

# GPC-GCMS 法测定食用油中多环芳烃

## GCMS-086

**摘要：**本实验建立了对食用油中的多环芳烃分析的在线凝胶渗透色谱 - 气相色谱质谱联用检测方法。样品用正己烷溶解，乙腈进行提取，浓缩后用 PSA、C18 净化，经 GPC-GCMS 分析。结果显示该方法各组分分离良好，在加标回收率为 74.13~113.25%，线性范围为 1~100  $\mu\text{g/L}$ （苯并[ $\alpha$ ]芘），6 次重复检测峰面积 RSD 均低于 10.0%，检出限为 0.007~1.129  $\mu\text{g/kg}$ 。该方法可实现对食用油中多环芳烃准确、灵敏的定性定量检测。

**关键词：**GPC-GCMS、多环芳烃、食用油

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是煤、石油、木材、烟草、有机高分子化合物等有机物不完全燃烧时产生的挥发性碳氢化合物，是重要的环境和食品污染物。迄今已发现有 200 多种 PAHs，其中有相当部分具有致癌性，如苯并[ $\alpha$ ]芘、苯并[ $\alpha$ ]蒽等。由于多环芳烃的致癌性，使其在食品和环境中的存在已对人类的健康造成了威胁。欧盟的标准中对食品中的 PAHs 含量给予限定，由于 BaP 能够反应 PAHs 污染程度，故要求食用油中 BaP 的量不得超过 2.0  $\mu\text{g/kg}$ 。

## 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

GPC-GCMS 在线凝胶渗透色谱 - 气相色谱质谱联用仪，岛津；氮吹仪，亚速旺；石油醚、乙腈、正己烷，HPLC 级，Merk；丙酮、环己烷，农残级，Merk；多环芳烃标准物质，Accustandard。

### 1.2 仪器工作条件

GPC 条件：

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200(2.1 mm  $\times$  150 mm) 流动相：丙酮 / 环己烷 (3/7, V/V)

流速：0.1 mL/min

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

进样量：10  $\mu\text{L}$

GCMS 条件：

色谱柱：惰性石英管：5 m  $\times$  0.53 mm

预柱：Rtx-5 MS, 5 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

分析柱：Rtx-5 MS, 25 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

PTV 进样口温度程序：120 $^{\circ}\text{C}$  (4.5min)\_80 $^{\circ}\text{C}$  /min \_280 $^{\circ}\text{C}$  (33min)

柱温程序：82 $^{\circ}\text{C}$  (5 min)\_15 $^{\circ}\text{C}$  /min\_200 $^{\circ}\text{C}$  (0 min)\_5 $^{\circ}\text{C}$  /min\_300 $^{\circ}\text{C}$  (7 min)

载气：氦气

压力程序：120 kPa(0 min)\_100kPa/min\_180kPa(4.4min)\_49.8 kPa/min\_120kPa(33 min)

不分流进样：7 min

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：260 $^{\circ}\text{C}$

采集方式：SIM

定量方法：外标法

### 1.3 试验方法

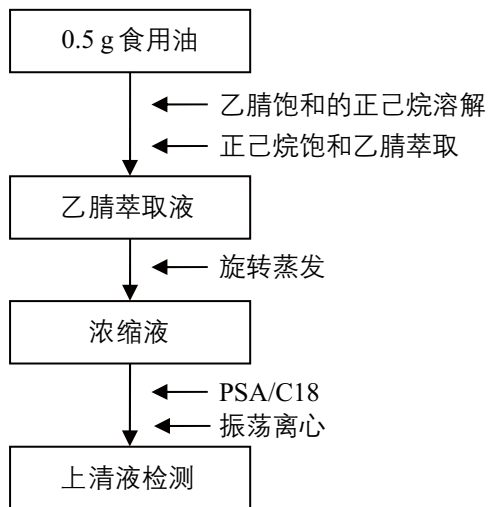
#### 1.3.1 标准溶液配制

以乙腈为溶剂，配制 5 个浓度点标准溶液，浓度分别见表 1。

表1 多环芳烃工作曲线各点浓度 (μg/L)

序号	名称	浓度1	浓度2	浓度3	浓度4	浓度5
1	萘	10	50	100	500	1000
2	芘烯	20	100	200	1000	2000
3	芘	10	50	100	500	1000
4	芴	2.0	10	20	100	200
5	菲	1.0	5.0	10	50	100
6	蒽	1.0	5.0	10	50	100
7	荧蒽	2.0	10	20	100	200
8	芘	1.0	5.0	10	50	100
9	苯并[a]蒽	1.0	5.0	10	50	100
10	屈	1.0	5.0	10	50	100
11	苯并[b]荧蒽	2.0	10	20	100	200
12	苯并[k]荧蒽	1.0	5.0	10	50	100
13	苯并[a]芘	1.0	5.0	10	50	100
14	茚并[1,2,3-cd]芘	2.0	10	20	100	200
15	二苯并[a,h]蒽	1.0	5.0	10	50	100
16	苯并[g,h,i]芘	2.0	10	20	100	200

### 1.3.2 样品前处理



## ■ 结果讨论

### 2.1 标准谱图

16 种多环芳烃混合标准溶液 (BaP10  $\mu\text{g/L}$ ) 总离子流图如图 1 所示。

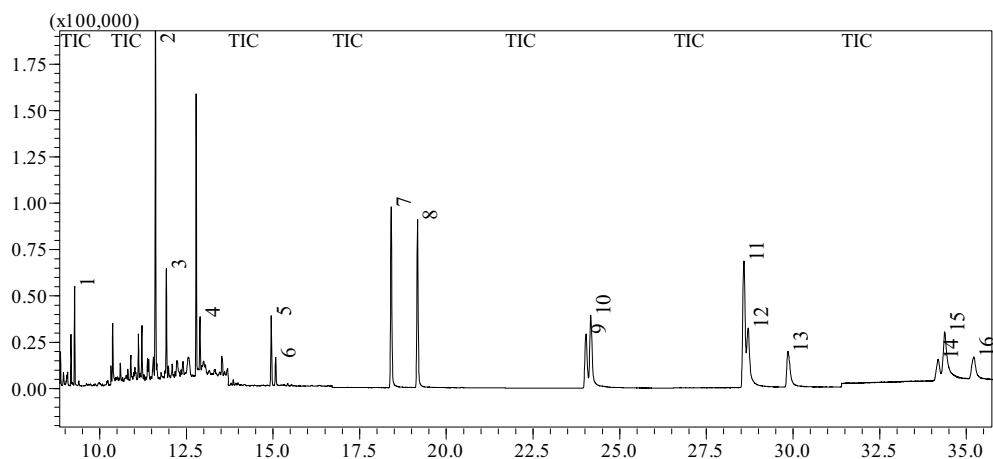
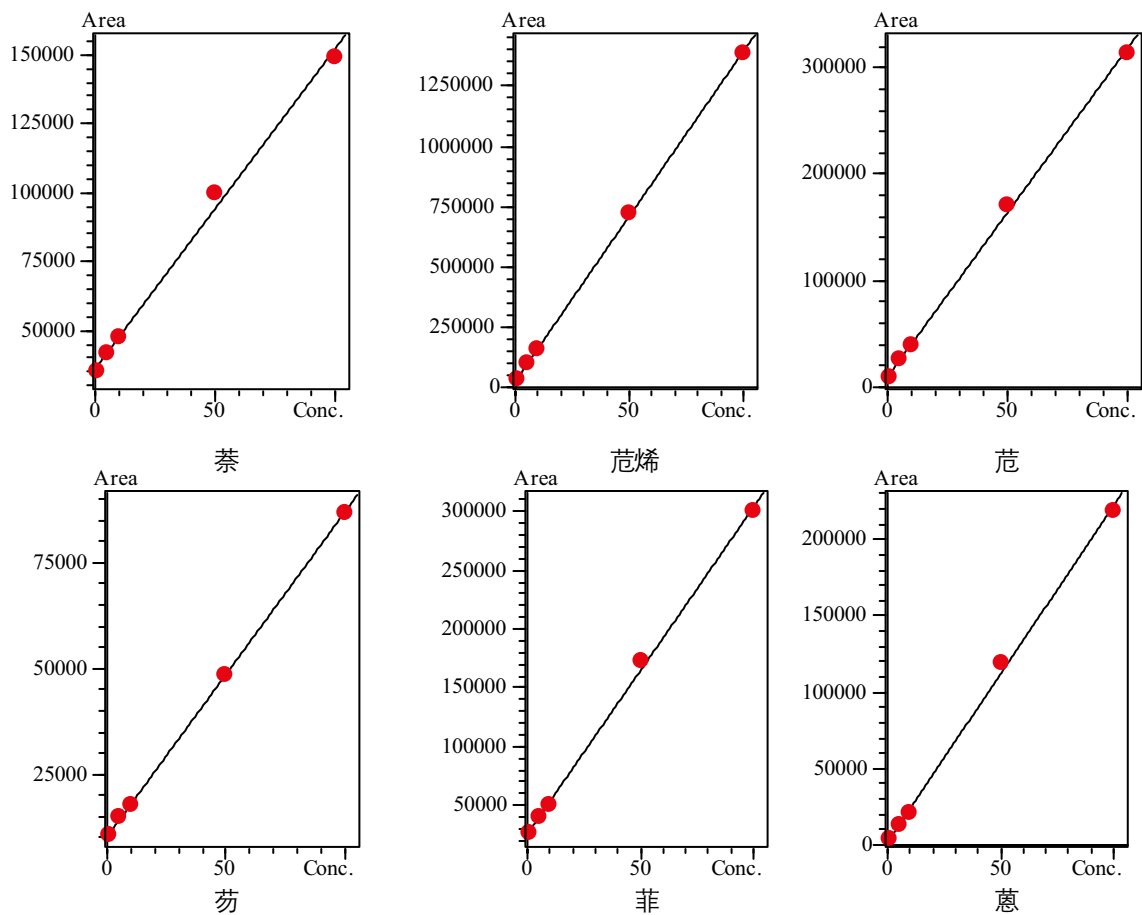


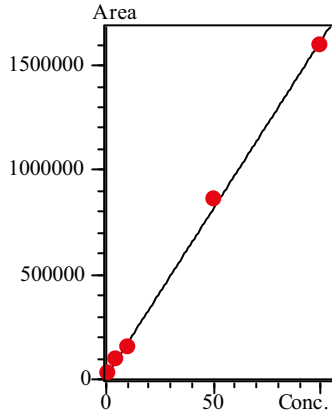
图 1 16 种多环芳烃总离子流图

1 萘, 2 芴烯, 3 芴, 4 芘, 5 菲, 6 蒽, 7 荧蒽, 8 芘, 9 苯并[a]蒽, 10 屈, 11 苯并[b]荧蒽, 12 苯并[k]荧蒽, 13 苯并[a]芘, 14 茚并[1,2,3-cd]芘, 15 二苯并[a,h]蒽, 16 苯并[g,h,i]芘

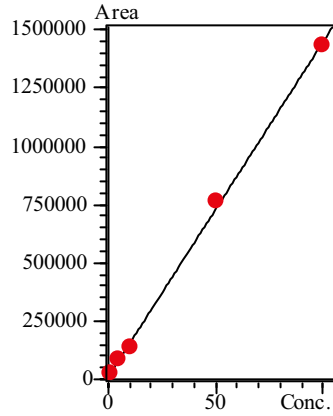
### 2.2 标准曲线

各多环芳烃组分的标准曲线如下所示。

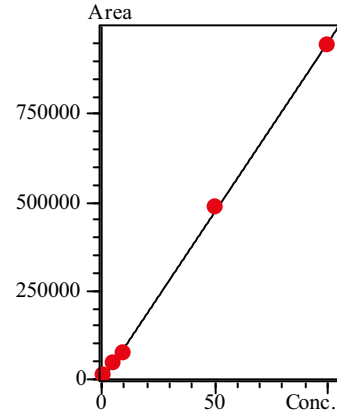




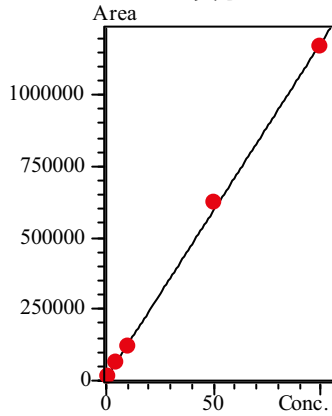
蒽



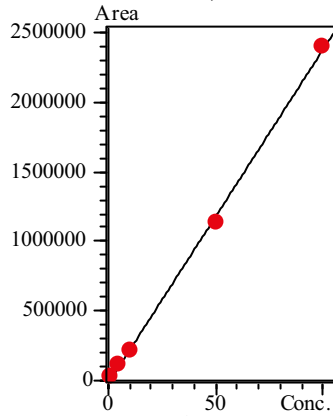
芘



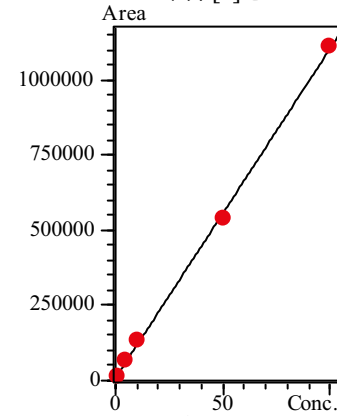
苯并[a]蒽



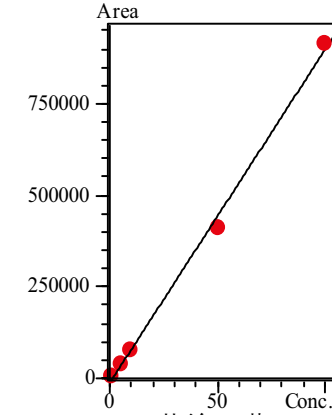
屈



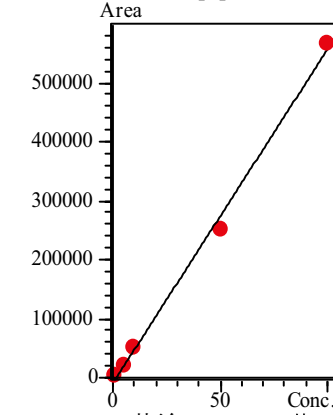
苯并[b]芘



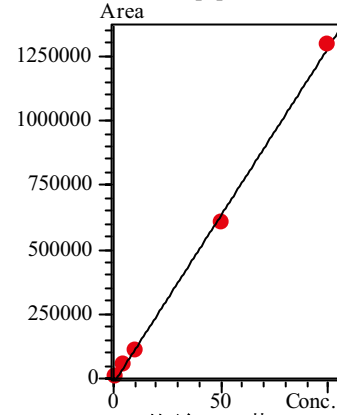
苯并[k]芘



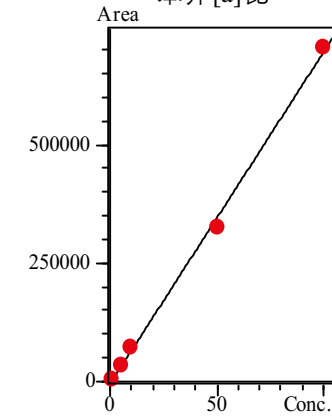
苯并[a]芘



茚并[1,2,3-cd]芘



二苯并[a,h]蒽



苯并[g,h,i]芘

## 2.3 方法线性及检出限

对 1 µg/L 标准溶液数据, 通过 GCMSsolution 软件计算仪器检出限 (3 倍噪声计算)。各多环芳烃保留时间、标准曲线的线性相关系数、检出限和检测特征离子见表 2。

表2 保留时间、相关系数、检出限和检测特征离子

序号	名称	保留时间 (min)	相关系数	检出限 (µg/kg)	特征离子
1	萘	9.275	0.9977	0.117	128、127、129
2	芴烯	11.608	0.9999	0.774	152、151、150
3	芴	11.925	0.9994	1.029	153、151、152
4	芴	12.900	0.9999	0.099	166、165、167
5	菲	14.958	0.9991	0.007	178、176、179
6	蒽	15.083	0.9990	0.054	178、176、179
7	荧蒽	18.417	0.9991	0.016	202、200、101
8	芘	19.175	0.9995	0.008	202、200、101
9	苯并[a]蒽	24.025	0.9996	0.020	228、226、229
10	屈	24.158	0.9996	0.014	228、226、229
11	苯并[b]荧蒽	28.575	0.9996	0.020	252、250、253
12	苯并[k]荧蒽	28.700	0.9996	0.020	252、250、253
13	苯并[a]芘	29.850	0.9986	0.048	252、250、253
14	茚并[1,2,3-cd]芘	34.142	0.9986	0.094	276、138、277
15	二苯并[a,h]蒽	34.342	0.9995	0.027	278、279、276
16	苯并[g,h,i]芘	35.183	0.9991	0.091	276、277、137

## 2.3 重现性

将浓度为 10 µg/L 的标准溶液重复进样 6 次, 以考察仪器的精密度。各多环芳烃组分的保留时间和峰面积重现性见表 3。

表3 保留时间、峰面积重现性

序号	名称	保留时间 RSD% (n=6)	峰面积 RSD%
1	萘	0.010	8.24
2	芴烯	0.009	9.03
3	芴	0.008	7.22
4	芴	0.008	6.06
5	菲	0.013	6.69
6	蒽	0.007	7.40
7	荧蒽	0.008	2.46
8	芘	0.008	1.32
9	苯并[a]蒽	0.010	1.12
10	屈	0.012	1.68
11	苯并[b]荧蒽	0.023	2.31
12	苯并[k]荧蒽	0.041	1.85
13	苯并[a]芘	0.027	2.75
14	茚并[1,2,3-cd]芘	0.034	7.19
15	二苯并[a,h]蒽	0.003	6.92
16	苯并[g,h,i]芘	0.081	6.32

#### 2.4 回收率

向空白食用油样品中添加多环芳烃混标, 加标浓度为 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 样品处理后经 GPC-GCMS 检测, 考察方法回收率。数据如表 4 所示。

表 4 方法回收率

序号	名称	加标回收率%
1	萘	74.13
2	茚烯	79.05
3	茚	79.47
4	芴	76.32
5	菲	79.61
6	蒽	86.23
7	荧蒽	89.67
8	芘	100.64
9	苯并[a]蒽	96.51
10	屈	101.71
11	苯并[b]荧蒽	105.16
12	苯并[k]荧蒽	104.51
13	苯并[a]芘	105.81
14	茚并[1,2,3-cd]芘	109.78
15	二苯并[a,h]蒽	113.25
16	苯并[g,h,i]花	108.40

#### ■ 结论

本方法在国标方法的基础上进行改进, 将离线 GPC 的样品净化步骤改为在线 GPC 处理, 能够大量降低有机溶剂使用量; 全自动的仪器处理提高了工作效率。同时, 本方法的线性、检出限、回收率都能很好地满足检测食用油中的多环芳烃。