

DBS52

贵 州 省 地 方 标 准

DBS52/ 069—2022

食品安全地方标准 油辣椒食品中环氧大豆 油的测定 液相色谱-串联质谱法

2022 - 11 - 15 发布

2023 - 05 - 14 实施

贵州省卫生健康委员会 发 布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 试验方法	2
8 结果计算和表述	3
9 精密度	4
10 其他	4
附录 A（规范性） 参考质谱条件	5
附录 B（规范性） 标准品多反应监测（MRM）色谱图	6

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由贵州省产品质量检验检测院提出。

本文件由贵州省卫生健康委员会归口。

本文件起草单位：贵州省产品质量检验检测院(国家酒类及加工食品质量监督检验中心)、贵州省分析测试研究院。

本文件主要起草人：张建、彭小东、李占彬、李红洲、陈大鹏、耿平兰、马义虔、张倩、张吉敏、肖超、杨燕红、曹天顺、王雪蓉、冯婷婷、田义霞、张英姿、董榕贵、杨昌彪。

食品安全地方标准 油辣椒食品中环氧大豆油的测定 液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了油辣椒食品中环氧大豆油的液相色谱-串联质谱测定方法。
本文件适用于油辣椒食品中环氧大豆油的测定。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样经二氯甲烷提取、反相色谱柱分离，用液相色谱-串联质谱仪测定，外标法定量。

5 试剂和材料

5.1 标准品和试剂

5.1.1 环氧大豆油（CAS 号：8013-07-8，纯度 $\geq 99.5\%$ ）。

5.1.2 二氯甲烷：色谱纯。

5.1.3 丙酮：色谱纯。

5.1.4 冰乙酸： $\geq 99.5\%$ 。

5.1.5 乙腈：色谱纯。

5.2 试剂配制

5.2.1 15 mmol/L 乙酸溶液：准确称取 0.9 g 乙酸至 1000 mL 的容量瓶中，用纯水定容至刻度，充分摇匀。

5.2.2 乙酸-乙腈溶液（50/850）：将 15 mmol/L 乙酸溶液和乙腈按 50 : 850 的体积比混合均匀。

5.3 标准溶液配制

5.3.1 标准储备液（5 g/L）：准确称取 0.5 g 环氧大豆油（精确至 0.0001 g）至 100 mL 容量瓶中，用二氯甲烷定容至刻度，充分摇匀。

5.3.2 标准工作液（500 $\mu\text{g/mL}$ ）：吸取上述标准储备液（5 g/L）1 mL 于 10 mL 的容量瓶中，加二

氯甲烷稀释定容至刻度，摇匀，得 500 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作液。

5.3.3 标准系列工作溶液：选用相应的不含环氧大豆油的油类基质，分别吸取 20 μL 、40 μL 、100 μL 、200 μL 、400 μL 、1000 μL 的标准工作液至 10 mL 的容量瓶中（容量瓶中已准确称取 2.00 g 的不含环氧大豆油的油类基质），用二氯甲烷定容至刻度，涡旋混匀，配制成浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 、2 $\mu\text{g/mL}$ 、5 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 、20 $\mu\text{g/mL}$ 、50 $\mu\text{g/mL}$ 标准系列工作溶液。在实际样品测定中，可根据样品浓度调整标准系列工作液的浓度范围。

5.4 材料

5.4.1 有机滤膜（孔径为 0.22 μm ）。

5.4.2 25 mL 或 50 mL 的具塞玻璃离心管。

注：除另有说明外，本方法所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定的一级水。

6 仪器和设备

6.1 液相色谱-串联质谱仪：配电喷雾离子源（ESI）。

6.2 分析天平：感量 0.0001 g 和 0.01 g。

6.3 离心机：不低于 3000 r/min。

6.4 振荡器。

6.5 涡旋混合器。

6.6 均质仪器。

7 试验方法

7.1 试样的制备

取油辣椒独立包装产品，置于不锈钢均质器中，粉碎混匀后，待称样处理。

7.2 样品前处理

准确称取样品 2 g（精确至 0.01 g）于具塞玻璃离心管中，加入 8 mL 二氯甲烷提取，涡旋振荡提取 5 min 后，于 3000 r/min 的离心机中离心 5 min，转移上清液至 10 mL 容量瓶中，用二氯甲烷定容至刻度，摇匀后，过有机滤膜上机。

7.3 仪器参考条件

7.3.1 液相参考色谱条件

液相参考色谱条件如下：

- 色谱柱：C18 色谱柱（2.1 mm $\times$ 100 mm，1.7 μm ）或采用相同效果色谱柱，柱温为 35 $^{\circ}\text{C}$ ；
- 流动相：A 为 50/850（V/V），15 mmol 乙酸/乙腈，B 为丙酮；具体洗脱程序见表 1，流速为 0.4 mL/min，进样量 5 μL 。

表1 流动相梯度洗脱程序

时间 (min)	A (%)	B (%)
0	95	5
3	95	5
11	90	10
14	90	10
15	12	88
25	12	88
26	95	5
30	95	5

7.3.2 质谱参考条件

质谱参考条件如下：

- a) 离子化模式：电喷雾电离正离子模式（ESI+）；
- b) 质谱扫描方式：多反应离子监测（MRM）；
- c) 其他参考质谱条件：见附录 A。

7.4 定性、定量测定

7.4.1 根据试样中被测物的含量，选取响应值适宜的标准工作液进行分析。对标准工作液、样液及空白试验溶液等体积参插进样测定。标准工作液和待测样液中环氧大豆油的响应值均应在仪器线性相应范围内。如果含量超过标准曲线范围，应稀释到合适的浓度后再进行分析。

7.4.2 在相同试验条件下，试样中被测物的色谱峰保留时间与标准工作液中的组分一致；且试样中定性离子的相对丰度与浓度相当的标准工作液的定性离子相对丰度相比，相对丰度（k）偏差不超过表 2 规定的范围，则可判断试样中存在该组分。

7.4.3 标准品色谱图参见附录 B。

表2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 (%)	$k > 50$	$50 \geq k > 20$	$20 \geq k > 10$	$k \leq 10$
允许的最大偏差 (%)	± 20	± 25	± 30	± 50

7.5 空白实验

取空白基质，除不添加试样外，均按上述测定步骤进行。

8 结果计算和表述

8.1 试样中环氧大豆油各组分的含量

试样中环氧大豆油各组分的含量按式（1）计算。

$$M_i = \frac{(C-C_0) \times V}{m \times d} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

M_i ——试样中环氧大豆油各组分的含量, 单位为毫克每千克 (mg/kg);

C ——从标准曲线求得待测溶液中环氧大豆油各组分的含量, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

C_0 ——从标准曲线求得空白溶液中环氧大豆油各组分的含量, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

V ——样液最终定容体积, 单位为毫升 (mL);

m ——样品质量, 单位克 (g);

d ——试样的稀释倍数。

注: 计算结果保留小数点后两位。

8.2 试样中环氧大豆油含量

试样中环氧大豆油含量按式 (2) 计算。

$$X = M_1 \times a + M_2 \times b + M_3 \times c + M_4 \times d + M_5 \times e \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X ——试样中环氧大豆油的含量, 单位为毫克每千克 (mg/kg);

M_1, M_2, M_3, M_4, M_5 ——为环氧大豆油标准品用来定量的5种组分, 各组分的分子量及占比见附录A;

a, b, c, d, e ——参考系数, $a=0.14, b=0.34, c=0.25, d=0.14, e=0.13$ 。

注: 计算结果保留小数点后两位。

9 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

10 其他

取样量为2 g时, 环氧大豆油5种组分的检出限均为5.0 mg/kg, 定量限均为15.0 mg/kg。

附 录 A
(规范性)
参考质谱条件

A.1 参考质谱条件

LC-MS/MS对环氧大豆油标准物质的信号强度进行检测，其主要由5种组分构成，各组分及含量占比见表A.1，本方法以这5种组分作为环氧大豆油的定量组分，参考质谱条件如表A.2。

表A.1 环氧大豆油 5 种主要组分及含量占比

组分	母离子 (m/z)	分子式	各组分占比 (%)
M ₁	1012	C ₅₇ H ₉₆ O ₁₃	14
M ₂	998	C ₅₇ H ₉₈ O ₁₂	34
M ₃	984	C ₅₇ H ₁₀₀ O ₁₁	25
M ₄	971	C ₅₇ H ₁₀₂ O ₁₀	14
M ₅	943	C ₅₇ H ₁₀₆ O ₈	13

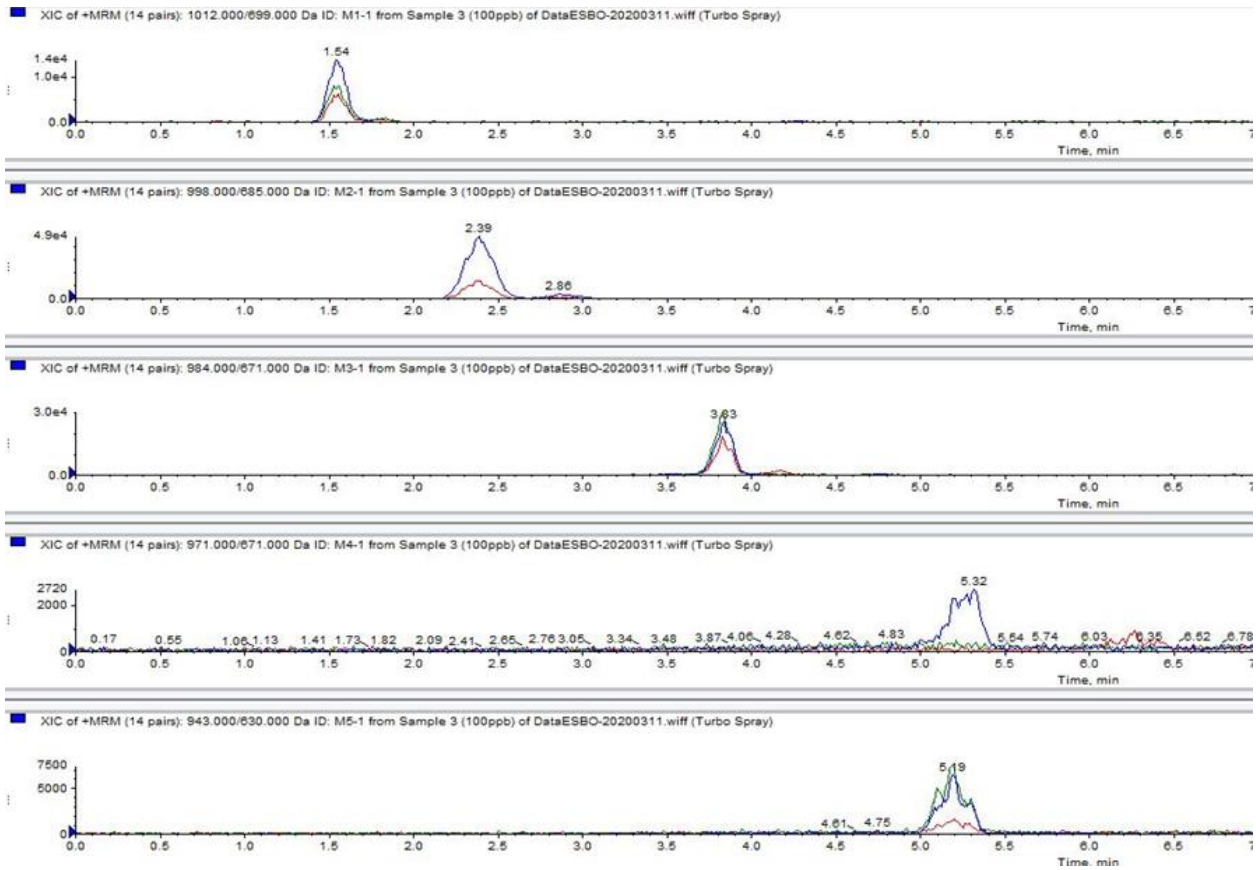
表A.2 环氧大豆油的定性离子对、定量离子对、碰撞气能量和去簇电压

目标化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (CE)	去簇电压 (DP)
M ₁	1012	699.0	71	100
		349.4	75	100
M ₂	998	685.0	71	100
		335.6	74	100
M ₃	984	671.0	71	100
		335.0	71	100
M ₄	971	671.0	69	100
		655.0	70	100
M ₅	943	630.0	66	100
		335.0	72	100

附 录 B
(规范性)
标准品多反应监测 (MRM) 色谱图

B.1 标准品多反应监测 (MRM) 色谱图

见图B. 1。



图B.1 标准品多反应监测 (MRM) 色谱图

