

GCMS 法测定人造肉中的多环芳烃含量

GCMS-455

摘要： 本文使用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 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 0.02-0.15 ng/mL 之间。取浓度为 5.0 ng/mL 标准混合溶液，连续进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.01%-0.03% 和 1.5%-3.7% 之间，精密度良好。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 83.5%-103.7% 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： 气相色谱质谱联用仪 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 GB5009.265-2021《食品安全国家标准 食品中多环芳烃的测定》，采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了人造肉中 16 种多环芳烃的检测方法。该方法简单，稳定，准确，分离度高，可供相关检测人员参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

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

离子化方式：EI

色谱柱流量：1.0 mL/min

接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样量：1 μL

检测器电压：调谐电压 +0.2 kV

流量控制方式：线速度

采集方式：SIM，化合物信息见表 1

用高速粉碎机将人造肉充分粉碎，称取试样 5 g，加内标溶液，振荡后静置 30 min，加 5 g 无水硫酸钠、20 mL 环己烷 - 乙酸乙溶液 (1+1)



旋涡，超声 15 min，10000 r/min 离心 3 min，取上清液吹至干，称重

加 5 mL 0.3 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液，涡旋，放置 5 min，加 4 mL 水、5 mL 正己烷，涡旋后离心 2 min，取上清

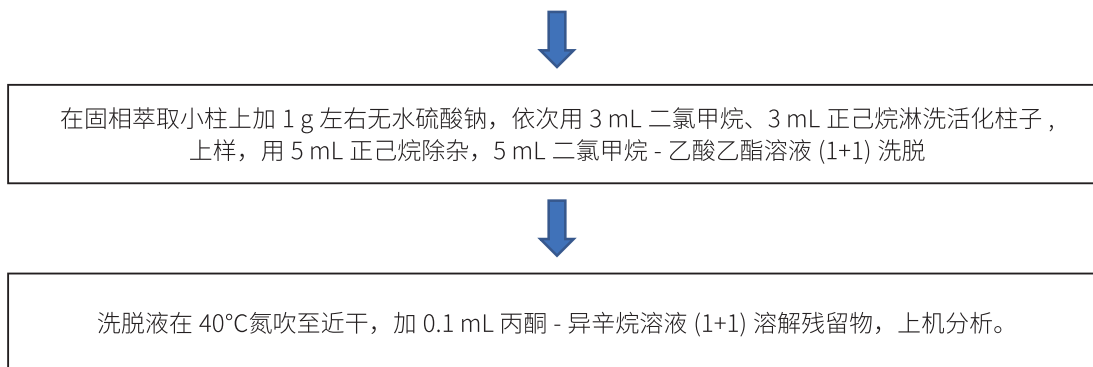


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准品溶液色谱图

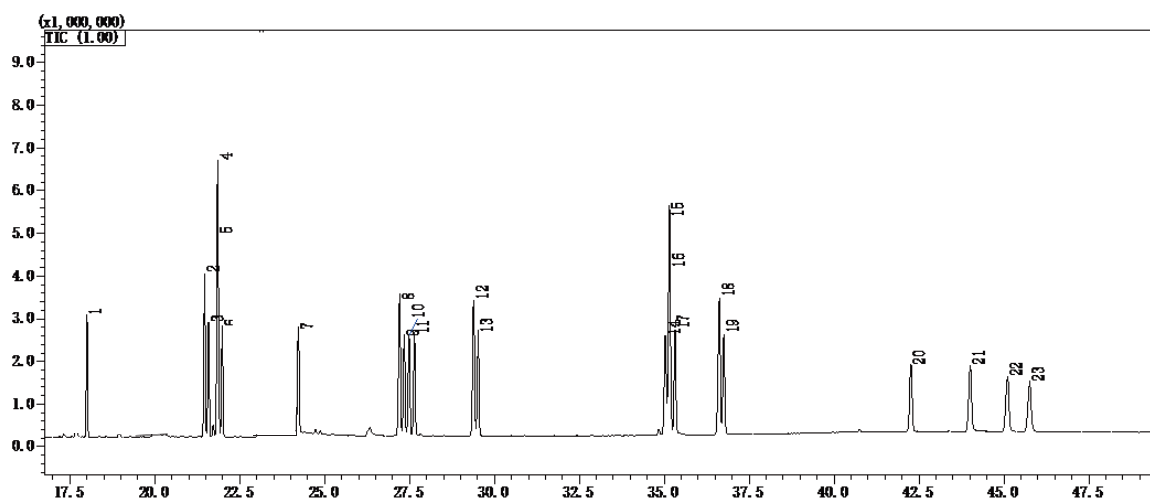


图 2 16 种多环芳烃及 7 种内标标准品溶液色谱图 (1.0 µg/mL)

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)	定性离子 (m/z)
1	苯并 [c] 芘	Benzo[c]fluorene	205-12-9	17.995	216	215,213
2	D12- 苯并 [a] 蒽	D12-Benz[a]anthracene	1718-53-2	21.460	240	236
3	苯并 [a] 蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	21.580	228	226,229
4	D12- 蒽	D12-Chrysene	1719-03-5	21.850	240	236
5	环戊并 [c,d] 芘	Cyclopenta[c,d]pyrene	27208-37-3	21.865	226	224,227
6	蒽	Chrysene	218-01-9	21.980	228	226,229
7	5- 甲基蒽	5-Methylchrysene	3697-24-3	24.230	242	241,239
8	D12- 苯并 [b] 荧蒽	D12-Benzo[b]fluoranthene	93951-98-5	27.195	264	260
9	苯并 [b] 荧蒽	苯并 [b] 荧蒽	205-99-2	27.340	252	250,253
10	苯并 [k] 荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	27.485	252	250,253
11	苯并 [j] 荧蒽	Benzo[j]fluoranthene	205-82-3	27.640	252	250,253
12	D12- 苯并 [a] 芘	D12-Benzo[a]pyrene	63466-71-7	29.380	264	260

13	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	29.515	252	250,253
14	D12- 茚并[1,2,3-c,d] 芘	D12-Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	203578-33-0	35.025	288	284
15	D14- 二苯并[a,h] 蒽	D14-Dibenz[a,h]anthracene	13250-98-1	35.140	292	288
16	茚并[1,2,3-c,d] 芘	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	193-39-5	35.170	276	274,277
17	二苯并[a,h] 蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	35.310	278	276,279
18	D12- 苯并[g,h,i] 芘	D12-Benzo[g,h,i]perylene	93951-66-7	36.620	288	284
19	苯并[g,h,i] 芘	Benzo[g,h,i]perylene	191-24-	36.750	276	274,277
20	二苯并[a,l] 芘	Dibenzo[a,l]pyrene	191-30-0	42.250	302	300,303
21	二苯并[a,e] 芘	Dibenzo[a,e]pyrene	192-65-4	44.005	302	300,303
22	二苯并[a,i] 芘	Dibenzo[a,i]pyrene	189-55-9	45.105	302	303,300
23	二苯并[a,h] 芘	Dibenzo[a,h]pyrene	189-64-0	45.750	302	303,300

2.2 标准曲线

用丙酮 - 异辛烷溶液 (1+1) 当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、100 ng/mL, 内标为 100 ng/mL, 临用现配。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。

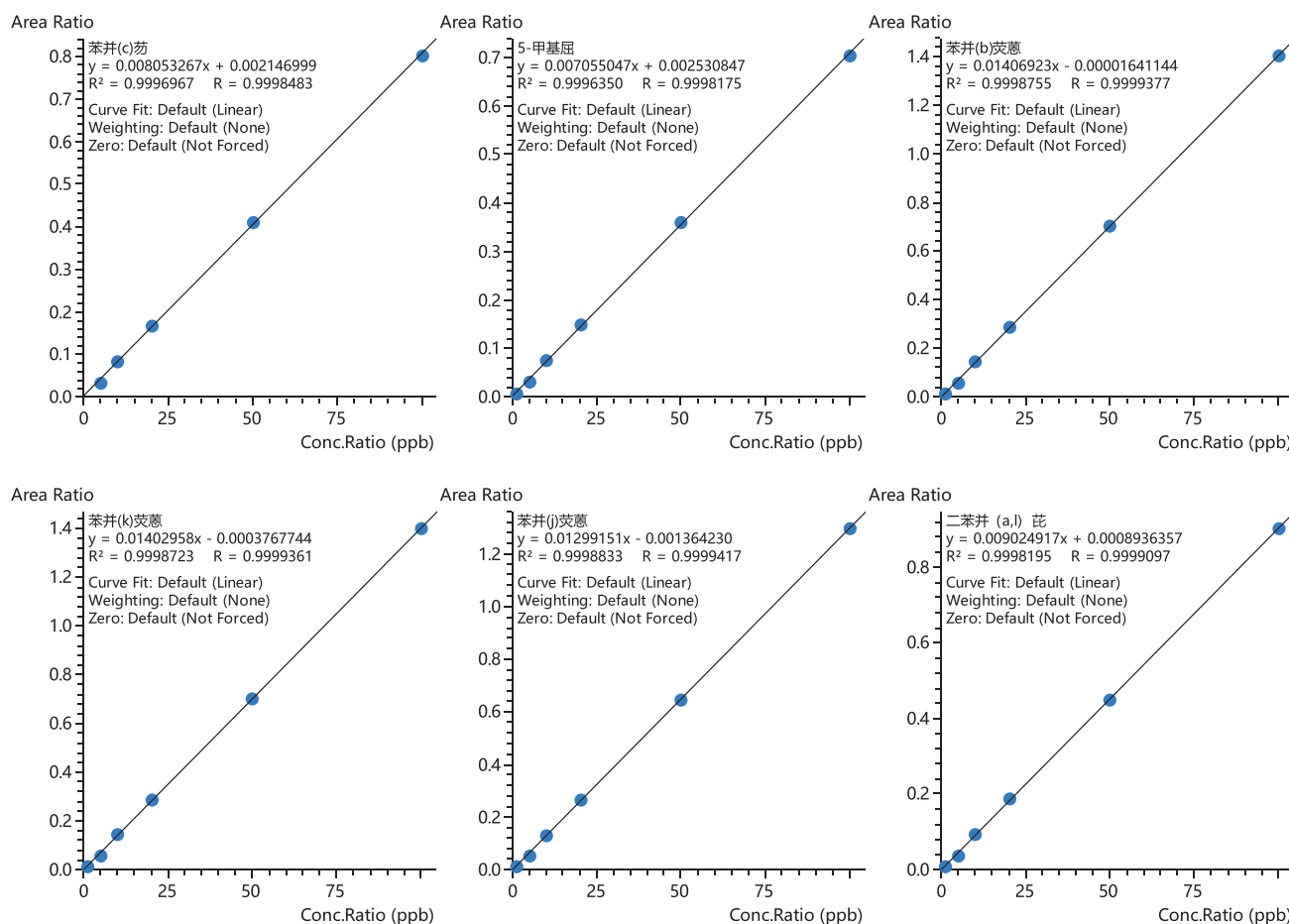


图 3 部分化合物标准曲线

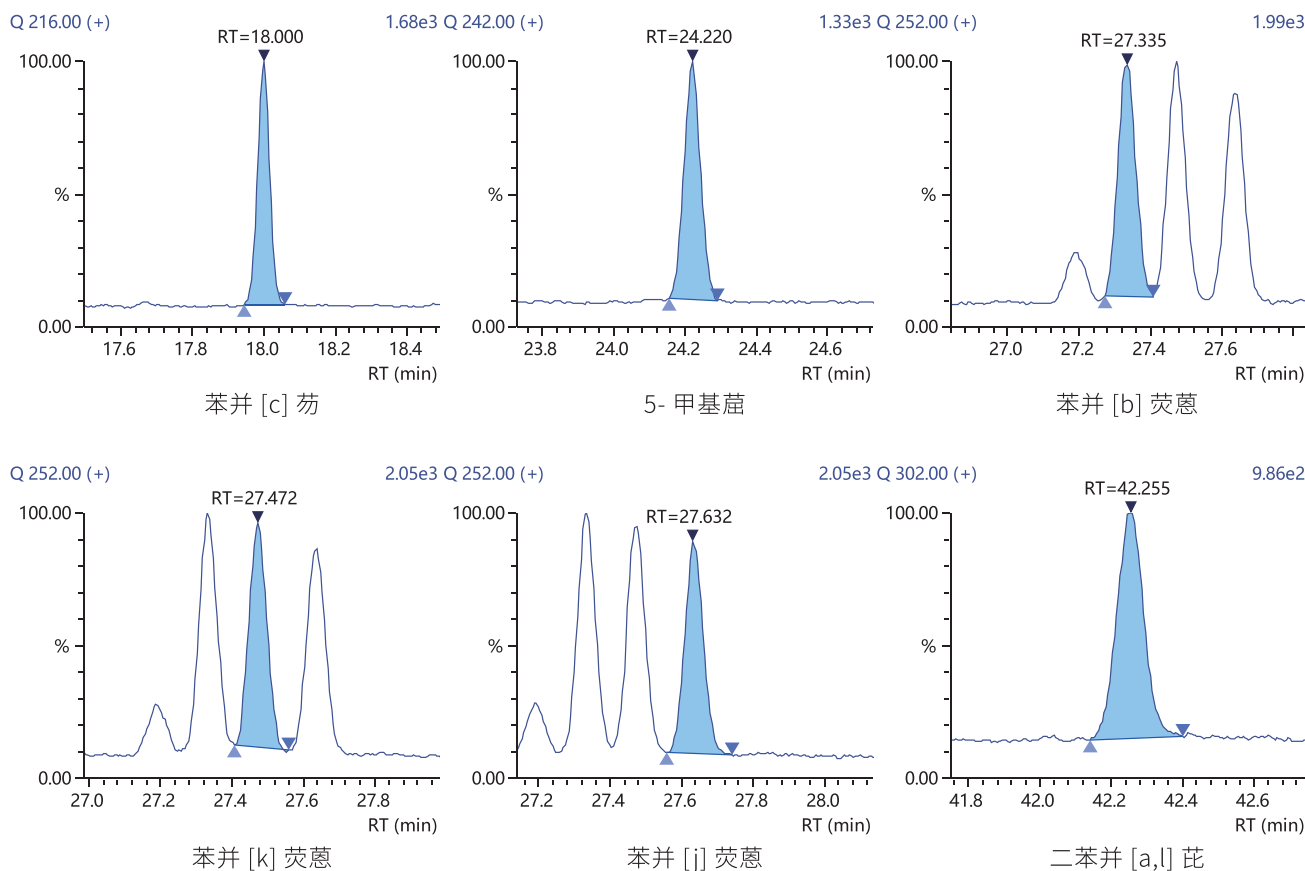


图 4 部分化合物质量色谱图 (1.0 ng/mL)

表 2 16 种多环芳烃标准曲线及仪器检出限结果

No.	化合物名称	浓度范围 (ng/mL)	相关系数 R	检出限 (ng/mL)
1	苯并 [c] 芘	1.0-100	0.9999	0.02
2	苯并 [a] 蒽	1.0-100	0.9999	0.03
3	环戊并 [c,d] 芘	1.0-100	0.9999	0.04
4	蒽	1.0-100	0.9999	0.04
5	5- 甲基蒽	1.0-100	0.9998	0.02
6	苯并 [b] 荧蒽	1.0-100	0.9999	0.05
7	苯并 [k] 荧蒽	1.0-100	0.9999	0.03
8	苯并 [j] 荧蒽	1.0-100	0.9999	0.03
9	苯并 [a] 芘	1.0-100	0.9999	0.03
10	茚并 [1,2,3-c,d] 芘	1.0-100	0.9999	0.04
11	二苯并 [a,h] 蒽	1.0-100	0.9997	0.11
12	苯并 [g,h,i] 花	1.0-100	0.9999	0.03
13	二苯并 [a,l] 芘	1.0-100	0.9999	0.05
14	二苯并 [a,e] 芘	1.0-100	0.9996	0.04
15	二苯并 [a,i] 芘	1.0-100	0.9995	0.08
16	二苯并 [a,h] 芘	1.0-100	0.9999	0.15

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，考察保留时间和峰面积的重复性，结果如下表 3 所示。保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.01%-0.03% 和 1.5%-3.7% 之间，精密度良好。

表 3 重复性结果

No.	化合物名称	RSD (%) (5.0 ng/mL)	
		R.T.	Area
1	苯并 [c] 芘	0.03	2.4
2	苯并 [a] 蒽	0.02	1.9
3	环戊并 [c,d] 芘	0.03	3.2
4	蒎	0.02	1.5
5	5- 甲基蒎	0.01	2.6
6	苯并 [b] 荧蒽	0.02	2.0
7	苯并 [k] 荧蒽	0.02	3.5
8	苯并 [j] 荧蒽	0.01	2.8
9	苯并 [a] 芘	0.02	2.4
10	茚并 [1,2,3-c,d] 芘	0.03	3.3
11	二苯并 [a,h] 蒽	0.02	2.8
12	苯并 [g,h,i] 芘	0.02	1.7
13	二苯并 [a,l] 芘	0.03	3.6
14	二苯并 [a,e] 芘	0.03	2.9
15	二苯并 [a,i] 芘	0.02	3.4
16	二苯并 [a,h] 芘	0.02	3.7

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 4。

表 4 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	91.3	3.1	92.1	3.6	93.8	2.3
2	苯并 [a] 蒽	87.4	3.3	94.3	2.1	91.0	3.5
3	环戊并 [c,d] 芘	95.0	2.3	89.6	3.0	85.3	3.6
4	蒎	103.7	2.6	90.4	2.3	96.5	2.2
5	5- 甲基蒎	97.9	2.3	94.4	2.7	90.2	2.8
6	苯并 [b] 荧蒽	92.5	3.0	86.9	2.0	93.9	3.6
7	苯并 [k] 荧蒽	88.3	4.1	84.2	3.9	91.1	2.2
8	苯并 [j] 荧蒽	86.9	3.5	87.1	3.2	85.7	3.6
9	苯并 [a] 芘	92.7	2.6	93.2	4.2	92.4	3.3
10	茚并 [1,2,3-c,d] 芘	90.2	1.8	90.1	3.5	87.3	2.0
11	二苯并 [a,h] 蒽	83.5	3.5	85.0	2.6	85.6	2.5

12	苯并 [g,h,i] 芘	90.4	3.7	89.8	2.9	84.7	3.6
13	二苯并 [a,l] 芘	87.7	2.9	93.5	2.7	92.0	3.2
14	二苯并 [a,e] 芘	93.0	3.3	95.4	3.4	96.3	4.2
15	二苯并 [a,i] 芘	84.7	3.5	92.8	4.1	94.6	2.8
16	二苯并 [a,h] 芘	93.5	2.8	88.6	3.5	92.1	3.4

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，未检测出相关化合物。实际样品的色谱图如下所示。

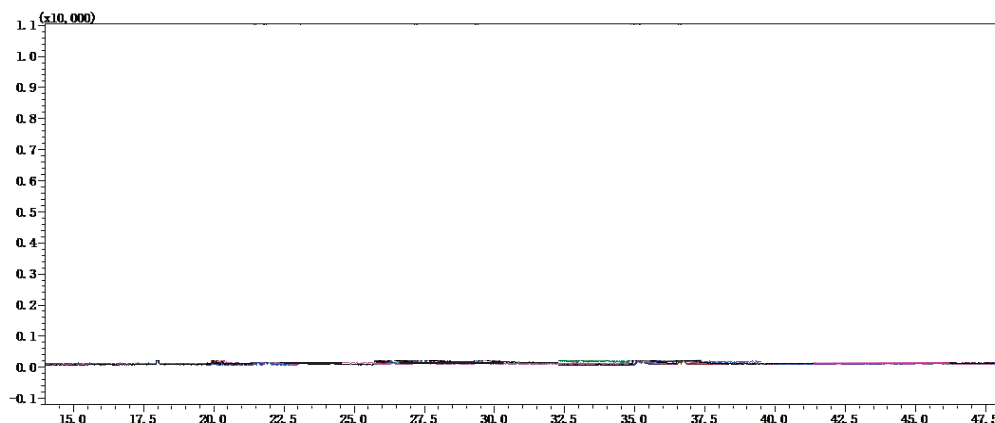


图 5 人造肉样品色谱图

■ 结论

本文使用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 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 0.02-0.15 ng/mL 之间。取浓度为 5.0 ng/mL 标准混合溶液，连续进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.01%-0.03% 和 1.5%-3.7% 之间，精密度良好。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 83.5%-103.7% 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

