

GCMS-TQ8030 测定食用油中的多环芳烃

GCMSMS-003

摘要: 本文采用岛津三重四极气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030 分析了植物油中的多环芳烃。该方法在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内, 线性良好。在 1 $\mu\text{g/kg}$ 的加标浓度下, 回收率在 63~104% 之间, 方法检出限在 0.001~0.067 $\mu\text{g/kg}$ 之间。

关键词: GC-MS/MS 食用油 多环芳烃

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 是由 2 个或 2 个以上的苯环以稠环形式相连的一类环境污染物, 具有较强的致癌、致畸和致突变作用。

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 $\mu\text{g/kg}$ 。西班牙、意大利等国家也规定 8 种 PAHs 的总量不超过 5 $\mu\text{g/kg}$, 每种 PAHs 的含量不超过 2 $\mu\text{g/kg}$ 。我国国家标准 GB2762-2005《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。

本文采用二甲基甲酰胺: 水 (9:1) 对植物油中的对多环芳烃进行提取, C18 固相萃取小柱富集净化。该方法重现性良好, 1 $\mu\text{g/kg}$ 的加标回收率保持在 63~104% 之间, 检出限在 0.001~0.067 $\mu\text{g/kg}$ 之间。实验结果表明, 采用多反应监测 (MRM) 方式进行采集, 能够有效消除基质干扰, 提高仪器灵敏度。

实验部分

1.1 仪器

三重四极气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

色谱柱: Rxi-5Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 不分流进样

柱温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 200 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 310 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

恒线速度: 40 cm/sec

进样量: 2 μL

离子化方式: EI

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

色谱-质谱接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

溶剂延迟时间: 4 min

采集方式: MRM, 特征离子见表 1

1.3 样品制备

准确称取 2 g 食用油, 加入浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ 的内标 100 μL , 再加入 10 mL 正己烷溶解。用 20 mL 二甲基甲酰胺 / 水 (9:1, v/v) 萃取两次, 合并萃取液。往萃取液中加入一定量的蒸馏水, 调节二甲基甲酰胺和水的体积比为 1:1。

分别用 10 mL 甲醇、10 mL 二甲基甲酰胺 / 水 (1:1, v/v) 对 C18 固相萃取小柱进行活化。将上述萃取液上样到 C18 小柱上, 分别用 10 mL 二甲基甲酰胺 / 水 (1:1, v/v)、10 mL 蒸馏水淋洗, 真空干燥。

用 10 mL 正己烷对 C18 小柱进行洗脱, 收集洗脱液并浓缩至 1 mL, 转移至进样小瓶, 上机分析。

结果讨论

2.1 色谱图

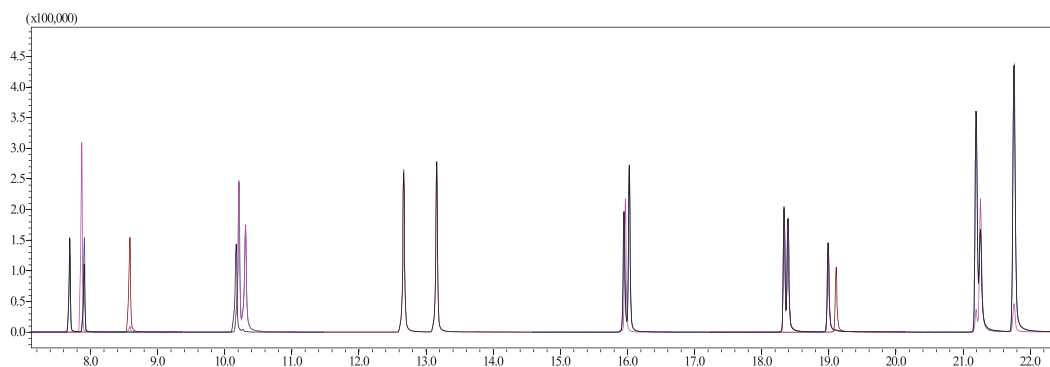


图1 多环芳烃标准品溶液 (50 µg/L) 的TIC谱图

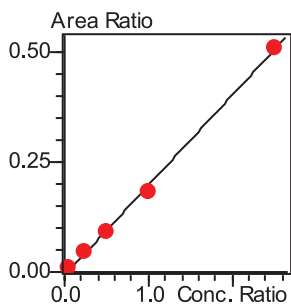
表1 各组分名称、保留时间及特征离子

NO.	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子		参考离子	
			Precursor>Product	CE	Precursor>Product	CE
1	蒎-d10	7.875	162.0>160.0	25	162.0>134.0	27
2	蒎	7.917	153.0>127.0	30	153.0>77.0	31
3	芴	8.592	166.0>139.0	40	166.0>115.0	35
4	菲-d10	10.175	188.0>160.0	21	188.0>158.0	33
5	菲	10.217	178.0>176.0	29	178.0>152.0	20
6	蒽	10.317	178.0>176.0	29	178.0>152.0	20
7	荧蒽	12.675	202.0>200.0	30	202.0>152.0	25
8	芘	13.167	202.0>200.0	30	202.0>152.0	25
9	苯并[a]蒽	15.958	228.0>226.0	34	228.0>202.0	20.
10	屈-d12	15.975	240.0>236.0	34	240.0>212.0	26
11	屈	16.033	228.0>226.0	34	228.0>202.0	20
12	苯并[b]荧蒽	18.342	252.0>250.0	34	252.0>226.0	20
13	苯并[k]荧蒽	18.392	252.0>250.0	34.	252.0>226.0	20
14	苯并[a]芘	18.992	252.0>250.0	34	252.0>226.0	20
15	花-d12	19.108	264.0>260.0	40	264.0>236.0	25
16	茚并[1,2,3-cd]芘	21.200	276.0>274.0	40	276.0>275.0	25
17	二苯并[a,h]蒽	21.267	278.0>276.0	42	278.0>252.0	25
18	苯并[g,h,i]花	21.767	276.0>274.0	40	276.0>275.0	25

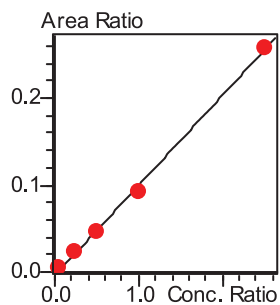
2.2 线性范围及检出限

取 100 mg/L 多环芳烃混合标准品溶液，配制成浓度为 1、10、20、50、100 µg/L 的多环芳烃标准溶液。以 MRM 方式进行采集。标准曲线和线性相关系数如下所示。

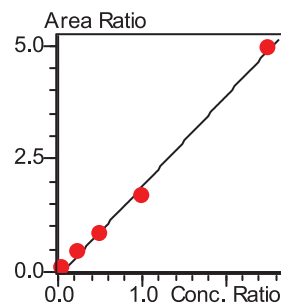
以 3 倍信噪比计算检出限，结果见表 2。



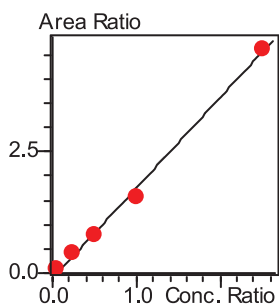
茈
R = 0.9997



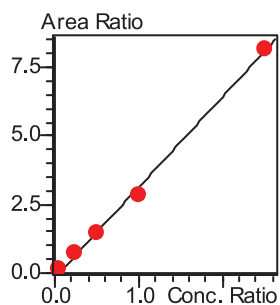
茈
R = 0.9996



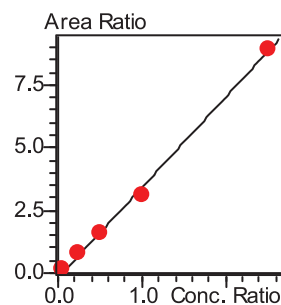
菲
R = 0.9996



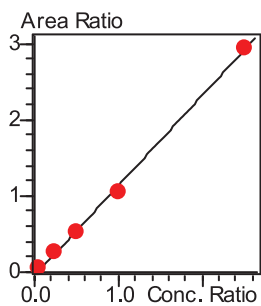
蒽
R = 0.9990



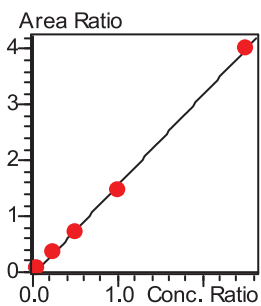
荧蒽
R = 0.9994



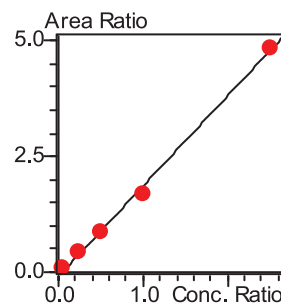
芘
R = 0.9986



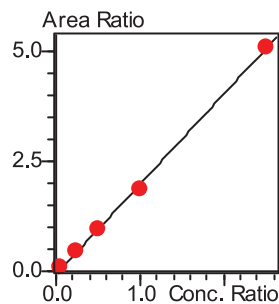
苯并[a]蒽
R = 0.9993



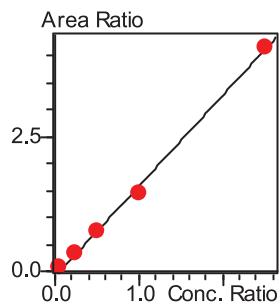
屈
R = 0.9997



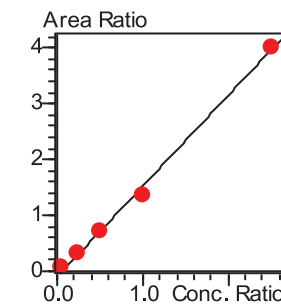
苯并[b]荧蒽
R = 0.9978



苯并[k]荧蒽
R = 0.9991



苯并[a]芘
R = 0.9999



茚并[1,2,3-cd]芘
R = 0.9988

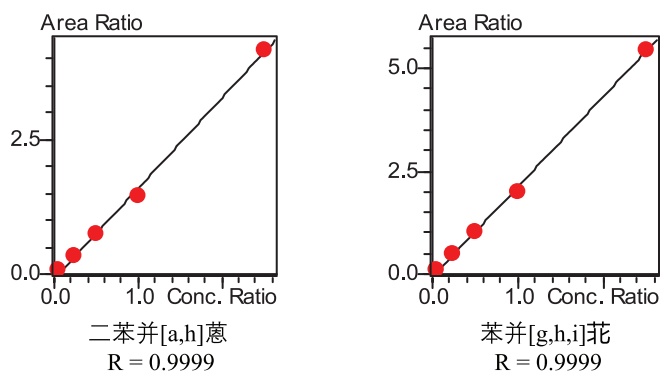


图2 多环芳烃的标准曲线

2.3 回收率及方法重复性测试

取空白橄榄油样品。分别添加浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 的多环芳烃混合标准溶液 100 μL ，加标浓度为 1 $\mu\text{g/kg}$ ，平行测定 3 份，按照上述步骤进行前处理，测定各多环芳烃的浓度，计算相对标准偏差和回收率，结果见下表：

表2 多环芳烃的回收率及检出限

化合物名称	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)
	1	2	3			
芘	80.36	73.86	87.95	80.72	8.74	0.023
芴	82.80	77.97	80.00	80.25	3.02	0.067
菲	80.98	68.98	69.68	73.22	9.20	0.010
蒽	66.20	63.72	63.24	64.38	2.47	0.009
荧蒽	77.77	67.22	66.67	70.56	8.87	0.002
芘	84.07	71.51	69.17	74.92	10.69	0.001
苯并[a]蒽	89.27	71.31	72.11	77.56	13.08	0.008
屈	97.75	104.03	103.11	101.63	3.34	0.006
苯并[b]荧蒽	87.34	93.44	88.96	89.91	3.52	0.003
苯并[k]荧蒽	63.47	75.16	72.97	70.53	8.81	0.007
苯并[a]芘	93.62	86.64	87.44	89.23	4.28	0.009
茚并[1,2,3-cd]芘	103.98	98.66	96.72	99.79	3.76	0.006
二苯并[a,h]蒽	69.85	78.39	76.32	74.85	5.95	0.004
苯并[g,h,i]花	83.47	99.56	94.16	92.40	8.86	0.007

2.4 与 SIM 采集模式的比较

分别采用选择离子扫描 (SIM) 和多反应监测 (MRM) 采集方式对 1 $\mu\text{g/kg}$ 浓度的橄榄油加标样品进行分析。由于植物油中含有较多的脂肪酸、生育酚、甾醇等物质，采用 SIM 采集方式会受到这些基质的干扰，造成仪器灵敏度下降。而使用 MRM 采集方式，可以将植物油中的基质干扰降至最小，从而提高信噪比，获得目标化合物的最佳定量分析结果。

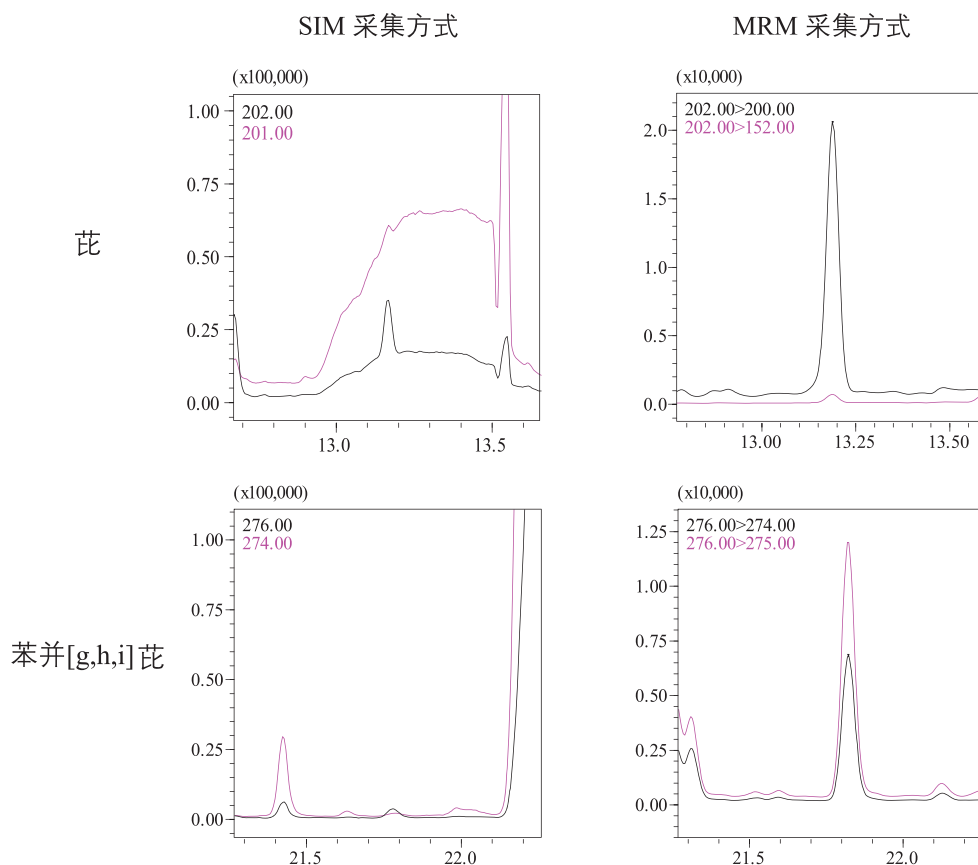


图2 SIM与MRM采集方式对比(1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 橄榄油样品加标)

结论

采用 GCMS-TQ8030 对植物油中的多环芳烃进行分析，该方法操作简单，重现性好，在 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的加标浓度下，回收率保持在 63%~104% 之间。采用 MRM 模式进行分析，能够排除基质的干扰，增加方法的选择性和灵敏度。