

西藏日喀则青稞品种主要农艺性状相关性及主成分分析

田朋佳

(西藏自治区农牧科学院农业研究所,西藏 拉萨 850032)

摘要:为了给青稞品种的综合评价和育种筛选性状时提供理论依据,采用 EXCEL 和 SPSS21.0 数据分析软件,对西藏日喀则市 114 个青稞品种的 7 个主要农艺性状进行相关性和主成分分析。结果表明,有效分蘖和单株穗数存在着丰富的遗传变异,有效分蘖和单株穗数呈现极显著正相关关系(0.998^{**}),二者之间的相关系数最大,因而,有效分蘖和单株穗数相关性最强。前 3 个主成分的累积贡献率达 82.805%,有效分蘖、单株穗数和分蘖数是第一主成分的主要贡献率,达 44.037%,穗重、穗粒数和穗长是第二主成分的主要贡献率,达 24.292%,穗长和株高是第三主成分的主要贡献率,达 14.476%。

关键词:青稞;农艺性状;相关性;主成分分析

中图分类号:S512.3 文献标识码:A

Correlation of Main Agronomic Traits and Principal Component Analysis of Highland Barley Varieties in Shigatse, Tibet

TIAN Peng-jia

(Institute of Agriculture, Tibetan Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Tibet Lhasa 850032, China)

Abstract: To comprehensively evaluate the barley variety and provide theoretical basis for breeding selection traits, using Excel and SPSS21.0 data analysis software, 7 agronomic characters of 114 highland barley varieties from Xigaze of Tibet were conducted correlation and principal component analysis. The results showed that the effective tillering panicle number per plant had abundant genetic variation, the effective tillering and panicle number per plants had significant positive correlation (0.998^{**}) and their correlation coefficient was the largest, therefore, the effective tillering and panicle number per plant were relevant. The cumulative contribution rate of the first three principal components was 82.805% and effective tiller, number of panicle per plant and number of tiller per plant were the main contribution rate of the first principal component, up to 44.037%. The panicle weight, number of panicle grains and panicle length were the main contribution rate of the second principal component, up to 24.292%. The panicle length and plant height were the main contribution rate of the third principal component, up to 14.476%.

Key words: Highland barley; Agronomic character; Correlation; Principal component analysis

青稞又称裸大麦,在西藏栽培历史悠久,种植面积大,是海拔 4500 m 以上唯一可以正常成熟的粮食作物^[1]。青稞含有丰富的营养价值,一般是酿青稞酒和磨糌粑食用,是藏民族日常生活中不可缺少的食物。为了追求高产、优质的品种,为了研究藏民族文化,国内外专家学者对青稞展开了广泛而深入的研究,从农艺性状的观察到实验仪器的化验,从日常

饮食到宗教祭祀。本论文通过对 114 份日喀则青稞品种农艺性状的分析,研究农艺性状之间的相关性及主成分的贡献率,以期为青稞育种筛选性状时提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试验材料来源于西藏自治区农牧科学院农业研究所保存的 114 份种质资源材料,全部是从日喀则市各个村收集到的农家品种,供试材料名称和编号见表 1^[2]。

收稿日期:2019-09-23

基金项目:国家农作物种质资源共享服务平台“西藏农作物种质资源平台”(NICGR-2019-28)

作者简介:田朋佳(1987-),女,研究实习员,硕士研究生,主要从事农作物种质资源的收集与鉴定,E-mail:569350657@qq.com。

表1 114份青稞种质资源材料
Table 1 114 barley germplasm resource materials

编号 Serial number	品种名称 Breed name	原产地 Country of origin	保存单位 Save the unit
1	蓝青稞	西藏南木林	西藏农科所
2	蓝青稞	西藏萨嘎	西藏农科所
3	蓝青稞	西藏定日	西藏农科所
4	蓝青稞	西藏萨迦	西藏农科所
5	蓝青稞	西藏聂拉木	西藏农科所
6	蓝青稞	西藏亚东	西藏农科所
7	矮秆青稞	西藏定日	西藏农科所
8	数初	西藏白朗	西藏农科所
9	摸贤	西藏昂仁	西藏农科所
10	嘎东温都	西藏日喀则	西藏农科所
11	嘎母	西藏日喀则	西藏农科所
12	嘎母	西藏日喀则	西藏农科所
13	嘎母	西藏日喀则	西藏农科所
14	嘎母	西藏康马	西藏农科所
15	嘎母	西藏康马	西藏农科所
16	嘎母	西藏康马	西藏农科所
17	嘎母	西藏康马	西藏农科所
18	嘎母	西藏康马	西藏农科所
19	嘎母	西藏康马	西藏农科所
20	嘎母	西藏白朗	西藏农科所
21	嘎母	西藏白朗	西藏农科所
22	嘎穷	西藏仁布	西藏农科所
23	嘎孜	西藏日喀则	西藏农科所
24	嘎母	西藏日喀则	西藏农科所
25	嘎母	西藏日喀则	西藏农科所
26	嘎母	西藏拉孜	西藏农科所
27	嘎夏	西藏谢通门	西藏农科所
28	嘎夏	西藏仁布	西藏农科所
29	嘎夏	西藏仁布	西藏农科所
30	嘎夏	西藏仁布	西藏农科所
31	嘎夏	西藏仁布	西藏农科所
32	嘎藏青稞	西藏定日	西藏农科所
33	熊嘎母	西藏仁布	西藏农科所
34	德龙嘎	西藏仁布	西藏农科所
35	擦旺青稞	西藏白朗	西藏农科所
36	藏嘎达仁	西藏仁布	西藏农科所
37	二棱青稞	西藏拉孜	西藏农科所
38	八十天青	西藏白朗	西藏农科所
39	乃那	西藏谢通门	西藏农科所
40	乃夏红	西藏吉隆	西藏农科所
41	工巴萎紫	西藏岗巴	西藏农科所
42	工巴萎蓝	西藏岗巴	西藏农科所
43	下康布青	西藏亚东	西藏农科所

续表1 Continued table 1

编号 Serial number	品种名称 Breed name	原产地 Country of origin	保存单位 Save the unit
44	上康布青	西藏亚东	西藏农科所
45	山巴青稞	西藏南木林	西藏农科所
46	门布直头	西藏聂拉木	西藏农科所
47	门布钩芒	西藏聂拉木	西藏农科所
48	门布紫	西藏聂拉木	西藏农科所
49	门布蓝	西藏聂拉木	西藏农科所
50	马甫青	西藏白朗	西藏农科所
51	扎西则青	西藏定结	西藏农科所
52	扎西宗黄	西藏定结	西藏农科所
53	扎西宗黄	西藏定结	西藏农科所
54	扎西宗黄	西藏定日	西藏农科所
55	扎西宗紫	西藏定日	西藏农科所
56	扎西宗紫	西藏定日	西藏农科所
57	扎西宗蓝	西藏定日	西藏农科所
58	扎松嘎姆	西藏仁布	西藏农科所
59	尤西	西藏昂仁	西藏农科所
60	尤帕黄	西藏定日	西藏农科所
61	尤帕黄	西藏定日	西藏农科所
62	尤帕紫	西藏定日	西藏农科所
63	尤帕矮	西藏定日	西藏农科所
64	互助白1号	西藏江孜	西藏农科所
65	互助白2号	西藏江孜	西藏农科所
66	互助白3号	西藏江孜	西藏农科所
67	少岗索珠	西藏康马	西藏农科所
68	少岗索珠	西藏康马	西藏农科所
69	日古爬顺	西藏江孜	西藏农科所
70	牛古茨玛	西藏谢通门	西藏农科所
71	长所紫	西藏定日	西藏农科所
72	长所蓝	西藏定日	西藏农科所
73	长所蓝	西藏定日	西藏农科所
74	什伯赤热	西藏日喀则	西藏农科所
75	仓木其紫	西藏定日	西藏农科所
76	乌郁黄	西藏南木林	西藏农科所
77	六十天青稞	西藏白朗	西藏农科所
78	六十天青稞	西藏江孜	西藏农科所
79	六棱曲芒	西藏白朗	西藏农科所
80	六棱红青稞	西藏江孜	西藏农科所
81	六棱青	西藏白朗	西藏农科所
82	六棱钩芒	西藏康马	西藏农科所
83	巴达摸布	西藏康马	西藏农科所
84	巴金白	西藏白朗	西藏农科所
85	孙措紫	西藏聂拉木	西藏农科所
86	孙措蓝	西藏聂拉木	西藏农科所
87	古堆紫	西藏定日	西藏农科所

续表1 Continued table 1

编号 Serial number	品种名称 Breed name	原产地 Country of origin	保存单位 Save the unit
88	古堆蓝	西藏定日	西藏农科所
89	龙日摸布	西藏日喀则	西藏农科所
90	龙日嘎母	西藏日喀则	西藏农科所
91	龙中黄	西藏岗巴	西藏农科所
92	龙中黄	西藏岗巴	西藏农科所
93	龙中紫	西藏岗巴	西藏农科所
94	龙中蓝	西藏岗巴	西藏农科所
95	龙中蓝	西藏岗巴	西藏农科所
96	龙中蓝	西藏岗巴	西藏农科所
97	切玛青	西藏亚东	西藏农科所
98	切松	西藏日喀则	西藏农科所
99	东风青	西藏亚东	西藏农科所
100	卡热白	西藏南木林	西藏农科所
101	卡热蓝	西藏南木林	西藏农科所
102	卡嘎青	西藏昂仁	西藏农科所
103	古热嘎姆	西藏昂仁	西藏农科所
104	旦嘎紫	西藏萨嘎	西藏农科所
105	旦嘎蓝	西藏萨嘎	西藏农科所
106	申克则青稞	西藏萨迦	西藏农科所
107	四棱青稞	西藏江孜	西藏农科所
108	仙白	西藏江孜	西藏农科所
109	白光头	西藏康马	西藏农科所
110	白光头	西藏江孜	西藏农科所
111	白掌青	西藏白朗	西藏农科所
112	尼日欧豆	西藏日喀则	西藏农科所
113	尼日嘎庆	西藏日喀则	西藏农科所
114	尼日嘎穷	西藏日喀则	西藏农科所

1.2 试验方法和性状调查

试验于2018年4月至8月在西藏自治区农牧科学院农业研究所试验地进行^[3]。2 m行长, 0.25 m行距, 随机区组设计, 3次重复。试验田常规施肥, 肥力中等, 田间管理同大田。从4月10日青稞播种开始, 根据《大麦种质资源数据质量控制规范》

对大田数据进行记载, 记载主要的生育期以及穗型、芒型, 在收获前, 各小区取样10株进行考种, 考种性状为株高、分蘖数、有效分蘖、单株穗数、穗粒数、穗长、穗粒重。114份试验材料主要农艺性状的平均值作为原始数据进行分析。

表2 114份青稞品种农艺性状描述性统计

Table 2 Descriptive statistics of agronomic traits of 114 highland barley varieties

性状 Character	平均值 Average	标准差 Standard deviation	方差 Variance	变异系数(%) Coefficient of variation
株高	99.52	12.29	150.93	12.35
分蘖数	4.86	1.40	1.95	28.81
有效分蘖	3.68	1.69	2.85	45.92
单株穗数	3.66	1.67	2.80	45.63
穗粒数	49.02	12.48	155.81	25.46
穗长	6.33	0.97	0.94	15.32
穗粒重	2.03	0.68	0.47	33.50

表3 青稞品种7个农艺性状的相关性

Table 3 Correlation between 7 agronomic traits of highland barley varieties

性状 Character	株高 Plant height	分蘖数 Tiller number	有效分蘖 Effective tiller	单株穗数 Panicle number per plant	穗粒数 Spike grain number	穗长 Panicle length	穗粒重 Spike grain weight
株高	1.000						
分蘖数	-0.041	1.000					
有效分蘖	-0.057	0.876 **	1.000				
单株穗数	-0.050	0.877 **	0.998 **	1.000			
穗粒数	0.116	0.179	0.233 *	0.241 **	1.000		
穗长	0.146	0.033	-0.004	0.003	0.291 **	1.000	
穗粒重	-0.038	0.146	0.282 **	0.288 **	0.665 **	0.323 **	1.000

注：“*”“**”分别表示在0.05、0.01水平(双侧)上显著相关。

Note: ‘*’ and ‘**’ respectively indicate significant correlation at the levels of 0.05 and 0.01 (bilateral).

1.3 数据处理

采用EXCEL对数据做初步的整理,再通过SPSS21.0软件对数据进行标准化处理和分析^[4]。

2 结果与分析

2.1 主要农艺性状的变异分析

变异系数是衡量品种遗传多样性的主要指标,也是农艺性状改良潜力的判断标准。由表2看出,农艺性状变异系数从大到小排列为:有效分蘖>单株穗数>穗粒重>分蘖数>穗粒数>穗长>株高^[5],变异系数比较大的是有效分蘖(45.92)和单株穗数(45.63),是遗传变异相对丰富的性状;穗粒重(33.5)、穗粒数(25.46)和分蘖数(28.81)变异系数中等,在育种筛选过程中,可以考虑从变异系数中等及较大中进行选择;变异系数比较小的是穗长(15.32)和株高(12.35),表明这2个性状波动较小,遗传性较稳定。

2.2 主要农艺性状的相关性分析

通过对114个青稞品种的7个农艺性状的双因

素相关性分析(表3)可知,除株高外,其余农艺性状至少与1个其它农艺性状呈显著或极显著相关^[6]。其中,有效分蘖与分蘖数(0.876 **)极显著正相关;单株穗数与分蘖数(0.877 **)、有效分蘖(0.998 **)极显著正相关;穗粒数与单株穗数(0.241 **)极显著正相关,与有效分蘖(0.233 *)显著相关;穗长与穗粒数(0.291 **)极显著正相关;穗粒重与有效分蘖(0.282 **)、单株穗数(0.288 **)、穗粒数(0.665 **)、穗长(0.323 **)极显著正相关^[7]。通过以上分析表明,分蘖数和有效分蘖密切相关,有效分蘖是影响单株穗数的主要因素,穗粒数是影响穗长的主要因素,穗粒数是影响穗粒重的最主要因素,说明单株要想获得较多的穗数,最重要的是有效分蘖要多;穗粒数增多,穗粒重会增大。

2.3 主要农艺性状的主成分分析

由表4可知,通过对114个青稞品种7个主要农艺性状的计算,提取特征根大于1的前3个主成分,累积方差贡献率达到82.805%。第一个主成分特征根为3.083,代表携带的信息量相当于3.083

表4 青稞品种7个农艺性状主成分分析

Table 4 principal component analysis of 7 agronomic traits of highland barley varieties

成分 Composition	初始特征值 Initial eigenvalue			提取平方和载入 Extract sum of squares and load		
	特征根 Eigenvalue	贡献率(%) Contribution	累积贡献率(%) Cumulative contribution rate	特征根 Eigenvalue	贡献率(%) Contribution	累积贡献率(%) Cumulative contribution rate
1	3.083	44.037	44.037	3.083	44.037	44.037
2	1.700	24.292	68.329	1.700	24.292	68.329
3	1.013	14.476	82.805	1.013	14.476	82.805
4	0.737	10.533	93.337			
5	0.326	4.664	98.001			
6	0.138	1.975	99.976			
7	0.002	0.024	100.000			

表5 青稞品种性状旋转主成分矩阵

Table 5 Highland barley traits rotation principal component matrix

性状 Character	第一主成分 First principal component	第二主成分 Secondary principal component	第三主成分 Third principal component
有效分蘖	0.979		
单株穗数	0.978		
分蘖数	0.941		
穗重		0.871	
穗粒数		0.844	
穗长		0.613	0.317
株高			0.961

个原始变量,代表了信息浓缩的结果,方差贡献率为44.037%;第二个主成分特征根为1.700,代表携带的信息量相当于1.7个原始变量,方差贡献率为24.292%;第三个主成分特征根为1.013,代表携带的信息量相当于1.013个原始变量,方差贡献率为14.476%^[8]。

进行方差最大旋转后,使每个公因子的差异尽量大,旋转后的因子载荷矩阵图如表5所示,表格按照系数大小进行排序,而且把小于0.3的绝对值的系数抑制输出,保证只显示大的系数。由表5可以看出,第一个公因子在X₁、X₂、X₃有较大的载荷,主要从有效分蘖、单株穗数和分蘖数反应青稞产量情况,可以命名为分蘖因子;第二个公因子在X₄、X₅、X₆有较大的载荷,主要从穗重、穗粒数、穗长方面反应穗部性状情况,可以命名为穗部因子;第三个公因子在X₆、X₇上有较大载荷,并且在株高方面占有较大的比重,因此命名为株高因子。

3 结论与讨论

通过对日喀则市114个青稞地方品种的7个农艺性状进行相关性和主成分分析,本论文结果表明:有效分蘖和单株穗数存在着丰富的遗传变异,性状的变异系数主要集中在15.32%~33.50%,有效分蘖变异系数最大(45.92%),株高变异系数最小(12.35%)。有效分蘖和单株穗数呈现极显著正相关关系(0.998**),二者之间的相关系数最大^[9]。因而,有效分蘖和单株穗数相关性最强。其次是分

蘖数和单株穗数(0.877**)、有效分蘖(0.876**)相关性较密切。有效分蘖、单株穗数和分蘖数是第一个主成分的主要贡献率,穗重、穗粒数和穗长是第二个主成分的主要贡献率,穗长和株高是第三个主成分的主要贡献率^[10],在育种筛选过程中,首先考虑分蘖因子,其次是穗部因子,最后是株高因子。

参考文献:

- [1] 吕远平,熊茱君,贾利蓉,等.青稞特性及在食品中的应用[J].食品科学,2005(7):266~270.
- [2] 邵千顺,关耀兵,程炳文,等.鹰嘴豆种质资源多样性评价[J].西北农业学报,2017,26(12):1803~1812.
- [3] 裴磊,刘莉,刘新月,等.播期和播量对晋麦91号农艺性状及产量的影响[J].山西农业科学,2017,45(4):567~571.
- [4] 马晓蓓.新疆棱叶蒜种质资源遗传多样性分析[D].乌鲁木齐:新疆农业大学,2016.
- [5] 李卓夫.春小麦性状变异非线性特殊征育种作用的研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2001.
- [6] 陈燕华,罗瑞鸿,吴子恺,等.木豆种质资源农艺与品质性状的相关性及遗传参数分析[J].广西农业科学,2009,40(11):1397~1402.
- [7] 夏鹏飞,王蕾,徐金青,等.267份青藏高原青稞种质材料的表型多样性分析[J].西北农业学报,2018,27(2):182~193.
- [8] 赵晓梅,张谦,过利敏,等.新疆主栽杏品种经济性状主成分分析及优良品种的选择[J].新疆农业科学,2010,47(12):2426~2430.
- [9] 陆峰.大麦耐盐性的基因型差异及其与发育时期的关系研究[D].扬州:扬州大学,2008.
- [10] 赵双玲,陈林,胡成成,等.膜下滴灌栽培水稻品种农艺性状相关性与主成分分析[J].大麦与谷类科学,2017,34(3):15~18.

GC-FID 法测定白酒中甲醇的含量

潘虎^{1,2},蒲继锋¹,代艳娜¹,张一帆¹,白军平¹,杨晓凤³,田云²

(1.西藏自治区农牧科学院农业质量标准与检测研究所,西藏拉萨 850032;2.湖南农业大学生物科学技术学院,湖南长沙410128;3.四川省农业科学院分析测试中心,四川成都 610066)

摘要:建立 GC-FID 法测定白酒中甲醇含量的分析方法。待测样品混匀后采用 DB-WAX 毛细管色谱柱程序升温分离,选择氢火焰离子化检测器(FID)测定。在本试验条件下,甲醇分离效果良好,其保留时间为 8.116 min,线性方程为 $Y=0.2931X-3.0734$,相关系数 r 值为 0.9998,回收率为 100.9% ~ 104.3%, RSD 值为 1.3% ~ 2.6%,方法检出限为 7.5 mg/L。该方法快速、准确,适合白酒中甲醇含量的精确定量分析要求。

关键词:甲醇;气相色谱法;白酒

中图分类号:TS262.3;O657.7 文献标识码:A

Determination of Methanol in Alcohol by GC-FID Method

PAN Hu^{1,2}, PU Ji-feng¹, DAI Yan-na¹, ZHANG Yi-fan¹, BAI Jun-ping¹, YANG Xiao-feng³, TIAN Yun²

(1. Institute of Agricultural Product Quality Standard and Testing Research, Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Tibet Lhasa 850032, China; 2. College of Bioscience and Biotechnology, Hunan Agricultural University, Hunan Changsha 410128, China; 3. Testing Center of Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Sichuan Chengdu 610066, China)

Abstract: A method based on GC-FID was established to detect methanol in alcohol. After mixing sample, the methanol was separated on a DB-WAX column with temperature programming, and detected by hydrogen flame ionization detector. Methanol could be completely separated under this condition of GC-FID, its retention time was 8.116 min, the linear equation was $Y=0.2931X-3.0734$, the correlation coefficient r value was 0.9998, the recovery of the method were 100.9% ~ 104.3%, the relative standard deviations were 1.3% ~ 2.6%, and the detection limits of this method were 7.5 mg/L. This method was rapid, accurate and it can be applied to detection of methanol in alcohol.

Key words:Methanol; Gas chromatography method; Alcohol

白酒在发酵过程中会产生微量甲醇等有害物质,甲醇毒性极强,具有明显的麻醉作用^[1]。甲醇在人体内可被氧化为甲醛、甲酸等高毒物质,特别是可对视神经造成较大损伤,误饮过量的甲醇会引起失明和中毒死亡^[2]。摄取 5 g 甲醇就会使人体严重中毒,饮用量超过 12.5 g 就可导致人体死亡^[3],市场上各种劣质白酒中含有大量的甲醇,由饮酒而造成的人员甲醇中毒事件屡见不鲜^[4~5],故建立快速、有效的酒精中微量甲醇的测定方法十分必要。本文建立了 GC-FID 法快速测定白酒中甲醇残留量的外

标分析方法,以期为白酒中甲醇残留量的测定及白酒品质的判定提供可靠的研究方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪:安捷伦 7890B;色谱柱:DB-WAX 毛细管色谱柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm);甲醇标准品购置于上海安谱实验科技股份有限公司,规格:10 000 mg/L;乙醇为成都市科龙化工试剂厂提供色谱纯(纯度≥99.8%);去离子水由本实验室制备。

1.2 标准溶液的配制

乙醇溶液(40%,体积分数):量取 40 mL 乙醇,用去离子水定容至 100 mL,混匀备用。甲醇标准储备溶液(5000 mg/L):量取 12.5 mL 甲醇标准品用乙醇溶液定容至 25 mL, -20 ℃ 储藏备用。甲醇系列标准工作溶液:分别吸取 0.5、1.0、2.0、4.0、5.0

收稿日期:2019-06-12

基金项目:西藏自治区自然科学基金[XZ2019ZRG-79(Z)];西藏自治区财政专项(XZNKY-2019-C-029);西藏自治区科技厅重点研发与转化项目(XZ201801NB07);湖南农业大学“双一流”建设项目(SYL201802002)

作者简介:潘虎(1986-),男,在读博士生,助理研究员,主要从事农产品质量安全研究工作, E-mail:ph2032007@126.com。

表1 甲醇的回收率和相对偏差($n=3$)Table 1 The recoveries and RSD of methanol ($n=3$)

药物名称	添加水平1(200 mg/L)		添加水平2(400 mg/L)		添加水平3(800 mg/L)	
	平均回收率(%)	RSD(%)	平均回收率(%)	RSD(%)	平均回收率(%)	RSD(%)
甲醇	100.9	1.3	104.3	2.6	100.3	1.6

mL 甲醇标准储备溶液用乙醇溶液定容至 25 mL, 依次配置成甲醇含量为 100, 200, 400, 800, 1000 mg/L 的甲醇系列标准工作液。

1.3 白酒样品预处理^[6]

分别吸取试样 10.0 mL 待测样品或甲醇系列标准工作液于试管中, 摆匀装入进样小瓶上机检测。以甲醇色谱峰面积为纵坐标, 以甲醇系列标准工作液的浓度为横坐标, 绘制标准曲线。

1.4 气相色谱条件

色谱柱为 DB-WAX 毛细管色谱柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气为氮气(纯度为 99.999%), 流速为 1.0 mL/min;氢气(纯度为 99.999%)流速为 30 mL/min;空气流速为 300 mL/min;分流模式(分流比为 20:1);进样量 1 μL;进样口温度为 250 °C;升温程序如下:初始柱温为 40 °C、保持 1 min, 以 4.0 °C/min 的速率升至 130 °C, 再以 20 °C/min 的速率升至 200 °C、保持 5 min;检测器温度为 250 °C;检测器为氢火焰离子化检测器(FID)。

2 结果与分析

2.1 标准色谱图

在选择的 GC-FID 条件下, 甲醇和乙醇分离效果良好, 未出现杂质干扰峰, 表明本检测方法的气相色谱条件合理可行, 甲醇的保留时间为 8.116 min, 乙醇的保留时间为 9.305 min(图 1)。

2.2 方法的线性范围、相关系数及检出限

分别配制质量浓度为 100、200、400、800、1000 mg/L 的甲醇标准工作液进行 FID 测定, 以甲醇的质量浓度 C(mg/L) 为横坐标(X 轴), 峰面积 A 为纵坐标(Y 轴)得到线性方程(图 2)。由图 2 可以看出, 标准曲线在 100 ~ 1000 mg/L 范围内呈现良好的

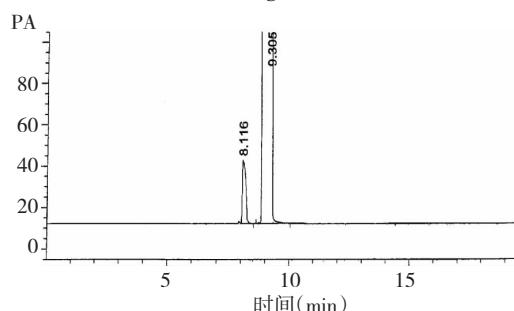


图1 甲醇标准色谱图(800 mg/L)

Fig. 1 Standard chromatography of methanol at 800 mg/L

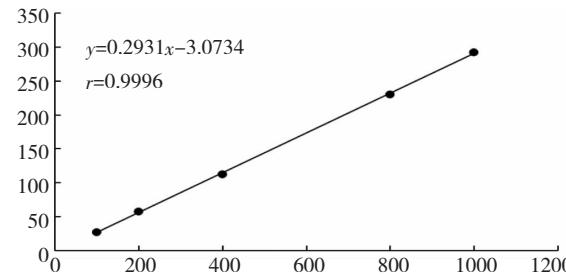


图2 甲醇的线性方程

Fig. 2 The linear equations of methanol

线性关系, 线性方程为 $Y = 0.2931X - 3.0734$, 相关系数 r 值为 0.9998, 满足仪器分析相关系数要求, 按照 3 倍信噪比计算本方法的检测限为 7.5 mg/kg。

2.3 方法的精密度和准确度

在白酒样品中添加 200、400 和 800 mg/L 的甲醇标准工作液进行回收率试验($n=3$), 得到平均加标回收率和相对标准偏差(RSD)。结果表明甲醇的回收率分别为 100.9%、104.3% 和 100.3%, RSD 值分别为 1.3%、2.6% 和 1.6% (表 1), 本方法适用于白酒中甲醇的残留分析要求。

3 结论

本文利用 GC-FID 法测定白酒样品中甲醇含量, 采用外标法对甲醇含量进行精确定量^[7], 该方法的相关系数、精密度和准确度均符合甲醇残留分析要求, 较 GB5009.266-2016 采用的叔戊醇内标法更简便、快速, 本方法可用于白酒样品中甲醇残留的快速分析检测。

参考文献:

- [1] 陈发河, 吴光斌. 毛细管气相色谱法测定白酒中的甲醇、乙酸乙酯[J]. 食品科学, 2007, 28(1): 232–233.
- [2] 王宇. 气相色谱(内标)法测定酒中甲醇、杂醇油含量[J]. 现代预防医学, 2010, 37(1): 90–91.
- [3] 李志鲲, 彭清涛, 胡文祥. 毛细管柱气相色谱法测定酒中甲醇的含量[J]. 现代仪器, 2003(2): 34–33.
- [4] 冉茂霞, 李莹, 林佳如, 等. 急性甲醇中毒临床特征分析[J]. 中国医药, 2019, 14(9): 1361–1365.
- [5] Gallagher N, Edwards F J. The Diagnosis and Management of Toxic Alcohol Poisoning in the Emergency Department: a Review Article. [J]. Advanced Journal of Emergency Medicine, 2019, 3(3): e28.
- [6] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 5009.266-2016 食品安全国家标准 食品中甲醇的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [7] 罗玥, 陈祥贵, 艾涛波, 等. 气相色谱内标法及外标法测定酒中甲醇方法的比较[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(16): 4308–4313.