

HPLC-GC-FID 测定大米中矿物油含量

GC-122

摘要：本文采用液相色谱 - 气相色谱 (配备氢火焰离子检测器) 联用仪 (HPLC-GC-FID)，建立了一种在线净化、分离测定大米中矿物油 (MOSH 和 MOAH) 含量的方法。样品采用正己烷提取，固相萃取柱初净化，随后注入 HPLC-GC-FID 联用仪，通过正相硅胶柱进一步净化，分离得到的馏分通过接口进入 GC-FID 进行含量测定。该方法能够一次完成 MOSH 和 MOAH 的含量测定。结果显示，该方法的线性范围宽且线性良好，相关系数大于 0.998；灵敏度高，方法定量限低至 0.1 mg/kg。此外，该方法操作简便，分析速度快，自动化程度高，可以有效节省溶剂用量，适合大米等粮食谷物中的矿物油含量分析。

关键词：大米 矿物油 HPLC-GC-FID

矿物油是石油分馏得到的 C10~C50 烃类化合物的总称。主要包括直链、支链和环烷烃等饱和烷烃 (Mineral oil saturated hydrocarbons, MOSH) 以及烷基取代的芳香烃 (Mineral oil aromatic hydrocarbons, MOAH) 两大类。研究发现，长期大量摄取 MOSH 会导致人体蓄积，进而引发微粒肉芽肿，高剂量的长链 MOSH 甚至是肿瘤的启动因子。MOAH 则因含有类似多环芳烃的苯环结构，是潜在的致癌和致突变物质。

大米中矿物油污染问题由来已久，其来源存在于原料种植、收割、晾晒、去壳、成品运输等过程的涉及的环境污染、包装迁移，甚至外部添加等。因此，对于大米中矿物油含量的监测尤为必要。然而，现行的国家标

准 GB/T 21309-2007《涂渍油脂或石蜡大米检测》的三种判别方法均为定性判别，即油斑法、气相色谱法和微柱层析法，这些方法的检出限过高，无法对微量矿物油污染物进行定量分析。

目前，高效液相色谱 - 气相色谱 - 氢火焰离子检测器 (HPLC-GC-FID) 联用系统是微量矿物油的理想检测方法。HPLC 能够有效去除干扰物，将矿物油从复杂基质中分离出来，同时还有分离 MOSH 和 MOAH 的作用；然后通过特殊进样针模式的 LC-GC 接口在线注入 PTV 浓缩，最后经过 GC 分离，FID 检测完成复杂基质中的矿物油定量分析。

实验部分

1.1 仪器

高效液相色谱 - 气相色谱 (配备氢火焰离子检测器) 联用仪 (HPLC-GC-FID)(Shimadzu 公司)；固相萃取柱 (SPE)(北京市理化分析测试中心自制商品柱)

1.2 分析条件

HPLC 条件：

色谱柱：Supelcosil™ LC-Si(2.1 mm×250 mm)

流动相：正己烷 / 二氯甲烷

梯度洗脱程序：0~0.1 min, 100% 正己烷 (流速 0.3 mL/min)；3.5~9.5 min, 70% 正己烷 /30% 二氯甲烷 (流速 0.3 mL/min)；9.5~18.5 min, 100% 二氯甲烷反冲柱子 (流速 0.5 mL/min)；18.5~28.5 min, 100% 正己烷平衡柱子 (流速 0.5 mL/min)

柱温：40 °C

进样量：50 μL

注入时间：2.0~3.5 min(MOSH)；4.0~5.5 min (MOAH)

检测波长：230 nm

GC 条件:

色谱柱: DB-5HT, 15 m×0.25 mm×0.10 μm

柱温程序: 35°C (4 min)_40°C /min_370°C (5 min)

流速: 45 cm/sec

OPTIC-4 升温程序: 45°C (1 min)_20°C /s_360°C

溶剂放空时间: 60 sec

进样模式: 分流进样 (180:1)1 min, 随后关闭分流口 2.4 min, 之后再开启分流口 (分流比 100:1)

FID 检测器: 380 °C

1.3 仪器结构

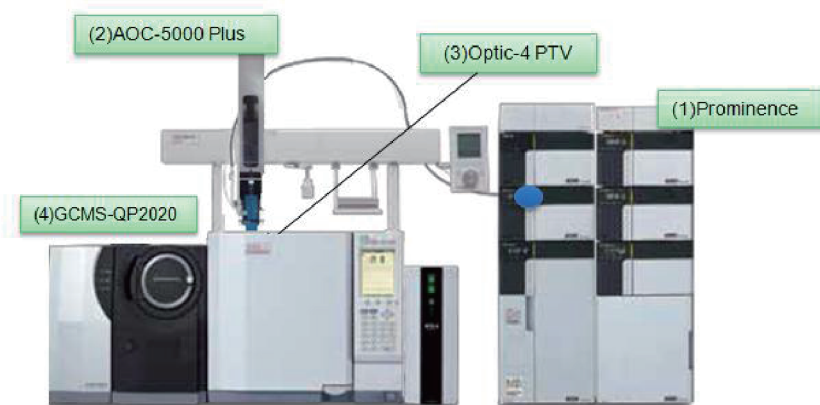


图1 HPLC-GC-FID系统示意图

1.4 样品前处理

大米样品粉碎后, 精确称取 10 g, 加入 20 μL 内标 (浓度为 300 μg/mL), 加入 20 mL 正己烷静置过夜, 离心, 取 10 mL 上清液。采用 SPE 柱净化上清液, 氮吹浓缩定容到 1 mL, 注入 HPLC-GC-FID 分析。

结果讨论

2.1 矿物油液相切割程序

在 230 nm 波长下测得 MOAH 馏分洗脱时间段为 4.0~5.5 min, MOSH 的洗脱时间在 MOAH 之前, 经实验确认为 2.0~3.5 min。HPLC 程序可以将 MOSH 组分转移入 GC 后暂停泵, 待完成 MOSH 分析后再开启泵, 将 MOAH 组分转移入 GC 分析。这样可以实现一次进样就完成 MOSH 和 MOAH 测定, 自动化程度高, 同时能够节约样品, 节省溶剂。

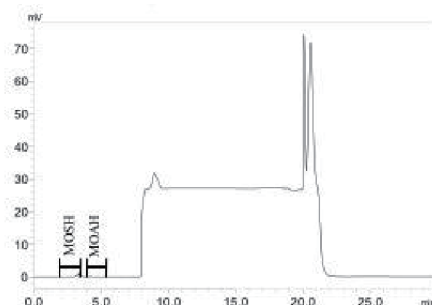


图2 HPLC色谱图(MOSH和MOAH分别转移至GC)

2.2 标准曲线

以正己烷为溶剂, 配制矿物油标准工作溶液, 浓度依次为 0.5 mg/L、1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、100 mg/L。以浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标进行线性拟合。标准曲线如图 2 所示, 相关系数 $r > 0.998$ 。

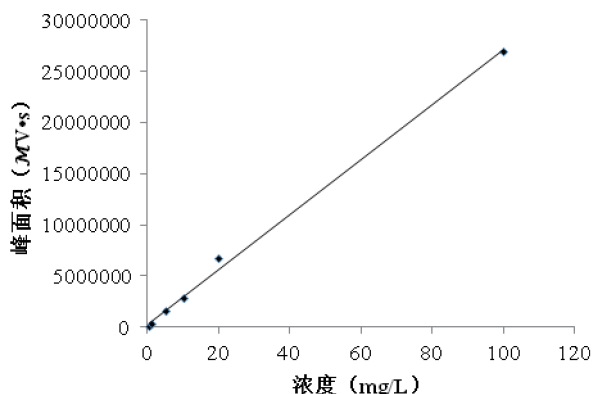


图3 矿物油标准曲线

2.3 定量限

矿物油的含量通过计算 GC 谱图的基线与色谱峰之间的宽峰“空白”面积得到。矿物油宽峰上方的尖峰为食品中的天然正构烷烃，定量计算时需要扣除。定量限 (LOQ) 根据注入 GC-FID 的矿物油质量确定。一般经验要求进入 FID 的矿物油总量至少达到 50 ng 才能准确定量分析。本方法采用 10 g 大米样品，以 20 mL 正己烷提取，离心分离后取 10 mL 提取液过 SPE 柱净化，浓缩至 1 mL，取 50 μ L 注入 HPLC-GC-FID 进行定量分析。整个过程相当于有 0.25 g 大米样品进入 FID 检测，对应的 LOQ 值为 0.1 mg/kg，即只有当大米中矿物油的含量高于 0.1 mg/kg 才能检出。

2.4 样品检测结果

对市售大米样品进行检测，大米中矿物油以 MOSH 为主，平均含量大约在 0.61 mg/kg，MOAH 未检出。

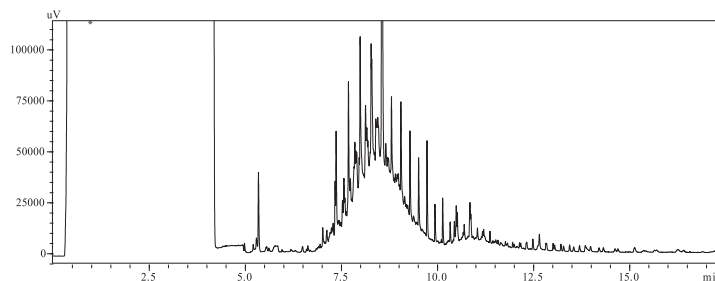


图4 大米中MOSH的GC谱图

结论

本文建立了 HPLC-GC-FID 分析大米中矿物油的方法，该方法能有效去除样品基体干扰物，一次进样即可完成 MOSH 和 MOAH 的含量测定，自动化程度高。同时可以根据样品中矿物油的含量灵活调整进样体积，满足日常检测的需要。该方法操作简单，快速，适合大米中矿物油的含量测定。