

两种气相色谱法测定辐照花生仁中挥发性 碳氢化合物的研究

李 安, 哈益明, 李庆鹏, 王 锋

(中国农业科学院 农产品加工研究所, 北京 100193)

摘 要: 通过对花生仁辐照前后碳氢化合物类型与浓度差异的分析, 建立了判别花生仁是否经过辐照的两种气相色谱鉴定方法, 即弗罗里硅土柱层析-气相色谱-火焰离子化检测方法 (Florisil 柱层析-GC-FID) 和顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱 (HS-SPME-GC-MS) 检测方法。采用添加回收率实验, 比较了两种方法对花生仁中 3 种主要的脂肪酸 (棕榈酸、硬脂酸和油酸) 辐解产生的 6 种碳氢化合物 1-十四烯 (1-C14: 1)、正十五烷 (C15: 0)、1-十六烯 (1-C16: 1)、正十七烷 (C17: 0)、1, 7-十六二烯 (1, 7-C16: 2) 和 8-十七烯 (8-C17: 1) 的检测效果。研究表明, Florisil 柱层析-GC-FID 法更适合于碳氢化合物的定量分析, 6 种碳氢化合物的添加回收率为 84%~119%, RSD 为 1.0%~7.5%, 但方法的前处理过程较复杂。HS-SPME-GC-MS 法操作简便, 能对花生仁中的标识性碳氢化合物进行准确快速的定性分析, 但 6 种碳氢化合物的回收率较低, 而 RSD 值较高。研究表明, 1, 7-C16: 2 和 8-C17: 1 是辐照花生仁形成的特异性辐解产物, 其中 1, 7-C16: 2 浓度增加最为显著, 是鉴定辐照花生的最佳标识物。

关键词: 碳氢化合物; 固相微萃取; 标识物; 气相色谱 (GC); 花生仁

中图分类号: O657.74; TQ413.21 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2010)07-0652-06
doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2010.07.002

Detection of Volatile Hydrocarbons in Irradiated Peanut Kernel by Two GC Methods

LIA N HA Y im ing LI Q ing-peng WANG Feng

(Institute of Agror food Science & Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

Abstract Two methods including Florisil column chromatography-gas chromatography-flame ionization detector (Florisil column chromatography-GC-FID) and headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrum (HS-SPME-GC-MS) were developed to identify irradiated peanut kernel by analysis of differences of types and contents of hydrocarbons between un irradiated and irradiated samples. The recoveries and RSDs of six hydrocarbons, e.g. 1-tetradecene (1-C14: 1), *n*-pentadecane (C15: 0), 1-hexadecene (1-C16: 1), *n*-heptadecane (C17: 0), 1, 7-hexadecadiene (1, 7-C16: 2) and 8-heptadecene (8-C17: 1), produced by three main fatty acids (palm itic acid, stearic acid and oleic acid) in peanut kernel were compared. The results showed that Florisil column chromatography-GC-FID method was more suitable for quantitative analysis. The recoveries of the six hydrocarbons were between 84% and 119% with RSDs of 1.0% - 7.5%. However, the pretreatment procedure of this method was complicated. HS-SPME-GC-MS method could be used for the exactly and quickly qualitative analysis of hydrocarbons in peanut kernel for its simple procedure, but it was not good at quantitative analysis for its low recoveries and high RSDs. Four hydrocarbons 1-C14: 1, C15: 0, 1-C16: 1 and C17: 0 were detected in un irradiated peanut kernel. Only 1, 7-C16: 2 and 8-C17: 1 were special radiolytic products in irradiated peanut kernel, in which 1, 7-C16: 2 was selected as the best markers of irradiated peanuts since its contents had big differences between the un irradiated sample and the irradiated ones.

收稿日期: 2010-03-31 修回日期: 2010-05-17

基金项目: 中国农业科学院基本科研业务费专项资助项目 (0032010027); 农业部农业公益性行业科研专项资助项目 (200803034)

第一作者: 李 安 (1985-), 男, 江西吉安人, 硕士研究生

通讯作者: 哈益明, Tel: 010-62815972, E-mail: hayiming@sina.com

Key words hydrocarbons; SPME; markers; GC; peanut kernel

近年来, 辐照技术在保障花生仁及其制品的食用安全方面发挥着越来越大的作用, 应用领域也愈加广泛。花生仁经辐照处理后保质期明显延长^[1], 辐照降解花生中的黄曲霉毒素和降低花生致敏蛋白的致敏性也逐渐成为辐照技术研究的热点^[2-3]。然而由于世界各国辐照食品的标准不一, 且各国规定的最大剂量不一致^[4-5], 由此而造成的贸易纠纷不断。此外, 由于相关法规不够健全以及检测技术并不完善, 导致政府对辐照食品的监管力度较弱。因此, 亟需建立一套切实可行的检测技术, 实现准确的辐照与否的鉴定, 以规范辐照食品的市场行为和减少进出口贸易的损失。

Dubravcic 等^[6]的研究表明, 脂肪酸或甘油三酯中的酯键羰基部分经电离辐射后, 将产生两种典型的辐照产物。一种是羰基的 α 位 C—C 键断裂产生的比母体脂肪酸 (C_n) 少 1 个碳原子的碳氢化合物 (C_{n-1}), 另一种是羰基的 β 位 C—C 键断裂产生的比母体脂肪酸 (C_n) 少 1 个碳原子但多 1 个双键的碳氢化合物 ($C_{n-2:1}$)。随后研究者在此基础上建立了辐照含脂食品中碳氢化合物的气相色谱分析方法, 通过辐照前后碳氢化合物浓度的变化实现对食品的辐照鉴定。此法在谷物^[7]、水果^[8]、肉类^[9], 以及干虾和奶酪^[10]等食品中已得到成功应用, 欧盟已将此法纳入标准, 形成 EN 1784-2003^[11] 鉴定方法。然而, 国内针对花生仁辐照鉴定的碳氢化合物方法的研究报道较少。

1970 年, Nawar 等^[12]提出了碳氢化合物的提取分离技术, 即有机溶剂萃取结合 Florisil 柱层析技术。该方法包括两个步骤: ①粗脂肪的提取, 通常采用正己烷, 将碳氢化合物连同脂肪从样品中萃取出; ②碳氢化合物的分离, 一般采用 Florisil 硅酸镁柱, 以正己烷为淋洗剂, 将弱极性的碳氢化合物淋洗出来。如 Pak 等^[13]用正己烷萃取花生仁得到粗脂肪, 再用 Florisil 层析柱分离纯化碳氢化合物。此法虽是欧盟标准的参考方法, 但操作繁琐, 不能满足快速测定的需求。固相微萃取 (SPME) 技术是近年发展的一种非溶剂选择性萃取技术, 特别适用于挥发性成分的萃取和富集, 广泛应用于样品的前处理分析。HS-SPME-GC-MS 技术在应用于肉类^[14]、饮料^[15]、果蔬^[16]等食品中挥发性成分的分析结果表明, 此法能有效检测食品中的碳氢化合物。Kim 等^[17]研究了采用 SPME 法收集辐照牛肉粉中的挥发性成分, 并结合质谱检测器检测出烷烃和烯烃等碳氢化合物。

本研究将 Florisil 柱层析和 SPME 技术分别用于辐照前后花生仁中碳氢化合物的前处理分析。通过对花生仁中主要的 6 种碳氢化合物辐解产物, 即 1-十四烯 (1-C14: 1)、正十五烷 (C15: 0)、1-十六烯 (1-C16: 1)、正十七烷 (C17: 0)、1, 7-十六二烯 (1, 7-C16: 2)、8-十七烯 (8-C17: 1) 的检测, 建立了基于两种不同前处理方法的气相色谱分析方法并对检测结果进行比较, 进而研究辐照处理对花生仁中碳氢化合物的影响, 找出鉴定花生仁是否辐照的最佳标识化合物, 为我国建立利用检测碳氢化合物鉴定辐照花生及制品的技术标准提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC-2010 型气相色谱仪 (日本岛津公司, 配有氢火焰离子化检测器), GC-MS QP2010 气质联用仪 (Shimadzu 日本); DB-5 石英毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m, 美国 Agilent Technologies); RE-2000 型旋转蒸发仪 (上海亚荣生化仪器厂); Mettler AE240 型电子天平 (梅特勒-托利多仪器有限公司); TGC-16 M 高速冷冻离心机 (湖南湘仪仪器厂); PDM S-DVB 固相微萃取头 (美国 Supelco 公司); GS-04A 万能粉碎机 (北京锟捷玉诚机械设备有限公司)。

新鲜未辐照花生仁 (北京天秀农贸市场); 碳氢化合物标准品: 1-十四烯、正十五烷、1-十六烯 (纯度均不小于 99.9%), 正十七烷 (纯度不小于 99.6%) 均购自美国 Supelco 公司; 1, 7-十六二烯 (纯度不小于 90.0%, 美国 Fluka), 8-十七烯 (纯度不小于 96.0%, 美国 Fluka); 内标物: 正二十烷 (C20: 0 纯度不小于 99.6%, 美国 Supelco); 正己烷 (分析纯, 北京化工厂); 正己烷 (色谱纯, 美国 Fisher Scientific); 无水硫酸钠 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 硅镁型吸附剂 (粒径 0.15~0.25 mm, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 辐照处理

未辐照新鲜花生仁经聚乙烯自封袋密封包装后, 在北京大学化学学院的 ⁶⁰Co- γ 射线辐照源进行照

射, 剂量分别为 0.1、0.5、1、2、4、8 kGy, 剂量率为 0.5 kGy/h。辐照过的样品在进一步处理前, 置于干燥器中贮存。

1.3 Florisil柱层析 - GC-FID 方法^[11]

1.3.1 粗脂肪的提取 称取 10 g 粉碎后的花生仁粉末, 加入 5 g 无水硫酸钠 (马弗炉中 650 °C 活化 4 h), 搅匀。再加入 100 mL 正己烷, 剧烈搅拌 2 min。将混合物转入 100 mL 离心管中, 在 900 g 压力下离心 5 min。将上清液移入烧瓶中, 25 kPa、45 °C 下旋转蒸发除去溶剂, 将浓缩液移入刻度试管中, 氮吹至恒重。

1.3.2 Florisil柱层析 称取 20 g 去活化的 Florisil 硅土 (马弗炉中 550 °C 下活化 5 h, 加入 3% 的超纯水去活化) 填充层析柱, 加入正己烷预淋洗。准确称取 1 g 粗脂肪, 加入 1 mL 10 mg/kg 的 C20:0 内标液。上样后, 用 60 mL 正己烷以 3 mL/min 的速率淋洗, 收集淋洗液。25 kPa、45 °C 下, 旋转蒸发除去正己烷, 使浓缩至 1 mL 以内。将浓缩后的溶液转移至 1 mL 容量瓶中, 定容。

1.3.3 GC-FID 操作参数 色谱柱: DB-5 石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 检测器: 氢火焰离子化检测器; 载气: 氮气; 色谱柱温度 (程序升温): 初始温度 50 °C, 保持 2 min, 以 10 °C/min 升至 130 °C, 再以 5 °C/min 升至 200 °C, 保留 2 min, 最后以 25 °C/min 升至 250 °C, 保留 5 min; 进样口温度: 200 °C; 检测温度: 250 °C; 进样量: 1 μL; 进样方式: 无分流进样。

1.4 HS-SPME-GC-MS 方法

1.4.1 顶空固相微萃取 准确称取 0.5 g 粉碎后的花生仁粉末于顶空瓶中。采用 75 μm 聚二甲硅烷 - 二乙烯 (PDMS-DVB) 涂层的纤维萃取头^[18]。将萃取头在 250 °C 下活化 10 min, 然后插入顶空瓶中进行萃取, 萃取温度为 90 °C, 萃取时间为 60 min^[19]。萃取完毕后, 将纤维头插入 GC-MS 进样口进行解吸, 解吸时间为 2 min。

1.4.2 GC-MS 操作参数 色谱柱为 DB-5 石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 检测器: 质谱检测器; 载气: 氮气; 色谱柱温度 (程序升温): 同 “1.3.3” 升温程序。EI 离子源温度为 200 °C; 接口温度为 250 °C; EI 源电压为 70 eV; 扫描范围为 30~400; 扫描方式为选择离子扫描 (SM)。

1.5 定性定量方法及加标回收率实验

采用 Florisil 柱层析 - GC-FID 方法时, 根据化合物的保留时间定性, 内标法定量, 内标物为正二十烷^[13]。采用 HS-SPME-GC-MS 时, 根据化合物的保留时间及质谱特征离子双重定性; 以未辐照样品为基质, 分别加入不同浓度的标准品和一定浓度的内标物, 进行内标定量分析, 计算公式为: $w_{HC} = A_{HC} \times w_{(C20:0)} \times F_i / A_{(C20:0)}$, 式中 A_{HC} 为碳氢化合物的峰面积; $A_{C20:0}$ 为正二十烷的峰面积; $w_{C20:0}$ 为样品中碳氢化合物的质量; F_i 为标准曲线斜率的倒数。

通过向样品中添加碳氢化合物标准品进行回收率实验。每个数据进行 3 次重复测定, 通过相对标准偏差考察方法的重复性。

2 结果与讨论

2.1 回收率及精密度

采用 GC-FID 方法和 HS-SPME-GC-MS 方法对 6 种碳氢化合物标准品及内标物进行分析时, 得到比较理想的色谱峰 (如图 1), 分离效果较好, 且峰形良好。各碳氢化合物在谱图上的保留时间随着碳数及相对分子质量的增加而延长。通过谱图确立 6 种碳氢化合物的定性参数。

以未辐照花生仁为对照样品, 向其中添加碳氢化合物标准品, 按两种方法分别进行加标回收率实验, 如表 1 所示。采用 Florisil 柱层析 - GC-FID 得到的各碳氢化合物加标回收率控制在 80%~120% 之间, 说明此法能近乎完全地从样品中提取碳氢化合物。C15:0 和 C17:0 的回收率均超过 100%, 推测对照样品中可能存在这两种物质, 即未辐照样品中含有微量的 C15:0 和 C17:0。各碳氢化合物的相对标准偏差均在 10% 以下, 说明此法的重复性良好。采用 HS-SPME-GC-MS 法得到的各碳氢化合物回收率为 53%~94%, 相对标准偏差为 8.6%~19.9%, 说明此法对碳氢化合物的提取率较前者偏低, 重复性一般。碳氢化合物在进行 SPME 处理时, 提取效果受萃取温度、萃取时间及萃取头的富集能力等因素的影响。因此, 采用 HS-SPME-GC-MS 方法对碳氢化合物进行定量分析时, 还需对

SPME 的操作条件进行优化。

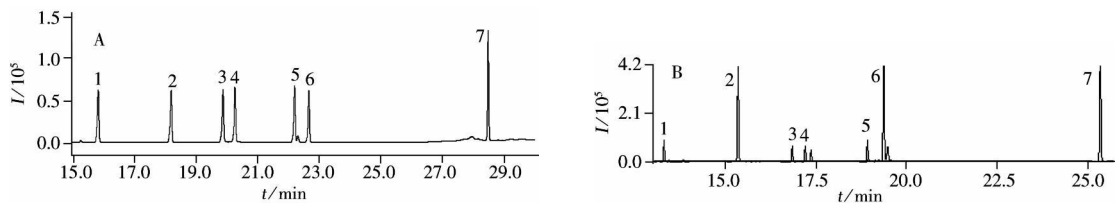


图 1 碳氢化合物标准品的 GC-FID 色谱图 (A) 与 HS-SPME-GC-MS 色谱图 (B)

Fig. 1 Chromatograms of hydrocarbon standards by GC-FID (A) and HS-SPME-GC-MS (B)

1. 1-C14: 1; 2. C15: 0; 3. 1,7-C16: 2; 4. 1-C16: 1; 5. 8-C17: 1; 6. C17: 0; 7. C20: 0

表 1 两种方法的回收率及相对标准偏差

Table 1 Recoveries and RSDs of the hydrocarbons by the two methods

Hydrocarbon	Florisil				SPME			
	Added <i>m</i> / μ g	Found <i>m</i> / μ g	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%	Added <i>m</i> / μ g	Found <i>m</i> / μ g	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%
1-C14: 1	0.5 50	0.498 0 42.67	100 85	2.3 7.5	0.5 50	0.361 8 28.00	72 56	10.6 12.9
C15: 0	0.5 50	0.630 5 51.67	116 103	3.2 4.9	0.5 50	0.468 1 39.67	94 79	13.5 11.9
1,7-C16: 2	0.5 50	0.492 8 42.00	99 84	4.0 4.8	0.5 50	0.362 6 27.33	73 55	9.5 9.2
1-C16: 1	0.5 50	0.502 5 43.67	100 87	4.5 5.8	0.5 50	0.339 4 30.67	68 61	11.3 16.7
8-C17: 1	0.5 50	0.480 5 42.00	96 84	3.5 2.4	0.5 50	0.317 8 26.33	64 53	8.6 13.3
C17: 0	0.5 50	0.593 8 51.00	119 102	1.1 3.4	0.5 50	0.432 0 32.33	86 65	14.8 19.9

从表 1 中还可以看出, 加标浓度对回收率有一定影响。对于两种方法, 低浓度的加标回收率均高于高浓度的加标回收率, 这种差异在 SPME 方法中表现尤为明显。这可能与纤维头吸附挥发性成分的承载量有关, 当纤维头对某种化合物富集到一定浓度时, 会达到平衡状态而不再吸附。

2.2 Florisil 柱层析 - GC-FID 方法检测结果分析

花生仁含油量大约为 45%^[20]。花生油的主要成分为棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸, 占花生油的比例为 93.29%^[21]。因此对应的 8 种碳氢化合物是花生仁辐照后主要的辐解产物。由于难以获取亚油酸的辐解产物 1,7,10-C16: 3 和 6,9-C17: 2 对应的标准品, 故只针对棕榈酸、硬脂酸和油酸辐解产生的 6 种碳氢化合物进行分析。

未辐照花生仁中检出饱和碳氢化合物 C15: 0 和 C17: 0 (表 2)。此外, 还检出极低含量的不饱和碳氢化合物 1-C14: 1 和 1-C16: 1。花生仁中可能天然存在这 4 种碳氢化合物。棕榈酸和硬脂酸分别是含有 16 个碳原子和 18 个碳原子的饱和脂肪酸, 经电离辐射后, 分解产生 1-C14: 1 与 C15: 0。辐照后的花生仁中 1-C14: 1 与 C15: 0 浓度均有增加。0.1 kGy 辐照的样品中, 两种碳氢化合物的浓度增加不明显, 但不低于 0.5 kGy 剂量辐照样品中的, 两种碳氢化合物浓度与未辐照样品相比有明显增加。辐照后的样品中 1-C16: 1 和 C17: 0 浓度较辐照处理前均有显著变化, 含量的增加主要由硬脂酸辐解引起。

未辐照花生仁和低剂量 (0.1 kGy) 辐照花生仁中未检出 1,7-C16: 2 和 8-C17: 1。但 0.5 kGy 及以上剂量辐照的样品中, 这两种碳氢化合物特别是 1,7-C16: 2 的浓度显著增加。由于花生油中含有高达 42.42% 的油酸, 因此经电离辐射后, 产生大量的辐解产物 1,7-C16: 2。Park 等^[13]的研究也证实, 1,7-C16: 2 不是花生仁的天然成分, 而在不低于 0.5 kGy 剂量辐照后的花生中大量检出。因此, 1,7-C16: 2 是鉴定花生仁是否辐照的最佳标识物。

表 2 辐照花生仁中的碳氢化合物浓度 (μ g/g 脂肪)

Table 2 Contents of hydrocarbons in irradiated peanut kernel (μ g/g oil)

Hydrocarbon	Irradiation dose (kGy)						
	0	0.1	0.5	1	2	4	8
1-C14: 1	0.039 ^a (0.009 ^b)	0.076(0.022)	0.515(0.021)	0.544(0.013)	0.996(0.203)	1.110(0.130)	1.828(0.110)
C15: 0	0.091(0.029)	0.120(0.056)	1.130(0.059)	1.228(0.018)	2.100(0.089)	1.889(0.179)	1.798(0.109)
1,7-C16: 2	- ^c	-	0.445(0.021)	0.569(0.020)	0.922(0.051)	1.830(0.063)	3.953(0.130)
1-C16: 1	0.065(0.032)	0.120(0.020)	0.352(0.012)	0.377(0.017)	0.820(0.033)	0.879(0.042)	0.925(0.061)
8-C17: 1	-	-	0.255(0.025)	0.316(0.023)	0.574(0.044)	1.038(0.053)	1.745(0.074)
C17: 0	0.139(0.050)	0.571(0.035)	1.241(0.032)	1.719(0.071)	2.387(0.042)	1.966(0.116)	1.765(0.068)

a. mean content; b. standard deviation; c. no detected

2.3 HS-SPME-GC-MS法检测结果分析

HS-SPME-GC-MS的研究结果也表明,辐照前后碳氢化合物的种类和含量发生明显变化。图 2 为不同辐照剂量下花生仁中碳氢化合物的 HS-SPME-GC-MS 谱图。与利用 Florisil 柱层析-GC-FID 方法的检出结果相一致,未辐照花生仁中检测到大量的 C15:0 和 C17:0 两种饱和碳氢化合物,以及低含量的不饱和碳氢化合物 1-C14:1 和 1-C16:1,未检出其余 2 种不饱和碳氢化合物。因此可以推测花生仁中天然存在 C15:0, C17:0, 1-C14:1 和 1-C16:1。0.1 kGy 辐照样品中,6 种碳氢化合物均有相应的谱峰出现。随着剂量的增加,各碳氢化合物的浓度发生了不同的变化。其中 1,7-C16:2 和 8-C17:1 浓度显著增加,这与采用 Florisil 柱层析-GC-FID 方法的检出结果一致。

对不同剂量处理后的色谱图进行对比,发现峰 8 和峰 9 在辐照前后发生了明显变化。根据峰的保留时间和 m/z 碎片峰的解析结果(如表 3)可以推知,这两个峰分别是多不饱和碳氢化合物 1,7,10-C16:3 和 6,9-C17:2。按照 Nawar 的理论,这两种碳氢化合物来源于亚油酸(C18:2)的辐射分解。亚油酸的含量占花生油的 34.28%^[21],因此其辐解产物 1,7,10-C16:3 和 6,9-C17:2 的浓度相对较高。对于难以获得标准品的碳氢化合物,利用 MS 检测器可以进行定性分析,以此增加碳氢化合物标识物,从而进行更为准确的辐照鉴定。

2.4 两种检测方法的比较

气相色谱法是一种高效能、选择性好、灵敏度高、操作简单、应用广泛的分析方法。但在实际应用中,由于样品中目标物含量极微,而同时又存在大量的干扰物,为此需要采用多种分离技术排除干扰物,以高度净化样品。因此,样品前处理成为气相色谱分析的关键步骤。传统的样品前处理方法为有机溶剂萃取结合柱层析法,此法已经得到广泛的应用。80 年代未发展起来的无溶剂化样品前处理技术——SPME 技术,集富集、萃取、浓缩和解吸于一体,与气相色谱联用能快速有效地分析样品中的微量成分。将两种前处理方法在应用于辐照花生仁中碳氢化合物分析时的优缺点进行比较,如表 4 所示。

3 结 论

采用 Florisil 柱层析-GC-FID 法和 HS-SPME-GC-MS 法,均能检出辐照花生仁中的 6 种碳氢化合物:1-C14:1, C15:0, 1-C16:1, C17:0, 1,7-C16:2 和 8-C17:1。根据标识碳氢化合物的浓度变化可进行有效的辐照鉴定。其中花生仁辐照前后 1,7-C16:2 的浓度变化最为显著,是辐照鉴定的

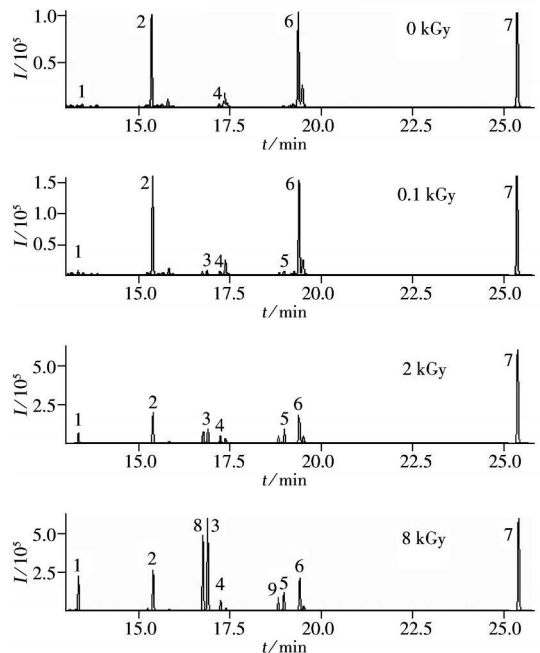


图 2 辐照花生仁中碳氢化合物的 HS-SPME-GC-MS 色谱图

Fig. 2 Chromatograms of hydrocarbons in irradiated peanut kernel by HS-SPME-GC-MS method
1. 1-C14:1; 2. C15:0; 3. 1,7-C16:2; 4. 1-C16:1; 5. 8-C17:1; 6. C17:0; 7. C20:0

表 3 未知峰的质谱解析表

Table 3 Mass analysis of unknown peaks

Unknown peak	Retention time t_R /min	m/z	M^+	Matched compound
8	16.685	55, 67, 81, 95, 107	220	1,7,10-C16:3
9	16.902	55, 67, 81, 96, 110	236	6,9-C17:2

表 4 两种方法的比较

Table 4 Comparison of two methods

Measured indicator	Florisil column chromatography	Solvent phase micro extraction
Precision and sensitivity	RSD < 10%	8% < RSD < 20%
The limited dose	0.5 kGy	0.1 kGy
Sample consumption	10 g	0.5 g
Solvent consumption	200 mL	< 1 mL
Detecting efficiency	4 h	1 h
Manipulation	Complicated	Simplified

最佳标识化合物。

综合比较 Florisil 柱层析 - GC - FID 法和 HS - SPME - GC - MS 法的研究结果表明, 前者操作较为繁琐, 检测时间长, 溶剂消耗量大, 但回收率较高, 重复性较好, 更适合于碳氢化合物的定量分析; 而 SPME 法作为一种新型的前处理技术, 操作简便快速, 检测灵敏度高。同时, 结合 GC - MS 能对花生仁中更多种类的碳氢化合物进行定性分析, 提高了辐照鉴定的准确率。但要利用 HS - SPME - GC - MS 对花生仁中的碳氢化合物进行准确定量分析, 尚需对固相微萃取的影响因素如粒径大小、萃取温度、萃取时间进行深入研究。

参考文献:

- [1] 李珏声, 泮媿华, 丁玉芳, 张秀珍. 辐照保藏花生仁及卫生标准的研究 [J]. 青岛大学医学院学报, 1987, 23(3): 1-5
- [2] 杨静. 农产品中真菌毒素污染辐射降解效应研究 [D]. 北京: 中国农业科学院农产品加工研究所, 2009
- [3] 王烁, 张春红, 李淑荣. 辐照处理对花生致敏蛋白的影响 [J]. 花生学报, 2009, 38(2): 1-5
- [4] 哈益明. 辐照食品及其安全性 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006 230
- [5] 施培新. 食品辐照加工原理与技术 [M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2004 298
- [6] DUBRAVIC M E, NAWAR W W. Radiolysis of lipids mode of cleavage in simple triglycerides [J]. J Am Oil Chem Soc, 1968, 45: 656-660
- [7] HWANG K T, HONG J S, YANG J S, SOHN H S, WELLER C L. Detection of alkanes and alkenes for identifying irradiated cereals [J]. J Am Oil Chem Soc, 2001, 78(11): 1145-1149
- [8] FARAG S E A. Detection of irradiated fruits by gas chromatographic methods [J]. Z Lebensm Unters Forsch, 1996, 202(6): 451-457
- [9] 李安, 哈益明, 王锋. 气相色谱法检测辐照牛肉中的碳氢化合物 [J]. 核农学报, 2009, 23(4): 652-655
- [10] MIYAHARA M, SAITO A, KAMIMURA T, NAGASAWA T, KOBAYASHI Y, IYO H, MATSUNO T. Detection of hydrocarbons in irradiated foods [J]. J Heal Sci, 2003, 49(3): 179-188
- [11] EN 1784-2003 GC analysis of hydrocarbons [S]. 2003, 8
- [12] NAWAR W W, BALBONI J J. Detection of irradiation treatment in food [J]. J Assoc Off Anal Chem, 1970 (53): 726-729
- [13] PARK J Y, HWANG K T. Hydrocarbons as markers for identifying postirradiated peanuts [J]. J Am Oil Chem Soc, 1999, 76(1): 125-129
- [14] 蔡原, 赵有璋, 蒋玉梅, 祝霞, 张波. 顶空固相微萃取 - 气 - 质联用检测合作猪肉挥发性风味成分 [J]. 西北师范大学学报: 自然科学版, 2006, 42(4): 74-78
- [15] 沈波, 王立, 马晓佩, 涂清荣, 张晖, 姚慧源. 米饮料中香气挥发性风味成分分析方法的研究 [J]. 粮食与饲料工业, 2009 (10): 43-45
- [16] 吴继红, 张美莉, 陈芳, 廖小军, 胡小松. 固相微萃取 GC - MS 法测定苹果不同品种中主要芳香成分的研究 [J]. 分析测试学报, 2005, 24(4): 101-104
- [17] KIM H, CHOI W J, AHN J S, CHOI D H, CHA Y J. Identification of radiolytic marker compounds in the irradiated beef extract powder by volatile analysis [J]. Microchem J, 2005, (80): 127-137
- [18] 奚星林, 陈捷, 黄华军. 顶空固相微萃取 - 气相色谱法检测食用油中的正己烷 [J]. 食品科学, 2003, 24(12): 97-98
- [19] LIA, HAYM, WANG F, LI Y J. Detection of hydrocarbons in irradiated chilled beef by HS - SPME - GC - MS and optimization of the method [J]. J Am Oil Chem Soc, 2010, 87(7): 731-736
- [20] SHEPPARD A J, RUDOLPH T S. Peanuts and peanut products for total lipids, fatty acids and proximates [J]. Peanut Sci, 1991, 18(1): 51-54
- [21] 檀亦兵, 肖刚, 崔凯, 姚卫蓉. 花生食品脂肪酸组成含量分析 [J]. 江苏食品与发酵, 1998, (2): 24-25