

图3 三种农药的NIR光谱

残留分析, 其中甲基异柳磷(硫逐磷酸胺酯)在 NIR 光区的特征吸收峰在波数 5240cm^{-1} 附件; 毒死蜱和辛硫磷(均属硫逐磷酸化合物), 在 NIR 区的特征吸收峰在波数 $5238\sim 5239\text{cm}^{-1}$ 之间, 同属有机磷类农药, 而在 NIR 区的表征上的差异, 主要是他们的分子结构上的差异造成的, 分别用这三种农药模拟喷施, 各处理 30 个样品, 研究结果表明在 $5237.6\sim 5239.5\text{cm}^{-1}$ 和 $5242.6\sim 5244.5\text{cm}^{-1}$ 之间都能观察到较强的特征吸收, 这就进一步说明了用 NIR 光谱法快速检测蔬菜中有机磷农药残留是可行的。

2.5 准确度与应用效果评价

为进一步检验 NIR 法的可行性, 用所建立的 NIR 数字模型进行实际应用效果的考察, 以常见蔬菜品种为检测对象, 并用 GC-MS 分析方法作为验证。分别从 2 个大型农批市场、4 个蔬菜生产基地和近 20 个大中型超市蔬菜部共随机取样 508 个, 结果表明, NIR 光谱法检出

79 个样品受有机磷农药污染, 而 GC-MS 方法检出 81 个样品受农药污染, 检出农药品种达 15 个, 其中有机磷农药占 98.8%, 两法相比, 其吻合率为 97.5%, 说明两者的结果非常接近, 同时还发现, 甲胺磷等剧毒有机磷农药污染的样品, 其 NIR 区的特征吸收峰多出现在 $5239.6\sim 5242.5\text{cm}^{-1}$ 范围内, 中低毒有机磷农药污染的样品, 其特征吸收峰略向两边偏移, 多在 $5239.5\sim 5237.6\text{cm}^{-1}$ 及 $5242.6\sim 5244.5\text{cm}^{-1}$ 之间。

3 结论

采用近红外光谱倍频区的特征信息, 结合差谱及导数处理, 可快速对叶菜中有机磷农药残留的污染与否进行鉴别。目前国内外有关蔬菜有机磷农药残留快速检测的新技术报道不多, 利用 NIR 快速无损检测农药残留更为鲜见, 该法具有方便、快捷、无损、准确等优点, 通过大量样品的实际检验, 具有很好的可靠性、准确性和实用性, 为农药残留的快速分析提供一种新的手段, 具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Agro-food, Forestry and Environments. "The 11th International Conference on Near Infrared Spectroscopy". 2003 Spain.
- [2] Pierre Billeen, et al. "Testing seeds protected with an insecticide by NIR." Proceeding of the 9th International Conference, 2000, 625-628.
- [3] B G Osborne, T Fearn. "Near Infrared Spectroscopy in food analysis". USA, 1986.

2-氨基-2-甲基丙醇化学改良气相色谱 —质谱法分析马齿苋脂肪酸

邹耀洪

(常郭理工学院化学系, 江苏 常熟 215500)

摘 要: 以 2-氨基-2-甲基丙醇为脂肪酸的化学改良试剂, 建立了分析苣荬菜脂肪酸的化学改良气相色谱 ET 质谱法, 通过将脂肪酸羧基修改为含氮杂环抑制了脂肪链中碳碳双键在 ET 源中的移位, 并使质谱呈现显示双键位置的规范信息。解析脂肪酸 2-氨基-2-甲基丙醇衍生物的 EI 质谱图, 确定了马齿苋脂肪酸中碳碳双键位置。鉴定出马齿苋 10 种脂肪酸, 由 $\text{C}_{16}\sim\text{C}_{22}$ 脂肪酸组成, 多不饱和脂肪酸总相对含量为 70.64%, 其中 9, 12, 15-十八碳三烯酸

收稿日期: 2003-09-15

作者简介: 邹耀洪(1948-), 男, 教授, 研究方向为天然产物活性成分有机仪器分析。

(亚麻酸)相对含量达 50.08%, 还检出了在植物中极为罕见的 5, 8, 11, 14, 17- 二十碳五烯酸(EPA)和 4, 7, 10, 13, 16, 19- 二十二碳六烯酸(DHA)。

关键词: 气相色谱-质谱; 马齿苋; 脂肪酸; 化学改良; 2-氨基-2-甲基丙醇

Analysis of Fatty Acids from Purslane by Gas Chromatography-Mass Spectrometry with 2-amino-2-methylpropanol Chemical Modifying

ZOU Yao-hong

(Department of Chemistry, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

Abstract: A gas Chromatography-electron impact mass spectrometric method was developed for analyzing the composition of the fatty acids from purslane 2-amino-2-methylpropanol was used as chemical modifying reagent to the fatty acids. Modifying carboxyl group into nitrogen-containing heterocycle effectively suppressed the migration of double bonds in the fatty acid chain under the electron impact source and led to regular informative mass spectra regarding the position of the olefinic bonds in the chain. The position of double bonds of the fatty acids from purslane was located by analyzing electron impact mass spectra of 2-amino-2-methylpropanol derivatives of the fatty acids. 10 fatty acids were identified according to the analysis of GC-EIMS. Purslane consisted of the fatty acids of $C_{16}\sim C_{22}$ and 70.64% of them were polyunsaturated fatty acids. The main component of the polyunsaturated fatty acids was 9,12,15-linolenic acid whose relative content was 50.08. Besides, 5,8,11,14,17-eicosapentaenoic acid(EPA) and 4,7,10,13,16,19-docosahexenoic acid(DHA) which existed rarely in other plants were identified.

Key words: gas chromatography-electron impact mass spectrometry; Purslane; fatty acids; chemical modification; 2-amino-2-methylpropanol

中图分类号: TS201.2*2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2004)05-0154-05

马齿苋(*Portulaca Oleracea*)又名马苋菜, 为一年生肉质草本植物, 可食用也可药用, 其生长很快而且耐旱, 在全世界半干旱的空旷地区都能生长^[1], 资源十分丰富, 马齿苋富含多不饱和脂肪酸、蛋白质、维生素和矿物质, 被称谓“野生绿色保健蔬菜珍品”^[2]。马齿苋目前仅用于制作保健食品, 潜在开发价值尚未到充分重视, 其深度研究也有待于进一步展开, 如马齿苋最具特色的功能因子, 多不饱和脂肪酸的研究, 虽有个别马齿苋脂肪酸甲酯的 GC-EIMS 分析的报道, 但因脂肪酸甲酯在电子轰击影响下, 其碳碳双键位置可以变动^[3], 故通常的 GC-EIMS 分析不能对不饱和脂肪酸中的碳碳双键进行正确的定位, 从而影响到马齿苋不饱和脂肪酸的生理功能与其精细结构间关系的深入研究。

测定烯酸中双键位置常用氧化断链法, 但只适用于单不饱和脂肪酸^[4]。2-氨基-2-甲基丙醇有一个含氮原子的氨基和一个邻位的羧基, 用它对脂肪酸进行化学改良, 可将脂肪酸羧基修改为含氮杂环, 使其具有较低的电离能, 在 EI 源中电荷相对固定在氮原子上, 从而避免烯基中碳碳双键的移动。本文报道了以 2-氨基-2-

甲基丙醇为脂肪酸的化学改良试剂, 用 GC-EIMS 分析了马齿苋脂肪酸, 给出了马齿苋脂肪酸 2-氨基-2-甲基丙醇化学改良产物的 EI 质谱图, 讨论了解析 EI 质谱以确定碳碳双键位置的规则, 用该法分析鉴定马齿苋脂肪酸未见文献报道, 本文成果对马齿苋的深度开发利用具有重要价值, 而且对分析脂肪酸的精细结构具有理论意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

2010 型气相色谱-质谱联用仪 日本岛津; Soxhlet 抽提器; 具塞试管; 恒温水浴。2-氨基-2-甲基丙醇 美国 Aldrich 化学公司; 所用试剂皆为分析纯。

1.2 马齿苋脂肪酸的提取和化学改良

取 20g 真空烘干并经研磨的新鲜马齿苋叶和茎的粉置于滤纸包中, 放入 Soxhlet 抽提器用石油醚(30~60℃)抽提 3h, 提取液真空浓缩至近干, 再用氮气吹干得脂肪, 取 200mg 脂肪于具塞管中, 加入 4ml 2mol/L KOH 的乙醇溶液, 充满氮气后旋紧试管塞, 在 80℃ 水浴中反应 1h, 冷至室温后滴加 2mol/L 盐酸至 pH2, 用医用

注射器吸掉水层, 再边用蒸馏水洗涤边吸掉水层至 pH7。加入 1g 2-氨基-2-甲基丙醇, 充满氮气后旋紧试管塞, 在 170℃ 液态石蜡浴中反应 1h, 冷却后水洗去杂, 加入 3ml CHCl_3 , 振摇 1min, 再加入 5ml 蒸馏水, 放置分层后取下层 CHCl_3 液于 10ml 具塞试管中, 加入少许无水硫酸钠, 充氮气保存于冰箱中并及时供 GC-MS 进样。

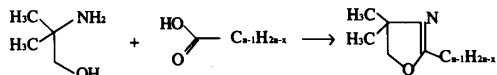
1.3 气相色谱-质谱条件

石英毛细管色谱柱 FFAP 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm ; 载气为高纯氮气, 流速 1ml/min; 分流比 1:50; 进样量 1 μl , 进样口温度 280℃。柱初温 160℃, 保持 2min, 以 5℃/min 速率升温至 220℃并保持 20min; GC-MS 接口温度 230℃, EI 离子源; 离子源温度 200℃; 电子能量 70eV; 发射电流 0.25mA; 电子倍增器电压 2.2kV; 扫描范围 m/z : 100~400。

2 结果与讨论

2.1 马齿苋脂肪酸 2-氨基-2-甲基丙醇衍生物 EI 质谱解析

马齿苋粉抽提 3h 所得脂肪占马齿苋粉干重 1.56%, 脂肪皂化得到的脂肪酸用 2-氨基-2-甲基丙醇进行化学改良, 生成具有含氮杂环的脂肪酸衍生物 2-烯(烷)-4,4-二甲基噻唑。



脂肪酸衍生物中的含氮杂环具有较低的电离能, 使在 EI 源中给出电荷定域在含氮环的氮原子上而不是双键位置上的离子, 通过连续的自由基引发 C-C 均裂反应产生系列碎片离子, 避免了脂肪链中碳碳双键的迁移, 并

产生易辨认的显示双键位置信息的质谱。马齿苋脂肪酸 2-氨基-2-甲基丙醇衍生物的 GC-MS 总离子流图见图 1。

从总离子流图可见, 马齿苋脂肪酸经气相色谱分离为 10 个峰, 各峰对应的质谱图很有规律(图 2), 有以下

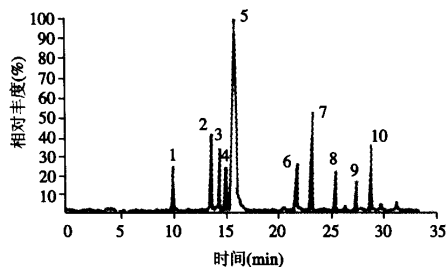
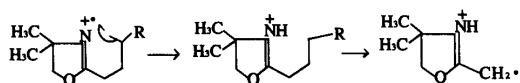


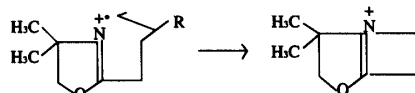
图1 马齿苋脂肪酸 2-氨基-2-甲基丙醇衍生物的总离子流图

五类离子峰。

(1) 基峰: m/z 113, 由 2-烯(烷)-4,4-二甲基噻唑重排产生。



(2) 第二大峰 m/z 126, 由 2-烯(烷)-4,4-二甲基噻唑通过环化反应生成。



(3) m/z 间距相差 15 的与分子离子峰相邻的碎片离子峰, 相当于丢失的甲基- CH_3 。

(4) m/z 间距相差 14 的碎片离子峰, 相当于丢失亚甲基- CH_2 。

(5) m/z 间距相差 12 的碎片离子峰, 相当于丢失 C

表1 马齿苋脂肪酸 2-氨基-2-甲基丙醇衍生物 GC-EIMS 解析结果及其相对含量

峰号	脂肪酸	保留时间(min)	分子量(衍生物)	相对含量(%)
1	十六碳酸	10.49	309	3.96
2	十六碳酸	13.92	337	7.78
3	9-十六碳烯酸	14.78	335	6.14
4	9, 12-十八碳二烯酸	15.47	333	3.91
5	9,12,15-十八碳三烯酸	16.21	331	50.08
6	11-二十碳烯酸	22.05	363	4.33
7	5, 8, 11, 14, 17-二十碳五烯酸	23.51	355	9.84
8	二十二碳酸	25.72	393	3.55
9	13-二十二碳烯酸	27.80	391	2.37
10	4,7,10,13,16,19-二十二碳六烯酸	29.19	381	6.81

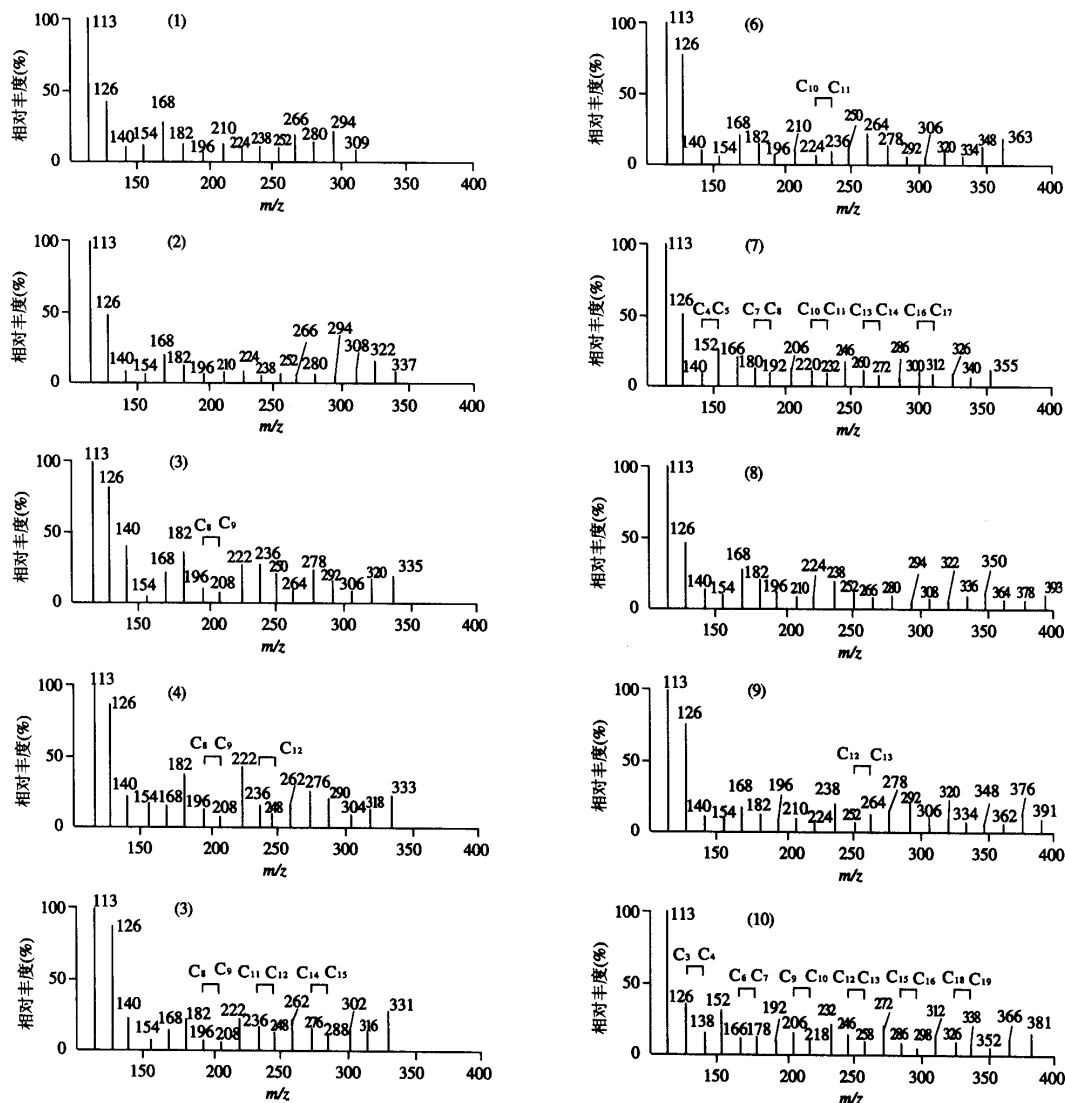


图2 马齿苋脂肪酸2-氨基-2-甲基丙醇衍生物的质谱图

原子。即包含 $n-1$ 和 n 碳原子的碎片离子峰的 m/z 间距为 12 时, 则碳碳双键位于 C_n 和 C_{n+1} 之间。可以认为 C_n 与 C_{n+1} 间的双键断裂前, C_n 上的一个 H 原子转移到 C_{n+1} 上, 碳碳双键断裂时则丢失亚甲基 $-CH_2-$, 但再脱掉 C_n 时只丢失 1 个 C 原子, 所以包含 $n-1$ 和 n 碳原子的碎片离子峰的 m/z 间距为 12。

图 2(10)为二十二碳六烯酸 2-氨基-2-甲基丙醇衍生物的 EI 质谱图。 m/z 113、126 分别为基峰和第二大峰; 分子离子峰 m/z 381(C_{22})和相邻碎片离子峰 m/z 336(C_{21})质量间

距为 15, 则为丢失甲基 $-CH_3$; 相邻碎片离子峰 m/z 366(C_{21})和 352(C_{20}), 352(C_{20})和 338(C_{19}), 326(C_{18})和 312(C_{17}), 312(C_{17})和 298(C_{16}), 286(C_{15})和 272(C_{14}), 272(C_{14})和 258(C_{13}), 246(C_{12})和 232(C_{11}), 232(C_{11})和 218(C_{10}), 206(C_9)和 192(C_8), 192(C_8)和 178(C_7), 166(C_6)和 152(C_5), 152(C_5)和 138(C_4)的质量间距均为 14, 则为丢失亚甲基 $-CH_2-$; 126(C_3)和 138(C_4), 166(C_6)和 178(C_7), 206(C_9)和 218(C_{10}), 246(C_{12})和 258(C_{13}), 286(C_{15})和 298(C_{16}), 326(C_{18})和 338(C_{19})的质量间距均为 12, 则表明 C_4 和 C_5 , C_7 和 C_8 , C_{10} 和

C₁₁, C₁₃ 和 C₁₄, C₁₆ 和 C₁₇, C₁₉ 和 C₂₀ 间各有 1 个碳碳双键, 故(10)为 4, 7, 10, 13, 16, 19- 二十二碳六烯酸。

2.2 马齿苋脂肪酸 GC-EIMS 分析鉴定结果

由总离子流图上的 10 个组分峰相应的质谱数据及上述碳碳双键定位规则进行人工解析, 结果见表 1, 各脂肪酸相对含量为峰面积归一化所得, 鉴定组分占总组分相对含量的 98.77%。

分析结果表明马齿苋脂肪酸由 C₁₆~C₂₂ 脂肪酸组成, 多不饱和脂肪酸总相对含量为 70.64%, 主要为 9, 12, 15- 十八碳三烯酸(50.08%)、5, 8, 11, 14, 17- 二十碳五烯酸(9.84%)和 4,7,10,13,16,19- 二十二碳六烯酸(6.18%), 9, 12, 15- 十八碳三烯酸(亚麻酸)在调节人体各种基本生理活动中起重要作用, 但在绝大多数绿色植物中含量很少^[1], 而马齿苋却是例外的植物, 富含亚麻酸(相对含量 50.08%), 故是一种不可多得的亚麻酸天然植物资源。另外 5, 8, 11, 14, 17- 二十碳五烯

酸(5, 8, 11, 14, 17-Eicosapentaenoic acid, EPA)和 4,7,10,13,16,19- 二十二碳六烯酸(4,7,10,13,16,19-Docosahenoic acid, DHA)是极具生理活性的多不饱和脂肪酸, 一般只存在于直接或间接以海洋生物为食物的动物体内^[1], 而在马齿苋中也有相当含量的 EPA(相对含量 9.84%)和 DHA(相对含量 6.18%)可见马齿苋极具深度开发利用价值。

参考文献:

- [1] 卡罗琳·M·庞德. 生命与脂肪[M]. 俞宝发, 等, 译. 上海: 复旦大学出版社, 2001. 91, 101.
- [2] 翟玮玮, 顾立众. 马齿苋功能因子及保健食品的开发[J]. 食品科技, 2003, 21(2): 20-21.
- [3] 孟令芝, 何永炳. 有机波谱分析[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1996. 204-205.
- [4] 李京民. 植物油脂中脂肪酸的分离与鉴定方法[J]. 中国油脂, 1994, 19(2): 32-37.

锌还原锡(IV)磷钼蓝光度法测定锡

桑宏庆¹, 黄玉全¹, 张虎²

(1. 安徽技术师范学院, 安徽 凤阳 233100; 2. 安徽阜阳美路食品公司, 安徽 阜阳 236000)

摘要: 提出了一种测定食品中锡含量的新方法。方法基于锌可还原 Sn⁴⁺ 为 Sn²⁺, 而 Sn²⁺ 可与磷钼酸铵反应生成磷钼蓝, 锡在 0~20 μg/ml 内符合比尔定律。检测限和回收率分别可以达到 0.001 μg/ml 和 96.9%~102.06%。

关键词: 锡; 锌; 磷钼蓝; 光度法

Determination of Tin with Phosphomolybdate Blue Spectrophotometry by Tin (IV)—Reduced Zinc

SANG Hong-qing¹, HUANG Yu-quan¹, ZHANG Hu²

(1. Anhui Normal College of Technology, Fengyang 233100, China;

2. Anhui Fuyang Meilu Food Industrial Co., Ltd, Fuyang 23600, China)

Abstract A new method is presented for the determination of tin in food. The method is based on that zinc can be reduced to Sn⁴⁺ to Sn²⁺. The reaction of Sn²⁺ with phosphomolybdate ammonium formed blue substance on certain conditions. Beer's law was obeyed in the range of 0~20g/ml for tin. The detection limit was 0.001g/ml, and the recovery was 96.9%~102.06%.

Key words: tin; zinc; phosphomolybdate blue; spectrophotometry

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2004)05-0158-03

收稿日期: 2003-09-01

作者简介: 桑宏庆(1971-), 男, 讲师, 主要从事食品分析与检验的教学和研究。