

超高效液相色谱-串联质谱法同时快速测定 食用油中9种外源性杂质成分

罗辉泰, 黄晓兰*, 吴惠勤, 张秋炎, 朱志鑫, 黄芳,
林晓珊, 马叶芬, 邓欣

(广东省测试分析研究所 广东省化学危害应急检测技术重点实验室 广东省中药质量安全
工程技术研究中心, 广东 广州 510070)

摘要:建立了超高效液相色谱-串联质谱同时快速测定食用油中9种外源性杂质成分的分析方法。样品经乙腈涡旋提取后,采用XSelect® HSS PFP(100 mm × 2.1 mm, 3.5 μm)色谱柱,以5 mmol/L 甲酸铵-乙腈为流动相进行梯度洗脱,在10 min内实现9种待测物的良好分离。在电喷雾正离子模式下,以多反应监测(MRM)模式采集数据并作定性鉴别和定量分析。结果表明,9种待测物在相应的质量浓度范围内线性关系良好,相关系数(r^2)均大于0.996;在3个不同浓度加标水平下,平均回收率为68.2%~104%,相对标准偏差(RSD)为2.2%~12%,检出限(LOD, $S/N \geq 3$)和定量下限(LOQ, $S/N \geq 10$)分别为0.02~0.10 μg/kg及0.05~0.25 μg/kg。结果表明,该法简单、快速、灵敏、准确、可靠,适用于食用油中9种难挥发外源性特征杂质的同时快速定性和定量分析。

关键词:超高效液相色谱-串联质谱(UHPLC-MS/MS);食用油;外源性杂质;辣椒素;胡椒碱;6-姜酚;羟基-α-山椒素

中图分类号: O657.7; R155.5 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2019)05-0532-07

Simultaneous and Rapid Determination of Nine Exogenous Impurities in Edible Oils by Ultra High Performance Liquid Chromatography - Tandem Mass Spectrometry

LUO Hui-tai, HUANG Xiao-lan*, WU Hui-qin, ZHANG Qiu-yan, ZHU Zhi-xin,
HUANG Fang, LIN Xiao-shan, MA Ye-fen, DENG Xin

(Guangdong Engineering and Technology Research Center for Quality and Safety of Traditional Chinese Medicine, Guangdong
Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Dangerous Chemicals, Guangdong Institute
of Analysis, Guangzhou 510070, China)

Abstract: A comprehensive analytical method was developed and validated for the simultaneous and rapid determination of nine exogenous impurities in edible oils by ultra high performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry (UHPLC - MS/MS). The analytes in sample were extracted with acetonitrile using vortex mixer. The chromatographic separation was performed on an XSelect® HSS PFP chromatographic column (100 mm × 2.1 mm, 3.5 μm), with 5 mmol/L ammonium formate and acetonitrile as mobile phases by gradient elution. The qualitative and quantitative analyses were performed by electrospray ionization mass spectrometry in positive mode under multiple reaction monitoring (MRM) mode. Results showed that there were good linear relationships for nine analytes in corresponding concentration range with their correlation coefficients (r^2) larger than 0.996. Average recoveries for 9 analytes in sample at three spiked levels ranged from 68.2% to 104%, with relative standard deviations (RSD) of 2.2% - 12%. The limits of detection (LOD, $S/N \geq 3$) and quantitation (LOQ, $S/N \geq 10$) were in the ranges of 0.02 - 0.10 μg/kg and 0.05 - 0.25 μg/kg, respectively. The established method is simple, rapid, sensitive, accurate and reliable, and is suitable for the simultaneous and rapid determination of nine exogenous characteristic impurities in edible oils.

Key words: ultra high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry (UHPLC – MS/MS); edible oils; exogenous impurities; capsaicin; piperine; 6-gingerol; hydroxy- α -sanshool

我国是世界上植物油产量和消费量最大的国家^[1], 废弃油脂量呈逐年上升, 部分不法商贩在利益驱动下, 将各种来源的废弃劣质食用油(俗称“地沟油”)经脱色、精炼后作为“正常”食用油销售, 严重威胁人们的身体健康。我国政府高度重视地沟油非法回流到百姓餐桌的问题, 国家卫生部、质监部门大大加强了监管力度。但由于地沟油的鉴别难度极大, 至今仍未发布标准检测方法, 对地沟油也无明确的认定标准, 导致政府部门难以进行有效监管。因此, 研究建立指标有效、方法可靠的非正常来源食用油的鉴别方法, 对于打击不法分子的上述恶劣行径、保障广大人民的食品安全具有重要意义。

近年来, 国内外学者研究建立了测定油脂的电导率、脂肪酸组成、胆固醇等常规理化指标的鉴别方法^[2-7], 但这些方法均存在专一性不强或灵敏度低等不足, 很难准确鉴别地沟油。吴惠勤等^[8]提出通过检测食用油中痕量外源性杂质成分来鉴别地沟油, 研究建立了测定易挥发外源性杂质的气相色谱-质谱法^[8-10]以及部分难挥发外源性杂质的液相色谱-串联质谱法^[11], 用于地沟油的鉴别, 取得了较满意的结果。其他学者也研究了地沟油中的少数几种(2~4种)难挥发外源性杂质^[12-15], 但种类覆盖面小, 易漏检。本文在原有研究基础上^[11], 针对食用油在烹饪过程中与调味品接触而引入的杂质成分, 采用超高效液相色谱-串联质谱(UHPLC-MS/MS)建立了同时测定食用油中来源于4类调料的9种难挥发外源性杂质成分的方法, 这些特征成分包括辣椒素、二氢辣椒素、合成辣椒素、胡椒碱、四氢胡椒碱、6-姜酚、6-姜烯酚、10-姜酚和羟基- α -山椒素。本方法样品处理简便快速、成本低、灵敏度高、定性可靠、定量准确, 为非正常来源食用油的鉴别提供了可靠方法, 可为政府相关部门建立标准方法提供科学依据和技术借鉴。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1290 II UHPLC/6470A Triple Quad MS 超高效液相色谱-串联四极杆质谱联用仪(美国 Agilent 公司); 赛多利斯 TP-114 电子天平(美国 Sartorius 公司); XW-80A 快速混匀器(海门市麒麟医用仪器厂); H1850 离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); DC12H 水浴式氮吹浓缩仪(上海安谱科学仪器有限公司)。甲醇、乙腈均为色谱纯(德国 Merck 公司); 甲酸、乙酸、甲酸铵及乙酸铵均为 LC-MS 级(美国 Sigma 公司); 实验用水为二次蒸馏水, 其余试剂均为分析纯。

9种对照品及内标物: 辣椒素、二氢辣椒素、胡椒碱、6-姜酚(纯度均为98%)购自中国食品药品检定研究院; 羟基- α -山椒素、10-姜酚、6-姜烯酚和合成辣椒素(纯度均为98%)购自成都普瑞法科技开发有限公司; 四氢胡椒碱(纯度97.1%)购自成都瑞芬思生物科技有限公司; 内标物苯基辣椒碱(纯度98%), 来自某委托送检客户提供的高纯度对照品。

1.2 标准溶液的配制

分别准确称取对照品及内标物各20.0 mg(精确至0.01 mg)至10 mL容量瓶, 用甲醇溶解并定容至刻度, 混匀得到2000 mg/L的单标储备液, 置于棕色瓶中, 于-20℃保存。取内标单标储备液适量, 用丙酮配制成质量浓度为500 ng/mL的内标工作溶液, 置于棕色瓶中, 于4℃保存; 根据需要, 取各待测物的单标储备液适量, 用乙腈稀释成所需浓度的混合标准工作液。

1.3 样品预处理

准确称取均匀试样1.0 g(精确至0.01 g), 置于10 mL聚四氟乙烯离心管中, 加入50 μ L内标工作溶液(质量浓度为500 ng/mL), 充分涡旋混匀, 加入8 mL乙腈, 涡旋提取3 min, 10000 r/min离心5 min, 将上清液全部转移至10 mL试管; 向残液中加入5 mL乙腈, 重复提取1次, 10000 r/min离心5 min, 合并上清液, 于50℃水浴中氮吹浓缩至近干, 准确加入1 mL乙腈复溶, 超声30 s, 充分涡旋混匀, 于-20℃冷冻3 h, 取上清液过0.22 μ m滤膜后, 待测定。

1.4 色谱-串联质谱条件

1.4.1 色谱条件 色谱柱: XSelect[®] HSS PFP(100 mm \times 2.1 mm, 3.5 μ m, 美国 Waters 公司); 流动

相: A相为5 mmol/L 甲酸铵, B相为乙腈; 梯度洗脱程序: 0~5.50 min, 35% B; 5.50~6.00 min, 35%~40% B; 6.00~7.50 min, 40%~65% B; 7.50~7.51 min, 65%~100% B; 7.51~8.50 min, 100% B; 8.50~8.51 min, 100%~35% B; 8.51~10.00 min, 35% B。流速: 0.45 mL/min; 进样量: 5 μ L; 柱温: 30 $^{\circ}$ C; 分析时间: 10 min。通过六通切换阀控制色谱柱流出液流向: 在2.6~8.6 min之间, 将流出液切换至质谱仪进行分析, 其余时间的流出液均被切换至废液中。

1.4.2 质谱条件 离子源: 安捷伦喷射流电喷雾离子(AJS ESI)源; 扫描模式: 正离子; 采集方式: 多反应监测(MRM); 干燥气(N_2)温度: 325 $^{\circ}$ C; 干燥气(N_2)流量: 10.0 L/min; 雾化气(N_2)压力: 310 kPa(45 psi); 鞘流气(N_2)温度: 325 $^{\circ}$ C; 鞘流气(N_2)流量: 11.0 L/min; 毛细管入口端电压: 4 000 V; 喷嘴电压: 500 V; 驻留时间: 25 ms; 碰撞池加速电压: 5 V; 优化后的质谱采集参数见表1。

表1 9种待测物和内标物的分子式、保留时间及质谱采集参数

Table 1 Molecular formula, retention times and MS parameters of nine analytes and the internal standard

No.	Analyte	Molecular formula	t_R (min)	Monitoring ion pair (m/z)	Fragmentor (V)	CE (V)
1	6-Gingerol(6-姜酚)	$C_{17}H_{26}O_4$	3.269	277.2/177.1*, 277.2/145.1	107	4, 24
2	Hydroxy- α -sanshool(羟基- α -山椒素)	$C_{16}H_{25}NO_2$	3.728	264.2/246.2*, 264.2/147.1	85	8, 12
3	Nonivamide(合成辣椒素)	$C_{17}H_{27}NO_3$	4.857	294.2/137.1*, 294.2/122.1	90	12, 48
4	Capsaicin(辣椒素)	$C_{18}H_{27}NO_3$	5.002	306.2/137.1*, 306.2/122.1	95	20, 48
5	Tetrahydropiperine(四氢胡椒碱)	$C_{17}H_{23}NO_3$	6.067	290.2/86.2*, 290.2/69.2	125	16, 36
6	Dihydrocapsaicin(二氢辣椒素)	$C_{18}H_{29}NO_3$	6.823	308.2/137.1*, 308.2/122.1	80	16, 48
7	Piperine(胡椒碱)	$C_{17}H_{19}NO_3$	7.209	286.2/201.1*, 286.2/115.1	120	16, 52
8	6-Shogaol(6-姜烯酚)	$C_{17}H_{24}O_3$	7.490	277.2/137.1*, 277.2/122.1	80	8, 44
9	10-Gingerol(10-姜酚)	$C_{21}H_{34}O_4$	8.002	333.2/177.1*, 333.2/145.1	115	8, 28
10	Phenylcapsaicin(苯基辣椒碱)**	$C_{21}H_{23}NO_3$	4.572	338.2/202.1*, 338.2/122.1	83	40, 8

t_R : retention time; CE: collision energy; * quantitative ion; ** internal standard

2 结果与讨论

2.1 非正常来源食用油中外源性特征杂质成分的确定

食用油与非正常来源食用油的主要成分均为脂肪酸甘油酯。油脂本身含有的微量成分, 可称为内源性微量成分; 而外源性杂质成分, 是指油脂在烹饪过程中与食物、调料等接触, 以及在回收、储存和加工过程中与包装物等接触而引入的微量成分。作者在前期研究^[11]中建立了食用油中辣椒素、二氢辣椒素和胡椒碱等外源性杂质成分的检测方法。本文经进一步研究, 总结人们日常生活中的常用调料, 将辣椒及其制品中的主要特征成分辣椒素、二氢辣椒素和合成辣椒素, 胡椒类调料中的主要特征成分胡椒碱和四氢胡椒碱, 姜类调料中的主要特征成分6-姜酚、6-姜烯酚和10-姜酚, 以及花椒类调料中的主要特征成分羟基- α -山椒素等9种化合物作为食用油的外源性特征杂质成分。上述成分不存在于正常来源的食用油中, 因此可作为鉴别部分食用油来源正常与否的可靠指标。

2.2 质谱条件的优化

从化学结构上看, 胡椒碱、羟基- α -山椒素和四氢胡椒碱为碱性化合物, 辣椒素、二氢辣椒素和合成辣椒素均为带酚羟基和含氮官能团的两性化合物, 6-姜酚、6-姜烯酚和10-姜酚均为含酚羟基的酸性化合物, 而9种待测物均适于采用电喷雾离子源测定。

在电喷雾离子源的正、负离子模式下, 分别对9种待测物标准溶液作一级质谱全扫描分析, 比较了挥发性有机酸(甲酸和乙酸)及其铵盐(甲酸铵和乙酸铵)对化合物离子化的影响。结果表明, 胡椒碱等碱性化合物适合在正离子模式下测定, 获得准分子离子 $[M+H]^+$ 和加合离子 $[M+Na]^+$, 且加合离子在挥发性有机酸存在下响应极高, 而使用铵盐时丰度显著降低; 辣椒素等两性化合物在正、负离子模式下, 分别获得准分子离子 $[M+H]^+$ 和 $[M-H]^-$, 以及 $[M+Na]^+$ 、 $[M+K]^+$ 和 $[M+Cl]^-$ 等加合离子, 但正离子的响应明显优于负离子, 且使用铵盐亦会抑制正离子模式下加合离子的生成; 6-姜酚和10-姜酚等姜辣素在使用铵盐时, 获得 $[M+H-H_2O]^+$ 和 $[M-H]^-$ 两个基峰离子以及丰度比低于10%的 $[M+NH_4]^+$ 、 $[M+Na]^+$ 、 $[M+H]^+$ 和 $[M+Cl]^-$ 等离子, 而使用挥发性有机酸时, 正离子基

峰为 $[M + Na]^+$, 负离子响应下降明显; 姜烯酚类化合物 6-姜烯酚在上述 4 种流动相添加剂条件下, 正离子基峰均为 $[M + H]^+$ 。姜辣素和姜烯酚类化合物的实验结果与文献^[16]报道一致。实验最终选择 $[M + H - H_2O]^+$ 作为 6-姜酚和 10-姜酚的母离子, $[M + H]^+$ 作为其余 7 种待测物的母离子。

另外, 某些化合物极易发生源内碰撞诱导解离(Collision-induced dissociation, CID), 如合成辣椒素易碎裂生成 m/z 122.1、 m/z 137.1 等离子, 6-姜烯酚、6-姜酚和 10-姜酚等易碎裂生成 m/z 122.1、 m/z 137.1、 m/z 177.1、 m/z 117.1、 m/z 145.1 及 m/z 149.1 等离子, 通过进一步优化毛细管出口端电压(Fragmentor), 可减少源内 CID, 使得各化合物的母离子响应最佳。然后对母离子作子离子全扫描分析, 根据欧盟 2006/657/EC 决议中有关质谱分析不得少于 4 个识别点的规定^[17], 选取丰度较大的 2 个子离子作为特征碎片离子, 通过 MRM 模式优化碰撞能量使其响应最佳。优化后的质谱采集参数见表 1。最终根据色谱保留时间和 2 对 MRM 离子对的丰度比对各组分进行定性鉴别, 以 MRM 定量离子对的峰面积按内标法进行定量测定。

2.3 色谱条件的优化

2.3.1 色谱柱的选择

由 9 种待测物的化学结构可知, 其极性均为中等偏小, 适合采用反相色谱分析。另外, 为实现其中结构相近的几组同类成分的良好分离, 对比了具有不同选择性的色谱柱 Poroshell 120 HPH - C₁₈ (100 mm × 2.1 mm, 2.7 μm) (A)、Poroshell 120 Bonus - RP (100 mm × 2.1 mm, 2.7 μm) (B)、XSelect[®] HSS PFP (100 mm × 2.1 mm, 3.5 μm) (C) 和 Poroshell 120 PFP (100 mm × 2.1 mm, 2.7 μm) (D) 的分离效果。结果表明: 色谱柱 A、B 和 D 均未能实现合成辣椒素和辣椒素、胡椒碱和四氢胡椒碱的良好分离, 且不能有效分离胡椒碱(m/z 286.2)的干扰离子对; 而色谱柱 C 对 9 种待测物及胡椒碱的干扰离子均有良好的分离, 除合成辣椒素和辣椒素外, 其余成分均实现基线分离(见图 1), 因此选择 XSelect[®] HSS PFP (100 mm × 2.1 mm, 3.5 μm) 作为色谱分析柱。

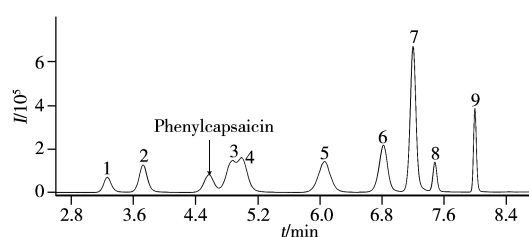


图 1 20 μg/L 混合标准溶液的总离子流(TIC)色谱图
Fig. 1 Total ion current(TIC) chromatogram of mixed standard solution(20 μg/L)
peak numbers are the same as those in Table 1

2.3.2 流动相的选择

结合质谱条件的优化结果, 采用选定的色谱柱, 分别考察了以乙腈或甲醇为有机相, 5 mmol/L 甲酸铵或 5 mmol/L 乙酸铵为水相时的色谱分离情况。结果表明, 上述两种水相对待测物的分离效果无明显差异, 但使用甲酸铵时化合物的质谱响应略高; 以甲醇为有机相需要延长分析时间来改善色谱分离度。综合考虑, 选择 5 mmol/L 甲酸铵为水相, 乙腈为有机相, 经反复试验确定“1.4.1”所述的梯度洗脱程序, 可在 10 min 内获得良好的分离效果。图 2 为 9 种待测物混合标准溶液的 MRM 色谱图。

2.4 样品前处理条件的优化

食用油中主要成分脂肪酸甘油酯的极性较小, 易溶于正己烷等弱极性有机溶剂, 而 9 种待测物的极性也为中等偏弱, 因此提取难度较大。为有效提取目标物和减少油脂带出, 选取极性较大的甲醇、乙醇、乙腈等有机溶剂进行试验。结果表明, 3 种溶剂均能高效提取食用油中的 9 种待测物, 提取率相当, 但对油脂的带出量, 则乙醇最多, 甲醇次之, 乙腈最少。因此选用乙腈为提取溶剂。此外, 尝试使用乙腈饱和正己烷进行除脂, 有一定净化效果, 但目标物损失严重。最终选用低温冷冻的方式, 可减少样液中的部分油脂, 获得较理想的提取效果。

2.5 基质效应的考察

与其他分析方法不同, 质谱分析尤其是液相色谱-质谱分析方法通常存在基质效应(Matrix effect, ME)^[18], 影响方法精密度和准确度。本研究采用提取后添加的方式考察各待测物的绝对基质效应, 即采用纯溶剂乙腈和空白基质溶液为稀释剂, 分别配制 6 个质量浓度的混合标准溶液上机测定, 按公式 $ME = B/A$ 计算(B 为基质匹配标准曲线的斜率, A 为纯溶剂配制标准曲线的斜率), ME 比值越接近 1, 说明基质效应越小, 反之亦然。由表 2 可知, 6-姜酚、6-姜烯酚和 10-姜酚存在较大的基质效应($ME < 0.8$), 其余待测物均无明显的基质效应(ME 值均接近 1)。因此, 为消除或补偿基质效应给定量带来的

偏差, 本法选择食用油中不存在、人工合成的作为船舶防污用漆的辣椒碱类似物——苯基辣椒碱为内标物, 采用内标法进行定量校正。

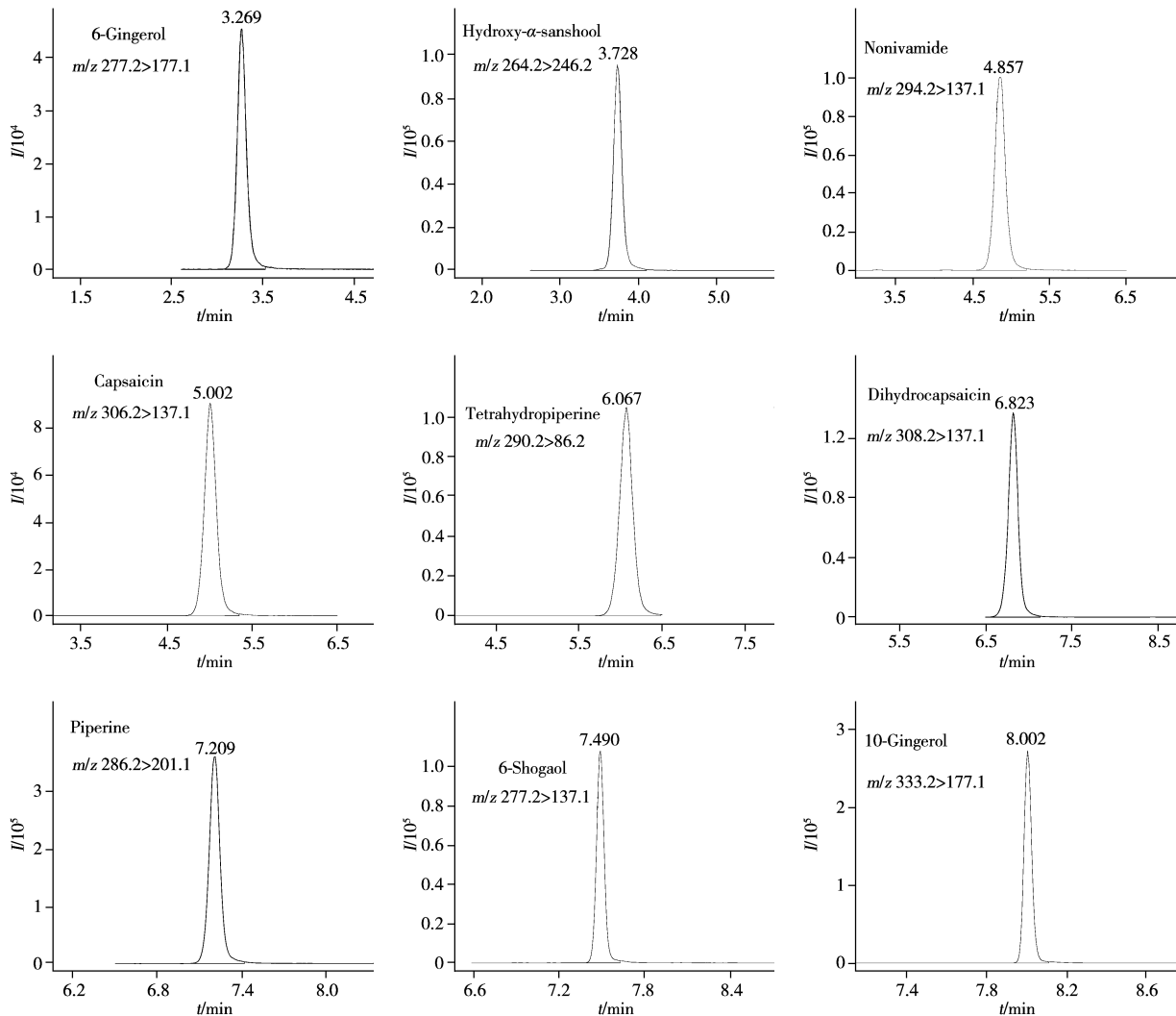


图 2 9 种待测物混合标准溶液 (20 $\mu\text{g/L}$) 的定量离子对 MRM 色谱图

Fig. 2 Quantitative ion pair MRM chromatograms of nine analytes mixed standard solution (20 $\mu\text{g/L}$)

2.6 线性关系、检出限与定量下限

在优化的色谱-质谱条件下, 对 6 个质量浓度水平的系列混合标准溶液 (含 25 $\mu\text{g/L}$ 内标物) 进行测定。以各组分的 MRM 定量离子对峰面积与内标物定量离子对峰面积的比值为纵坐标 (y), 对应的质量浓度为横坐标 (x , $\mu\text{g/L}$) 绘制标准曲线, 得到线性回归方程。由表 2 可知, 各待测物均具有良好的线性关系, 相关系数 (r^2) 为 0.996 5 ~ 0.999 7。采用标准添加法测定, 以定量离子对的信噪比 (S/N) 不小于 3 确定待测物的检出限 (LOD), S/N 不小于 10 确定待测物的定量下限 (LOQ), 得到 9 种待测物的 LOD 为 0.02 ~ 0.10 $\mu\text{g/kg}$, LOQ 为 0.05 ~ 0.25 $\mu\text{g/kg}$ (见表 2)。

表 2 9 种待测物的基质效应、线性方程、相关系数、线性范围、检出限与定量下限

Table 2 Matrix effects, linear equations, correlation coefficients (r^2), linear ranges, LODs and LOQs of nine analytes

No.	Analyte	Matrix effect	Linear equation	r^2	Linear range ($\mu\text{g/L}$)	LOD ($\mu\text{g/kg}$)	LOQ ($\mu\text{g/kg}$)
1	6-Gingerol	0.772	$y = 0.009 3x + 0.000 7$	0.999 7	0.25 ~ 250	0.10	0.25
2	Hydroxy- α -sanshool	0.964	$y = 0.018 4x + 0.001 8$	0.999 6	0.10 ~ 100	0.05	0.10
3	Nonivamide	1.097	$y = 0.026 8x + 0.001 6$	0.996 5	0.05 ~ 50	0.02	0.05
4	Capsaicin	1.077	$y = 0.025 5x - 0.004 4$	0.999 6	0.05 ~ 50	0.02	0.05
5	Tetrahydropiperine	0.968	$y = 0.035 3x - 0.007 4$	0.999 1	0.05 ~ 50	0.02	0.05
6	Dihydrocapsaicin	0.988	$y = 0.031 3x - 0.007 5$	0.999 5	0.05 ~ 50	0.02	0.05

(续表2)

No.	Analyte	Matrix effect	Linear equation	r^2	Linear range ($\mu\text{g/L}$)	LOD ($\mu\text{g/kg}$)	LOQ ($\mu\text{g/kg}$)
7	Piperine	0.976	$y = 0.0583x + 0.0007$	0.9997	0.05 ~ 50	0.02	0.05
8	6-Shogaol	0.740	$y = 0.0126x - 0.0034$	0.9996	0.20 ~ 200	0.05	0.20
9	10-Gingerol	0.697	$y = 0.0145x - 0.0090$	0.9991	0.25 ~ 250	0.10	0.25

y : peak area ratio of the quantitative ions of analyte to the internal standard; x : mass concentration($\mu\text{g/L}$)

2.7 回收率与相对标准偏差

取空白样品, 在低、中、高3个添加水平下进行加标回收试验, 每个加标水平按本法处理后测定, 平行测定6次, 计算待测物的平均回收率和相对标准偏差(RSD, $n=6$)。由表3可知, 9种待测物的平均回收率为68.2%~104%, RSD为2.2%~12%。结果表明, 方法具有较好的准确度和精密度。

表3 9种待测物的平均回收率与相对标准偏差($n=6$)

Table 3 Average recoveries and relative standard deviations(RSD) of nine analytes($n=6$)

No.	Analyte	Spiked($\mu\text{g/kg}$)	Average recovery/%	RSD/%
1	6-Gingerol	1.25, 6.25, 25.0	71.3, 80.5, 88.9	11, 10, 9.8
2	Hydroxy- α -sanshool	0.500, 2.50, 10.0	78.8, 89.8, 89.9	4.6, 6.6, 2.6
3	Nonivamide	0.250, 1.25, 5.00	80.1, 97.1, 91.7	7.2, 4.1, 3.1
4	Capsaicin	0.250, 1.25, 5.00	102, 104, 92.4	9.7, 2.7, 2.8
5	Tetrahydropiperine	0.250, 1.25, 5.00	76.1, 90.1, 87.3	4.4, 2.8, 3.9
6	Dihydrocapsaicin	0.250, 1.25, 5.00	78.9, 89.6, 82.9	2.3, 2.5, 2.2
7	Piperine	0.250, 1.25, 5.00	102, 82.9, 101	5.7, 12, 4.5
8	6-Shogaol	1.00, 5.00, 20.0	68.2, 83.5, 83.1	12, 8.1, 10
9	10-Gingerol	1.25, 6.25, 25.0	68.7, 75.2, 82.2	8.9, 11, 9.6

2.8 实际样品测定

应用本法筛查了购自本地区市郊某农贸市场的20批次食用油样品, 其中1个批次样品检出较高含量的辣椒素($37.2 \mu\text{g/kg}$)及二氢辣椒素($26.3 \mu\text{g/kg}$), 其余待测化合物均未检出, 阳性样品的总离子流色谱图见图3。

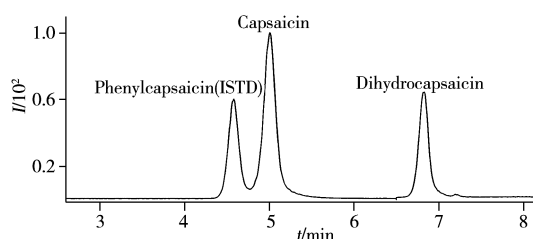


图3 阳性样品的总离子流(TIC)色谱图
Fig. 3 Total ion current(TIC) chromatogram of a positive sample

3 结论

本研究建立了UHPLC-MS/MS同时快速测定食用油中来源于4类调料的9种外源性特征杂质的分析方法。采用PFP色谱柱在10 min内实现了9种待测物的良好分离。与现有方法相比, 该法样品前处理更为简便、高效, 采用内标法校正, 定量更加准确可靠, 是同时测定食用油中难挥发外源性特征杂质种类最多的方法。该法适用于食用油的质量安全监测, 为非正常来源食用油的鉴别提供了可靠方法, 可为政府相关部门提高食用油监管水平提供科学依据和技术支持。

参考文献:

- [1] Wang R Y. *Heilongjiang Grain*(王瑞元. 黑龙江粮食), **2017**, 5: 11-13.
- [2] Quan C C, Yin P H, Zhao L, Shan X Z, Zhang X, Yu H H. *Food Sci.* (全常春, 尹平河, 赵玲, 单习章, 张璇, 余汉豪. 食品科学), **2004**, 25(4): 128-134.
- [3] Hu X H, Liu Z J, Zheng X Y, Pan H Z, Liang L T. *Food Sci.* (胡小泓, 刘志金, 郑雪玉, 潘红芝, 梁丽婷. 食品科学), **2007**, 28(11): 482-484.
- [4] Liu W, Yin P H, Zhao L. *China Oils and Fats*(刘薇, 尹平河, 赵玲. 中国油脂), **2005**, 30(5): 24-25.
- [5] Zhang R, Zu L Y, Fan T, Zhao K P. *China Oils and Fats*(张蕊, 祖丽亚, 樊铁, 赵科鹏. 中国油脂), **2006**, 31(5): 65-67.
- [6] Ni X L, Han L, Wang C X, Zhou Y, Guo D H, Dong J H. *Chin. J. Health Lab. Technol.* (倪昕路, 韩丽, 王传现, 周瑶, 郭德华, 董建华. 中国卫生检验杂志), **2008**, 18(2): 248-250.

- [7] Mao R, Wang X, Shi R. *J. Instrum. Anal.* (毛锐, 王欣, 史然. 分析测试学报), **2017**, 36(3): 372–376.
- [8] Wu H Q, Huang X L, Chen J H, Zhu Z X, Lin X S, Huang F, Ma Y F, Luo H T, Deng X. *J. Instrum. Anal.* (吴惠勤, 黄晓兰, 陈江韩, 朱志鑫, 林晓珊, 黄芳, 马叶芬, 罗辉泰, 邓欣. 分析测试学报), **2012**, 31(1): 1–6.
- [9] Wu H Q, Huang X L, Lin X S, Chen J H, Zhu Z X, Huang F, Ma Y F, Luo H T, Deng X. *J. Instrum. Anal.* (吴惠勤, 黄晓兰, 林晓珊, 陈江韩, 朱志鑫, 黄芳, 马叶芬, 罗辉泰, 邓欣. 分析测试学报), **2012**, 31(4): 365–372.
- [10] Wu H Q, Huang X L, Lin X S, Chen J H, Zhu Z X, Huang F, Ma Y F, Luo H T, Deng X. *J. Instrum. Anal.* (吴惠勤, 黄晓兰, 林晓珊, 陈江韩, 朱志鑫, 黄芳, 马叶芬, 罗辉泰, 邓欣. 分析测试学报), **2013**, 32(11): 1277–1282.
- [11] Wu H Q, Luo H T, Huang X L, Huang F, Zhu Z X, Lin X S, Ma Y F, Deng X. *J. Instrum. Anal.* (吴惠勤, 罗辉泰, 黄晓兰, 黄芳, 朱志鑫, 林晓珊, 马叶芬, 邓欣. 分析测试学报), **2012**, 31(9): 1031–1036.
- [12] Zhang Z, Ren F, Zhang P. *Chin. J. Chromatogr.* (张忠, 任飞, 张盼. 色谱), **2012**, 30(11): 1108–1112.
- [13] Wang L X, Jin J, Wang S Q, Wang X F, Tian Y Z, Chen J P. *Chin. J. Chromatogr.* (王龙星, 金静, 王淑秋, 王幸福, 田玉增, 陈吉平. 色谱), **2012**, 30(11): 1094–1099.
- [14] Mao L S, Zhong Y T, Lu Z Y, Kang L, Liu G H, Deng P J. *Chin. J. Health Lab. Technol.* (毛丽莎, 仲岳桐, 卢紫燕, 康莉, 刘桂华, 邓平建. 中国卫生检验杂志), **2013**, 23(3): 544–546, 550.
- [15] Xue J, Sun Y M, Zhang J Q, Tao F, Xu C X. *J. Food Saf. Qual.* (薛瑾, 孙彦敏, 张金秋, 陶飞, 徐春祥. 食品安全质量检测学报), **2018**, 9(22): 5893–5898.
- [16] Su Y P, Mun Y J. *J. Food Sci.*, **2016**, 81(10): C2457–C2465.
- [17] EC. Commission Decision 2002/657/EC of 12 August 2002 Implementing Council Directive 96/23/EC Concerning the Performance of Analytical Methods and the Interpretation of Results. *Off. J. Eur. Commun.*, **2002** [2002–08–17].
- [18] Ann V E, Katrien L, Sophie S, Ilse S, Yvette M. *J. Chromatogr. B*, **2009**, 877(23): 2198–2207.

(责任编辑: 丁 岩)

177 项国标批准发布 涉及 AAS、ICP – AES 等仪器分析方法

日前, 国家市场监督管理总局、国家标准化管理委员会发布关于批准发布《石油产品术语》等国家标准和国家标准修改单的公告, 本次批准发布 177 项国家标准和 9 项国家标准修改单。

177 项国家标准中涉及多项仪器分析方法, 包括火焰原子吸收光谱法、能量色散 X 射线荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、超声波测厚仪法、离子色谱法等。

详细内容如下:

国家标准编号	国家标准名称	代替标准号	实施日期
GB/T 6730.55–2019	铁矿石 锡含量的测定 火焰原子吸收光谱法	GB/T 6730.55–2004	2020/2/1
GB/T 13277.5–2019	压缩空气 第5部分: 油蒸气及有机溶剂测量方法		2019/10/1
GB/T 17040–2019	石油和石油产品中硫含量的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法	GB/T 17040–2008	2019/10/1
GB/T 23981.1–2019	色漆和清漆 遮盖力的测定 第1部分: 白色和浅色漆对比率的测定	GB/T 23981–2009	2020/2/1
GB/T 37160–2019	重质馏分油、渣油及原油中痕量金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法		2019/10/1
GB/T 37280–2019	荧光增白剂产品中微生物的测定		2020/2/1
GB/T 37321–2019	石膏及石膏制品中形态硫化学分析方法		2020/2/1
GB/T 37354–2019	活性炭脱汞催化剂化学成分分析方法		2020/2/1
GB/T 37355–2019	活性炭脱汞催化剂脱汞率试验方法		2020/2/1
GB/T 37361–2019	漆膜厚度的测定 超声波测厚仪法		2020/2/1
GB/T 37363.1–2019	涂料中生物杀伤剂含量的测定 第1部分: 异噻唑啉酮含量的测定		2019/7/1
GB/T 37363.2–2019	涂料中生物杀伤剂含量的测定 第2部分: 敌草隆含量的测定		2020/2/1
GB/T 37385–2019	硅中氯离子含量的测定 离子色谱法		2020/2/1

(信息来源: 仪器信息网)