

# 固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食用植物油中大麻酚、大麻二酚和 $\Delta^9$ -四氢大麻酚

许晴<sup>1,2</sup>, 毛燕妮<sup>1,2</sup>, 康翠欣<sup>1,2</sup>, 高盼<sup>3</sup>, 杨永<sup>1,2</sup>

(1. 武汉食品化妆品检验所, 武汉 430040; 2. 国家市场监督管理总局重点实验室(食用油质量与安全), 武汉 430040;  
3. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023)

**摘要:**为有效提高食用植物油中大麻素类化合物的风险监测水平, 建立一种固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱同时测定食用植物油中的大麻酚、大麻二酚和 $\Delta^9$ -四氢大麻酚的方法, 并通过方法检出限、定量限、不确定度、加标回收率和精密度等对该方法的准确性进行了验证。结果表明: 在以5 mL 乙腈提取两次、EMR-Lipid固相萃取柱为净化柱、水和甲醇为流动相梯度洗脱、Agilent Pursuit 3 PFP色谱柱(3  $\mu\text{m}$ , 2.0 mm  $\times$  150 mm)分离, 负离子模式下电离、多反应模式监测、基质标准曲线同位素内标法定量条件下, 大麻酚、大麻二酚、 $\Delta^9$ -四氢大麻酚在5~200 ng/mL质量浓度范围内均呈现良好的线性关系, 检出限均为10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 加标回收率为84.27%~100.30%, 相对标准偏差为1.2%~3.9%; 实际样品测定中发现部分食用植物油中存在大麻素类化合物。

**关键词:**超高效液相色谱-串联质谱; 固相萃取净化; 食用植物油; 大麻素类化合物

中图分类号: TS225.1; TQ646 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2024)03-0125-07

## Simultaneous determination of cannabinol, cannabidiol and $\Delta^9$ -tetrahydrocannabinol in edible vegetable oil by solid-phase extraction purification coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

XU Qing<sup>1,2</sup>, MAO Yanni<sup>1,2</sup>, KANG Cuixin<sup>1,2</sup>, GAO Pan<sup>3</sup>, YANG Yong<sup>1,2</sup>

(1. Wuhan Institute for Food and Cosmetic Control, Wuhan 430040, China; 2. Key Laboratory of Edible Oil Quality and Safety for State Market Regulation, Wuhan 430040, China; 3. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

**Abstract:** In order to effectively improve the risk monitoring level of cannabinoid compounds in edible vegetable oils, a method for the simultaneous determination of cannabinol, cannabidiol and  $\Delta^9$ -tetrahydrocannabinol in edible vegetable oils by solid-phase extraction purification coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry was established, and the accuracy of the method was verified by the limit of detection, limit of quantification, uncertainty, spiked recovery and precision. The results showed that the extracts were extracted twice with 5 mL acetonitrile, purified by an EMR-Lipid-type solid-phase extraction column, eluted with a gradient of water and methanol as the mobile phases, and separated on an Agilent Pursuit 3 PFP (3  $\mu\text{m}$ , 2.0 mm  $\times$  150 mm) type column, with ionisation in the negative ion mode, monitored by the multiple reaction mode, and quantified by isotopic internal standard method in the matrix standard curve. Under the conditions of this method, cannabinol, cannabidiol and  $\Delta^9$ -tetrahydrocannabinol showed good linearity in the mass concentration range of 5-200 ng/mL, and the limits of detection were all 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , with the

收稿日期: 2023-06-30; 修回日期: 2023-12-05

基金项目: 国家市场监督管理总局科技计划项目(2022MK150)

作者简介: 许晴(1990), 女, 工程师, 硕士, 研究方向为食品检测技术(E-mail) xuying9009@whu.edu.cn。

通信作者: 杨永, 高级工程师, 硕士(E-mail) yangywhzj@163.com。

spiked recoveries ranging from 84.27% to 100.30% and the relative standard deviations of 1.2% – 3.9%; the presence of cannabinoids was detected in the determination of some edible vegetable oils in the actual samples. The method is simple, rapid, accurate and suitable for the determination of cannabiniol, cannabidiol and  $\Delta 9$  – tetrahydrocannabinol in edible vegetable oils.

**Key words:** ultra performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry; solid – phase extraction purification; edible vegetable oil; cannabinoid compounds

大麻素是天然存在于大麻植物中的一类具有烷基骨架的含氧芳香化合物,主要由羟基戊烯和单萜组成,具有代表性的大麻素类化合物包括  $\Delta 9$  – 四氢大麻酚 ( $\Delta 9$  – THC)、大麻二酚 (CBD)、大麻酚 (CBN) 等。 $\Delta 9$  – THC 是对中枢神经系统作用最强的精神活性物质,其因具有使人致幻成瘾的精神作用,许多国家都对大麻食品中  $\Delta 9$  – THC 含量制订了严格的限量标准<sup>[1-2]</sup>。 $\Delta 9$  – THC 在一定的环境因素作用下可通过醚键的水解转化为 CBD,其在空气中还会被氧化成 CBN<sup>[3]</sup>,CBN 是一种吸食后令人精神愉悦的大麻素类化合物。在我国,火麻仁虽被列入药食同源产品,但大麻素类物质被列为毒麻药品并禁止在食品工业中使用。一些不法商家为了追求经济利益可能将未经处理的含有大麻素类化合物的火麻油掺入到其他食用植物油中,从而造成食品安全隐患。食用植物油是我国居民膳食的重要组成部分,也是人体所需脂肪和能量的重要来源,对人体健康发挥着重要作用<sup>[4]</sup>。同时,食用植物油的安全也关系着国家粮食安全<sup>[5]</sup>,因此为保障我国食用植物油的质量安全,针对食用植物油中大麻素类化合物的检测尤为必要。

目前大麻素类化合物常用的检测方法包括高效液相色谱法<sup>[6]</sup>、气相色谱 – 质谱联用法<sup>[7]</sup>、液相色谱 – 质谱联用法<sup>[8-9]</sup>等,但针对的检测对象多为毛发<sup>[10]</sup>、血液<sup>[11]</sup>、尿液<sup>[12]</sup>、化妆品<sup>[13]</sup>和工业大麻<sup>[14-15]</sup>,食用植物油中大麻素类化合物检测的相关研究和方法较少。在常用的检测方法中,高效液相色谱法<sup>[16]</sup>灵敏度低,受样品干扰大,对痕量分析有一定的局限性;气相色谱 – 质谱联用法<sup>[17]</sup>需要将样品进行衍生化,在此过程中有些大麻素类化合物如 CBD 因耐酸、耐热性差会分解而造成检测结果不准确,而且操作烦琐耗时;液相色谱 – 质谱联用法<sup>[18]</sup>不需要衍生化处理,对样品不会造成破坏,而且耗时短、灵敏度高、准确性高,是目前用来定性定量大麻素类化合物最为广泛的方法。液相色谱 – 质谱联用法所采用的前处理方法多为普通固相萃取柱或分散

固相萃取的方式净化<sup>[19-20]</sup>,但食用植物油成分复杂,常用的前处理方法不能起到很好的去脂除杂效果,从而影响大麻素类化合物测定的准确性。

基于此,本研究采用脂质去除固相萃取柱对食用植物油进行前处理,利用超高效液相色谱 – 串联质谱法测定食用植物油中的 CBN、CBD 和  $\Delta 9$  – THC,建立了食用植物油中 CBN、CBD 和  $\Delta 9$  – THC 同时测定的检测方法,以期为食用植物油掺假的风险防范提供技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

椰子油、牛油果油、葡萄籽油、大豆油、花生油、菜籽油、葵花仁油、亚麻籽油、橄榄油、核桃油、食用植物调和油、油茶籽油、黑芝麻香油、玉米油、火麻油等食用植物油均来自市售或网购;大麻酚 (CBN)、大麻二酚 (CBD)、 $\Delta 9$  – 四氢大麻酚 ( $\Delta 9$  – THC) 标准溶液 (质量浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 及其同位素内标 CBN – D<sub>3</sub>、CBD – D<sub>3</sub>、 $\Delta 9$  – THC – D<sub>3</sub> 标准溶液 (质量浓度为 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),天津阿尔塔科技有限公司;甲醇、乙腈 (色谱纯),德国 Merck 公司;乙酸铵 (色谱纯),阿拉丁试剂 (上海) 公司;EMR – Lipid 固相萃取柱 (300 mg/3 mL),美国 Agilent 公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

AB Sciex Triple Quad™ 4500 超高效液相色谱 – 串联质谱仪 (配备可用于电喷雾电离的 Turbo V 离子源和岛津 LC – 30A 液相色谱仪),美国 Sciex 公司;Vortex – Genie 2 涡旋振荡器,美国 Scnd 公司;PM5 – 2000TL 超声波清洗器,普律玛仪器公司;Allegra X – 15R 高速冷冻离心机,美国 Beckman 公司;ME 204 电子天平,美国梅特勒公司;N – EVAP 水浴氮吹仪,美国 OA 公司;Milli – Q 超纯水系统,德国 Merck 公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 标准溶液的配制

混合标准中间液:分别准确吸取 CBN、CBD、 $\Delta 9$  – THC 标准溶液各 1 mL 于同一 100 mL 容量瓶

中,用乙腈定容至刻度,混匀,制成质量浓度为1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准中间液。

混合内标中间液:分别准确吸取 CBN - D<sub>3</sub>、CBD - D<sub>3</sub>、 $\Delta 9$  - THC - D<sub>3</sub> 标准溶液各 1 mL 于同一 10 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度,混匀,制成质量浓度为 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的混合内标中间液。

基质匹配标准系列工作溶液:选择与试样性质相同或相似的不含待测化合物的食用植物油样品为空白基质,与试样同法前处理,制得空白基质提取液。用空白基质提取液将混合标准中间液稀释成质量浓度分别为 5、10、20、50、100、200 ng/mL 的系列工作溶液,其中内标质量浓度为 20 ng/mL。

### 1.2.2 CBN、CBD 和 $\Delta 9$ - THC 的测定

#### 1.2.2.1 样品前处理

称取 1 g(精确至 0.01 g)样品于 50 mL 具塞离心管中,加入 40  $\mu\text{L}$  1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的混合内标中间液,加入 5 mL 乙腈,涡旋混匀 30 s,超声 10 min,10 000 r/min 离心 5 min,将上清液移入另一洁净试管中。重复提取一次,合并两次上清液。将上清液于 40  $^{\circ}\text{C}$  下氮吹浓缩至 2 mL 以下,用乙腈定容至 2 mL,待净化。将待净化液转移至 EMR - Lipid 固相萃取柱中,收集全部流出液,过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜后待测定。

表 2 CBN、CBD、 $\Delta 9$  - THC 及其对应的同位素内标化合物的质谱参数

化合物	母离子( $m/z$ )	子离子( $m/z$ )	去簇电压/V	碰撞能量/eV
CBN	309.0	278.8 *	-130	-43
		221.8	-130	-60
CBN - D <sub>3</sub>	312.1	282.0	-130	-44
CBD	313.2	244.9 *	-120	-32
		178.7	-120	-26
CBD - D <sub>3</sub>	315.9	247.9	-100	-31
$\Delta 9$ - THC	313.3	244.8 *	-140	-37
		203.2	-140	-43
$\Delta 9$ - THC - D <sub>3</sub>	316.4	247.9	-130	-37

注: \* 表示定量离子

## 2 结果与讨论

### 2.1 超高效液相色谱条件的优化

#### 2.1.1 色谱柱的选择

为选择合适的色谱柱实现有效分离,根据目标化合物的结构特性,考察比较了 Agilent Eclipse Plus C18(5  $\mu\text{m}$ , 2.1 mm  $\times$  150 mm)、Agilent ZORBAX SB - Phenyl(5  $\mu\text{m}$ , 2.1 mm  $\times$  150 mm) 和 Agilent Pursuit 3 PFP(3  $\mu\text{m}$ , 2.0 mm  $\times$  150 mm) 3 种色谱柱的分离效果。其中,采用 PFP 色谱柱时,3 种大麻素类化合物的总离子流图如图 1 所示。

#### 1.2.2.2 检测方法

采用超高效液相色谱 - 串联质谱法测定食用植物油中的 CBN、CBD 和  $\Delta 9$  - THC。

色谱条件:Agilent Pursuit 3 PFP 色谱柱(3  $\mu\text{m}$ , 2.0 mm  $\times$  150 mm);柱温 35  $^{\circ}\text{C}$ ;流速 0.4 mL/min;进样量 5  $\mu\text{L}$ ;流动相 A 为水,B 为甲醇;梯度洗脱程序如表 1 所示。

表 1 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	65	35
6	5	95
7.4	5	95
7.5	65	35
10	65	35

质谱条件:离子化模式为电喷雾电离,负离子模式;质谱扫描方式为多反应监测(MRM);气帘气压力(CUR)35 kPa;碰撞气压力(CAD)9 kPa;喷雾电压(IS) -4 500 V;离子源温度(TEM)500  $^{\circ}\text{C}$ ;雾化气压力(GS1)50 kPa;辅助加热气压力(GS1)50 kPa;射入电压(EP) -10 V;碰撞室射出电压(CXP) -11 V。CBN、CBD、 $\Delta 9$  - THC 及其对应的同位素内标化合物的质谱参数见表 2。

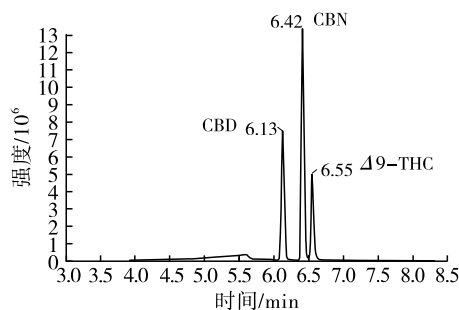


图 1 3 种大麻素类化合物的总离子流图

由图 1 可知,在 PFP 色谱柱上 CBN、CBD、 $\Delta 9$  -

THC 峰形、响应均较好,分离效果佳。采用 C18 色谱柱时,CBD、 $\Delta^9$ -THC 较难有效分离,而 PFP、SB-Phenyl 色谱柱相比于普通直链 C18 色谱柱,更加适合酚类化合物的分离,但在 SB-Phenyl 色谱柱上的响应较 PFP 色谱柱差。因此,选择 Agilent Pursuit 3 PFP 色谱柱(3  $\mu\text{m}$ ,2.0 mm  $\times$  150 mm)作为大麻素类化合物的分离色谱柱。

### 2.1.2 流动相的选择

分别用甲醇、乙腈作为有机相,水、5 mmol/L 乙酸铵溶液、5 mmol/L 乙酸铵溶液(含 0.1% 甲酸)作为水相,对流动相组成进行选择。综合考虑 CBN、CBD、 $\Delta^9$ -THC 及其对应同位素内标的分离度、保留时间、响应值等因素,又因 PFP 色谱柱分离不需要额外加盐作为流动相,最终确定水(A)和甲醇(B)为流动相,最佳梯度洗脱程序如表 1 所示。

## 2.2 样品前处理条件的优化

### 2.2.1 提取溶剂的选择

本研究以基质效应较强的玉米油作为典型食用植物油基质,采用空白加标的方式对样品前处理条件进行优化。CBN、CBD、 $\Delta^9$ -THC 这 3 种大麻素类化合物均难溶于水,易溶于有机溶剂。因此,选用实验室常用的有机溶剂甲醇、乙腈、乙醇、甲醇-正己烷(体积比 9:1)提取食用植物油中的 3 种大麻素类化合物,不同提取溶剂对大麻素提取效率的影响如图 2 所示。

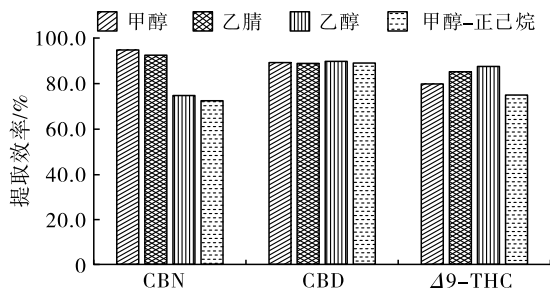


图 2 不同提取溶剂对大麻素提取效率的影响

由图 2 可知:在 4 种提取溶剂中,甲醇对 CBN 的提取效果最好,乙醇和甲醇-正己烷对 CBN 的提取效率明显低于甲醇和乙腈;4 种提取溶剂对 CBD 的提取效率无明显差异;乙醇对  $\Delta^9$ -THC 的提取效果最好;4 种提取溶剂对 3 种目标化合物的提取效率均大于 70%。但在实验过程中发现,当提取溶剂为甲醇、乙醇时,油脂较多地分散于溶剂层,而以乙腈为提取溶剂时,由于其能很好地沉淀蛋白,同时油脂不易分散其中,提取液中所含的杂质较少,且 3 种目标化合物均为苯酚类物质,乙腈的官能团不易与其发生反应,可以较好地保持苯

酚类物质的稳定性,因此选择乙腈作为前处理提取溶剂。

### 2.2.2 提取方式的选择

为充分提取食用植物油中 3 种大麻素类化合物,以乙腈为提取溶剂,考察不同提取溶剂体积和提取次数对大麻素提取效率的影响,结果如图 3 所示。

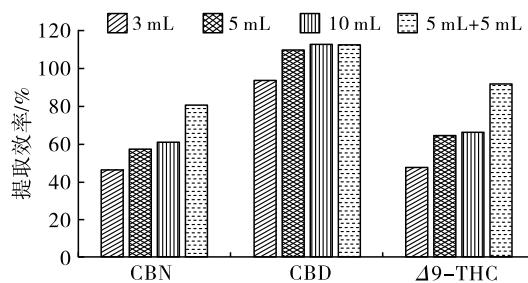


图 3 不同提取溶剂体积和提取次数对大麻素提取效率的影响

由图 3 可知,随着乙腈体积的增大,3 种目标化合物的提取效率都相应增大,但采用 5 mL 乙腈提取两次时,CBN 和  $\Delta^9$ -THC 的提取效率显著提高,因此选择 5 mL 乙腈提取两次的提取方式。

### 2.2.3 固相萃取柱的选择

食用植物油基质复杂,经乙腈提取后提取液含有少量油脂,因大麻素类物质又易溶于有机溶剂,故不能选用正己烷直接进行除脂。考察了不同固相萃取柱的净化效果,固相萃取柱对目标化合物的保留越强则回收率越低。不同固相萃取柱对大麻素净化效果的影响如图 4 所示。

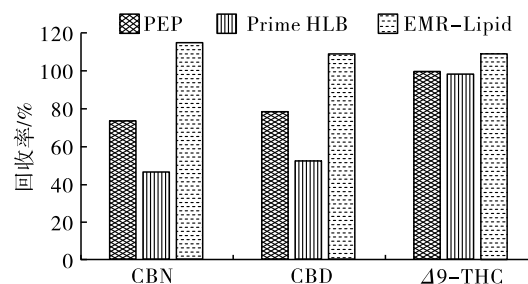


图 4 不同固相萃取柱对大麻素净化效果的影响

由图 4 可知,Prime HLB 柱对目标化合物的保留最强,PEP 柱其次,EMR-Lipid 柱最弱,因此 EMR-Lipid 柱净化的回收率最高,并且用 EMR-Lipid 柱净化后的流出液颜色明显变淡,表明其对高级脂肪酸酯等杂质起到良好的去除效果。在此基础上对 300 mg/3 mL、600 mg/6 mL 两种规格的 EMR-Lipid 柱的柱容量进行了比较。分别取 2、5、10 mL 提取液上柱,实验过程中发现随着上柱提取液体积的增加,收集液颜色逐渐加深,故选择将提取液浓缩

至2 mL再上柱,可在较好地去除杂质的同时保证了稳定的回收率。这两种规格的柱子均可满足需求,但从经济节能角度考虑,后续实验使用300 mg/3 mL的EMR-Lipid柱。

#### 2.2.4 浓缩方式的选择

实验中比较了旋蒸和氮吹两种浓缩方式对目标化合物回收率的影响。在控制两种浓缩方式的水浴温度均为40℃的条件下,这两种浓缩方式都能获得较为理想的效果,各目标化合物的回收率均达到80%以上。为了实验简便且批量处理样品,最终确定40℃下氮吹的方式进行浓缩。

#### 2.3 基质效应

基质会对目标化合物的响应值产生增强或抑制的作用,合理评价基质效应从而选取适当的方法减少或消除基质效应,可以提高目标化合物测定的准确性。采用相对响应值法,即计算基质标准曲线斜率和溶剂标准曲线斜率之比(ME),对基质效应进行考察。一般来说,当ME在0.8~1.2之间时,表明基质效应在可接受范围内,实际测定中可以忽略,反之则应考虑基质效应对实际测定结果的影响。3种大麻素类化合物在各种食用植物油中的基质效应见表3。

由表3可知,不同食用植物油基质中CBN、CBD、 $\Delta 9$ -THC均存在不同程度的基质效应。除椰子油和油茶籽油外,其他植物油中CBN的ME均在可接受范围内;葡萄籽油、食用植物调和油、菜籽油、葵花仁油和玉米油中CBD的ME在可接受范围内;但绝大部分食用植物油基质中 $\Delta 9$ -THC的基质效

应较强,ME不在可接受范围内。因此,为减小基质效应对目标化合物定量测定的影响,采用基质匹配同位素内标标准系列工作溶液作为标准曲线进行定量分析。

表3 3种大麻素类化合物在各种食用植物油中的基质效应(ME)

食用植物油	CBN	CBD	$\Delta 9$ -THC
椰子油	2.58	1.23	3.12
葡萄籽油	0.86	0.88	0.53
食用植物调和油	1.05	1.18	0.67
大豆油	1.11	1.21	0.72
花生油	0.96	1.55	0.62
菜籽油	1.06	0.98	0.78
葵花仁油	1.03	1.18	0.68
亚麻籽油	1.07	1.29	0.63
油茶籽油	1.23	1.29	1.04
橄榄油	0.92	0.77	0.76
玉米油	0.96	1.06	0.48
牛油果油	1.06	1.50	0.82

#### 2.4 方法学考察

##### 2.4.1 线性范围、检出限和定量限

分别以基质匹配标准系列工作溶液的质量浓度为横坐标,以目标化合物及其对应的同位素内标的峰面积比值为纵坐标绘制标准工作曲线,并计算线性回归方程及其相关系数。采用空白食用植物油基质加标并逐级稀释的方式,分别以特征色谱峰的信噪比为3和10时对应的加标水平确定检出限(LOD)和定量限(LOQ)。3种大麻素类化合物的线性回归方程、相关系数及检出限和定量限见表4。

表4 3种大麻素类化合物的线性回归方程、相关系数及检出限和定量限

化合物	线性范围/(ng/mL)	线性回归方程	相关系数( <i>r</i> )	LOD/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	LOQ/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
CBN	5~200	$y = 0.0530x + 0.0421$	0.9998	10	20
CBD	5~200	$y = 0.0451x + 0.0556$	0.9997	10	20
$\Delta 9$ -THC	5~200	$y = 0.0448x - 0.0159$	0.9999	10	20

由表4可知, $\Delta 9$ -THC、CBD、CBN在5~200 ng/mL质量浓度范围内线性关系良好,相关系数均在0.999以上。食用植物油中CBN、CBD、 $\Delta 9$ -THC检出限均为10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,定量限均为20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,该定量限能够满足世界各国对食品中大麻素类化合物的限量要求。

##### 2.4.2 加标回收率和精密度

分别向空白食用植物油样品中添加3种大麻素类化合物,制成加标量分别为20、40  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的样品(一式6份),进行加标回收试验,计算平均回收率和相对标准偏差(RSD)。3种大麻素类化合物的加标回收率和RSD见表5。

表5 3种大麻素类化合物的加标回收率和RSD

化合物	加标量/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率/%	RSD/%
CBN	20	98.14	3.3
	40	99.98	1.2
	200	97.04	2.2
CBD	20	100.30	2.2
	40	98.69	1.9
	200	95.92	1.9
$\Delta 9$ -THC	20	91.63	2.5
	40	88.51	3.9
	200	84.27	3.8

从表5可以看出,空白食用植物油基质中3种

大麻素类化合物的加标回收率为 84.27% ~ 100.30%, RSD 为 1.2% ~ 3.9%, 可见该方法的准确度和精密度良好, 满足 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的要求。

#### 2.4.3 不确定度评定

在所建立的检测条件下, 对食用植物油中 CBN、CBD、 $\Delta 9$ -THC 的含量进行测定, 通过构建不确定度评定数学模型, 根据 CNAS—GL006:2019《化学分析中不确定度的评估指南》及 JJF 1135—2005《化学分析测量不确定度评定》, 对其不确定度的来源进行分析和量化, 计算各个影响因素的不确定度, 其中重复性相对不确定度与回收率相对不确定度中取较大值代入标准不确定度的合成计算。不确定度评定结果表明, 取包含因子  $k=2$ 、95% 置信度下, 当食用植物油中 CBN、CBD 和  $\Delta 9$ -THC 含量为 40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时, 其扩展不确定度分别为 16.4、16.0、14.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。3 种大麻素类化合物的相对标准不确定度见表 6。

表 6 3 种大麻素类化合物的相对标准不确定度

不确定度来源	CBN	CBD	$\Delta 9$ -THC
样品称量	0.000 29	0.000 29	0.000 29
样品定容	0.008 2	0.008 2	0.008 2
内标体积	0.004	0.004	0.004
标准物质(标准储备液)	0.05	0.05	0.05
混合标准中间液配制	0.004 1	0.004 1	0.004 1
混合内标中间液配制	0.004 3	0.004 3	0.004 3
标准系列工作溶液配制	0.009 8	0.009 8	0.009 8
标准曲线拟合	0.19	0.19	0.20
测量重复性	0.005 0	0.006 6	0.013
测量偏差(回收率)	0.005 0	0.006 7	0.015

由表 6 可知, 不确定来源主要为标准溶液配制及标准曲线拟合。在试验过程中, 可考虑选用高等级标准物质、对移液器等量具和仪器进行检定校准、增加平行测定次数等手段来尽可能地降低测量不确定度, 提高检测结果的可信性。

#### 2.5 实际样品的测定

采用所建立的方法测定 29 个食用植物油样本中 CBN、CBD、 $\Delta 9$ -THC 的含量, 结果如表 7 所示。

由表 7 可知, 有 14 个食用植物油样品不同程度地检出 3 种大麻素类化合物, 检出率为 48.3%, 其中火麻油因以火麻仁为原料, CBN、CBD、 $\Delta 9$ -THC 在火麻仁中天然存在, 检出率达 100.0%, 且含量较高。除火麻油外, 其他样品中均未检测出 CBN。此外, 在葵花仁油中检出微量的 CBD, 在亚麻籽油、菜籽油、食用植物调和油、玉米油、油茶籽油等食用植物油中检出微量的 CBD 和  $\Delta 9$ -THC, 相比于火麻

油的检出结果, 微量检出的食用植物油可能是原料本底的带入, 有待进一步对油料进行本底检测, 积累数据, 开展调查研究, 以确认食用植物油中是否存在内源性大麻素类化合物。

表 7 实际样品的测定结果  $\mu\text{g}/\text{kg}$

食用植物油	CBN	CBD	$\Delta 9$ -THC
椰子油	-	-	-
牛油果油	-	-	-
葡萄籽油	-	-	-
食用植物调和油-1	-	-	-
食用植物调和油-2	-	41.2	10.4
食用植物调和油-3	-	22.6	-
食用植物调和油-4	-	-	-
大豆油	-	-	-
花生油-1	-	-	-
花生油-2	-	-	-
菜籽油-1	-	-	-
菜籽油-2	-	81.0	19.9
菜籽油-3	-	-	-
葵花仁油-1	-	11.4	-
葵花仁油-2	-	-	-
亚麻籽油-1	-	10.1	11.0
亚麻籽油-2	-	-	-
亚麻籽油-3	-	88.3	23.7
玉米油	-	70.3	18.3
油茶籽油	-	43.5	11.4
黑芝麻香油	-	-	-
橄榄油	-	-	-
核桃油	-	-	-
火麻油-1	798 806.6	3 887 817.0	3 494 380.9
火麻油-2	721.1	994.4	8 832.1
火麻油-3	2 633.4	3 451.7	9 519.7
火麻油-4	1 079.7	441.7	6 569.1
火麻油-5	1 278.5	1 396.1	4 963.1
火麻油-6	1 410.0	4 393.7	7 812.8

注: - 表示未检出

### 3 结论

本文建立了脂质去除固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱同时测定食用植物油中大麻酚、大麻二酚、 $\Delta 9$ -四氢大麻酚的检测方法。此分析方法中大麻酚、大麻二酚、 $\Delta 9$ -四氢大麻酚在 5 ~ 200  $\text{ng}/\text{mL}$  质量浓度范围内均呈现良好的线性关系, 检出限均为 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 加标回收率为 84.27% ~ 100.30%, 相对标准偏差为 1.2% ~ 3.9%; 该方法前处理简单, 方法学结果较好, 填补了食用植物油中大麻素类化合物检测的空白。根据实际样品的测定结果, 除火麻油外, 在葵花仁油、亚麻籽油、菜籽油、食用植物调和油、玉米油、油茶籽油等食用植物油中

也检出了大麻素类化合物,可以通过进一步开展相关油料检测研究为食用油掺假提供新的鉴别方式,为开展食用油的安全性评价和本底调查研究提供新思路。

#### 参考文献:

- [1] BURNIER C, ESSEIVA P, ROUSSEL C. Quantification of THC in Cannabis plants by fast - HPLC - DAD: A promising method for routine analyses[J]. *Talanta*, 2019, 192: 135 - 141.
- [2] DI MARCO PISCIOTTANO I, GUADAGNUOLO G, SOPRANO V, et al. A rapid method to determine nine natural cannabinoids in beverages and food derived from *Cannabis sativa* by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry on a QTRAP 4000[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2018, 32(19): 1728 - 1736.
- [3] 孙维来, 郑晓雨, 赵彦彪, 等. 大麻组分检测及化学分型研究进展[J]. *中成药*, 2019, 41(2): 402 - 411.
- [4] 陈静茹, 赵瑾凯, 王晨, 等. 食用油营养研究进展与健康声称管理现状[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(12): 1 - 9.
- [5] 张婧好, 许本波, 郑家喜. 我国食用植物油消费变化分析及改革对策[J]. *中国油脂*, 2022, 47(3): 5 - 10.
- [6] MUDGE E M, BROWN P N. Determination of cannabinoids in *Cannabis sativa* dried flowers and oils by LC - UV: Single - laboratory validation, first action 2018.10[J]. *J AOAC Int*, 2020, 103(2): 489 - 493.
- [7] 唐庆强, 夏林兵, 曹丹, 等. 固相萃取 - 气相色谱质谱法测定食品中 9 种大麻素[J]. *食品科学*, 2022, 43(24): 357 - 364.
- [8] 于聪聪, 兰韬, 云振宇, 等. 高效液相色谱 - 串联质谱同时检测黑巧克力中的五种大麻酚[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(23): 303 - 310.
- [9] 唐庆强, 叶洪, 陈迪, 等. 基于超高效液相色谱 - 三重四极杆串联质谱法测定 9 种食品基质中 3 种大麻素[J]. *食品科学*, 2022, 43(20): 336 - 342.
- [10] 黄钰, 张婷婷, 胡爽, 等. 超高效液相色谱 - 串联质谱法同时检测毛发中 112 种合成大麻素类物质[J]. *质谱学报*, 2022, 43(4): 426 - 437.
- [11] 张志远, 宋辉, 李想, 等. QuEChERS 结合超高效液相色谱 - 四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法同时测定全血中 10 种新型合成大麻素[J]. *分析测试学报*, 2022, 41(11): 1658 - 1663.
- [12] 古锷山, 王继芬, 张瑛, 等. 尿液中新型合成大麻素及其代谢物的检验研究[J]. *分析实验室*, 2023, 42(11): 1494 - 1501.
- [13] 陈念念, 周莹, 韩丽, 等. 超高效液相色谱 - 串联三重四极杆质谱法测定化妆品中 3 种大麻素[J]. *日用化学品科学*, 2022, 45(5): 18 - 23.
- [14] 李俊生, 王学峰, 姜冰, 等. 超高效液相色谱 - 串联质谱法同时检测工业大麻中 8 种大麻酚的含量[J]. *环境化学*, 2023, 42(1): 337 - 340.
- [15] 任雁明, 解润芳, 王蕊, 等. 超高效液相色谱 - 串联质谱法快速测定大麻植物中 8 种大麻素[J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2021, 43(6): 1212 - 1219.
- [16] 吴丽琳, 唐庆强, 陈迪, 等. 凝胶渗透色谱 - 高效液相色谱法测定火麻仁油中  $\Delta^9$  - 四氢大麻酚含量[J]. *中国食品卫生杂志*, 2021, 33(1): 35 - 39.
- [17] 张启福, 邹晓莉, 胡书豪, 等. 气相色谱 - 质谱法检测添加在饼干、巧克力、糖果中的  $\Delta^9$  - 四氢大麻酚成分[J]. *内江科技*, 2021, 42(2): 27 - 28.
- [18] 邵曼, 余晓琴, 黄丽娟, 等. 增强型脂质去除净化剂结合超高效液相色谱 - 串联质谱法测定食品中 8 种大麻素类化合物[J]. *色谱*, 2023, 41(5): 426 - 433.
- [19] 周莹, 陈念念, 韩丽, 等. UPLC - MS/MS 同时测定四种食品基质中痕量四氢大麻酚、大麻二酚和大麻酚[J]. *现代食品科技*, 2019, 35(12): 315 - 321, 301.
- [20] 和佳鸳, 潘春燕, 何凯, 等. 分散固相萃取 - 超高效液相色谱串联质谱法测定食用植物油中大麻酚、大麻二酚及  $\Delta^9$  - 四氢大麻酚[J]. *江苏预防医学*, 2019, 30(2): 131 - 133, 202.