

## GPC-GCMS 法测定食用油中多环芳烃

**摘要：**本实验建立了对食用油中的多环芳烃分析的在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱联用检测方法。样品用正己烷溶解，乙腈进行提取，浓缩后用 PSA、C18 净化，经 GPC-GCMS 分析。结果显示该方法各组分分离良好，在加标回收率为 74.13~113.25%，线性范围为 1~100  $\mu\text{g/L}$ （苯并[ $\alpha$ ]芘），6 次重复检测峰面积 RSD 均低于 10.0%，检出限为 0.007~1.129 $\mu\text{g/kg}$ 。该方法可实现对食用油中多环芳烃准确、灵敏的定性定量检测。

**关键词：**GPC-GCMS 多环芳烃 食用油

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是煤、石油、木材、烟草、有机高分子化合物等有机物不完全燃烧时产生的挥发性碳氢化合物，是重要的环境和食品污染物。迄今已发现有 200 多种 PAHs，其中有相当部分具有致癌性，如苯并[ $\alpha$ ]芘、苯并[ $\alpha$ ]蒽等。由于多环芳烃的致癌性，使其在食品和环境中的存在已对人类的健康造成了威胁。欧盟的标准中对食品中的 PAHs 含量给予限定，由于 BaP 能够反应 PAHs 污染程度，故要求食用油中 BaP 的量不得超过 2.0  $\mu\text{g/kg}$ ；我国国家标准 GB2762-2012《食品中污染物限量》规定油脂及其制品中 BaP 的最高残留限量为 10  $\mu\text{g/kg}$ 。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱联用仪 GPC-GCMS

### 1.2 分析条件

GPC 条件：

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200 (2.1 mm×150 mm)

流动相：丙酮/环己烷 (3/7, V/V)

流速：0.1mL/min

柱温：40℃

进样量：10  $\mu\text{L}$

GCMS 条件：

色谱柱：惰性石英管：5m×0.53mm

预柱：Rtx-5 MS, 5m×0.25mm×0.25 $\mu\text{m}$

分析柱：Rtx-5 MS, 25m×0.25mm×0.25 $\mu\text{m}$

PTV 进样口温度程序：120℃ (4.5min) -80℃/min-280℃ (33min)

柱温程序：82℃(5min) \_15℃/min\_200℃(0min) \_5℃/min\_300℃(7min)

载气：氦气

压力程序：120kPa（0min）-100kPa/min-180kPa（4.4min）--49.8 kPa/min-120kPa（33min）

不分流进样：7 min

离子源温度：260℃

色谱质谱接口温度：280℃

采集方式：SIM

定量方法：外标法

### 1.3 试验方法

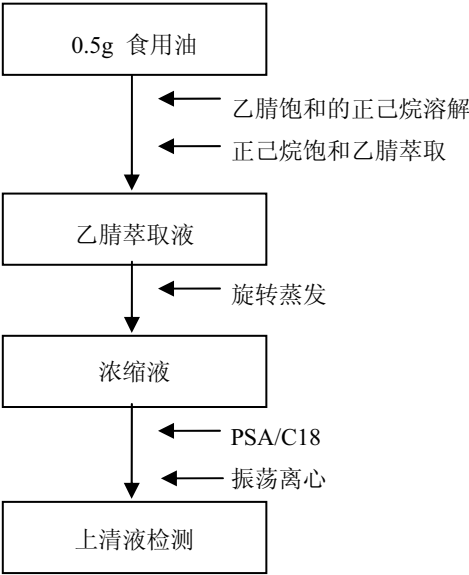
#### 1.3.1 标准溶液配制

以乙腈为溶剂，配制 5 个浓度点标准溶液，浓度分别见表 1。

表 1 多环芳烃工作曲线各点浓度（μg/L）

序号	名称	CAS No.	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
1	萘	91-20-3	10	50	100	500	1000
2	苊烯	208-96-8	20	100	200	1000	2000
3	苊	83-32-9	10	50	100	500	1000
4	芴	86-73-7	2.0	10	20	100	200
5	菲	85-01-8	1.0	5.0	10	50	100
6	蒽	120-12-7	1.0	5.0	10	50	100
7	荧蒽	206-44-0	2.0	10	20	100	200
8	芘	129-00-0	1.0	5.0	10	50	100
9	苯并[a]蒽	56-55-3	1.0	5.0	10	50	100
10	屈	218-01-9	1.0	5.0	10	50	100
11	苯并[b]荧蒽	205-99-2	2.0	10	20	100	200
12	苯并[k]荧蒽	207-08-9	1.0	5.0	10	50	100
13	苯并[a]芘	50-32-8	1.0	5.0	10	50	100
14	茚并[1,2,3-cd]芘	193-39-5	2.0	10	20	100	200
15	二苯并[a,h]蒽	53-70-3	1.0	5.0	10	50	100
16	苯并[g,h,i]芘	191-24-2	2.0	10	20	100	200

1.3.2 样品前处理



2. 结果与讨论

2.1 16 种多环芳烃混合标准溶液色谱图

16 种多环芳烃混合标准溶液（BaP10μg/L）总离子流图如图 1 所示。

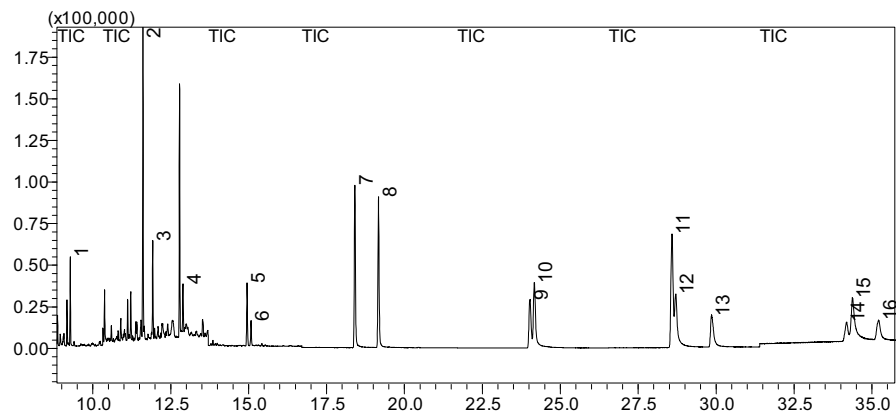


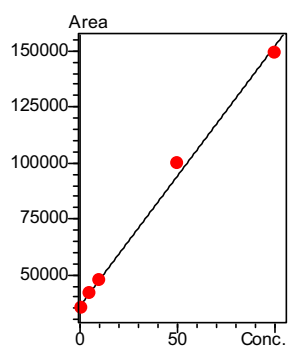
图 1 16 种多环芳烃总离子流图

1 蔡, 2 苊烯, 3 苊, 4 芴, 5 菲, 6 蒽, 7 荧蒽, 8 芘, 9 苯并[a]蒽, 10 屈, 11 苯并[b]荧蒽, 12 苯并[k]荧蒽, 13 苯并[a]芘, 14 茚并[1,2,3-cd]芘, 15 二苯并[a,h]蒽, 16 苯并[g,h,i]芘

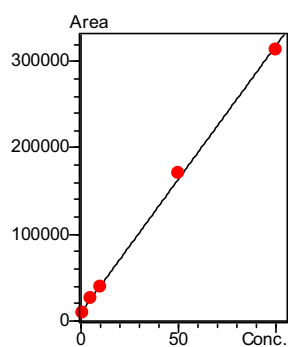
2.2 标准曲线

16 种多环芳烃各组分标准曲线如下所示。

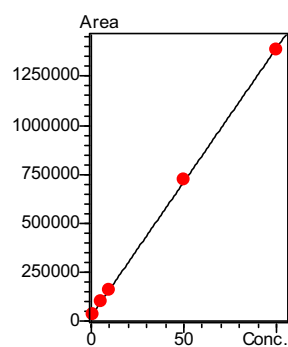
萘



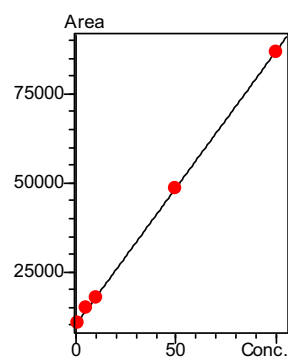
芴烯



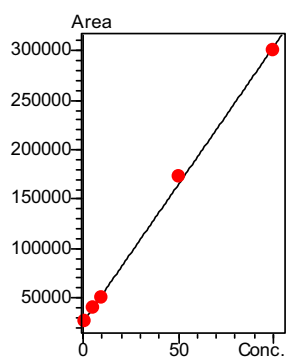
芘



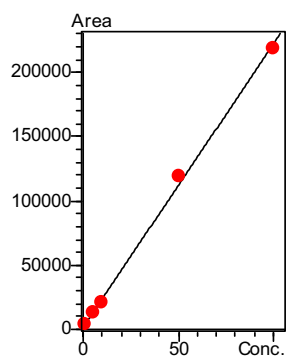
芴



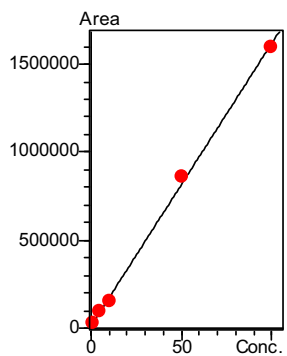
菲



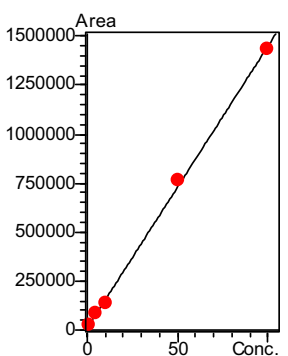
蒽



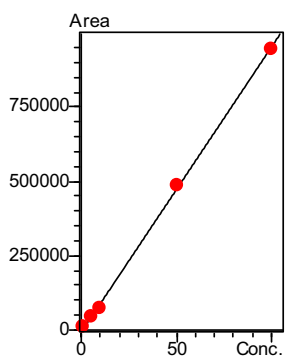
荧蒽



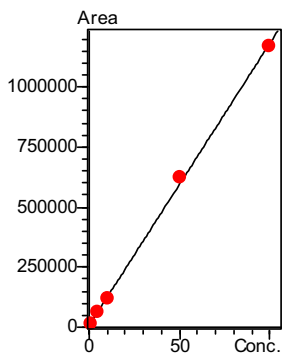
蒽



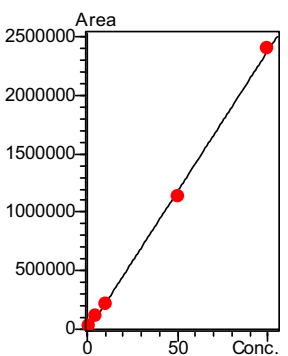
苯并[a]蒽



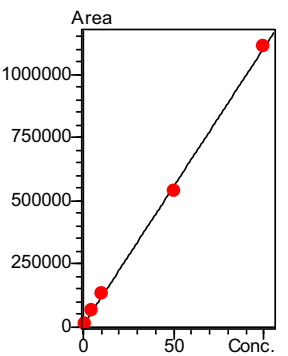
屈



苯并[b]荧蒽



苯并[k]荧蒽



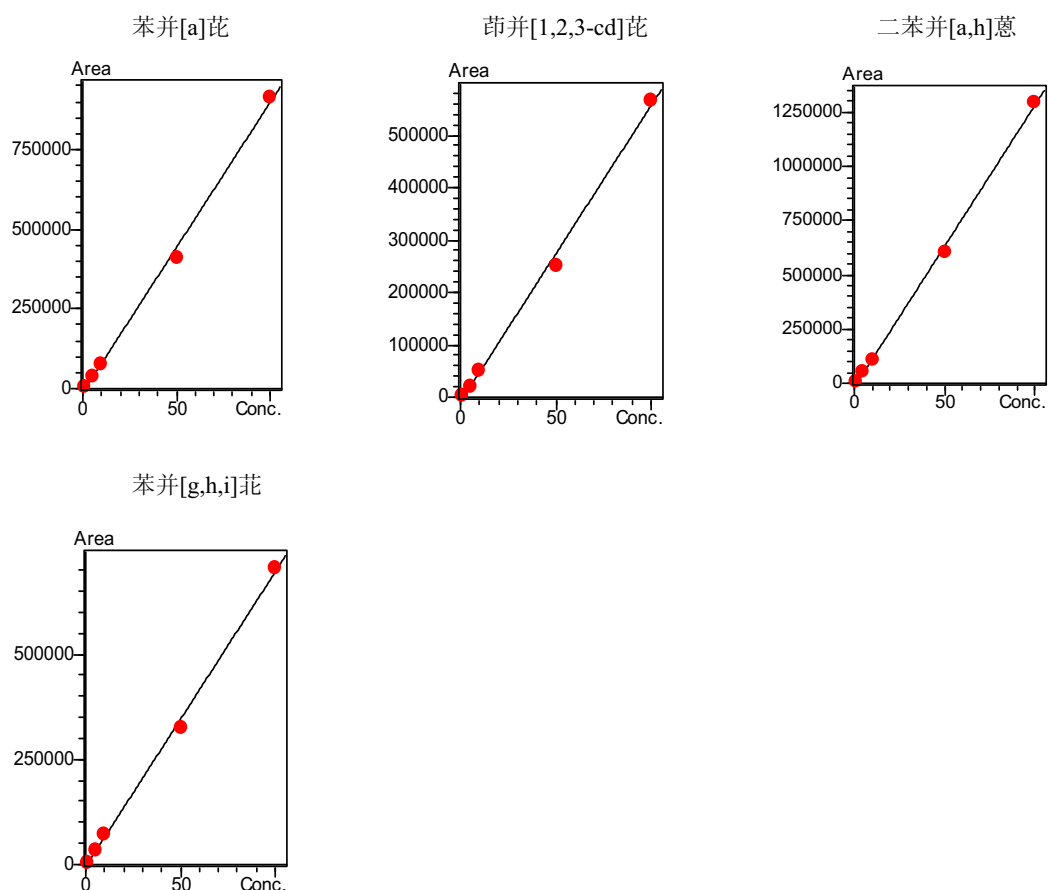


图2 16种多环芳烃标准曲线

## 2.3 方法线性及检出限

对  $1\mu\text{g/L}$  标准溶液数据，通过 GCMSsolution 软件计算仪器检出限（3 倍噪声计算）。各多环芳烃保留时间、标准曲线的线性相关系数、检出限和检测特征离子见表 2。

表2 保留时间、相关系数、检出限和检测特征离子

序号	名称	保留时间/ (min)	相关系数 R	检出限 ( $\mu\text{g/kg}$ )	特征离子
1	萘	9.275	0.9977	0.117	128、127、129
2	芴烯	11.608	0.9999	0.774	152、151、150
3	芴	11.925	0.9994	1.029	153、151、152
4	芘	12.900	0.9999	0.099	166、165、167
5	菲	14.958	0.9991	0.007	178、176、179
6	蒽	15.083	0.9990	0.054	178、176、179
7	荧蒽	18.417	0.9991	0.016	202、200、101

8	芘	19.175	0.9995	0.008	202、200、101
9	苯并[a]蒽	24.025	0.9996	0.020	228、226、229
10	屈	24.158	0.9996	0.014	228、226、229
11	苯并[b]荧蒽	28.575	0.9996	0.020	252、250、253
12	苯并[k]荧蒽	28.700	0.9996	0.020	252、250、253
13	苯并[a]芘	29.850	0.9986	0.048	252、250、253
14	茚并[1,2,3-cd]芘	34.142	0.9986	0.094	276、138、277
15	二苯并[a,h]蒽	34.342	0.9995	0.027	278、279、276
16	苯并[g,h,i]芘	35.183	0.9991	0.091	276、277、137

## 2.4 重复性测试

将浓度为 10 µg/L 的标准溶液重复进样 6 次，以考察仪器的精密度。各多环芳烃组分的保留时间和峰面积重复性见表 3。

表 3 保留时间和峰面积重复性结果

序号	名称	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
1	萘	0.010	8.24
2	芴烯	0.009	9.03
3	芴	0.008	7.22
4	芴	0.008	6.06
5	菲	0.013	6.69
6	蒽	0.007	7.40
7	荧蒽	0.008	2.46
8	芘	0.008	1.32
9	苯并[a]蒽	0.010	1.12
10	屈	0.012	1.68
11	苯并[b]荧蒽	0.023	2.31
12	苯并[k]荧蒽	0.041	1.85
13	苯并[a]芘	0.027	2.75
14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.034	7.19
15	二苯并[a,h]蒽	0.003	6.92
16	苯并[g,h,i]芘	0.081	6.32

## 2.5 回收率测试

向空白食用油样品中添加多环芳烃混标，加标浓度为 10 $\mu$ g/kg，样品处理后经 GPC-GCMS 检测，考察方法回收率。结果如表 4 所示。

表 4 方法回收率

序号	名称	加标回收率 (%)
1	萘	74.13
2	蒽烯	79.05
3	蒽	79.47
4	芴	76.32
5	菲	79.61
6	蒽	86.23
7	荧蒽	89.67
8	芘	100.64
9	苯并[a]蒽	96.51
10	屈	101.71
11	苯并[b]荧蒽	105.16
12	苯并[k]荧蒽	104.51
13	苯并[a]芘	105.81
14	茚并[1,2,3-cd]芘	109.78
15	二苯并[a,h]蒽	113.25
16	苯并[g,h,i]芘	108.40

## 3. 结论

本方法在国标方法的基础上进行改进，将离线 GPC 的样品净化步骤改为在线 GPC 处理，能够大量降低有机溶剂使用量；全自动的仪器处理提高了工作效率。同时，本方法的线性、检出限、回收率都能很好地满足检测食用油中的多环芳烃。