

# GCMS 法测定食用油中 16 种欧盟优控多环芳烃含量

GCMS-421

**摘要：** 本文利用岛津气相色谱质谱联用仪建立了食用油中 16 种欧盟优控多环芳烃的测定方法。食用油中多环芳烃经溶剂提取，氢氧化钾乙醇溶液皂化，固相萃取柱净化，浓缩后用气相色谱 - 质谱联用仪测定，内标法定量。结果表明，16 种多环芳烃组分在 10~250  $\mu\text{g/L}$  线性范围内线性关系良好，标准曲线相关系数均大于 0.999，检出限在 1.17~63.0  $\text{ng/L}$ 。取浓度为 10  $\mu\text{g/L}$  的标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 6.0 %。实际样品在含量为 5.0  $\mu\text{g/kg}$  的加标水平下，各组分的加标回收率在 62.5~128.3 % 之间。该方法简单方便，能够有效的监测食用油中 16 种欧盟优控多环芳烃的含量。

**关键词：** 气相色谱 - 质谱联用仪 食品安全 多环芳烃

多环芳烃 (PAHs) 是指两个以上苯环以稠环形式相连的化合物，根据相对分子质量及苯环数，PAHs 可以分为轻 PAHs(2~4 环) 和重 PAHs( 多于 4 环)。PAHs，特别是重 PAHs 化学性质稳定，容易在人体、生物体和沉积物中积累，破坏人体内的遗传物质，增加癌症的发病率，引发癌细胞增值，严重危害人类生命安全。

1980 年美国环保总署 (US-EPA) 明确了 16 种 PAHs 作为优先监测的有机污染物 (16EPA PAHs)，目前国内外大多数检测标准以此为检测对象。2005 年，欧洲食品安全局提出 16 种在实验动物体细胞内具有明显致突变性和基因毒性的多环芳烃，并在法规 2005/108/(EC) 中予以明确规定 ( 称为 16EU PAHs)。

16EU PAHs 剔除了 16EPA PAHs 中 8 种 2~4 环、毒性较小的轻质多环芳烃，引进 8 种 4~6 环、毒性较大的多环芳烃，均为重质多环芳烃。

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，食用油中极有可能含有 PAHs。

本文利用岛津 GCMS，建立了一种食用油中 16 种欧盟优控多环芳烃的分析方法，将食用油样品通过氢氧化钾乙醇溶液皂化，正己烷提取，固相萃取柱净化，氮气浓缩后用气相色谱 - 质谱联用仪测定，内标法定量。该方法简单方便，灵敏度高，可为食用油中多环芳烃的检测提供参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气质联用仪 : GCMS-QP2020 NX

### 1.2 分析条件

色谱柱 : DB-EUPAH , 20 m $\times$ 0.18 mm $\times$  0.14  $\mu\text{m}$

进样口温度 : 300 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序 : 80 $^{\circ}\text{C}$  (2 min)\_10 $^{\circ}\text{C}$  /min\_250 $^{\circ}\text{C}$  (2 min)\_8 $^{\circ}\text{C}$  /min\_315 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) \_20 $^{\circ}\text{C}$  /min \_320 $^{\circ}\text{C}$  (5 min)

流量程序 : 0.7 mL/min (32 min)\_5 mL/min \_1.5 mL/min

进样模式 : 不分流进样

进样量 : 1  $\mu\text{L}$

离子化方式 : EI

离子源温度 : 230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度 : 280 $^{\circ}\text{C}$

采集模式 : SIM 模式

检测器电压 : 调谐电压 +0.3 kV

### 1.3 样品前处理

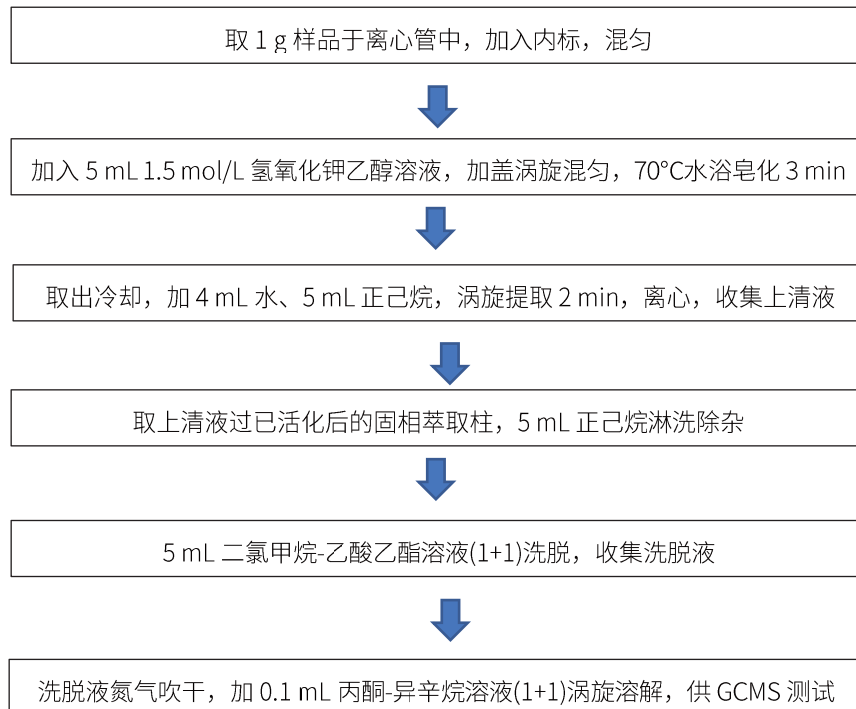


图 1 样品前处理流程

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准色谱图

标准色谱图如图 2 所示，化合物相关信息见表 1，化合物质量色谱图见图 3。

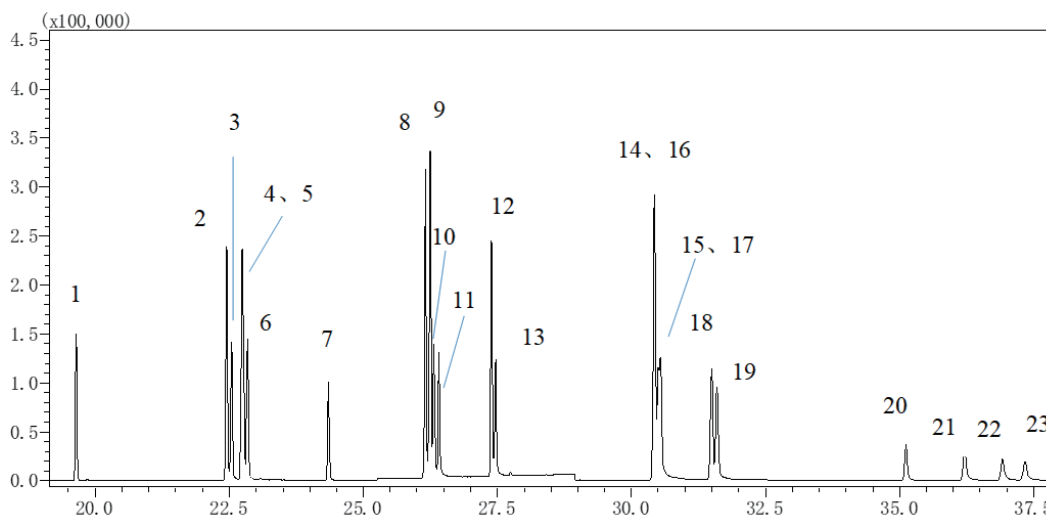
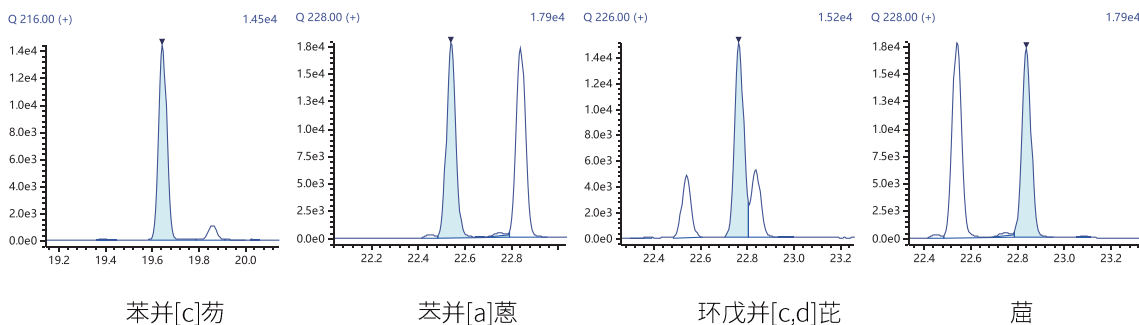


图 2 16 种多环芳烃及 7 种内标色谱图 (浓度为 40  $\mu\text{g/L}$ )

表 1 目标物的保留时间及相关信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	苯并 [c] 芴	Benzo[c]fluorene	205-12-9	19.646	216	215、213
2	D <sub>12</sub> - 苯并 [a] 蒽 (IS)	D <sub>12</sub> -Benz[a]anthracene	1718-53-2	22.45	240	236
3	苯并 [a] 蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	22.538	228	226、229
4	D <sub>12</sub> - 蒽 (IS)	D <sub>12</sub> -Chrysene	1719-03-5	22.73	240	236
5	环戊并 [c,d] 芘	Cyclopenta[c,d]pyrene	27208-37-3	22.762	226	224、227
6	蒽	Chrysene	218-01-9	22.837	228	226、229
7	5- 甲基蒽	5-Methylchrysene	3697-24-3	24.348	242	241、239
8	D <sub>12</sub> - 苯并 [b] 荧蒽 (IS)	D <sub>12</sub> -Benzo[b]fluoranthene	93951-98-5	26.151	264	260
9	苯并 [b] 荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	26.234	252	250、253
10	苯并 [k] 荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	26.313	252	250、253
11	苯并 [j] 荧蒽	Benzo[j]fluoranthene	205-82-3	26.408	252	250、253
12	D <sub>12</sub> - 苯并 [a] 芘 (IS)	D <sub>12</sub> -Benzo[a]pyrene	63466-71-7	27.386	264	260
13	苯并 [a] 芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	27.463	252	250、253
14	D <sub>12</sub> - 茚并 [1,2,3-cd] 芘 (IS)	D <sub>12</sub> -Indeno(1,2,3-cd)pyrene	203578-33-0	30.42	288	284
15	茚并 [1,2,3-cd] 芘	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	193-39-5	30.497	276	277、274
16	D <sub>14</sub> - 二苯并 [a,h] 蒽 (IS)	D <sub>14</sub> -Dibenz[a,h] anthracene	13250-98-1	30.428	292	288
17	二苯并 [a,h] 蒽	Dibenz[a,h] anthracene	53-70-3	30.541	278	276、279
18	D <sub>12</sub> - 苯并 [g,h,i] 芘 (IS)	D <sub>12</sub> -Benzo[g,h,i]perylene	93951-66-7	31.488	288	284
19	苯并 [ghi] 芘	Benzo[g,h,i]perylene	191-24-2	31.593	276	277、274
20	二苯并 [a,l] 芘	Dibenzo[a,l]pyrene	191-30-0	35.118	302	300、303
21	二苯并 [a,e] 芘	Dibenzo[a,e]pyrene	192-65-4	36.213	302	303、300
22	二苯并 [a,i] 芘	Dibenzo[a,i]pyrene	189-55-9	36.92	302	303、300
23	二苯并 [a,h] 芘	Dibenzo[a,h]pyrene	189-64-0	37.34	302	303、300



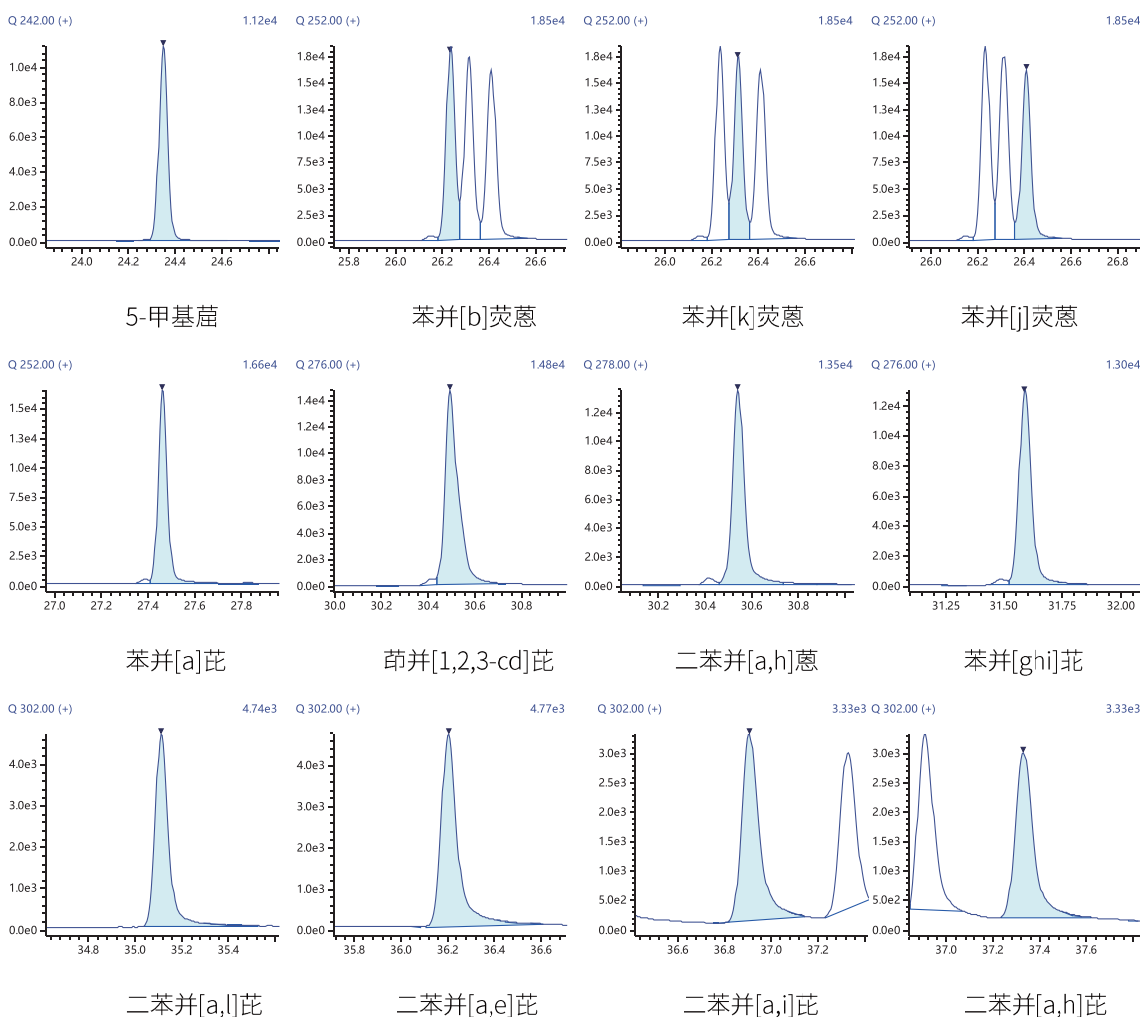
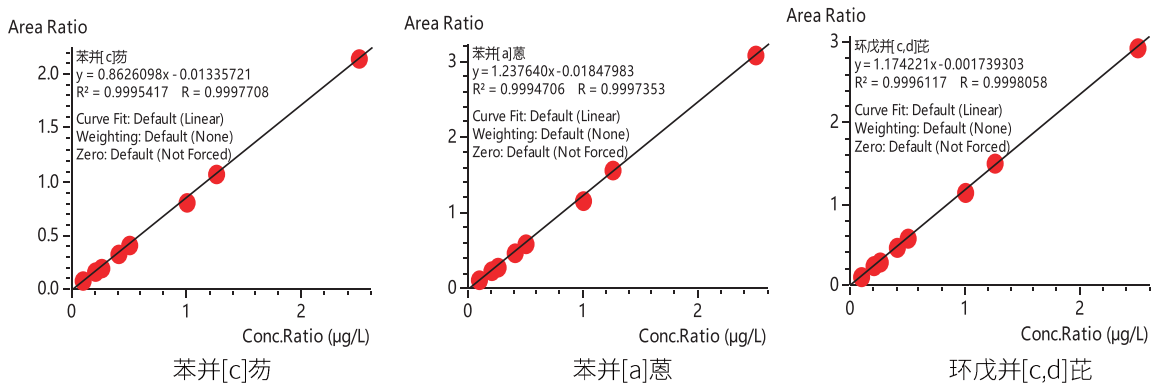


图 3 16 种多环芳烃质量色谱图 (浓度为 10 µg/L)

## 2.2 标准曲线和检出限

用丙酮 - 异辛烷溶液 (1+1) 稀释标准溶液, 使得多环芳烃标准系列工作溶液浓度分别为 10、20、25、40、50、100、125 和 250 µg/L, 内标为 100 µg/L。以浓度比为横坐标, 定量离子峰面积比为纵坐标进行线性拟合, 部分组分标准曲线如下所示, 根据最低点标样数据, 以 3 倍信噪比 (峰至峰) 计算各组分仪器检出限。各物质标准曲线相关系数及检出限如下表 2 所示:



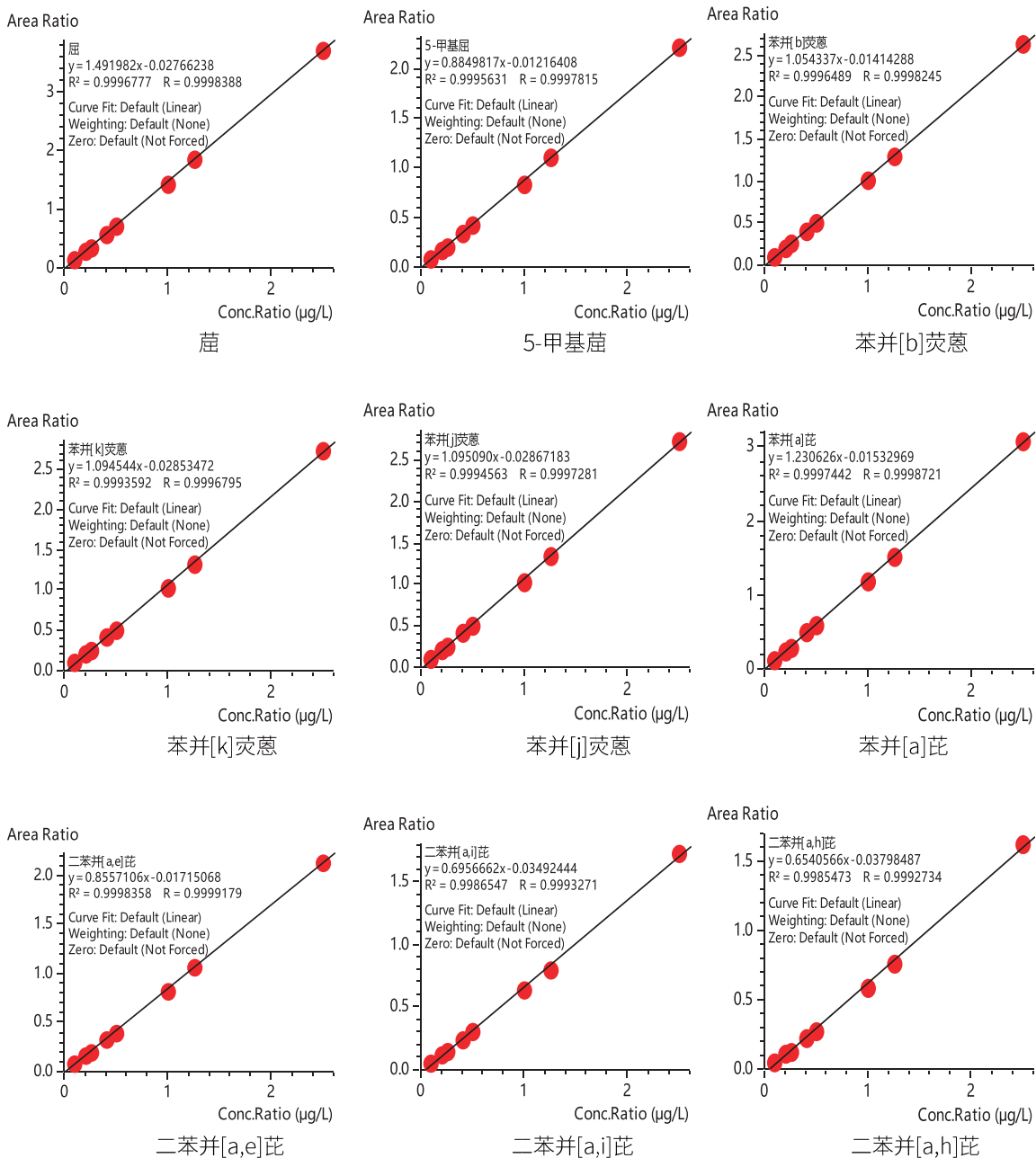


图 4 16 种多环芳烃标准曲线

表 2 16 种多环芳烃组分相关系数、仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数	检出限 (ng/L)
1	苯并 [c] 芘	0.9997	1.72
2	苯并 [a] 蒽	0.9997	1.17
3	环戊并 [c,d] 芘	0.9998	5.60
4	蒽	0.9998	2.76
5	5- 甲基蒽	0.9997	1.46
6	苯并 [b] 荧蒹	0.9998	1.41

7	苯并 [k] 荧蒽	0.9996	2.22
8	苯并 [j] 荧蒽	0.9997	3.32
9	苯并 [a] 芘	0.9998	2.54
10	茚并 [1,2,3-cd] 芘	0.9996	3.35
11	二苯并 [a,h] 蒽	0.9998	4.04
12	苯并 [ghi] 花	0.9999	5.10
13	二苯并 [a,l] 芘	0.9998	4.02
14	二苯并 [a,e] 芘	0.9999	7.88
15	二苯并 [a,i] 芘	0.9993	21.6
16	二苯并 [a,h] 芘	0.9992	63.0

### 2.3 重复性实验

取浓度为 10 µg/L 标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，结果见表 3。

表 3 重复性结果

No.	化合物名称	峰面积比						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	苯并 [c] 芴	31532	31644	29644	32245	33098	32190	3.7
2	苯并 [a] 蒽	43178	43370	41284	44243	45933	45821	4.0
3	环戊并 [c,d] 芘	34096	34452	32804	35927	37487	37172	5.2
4	蒽	41823	42772	40452	43085	45124	44703	4.1
5	5- 甲基蒽	24909	24955	24176	25871	26529	26313	3.6
6	苯并 [b] 荧蒽	41118	41959	40326	42982	44376	45863	4.9
7	苯并 [k] 荧蒽	38922	39759	38510	40814	43632	43252	5.4
8	苯并 [j] 荧蒽	38396	39954	38288	35880	38161	37964	3.4
9	苯并 [a] 芘	36884	38271	36778	39169	38121	38371	2.5
10	茚并 [1,2,3-cd] 芘	48889	50797	49668	52702	48297	50094	3.1
11	二苯并 [a,h] 蒽	39946	41697	40342	42370	40648	41419	2.2
12	苯并 [ghi] 花	39323	41198	39679	39113	40774	42280	3.1
13	二苯并 [a,l] 芘	16625	17589	17350	16023	17494	17375	3.6
14	二苯并 [a,e] 芘	21255	22154	21105	19348	21970	22253	5.1
15	二苯并 [a,i] 芘	14718	15302	15934	14087	14479	14454	4.5
16	二苯并 [a,h] 芘	13375	14066	14448	12731	12651	12795	5.7

### 2.4 样品加标回收率

取空白食用油样品 1.0 g，添加 16 种多环芳烃混合标准溶液，加标量为 5.0 µg/kg，按照上述前处理方法处理后上机，平行处理 3 份，样品加标测定结果及加标回收率结果见表 4。

表 4 回收率结果

No.	化合物名称	测定结果 (µg/kg)			平均回收率 (%)
		1	2	3	
1	苯并 [c] 芘	3.52	3.33	3.18	66.9
2	苯并 [a] 蒽	5.98	6.58	6.67	128.3
3	环戊并 [c,d] 芘	5.00	5.10	5.47	103.8
4	蒽	4.94	5.33	5.30	103.8
5	5- 甲基蒽	4.42	4.27	4.44	87.5
6	苯并 [b] 荧蒽	6.20	6.42	6.21	125.6
7	苯并 [k] 荧蒽	5.82	5.95	5.94	118.1
8	苯并 [j] 荧蒽	4.79	5.13	5.03	99.7
9	苯并 [a] 芘	4.61	5.13	4.97	98.1
10	茚并 [1,2,3-cd] 芘	4.70	4.97	5.01	97.9
11	二苯并 [a,h] 蒽	3.13	3.07	3.17	62.5
12	苯并 [ghi] 花	3.62	3.76	3.78	74.4
13	二苯并 [a,l] 芘	4.14	4.09	5.02	88.3
14	二苯并 [a,e] 芘	3.85	3.76	5.08	84.6
15	二苯并 [a,i] 芘	4.59	4.63	6.18	102.7
16	二苯并 [a,h] 芘	4.54	4.47	6.28	102.0

### 2.5 实际样品测试

取市售的食用油样品，采用 1.3 前处理方法进行检测，得到样品色谱图，如图 5，样品中未检测出 16 种多环芳烃组分。

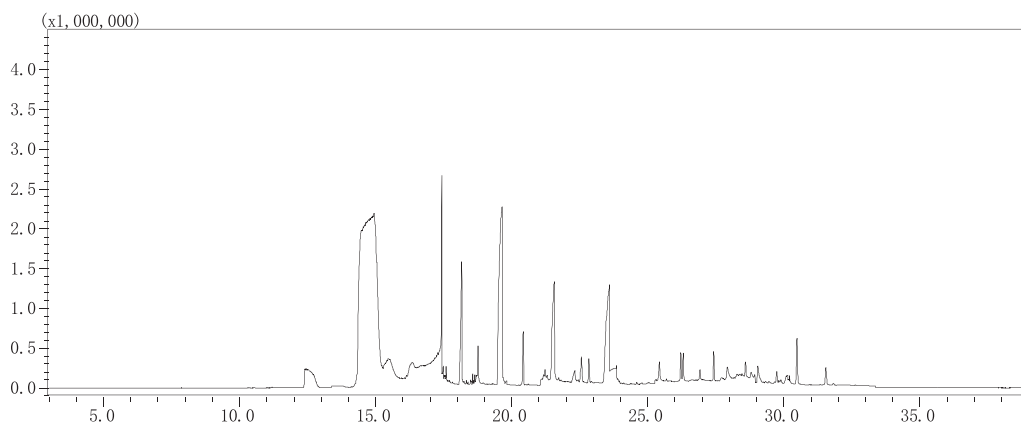


图 5 样品色谱图

## ■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪检测食用油中 16 种欧盟优控多环芳烃，在 10~250  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数 R 均在 0.999 以上，检出限在 1.17~63.0  $\text{ng/L}$ 。取浓度 10  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 6.0 %，精密度良好。在 5.0  $\mu\text{g/kg}$  的空白样品加标水平下，各组分的回收率在 62.5~128.3 % 之间。该方法简单方便，灵敏度高，能够有效检测食用油中 16 种欧盟优控多环芳烃的含量。

岛津应用云

