

气相色谱法测定转基因食品油菜籽中的碘

王敏荣, 白世基, 马永民, 张明月, 刘洪亮*

(天津市疾病预防控制中心, 天津 300011)

摘要 目的: 确定气相色谱法测定转基因油菜籽中碘含量的方法。方法: 油菜籽样品在碱性条件下经炭化、灰化、溶解浸提, 将样品中的有机碘或无机碘都转化为碘离子, 再与丁酮衍生成碘代丁酮用气相色谱电子捕获检测器测定。结果: 最低检测质量浓度为 0.0072 mg/kg; 0.02 ~ 0.2 (μg/ml) 的线性关系良好, 其相关系数 $r = 0.9994$; 对高中低不同浓度的回收率为 92% ~ 99%; 相对标准偏差为 3.8% ~ 5.2%。结论: 此方法能够用于转基因油菜籽中碘的测定。

关键词 碘; 油菜籽; 气相色谱; 灰化

中图分类号 O657.7⁺1

文献标识码 A

文章编号 1004-8685(2011)11-2623-02

Determination of iodine in transgenic rapeseed with Gas chromatography

WANG Min-rong, BAI Shi-ji, MA Yong-min, ZHANG Ming-yue, LIU Hong-liang*

(Tianjin Center for Disease Control and Prevention, Tianjin 300011, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method for determination of iodine in transgenic rapeseed by gas chromatography. **Methods:** The rapeseed samples were carbonized, ashed, dissolved and extracted under alkaline condition to convert the organic or inorganic iodine into iodine ion, then combined with butanone to generate iodobutanone and determined by gas chromatography with ECD. **Results:** Minimum detection for mass concentration was 0.0072 mg/kg; The linear range was 0.02 μg/ml ~ 0.2 μg/ml. The correlation coefficient was $r = 0.9994$. The recovery was 92% ~ 99%, RSD was 3.8% ~ 5.2%. **Conclusion:** The method is suitable for the determination of iodine in transgenic rapeseed.

[Key words] Iodine; Rapeseed; Gas chromatography; Ashing

目前我国转基因植物以它高产量抗虫害等优势被广泛地应用于饮食生活中,但其安全性一直是人们关注和研究的课题。转基因油菜籽中碘的含量是决定其能否代替非转基因油菜籽的条件之一。因为碘是人体必需的微量元素,当人体摄入碘不足时,机体因缺碘即可引起碘缺乏病(简称 IDD)。IDD 是由于自然环境碘缺乏造成机体碘营养不良所表现的一组有关联疾病的总称,因此转基因油菜籽中碘的测定尤显重要。使用食品中碘的测定方法如 GB-4513.23-2010(婴幼儿食品和乳品中碘的测定)^[1] 不能将碘从油菜籽中完全提取出来。完全引用海带中碘的测定方法^[2] 也不能达到很好的效果。我们通过大量的实验确定油菜籽经过严格温度下的干式灰化法,气相色谱电子捕获检测器测定。其线性、准确度实验、精密度实验都能达到很好的效果。

1 方法与材料

1.1 原理

油菜籽样品在氢氧化钾存在下经炭化、灰化,将有机碘及

无机碘转化成碘离子,再煮沸浸提与氢氧化钾生成碘化钾或碘酸钾,在酸性条件下经氧化还原反应生成单质碘,再与丁酮反应衍生成碘代丁酮,用气相色谱电子捕获检测器测定。

1.2 试剂与仪器

1.2.1 试剂 氢氧化钾(400 g/L);硫酸(1+1);硫酸(2.5 mol/L);硫代硫酸钠(5 g/L);重铬酸钾(0.5 g/L);丁酮(分析纯);环己烷(色谱纯);无水硫酸钠(经 500℃ 高温处理)。碘酸钾(99.8%);碘酸钾标准储备液:准确称取碘酸钾 0.1668 g 于 100 ml 容量瓶中加纯水到刻度,其碘的质量浓度为 0.9899 mg/ml(碘酸钾的分子量 214.00;碘的分子量 127);碘标准使用液:用纯水将 0.9899 mg/ml 稀释成 0.9899 μg/ml。

1.2.2 主要仪器 气相色谱仪具 ECD;可调电炉;高温炉;瓷坩埚(50 ml)等。

1.3 样品前处理

1.3.1 标准系列制备 准确吸取碘标准使用液(0.9899 μg/ml) 0.0, 0.20, 0.50, 1.0, 1.5, 2.0 (ml) 于 50 ml 比色管中加纯水到 10 ml 此标准系列浓度分别为 0.0198, 0.0495, 0.0990, 0.149, 0.198 (μg/ml) 分别加入硫酸(2.5 mol/L) 2 ml 待测。

1.3.2 油菜籽预处理 称取样品 2 g 左右于 50 ml 坩埚中,加 KOH(400 g/L) 1.5 ml 于可调电炉上小火(炉丝刚刚发红)炭化至无烟,再于高温炉中 600℃ 灰化 4 h,放冷加 10 ml 水煮沸 3 min,再用温水反复洗涤过滤至 50 ml 比色管中,其滤液加

基金项目 国家科技重大专项课题(十一五)(2008ZX08011-005)

作者简介 王敏荣(1961-),女,大专,主管技师,主要从事理化检验工作。

* 通讯联系人, E-mail: liuhongliang@cdetj.gov.cn

H_2SO_4 (1+1) 1 ml 酸化作为样品待测液。

1.3.3 标准系列管和样品管均分别加入 0.5 ml 硫代硫酸钠 (5 g/L) 振荡数次放置 2 min, 丁酮 0.5 ml, 加 4.0 ml 重铬酸钾 (0.5 g/L) 振荡 1 min, 放置 15 min。加环己烷 10.0 ml, 萃取 3 min, 放置分层, 用无水硫酸钠过滤到 10 ml 比色管中待测。

1.4 仪器条件

色谱柱, 长 2 m, 内径 3 mm, 固定相: 1.4% OV-17 + 1.6% OV-210 + 0.2% OV-225; 进样口温度 220℃; 检测器温度 220℃; 柱温 100℃; 高纯氮气流量为 50 ml/min。其它条件可随不同仪器选择最佳条件。

1.5 测定

用 1 μl 微量注射器每个样品进三针结果取平均值, 保留时间定性, 峰面积定量。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法的选择

2.1.1 参考 GB5413.23-2010 的方法进行样品前处理, 将约 2 克样品充分研磨成细粉末, 加纯水超声提取再加沉淀剂 (亚铁氢化钾和乙酸锌) 充分沉淀过滤, 用碘代丁酮衍生法, 气相色谱电子捕获检测器测定, 其结果非常不理想, 回收率不到 50%。

2.1.2 参考 SC/T3010-2001 (中华人民共和国水产行业标准中的海带碘含量测定) 中的样品前处理方法, 即将样品在电炉上炭化到无烟再移入高温炉 500-600, 40 min 灰化后降温到室温加水煮沸 5 min, 趁热过滤。色谱测定方法不变。其结果虽比 GB5413.23-2010 有所好转, 但回收率仍不理想, 也仅有 60%~70%。

2.1.3 在 SC/T3010-2001 样品前处理方法的基础上进行改进, 首先样品炭化前加入氢氧化钾 (400 g/L) 1 ml~2 ml 以将样品刚刚湿润为准, 其目的是为了将样品中有机碘或无机碘高温下分解的碘立即与氢氧化钾反应生成较稳定的碘酸钾或碘化钾, 延长灰化时间到 4 h, 如果炭化或灰化不完全不只是阻碍过滤, 而且影响回收率。同时还采取将灰化后的样品在碱性溶液中煮沸几分钟充分将碘化钾或碘酸钾浸提到溶液中, 过滤, 并用 40℃ 纯水洗涤样品灰。最后用碘代丁酮衍生法, 气相色谱电子捕获检测器测定。能达到较为理想的结果。

2.2 分析方法的选择

大部分干法灰化的样品均采用氧化还原滴定法, 或分光光度法测定^[3], 通过比较, 认为衍生气相色谱电子捕获法测定, 干扰少, 准确度高。结果可靠。

2.3 方法的线性

浓度在 0.0198~0.198 ($\mu\text{g}/\text{ml}$) 范围内线性良好, 其回归方程为 $Y = 12063541X - 1353$; 其相关系数 $r = 0.9994$ 。

2.4 方法的最低检测浓度

本实验采用连续做 6 次空白实验, 其峰面积的 3 倍标准差所对应的质量为 0.014 μg , 如果取样量为 2 g 其最低检测浓度为 0.0072 mg/kg。

2.5 精密度实验

本实验选择了高、中、低三种不同浓度的样品重复测六次

其结果计算相对标准偏差如表 1:

表 1 精密度实验结果

编号	6 次测定范围 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	S	RSD (%)
高	1.04 ~ 1.16	1.09	0.0440	4.04
中	0.224 ~ 0.250	0.238	0.00901	3.79
低	0.0845 ~ 0.0960	0.0900	0.00460	5.12

2.6 准确度实验

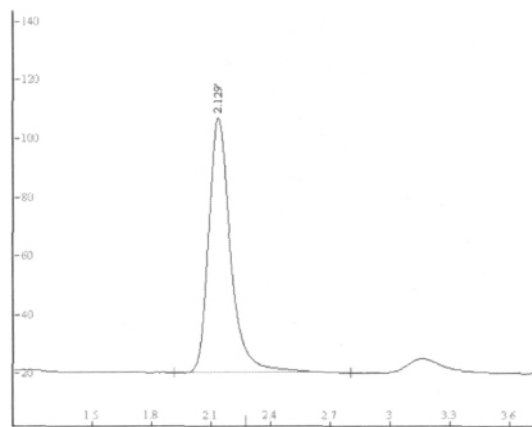
本实验选择了高、中、低三种不同浓度的样品加标回收实验其结果如表 2:

表 2 回收率

编号	本底 (μg)	加标量 (μg)	本底 + 标准	平均回收 (%)	n
高	1.90	0.990	2.85	96.0	3
中	0.552	0.495	1.04	98.6	3
低	0.173	0.198	0.353	91.4	3

2.7 样品测定

使用本方法我们进行了两种菜籽油样品测定其碘含量分别为 0.89 mg/kg, 0.62 mg/kg。



RT 2.129 碘代丁酮

图 1 油菜籽样品色谱图

3 小结

本文由于采用了碱性环境下干式灰化法处理转基因食品油菜籽样品, 能较完全的将样品中的不同形态的碘均转化成较稳定的碘化钾和碘酸钾, 样品处理完全干扰少, 使用气相色谱电子捕获检测器也优于其它方法。由上数据可见本方法准确可靠。

参考文献

- [1] GB-4513.23-2010. 婴幼儿食品和乳品中碘的测定 [S].
- [2] SC/T3010-2001. 中华人民共和国水产行业标准中的海带碘含量测定 [S].
- [3] WS 302-2008. 食品中碘的测定 砷铈催化分光光度法 [S].

(收稿日期: 2011-07-21)