

使用 Agilent 8890 GC 和 7000D 三重四极杆质谱系统评估芝麻中的环氧乙烷和 2-氯乙醇

作者

Praveen Arya, Vivek Dhyani
和 Samir Vyas 博士
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报展示了使用 Agilent 8890 GC 与 Agilent 7000D GC/MS 三重四极杆质谱仪的联用系统检测并定量芝麻样品中的环氧乙烷和 2-氯乙醇。该方法为食品行业的常规分析（无论是涉及芝麻样品的生产、加工、储存或商业检测，还是出于学术目的）提供了高度可靠的结果。在样品前处理阶段，将样品中残留的环氧乙烷转化为 2-氯乙醇，然后用乙酸乙酯进行液-液萃取 (LLE)，然后在净化后进样至 GC/TQ 进行分析。基质中的定量限 (LOQ) 为 10 ppb。

在油料种子和香料储存期间常使用环氧乙烷进行灭菌。这些食品中可能残留有环氧乙烷及其衍生物 2-氯乙醇（由储存期间发生的化学反应产生）^[1]。2-氯乙醇可以作为一种标记物来验证是否使用环氧乙烷进行熏蒸消毒。使用简单的 GC/TQ 分析方法可以评估芝麻中的 2-氯乙醇。通过使用换算因子，还可以利用这种评估方法估算样品中最初存在的实际环氧乙烷含量。

本研究中所用的方法采用 8890 GC 与 7000D 三重四极杆质谱的联用系统（LOQ 为 10 ng/g，符合欧盟规定的 50 ng/g MRL）来检测样品中的 2-氯乙醇，2-氯乙醇可作为一种标记物，用于确认芝麻熏蒸过程中是否使用环氧乙烷^[2]。

实验部分

所需化学品

- 0.1 N 硫酸（0.981 g 硫酸溶解于 100 mL 水）
- 饱和氯化钠水溶液
- 水 (Millipore, Milli-Q)
- 乙酸乙酯（HPLC 级）
- Agilent QuEChERS 分散式净化试剂盒（部件号 5982-0028）
- 环氧乙烷参比标样（Sigma-Aldrich，部件号 CRM48891）
- 2-氯乙醇参比标样（Merck，部件号 8.00945.0100）

所需仪器

本研究使用了配备 MMI 进样口和柱后反吹选件的 Agilent 8890 GC 与 7000D 三重四极杆质谱的联用系统、一台超声水浴、一台普通水浴、一台低温离心机、一台台式离心机和一台涡旋振荡仪。流程如下：

1. 称取 2 g 样品置于 50 mL 离心管中
2. 加入 2 mL 水、2 mL 0.1 N H₂SO₄ 和 1 mL 饱和氯化钠溶液
3. 超声处理 20 min
4. 将样品在 50 °C 水浴中静置 1 h
5. 涡旋混合，等待样品达到室温
6. 加入 5 mL 乙酸乙酯，涡旋混合 10 min
7. 在 5 °C 下以 8000 rpm 的转速离心 5 min
8. 取 1 mL 上清液，将其加入 QuEChERS 分散式净化管（通用型）（部件号 5982-0028）
9. 振荡，以 5000 rpm 的转速离心 5 min
10. 将上清液收集至样品瓶中，然后进样至 GC/MS/MS

表 1. 气相色谱方法

气相色谱条件	
色谱柱	Agilent VF-624 ms, 60 m × 0.25 mm, 1.4 μm（部件号 CP9103）
进样口	安捷伦多模式进样口 5190-2293，不分流衬管 进样量：2 μL
进样模式	脉冲不分流， 25 psi 持续 0.8 min， 1.25 min 时吹扫流速为 40 mL/min
进样口温度	250 °C
柱温箱	60 °C 保持 2 min， 以 10 °C/min 升至 150 °C， 以 40 °C/min 升至 250 °C， 保持 20 min
载气	纯度为 99.9995% 的氮气，流速为 1.0 mL/min，恒流模式

表 2. 质谱方法和质谱条件

MSD 条件	
四极杆温度	150 °C
离子源温度	El 280 °C
传输线温度	250 °C
2-氯乙醇的 MRM 离子对	82 → 31 (CE: 5) 80 → 43 (CE: 5) 80 → 31 (CE: 5)
EMV 模式	增益因子：10
各离子对的驻留时间	75
溶剂延迟	9.5

结果与讨论

使用上述方法，芝麻样品中的 2-氯乙醇 LOQ 估算值为 10 ng/g，因为在此浓度下，能够轻松区分目标峰与基线以及目标峰与基质信号，信噪比 > 2.9。图 1 显示了加标浓度为 LOQ 时的定量离子和定性离子 EICs。该定量限能够满足客户的要求，并且符合欧盟规定的 50 ng/g MRL 的法规要求。图 2 比较了 10 ppb 和 50 ppb 基质标样的信噪比。

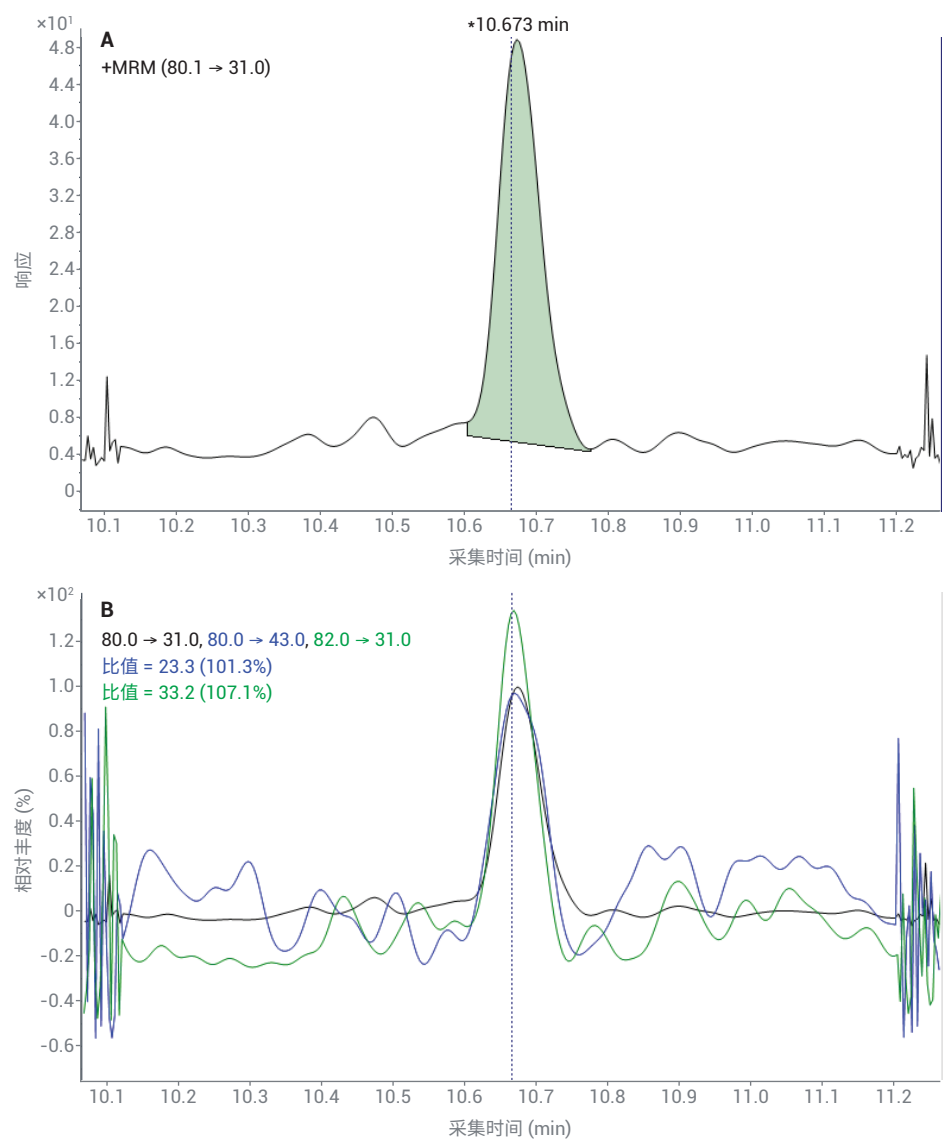


图 1. 10 ng/g 加标浓度下 2-氯乙醇的一个定量离子峰和两个定性离子峰

校准和线性

使用 5–200 ng/g 浓度范围内的响应（峰面积）绘制了预加标基质标样线性曲线（图 4）。采用六点校准：5、10、20、50、100 和 200 ng/g。观察到了良好的线性， $R^2 > 0.998$ 。

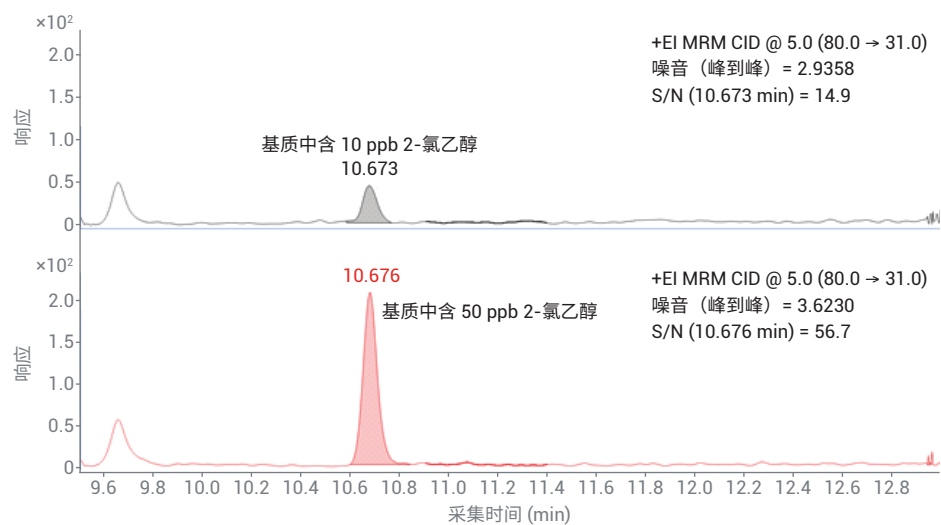


图 2. 2-氯乙醇的灵敏度: 10 ng/g 和 50 ng/g 加标浓度下的 MRM 色谱图

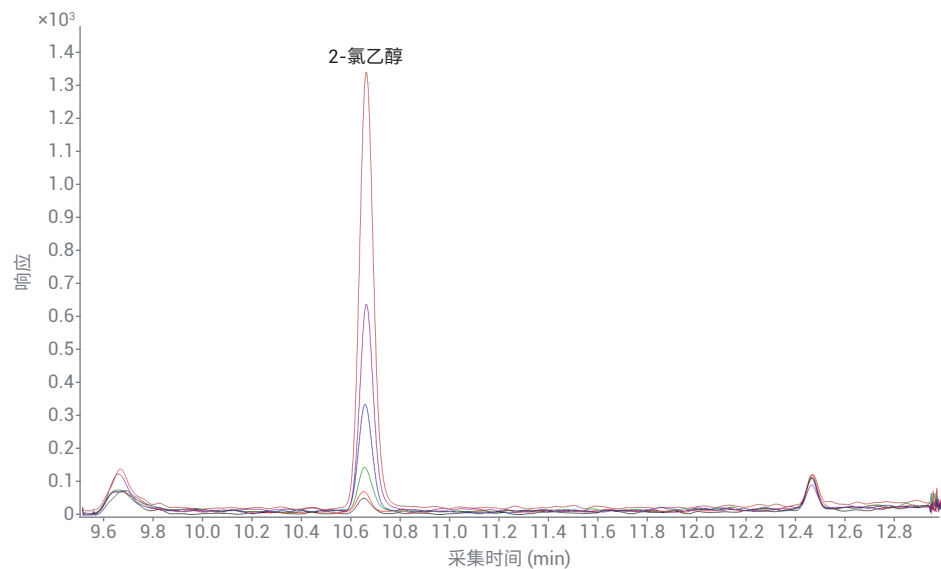


图 3. 基质中含不同浓度 2-氯乙醇（5 ppb 至 200 ppb）时的 TIC MRM 叠加色谱图

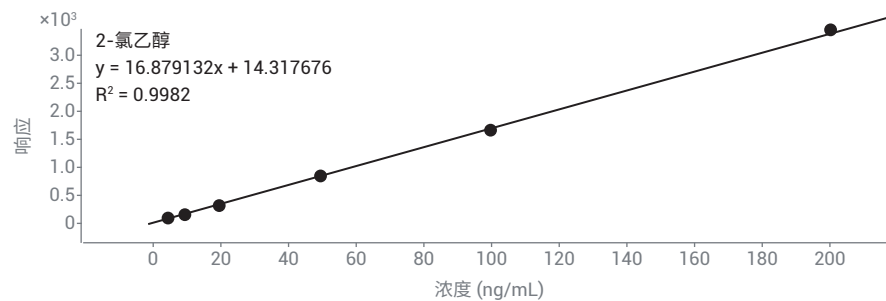


图 4. 2-氯乙醇基质匹配标准溶液的校准曲线

重现性

对含有 50 ppb 2-氯乙醇的基质标样进行进样，验证了洗脱的重现性。根据 50 ppb 基质标样六次重复进样计算出的 2-氯乙醇峰面积的相对标准偏差为 1.73%，如表 3 所示。

芝麻样品定量检测

对所讨论的方法进行扩展，以检测芝麻样品。芝麻样品购于当地市场，用于分析和回收率研究。

回收率研究

如表 4 所示，芝麻空白基质中没有发现对应于 2-氯乙醇的峰。采用 10 ppb、50 ppb 的 2-氯乙醇加标浓度以及 10 ppb 的环氧乙烷加标浓度，计算了实际芝麻样品中 2-氯乙醇和环氧乙烷的回收率。

如下所述进行了三组加标研究：

- 1. 2-氯乙醇以 10 ppb 的浓度水平加标到芝麻样品中
- 2. 2-氯乙醇以 50 ppb 的浓度水平加标到芝麻样品中
- 3. 环氧乙烷以 10 ppb 的浓度水平加标到芝麻样品中。这一组用于考察本方法评估样品中环氧乙烷含量的适用性。（对于环氧乙烷加标样品，乘以 0.55 的换算因子来计算结果）^[2]。回收率百分比结果如表 5 所示

表 3. 50 ppb 基质匹配标准溶液中 2-氯乙醇的 %RSD (CV)

第一次进样的峰面积	第二次进样的峰面积	第三次进样的峰面积	第四次进样的峰面积	第五次进样的峰面积	第六次进样的峰面积	%RSD
821	804	811	829	842	810	1.73

表 4. 校准 (5–200 ppb)、加标回收率 (10 ppb 和 50 ppb) 和重现性实验 (50 ppb) 定量结果汇总

样品名称	化合物	样品类型	保留时间	响应	最终浓度 (ng/g)
Matrix Blank_sesame seed	2-氯乙醇	样品			ND
Matrix calibration-1_5 ppb	2-氯乙醇	校准	10.646	115	5.97
Matrix calibration-2_10 ppb	2-氯乙醇	校准	10.650	165	8.9
Matrix calibration-3_20 ppb	2-氯乙醇	校准	10.654	324	18.32
Matrix calibration-4_50 ppb	2-氯乙醇	校准	10.654	856	49.85
Matrix calibration-5_100 ppb	2-氯乙醇	校准	10.657	1,676	98.46
Matrix calibration-6_200 ppb	2-氯乙醇	校准	10.657	3,449	203.5
Sesame_ECH SPK_10 ppb	2-氯乙醇	样品	10.673	184	10.08
Sesame_ECH SPK_50 ppb	2-氯乙醇	样品	10.676	859	50.04
Sesame_ETO SPK_10 ppb	2-氯乙醇	样品	10.673	267	8.23
50 ppb spk replicate-1	2-氯乙醇	样品	10.699	821	47.8
50 ppb spk replicate-2	2-氯乙醇	样品	10.707	804	46.79
50 ppb spk replicate-3	2-氯乙醇	样品	10.714	811	47.2
50 ppb spk replicate-4	2-氯乙醇	样品	10.718	829	48.29
50 ppb spk replicate-5	2-氯乙醇	样品	10.737	842	49.05
50 ppb spk replicate-6	2-氯乙醇	样品	10.733	810	47.14

表 5. 芝麻样品中的回收率

化合物名称	加标浓度 (ng/g)	实测浓度 (ng/g)	最终浓度 (ng/g)	回收率 (%)
2-氯乙醇	10	10.078	10.078	100.8
	50	50.036	50.036	100.1
环氧乙烷	10	14.96	8.228	82.3

结论

本研究开发了一种用于分析芝麻中环氧乙烷和 2-氯乙醇的准确、稳定的分析方法。样品前处理方法操作简单、耗时更短。本方法的 LOQ 为 10 ng/g。加标样品六次重复进样得到了可重现的结果。在芝麻样品中加标 10 ng/g 的环氧乙烷和 2-氯乙醇，得到了令人满意的回收率。因此，本研究中展示的方法能够在当前的法规限值下，用于对经环氧乙烷熏蒸的芝麻样品进行常规分析。

参考文献

1. Tateo, F.; Benoni, M. Determination of Ethylene Chlorohydrin as Marker of Spices Fumigation with Ethylene Oxide. *JFCA* **2006**, 19, 83–87
2. Procedure for Control of Contamination of Salmonella, Residues of Pesticides Including Ethylene Oxide (EO) in Sesame Seeds for Export to EU Countries. Indian Oil Seeds and Produce Export Promotion Council.
http://www.iopepc.org/misc/2020/Procedure_1.pdf

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

44419.2179050926

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2021
2021 年 8 月 11 日，中国出版
5994-3805ZHCN