

论著

牛乳中二噁英类化合物标准物质的研制

王向勇^{1,2},张磊²,李敬光^{1,2},赵云峰²

(1.南昌大学,江西 南昌 330031; 2.国家食品安全风险评估中心,北京 100050)

摘要:目的 研制乳粉中非添加二噁英类化合物的标准物质,加强我国二噁英类化合物实验室检测质控能力建设。方法 选择满足候选物筛选原则和要求的牛乳样品作为候选物,经混匀、分装、冻干后,以高分辨气相色谱-高分辨质谱法同位素稀释技术测定多氯代苯并二噁英、多氯代苯并呋喃(PCDD/Fs)和二噁英样多氯联苯(dl-PCBs),经均匀性和稳定性试验后,采用多家实验室联合定值方法对样品中二噁英类化合物含量进行定值及不确定度分析。结果 经单因素方差分析和 F 检验,瓶间均匀性试验的检验值 F 均小于临界值 $F_{0.01}(9,40)$ 。室温下1年的稳定性试验结果显示,定值化合物一元线性拟合方程中斜率 $|b_1|$ 均小于 $t(0.95,3) \times s(b_1)$,表明特征值变化趋势无统计学意义。结论 本研究提出了二噁英类化合物定值结果,为二噁英检测提供质控参考和能力评价。

关键词:乳粉;高分辨气相色谱-高分辨质谱法;二噁英类化合物;标准物质;实验室质量控制;食品安全
中图分类号:R155; TS252.7 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2014)03-0205-05
DOI:10.13590/j.cjfh.2014.03.001

Preparation and certification of a reference material on PCDD/Fs and dl-PCBs in milk

WANG Xiang-yong, ZHANG Lei, LI Jing-guang, ZHAO Yun-feng

(Nanchang University, Jiangxi Nanchang 330047, China)

Abstract: Objective To enhance the laboratory ability of quality control and method validation in the determination of natural occurring PCDD/Fs, dl-PCBs and their analogues in milk, thereference material was prepared and certificated.

Methods The milk samples were homogenized, packed and cryodesiccated, then the PCDD/Fs and dl-PCBs were analyzed by high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry using isotope dilution and internal standard quantization techniques. After the homogeneity and stability test, the certification was conducted with 5 qualified laboratories. **Results** The 10 bottles of milk samples were randomly selected and were tested for the cross-sample homogeneity, and PCDD/Fs and dl-PCBs in milk samples were homogeneous. The stabilities of the PCDD/Fs and dl-PCBs in milk samples were tested over one year at room temperature and the levels were stabilized. **Conclusion** The natural reference material of PCDD/Fs and dl-PCBs in milk was first prepared and certificated and was intended to be used for quality control and method validation in the determination of PCDD/Fs, dl-PCBs and their analogues in milk samples.

Key words: Milk; high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry; isotope dilution mass spectrometry; reference material; laboratory quality control; food safety

标准物质可用于量值溯源及实验室质量保证能力的评价,在实验室的检验活动中发挥着重要作用。对于基体标准,标准物质涉及的领域众多^[1-2]。其中环境、食品等基体中有机化合物的标准物质在国内外均有广泛的研究,诸如发达国家研制的二噁英类化合物、多氯联苯、有机氯的环境、生物及食品

标准物质^[3],我国研制的贻贝中有机氯农药和多氯联苯标准物质及土壤中多氯联苯标准物质^[4-5],这些标准物质都为控制环境污染和保证食品安全提供了一定保障。

近年来随着对测量结果可靠性和溯源性需求日益增长,标准物质的种类、数量和应用有了相当大的扩展,但二噁英类化合物的标准物质还很有限,尤其乳粉中二噁英类化合物在国内外尚处于空白。值得注意的是,在对我国市售乳制品的调查中发现,某些乳制品中二噁英类化合物的含量已经超过了规定的限量标准^[6],而食品中二噁英含量超标对人们的健康具有潜在威胁,使得当前对市售乳制品进行风险监测、准确评估其潜在的

收稿日期:2014-03-13

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划课题(2011BAK10B07)

作者简介:王向勇 男 硕士生 研究方向为食品质量与安全

E-mail:wangxiangyongandy@126.com

通讯作者:赵云峰 男 研究员 研究方向为食品中有机污染物分析

E-mail:zhaoyf703@126.com

健康风险显得尤为迫切。而获取准确、可靠的污染数据是这一任务的重中之重,良好的实验室质量控制是重要的前提保证,所以急需与之配套的乳制品中二噁英类化合物的标准物质。本研究通过对市售乳制品进行筛查,选择适宜牛乳样品对二噁英类化合物[包括17种多氯代苯并呋喃(PCDD/Fs)同系物和12种二噁英样多氯联苯(dl-PCBs)同系物]污染水平进行测定,并按多家实验室联合定值方法给出最标准值。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

MAT95XP 高分辨气相色谱-高分辨质谱联用仪(德国 Thermo Finnigan)、DB-5MS 色谱柱(60 m × 0.25 mm, 0.25 μm)、流体管理系统(配备商品化复合硅胶柱、碱性氧化铝柱和碳柱,美国 FMS)、ASE350 加速溶剂萃取仪(美国 Thermo Fisher Scientific)。

正己烷(德国 Merck),二氯甲烷、乙酸乙酯、甲苯均购自美国 J. T. Baker,所用有机溶剂均为有机残留分析级。定量内标:¹³C 标记的 17 种 PCDD/Fs 化合物(EPA-1613LCS);¹³C 标记的 12 种 dl-PCBs 化合物(P48-W-ES)。回收内标:¹³C 标记的 1234-TCDD 和 123789-HxCDD(EPA-1613ISS);¹³C 标记的 PCB-70、111、170(P48-RS)。内标物均购自加拿大。

1.2 方 法

1.2.1 原料样品的选择及候选物的制备

根据候选物筛选的原则和要求^[3-5]对市售液态牛乳样品进行筛查,选择 17 种 PCDD/Fs 同系物和 12 种 dl-PCBs 同系物检出率高的牛乳样品用于标准物质制备。充分混匀,量取约 50 ml 牛乳样品置于预先称重的洁净棕色玻璃瓶中,准确称重后冷冻干燥。将冻干后样品置于干燥器中,对样品重量连续测量 10 d, $RSD < 0.5\%$,表明待测样品干燥完全。分装,共制备 101 瓶标准物质候选物。待测样品置于室温下避光密闭保存。

1.2.2 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 测定

按照 GB/T 5009.205—2007《食品安全国家标准食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定》^[7]方法测定样品中的 PCDD/Fs 和 dl-PCBs。

1.2.3 质量控制

在对牛乳样品进行分析的同时,以空白试验考察分析背景,确保不存在本底干扰。各组分同位素内标的回收率符合 GB/T 5009.205—2007^[7],以空白试验质量控制的要求。

2 结果与分析

2.1 牛乳标准物质中二噁英类化合物均匀性的检验

参照 JJG 1006—1994《一级标准物质技术规范》^[8]进行均匀性检验,从 101 瓶候选物中按随机抽样原则抽取 10 瓶样品进行瓶间均匀性检验。采用单因素方差分析和 F 检验对牛乳标准物质进行瓶间均匀性检验。计算各化合物的 F 值,并与临界值 $F_{\alpha}(v_1, v_2)$ 进行比较,如果 $F < F_{\alpha}(v_1, v_2)$,认为样品特性在瓶间是均匀的;反之,认为不均匀。牛乳标准物质中二噁英类化合物均匀性检验结果见表 1,可知被检测的 29 种二噁英类化合物中 27 种检验值均小于临界值,即 $F < F_{0.01}(9, 40)$,另外 123789-HxCDF、OCDF 两种化合物未检出,证明牛乳标准物质不存在瓶间均匀性,样品是均匀的。

2.2 牛乳标准物质中二噁英类化合物稳定性的检验

参照 JJG 1006—1994^[8]进行均匀性检验。由于二噁英类化合物具有高稳定性,本研究进行了室温下 1 年的长期稳定性试验。选择第 0、1、3、6、12 月对样品稳定性进行监测,在每个时间点从候选物中随机抽取 2 份样品,采用与均匀性检验一致的分析方法,并以 2 份样品的总平均值为该时间点特性值稳定性检验结果。由于该类化合物没有稳定性变化趋势存在,采用一元线性拟合方程为稳定性研究基本模型进行分析。

标准物质稳定性(y)随时间(x)变化线性方程为:

$$\bar{y} = b_1 \bar{x} + b_0$$

$$\text{式中: } b_1 \text{ 为斜率,即 } b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2};$$

b_0 为截距,即 $b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x}$ 。

另外,斜率 b_1 的不确定度方程为:

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$\text{式中: } s^2 \text{ 为标准偏差,即 } s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2}{n - 2}$$

x_i 为第 i 个时间点时的时间

y_i 为第 i 个时间点时某一化合物的含量

本研究通过比较 $t(0.95, n - 2) \times s(b_1)$ 和 $|b_1|$ 的大小来判断斜率 b_1 是否具有统计学意义。其中, $t(0.95, n - 2)$ 为自由度 $n - 2$, 95% 置信区间的 t 分布临界值; n 为稳定性的检测次数。当 $|b_1| < t(0.95, n - 2) \times s(b_1)$ 时,认为在监测时间内被检

表1 牛乳中二噁英类化合物的均匀度分析数据统计结果(pg/g)

Table 1 The statistics results about the homogeneities of PCDD/Fs and dl-PCBs in milk

化合物	差方和		均方和		自由度		F	F _{0.01} (9,40)
	组间	组内	组间	组内	组间	组内		
378-TCDD	0.081	0.174	0.009	0.004	9	40	2.065	4.57
12378-PeCDD	0.145	0.472	0.016	0.012	9	40	1.364	4.57
123478-HxCDD	0.061	0.425	0.007	0.011	9	40	0.638	4.57
123678-HxCDD	1.520	2.788	0.169	0.070	9	40	2.422	4.57
123789-HxCDD	0.222	0.427	0.025	0.011	9	40	2.312	4.57
1234678-HpCDD	0.766	2.996	0.085	0.075	9	40	1.137	4.57
OCDD	0.694	3.645	0.077	0.091	9	40	0.847	4.57
2378-TCDF	0.035	0.074	0.004	0.002	9	40	2.089	4.57
12378-PeCDF	0.053	0.140	0.006	0.003	9	40	1.679	4.57
23478-PeCDF	9.509	19.237	1.057	0.481	9	40	2.197	4.57
123478-HxCDF	5.483	8.582	0.609	0.215	9	40	2.839	4.57
123678-HxCDF	1.686	4.591	4.591	0.115	9	40	1.632	4.57
234678-HxCDF	1.432	6.970	0.159	0.174	9	40	0.913	4.57
1234678-HpCDF	0.826	2.897	0.092	0.072	9	40	1.267	4.57
1234789-HpCDF	0.250	0.570	0.003	0.001	9	40	1.966	4.57
PCB77	42.739	54.916	4.749	1.373	9	40	3.459	4.57
PCB126	130.842	595.157	14.538	14.879	9	40	0.977	4.57
PCB169	75.534	89.640	8.393	2.241	9	40	2.241	4.57
PCB81	2.587	5.939	5.939	0.148	9	40	1.936	4.57
PCB105	1.936	955.611	61.529	23.890	9	40	2.575	4.57
PCB114	74.573	191.958	8.286	8.286	9	40	1.727	4.57
PCB118	5 717.490	9 554.645	635.277	238.866	9	40	2.660	4.57
PCB123	19.936	139.881	2.215	3.497	9	40	0.663	4.57
PCB156	304.029	1 758.217	33.781	43.955	9	40	0.769	4.57
PCB157	30.962	30.962	3.440	10.716	9	40	0.321	4.57
PCB167	124.522	256.412	13.836	6.410	9	40	2.158	4.57
PCB189	66.630	444.728	7.403	11.118	9	40	0.666	4.57

注: F 为方差分析检验值

测的化合物特性的不稳定变化趋势不具统计学意义;反之,认为有不稳定变化趋势。牛乳标准物质中二噁英类化合物稳定性检验结果见表2,可知所有化合物 $|b_1| < t(0.95, n-2) \times s(b_1)$,表明该标准物质化合物特性值在12个月的考察时间内是稳定的,满足标准物质实际需要的要求。为了更好的保证标准物质的长期稳定性,建议在4℃冰箱内冷藏保存。

2.3 牛乳标准物质中二噁英类化合物的定值及不确定度分析

按照JJG 1006—1994^[8]对标准物质的定值要求,采用多个实验室协作定值的方法对牛乳中二噁英类化合物标准物质进行定值。本标准物质应用最权威的同位素稀释-高分辨气相色谱-高分辨质谱法定值测量^[9],和气相色谱-质谱法(GC-MS)、气相色谱-电子捕获检测器法(GC-ECD)、液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[10]相比,该技术准确度更高、灵敏度更好。由于食品样品中基质复杂及二噁英类化合物种类繁多,在处理过程中会引起一定的误差。应用同位素稀释-高分辨气相色谱法/高分辨质谱法即同位素标记的化合物作为内标进行校正,可以消除定量分析时样品前处理和样品检测中的随

机误差^[4]。

本次参与二噁英类化合物定值的5家实验室均为国家认可的实验室(包括国家食品安全风险评估中心、中国检验检疫科学研究院、浙江省疾病预防控制中心、上海市疾病预防控制中心、深圳市疾病预防控制中心),采用的方法均为被认可的国家标准。同时在定值能力方面,定值实验室曾多次参加国际实验室间二噁英类化合物的比对试验,均取得了优秀的成绩。每家实验室在分析的过程中进行了严格的质量控制,来保证每一个试验数据的可靠性。

根据JJG 1006—1994^[8]的要求,标准物质不确定度来源一般由3部分组成:①通过测量数据的标准差、测量次数及所要求的置信水平按统计方法算出;②通过对测量影响因素的分析,估计出其大小;③物质不均匀性和物质在有效期内的变动性所引起的误差。根据文献报道^[4]采取多家实验室协作定值时,除同位素内标之外其他因素产生的不确定度能够在协作定值的数据中体现出来,所以在考虑第2部分不确定度时主要考虑同位素内标的不确定度;不均匀性和不稳定性产生的不确定度可以根据均匀性和稳定性的统计数据计算得到。牛乳中

表2 牛乳中二噁英类化合物的稳定性分析数据统计结果

Table 2 The statistics results about the stabilities of

PCDD/Fs and dl-PCBs in milk

化合物	b_1	$s(b_1)$	$t(0.95,3)$	$t(0.95,3) \times s(b_1)$	结论
2378-TCDD	-0.003	0.012	3.182	0.039	稳定
12378-PeCDD	-0.002	0.020	3.182	0.064	稳定
123478-HxCDD	-0.010	0.006	3.182	0.018	稳定
123678-HxCDD	-0.021	0.030	3.182	0.097	稳定
123789-HxCDD	-0.009	0.018	3.182	0.057	稳定
1234678-HpCDD	-0.013	0.023	3.182	0.072	稳定
OCDD	0.008	0.021	3.182	0.067	稳定
2378-TCDF	-0.006	0.006	3.182	0.018	稳定
12378-PeCDF	-0.010	0.005	3.182	0.017	稳定
23478-PeCDF	-0.164	0.106	3.182	0.338	稳定
123478-HxCDF	-0.061	0.074	3.182	0.235	稳定
123678-HxCDF	-0.032	0.043	3.182	0.136	稳定
234678-HxCDF	-0.004	0.046	3.182	0.145	稳定
123789-HxCDF	0.000	0.000	3.182	0.000	稳定
1234678-HpCDF	-0.028	0.035	3.182	0.111	稳定
1234789-HpCDF	0.004	0.003	3.182	0.010	稳定
OCDF	0.000	0.000	3.182	0.000	稳定
PCB77	0.066	0.115	3.182	0.365	稳定
PCB126	-0.355	0.212	3.182	0.675	稳定
PCB169	0.028	0.087	3.182	0.277	稳定
PCB81	-0.040	0.028	3.182	0.090	稳定
PCB105	0.421	0.455	3.182	1.449	稳定
PCB114	0.144	0.047	3.182	0.151	稳定
PCB118	1.803	0.579	3.182	1.843	稳定
PCB123	0.057	0.071	3.182	0.227	稳定
PCB156	-0.005	0.888	3.182	2.825	稳定
PCB157	0.091	0.473	3.182	1.506	稳定
PCB167	0.173	0.195	3.182	0.620	稳定
PCB189	0.218	0.611	3.182	1.944	稳定

注： b_1 为斜率； $s(b_1)$ 为 b_1 的不确定度； $t(0.95,3)$ 为自由度3,95%置信区间的t分布临界值

29种化合物的不确定度分量、总不确定度及扩展不确定度如表3所示,可以看出所研究的3种不确定度分量对标准值的总不确定度都有一定贡献,但是本标准物质均匀性、稳定性良好及各个实验室定值结果RSD较小,所以由均匀性、稳定性和定值引起的不确定度在接受的范围之内。另外,123789-HxCDF、OCDF两种化合物在5家定值实验室给出的结果不一致,各不确定度分量、总不确定度及扩展不确定度未给出。总体来看,该牛乳标准物质的

各不确定度分量、总不确定度及扩展不确定度相对较小,这与各个定值实验室均具备较好质控能力及所采用定值方法类似有一定关系。

表3 牛乳中化合物不确定度分量、总不确定度及扩展不确定度描述(pg/g)

Table 3 The uncertainty components, total uncertainty and expanded uncertainty of compounds in milk

化合物	S_x	S_H	S_T	U_C	U
2378-TCDD	0.04	0.03	0.15	0.16	0.32
12378-PeCDD	0.06	0.03	0.24	0.25	0.50
123478-HxCDD	0.09	0.02	0.07	0.12	0.23
123678-HxCDD	0.13	0.14	0.36	0.41	0.82
123789-HxCDD	0.11	0.05	0.22	0.25	0.50
1234678-HpCDD	0.15	0.05	0.27	0.31	0.63
OCDD	0.50	0.06	0.25	0.56	1.10
2378-TCDF	0.07	0.02	0.07	0.10	0.20
12378-PeCDF	0.11	0.02	0.07	0.13	0.26
23478-PeCDF	0.29	0.34	1.28	1.40	2.70
123478-HxCDF	0.31	0.28	0.89	0.98	2.00
123678-HxCDF	0.31	0.12	0.51	0.61	1.20
234678-HxCDF	0.23	0.09	0.55	0.60	1.20
1234678-HpCDF	0.13	0.06	0.42	0.44	0.90
1234789-HpCDF	0.01	0.02	0.04	0.04	0.09
PCB77	0.66	0.82	1.38	1.70	3.50
PCB126	2.49	0.82	2.55	3.70	7.30
PCB169	1.28	1.11	1.04	2.00	4.00
PCB81	0.35	0.17	0.34	0.52	1.00
PCB105	3.25	2.74	5.47	6.90	14.00
PCB114	1.67	0.84	0.57	2.00	3.90
PCB118	13.82	8.90	6.95	17.00	36.00
PCB123	0.48	0.40	0.86	1.10	2.10
PCB156	2.80	1.40	10.65	11.00	22.00
PCB157	1.66	0.69	5.68	6.00	12.00
PCB167	2.72	1.22	2.34	3.80	7.60
PCB189	2.09	0.71	7.33	7.70	15.00

注： S_x 为协作定值不确定度分量； S_H 为瓶间不均匀性不确定度分量； S_T 为长期不稳定性不确定度分量； U_C 为总合成不确定度； U 为扩展不确定度

根据JJG 1006—1994^[9]的要求,将5家参与定值工作的实验室定值结果进行统计分析,把特性量的测量总平均值作为该特性量的标准值。牛乳中二噁英类化合物的定值评定结果如表4所示。

表4 牛乳中二噁英类化合物的标准值(pg/g)

Table 4 Certificated values of PCDD/Fs and dl-PCBs in milk

化合物	标准值	总不确定度	扩展不确定度	化合物	标准值	总不确定度	扩展不确定度
2378-TCDD	0.46	0.16	0.32	1234789-HpCDF	0.24	0.040	0.090
12378-PeCDD	1.80	0.25	0.50	PCB77	9.32	1.7	3.5
123478-HxCDD	0.72	0.12	0.23	PCB126	34.45	3.7	7.3
123678-HxCDD	1.94	0.41	0.82	PCB169	14.51	2.0	4.0
123789-HxCDD	0.65	0.25	0.50	PCB81	3.70	0.52	1.0
1234678-HpCDD	1.94	0.31	0.63	PCB105	53.87	6.9	14.0
OCDD	2.83	0.56	1.10	PCB114	17.44	2.0	3.9
2378-TCDF	0.41	0.10	0.20	PCB118	176.18	17.0	36.0
12378-PeCDF	0.58	0.13	0.26	PCB123	9.09	1.1	2.1
23478-PeCDF	7.14	1.40	2.70	PCB156	50.88	11.0	22.0
123478-HxCDF	4.28	0.98	2.00	PCB157	22.04	6.0	12.0
123678-HxCDF	4.48	0.61	1.20	PCB167	25.32	3.8	7.6
234678-HxCDF	3.51	0.60	1.20	PCB189	26.18	7.7	15.0
1234678-HpCDF	2.10	0.44	0.90				

注:123789-HxCDF、OCDF 检出结果不一致,未被定值

3 小结

在筛选的基础上,本研究制备了牛乳中二噁英类化合物标准物质,采用高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定 29 种二噁英类化合物。瓶间均匀性检验和 12 个月的长期稳定性检验显示,制备的标准物质均匀性和稳定性良好,多家实验室协作定值结果可比。该标准物质的研制,将为二噁英类化合物检测提供质量评价手段,同时为食物基体标准物质的制备提供技术支持。

(志谢 感谢参与本次定值工作的中国检验检疫科学研究院、浙江省疾病预防控制中心、上海市疾病预防控制中心、深圳市疾病预防控制中心)

参考文献

- [1] 胡晓燕. 我国标准物质/标准样品发展综述[J]. 山东冶金, 2006, 28(4): 1-4.
- [2] 蒋锦锋, 李栋, 刘惠芳, 等. 三乙酸甘油酯中丙酮溶液标准物质[J]. 烟草科技, 2013(5): 36-48.
- [3] Wegener J W M, Cofino W P, Maier E A, et al. The preparation, testing and certification of two freshwater sediment reference

materials for polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls; BCR CRM 535 and CRM 536[J]. Trends Anal Chem, 1999(18): 1.

- [4] 卢宪波, 陈吉平, 王淑秋, 等. 贻贝中有机氯农药和多氯联苯标准物质的研制及同位素稀释高分辨质谱法定值[J]. 色谱, 2012, 30(9): 915-921.
- [5] 高丽荣, 郑明辉, 李敬光, 等. 土壤中多氯联苯成分分析标准物质的研制与定值[J]. 分析化学, 2006, 34(11): 1579.
- [6] 邓波, 张建清, 张立实, 等. 某市市售牛奶及其制品中二噁英类化合物污染水平[J]. 环境与健康杂志, 2008, 25(10): 867-870.
- [7] 中国国家标准化委员会. GB/T 5009. 205—2007 食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [8] 国家标准物质研究中心. JJG 1006—1994 一级标准物质技术规范[S]. 北京: 中国计量出版社, 1994.
- [9] 黄文军, 高丽荣, 弓爱君, 等. 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定土壤中痕量有机氯农药残留[J]. 色谱, 2010, 28(5): 460.
- [10] Leeuwen S P J, Van Cleuvenbergen R, Abalos M, et al. New certified and candidate certified reference materials for the analysis of PCBs, PCDD/Fs, OCPs and BFRs in the environment and food[J]. Trends Anal Chem, 2006, 25(4): 397-409.

论著

我国部分地区市售巴氏杀菌乳中 β -内酰胺酶含量调查

周蕊, 丁颖, 周爽, 赵云峰

(国家食品安全风险评估中心 卫生部食品安全风险评估重点实验室, 北京 100021)

摘要:目的 采用酶热生物传感器法对我国部分地区巴氏杀菌乳样品中 β -内酰胺酶进行快速检测及本底含量调查。方法 在巴氏杀菌乳样品中预先加入一定量青霉素 G, 室温震荡反应 3 h, 使样品中的 β -内酰胺酶充分酶解青霉素 G 底物, 直接通过酶热生物传感器测定青霉素 G 含量。根据反应前后样品中青霉素 G 含量的变化, 间接计算巴氏杀菌乳样品中 β -内酰胺酶的活性。2013 年 6~8 月在 13 个省市采集巴氏杀菌乳样品 106 份, 对其 β -内酰胺酶含量进行本底调查。结果 该方法线性范围为 4~20 U/ml, 检出限和定量限分别为 2 和 4 U/ml。全国 106 份样品的总检出率为 3.8%, 其中北京市的 47 份样品中 β -内酰胺酶活性均 < 2 U/ml; 其他 12 个省市的 59 份样品中 β -内酰胺酶活性均 < 4 U/ml, 其中 4 个样品在 2~4 U/ml 之间。结论 我国 13 个省市 106 份巴氏杀菌乳样品的测定结果表明样品中 β -内酰胺酶含量普遍较低, 一定程度上表明我国巴氏杀菌乳中违法添加 β -内酰胺酶的问题已得到较大改善。

关键词: β -内酰胺酶; 酶热生物传感器; 巴氏杀菌乳; 青霉素 G

中图分类号: R155; TS252.7 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2014)03-0209-04

DOI: 10.13590/j.cjfh.2014.03.002