

GCMS-QP2020 检测食用油中 18 种多环芳烃

GCMS-258

摘要：本文利用岛津公司的 GCMS-QP2020 气质联用仪，建立了一种食用油中 18 种多环芳烃的测定方法。采用岛津技迹 WondaSepFL-PR 产品对食用油样品进行净化，同时采用 InertCap 35 色谱柱进行分离，GCMS-QP2020 进行检测。在 5~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内各组线性关系良好，各组分相关系数均达到 0.999 以上，检出限在 0.09~0.49 $\mu\text{g/L}$ 。100 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液连续进样 5 针，峰面积 RSD 均小于 4.16%。50.0 $\mu\text{g/kg}$ 加标浓度的加标回收率为 73.22%-97.70%。该方法简单方便，能够有效的监测食用油中 18 种多环芳烃的含量。

关键词：GCMS-QP2020 气质联用仪 多环芳烃 食用油

多环芳烃 (PAHs) 是一种由二至七个不等的苯环所组成的线状，角状或一团状的化学物质，广泛分布于水、土壤、大气等环境中，其数量大、种类多，对人体危害极大，数种多环芳烃已被鉴定出具有较强的致癌、致畸和致突变作用。苯并 [a] 芘是 PAHs 中毒性最大的一种强致癌物质。

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 $\mu\text{g/kg}$ 。我国国家标准 GB2762-2012《食品中污染物限量》

规定苯并 [a] 芘的最高残留量为 10 $\mu\text{g/kg}$ 。

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。现在常见的食用油中多环芳烃监测标准包括：GB5009.265-2016，GB/T24893-2010，GB/T23213-2008 等，一般采用气相色谱质谱法或者高效液相色谱法进行检测，但是前处理方式各不相同。本文参考上述标准，建立了一种前处理简单方便，抗干扰能力强，检出限低，回收率高的检测方法，能够有效的监测食用油中 18 种多环芳烃的含量。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：InertCap35(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_10 $^{\circ}\text{C}$ /min_200 $^{\circ}\text{C}$
_5 $^{\circ}\text{C}$ /min_290 $^{\circ}\text{C}$ (20 min)

进样口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：36.3 mL/min

进样方式：不分流进样

高压进样：250 kPa(1 min)

离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.2，33 min 后电压自动
调整为调谐电压 +0.3

采集模式：SIM，离子信息见表 1。

1.3 样品前处理

1.3.1 样品提取

称取 2 g 样品，加入 20 mL 乙腈，振摇 1 min，超声提取 20 min，4500 rpm 离心 5 min，取出上清液，下层继续加入 20 mL 乙腈，按上述方法重复提取 2 次，合并 3 次上清液，35 $^{\circ}\text{C}$ 减压蒸至近干，加 5 mL 正己烷混匀，待净化。

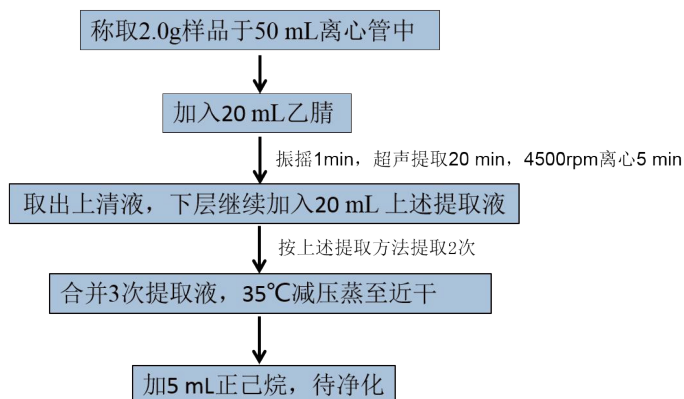


图1 样品提取流程

1.3.2 样品净化

采用 WondaSepFL-PR (500 mg/3 mL) 小柱, 5 mL 二氯甲烷, 10 mL 正己烷活化, 弃去流出液; 待净化液上样, 收集流出液; 5 mL 正己烷分 2 次洗涤浓缩瓶, 洗液全部移入柱内, 收集流出液; 8 mL 二氯甲烷 - 正己烷 (1: 1) 洗脱, 收集流出液; 将收集的收集液于 35°C 下减压蒸至约 0.5 mL, 加入正己烷定容至 1 mL, 过 0.22 μm 有机滤膜, 供 GC-MS 分析。

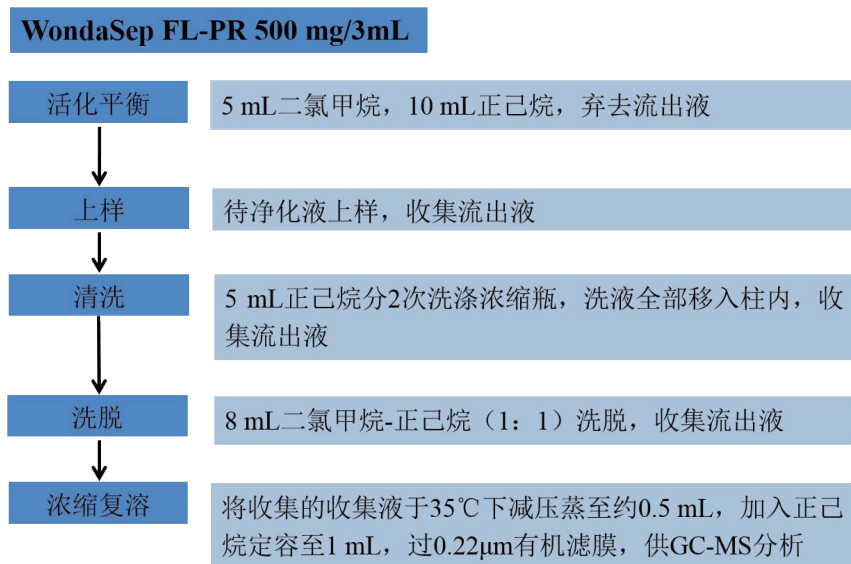


图2 样品净化流程

■ 结果与讨论

2.1 多环芳烃标准溶液谱图

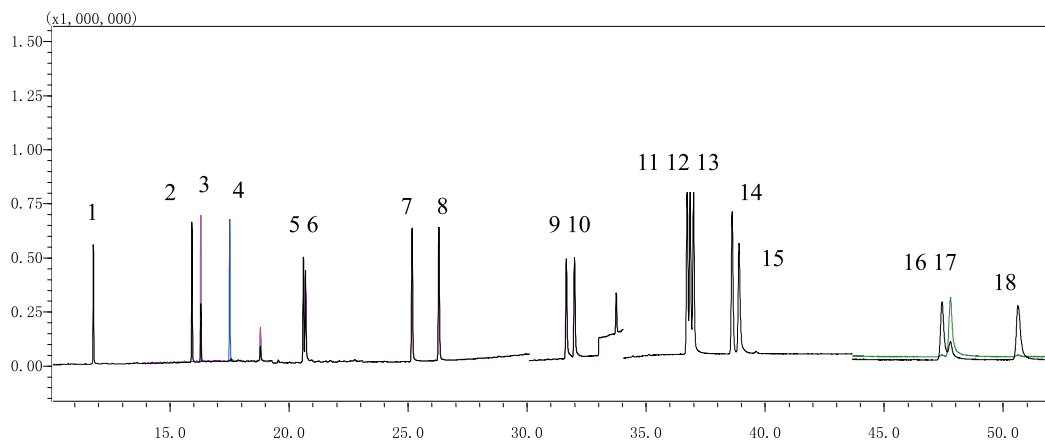
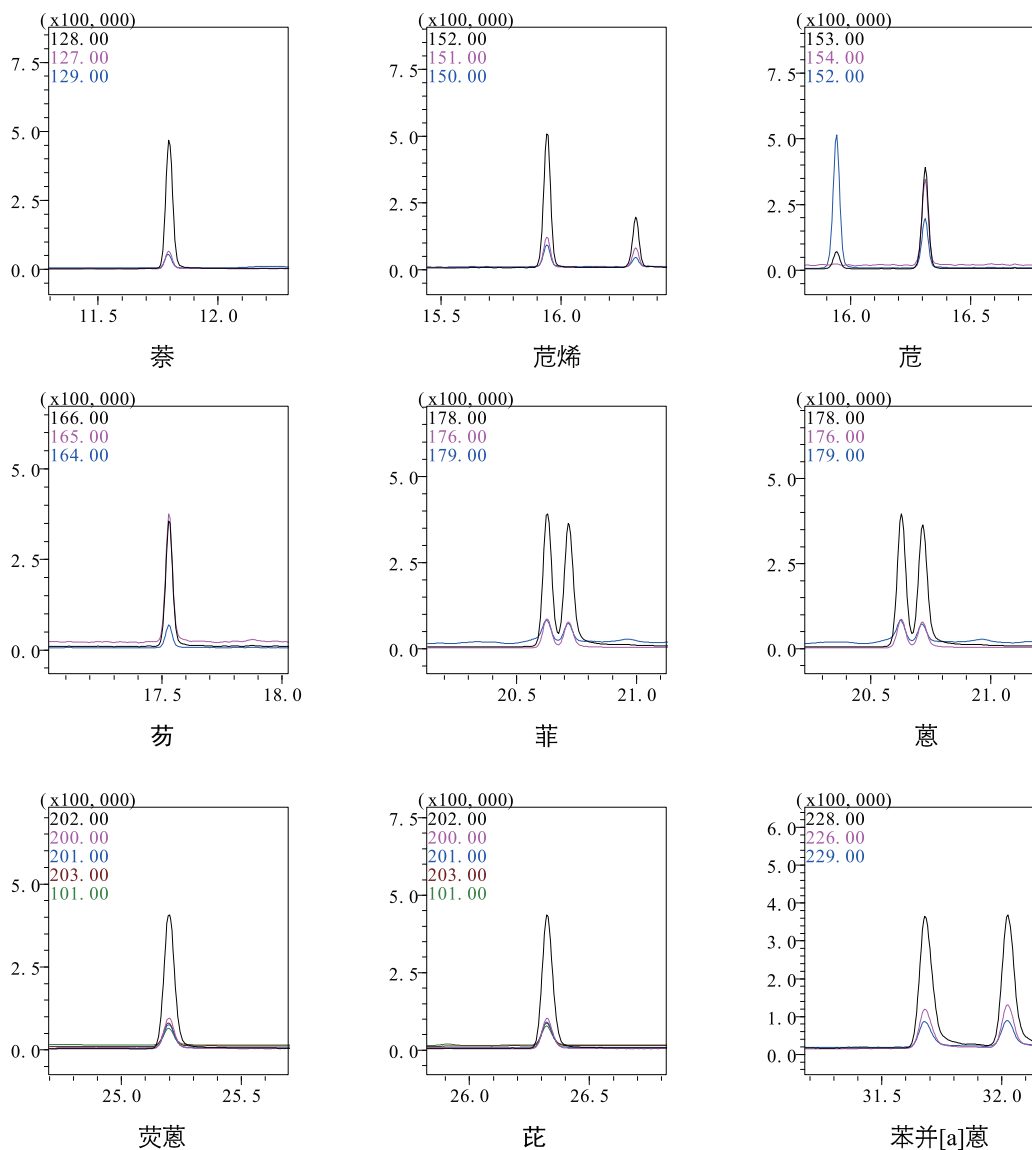


图3 多环芳烃标准溶液TIC图 (100 µg/L)



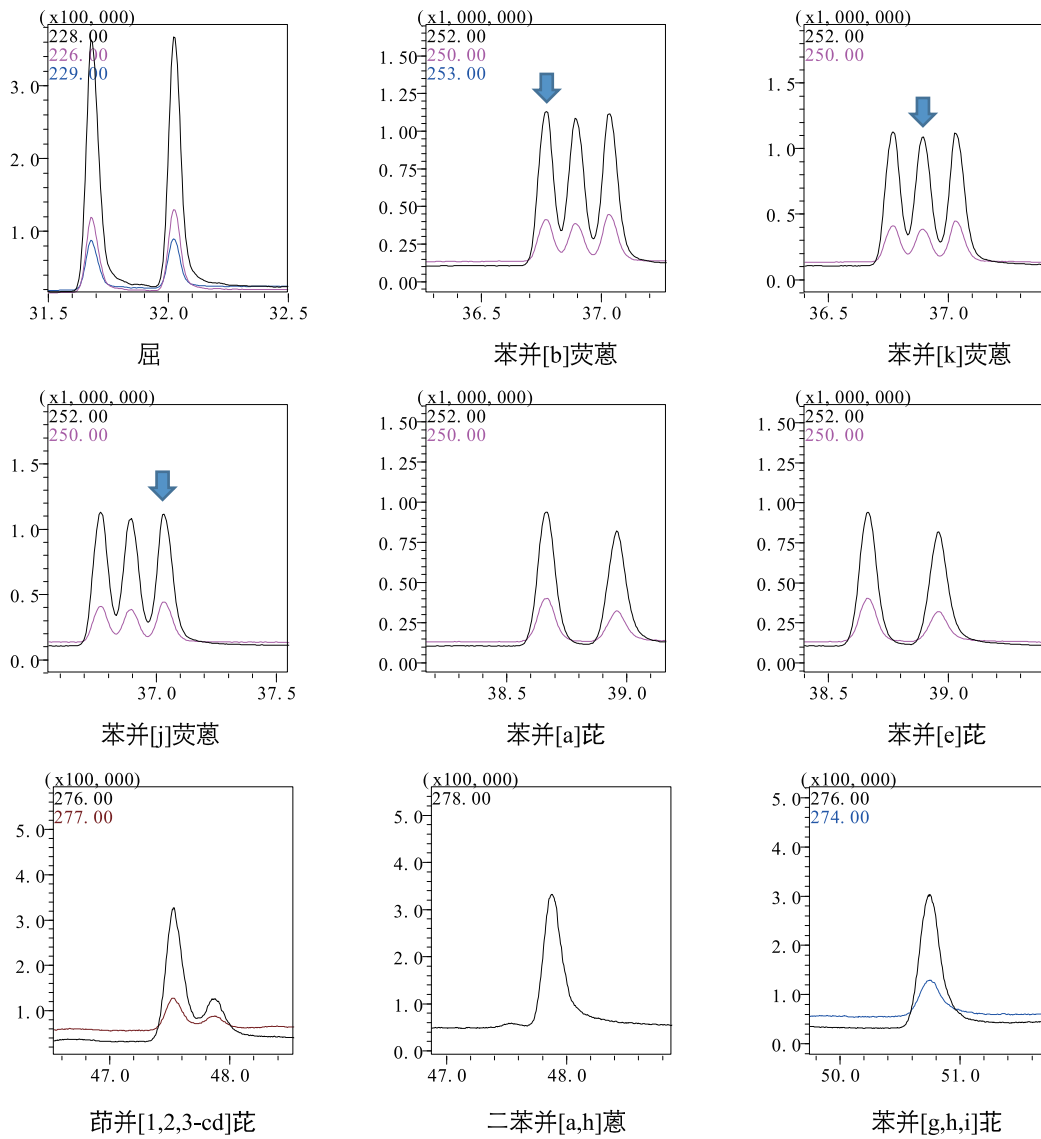


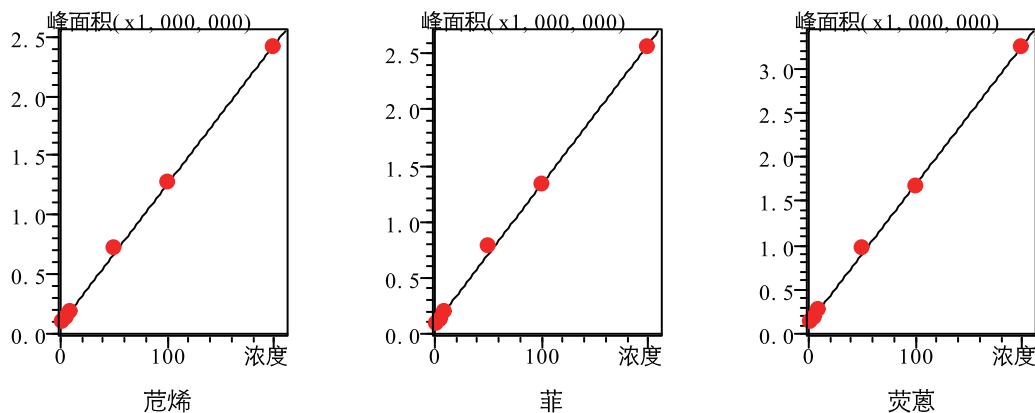
图4 18种多环芳烃标准品溶液质量色谱图 (100 μg/L)

表1 多环芳烃各组分信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间	定量离子	定性离子
1	萘	Naphthalene	91-20-3	11.796	128	127, 129
2	芴烯	Acenaphthylene	208-96-8	15.942	152	151, 150
3	芴	Acenaphthene	83-32-9	16.311	153	152, 154
4	芴	Fluorene	86-73-7	17.530	166	165, 164
5	菲	Phenanthrene	85-01-8	20.628	178	176, 179
6	蒽	Anthracene	120-12-7	20.628	178	176, 179
7	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	25.199	202	200, 201
8	芘	Pyrene	129-00-0	26.324	202	200, 201
9	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	31.681	228	226, 229
10	屈	Chrysene	218-01-9	31.679	228	226, 229
11	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	36.770	252	250, 253
12	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	36.768	252	250, 253
13	苯并[j]荧蒽	Benzo[j]fluoranthene	205-82-3	36.768	252	250, 253
14	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	38.665	252	250, 253
15	苯并[e]芘	Benzo[e]pyrene	192-97-2	38.664	252	126, 250
16	茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	47.533	276	138, 277
17	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	47.538	278	139, 279
18	苯并[g,h,i]芘	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	50.749	276	137, 274

2.2 标准曲线和检出限

用空白食用油基质分别配制 5、10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的多环芳烃混合标准溶液，取 1 μL 进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标做标准曲线，由于篇幅有限，部分化合物标准曲线如图 5 所示。根据 5 $\mu\text{g/L}$ 标样数据，以 3 倍信噪比 (RMS) 计算 18 种多环芳烃检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示。



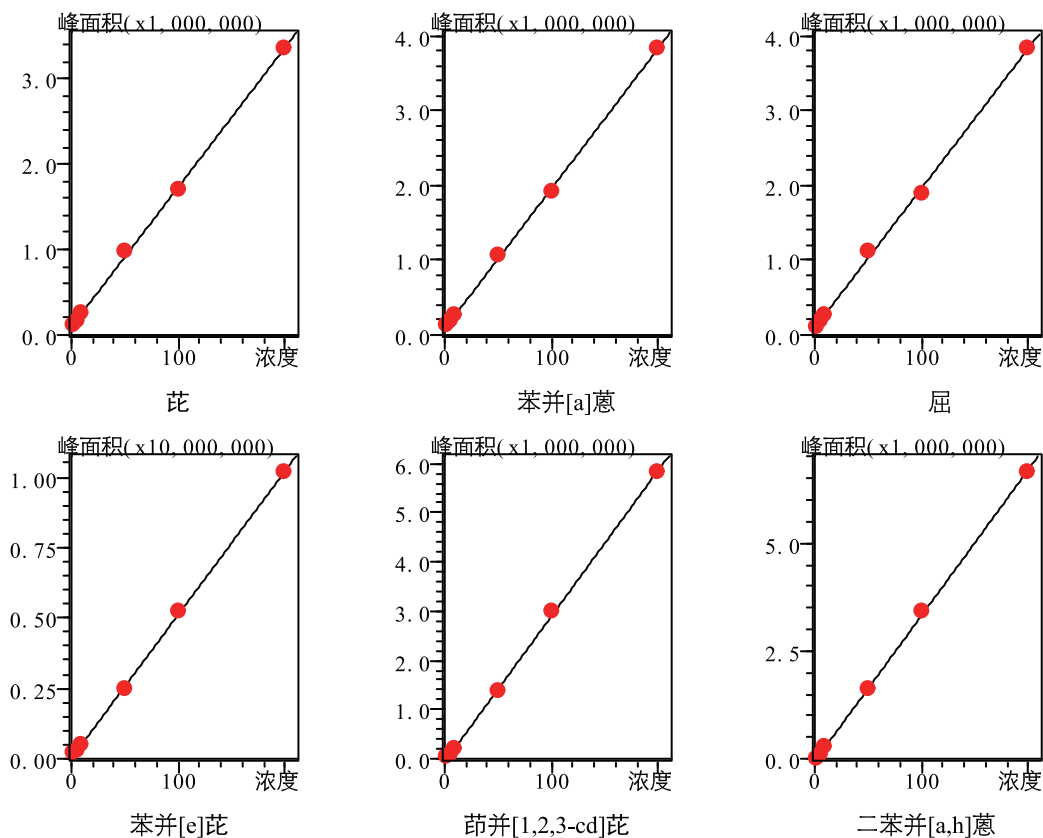


图5 部分多环芳烃标准曲线

表2 各组分相关系数及检出限

ID	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (μg/L)	ID	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (μg/L)
1	萘	0.9992	0.16	10	屈	0.9994	0.09
2	芴烯	0.9994	0.10	11	苯并[b]荧蒽	0.9994	0.20
3	芴	0.9991	0.33	12	苯并[k]荧蒽	0.9992	0.21
4	芴	0.9993	0.10	13	苯并[j]荧蒽	0.9990	0.16
5	菲	0.9992	0.12	14	苯并[a]芘	0.9991	0.18
6	蒽	0.9994	0.10	15	苯并[e]芘	0.9998	0.20
7	荧蒽	0.9996	0.13	16	茚并[1,2,3-cd]芘	0.9998	0.49
8	芘	0.9996	0.14	17	二苯并[a,h]蒽	0.9998	0.34
9	苯并[a]蒽	0.9998	0.09	18	苯并[g,h,i]芘	0.9992	0.29

2.3 重复性实验

取 100 μg/L 标准品溶液，连续进样 5 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 3。

表3 18种多环芳烃重复性结果

ID	组分名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	RSD(%)
1	萘	877879	889300	890506	900612	846800	2.36
2	蒎烯	931600	925421	936411	950207	888080	2.51
3	蒎	684148	680997	683396	697850	653218	2.40
4	芴	664317	665069	669761	673683	630697	2.60
5	菲	898318	887759	895296	899636	838359	2.93
6	蒽	904330	892147	888183	895701	846007	2.57
7	荧蒽	1157219	1148120	1149364	1158528	1095190	2.31
8	芘	1239357	1219238	1227261	1239679	1166315	2.49
9	苯并[a]蒽	1186034	1198800	1245079	1247401	1128854	4.06
10	屈	1176841	1188223	1244037	1249606	1134607	4.03
11	苯并[b]荧蒽	4377716	4358170	4177325	4205846	3942433	4.16
12	苯并[k]荧蒽	4201729	4070773	4199342	4204347	3949712	2.75
13	苯并[j]荧蒽	4186261	4124604	4165565	4144745	3897524	2.86
14	苯并[a]芘	4111520	4001279	4046948	4058559	3839936	2.58
15	苯并[e]芘	4109253	3977822	4049819	4097124	3850594	2.65
16	茚并[1,2,3-cd]芘	2385188	2479600	2569944	2643769	2555088	3.89
17	二苯并[a,h]蒽	2821230	2673007	2600090	2634801	2565809	3.73
18	苯并[g,h,i]芘	2779833	2835603	2890084	3054490	2972496	3.75

2.4 加标回收率

将植物油空白样品进行 50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度加标后, 按照上述前处理方法处理后上机, 平行 3 份样品考察回收率和 RSD, 具体结果如下: 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标浓度的加标回收率为 73.22%-97.70%, RSD 为 0.52%-10.04%, 回收率高, 重现性好。

表4 各组分添加回收率结果

ID	组分名称	添加水平 (50.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	
		平均回收率 (%)	RSD(%)
1	萘	87.24	7.07
2	蒎烯	93.30	7.94
3	蒎	97.70	9.81
4	芴	96.85	8.49
5	菲	96.22	10.04
6	蒽	97.07	9.55
7	荧蒽	95.08	8.76
8	芘	94.05	8.50
9	苯并[a]蒽	92.70	8.44
10	屈	92.48	8.69
11	苯并[b]荧蒽	81.24	3.43
12	苯并[k]荧蒽	86.81	4.83
13	苯并[j]荧蒽	87.54	5.12
14	苯并[e]芘	85.57	4.54
15	苯并[a]芘	97.48	3.78
16	茚并[1,2,3-cd]芘	75.44	0.52
17	二苯并[a,h]蒽	80.29	3.28
18	苯并[g,h,i]芘	73.22	3.63

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 检测食用油中的 18 种多环芳烃，在 5~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，检出限在 0.09~0.49 $\mu\text{g/L}$ 。100 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液连续进样 5 针，峰面积 RSD 均小于 4.16%，精密度良好。50.0 $\mu\text{g/kg}$ 加标浓度的加标回收率为 73.22%-97.70%。该方法简单方便，能够有效的监测食用油中 18 种多环芳烃的含量。