

气相色谱检测含脂辐照食品中的碳氢化合物

徐敦明, 张志刚*, 吴敏, 陈鹭平, 林立毅, 周昱

(厦门出入境检验检疫局技术中心, 福建 厦门 361026)

摘要: 含脂食品经过 γ 辐射会产生碳氢化合物, 本研究通过检测这些特定的碳氢化合物, 从而确定含脂食品是否经过辐照。通过弗罗里层析柱和气相色谱分离碳氢化合物, 再用火焰离子化检测器(FID)进行检测。在1kGy和5kGy两种剂量的 ^{60}Co 辐照下, 待检样品中被明显检出含1-14:1、15:0、1,7-16:2、1-16:1、17:0等碳氢化合物中的几种, 而这些碳氢化合物在未经辐照的样品中均未被检出。

关键词: 含脂食品, 辐照, 碳氢化合物, 气相色谱

中图分类号: O657.71 文献标识码: A 文章编号: 1009-8143(2011)05-0007-08

GC Analysis of Hydrocarbons in Irradiated Food Containing Fat

Xu Dun-ming, Zhang Zhi-gang, Wu Min, Chen Lu-ping, Lin Li-yi, Zhou Yu

(Xiamen Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361026, China)

Abstract: Hydrocarbons can be produced by γ -radiation of food containing fat, detection of these specific hydrocarbons can be used to identify if the food was irradiated. After a sequential separation procedure of Florisil column chromatography and gas chromatography, hydrocarbons were detected by FID detection. Parts of 1-14:1, 15:0, 1,7-16:2, 1-16:0 and 17:0 were prominently detected in samples at 1kGy and 5kGy irradiation, which were not detected in unirradiated samples.

Keywords: Food containing fat, Irradiation, Hydrocarbons, GC

辐照技术是第二次世界大战后崛起的一种新型食品加工保藏技术。食品辐照技术是利用高能射线(γ 射线或电子加速器产生的低于10MeV电子束)对食品及其农副产品进行加工处理,通过电离辐射抑制生物中酶的活动,破坏生物体中细胞结构,起到杀虫、杀菌、抑制发芽、延缓成熟、检疫控制寄生虫感染和提高卫生质量的目的^[1]。迄今为止,全世界已有42个国家批准辐照农副产品和食品240多种,年市场销售辐照食品的总量超过30万吨。特别是在美国FDA批准认可猪、牛、羊和鸡等家禽肉的辐照保鲜技术后,对世界农副产品辐照加工领域产生了巨大的影响,大大推动了全球辐照食品商业化进程,食品辐照技术逐步成熟和完善。辐照食品生产和消费不断增加,国际贸易地位不断攀升,辐照食品商业化迅猛发展。而有关辐照食品安全性逐

渐成为政府和消费者关注的重点,越来越多的国家和组织对食品是否经过辐照的关注程度日益增加。政府需要对辐照食品进行监管,消费者需要知道食品是否辐照过,发达国家在辐照食品的国际贸易中设置技术壁垒,以上种种问题均需要成熟完善的辐照食品检测方法。

针对食品在辐照过程中产生的独特细微的物理化学变化及微生物迹象,人们进行了大量的分析测试研究,并且提出了一些有效的检测方法和手段,较常用的有气相色谱检测法(GC)^[2]、高效液相色谱检测法(HPLC)^[1,3]、气相色谱/质谱(GC/MS)法^[4]、微生物计数比较检测法(DEFT/PAPCscreenmethod)^[5,6]、辐照食品中DNA裂解产物的检测方法^[6,7]、内毒素/革兰氏阴性菌(LAL/GNB)法^[8]、电子自旋共振光谱检测法(ESR)^[9-11]、热释光(TL)分析法^[12,13]、激光成像

收稿日期 2011-4-13

基金项目 国家质检总局科技项目(2009IK183)资助。

作者简介 徐敦明(1977-)男,博士,高级工程师,从事食品安全检测与研究。E-mail: Xudm@xmciq.gov.cn。

* 通讯作者 张志刚。E-mail: Zhangzg@xmciq.gov.cn。

检测方法 (photo stimulated luminescence, PSL)^[4]、超微弱发光法^[5], 用于草药、香料、脱水蔬菜、鸡肉、草莓、马铃薯、海产品、柑橘类、其他水果等的检测。

一些国家虽然允许进口和销售辐照食品, 但必须符合他们对辐照食品的要求和标准。当前我国面临的形势是: 一方面, 还缺乏有效的国际通用的辐照食品鉴定技术与方法, 发达国家则利用自身检测技术上的优势在国际贸易中设置技术壁垒, 限制辐照食品的进口; 另一方面, 我国自身在辐照食品鉴定技术的研究方面未能跟上发达国家的脚步, 检测水平相对落后, 极大地限制了我国农产品特别是辐照食品的国际贸易和商业化进程, 我国食品辐照技术的发展正面临着国际贸易中技术壁垒的严峻考验。因此, 大力开展辐照农产品和食品鉴定检测技

术与方法研究, 不断提高检测水平, 制定相应的辐照食品检测技术规范, 是推动我国对外贸易和促进辐照食品商业化进程的迫切需要和重要手段。基于国内含脂辐照食品检测的相关研究还很少, 本研究拟以碳氢化合物为研究对象, 建立含脂辐照食品中碳氢化合物的检测方法。

1 实验部分

1.1 试剂

无水硫酸钠、弗罗里硅土、正己烷(分析纯), 购置国药集团。碳氢化合物标准品信息见表1, 购置Sigma公司。

表1 相关碳氢化合物理化性质

名称	CAS号	英文名称	分子式	分子量
1- 十二烯	112- 41- 4	1- dodecene	C12H24	168.32
正十三烷	629- 50- 5	n- tridecane	C13H28	184.36
1- 十四烯	1120- 36- 1	1- Tetradecene	C14H28	196.37
正十五烷	329- 62- 9	n- pentadecane	C15H32	212.42
正十六烷	544- 76- 3	n- hexadecane	C16H34	226.44
1- 十六烯	629- 73- 2	1- hexadecene	C16H32	224.43
正十七烷	629- 78- 7	n- heptadecane	C17H36	240.47
正十八烷	593- 45- 3	n- octadecane	C18H38	254.50
1- 十八烯	112- 88- 9	1- octadecene	C18H36	252.48
正二十烷(内标)	112- 95- 8	n- eicosane	C20H42	282.55

1.2 仪器

搅拌机、离心机、水浴锅、玻璃层析柱(20~30cm长, 内径20mm)、100mL鸡心瓶、旋转蒸发仪。

Aglient7890: 气相色谱仪(FID检测器)/Aglient19091J- 413 HP- 5毛细柱30.0m×320μm×0.25μm)。

1.3 供试材料

鸡肉、木瓜、芒果, 由市场购置。

1.4 前处理方法

1.4.1 鸡肉样品的前处理

1)脂肪的提取: 初步剁碎鸡肉样品, 并用搅拌机均质, 50℃水浴中加热。该过程中加入少量水以促进相分离。加热时, 用玻棒不时的搅拌至油相完全呈溶液状态。将加热后的均质混合物于4000r/min

转速下离心4min, 然后用吸管吸取上层油相。

2)净化: 将去活的弗罗里硅土装入层析柱中, 将加入的脂肪溶液定量过层析柱, 用60mL正己烷将HC洗脱。鸡心瓶接得的洗脱液用旋转蒸发仪浓缩至3mL, 水浴温度为40℃。将浓缩的洗脱液转移入刻度试管。氮气吹至约1mL, 转移0.9mL于GC瓶中, 同时加入0.1mL0.1mg/mL正二十烷内标溶液。

1.4.2 木瓜与芒果样品的前处理

1)脂肪的提取: 将木瓜(芒果)去皮, 取果肉, 将果肉与无水硫酸钠按1:1比例混合, 均质。将此均质混合物放入烧杯中, 加入100mL正己烷, 搅拌2min。转移正己烷与样品的混合物至离心管中。4000r/min转速下离心5min, 以倾析法将提取溶液小心转移入圆底烧瓶中。对剩余物用50mL正己烷

再次提取,提取液合并于上述圆底烧瓶中,用旋转蒸发仪于 45℃ 将提取液浓缩至 2~3mL。

2)净化:将去活的弗罗里硅土装入层析柱中,将浓缩的提取液定量过层析柱,用 60mL 正己烷将 HC 洗脱。鸡心瓶接得的洗脱液用旋转蒸发仪浓缩至 3mL,水浴温度为 40℃。将浓缩的洗脱液转移入刻度试管。氮气吹至约 1mL,转移 0.9mL 于 GC 瓶中,同时加入 0.1mL 0.1mg/mL 正二十烷内标溶液。

1.5 气相色谱检测条件

- 1)进样模式:不分流;
- 2)进样体积:1μL;
- 3)H₂:Air=40:450;
- 4)进样温度:200℃;
- 5)检测器温度:280℃;
- 6)炉温升温程序:
起始柱温:40℃,恒温 1min;
第一级程序升温:25℃/min 至 80℃;
第二级程序升温:2.5℃/min 至 170℃;
第三级程序升温:10℃/min 至 280℃,最终温度

保持 5min。

1.6 结果计算

在辐照过程中,某些化学键会在一级和二级反应中断裂。甘油三酸酯的脂肪酸部分主要在羰基的 α 位和 β 位发生化学键断裂,从而得到相应的 C_{n-1}(比原脂肪酸少一个碳的烷烃)以及 C_{n-2:1}(比原脂肪酸少 2 个碳的烯烃)的碳氢化合物(HC)。在检测时,为了预测主要的辐照产物,样品中脂肪酸的构成必须是已知的。为了检测 HC,样品中的脂肪需通过溶出或者溶剂萃取的方法分离出来。HC 通过层析柱保留,经气相色谱分离后用火焰离子化检测器(FID)或者质谱(MS)检测。

以内标进行校正,用下述方程式(1)计算每种碳氢化合物的浓度 C_{HC}:

$$C_{HC} = \frac{A_{HC} \times C_{20:0}}{A_{20:0}} \times F_i \quad (1)$$

A_{HC}——样品中碳氢化合物的峰面积

A_{20:0}——样品中内标物的峰面积

C_{20:0}——样品中内标物的浓度

F_i——各碳氢化合物相对于内标物的响应因子

表 2 和表 3 中罗列了几种常见肉类和水果中的脂肪酸及辐照衍生碳氢化合物,供检测定性参照。

表2 几种生肉中主要脂肪酸种类及其辐照衍生的碳氢化合物

脂肪酸	总脂中近似含量(%)			辐照衍生碳氢化合物	
	鸡肉	猪肉	牛肉	C _{n-1}	C _{n-2:1}
棕榈醛(C16:0)	21	25	23	15:0	1-14:1
硬脂酸(C18:0)	6	11	10	17:0	1-16:1
油酸(C18:1)	32	35	43	8-17:1	1,7-16:1
亚油酸(C18:2)	25	10	2	6,9-17:2	1,7,10-16:3

表3 几种水果中主要脂肪酸种类及其辐照衍生的碳氢化合物

脂肪酸	总脂中近似含量(%)			辐照衍生碳氢化合物	
	鳄梨	木瓜	芒果	C _{n-1}	C _{n-2:1}
肉豆蔻醛(C14:0)	-	-	-	13:0	1-12:1
棕榈醛(C16:0)	10-15	15-20	5-10	15:0	1-14:1
硬脂酸(C18:0)	-	2-6	30-45	17:0	1-16:1
油酸(C18:1)	55-65	60-80	40-50	8-17:1	1,7-16:1
亚油酸(C18:2)	10-15	2-6	5-10	6,9-17:2	1,7,10-16:3

2 结果与分析

2.1 相关标准品的气相色谱检测结果

将购买到的标准品和内标配制成 $4\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液,在设好的色谱条件下,进行分离。

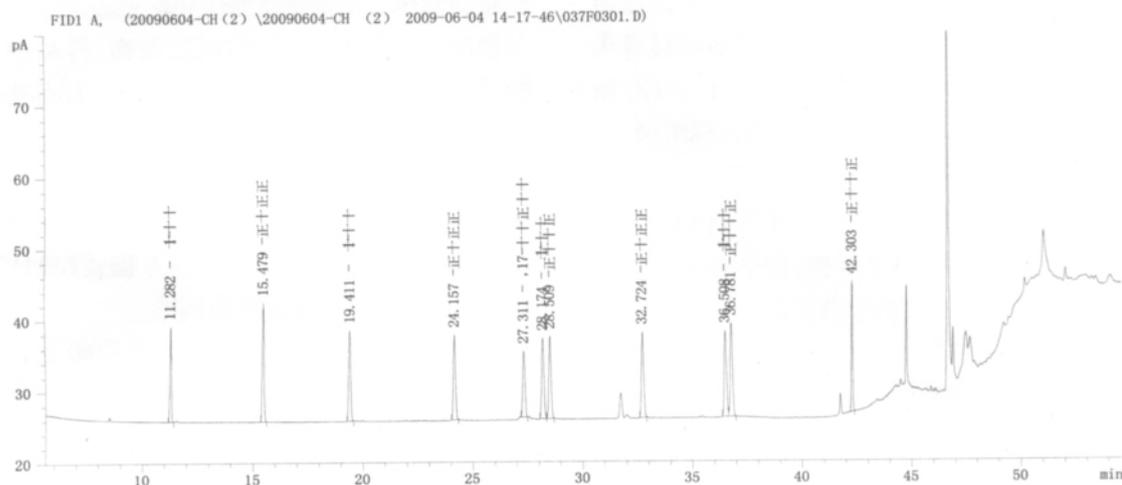


图1 11种标准品溶液的气相色谱图(正二十烷为内标)

根据混标计算各标准品相对于内标的响应因子 F_i ($F_i = C_i \cdot A_{\text{内标}} / C_{\text{内标}} \cdot A_i$) 结果见表4。

表4 各标准品相对于内标的响应因子及色谱结果

名称	保留时间(min)	峰面积	浓度($\mu\text{g/mL}$)	响应因子
1- 十二烯	11.282	61.04	4	1.1581
正十三烷	15.479	94.39	4	0.7489
1- 十四烯	19.411	79.83	4	0.8855
正十五烷	24.157	81.17	4	0.8709
1,7- 十六烷二烯	27.311	65.98	4	1.0714
1- 十六烯	28.174	82.09	4	0.8611
正十六烷	28.509	83.69	4	0.8447
正十七烷	32.724	89.33	4	0.7913
1- 十八烯	36.508	91.23	4	0.7748
正十八烷	36.781	102.11	4	0.6923
正二十烷	42.303	70.69	4	/

2.2 鸡肉样品色谱检测结果

实验中采用 1kGy 和 5kGy Co^{60} 辐照的鸡肉样品作为阳性样品,未经辐照的空白鸡肉样品作为阴性对照,采用上述色谱条件,对提取后的脂肪部分进行检测,结果如图2所示。从下述3张谱图的比较可知,经 1kGy 和 5kGy 剂量处理的鸡肉样品中由辐照产生的 C_{n-1} 和 C_{n-21} 明显检出。

以内标进行校正,用方程式(1)计算每种碳氢化合物的浓度 C_{HC} ,单位为 $\mu\text{g/mL}$,结果见表5和表6。从 1kGy 和 5kGy 的辐照处理样品的结果可以看出典型的辐照衍生物在两种剂量处理过程中均有出现,且随着剂量的增加其在脂肪中的含量也逐渐增加,以上述衍生物的检出指示鸡肉样品是否经过辐照是可行的。

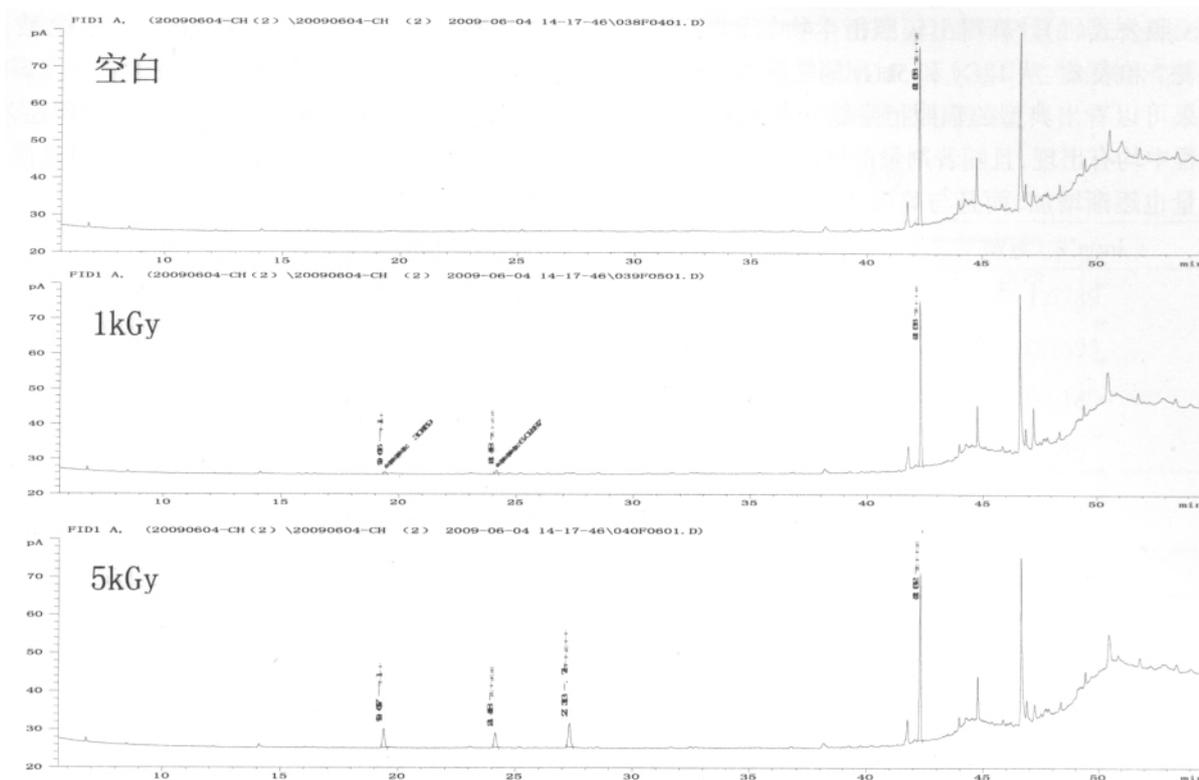


图2 鸡肉样品的气相色谱图

表5 经1kG y剂量辐照处理的鸡肉样品色谱结果

名称	保留时间(min)	峰面积	响应因子	浓度(μ g/mL)
1- 十四烯	19.405	3.40	0.8855	0.1716
正十五烷	24.147	6.01	0.8709	0.2983
正二十烷	42.303	175.46	/	10

表6 经5kG y剂量辐照处理的鸡肉样品色谱结果

名称	保留时间(min)	峰面积	响应因子	浓度(μ g/mL)
1- 十四烯	19.407	30.99	0.8855	1.6134
正十五烷	24.148	23.84	0.8709	1.2207
1,7- 十六烷二烯	27.313	44.83	1.0714	2.8238
正二十烷	42.302	170.09	/	10

2.3 木瓜样品色谱检测结果

实验中采用 1kGy 和 5kGy Co^{60} 辐照的木瓜样品作为阳性样品, 未经辐照的空白木瓜样品作为阴性对照, 采用上述色谱条件, 对提取后的脂肪部分

进行检测, 结果如图 3 所示。从下述 3 张谱图的比较可知, 经 1kGy 和 5kGy 剂量处理的木瓜样品中由辐照产生的 C_{n-1} 和 $C_{n-2,1}$ 明显检出。

按照公式(1)计算得出辐照衍生物的含量,结果见表7和表8。从1kGy和5kGy的辐照处理样品的结果可以看出典型的辐照衍生物在两种剂量处理过程中均有出现,且随着剂量的增加其在脂肪中的含量也逐渐增加,而且与鸡肉样品相比,由于木

瓜中油酸含量占脂肪的60~80%,棕榈酸为15~20%,所以在辐照衍生物中1,7-十六烷二烯的含量明显大于1-十四烯和正十五烷,综上所述,以上衍生物的检出指示木瓜样品是否经过辐照是可行的。

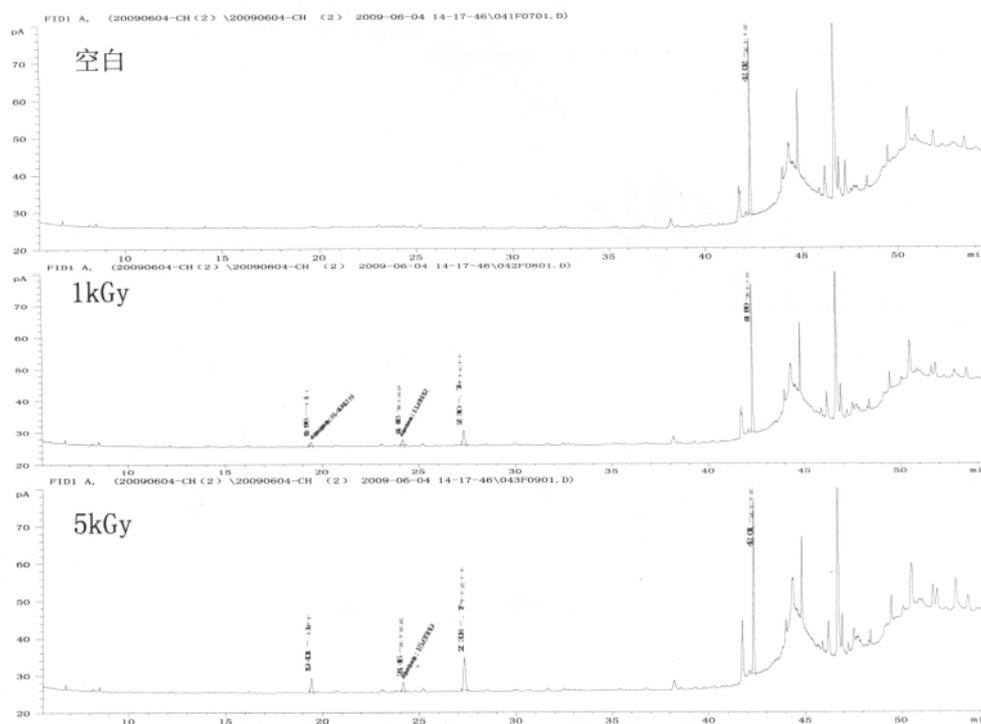


图3 木瓜样品的气相色谱图

表7 经1kGy剂量辐照处理的木瓜样品色谱结果

名称	保留时间(min)	峰面积	响应因子	浓度(μ g/mL)
1-十四烯	19.396	8.41	0.8855	0.4135
正十五烷	24.146	11.58	0.8709	0.5600
1,7-十六烷二烯	27.310	31.55	1.0714	1.8771
正二十烷	42.300	180.08	/	10

表8 经5kGy剂量辐照处理的木瓜样品色谱结果

名称	保留时间(min)	峰面积	响应因子	浓度(μ g/mL)
1-十四烯	19.401	23.40	0.8855	1.1614
正十五烷	24.148	15.64	0.8709	0.7634
1,7-十六烷二烯	27.308	63.70	1.0714	3.8254
正二十烷	42.301	178.41	/	10

2.4 芒果样品的色谱检测结果

实验中采用1kGy和5kGy Co^{60} 辐照的芒果样品作为阳性样品,未经辐照的空白芒果样品作为阴性对照,采用上述色谱条件,对提取后的脂肪部分

进行检测,结果见图4,从下述3张谱图的比较可知,经1kGy和5kGy剂量处理的木瓜样品中由辐照产生的 C_{n-1} 和 $C_{n-2:1}$ 明显检出。

按照公式(1)计算得出辐照衍生物的含量,结果见表9和表10。从1kGy和5kGy的辐照处理样品的结果可以看出典型的辐照衍生物在两种剂量

处理过程中均有出现,且随着剂量的增加其在脂肪中的含量也逐渐增加,以上述衍生物的检出指示芒果样品是否经过辐照是可行的。

表9 经1kGy剂量辐照处理的芒果样品色谱结果

名称	保留时间(min)	峰面积	响应因子	浓度(μ g/mL)
1,7-十六烷二烯	27.306	30.16	1.0714	1.6789
1-十六烯	28.160	17.20	0.8611	0.7695
正十七烷	32.714	22.35	0.7913	0.9189
正二十烷	42.299	192.47	/	10

表10 经5kGy剂量辐照处理的芒果样品色谱结果

名称	保留时间(min)	峰面积	响应因子	浓度(μ g/mL)
1,7-十六烷二烯	27.305	43.38	1.0714	2.5816
1-十六烯	28.164	44.02	0.8611	2.1055
正十七烷	32.713	28.26	0.7913	1.2421
正二十烷	42.296	180.03	/	10

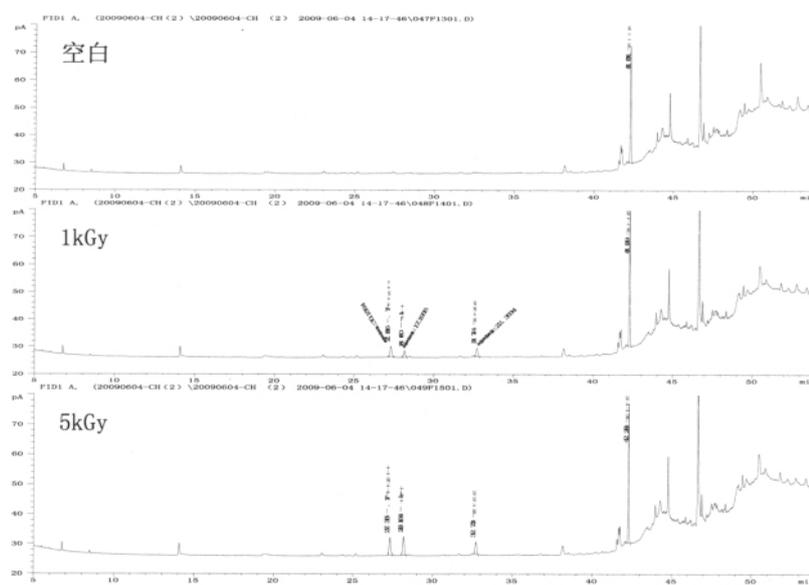


图4 芒果样品的气相色谱图

3 小结与讨论

含脂食品经过 γ 辐射会产生碳氢化合物,本研究通过检测这些特定的碳氢化合物,从而确定含脂食品是否经过辐照。通过弗罗里层析柱和气相色谱分离碳氢化合物,再用火焰离子化检测器(FID)进行检测。在1kGy和5kGy两种剂量的 Co^{60} 辐照下,待检样品中被明显检出含1-14:1、15:0、1,7-16:

2、1-16:1、17:0等碳氢化合物中的几种,而这些碳氢化合物在未经辐照的样品中均未被检出。对鸡肉、木瓜、芒果四种含脂样品的检验结果表明,本方法完全满足含脂辐照食品的鉴定分析要求。但由于特征碳氢化合物的产生并非随辐照剂量的增加而线性增加,因此该法还不能用于定量分析以确定含脂辐照食品的辐照剂量。

参考文献

- [1] 王海滨, 刘潮波. 辐照食品的检测方法, 肉类工业, 1999 (2): 35~36.
- [2] CAC. EN 1784—2003 GC analysis of hydrocarbons [S/OL]. 2003- 08 - 01. [2007 - 06 - 04]. <http://www.bz13.com/EN115.html>.
- [3] 汪海燕, 徐晓洁. 辐照食品检测技术的研究进展 [J]. 核农学报, 2004, 18 (2): 137 - 142.
- [4] CAC. EN 1785—2003 GC /MS analysis of 2 - alkylcyclobutanones [S/OL]. 2003 - 08 - 01. [2007 - 06 - 04]. <http://www.bz13.com/EN115.html>.
- [5] M.Pentimallia, et al. Gamma irradiation of food packaging materials: an NMR study, Polymer 2000, 41: 2871~2881.
- [6] Dirk Kostmann Information on analytical methods for the irradiated foods standardized by the European Committee for Standardization (CEN) 2002.
- [7] CAC. EN 13784—2001 DNA comet assay screening [S/OL]. 2001 - 11 - 01. [2007 - 06 - 04]. <http://www.bz13.com/EN115.html>.
- [8] CAC. EN 14569—2004 Microbiological screening for irradiated food using LAL /GNB procedures [S/OL]. 2004 - 10 - 15. [2007 - 06 - 04]. <http://www.bz13.com/EN115.html>.
- [9] CAC. EN 1786—1996 ESR spectroscopy of bones [S/OL]. 1996 - 12 - 01. [2007 - 06 - 04]. <http://www.bz13.com/EN115.html>.
- [10] CAC. EN 1787—2000 ESR spectroscopy of cellulose [S/OL]. 2000 - 03 - 01. [2007 - 06 - 04]. <http://www.bz13.com/EN115.html>.
- [11] CAC. EN 13708—2001 ESR spectroscopy of crystalline sugars [S/OL]. 2001 - 10 - 01. [2007 - 06 - 04]. <http://www.bz13.com/EN115.html>.
- [12] CAC. EN 1788—2001 Thermoluminescence of silicate minerals [S/OL]. 2001 - 10 - 01. [2007 - 06 - 04]. <http://www.bz13.com/EN115.html>.
- [13] 哈益明, 周洪杰. 辐照食品的热释光分析鉴定方法研究 [J]. 食品科学, 2006, 27 (6): 164 - 167.
- [14] 哈益明, 周洪杰. 辐照食品分析检测技术的研究进展 [J]. 食品科学, 2005, 26 (6): 260 - 265.
- [15] 张世民, 傅俊杰, 包劲松. 辐照后食品超微弱发光性质的变化 [J]. 核农学报, 2005, 19 (2): 105 - 108.

《福建分析测试》承办国内外广告业务， 欢迎联系刊登

(广告经营许可证编号 3500004000002)

联系人 郭升平

E-mail : fjtot@163.com

电话 (086591)87830371 传真 (086591)87816597