

GCMS-TQ8030 测定方便面中的苯并芘

GCMSMS-006

摘要：本文建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 测定方便面中苯并芘的分析方法。该方法在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，苯并芘的线性相关系数为 0.9999，对 1 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续 10 针进样，峰面积的 RSD% 为 2.85%。在 1 $\mu\text{g/kg}$ 和 10 $\mu\text{g/kg}$ 的加标浓度下，加标回收率在 95~119% 之间，最低检出限为 0.04 $\mu\text{g/kg}$ ，完全满足日常检测对方便面中苯并芘分析的要求。

关键词：GC-MS/MS 方便面苯并芘

水苯并芘又称苯并[a]芘，英文缩写 BaP，对眼睛、皮肤有刺激作用，是致癌物、致畸原及诱变剂。研究表明，苯并芘是多环芳烃中毒性最大的一种强烈致癌物，可导致肺癌、肝癌、肠胃道癌症等，属于一级致癌物。

我国国家标准 GB2762-2005《食品中污染物限量》规定苯并[a]芘在粮食中的最高残留量为 5 $\mu\text{g/kg}$ ，在食用油中为 10 $\mu\text{g/kg}$ ，在熏烤肉中为 5 $\mu\text{g/kg}$ 。欧盟(EC) NO 1881/2006 规定食用油中苯并[a]芘的最高残留量为 2 $\mu\text{g/kg}$ ，熏肉及熏肉制品中最高残留量为 5 $\mu\text{g/kg}$ 。

在熏制、烘烤和煎炸食品中，脂肪、胆固醇、蛋白质和碳水化合物在高温条件下会发生热裂解反应，再经过环化和聚合反应就能够形成包括苯并芘在内的多环芳烃类物质。近日，某知名品牌方便面被检出含有苯并芘，引起各界高度关注。

本文采用正己烷对方便面中的苯并芘进行提取，C18 固相萃取小柱富集净化。该方法重现性良好，在 1 $\mu\text{g/kg}$ 和 10 $\mu\text{g/kg}$ 的加标浓度下，加标回收率在 95~119% 之间。实验结果表明，采用多反应监测(MRM) 方式进行采集，能够有效降低基质干扰，提高检测灵敏度。

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：1 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

用粉碎机将方便面饼打碎，准确称取 2 g 样品，加入 40 mL 正己烷，用均质器混合 2 min，超声提取 30 min，高速离心 10 min (5000r/min)，量筒取上清液 20 mL，待净化。

用 10 mL 正己烷对 C18 固相萃取小柱进行活化。将上述萃取液上样到 C18 小柱上，用 20 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，加入内标(芘 -d12)，上机分析。

结果讨论

2.1 色谱图

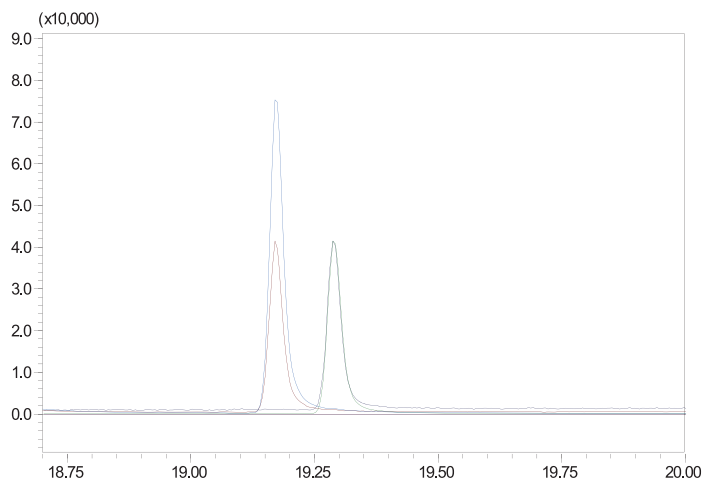


图1 苯并芘标准品溶液 (50 µg/L) 的 TIC 谱图

表1 组分名称、保留时间及特征离子

编号	保留时间	化合物名称	定量离子(CE)	定性离子(CE)
1	19.170	苯并[a]芘	252>250 (34)	252>226 (20)
2	19.290	芘-d12	264>260 (40)	264>236 (25)

2.2 线性范围

取 100 mg/L 苯并芘标准品溶液，配制成浓度为 1、5、10、20、50、100 µg/L 的苯并芘标准溶液。以 MRM 方式进行采集。标准曲线如图 2 所示，相关系数 R=0.9999。

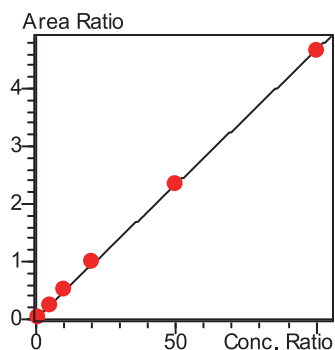


图2 苯并芘的标准曲线

2.3 重现性测试

1 µg/L 苯并芘标准溶液重复进样 10 针，结果见表 2，结果表明重现性良好。

表2 苯并芘重现性测试

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	RSD%
面积比	0.0453	0.0448	0.0442	0.0430	0.0417	0.0439	0.0416	0.0437	0.0429	0.0424	2.854
保留时间	19.178	19.183	19.177	19.182	19.178	19.182	19.178	19.174	19.176	19.177	0.015

2.4 回收率测试

取 2 g 样品，加入苯并芘标准溶液，加标浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，各平行处理 3 份，回收率如表 3 所示，回收率在 95% - 119% 之间。以三倍信噪比计算苯并芘最低检出限为 0.04 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表 3 加标回收率及重现性 (n=3)

加标量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率(%)			平均值(%)	RSD (%)
	1	2	3		
1	95.07	95.89	99.85	96.94	2.64
10	110.50	118.57	115.52	114.86	3.55

2.5 样品分析

对某品牌方便面进行检测，分析结果见表 4。

表 4 样品分析结果

化合物	分析结果($\mu\text{g}/\text{kg}$)		平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
	1	2	
苯并芘	ND	ND	ND

■ 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 对方便面中的苯并芘进行分析，该方法操作简单，重现性好，在 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的加标浓度下，加标回收率在 95~119% 之间，最低检出限为 0.04 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。采用串联质谱 MRM 模式进行分析，能够有效降低基质干扰，提高方法灵敏度和检测结果可靠性。