

GCMS-TQ8030 测定食用油中的多环芳烃

摘要： 本文采用岛津三重四极气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030 分析了植物油中的多环芳烃。该方法在 1~100 µg/L 的浓度范围内，线性良好。在 1 µg/kg 的加标浓度下，回收率在 63~104%之间，方法检出限在 0.001~0.067 µg/kg 之间。

关键词： GC-MS/MS 食用油 多环芳烃

多环芳烃（Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs）是由 2 个或 2 个以上的苯环以稠环形式相连的一类环境污染物，具有较强的致癌、致畸和致突变作用。

食用油是人民日常生活的必需品。由于植物原料中含有 PAHs、生产加工的工艺不足、运输储藏中受环境污染等因素，食用油中可能含有 PAHs。欧盟（EC）NO 1881/2006 规定食用油中苯并[a]芘的最高残留量为 2 µg/kg。西班牙、意大利等国家也规定 8 种 PAHs 的总量不超过 5 µg/kg，每种 PAHs 的含量不超过 2 µg/kg。我国国家标准 GB2762-2012《食品中污染物限量》规定苯并[a]芘的最高残留限量为 10 µg/kg。

PAHs 具有很强的脂溶性，易在植物油中富集，很难被分析纯化。且多环芳烃在植物油中含量较低，易被油脂中的其他基体干扰。因此，食用油中的 PAHs 的分析检测具有较大的难度。

本文采用二甲基甲酰胺：水（9:1）对植物油中的对多环芳烃进行提取，C₁₈固相萃取小柱富集净化。该方法重现性良好，1 µg/kg 的加标回收率保持在 63~104%之间，检出限在 0.001~0.067 µg/kg 之间。实验结果表明，采用多反应监测（MRM）方式进行采集，能够有效消除基质干扰，提高仪器灵敏度。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津三重四极气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm

柱温程序：60℃(1 min) _20℃/min _200℃(1 min) _10℃/min _310℃(10 min)

载气控制方式：恒线速度

线速度：40 cm/sec

进样口温度：280℃

进样方式：不分流进样

进样量：2 μ L

离子化方式：EI

离子源温度：230℃

色谱质谱接口温度：280℃

采集方式：MRM，特征离子见表1

1.3 样品前处理

准确称取 2 g 食用油，加入浓度为 200 μ g/L 的内标 100 μ L，再加入 10 mL 正己烷溶解。用 20 mL 二甲基甲酰胺/水（9:1，v/v）萃取两次，合并萃取液。往萃取液中加入一定量的蒸馏水，调节二甲基甲酰胺和水的体积比为 1:1。

分别用 10 mL 甲醇、10 mL 二甲基甲酰胺/水（1:1，v/v）对 C₁₈ 固相萃取小柱进行活化。将上述萃取液上样到 C₁₈ 小柱上，分别用 10 mL 二甲基甲酰胺/水（1:1，v/v）、10 mL 蒸馏水淋洗，真空干燥。

用 10 mL 正己烷对 C₁₈ 小柱进行洗脱，收集洗脱液并浓缩至 1 mL，转移至进样小瓶，上机分析。

2. 结果与讨论

2.1 多环芳烃标准溶液色谱图

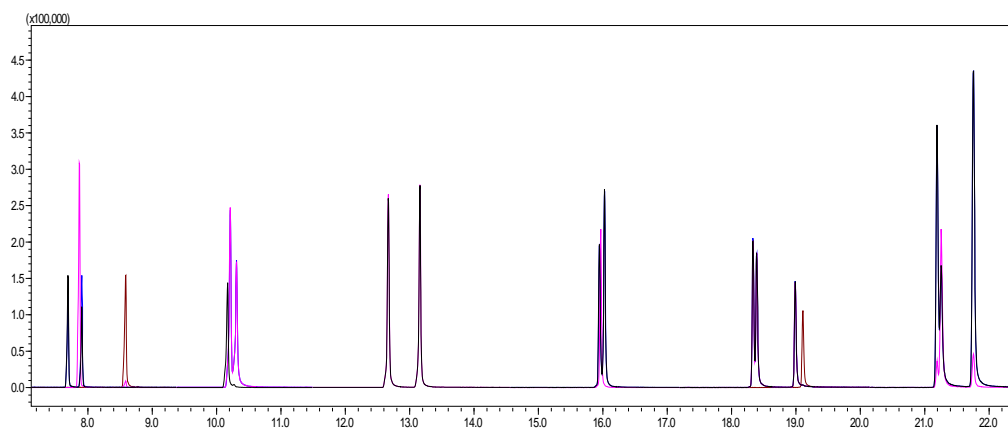


图 1 多环芳烃标准品溶液（50 μ g/L）的 TIC 谱图

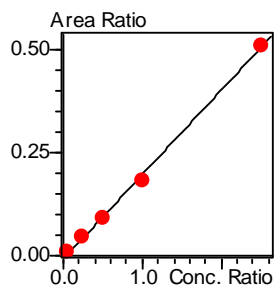
表 1 各组分名称、保留时间及特征离子

NO.	化合物名称	CAS No.	保留时间(min)	定量离子		参考离子	
				Precursor>Product	CE	Precursor>Product	CE
1	蒎-d10	15067-26-2	7.875	162.0>160.0	25	162.0>134.0	27
2	蒎	83-32-9	7.917	153.0>127.0	30	153.0>77.0	31
3	蒎	86-73-7	8.592	166.0>139.0	40	166.0>115.0	35
4	菲-d10	1517-22-2	10.175	188.0>160.0	21	188.0>158.0	33
5	菲	85-01-8	10.217	178.0>176.0	29	178.0>152.0	20
6	蒽	120-12-7	10.317	178.0>176.0	29	178.0>152.0	20
7	荧蒽	206-44-0	12.675	202.0>200.0	30	202.0>152.0	25
8	芘	129-00-0	13.167	202.0>200.0	30	202.0>152.0	25
9	苯并[a]蒽	56-55-3	15.958	228.0>226.0	34	228.0>202.0	20
10	屈-d12	1719-03-5	15.975	240.0>236.0	34	240.0>212.0	26
11	屈	218-01-9	16.033	228.0>226.0	34	228.0>202.0	20
12	苯并[b]荧蒽	205-99-2	18.342	252.0>250.0	34	252.0>226.0	20
13	苯并[k]荧蒽	207-08-9	18.392	252.0>250.0	34	252.0>226.0	20
14	苯并[a]芘	50-32-8	18.992	252.0>250.0	34	252.0>226.0	20
15	花-d12	1520-96-3	19.108	264.0>260.0	40	264.0>236.0	25
16	茚并[1,2,3-cd]芘	193-39-5	21.200	276.0>274.0	40	276.0>275.0	25
17	二苯并[a,h]蒽	53-70-3	21.267	278.0>276.0	42	278.0>252.0	25
18	苯并[g,h,i]花	191-24-2	21.767	276.0>274.0	40	276.0>275.0	25

2.2 标准曲线及检出限

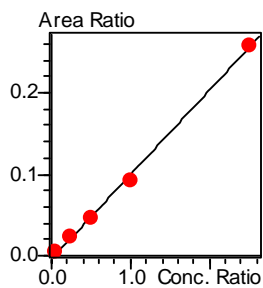
取 100 mg/L 多环芳烃混合标准溶液，稀释成浓度为 1.0、10、20、50、100 µg/L 的多环芳烃标准溶液。以 MRM 方式进行采集。标准曲线和线性相关系数如下所示。

以 3 倍信噪比计算检出限，结果见表 2。



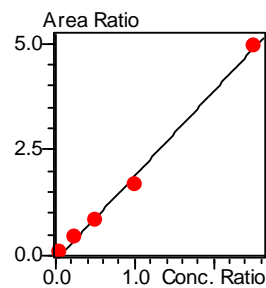
芫

R = 0.9997



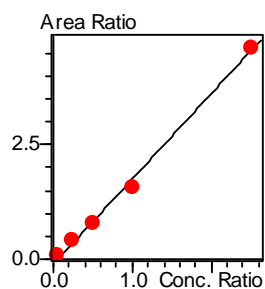
芴

R = 0.9996



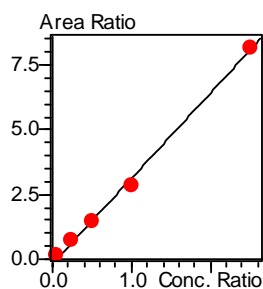
菲

R = 0.9996



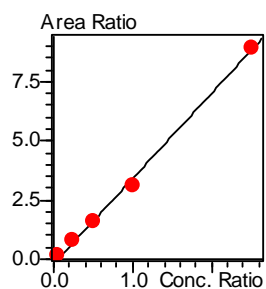
蒽

R = 0.9990



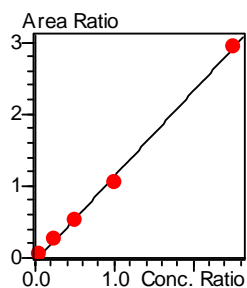
荧蒽

R = 0.9994



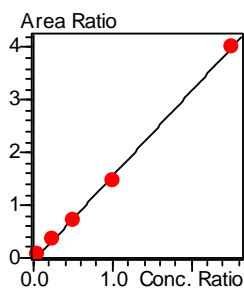
芘

R = 0.9986



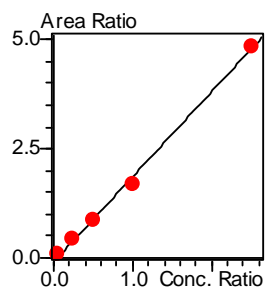
苯并[a]蒽

R = 0.9993



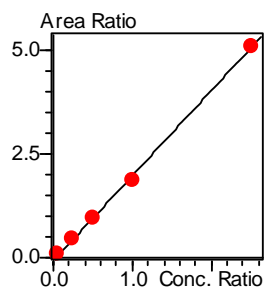
屈

R = 0.9997



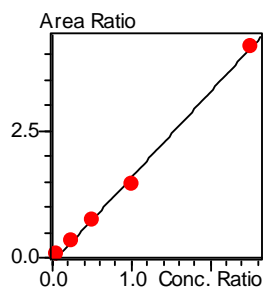
苯并[b]荧蒽

R = 0.9978



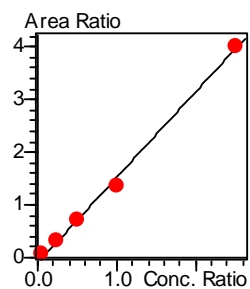
苯并[k]荧蒽

R = 0.9991



苯并[a]芘

R = 0.9999



茚并[1,2,3-cd]芘

R = 0.9988

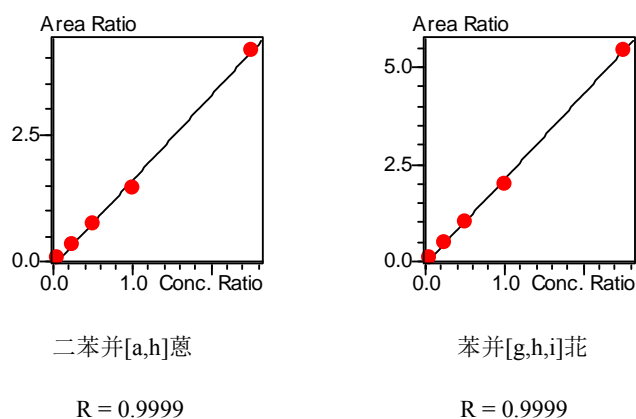


图 2 多环芳烃的标准曲线

2.3 回收率及方法重复性测试

取空白橄榄油样品。分别添加浓度为20 $\mu\text{g/L}$ 的多环芳烃混合标准溶液100 μL ，加标浓度为1.0 $\mu\text{g/kg}$ ，平行测定3份，按照上述步骤进行前处理，测定各多环芳烃的浓度，计算相对标准偏差和回收率，结果见下表：

表 2 多环芳烃的回收率及检出限

化合物名称	回收率 (%)			平均值	RSD	检出限
	1	2	3	(%)	(%)	($\mu\text{g/kg}$)
芘	80.36	73.86	87.95	80.72	8.74	0.023
芴	82.80	77.97	80.00	80.25	3.02	0.067
菲	80.98	68.98	69.68	73.22	9.20	0.010
蒽	66.20	63.72	63.24	64.38	2.47	0.009
荧蒽	77.77	67.22	66.67	70.56	8.87	0.002
芘	84.07	71.51	69.17	74.92	10.69	0.001
苯并[a]蒽	89.27	71.31	72.11	77.56	13.08	0.008
屈	97.75	104.03	103.11	101.63	3.34	0.006
苯并[b]荧蒽	87.34	93.44	88.96	89.91	3.52	0.003
苯并[k]荧蒽	63.47	75.16	72.97	70.53	8.81	0.007
苯并[a]芘	93.62	86.64	87.44	89.23	4.28	0.009
茚并[1,2,3-cd]芘	103.98	98.66	96.72	99.79	3.76	0.006
二苯并[a,h]蒽	69.85	78.39	76.32	74.85	5.95	0.004
苯并[g,h,i]芘	83.47	99.56	94.16	92.40	8.86	0.007

2.4 与 SIM 采集模式的比较

分别采用选择离子扫描（SIM）和多反应监测（MRM）采集方式对 1 $\mu\text{g/kg}$ 浓度的橄榄油加标样品进行分析。由于植物油中含有较多的脂肪酸、生育酚、甾醇等物质，采用 SIM 采集方式会受到这些基质的干扰，造成仪器灵敏度下降。而使用 MRM 采集方式，可以将植物油中的基质干扰降至最小，从而提高信噪比，获得目标化合物的最佳定量分析结果。

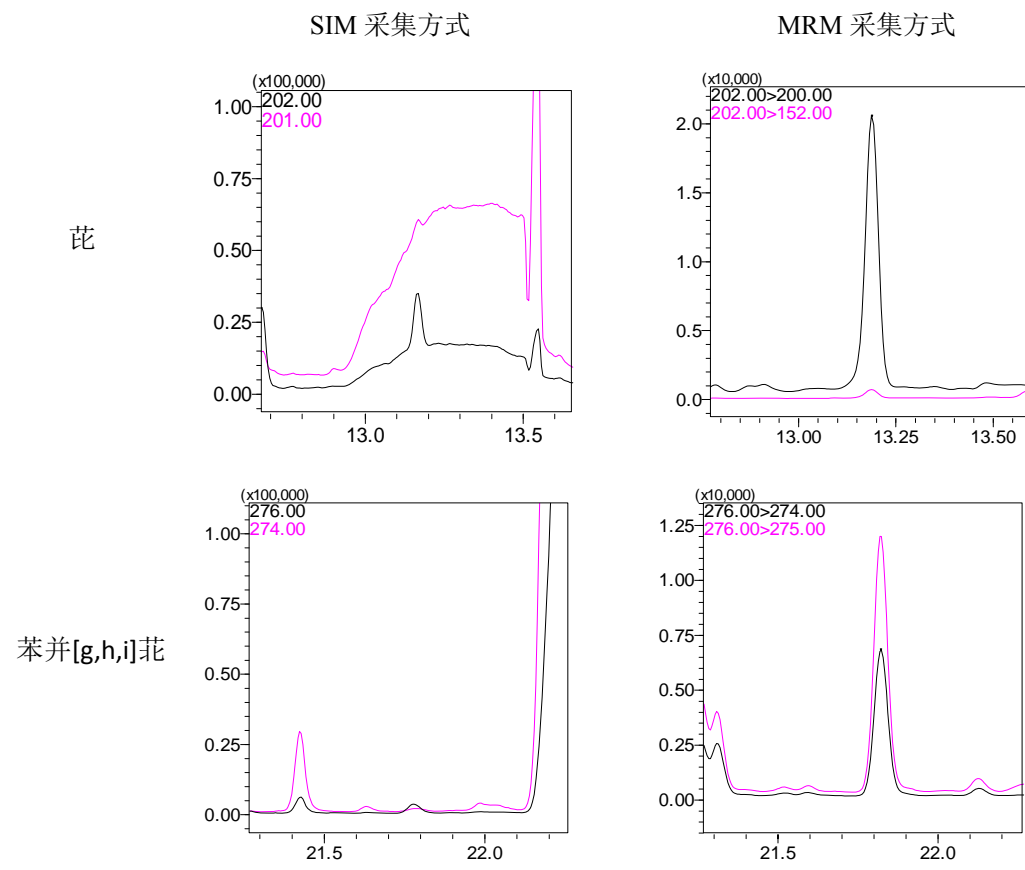


图 2 SIM 与 MRM 采集方式对比 (1 $\mu\text{g/kg}$ 橄榄油样品加标)

3. 结论

采用 GCMS-TQ8030 对植物油中的多环芳烃进行分析，该方法操作简单，重复性好，在 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 的加标浓度下，回收率保持在 63%~104%之间。采用 MRM 模式进行分析，能够排除基质的干扰，增加方法的选择性和灵敏度。