

GC-MS/MS 法测定人造肉中 16 种多环芳烃含量

GCMSMS-244

摘要： 本文使用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了人造肉中 16 种多环芳烃的检测方法。实验结果表明：在 1.0~100 ng/mL 浓度范围内，16 种多环芳烃组分线性良好，线性相关系数均在 0.999 以上，各化合物检出限在 0.01-0.09 ng/mL 之间。取浓度为 5.0 ng/mL 标准混合溶液，连续进样 6 次，峰面积的相对标准偏差均小于 3.6%，重复性良好。在空白样品中进行 0.02、0.4 和 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个不同浓度加标实验，回收率在 83.3%-96.8% 之间。该方法简单，稳定，准确，适用于人造肉中 16 种多环芳烃的测定。

关键词： 三重四极杆气质联用仪 多环芳烃 人造肉

人造肉产品分为两大类，第一类是以植物蛋白为主要原料制备的植物基肉制品，第二类是通过动物细胞培养扩增制备的细胞培养肉。目前市场上主要以植物基肉制品为主，细胞培养肉还在研发期。植物基肉制品的植物原料主要包括豆类，谷物类，藻类，真菌类等。人造肉作为新兴的一种食品，其原料、生产流程、包装保藏等环节都面临污染的风险，其食品安全体系和标准一直是亟待明确和解决的。

多环芳烃 (PAHs) 是指含两个或两个以上苯环的芳烃，广泛分布于自然界中，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] 芘是其中毒性最大的一种强致癌物质。PAHs 主要对人体的呼吸系

统、循环系统、神经系统、肝脏、肾脏等造成损害。GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定，谷物及其制品、肉及肉制品中苯并 [a] 芘的最高残留限量为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。人造肉的生产环节复杂，容易受到多环芳烃的污染，因此建立和健全人造肉中多环芳烃的检测方法很有必要。

本文参考 GB 5009.265-2021《食品安全国家标准 食品中多环芳烃的测定》，采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪，结合 GC-MS/MS 的多反应监测模式 (MRM)，使基质对目标物的化学干扰更小，灵敏度更高，重现性好，结果准确可靠，可为人造肉中 16 种多环芳烃的检测以及标准的提升提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX

1.2 分析条件

色谱柱：DB-EUPAH，20 m \times 0.18 mm \times 0.14 μm

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _220 $^{\circ}\text{C}$ _3.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _315 $^{\circ}\text{C}$ (9 min)

进样口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

色谱柱流量：1.0 mL/min

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

流量控制方式：线速度

离子化方式：EI

接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.6 kV

采集方式：MRM，化合物信息见表 1

1.3 样品前处理

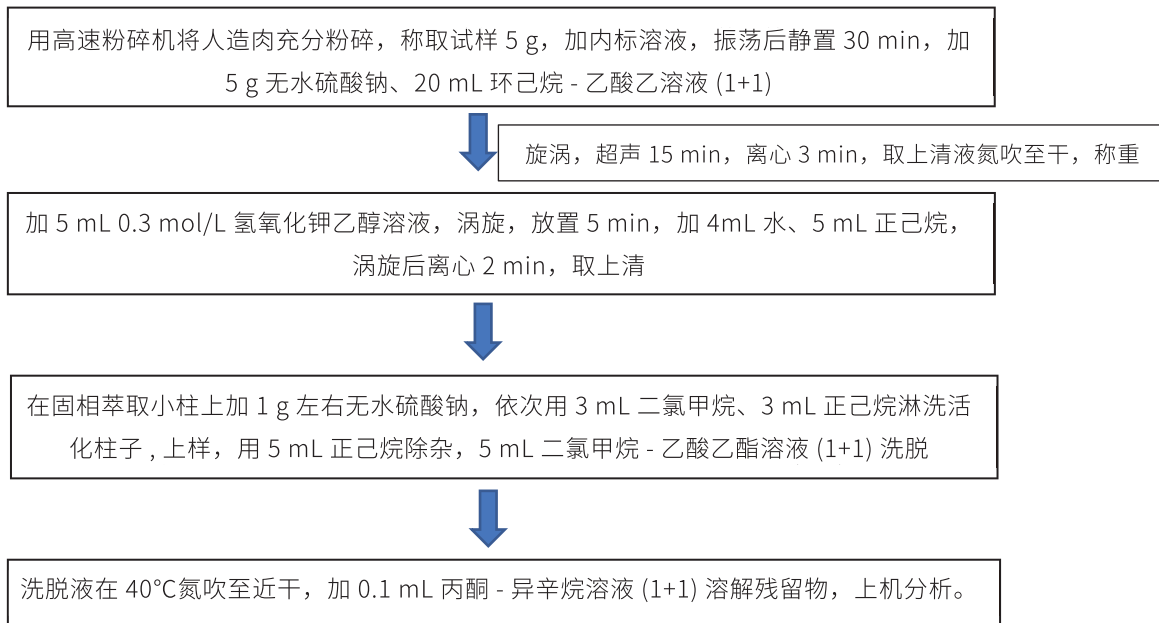


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准品溶液色谱图

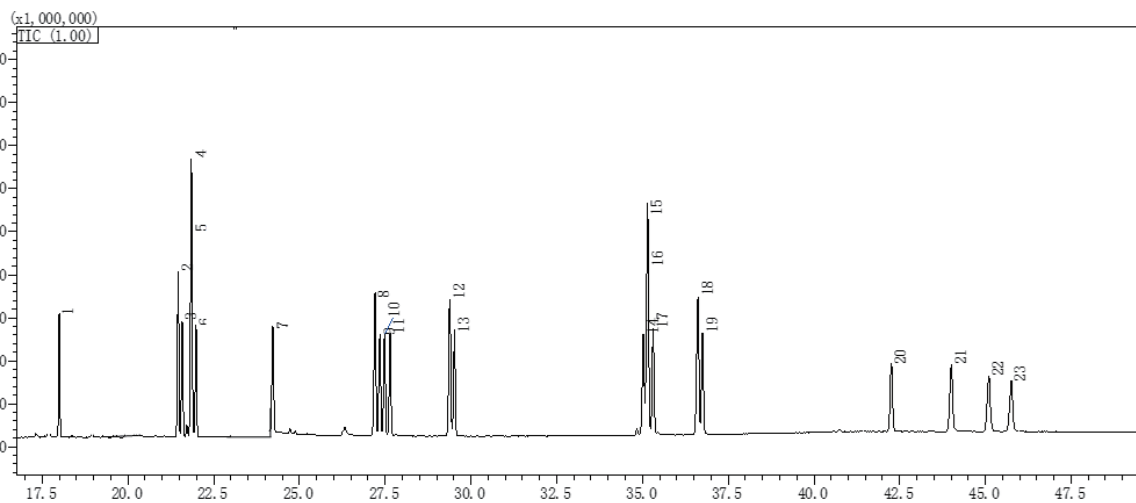


图 2 16 种多环芳烃及 7 种内标标准品溶液色谱图 (1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

表 1 多环芳烃组分信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	CE	定性离子 1 (m/z)	CE	定性离子 2 (m/z)	CE
1	苯并 [c] 芘	Benzo[c]fluorene	205-12-9	17.995	215.00>213.10	27	215.00>189.10	24	216.00>213.00	45
2	D12- 苯并 [a] 蒽	D12-Benz[a]anthracene	1718-53-2	21.448	240.00>236.10	30	236.00>232.00	36	240.00>212.10	30
3	苯并 [a] 蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	21.572	228.00>226.00	30	226.00>224.00	33	228.00>224.90	45
4	D12- 蒽	D12-Chrysene	1719-03-5	21.825	240.00>236.00	36	236.00>232.00	36	240.00>212.10	33
5	环戊并 [c,d] 芘	Cyclopenta[c,d]pyrene	27208-37-3	21.847	226.00>223.90	42	224.00>221.80	33	227.00>225.00	36
6	蒽	Chrysene	218-01-9	21.969	228.00>226.00	33	226.00>224.10	33	229.00>227.10	33
7	5- 甲基蒽	5-Methylchrysene	3697-24-3	24.213	241.00>239.10	27	242.00>239.00	39	239.00>236.90	33
8	D12- 苯并 [b] 荧蒽	D12-Benzo[b]fluoranthene	93951-98-5	27.184	264.00>260.10	42	260.00>256.00	39	264.00>232.20	45
9	苯并 [b] 荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	27.325	252.00>250.00	33	250.00>247.80	42	253.00>251.00	33
10	苯并 [k] 荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	27.463	252.00>250.00	33	250.00>247.90	33	253.00>251.20	36
11	苯并 [j] 荧蒽	Benzo[j]fluoranthene	205-82-3	27.627	252.00>250.00	33	250.00>247.80	39	253.00>251.10	33
12	D12- 苯并 [a] 芘	D12-Benzo[a]pyrene	63466-71-7	29.361	264.00>260.00	36	260.00>256.00	33	260.00>258.00	30
13	苯并 [a] 芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	29.505	252.00>250.00	33	250.00>248.00	30	253.00>251.10	30
14	D12- 茚并 [1,2,3-c,d] 芘	D12-Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	203578-33-0	35.005	288.00>284.10	42	284.00>280.10	42	288.00>285.80	39
15	D14- 二苯并 [a,h] 蒽	D14-Dibenz[a,h]anthracene	13250-98-1	35.118	292.00>288.00	39	288.00>283.90	39	292.00>284.00	45
16	茚并 [1,2,3-c,d] 芘	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	193-39-5	35.136	276.00>274.00	39	277.00>275.00	39	274.00>272.20	36
17	二苯并 [a,h] 蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	35.296	278.00>276.00	36	276.00>273.90	33	279.00>277.00	36
18	D12- 苯并 [g,h,i] 芘	D12-Benzo[g,h,i]perylene	93951-66-7	36.583	288.00>283.90	39	288.00>286.10	36	284.00>280.00	39
19	苯并 [g,h,i] 芘	Benzo[g,h,i]perylene	191-24-	36.725	276.00>273.90	39	274.00>271.90	36	277.00>274.90	39
20	二苯并 [a,l] 芘	Dibenzo[a,l]pyrene	191-30-0	42.243	302.00>299.90	33	300.00>297.90	33	303.00>301.00	33
21	二苯并 [a,e] 芘	Dibenzo[a,e]pyrene	192-65-4	43.974	302.00>299.90	39	300.00>298.00	33	303.00>301.00	39
22	二苯并 [a,i] 芘	Dibenzo[a,i]pyrene	189-55-9	45.072	302.00>299.90	39	300.00>297.60	45	303.00>300.90	36
23	二苯并 [a,h] 芘	Dibenzo[a,h]pyrene	189-64-0	45.724	302.00>300.00	39	303.00>301.10	36	300.00>298.10	36

2.2 标准曲线

用丙酮 - 异辛烷溶液 (1:1) 为溶剂配制多环芳烃标准系列工作液, 浓度分别为 1.0、5.0、10、20、50 和 100 ng/mL, 内标为 100 ng/mL。使用内标法拟合工作曲线, 部分化合物标准曲线及质量色谱图如下图所示。根据 1.0 ng/mL 标样数据, 以 3 倍信噪比计算出各化合物仪器检出限, 检出限以及线性相关系数如表 2 所示。

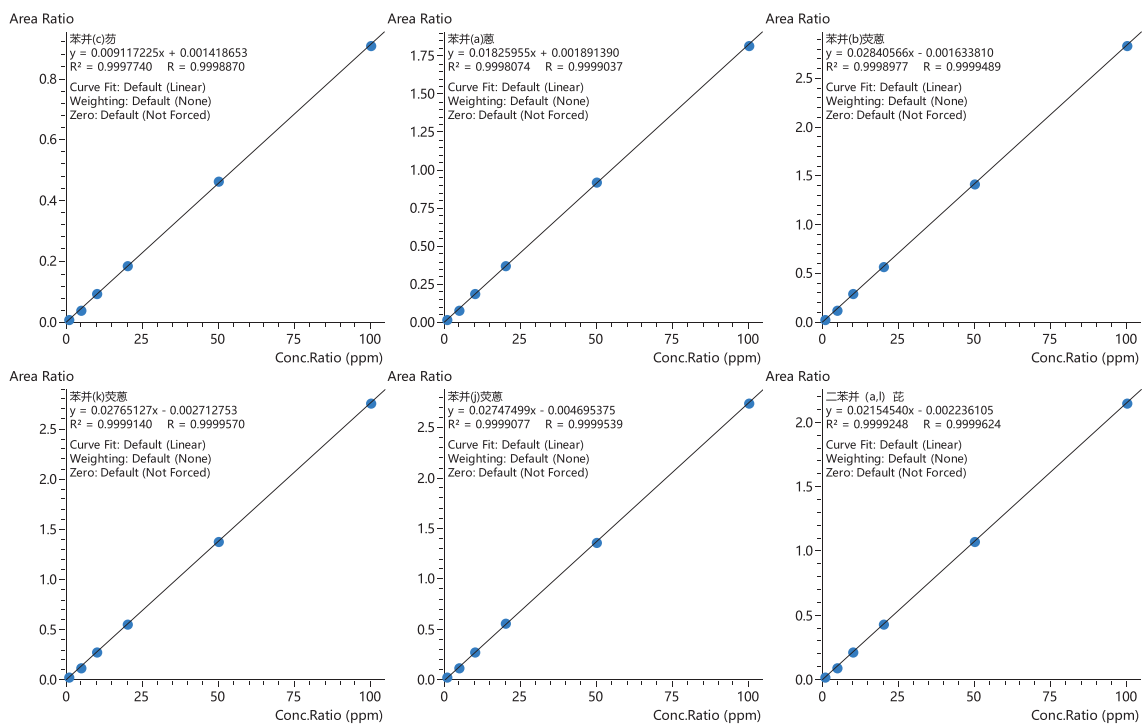


图3 部分化合物标准曲线

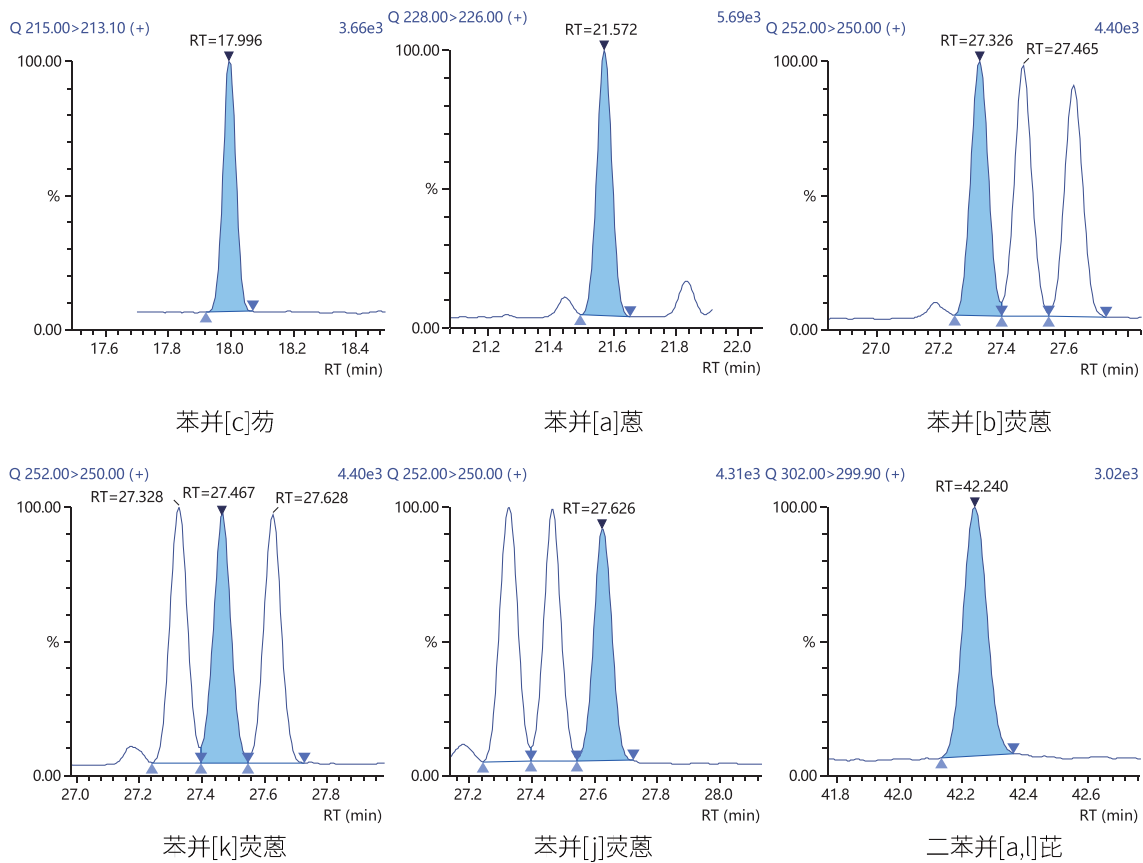


图4 部分化合物质量色谱图 (1.0 ng/mL)

表 2 16 种多环芳烃标准曲线线性、仪器检出限和重复性结果

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (ng/mL)	峰面积 RSD%
1	苯并 [c] 芘	0.9998	0.01	1.7
2	苯并 [a] 蒽	0.9999	0.01	2.3
3	环戊并 [c,d] 芘	0.9999	0.02	1.8
4	蒽	0.9999	0.03	1.2
5	5- 甲基蒽	0.9999	0.06	3.6
6	苯并 [b] 荧蒽	0.9999	0.02	1.7
7	苯并 [k] 荧蒽	0.9999	0.01	2.8
8	苯并 [j] 荧蒽	0.9999	0.01	2.1
9	苯并 [a] 芘	0.9999	0.02	1.9
10	茚并 [1,2,3-c,d] 芘	0.9999	0.02	2.5
11	二苯并 [a,h] 蒽	0.9999	0.05	1.8
12	苯并 [g,h,i] 花	0.9999	0.09	3.0
13	二苯并 [a,l] 芘	0.9999	0.02	2.3
14	二苯并 [a,e] 芘	0.9999	0.01	1.4
15	二苯并 [a,i] 芘	0.9998	0.03	2.2
16	二苯并 [a,h] 芘	0.9999	0.04	2.4

2.3 重复性测试

取浓度为 5.0 ng/mL 混合标准溶液，连续进样 6 次，考察重复性，结果如上表 2 所示。峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均小于 3.6%，重复性良好。

2.4 回收率测试

按照 1.3 前处理方法，利用空白样品进行低、中、高三个浓度水平加标，考察回收率。每个浓度平行制备三份样品。低、中、高三个加标浓度分别为 0.02、0.4 和 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。回收率结果见表 3。

表 3 三浓度水平加标回收率及重复性计算结果 (n=3)

No.	化合物名称	0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$		0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$		2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
		平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	苯并 [c] 芘	89.2	4.2	85.4	3.2	92.9	2.6
2	苯并 [a] 蒽	83.3	3.8	89.3	2.4	86.2	3.1
3	环戊并 [c,d] 芘	88.9	2.9	92.7	2.5	90.6	2.6
4	蒽	96.4	2.1	89.4	2.1	89.5	3.2
5	5- 甲基蒽	85.6	4.7	99.1	2.7	87.3	1.5
6	苯并 [b] 荧蒽	91.1	3.1	87.5	1.9	91.7	2.4
7	苯并 [k] 荧蒽	83.9	4.4	91.3	2.2	96.1	2.9
8	苯并 [j] 荧蒽	90.7	3.2	85.6	3.5	89.3	3.2
9	苯并 [a] 芘	89.9	3.2	91.2	2.9	90.6	2.8
10	茚并 [1,2,3-c,d] 芘	92.0	2.6	95.1	3.1	89.8	1.5

11	二苯并 [a,h] 葱	86.1	3.1	89.9	2.9	88.6	2.2
12	苯并 [g,h,i] 芘	94.2	2.0	92.6	2.6	93.4	3.0
13	二苯并 [a,l] 芘	85.5	1.8	87.4	3.8	93.7	2.1
14	二苯并 [a,e] 芘	87.4	3.5	93.3	3.6	87.1	3.7
15	二苯并 [a,i] 芘	83.8	2.7	96.8	3.7	94.6	2.3
16	二苯并 [a,h] 芘	94.6	2.4	90.9	2.3	90.5	2.6

2.5 样品测试

按照 1.3 中样品前处理方法，对某人造肉样品进行检测，样品中未检测出相关化合物。样品色谱图如下所示。

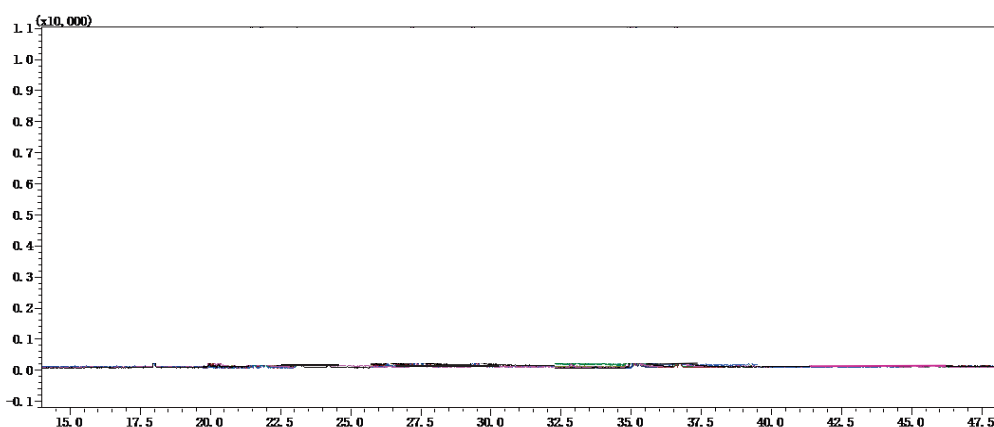


图 5 人造肉样品色谱图

■ 结论

本文使用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了人造肉中 16 种多环芳烃的检测方法。实验结果表明：在 1.0~100 ng/mL 浓度范围内，16 种多环芳烃组分线性良好，线性相关系数均在 0.999 以上，各化合物检出限在 0.01-0.09 ng/mL 之间。取浓度为 5.0 ng/mL 标准混合溶液，连续进样 6 次，峰面积相对标准偏差均小于 3.6%，重复性良好。在空白样品中进行 0.02、0.4 和 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个不同浓度加标实验，回收率在 83.3%-96.8% 之间。该方法灵敏，准确，稳定性好，回收率高，适用于人造肉中 16 种多环芳烃的检测。

岛津应用云

