

粮油系统检测整体解决方案



（内部版本，印刷版正在制作之中）

目 录

1 序言.....	3
2 国内外粮油相关标准和法规.....	4
3 国家及组织标准中粮油污染物限量.....	9
4 粮油系统检测整体解决方案.....	11
4.1 小麦及其制品.....	11
4.1.1 气相色谱法测定小麦粉中过氧化苯甲酰含量.....	12
4.1.2 气相色谱质谱法测定饼干中16种邻苯二甲酸酯类含量.....	15
4.1.3 GCMS-TQ8030测定方便面中的苯并芘.....	21
4.1.4 石墨炉原子吸收法测定面粉中B元素含量.....	25
4.1.5 紫外分光光度法测试面食中的金属铝.....	28
4.1.6 紫外分光光度法测定面粉中硼酸含量.....	31
4.2 谷物及其制品.....	34
4.2.1 GC-MSMS 结合 QuEChERS 方法测定大米中 54 种农药残留.....	35
4.2.2 GCMS 法测定稻谷中二溴乙烷含量.....	43
4.2.3 气相色谱法测定稻谷中恶草酮含量.....	47
4.2.4 原子吸收分光光度法快速测定大米中的镉.....	51
4.2.5 HVG-ICP-AES测定大米中的砷和汞含量.....	54
4.2.6 ICP-AES快速测定大米中的镉含量.....	58
4.2.7 基于微芯片电泳的大米品种鉴定.....	61
4.3 大豆、玉米及其他粮食制品.....	64
4.3.1 LC-30A免疫亲和层析净化法测定粮食中呕吐毒素的含量.....	65
4.3.2 LC-30A柱前衍生法测定粮食中伏马毒素的含量.....	70
4.3.3 LC-30A测定粮食中赭曲霉毒素A的含量.....	75
4.3.4 LC-30A无需衍生快速测定粮食中黄曲霉毒素的含量.....	79
4.3.5 LC-30A柱前衍生法测定粮食中的黄曲霉毒素.....	85
4.3.6 液相色谱碘柱后衍生法检测果仁类食品中的黄曲霉毒素.....	90
4.3.7 超高效液相色谱电化学衍生法高灵敏度快速检测黄曲霉毒素.....	95
4.3.8 三重四极杆质谱测定玉米中的3种呕吐毒素和玉米赤霉烯酮.....	99

4.3.9 三重四极杆质谱测定玉米中的 3 种伏马毒素.....	105
4.3.10 应用微芯片电泳法快速筛选转基因玉米.....	111
4.4 油脂产品.....	114
4.4.1 GPC-GCMSMS 法测定大豆油中农药残留含量.....	115
4.4.2 气相色谱测定食用油中的脂肪酸.....	123
4.4.3 气相色谱测定食用油中的叔丁基对苯二酚含量.....	129
4.4.4 GPC-GCMS法测定食用油中多环芳烃.....	133
4.4.5 气相色谱质谱联用法测定地沟油中的胆固醇.....	140
4.4.6 食用油中脂肪酸组成的GCMS分析.....	144
4.4.7 GPC-GCMS法测定食用油中残留农药.....	149
4.4.8 GCMS-TQ8030测定食用油中的多环芳烃.....	155
4.4.9 GCMS 法测定食用油中溶剂残留.....	161
4.4.10 HPLC测定植物油脂中苯并[a]芘含量.....	166
4.4.11 利用RF-20AXS荧光检测器分析食用油中苯并[a]芘的含量.....	170
4.4.12 石墨炉直接进样测定动植物油脂铜、铁和镍含量.....	173
4.4.13 紫外分光光度法测定食用油中磷脂的含量.....	177
4.4.14 傅里叶变换红外光谱仪测试食用油中的反式脂肪酸含量.....	181
4.4.15 傅里叶变换红外光谱仪对地沟油进行快速鉴别分析.....	185

序 言

古人云：“民以食为天”，然而不知从何时起，吃什么竟成了现代人头疼的问题。“苏丹红鸭蛋”、“染色馒头”、“镉大米”、“三聚氰胺牛奶”、“皮鞋酸奶”、“地沟油”等近些年发生的事件使得食品安全问题成为人们关注的焦点和本次两会代表委员们热议的舌尖上的安全热点。

“食以安为先”，粮食安全是社会稳定、经济发展、国家安全的核心和基础。然而，粮油及产品与其他食品一样，在种植、加工、包装、储存、运输、销售等环节，都会受到各种各样的有毒有害物质污染，粮油的污染可分为生物性污染、化学性污染和放射性污染三大类。

(1) 生物性污染：对粮油来说，主要是真菌毒素的污染。

(2) 化学性污染：这是粮油中污染面最广、污染量最大的一类污染。如：化肥、农药、兽药残留污染，环境中的或工业“三废”通过水、土、空气造成的有害元素（如铅、铬、镉、汞、砷等）和工业化学品（如多氯联苯、二噁英等）的污染，还有加工过程及包装、容器材料造成的污染等。最主要的化学污染物是农药和有害元素两类。

(3) 放射性污染：此类污染在粮油中一般不常见。

“仓廩实、天下安”，在我们这样一个有 13 亿人口的发展中大国，粮食工作始终处于基础性地位，粮食安全如同能源安全、金融安全一样，是牵动全局的战略大事。

作为世界著名的分析仪器生产厂商，秉承“以科学技术向社会做贡献”的公司宗旨，岛津自进入中国以来，一直关注国内各行业的发展，并积极提供及时全面的解决方案。针对近些年出现的粮油安全问题，岛津分析中心积极开发相关分析应用方法，并汇编成这本《岛津公司粮油系统检测解决方案》，希望能对粮油行业的健康发展有所帮助。

岛津企业管理（中国）有限公司
分析中心

国内外粮油相关法规和标准

一、国外粮油标准发展现状

目前，制定粮油标准的国际组织主要有国际标准化组织(ISO)、国际食品法典委员会(CAC)以及国际谷物科学与技术协会(ICC)，他们制定了一系列先进和实用的粮油标准。另外，美国以及欧洲部分国家也制定有一系列颇具影响的粮油标准。

(一)国际组织制定粮油标准状况

ISO 是世界上最大、最具权威的标准化机构。共有 218 个技术委员会(TC)，各技术委员会下设分技术委员会(SC)。在农产品领域，ISO 有专门负责农产食品标准化工作的技术委员会 ISO/TC34 和专门负责淀粉及其衍生物与副产品标准化工作的技术委员会 ISO/TC93。其中 ISO/TC34 下设 14 个分技术委员会，制定粮油标准主要是 TC34/SC2 油料种子和果实、TC34/SC4 谷物和豆类 TC34/SC11 动物和植物油脂分技术委员会等。

ISO 目前制定的粮油标准有 154 项，按粮油品种分类，ISO 粮油标准中谷物、豆类及制品标准最多，有 58 项，占 37.7%；其次是动植物油脂标准，有 54 项，占 35.1%；油料及制品标准，有 25 项，占 16.2%；淀粉及制品标准最少，有 17 项，占 9.0%。从标准标龄来看，ISO 粮油标准的标龄在 5 年以内的有 42 项，标龄在 6~10 年的有 39 项，标龄在 11~15 年的有 23 项，标龄在 15 年以上的有 50 项。总体来看，近 5 年的标准比例较大，并且 ISO 每 5 年都对标准进行修订或复审，因此，ISO 粮油标准的时效性比较好。另外，ISO 粮油标准所规定的内容比较规范，如分析方法中基本都规定有 11 项技术内容，包括适用范围、引用标准、术语和定义、原理、试剂、仪器、取样、试样制备、操作步骤、计算以及精密度，而且定期进行补充，完善以前标准中所缺技术内容。

ISO 主要粮油标准有《ISO22000:2005 食品安全管理体系要求》

CAC 是联合国粮农组织和世界卫生组织共同组建的国际食品标准化组织。自 1962 年成立以来，CAC 建立了一系列实用性很强的国际食品质量标准和食品加工规范，指导世界各国食品加工，保护消费者的健康，促进国际食品贸易发展。CAC 下设 28 个食品标准分委会，目前食品法典标准有粮油标准 43 项，基本上

是产品质量标准。近年来 CAC 标准制定有一个明显发展趋势，即将同类产品归类制标，如将原来的食用豆油、食用花生油、食用棉籽油、食用葵花籽油、食用菜籽油、食用玉米油、食用芝麻油及猪油等 23 项标准，合并为目前的植物油类标准、动物油类标准和食用油脂通用标准 3 项，突出了同一类产品的共性特点，减少了标准数量，扩大了标准的适用范围，使产品质量标准少而精，使用户查找和使用都更加方便。

CAC 食品限量标准主要有：《CODEX STAN 193 食品和饲料中污染物和毒素通用标准》、《CAC/MRL 1 农药残留限量标准》、《CODEX STAN 192 食品添加剂使用标准》等。

ICC 制定了各种谷物及制品质量检测方法的国际标准。目前，ICC 的谷物及制品质量检测方法标准有 67 项，7 个增补版。按化学组成和产品类别分为 23 类，包括酸度仪、淀粉酶活性、灰分含量、烘焙实验、副产物、碳水化合物、杜伦麦、粗粒粉、面粉及面类、脂肪含量、纤维(粗纤维、麸皮、膳食纤维)、面筋、重金属、近红外分析、微生物实验、水分、颗粒度、面团物理实验、蛋白质含量、取样、沉降实验、统计计算、品种鉴定、维生素的分析方法标准，主要涉及谷物（尤其是小麦）及其制品的理化品质检测、微生物检验及感官评价等方面的内容。这些标准为推动谷物及其加工产品的国际贸易发展提供了有力的技术支持。

(二)主要发达国家粮油标准发展现状

美国制定的粮油标准主要有原粮及成品粮标准、粮油检测方法标准等。美国农业部制定了 15 类原粮及成品粮标准，分别是大麦、木薯、玉米、亚麻籽、混合粮油、燕麦、黑麦、高粱、大豆、葵花籽、黑小麦、小麦、加工糙米以及大米美国标准等。美国谷物化学家协会(AACC)制定的《美国的谷物化学家协会审批方法》和美国油脂化学协会(AOCS)制定的《美国油脂化学家协会审批方法和推荐方法》在全球有很大的影响力，被广泛采用。《美国的谷物化学家协会审批方法》自 1922 年问世以来，至今已出了 10 版，在最新的第 10 版中，制定的检测标准方法有 322 项，其中粮油及制品检测方法标准有 300 项。这些方法都经过严格程序的筛选和复核，具有先进性、可靠性和实用性，一直是谷物科技领域重要的检测方法标准。该审批方法主要按化学成分、产品类别进行分类，将谷物及制品的检测方法标准分为 36 类，基本上涉及了谷物及制品的各种理化品质、加工品质和食用品质的检测 AACC 近年来越来越重视快速检测方法的制定和推广，

在最新版的审批方法中，主要增加的内容是快速仪器检测方法标准，包括近红外分析法和高效液相色谱法等。美国小麦协会利用这些审批方法，每年都对美国全国小麦的品质进行测报，及时为政府和用户提供美国小麦的质量状况，并通过小麦质量公报使全世界及时了解美国小麦质量消息，推动了美国小麦的出口贸易。

加拿大、澳大利亚等都采用 AACC 的审批方法进行本国谷物品质的分析测定工作。《美国油脂化学家协会审批方法和推荐方法》是一部油脂加工领域门类齐全的检测方法标准。在其第 5 版中，有油脂检测方法标准 460 项，其中油脂及产品检测方法有 293 项，包含了植物油原料(A)、油籽副产品(B)、商品油脂(C)、甘油三酯(E)和磷脂(J)5 大类。这当中植物油原料(A)检测方法标准有 64 项、油籽副产品(B)检测方法标准 33 项、商品油脂(C)检测方法标准 171 项、甘油三酯(E)检测方法标准 11 项、磷脂(J)方法标准 14 项。加拿大于 2012 年 6 月颁布了《加拿大农产品检验法案》。

欧洲国家在粮油标准化工作方面很重视采用国际 ISO 标准、欧洲 EN 标准及 ICC 标准，使本国的标准尽可能与世界接轨，从而促进本国粮油业的发展，提高其在国际市场的竞争能力。英国的粮油国家标准有 162 项，其中等同和修改采用 ISO 标准、欧洲标准和 ICC 标准达到 133 项，采标率达到 82%。德国粮油的国家标准有 65 项，等同采用 ISO 标准和欧洲标准达到 63 项，采标率达到了 97%。德国还将国际标准纳入本国标准体系中，率先完成与国际标准接轨的过程法国有关粮油的国家标准有 169 项，其中完全等同采用 ISO 标准和欧洲标准达到 138 项，采标率达到 82%。

欧盟主要粮油标准包括《(EC) No 149/2008 欧盟食品污染物限量标准》和《(EC) No 1881/2006 欧盟农残标准》。

二、我国粮油标准发展状况

(一)我国粮油标准化的发展

新中国成立 50 多年来，我国对粮油标准化工作一直很重视，制定了一系列的粮油标准。早在 1956 年，原粮食部就下发了《关于试行原粮和加工粮检验标准(草案)》。1958 年以后，由于左倾错误的影响，全国标准化工作受到严重挫折，粮油标准的制修订工作受到很大冲击。直到 1979 年，原国家标准总局召开了全国标准化工作会议，要求各行业加强标准化工作，我国粮油标准制修订工作也进入大发展时期。1980~1989 年期间，原国家技术监督局和原商业部先后颁布了一

批粮油标准。1989 年《中华人民共和国标准化法》开始实施，1990 年原国家技术监督局要求用 3 年时间清理整顿标准，对各级标龄长、水平低的标准进行修订，对标准类别混乱的部颁标准、专业标准以及行业标准等清理调整，使标准化工作纳入依法管理的轨道。为了适应加入 WTO 后新形势的需要，冲破国外的技术壁垒，我国近年来加强了对一批重要粮油标准的研制工作。2003 年以来我国又对标准进行了清理和完善，对粮油标准进行了全面修订，从而大大改善了粮油标准的时效性，提升了我国粮油标准的整体水平，进一步满足了我国粮食行业对粮油标准的需要。

(二)我国粮油标准的组成情况

目前，我国制定的粮油国家标准共有 247 项，其中强制性标准 41 项，推荐性标准 206 项。从标准类别上看，综合标准(术语、分类、包装及通用技术条件)有 16 项、粮油质量标准 65 项、检测方法标准 143 项、粮油卫生和卫生检验方法标准 23 项。可以看出我国粮油国家标准中检测分析方法标准最多，占 57.9%；其次是粮油质量标准占 26.3%。与其他国家相比，我国粮油质量标准的比例更大，说明我国对提高粮油的质量工作一直很重视。

按粮油品种分类，我国制定的粮油国家标准中，谷物、豆类及制品标准最多，有 144 项，占 58.3%；其次是动植物油脂标准，有 53 项，占 21.4%；油料饼粕标准和淀粉及制品标准各有 25 项，各占 10.1%。

(三)我国粮油系统主要标准与法规

(1) 国家现行的粮油卫生标准为《GB 2715-2005 粮食卫生标准》和《GB 2716-2005 食用植物油卫生标准》，其规定了粮食、油料及其制品的卫生指标、有毒有害物质限量和有关粮油的卫生行为规范的标准。主要包括粮油感官卫生指标、有毒有害菌类和植物种子指标、农药残留、真菌毒素及污染物限量指标、食品添加剂卫生要求、粮油生产加工和储存、包装、运输过程的卫生要求等。适用于原粮（包括禾谷类、豆类、薯类等）和成品粮、粮食制品、植物原油和食用动植物油脂。

(2) 《GB 2760-2011 食品添加剂使用标准》规定了允许使用的食品添加剂种类及其使用量；《GB 14880-2012 食品营养强化剂使用标准》规定了营养强化的主要目的、使用营养强化剂的要求以及可强化食品类别等。

(3) 《GB 2763-2012 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》自 2013

年3月1日起实施，此前涉及食品中农药最大残留限量的6项国家标准和10项行业标准将同时被废止。新的农药最大残留限量标准为2293个，涉及10大类农产品和食品，基本涵盖了我国居民日常消费的主要农产品。新标准首次制定了同类农产品的组限量标准（如谷物、叶菜类蔬菜等28种作物组780个限量标准）和初级加工制品的农药最大残留限量标准（小麦粉、大豆油等12种加工制品59个限量标准）。

（4）《GB 2761-2011 食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量》规定了谷物及其制品中6种真菌毒素（黄曲霉毒素B1、黄曲霉毒素M1、赭曲霉毒素A、展青霉素、脱氧雪腐镰刀菌烯醇和玉米赤霉烯酮）的限量标准。

（5）《GB 2762-2012 食品安全国家标准 食品中污染物限量》逐项清理了以往食品标准中所有的污染物限量规定，整合修订了铅、镉、砷、汞、苯并[a]芘、N-亚硝胺等12种污染物在谷物、蔬菜等20多个大类食品中的限量，解决了同其他标准与法规管理交叉的硒、铝、氟指标，可以基本满足我国食品污染物控制需求。

国家及组织标准中粮油污染物限量

污染物类别	污染物名称	限量标准				
		CAC	欧盟	中国	美国	日本
重金属	铅(Pb)	0.1/0.2/1.0 mg/kg	0.1/0.2 mg/kg	0.05/0.1/0.2/0.5 mg/kg	0.1/0.2/10 mg/kg	1.0 mg/kg
	镉(Cd)	0.1/0.2/0.4 mg/kg	0.1/0.2 mg/kg	0.1/0.2/0.5 mg/kg	0.13 mg/kg	1.0 mg/kg
	砷(As)	0.1 mg/kg		0.1/0.2/0.5 mg/kg	0.1/0.4/3 mg/kg	1.0 mg/kg
	汞(Hg)			0.02 mg/kg	0.05/0.5/1 mg/kg	
	铜(Cu)	0.05 mg/kg			0.1 mg/kg	
	硒(Se)				0.09 mg/kg	
	铁(Fe)	0.2 mg/kg				
	锌(Zn)				10 mg/kg	
	锡(Sn)	250 mg/kg				
	镍(Ni)			1.0 mg/kg	0.5 mg/kg	
	铬(Cr)			1.0 mg/kg		
真菌毒素	赭曲霉毒素 A	5 µg/kg	0.5/3.0/5.0 µg/kg	5.0 µg/kg		
	黄曲霉毒素 (B ₁ +B ₂ +G ₁ +G ₂)	8/15 µg/kg	4.0/5.0/8.0/10.0/15.0 µg/kg		20 µg/kg	
	黄曲霉毒素 B ₁		0.1/2.0/5.0 µg/kg	5.0/10/20 µg/kg		10.0 µg/kg
	伏马毒素 (FB ₁ +FB ₂)		200/800/1000/1400/2000/4000 µg/kg			
	伏马毒素 (FB ₁ +FB ₂ +FB ₃)				2/3/4 mg/kg	
	脱氧雪腐镰刀菌烯醇		200/500/750/1250/1750 µg/kg	1000 µg/kg	1 mg/kg	1.1 mg/kg
	玉米赤霉烯酮		20/50/75/100/200/300/350/400 µg/kg	60 µg/kg		
	芥酸		总脂肪的 1%			

			或 5%			
其他有毒 有害物	硝酸盐（以 NO ₃ ⁻ 计）		200 mg/kg	100 mg/kg		
	亚硝酸盐（以 NO ₂ ⁻ 计）			2.0 mg/kg		
	苯并[a]芘		1.0/2.0 µg/kg	5.0/10.0 µg/kg		
	3,4-苯并芘		0.03 µg/kg			
	二噁英总量		0.75/1.0/2.0/ 3.0 pg/g			
	二噁英和二噁 英类多氯联苯 总量		1.5/3.0/4.0/ 4.5/10.0 pg/g			
	丙烯腈	0.02 mg/kg				
	氯乙烯单体	0.01 mg/kg				
	多氯联苯				0.2 mg/kg	
	二甲基亚硝胺				10 µg/kg	
	氢化物（以 HCN 计）					50 mg/100 g 或者不得 检出
	过氧化值					30

粮油系统检测整体解决方案

小麦及其制品



气相色谱法测定小麦粉中过氧化苯甲酰含量

摘要：本文利用岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪，建立了小麦粉中过氧化苯甲酰含量测定方法。该方法在 1.0~20 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内标准曲线线性关系良好，相关系数为 0.9999，且面积重复性良好，RSD 为 1.83%，检出限为 0.134 $\mu\text{g/mL}$ (3 倍信噪比)，加标回收率在 85%~90% 之间。该方法操作简单，可用于小麦粉中过氧化苯甲酰含量的测定。

关键词：气相色谱仪 BPO 过氧化苯甲酰 小麦粉

过氧化苯甲酰 (BPO, CAS: 94-36-0) 是一种白色或淡黄色细粉，有微苦杏仁气味，添加到小麦粉中能起到漂白和催熟作用从而改善面粉的外观。但是，面粉中添加了 BPO 会破坏面粉的营养成分，长期使用可能会对身体健康造成损害。目前不同国家和地区针对 BPO 的法规不尽相同。美国对 BPO 在小麦粉中使用无最大使用量限制；加拿大规定 BPO 在小麦粉中最大使用量为 150 mg/kg，日本批准的最大使用量为 300 mg/kg；而欧盟禁止使用 BPO。2011 年 3 月 1 日我国卫生部等多部门发出公告，自 2011 年 5 月 1 日起，禁止在面粉中添加 BPO。

本文采用岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪，参考 GB/T18415-2001《小麦粉中过氧化苯甲酰的测定方法》建立了检测小麦粉中 BPO 的分析方法。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱仪 GC-2010 Plus (配 FID 检测器)

1.2 分析条件

色谱柱：Stabilwax-DA, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm

柱温：200 $^{\circ}\text{C}$ (12 min)

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度

线速度：40 cm/sec

进样口温度：240 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：分流进样

分流比：5:1

进样量：1 μL

检测器：FID

检测器温度：250 $^{\circ}\text{C}$

空气流量：400 mL/min

氢气流量：40 mL/min

尾吹气: 30 mL/min

1.3 样品前处理

称取 5 g (精确至 0.0001) 样品置于具塞三角瓶中, 加入 30 mL 酸性石油醚和搅拌块, 以磁力搅拌器将试样分散。于 30℃ 恒温放置, 并每隔 15 min 搅拌一次。4 h 后样品溶液经滤纸过滤, 收集滤液于 50 mL 容量瓶中。分数次用酸性石油醚将三角瓶中残余样品尽量洗入过滤漏斗, 收集滤液于容量瓶中, 最后以少许酸性石油醚淋洗过滤漏斗中的样品残渣并用以定容, 作为未知样品待测液。

2. 结果与讨论

2.1 标准谱图

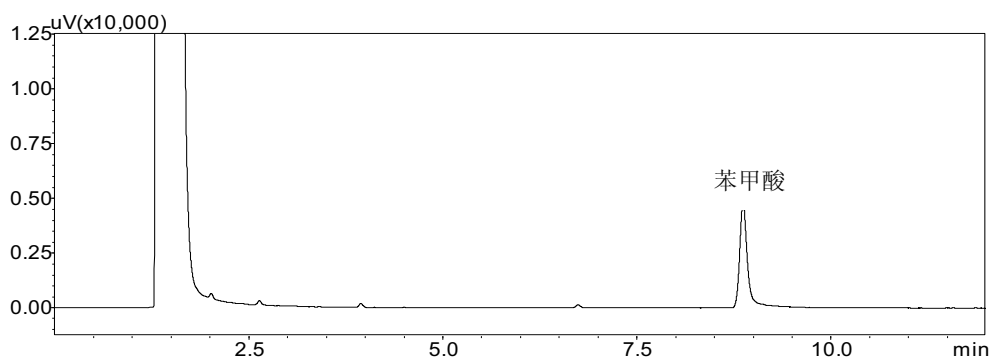


图 1 苯甲酸标准溶液谱图 (20 µg/mL)

2.2 标准曲线

用丙酮配制苯甲酸标准溶液, 浓度分别为 1.0、5.0、10、15、20 µg/mL。苯甲酸标准曲线如图 2 所示。

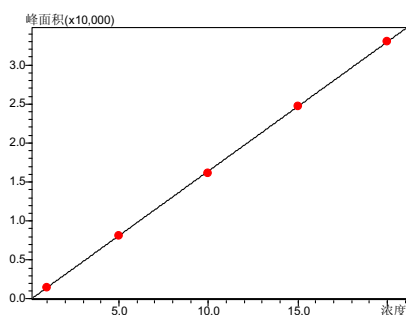


图 2 苯甲酸标准曲线 (R=0.9999)

2.3 重复性及检出限

对 1.0 µg/mL 苯甲酸标准溶液连续 6 次进样分析, 得到苯甲酸重复性结果见表 1, 以 3 倍噪声计算数据检出限, 结果见表 1。

表 1 苯甲酸重复性与检出限

组分名称	相关系数	RSD (%)	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)
苯甲酸	0.9999	1.83	0.134

2.4 样品测试结果及回收率

分别向样品中添加 3 种不同浓度的过氧化苯甲酰, 每个浓度添加样品平行处理三份进行实验, 回收率为三份平行实验结果的平均值, 实际样品测定结果和回收率结果见表 2。

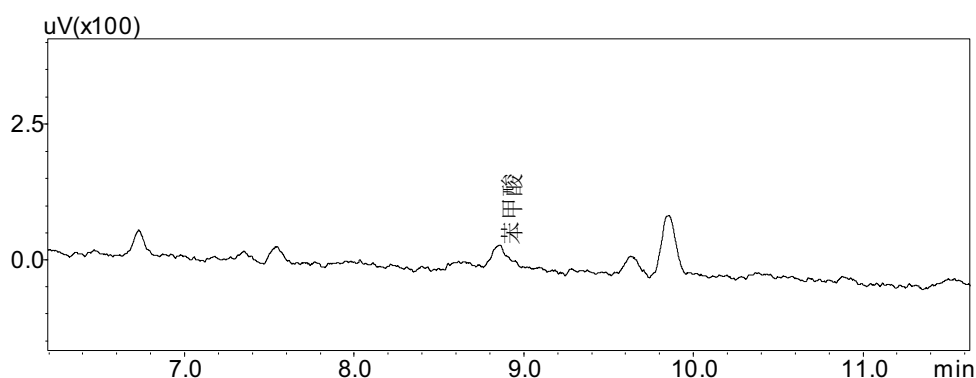


图 3 小麦粉样品色谱局部放大图

表 2 样品测定结果和回收率结果

样品名称	苯甲酸 (mg/kg)	BPO (mg/kg)	加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率 (%)
小麦粉	3.15	3.12	4	88
			10	90
			20	85

注: 由苯甲酸换算至过氧化苯甲酰 (BPO) 的换算系数: 0.992

3. 结论

本文利用岛津公司 GC-2010 Plus 气相色谱仪, 建立了小麦粉中过氧化苯甲酰含量测定方法, 在 $1.0\sim 20 \mu\text{g/mL}$ 浓度范围内标准曲线线性良好, 检出限为 $0.134 \mu\text{g/mL}$ (3 倍信噪比), 加标回收率在 85%~90% 之间。本方法可用于小麦粉中过氧化苯甲酰含量的检测。

气相色谱质谱法测定饼干中 16 种邻苯二甲酸酯类含量

摘要： 本文利用正己烷超声提取饼干中的邻苯二甲酸酯类化合物，结合岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010Ultra，建立了饼干中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物检测的方法。该方法在 0.008~2.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内 16 种邻苯二甲酸酯类化合物线性相关系数在 0.9973~0.9999 之间，检出限为 0.244~8.560 $\mu\text{g/L}$ (3 倍信噪比)，加标回收率在 74.0%~120.1%之间。该方法样品处理简单，操作简便，可用于饼干中邻苯二甲酸酯类化合物的检测。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 邻苯二甲酸酯 饼干

邻苯二甲酸酯 (phthalic acid ester, PAE) 在工业上用作增塑剂，以增加塑料及橡胶制品的柔软性，被广泛用于食品包装，其在塑料中含量高达 20%~30%。PAEs 与聚烯烃分子之间由氢键或范德华力连结，保留了相对独立的化学性质，随着时间的推移，可由塑料中迁移到外环境。

作为塑料包装食品之一的饼干很容易会受到 PAEs 的污染，PAEs 是一类环境激素，可通过呼吸、饮食和皮肤接触进入人体内，从而对人体健康造成危害。目前欧盟和美国已经通过了对多种邻苯二甲酸酯在儿童玩具中的最高含量的限制法规，欧盟已经禁止多种邻苯二甲酸酯在化妆品中的应用，日本也已出台《食品卫生法》和《玩具安全标准 ST2002》限制玩具和食品包装材料中的邻苯二甲酸酯类，我国卫生部于 2011 年 6 月公布的《卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂中邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函》对食品中的塑化剂进行了严格限制。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra

1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5SilMS, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1min)_15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _220 $^{\circ}\text{C}$ _5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _280 $^{\circ}\text{C}$ (5min)

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度

线速度：40 cm/sec

进样口温度：280℃

进样方式：不分流 (1 min)

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：230℃

色谱质谱接口温度：280℃

采集方式：SCAN/SIM

溶剂延迟时间：5 min

质量数范围：35~500 m/z

1.3 样品前处理

用研钵将样品粉碎后，称取 0.1 g 样品于具塞玻璃管中，用移液枪加入 5 mL 正己烷，超声提取 30 min,取上层清液 1 mL，待上机分析。

2. 结果与讨论

2.1 16 种邻苯二甲酸酯标准溶液色谱图

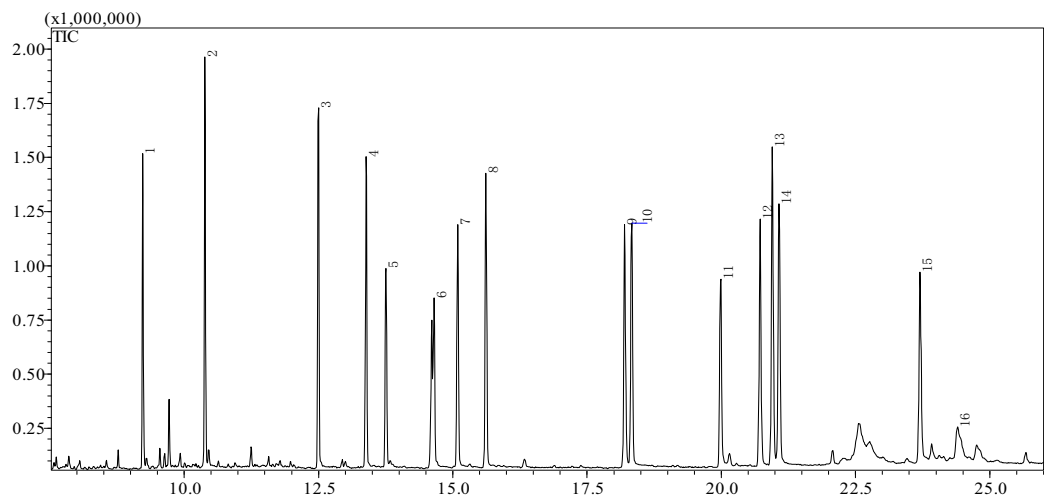


图 1 16 种 PAEs 混标总离子流图(2.0 μg/mL)

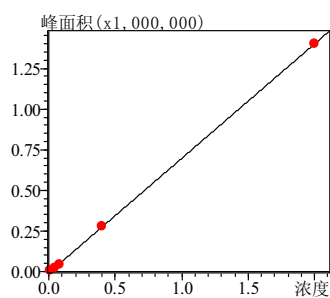
表 1 16 种邻苯二甲酸酯类化合物保留时间和特征离子

NO.	目标物	CAS No.	保留	定量	定性	定性
			时间 (min)	离子	离子 1	离子 2
1	邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	131-11-3	9.225	163	77	133

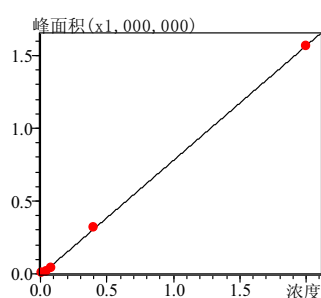
2	邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	84-66-2	10.383	149	177	105
3	邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)	84-69-5	12.500	57	104	149
4	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	84-74-2	13.383	149	104	76
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 (DMEP)	117-82-8	13.758	149	59	104
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 (BMPP)	146-50-9	14.650	149	85	167
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯 (DEEP)	605-54-9	15.092	149	73	104
8	邻苯二甲酸二戊酯 (DPP)	131-18-0	15.617	149	237	150
9	邻苯二甲酸二己酯 (DHXP)	84-75-3	18.200	149	251	104
10	邻苯二甲酸丁基苄酯 (BBP)	85-68-7	18.333	149	91	206
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯 (DBEP)	117-83-9	19.992	149	101	85
12	邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)	84-61-7	20.725	149	55	167
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)	117-81-7	20.950	149	167	71
14	邻苯二甲酸二苯酯 (DPP)	84-62-8	21.075	225	77	104
15	邻苯二甲酸二辛酯 (DNOP)	117-84-0	23.700	149	150	279
16	邻苯二甲酸二壬酯 (DNP)	84-76-4	24.400	149	57	71

2.2 标准曲线

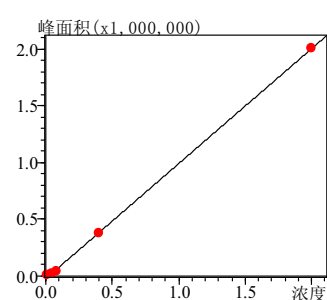
用正己烷配制邻苯二甲酸酯混合标准溶液, 浓度分别为 0.008、0.040、0.080、0.400、2.000 $\mu\text{g/mL}$ 。各组分标准曲线如下所示。



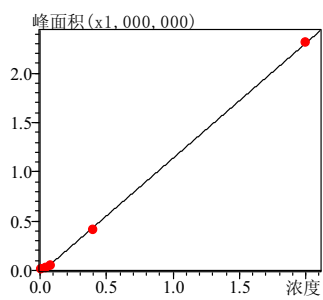
邻苯二甲酸二甲酯



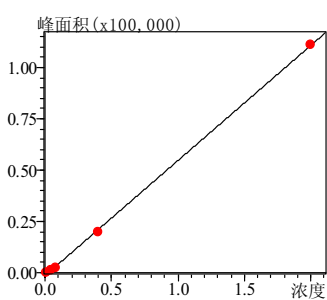
邻苯二甲酸二乙酯



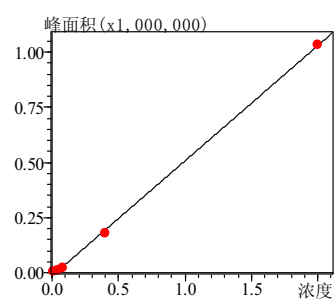
邻苯二甲酸二异丁酯



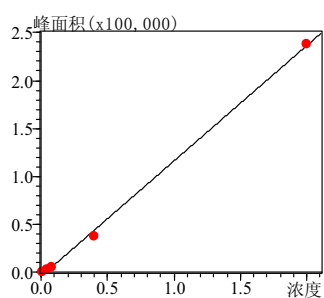
邻苯二甲酸二丁酯



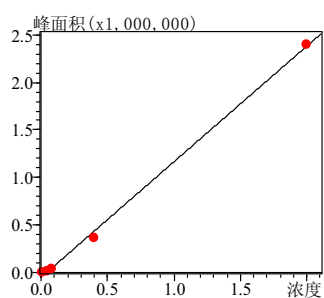
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯



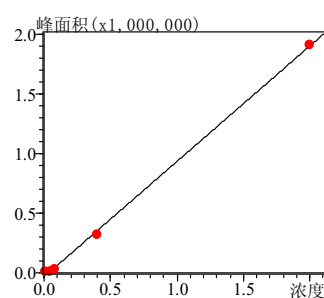
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯



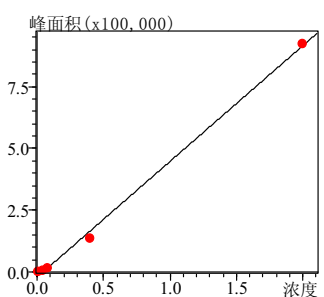
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯



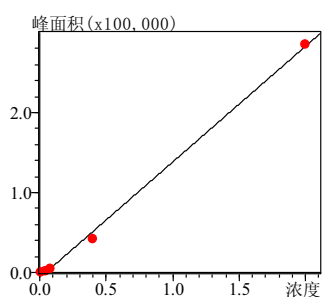
邻苯二甲酸二戊酯



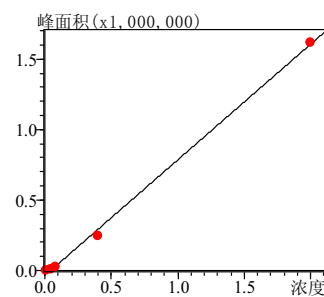
邻苯二甲酸二己酯



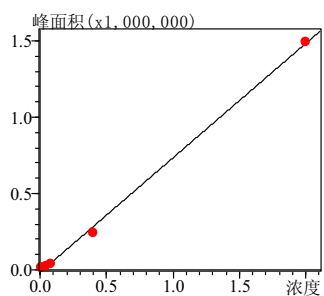
邻苯二甲酸丁基苄酯



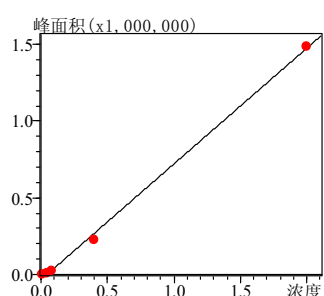
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯



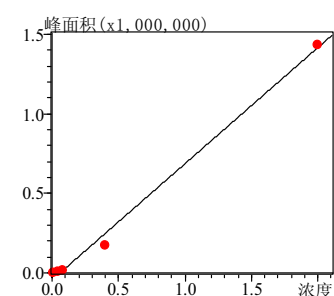
邻苯二甲酸二环己酯



邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯



邻苯二甲酸二苯酯



邻苯二甲酸二辛酯

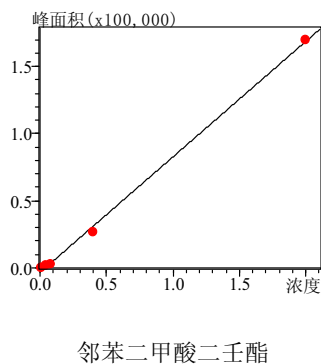


图 2 16 种 PAEs 标准曲线

2.3 检出限及重复性

对 0.080 $\mu\text{g/mL}$ 邻苯二甲酸酯混合标准溶液连续 6 次进样分析，并计算方法检出限（3 倍噪声）。各组分检出限及重复性见表 2。

表 2 16 种邻苯二甲酸酯类化合物检出限与重复性

No.	组分名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)
1	DMP	0.9999	1.711	1.18
2	DEP	0.9998	0.244	2.21
3	DIBP	0.9998	0.255	3.17
4	DBP	0.9997	0.284	3.10
5	DMEP	0.9998	1.020	0.45
6	BMPP	0.9996	1.620	2.74
7	DEEP	0.9992	4.100	0.42
8	DPP	0.9991	0.482	3.22
9	DHXP	0.9995	0.692	2.60
10	BBP	0.9990	1.656	3.32
11	DBEP	0.9988	5.149	2.56
12	DCHP	0.9991	0.899	0.85
13	DEHP	0.9992	0.601	2.04
14	DPP	0.9990	0.600	1.89
15	DNOP	0.9973	1.413	1.69
16	DNP	0.9992	8.560	1.26

2.4 回收率测试

将 PAEs 混合标准溶液分别添加到两个样品中（饼干 1，饼干 2），样品加标处理方法与未加标样品前处理方法相同，加标浓度为 0.50 mg/kg。加标样品分别平行制样 3 次。回收率结果见表 3。

表 3 样品中各组分测定结果与加标回收率

No.	化合物名称	饼干 1		No.	化合物名称	饼干 2	
		测定结果 (mg/kg)	加标回收率 (%)			测定结果 (mg/kg)	加标回收率 (%)
1	DMP	ND	90.2	1	DMP	ND	81.4
2	DEP	0.70	114.6	2	DEP	ND	74.0
3	DIBP	ND	118.3	3	DIBP	ND	79.4
4	DBP	2.25	105.2	4	DBP	ND	82.0
5	DMEP	1.00	84.0	5	DMEP	ND	82.2
6	BMPP	8.00	90.5	6	BMPP	1.66	83.5
7	DEEP	ND	102.0	7	DEEP	ND	83.3
8	DPP	ND	105.7	8	DPP	2.10	89.1
9	DHXP	12.05	120.1	9	DHXP	ND	80.5
10	BBP	ND	108.9	10	BBP	2.25	88.0
11	DBEP	ND	108.3	11	DBEP	ND	90.4
12	DCHP	ND	112.4	12	DCHP	0.044	88.1
13	DEHP	1.45	109.7	13	DEHP	0.041	89.3
14	DPP	ND	108.0	14	DPP	ND	89.3
15	DNOP	3.00	120.3	15	DNOP	0.060	100.6
16	DNP	ND	115.2	16	DNP	ND	75.8

3. 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra 分析饼干中 16 种邻苯二甲酸酯类增塑剂，方法操作简单，在 0.008~2.0 μ g/mL 浓度范围内标准曲线线性良好，16 种邻苯二甲酸酯组分检出限为 0.244~8.56 μ g/L(3 倍信噪比)，加标回收率平均值为 74.0%~120.1%。本方法可用于饼干中 16 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测。

GCMS-TQ8030 测定方便面中的苯并芘

摘要： 本文建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 测定方便面中苯并芘的分析方法。该方法在 1.0~100 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，苯并芘的线性相关系数为 0.9999，对 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续 10 针进样，峰面积的 RSD% 为 2.85%。在 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 和 10 $\mu\text{g/kg}$ 的加标浓度下，加标回收率在 95~119% 之间，最低检出限为 0.04 $\mu\text{g/kg}$ ，完全满足日常检测对方便面中苯并芘分析的要求。

关键词： GC-MS/MS 方便面 苯并芘

苯并芘又称苯并[a]芘，英文缩写 BaP，对眼睛、皮肤有刺激作用，是致癌物、致畸原及诱变剂。研究表明，苯并芘是多环芳烃中毒性最大的一种强烈致癌物，可导致肺癌、肝癌、肠胃道癌症等，属于一级致癌物。

我国国家标准 GB2762-2005《食品中污染物限量》规定苯并[a]芘在粮食中的最高残留限量为 5 $\mu\text{g/kg}$ ，在食用油中为 10 $\mu\text{g/kg}$ ，在熏烤肉中为 5 $\mu\text{g/kg}$ 。欧盟（EC）NO 1881/2006 规定食用油中苯并[a]芘的最高残留量为 2 $\mu\text{g/kg}$ ，熏肉及熏肉制品中最高残留量为 5 $\mu\text{g/kg}$ 。

在熏制、烘烤和煎炸食品中，脂肪、胆固醇、蛋白质和碳水化合物在高温条件下会发生热裂解反应，再经过环化和聚合反应就能够形成包括苯并芘在内的多环芳烃类物质。近日，某知名品牌方便面被检出含有苯并芘，引起各界高度关注。

本文采用正己烷对方便面中的苯并芘进行提取， C_{18} 固相萃取小柱富集净化。该方法重现性良好，在 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 和 10 $\mu\text{g/kg}$ 的加标浓度下，加标回收率在 95~119% 之间。实验结果表明，采用多反应监测（MRM）方式进行采集，能够有效降低基质干扰，提高检测灵敏度。

1. 实验条件

1.1 仪器

岛津三重四极气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS，30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _200 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _310 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

载气控制方式：恒线速度

线速度：40 cm/sec

进样口温度：280℃

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：230℃

色谱质谱接口温度：280℃

采集方式：MRM，特征离子见表1

1.3 样品前处理

用粉碎机将方便面面饼打碎，准确称取 2 g 样品，加入 40 mL 正己烷，用均质器混合 2 min，超声提取 30 min，高速离心 10 min (5000 r/min)，量筒取上清液 20 mL，待净化。

用 10 mL 正己烷对 C₁₈ 固相萃取小柱进行活化。将上述萃取液上样到 C₁₈ 小柱上，用 20 mL 正己烷对 C₁₈ 小柱进行洗脱，收集洗脱液并浓缩至 1 mL，转移至进样小瓶，加入内标（芘-d₁₂），上机分析。

2. 结果与讨论

2.1 标准品色谱图

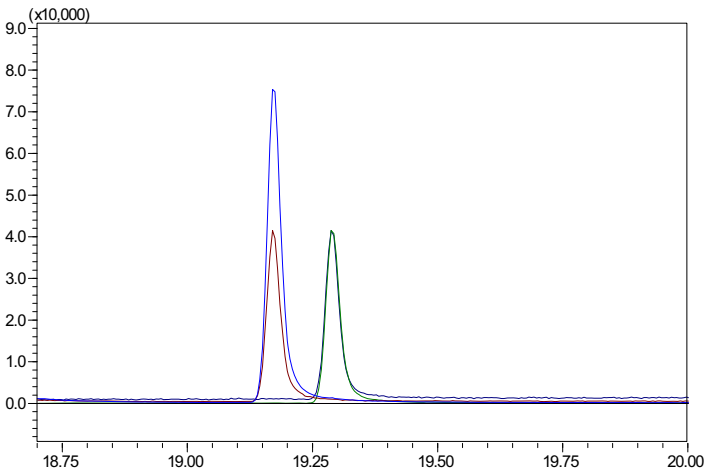


图 1 苯并芘标准品溶液（50 μg/L）的 TIC 谱图

表 1 组分名称、保留时间及特征离子

编号	保留时间	化合物名称	CAS	定量离子 (CE)	定性离子(CE)
1	19.170	苯并[a]芘 (Benzoapyrene)	50-32-8	252>250 (34)	252>226 (20)
2	19.290	芘-d12 (Perylene-d12)	1520-96-3	264>260 (40)	264>236 (25)

2.2 标准曲线

取 100 mg/L 苯并芘标准品溶液，配制成浓度为 1、5、10、20、50、100 μg/L 的苯并芘标准溶液。以 MRM 方式进行采集。标准曲线如图 2 所示，相关系数 R=0.9999。

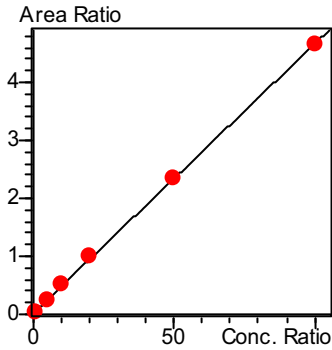


图 2 苯并芘的标准曲线

2.3 重复性测试

1μg/L 苯并芘标准溶液重复进样 10 针，结果见表 2，结果表明重复性良好。

表 2 苯并芘重复性测试

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	RSD (%)
面积比	0.0453	0.0448	0.0442	0.0430	0.0417	0.0439	0.0416	0.0437	0.0429	0.0424	2.854
保留时间	19.178	19.183	19.177	19.182	19.178	19.182	19.178	19.174	19.176	19.177	0.015

2.4 回收率测试

取 2g 样品，加入苯并芘标准溶液，加标浓度为 1.0 μg/kg 和 10 μg/kg，各平行处理 3 份，回收率如表 3 所示，回收率在 95% - 119%之间。以三倍信噪比计算苯并芘最低检出限为 0.04 μg/kg。

表 3 加标回收率

加标量 (μg/kg)	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)
	1	2	3		
1.0	95.07	95.89	99.85	96.94	2.64
10	110.50	118.57	115.52	114.86	3.55

2.5 样品分析

对某品牌方便面进行检测，分析结果见表 4。

表 4 样品分析结果

化合物	分析结果($\mu\text{g/kg}$)		平均值
	1	2	($\mu\text{g/kg}$)
苯并芘	ND	ND	ND

3. 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 对方便面中的苯并芘进行分析,该方法操作简单,重复性好,在 $1.0 \mu\text{g/kg}$ 和 $10 \mu\text{g/kg}$ 的加标浓度下,加标回收率在 95~119% 之间,最低检出限为 $0.04 \mu\text{g/kg}$ 。采用串联质谱 MRM 模式进行分析,能够有效降低基质干扰,提高方法灵敏度和检测结果可靠性。

石墨炉原子吸收法测定面粉中B元素含量

摘要：利用石墨炉原子吸收分析仪(GF-AAS)测定面粉中硼元素的含量。面粉样品经 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 微波消解，电热板赶酸，GF-AAS上机测定。结果显示：在0~1.00 mg/L范围内线性关系良好，相关系数 $r=0.9999$ ，方法检出限为4.50 mg/kg，测定下限为14.80 mg/kg，加标回收率为84.0%。

关键词：原子吸收 石墨炉 食品 硼砂

硼砂的英文名为borax，化学式为 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，是一种无色半透明晶体或白色结晶粉末，加入食品中可以有防腐、增加弹性和膨胀的作用。但硼砂能致癌，对人体危害极大。连续摄取硼砂会在体内蓄积，妨害消化道的酶的作用，引起食欲减退、消化不良，成人服用超过1~3克剂量即会中毒，成人摄入15克即可致死，婴儿致死量约为2~3克。《食品安全法》和《食品添加剂卫生管理办法》等法规明令禁止食品中加入硼砂，但一些非法企业为使其产品口感更好仍有加入。

本文采用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 体系，微波消解市购面粉样品。利用岛津公司AA-6300C石墨炉原子吸收光谱仪测定面粉中B元素的含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-6300C 石墨炉原子吸收光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

因玻璃器皿含有硼，故实验所用器皿均为聚四氟乙烯材料，并用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO_3 、 H_2O_2 为电子纯试剂，NaOH为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

准确称取0.50 g (精确至0.1 mg)面粉样品置于聚四氟乙烯消解罐内，加入6 mL硝酸，2 mL H_2O_2 混匀，静置2小时后，置于微波消解炉内，进行消解。消解完成后，将消解罐置于电热板上，200℃加热至近干；待消解罐冷却后，向消解罐内加入3 mL 0.02 mol/L的NaOH溶液，再次加热至近干，此操作重复2-3次，待硝酸赶干净之后，用0.02 mol/L的NaOH溶液溶解残渣，并将溶液转移至50 mL聚四氟乙烯容量瓶内，用0.02 mol/L的NaOH溶液定容至刻度，待

测。同法制备样品空白溶液和样品加标溶液。

2. 结果与讨论

2.1 仪器参数

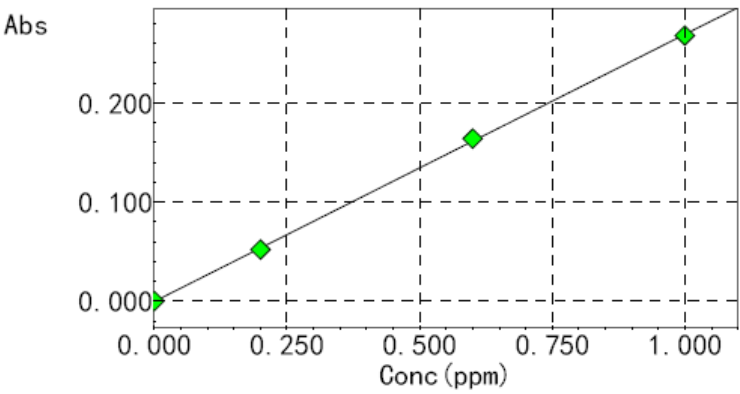
波长 249.7 nm，狭缝宽 0.2 nm，点灯方式 BGC-D₂，灯电流 16 mA，平台石墨管，石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序

升温步骤	温度(℃)	时间(S)	加热方式	灵敏度	气体流量
1	80	5	RAMP	REGULAR	0.10
2	120	25	RAMP	REGULAR	0.10
3	250	10	RAMP	REGULAR	0.10
4	1000	10	RAMP	REGULAR	1.00
5	1000	10	RAMP	REGULAR	1.00
6	1000	3	STEP	HIGH	0.00
7	2800	3	STEP	HIGH	0.00
8	2800	2	STEP	REGULAR	1.00

2.3 标准曲线

配制0.00，0.20，0.60 和 1.00 mg/L B元素的标准溶液，溶剂为0.02 mol/L NaOH溶液，进样体积为10 μL。其标准曲线见图1。



$$\text{Abs}=0.26949\text{Conc}-0.00027119$$
$$r=0.9999$$

图 1 硼元素标准曲线

由B元素的标准曲线可以看出，在0.00~1.00 mg/L浓度范围内，B元素浓度与吸光度值有良好的线性关系，相关系数为 $r=0.9999$ 。

2.3 方法检出限

按照实验方法，对空白溶液重复测定11次，取3倍的标准偏差除以曲线斜率求得B元素在溶液中的检出限；取10倍的标准偏差除以曲线斜率求得B元素在溶液中的测定下限；根据样品的称样量及定容体积，求得该方法的检出限及方法定量下限，见表2。

表2 B元素的检出限和测定下限

溶液检出限 (mg/L)	溶液测定下限 (mg/L)	方法检出限 (mg/kg)	方法测定下限 (mg/kg)
0.045	0.148	4.50	14.80

2.5 分析结果

应用本方法测定市购面粉平行样品 2 份，每个样品重复测定 6 次，其结果见表 3。

表 3 分析结果

样品名称	称取质量 (g)	定容体积 (mL)	测定结果 (mg/L)	样品含量 (mg/kg)	RSD (n=6) (%)	样品含量 平均值 (mg/kg)
样品 1#	0.5020	50	N.D	N.D	-	N.D
样品 2#	0.5003	50	N.D	N.D	-	

N.D表示未检出

2.6 加标回收率实验

为了验证本方法的准确性，以同样的方法进行前处理，向面粉样品中加入 0.50 mg/L B 标准溶液，进行加标回收率实验，其结果见表 4。

表 4 样品加标回收率

样品名称	称取质量 (g)	定容体积 (mL)	测定值 (μg/L)	加标量 (mg/L)	总测定值 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (n=6) (%)
样品 3#	0.5012	50	N.D	0.50	0.42	84.00	3.12

3. 结论

采用岛津公司石墨炉原子吸收光谱仪测定面粉中 B 元素的含量，B 元素线性关系良好，定量较准确：线性相关系数为 0.9999，加标回收率为 84.0%，RSD 小于 3.12%。

紫外分光光度法测试面食中的金属铝

摘要：金属铝是对人体有危害的一种重金属元素，常存在面食中。本文参考 GB/T5009.182-2009《面制食品中铝的测定》对市售小馒头、饼干、薯片进行测试，但是饼干和薯片的消解法效果不好。用改进的微波消解法测试，测试结果均未检出，在未检出的小馒头中加标做回收，回收率在 82%~99%之间，且线性良好，RSD 为 0.26%。

关键词：面食 铝 紫外分光光度计 微波消解

金属铝是常见的一种金属物质，它并非人体需要的微量元素。铝对环境的污染、对人类健康的危害一直未引起重视，铝对人体的毒害研究工作仅是 20 世纪 70 年代中期兴起的。随着检测方法的改进和研究的深入，近年来医学界发现被人体吸收后沉积在人的脑、心、肝、肾、神经系统等组织器官中，排泄缓慢，造成言行失常，智力衰退，导致老年痴呆症，降低人体免疫功能，还可能引起骨骼疾病等。

面食中铝含量超标主要是部分面食品厂家为了保持食品良好的口感，过量使用了含铝成分的膨松剂。膨松剂是一类可以使面食品具有膨松外观、松软口感的化学物质，主要成分为硫酸铝钾、硫酸铝铵等。国家《食品添加剂卫生标准》规定，铝残留量不得超过 100 mg/kg；本文参考 GB/T5009.182-2009《面制食品中铝的测定》并对其前处理方法进行改进，对市售了某小馒头、饼干、薯片进行了铝含量测试。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 UV2450，10mm 石英比色皿

1.2 试剂

硝酸（优级纯）

硫酸（分析纯）

乙酸-乙酸钠（金属纯）

铬天青（分析纯）

溴化十六烷基三甲胺（分析纯）

抗坏血酸（分析纯）

1000 $\mu\text{g/mL}$ 铝标液

1.3 试剂配制

1%（体积分数）硫酸溶液

乙酸-乙酸钠溶液：称取 3.4 g 乙酸钠溶于 90 mL 水中，加冰乙酸，调 pH 至 5.5，用水稀释至 100 mL。

0.5 g/L 铬天青 S 溶液：称取 50 mg 铬天青 S，用水稀释并稀释到 100 mL。

0.2 g/L 溴化十六烷基三甲胺溶液：称取 20 mg 溴化十六烷基三甲胺，用水溶解并稀释至 100 mL。

10 g/L 抗坏血酸溶液：称取 1.0 g 抗坏血酸，用水溶解并定容到 100 mL。临用时现配。

Al 标准使用液：吸取 1 mL 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的铝储备液，定容到 100 mL 容量瓶，得到 10 $\mu\text{g/mL}$ ；然后吸取 10 mL 10 $\mu\text{g/mL}$ 溶液，定容到 100 mL 容量瓶，得到 1 $\mu\text{g/mL}$ 溶液。

1.4 样品前处理

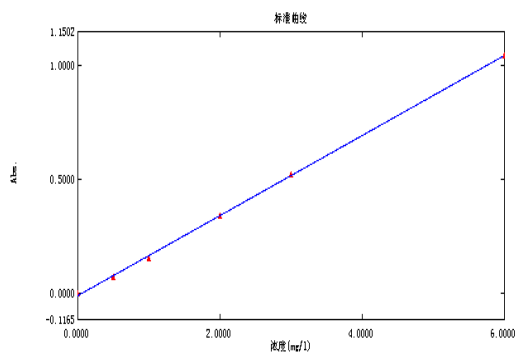
将市售某小馒头、某饼干和某薯片粉碎均匀，置于 85℃ 烘箱干燥 4 h。分别称取小馒头 0.6050 g 和 0.6054 g，薯片 0.6055 g 和 0.6054 g，饼干 0.6052 g 和 0.6052 g。置于微波消解罐中，加 5 mL 硝酸，消解程序是先 20 min 升温到 220℃，然后保持 30 min。待冷却之后，把消解液转移到 25 mL 容量瓶中，定容。再取 1 mL 溶液，定容到 25 mL 容量瓶。同样方法处理试剂空白。

1.5 测定

吸取 1 $\mu\text{g/mL}$ 铝标准溶液 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 6.0 mL 分别置于 25 mL 容量瓶中，依次向容量瓶中加入 1 mL 1%硫酸溶液。吸取 1.0 mL 消化好的试样液，置于 25 mL 容量瓶中。向标准溶液、试样液、试剂空白容量瓶中依次加入 8.0 mL 乙酸-乙酸钠缓冲液，1.0 mL 10g/L 抗坏血酸溶液，混匀，加 2.0 mL 0.2 g/L 溴化十六烷基三甲胺溶液，混匀，再加 2.0 mL 0.5 g/L 铬天青 S 溶液，摇匀后，用水稀释至刻度。室温放置 20 min 充分显色后，用 10 mm 比色皿，于紫外可见分光光度计上，用空白调零，于 618 nm 波长处测试吸光度值，绘制曲线定量。

2. 分析结果

2.1 标准曲线



曲线方程式: $y=0.17604x-0.0109$

相关系数: 0.99954

2.2 样品测试

根据以上方法对市售的某小馒头、某饼干，某薯片进行金属铝测试，均未检出。

2.3 回收率测试

称量未检出铝的市售小馒头分别 0.6107 g 和 0.6185 g，加入 50 μg 标准铝溶液，按照 1.4 前处理方法进行消解和 1.5 测定进行回收率测试。检测结果为 1.98 μg 和 1.64 μg （因为稀释 25 倍，所以实际加标量为 20 μg ），得到回收率为 82%~99%之间。

2.4 精密度测试

重复测试小馒头样品 6 次，得到其 RSD%为 0.26。

3. 结论

本文参考 GB/T5009.182-2009《面制食品中铝的测定》，对前处理进行改进，采用微波消解法进行前处理，该方法得到结果线性良好，相关系数为 0.99954，回收率在 82%~99%之间，RSD 为 0.26%，该方法适合面食中金属铝的测定。

紫外分光光度法测定面粉中硼酸含量

摘要：本文参考《GB/T 21918-2008 食品中硼酸的测定》标准方法，利用紫外可见分光光度计测定了面粉中硼酸的含量。面粉样品经富集、萃取，除去共存盐干扰，利用浓硫酸与姜黄混合生成的质子化姜黄与硼酸反应生成红色产物，通过分光光度法测定硼酸含量。标准曲线方程相关系数 $r^2=0.99848$ ，加标回收率在91.7%。实验结果表明该方法操作简便、快速，完全能够应对不同类型食品中硼酸的检测工作。

关键词：分光光度法 食品 面粉 硼酸

硼砂的英文名为（Borax），化学式为 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，是一种无色半透明晶体或白色结晶粉末。硼砂在胃内与胃酸作用生成硼酸（Boric acid, CAS No.:10043-35-3），可由消化道迅速吸收，而且吸收较为完全。吸收到体内的硼主要贮存于脑、肝、肾、脂肪组织以及骨骼中，脑脊液中硼的浓度也可增高，连续摄取会在体内聚积。硼主要由尿中排出，但速度较慢，易造成肾小管损伤。由于硼的抑菌作用弱，必须大量使用才能达到防腐目的，这也是造成急性硼中毒的主要原因。卫生部发布的《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单》，硼酸与硼砂位列其中；不过，因其能增加爽滑口感、防腐且价格便宜，以小作坊为主的违法添加屡禁不止。

本文参考《GB/T 21918-2008 食品中硼酸的测定》方法，采用乙基己二醇萃取-姜黄素分光光度法，利用岛津公司紫外可见分光光度计UV-2700测定了面粉中硼酸的含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 UV-2700 紫外可见分光光度计

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为塑料容器。实验用水为超纯去离子水，其他试剂为分析纯。

亚铁氰化钾溶液：称取10.6 g亚铁氰化钾，用水溶解，稀释至1000 mL。

乙酸锌溶液：称取11.0 g乙酸锌，加入1.5 mL冰乙酸，用水定容至50 mL。

姜黄-冰乙酸溶液：称取姜黄素0.10 g溶于100 mL冰乙酸。

乙基己二醇-三氯甲烷溶液（EHD- CHCl_3 ）：称取2-乙基-1,3-己二醇5 mL，用三氯甲烷定容至50 mL。

硼酸储备液（500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）：准确称取真空干燥器干燥后硼酸（优级纯）0.0500 g，定容至100 mL。

硼酸标准溶液（5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）：取硼酸储备液1 mL，加水定容至100 mL。

1.3 样品的前处理

称取2.00 ~ 10.00 g（精确至0.1 g），加入40 mL ~ 60 mL水混匀，缓慢滴加2 mL浓硫酸，超声10分钟促进溶解混合。加入乙酸锌溶液5 mL、亚铁氰化钾溶液5 mL，加水定容至100 mL，过滤得到样品溶液。根据样品硼砂含量，取2.00 mL样品溶液溶于25 mL塑料试管中，加水定容至5 mL。加入硫酸（1+1）溶液1 mL，振荡摇匀。加入EHD- CHCl_3 溶液5.00 mL，振荡摇匀2分钟，静置分层，吸取下层EHD- CHCl_3 溶液并通过干燥快速滤纸过滤，滤液作为样品测试液。

取样品测试液1 mL于50 mL塑料试管中，依次加入姜黄-冰乙酸溶液1 mL、浓硫酸0.5 mL，摇匀，静置30分钟，加入无水乙醇25 mL，静置10分钟后550 nm下测试试液吸收值。同法制备样品空白溶液和样品加标溶液。

2. 结果与讨论

2.1 仪器参数

测定方式：吸收值

狭缝带宽：2 nm

测定波长：550 nm

2.2 标准曲线

分别移取硼酸标准溶液0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL于25 mL塑料试管中，加水定容至5 mL。加入硫酸（1+1）溶液1 mL，振荡摇匀。采取样品同样处理方式，加入EHD- CHCl_3 溶液萃取。然后取1 mL萃取液于50 mL塑料试管中，依次加入姜黄-冰乙酸溶液1 mL、浓硫酸0.5 mL，摇匀，静置30分钟，加入无水乙醇25 mL，静置10分钟后550 nm下测试试液吸收值。以硼酸量（ μg ）为横坐标，吸收值为纵坐标绘制标准曲线。其标准曲线见图1。

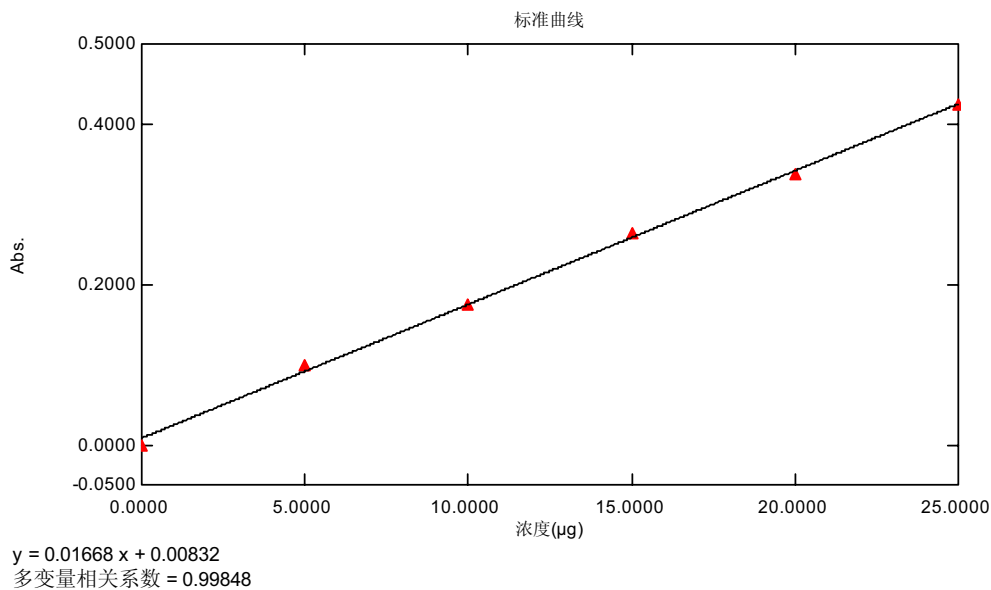


图 1 硼酸的标准曲线

2.3 分析结果

应用本方法测定市购面粉平行样品 2 份，其结果见表 1。

表 1 分析结果

样品名称	称取质量 (g)	定容体积 (mL)	测定结果 (μg)	样品含量 (μg)	RSD (n=6) (%)	样品含量平均值 (mg/kg)
样品 1#	4.02	40	N.D	N.D	-	N.D
样品 2#	4.02	40	N.D	N.D	-	

N.D表示未检出

2.4 加标回收率实验

为了验证本方法的准确性，以同样的方法进行前处理，向面粉样品中加入 3.00 μg 硼酸，进行加标回收率实验，其结果见表 2。

表 2 样品加标回收率

样品名称	称取质量 (g)	定容体积 (mL)	测定值 (μg)	加标量 (μg)	总测定值 (μg)	回收率 (%)
样品 1#	4.02	40	N.D	3.00	2.75	91.7

N.D表示未检出

3. 结论

采用岛津公司紫外-可见分光光度计UV-2700测定面粉中硼酸的含量，硼酸线性关系良好，定量准确：线性相关系数为0.99848，加标回收率在91.7%。该方法操作简便、快速，样品前处理简单，完全能够应对不同类型食品中硼酸的检测工作。

谷物及其制品



GC-MS/MS 结合 QuEChERS 方法测定大米中 54 种农药残留

摘要：建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 同时检测大米中 54 种农药多残留的分析方法。在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各农药的相关系数均在 0.999 以上。对 5 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续 6 针进样，峰面积的 RSD% 均小于 6.0%。当样品称样量为 10 g 时，绝大多数农药的最低检出限 (LOD) 在 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 以下。在 0.005 mg/kg 和 0.02 mg/kg 两个加标浓度下，大部分农药的加标回收率在 70.0~120.0% 之间，完全满足日常检测对大米中农药残留分析的要求。

关键词：GC-MS/MS QuEChERS 农药残留 大米

我国是水稻种植大国，大米是我国人民的主食。水稻生长过程中，病虫害及杂草等会造成水稻减产。为保证水稻产量，种植过程中使用大量的化学农药，不仅造成环境污染，而且直接影响大米的使用安全，威胁人们的健康。

鉴于上述原因，世界各国严格规定了包括大米在内的食品中农药最大残留限量(MRLs)和每日最大摄入量。我国于 2013 年 3 月 1 日起实施的 GB 2763-2012《食品中最大农药残留限量》也明确规定了大米中 18 种农药的最大残留量。

大米因含有大量淀粉、蛋白质和脂肪等成分，在分析时，需要复杂的净化过程。本文采用优化的 QuEChERS 法进行简单而有效的样品预处理，结合 GC-MS/MS 技术的 MRM 采集方式，不仅可以减少基质干扰对农药的测定，同时也降低了检出限，为建立高效的大米多农残检测技术提供参考，同时也可以提高日常食品安全监管工作的效率。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

GC-MS/MS 条件

色谱柱：Rxi-5 ms, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (1min)_25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _150 $^{\circ}\text{C}$ _10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

恒线速度方式：47.6 cm/sec

进样方式：不分流进样

不分流时间：1min

高压进样：250kPa（1min）

离子源：200℃

接口：230℃

MRM 采集条件见表 1

1.3 样品制备

样品前处理见下图 1 所示

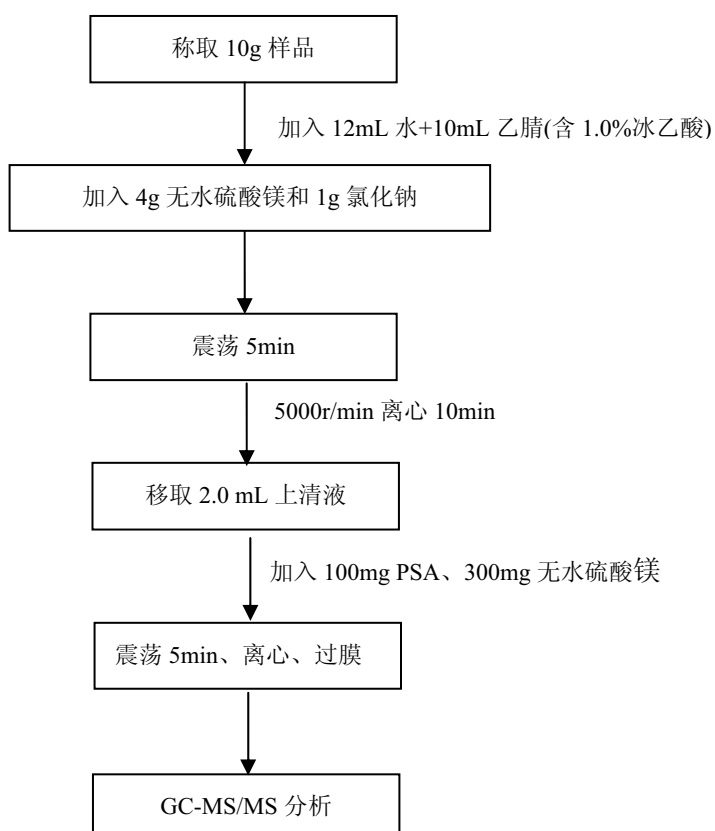


图 1 样品前处理流程图

表 1 农药组分保留时间及 MRM 参数

编号	保留时间 (min)	农药中英文名	CAS	定量离子 (CE)	定性离子 (CE)
1	5.110	硫代硫酸酯 (O,O,O-triethylphosphorothioate)	126-68-1	198>114 (15)	198>121 (15)
2	5.860	敌敌畏 (Dichlorvos)	62-73-7	185>93 (14)	185>109 (14)
3	7.650	速灭磷 (Mevinphos)	7786-34-7	192>164 (4)	192>127 (12)
4	8.850	异丙威 (Isoprocab)	2631-40-5	136>121 (10)	136>103 (22)
5	8.955	禾草敌 (Molinate)	2212-67-1	126>55 (14)	126>83 (6)

6	9.580	硫磷嗪 (Thionazine)	297-97-2	143>79 (15)	143>52 (25)
7	9.930	灭线磷 (Ethoprophos)	13194-48-4	200>158 (6)	200>114 (14)
8	10.325	治螟磷 (Sulfotep)	3689-24-5	322>294 (4)	322>202 (10)
9	10.400	久效磷 (Monocrotophos)	6923-22-4	127>109 (12)	127>95 (16)
10	10.555	甲拌磷 (Phorate)	298-02-2	260>75 (8)	260>231 (4)
11	10.665	α -666 (Alpha-HCH)	319-84-6	219>183 (8)	219>145 (18)
12	10.745	六氯苯 (Hexachlorobenzene)	118-74-1	185>93 (14)	185>109 (16)
13	10.905	内吸磷 (Demton S)	8065-48-3	142>112 (6)	142>79 (14)
14	10.905	乐果 (Dimethoate)	60-51-5	125>79 (8)	125>47 (14)
15	11.055	西玛津 (Simazine)	122-34-9	201>173 (6)	201>186 (6)
16	11.150	阿特拉津 (Atrazine)	1912-24-9	215>58 (14)	215>200 (6)
17	11.165	β -666 (Beta-HCH)	319-85-7	219>183 (8)	219>147 (20)
18	11.345	γ -666 (Gamma-HCH)	58-89-8	219>183 (8)	219>147 (20)
19	11.555	二嗪磷 (Diazinon)	333-41-5	304>179 (10)	304>162 (8)
20	11.665	百菌清 (Chlorothalonil)	1897-45-6	266>231 (14)	266>168 (22)
21	11.770	乙拌磷 (Disulfoton)	298-04-4	186>97 (16)	186>153 (6)
22	11.900	δ -666 (Delta-HCH)	319-86-8	219>183 (10)	219>145 (22)
23	12.620	甲基对硫磷 (Methyl parathion)	298-00-0	263>109 (14)	263>136 (8)
24	12.810	七氯 (Heptachlor)	76-44-8	272>237 (20)	272>117 (32)
25	12.840	皮蝇磷 (Fenchlorphos)	299-84-3	285>270 (16)	285>93 (24)
26	13.070	甲基嘧啶磷 (Pirimiphos-methyl)	29232-93-7	305>180 (8)	305>290 (12)
27	13.290	马拉硫磷 (Malathion)	121-75-5	173>127 (6)	173>99 (14)
28	13.435	毒死蜱 (Chlorpyrifos)	2921-88-2	314>258 (14)	314>286 (8)
29	13.510	倍硫磷 (Fenthion)	55-38-9	278>109 (20)	278>125 (20)
30	13.580	对硫磷 (Parathion)	56-38-2	291>109 (14)	291>137 (6)
31	13.770	苯硫磷 (trichloronat)	327-98-0	297>269 (14)	297>223 (26)
32	14.290	环氧七氯 (Heptachlor-exoepoxide)	1024-57-3	353>263 (14)	353>282 (12)
33	14.330	脱叶亚磷 (tributyl phosphorotrithioite)	150-50-5	298>190 (8)	290>156 (8)
34	14.390	喹硫磷 (Quinalphos)	13593-03-8	157>129 (14)	157>93 (10)
35	14.770	o,p'-DDE	3424-82-6	246>176 (30)	246>211 (22)
36	14.785	杀虫畏 (Tetrachlorvinphos)	22248-79-9	329>109 (20)	329>314 (18)
37	15.215	丙硫磷 (Prothiofos)	34643-46-4	339>160 (18)	339>267 (4)
38	15.250	特丁草胺 (Pretilachlor)	51218-49-6	262>202 (10)	262>174 (18)
39	15.390	p,p'-DDE	72-55-9	246>176 (28)	246>211 (22)
40	16.030	线虫磷 (Fensulfothion)	115-90-2	293>153 (8)	293>125 (14)
41	16.175	o,p'-DDD	53-19-0	235>165 (24)	235>199 (14)
42	16.230	o,p'-DDT	789-02-6	235>165 (24)	235>199 (16)
43	16.470	甲丙硫磷 (Sulprofos)	35400-43-2	322>156 (8)	322>97 (24)
44	16.575	伐灭磷 (Famphur)	52-85-7	218>109 (16)	218>79 (24)
45	16.890	p,p'-DDT	50-29-3	235>165 (24)	235>199 (16)
46	17.755	联苯菊酯 (Bifenthrin)	82657-04-3	181>166 (12)	181>153 (15)
47	17.780	苯硫磷 (EPN)	2104-64-5	169>141 (8)	169>77 (22)
48	17.935	甲氰菊酯 (Fenpropathrin)	39515-41-8	265>210 (12)	265>172 (14)
49	18.475	保棉磷 (Azinphos-methyl)	86-50-0	160>132 (6)	160>77 (20)

50	18.555	氯氟氰菊酯-1 (Cyhalothrin-1)	68085-85-8	197>161 (8)	197>141 (12)
51	18.730	氯氟氰菊酯-2 (Cyhalothrin-2)	68085-85-8	197>161 (8)	197>141 (12)
52	19.665	蝇毒磷 (Coumaphos)	56-72-4	362>109 (14)	362>226 (12)
53	20.070	氟氯氰菊酯-1 (Cyfluthrin-1)	68359-37-5	226>206 (14)	226>199 (6)
54	20.170	氟氯氰菊酯-2 (Cyfluthrin-2)	68359-37-5	226>206 (14)	226>199 (6)
55	20.220	氟氯氰菊酯-3 (Cyfluthrin-3)	68359-37-5	226>206 (14)	226>199 (6)
56	20.265	氟氯氰菊酯-4 (Cyfluthrin-4)	68359-37-5	226>206 (14)	226>199 (6)
57	20.400	氯氰菊酯-1 (Cypermethrin-1)	52315-07-8	181>152 (22)	181>127 (22)
58	20.495	氯氰菊酯-2 (Cypermethrin-2)	52315-07-8	181>152 (22)	181>127 (22)
59	20.555	氯氰菊酯-3 (Cypermethrin-3)	52315-07-8	181>152 (22)	181>127 (22)
60	20.600	氯氰菊酯-4 (Cypermethrin-4)	52315-07-8	181>152 (22)	181>127 (22)
61	21.285	氰戊菊酯-1 (Fenvalerate-1)	51630-58-1	419>225 (6)	419>167 (12)
62	21.480	氰戊菊酯-2 (Fenvalerate-2)	51630-58-1	419>225 (6)	419>167 (12)
63	21.845	溴氰菊酯-1 (Deltamethrin-1)	52918-63-5	253>93 (18)	253>172 (4)
64	22.050	溴氰菊酯-2 (Deltamethrin-2)	52918-63-5	253>93 (20)	253>172 (8)

2. 结果

2.1 标准样品谱图

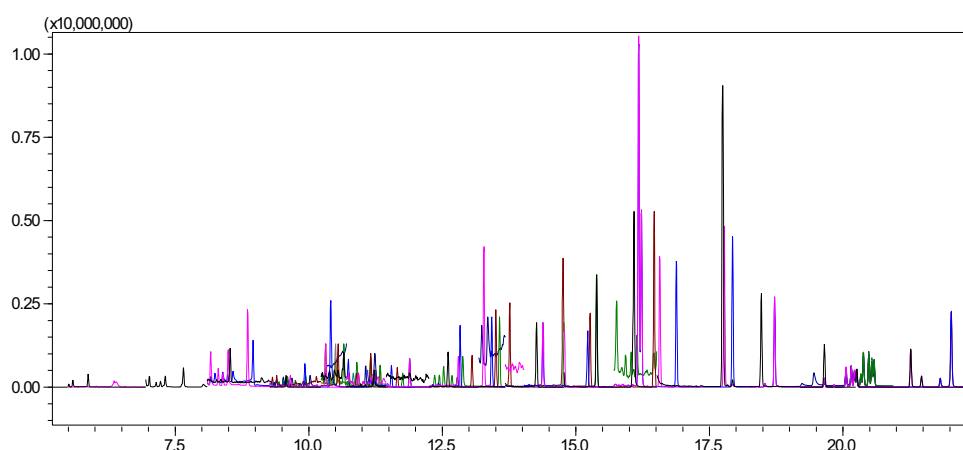


图 2 100 µg/L 标样的 MRM 图

2.2 标准曲线

使用大米基质溶液分别配制浓度为 1、2、5、10、20、50、100 µg/L 的混合农药标准溶液，加入一定量的环氧七氯作为内标，以浓度比作为横坐标，峰面积比作为纵坐标，绘制标准曲线，检出限按照 3 倍的峰峰比计算，峰面积的重复性以 5 µg/L 的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差 (RSD)。因篇幅所限，部分农药标准曲线和 MRM 质量色谱图如图 2 所示。各农药标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 见表 2。

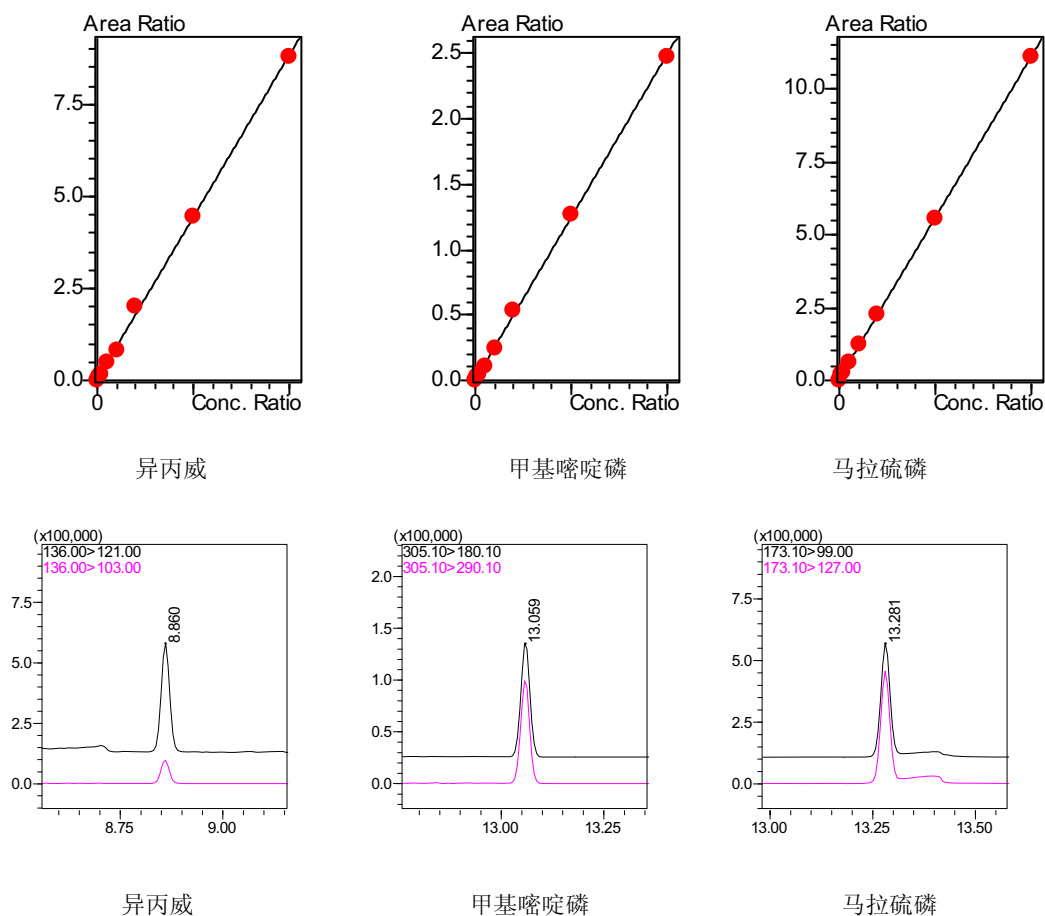


图 3 3 种农药的标准曲线及质量色谱图

表 2 各农药标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD (%)

编号	化合物名称	相关系数 r	LOD (μg/kg)	RSD% (n=6)	编号	化合物名称	相关系数 r	LOD (μg/kg)	RSD% (n=6)
1	硫代硫酸酯	0.9993	0.055	1.75	28	毒死蜱	0.9997	0.001	3.27
2	敌敌畏	0.9993	0.125	2.93	29	倍硫磷	0.9997	0.112	5.73
3	速灭磷	0.9990	0.543	2.87	30	对硫磷	0.9999	0.002	2.46
4	异丙威	0.9994	0.333	3.50	31	苯硫磷	0.9998	0.027	1.94
5	禾草敌	0.9996	0.693	5.73	32	脱叶亚磷	0.9999	0.011	4.78
6	硫磷嗪	0.9990	0.062	5.35	33	啶硫磷	0.9999	0.481	5.64
7	灭线磷	0.9992	0.366	5.48	34	o,p'-DDE	0.9999	0.044	3.47
8	治螟磷	0.9996	0.007	3.55	35	杀虫畏	0.9998	0.003	5.09
9	久效磷	0.9992	0.109	3.16	36	丙硫磷	0.9995	0.003	4.22
10	甲拌磷	0.9995	0.007	4.34	37	特丁草胺	0.9999	0.113	2.70
11	α-666	0.9998	0.662	4.23	38	p,p'-DDE	0.9999	0.016	3.47
12	六氯苯	0.9997	0.013	5.34	39	线虫磷	0.9990	0.019	5.40
13	内吸磷	0.9992	0.068	4.94	40	o,p'-DDD	0.9999	0.016	4.25
14	乐果	0.9996	2.708	4.85	41	o,p'-DDT	0.9992	0.036	5.96
15	西玛津	0.9996	0.459	4.84	42	甲丙硫磷	0.9998	0.003	4.49
16	阿特拉津	0.9997	0.287	5.33	43	伐灭磷	0.9996	0.028	4.26

17	β -666	0.9993	0.002	3.48	44	p,p'-DDT	0.9995	0.029	6.79
18	γ -666	0.9996	0.012	5.89	45	联苯菊酯	0.9995	0.024	4.32
19	二嗪磷	0.9995	0.005	5.43	46	苯硫磷	0.9991	0.190	3.93
20	百菌清	0.9994	0.066	5.78	47	甲氰菊酯	0.9997	0.106	2.71
21	乙拌磷	0.9991	1.398	3.75	48	保棉磷	0.9992	0.320	5.61
22	δ -666	0.9992	0.002	4.48	49	氯氟氰菊酯	0.9994	0.184	5.73
23	甲基对硫磷	0.9997	0.440	4.66	50	蝇毒磷	0.9998	0.004	5.14
24	七氯	0.9999	0.031	3.30	51	氟氯氰菊酯	0.9992	0.241	4.94
25	皮蝇磷	0.9999	0.142	2.33	52	氯氰菊酯	0.9995	0.016	3.15
26	甲基嘧啶磷	0.9996	0.004	3.65	53	氰戊菊酯	0.9995	0.014	2.67
27	马拉硫磷	0.9999	0.001	3.40	54	溴氰菊酯	0.9993	0.774	2.59

2.3 回收率测试

在大米中加入农药混标，添加浓度为 0.005 mg/kg 和 0.02 mg/kg，分别平行处理 5 份，各浓度农药的加标回收率（5 次平行样平均回收率及 RSD%）结果见表 3。

表 3 大米加标回收率

编号	化合物名称	加标量 0.005mg/kg		加标量 0.02mg/kg	
		平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	硫代硫酸酯	98.07	1.05	101.58	2.77
2	敌敌畏	99.29	0.91	96.80	3.17
3	速灭磷	116.26	1.34	112.66	3.34
4	异丙威	123.99	1.03	114.86	3.74
5	禾草敌	80.83	1.39	107.96	1.81
6	硫磷嗪	108.03	1.11	100.49	3.17
7	灭线磷	116.08	0.63	114.54	1.90
8	治螟磷	126.52	0.74	116.77	2.49
9	久效磷	72.53	0.28	86.95	0.50
10	甲拌磷	113.92	0.70	112.01	2.24
11	α -666	119.48	0.78	106.65	5.52
12	六氯苯	95.75	0.91	98.98	2.62
13	内吸磷	113.46	1.10	99.72	1.22
14	乐果	111.44	0.54	104.01	1.58
15	西玛津	82.61	0.21	86.41	0.37
16	阿特拉津	107.41	0.18	108.47	0.35
17	β -666	115.63	0.60	103.83	2.44
18	γ -666	108.30	0.75	97.81	3.15
19	二嗪磷	119.83	0.51	106.61	1.51
20	百菌清	99.12	0.37	97.33	1.25
21	乙拌磷	106.09	1.26	107.08	0.69
22	δ -666	115.72	0.34	107.10	0.91
23	甲基对硫磷	113.93	0.32	112.92	1.19
24	七氯	114.81	0.50	99.18	1.22

25	皮蝇磷	119.96	0.26	110.20	0.82
26	甲基嘧啶磷	113.43	0.23	104.50	0.46
27	马拉硫磷	120.07	0.23	114.71	0.31
28	毒死蜱	109.57	0.36	98.48	0.33
29	倍硫磷	111.51	0.16	104.46	0.37
30	对硫磷	116.48	0.17	112.76	0.48
31	苯硫磷	114.71	0.16	111.49	0.48
32	脱叶亚磷	119.04	0.22	102.26	0.79
33	喹硫磷	121.42	0.25	110.26	0.54
34	o,p'-DDE	107.54	0.12	106.09	0.59
35	杀虫畏	110.32	0.16	109.30	0.35
36	丙硫磷	85.21	0.31	95.90	3.39
37	特丁草胺	119.69	0.16	108.55	0.90
38	p,p'-DDE	105.04	0.14	104.33	0.57
39	线虫磷	122.58	0.28	116.85	1.48
40	o,p'-DDD	105.07	0.27	103.50	1.64
41	o,p'-DDT	106.43	0.37	98.23	1.19
42	甲丙硫磷	108.70	0.17	103.17	0.87
43	伐灭磷	109.54	0.13	106.76	0.91
44	p,p'-DDT	111.69	0.51	88.66	1.90
45	联苯菊酯	104.04	0.23	98.61	1.31
46	苯硫磷	106.86	0.16	100.98	1.04
47	甲氰菊酯	105.13	0.14	105.98	0.93
48	保棉磷	103.01	0.38	91.23	0.72
49	氯氟氰菊酯	119.25	0.17	100.84	0.86
50	蝇毒磷	110.15	0.17	106.49	0.72
51	氟氯氰菊酯	122.79	0.33	103.01	1.02
52	氯氰菊酯	112.11	0.45	101.26	0.83
53	氰戊菊酯	118.50	0.21	106.39	1.10
54	溴氰菊酯	111.69	0.28	100.76	0.97

2.4 实际大米样品测试

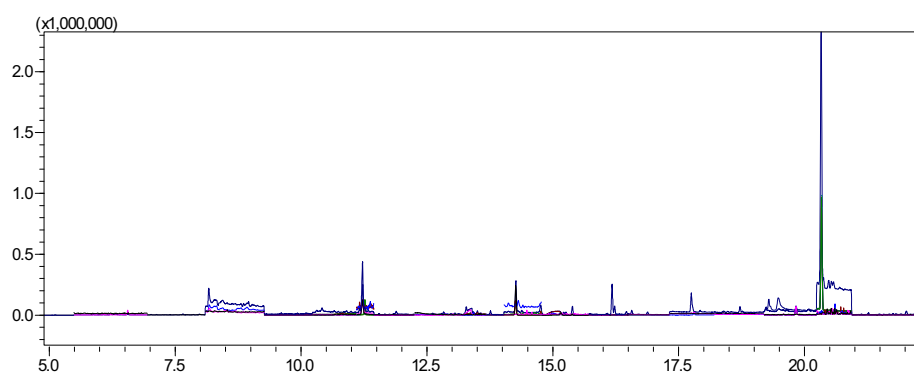


图 4 大米样品的 MRM 图

表 4 大米样品测试结果

样品	农药	含量 (μg/kg)
样品 1	异丙威	0.047
	脱叶亚磷	4.865
样品 2	异丙威	0.303
	毒死蜱	1.487
	倍硫磷	0.200

3 结论

使用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪结合 QuEChERS 前处理方法对大米中 54 种农药残留进行定性定量分析。该方法前处理操作简单, 重复性好, 灵敏度高, 在 0.005 mg/kg 和 0.02 mg/kg 的加标浓度下, 大部分农药的回收率在 70.0%~120.0%之间, 完全满足日常的农药残留痕量分析工作。实验表明, 串联质谱的检测方法能够避免杂质的干扰, 能有效地消除基质干扰, 减少假阳性的检出率, 同时能提高分析的选择性和检测灵敏度, 简化样品前处理过程, 降低分析成本。

GCMS 法测定稻谷中二溴乙烷含量

摘要：本文采用气相色谱质谱联用仪，建立了测定稻谷中二溴乙烷含量的方法。在 0.00~1.4 $\mu\text{g/mL}$ 的范围内建立标准曲线，相关系数为 0.998，对 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 浓度标液连续进样 6 次，测定峰面积的相对标准偏差分别为 1.67%，三种样品加标回收率平均值为 92.6 %。本方法对二溴乙烷检出限为 0.0002 $\mu\text{g/L}$ 。本方法简单，操作性强，可用于稻谷中二溴乙烷含量的测定。

关键词：气相色谱质谱联用仪 稻谷 二溴乙烷

熏蒸剂又称熏蒸杀虫剂，是指在常温常压下容易成为蒸气而毒杀害虫和害菌的化学药剂。熏蒸剂通常适用于具有一定温度的密闭空间，如防治粮仓、货仓、库房、蔬菜暖房或车、船内的各种害虫、病菌。农业上用以熏蒸种子、果树、苗木等的害虫，也用于土壤消毒。

按化学组分可将熏蒸剂分为卤化物 (数量最多)、氰化物、磷化物及其他。主要品种有溴甲烷、四氯化碳、氯化苦、1, 2-二氯乙烷、氰化氢、丙烯腈、磷化铝、甲酸甲酯、环氧乙烷、萘和樟脑等。

二溴乙烷(Ethylene dibromide)是一种液体熏蒸剂,在国外广泛用来防治粮仓害虫。但由于二溴乙烷对人、畜毒性很大，且还是强致癌物质，目前已被禁止使用。因此，对于粮食中二溴乙烷的残留量检测显得尤为重要。

本文采用岛津GCMS-QP2010 Ultra气相色谱质谱联用仪，参考GB/T5009.73-2003《粮食中二溴乙烷残留量的测定》建立了检测稻谷中二溴乙烷的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2010 Ultra

1.2 分析条件

GCMS参数：

色谱柱：Rtx-5MS, 30 m \times 0.25mm \times 0.25 μm

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

载气：氦气

吹扫流量：3 mL/min

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _100 $^{\circ}\text{C}$ (1min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _280 $^{\circ}\text{C}$

载气控制模式：恒压

柱头压：49.5kPa

柱流量：1.00 mL/min

进样方式：不分流进样
离子化方式：EI
离子源温度：230℃
接口温度：280℃
采集方式：SIM

1.3 样品制备

准确称取25 g试样（精确至0.001 g）于250 mL具塞锥形瓶中，加150 mL丙酮-水溶液（5+1），密塞，摇匀，在20~25 ℃暗处浸泡48 h。24 h振摇一次。吸取10.0 mL上清液于25 mL具塞试管中，加2 g氯化钠，密塞，剧烈振摇2 min，静置30 min以上，供GCMS分析。

2 结果讨论

2.1 二溴乙烷标准溶液总离子流图

二溴乙烷标准溶液特征离子流图如图 1 所示，保留时间和特征离子见表 1。

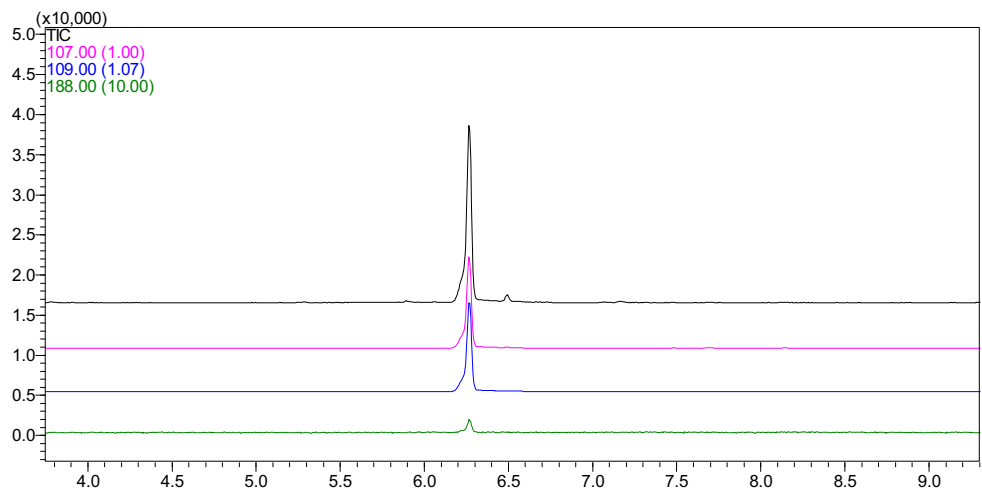


图 1 二溴乙烷标准溶液(1.0µg/mL)的特征离子流图

表 1 二溴乙烷保留时间和特征离子

名称	英文名	CAS NO.	保留时间 (min)	定量离子	参考离子	参考离子
二溴乙烷	Ethylene dibromide	106-93-4	6.270	107	109	188

2.2 标准曲线

取二溴乙烷标准品溶液，配制浓度为 0.1、0.2、1.0、1.4 µg/mL 的系列标准溶液。其标准曲线如下所示。

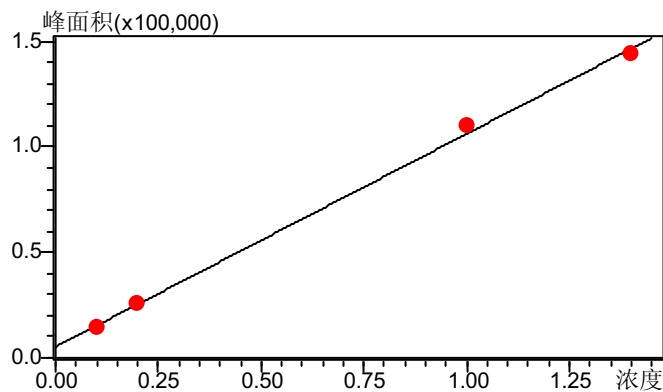


图 2 二溴乙烷标准曲线 ($R = 0.998$)

2.3 检出限

根据 $0.1\mu\text{g/mL}$ 标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍噪声计算）。二溴乙烷的检出限为 $0.0002\mu\text{g/mL}$ 。

2.4 重复性测试

$0.2\mu\text{g/mL}$ 二溴乙烷标准溶液分别重复进样 6 针，保留时间及峰面积重复性结果结果见表 2。

表 2 面积重复性测试

No.	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
峰面积	26345	26894	25786	26459	26890	26897	1.67
保留时间	6.272	6.272	6.272	6.271	6.270	6.265	0.04

2.5 回收率测试

将二溴乙烷标准溶液添加到三种稻谷样品中，按照样品前处理方法制备，样品最终加标浓度分别 $0.6\mu\text{g/mL}$ 。稻谷样品测定结果及回收率见表 3。

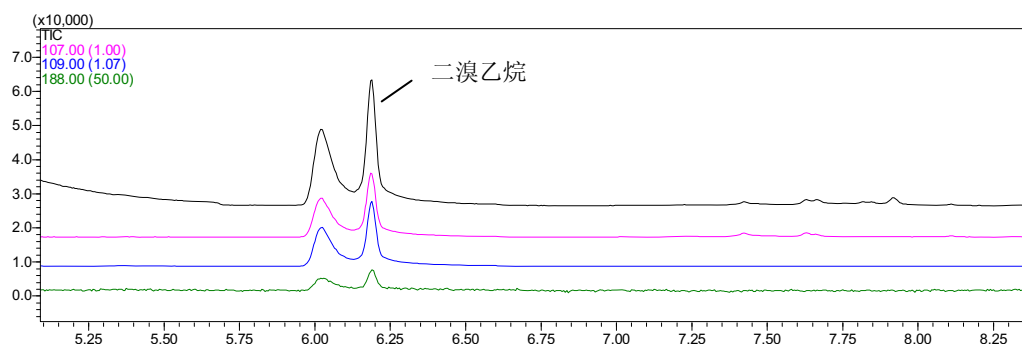


图 3 稻谷中二溴乙烷加标谱图

表 3 加标回收率

样品 No.	加标浓度 (μg/mL)	检测浓度 (μg/mL)	回收率 (%)	回收率平均值 (%)
1	0.6	0.573	95.5	92.6
2		0.609	101.5	
3		0.485	80.8	

3 结论

采用岛津公司气质联用仪 GCMS-QP2010 Ultra 对稻谷中二溴乙烷进行分析, 方法操作简单, 在 0~1.4 μg/mL 的范围内建立标准曲线, 相关系数为 0.998, 平行 6 次测定峰面积的相对标准偏差为 1.67%, 加标回收率平均值为 92.6%, 可以用于稻谷中的二溴乙烷的检测。

气相色谱法测定稻谷中恶草酮含量

摘要：本文利用岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪，建立了稻谷中恶草酮含量测定方法。该方法在 0.005~0.1 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内标准曲线线性关系良好，相关系数 r 为 0.999，且面积重复性良好，0.01 $\mu\text{g/mL}$ 恶草酮峰面积 RSD 为 2.19%，检出限为 0.0003 $\mu\text{g/mL}$ （3 倍信噪比），加标回收率平均值为 82.5%。该方法操作简单，可用于稻米中恶草酮含量的测定。

关键词：气相色谱仪 稻米 恶草酮

目前，除草剂在农业生产中应用已十分广泛,但其在农业环境及产品中的残留对食品的安全性造成一定的危害。恶草酮是法国罗纳公司于1963年研制的有机杂环类除草剂，该产品是触杀型选择性芽前、芽后除草剂，主要通过杂草幼芽和茎叶吸收而起作用，在有光的条件下能发挥良好的杀草活性。对萌发期的杂草效果最好，随着杂草长大而效果下降，对成株杂草基本无效。主要用于稻田除草，也常用于花生、大豆、棉花、马铃薯、甘蔗、茶园、果园、芦笋田等防除一年生禾本科和阔叶杂草。

我国对各种谷物中恶草酮的使用限量略有不同，糙米中恶草酮的最大残留限量是0.05 mg/kg，花生及棉籽中恶草酮的最大残留限量是0.1 mg/kg。美国规定其在大米中的最大残留量为0.05mg/kg，德国规定水果中MRL值（农药最高残留限量）是0.05 mg/kg。

本文采用岛津GC-2010 Plus气相色谱仪，参考GB/T5009.180-2003《稻谷、花生仁中恶草酮残留量的测定》建立了检测稻谷中恶草酮的分析方法。该方法简单、快速、定量效果好，完全满足国家对稻谷中恶草酮残留量测定的要求。

1. 实验部分

1.1 仪器配置

GC-2010 Plus 气相色谱仪

1.2 实验条件

GC参数：

进样口温度：230℃

进样量：1 μL

进样方式：无分流进样

进样时间：1 min

载气：氮气

载气控制模式：恒压

柱压：100kPa

色谱柱：Rtx-1, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm

柱温：60℃(1 min)_30℃/min_240℃(10min)

检测器：ECD

检测器温度：250℃

电流：1.0nA

尾吹气：30 mL/min

1.3 样品前处理

1.3.1 试样制备

称取 5g（精确至 0.0001）已粉碎样品置于 100 mL 烧杯中，加入 10 mL 丙酮，超声提取 10 min，将上清液移入 25 mL 容量瓶中，重复提取一次，用丙酮定容至 25 mL，取 1 mL 提取液，氮气吹干，2 mL 正己烷溶解。

1.3.2 活化

PT-弗罗里硅土吸附型小柱依次用 4 mL 正己烷、4 mL 正己烷—乙醚（2+1）、2 mL 正己烷淋洗。

1.3.3 净化

将提取液移入已处理过的弗罗里硅土小柱，用 10 mL 正己烷洗脱，正己烷—乙醚（2+1）5 mL 洗脱，氮气吹干，正己烷定容至 1.0 mL 备用。

2. 实验结果

2.1 标准谱图

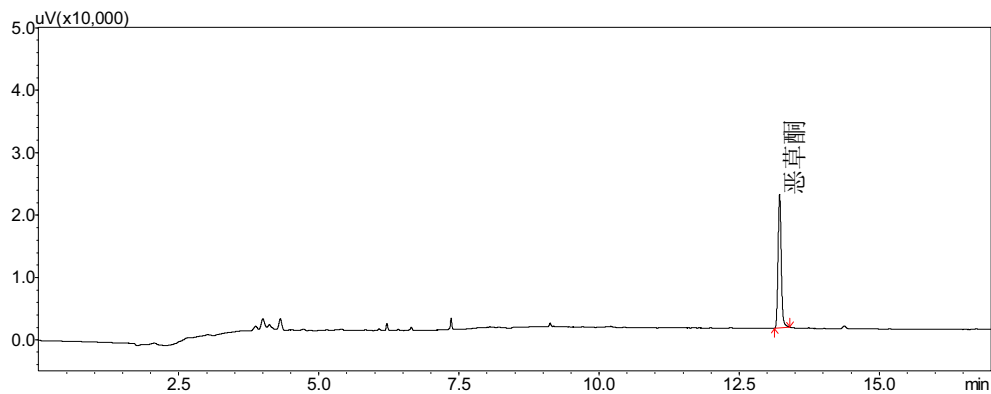


图 1 恶草酮标准溶液谱图(0.04 µg/mL)

2.2 标准曲线

使用正己烷配制恶草酮标准溶液，浓度分别为 0.005、0.01、0.02、0.04、0.06、0.1 µg/mL。恶草酮标准曲线如图 2 所示。

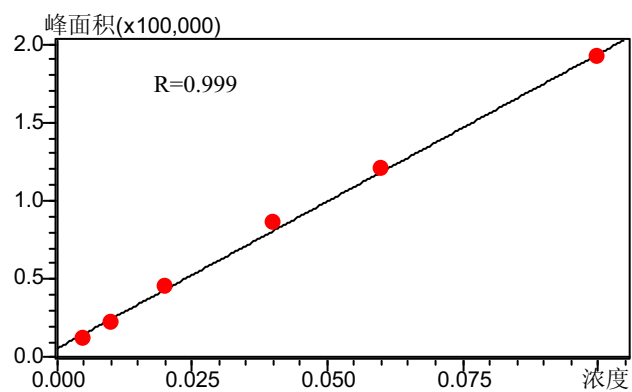


图 2 恶草酮标准曲线

2.3 检出限及重复性

根据 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 恶草酮标准溶液平行 6 针进样数据，计算方法检出限（3 倍噪声）以及仪器重复性。恶草酮检出限见表 1，重复性见表 2。

表 1 恶草酮检出限

组分名称	英文名	CAS No.	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)
恶草酮	Oxadiazon	19666-30-9	0.999	0.0003

表 2 恶草酮重复性

组分浓度($\mu\text{g/mL}$)	峰面积均值	RSD%	保留时间均值	RSD%
0.01	23925	2.19	13.221	0.004

2.4 样品测试结果及回收率

将恶草酮标准溶液添加到三种稻谷样品中，按照样品前处理方法制备，样品最终加标浓度分别 0.04 $\mu\text{g/mL}$ 。稻谷样品测定结果及回收率见表 3。

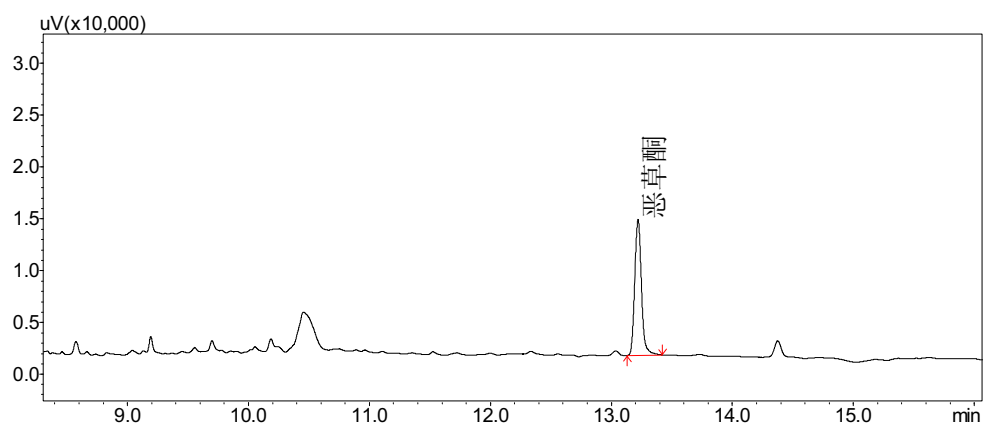


图 3 稻谷样品加标色谱图

表 3 稻谷样品测定结果和回收率

样品 No.	加标浓度 (μg/mL)	检测浓度 (μg/mL)	回收率 (%)	回收率平均值 (%)
1	0.04	0.033	82.5	82.5
2		0.032	80.0	
3		0.034	85.0	

3. 结论

采用岛津公司气相色谱仪 GC-2010 Plus 分析稻米中恶草酮含量，在 0.005~0.1μg/mL 浓度范围内标准曲线线性良好，检出限为 0.0003 μg/mL(3 倍信噪比)，加标回收率为 82.5%。本方法可用于稻米中恶草酮含量的检测。

原子吸收分光光度法快速测定大米中的镉

摘要：大米样品用硝酸及过氧化氢微波消解并，大米试液中的镉用原子吸收石墨炉法测定，线性相关系数为 $R=0.9998$ ，回收率为 $100.30\sim 106.59\%$ ，方法检出限为 $0.07\text{ }\mu\text{g/L}$ ，该方法具有更好的精密度和灵敏度，操作简便等优点。

关键词：大米 镉 原子吸收 石墨炉

食品的质量安全问题已成为政府有关部门乃至普通百姓关注的焦点之一，其中有毒重金属超标和污染问题不容乐观，尤其是近期针对大米中重金属镉超标最为引人注目。为确保食品安全，将于 2013 年 6 月 1 日起正式实施的 GB 2762-2012《食品中污染物限量》明确规定：大米中镉的限量（以 Cd 计）为 0.2 mg/kg 。

目前，对铅和镉的测定多采用石墨炉原子吸收法，其样品前处理方法通常是干灰化法或湿消解法。这些方法的缺点是操作繁琐。试剂用量较大，危险性高，易受沾污和损失，测定周期较长，影响因素多，测定的准确度不易控制。微波消解是一种新的样品消解方式，它与传统的加热方式不同，能加热所有的样品溶液而不加热容器。能使溶液快速沸腾，还能引起酸与样品之间较大的热对流，搅动并清除已消解的不活泼样品表层，使酸与样品更好接触，达到快速消解的目的，其优点是消解速度快，试剂用量少。操作简单安全，大大减少易挥发元素的损失和实验环境对样品的污染，降低了空白值，提高了方法的灵敏度和准确度。本文利用微波消解对不同产地大米进行样品消化处理，用石墨炉原子吸收法快速测定大米中的镉含量。

1. 实验部分

1.1 仪器配置

AA 7000(岛津)

循环冷却水

氩气

1.2 实验条件

波长： 228.8 nm

狭缝： 0.7 nm

点灯方式：BGC-D₂

灯电流：8 mA

1.3 试剂

硝酸(优级纯)

双氧水(优级纯)

1.4 样品前处理

称取大米试样 0.5 g，置于聚四氟乙烯消解罐中。分别加入浓硝酸 5 mL 和双氧水 2 mL，轻轻晃动几下使混合均匀，盖好罐盖，套紧外罐，放入微波消解仪。设置消解分析条件，消解完毕取出消解罐，冷却后开罐，将消解液于电热板上赶尽，定容至 25 mL 后稀释测定。

2. 实验结果

2.1 标准曲线

配制镉标准工作曲线溶液(Cd: 0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00 $\mu\text{g/L}$)。

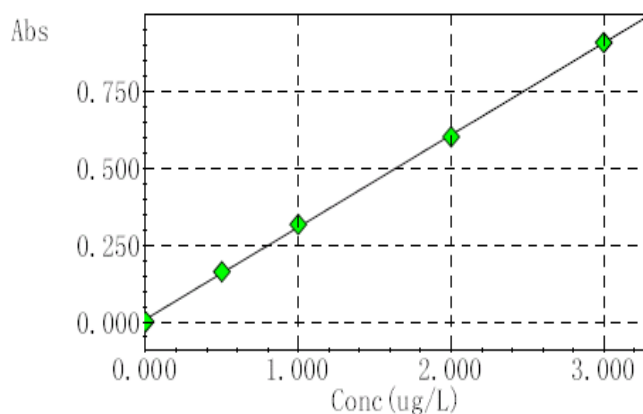


图1 镉元素工作曲线图

在 0.00~3.00 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，浓度与吸光度有着良好的线性关系，相关系数为 $r=0.9998$ 。

2.2 样品测定结果

分别测定湖南大米 1#、湖南大米 2#、东北大米 1#和东北大米 2#四个不同产地的大米试样中的镉含量，测定结果如下：

表 1 样品测定结果

样品名称	测定结果(mg/kg)	RSD%
湖南大米 1#	1.28	0.33
湖南大米 2#	1.36	0.31
东北大米 1#	0.11	0.37
东北大米 2#	0.13	0.26

2.3 检测限及加标回收实验

在选定条件下对空白样品测定 11 次，根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率算得方法检测限为 0.07 μg/L。以同样前处理方法测定值为本底并以湖南 1 大米试样#进行加标回收率实验，回收率数据如下表 2 所示：

表 2 样品回收率

样品 名称	测定 含量	加标量	测定总量 (mg/L)	回收率 (%)
湖南 1#	0.51	0.50	1.04	106.59
			1.01	100.30
			1.03	105.00

3. 总结

采用岛津 AA7000 参照国家标准分析方法(SN0778-1999)，建立了一种新型高准确度测定大米中镉含量的分析方法，该方法具有更好的精密度和灵敏度，操作简便等优点。本方法适用于国家及地方级粮食质量检测机构及粮油质量检测中心快速测定大米中的重金属。

HVG-ICP-AES测定大米中的砷和汞含量

摘要：本文参考GB 2762-2012《食品中污染物限量》标准，采用微波消解氢化物ICP-AES法测定了GBW10010大米标准样品中的砷和汞含量。实验结果表明，砷和汞元素线性关系及重现性良好，该方法测定快速、定量准确，测定结果与标准值吻合，砷和汞元素方法检出限为0.01~0.006 mg/kg，完全可以满足大批量大米中砷和汞元素限量值的测定要求。

关键词：食品安全 粮食 大米 砷 汞 氢化物法

由于农业生态环境不断被污染，砷、汞等元素进入大米等农作物中，长期食用含砷和汞的大米对人体将造成很大的危害。砷会对人体器官产生影响，造成肝功能异常；汞对人的神经系统、肾、肝脏都会有严重破坏。将于2013年6月1日起正式实施的新国家标准GB 2762-2012《食品中污染物限量》明确规定：大米中汞的限量要求为0.02 mg/kg，砷的限量要求0.5 mg/kg。本文采用微波消解HVG-ICP-AES法测定了GBW10010大米标准样品中的砷和汞含量，建立了HVG-ICP-AES快速测定大米中砷和汞含量的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津ICPE-9000全谱发射光谱仪

氢化物发生器（HVG-1）

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃材料，用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用HNO₃为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

HVG装置所用还原剂：称取2.5 g氢氧化钠和2.0 g硼氢化钠，用超纯水定容至500 mL；移取208 mL盐酸溶液，用超纯水定容至500 mL，配制成5 M HCl溶液。

1.3 样品的前处理

准确称取1.00 g（精确至0.1 mg）GBW10010大米标准样品置于聚四氟乙烯消解罐内，缓慢加入8 mL硝酸，待剧烈反应完成后，静置1小时，置于微波消解炉内进行消解。消解完成后，待消解罐冷却至室温，转移至聚四氟乙烯烧杯中，电热板上进行赶酸至近干，在开始冒白烟后再继续加热2 min左右，停止加热。将溶液转移至25 mL容量瓶，加入2.5 mL 50 g/L硫脲溶液，用10%的盐酸定容，静置15分钟后测定。同法制备样品空白溶液。

2. 结果与讨论

2.1 仪器参数

仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

观测	雾化器	矩管	雾化室	等离子气	辅助气流速	载气流速	高频频率	高频功率
方向	类型	类型		流速 (L/min)	(L/min)	(L/min)	(MHz)	(kW)
轴向	同心	Mini	旋流	10	0.6	0.7	27.12	1.2

*曝光时间：30s

2.2 标准曲线

配制砷和汞混合标准溶液，加入10 mL 50 g/L硫脲溶液，用10%的盐酸定容至100 mL。

静置15 min后依次进样，标准溶液浓度见表2，标准曲线见图1和图2。

表 2 元素标准曲线浓度

元素	标准曲线浓度 (μg/L)			
As	0.00	2.00	5.00	20.0
Hg	0.00	0.50	1.00	10.0

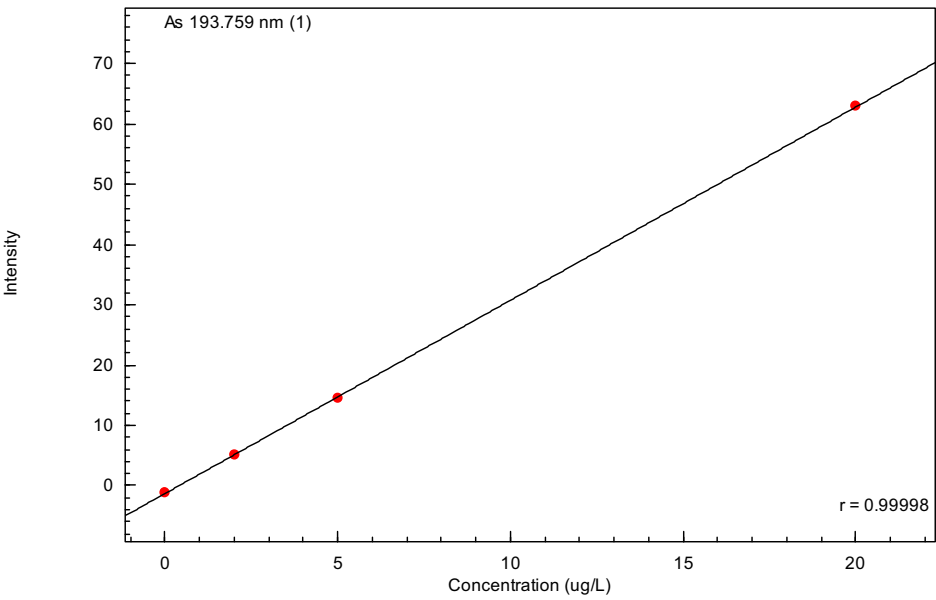


图 1 砷元素的标准曲线

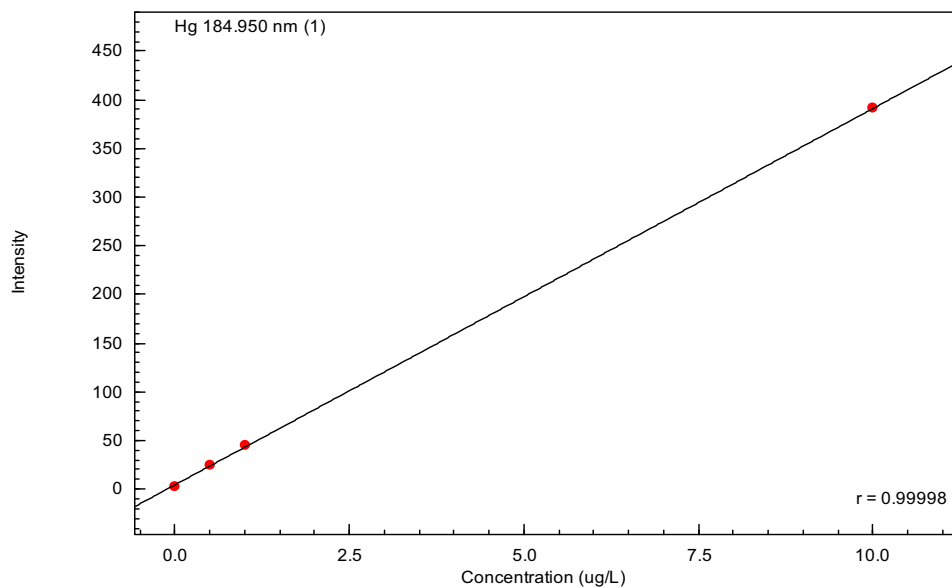


图2 汞元素的标准曲线

标准曲线浓度范围内，砷和汞元素的标准曲线相关系数 $r > 0.9999$ 。

2.4 谱线轮廓图

砷元素谱线轮廓图，请见图2。

As 193.759 Best

条件1

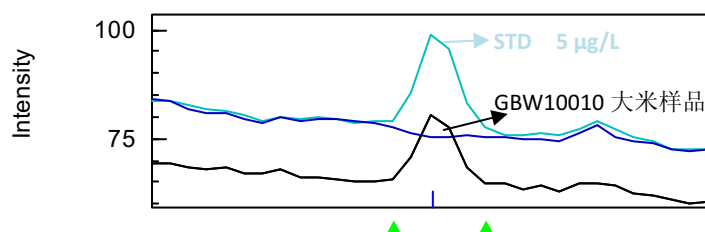


图3 砷元素的谱峰轮廓

Hg 184.950 Best

条件1

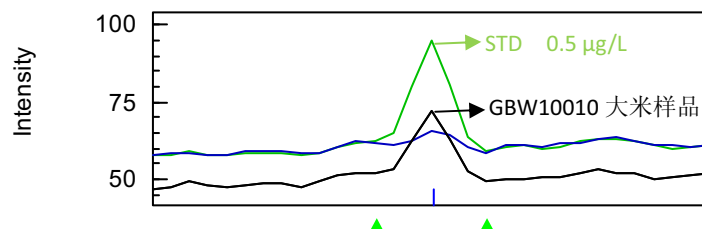


图4 汞元素的谱峰轮廓

2.5 方法检出限

按照实验方法，对空白溶液重复测定10次，取3倍强度的标准偏差除以曲线斜率求得砷

和汞元素在溶液中的检出限；根据样品的称样量及定容体积，求得该方法的检出限，见表3。

表3 砷和汞元素的检出限

元素	溶液检出限($\mu\text{g/L}$)	方法检出限(mg/kg)
As	0.49	0.01
Hg	0.03	0.0006

实验结果表明，该方法检出限完全可以满足 GB 2762-2012《食品中污染物限量》标准（2013年6月1日实施）对大米中砷 0.5 mg/kg 和汞 0.02 mg/kg 的限量要求。

2.6 测定结果

测定 GBW10010 大米标准物质，其结果见表4。

表4 GBW10010 大米测定砷和汞的含量结果

测定元素	称量质量 (g)	定容体积 (mL)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	样品含量 (mg/kg)	GBW10010 大米标准值 (mg/kg)	RSD (%)
As	1.2047	25	4.64	96.20	102 \pm 8	2.62
Hg	1.2013	25	0.267	0.0055	0.0053 \pm 0.0005	5.66

3. 结论

本文参考GB 2762-2012《食品中污染物限量》标准，采用微波消解氢化物ICP-AES法测定了GBW10010大米标准样品中的砷和汞含量。实验结果表明，砷和汞元素线性关系及重现性良好，该方法测定快速、定量准确，测定结果与标准值吻合，砷和汞元素方法检出限为 0.01~0.006 mg/kg，完全可以满足大批量大米中砷和汞元素限量值的测定要求。

ICP-AES快速测定大米中的镉含量

摘要：本文参考GB 2762-2012《食品中污染物限量》标准，采用微波消解ICP-AES法测定了GBW10010大米标准样品中的镉含量。实验结果表明，镉元素线性关系及重现性良好，该方法测定快速、定量准确，测定结果与标准值吻合，方法检出限为0.006 mg/kg，完全可以满足大批量大米中镉元素限量值的测定要求。

关键词：食品安全 粮食 大米 镉 ICP-AES 轴向

镉是一种对人有害的金属元素，摄入人体内部被吸收后，排出非常缓慢，在人体生物半衰期约为 16~38 年，镉在人体的肾脏和肝脏中蓄积，造成积累性中毒，可使骨骼疼痛、骨折，甚至引发癌症。近年来由于环境的因素，相当一部分镉通过粮食进入人体，粮食中含镉问题受到当今世界的普遍关注。大米是人们生活中最普遍的主食来源之一，准确测定大米中镉的含量无论是对动物营养学研究，还是人体代谢疾病防治和诊断，以及环境监测都有重大意义。因此，快速准确地测定大米中的镉含量将有利于对食品卫生安全的控制。本文参考GB 2762-2012《食品中污染物限量》标准（2013 年 6 月 1 日实施，大米中的镉的限量要求为 0.2 mg/kg），采用微波消解 ICP-AES 法测定了 GBW10010 大米标准样品中的镉含量，建立了 ICP-AES 快速测定大米中镉含量的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃材料，用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用HNO₃为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

准确称取1.00 g（精确至0.1 mg）GBW10010大米标准样品置于聚四氟乙烯消解罐内，缓慢加入8 mL硝酸，待剧烈反应完成后，静置1小时，置于微波消解炉内进行消解。消解完成后，待消解罐冷却至室温，转移至聚四氟乙烯烧杯中，电热板上进行赶酸至近干，然后使用2%硝酸转移至25 mL容量瓶中，定容后摇匀待测。同法制备样品空白溶液。

2. 结果与讨论

2.1 仪器参数

仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

观测 方向	雾化器 类型	矩管 类型	雾化室	等离子气 流速 (L/min)	辅助气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频功率 (kW)
轴向	同心	Mini	旋流	10	0.6	0.7	27.12	1.2

*曝光时间：40s

2.2 标准曲线

使用2%硝酸溶液配制镉的标准溶液，标准曲线浓度见表2。

表 2 元素标准曲线浓度

元素	标准曲线浓度 (μg/L)				
Cd	0.00	5.00	10.0	20.0	30.0

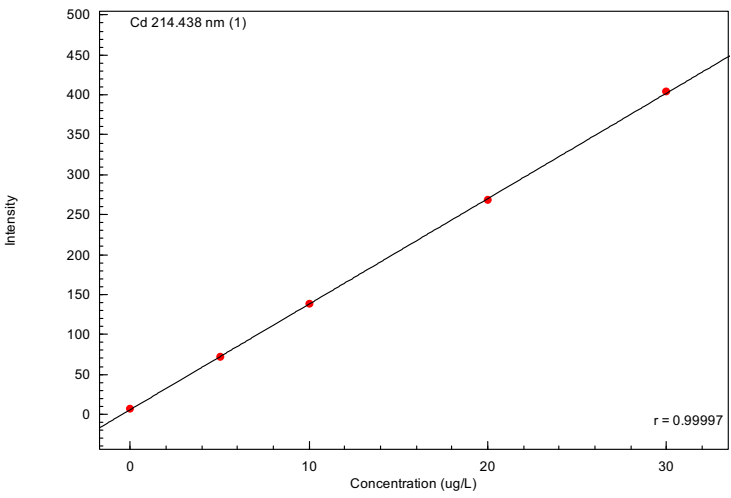


图 1 镉元素的标准曲线

镉元素在0.00~30 μg/L浓度范围内，标准曲线相关系数 $r>0.9999$ 。

2.4 谱线轮廓图

镉元素谱线轮廓图，请见图2。

Cd 214.438 Best

条件1

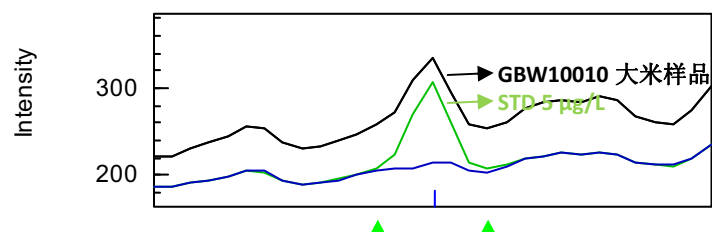


图2 镉元素的谱峰轮廓

2.5 方法检出限

按照实验方法，对空白溶液重复测定10次，取3倍强度的标准偏差除以曲线斜率求得镉元素在溶液中的检出限；根据样品的称样量及定容体积，求得该方法的检出限，见表3。

表3 镉元素的检出限

元素	溶液检出限(µg/L)	方法检出限(mg/kg)
Cd	0.28	0.006

实验结果表明，该方法检出限为 0.006 mg/kg，完全可以满足 GB 2762-2012《食品中污染物限量》标准（2013年6月1日实施）对大米中镉 0.2 mg/kg 的限量要求。

2.6 测定结果

测定 GBW10010 大米标准物质，其结果见表4。

表4 GBW10010 大米测定结果

测定元素	称量质量 (g)	定容体积 (mL)	测定结果 (µg/L)	样品含量 (mg/kg)	GBW10010 大米标准值 (mg/kg)	RSD (%)
Cd	1.1283	25	3.80	0.084	0.085±0.005	1.62

3. 结论

本文参考GB 2762-2012《食品中污染物限量》标准，采用微波消解ICP-AES法测定了GBW10010大米标准样品中的镉含量。实验结果表明，镉元素线性关系及重现性良好，该方法测定快速、定量准确，测定结果与标准值吻合，方法检出限为0.006 mg/kg，完全可以满足大批量大米中镉元素限量值的测定要求。

基于微芯片电泳的大米品种鉴定

摘要：本文利用岛津微芯片电泳仪 MultiNA，建立了大米品种的鉴定方法。“越光米”口感香糯、柔软，味道上佳，价格也相对昂贵，作为高级大米的代表之一，极易被不法商贩以次充好。MultiNA 能够有效鉴定出“越光米”的 3 个特异性 PCR 扩增产物（0.65 kbp、0.77 kbp、0.87 kbp）。该方法操作简单，可用于大米品种的鉴定。

关键词：微芯片电泳仪 MultiNA 大米

在分子生物学试验中，PCR 扩增产物核酸片段大小一般经琼脂糖凝胶电泳或聚丙烯酰胺凝胶电泳进行分析。传统的凝胶电泳分析方法虽然成熟，但在大规模、多批次的数据收集和分析时就显得耗时、耗力，而且也存在着灵敏度、分辨率不高的问题，近年来，随着生物科学的快速发展，针对 DNA 片段大小分析的快速、高通量分析仪器也不断研发出来。荧光标记微芯片电泳检测技术因具有高效、自动化的优点，在核酸片段大小分析研究中显示出极为广阔的应用前景。

第13届北京分析测试学术报告会及展览会（BCEIA, 2009）上，岛津公司展出了 MultiNA 微芯片电泳系统，其采用最新的专利技术，用于 DNA/RNA 的定性与定量分析。北京市农林科学院赵久然研究员课题组运用 MultiNA 对转基因玉米组 DNA 为研究对象进行检测，结果表明，岛津微芯片电泳检测的结果更为精确、灵敏、高效，更适用于高通量材料的检测分析。

本文采用岛津 MultiNA 微芯片电泳仪，参考 GB/T 19557.7-2004《植物新品种特异性、一致性和稳定性测试指南总则》建立了大米品种的鉴定方法。该方法简单、快速、定量效果好，完全满足国家对大米品种鉴定的要求。

1. 实验部分

1.1 仪器配置

MCE-202“MultiNA”微芯片电泳仪

1.2 实验条件

大米 DNA 提取组件（精米 20 粒规模），（宝生物株式会社）9103

大米判定用 PCR 组件 I，（宝生物株式会社）RR211A

DNA-2500 Reagent Kit for MultiNA，（岛津制作所）P/N 292-27912-91

SYBR Gold nucleic acid gel stain，（Invitrogen）S-11494

pGEM DNA Markers，（promega）G1741

1.3 实验步骤

对于 10 种大米样本，使用市售的大米 DNA 提取组件(宝生物)，按照组件说明书，从各样

本群体中分别取20粒提取了大米DNA，通过吸光度测定确认提取DNA的浓度后，对每样本以10 ng/L的DNA为模板，使用大米鉴定用PCR组件，按照组件的说明书实施PCR，最后使用MultiNA分析得到的PCR产物，根据获得的谱带模式进行大米品种的鉴定。

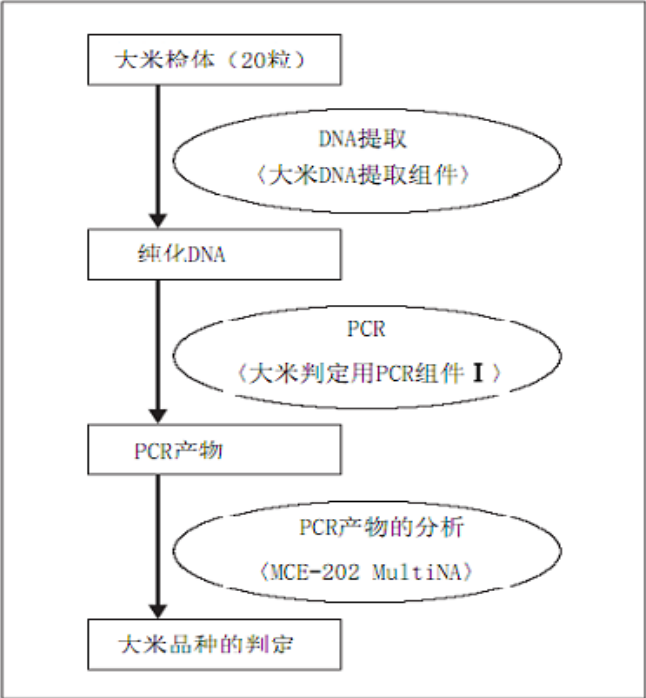


图 1 大米品种鉴定步骤

2. 实验结果

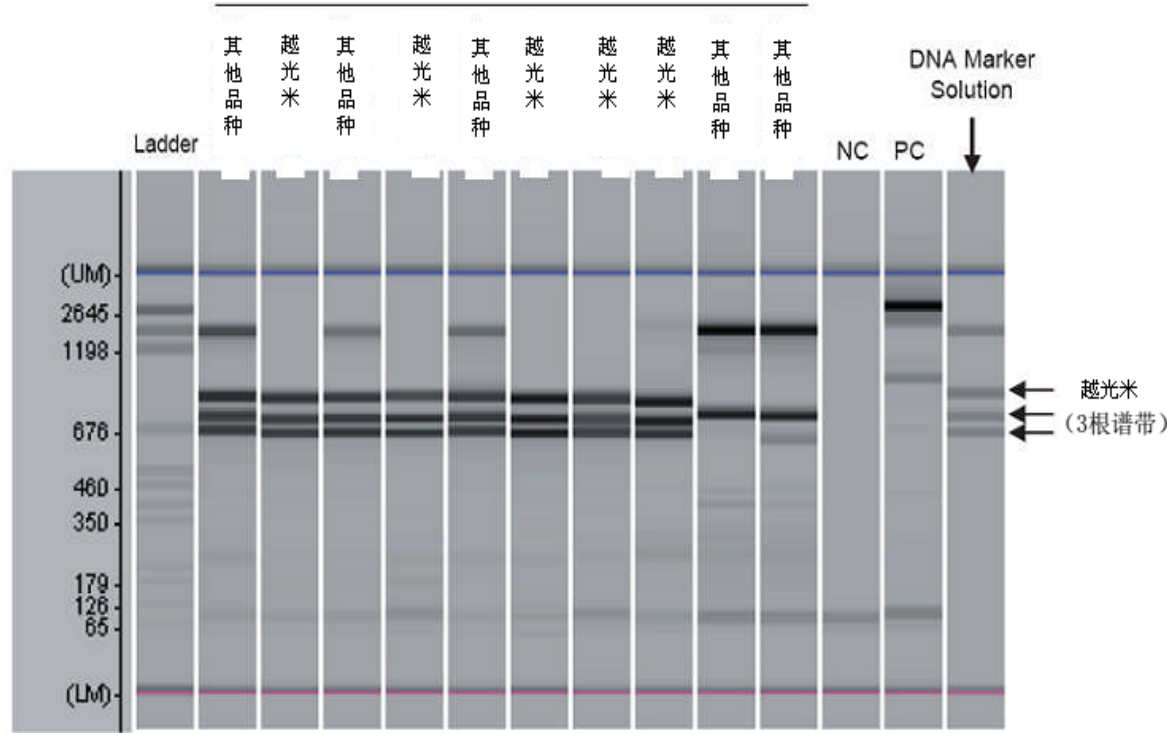


图2 大米DNA的PCR产物的分析结果

Ladder: pGEM® DNA Markers (Promega)

NC: Negative Control

PC: Positive Control

对于 10 种大米品种，从各品种的 20 粒大米提取 DNA，使用大米鉴定用 PCR 组件进行 PCR 扩增后，用 MultiNA 解析了 PCR 产物，结果如图 2 所示。图中，NC 表示 PCR 的 Negative Control 实验（无模板 DNA），PC 表示 Positive Control 实验（以 PCR 组件的 Control Template 作为模板实施 PCR）。以 Control Template 作为模板进行 PCR 时，可得到 0.88 kbp 以及 2.7 kbp 的扩增产物。根据 Negative Control 实验结果（扩增产物未检出）以及 Positive Control 实验结果（检测到特定的扩增产物），判断 PCR 正常进行。

图 2 最右端的泳道内，可看到 Marker DNA solution 中含 4 种 DNA 片段（分别为：0.65 kbp, 0.77 kbp, 0.87 kbp, 1.6 kbp）。与 Marker DNA solution 比对，可鉴定各大米品种。品种为“越光米”时可得到 0.65 kbp、0.77 kbp、0.87 kbp 3 种特异性 PCR 扩增产物，而其他品种的扩增产物的模式则不同于“越光米”，如 1.6 kbp 的 PCR 扩增产物。本次用于检测的 10 个大米品种之中，在 5 个受测样本中观察到“越光米”特有的 3 个扩增产物，所以鉴定为“越光米”。而其他 5 个受测样本，与“越光米”扩增产物的模式不同，所以鉴定为“越光米”以外的其他品种。

3. 结论

岛津 MultiNA 微芯片电泳仪采用四芯片联用单孔进样分析模式，一次可测试多达 108 个样品，一个样品从进样到数据产生的时间为 75 秒，且每个样品的成本为 1 元钱左右。它被认为是最准确的自动化 DNA/RNA 分析系统之一，完全可以用来代替琼脂糖凝胶电泳，实现快速、高通量的核酸片段分析。

大豆、玉米及其他粮食制品



LC-30A 免疫亲和层析净化法测定粮食中呕吐毒素的含量

摘要：本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 测定粮食中呕吐毒素的方法。玉米样品磨碎、过筛后用水匀浆提取，提取液经过免疫亲和柱净化，超高效液相色谱 LC-30A 进行梯度洗脱分离，二极管阵列检测器检测。该方法简便快速，且易操作。实验结果表明：线性范围 0.1 $\mu\text{g/mL}$ ~ 10 $\mu\text{g/mL}$ ，相关系数大于 0.9999；标准样品的仪器检出限为 0.03 $\mu\text{g/mL}$ ，仪器定量限为 0.09 $\mu\text{g/mL}$ ；0.2 $\mu\text{g/mL}$ 、1 $\mu\text{g/mL}$ 和 5 $\mu\text{g/mL}$ 三个浓度标样 6 次连续进样的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.06~0.14%和 0.43~1.08%之间；1 mg/kg 玉米样品平均加标回收率为 95.4%。

关键词：呕吐毒素 粮食 超高效液相色谱 免疫亲和层析净化

呕吐毒素，又称脱氧雪腐镰刀菌烯醇(Deoxynivalenol, DON, CAS No. 51481-10-8)，可引起猪的呕吐，故得名。呕吐毒素是食品中常见的真菌毒素，主要由镰刀菌产生，在自然界中广泛存在，主要污染玉米、小麦等谷类作物。人摄入了被 DON 污染的食物后，会导致厌食、呕吐、腹泻、发烧、站立不稳、反应迟钝等急性中毒症状，严重时损害造血系统造成死亡。欧盟分类标准为三级致癌物。欧盟要求呕吐毒素含量应小于 1.0 mg/kg。我国食品安全国家标准《GB2761-2011 食品中真菌毒素限量》中规定玉米等谷物及其制品中呕吐毒素限量为 1.0 mg/kg。

免疫亲和柱能特效性地、高选择性地吸附呕吐毒素，而让其它杂质通过柱子，使样品得以纯化。吸附后的呕吐毒素可被极性有机溶剂洗脱。免疫亲和柱将提取、净化、浓缩一次完成，大大简化了前处理过程，提高了方法的准确度、精密度和灵敏度。

国家标准《GB/T23503-2009食品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇的测定 免疫亲和层析净化高效液相色谱法》对粮食和粮食制品、酒类、酱油、醋、酱及酱制品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇做了相关的检测规定，其中对于粮食和粮食制品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇的检出限规定为0.5 mg/kg。

本文参考GB/T23503-2009中的要求，采用岛津超高效液相色谱仪LC-30A，免疫亲和柱净化法分析了玉米中的呕吐毒素，供相关检测人员参考。

1. 实验条件

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 二元高压梯度系统。具体配置为：LC-30AD 输液泵，DGU-20A5 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30A 柱温箱，SPD-M20A 二极管阵列检测器，CBM-20Alite 系统控制器，LabSolutions Ver. 5.42SP3 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack XR-ODS III 2.0 mmI.D.×50 mm L., 1.6 μm

流动相：A—水；B—甲醇

流速：0.6mL/min

进样体积：3 μL

柱温：40℃

检测波长：218 nm（波长范围：190-370 nm）

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 15%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	30
1.50	Pumps	Pump B Conc.	30
1.51	Pumps	Pump B Conc.	15
5.00	Controller	Stop	

1.3 样品制备

①标准溶液配制：用甲醇配制 100 μg/mL 的呕吐毒素标准储备液。以甲醇-水（15:85，v/v）将标准储备液稀释成 0.1 μg/mL、0.2 μg/mL、0.5 μg/mL、1 μg/mL、2 μg/mL、5 μg/mL、10 μg/mL 不同浓度的标准工作溶液。

②样品前处理方法：将玉米样品研磨并过筛（1 mm 孔径），称取 25 g 磨碎的试样于 100 mL 容量瓶中加入 5 g 聚乙二醇，用水定容至刻度，混匀，转移至烧杯中，高速匀浆 2 min。玻璃纤维滤纸过滤至滤液澄清。将免疫亲和柱连接于注射器下，准确移取 2 mL 滤液至注射器中，使溶液以 1 滴/s 的流速流过免疫亲和柱，直至空气进入柱中。用 5 mL 水淋洗免疫亲和柱，流速约为 1 滴/s ~2 滴/s，使约 2~3 mL 空气进入柱中。准确加入 1 mL 的甲醇洗脱，流速约为 1 滴/s，收集全部洗脱液于小瓶中，以氮气吹至近干，用甲醇-水（15:85，v/v）定容至 1 mL，经 0.22 μm 针式过滤器过滤后进样。

2. 实验结果

2.1 标准样品的色谱图

标准样品的色谱如图 1 所示，保留时间为 1.031 min，最大吸收波长 218 nm。

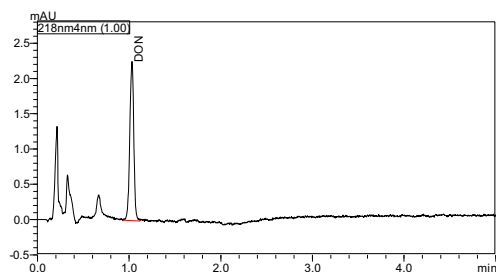


图 1 2.0 µg/mL 标准溶液的色谱图

2.2 线性关系

将 7 个不同浓度的呕吐毒素标准工作溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，外标法制作校准曲线，结果如图 2 所示。线性方程为 $Y = (3651.0)X + (-212.315)$ 、线性范围 0.1~10 µg/mL，相关系数大于 0.9999，线性关系良好。

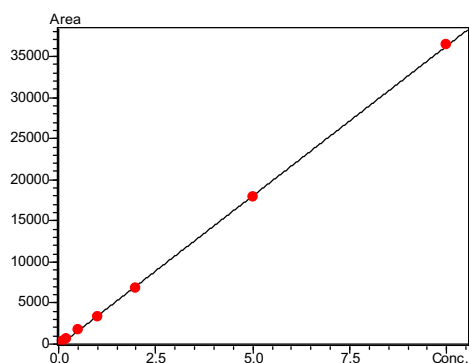


图 2 呕吐毒素的标准工作曲线

2.3 检出限和定量限

根据标准曲线中的最低点 0.1 µg/mL 计算仪器的灵敏度，通过 LabSolutions 软件计算信噪比、仪器检测限（3 倍噪声计算）、定量限（10 倍噪声计算）。则仪器信噪比为 17.81、检出限为 0.03 µg/mL，定量限为 0.09 µg/mL。0.1 µg/mL 的标样色谱图如下。

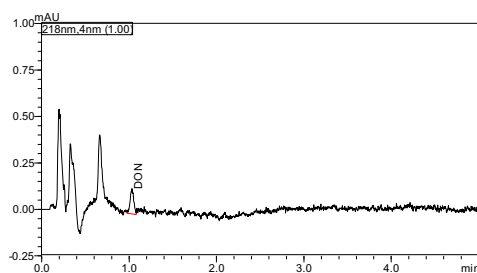


图 3 0.1 µg/mL 标准溶液的色谱

2.4 精密度实验

取标准工作液中 0.2 mg/L、1 mg/L 和 5mg/L 三个浓度，分别平行进样 6 次，目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.06~0.14%和 0.43~1.08%之间，仪器精密度良好。

表 2 保留时间和峰面积重复性结果（n=6）

浓度(mg/L)	保留时间 RSD	峰面积 RSD
0.2	0.10%	1.08%
1	0.14%	0.88%
5	0.06%	0.43%

2.5 基质加标实验

按照 1.3 所述方法处理玉米样品，上机测试，该玉米样品中未检出呕吐毒素。在玉米样品中添加标样，加标含量为 1 mg/kg，平行 2 次。0.5 μg/mL 标准溶液的色谱图如图 4 所示。玉米样品色谱图如图 5 所示。玉米样品加标色谱图如图 6 所示。呕吐毒素的平均回收率为 95.4%。详细结果见表 3。

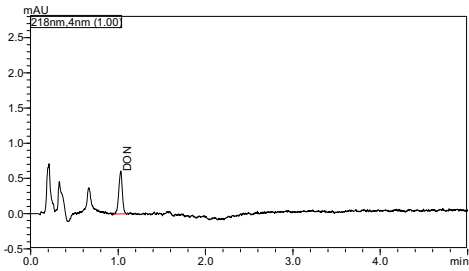


图 4 0.5 μg/mL 标准溶液的色谱图

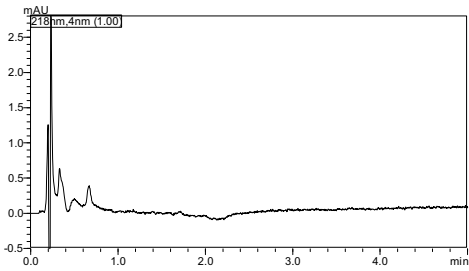


图 5 玉米空白样品的色谱图

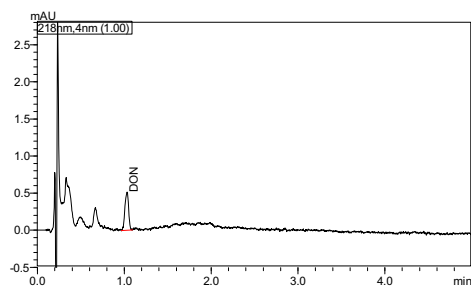


图 6 1 mg/kg 玉米加标样品的色谱图

表 3 基质加标回收率结果

名称	理论浓度 (mg/kg)	实测浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
加标-1	1	0.946	94.6
加标-2	1	0.962	96.2
平均值	--	--	95.4

3.总结

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 测定粮食中呕吐毒素的方法。实验结果表明：该法线性范围宽，在 $0.1\mu\text{g/mL}$ ~ $10\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内线性良好，相关系数大于 0.9999；标准样品的仪器检出限为 $0.03\mu\text{g/mL}$ ，仪器定量限为 $0.09\mu\text{g/mL}$ 、 $0.2\mu\text{g/mL}$ 、 $1\mu\text{g/mL}$ 和 $5\mu\text{g/mL}$ 三个浓度标样 6 次连续进样的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.06~0.14%和 0.43~1.08%之间，仪器精密度良好；1 mg/kg 玉米样品平均加标回收率为 95.4%。本方法适合作为粮食及粮食制品中呕吐毒素的快速分析方法。

LC-30A 柱前衍生法测定粮食中伏马毒素的含量

摘要：本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 测定粮食中伏马毒素的方法。实验结果表明：B1、B2 在浓度范围 0.125 $\mu\text{g/mL}$ ~ 2.5 $\mu\text{g/mL}$ 之间时，曲线相关系数均大于 0.9995；进样量 2 μL ，仪器检出限分别为 0.02 和 0.01 $\mu\text{g/mL}$ ，仪器定量限为 0.06 和 0.03 $\mu\text{g/mL}$ ；三个浓度标样 6 次连续进样的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.048~0.085% 和 1.337~1.798%之间；玉米样品平均加标回收率为 78.4%~87.5%。该方法简便快速，且易操作。

关键词：伏马毒素 粮食 超高效液相色谱 柱前衍生

伏马毒素 (Fumonisin, FB) 是一种霉菌毒素，是由串珠镰刀菌产生的水溶性代谢产物，对热稳定，不易被蒸煮破坏，在多数粮食加工处理过程均比较稳定。粮食在加工、贮存、运输过程中均易产生此种毒素。有报道指出，伏马毒素对人、畜不仅是一种促癌物，而且完全是一种致癌物。动物试验和流行病学资料已表明，伏马毒素主要损害肝肾功能，能引起马脑白质软化症和猪肺水肿等，并与我国和南非部分地区高发的食道癌有关，现已引起世界范围的广泛注意。我国食品安全国家标准《GB2761-2011 食品中真菌毒素限量》中还没有规定粮食中伏马毒素的限量。但美国 FDA 规定的人类食用玉米中伏马毒素最高限量为 2 mg/kg 可以作为粮食安全标准的参考。

伏马毒素的检测先后使用过薄层色谱法、气相色谱法、酶联免疫法、高效液相色谱法等，目前研究和应用得最多的是利用免疫亲和柱净化后衍生并用荧光检测器检测的高效液相色谱法。

本文采用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A，柱前衍生法分析了玉米中的伏马毒素 B1 和 B2，得到了令人满意的分析结果。

1 实验条件

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 二元高压梯度系统。具体配置为：LC-30AD 输液泵，DGU-20A5R 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30A 柱温箱，RF-20AXS 荧光检测器，CBM-20A 系统控制器，LabSolutions Ver. 5.42SP3 色谱工作站。

1.2 试剂

1.2.1 提取剂：取 25 mL 甲醇加入 25 mL 乙腈和 50 mL 水。

1.2.2 磷酸盐缓冲液 (PBS)：将 8.0 g 氯化钠、1.2 g 磷酸氢二钠、0.2 g 磷酸二氢钾、0.2 g 氯

化钾溶解于 990 mL 水中，用 2 mol/L 盐酸溶液调节 pH 值为 7.0，最后定容为 1 L。

1.2.3 OPA 衍生液：将 40 mg OPA 溶解在 1 mL 甲醇中，用 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液 5 mL 稀释。

加 2-巯基乙醇（MCE）50 μL ，混匀。装于具塞棕色瓶中，室温避光处可以储藏 1 周。

1.3 分析条件

色谱柱：Shim-pack XR-ODS II 3.0 mm I.D. \times 75 mm L., 2.2 μm

流动相：A—0.1 mol/L 磷酸二氢钠溶液；B—甲醇（72:28, v/v）（pH 3.5）

流速：1.0 mL/min

进样体积：2 μL 柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

检测波长：Ex=335 nm, Em=440 nm

洗脱方式：等度洗脱

1.4 样品制备

1.4.1 标准溶液配制：B1、B2 经乙腈+水（1+1）稀释成 0.125、0.25、0.5、1.0、2.5 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液浓度系列。

1.4.2 样品前处理方法：

①提取：称取 20 g 粉碎试样，置于 250 mL 的离心管中，加 50 mL 提取液，在振荡器上水平振荡 20 min。在离心力为 2500 g 条件下离心 10 min，用滤纸过滤上清液，在离心管的残渣中再加 50 mL 提取液，以上述方式提取离心后，仍用上次的滤纸过滤，合并两次滤液。混合均匀后，量取 10 mL 滤液置于 100 mL 的烧杯中，加 40 mL PBS 缓冲液，混匀。用玻璃纤维滤纸过滤，取 10 mL 滤液用于免疫亲和柱净化。

②净化：将免疫亲和柱与 10 mL 玻璃注射器下端连接。准确移取 10 mL 上述滤液于玻璃注射器中，将空气压力泵与玻璃注射器上端连接，调节压力使滤液以约 1~2 滴/秒的流速通过亲和柱，弃掉流出液。用上述方式，再以 10 mL PBS 缓冲液清洗亲和柱，直至液体完全流出，空气通过，弃掉全部流出液。最后加入 1.5 mL 甲醇将亲和柱中的伏马毒素洗脱，控制流速为 1 mL/min ~2 mL/min，收集全部洗脱液于玻璃试管中，在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下用氮吹仪以氮气吹干，残留物置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 下存放，备用。测定前用乙腈+水（1+1）400 μL 溶解残留物，过 0.22 μm 滤膜，此为供高效液相色谱测定用样品净化液。

③衍生：分别取上述净化液和标准工作溶液各 50 μL ，分别置于 1 mL 的各个试管中，各加入 50 μL OPA 衍生液，涡流混合器上混合 30 s，静置 3 min 后，立即取 2 μL 衍生液进超高效液相色谱仪分析。

2. 实验结果

2.1 标准样品的色谱图

浓度为2.5 μg/mL标准样品色谱图如图1所示。B1和B2的保留时间分别为2.456 min和6.927 min。

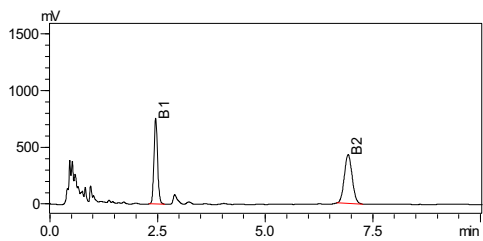


图 1 伏马毒素 B₁、B₂ 标准样品色谱图

2.2 线性关系

将 5 个不同浓度的伏马毒素标准工作溶液，按前述的分析条件进行测定。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，外标法制作校准曲线，结果如图 2、图 3 所示。标准曲线方程和相关系数结果见表 1。

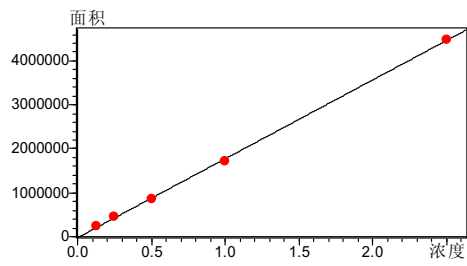


图 2 伏马毒素 B₁ 的标准工作曲线

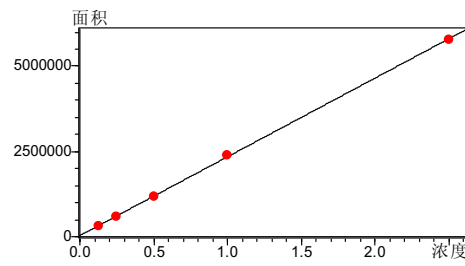


图 3 伏马毒素 B₂ 的标准工作曲线

表 1 标准曲线方程

组分	CAS No.	Y= aX+b	R
伏马毒素 B1(Fumonisin B1, FB1)	116355-83-0	Y=182437X-3393	0.9995
伏马毒素 B2(Fumonisin B2, FB2)	116355-84-1	Y=232351X-2991	0.9999

2.3 检出限和定量限

根据标准曲线中的最低点（0.125 μg/mL）计算仪器的灵敏度，仪器检测限（3 倍噪声计算）、定量限（10 倍噪声计算），结果见表 2。色谱图如图 4 所示。

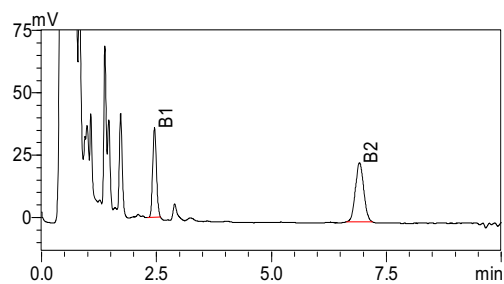


图 4 标准溶液的色谱图

表 2 仪器检出限和定量限($\mu\text{g/mL}$)

组分	检出限	定量限
B1	0.02	0.06
B2	0.01	0.03

2.4 精密度实验

取低、中、高三个不同浓度标准溶液，分别平行进样 6 次，目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.048~0.085%和 1.337~1.798%之间，仪器精密度良好。

表 3 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

浓度($\mu\text{g/mL}$)	组分	R.T. (RSD%)	Area (RSD%)
0.2	B1	0.079	1.765
	B2	0.064	1.337
1.0	B1	0.085	1.558
	B2	0.072	1.332
2.0	B1	0.048	1.652
	B2	0.064	1.798

2.5 基质加标实验

按照上述方法处理玉米样品，上机测试，检出了伏马毒素 B1，浓度为 0.04 mg/kg。在玉米样品中添加标样，平行 5 次。玉米样品色谱图如图 5 所示。玉米样品加标色谱图如图 6 所示。基质加标回收结果如表 4 所示。

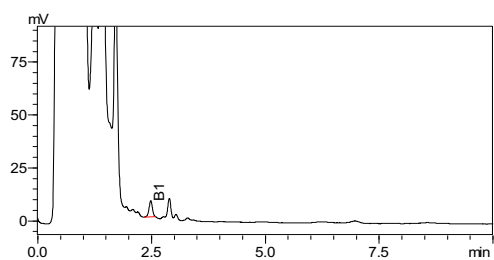


图 5 玉米空白样品的色谱图

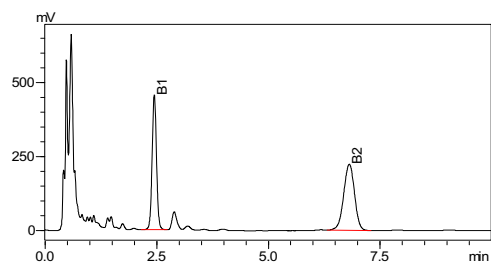


图 6 玉米加标样品的色谱图(添加浓度为 2.0 mg/kg)

表 4 基质加标回收结果

添加浓度 级别	组分	加标量 (mg/kg)	平均回收率 (%)
1	B1	0.2	87.0
	B2	0.2	82.7
2	B1	1.0	84.6
	B2	1.0	78.4
3	B1	2.0	87.5
	B2	2.0	81.7

3. 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 测定粮食中伏马毒素的方法。实验结果表明：方法的灵敏度、重复性及线性均良好，可以满足对此种毒素的分析要求。

LC-30A 测定粮食中赭曲霉毒素 A 的含量

摘要：本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 测定粮食中赭曲霉毒素 A 的方法。实验结果表明：在浓度范围 0.5 $\mu\text{g/L}$ ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 内，校准曲线相关系数大于 0.9999；进样量 2 μL ，仪器检出限为 0.15 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。三个浓度下标准品的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.03~0.31%和 0.41~1.91%之间；玉米样品平均加标回收率为 88.3%~96.7%。该方法简便快速，且易操作。

关键词：赭曲霉毒素 A 粮食 超高效液相色谱

赭曲霉毒素 (Ochratoxins)是一组结构类似的真菌毒素，有 A、B、C、D 4 种化合物，主要危及人和动物肾脏，其中毒性最大、与人类健康关系最密切、产毒量最高、对农作物的污染最重、分布最广的是赭曲霉毒素 A (Ochratoxin A,OTA)。赭曲霉毒素 A 是被国际癌症研究机构确定为 II B 类致癌物的一种真菌毒素，它能致癌、致畸、破坏免疫系统，对肝、肾脏造成损害，还可导致神经中毒。赭曲霉毒素 A 首先在玉米中发现以后又相继从谷物和大豆中检出。我国食品安全国家标准《GB2761-2011 食品中真菌毒素限量》中规定谷物及豆类制品中赭曲霉毒素 A 限量为 5 $\mu\text{g/kg}$ 。

目前报道用于检测赭曲霉毒素 A 的分析方法有薄层色谱法、高效液相色谱法、酶联免疫吸附法和荧光比色法等。

本文参照 GB/T 5009.96-2003，采用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A，分析了玉米中的赭曲霉毒素 A，得到了令人满意的分析结果。

1. 实验条件

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 二元高压梯度系统。具体配置为：LC-30AD 输液泵，DGU-20A5R 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30A 柱温箱，RF-20AXS 荧光检测器，CBM-20A 系统控制器，LabSolutions Ver. 5.42SP3 色谱工作站。

1.2 试剂

1.2.2 磷酸盐缓冲液 (PBS)：将 8.0 g 氯化钠、1.2 g 磷酸氢二钠、0.2 g 磷酸二氢钾、0.2 g 氯化钾溶解于 990 mL 水中，用 2 mol/L 盐酸溶液调节 pH 值为 7.0，最后定容为 1 L。装于具塞棕色瓶中，室温避光处可以储藏 1 周。

1.3 分析条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS II 3.0 mm I.D.×75 mm L., 2.2 μm

流动相: A—2%乙酸水溶液; B—乙腈 (60:40, V/V)

流速: 1.0 mL/min

进样体积: 2 μL 柱温: 40℃

检测波长: Ex=333 nm, Em=460 nm

洗脱方式: 等度洗脱

1.4 样品制备

1.4.1 标准溶液配制

用甲醇配置赭曲霉毒素 A 标准工作溶液, 浓度为 0.5 μg/L、1 μg/L、2 μg/L、5 μg/L、20 μg/L、50 μg/L。

1.4.2 样品前处理方法:

①提取: 准确称取试样 50.0 g 于搅拌杯中, 加入 5.0 g 氯化钠, 100 mL 甲醇-水 (80+20)。将搅拌杯置于均质器上, 于 22000 r/min 高速搅拌提取 2 min。提取液经折叠快速定性滤纸过滤于干净的烧杯中。准确移取 10.0 mL 滤液并加入 40.0 mL PBS 缓冲液稀释, 混合均匀, 经玻璃纤维滤纸过滤得到样品提取液。

②净化: 将免疫亲和柱连接于 10 mL 玻璃注射器下。准确移取 10.0 mL 样品提取液于玻璃注射器中, 将空气压力泵与玻璃注射器相连接, 调节压力使溶液以约 1~2 滴/秒流速缓慢通过免疫亲和柱, 直至 2 mL~3 mL 空气通过免疫亲和柱。以 10 mL PBS 缓冲液、10 mL 水先后淋洗免疫亲和柱, 弃去全部流出液, 并使 2 mL~3 mL 空气通过免疫亲和柱。准确加入 1.0 mL 甲醇洗脱, 流速为 1 mL/min~2 mL/min。收集全部洗脱液于玻璃试管中, 过 0.22 μm 滤膜, 供液相色谱测定。

2. 实验结果

2.1 标准样品的色谱图

5 μg/L 的标准样品色谱图如图1所示。保留时间为4.656 min.

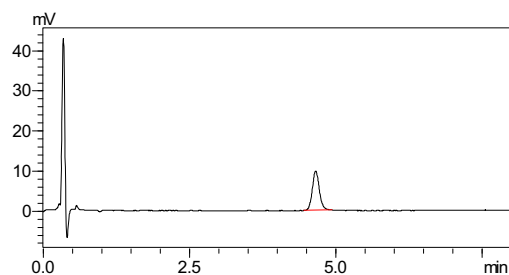


图 1 赭曲霉毒素 A 标准样品色谱图

2.2 线性关系

将 6 个不同浓度的赭曲霉毒素 A 标准工作溶液，按前述的分析条件进行测定。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，外标法制作校准曲线，结果如图 2 所示。标准曲线方程和相关系数结果见表 1。

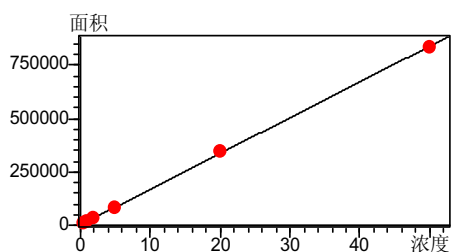


图 2 赭曲霉毒素 A 的标准工作曲线

表 1 标准曲线方程

目标物	CAS No.	$Y = aX + b$	R
赭曲霉毒素 A(Ochratoxins A ,OTA)	303-47-9	$Y = 16794.1X + 224.25$	0.9999

2.3 检出限和定量限

根据标准曲线中的最低点 ($0.5 \mu\text{g/L}$) 计算仪器的灵敏度，仪器检测限 (3 倍噪声计算)、定量限 (10 倍噪声计算) 分别为 $0.15 \mu\text{g/L}$ 和 $0.5 \mu\text{g/L}$ 。色谱图如图 3 所示。

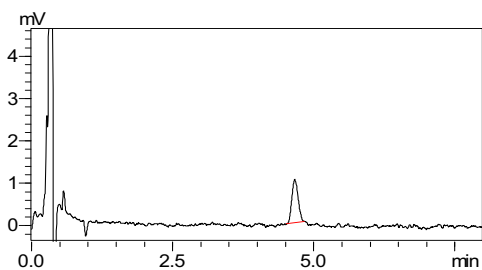


图 3 标准溶液的色谱图

2.4 精密度实验

取低、中、高三个不同浓度标准溶液，分别平行进样 6 次，目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.03~0.31%和 0.41~1.91%之间，仪器精密度良好。

表 2 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

浓度(μg/L)	R.T. (RSD%)	Area (RSD%)
0.5	0.31	1.91
5	0.04	1.01
20	0.03	0.41

2.5 基质加标实验

按照上述方法处理玉米样品，上机测试，检出赭曲霉毒素 A。在玉米样品中添加标样，平行 5 次。玉米样品色谱图如图 4 所示。玉米样品加标色谱图如图 5 所示。基质加标回收结果如表 3 所示。

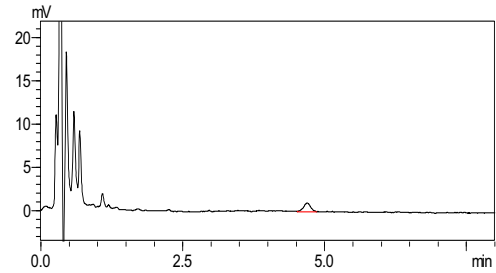


图 4 玉米空白样品的色谱图

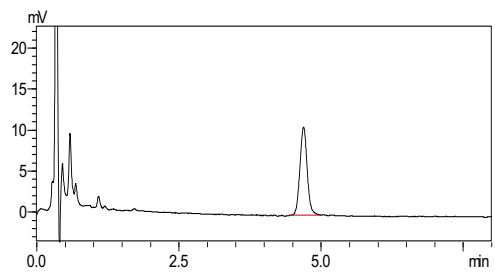


图 5 玉米加标样品的色谱图(添加浓度为 5 μg/kg)

表 3 基质加标回收结果

添加浓度 级别	加标量 (μg/kg)	玉米空白含量 (μg/kg)	平均回收率 (%)
1	2	0.5	96.7
2	5	0.5	88.3
3	10	0.5	92.4

3. 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 测定粮食中赭曲霉毒素 A 的方法。实验结果表明：方法的灵敏度、重复性及线性均良好，可以满足对此种毒素的分析要求。

LC-30A 无需衍生快速测定粮食中黄曲霉毒素的含量

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 无需衍生快速测定粮食中黄曲霉毒素的方法。实验结果表明: G1、B1 线性范围 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~ 50 $\mu\text{g/L}$, G2、B2 线性范围 0.06 $\mu\text{g/L}$ ~ 15 $\mu\text{g/L}$, 相关系数均大于 0.9999; 进样量 2 μL , 仪器检出限为 0.002 ~ 0.019 $\mu\text{g/L}$, 仪器定量限为 0.007 ~ 0.065 $\mu\text{g/L}$; 三个浓度(G1、B1 为 0.5、2、10 $\mu\text{g/L}$, G2、B2 为 0.15、0.6、3 $\mu\text{g/L}$)标样 6 次连续进样的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.11~0.39%和 0.13~1.34%之间; 玉米样品三个浓度加标回收率为 88.8%~108%。

关键词: 黄曲霉毒素 无需 超高效液相色谱 免疫亲和柱

黄曲霉毒素(AFT)是黄曲霉和寄生曲霉的代谢产物, 具有极强的毒性和致癌性。黄曲霉毒素广泛存在于粮油食品中, 其中以花生和玉米污染最为严重。我国食品安全国家标准《GB2761-2011 食品中真菌毒素限量》中规定玉米及其制品中黄曲霉毒素 B1 限量为 20 $\mu\text{g/kg}$ 。

由于反相洗脱会使黄曲霉毒素 B1 和 G1 的荧光效应发生猝灭, 通常需要进行衍生化以增强其荧光强度。衍生化的方法一般有柱前和柱后两类, 柱前衍生一般使用三氟乙酸, 柱后衍生有碘液、过溴化吡啶溴以及电化学和光化学衍生等方法。这些方法耗时较长, 且柱前衍生法前处理操作较复杂, 柱后衍生法所需的柱后反应器或电化学单元价格昂贵。

免疫亲和柱能特效性地、高选择性地吸附黄曲霉毒素, 而让其它杂质通过柱子, 使样品得以纯化。吸附后的黄曲霉毒素可被极性有机溶剂洗脱。免疫亲和柱将提取、净化、浓缩一次完成, 操作简便, 净化效果好, 提高了方法的准确度、精密度和灵敏度。

本文参考《粮油检验 粮食中黄曲霉毒素的测定 超高效液相色谱法》中的要求, 采用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A, 免疫亲和柱净化, 无需衍生快速测定了玉米中的黄曲霉毒素 G1、B1、G2、B2, 供相关检测人员参考。

1. 实验条件

1.1 仪器和材料

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 二元高压梯度系统。具体配置为: LC-30AD 输液泵, DGU-20A5R 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30A 柱温箱, RF-20AXs 荧

光检测器, CBM-20Alite 系统控制器, LabSolutions Ver. 5.42SP3 色谱工作站, Romer AflaStar R 黄曲霉毒素免疫亲和柱。

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS III 2.0 mmI.D.×50 mm L., 1.6 μm

流动相: 甲醇/水 (45/55,v/v)

流速: 0.2mL/min

进样体积: 2 μL

柱温: 30℃

检测波长: Ex=360 nm, Em=440 nm

1.3 样品制备

①标准溶液配制: 黄曲霉毒素混标溶液(B1,G1: 1.0 mg/L; B2,G2: 0.30 mg/L), 经流动相逐级稀释成 B1、G1: 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、50 μg/L; B2、G2: 0.06、0.15、0.30、0.60、1.5、3.0、6.0、15 μg/L 8 个标准溶液浓度系列。

②样品前处理方法: 取 25 g±0.1 g 经 20 目筛筛分的玉米样品于 250 mL 锥形瓶中, 加入 100 mL 甲醇/水 (80/20,v/v), 高速均质 2 min, 用玻璃纤维滤纸过滤至滤液澄清。取 2 mL 滤液与 12mL 超纯水混合均匀, 以 1~2 滴/s 的速度全部通过免疫亲和柱。再以 2×5 mL 水以 1~2 滴/s 的速度洗柱, 抽干小柱。用 2×0.5 mL 甲醇, 2×0.5 mL 水依次洗脱, 收集洗脱液, 定容至 2mL, 经 0.22 μm 滤膜过滤后供测定。

2. 实验结果

2.1 标准样品的色谱图

标准样品色谱图如图1所示。其中, G1、B1浓度为0.5 μg/L, G2、B2浓度为0.15 μg/L。保留时间分别为2.110、2.584、3.288、4.105。

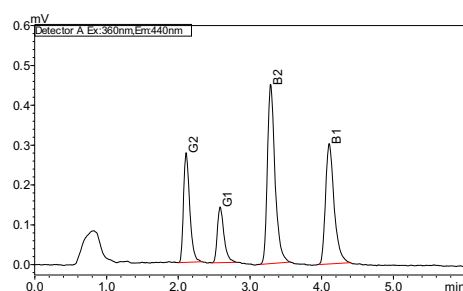


图1 黄曲霉毒素 G2、G1、B2、B1 标准样品色谱图

2.2 线性关系

将 8 个不同浓度的黄曲霉毒素标准工作溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，外标法制作校准曲线，结果如图 2、图 3、图 4、图 5 所示。标准曲线方程和相关系数结果见表 2。

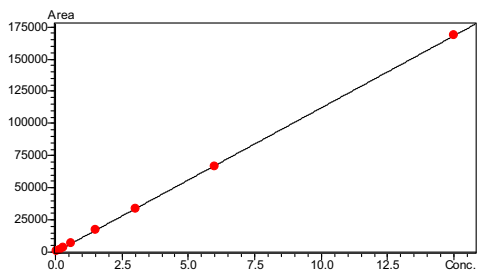


图 2 黄曲霉毒素 G2 的标准工作曲线

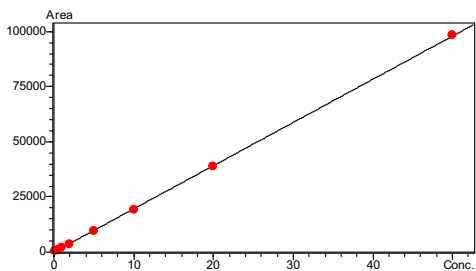


图 3 黄曲霉毒素 G1 的标准工作曲线

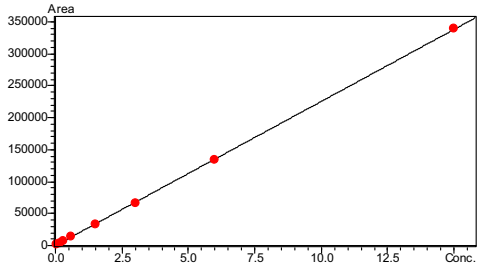


图 4 黄曲霉毒素 B2 的标准工作曲线

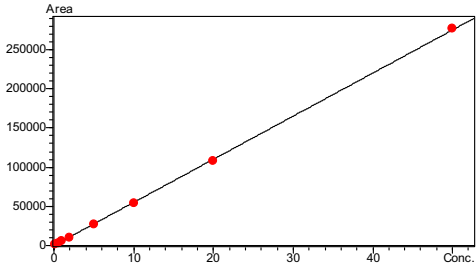


图 5 黄曲霉毒素 B1 的标准工作曲线

表 2 标准曲线方程

组分名称	CAS No.	Y= aX+b	R
G2(Aflatoxin G2)	7241-98-7	Y=11213.00X	0.9999
G1(Aflatoxin G1)	7220-81-7	Y=1958.68X	0.9999
B2(Aflatoxin B2)	1165-39-5	Y=22545.30X	0.9999
B1(Aflatoxin B1)	1162-65-8	Y=5506.77X	0.9999

2.3 检出限和定量限

根据标准曲线中的最低点计算仪器的灵敏度（G1、B1：0.2 μg/L；G2、B2：0.06 μg/L），通过 LabSolutions 软件，按照 ASTM 计算信噪比，选取基线为 4.75-5.75 min 计算信噪比，仪器检测限（3 倍噪声计算）、定量限（10 倍噪声计算），结果见表 3。色谱图如图 6 所示。

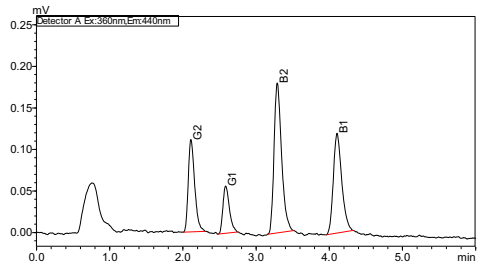


图 6 标准溶液的色谱图

表 3 仪器检出限和定量限($\mu\text{g/L}$)

组分	检出限	定量限
G2	0.003	0.011
G1	0.019	0.065
B2	0.002	0.007
B1	0.009	0.030

2.4 精密度实验

取低、中、高三个不同浓度标准溶液，分别平行进样 6 次，目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.11~0.39%和 0.13~1.34%之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

组分	浓度	R.T. (RSD%)	Area (RSD%)
G1	0.5	0.128	1.344
	2.0	0.390	0.687
	10	0.122	0.219
B1	0.5	0.140	1.333
	2.0	0.374	0.274
	10	0.111	0.472
G2	0.15	0.126	1.034
	0.60	0.379	0.147
	3.0	0.116	0.116
B2	0.15	0.140	0.562
	0.60	0.370	0.296
	3.0	0.116	0.130

2.5 基质加标实验

按照 1.3 所述方法处理全程序空白样品（除不加玉米外，其他步骤和实际样品的处理相同）和玉米样品，上机测试，均未检出黄曲霉毒素。全程序空白样品色谱图如图 7 所示。玉米样品色谱图如图 8 所示。玉米样品加标色谱图如图 9、图 10、图 11 所示。基质加标回收结果如表 5 所示。

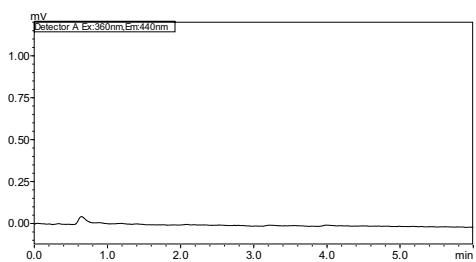


图 7 全程序空白样品的色谱图

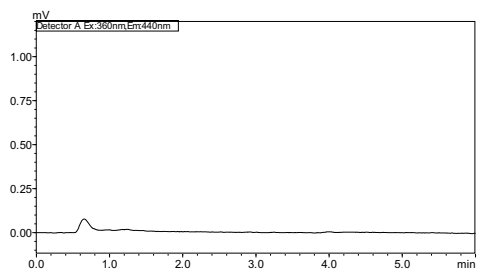


图 8 玉米样品的色谱图

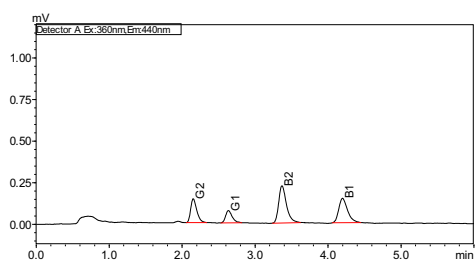


图 9 玉米加标样品的色谱图

(G1、B1:2 $\mu\text{g/kg}$; G2、B2:0.6 $\mu\text{g/kg}$)

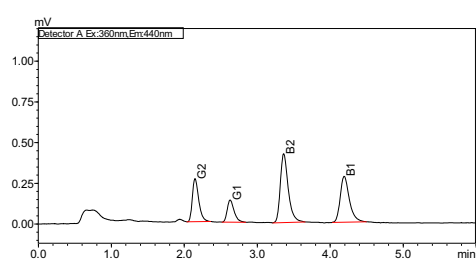


图 10 玉米加标样品的色谱图

(G1、B1:1 $\mu\text{g/kg}$; G2、B2:0.3 $\mu\text{g/kg}$)

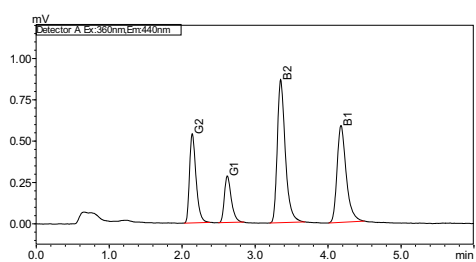


图 11 玉米加标样品的色谱图

(G1、B1:4 $\mu\text{g/kg}$; G2、B2:1.2 $\mu\text{g/kg}$)

表 5 基质加标回收结果

组分	加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	实测值 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率 (%)
G1	1.0	0.948	94.8
	2.0	1.820	91
	4.0	4.132	103
B1	1.0	0.896	89.6
	2.0	1.776	88.8
	4.0	4.3	108

	0.3	0.296	98.7
G2	0.6	0.572	95.3
	1.2	1.212	101
	0.3	0.292	94.3
B2	0.6	0.568	94.7
	1.2	1.248	104

3. 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 测定粮食中黄曲霉毒素的方法。实验结果表明：G1、B1 线性范围 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~ 50 $\mu\text{g/L}$ ，G2、B2 线性范围 0.06 $\mu\text{g/L}$ ~ 15 $\mu\text{g/L}$ ，相关系数均大于 0.9999；进样量 2 μL ，仪器检出限为 0.002 ~ 0.019 $\mu\text{g/L}$ ，仪器定量限为 0.007 ~ 0.065 $\mu\text{g/L}$ ；低、中、高三个浓度标样 6 次连续进样的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.11~0.39%和 0.13~1.34%之间；玉米样品三个浓度下的加标回收率在 88.8%~108%之间。本方法无需衍生，操作简单，免疫亲和柱净化效果良好，准确度和灵敏度高，适用于粮食中黄曲霉毒素的快速、准确检测。

LC-30A 柱前衍生法测定粮食中黄曲霉毒素的含量

摘要：本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 测定粮食中黄曲霉毒素的方法。实验结果表明：G1、B1 线性范围 0.5 µg/L ~ 10 µg/L，G2、B2 线性范围 0.15 µg/L ~ 3 µg/L，相关系数均大于 0.999；进样量 2 µL，仪器检出限为 0.002 ~ 0.011 µg/L，仪器定量限为 0.007 ~ 0.038 µg/L；三个浓度(G1、B1 为 0.5、2、10 µg/L，G2、B2 为 0.15、0.6、3 µg/L)标样 6 次连续进样的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.04~0.20%和 0.15~0.80%之间；玉米样品平均加标回收率为 89.4%~103%。该方法简便快速，且易操作。

关键词：黄曲霉毒素 粮食 超高效液相色谱 柱前衍生

黄曲霉毒素(Aflatoxin, AFT)是黄曲霉和寄生曲霉的代谢产物，具有极强的毒性和致癌性。黄曲霉毒素广泛存在于粮油食品中，其中以花生和玉米污染最为严重。我国食品安全国家标准《GB2761-2011 食品中真菌毒素限量》中规定玉米及其制品中黄曲霉毒素 B1 限量为 20 µg/kg。

由于黄曲霉毒素在水溶液中会发生荧光淬灭，反相色谱中 B1 和 G1 两种异构体荧光强度很弱，需进行衍生化。衍生化的方法一般有柱前和柱后两类，柱前衍生一般使用三氟乙酸，柱后衍生有碘液、过溴化吡啶溴以及电化学和光化学衍生等方法。

多功能净化柱（MFC）是一种特殊的固相萃取柱，可选择性吸附样液中的脂类、蛋白类等杂质，AFT 不被吸附而直接通过。MFC 直接上样，10 秒内完成净化，操作简便快速，净化效果理想。

本文参考 GB/T5009.23-2006 中的要求，采用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A，多功能柱净化、柱前衍生法分析了玉米中的黄曲霉毒素 G1、B1、G2、B2，供相关检测人员参考。

1. 实验条件

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 二元高压梯度系统。具体配置为：LC-30AD 输液泵，DGU-20A5R 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30A 柱温箱，RF-20AXS 荧光检测器，CBM-20Alite 系统控制器，LabSolutions Ver. 5.42SP3 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack XR-ODS III 2.0 mmI.D.×50 mm L., 1.6 μm

流动相：A—水；B—甲醇:乙腈（3:1，v/v）

流速：0.6 mL/min

进样体积：2 μL 柱温：40℃

检测波长：Ex=360 nm，Em=440 nm

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 22%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
2.00	Pumps	Pump B Conc.	45
3.00	Pumps	Pump B Conc.	60
5.00	Pumps	Pump B Conc.	60
5.10	Pumps	Pump B Conc.	22
8.00	Controller	Stop	

1.3 样品制备

①标准溶液配制：黄曲霉毒素混标溶液(B1,G1: 1.0 mg/L; B2,G2: 0.30 mg/L)，经乙腈稀释成 B1、G1: 0.50、1.0、2.0、5.0、10 μg/L；B2、G2: 0.15、0.30、0.60、1.5、3.0 μg/L 标准溶液浓度系列。各取 200 μL，室温下氮气吹干，按照样品前处理方法衍生，氮气吹干，以 200 μL 水-乙腈（85+15）溶解，0.22 μm 滤膜过滤后供测定。

②样品前处理方法：按照 GB/T5009.23-2006 中 14.1~14.3 进行前处理，样品溶液经 0.22 μm 滤膜过滤后供测定。

2. 实验结果

2.1 标准样品的色谱图

标准样品色谱图如图1所示。其中， G₁、B₁浓度为2μg/L， G₂、B₂浓度为0.6μg/L。保留时间分别为1.689、2.102、2.363、2.762。

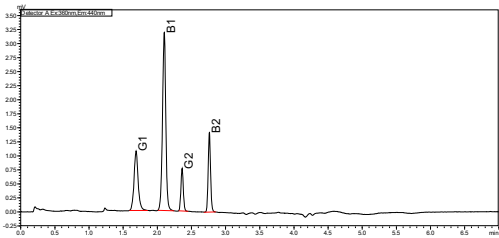


图 1 黄曲霉毒素 G₁、B₁、G₂、B₂ 标准样品色谱图

2.2 线性关系

将 5 个不同浓度的黄曲霉毒素标准工作溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，外标法制作校准曲线，结果如图 2、图 3、图 4、图 5 所示。标准曲线方程和相关系数结果见表 2。

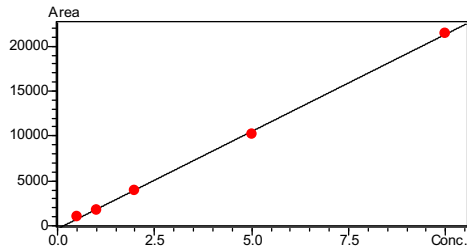


图 2 黄曲霉毒素 G1 的标准工作曲线

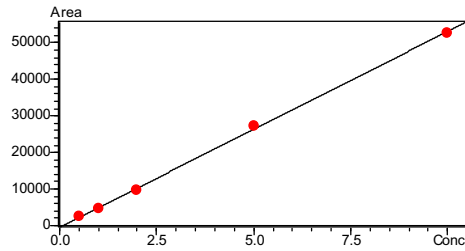


图 3 黄曲霉毒素 B1 的标准工作曲线

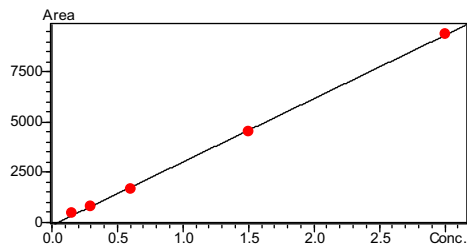


图 4 黄曲霉毒素 G2 的标准工作曲线

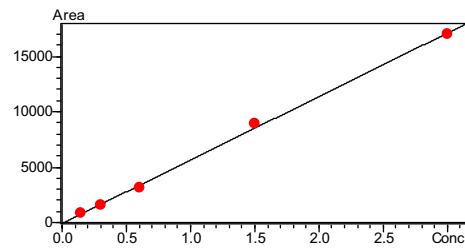


图 5 黄曲霉毒素 B2 的标准工作曲线

表 2 标准曲线方程

中文名称	英文名称	CAS No.	$Y = aX + b$	R
黄曲霉毒素 G1	Aflatoxin G1	1165-39-5	$Y = 2164.99X - 352.090$	0.9996
黄曲霉毒素 B1	Aflatoxin B1	1162-65-8	$Y = 5352.15X - 439.673$	0.9994
黄曲霉毒素 G2	Aflatoxin G2	7241-98-7	$Y = 3159.62X - 142.456$	0.9997
黄曲霉毒素 B2	Aflatoxin B2	7220-81-7	$Y = 5733.56X - 94.928$	0.9992

2.3 检出限和定量限

根据标准曲线中的最低点计算仪器的灵敏度（G1、B1：0.5 $\mu\text{g/L}$ ；G2、B2：0.15 $\mu\text{g/L}$ ），通过 LabSolutions 软件计算信噪比，仪器检测限（3 倍噪声计算）、定量限（10 倍噪声计算），结果见表 3。色谱图如图 6 所示。

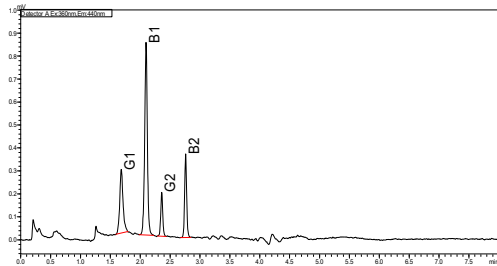


图 6 标准溶液的色谱图

表 3 仪器检出限和定量限(μg/L)

组分	检出限	定量限
G1	0.011	0.038
B1	0.003	0.011
G2	0.005	0.016
B2	0.002	0.007

2.4 精密度实验

取低、中、高三个不同浓度标准溶液，分别平行进样 6 次，目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.04~0.20%和 0.15~0.80%之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果（n=6）

浓度(μg/L)	组分	R.T. (RSD%)	Area (RSD%)
0.5	G1	0.20%	0.67%
	B1	0.09%	0.37%
0.15	G2	0.05%	0.80%
	B2	0.04%	0.49%
2	G1	0.20%	0.16%
	B1	0.19%	0.15%
0.6	G2	0.20%	0.22%
	B2	0.18%	0.19%
10	G1	0.18%	0.22%
	B1	0.18%	0.21%
3	G2	0.17%	0.23%
	B2	0.16%	0.18%

2.5 基质加标实验

按照 1.3 所述方法处理玉米样品，上机测试，检出黄曲霉毒素。在玉米样品中添加标样，平行 2 次。玉米样品色谱图如图 7 所示。玉米样品加标色谱图如图 8 所示。基质加标回收结果如表 5 所示。

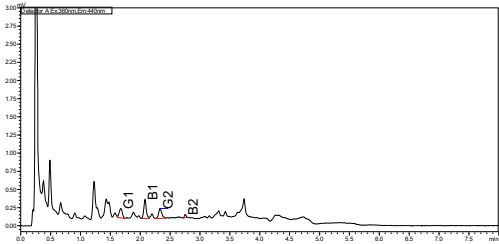


图 7 玉米空白样品的色谱图

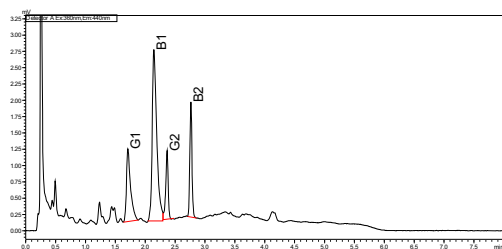


图 8 玉米加标样品的色谱图

表 5 基质加标回收结果

组分	样品含量 ($\mu\text{g/kg}$)	加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	平均回收率 (%)
G1	0.153	1.0	89.4
B1	0.088	1.0	99.3
G2	0.082	0.3	103
B2	0.013	0.3	99.1

3. 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 测定粮食中黄曲霉毒素的方法。实验结果表明：G1、B1 线性范围 $0.5 \mu\text{g/L} \sim 10 \mu\text{g/L}$ ，G2、B2 线性范围 $0.15 \mu\text{g/L} \sim 3 \mu\text{g/L}$ ，相关系数均大于 0.999；进样量 $2 \mu\text{L}$ ，仪器检出限为 $0.002 \sim 0.011 \mu\text{g/L}$ ，仪器定量限为 $0.007 \sim 0.038 \mu\text{g/L}$ ；低、中、高三个浓度标样 6 次连续进样的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.04~0.20%和 0.15~0.80%之间；玉米样品平均加标回收率为 89.4%~103%。

液相色谱碘柱后衍生法检测果仁类食品中的黄曲霉毒素

摘要: 采用液相色谱碘柱后衍生法检测果仁类食品中的黄曲霉毒素, 样品经过免疫亲和柱净化, 进样液相色谱分析, 经碘溶液柱后衍生后荧光检测器检测。方法简便快速, 易操作。黄曲霉毒素 B1、G1 线性范围 0.01~0.05 $\mu\text{g/mL}$, B2、G2 线性范围 0.003~0.015 $\mu\text{g/mL}$, 线性相关系数 R 均在 0.999 以上, LOD 和 LOQ 范围分别在 0.060~0.159 ng/mL 和 0.200~0.530 ng/mL, 回收率在 89%~102%之间。

关键词: 碘柱后衍生法 黄曲霉毒素 果仁类食品

黄曲霉毒素(Aflatoxin, AFT)是黄曲霉和寄生曲霉的代谢产物, 具有极强的毒性和致癌性, 可引发动物的肝癌、肾癌、胃癌等, 其中 B1 的毒性最强。我国规定在玉米、花生、花生油、坚果和干果等食品中的最高允许含量为 20 $\mu\text{g/kg}$ 。1995 年, 世界卫生组织制定的食品黄曲霉毒素最高允许浓度为 15 $\mu\text{g/kg}$ 。

免疫亲和柱是将特异性的黄曲霉毒素单克隆抗体与载体蛋白偶联并填柱而成, 能特效性地、高选择性地吸附黄曲霉毒素, 而让其它杂质通过柱子, 使样品得以纯化, 黄曲霉毒素吸附后可被极性有机溶剂洗脱。免疫亲和柱将提取、净化、浓缩一次完成, 大大简化了前处理过程, 提高了方法的准确度、精密度和灵敏度。

由于黄曲霉毒素在水溶液中会发生荧光淬灭, 反相色谱中检测黄曲霉毒素 B1 和 G1 两种异构体荧光强度很弱, 需进行衍生化。衍生化的方法一般有柱前和柱后两类, 柱前衍生一般使用三氟乙酸, 柱后衍生有碘液、过溴化吡啶溴以及电化学和光化学衍生等方法。

本文采用碘衍生法检测果仁类食品中黄曲霉毒素 B1、B2、G1、G2 的含量。

1. 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 液相色谱系统

LC-20AD(输液泵, 配低压梯度洗脱单元), DGU-20A₅(在线脱气机), SIL-20A(自动进样器), CTO-20A(柱温箱), RF-20A(荧光检测器), CBM-20A(系统控制器), LCsolution(色谱工作站);

1.1.2 柱后衍生系统

碘柱后衍生系统: LC-20AD(衍生泵), CRB-6A(化学反应箱), 碘衍生柱后反应管套件,

包括：三通接头，衍生管(PTFE 0.5 mm I.D.×1000 cm L.)

1.1.3 其它设备和试剂

Alfa test 免疫亲和柱，VICAM 公司；玻璃纤维滤纸，VICAM 公司；黄曲霉毒素 B1、B2、G1、G2 混标溶液，Supeclo 公司；甲醇，HPLC 级，Merck 公司；乙腈，HPLC 级，Merck 公司；纯水，Millipore 纯水机制得。

1.2 标准品溶液的配制及样品前处理

1.2.1 标准溶液配制

黄曲霉毒素混标原溶液(B1, G1: 1.0 mg/L; B2, G2: 0.30 mg/L)，经流动相稀释，配制标准溶液浓度系列。

1.2.2 前处理步骤

取已经粉碎过的样品约 5 g (精确到 0.01 g)，置于锥形瓶中，精密加入 60%甲醇溶液 50 mL，往复振荡 60 min。精密量取上清液 5 mL，置于 50 mL 量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，滤纸过滤。量取滤液 25 mL，通过免疫亲和柱，流速控制约 1~2 滴/秒，用水 10 mL 洗脱，洗脱液弃取，使空气进入柱子，将水挤出柱子。再用 1 mL 甲醇，流速控制 1 滴/秒，收集洗脱液，置于 2 mL 量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀，0.45 μm 滤膜过滤，待测。

1.3 碘衍生分析条件

1.3.1 液相分离条件

流动相：乙腈/甲醇/水=20/25/55(v/v)

流速：0.8 mL/min

色谱柱：Intersil ODS-SP，4.6 mm I.D.×250 mm L.，5 μm

柱温：40℃

进样体积：20 μL

检测波长：Ex=360 nm，Em=440 nm

1.3.2 柱后衍生条件

衍生溶液：0.05 %碘溶液（取 0.5 g 碘，加入甲醇 100 mL，用水稀释至 1000 mL）

流速：0.3 mL/min

衍生化温度：70℃

2. 结果与讨论

2.1 线性范围及检出限

黄曲霉毒素混标进样液相色谱检测，所得图谱如下图 1 所示。

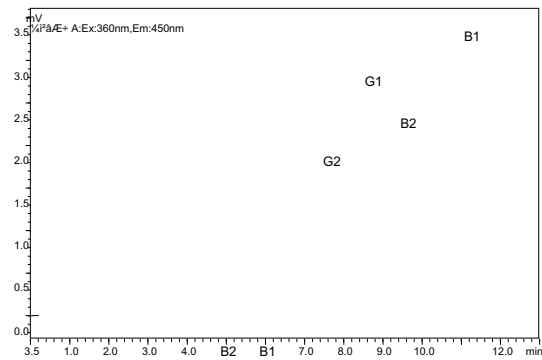


图 1 混标溶液色谱图(G2: 0.006 $\mu\text{g/mL}$; G1: 0.020 $\mu\text{g/mL}$; B2: 0.006 $\mu\text{g/mL}$; B1: 0.020 $\mu\text{g/mL}$)

以 B1、G1 浓度分别为 0.010、0.020、0.030、0.040、0.050 $\mu\text{g/mL}$; B2、G2 浓度分别为 0.003、0.006、0.009、0.012、0.015 $\mu\text{g/mL}$ 混标溶液，分别制作工作曲线，标准曲线图如 2~图 5，标准曲线方程见表 1。四种 AFT 的检出限和定量限，见表 2。

图 2 黄曲霉毒素 G2 的校准曲线

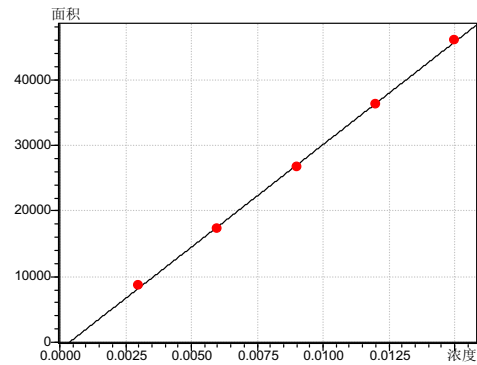


图 4 黄曲霉毒素 B2 的校准曲线

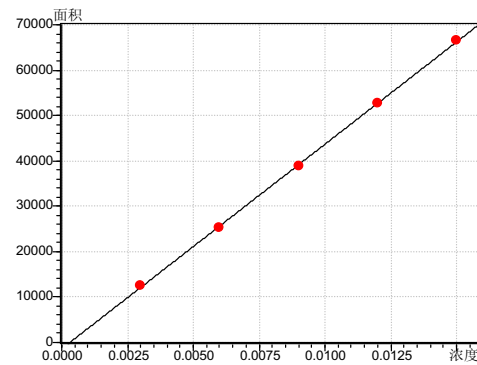


图 3 黄曲霉毒素 G1 的校准曲线

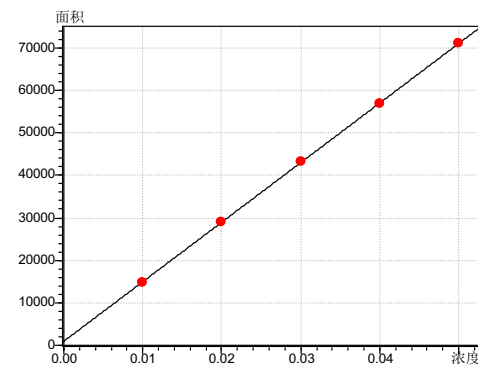


图 5 黄曲霉毒素 B1 的校准曲线

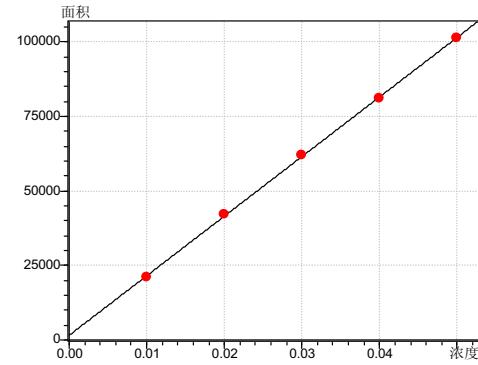


表 1 标准曲线方程

中文名称	英文名称	CAS No.	Y=AX+B	R
黄曲霉毒素 G2	Aflatoxin G2	7241-98-7	Y=3127978X-1147.2	0.999
黄曲霉毒素 G1	Aflatoxin G1	1165-39-5	Y=1402621X+920.5	0.999
黄曲霉毒素 B2	Aflatoxin B2	7220-81-7	Y=4512250X-1413.7	0.999
黄曲霉毒素 B1	Aflatoxin B1	1162-65-8	Y=1998433X+1581.4	0.999

表 2 四种 AF 的检出限和定量限(ng/mL)

组分	检出限	定量限
G2	0.074	0.247
G1	0.159	0.530
B2	0.060	0.200
B1	0.136	0.454

2.2 重复性试验

连续进样(混合标样, G2: 0.006 µg/mL; G1: 0.020 µg/mL; B2: 0.006 µg/mL; B1: 0.020 µg/mL), 考察各个组分的保留时间和峰面积重复性, 分析结果如下表 3, 两者的保留时间 RSD %<0.5 %, 峰面积 RSD %<1.3 %。

表 3 四种 AF 的保留时间和峰面积的重复性(n=6)

组分	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
G2	0.04	0.40
G1	0.05	0.78
B2	0.04	1.25
B1	0.05	0.83

2.3 样品分析

按照 1.2 所述方法处理市售果仁样品, 检出 B2、B1, 样品色谱图见图 6, 检测结果见表 4。

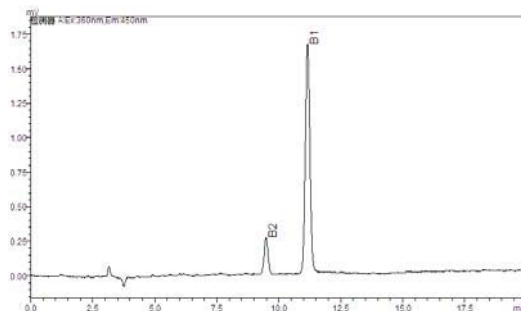


图 6 市售果仁样品的色谱图

表 4 市售果仁样品的测定结果

组分	浓度 (ng/mL)	含量 ($\mu\text{g/kg}$)
G2	---	---
G1	---	---
B2	0.53	4.30
B1	10.07	81.76

2.4 回收率试验

按照上述方法处理果仁样品，取样量减少 50 %，约 2.5 g，添加标样后进行检测。样品加标色谱图见图 7。样品加标回收率在 89%-102%之间，回收率结果见表 5。

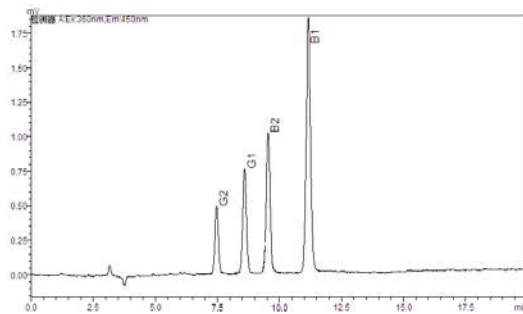


图 7 碘衍生样品加标色谱图

表 5 碘衍生回收率结果

组分	加标量($\mu\text{g/mL}$)	回收率%
G2	3	101.6
G1	10	100.8
B2	3	93.7
B1	10	89.5

3. 结论

本文建立了液相色谱柱后碘衍生法检测果仁类食品中的黄曲霉毒素的方法。该方法线性相关系数 R 为 0.999 以上，保留时间和峰面积重现性均良好，回收率在 89%~102%之间，可用于果仁类食品中黄曲霉毒素的检测。

超高效液相色谱电化学衍生法高灵敏度快速检测黄曲霉毒素

摘要：建立了超高效液相色谱荧光电化学柱后衍生法检测黄曲霉毒素的方法。实验结果表明，黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂ 标准工作液线性范围是 0.104 ~ 2.08 ng/mL，相关系数 R 均大于 0.999。黄曲霉毒素 B₁ 定量限和检测限分别为 0.04 ng/mL 和 0.013 ng/mL。对低浓度标准品连续多次进样，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.330% 和 3.288% 以下，仪器精密度良好。该方法具有简便快速，易操作的特点。

关键词：超高效液相色谱 荧光电化学柱后衍生 黄曲霉毒素

黄曲霉毒素(Aflatoxin, AFT)是一组具有强毒性和致癌性的次级真菌代谢产物，主要有 B₁、B₂、G₁ 和 G₂，其中 B₁ 毒性最大，欧盟规定了人类直接食用的花生等食品中黄曲霉毒素的限量为总量不超过 4 μg/kg，B₁ 不超过 2 μg/kg；中国和美国的相关标准则要求该类食品中 B₁ 的限量为 20 μg/kg。目前，黄曲霉毒素检测方法主要有薄层色谱法、酶联高效液相色谱法和免疫亲和柱-荧光分光光度法等。免疫亲和柱是将特异性的黄曲霉毒素单克隆抗体与载体蛋白偶联并填柱而成，能特效性地、高选择性地吸附黄曲霉毒素，而让其它杂质通过柱子，使样品得以纯化，黄曲霉毒素吸附后可被极性有机溶剂洗脱。免疫亲和柱荧光光度法采用了单克隆抗体免疫技术，高效特异性地将样品中的黄曲霉毒素分离，然后用荧光计进行定量筛选检测。由于黄曲霉毒素在水溶液中会发生荧光淬灭，反相色谱中检测黄曲霉毒素 B₁ 和 G₁ 两种异构体荧光强度很弱，需进行衍生化。衍生化的方法一般有柱前和柱后两类，柱前衍生一般使用三氟乙酸，柱后衍生有碘液、过溴化吡啶溴以及电化学和光化学衍生等方法。

本文采用柱后电化学衍生，以在线发生的溴为衍生剂，通过将电化学衍生装置连接于色谱柱和检测器之间，使其反应腔内流动相中的 KBr 在电流作用下被还原产生 Br₂，Br₂ 可与 B₁ 及 G₁ 反应产生其溴化物以提高荧光强度。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津 Nexera LC-30A 超高效液相色谱系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵 DGU-20A₅ 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，RF-20A_{XS} 荧光检测器，CBM-20A 系统控制器和 LabSolutions Ver. 5.41 色谱工作站。

1.2 分析条件

荧光检测： 激发波长 365 nm； 发射波长 435 nm

柱后衍生系统： KOBRA CELL[®]（电化学衍生反应器）

衍生电流： 100 μ A

色 谱 柱： Shimadzu Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D.×150 mm L., 2.2 μ m

流 动 相： A—甲醇乙腈混合溶液(3/1； v/v)

B—250 mL 水中加入硝酸 100 μ L 和溴化钾 50 mg

流速： 0.40 mL/min

进样体积： 5 μ L

柱温： 40℃

洗脱方式： 等度洗脱； A/B = 63/37(v/v)

1.3 标准品溶液的配制

取 104 ng/mL 的黄曲霉素混标原液，用流动相逐级稀释成 0.104、0.208、0.624、1.04 和 2.08 ng/mL 的不同浓度混标，分别经 0.22 μ m 滤膜过滤后进样。

2. 结果讨论

2.1 标准样品色谱图

黄曲霉毒素B₁、B₂、G₁、G₂标准样品分析结果如图1所示。其中，黄曲霉毒素B₁、B₂、G₁、G₂浓度分别为0.08、0.024、0.08、0.024 ng/mL，总量为0.208 ng/mL。

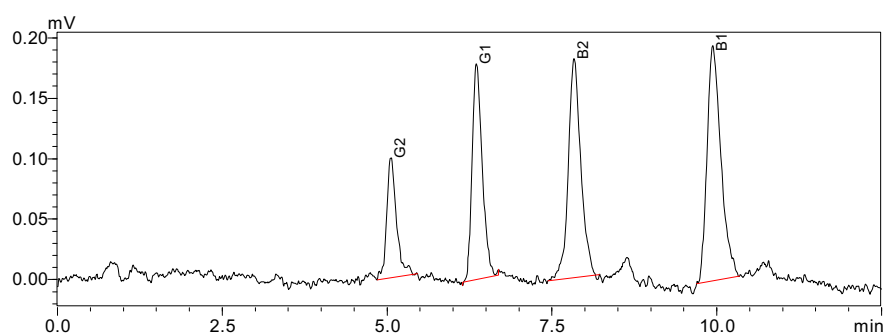
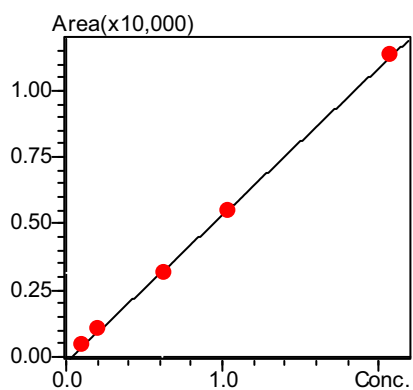


图1 黄曲霉毒素B₁、B₂、G₁、G₂标准样品的色谱图(总浓度0.208 ng/mL)

2.2 线性范围

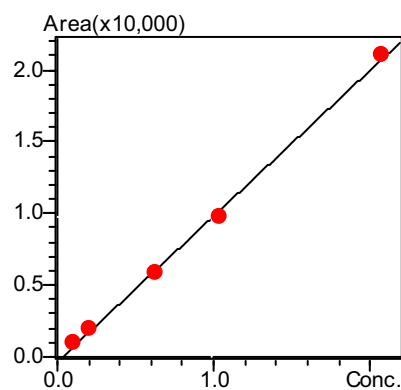
以 0.104、0.208、0.624、1.04、2.08 ng/mL 的不同浓度混合标准工作液做标准曲线，所得标准曲线如图 2、图 3、图 4 和图 5 所示。



线性方程 $Y = (5516.65)X + (-189.304)$

$R = 0.9999$

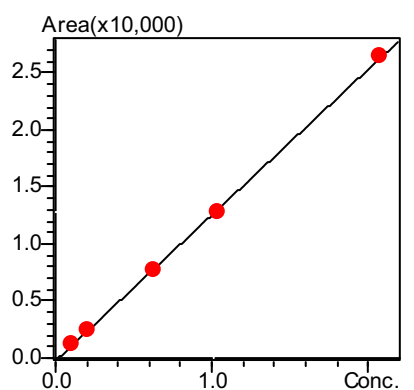
图 2 黄曲霉毒素 G₂ 的标准曲线



线性方程 $Y = (10161.0)X + (-342.329)$

$R = 0.9992$

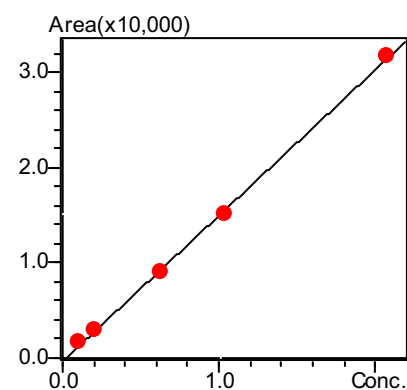
图 3 黄曲霉毒素 G₁ 的标准曲线



线性方程 $Y = (12769.4)X + (-229.674)$

$R = 0.9998$

图 4 黄曲霉毒素 B₂ 的标准曲线



线性方程 $Y = (15336.9)X + (-349.647)$

$R = 0.9997$

图 5 黄曲霉毒素 B₁ 的标准曲线

2.3 精密度实验

对 1.04 ng/mL 浓度的混合标准工作液连续测定 5 次，考察方法的重现性，保留时间和峰面积的重现性结果如表 1 所示，重现性良好。

表 1 保留时间和峰面积重现性结果(n=5)

中文名称	英文名称	CAS No.	R.T. (RSD%)	Area (RSD%)
黄曲霉毒素 G2	Aflatoxin G2	7241-98-7	0.330	2.338
黄曲霉毒素 G1	Aflatoxin G1	1165-39-5	0.313	0.989
黄曲霉毒素 B2	Aflatoxin B2	7220-81-7	0.318	2.234
黄曲霉毒素 B1	Aflatoxin B1	1162-65-8	0.319	3.288

2.4 灵敏度考察

测定0.104 ng/mL浓度的黄曲霉毒素混合标准工作液，结果如图6所示。其中，黄曲霉毒素B₁的信噪比为11.2，计算得到其定量限和检测限分别为0.04 ng/mL和0.013 ng/mL。

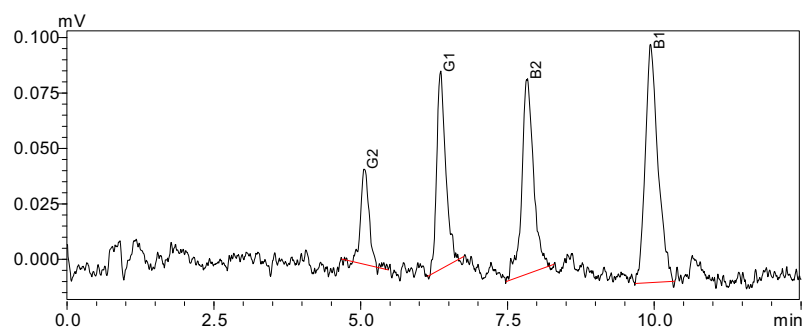


图6 黄曲霉毒素B₁、B₂、G₁、G₂标准样品的色谱图(总浓度0.104 ng/mL)

3. 结论

本文建立了一种使用岛津 Nexera LC-30A 超高效液相色谱荧光电化学柱后衍生法检测黄曲霉毒素的方法。结果表明，黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁、G₂ 标准工作液线性范围是 0.104 ~ 2.08 ng/mL，相关系数 R 均大于 0.999。黄曲霉毒素 B₁ 定量限和检测限分别为 0.04 ng/mL 和 0.013 ng/mL。对低浓度标准品连续多次进样，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.330%和 3.288%以下，仪器精密度良好。

三重四极杆质谱测定玉米中的 3 种呕吐毒素和玉米赤霉烯酮

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定玉米中 3 种呕吐毒素和玉米赤霉烯酮的方法。样品经超声提取、SPE 净化后,液相分离、三重四极杆质谱仪内标法进行定量分析。4 种毒素在 5 ~ 150 ng/mL 浓度范围内线性良好;对 5 ng/mL、10 ng/mL 和 100 ng/mL 混合标准溶液连续 3 次进样,3 个浓度标准品的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.08 ~ 1.2% 和 0.67 ~ 4.98% 之间,仪器精密度良好;同时考察了空白玉米基质加标结果,结果显示 4 种毒素 10 ng/mL 的加标回收率在 104.38 ~ 117.71% 之间;在某玉米样品中检出呕吐毒素 DON 和 15-ADON,浓度分别为 16 ng/mL 和 92 ng/mL。

关键词: 呕吐毒素 玉米赤霉烯酮 玉米 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

呕吐毒素 (Vomitoxin), 又称脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (DON), 属单端孢霉烯族化合物, 在自然界中广泛存在。由于它们具有很高的细胞毒素及免疫抑制性质, 因此, 对人类及动物的健康构成了威胁, 特别是对免疫功能具有明显的影响。当人摄入了被 DON 污染的食物后, 会导致厌食、呕吐、腹泻、发烧、站立不稳、反应迟钝等急性中毒症状, 严重时损害造血系统造成死亡。1998 年, 在国际癌症研究机构公布的评价报告中, 呕吐毒素被列为 3 类致癌物。欧盟要求呕吐毒素要小于 1.0 mg/kg, 中国饲料要求低于 1 mg/kg。玉米赤霉烯酮 (Zearalenone, ZON) 又称 F-2 毒素, 具有雌激素样作用, 能造成动物急慢性中毒, 引起动物繁殖机能异常甚至死亡。2011 年, 我国颁布了《食品中真菌毒素限量》国家标准, 规定谷物及其制品限量指标为 60 mg/kg。目前为止, 我国还没有使用 LC-MS/MS 检测上述毒素的国家标准。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用, 建立了快速准确测定玉米中 3 种呕吐毒素和玉米赤霉烯酮的方法, 供相关检测人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵, DGU-20A₅ 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8040 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.50 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

分析仪器： LC-30A 系统

色谱柱： Shimadzu Shim-pack XR-ODS III, 2.0 mmI.D.×75 mmL., 1.6 μm

流动相： A—10 mM NH₄Ac 水溶液；

B—乙腈

流速： 0.3 mL/min

进样体积： 10 μL

柱温： 40℃

洗脱方式： 梯度洗脱，B 相初始浓度为 10%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	B.Con.
2.00	60
4.00	95
4.50	100
5.50	100
5.70	10
8.00	Stop

质谱条件

分析仪器： LCMS-8040

离子源： ESI，负离子扫描

离子源接口电压： -3.5 kV

雾化气： 氮气 3.0 L/min

干燥气： 氮气 15 L/min

碰撞气： 氩气

脱溶剂管温度： 250℃

加热模块温度： 400℃

扫描模式： 多反应监测（MRM）

驻留时间： 20 ms

延迟时间： 3 ms

MRM 参数：见表 2

表 2 MRM 参数

编号	英文名称 (简称)	中文名称	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE (V)	Q3 Pre Bias(V)
1	Zearalmone (ZON)	玉米赤霉烯酮	17924-92-4	317.05	131.20*	20.0	15.0	30.0
					175.25	20.0	15.0	24.0
2	Deoxynivalenol (DON)	脱氧雪腐镰刀 菌烯醇	51481-10-8	295.05	265.05*	20.0	20.0	12.0
					138.00	20.0	20.0	17.0
3	3-Acetyldeoxynival enol (3-ADON)	3-乙酰基脱氧 雪腐镰刀菌烯 醇	50722-38-8	337.05	307.20*	20.0	23.0	11.0
					173.20	20.0	23.0	11.0
4	15-Acetyldeoxyniv alenol (15-ADON)	15-乙酰基脱氧 雪腐镰刀菌烯 醇	88337-96-6	337.05	150.15*	20.0	24.0	18.0
					219.15	20.0	24.0	11.0
5	¹³ C-DON (内标)	¹³ C-脱氧雪腐 镰刀菌烯醇	-	310.10	279.15	20.0	14.0	11.0
6	¹³ C-ZON (内标)	¹³ C-玉米赤霉 烯酮	-	335.10	140.15	20.0	23.0	31.0
7	¹³ C-3-ADON (内标)	¹³ C-3-乙酰基脱 氧雪腐镰刀菌 烯醇	-	354.10	323.10	20.0	17.0	11.0

*表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制：

取适量单标储备液，用乙腈配制成 1000 ng/mL 的混合标准溶液，用水逐级稀释成浓度为 150、100、75、50、25、10、5 ng/mL 的标准工作液。内标物 ¹³C-DON、¹³C-ZON 和 ¹³C-3-ADON 的浓度均为 20 ng/mL。

样品前处理方法：

准确称取玉米样品 2.5 g 于 40 mL 的离心管中，再加入 10 mL 乙腈-水（86+14）溶液。超声波超声 1 h，15000 rpm 下离心 15 min。准确吸取上层清液 5 mL 过自制新型混合柱，用 5 mL 甲醇洗脱混合柱，抽干后合并洗脱液于 10 mL 小试管中，用氮气在 40℃ 下吹干。用乙腈/水（10 mM 的醋酸铵水溶液）(v/v=50/50)，定容至 1 mL，涡旋 30 s，用 0.22 μm 微孔滤膜过滤，进样测试。

2. 结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

10 ng/mL 混合标准样品的 MRM 色谱如图 1 所示。

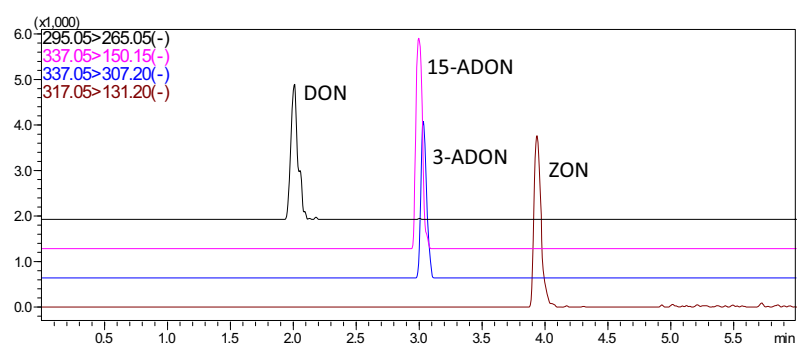


图 1 10 ng/mL 混合标准样品的 MRM 色谱图

2.2 线性关系

将浓度为 5、10、25、50、75、100、150 ng/mL 的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，内标法制作校准曲线，如图 2~5 所示。4 种毒素在检测浓度范围内线性良好。线性方程、相关系数及由软件计算得检出限和定量限见表 3。

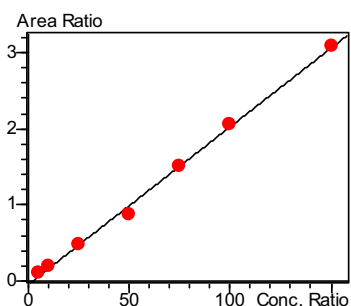


图 2 DON 的标准工作曲线

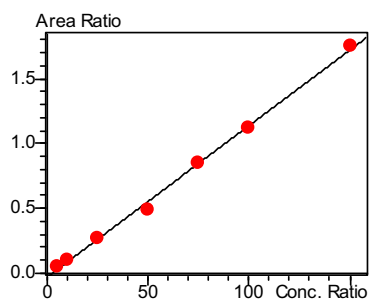


图 3 15-ADON 的标准工作曲线

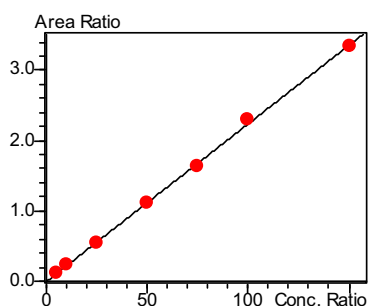


图 4 3-ADON 的标准工作曲线

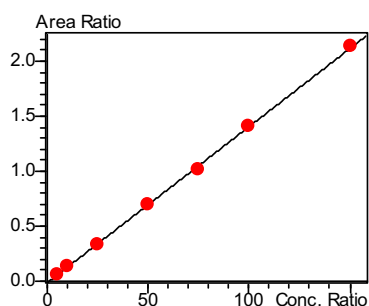


图 5 ZON 的标准工作曲线

表 3 4 种毒素的校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	相关系数 r	检出限(ng/mL)	定量限 (ng/mL)
1	DON	$Y = (0.0206871)X + (-0.0430373)$	0.9987	0.31	0.94
2	15-ADON	$Y = (0.0116655)X + (-0.0280959)$	0.9987	0.51	1.53
3	3-ADON	$Y = (0.0223806)X + (-0.00177429)$	0.9995	0.02	0.06
4	ZON	$Y = (0.0141913)X + (-0.0141720)$	0.9998	0.29	0.88

2.3 精密度实验

对 5 ng/mL、10 ng/mL 和 100 ng/mL 混合标准溶液连续 3 次进样，3 个浓度标准品的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.08 ~ 1.2%和 0.67 ~ 4.98%之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=3)

名称	RSD% (5 ng/mL)		RSD% (10 ng/mL)		RSD% (100 ng/mL)	
	R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
DON	1.20	1.83	0.71	0.67	0.27	2.27
15-ADON	0.41	4.89	0.44	2.10	0.10	1.47
3-ADON	0.50	4.85	0.36	1.45	0.16	2.94
ZON	0.38	2.09	0.08	3.49	0.15	2.17

2.4 回收率考察

以空白玉米样配制加标溶液，加标浓度为 10 ng/mL，得到色谱图如图 6 所示。4 种毒素 DON 、15-ADON 、3-ADON 和 ZON 加标回收率在分别为：114.71、117.71、104.38、和 116.41%。

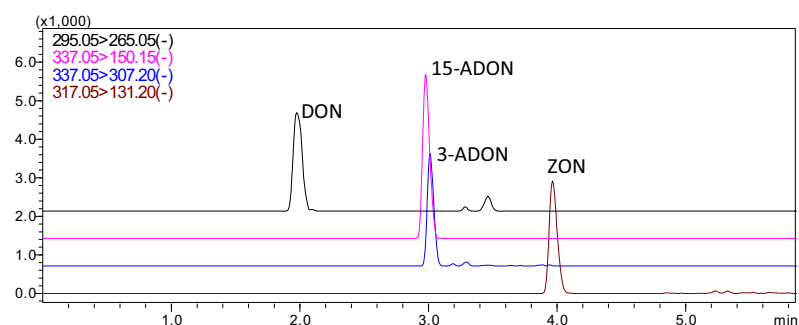


图 6 基质加标 10 ng/mL 样品的色谱图

2.5 玉米样品分析

在某玉米样品中检出 DON 和 15-ADON，浓度分别为 16 ng/mL 和 92 ng/mL，色谱图见图 7。

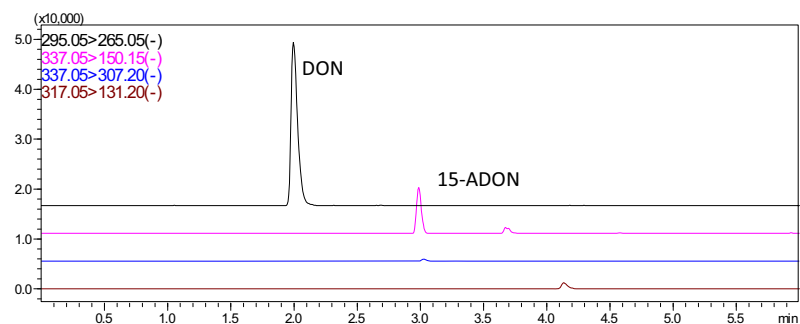


图 7 玉米样品的色谱图

3. 结论

建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定玉米中 3 种呕吐毒素和玉米赤霉烯酮的方法。4 种毒素在 5 ~ 150 ng/mL 浓度范围内线性良好，10 ng/mL 基质加标样品的回收率良好；低、中、高 3 浓度的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.10 ~ 1.2% 和 0.67 ~ 5.85% 之间，仪器精密度良好；在某玉米样品中检出呕吐毒素 DON 和 15-ADON，浓度分别为 16 ng/mL 和 92 ng/mL。

三重四极杆质谱测定玉米中的 3 种伏马毒素

摘要: 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定玉米中 3 种伏马毒素的方法。样品经乙腈/水提取、SPE 净化后,液相分离、三重四极杆质谱仪内标法进行定量分析。3 种伏马毒素在 5 ~ 100 ng/mL 浓度范围内线性良好;对 5 ng/mL、10 ng/mL 和 50 ng/mL 混合标准溶液连续 3 次进样,3 个浓度标准品的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.15 ~ 0.49% 和 2.03 ~ 4.67% 之间,仪器精密度良好;同时考察了空白玉米基质加标结果,结果显示 3 种伏马毒素的加标回收率在 86.75、76.68 和 86.96% 之间;在某玉米样品中检出伏马毒素 FA1、FA2 和 FA3,浓度分别为 17、16 和 17 ng/mL。

关键词: 伏马毒素 玉米 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

伏马毒素 (Fumonisin FB) 是一种霉菌毒素,是由串珠镰刀菌 (*Fusarium moniliforme* Sheld) 产生的水溶性代谢产物,是一类由不同的多氢醇和丙三羧酸组成的结构类似的双酯化合物。动物试验和流行病学资料已表明,伏马毒素主要损害肝肾功能,能引起马脑白质软化症和猪肺水肿等。2001 年美国食品与药物管理局(FDA)发布了供人类食用的玉米和玉米产品中伏马毒素最高限量指导性公告,规定人类食用玉米中伏马毒素最高限量为 2 mg/kg;同时,FDA 的畜牧医学中心(CVM)也发布了动物饲料中伏马毒素的最高限量指导性公告,规定其限量范围为 1~50 mg/kg。目前检测伏马毒素常用方法为免疫亲和柱净化后的荧光仪检测法和 HPLC 法,我国还没有使用 LC-MS/MS 检测伏马毒素的国家标准。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用,建立了快速准确测定玉米中 3 种伏马毒素的方法,供相关检测人员参考。

1. 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵, DGU-20A₅ 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8040 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.50 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

分析仪器： LC-30A 系统

色谱柱： Shimadzu Shim-pack XR-ODS III, 2.0 mmI.D.×75 mmL., 1.6 μm

流动相： A—0.1%甲酸水溶液；

B—乙腈/甲醇 （1/1, v/v ）

流速： 0.35 mL/min

进样体积： 10 μL

柱温： 40℃

洗脱方式： 梯度洗脱， B 相初始浓度为 55%， 时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	B.Conc.
0.50	55
3.20	80
3.30	100
3.80	100
4.00	55
6.00	Stop

质谱条件

分析仪器： LCMS-8040

离子源： ESI， 正离子扫描

离子源接口电压： 4.5 kV

雾化气： 氮气 3.0 L/min

干燥气： 氮气 15 L/min

碰撞气： 氩气

脱溶剂管温度： 250℃

加热模块温度： 400℃

扫描模式： 多反应监测（MRM）

驻留时间： 50 ms

延迟时间： 3 ms

MRM 参数：见表 2

表 2 MRM 参数

编号	中文名称	英文名称 (简称)	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE (V)	Q3 Pre Bias(V)
1	伏马毒素 B1	Fumonisin B1 (FB1)	116355-83-0	722.40	352.30*	50.0	-26.0	-41.0
					334.15	50.0	-26.0	-43.0
2	伏马毒素 B2	Fumonisin B2 (FB2)	116355-84-1	706.40	336.25*	50.0	-26.0	-42.0
					318.25	50.0	-26.0	-41.0
3	伏马毒素 B3	Fumonisin B3 (FB3)	136379-59-4	706.40	336.20*	50.0	-26.0	-39.0
					318.35	50.0	-26.0	-39.0
4	¹³ C-伏马毒素 B1	¹³ C-FB1 (内标)	-	756.45	356.35	50.0	-22.0	-47.0

*表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制：

取适量单标储备液，用乙腈/水(50/50)配制成 10 mg/L 的混合标准溶液，用乙腈/水(50/50)逐级稀释成浓度为 100、50、20、10、5 ng/mL 的标准工作液。内标物 ¹³C-FA1 的浓度为 10 ng/mL。

样品前处理方法：

准确称取固体粉末样品 2.0 g 于 40 mL 的离心管中，加入 10 mL 乙腈/水（50/50）溶液。均质 3 分钟，12000 转，4℃下离心 15 分钟，准确吸取上层清液 1 mL 于 10 mL 玻璃试管中，用 3:1 的甲醇水稀释到 10 mL，过事先用 5 mL 甲醇和 5 mL 的 3:1 的甲醇水活化的 MultiSep[®]211 FUM 柱，用 5 mL 3:1 的甲醇水和 5 mL 甲醇淋洗，用 10 mL 甲醇乙酸（99:1）洗脱，收集洗脱液于 10 mL 小试管中，用氮气在 50℃下吹干，再用乙腈/水(50/50)定容至 1 mL，涡旋 30 s，用 0.22 μm 微孔滤膜过滤于进样瓶中，以备进样。

2. 结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

10 ng/mL 混合标准样品的 MRM 色谱如图 1 所示。

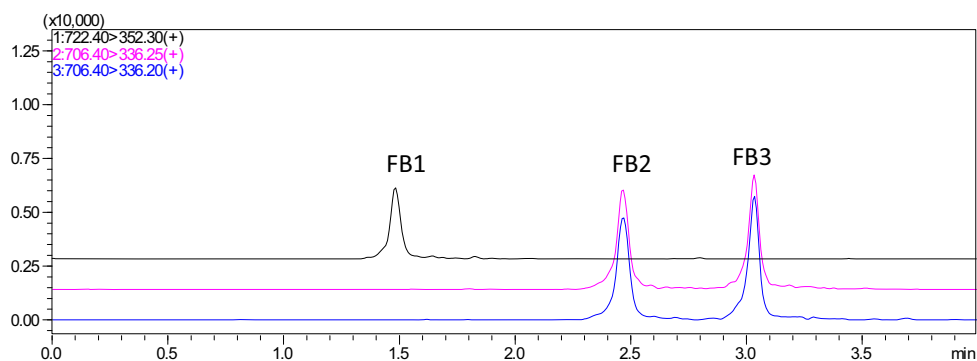


图 1 10 ng/mL 混合标准样品的 MRM 色谱图

2.2 线性关系

将浓度为 5、10、20、50、100 ng/mL 的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，内标法制作校准曲线，如图 2~5 所示。3 种伏马毒素在检测浓度范围内线性良好。线性方程、相关系数及由软件计算得检出限和定量限见表 3。

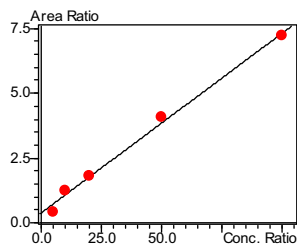


图 2 FB1 的标准工作曲线

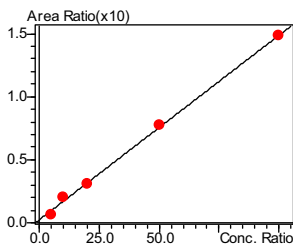


图 3 FB2 的标准工作曲线

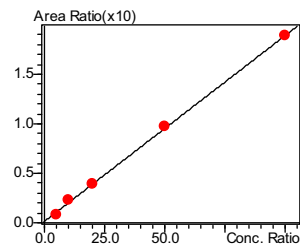


图 4 FB3 的标准工作曲线

表 3 3 种伏马毒素的校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	相关系数 r	检出限(ng/mL)	定量限 (ng/mL)
1	FA1	$Y = (0.0694484)X + (0.385874)$	0.9968	0.03	0.09
2	FA2	$Y = (0.146872)X + (0.201620)$	0.9990	0.24	0.73
3	FA3	$Y = (0.187816)X + (0.171904)$	0.9995	0.34	1.04

2.3 精密度实验

对 5 ng/mL、10 ng/mL 和 50 ng/mL 混合标准溶液连续 3 次进样，3 个浓度标准品的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.15 ~ 0.49% 和 2.03 ~ 4.67% 之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=3)

名称	RSD% (5 ng/mL)		RSD% (10 ng/mL)		RSD% (50 ng/mL)	
	R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
FB1	0.34	4.66	0.22	4.03	0.21	3.61
FB2	0.49	3.94	0.26	4.35	0.12	2.84
FB3	0.16	4.67	0.24	2.03	0.15	3.60

2.4 回收率考察

以空白玉米样配制加标溶液，FA1、FA2 和 FA3 的加标浓度分为 50、10 和 10 ng/mL，得到色谱图如图 5 所示。3 种伏马毒素 FA1、FA2 和 FA3 加标回收率在分别为：86.75、76.68 和 86.96%。

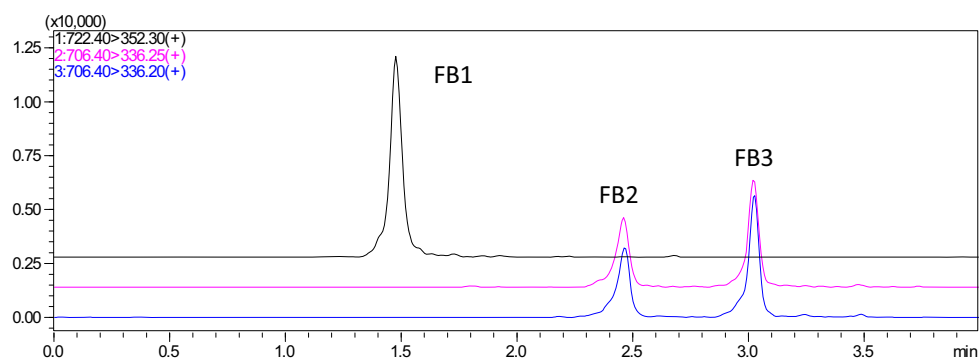


图 5 基质加标样品的色谱图

2.5 玉米样品分析

在某玉米样品中检出 FA1、FA2 和 FA3，浓度分别为 17、16 和 17 ng/mL，色谱图见图 6。

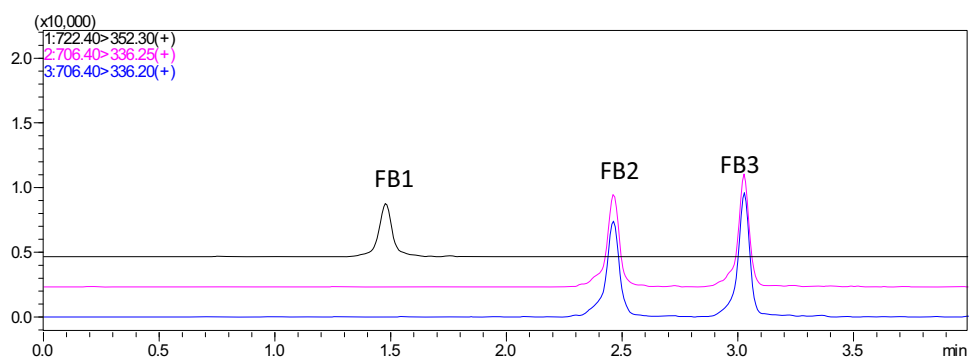


图 6 玉米样品的色谱图

3. 结论

建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定玉米中 3 种伏马毒素的方法。3 种伏马毒素在 5 ~ 100 ng/mL 浓度范围内线性良好，基质加标回收率良好；低、中、高 3 浓度的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.15 ~ 0.49% 和 2.03 ~ 4.67% 之间，仪器精密度良好；在某玉米样品中检出伏马毒素 FA1 、 FA2 和 FA3，浓度分别为 17、16 和 17 ng/mL。

应用微芯片电泳法快速筛选转基因玉米

摘要：以抗螟目害虫性转基因玉米为研究对象，使用玉米内源性基因 *SSI**II**b* 和转基因 M810 特异性引物进行 PCR 扩增，并运用岛津微芯片电泳仪 MultiNA 进行 PCR 产物的分析，建立了转基因玉米的鉴定方法。该方法操作简单，灵敏度高，可用于快速、高通量的转基因玉米的定性分析。

关键词：微芯片电泳仪 MultiNA 转基因玉米 快速筛选

转基因玉米是通过人为改变玉米的基因使其拥有更好的性状的一种稻子结出来的玉米。一般如果不加以标记的话，是很难区别的。它可能是更具有抗涝、抗旱、抗虫害等性质，这些对人体应该说是无害的，也可能是增加了玉米里的蛋白质含量等，这些对人则是有益的。在个别大鼠实验中，部分品种的转基因玉米会造成大鼠的不育症和肝脏病变，从而导致若干民间科研和环保团体质疑转基因食品的安全性，然而，目前没有充分的理论根据证明转基因食品对人类有害。

政府特别慎重批准转基因植物商业化，因为科学家不能完全预知对生物进行转基因改造有可能导致何种突变，而对环境和人造成危害。虽然实验非常成熟，但其对人类可能造成的影响，或许要在未来几代人后才显现。”水稻专家袁隆平说。因此如何有效快速地对转基因品种进行定性分析，变成了摆在桌面上的迫在眉睫的问题。

本文采用岛津MultiNA微芯片电泳仪，参考GB/T19495.4-2004《转基因产品检测 核酸定性PCR检测方法》建立了抗螟目害虫性转基因玉米品种的鉴定方法。该方法简单、快速、定量效果好，完全满足国家对转基因玉米定性分析的要求。

1. 实验部分

1.1 仪器配置

MCE-202“MultiNA”微芯片电泳仪

1.2 实验条件

DNA-500 组件（岛津制作所），P/N292-27910-91

SYBR Gold nucleic acid gel stain（Invitrogen），S11494

25bp DNALadder（Invitrogen），10597-011

DNeasy Plant Maxi kit（QIAGEN），66163

1.3 实验步骤

准备了3种认证标准物质的转基因玉米（MON810系统）粉末样品（图1）。

从DNA提取开始，PCR的条件遵照「JAS分析试验指南转基因食品检查·分析手册的

基本操作篇」。使用 QIAGEN 公司的 DNeasy Plant Maxi 组件, 从各 1 g 粉末样品提取了 DNA。测定提取 DNA 的浓度, 根据测定值稀释为 10 ng/uL, 作为 PCR 的模板。用于 PCR 的引物分别针对玉米内源性基因 *SSI1b* 和转基因 M810。每个样品的提取物重复进行 3 次 PCR。另外, 还实施了阳性控制 (玉米用标准质粒 DNA 作为模板进行 PCR) 和阴性控制 (分别为: 未加模板 DNA 和未加引物), 最后使用 MultiNA 分析扩增得到的 PCR 产物。

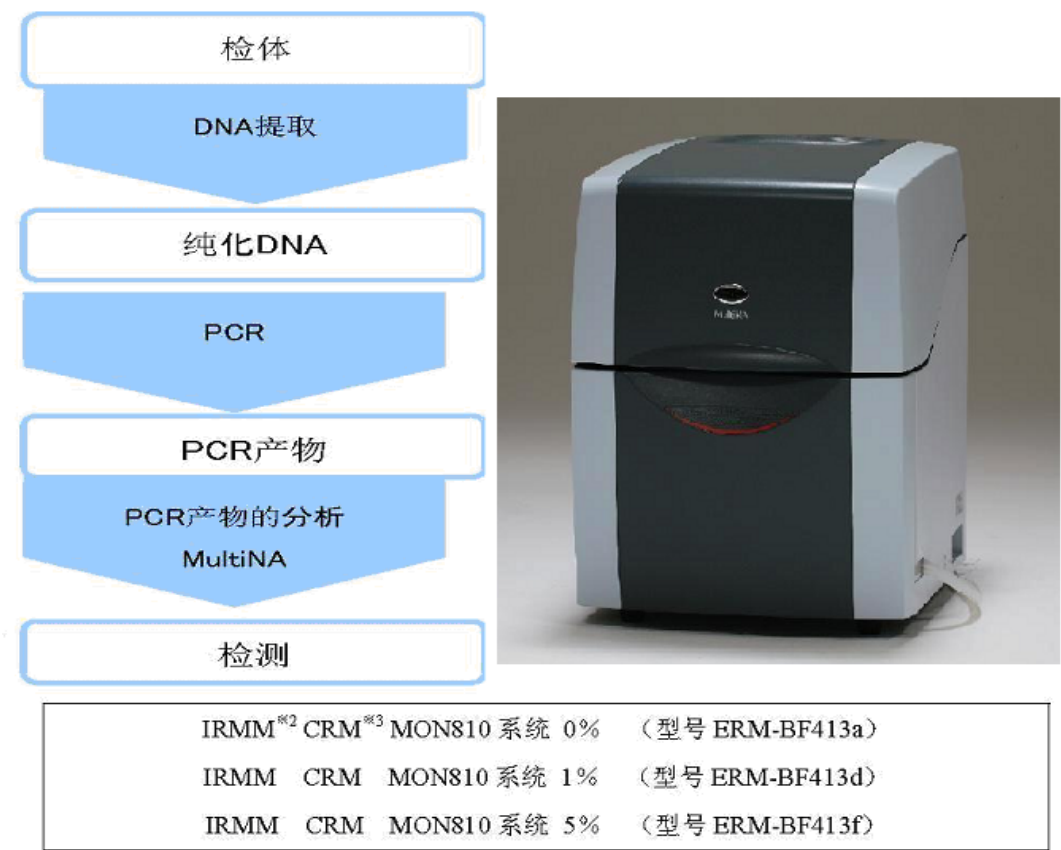
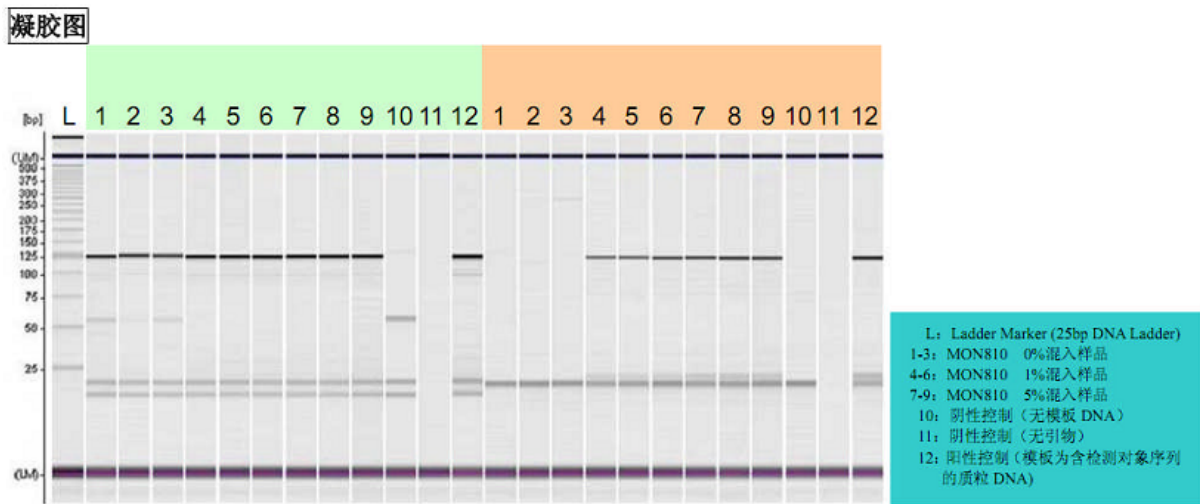


图 1 MultiNA 微芯片电泳仪和转基因玉米样品的分析流程 (抗螟目害虫性玉米)

2. 实验结果



电泳图

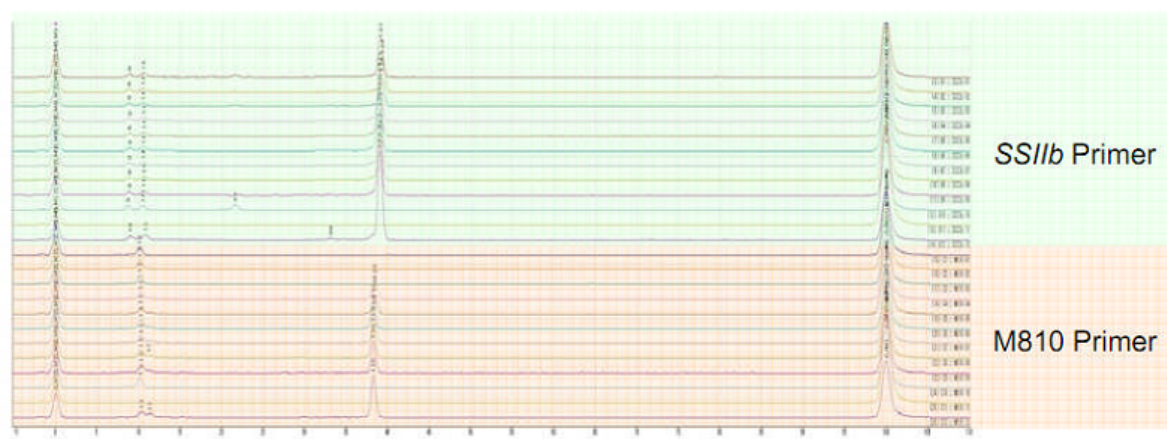


图2 转基因玉米的分析结果

从所有样品中都可以检测到玉米内在性基因（*SSIIb* :114bp）(图 2)，这说明 DNA 提取以及 PCR 反应是正常的。另外，只在含 MON810 系统的样品中确认到转基因特异性谱带（*M810*:113bp），并且实施的阳性和阴性对照实验都可确认电泳分析正常，说明此方法分析结果完全可靠。*MultiNA* 的测定结果可同时获得电泳图和凝胶图，所以能够二维地确认片段峰的有无及尺寸大小，方便可靠地判断目的基因的 PCR 扩增产物。

3. 结论

岛津 *MultiNA* 微芯片电泳检测系统能够自动灌胶、上样、电泳和使用软件收集数据，与普通的琼脂糖凝胶电泳，省时省力，可以有效地将实验人员从低效率、大强度的工作中释放出来，并且其控制软件能够校正各微芯片间的电泳差异，从最大程度上减少了实验的系统误差，并保证了高精度、高通量、高自动化程度等优点，尤其适用于大规模转基因作物的高通量定性分析。

油脂产品



GPC-GC-MS/MS 法测定大豆油中农药残留含量

摘要：建立了在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪 GPC-GC-MS/MS 测定大豆油中农药残留含量的分析方法。在 1~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各农药的相关系数均在 0.998 以上。对 10 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续 5 针进样，峰面积的 RSD%均小于 5.0%。在 0.05 mg/kg 加标浓度下，大部分农药的加标回收率在 70.0~120.0%之间，完全满足日常检测对大豆油中农药残留分析的要求。

关键词：GPC-GC-MS/MS 大豆油 农药残留

大豆油是世界上产量最多的油脂，它含有丰富的亚油酸、卵磷脂和多种维生素，是一种营养价值很高的优良食用油。由于大豆在种植过程中经常喷洒农药，致使大豆及其制品大豆油中存在农药残留。

食品安全国家标准《GB2763-2012食品中农药最大残留限量》、国际食品法典委员会标准（CAC）和日本肯定列表制度等法规均对大豆油中农药最大残留限量进行了规定。国家标准《GB2763-2012食品中农药最大残留限量》中规定在大豆油料及制品中毒死蜱、对硫磷最大残留限量为0.1 mg/kg，氟乐灵、甲拌磷等农药最大残留限量为0.05 mg/kg。目前国际最严格的限量标准日本肯定列表对大豆油中农药的限量一般规定至0.01 mg/kg。

大豆油中因含有大量的油脂等成分，在分析时，需要复杂的净化过程。本文采用在线凝胶色谱对大豆油样品进行净化，有效地简化样品前处理过程。同时结合GC-MS/MS技术的MRM采集方式，减少基质干扰对农药的测定，同时也降低了检出限，为大豆油中农药残留检测提供了一种简单、快速、可靠的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪（GPC-GC-MS/MS）

1.2 分析条件

GPC 条件：

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200（2.1mm×150mm）

流动相：丙酮/环己烷（3/7，V/V）

流速：0.1 mL/min

柱温：40℃

进样量：10 μL

GC-MS/MS 条件：

色谱柱：惰性石英管：5m×0.53mm

预柱：Rtx-5 MS，5m×0.25mm×0.25μm

分析柱：Rtx-5 MS，25m×0.25mm×0.25μm

柱温程序：82℃(5 min)_8℃/min_300℃(7.75 min)

PTV 进样口温度程序：120℃(5min)_100℃/min_250℃(33.7min)

进样口压力程序：120kPa(0min)_100kPa/min_180kPa(4.4min)_(-49.8 kPa/min)_120kPa
(33.8 min)

隔垫吹扫程序：5.0mL/min_(-10mL/min)_0 mL/min(6min)_10mL/min_5mL/min(5min)

不分流进样时间：7 min；

溶剂切割时间：9.7 min

接口温度：300℃；离子源温度：200℃

采集方式：MRM，采集条件见表 1

1.3 样品制备

样品前处理见图1所示。

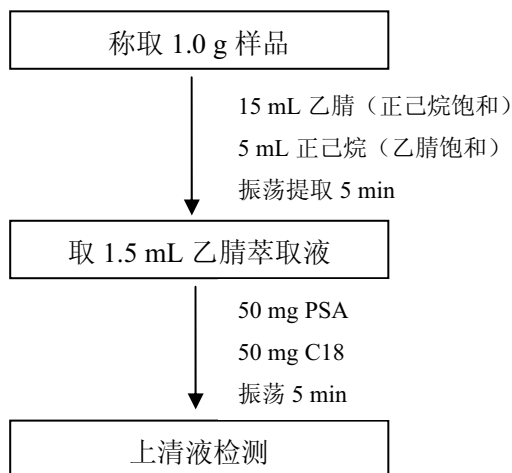


图 1. 样品前处理流程图

表 1. 农药组分保留时间及 MRM 参数

No.	保留时间	农药中英文名	CAS	定量离子 (CE)	定性离子 (CE)
1	11.075	敌敌畏 (Dichlorvos)	62-73-7	185>93 (14)	185>109 (14)

2	17.750	氟乐灵 (Trifluralin)	1582-09-8	306>264 (8)	306>206 (14)
3	18.167	甲拌磷(Phorate)	298-02-2	260>75 (8)	260>231 (4)
4	18.250	α -666 (Alpha-HCH)	319-84-6	219>183 (8)	219>145 (18)
5	19.000	β -666 (Beta-HCH)	319-85-7	219>183 (8)	219>147 (20)
6	19.200	γ -666 (Gamma-HCH)	58-89-9	219>183 (8)	219>147 (20)
7	19.617	百菌清 (Chlorothalonil)	1897-45-6	266>231 (14)	266>168 (22)
8	20.008	δ -666 (Delta-HCH)	319-86-8	219>183 (10)	219>145 (22)
9	20.217	抗蚜威 (Pirimicarb)	23103-98-2	238>166 (12)	238>96 (28)
10	20.775	甲基毒死蜱 (Chlorpyrifos-methyl)	5598-13-0	286>93 (22)	286>271 (14)
11	20.842	噻草酮 (Metribuzin)	21087-64-9	198>153 (8)	198>110 (10)
12	20.967	甲基对硫磷 (Methyl parathion)	298-00-0	263>109 (14)	263>136 (8)
13	21.142	七氯 (Heptachlor)	76-44-8	272>237 (20)	272>117 (32)
14	21.633	杀螟硫磷 (Fenitrothion)	122-14-5	277>260 (6)	277>109 (14)
15	21.900	马拉硫磷 (Malathion)	121-75-5	173>127 (6)	173>99 (14)
16	22.033	毒死蜱 (Chlorpyrifos)	2921-88-2	314>258 (14)	314>286 (8)
17	22.083	艾氏剂 (Aldrin)	309-00-2	277>206 (15)	277>241 (15)
18	22.258	对硫磷 (Parathion)	56-38-2	291>109 (14)	291>137 (6)
19	22.342	三唑酮(Triadimefon)	43121-43-3	208>181 (10)	208>127 (14)
20	22.892	二甲戊乐灵(Pendimethalin)	40487-42-1	252>162 (10)	252>191 (8)
21	23.117	环氧七氯 (Heptachlor-exoepoxide)	1024-57-3	353>263 (14)	353>282 (12)
22	23.700	杀扑磷 (Methidathion)	950-37-8	145>85 (8)	145>58 (14)
23	23.725	反-氯丹 (Trans-Chlordane)	5103-74-2	373>337 (10)	373>143 (26)
24	24.058	顺-氯丹 (Cis-Chlordane)	5103-71-9	373>266 (22)	373>337 (6)
25	24.642	p,p'-DDE	72-55-9	246>176 (28)	246>211 (22)
26	24.758	狄氏剂 (Dieldrin)	60-57-1	277>206 (15)	277>241 (15)
27	25.292	异狄氏剂 (Endrin)	72-20-8	263>191 (30)	263>193 (28)
28	25.717	p,p'-DDD	72-54 - 8	235>165 (24)	235>199 (14)

29	25.757	-硫丹 (Beta-Endosulfan)	33213-65-9	339>160 (18)	339>267 (4)
30	25.950	异狄氏醛 (Endrin aldehydel)	7421-93-4	281>209 (30)	281>246 (20)
31	26.542	硫丹硫酸酯 (Endosulfan sulfate)	1031-07-8	387>289 (10)	387>253 (16)
32	26.650	p,p'-DDT	50-29-3	235>165 (22)	235>199 (14)
33	27.725	异狄氏酮 (Endrin ketone)	53494-70-5	317>101 (20)	317>147 (15)
34	28.042	甲氧滴滴涕 (Methoxychlor)	72-43-5	227>169 (24)	227>212 (14)
35	28.083	甲氰菊酯 (Fenpropathrin)	39515-41-8	265>210 (12)	265>172 (14)
36	28.900	氯氟氰菊酯-1 (Cyhalothrin-1)	68085-85-8	197>161 (8)	197>141 (12)
37	29.142	氯氟氰菊酯-2 (Cyhalothrin-2)	68085-85-8	197>161 (8)	197>141 (12)
38	30.442	吡蚜灵 (Pyridaben)	96489-71-3	147>117 (22)	147>132 (14)
39	31.367	氯氰菊酯-1 (Cypermethrin-1)	52315-07-8	181>152 (22)	181>127 (22)
40	31.508	氯氰菊酯-2 (Cypermethrin-2)	52315-07-8	181>152 (22)	181>127 (22)
41	31.575	氯氰菊酯-3 (Cypermethrin-3)	52315-07-8	181>152 (22)	181>127 (22)
42	31.633	氯氰菊酯-4 (Cypermethrin-4)	52315-07-8	181>152 (22)	181>127 (22)
43	32.550	丙炔氟草胺 (Flumioxazin)	103361-09-7	354>326 (8)	354>176 (20)
44	32.575	氰戊菊酯-1 (Fenvalerate-1)	51630-58-1	419>225 (6)	419>167 (12)
45	32.850	氰戊菊酯-2 (Fenvalerate-2)	51630-58-1	419>225 (6)	419>167 (12)
46	33.225	苯醚甲环唑-1 (Difenoconazole-1)	119446-68-3	323>265 (14)	323>202 (28)
47	33.325	苯醚甲环唑-2 (Difenoconazole-2)	119446-68-3	323>265 (14)	323>202 (28)
48	33.375	溴氰菊酯-1 (Deltamethrin-1)	52918-63-5	253>93 (18)	253>172 (4)
49	33.683	溴氰菊酯-2 (Deltamethrin-2)	52918-63-5	253>93 (20)	253>172 (8)

2 结果

2.1 标准样品谱图

标准样品的 MRM 图如图 2 所示。

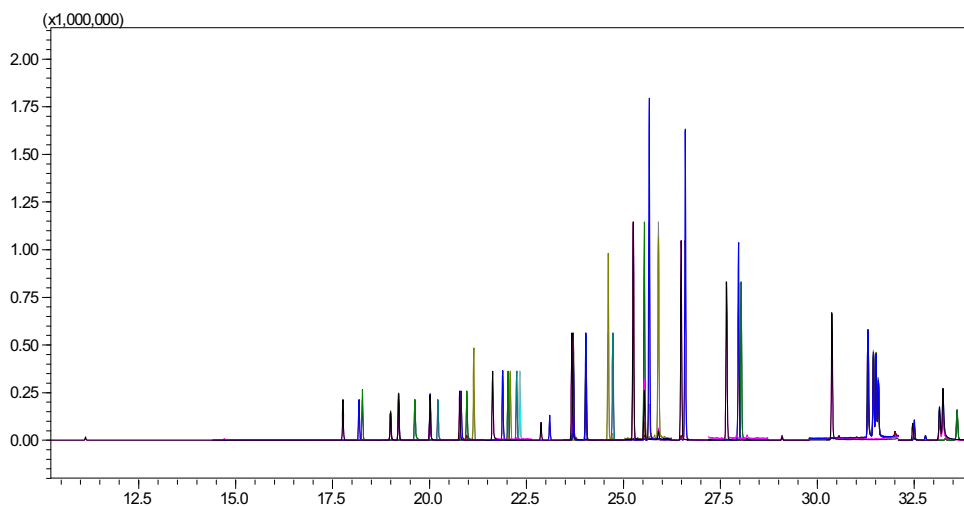


图 2 标准样品的 MRM 图 (50 µg/L)

2.2 标准曲线及重现性

使用丙酮/环己烷 (3/7, V/V) 配制农药混合标准系列, 浓度分别为 1、5、10、20、50 µg/L。各农药的标准曲线相关系数均在 0.998 以上 (表 2)。因篇幅所限, 部分农药标准曲线如图 3 所示。峰面积的重现性以 10 µg/L 的标准样品连续进样 5 次, 计算其相对标准偏差 (RSD)。以 1 µg/L 标样为基础, 以 3 倍信噪比计算各农药组分最低检出限, 结果见表 2。

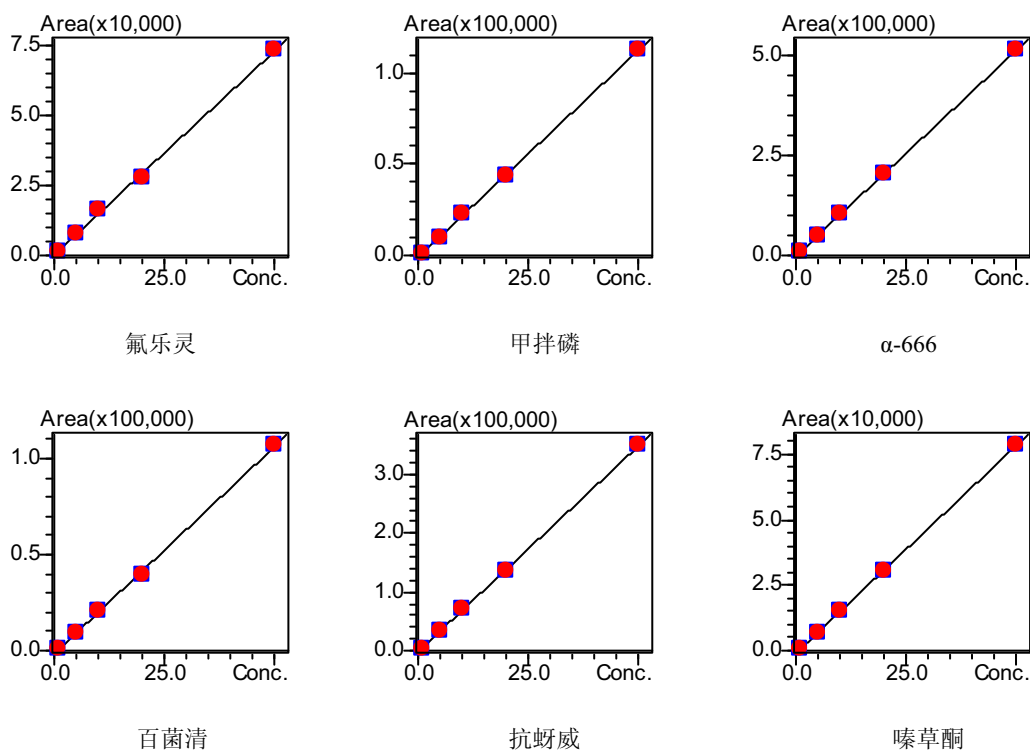


图 3.6 种农药的标准曲线

表 2 各物质标准曲线相关系数、峰面积 RSD% (n=5) 及最低检出限

No.	化合物名称	相关系数	RSD %	检出限 (µg/kg)
1	敌敌畏	0.9990	4.74	1.07
2	氟乐灵	0.9991	3.98	0.35
3	甲拌磷	0.9999	1.67	0.36
4	α-666	0.9999	2.77	0.04
5	β-666	0.9998	2.11	0.15
6	γ-666	0.9998	3.69	0.07
7	百菌清	0.9997	2.90	0.69
8	δ-666	0.9999	2.38	0.15
9	抗蚜威	0.9997	3.77	0.19
10	甲基毒死蜱	0.9999	2.69	0.22
11	噻草酮	0.9999	3.50	1.10
12	甲基对硫磷	0.9991	2.42	0.94
13	七氯	0.9999	2.49	0.04
14	杀螟硫磷	0.9993	2.56	0.92
15	马拉硫磷	0.9995	1.74	0.12
16	毒死蜱	0.9999	2.24	0.25
17	艾氏剂	0.9998	2.64	0.31
18	对硫磷	0.998	2.58	0.67
19	三唑酮	0.9997	1.89	0.86
20	二甲戊乐灵	0.9993	3.04	0.37
21	环氧七氯	0.9999	2.25	0.14
22	杀扑磷	0.9998	2.50	0.07
23	反-氯丹	0.9998	1.69	0.19
24	顺-氯丹	0.9999	1.26	0.07
25	p,p'-DDE	0.9999	2.07	0.02
26	狄氏剂	0.9999	2.03	0.45
27	异狄氏剂	0.9999	2.62	0.71
28	p,p'-DDD	0.9999	1.34	0.02
29	-硫丹	0.9999	2.23	0.85
30	异狄氏醛	0.9999	0.73	2.22
31	硫丹硫酸酯	0.9999	1.09	0.40
32	p,p'-DDT	0.9998	1.82	0.03
33	异狄氏酮	0.9999	2.38	0.24
34	甲氧滴滴涕	0.9998	2.41	0.07
35	甲氰菊酯	0.9996	3.29	0.90
36	氯氟氰菊酯	0.9992	4.85	1.26
37	哒螨灵	0.9997	2.41	0.46
38	氯氰菊酯	0.9992	2.10	2.74
39	丙炔氟草胺	0.998	3.12	2.01
40	氰戊菊酯	0.9993	2.48	0.28
41	苯醚甲环唑	0.9999	1.97	0.53
42	溴氰菊酯	0.998	1.84	0.62

2.3 回收率测试

在大豆油中加入农药混标,添加浓度为 0.05 mg/kg,平行处理 3 份,按照上述步骤进行前处理,测定各农药组分的浓度,计算回收率和相对标准偏差,结果见下表:

表 3 样品加标回收率

No.	化合物名称	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)
		1	2	3		
1	敌敌畏	103.10	104.29	107.99	105.13	2.43
2	氟乐灵	82.69	90.50	94.16	89.12	6.57
3	甲拌磷	94.31	96.24	98.72	96.43	2.29
4	α -666	92.45	94.46	96.01	94.31	1.89
5	β -666	95.27	98.83	101.00	98.36	2.94
6	γ -666	93.10	97.98	98.58	96.55	3.11
7	百菌清	72.34	72.47	75.92	73.58	2.76
8	δ -666	95.23	98.02	99.56	97.60	2.25
9	抗蚜威	102.85	106.03	107.46	105.45	2.24
10	甲基毒死蜱	95.08	98.24	98.57	97.29	1.98
11	噻草酮	105.37	105.10	108.77	106.41	1.92
12	甲基对硫磷	103.43	109.24	111.79	108.16	3.96
13	七氯	74.44	70.24	71.98	72.22	2.92
14	杀螟硫磷	103.33	109.17	110.89	107.80	3.68
15	马拉硫磷	111.56	117.63	121.97	117.06	4.46
16	毒死蜱	92.81	95.83	94.33	94.33	1.60
17	艾氏剂	73.21	70.84	79.85	74.63	6.26
18	对硫磷	100.41	104.81	107.84	104.35	3.58
19	三唑酮	97.98	103.25	106.95	102.72	4.39
20	二甲戊乐灵	88.80	92.89	93.96	91.88	2.97
21	环氧七氯	87.46	89.22	90.86	89.18	1.90
22	杀扑磷	103.90	107.73	101.28	104.30	3.11
23	反-氯丹	72.64	75.66	75.97	74.76	2.46
24	顺-氯丹	78.14	79.66	80.87	79.56	1.72
25	p,p'-DDE	70.80	74.96	70.68	72.15	3.37
26	狄氏剂	80.69	83.41	80.82	81.64	1.88
27	异狄氏剂	80.17	83.08	83.22	82.16	2.09
28	p,p'-DDD	91.51	93.67	94.80	93.33	1.79
29	-硫丹	93.57	95.15	96.44	95.05	1.51
30	异狄氏醛	72.94	75.25	71.36	73.19	2.67
31	硫丹硫酸酯	98.76	101.88	104.31	101.65	2.73
32	p,p'-DDT	73.94	75.70	77.03	75.56	2.05
33	异狄氏酮	99.21	100.20	102.68	100.69	1.77
34	甲氧滴滴涕	96.67	98.46	100.79	98.64	2.10
35	甲氰菊酯	89.39	94.27	94.01	92.56	2.96
36	氯氟氰菊酯	90.39	96.69	105.32	97.47	7.69

37	哒螨灵	84.45	88.83	89.60	87.63	3.17
38	氯氰菊酯	92.59	98.88	101.16	97.55	4.55
39	丙炔氟草胺	100.74	101.69	109.91	104.11	4.84
40	氰戊菊酯	93.78	98.64	104.81	99.08	5.58
41	苯醚甲环唑	124.74	126.30	104.80	118.61	10.11
42	溴氰菊酯	83.83	89.92	97.01	90.25	7.31

3 结论

使用岛津在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪（GPC-GC-MS/MS）对大豆油中农药残留进行定性定量分析。该方法前处理操作简单，重复性好，灵敏度高，在 0.05mg/kg 的加标浓度下，大部分农药的回收率在 70.0%~120.0%之间，完全满足日常的农药残留痕量分析工作。实验表明，结合在线凝胶色谱和串联质谱的检测方法能够有效地简化样品前处理过程，同时消除基质干扰，提高分析的选择性和灵敏度。

气相色谱法测定食用油中的脂肪酸

摘要： 本文使用岛津气相色谱仪建立了测定食用油中脂肪酸含量的方法。食用植物油溶解在异辛烷中，加入 KOH-甲醇溶液进行酯交换甲酯化，反应完全后，用 NaHSO₄ 中和剩余的 KOH。待盐沉淀后，将上层溶液稀释 5 倍，用气相色谱仪检测。结果表明：脂肪酸的线性关系良好，相关系数 r^2 在 0.995~0.999 之间，方法重现性好，RSD%<6.3%。该方法适用于食用油样品中的脂肪酸含量测定。

关键词： 食用油 脂肪酸 气相色谱

油脂广泛存在于动植物中，其主要成分是高级脂肪酸（12个碳原子上）的甘油酯。油脂是食物中3大产能营养素之一，是人类从饮食中摄取能量的主要来源，具有重要的生理作用，如构成机体组织，提供机体所需要的脂肪酸，促进脂溶性维生素的吸收等。油脂中所含的亚油酸、亚麻酸为必需脂肪酸，人体自身不能合成，只能由食物供给。但油脂中还有一类反式脂肪酸(TFAs)。近年来科学研究表明，TFAs能诱发心脑血管疾病，动脉阻塞硬化以及糖尿病，乳腺癌，还可能影响儿童生长发育和神经系统健康。粮农组织和世界卫生组织已提出食品中反式脂肪酸的含量应低于4%。由此可见，对油脂中脂肪酸成分和含量进行分析，对于科学评价油脂的营养价值，指导人们合理安排膳食具有重要意义。

测定油脂中脂肪酸含量的常用方法是气相色谱法。因脂肪酸极性较强，一般先将其甲酯化，再进行色谱测定，本文采用氢氧化钾-甲醇化进行甲酯化，RT-2560色谱柱进行分离，分析了葵花籽油和椰子油中脂肪酸的组成及含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津GC-2010 Plus 气相色谱仪

1.2 分析条件

色谱柱：Rt-2560, 100 m × 0.25 mm × 0.2 μm

进样口温度：240℃

进样方式：分流进样

分流比：10:1

载气控制模式：恒线速度

线速度：19 cm/sec

柱温程序：110℃（3 min）_4℃/min_240℃（25 min）

FID温度：250℃

N₂流量: 30 mL/min

H₂流量: 40 mL/min

AIR流量: 400 mL/min

1.3 样品制备

准确称取试样60 mg于5 mL具塞试管中,加入4 mL 异辛烷溶解试样,加入200 μ L KOH-甲醇溶液,猛烈振荡30 s后静置至澄清。加入1 g NaHSO₄后旋涡。待盐沉淀后,将上层溶液稀释5倍后注入气相色谱仪。

2 结果与讨论

2.1 标准品色谱图

37种脂肪酸甲酯(FAME)标准品及四种反式脂肪酸(C16:1n9t, C18:1n6t, C20:1n11t, C22:1n13t)的色谱图如下图1所示。除C22:0和C20:3n6外,其它脂肪酸甲酯均能分离。其中反式脂肪酸甲酯的分离情况见放大图2。

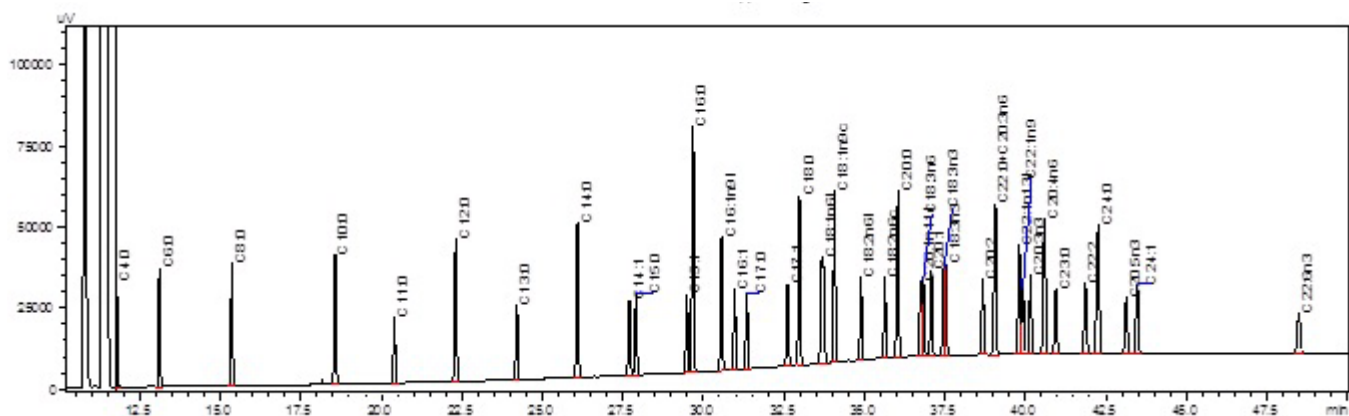


图 1 脂肪酸甲酯色谱图

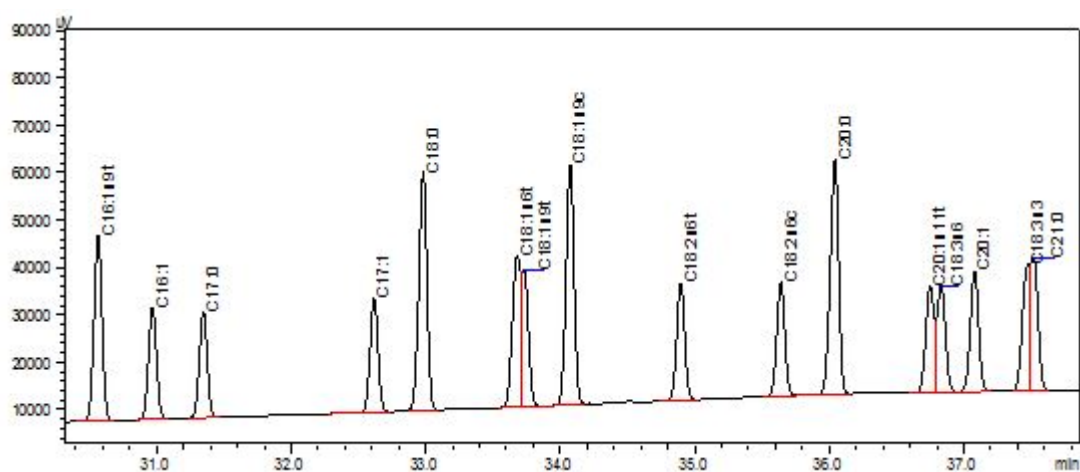


图 2 反式脂肪酸的分离情况

2.2 标准曲线

配制不同浓度的脂肪酸甲酯标准溶液。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合，具体见下表1。部分FAME的标准曲线见图3。

表 1 FAME 的标准曲线及检测限

No.	化合物	线性范围 ($\mu\text{g/mL}$)	相关系数 r^2	No.	化合物	线性范围 ($\mu\text{g/mL}$)	相关系数 r^2
1	C4:0	10~400	0.999	21	C18:2n6t	5~200	0.998
2	C6:0	10~400	0.999	22	C18:2n6c	10~400	0.998
3	C8:0	10~400	0.999	23	C20:0	10~400	0.995
4	C10:0	10~400	0.999	24	C20:1n11t	10~250	0.996
5	C11:0	5~200	0.999	25	C18:3n6	5~200	0.997
6	C12:0	10~400	0.999	26	C20:1	5~200	0.998
7	C13:0	5~200	0.999	27	C18:3n3	5~200	0.996
8	C14:0	10~400	0.998	28	C21:0	5~200	0.996
9	C14:1	5~200	0.999	29	C20:2	5~200	0.999
10	C15:0	5~200	0.999	30	C22:0+C20:3n6	15~600	0.998
11	C15:1	5~200	0.999	31	C22:1n13t	10~500	0.996
12	C16:0	15~600	0.997	32	C22:1n9	5~200	0.996
13	C16:1n9t	10~500	0.998	33	C20:3n3	5~200	0.995
14	C16:1	5~200	0.999	34	C20:4n6	5~100	0.997
15	C17:0	5~200	0.998	35	C23:0	5~200	0.999
16	C17:1	5~200	0.999	36	C22:2	5~200	0.998
17	C18:0	10~200	0.996	37	C24:0	10~200	0.996
18	C18:1n6t	10~500	0.999	38	C20:5n3	5~200	0.997
19	C18:1n9t	2~200	0.997	39	C24:1	5~200	0.996
20	C18:1n9c	10~400	0.998	40	C22:6n3	5~200	0.997

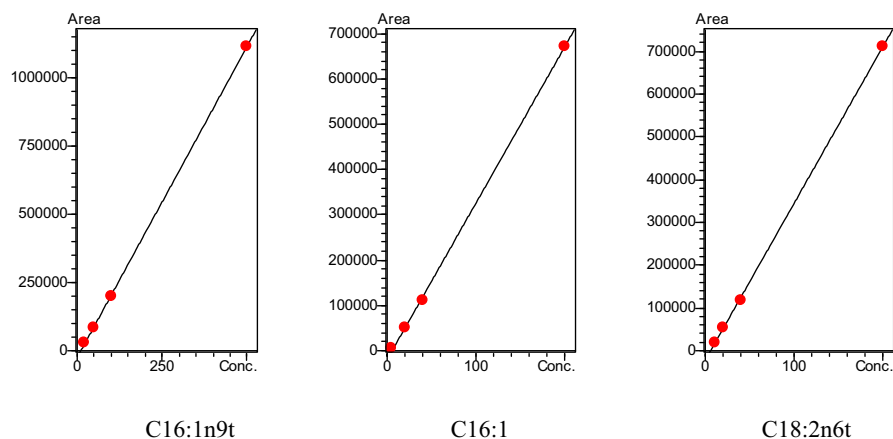


图3 部分 FAME 标准曲线

2.3 重复性试验

脂肪酸甲酯标准溶液重复进样 6 针，其峰面积重复性结果见表 2。

表 2 重复性结果

No.	化合物	峰面积 RSD (%)	No.	化合物	峰面积 RSD (%)
1	C4:0	1.26	21	C18:2n6t	4.87
2	C6:0	1.98	22	C18:2n6c	4.44
3	C8:0	2.98	23	C20:0	2.93
4	C10:0	4.07	24	C20:1n11t	4.02
5	C11:0	4.31	25	C18:3n6	3.98
6	C12:0	4.94	26	C20:1	2.00
7	C13:0	3.91	27	C18:3n3	5.15
8	C14:0	4.52	28	C21:0	2.80
9	C14:1	4.39	29	C20:2	3.05
10	C15:0	5.51	30	C22:0+C20:3n6	5.87
11	C15:1	3.28	31	C22:1n13t	5.99
12	C16:0	3.83	32	C22:1n9	4.76
13	C16:1n9t	2.75	33	C20:3n3	3.04
14	C16:1	2.91	34	C20:4n6	5.11
15	C17:0	3.32	35	C23:0	4.31
16	C17:1	4.28	36	C22:2	3.67

17	C18:0	2.69	37	C24:0	6.27
18	C18:1n6t	3.44	38	C20:5n3	3.38
19	C18:1n9t	4.87	39	C24:1	2.48
20	C18:1n9c	3.53	40	C22:6n3	2.19

2.4 样品测定结果

选取超市某品牌葵花籽油和椰子油，依照前处理方法分析，其色谱图见图 4 及图 5。其中椰子油定量结果如下表 3 所示，无反式脂肪酸检出。

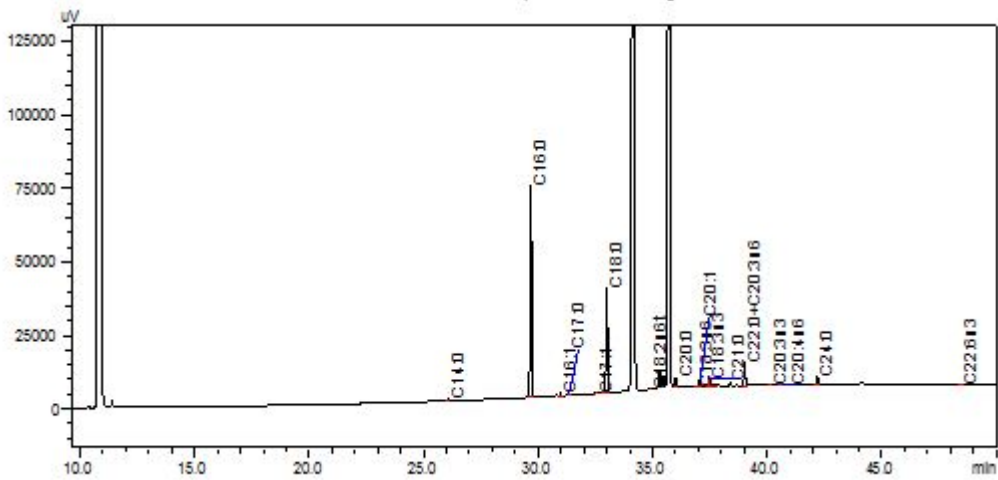


图 4 某品牌葵花籽油色谱图

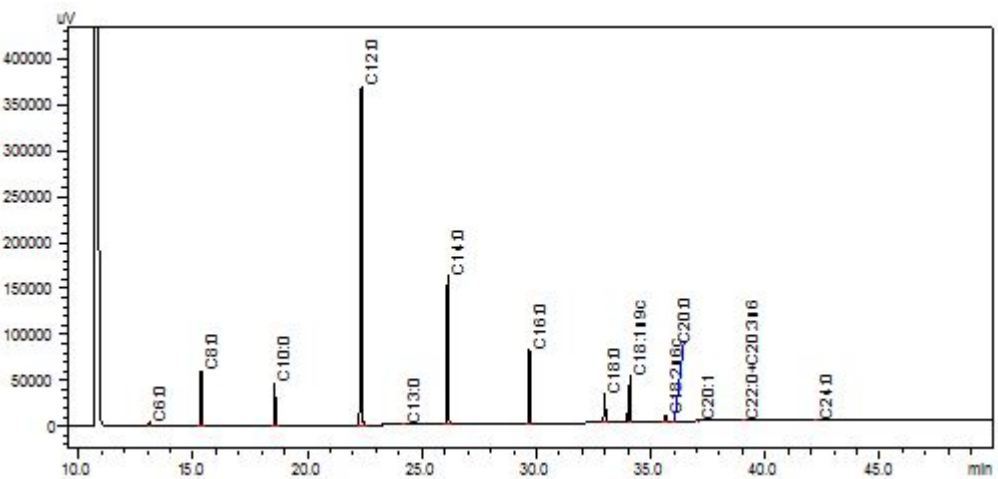


图 5 市售品牌椰子油色谱图

表 3 某品牌椰子油样品定量结果

No.	化合物	含量 (mg/g)	RSD% (n=3)
1	C6:0	7.0	5.4
2	C8:0	40.8	4.8
3	C10:0	29.5	7.9

4	C12:0	195.7	8.7
5	C13:0	7.04	6.2
6	C14:0	76.6	4.9
7	C16:0	44.2	8.5
8	C18:0	17.0	6.6
9	C18:1n9c	26.1	10.6
10	C18:2n6c	10.6	11.4
11	C20:0	2.7	8.0
12	C20:1	1.3	7.9
13	C22:0+C20:3n6	3.3	8.9
14	C24:0	2.2	12.6

3 结论

采用气相色谱仪（GC-2010 Plus）测定食用油中的脂肪酸，方法操作简单，线性关系良好，方法重现性好，RSD%<6.3%。本方法可用于食用油中的脂肪酸分析。

气相色谱测定食用油中的叔丁基对苯二酚含量

摘要：本文使用岛津气相色谱仪建立了测定食用油中抗氧化剂叔丁基对苯二酚（TBHQ）含量的方法。食用植物油中的叔丁基对苯二酚经 80%乙醇提取、浓缩、定容后，用气相色谱仪检测。结果表明：在 50~250 $\mu\text{g/mL}$ 的范围内，相关系数 r^2 在 0.999 以上。对高、中、低三个不同浓度的加标样品各重复三次进行回收率测定，加标回收率在 78.4~105.6%之间，RSD 在 5.3~12.8%之间，方法的检测限为 0.06 $\mu\text{g/mL}$ 。该方法适用于食用油样品中的 TBHQ 含量测定。

关键词：食用油 叔丁基对苯二酚

油脂是人类膳食基础营养素之一，其质量安全与人类的健康息息相关。油脂化学性质活泼，极易因氧化反应使其酸败，营养物质被破坏甚至产生有害物质影响人体健康。

油脂抗氧化剂是一类能阻止或延缓油脂变质，延长其保质期的物质。叔丁基对苯二酚（TBHQ, CAS No. 1948-33-0）的抗氧化能力强，耐高温、抗菌，遇铁离子不着色，被广泛应用于油脂食品中。虽然TBHQ的安全性已通过了联合国粮农组织和世界卫生组织 (FAO/WHO)评价，根据卫生部最新发布的《食品添加剂使用标准》(GB 2760-2011)：TBHQ被允许添加在脂肪、油和乳化脂肪制品中，其最大使用量为200 mg/kg，但是人们对其安全性仍有疑虑。如Kashanian等的研究表明TBHQ能导致DNA损伤并强烈建议停止TBHQ作为食品抗氧化剂的使用，现在欧盟和日本仍不允许食品中含有TBHQ。因此，建立简便、快速、灵敏的油脂中TBHQ的检测方法，对于TBHQ的膳食暴露风险评估来说具有重要意义。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱仪GC-2010 Plus (配FID检测器)

1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-5, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ _15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250 $^{\circ}\text{C}$ _25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _280 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

载气控制模式：恒线速度

柱流量：1 mL/min

进样口温度：230 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：分流进样

分流比：5:1

进样量：1 μL

FID检测器温度：280 $^{\circ}\text{C}$

空气流量：400 mL/min

氢气流量：40 mL/min

尾吹气流量：30 mL/min

1.3 样品前处理

准确称取试样2.0 g于25 mL比色管中，加入6 mL 80%乙醇溶液，置旋涡混合器上混合10秒，6000 r/min离心3 min。分层后上层液转移到蒸发皿。再用6 mL 80%乙醇溶液重复提取两次，提取液一并加入蒸发皿中。将蒸发皿放在60℃水浴上通风挥发至近干。向蒸发皿中加入CS₂，转移到2 mL刻度离心管中，用CS₂定容到2 mL，上机分析。

2. 结果与讨论

2.1 标准品色谱图

用二硫化碳配制浓度为50 µg/mL的叔丁基对苯二酚溶液，其色谱图如下所示。

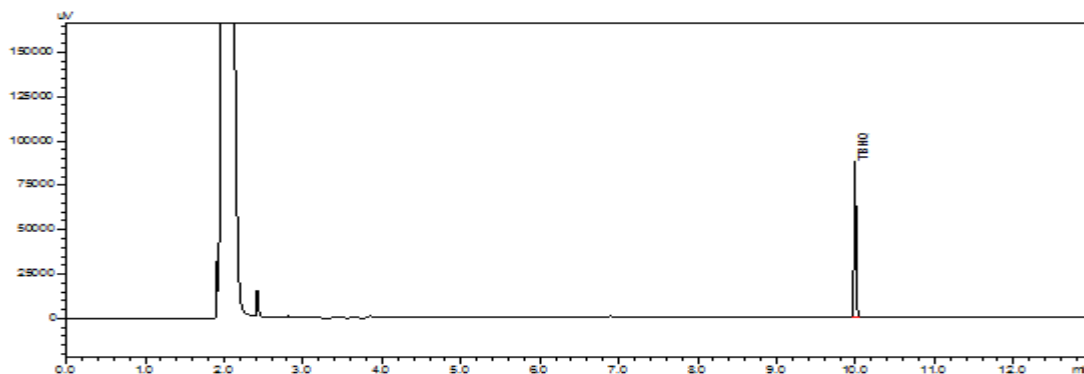


图 1 50 µg/mL 叔丁基对苯二酚色谱图

2.2 标准曲线及检出限

配制浓度分别为50、100、150、200、250 µg/mL TBHQ标准溶液。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合。其线性曲线为 $Y = 4035X - 53426$ ，其相关系数 R^2 为0.9997。根据50 µg/mL标准溶液数据，计算仪器检出限（3倍信噪比计算），检出限为0.06 µg/mL。

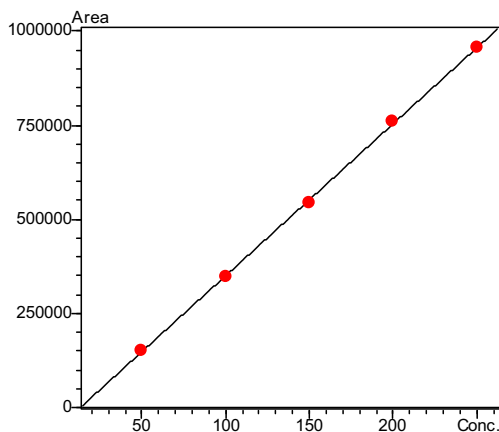


图 2 叔丁基对苯二酚标准曲线

2.3 重复性、回收率试验

选取市售某种食用油进行回收率试验，添加浓度分别为 5, 20 和 100 mg/kg，按照样品前处理方法平行制备 3 份，进样分析，平均回收率及重复性结果见表 1。图 3 和图 4 分别为空白样品及空白样品加标 20 mg/kg 的色谱图。

表 1 TBHQ 重复性及回收率结果

ID	回收率			重复性(RSD, n=3)		
	5 mg/kg	20 mg/kg	100 mg/kg	5 mg/kg	20 mg/kg	100 mg/kg
TBHQ	78.4%	97.3%	105.6%	12.8%	6.8%	5.3%

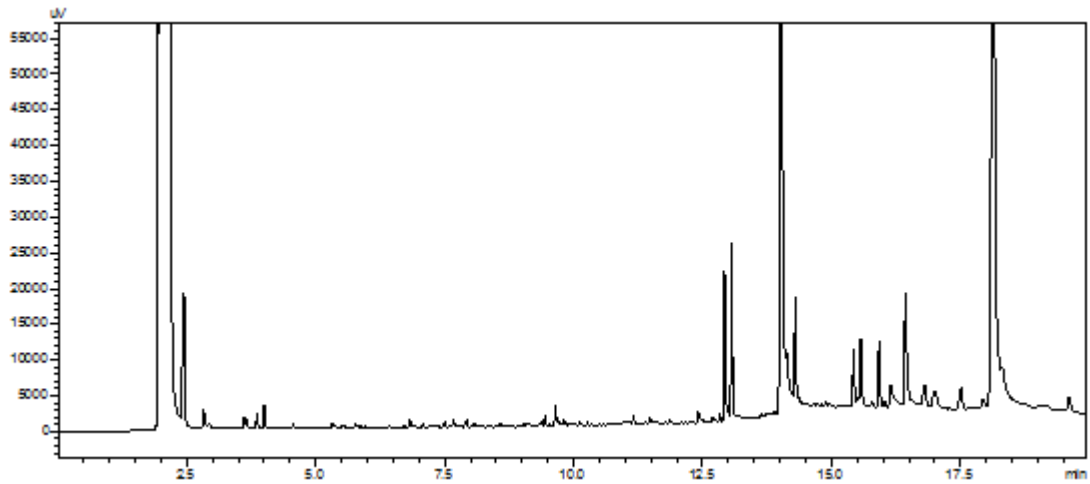


图 3 空白食用油色谱图

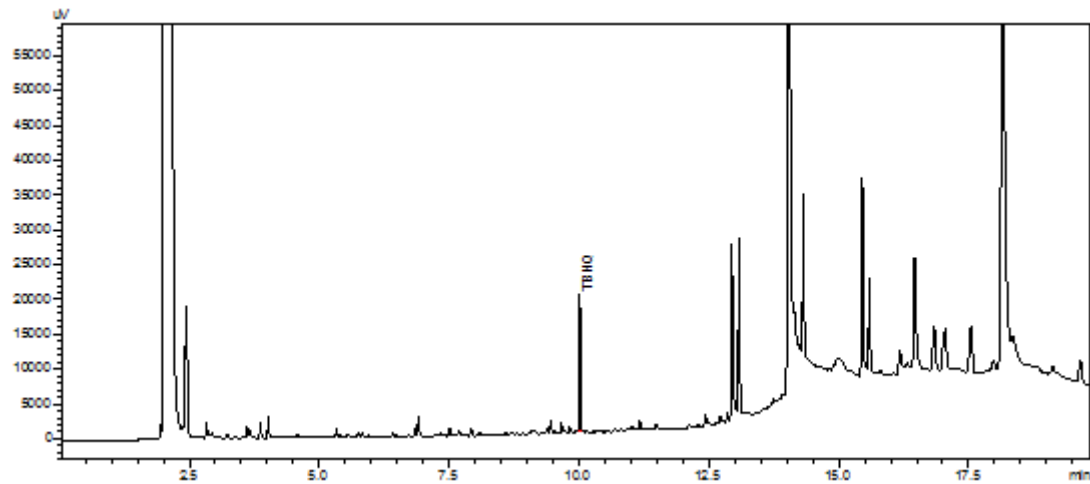


图 4 空白食用油加标 20 mg/kg TBHQ 色谱图

2.4 样品测定结果

选取超市某两品牌食用油，依照前处理方法平行处理 3 次后进样分析，定量结果如表 2 所示，色谱图见图 5 和图 6。

表 2 食用油样品定量结果

No.	含量 (mg/kg)	RSD% (n=3)
1	56.3	4.1
2	51.9	7.9

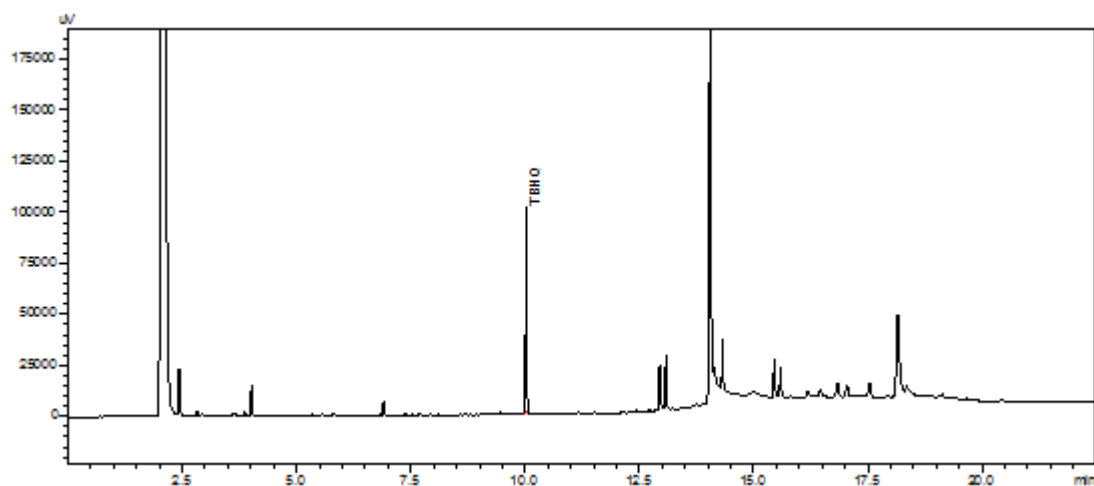


图 5 市售品牌 1 食用油色谱图

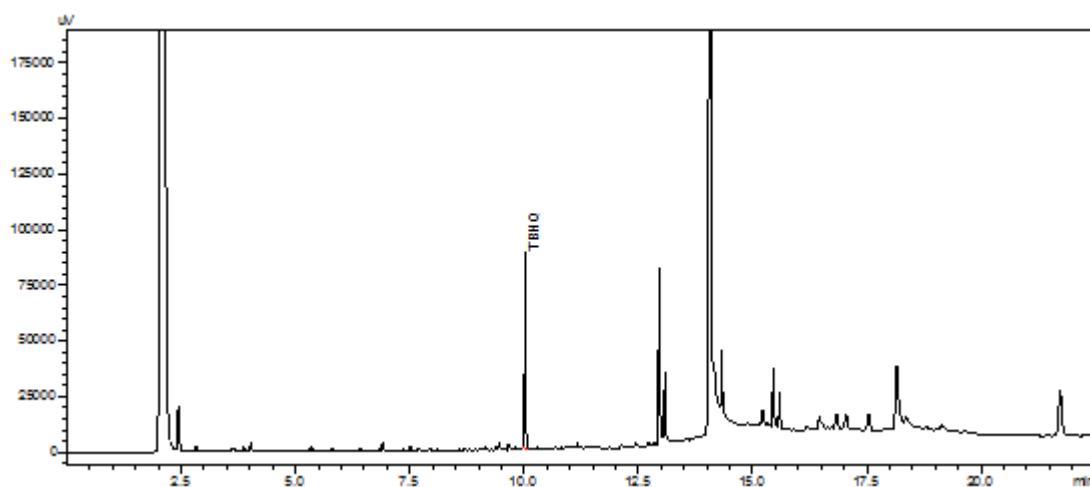


图 6 市售品牌 2 食用油色谱图

3. 结论

采用岛津公司气相色谱仪 GC-2010 Plus,建立了食用油中的抗氧化剂叔丁基对苯二酚 (TBHQ) 的测定方法,方法操作简单,在 50~250 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性良好,仪器检出限为 0.06 $\mu\text{g/mL}$ (3 倍信噪比计算),加标回收率在 78.4~105.6%之间。本方法可用于食用油中的 TBHQ 分析。

GPC-GCMS 法测定食用油中多环芳烃

摘要：本实验建立了对食用油中的多环芳烃分析的在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱联用检测方法。样品用正己烷溶解，乙腈进行提取，浓缩后用 PSA、C18 净化，经 GPC-GCMS 分析。结果显示该方法各组分分离良好，在加标回收率为 74.13~113.25%，线性范围为 1~100 $\mu\text{g/L}$ （苯并[a]芘），6 次重复检测峰面积 RSD 均低于 10.0%，检出限为 0.007~1.129 $\mu\text{g/kg}$ 。该方法可实现对食用油中多环芳烃准确、灵敏的定性定量检测。

关键词：GPC-GCMS 多环芳烃 食用油

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是煤、石油、木材、烟草、有机高分子化合物等有机物不完全燃烧时产生的挥发性碳氢化合物，是重要的环境和食品污染物。迄今已发现有 200 多种 PAHs，其中有相当部分具有致癌性，如苯并[a]芘、苯并[a]蒽等。由于多环芳烃的致癌性，使其在食品和环境中的存在已对人类的健康造成了威胁。欧盟的标准中对食品中的 PAHs 含量给予限定，由于 BaP 能够反应 PAHs 污染程度，故要求食用油中 BaP 的量不得超过 2.0 $\mu\text{g/kg}$ ；我国国家标准 GB2762-2012《食品中污染物限量》规定油脂及其制品中 BaP 的最高残留限量为 10 $\mu\text{g/kg}$ 。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱联用仪 GPC-GCMS

1.2 分析条件

GPC 条件：

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200 (2.1 mm×150 mm)

流动相：丙酮/环己烷 (3/7, V/V)

流速：0.1mL/min

柱温：40℃

进样量：10 μL

GCMS 条件：

色谱柱：惰性石英管：5m×0.53mm

预柱：Rtx-5 MS, 5m×0.25mm×0.25 μm

分析柱：Rtx-5 MS, 25m×0.25mm×0.25 μm

PTV 进样口温度程序：120℃ (4.5min) -80℃/min-280℃ (33min)

柱温程序：82℃(5min) _15℃/min_200℃(0min) _5℃/min_300℃(7min)

载气：氦气

压力程序：120kPa（0min）-100kPa/min-180kPa（4.4min）--49.8 kPa/min-120kPa（33min）

不分流进样：7 min

离子源温度：260℃

色谱质谱接口温度：280℃

采集方式：SIM

定量方法：外标法

1.3 试验方法

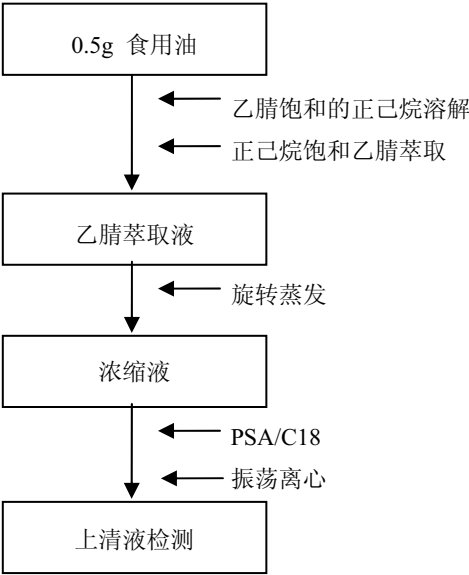
1.3.1 标准溶液配制

以乙腈为溶剂，配制 5 个浓度点标准溶液，浓度分别见表 1。

表 1 多环芳烃工作曲线各点浓度（μg/L）

序号	名称	CAS No.	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
1	萘	91-20-3	10	50	100	500	1000
2	苊烯	208-96-8	20	100	200	1000	2000
3	苊	83-32-9	10	50	100	500	1000
4	芴	86-73-7	2.0	10	20	100	200
5	菲	85-01-8	1.0	5.0	10	50	100
6	蒽	120-12-7	1.0	5.0	10	50	100
7	荧蒽	206-44-0	2.0	10	20	100	200
8	芘	129-00-0	1.0	5.0	10	50	100
9	苯并[a]蒽	56-55-3	1.0	5.0	10	50	100
10	屈	218-01-9	1.0	5.0	10	50	100
11	苯并[b]荧蒽	205-99-2	2.0	10	20	100	200
12	苯并[k]荧蒽	207-08-9	1.0	5.0	10	50	100
13	苯并[a]芘	50-32-8	1.0	5.0	10	50	100
14	茚并[1,2,3-cd]芘	193-39-5	2.0	10	20	100	200
15	二苯并[a,h]蒽	53-70-3	1.0	5.0	10	50	100
16	苯并[g,h,i]芘	191-24-2	2.0	10	20	100	200

1.3.2 样品前处理



2. 结果与讨论

2.1 16 种多环芳烃混合标准溶液色谱图

16 种多环芳烃混合标准溶液（BaP10 μ g/L）总离子流图如图 1 所示。

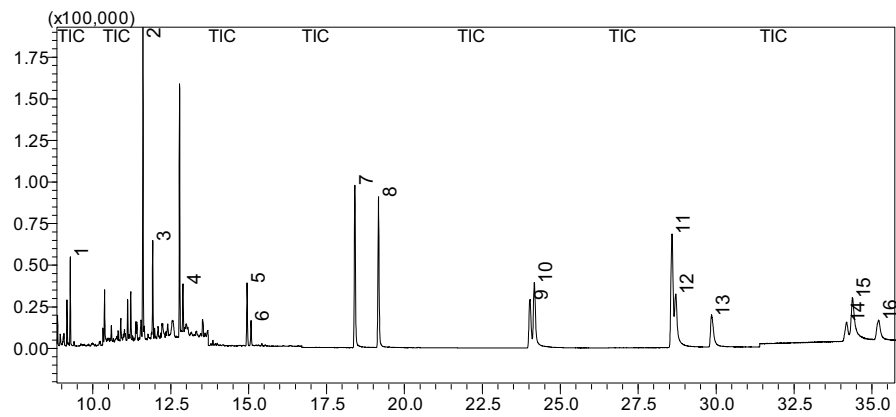


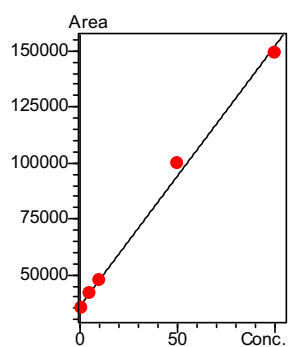
图 1 16 种多环芳烃总离子流图

1 蔡, 2 苊烯, 3 苊, 4 芴, 5 菲, 6 蒽, 7 荧蒽, 8 芘, 9 苯并[a]蒽, 10 屈, 11 苯并[b]荧蒽, 12 苯并[k]荧蒽, 13 苯并[a]芘, 14 茚并[1,2,3-cd]芘, 15 二苯并[a,h]蒽, 16 苯并[g,h,i]芘

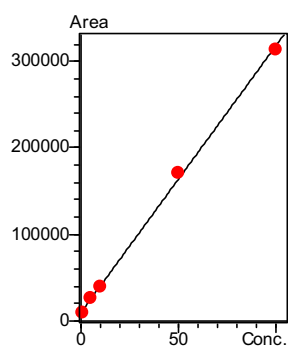
2.2 标准曲线

16 种多环芳烃各组分标准曲线如下所示。

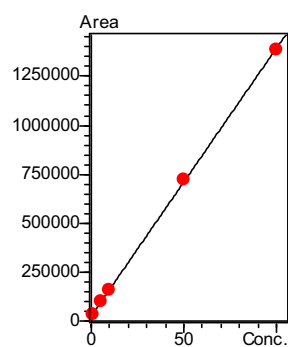
萘



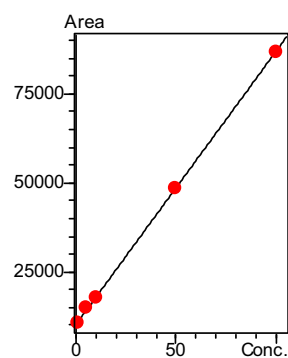
芘烯



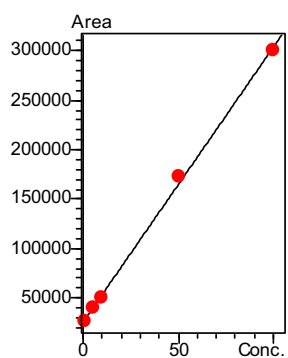
芘



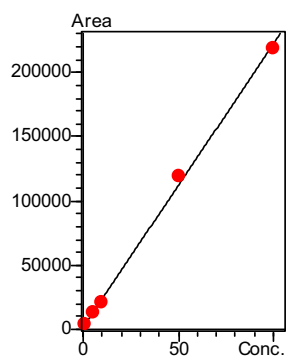
芴



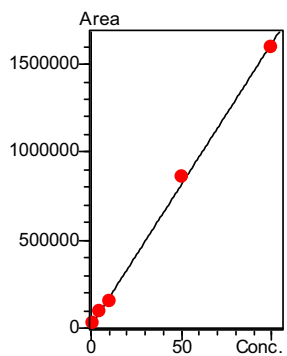
菲



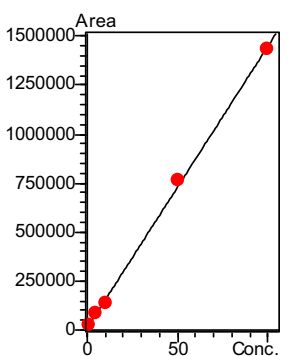
蒽



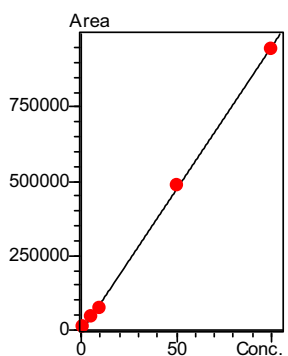
荧蒽



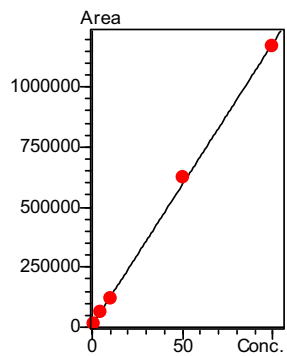
蒽



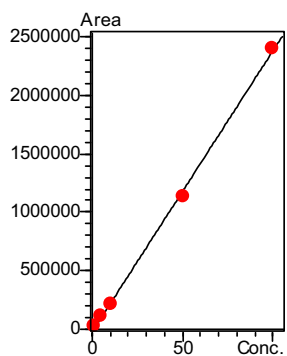
苯并[a]蒽



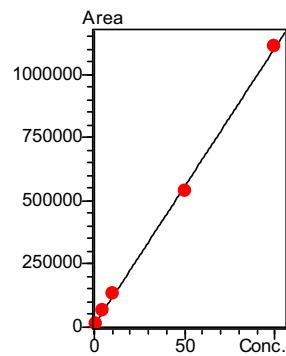
屈



苯并[b]荧蒽



苯并[k]荧蒽



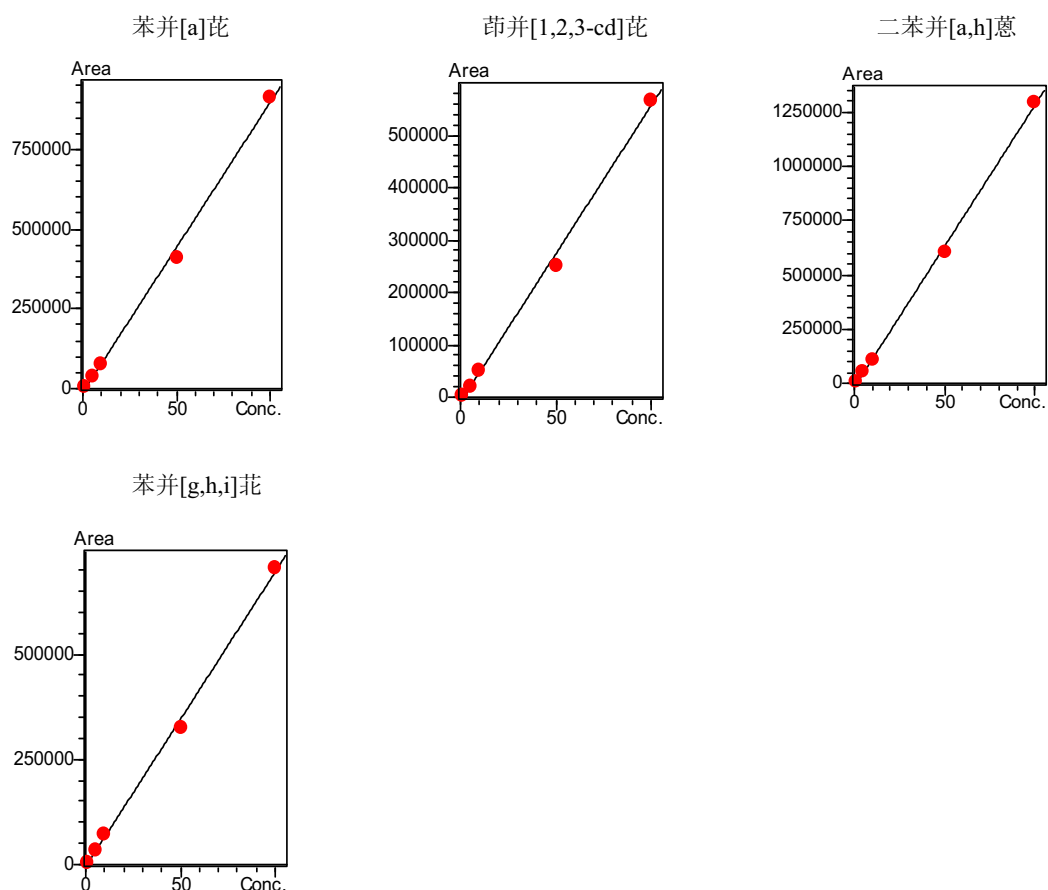


图 2 16 种多环芳烃标准曲线

2.3 方法线性及检出限

对 1 μ g/L 标准溶液数据，通过 GCMSsolution 软件计算仪器检出限（3 倍噪声计算）。各多环芳烃保留时间、标准曲线的线性相关系数、检出限和检测特征离子见表 2。

表 2 保留时间、相关系数、检出限和检测特征离子

序号	名称	保留时间/ (min)	相关系数 R	检出限 (μ g/kg)	特征离子
1	萘	9.275	0.9977	0.117	128、127、129
2	芴烯	11.608	0.9999	0.774	152、151、150
3	芴	11.925	0.9994	1.029	153、151、152
4	芘	12.900	0.9999	0.099	166、165、167
5	菲	14.958	0.9991	0.007	178、176、179
6	蒽	15.083	0.9990	0.054	178、176、179
7	荧蒽	18.417	0.9991	0.016	202、200、101

8	芘	19.175	0.9995	0.008	202、200、101
9	苯并[a]蒽	24.025	0.9996	0.020	228、226、229
10	屈	24.158	0.9996	0.014	228、226、229
11	苯并[b]荧蒽	28.575	0.9996	0.020	252、250、253
12	苯并[k]荧蒽	28.700	0.9996	0.020	252、250、253
13	苯并[a]芘	29.850	0.9986	0.048	252、250、253
14	茚并[1,2,3-cd]芘	34.142	0.9986	0.094	276、138、277
15	二苯并[a,h]蒽	34.342	0.9995	0.027	278、279、276
16	苯并[g,h,i]芘	35.183	0.9991	0.091	276、277、137

2.4 重复性测试

将浓度为 10 µg/L 的标准溶液重复进样 6 次，以考察仪器的精密度。各多环芳烃组分的保留时间和峰面积重复性见表 3。

表 3 保留时间和峰面积重复性结果

序号	名称	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
1	萘	0.010	8.24
2	芴烯	0.009	9.03
3	芴	0.008	7.22
4	芴	0.008	6.06
5	菲	0.013	6.69
6	蒽	0.007	7.40
7	荧蒽	0.008	2.46
8	芘	0.008	1.32
9	苯并[a]蒽	0.010	1.12
10	屈	0.012	1.68
11	苯并[b]荧蒽	0.023	2.31
12	苯并[k]荧蒽	0.041	1.85
13	苯并[a]芘	0.027	2.75
14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.034	7.19
15	二苯并[a,h]蒽	0.003	6.92
16	苯并[g,h,i]芘	0.081	6.32

2.5 回收率测试

向空白食用油样品中添加多环芳烃混标，加标浓度为 10 μ g/kg，样品处理后经 GPC-GCMS 检测，考察方法回收率。结果如表 4 所示。

表 4 方法回收率

序号	名称	加标回收率 (%)
1	萘	74.13
2	芴烯	79.05
3	芴	79.47
4	芘	76.32
5	菲	79.61
6	蒽	86.23
7	荧蒽	89.67
8	芘	100.64
9	苯并[a]蒽	96.51
10	屈	101.71
11	苯并[b]荧蒽	105.16
12	苯并[k]荧蒽	104.51
13	苯并[a]芘	105.81
14	茚并[1,2,3-cd]芘	109.78
15	二苯并[a,h]蒽	113.25
16	苯并[g,h,i]芘	108.40

3. 结论

本方法在国标方法的基础上进行改进，将离线 GPC 的样品净化步骤改为在线 GPC 处理，能够大量降低有机溶剂使用量；全自动的仪器处理提高了工作效率。同时，本方法的线性、检出限、回收率都能很好地满足检测食用油中的多环芳烃。

气相色谱质谱联用法测定地沟油中的胆固醇

摘要： 本文采用气相色谱质谱联用法对油中的胆固醇进行测定。油样经皂化后，甾醇作为不皂化物被提取出来。回收率在 84%~112%之间，重复性良好。该方法操作简单，灵敏度高，适用性强。

关键词： 气相色谱质谱联用法 地沟油 胆固醇

地沟油是质量、卫生极差的非食用油，最主要的特点就是油脂劣质，甚至有毒有害。反复使用的地沟油，还会发生受热分解，直接产生致癌物。一些不法之徒受利益驱动，将地沟油提炼后，冒充普通的植物油销售，给民众食品安全带来严重威胁。探索一种行之有效的检测方法将地沟油与正常食用植物油区分出来，可为地沟油的管理与监测提供有效的手段。

地沟油的原料主要来源于餐馆的餐厨垃圾，往往会有大量的动物性食品。因此，其中不可避免的混有动物脂肪。动植物组织中都含有甾醇，动物油脂的特征性甾醇是胆固醇，而植物油中一般不含或含有极少量的胆固醇。因此通过测定油中胆固醇的量，即可判定植物油中是否含有动物油脂，从而判断该油是否混有地沟油。

胆固醇的测定方法有气相色谱法(GC)、高效液相色谱法(HPLC)、超临界流体色谱法等。考虑到GC/MS灵敏度高，可有效排除样品基质对目标化合物的干扰，定性、定量更为准确，本文采用GC/MS法对油中的胆固醇进行测定。油样经皂化后，甾醇作为不皂化物被提取出来。回收率在84%~112%之间，重复性良好。该方法操作简单，灵敏度高，适用性强。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱质谱联用仪GCMS-QP2010 Ultra

1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-5Sil MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序：275℃(12 min)_20℃/min_300℃(12min)

载气控制方式：恒线速度

恒线速度：48.5 cm/sec

进样口温度：300℃

进样方式：分流进样

分流比：20:1

进样量：1 μ L

离子化方式：EI

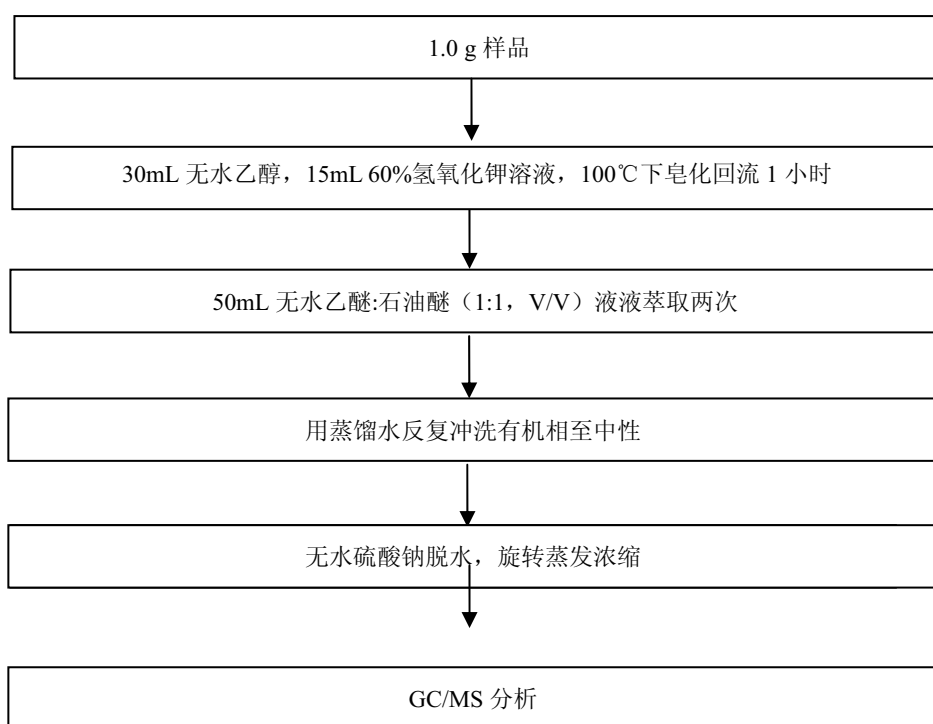
离子源温度：230 $^{\circ}$ C

色谱质谱接口温度：280 $^{\circ}$ C

溶剂延迟时间：3 min

采集方式：Scan

1.3 样品制备



2. 结果与讨论

2.1 胆固醇标准溶液色谱图

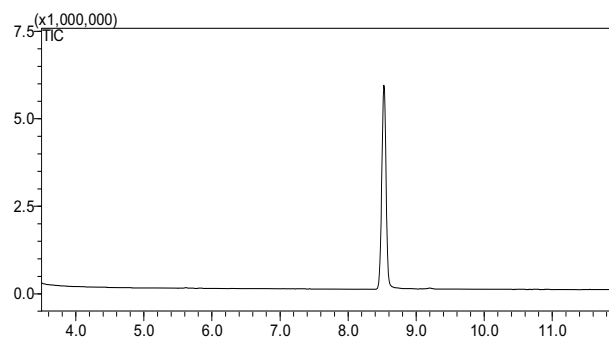


图1 胆固醇标准溶液 (100 μ g/mL) 的 TIC 色谱图

表 1 胆固醇的特征离子

化合物名称	CAS No.	目标离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
胆固醇 (Cholesterol)	57-88-5	301	386, 275

2.2 标准曲线

取胆固醇标准储备液，配制浓度为 1.0, 5.0, 10, 20, 50, 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列溶液。标准曲线如图 2 所示，相关系数 $R=0.99955$ 。以三倍信噪比计算胆固醇最低检出限为 0.42 $\mu\text{g/mL}$ 。

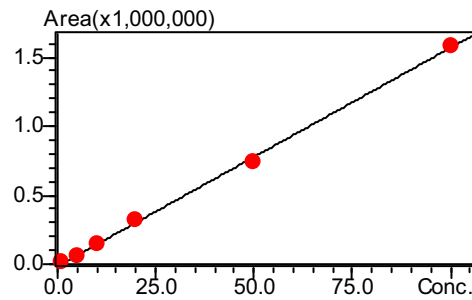


图 2 胆固醇的标准曲线图

2.3 重复性测试

100 $\mu\text{g/mL}$ 胆固醇标准溶液重复进样 5 针，结果见表 2，结果表明重复性良好。

表 2 胆固醇重复性结果

	1	2	3	4	5	RSD%
面积	651732	652869	665268	657653	692979	2.559
保留时间	8.500	8.497	8.495	8.501	8.502	0.034

2.4 回收率测试

取植物油 1.0 g，分别加入 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 及 50 $\mu\text{g/mL}$ 胆固醇标样，各平行处理 3 份，回收率如表 3 所示，回收率在 84% - 112%之间。

表 3 回收率结果(n=3)

加标量 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)
	1	2	3		
5.0	84.62	94.32	100.49	93.11	8.54
50	98.22	106.25	111.04	105.17	6.16

2.5 样品分析

对某油样进行检测，测得胆固醇含量为 8.64 $\mu\text{g/mL}$ ，加入 100 $\mu\text{g/mL}$ 胆固醇，回收率为

89.92%。

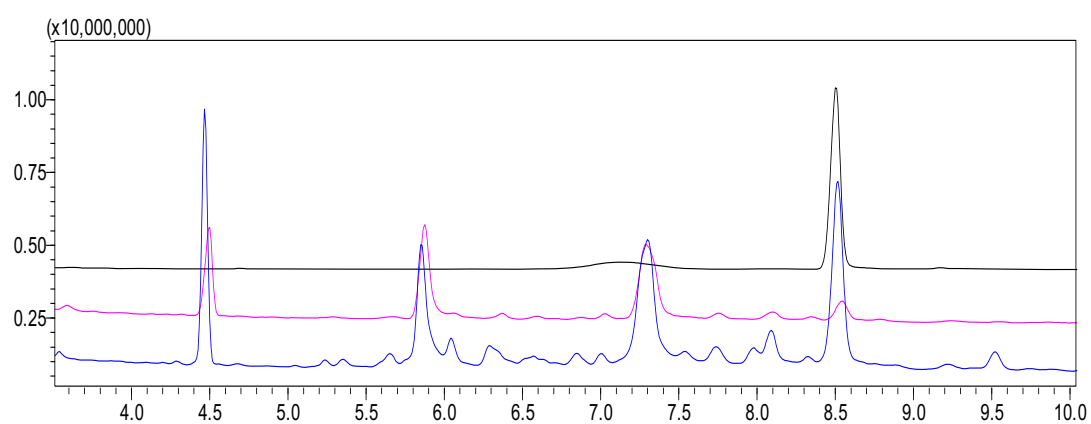


图 3 油样及油样加标 TIC 图。

黑色：胆固醇标样，红色：油样，蓝色：油样中加 100 $\mu\text{g/mL}$ 胆固醇标样。

3. 结论

将样品皂化处理后，利用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪对油中的胆固醇进行分析，方法操作简单，重复性好，定量准确，回收率在 84%~112%之间。

食用油中脂肪酸组成的 GCMS 分析

摘要：本文采用GCMS-QP2010 Ultra气相色谱质谱联用仪，建立了食用油中37种饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的分析方法。

关键词：食用油 脂肪酸 气相色谱质谱联用仪

食用油是食物的重要组成部分，食用油中最主要的成分是脂肪酸，根据其结构特点可以分为饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸两大类。脂肪酸的组成及其配比在很大程度上决定了它的营养价值和保健功效，但由于人体无法合成不饱和脂肪酸，只能从食物中摄取，因此不饱和脂肪酸被称作“必需脂肪酸”。以氢氧化钾/甲醇溶液对食用油样品进行甲酯化预处理，参考SN/T1945-2007，采用气相色谱质谱联用技术，对某品牌玉米油和花生油中的脂肪酸组成进行测定，并对其所含各类脂肪酸的含量进行分析，以确定不同类型食用油的营养特征。分析结果可为食用油脂的相关研究提供基础数据。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra

1.2 分析条件

色谱柱：CP-Sil88 100m×0.25mm×0.2um

柱温程序：70℃_20℃/min_160℃（5min）_2℃/min_225℃（30min）

氦气控制方式：恒线速度

柱流量：1.0 mL/ min

进样口：220℃

进样方式：分流

分流比：50:1

进样量：1 μL

离子源温度：220℃

色谱质谱接口温度：225℃

采集方式：SCAN

1.3 样品前处理

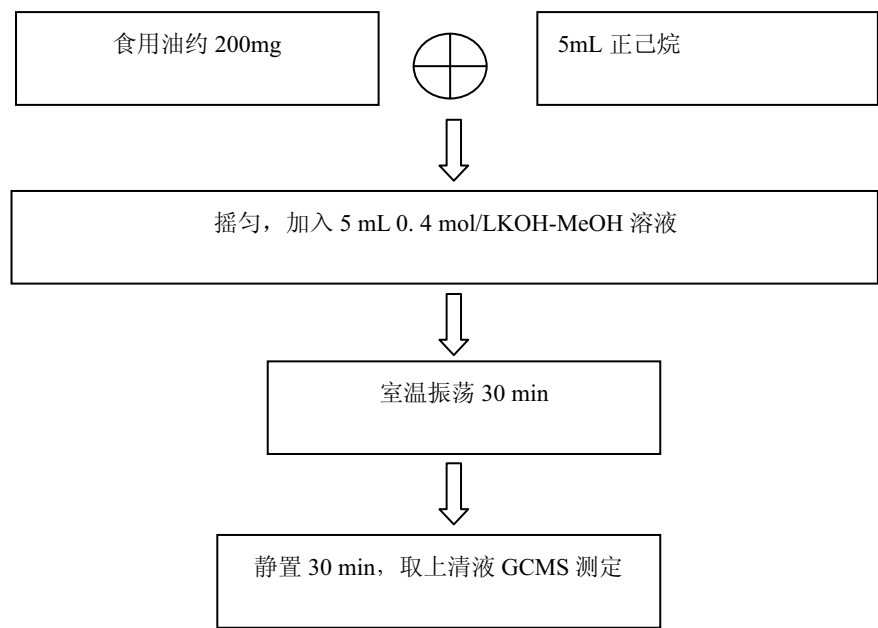


图 1 食用油甲酯化方法示意图

2. 结果与讨论

2.1 脂肪酸甲酯的谱图

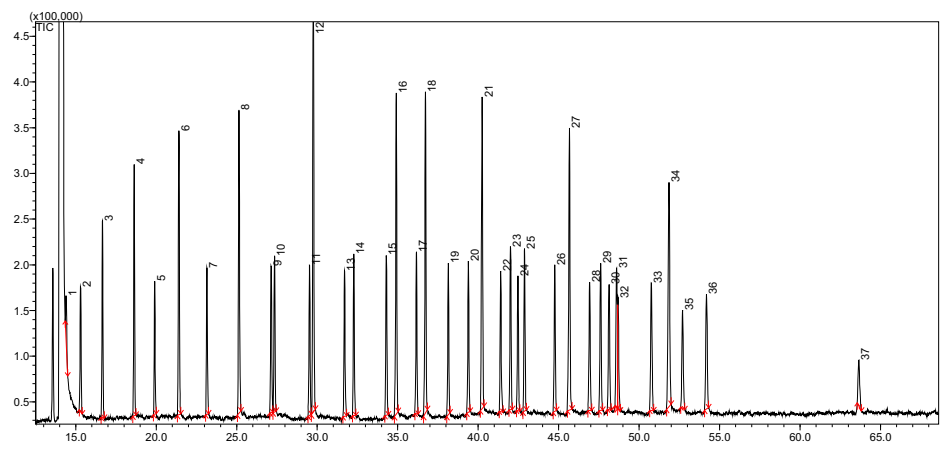


图 2. 37 种脂肪酸甲酯的 TIC 图

2.2 脂肪酸甲酯的定性结果

Peak#	Compound Name
1	丁酸甲酯 C4:0
2	己酸甲酯 C6:0
3	辛酸甲酯 C8:0
4	癸酸甲酯 C10:0
5	十一烷酸甲酯 C11:0

6	月桂酸甲酯 C12:0
7	十三烷酸甲酯 C13:0
8	肉豆蔻酸甲酯 C14:0
9	肉豆蔻脑酸甲酯 C14:1
10	十五烷酸甲酯 C15:0
11	顺-10-十五碳烯酸甲酯 C15:1(cis-10)
12	棕榈酸甲酯 C16:0
13	棕榈烯酸甲酯 C16:1
14	十七烷酸甲酯 C17:0
15	顺-10-十七碳烯酸甲酯 C17:1(cis-10)
16	硬脂酸甲酯 C18:0
17	反-9-十八碳烯酸甲酯 C18:1n9t
18	油酸甲酯 C18:1n9c
19	反亚油酸甲酯 C18:2n6t
20	亚油酸甲酯 C18:2n6c
21	花生酸甲酯 C20:0
22	γ -亚麻酸甲酯 C18:3n6
23	顺-11 二十碳烯酸甲酯 C20:1
24	亚麻酸甲酯 C18:3n3
25	二十一烷酸甲酯 C21:0
26	顺-11,14-二十碳二烯酸甲酯 C20:2
27	山嵛酸甲酯 C22:0
28	顺-8,11,14-二十碳三烯酸甲酯 C20:3n6
29	顺-13-二十二碳烯酸甲酯 C22:1n9
30	顺-11,14,17-二十碳三烯酸甲酯 C20:3n3
31	二十三烷酸甲酯 C23:0
32	花生四烯酸甲酯 C20:4n6
33	顺-13,16-二十二碳二烯酸甲酯 C22:2
34	木蜡酸甲酯 C24:0
35	顺-5,8,11,14,17-二十二碳五烯酸甲酯 C20:5n3
36	神经酸甲酯 C24:1
37	顺-4,7,10,13,16,19-二十二碳六烯酸甲酯 C22:6n3

2.3 脂肪酸甲酯化的效率及定量

以油酸甘油三酯为模板,采用上述甲酯化方法以及单点外标定量方法,计算出该方法的甲酯化效率约为 97%,可近似认为该方法甲酯化完全。在以下定量过程中,则忽略甲酯化效率的影响。本文对某品牌的花生油和玉米油中甲酯化后的脂肪酸甲酯进行定量,最后进行脂肪酸的换算,各脂肪酸含量以每 100 g 食用油计。表 1 列出了各类脂肪酸的定量结果。

表 1. 花生油及玉米油中脂肪酸的定量结果

脂肪酸	中文名	花生油 (mg/100g)	玉米油 (mg/100g)
-----	-----	------------------	------------------

C14:0	肉豆蔻酸	29	37
C15:0	十五烷酸	9	10
C15:1	顺-10-十五碳烯酸	0	10
C16:0	棕榈酸	10299	13882
C16:1	棕榈烯酸	74	98
C17:0	十七烷酸	71	75
C17:1	顺-10-十七烷烯酸	45	35
C18:0	硬脂酸	2872	1816
C18:1n9t	反-9-十八碳烯酸	73	87
C18:1n9c	油酸	49679	30115
C18:2n6t	反亚油酸	9	32
C18:2n6c	亚油酸	27602	49784
C20:0	花生酸	1283	506
C18:3n6	γ -亚麻酸	28	118
C20:1	顺-11-二十碳烯酸	1299	311
C18:3n3	亚麻酸	157	475
C21:0	二十一烷酸	21	0
C20:2	顺-11,14-二十碳二烯酸	19	20
C22:0	山嵛酸	2517	125
C22:1n9	顺-13-二十二碳烯酸	138	50
C23:0	二十三烷酸	39	18
C24:0	木蜡酸甲酯	1402	169

表 2 花生油及玉米油中脂肪酸的定量结果

脂肪酸	花生油 (mg/100g)	玉米油 (mg/100g)
反式脂肪酸	656	2499
饱和脂肪酸	18541	16640
单不饱和脂肪酸	51256	30639
多不饱和脂肪酸	27786	50378

表 3 花生油及玉米油中反式脂肪酸的定量结果

脂肪酸	花生油 (mg/100g)	玉米油 (mg/100g)
C18:1n9t	73	87
C18:2n9t12t	9	32
C18:2n9c12t	306	1096
C18:2n9t12c	289	1035
C18:3n9t12t15c	0	27
C18:3n9c12c15t	26	112
C18:3n9t12c15c	26	110

由表 1 可知，该品牌的玉米油中反式脂肪酸的含量明显高于花生油中的反式脂肪酸，这与玉米油和花生油的精炼工艺不同有关，而且反式多不饱和脂肪酸 C18:2t 及 C18:3t 是玉米油和花生油中反式脂肪酸的主要来源；其次，玉米油的饱和脂肪酸含量以及单不饱和脂肪酸

含量均低于花生油中的含量，而多不饱和脂肪酸的含量明显高于花生油中的含量，这和油的品种有关，玉米胚中的多不饱和脂肪酸显著高于花生。

3. 结论

本文采用 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪，建立了食用油中 37 种饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的分析方法。对某品牌玉米油和花生油中的脂肪酸组成进行测定，并对其所含各类脂肪酸的含量进行分析，分析结果可为食用油脂的相关研究提供基础数据。

GPC-GCMS 法测定食用油中残留农药

摘要：本文建立了岛津在线GPC-GCMS系统测定食用油中19种有机氯、有机磷和菊酯类残留农药的方法。将食用油样品溶解，经正己烷饱和的乙腈简单提取后，通过GPC系统进行净化，去除萃取液中的油脂及色素等大分子物质，大体积进样到GCMS进行分析。使用外标法绘制19种农药的校准曲线，线性良好，相关系数为0.995以上；标准溶液连续6次进样，测得结果保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在0.08 %和8.7 %以下，表明仪器精密度良好。

关键词：GPC-GCMS 食用油 残留农药

“民以食为天，食以安为先”。食品安全直接关系到人民群众的身体健康，关系经济的发展和社会的和谐稳定。随着生活水平的不断提高，人们对食品的要求已从保障数量供应转向安全、健康、营养。加强食品质量安全监测对确保食品安全具有重要意义。

目前，我国食品安全问题涉及农药残留，霉变，滥用添加剂等。在日常饮食中，食用植物油占有很大的比重，目前每年人均消费量已达到 17 kg 左右，然而关于食用油中农药残留的分析报道仍然较少。国内对其限量标准仍然相对缺乏。GB 2763-2012 《食品中最大残留限量》首次制定了大豆油等初级加工制品中的农药最大残留限量标准。2012 年 1 月，卫生部公布了《食品安全国家标准“十二五”规划（征求意见稿）》，计划在 2015 年前全面清理整合现行食品农药残留限量标准标准，制定、修订主要大类食品产品标准。

本实验利用 GPC 去除大分子杂质干扰的功能，对食用油萃取液进行在线前处理，样品过柱后直接注入 PTV 进样口分析。方法简便，灵敏度高，完全满足食用油中残留农药定量分析的要求。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津在线凝胶渗透色谱-气质联用仪 GPC-GCMS

1.2 分析条件

GPC 条件：

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200 (2.1mm×150mm)

流动相：丙酮/环己烷 (3/7, V/V)

流速：0.1mL/min

柱温：40℃

进样量：10 μL

GCMS 条件：

色谱柱：惰性石英管：5m×0.53mm

预柱: Rtx-5 MS, 5m×0.25mm×0.25μm

分析柱: Rtx-5 MS, 25m×0.25mm×0.25μm

柱温程序: 82℃(5min)_8℃/min_300℃(7.75min)

PTV 进样口温度程序: 120℃ (5min) _100℃/min_250℃ (33.7min)

溶剂切割时间: 9.7 min

离子源温度: 250℃

色谱质谱接口温度: 250℃

采集方式: SIM

1.3 标准溶液配制

用乙腈配制 1 mg/mL 的混合标准储备溶液, 用 GPC 流动相 (丙酮: 环己烷=3:7, V/V) 配置成 1.0 μg/mL 的标准溶液中间使用液。用 GPC 流动相稀释为 5.0、10、20、30、50、100 μg/L 的标准溶液使用液。

1.4 样品前处理

称取 0.5 g 食用油样品, 用乙腈饱和的正己烷溶解, 再加入正己烷饱和的乙腈在快速混匀器上振荡萃取 3 分钟后, 放入离心机中, 4000 r/min 离心分层后, 将乙腈层浓缩定容并转移至样品瓶中, 上 GPC-GCMS 分析。

2. 结果与讨论

2.1 农药混合标液色谱图

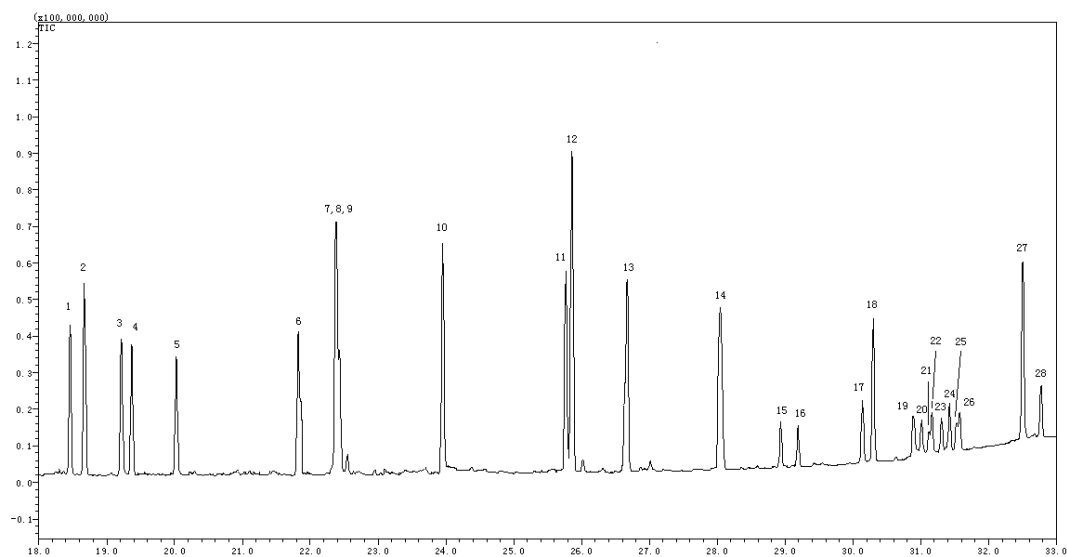


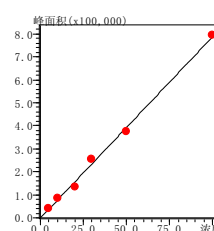
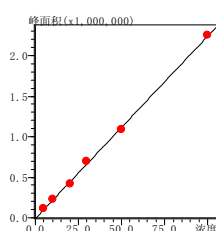
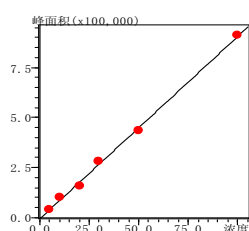
图 1 1.0 μg/mL 的 19 种农药混合标准品的 TIC 图

表 1 19 种农药名称、保留时间及特征离子

No.	化合物中文名	化合物英文名	CAS No.	保留时间(min)	目标离子(m/z)	参考离子(m/z)
1	α -六六六	α -HCH	319-84-6	18.458	219	183,181,111
2	六氯苯	hexachlorobenzene	118-74-1	18.675	284	286,249,142
3	β -六六六	β -HCH	319-85-7	19.217	219	181,109,183
4	γ -六六六	γ -HCH	58-89-9	19.367	181	183,219,109
5	δ -六六六	δ -HCH	319-86-8	20.025	219	183,181,109
6	杀螟硫磷	fenitrothion	122-14-5	21.817	277	260,125,109
7	毒死蜱	chlopyrifos	2921-88-2	22.367	197	97,125,314
8	对硫磷	parathion	56-38-2	22.392	291	109,97,139
9	三氯杀螨醇	dicofol	115-32-2	22.433	139	250,141,111
10	p,p'-DDE	p,p'-DDE	72-55-9	23.958	246	248,318,176
11	o,p'-DDD	o,p'-DDD	53-19-0	25.767	235	237,165,199
12	o,p'-DDT	o,p'-DDT	789-02-6	25.858	235	246,237,165
13	p,p'-DDT	p,p'-DDT	50-29-3	26.675	235	237,165,246
14	甲氰菊酯	fenpropathrin	39515-41-8	28.067	97	181,125,265
15	氯氟氰菊酯 1	cyhalothrin 1	91465-08-6	28.933	181	197,208,141
16	氯氟氰菊酯 2	cyhalothrin 2	91465-08-6	29.192	181	197,208,141
17	氯菊酯 1	permethrin 1	52645-53-1	30.142	183	165,163,127
18	氯菊酯 2	permethrin 2	52645-53-1	30.300	183	163,165,127
19	氟氯氰菊酯 1	cyfluthrin 1	68359-37-5	30.900	163	165,206,199
20	氟氯氰菊酯 2	cyfluthrin 2	68359-37-5	31.008	163	199,206,165
21	氟氯氰菊酯 3	cyfluthrin 3	68359-37-5	31.117	163	165,206,199
22	氟氯氰菊酯 4	cyfluthrin 4	68359-37-5	31.167	163	199,206,165
23	氯氰菊酯 1	cypermethrin 1	52315-07-8	31.308	163	209,207,165
24	氯氰菊酯 2	cypermethrin 2	52315-07-8	31.425	163	209,165,207
25	氯氰菊酯 3	cypermethrin 3	52315-07-8	31.533	163	165,207,209
26	氯氰菊酯 4	cypermethrin 4	52315-07-8	31.575	163	209,207,165
27	氰戊菊酯 1	fenvalerate 1	51630-58-1	32.508	167	225,152,125
28	氰戊菊酯 2	fenvalerate 2	51630-58-1	32.775	167	125,225,152

2.2 标准曲线及检出限

将不同浓度的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线如下图所示；各组线性关系良好，相关系数及检出限见表 2。



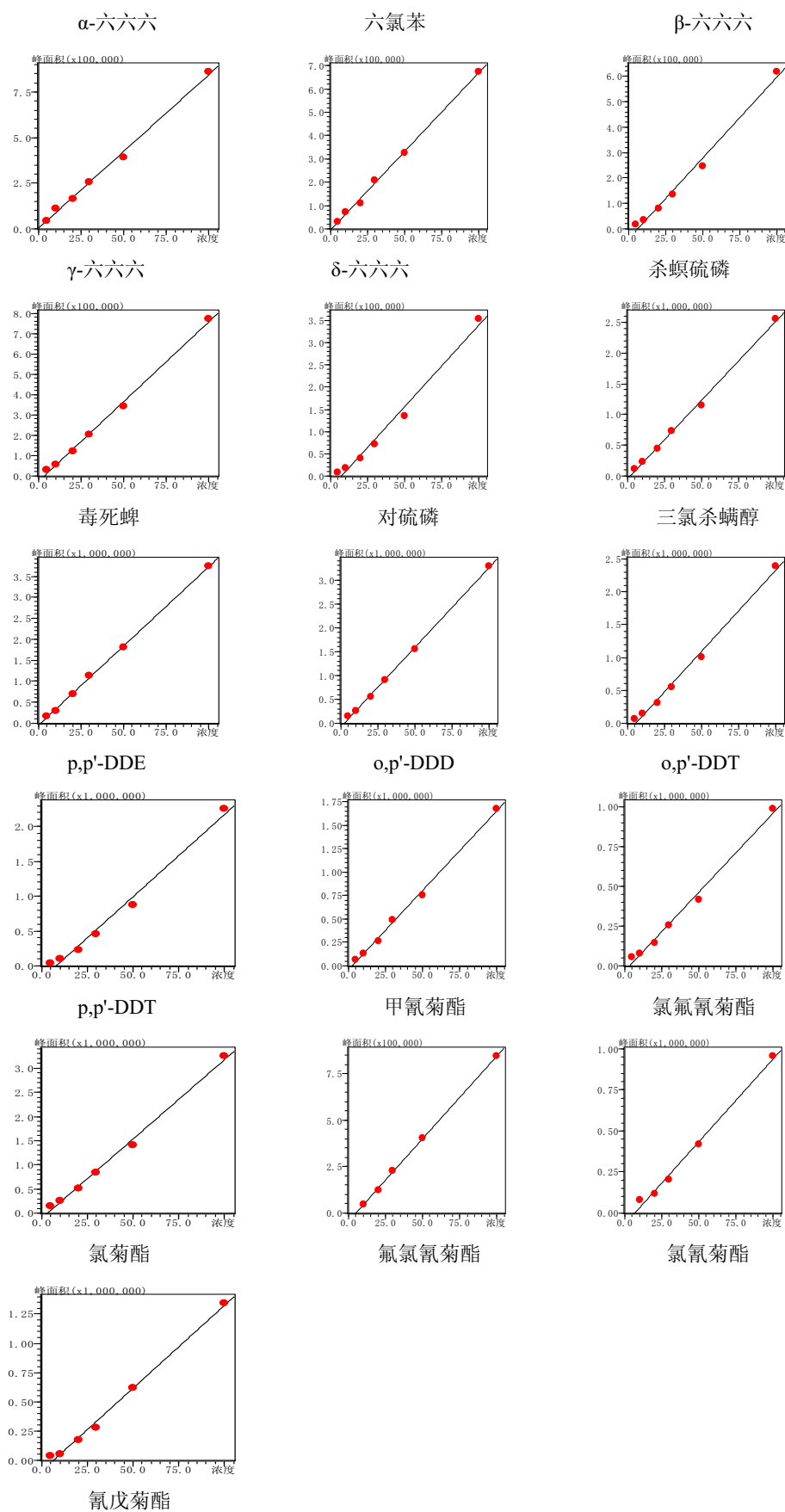


图 2 农药组分标准曲线

表 2 19 种农药校准曲线的相关系数及检出限

No.	名称	相关系数 r	检出限 (μg/L)
1	α-六六六	0.9990	0.28
2	六氯苯	0.9996	0.12
3	β-六六六	0.9983	0.20
4	γ-六六六	0.9977	1.09
5	δ-六六六	0.9990	0.43
6	杀螟硫磷	0.9952	0.27
7	毒死蜱	0.9984	0.39
8	对硫磷	0.9953	0.56
9	三氯杀螨醇	0.9988	0.32
10	p,p'-DDE	0.9995	0.09
11	o,p'-DDD	0.9996	0.07
12	o,p'-DDT	0.9971	0.37
13	p,p'-DDT	0.9958	0.18
14	甲氰菊酯	0.9985	5.47
15	氯氟氰菊酯	0.9959	1.39
16	氯菊酯	0.9976	1.45
17	氟氯氰菊酯	0.9998	8.58
18	氯氰菊酯	0.9959	7.64
19	氰戊菊酯	0.9972	2.79

2.3 重复性测试

对 20 μg/L 农药混合标准溶液连续进样测定 6 次, 考察仪器精密度, 保留时间和峰面积的重复性结果如表 3 所示。结果显示: 标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD) 分别在 0.005 % ~ 0.08 % 和 1.6 % ~ 8.7 % 之间, 仪器精密度良好。

表 3 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)及样品加标回收率

No.	样品名称	RSD (%)		加标量 (0.05 mg/kg)	
		保留时间	峰面积	回收率 (%)	RSD (%)
1	α-六六六	0.04	5.3	68.7	5.24
2	六氯苯	0.04	1.6	62.7	4.34
3	β-六六六	0.03	5.9	69.0	6.88
4	γ-六六六	0.03	4.8	71.8	2.39
5	δ-六六六	0.01	5.7	81.9	3.77
6	杀螟硫磷	0.01	5.4	123.5	6.73
7	毒死蜱	0.005	4.5	83.1	7.28
8	对硫磷	0.03	5.9	111.3	8.49
9	三氯杀螨醇	0.005	2.9	77.2	9.42
10	p,p'-DDE	0.06	7.3	80.9	7.66
11	o,p'-DDD	0.005	4.2	72.6	2.47
12	o,p'-DDT	0.004	8.7	86.6	5.80
13	p,p'-DDT	0.002	6.5	106.2	9.28

14	甲氰菊酯	0.004	2.7	80.6	8.44
15	氯氟氰菊酯	0.08	3.1	75.4	8.81
16	氯菊酯	0.004	5.9	83.0	3.81
17	氟氯氰菊酯	0.004	4.5	94.7	4.4
18	氯氰菊酯	0.01	8.3	87.3	10.8
19	氰戊菊酯	0.005	6.7	94.2	6.55

2.4 回收率测试

选用不含 19 种农药残留的食用油样品为空白样品, 进行基质加标实验, 加入 0.05 mg/kg 的样品加标量, 平行试验 3 次, 回收率见上表 3。

3. 结论

本文建立了在线GPC-GCMS系统测定食用油中19种农药残留的方法。该方法样品处理简单, 快速, 测定浓度范围内线性良好; 标准溶液连续6次测定结果峰面积相对标准偏差小于8.7%, 重复性良好。该方法结合了液液萃取脱脂和GPC的去除大分子杂质干扰的优点, 为食用油中的农残检测提供了一个新的有效方法。

GCMS-TQ8030 测定食用油中的多环芳烃

摘要： 本文采用岛津三重四极气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030 分析了植物油中的多环芳烃。该方法在 1~100 µg/L 的浓度范围内，线性良好。在 1 µg/kg 的加标浓度下，回收率在 63~104%之间，方法检出限在 0.001~0.067 µg/kg 之间。

关键词： GC-MS/MS 食用油 多环芳烃

多环芳烃（Polycyclic Aromatic Hydrocarbons，PAHs）是由 2 个或 2 个以上的苯环以稠环形式相连的一类环境污染物，具有较强的致癌、致畸和致突变作用。

食用油是人民日常生活的必需品。由于植物原料中含有 PAHs、生产加工的工艺不足、运输储藏中受环境污染等因素，食用油中可能含有 PAHs。欧盟（EC）NO 1881/2006 规定食用油中苯并[a]芘的最高残留量为 2 µg/kg。西班牙、意大利等国家也规定 8 种 PAHs 的总量不超过 5 µg/kg，每种 PAHs 的含量不超过 2 µg/kg。我国国家标准 GB2762-2012《食品中污染物限量》规定苯并[a]芘的最高残留限量为 10 µg/kg。

PAHs 具有很强的脂溶性，易在植物油中富集，很难被分析纯化。且多环芳烃在植物油中含量较低，易被油脂中的其他基体干扰。因此，食用油中的 PAHs 的分析检测具有较大的难度。

本文采用二甲基甲酰胺：水（9:1）对植物油中的对多环芳烃进行提取，C₁₈固相萃取小柱富集净化。该方法重现性良好，1 µg/kg 的加标回收率保持在 63~104%之间，检出限在 0.001~0.067 µg/kg 之间。实验结果表明，采用多反应监测（MRM）方式进行采集，能够有效消除基质干扰，提高仪器灵敏度。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津三重四极气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS，30 m × 0.25 mm × 0.25 µm

柱温程序：60℃(1 min) _20℃/min _200℃(1 min) _10℃/min _310℃(10 min)

载气控制方式：恒线速度

线速度：40 cm/sec

进样口温度：280℃

进样方式：不分流进样

进样量：2 μ L

离子化方式：EI

离子源温度：230℃

色谱质谱接口温度：280℃

采集方式：MRM，特征离子见表1

1.3 样品前处理

准确称取 2 g 食用油，加入浓度为 200 μ g/L 的内标 100 μ L，再加入 10 mL 正己烷溶解。用 20 mL 二甲基甲酰胺/水（9:1，v/v）萃取两次，合并萃取液。往萃取液中加入一定量的蒸馏水，调节二甲基甲酰胺和水的体积比为 1:1。

分别用 10 mL 甲醇、10 mL 二甲基甲酰胺/水（1:1，v/v）对 C₁₈ 固相萃取小柱进行活化。将上述萃取液上样到 C₁₈ 小柱上，分别用 10 mL 二甲基甲酰胺/水（1:1，v/v）、10 mL 蒸馏水淋洗，真空干燥。

用 10 mL 正己烷对 C₁₈ 小柱进行洗脱，收集洗脱液并浓缩至 1 mL，转移至进样小瓶，上机分析。

2. 结果与讨论

2.1 多环芳烃标准溶液色谱图

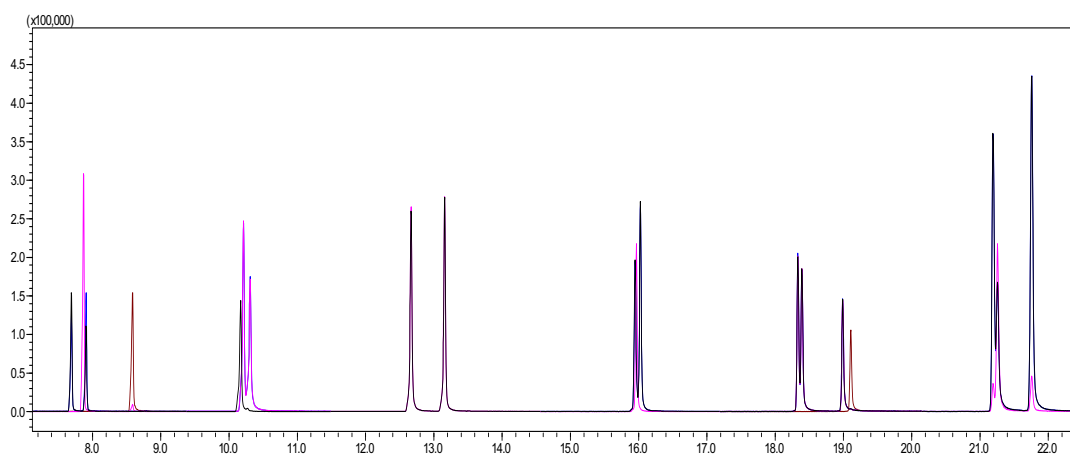


图 1 多环芳烃标准品溶液（50 μ g/L）的 TIC 谱图

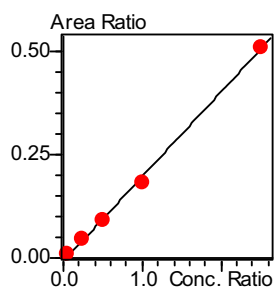
表 1 各组分名称、保留时间及特征离子

NO.	化合物名称	CAS No.	保留时间(min)	定量离子		参考离子	
				Precursor>Product	CE	Precursor>Product	CE
1	蒎-d10	15067-26-2	7.875	162.0>160.0	25	162.0>134.0	27
2	蒎	83-32-9	7.917	153.0>127.0	30	153.0>77.0	31
3	芴	86-73-7	8.592	166.0>139.0	40	166.0>115.0	35
4	菲-d10	1517-22-2	10.175	188.0>160.0	21	188.0>158.0	33
5	菲	85-01-8	10.217	178.0>176.0	29	178.0>152.0	20
6	蒽	120-12-7	10.317	178.0>176.0	29	178.0>152.0	20
7	荧蒽	206-44-0	12.675	202.0>200.0	30	202.0>152.0	25
8	芘	129-00-0	13.167	202.0>200.0	30	202.0>152.0	25
9	苯并[a]蒽	56-55-3	15.958	228.0>226.0	34	228.0>202.0	20.
10	屈-d12	1719-03-5	15.975	240.0>236.0	34	240.0>212.0	26
11	屈	218-01-9	16.033	228.0>226.0	34	228.0>202.0	20
12	苯并[b]荧蒽	205-99-2	18.342	252.0>250.0	34	252.0>226.0	20
13	苯并[k]荧蒽	207-08-9	18.392	252.0>250.0	34.	252.0>226.0	20
14	苯并[a]芘	50-32-8	18.992	252.0>250.0	34	252.0>226.0	20
15	芘-d12	1520-96-3	19.108	264.0>260.0	40	264.0>236.0	25
16	茚并[1,2,3-cd]芘	193-39-5	21.200	276.0>274.0	40	276.0>275.0	25
17	二苯并[a,h]蒽	53-70-3	21.267	278.0>276.0	42	278.0>252.0	25
18	苯并[g,h,i]花	191-24-2	21.767	276.0>274.0	40	276.0>275.0	25

2.2 标准曲线及检出限

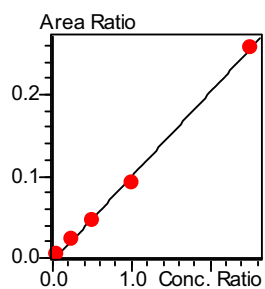
取 100 mg/L 多环芳烃混合标准溶液，稀释成浓度为 1.0、10、20、50、100 µg/L 的多环芳烃标准溶液。以 MRM 方式进行采集。标准曲线和线性相关系数如下所示。

以 3 倍信噪比计算检出限，结果见表 2。



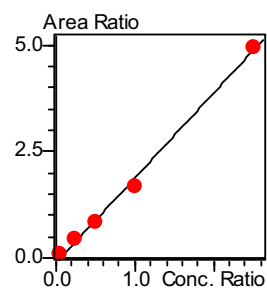
芎

R = 0.9997



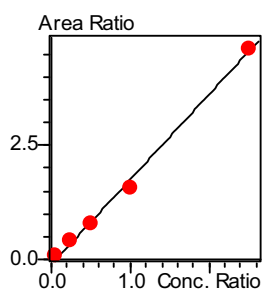
芩

R = 0.9996



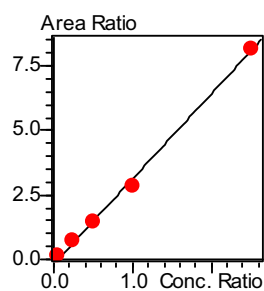
菲

R = 0.9996



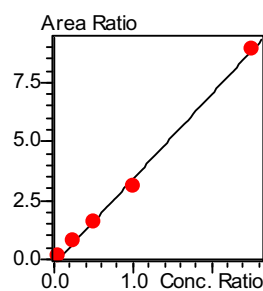
葱

R = 0.9990



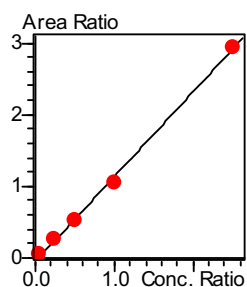
芡

R = 0.9994



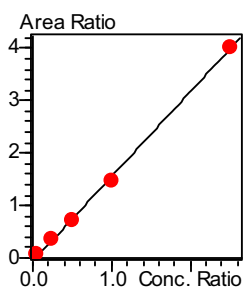
芫

R = 0.9986



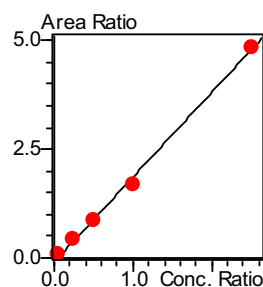
苯并[a]葱

R = 0.9993



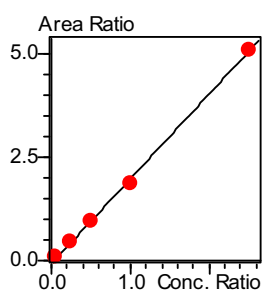
屈

R = 0.9997



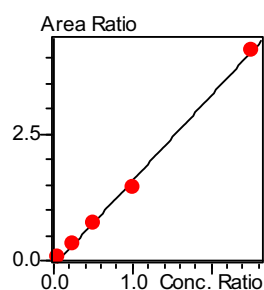
苯并[b]芡

R = 0.9978



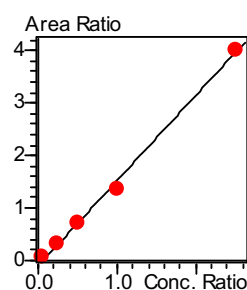
苯并[k]芡

R = 0.9991



苯并[a]芫

R = 0.9999



茛并[1,2,3-cd]芫

R = 0.9988

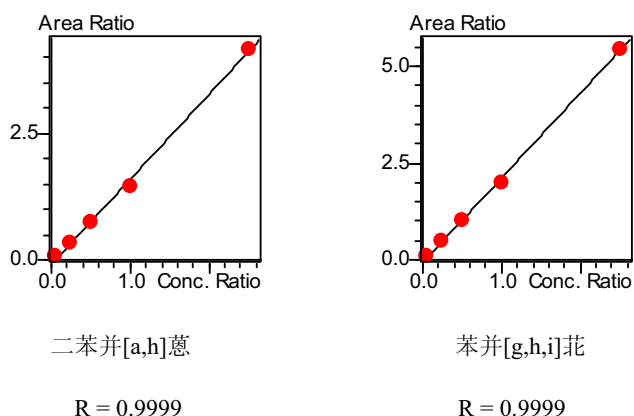


图 2 多环芳烃的标准曲线

2.3 回收率及方法重复性测试

取空白橄榄油样品。分别添加浓度为20 $\mu\text{g/L}$ 的多环芳烃混合标准溶液100 μL ，加标浓度为1.0 $\mu\text{g/kg}$ ，平行测定3份，按照上述步骤进行前处理，测定各多环芳烃的浓度，计算相对标准偏差和回收率，结果见下表：

表 2 多环芳烃的回收率及检出限

化合物名称	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)
	1	2	3			
芘	80.36	73.86	87.95	80.72	8.74	0.023
芴	82.80	77.97	80.00	80.25	3.02	0.067
菲	80.98	68.98	69.68	73.22	9.20	0.010
蒽	66.20	63.72	63.24	64.38	2.47	0.009
荧蒽	77.77	67.22	66.67	70.56	8.87	0.002
芘	84.07	71.51	69.17	74.92	10.69	0.001
苯并[a]蒽	89.27	71.31	72.11	77.56	13.08	0.008
屈	97.75	104.03	103.11	101.63	3.34	0.006
苯并[b]荧蒽	87.34	93.44	88.96	89.91	3.52	0.003
苯并[k]荧蒽	63.47	75.16	72.97	70.53	8.81	0.007
苯并[a]芘	93.62	86.64	87.44	89.23	4.28	0.009
茚并[1,2,3-cd]芘	103.98	98.66	96.72	99.79	3.76	0.006
二苯并[a,h]蒽	69.85	78.39	76.32	74.85	5.95	0.004
苯并[g,h,i]芘	83.47	99.56	94.16	92.40	8.86	0.007

2.4 与 SIM 采集模式的比较

分别采用选择离子扫描（SIM）和多反应监测（MRM）采集方式对 1 $\mu\text{g/kg}$ 浓度的橄榄油加标样品进行分析。由于植物油中含有较多的脂肪酸、生育酚、甾醇等物质，采用 SIM 采集方式会受到这些基质的干扰，造成仪器灵敏度下降。而使用 MRM 采集方式，可以将植物油中的基质干扰降至最小，从而提高信噪比，获得目标化合物的最佳定量分析结果。

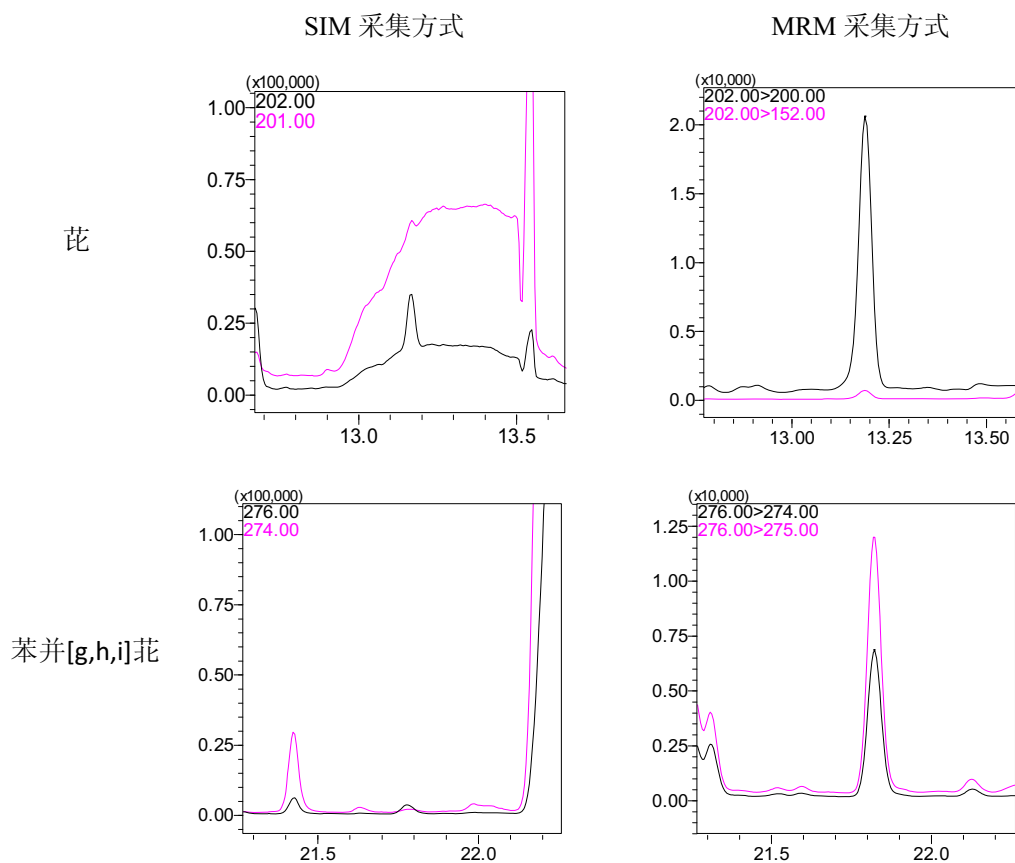


图 2 SIM 与 MRM 采集方式对比（1 $\mu\text{g/kg}$ 橄榄油样品加标）

3. 结论

采用 GCMS-TQ8030 对植物油中的多环芳烃进行分析，该方法操作简单，重复性好，在 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 的加标浓度下，回收率保持在 63%~104%之间。采用 MRM 模式进行分析，能够排除基质的干扰，增加方法的选择性和灵敏度。

GCMS 法测定食用油中溶剂残留

摘要：本文利用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪，建立了食用油中溶剂残留的测定方法。该方法在 2~100 mg/kg 浓度范围内标准曲线线性关系良好，相关系数 r 大于 0.999，面积重复性良好，RSD 小于 2.26%，检出限达到 9.76 $\mu\text{g/kg}$ (3 倍信噪比)，加标回收率平均值为 89.2~97.2%。该方法操作简单，可用于食用油中溶剂残留的测定。

关键词：气相色谱质谱联用仪 食用油 溶剂残留

食用植物油分为压榨油和浸出油，我国浸出植物油生产使用的溶剂是一种以六碳烷烃为主要成分的石油低沸点馏分的混合物，统称为“六号溶剂”。虽然在生产过程中浸出油经过脱溶剂处理，但有可能少量溶剂残留于食用油中，残留的“六号溶剂”会麻痹人的中枢神经。我国 GB2716-2005《食用植物油卫生标准》规定浸出油溶剂残留量最高为 50 mg/kg，而 GB1537-2003《棉籽油》、GB10464-2003《葵花籽油》、GB11765-2003《油茶籽油》、GB19111-2003《玉米油》、GB19112-2003《米糠油》均规定压榨油和一、二级浸出油溶剂残留不得检出，而三、四级浸出油最大溶剂含量为 50 mg/kg。

目前我国食用油中溶剂残留的检测方法为顶空气相色谱法，GB/T 5009.37-2003《食用植物油卫生标准的分析方法》中方法为顶空-填充柱-FID方法，SN/T 0801.23-2002《进出口动植物油脂溶剂残留量检验方法》为顶空-毛细柱-FID方法。

本文应用AOC-5000自动进样器和GCMS-QP2010 Ultra建立了顶空气相色谱质谱联用方法，该方法的优点是能够对残留溶剂成分定性，并且利用外标法对检出的化合物定量，方法操作简单、灵敏度高、面积重复性及加标回收率稳定，可以用于食用油中残留溶剂的检测。

1. 实验部分

1.1 仪器配置

AOC-5000 自动进样器

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪

1.2 实验条件

AOC-5000条件：

顶空瓶平衡温度：80℃

进样针平衡温度：90℃

平衡时间：20min

进样量：500 μL

GC参数：

色谱柱：Rxi-5Sil MS, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm

柱温：40℃(3min)20℃/min200℃

进样口温度：150℃

进样方式：分流进样

分流比 40：1

载气：氦气

载气线速度：36.3 cm/sec

离子源温度：200℃

接口温度：250℃

采集方式：scan（定量与定性离子见表 1）

采集质量范围：35~120amu

1.3 溶剂标准储备液的制备

基体植物油的制备：将待测植物油通入高纯干燥氮气，并水浴加热至 70℃，吹赶残留溶剂 2h 后，顶空进样 GCMS 验证，没有残留溶剂峰出现，方可使用。

溶剂标准储备液的制备：将 80g 基体植物油加入 100 mL 锥形瓶中，准确称其质量（精确至 0.0001g），再加入六种标准物质各 0.09g，稍稍摇动，溶剂层消失后再加入基体植物油至总质量为 90g，塞上波塞，该植物油此时含溶剂为 1000 mg/kg。

1.4 样品制备

准确称取 5g 植物油至 20 mL 顶空瓶中，密封，待测。

2. 实验结果

2.1 标准谱图

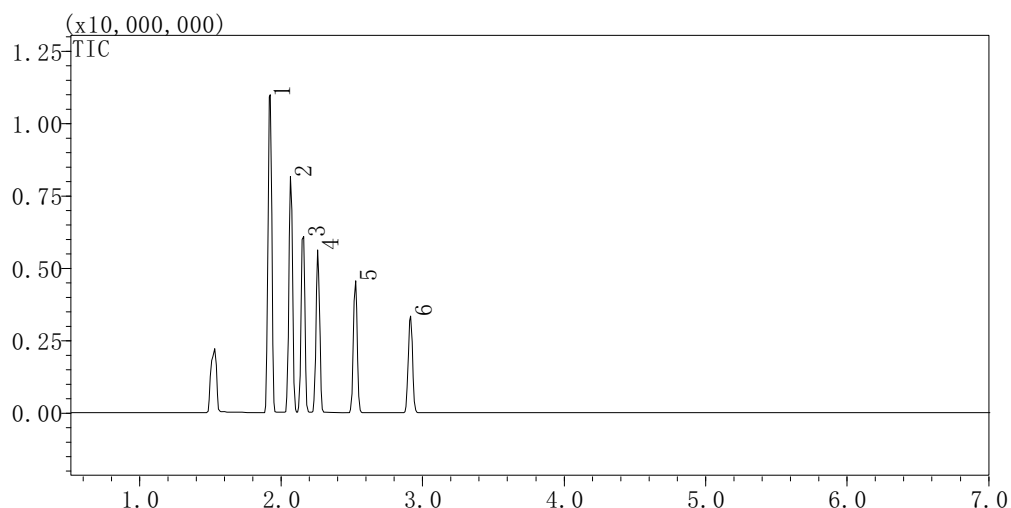


图 1 六种六碳烷烃标准谱图(50 mg/kg)

表 1 六种六碳烷烃定量定性离子

编号	保留时间	化合物名称	英文名称	CAS 号	定量离子	定性离子	
1	1.924	2,2-二甲基丁烷	2,2-Dimethylbutane	75-83-2	57	43	71
2	2.071	2-甲基戊烷	2-Methylpentane	107-83-5	43	71	57
3	2.157	3-甲基戊烷	3-Methylpentane	96-14-0	57	56	41
4	2.262	正己烷	n-Hexane	110-54-3	57	41	86
5	2.527	甲基环戊烷	Methylcyclopentane	96-37-7	56	69	41
6	2.918	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	56	84	69

2.2 标准曲线

使用 1.3 节制备的残留溶剂标准储备液配置标准系列，分别称取相应的残留溶剂标准储备液和基体植物油于 20 mL 顶空瓶中，使总质量为 5g（准确到 0.0001g），密封顶空瓶盖。配置标准系列浓度分别为 2、5、20、50、80、100 mg/kg，各溶剂标准曲线如图 2 所示。

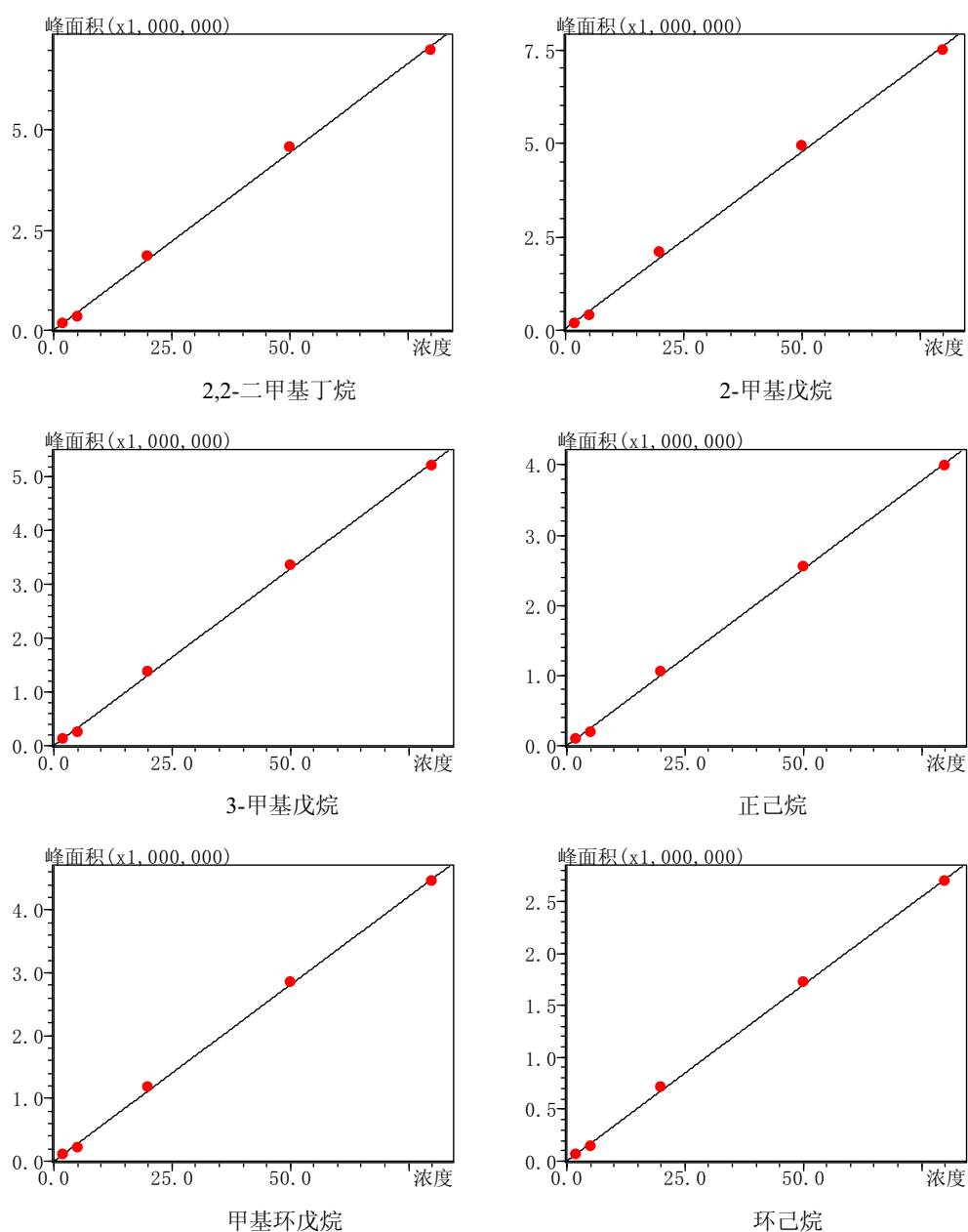


图 2 残留溶剂标准曲线

根据 2 mg/kg 残留溶剂标准样品平行 6 针进样数据，计算检测限（3 倍噪声）的平均值以及数据重复性。各溶剂检测限及重复性，见表 2。

表 2 残留溶剂标准曲线相关系数、检测限（LOD）及峰面积的 RSD（%）

编号	化合物	相关系数	LOD (μg/kg)	RSD%
1	2,2-二甲基丁烷	0.9992	5.77	1.96
2	2-甲基戊烷	0.9991	2.93	0.51
3	3-甲基戊烷	0.9995	7.62	2.23
4	正己烷	0.9996	9.76	2.15
5	甲基环戊烷	0.9996	5.31	2.26
6	环己烷	0.9996	9.04	1.75

2.3 回收率

向基体植物油中添加溶剂标准储备液，使添加浓度为 4 mg/kg 和 25 mg/kg，每个浓度添加样品平行处理三份进行实验，回收率数据见表 3。

表 3 溶剂加标回收率

编号	化合物	加标量 4 mg/kg		加标量 25 mg/kg	
		平均回收率/%	RSD%	平均回收率/%	RSD%
1	2,2-二甲基丁烷	90.8	3.87	91.6	4.59
2	2-甲基戊烷	92.5	2.84	97.2	3.23
3	3-甲基戊烷	92.5	4.12	90.8	4.53
4	正己烷	94.8	4.18	90.9	3.20
5	甲基环戊烷	93.5	4.04	89.6	3.08
6	环己烷	94.0	4.27	89.2	2.97

2.4 实际样品测试结果

选取两种市售的食用植物油作为待测样品，经 1.4 节处理后进样，所得结果如图 3、图 4 和表 4。

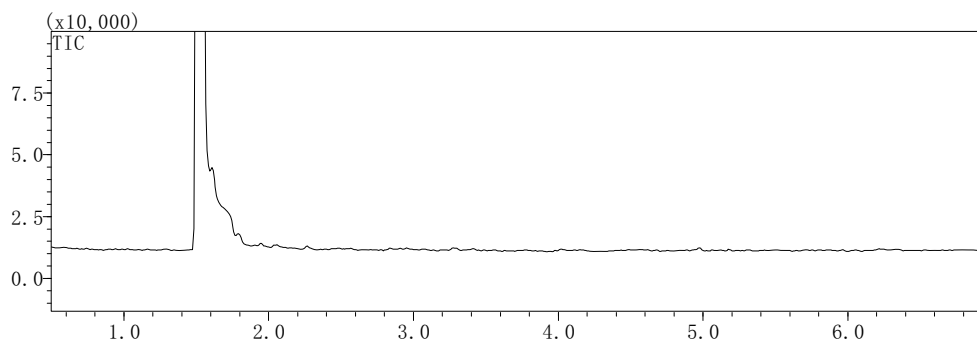


图 3 样品 1 总离子流图

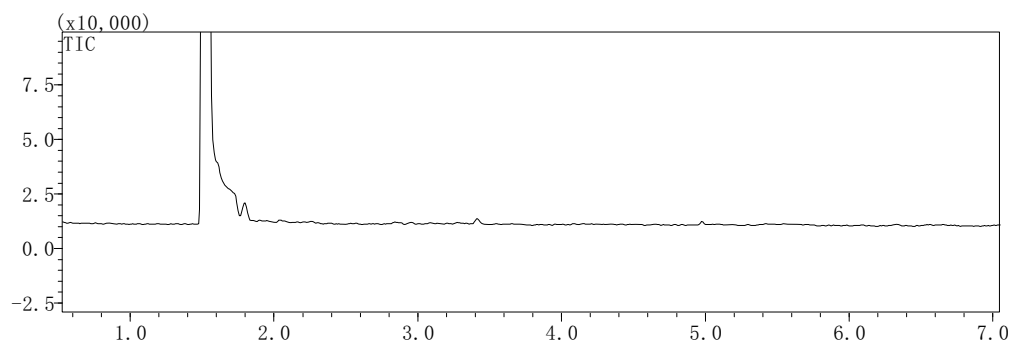


图 4 样品 2 总离子流图

表 4 样品测定结果 (mg/kg)

编号	化合物	样品 1	样品 2
1	2,2-二甲基丁烷	N.D	N.D
2	2-甲基戊烷	N.D	N.D
3	3-甲基戊烷	N.D	N.D
4	正己烷	N.D	N.D
5	甲基环戊烷	N.D	N.D
6	环己烷	N.D	N.D

3. 结论

采用岛津公司气相色谱仪 GCMS-QP2010 Ultra 分析食用油中有机溶剂残留的含量，在 2~100 mg/kg 浓度范围内标准曲线线性良好，检出限为 9.76mg/kg(3 倍信噪比)，RSD 小于 2.26%，加标回收率平均值为 89.2%~97.2%。本方法可用于食用油中有机溶剂残留含量的检测。

HPLC 测定植物油脂中苯并[a]芘含量

摘要：建立了液相色谱法测定植物油中苯并[a]芘含量的方法。苯并[a]芘线性范围 0.8~40.0 ng/mL，线性相关系数 R 达 0.999 以上，LOD 和 LOQ 分别为 0.07 和 0.22 ng/mL。

关键词：苯并(a)芘 植物油脂

苯并[a]芘 (Benzo(a)Pyrene, CAS No. 50-32-8) 属于多环芳烃类物质。多环芳烃是人们最早认识的一类化学致癌物，其中污染最广、含量最多、致癌性最强的就是苯并[a]芘。

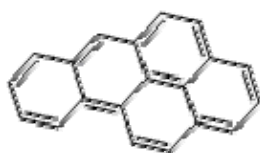


图 1 苯并[a]芘[Benzo(a)Pyrene]结构式

苯并[a]芘在自然界中分布极广，但主要存在于煤、石油、页岩油、焦油和沥青中，也可由一切含碳氢化物的燃料中产生。据报道，食用油中苯并[a]芘的污染来源可能来自以下几个方面：油料种子被污染，如茶农在柏油马路上晾晒茶籽，高温让融化的沥青混入茶籽中；采用浸出法制油时，溶剂质量不符合要求，轻汽油(作为溶剂)中含有较高的多环芳烃类，也可造成对油脂的污染；油脂在使用的过程中因油温过高，而且反复使用，致使油脂在高温下发生热聚，也可形成多环芳烃类物质。油脂中的苯并[a]芘可用碱炼法或高温脱除以活性炭吸附去除。

根据我国 GB 2762-2012 食品中污染物限量(256)及 GB 2716-2005 食用植物油卫生标准，植物原油、食用植物油中苯并[a]芘限量为 10 µg/kg。

本文将采用 HPLC 测定植物油脂中的苯并[a]芘。

1. 实验部分

1.1 仪器与试剂

LC-20AD(输液泵), DGU-20A₃(在线脱气机), SIL-20AC(自动进样器), CTO-20AC(柱温), RF-20AXS(荧光检测器), CBM-20A(系统控制器), LCsolution(色谱工作站); 苯并(a)芘, 纯度 99.6 %, Cerilliant 公司; 乙腈, HPLC 级, Merck 公司; 纯水, Millipore 纯水机制得。

1.2 标准品溶液的配制及样品前处理

1.2.1 标准溶液配制

精确称取一定量的苯并[a]芘标准品经四氢呋喃溶解，定容，配制标准溶液浓度系列。

1.2.2 前处理步骤

参考 GB/T 22509-2008 动植物油脂苯并[a]芘测定，反相高效液相色谱法。

1.3 分析条件

流动相：乙腈/水 = 83/17(v/v)

流速：1.0 mL/min

进样体积：10 μ L

色谱柱：Intersil ODS-SP 4.6 mm I.D.×250 mm L., 5 μ m

柱温：40℃

检测波长：Ex = 384 nm, Em = 406 nm

2. 结果与讨论

2.1 线性范围和检出限

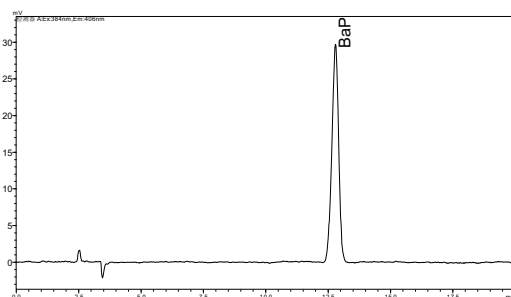


图2 苯并[a]芘标准溶液色谱图(4 ng/mL)

苯并[a]芘标准溶液浓度分别为 0.8 ng/mL, 2.0 ng/mL, 4.0 ng/mL, 20 ng/mL, 40 ng/mL, 制作校准曲线，标准曲线图如图3，标准曲线方程见表1。

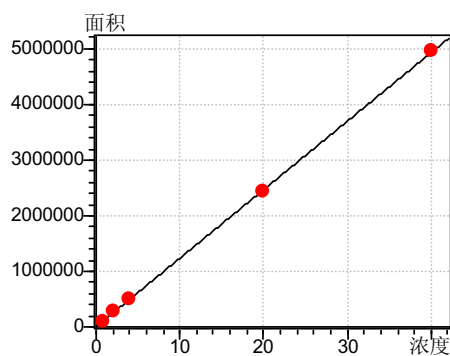


图3 苯并[a]芘的校准曲线

表 1 苯并[a]芘标准曲线

组分	Y=AX+B		R
	A	B	
苯并[a]芘	123153	6775	0.9999

进样 0.4 ng/mL 苯并[a]芘标准溶液，如图 4，通过 3 倍信噪比及 10 倍信噪比，计算苯并[a]芘的仪器检出限和定量限，见表 2。

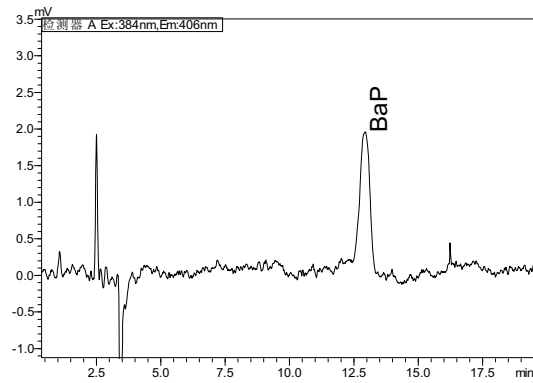


图 4 苯并[a]芘标准溶液色谱图(0.4 ng/mL)

表 2 苯并[a]芘的检出限和定量限

组分	LOD(ng/mL)	LOQ(ng/mL)
苯并[a]芘	0.07	0.23

2.2 重现性试验

连续进样苯并[a]芘标准溶液，浓度为 4.0 ng/mL，考察化合物的保留时间和峰面积重现性，分析结果见表 3，保留时间 RSD 为 0.025 %，峰面积 RSD 为 0.64 %。

表 3 重现性实验结果(n = 6)

组分	No.	保留时间(min)	峰面积
苯并[a]芘	1	12.792	562991
	2	12.792	556580
	3	12.793	560445
	4	12.790	558299
	5	12.793	558852
	6	12.793	552392
RSD%		0.025	0.64

2.3 回收率试验

取空白植物油脂样品，加标 10 µg/kg，考察方法回收率。空白样品、样品加标色谱图见图 5，回收率结果见表 4。样品加标回率在 97.5%~111.2%。

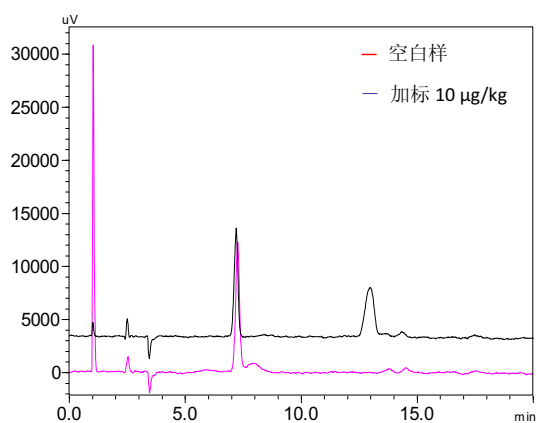


图 5 样品加标色谱图

表 4 回收率结果

组分	加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率 (%)	平均回收率(%)
苯并[a]芘	10	97.5	104.6
		111.2	
		105.0	

2.4 样品分析

按照 1.2 所述方法处理植物油脂阳性样品，样品色谱图见图 6，分析结果见表 5。

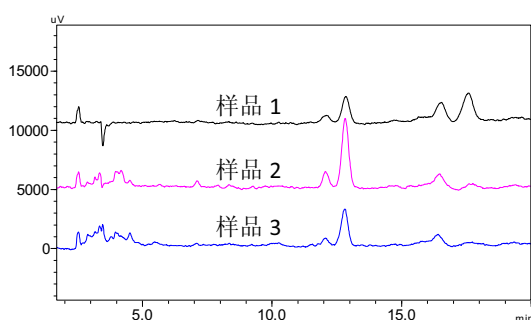


图 6 样品色谱图

表 5 样品分析结果

化合物	含量($\mu\text{g/kg}$)		
	样品 1	样品 2	样品 3
苯并[a]芘	4.87	9.85	3.49

3. 结论

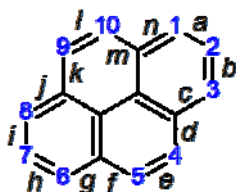
本文采用液相色谱法检测植物油脂中的苯并[a]芘含量，线性范围 0.8~40.0 ng/mL，线性相关系数 R 达 0.999 以上，LOD 和 LOQ 范围分别为 0.07 和 0.22 ng/mL，回收率 97.5~111.2%。

利用 RF-20A_{XS} 荧光检测器分析食用油中苯并[a]芘的含量

摘要：苯并芘(Benzopyrene, cas: 50-32-8)是苯与芘稠合而成的一类多环芳烃。根据稠合的位置不同，可以有苯并[a]芘和苯并[e]芘两种异构体。最常见的苯并芘是苯并[a]芘，它是一种高活性间接致癌物质。食用油在加工过程中可能产生苯并[a]芘而对人体健康造成威胁。因此，建立一种高灵敏度的方法检测食用油中的微量苯并[a]芘非常重要。本文利用岛津 RF-20A_{XS} 荧光检测器对食用油中的苯并[a]芘进行了定量分析。此方法的检测限为 0.0056 µg/L，定量限为 0.017 µg/L。

关键词：荧光检测 食用油 苯并[a]芘

苯并芘(Benzopyrene)是苯与芘稠合而成的一类多环芳烃。根据稠合的位置不同，可以有苯并[a]芘和苯并[e]芘两种异构体。最常见的苯并芘是苯并[a]芘(Benzo(a)Pyrene, CAS No. 50-32-8)，它是一种高活性间接致癌物质，其结构式如下：



在水体、土壤和作物中苯并芘都容易残留。苯并芘存在于煤焦油、各类炭黑和煤、石油等燃烧产生的烟气、香烟烟雾、汽车尾气及焦化、炼油、沥青、塑料等工业污水中。

根据我国 GB 2762-2012 食品中污染物限量(256)及 GB 2716-2005 食用植物油卫生标准，植物原油、食用植物油中苯并[a]芘限量为 10 µg/kg。食用油加工过程中温度控制不当容易产生苯并芘，并最终萃取至食用油产品中，严重威胁了人们的健康和安全。如 2010 年发生的油品致癌门事件，即检测到毛茶油中的苯并芘含量超标 6 倍以上。本文利用岛津的 RF-20A_{XS} 荧光检测器，建立了一种高灵敏度的检测方法，用于检测食用油中的苯并[a]芘的含量。

1. 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂

乙腈，HPLC 级；超纯水。

1.1.2 仪器

LC-20AD 输液泵, SIL-20A 自动进样器, CTO-20A 柱温箱, CBM-20A 控制器, DGU-20A₃ 脱气机, RF-20A_{XS} 荧光检测器。

1.2 色谱条件

色谱柱: LiChrospher® 100 RP-18e(4 mm I.D.×250 mm L., 5 μm); 流动相: 水/乙腈=15/85(v/v); 流速: 1.0 mL/min; 洗脱方式: 等度洗脱; 柱温: 35℃; 激发波长: 384 nm; 发射波长: 412 nm; 进样量: 10 μL。

1.3 样品配制

1.3.1 苯并[a]芘标准溶液的配制

利用流动相配制了 5 种不同浓度的标准溶液, 用于标准曲线的绘制。标准品的浓度分别为 1.0 μg/L, 2.0 μg/L, 5.0 μg/L, 10 μg/L, 20 μg/L。

1.3.2 食用油样品

该样品由上海某检测机构提供, 其样品前处理方法根据国家标准《GB/T 22509-2008, 动植物油脂苯并[a]芘的测定反相高效液相色谱法》, 最终样品用乙腈四氢呋喃混合液(90/10, v/v)溶解过滤后直接上样。

2. 结果与讨论

2.1 苯并[a]芘的标准曲线结果

苯并[a]芘标准品的浓度分别为 1.0 μg/L, 2.0 μg/L, 5.0 μg/L, 10 μg/L, 20 μg/L, 荧光检测的结果如图 1, 图 2 和表 1。标准曲线的线性相关性为 1.0000。此方法的定性检测限为 0.0056 μg/L, 定量检测限为 0.017 μg/L。

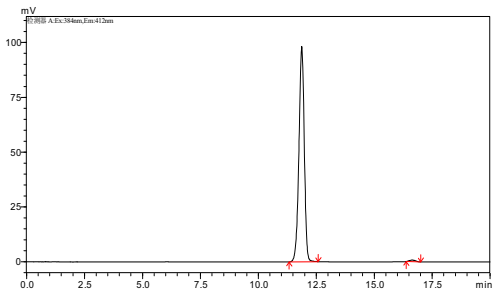


图 1 苯并[a]芘标准样品的色谱图

表 1 苯并[a]芘标准品的定量结果汇总

Level	保留时间(min)	面积	理论塔板数	信噪比
1	11.88	149933	12495	330
2	11.87	308875	12439	1254
3	11.87	783693	12471	3811

4	11.87	1577426	12471	6822
5	11.88	3168033	12561	15437

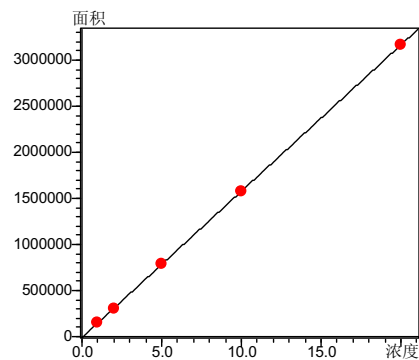


图 2 苯并[a]芘标准品的标准曲线

$(Y=(158841)X+(-9603.23), R=1.0000)$

2.2 食用油样品的分析结果

食用油的检测结果见图 3 和表 2。在食用油样品中检测到苯并[a]芘。保留时间是 11.87 min，浓度为 13.8 μg/L。

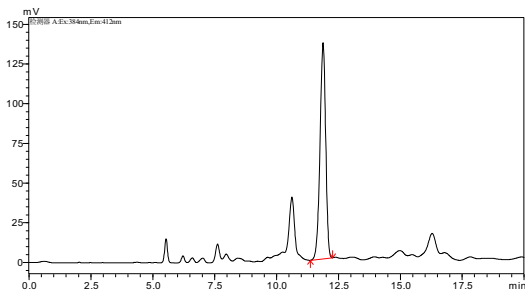


图 3 食用油样品中苯并[a]芘分析的色谱图

表 2 食用油样品的定量结果

名称	保留时间 (min)	面积	理论塔板数	浓度 (μg/L)
苯并[a]芘	11.87	2189460	12248	13.8

3. 讨论

本文使用高灵敏度的荧光检测器和 LC-20A 系统，对标准品和食用油样品中的苯并[a]芘进行了含量分析。此方法具有很高的检测灵敏度，其检测限为 0.0056 μg/L，定量限为 0.017 μg/L。

石墨炉直接进样测定动植物油脂铜、铁和镍含量

摘要：本文参考《动植物油脂铜、铁和镍的测定-石墨炉原子吸收法》(国标送审稿)，通过石墨炉原子吸收分光光度计，油脂经稀释后直接进样测定铜、铁、镍元素。实验结果表明，铜的回收率为102.5%，线性相关系数达到0.9998；铁的回收率为93.3%，线性相关系数达到0.9998；镍的回收率为94.3%，线性相关系数达到0.9994，该方法操作简便，完全能满足动植物油脂中的铜、铁、镍元素的分析要求。

关键词：动植物油脂 原子吸收分光光度法 石墨炉 直接进样

随着工业的迅速发展，生产中排放的废水、废气、废渣中的无机元素不可避免进入土壤地下水和地表水，化肥、农药中也含有微量的重金属元素，这些重金属元素经过农业种植、养殖等途径迁移到动植物中，从而进入动植物油，另外动植物油在生产加工、运输、贮存过程中，都有可能受到重金属元素的污染。因此，需要建立一种简单、快速、灵敏度高的方法对植物油中重金属的含量进行测定。

油脂成分中，脂肪酸等有机组分占很大比例，其特性决定了在重金属测定的前处理过程中的复杂性，通常有湿法消解、微波消解及干灰化法等处理方式，这些方法的弊端在于处理时间长，通常需要过夜，耗费时间。本方法无需消解，油脂样品经稀释后直接进样，省去前处理过程，可以实现对动植物油快速准确的测定。

本文参考《动植物油脂铜、铁和镍的测定-石墨炉原子吸收法》(国标送审稿)，对国家粮食局科学研究院油脂样品中铜、铁、镍元素含量进行验证。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-7000 原子吸收分光光度计

1.2 实验器皿及试剂

实验中所用器皿均为聚丙烯容器，硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时。

标准溶液：实验所使用标样均为有机标准物质。

稀释用油：本实验中采用市售食用大豆油为稀释用油。

储备用标准溶液：以稀释用油适当稀释金属元素的有机标准物质制备储备标准溶液，含量分别为：Cu，2 mg/kg；Fe，10 mg/kg；Ni，10 mg/kg。

铌溶液[Nb(NO₃)₅]：浓度为 1000 mg/L 的“水基体原子吸收分光光度法标准溶液”。

正庚烷：分析纯。

1.3 仪器条件及参数

配制铜、铁、镍的标准溶液。同时为了降低背景吸收，标准序列及测试样品均用正庚烷稀释后进样（稀释质量比 1:2），按表 1 仪器工作条件，由于样品高温产生烟雾，本方法未启用石墨炉高灵敏度模式，即灰化及原子化阶段同时通入氩气，主要测试参数见表 1。

表 1 石墨炉原子化条件参数

元素	波长 (nm)	石墨管类型	灰化			原子化		
			温度	时间	内气流	温度	时间	内气流
			(℃)	(s)	(mL/min)	(℃)	(s)	(mL/min)
Cu	324.8	高密石墨管	900	50	300	2700	2	50
Fe	248.3	平台石墨管（涂铌）	1200	50	300	2700	2	50
Ni	232.0	热解石墨管	800	50	300	2400	2	50

注：测定 Fe 元素前，需要对平台石墨管进行涂铌预处理：将 100 μL 1000 mg/L 铌溶液注入石墨管，启动升温程序，于 100℃干燥 60s，然后在 2700℃原子化 5s。重复此操作步骤直至注入的铌溶液总量为 300 μL。在 2700℃原子化直至吸光度恒定（以便除尽沾污的铁）。

2. 结果讨论

2.1 动植物油脂中铜含量

（1）线性方程和检出限

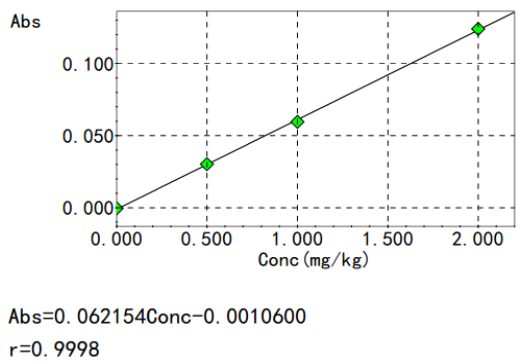


图 1 铜元素标准曲线

铜的相关系数为 r=0.9998。按照实验方法，对空白油（稀释用油）重复测定 10 次，根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率求得检出限，铜的检出限为 0.03 mg/kg。

(2) 样品测定结果

铜的两个样品，其结果见表2。

表 2 铜的分析结果

元素	样品名称	测定值 (mg/kg)	实际参考值 (mg/kg)	RSD (%)
Cu	14#	0.98	0.99	3.07

(3) 加标回收实验

表 3 铜的回收试验结果

元素	加标前 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后 (mg/kg)	回收率 (%)
Cu	0.98	0.4	1.39	102.5

2.2 动植物油脂中铁的含量

(1) 线性方程和检出限

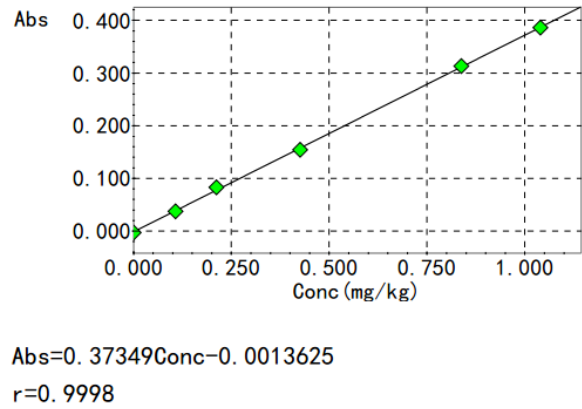


图 2 铁的标准曲线

铁的相关系数为 $r=0.9998$ 。按照实验方法，对空白油（稀释用油）重复测定 10 次，根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率求得检出限，铁的检出限为 0.05 mg/kg。

(2) 样品测定结果

表 4 铁的分析结果

元素	样品名称	测定值 (mg/kg)	实际参考值 (mg/kg)	RSD (%)
Fe	14#	0.52	0.50	6.22

(3) 加标回收实验

表 5 铁的回收试验结果

元素	加标前 (mg/ kg)	加标量 (mg/ kg)	加标后 (mg/ kg)	回收率 (%)
Fe	0.52	0.30	0.80	93.3

2.3 动植物油脂中镍的含量

(1) 线性方程和检出限

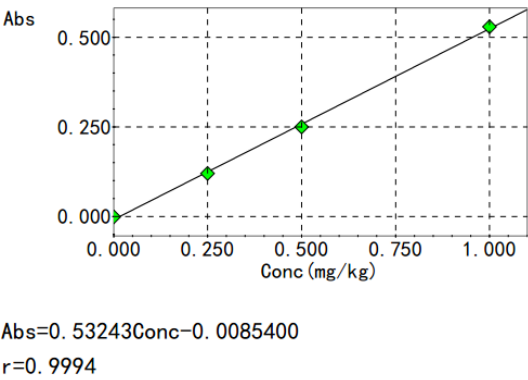


图 3 镍的标准曲线

镍的相关系数为 $r=0.9994$ 。按照实验方法，对空白油（稀释用油）重复测定 10 次，根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率求得检出限，镍的检出限为 0.03 mg/kg。

(2) 样品测定结果

表 6 镍的分析结果

元素	样品 名称	测定值 (mg/ kg)	实际参考值 (mg/ kg)	RSD (%)
Ni	14#	0.46	0.45	3.44

(3) 加标回收实验

表 7 镍的回收试验结果

元素	加标前 (mg/ kg)	加标量 (mg/ kg)	加标后 (mg/ kg)	回收率 (%)
Ni	0.46	0.35	0.79	94.3

3. 结果与讨论

本方法无需消解，油脂样品经稀释后直接进样，省去前处理过程，可以实现对动植物油快速准确的测定。

紫外分光光度法测定食用油中磷脂的含量

摘要：本文参考 GB/T 5537-2008《粮油检验 磷脂含量的测定》，采用钼蓝比色法测试了食用油中磷脂含量。在 0~0.08 mg 范围内线性关系良好， r^2 为 0.9995，RSD 为 0.21%，回收率在 89~96%，该法简单，快速，灵敏度高，适用于食用油中磷脂含量的质量检测。

关键词：紫外分光光度法 食用油 磷脂

磷脂是一种含磷的类脂化合物。由一个分子的甘油和两个脂肪酸，一个磷酸核一个氨基醇残基所组成的复杂化合物。适量的磷脂具有良好的修复肝细胞，对脑有保健作用而广泛用于保健食品中。磷脂能在含水很少的油脂中溶解，在制油时，油料中的磷脂会转到油脂中。由于磷脂具有亲水性，能促使油脂水解，降低了油脂贮藏的稳定性，磷脂在高温时，容易炭化生成大量黑色沉淀，甚至成凝胶，因而磷脂的存在也降低了油脂的食用品质。因此，检验油品中的磷脂含量，对于掌握生产操作和保证油脂质量都是不可缺少的。为此，本文参考 GB/T 5537-2008《粮油检验 磷脂含量的测定》，采用钼蓝比色法测试了食用油中磷脂含量。

1. 实验部分

1.1 实验原理

植物油中的磷脂经灼烧成为五氧化二磷，与热盐酸反应，生产磷酸，遇钼酸钠生产磷钼酸钠，用硫酸联氨还原成钼蓝络合物，用分光光度计在波长 650 nm，测定钼蓝的吸光度，与标准曲线比较，计算其含量。

1.2 仪器配置

UV-2600（岛津）

10 mm 石英比色皿

1.3 试剂

磷酸二氢钾：使用前在 101℃ 下干燥 2h

2.5%钼酸钠稀硫酸溶液：量取 28 mL 浓硫酸，注入到 60 mL 水中。冷却至室温，加入 2.5 g 钼酸钠，融结合用水定容至 100 mL，充分摇匀，静置 24 h 备用。

0.015%硫酸联氨溶液：将 0.075 g 硫酸联氨溶解在 500 mL 水中。

50%氢氧化钾溶液：将 25 g 氢氧化钾溶解在 25 mL 水中。

1:1 盐酸溶液：将盐酸溶解在等体的水中。

磷酸盐标准储备液：称取干燥的磷酸二氢钾 0.2193 g，用水溶解并稀释定容至 500 mL，此溶液含磷 0.1 mg/mL。

标准曲线用磷酸盐标准溶液：吸取标准储备液 10 mL 至 100 mL 容量瓶中，加水稀释并定容，此溶液含磷 0.01 mg/mL。

2. 测定步骤

2.1 标准曲线绘制

分别加入标准溶液 0、0.5、1、2、3、4 mL，再按顺序分别加水 5、4.5、4、3、2、1 mL。接着分别加入硫酸联氨溶液 4 mL，钼酸钠溶液 1 mL。加塞，振摇 3~4 次，去塞，将比色管放入沸水浴中加热 10 min，取出，冷却至室温。用水稀释至刻度，充分摇匀，静置 10 min。移取该系列溶液至干燥洁净的比色皿中，用分光光度计在 650 nm 处，用试剂空白调整零点分别测定吸光度。以吸光度为纵坐标，含磷量（0.00、0.01、0.02、0.04、0.06、0.08 mg）为横坐标绘制标准曲线。

2.2 样品前处理

称取市售食用油 10 g，精确至 0.001 g。加氧化锌 0.5 g，先在电炉上缓慢加热至样品变稠，逐渐加热至全部炭化，将坩埚送至 550~600℃ 的马弗炉中灼烧至完全灰化（白色），加热时间 2 h。取出坩埚冷却至室温，用 10 mL 盐酸溶液（1:1）溶解灰分并加热至微沸，5 min 后停止加热，待溶解液温度降至室温，将溶解液过滤注入 100 mL 容量瓶中，每次用大约 5 mL 热水冲洗坩埚和滤纸共 3~4 次，待滤液冷却到室温后，用氢氧化钾溶液中和至出现浑浊，缓慢滴加盐酸溶液（1:1）使得氧化锌沉淀全部溶解，再加 2 滴。最后用水稀释定容至刻度，摇匀。同法制备样品空白。

吸取 5 mL 被测液，注入 25 mL 比色管中。加入硫酸联氨溶液 4 mL，钼酸钠溶液 1 mL。加塞，摇震 3~4 次，去塞，将比色管放入沸水中加热 10 min，取出，冷却至室温。用水稀释至刻度，充分摇匀，静置 10 min。移取该溶液至干燥洁净的比色皿中，用分光光度计在 650 nm 下，用试样空白调整零点，测试其吸光度。

3. 实验结果

3.1 标准曲线

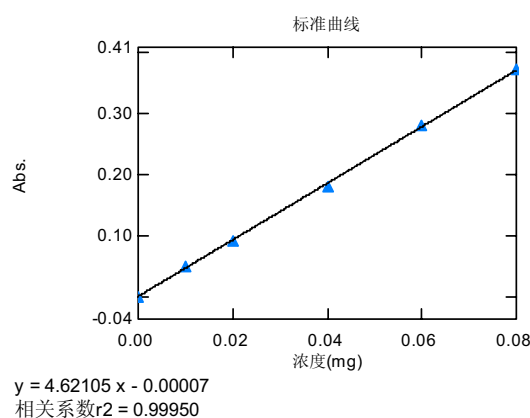


图 1 工作曲线图

在 0~0.08 mg 浓度范围内，磷脂含量与吸光度值有着良好的线性关系，相关系数 $r^2=0.99950$ 。

3.2 样品测定结果

磷脂含量按下式计算：

$$X = \frac{P}{m} * \frac{V_1}{V_2} * 26.31$$

X : 磷脂含量，单位 mg/g; P : 标准曲线查得的被测液的含磷量，单位为 mg;

m : 试样质量，单位为 g; V_1 : 样品灰化后稀释的体积，单位 mL;

V_2 : 比色时所取的被测液的体积，单位 mL; 26.31: 每毫克磷相当于磷脂的毫克数。

平行测定 1#、2#两份样品，测定结果如下：

表 1 样品测定结果

样品 名称	称样量 (g)	定容体积 (mL)	取样体积(mL)	测定值 (μ g)	含量 (mg/g)
1#	10.06	100	5	0.73	0.038
2#	10.07	100	5	0.81	0.042

3.3 精密度实验

在选定实验条件下对 1#样品连续测定 11 次，计算 RSD 为 0.21%。

3.4 回收率实验

在 1#样品中分别加入 1 mL, 2 mL 磷酸盐标准工作液（相当于加入 20 μ g, 40 μ g 磷盐），测试计算回收率。

表 2 样品回收率

样品 名称	本底量 (μg)	加标量 (μg)	测定值 (μg)	回收率 (%)
1#	0.70	20	18.50	89.0
		40	39.11	96.0

4. 结论

本文参考 GB/T 5537-2008《粮油检验 磷脂含量的测定》，采用钼蓝比色法测试了食用油中磷脂含量。在 0~0.08 mg 范围内线性关系良好， r^2 为 0.9995，RSD 为 0.21%，回收率在 89~96%，该法简单，快速，灵敏度高，适用于食用油中磷脂含量的质量检测。

傅里叶变换红外光谱仪测试食用油中的反式脂肪酸含量

摘要:以反式脂肪酸和卡诺拉油为标准,配制各种不同含量反式脂肪酸的标准溶液进行分析。通过傅里叶变换红外光谱仪和水平衰减全反射附件技术(ATR-FTIR)进行红外定量分析,利用反式脂肪酸在 966 cm^{-1} 的吸收作为定量依据,得到曲线相关系数 R 为 0.998,回收率在 75~117%之间, RSD 为 1.1%。结果表明,用 ATR-FTIR 技术测试食用油中反式脂肪酸含量,该方法曲线线性较好,重现性良好,回收率令人满意,是一种快速简单的测试方法。

关键词: 傅里叶变换红外 水平衰减全反射 反式脂肪酸 食用油

油脂是人们摄取能量和必须脂肪的主要来源,在人体内经过分解生成甘油和脂肪酸,对人体的健康起着至关重要的作用。脂肪酸经过一个复杂的代谢过程,生成饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸。最近有研究表明不饱和脂肪酸中的反式脂肪酸(TFA)能引起血清总胆固醇和低密度脂蛋白的升高,同时降低高密度脂蛋白胆固醇含量,增加患心血管疾病的危害等。

由于 TFA 对人类健康的威胁,联合国农粮组织和世界卫生组织于 1994 年提出食品中的 TFA 含量应低于 4%,由于很多食品中含有油脂,因此 TFA 含量的检测显得尤为重要。美国官方农业化学家协会(AOAC)于 1999 年首先建立了食品中 TFA 的分析方法,丹麦政府依据该国营养委员会对 TFA 潜在危害性的研究结论,于 2003 年 6 月,制定了严格的规定,成为世界上第一个对食品中 TFA 设立法规进行限制的国家。美国食品和药品监督管理局在 2003 年 7 月作出了规定:自 2006 年 1 月 1 日起,食品营养标签上必须标注产品的饱和脂肪酸含量及 TFA 的含量。我国在 2009 年也颁布了中华人民共和国出入境检验检疫行业标准,其中规定了《傅里叶变换红外光谱仪检测食品及油脂中反式脂肪酸含量的方法》和《毛细管气相色谱法测试食品中反式脂肪酸含量的方法》。

本文参考 SN/T 2326-2009 《傅里叶变换红外光谱仪检测食品及油脂中反式脂肪酸含量的方法》,采用傅里叶变换红外光谱和水平衰减全反射附件测试了不同食用油中反式脂肪酸的含量。

1. 实验部分

1.1 原理

顺式型不饱和脂肪酸 反式型不饱和脂肪酸

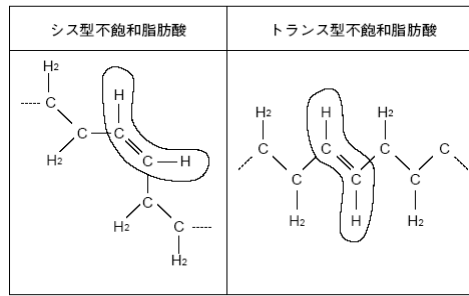


图1 顺式型和反式型不饱和脂肪酸的结构

不饱和脂肪酸中的反式脂肪酸(TFA)结构中的双键由于其 C-H 的平面外振动,使得 TFA 在 966 cm^{-1} 处存在最大吸收,而顺式构型的双键和饱和脂肪酸在此处却没有吸收。因此,利用这一原理可以确定油脂中是否存在 TFA,并根据朗伯-比尔定律进行定量分析。

1.2 试剂

反式脂肪酸(纯度>99%), Nuchekprep 公司

卡诺拉油(Canola)

食用油(市购)

1.3 仪器测试条件

仪器装置: IRAffinity-1

附 件: 水平衰减全反射附件(HATR, ZnSe 晶体)

波长范围: $4000\sim 700\text{ cm}^{-1}$

分 辨 率: 4 cm^{-1}

扫描次数: 64 次

检 测 器: DLATGS

1.4 实验方法

称量反式脂肪酸和卡拉诺油(精确到 0.0001 g), 配制浓度分别为 0%, 0.05%, 0.09%, 0.5%, 1.0%, 4.5%, 9.0%的反式脂肪酸标样, 进行红外测试。

采用 ATR 空槽的光谱为背景光谱, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描 64 次, 在相同的条件下, 采集加热到 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的标样和样品, 得到相应的红外光谱图。

采用 966 cm^{-1} 处吸光度值进行定量分析。

2. 结果讨论

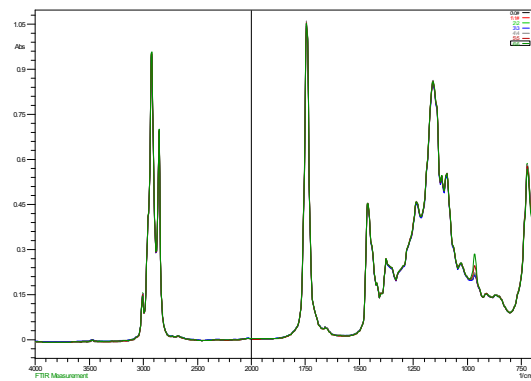


图2 标样红外光谱图重叠图

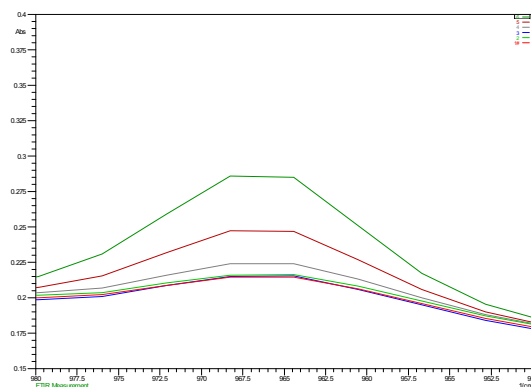


图3 标样在950-980 cm^{-1} 放大图重叠图

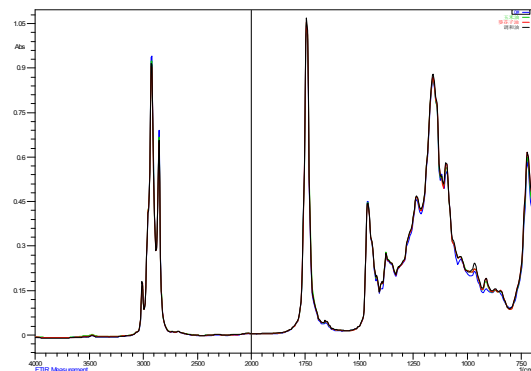


图4 4种市售食用油红外光谱图重叠图

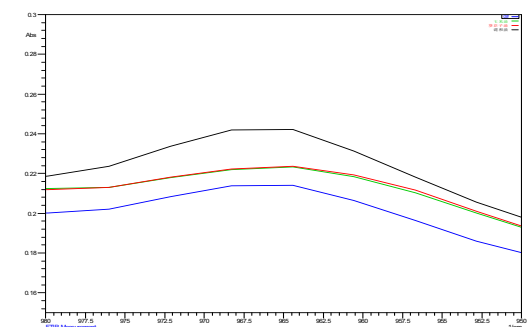
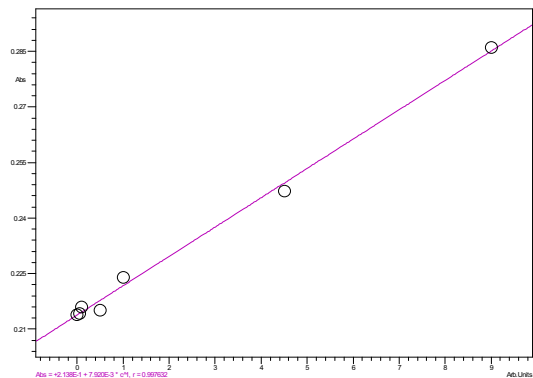


图5 4种市售食用油在950-980 cm^{-1} 放大图重叠图

由图2和图4可以看出，油脂在400~4000 cm^{-1} 之间具有红外吸收图谱，在966 cm^{-1} 处有一

个较强的特征吸收峰，为反式脂肪酸吸收峰。根据朗伯-比尔定律，利用岛津IRSolution软件，得出标准曲线和方程式。



方程式： $Abs = 0.2138 + 0.007868 * c$

$r = 0.998$

图6 标准曲线和方程式

测试出市售 4 中食用油中反式脂肪酸含量见下表：

样品	含量(%)
某食用油 1	0.00
某食用油 2	1.03
某食用油 3	1.07
某食用油 4	3.55

加标回收实验，回收率在 75~117%之间，同时，对 3# 样品进行 6 次测试，RSD 为 1.1%。

3. 结论

本文参照 SN/T 2326-2009 《傅里叶变换红外光谱仪检测食品及油脂中反式脂肪酸含量的方法》，采用傅里叶变换红外光谱和水平衰减全反射附件测试了不同食用油中反式脂肪酸的含量，该方法曲线线性好，重现性良好，回收率令人满意，是一种快速简单的测试方法。

傅里叶变换红外光谱仪对地沟油进行快速鉴别分析

摘要: 地沟油是一种通过收集泔水或者反复使用之后采用化学手段除色、除味而提炼的非食用油。这种油除不去对人体有害的物质,甚至带着大量细菌,对人体健康有较大危害。一般通过观察色泽,闻气味很难辨别。泔水油或深度油炸油中的油脂在加工过程中会发生高度氧化,酸败反应,产生比普通植物油酯更多的氧化产物,由于氧化物在红外上有特征峰,本文尝试采用红外光谱对食用油进行快速检定,判断其是否可能为地沟油。

关键词: 傅里叶变换红外光谱仪 地沟油 快速鉴别

食品安全关系民生,国家也越来越重视食品的安全问题。目前,在我国出现的地沟油,就严重影响了国民的健康。地沟油是质量、卫生极差,过氧化值、酸价、水分、羰基价、丙二醛、黄曲霉素 B1 等指标严重超标的非食用油。与食用油相比,地沟油中的重金属、毒素(如丙烯醛、黄曲霉毒素)严重超标,过氧化值远远超过国家标准 0.15%,长期摄入会使细胞功能衰竭,诱发多种疾病,甚至致癌,因此地沟油严禁在食品中使用。然而,仍有一些不法分子,为了谋利而不顾人们健康,用质量劣质,价格便宜的地沟油用于餐饮中。由于地沟油的成分比较复杂,其检测的特异性理化指标还处于研讨阶段,准确定性定量比较困难。目前,尚未定制检测地沟油的国家标准方法。文献中对地沟油检测的研究报道也不是非常多。

本文尝试用傅里叶变换光谱仪对食用油进行测试,鉴定其是否可能为地沟油。

1. 实验部分

1.1 原理

泔水油或深度油炸油中的油脂在加工过程中会发生高度氧化,酸败反应,产生比普通植物油酯更多的氧化产物,由于氧化物的羰基在红外上有特征吸收峰,本文尝试采用红外光谱对食用油进行快速检定,判断其是否可能为地沟油。

1.2 仪器及测定条件

仪 器: Shimadzu IRAffinity-1

附 件: 衰减全反射附件(ATR, ZnSe 晶体)

波长范围: $4000\sim 700\text{ cm}^{-1}$

分 辨 率: 4 cm^{-1}

扫描次数: 20

切趾函数: Happ-Genz

1.3 测定应用实例

本文测试对 10 种油进行了红外测试。

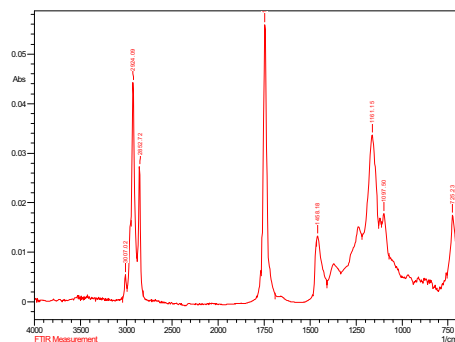


图 1 油 1 的红外光谱图

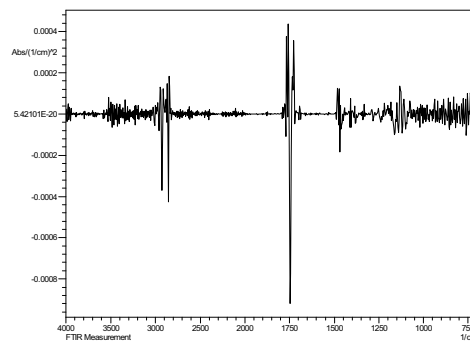


图 2 油 1 的红外二阶导数光谱图

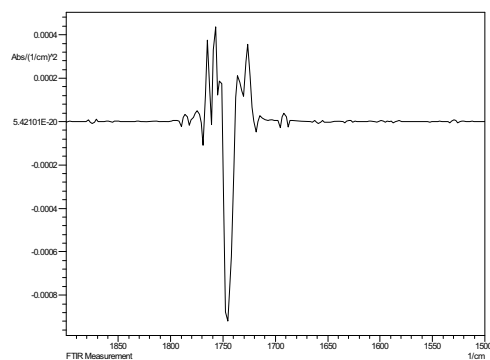


图 3 油 1 红外谱图二阶导数部分放大图

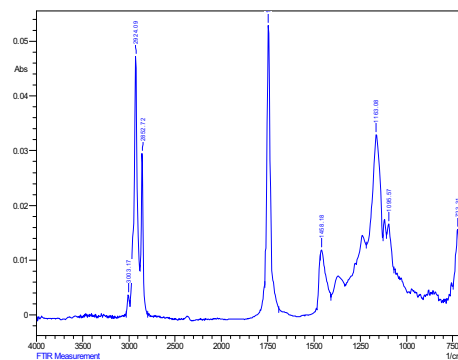


图 4 油 2 的红外光谱图

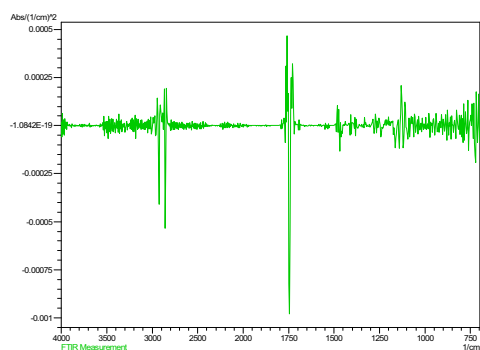


图 5 油 2 的红外二阶导数光谱图

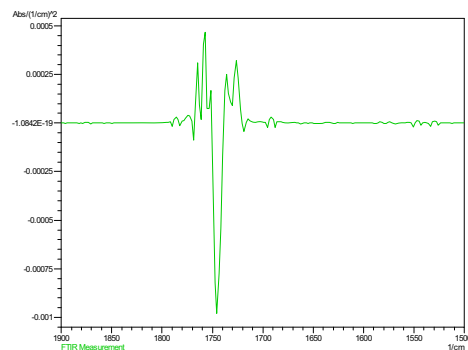


图 6 油 2 红外谱图二阶导数部分放大图

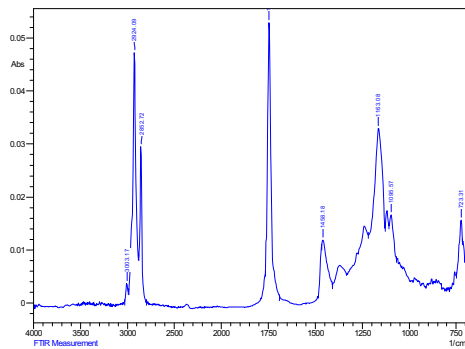


图 7 油 3 的红外光谱图

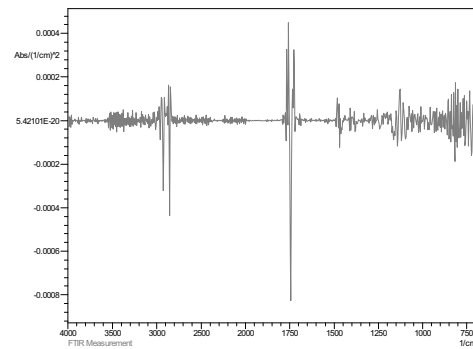


图 8 油 3 的红外二阶导数光谱图

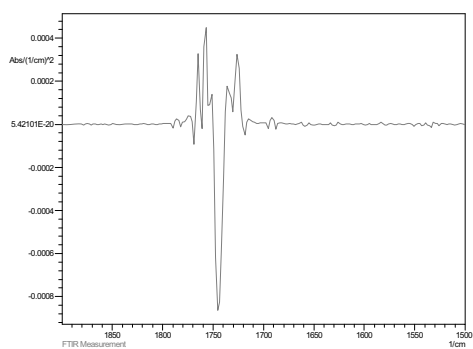


图 9 油 3 红外谱图二阶导数部分放大图

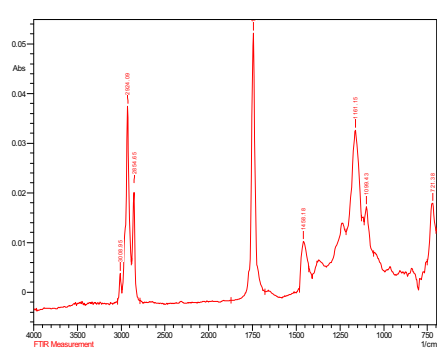


图 10 油 4 的红外光谱图

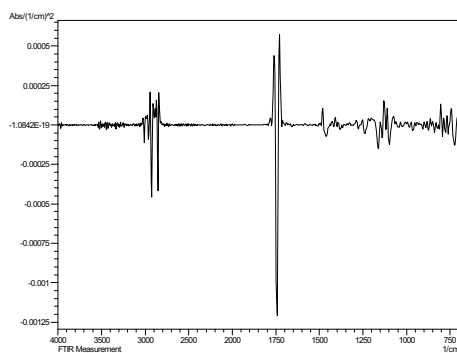


图 11 油 4 的红外二阶导数光谱图

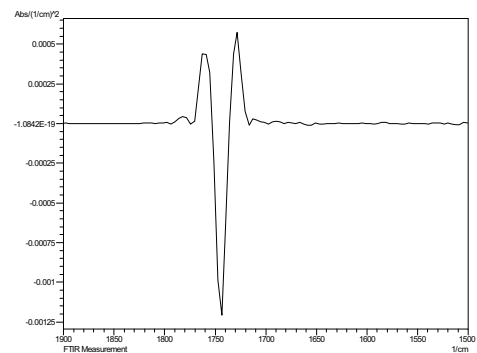


图 12 油 4 红外谱图二阶导数部分放大图

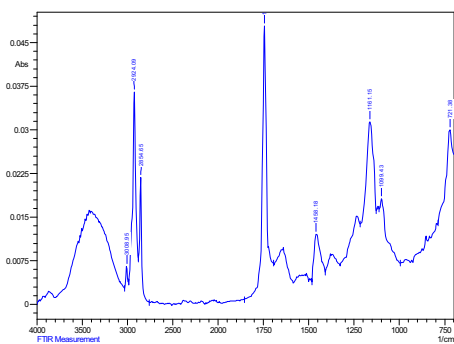


图 13 油 5 的红外光谱图

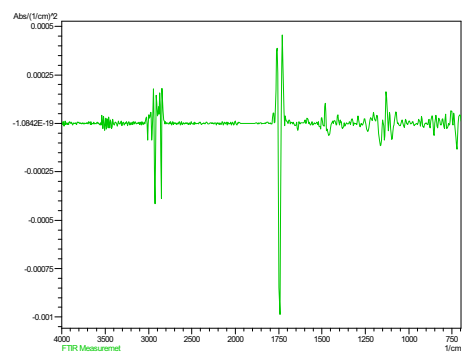


图 14 油 5 的红外二阶导数光谱图

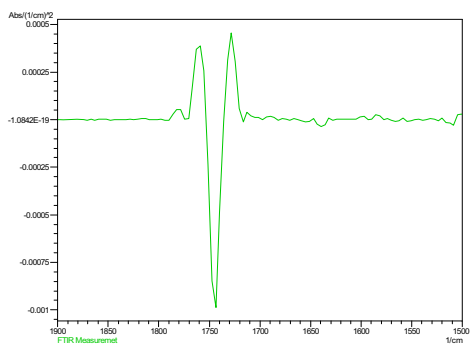


图 15 油 5 红外谱图二阶导数部分放大图

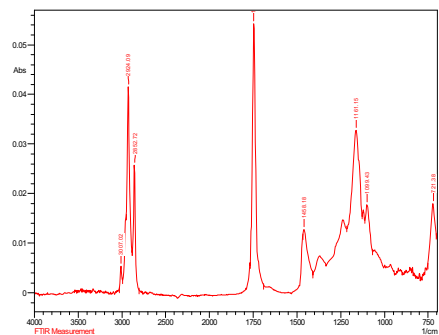


图 16 油 6 的红外光谱图

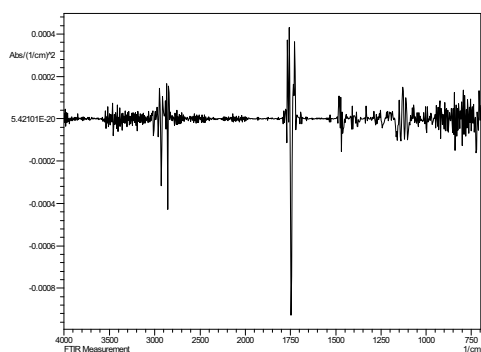


图 17 油 6 的红外二阶导数光谱图

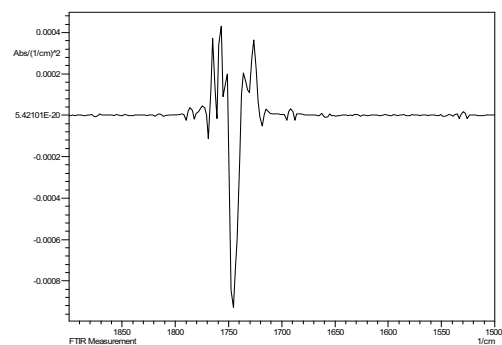


图 18 油 6 红外谱图二阶导数部分放大

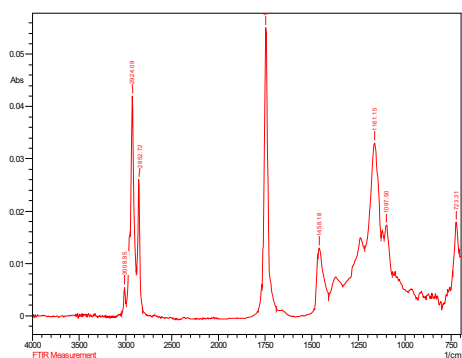


图 19 油 7 的红外光谱图

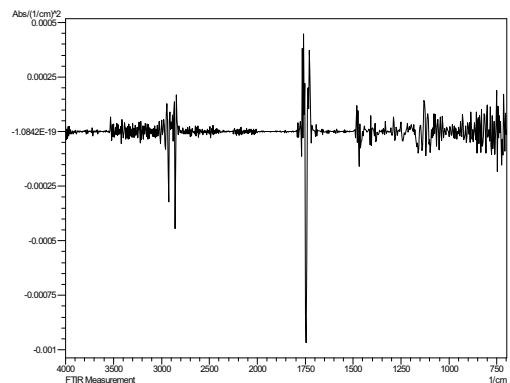


图 20 油 7 的红外二阶导数光谱图

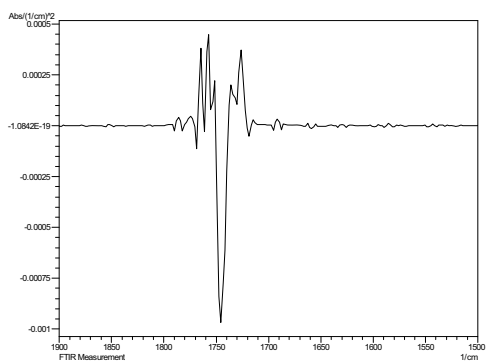


图 21 油 7 红外谱图二阶导数部分放大图

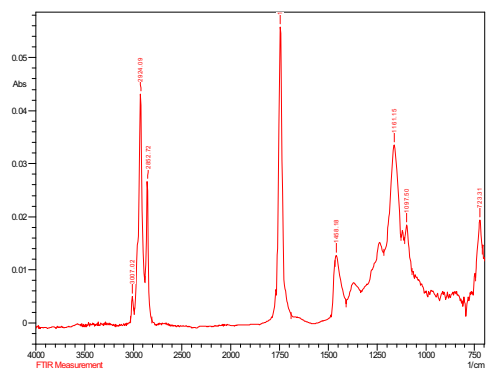


图 22 油 8 的红外光谱图

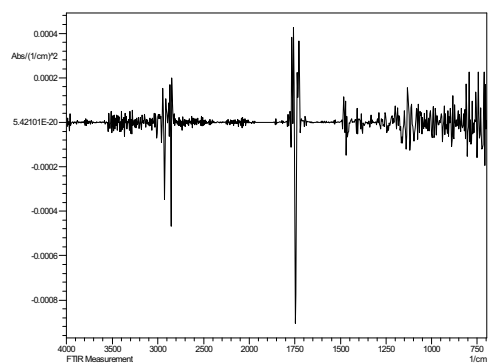


图 23 油 8 的红外二阶导数光谱图

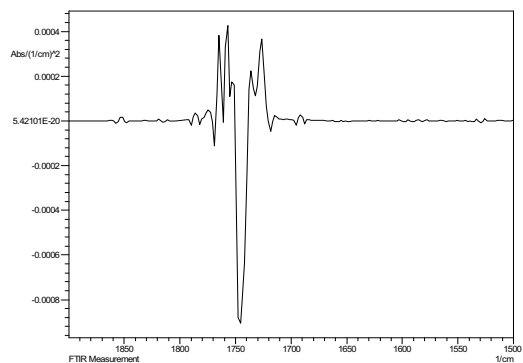


图 24 油 8 红外谱图二阶导数部分放大图

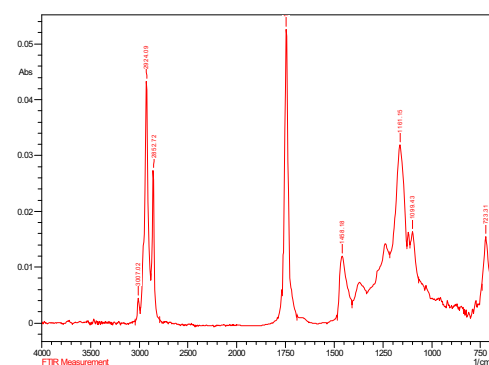


图 25 油 9 的红外光谱图

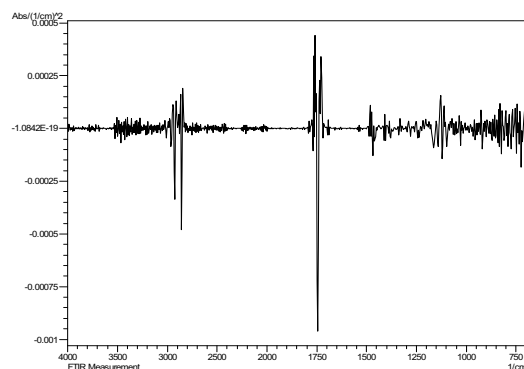


图 26 油 9 的红外二阶导数光谱

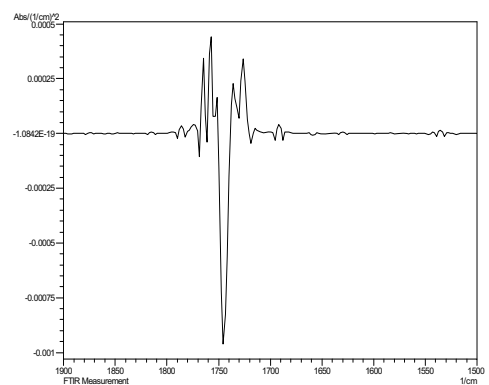


图 27 油 9 红外谱图二阶导数部分放大图

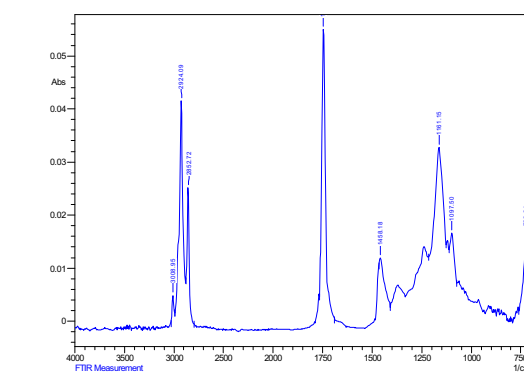


图 28 油 10 的红外光谱图

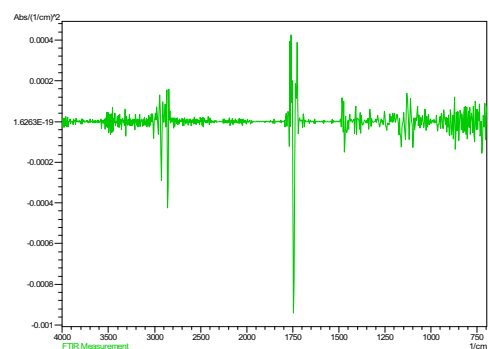


图 29 油 10 的红外二阶导数光谱图

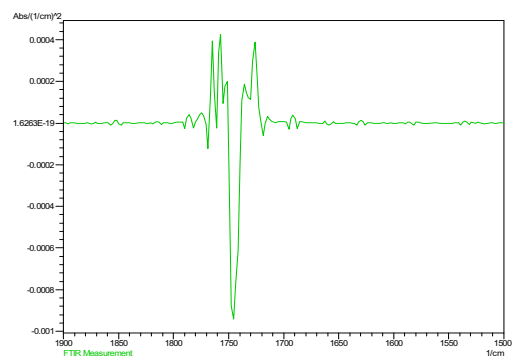


图 30 油 10 红外谱图二阶导数部分放大

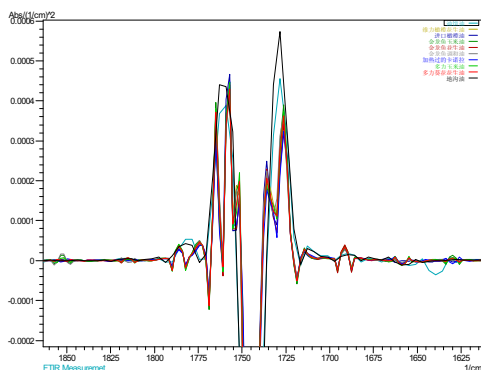


图 31 10 种油红外谱图二阶导数部分放大图重叠图

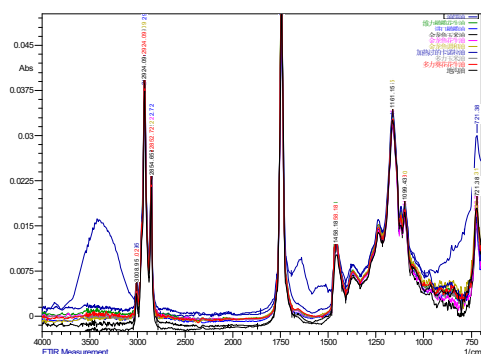


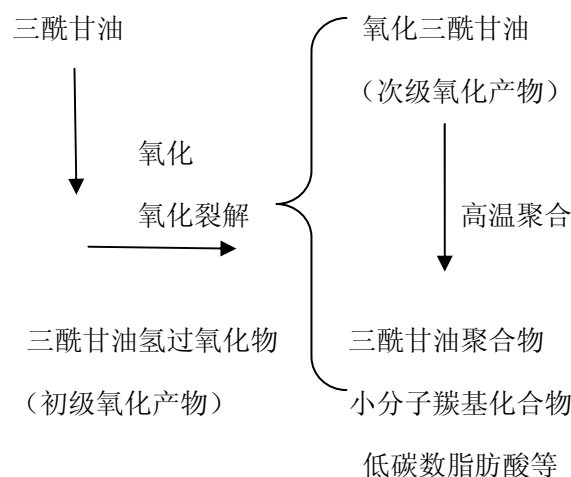
图 32 10 种油红外谱图重叠图

2. 分析结果

采用红外光谱测定的不同品牌食用油的红外光谱图比较相似，在 3008 cm^{-1} （不饱和脂肪酸的=C-H）， 2922 cm^{-1} （亚甲基）， 2853 cm^{-1} （亚甲基）， 1744 cm^{-1} （酯的C=O）， 1460 cm^{-1} （亚甲基）， 1377 cm^{-1} （-CH₃）， 1159 cm^{-1} （酯的=C-O-C）， 1097 cm^{-1} （酯的=C-O-C）， 721 cm^{-1} （亚甲基）附近都具有相似的红外吸收峰。5#油的红外谱图上在 3400 cm^{-1} 和 1639 cm^{-1} 处有两个明显的吸收峰，判断 3400 cm^{-1} 是水的羟基峰， 1639 cm^{-1} 是羰基峰，可能是反复使用带入的水分，以及反复高温油炸引入的羰基。

使用分辨率更高的二阶导数谱图分析市售食用油样品，对部分区域进行放大，由导数光谱可见，在 $1850\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 内，各种油脂都含有 1744 cm^{-1} 和 721 cm^{-1} 的特征峰，同时在 $1300\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 附件呈现明显的多重峰，是酯基中 C-O 单键伸缩振动峰，有相当的特征，一般碳氧单键伸缩振动比羰基峰宽大，强度相似。在红外光谱二阶导数中，有 8 种油（超市购买食用油）在 1718 cm^{-1} 处有个小峰，有 2 种油（油 4 和油 5，分别是地沟油和反复油炸使用的油）在 1716 cm^{-1} 处有个小峰，属于羰基的振动。油 4 和油 5 这 2 种油的二阶红外谱图与其余 8 种明显不同。

因为地沟油是二次油，经过高温、或空气接触、或者光照、或与食物中水分作用，食用油脂遭受到较高程度的氧化、水解、缩合等复杂反应。食用植物油脂主要成分是三酰甘油，尤其是不饱和的三酰甘油，极易氧化成氧化三酰甘油。氧化三酰甘油性质比较活泼，在特定条件下（如高温、有氧等），氧化三酰甘油之间会进一步发生聚合反应，形成三酰甘油聚合物。氧化过程可能如下：



这些小分子的羰基化合物可能是不饱和的醛、酮等物质。这些醛、酮物质由于不受氧原子吸电子的诱导效应影响，羰基峰向低波数方向位移。

3. 结论

本文利用红外光谱和二阶导数光谱分析超市购买食用油、所谓地沟油以及反复油炸使用的油的红外谱图，通过对比各类油谱图特征，发现油 5（反复油炸使用的油）的红外谱图上在 3400 cm^{-1} 和 1639 cm^{-1} 处有两个明显的峰，油 5 的红外谱图上在 3400 cm^{-1} 和 1639 cm^{-1} 处有两个明显的吸收峰，判断 3400 cm^{-1} 是水的羟基峰， 1639 cm^{-1} 是羰基峰，可能是地沟油。因为地沟油经过回收或者反复使用后会引入水分，地沟油氧化酸败还会产生一系列的醛、酮等物质，使得 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 不受氧原子吸电子诱导效应的影响，向低波数方向移动的结果。油 4 的二阶导数光谱和油 5 相似，与其余 8 种不同，此外，油 4 在 1716 cm^{-1} 有个小峰不同于其余 8 种超市购买的油，判断可能也是地沟油，但是因为判断依据不明确，所以需要辅助其它辅助手段一起来确定。

通过红外光谱技术可以为鉴定食用油是否为地沟油提供一定的依据。但是由于地沟油成分的复杂性，需要通过其他检测技术共同分析来确定其是否确实为地沟油。