后，采用 1.3 和 2.1 节确定的液相色谱分析条件进样测试，记录每次在对应特征保留时间位置处的峰面积，代入标准工作曲线并经计算获得实际样品中甾醇的质量分数。由表 4 可以看出，液相色谱法对测定纺织品中甾醇含量(质量分数)有效。在分析测试的 5 个样品中，均测出菜油甾醇，但样品中均未检测到 β-谷甾醇和豆甾醇。

表 4 样品中甾醇的质量分数 单位：mg/kg

样品编号	β-谷甾醇	菜油甾醇	豆甾醇	总量
1	0	115.8	0	115.8
2	0	369.3	0	369.3
3	0	366.3	0	366.3
4	0	253.9	0	253.9
5	0	55.4	0	55.4

3 结论

通过确定植物甾醇中主要成分 β-谷甾醇、豆甾醇和菜油甾醇标准品检测波长及其液相色谱特征保留时间，进而确定各成分液相色谱分析条件。在确定的液相色谱分析条件下，采用液相色谱分析技术进行 β-谷甾醇、豆甾醇和菜油甾醇含量(质量分数)的测定，方法精密度和回收率均符合相关要求，因此该方法可用于纺织品中甾醇含量(质量分数)的测定。

参 考 文 献

[1] 杜茹芸，徐红斌，周耀斌.超高效液相色谱法检测固体粉状保健品中豆甾醇、菜油甾醇、β-谷甾醇的含量[J].食品安全质量检测学报，2019，10(21)：7189-7193.

[2] KRITCHEVSKY D，CHEN S C. Phytosterols：health benefits and potential concerns：a review [J]. Nutrition Research，2005，25(5)：413-428.

欢迎订阅、投稿
《国际纺织导报》《产业用纺织品》