

金纳米粒子荧光增强法测定食用油中 PG 的研究

李满秀,任光明,王苗苗,孙越,贾佳

(忻州师范学院 化学系,山西 忻州 034000)

摘要:采用聚乙烯亚胺作保护剂,利用 THPC 还原氯金酸制备金纳米粒子(AuNPs),该粒子溶液在 375 nm 激发下,在 513 nm 处有荧光发射。实验发现,AuNPs 粒子于 pH 7.8 的磷酸盐缓冲介质中加入没食子酸丙酯(PG),体系的激发波长变为 333 nm,发射波长变为 380 nm,荧光蓝移且强度明显增强,由此建立了一种快速检测 PG 的新方法。考察了缓冲体系 pH、反应时间、反应温度、AuNPs 溶液浓度对 PG 测定的影响。结果表明,检测 PG 的最佳条件为:缓冲体系 pH 7.8,反应时间 20 min,反应温度 25 °C, AuNPs 原液稀释 10 倍。在最佳条件下,PG 与金纳米体系荧光强度在 0.02 ~ 1.06 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内呈良好的线性关系,相关系数(R^2)为 0.999 3,检出限为 $9.7 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{mL}$ 。该方法用于食用油中 PG 的检测,加标回收率为 92.1% ~ 104.1%。

关键词:金纳米粒子;没食子酸丙酯;荧光增强;食用油

中图分类号:TS225.1;O657.3 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)01-0141-04

Determination of PG in edible oil based on fluorescence enhancing of gold nanoparticles

LI Manxiu, REN Guangming, WANG Miaomiao, SUN Yue, JIA Jia

(Department of Chemistry, Xinzhou Teachers University, Xinzhou 034000, Shanxi, China)

Abstract: The gold nanoparticles (AuNPs) were synthesized from chloroauric acid in aqueous solution with polyethyleneimine as protective agent and THPC as reductant. AuNPs showed a fluorescence emission at 513 nm under excitation of 375 nm. It was found that when the AuNPs were added with propyl gallate (PG) in a phosphate buffer medium with pH 7.8, the excitation wavelength of the system became 333 nm, and the intensity wavelength became 380 nm, which caused the gold nano-fluorescence blue shift and the intensity to be significantly enhanced. Thus a new method for determining PG rapidly was established. Different factors were studied, including the AuNPs concentration, buffer solution pH, reaction time and reaction temperature. The results showed that the optimal conditions for determining PG were obtained as follows: buffer solution pH 7.8, reaction time 20 min, reaction temperature 25 °C and AuNPs solution diluted ten times. Under the optimal conditions, the PG mass concentration had a better linear relationship with the AuNPs fluorescence intensity in the range of 0.02 - 1.06 $\mu\text{g}/\text{mL}$. The correlation coefficient (R^2) was 0.999 3, and the detection limit was $9.7 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{mL}$. The method was used to detect PG in edible oil, and its recovery rate of standard addition was 92.1% - 104.1%.

Key words: gold nanoparticles; propyl gallate (PG); fluorescence enhancement; edible oil

收稿日期:2019-03-26;修回日期:2019-08-22

基金项目:山西省 1331 工程重点学科建设计划项目(晋教财(2017)122);材料与计算化学山西省高等学校重点实验室基金

作者简介:李满秀(1955),男,教授,研究方向为材料与发光分析(E-mail) Lmxxz@sohu.com。

没食子酸丙酯(PG)亦称鞣酸丙酯,是食品工业中常用的抗氧化剂,我国 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》规定:PG 用于含油脂食品中最大使用量为 0.1 g/kg(以油脂中的含量计)。研究表明,过量使用 PG 会对人体健康造成危害^[1],如导致肾脏受损或引起接触性皮炎等。因此,对 PG 的定量检测非常必要。目前,测定 PG 的

方法主要有高效液相色谱法^[2-4]、液质联用法^[5-6]、化学发光法^[7]和分光光度法^[8-10]等,使用金纳米荧光法测定 PG 的应用未见报道。

金纳米粒子(AuNPs)是近年来推出的新型纳米材料,因其制备方法简单及独特的光学性质受到普遍关注^[11-12],在化学及生物医学等领域应用广泛^[13-15]。本实验采用聚乙烯亚胺作保护剂,利用 THPC 还原氯金酸制备了一种稳定性好,发光强度高的金纳米溶液。根据 PG 增强金纳米溶液的荧光强度,建立了快速测定痕量 PG 的新方法,并成功用于食用油中 PG 的测定,可为食用油中 PG 的测定提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

氯金酸、PG,国药集团化学试剂有限公司;THPC($(\text{CH}_2\text{OH})_4\text{PCI}$),梯希爱(上海)化工工业发展有限公司;聚乙烯亚胺,阿拉丁试剂(上海)有限公司;磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、氢氧化钠、乙酸铵,天津市福晨化学试剂厂;福临门花生油、神池胡麻油,本地超市购买。所用试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。

F-4600 型荧光分光光度计,日本日立公司;UV-2550 型紫外可见分光光度计,日本岛津公司;pHS-3B 型酸度计,上海精密科学仪器有限公司;85-2 型恒温磁力搅拌器,上海司乐仪器厂;AL-204 电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 AuNPs 的制备^[16]

在 100 mL 小烧杯中依次加入 45 mL 水、0.5 mL 1 mol/L NaOH 溶液、1 mL THPC 搅拌 5 min,再加入 1.5 mL 1 mmol/L 的氯金酸搅拌 15 min,然后滴加 25 滴聚乙烯亚胺,搅拌 30 min,溶液呈金黄色,室温避光放置片刻,将 AuNPs 溶液转移到容量瓶中,于 4℃ 避光保存。

1.2.2 AuNPs 溶液紫外和荧光光谱测定

取 1 mL 稀释 10 倍的 AuNPs 原液于 10 mL 比色管,再取 1 mL 稀释 10 倍的 AuNPs 原液和 1 mL 0.21 $\mu\text{g}/\text{mL}$ PG 于另一 10 mL 比色管,均加入 2 mL pH 7.8 的磷酸盐缓冲液后用超纯水定容,分别测定其紫外和荧光光谱。

1.2.3 PG 含量的测定

取 10 mL 比色管,依次加入 1 mL 稀释 10 倍的 AuNPs 原液、1 mL 0.21 $\mu\text{g}/\text{mL}$ PG 溶液、2 mL pH 7.8 的磷酸盐缓冲液,用超纯水定容。25℃ 反应 20

min 后,在激发波长 333 nm 下,测定 380 nm 处的荧光强度(激发和发射狭缝宽度均为 10 nm)。

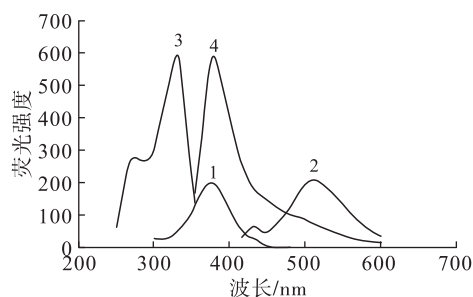
1.2.4 样品处理

称取 10 g 食用油样品,用 100 mL 石油醚溶解,移入分液漏斗中,加 20 mL 乙酸铵溶液(16.7 g/L)振摇 2 min,静置分层,将水层放另一分液漏斗中,石油醚层再用 20 mL 乙酸铵溶液(16.7 g/L)重复提取两次,合并水层。石油醚层用水振摇洗涤两次,每次 15 mL,水洗液并入同一分液漏斗中,振摇静置。将水层通过干燥滤纸滤入 100 mL 容量瓶中,用少量水洗液滤纸,加 2.5 mL 乙酸铵溶液,加水至刻度,摇匀。将此溶液用滤纸过滤,弃去初滤液的 20 mL,收集滤液供测定用。

2 结果与讨论

2.1 AuNPs 的光谱表征

AuNPs 及 AuNPs 与 PG 作用的荧光光谱如图 1 所示。



注:1,2 分别表示 AuNPs 的荧光激发、发射光谱;3,4 分别表示 AuNPs + PG 的荧光激发、发射光谱。

图 1 AuNPs 及 AuNPs 与 PG 作用的荧光光谱

由图 1 可知,AuNPs 的荧光激发波长在 375 nm,发射波长在 513 nm。于 pH 7.8 的磷酸盐缓冲液,加入 PG 后,荧光发生明显蓝移且强度显著增强,其激发波长变为 333 nm,发射波长变为 380 nm。

AuNPs 的紫外吸收光谱见图 2。

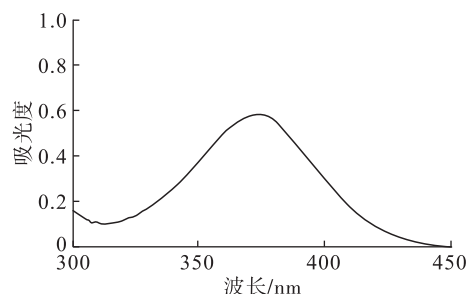


图 2 AuNPs 的紫外吸收光谱

由图 2 可知,最大吸收波长为 373 nm,证明制备的产物为 AuNPs。

2.2 PG测定条件的优化

2.2.1 缓冲体系pH的影响

在缓冲体系pH分别为5.8、6.2、6.6、7.0、7.4、7.8、8.0的条件下测定体系的荧光强度,结果见图3。

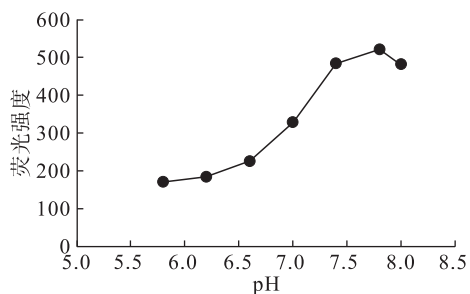


图3 pH对体系荧光强度的影响

由图3可知,加入pH 7.8的磷酸盐缓冲溶液条件下,体系最稳定,PG对AuNPs的荧光增强作用最好。实验选择pH 7.8的磷酸盐缓冲溶液为反应介质。

2.2.2 反应时间的影响

在反应时间分别为10、20、30、40、50、60 min条件下测定荧光强度,结果见图4。

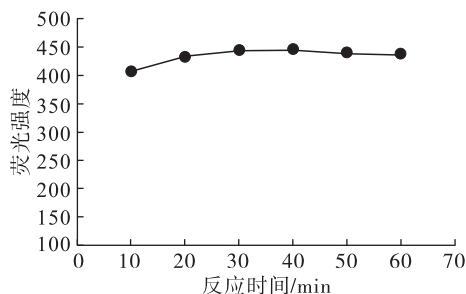


图4 反应时间对体系荧光强度的影响

由图4可知,在不同反应时间,体系的荧光强度基本不变。实验选择反应时间为20 min。

2.2.3 反应温度的影响

分别将反应温度控制在15、25、35、45、55、65℃,测定荧光强度,结果见图5。

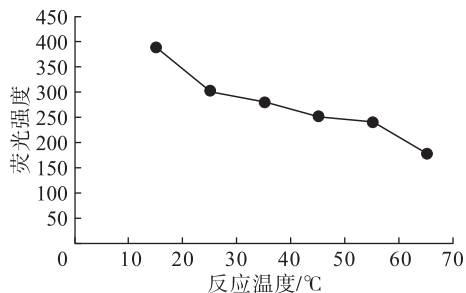


图5 反应温度对体系荧光强度的影响

由图5可知,随着反应温度的升高,体系的荧光

强度不断降低。综合考虑,选择反应温度为25℃。

2.2.4 AuNPs溶液浓度的影响

AuNPs溶液浓度会影响PG检测的灵敏度和线性范围,实验探究了不同浓度AuNPs溶液对PG检测效果的影响。分别将AuNPs原液稀释不同倍数进行实验,结果发现将AuNPs原液稀释10倍时,检测效果最好。实验选择AuNPs原液稀释10倍后使用。

2.3 干扰实验

基于PG质量浓度为0.21 μg/mL,在优化实验条件下考察了常见离子及糖类物质对体系测定的影响(相对误差在±5%范围内)。结果表明,下列共存物质的允许量如下(以PG质量浓度的倍数计):K⁺、Na⁺ 500倍;Ca²⁺ 300倍;Mg²⁺ 200倍;Al³⁺ 10倍;Cu²⁺ 25倍;Fe³⁺ 5倍;葡萄糖、果糖 1 000倍;维生素C、淀粉 100倍。

2.4 工作曲线、检出限及精密性

配制PG系列(0.02、0.04、0.06、0.08、0.21、0.42、0.64、0.85、1.06 μg/mL)标准工作溶液,在最佳实验条件下测定体系的荧光强度,以PG的质量浓度为横坐标,荧光强度为纵坐标绘制标准曲线,结果见图6。

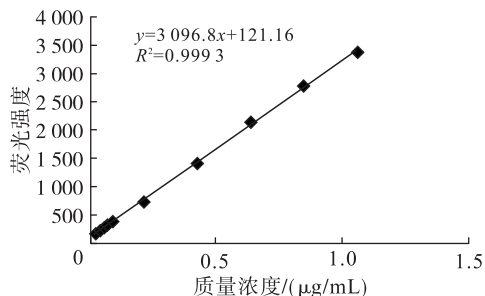


图6 PG标准曲线

由图6可知,在0.02~1.06 μg/mL范围内,PG质量浓度与AuNPs体系荧光强度呈良好的线性关系,线性方程为 $y = 3096.8x + 121.16$,相关系数(R^2)为0.9993。以3倍标准偏差计算本法对PG测定的检出限为 9.7×10^{-3} μg/mL。平行测定10组质量浓度为0.21 μg/mL的PG溶液,其相对标准偏差为1.3%。

2.5 样品加标回收率测定

采用加标回收法测定两种食用油(花生油,胡麻油)样品中PG含量,加入3种不同质量浓度的PG标准溶液平行测定5组,计算回收率,同时采用光度法(GB/T 5009.32—2003)进行对照实验,结果如表1所示。

由表1可以看出,两种方法测定值基本一致,该

方法的加标回收率为 92.1% ~ 104.1%, 说明该方法准确可靠, 能用于实际样品中 PG 含量的测定。

表 1 样品加标回收率

| 样品 | 样品本底值/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$) | 加标量/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$) | 测定值/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$) | 回收率/% | 相对标准 偏差/% | 光度法测定值/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$) |
|-----|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------|--------------|----------------------------------------|
| 花生油 | 0.053 | 0.17 | 0.22 | 98.2 | 0.3 | 0.060 |
| | | 0.42 | 0.48 | 101.7 | | |
| | | 0.64 | 0.65 | 93.3 | | |
| 胡麻油 | 0.093 | 0.17 | 0.27 | 104.1 | 1.2 | 0.086 |
| | | 0.42 | 0.48 | 92.1 | | |
| | | 0.64 | 0.69 | 93.3 | | |

3 结论

本文以 AuNPs 与食用油中的 PG 相互作用, 在优化条件下建立一种以 AuNPs 为荧光探针测定 PG 含量的新方法。得到检测 PG 的最佳条件为: 缓冲体系 pH 7.8, 反应时间 20 min, 反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$, AuNPs 原液稀释 10 倍。在最佳条件下, PG 与金纳米体系荧光强度在 0.02 ~ 1.06 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内呈良好的线性关系, 相关系数 (R^2) 为 0.999 3, 检出限为 9.7×10^{-3} $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。该方法用于食用油中 PG 的检测, 加标回收率为 92.1% ~ 104.1%。该方法灵敏度高、选择性好、操作简单、线性范围宽, 在食用油中 PG 含量测定方面具有较好应用价值。

参考文献:

- [1] FOTI C, BONAMONTE D, CASSANO N, et al. Allergic contact dermatitis to propyl gallate and pentylene glycol in an emollient cream[J]. *Austr J Dermatol*, 2010, 51(2): 147-148.
- [2] 罗成玉, 张耀明, 王锋, 等. 高效液相色谱法测定食用油中 5 种抗氧化剂的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2011, 47(6): 687-689.
- [3] 孟冬玲, 刘畅, 李小兰. 离子液体双水相萃取-高效液相色谱法测定香精香料中的抗氧化剂[J]. *分析科学学报*, 2013, 29(4): 547-550.
- [4] 王伟华, 姜子涛, 李荣. 钛胶 RP-HPLC 法测定食用油及其制品中的 TBHQ、PG 和 BHT[J]. *中国粮油学报*, 2013, 28(10): 106-112.
- [5] 张旭龙, 刘银, 巩治国, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定聚合物食品包装材料中 8 种添加剂[J]. *色谱*, 2014, 32(8): 827-831.
- [6] 董贵军, 乔勇升, 李兴根, 等. 液质联用法测定植物油中的 4 种没食子酸酯[J]. *食品研究与开发*, 2015, 36(23): 145-148.
- [7] 李丽, 王芳, 王科玲, 等. 食用油中没食子酸丙酯的纳米银催化-高碘酸钠-鲁米诺化学发光测定法[J]. *环境与健康杂志*, 2015, 32(3): 263-265.
- [8] 殷日昌, 寇相波, 刘国全. 食用油中 PG 的测定[J]. *中国油脂*, 2000, 25(2): 58-59.
- [9] 王月华, 房涛, 刘纪湘, 等. 分光光度法测定植物油中没食子酸丙酯的研究[J]. *粮食与食品工业*, 2017, 24(3): 26-28.
- [10] 杨秀军, 凌绍明, 欧阳辉祥. 氯金酸分光光度法测定食用油中微量没食子酸丙酯[J]. *粮油食品科技*, 2016, 24(2): 73-75.
- [11] 翟宏菊, 戴晓威, 曹爽, 等. 金纳米粒子的合成、性质及其应用新进展[J]. *吉林师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 38(2): 13-16.
- [12] 王慧娟, 薛晨阳, 袁艳玲. 金纳米颗粒制备及其光学特性研究[J]. *传感技术学报*, 2011, 35(5): 15-27.
- [13] 于浩, 徐娜, 高小玲, 等. 金纳米粒子-过氧化聚吡咯-碳纳米管复合膜修饰电极同时测定对苯二酚和邻苯二酚[J]. *分析化学*, 2016, 44(7): 1077-1084.
- [14] 郭晶, 李晓璐, 翟倩, 等. 金纳米催化鲁米诺-铁氰化钾化学发光体系测定克拉维酸钾[J]. *分析试验室*, 2017, 36(1): 100-104.
- [15] 陈雯雯, 郭永明, 郑问枢, 等. 金纳米颗粒可视化传感器在生物分子分析中的研究进展[J]. *分析化学*, 2014, 42(3): 307-316.
- [16] 贾佳, 王晓芳, 李满秀, 等. 金纳米粒子荧光增强法测定食品中痕量 TBHQ[J]. *食品工业*, 2018, 39(12): 288-291.