

红薯粉条中非法添加物石蜡指标性成分的检测方法研究

吴泽君, 谢佳琦, 郭世明, 雷德卿
(株洲市食品药品检验所, 湖南株洲 412000)

摘要: 建立了气相色谱法(GC)及气相色谱质谱法(GC-MS)测定红薯粉条中非法添加物石蜡指标性成分正二十二烷和正二十八烷的方法。样品经湿法消解,石油醚(30~60℃)萃取,旋转蒸发至干,正己烷定容后进样GC及GC-MS分析。GC法正二十二烷回收率为80.7%~82.5%,相对标准偏差为8.2%~9.9%,检出限为2.4 mg/kg,定量限为3.8 mg/kg;正二十八烷回收率为83.4%~86.2%,相对标准偏差为7.8%~9.3%,检出限为1.8 mg/kg,定量限为3.3 mg/kg;GC-MS法正二十二烷回收率为81.1%~84.5%,相对标准偏差为7.2%~9.8%,检出限为0.1 mg/kg,定量限为0.2 mg/kg;正二十八烷回收率为80.0%~86.7%,相对标准偏差为6.5%~9.2%,检出限为0.05 mg/kg,定量限为0.07 mg/kg。GC-MS较GC专属性强,灵敏度高,定量准确,能满足于红薯粉条中非法添加的石蜡的检测。
关键词: 石蜡, 红薯粉条, 气相色谱, 气相色谱质谱仪

Study on determination of paraffin's index components illegally added into sweet potato vermicelli

WU Ze-jun, XIE Jia-qi, GUO Shi-ming, LEI De-qing

(Zhuzhou Institute for Food and Drug control, Zhuzhou 412000, China)

Abstract: Two methods, gas chromatography(GC) and gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS) were proposed for the determination of n-Docosane and n-Octacosane, which were the index components of paraffin illegally added into sweet potato vermicelli. After wet digestion, extracted with petroleum ether (b.p 30~60℃), the samples were drying with rotary evaporation. Subsequently, the analytes were analyzed by GC and GC-MS after dissolved with n-hexane. The recoveries of n-Docosane and n-Octacosane in GC method were 80.7%~82.5% and 83.4%~86.2%, respectively, with the relative standard deviations 8.2%~9.9% and 7.8%~9.3%, while those of GC-MS method were 81.1%~84.5% and 80.0%~86.7%, and the relative standard deviations were 7.2%~9.8% and 6.5%~9.2%, respectively. The limit of detection(LOD) and the limit of quantitation(LOQ) about n-Docosane were 2.4 mg/kg and 3.8 mg/kg separately in GC, while those of n-Octacosane were 1.8 mg/kg and 3.3 mg/kg. In GC-MS, the LOD and LOQ of n-Docosane were 0.1 mg/kg and 0.2 mg/kg, while those of n-Octacosane were 0.05 mg/kg and 0.07 mg/kg separately. Compared with GC, GC-MS had a better performance about specificity, sensitivity and quantification, and this method was suitable for the detection of paraffin added illegally in sweet potato vermicelli.

Key words: paraffin; sweet potato vermicelli; gas chromatography; gas chromatography-mass spectrometry

中图分类号: TS207.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2017)03-0290-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2017.03.047

石蜡是从石油、页岩油中加工提取出来的一种烃类混合物,其中含有重金属、苯、甲苯、苯并芘等^[1]。石蜡分为食品级和工业级。人过多服用石蜡会降低免疫功能,严重危害健康。如果把纯度不高的工业级石蜡添加到食品中,其所含的多环芳烃和稠环芳烃可引发消化不良、局部疼痛以及肝系统病变等多种疾病,对人体健康危害更为严重。因此,GB2760-2014规定石蜡只能在糖果、焙烤食品加工工艺中作

为加工助剂脱模剂使用。为了改善红薯粉条感官性能,增加韧性和光泽,一些不良企业在加工过程中肆意非法添加石蜡,甚至工业石蜡,因此,建立准确可靠的检测方法势在必行。

目前,食品中石蜡的检测方法,国家标准中有采用气相色谱法检测涂渍油脂或石蜡大米以及气相色谱质谱法检测蜂蜡中石蜡^[2-3],有研究采用傅里叶变换红外光谱方法测定火锅牛油中的石蜡^[4],还有报道

收稿日期: 2016-08-01

作者简介: 吴泽君(1966-)男,本科,主任药师,研究方向:药品、食品及食品相关产品分析技术,E-mail: zhuzhouwuzejun@163.com。

基金项目: 湖南省食品药品监督管理局食品药品安全科技项目(湘食药科 R201523)。

使用液相色谱法、薄层色谱法等方法检测石蜡^[5-11]。因石蜡为烃类混合物,不同型号的石蜡其烃类成分组成也不相同,食品级石蜡国家标准 GB7189-2010 中不同牌号的石蜡熔点、含油量、稠环芳烃等质量指标也不相同^[1]。因此,上述方法尚未完全解决食品中非法添加石蜡准确定量问题。石蜡的直链烃成分主要为正 22 烷~31 烷,本文选择正二十二烷、正二十八烷作为石蜡指标性成分,从提取方法、色谱条件等方面进行考察,采用 GC 及 GC-MS 对红薯粉条中非法添加的石蜡进行了定性定量分析,建立了准确可靠的检测方法,解决了红薯粉条中非法添加石蜡的准确定量问题。该技术的应用对进一步加强红薯粉条的质量监控,打击食品非法添加行为具有非常重要的意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

红薯粉样 超市及市场购买,空白粉样为自家制;正二十二烷及正二十八烷标准品 纯度为 99.5% 购自 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司;石油醚(30~60 °C)及正己烷 均为色谱纯,天津科密欧化学试剂有限公司;实验用水 均为超纯水。

GC-2010plus 气相色谱仪(FID 检测器) 日本岛津公司;Agilent 7890A/5975C 气相色谱质谱联用仪 美国安捷伦公司;N-1000V-W 旋转蒸发器 日本东京理化公司;XW-80A 漩涡振荡器 宁波新芝生物科技有限公司;KQ5200DE 超声波清洗器 昆山市超声仪器公司;SHY-2A 水浴恒温振荡器 金坛金城国胜仪器厂;DL-1 2 kW 电子万用炉 北京永光明医疗仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液配制 分别准确称取正二十二烷和正二十八烷适量置同一容量瓶中,用正己烷溶解并稀释成浓度为 1 mg/mL,作为对照品储备溶液。准确吸取适量对照品储备溶液,用正己烷稀释成浓度为 0.01、0.02、0.05、0.1、0.5、1 mg/mL 的系列标准溶液及 0.2、1.0、5.0、10、50、200 μg/mL 的系列标准溶液,分别作为 GC、GC-MS 测定用标准溶液。

1.2.2 样品前处理 准确称取 3.0 g 试样于 100 mL 磨口三角瓶内,加入 20 mL 浓硝酸,盖上盖子冷消解过夜,再加入 20 mL 水,将磨口三角瓶上加一小漏斗,移至可调式电热板上消解,直至冒白烟,但不能烧干,消解液呈无色透明或略带黄色,放至室温。用滤纸过滤消解液,滤纸上的残渣用少量水反复洗至中性,将滤纸吹干。再将少量无水硫酸钠放入滤纸

中,用 60 mL 石油醚(30~60 °C)分多次洗涤三角瓶和滤纸,收集洗涤液,旋转蒸发至干,用 1 mL 正己烷定容,上机待测。

1.2.3 仪器条件

1.2.3.1 气相色谱条件 色谱柱为 HP-5 30 m × 320 μm × 0.25 μm;升温条件:初始温度 250 °C,保持 10 min,以 10 °C/min 升温至 280 °C,保持 8 min,再以 10 °C/min 升温至 290 °C,保持 3 min;以 300 °C 后运行 3 min;进样口温度:320 °C;检测器温度:330 °C;流速 1.0 mL/min,分流比为 10:1,进样量 1 μL。

1.2.3.2 气相色谱质谱条件 HP-5(MS) 30 m × 250 μm × 0.25 μm;升温条件:初始温度 220 °C,保持 4 min,以 10 °C/min 升温至 300 °C,保持 10 min,以 310 °C 后运行 2 min;流速:1.0 mL/min,分流比为 10:1,进样量 1 μL;接口温度:280 °C;离子源温度:230 °C;四级杆温度:150 °C;扫描模式:SCAN;离子扫描范围:m/z 50~500;扫描模式:SIM;监测离子:1 组 43、57、71、85、310^{*}, 3.0 min 开始监测 2 组 43、57、71、85、394^{*}, 7.0 min 开始监测,其中带星号的为定量离子。

2 结果与讨论

2.1 前处理过程优化

红薯粉主要由淀粉构成,通过优化提取条件能有效地除去红薯粉中淀粉及其他杂质,提高检测的灵敏度和准确度。本实验分别取空白样品适量,考察了干法消解、湿法消解、样品不经消解超声提取以及恒温振摇提取等不同提取条件的影响,同时各方法又分别进行了优化:如干法消解考察了灼烧温度及时间的影响,湿法消解进行了试剂种类及其用量的选择,超声提取考察了提取功率及时间,振摇提取考察了不同温度和时间的影响。对优化条件后的四种方法进行考察,确定最佳提取方法。实验结果表明,上述各方法中,超声波提取及恒温振摇提取虽然操作相对简便,但有机溶剂使用量偏大,且提取效果不佳;干法消解虽然避免了湿法消解中浓酸的使用,但萃取效果和重现性不如湿法消解。综合考虑各种因素,湿法消解提取能有效除去红薯粉条中的杂质,且提取效果最优,确定为最佳提取方法。四种优化条件后的提取方法对正二十二烷和正二十八烷的提取效果影响见表 1。

2.2 专属性实验

将混合对照品溶液,阳性样品和空白样品分别进样,实验结果表明,GC 实验中,对照品正二十二烷和正二十八烷的保留时间分别为 2.499 min 和 7.637 min,红

表 1 不同提取方法的影响

Table 1 The influence of different extraction method

提取法	取样量(g)	添加量(μg)		萃取效率(%)		RSD(%)	
		C ₂₂ H ₄₆	C ₂₈ H ₅₈	C ₂₂ H ₄₆	C ₂₈ H ₅₈	C ₂₂ H ₄₆	C ₂₈ H ₅₈
干法消解	3.0	20.10	18.38	70.6	71.2	9.9	9.6
湿法消解				80.5	83.7	8.5	8.0
超声提取				52.8	52.1	8.4	8.5
振摇提取				30.4	35.7	9.8	9.3

薯粉条阳性样品溶液的色谱峰保留时间与对照品溶液一致,空白样品在相应的保留时间无明显色谱峰,气相色谱质谱法(GC-MS)中,正二十二烷和正二十八烷的保留时间分别为 5.282 min 和 10.631 min,实验中红薯粉条阳性样品溶液的离子流色谱图色谱峰保留时间与对照品溶液一致,且其色谱图与标准图谱匹配度达 95% 以上,空白样品在相应的保留时间无色谱峰。表明 GC、GC-MS 两种检测方法专属性均强。见图 1~图 10。

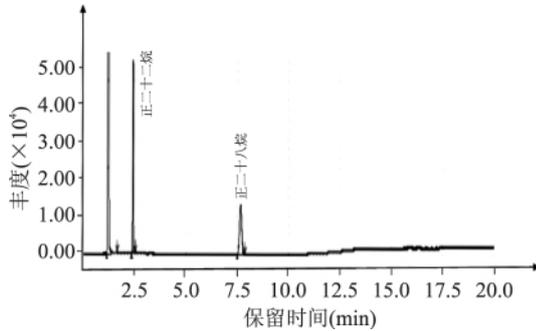


图 1 正二十二烷和正二十八烷混合对照品溶液气相色谱图

Fig.1 The gas chromatography of n-Docosane and n-Octacosane

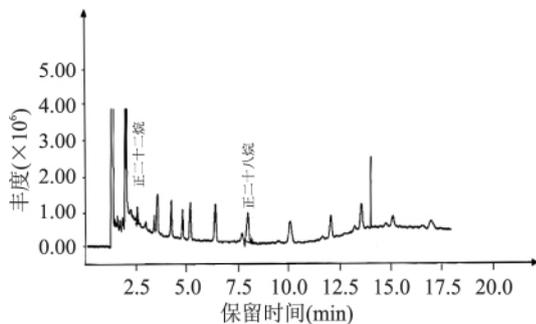


图 2 红薯粉条阳性样品的气相色谱图

Fig.2 The gas chromatography of positive sample

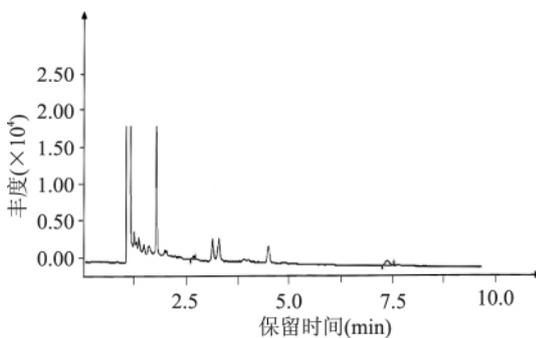


图 3 红薯粉条空白样品的气相色谱图

Fig.3 The gas chromatography of blank sample

2.3 线性范围与检测限

将上述系列标准溶液按浓度从低至高依次进行测定,记录气相色谱谱图和气相色谱-质谱离子流色谱图,分别以峰面积对浓度进行线性回归,结果在 GC 中,正二十二烷在 9.622~962.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内回归方程为 $Y = 2755.45X - 13247$,相关系数 $R^2 = 1$,正二十八烷在 10.18~1018 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内回归方程为 $Y = 2608.15X - 20654.2$,相关系数 $R^2 = 0.9999$;

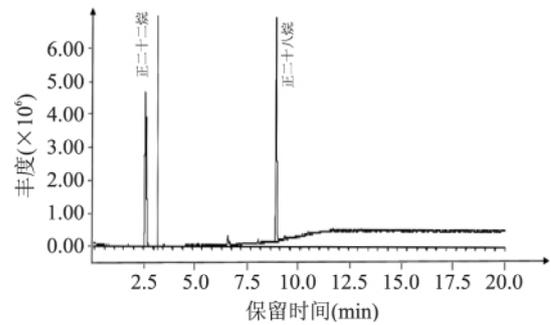


图 4 正二十二烷和正二十八烷混合对照品溶液离子流色谱图

Fig.4 The total ion chromatography of n-Docosane and n-Octacosane

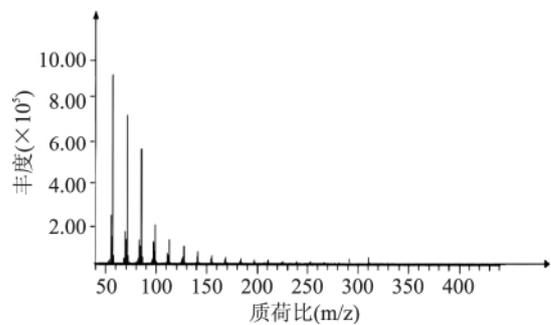


图 5 混合对照品溶液中正二十二烷质谱图

Fig.5 The mass spectrogram of n-Docosane

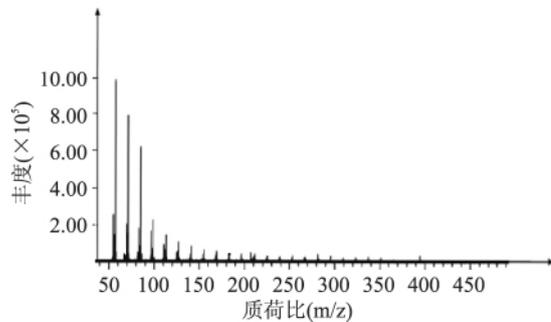


图 6 混合对照品溶液中正二十八烷质谱图

Fig.6 The mass spectrogram of n-Octacosane

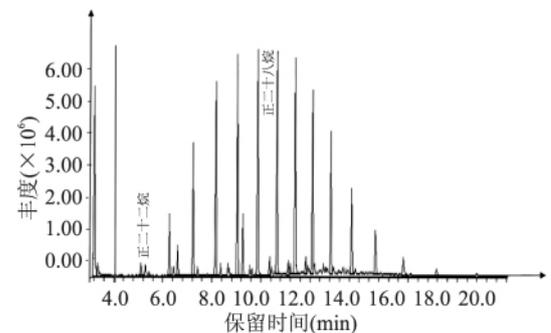


图 7 红薯粉条阳性样品离子流色谱图

Fig.7 The total ion chromatography of sweet potato vermicelli positive sample

在 GC-MS 中,正二十二烷在 0.19~192.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内回归方程为 $Y = 55610X - 31610$,相关系数 $R^2 = 0.9998$,正二十八烷在 0.20~203.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内回归方程为 $Y = 48570X - 88060$,相关系数 $R^2 =$

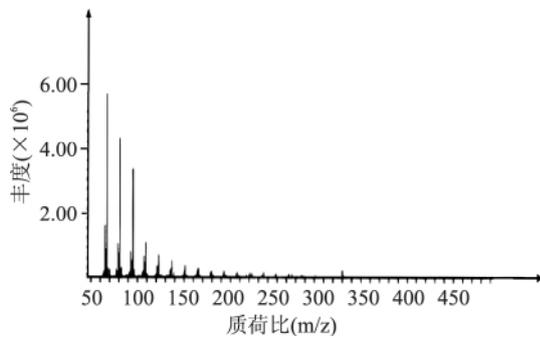


图8 红薯粉条阳性样品正二十二烷质谱图
Fig.8 The mass spectrogram of n-Docosane in positive sample of sweet potato vermicelli

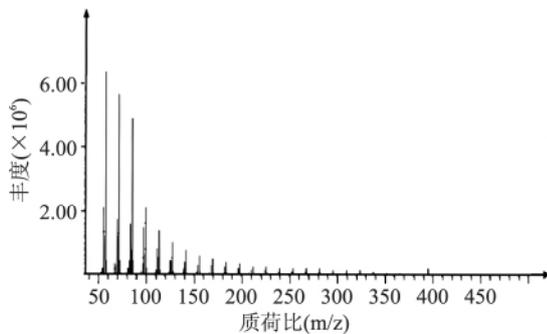


图9 红薯粉条阳性样品正二十八烷质谱图
Fig.9 The mass spectrogram of n-Octacosane in positive sample of sweet potato vermicelli

0.9997。表明 GC、GC-MS 两种检测方法,正二十二烷、正二十八烷在上述浓度范围内均呈良好的线性关系。

取空白样品适量,添加正二十二烷和正二十八烷混合对照品溶液制备成适当浓度的空白样品加标溶液,检测其信噪比。以 3 倍信噪比(S/N) 计算检出限,10 倍信噪比(S/N) 计算定量限,具体数据见表 2 和表 3。GC 中正二十二烷检出限为 2.4 mg/kg,定量限为 3.8 mg/kg,正二十八烷检出限为 1.8 mg/kg,定量限为 3.3 mg/kg; GC-MS 中正二十二烷检出限为 0.1 mg/kg,定量限为 0.2 mg/kg,正二十八烷检出限为 0.05 mg/kg,定量限为 0.07 mg/kg。GC-MS 中正

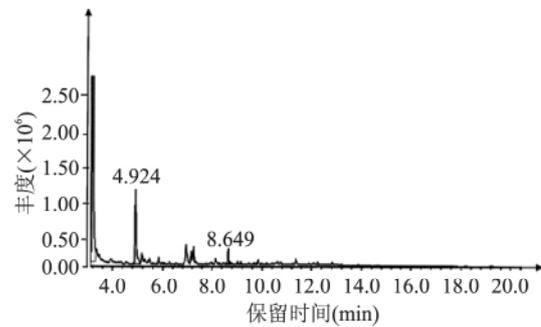


图 10 红薯粉条空白样品离子流色谱图

Fig.10 The total ion chromatography of blank sample

二十二烷、正二十八烷检出限(LOD)、定量限(LOQ)均明显低于 GC,表明 GC-MS 较 GC 灵敏度高。

2.4 精密度及回收率

取适当浓度的混合对照品溶液,连续进样 5 针,记录谱图,计算峰面积相对标准偏差(RSD)。在 GC、GC-MS 实验中,正二十二烷峰面积相对标准偏差(RSD)分别为 0.6% 和 1.1%,正二十八烷的峰面积相对标准偏差(RSD)分别为 0.8% 和 0.9%。表明在 GC、GC-MS 两种检测方法中,正二十二烷、正二十八烷均具有良好的精密度。

精密移取三种不同浓度的混合对照品溶液各三份,分别置加入 3.0 g 空白样品的磨口三角瓶内,按上述样品处理方法制备空白样品加标溶液,进样测定,计算回收率。见表 4 和表 5。GC 正二十二烷回收率为 80.7%~82.5%,相对标准偏差为 8.2%~9.9%;正二十八烷回收率为 83.4%~86.2%,相对标准偏差为 7.8%~9.3%;GC-MS 正二十二烷回收率为 81.1%~84.5%,相对标准偏差为 7.2%~9.8%;正二十八烷回收率为 80.0%~86.7%,相对标准偏差为 6.5%~9.2%。表明 GC、GC-MS 两种检测方法正二十二烷、正二十八烷均具有良好的回收率。

2.5 稳定性

取阳性红薯粉条样品溶液,分别于制备后的 0、2、4、6、8、12 h 进样测定,记录谱图,计算峰面积相对标准偏差(RSD)。GC 正二十二烷的峰面积相对标准偏差(RSD)为 2.9%,正二十八烷的峰面积相对标

表 2 GC 法检出限与定量限

Table 2 The results of LOD and LOQ by GC

项目	取样量(g)	信噪比	加标量(μg)	检出限(mg/kg)	定量限(mg/kg)
n-Docosane	2.5420	3.05	6.254	2.4	/
n-Docosane	2.5132	10.67	10.22	/	3.8
n-Octacosane	2.5007	3.85	5.628	1.8	/
n-Octacosane	2.6826	10.14	9.052	/	3.3

表 3 GC-MS 法检出限与定量限

Table 3 The results of LOD and LOQ by GC-MS

项目	取样量(g)	信噪比	加标量(μg)	检出限(mg/kg)	定量限(mg/kg)
n-Docosane	2.5420	2.2	0.1924	0.1	/
n-Docosane	2.4703	10.2	0.2886	/	0.2
n-Octacosane	2.6011	2.7	0.1125	0.05	/
n-Octacosane	2.5420	10.9	0.2036	/	0.07

表4 GC和GC-MS测定正二十二烷回收率实验结果
Table 4 Recovery rates of n-Docosane by GC and GC-MS

添加量(μg)	GC			添加量(μg)	GC-MS		
	测定值(±SD/μg)	回收率(%)	RSD(%)		测定值(±SD/μg)	回收率(%)	RSD(%)
11.40	9.405±0.82	82.5	9.9	0.6512	0.5281±0.05	81.1	9.8
23.10	18.78±1.31	81.3	8.2	1.242	1.049±0.08	84.5	7.2
115.2	92.97±8.37	80.7	8.7	6.235	5.169±0.47	82.9	8.5

表5 GC和GC-MS测定正二十八烷回收率实验结果
Table 5 Recovery rates of n-Octacosane by GC and GC-MS

添加量(μg)	GC			添加量(μg)	GC-MS		
	测定值(±SD/μg)	回收率(%)	RSD(%)		测定值(±SD/μg)	回收率(%)	RSD(%)
9.850	8.441±0.68	85.7	9.3	0.2201	0.1761±0.02	80.0	9.2
19.86	16.56±1.12	83.4	7.8	0.4832	0.4117±0.04	85.2	6.5
100.2	86.37±8.62	86.2	8.4	22.42	19.44±1.56	86.7	7.7

准偏差(RSD)为1.2%。GC-MS正二十二烷的定量离子峰面积相对标准偏差(RSD)为0.9%,正二十八烷的定量离子峰面积相对标准偏差(RSD)为1.3%。表明GC、GC-MS两种检测方法样品溶液在12h内均保持稳定。

2.6 重复性

分别准确称取阳性红薯粉样品(5号样品)约2.4、3.0、3.6g各5份,按样品制备方法制备样品,记录峰面积,计算样品平均含量以及相对标准偏差(RSD)。结果显示,气相色谱法(GC)正二十二烷和正二十八烷的平均含量分别为6.802、71.65mg/kg,相对标准偏差(RSD)分别为1.9%和1.4%;气相色谱质谱法(GC-MS)正二十二烷和正二十八烷的平均含量分别为3.401、61.48mg/kg,相对标准偏差(RSD)分别为1.7%和1.3%。表明GC、GC-MS两种检测方法均具有良好的重复性。

2.7 实际样品分析

按上述样品处理方法对市场上收集的8批次红薯粉条样品制备样品溶液,分别采用GC、GC-MS进行分析。结果见表6。结果显示,GC法4、5号样品检出正二十二烷,其它6批样品未检出,GC-MS法3号样品未检出正二十二烷,其它7批样品检出正二十二烷,进一步说明GC-MS对正二十二烷检测灵敏

表6 样品测定结果

Table 6 Determination result of the samples

编号	GC		GC-MS	
	C ₂₂ H ₄₆ (mg/kg)	C ₂₈ H ₅₈ (mg/kg)	C ₂₂ H ₄₆ (mg/kg)	C ₂₈ H ₅₈ (mg/kg)
1	ND	ND	0.2631	ND
2	ND	7.642	0.8540	ND
3	ND	12.11	ND	11.92
4	4.532	14.66	1.737	16.65
5	6.790	72.47	3.391	61.26
6	ND	13.17	1.896	14.40
7	ND	ND	0.5150	1.617
8	ND	ND	0.2773	ND

注:ND为低于检出限(LOD)。

度高于GC。其中5号样品GC测定的含量为GC-MS的两倍,说明该批样品GC中正二十二烷在相同保留时间的色谱峰存在杂质干扰。GC法2、3、4、5、6号样品检出正二十八烷,其它3批样品未检出;GC-MS法3、4、5、6、7号样品检出正二十八烷,其它3批样品未检出。7号样品GC-MS检出正二十八烷而气相色谱法GC未检出,进一步说明GC-MS对正二十八烷检测灵敏度高于GC。2号样品GC检出正二十八烷而GC-MS未检出,说明该批样品GC中正二十二烷在相同保留时间的色谱峰为杂质峰,检测结果为假阳性。含量测定结果表明,GC-MS较气相色谱法GC灵敏度高,定性定量更准确。

3 结论

本文建立了湿法消解、石油醚萃取,GC和GC-MS检测红薯粉条中石蜡指标性成分正二十二烷、正二十八烷的实验方法,优化了预处理实验中的提取、净化条件,使实验的前处理方法简便,净化效果好。实验结果表明:GC和GC-MS线性关系、精密度、重复性、稳定性均好,回收率均高,两种方法均适用于红薯粉条中非法添加石蜡的检测。GC-MS较GC专属性更强,灵敏度更高,能更有效消除杂质干扰,适用于GC检测阳性样品的进一步确认,确保检测结果的准确可靠。

参考文献

- [1]范璐,毕艳兰,蔡凤英.涂石蜡大米的石蜡含量测定方法的研究[J].中国粮油学报,2006,21(4):131-134.
- [2]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 21309-2007 涂渍油脂或石蜡大米检验法[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [3]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 24313-2009 蜂蜡中石蜡的测定 气相色谱-质谱法[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [4]周颖,陈亚林,张学焯.傅里叶变换红外光谱法检测火锅用牛油中固体石蜡[J].理化检验(化学分册),2008,4(7):653-657.
- [5]王亚琴,祝红昆,李军明,等.火锅底料中石蜡检测的样品前处理研究[J].现代仪器与医疗,2013,19(1):73-73.

(下转第298页)

表2 DON-CLIA 检测十几样本的回收率实验结果

Table 2 The recovery of DON in samples by DON-CLIA detection

样本	编号	1号	2号	3号	4号	5号
小麦		341	256	424	316	473
	测量值(ng/g)	382	210	352	357	400
	均值(ng/g)	310	243	371	385	416
	CV(%)	344.33	236.33	382.33	352.67	429.67
		8.56	8.19	7.97	8.03	7.29
玉米		545	563	364	674	489
	测量值(ng/g)	579	601	406	611	419
	均值(ng/g)	599	503	444	633	438
	CV(%)	574.33	555.67	404.67	639.33	448.67
		3.88	7.26	8.07	4.08	6.59
猪配合饲料		431	564	698	772	686
	测量值(ng/g)	485	592	638	702	708
	均值(ng/g)	419	534	667	725	641
	CV(%)	445.00	563.33	667.67	733.00	678.33
		6.45	4.20	3.67	3.97	4.11

法特异性强,灵敏度高,检测范围为5~185 ng/mL;最低检测限为3.82 ng/mL(样本检测限为0.076 μg/g);准确度相对偏差为6.64%,重复性变异系数为2.32%,均小于10%;DON的添加回收率在90%~110%之间。随机选择的市场上的15份样本前处理后进行检测,在实际样本的分析中均能达到检测要求。综上所述,DON-CLIA样本处理简单,检测的成本低廉,检测所需时间短暂,尤其适用于样本的大批量筛检。

参考文献

- [1] Tutelyan V A. Deoxynivalenol in cereals in Russia [J]. Toxicology Letters 2004, 153(1): 173-179.
- [2] 刘绍伟,罗仕欢.浅谈霉菌呕吐毒素[J].湖南饲料,2006,2: 26-27.
- [3] Pestka J J. Deoxynivalenol: mechanisms of action, human exposure and toxicological relevance [J]. Archives of Toxicology, 2010, 84(9): 663-679.
- [4] Rotter B A, Prelusky D B, Pestka J J. Toxicology of deoxynivalenol [J]. Journal of Toxicology & Environmental Health, 1996, 48(1): 1-34.
- [5] Pestka J J, Smolinski A T. Deoxynivalenol: toxicology and potential effects on humans [J]. Journal of Toxicology &

Environmental Health Part B Critical Reviews, 2005, 8(1): 39-69.

- [6] Olsson J, B Rjesson T, Lundstedt T, et al. Detection and quantification of ochratoxin A and deoxynivalenol in barley grains by GC-MS and electronic nose [J]. International Journal of Food Microbiology, 2002, 72(3): 203-214.
- [7] 毛丹,许勇,张道广,等.HPLC法测定粮谷中的呕吐毒素[J].中国卫生检验杂志,2007,17(12): 2207-2208.
- [8] 龚燕,孙秀兰,邵景东.酶联免疫法检测呕吐毒素的方法研究[J].食品科学,2007,28(10): 473-476.
- [9] 袁克,龚燕,王俊双,等.金标试纸法和酶联免疫法检测呕吐毒素的对比研究[J].安徽农业科学,2007,35(18): 5341-5341.
- [10] Yang F F, Zhu L X, Xu L, et al. A Rapid and Sensitive Chemiluminescent Immunoassay of Bisphenol a with NSP-SA-NHS-Labeled [J]. Applied Mechanics & Materials, 2014, 707: 7-11.
- [11] Xiao Q, Li H, Hu G, et al. Development of a rapid and sensitive magnetic chemiluminescent enzyme immunoassay for detection of luteinizing hormone in human serum [J]. Clinical Biochemistry, 2009, 42(13-14): 1461-1467.
- [12] 李俊霞,周浩,杨红,等.ELISA法检测配合饲料呕吐毒素前处理方法的研究[J].饲料研究,2013,04: 707-712.

(上接第294页)

- [6] Louise M M, Pim EG L, Caroline G, et al. Recent developments in capabilities for analysing chlorinated paraffins in environmental matrices: A review [J]. Chemosphere, 2015, 136: 259-272.
- [7] 孙力军,徐枫,李仁伟,等.气相色谱-质谱联用法测定大米中的石蜡[J].食品研究与开发,2013,34(18): 58-61.
- [8] Nilsson M-L, Staffan B, Henrik K. Identification and determination of chlorinated paraffins using multivariate evaluation of gas chromatographic data [J]. Environmental Pollution, 2012, 163: 142-148.
- [9] 吴玉奎,陈意光,罗东辉,等.氧化除杂-气相色谱/质谱联

用测定食品中的石蜡[J].现代食品科技,2014,30(1): 165-169.

- [10] Katell F, Dennis F, Koni G. Activated aluminum oxide selectively retaining long chain n-alkanes: Part II. Integration into an on-line high performance liquid chromatography-liquid chromatography-gas chromatography-flame ionization detection method to remove plant paraffins for the determination of mineral paraffins in foods and environmental samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 634: 102-109.
- [11] 盛旋,胡艳云,张蕾,等.正相液相色谱-蒸发光散射法测定食品中的石蜡[J].分析化学,2009,12(32): 1765-1770.