

GC-MS/MS 法测定腊肉中的多环芳烃

GCMSMS-068

摘要：本文利用 QuEChERS 方法进行前处理，利用岛津公司的 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪，建立了腊肉中 13 种多环芳烃的测定方法。在标准曲线浓度范围内各组线性关系良好，各组分相关系数均达到 0.999 以上，基质加标回收率为 87.76~128.09%，6 次平行试验 RSD 小于 7%。该方法经济、快捷，且具有较好精确度和准确度，展现出了一定实用前景。

关键词：GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪 腊肉 多环芳烃

熏腊是我国南方保存加工食物的方法，其带给食物独特的口味也受到很多人的欢迎，但是熏腊食品在加工过程中会产生致癌物质多环芳烃，多环芳烃如果大量存在于熏腊食品中，会对食用者的健康造成威胁。因此开发相应的检测方法以检测熏腊食品中的多环芳烃含量，对食品安全具有重要意义。

QuEChERS(Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe)方法，是近年来国际上最新发展起来的一种用于农产品检测的快速样品前处理技术，该方法简便、快速、安全、价格低廉，主要用于农产品的农残检验，

目前也有不少报道将该方法用于多环芳烃分析。

三重四极杆气质联用仪具有良好的抗干扰能力，对复杂基质样品具有优秀的定性定量能力，利用三重四极杆气质联用仪，可减小肉类基质中复杂基质的干扰，对熏腊食品中多环芳烃进行准确的定量分析，从而实现对熏腊食品的安全监控。

本文利用 QuEChERS 方法对样品进行前处理，应用 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪进行分析。实验结果表明，该方法可对样品进行良好的分析。

实验部分

1.1 仪器和耗材

GCMS-TQ8040 三重四极杆气相色谱 - 质谱联用仪
SHIMADZU-GL WondaPakQuEChERS 试剂盒

1.2 分析条件

GCMSMS 条件：
色谱柱: InertCap 5 MS/Sil 30 m × 0.25 mm × 0.25μm

柱温程序: 60°C (1 min) _20°C /min _200°C (1 min)
_10°C /min _300°C (10 min)

1.3 样品前处理

样品前处理参照 AOAC 官方 QuEChERS 方法。将样品用搅拌器打碎混匀，准确称取 15 g 样品，置于 50 毫升离心管中，依次加入 10 μg/ml 内标 30 μl、含 1% 醋酸乙腈 15 ml、6 g 无水硫酸镁和 1.5 g 无水醋酸钠混合粉末，涡旋混匀 1 分钟。混匀后 4000 rpm 离心 1 分钟，取上清液 1ml 置于事先装有 50 mg PSA、50 mg C18、150 mg 无水硫酸镁的 2ml 离心管中，涡旋混匀 1 分钟，4000rpm 离心 1 分钟，将上清液约 0.6 ml 移入进样小瓶中待测。

进样口温度: 280°C

进样方式: 不分流

载气控制方式: 恒线速度 40.0 cm/sec

接口温度: 300°C

离子源温度: 200°C

离子化方式: EI

采集方式: MRM

结果讨论

2.1 多环芳烃各组分信息

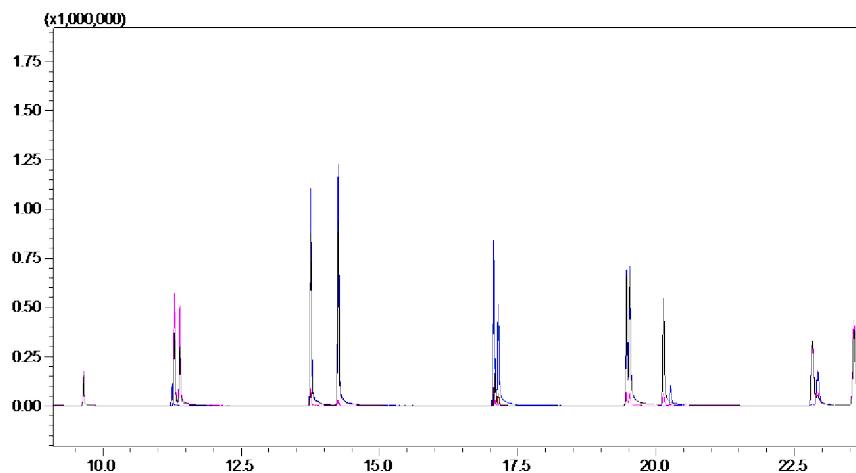


图1 多环芳烃标准品溶液(50 ng/ml)的TIC谱图

表1 多环芳烃各组分信息

序号	化合物名	CAS 号	类型	内标组	保留时间	定量离子对	CE	参考离子对	CE
1	芴	86-73-7	目标	1	9.659	165.00>139.00	40	165.00>115.00	35
2	菲-d10	1517-22-2	内标	1	11.255	188.00>160.00	21	188.00>158.00	33
3	菲	1985/1/8	目标	1	11.3	178.00>152.00	29	178.00>176.00	20
4	蒽	120-12-7	目标	1	11.399	178.00>152.00	29	178.00>176.00	20
5	荧蒽	206-44-0	目标	1	13.766	202.00>200.00	30	202.00>152.00	25
6	芘	129-00-0	目标	2	14.262	202.00>201.00	30	202.00>176.00	25
7	苯并[a]蒽	56-55-3	目标	2	17.064	228.00>226.00	34	228.00>202.00	20
8	屈-d12	1719-03-5	内标	2	17.087	240.00>236.00	34	240.00>212.00	26
9	屈	218-01-9	目标	2	17.149	228.00>226.00	34	228.00>202.00	20
10	苯并[b]荧蒽	205-99-2	目标	3	19.466	252.00>250.00	34	252.00>226.00	20
11	苯并[k]荧蒽	207-08-9	目标	3	19.527	252.00>250.00	34	252.00>226.00	20
12	苯并[a]芘	50-32-8	目标	3	20.137	252.00>250.00	34	252.00>226.00	20
13	芘-d12	1520-96-3	内标	3	20.258	264.00>260.00	40	264.00>236.00	25
14	茚并[1,2,3-cd]芘	193-39-5	目标	3	22.829	276.00>275.00	40	276.00>274.00	25
15	二苯并[a,h]蒽	53-70-3	目标	3	22.924	278.00>276.00	42	278.00>277.00	25
16	苯并[g,h,i]芘	191-24-2	目标	3	23.577	276.00>274.00	40	276.00>275.00	25

2.2 标准曲线、仪器重复性及检出限

配制 1、2、5、10、20、50 ng/ml 标准浓度系列，内标含量 20 ng/ml，用 GCMS-TQ8040 进样分析，所得各组分标准曲线如图 2。

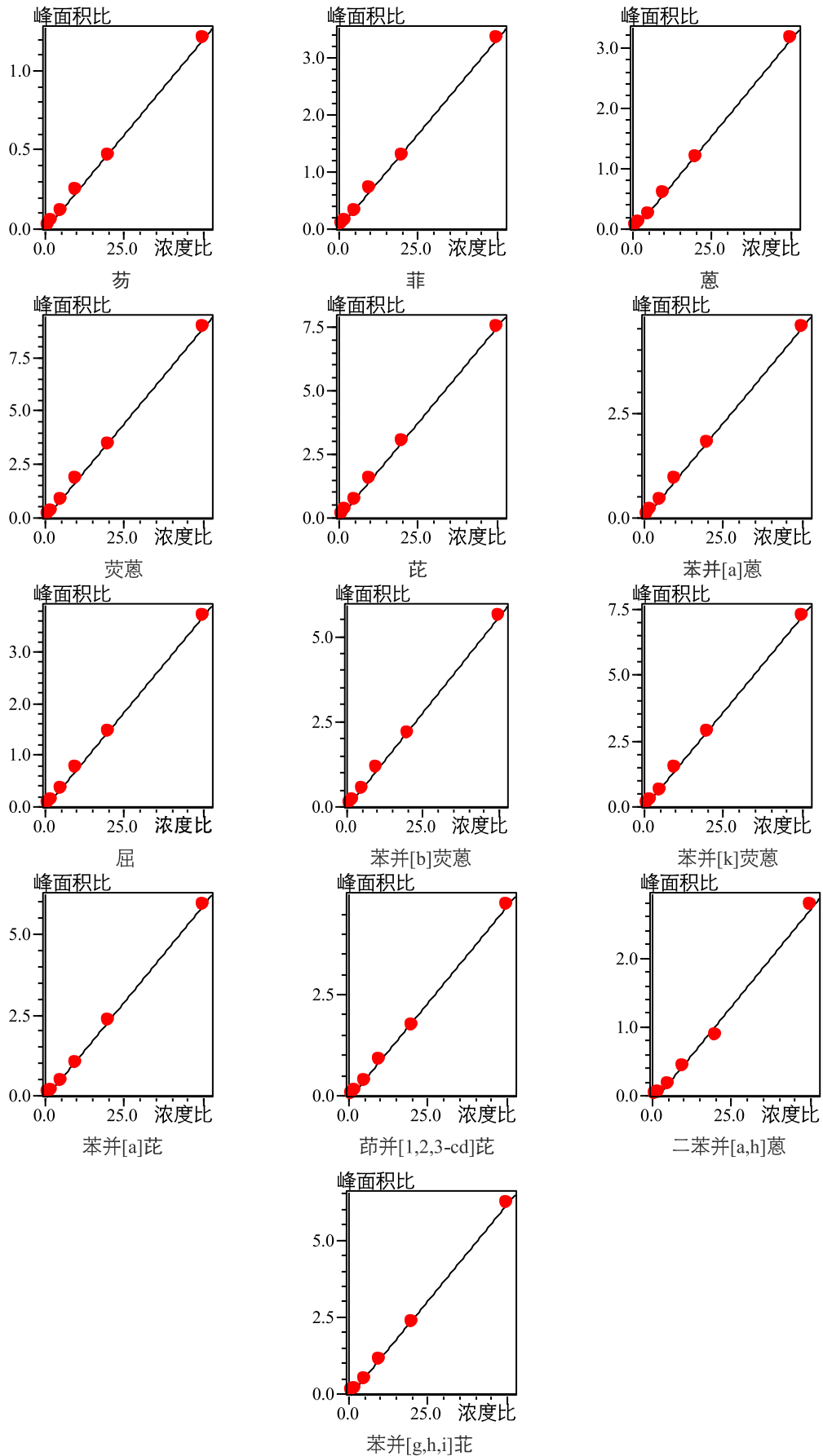


图2 各组份标准曲线

2 ng/ml 标样重复进样 6 次, 所得 RSD、各组分线性相关系数及根据 1 ng/ml 标准品所得数据以 3 倍 S/N 计算所得检出限见表 2。

表2 各组分重复性、相关系数及检出限

序号	化合物名	2ng/ml 6 次进 样 RSD%	相关系数 R	检出限(ng/ml)
1	芴	3.81	0.9998	0.20
2	菲-d10	3.95	内标	内标
3	菲	3.91	0.9996	0.20
4	蒽	4.55	0.9997	0.35
5	荧蒽	3.50	0.9998	0.07
6	芘	3.91	0.9999	0.04
7	苯并[a]蒽	3.79	0.9998	0.06
8	屈-d12	3.75	内标	内标
9	屈	3.02	0.9998	0.14
10	苯并[b]荧蒽	3.35	0.9997	0.15
11	苯并[k]荧蒽	2.88	0.9998	0.10
12	苯并[a]芘	3.65	0.9997	0.12
13	芘-d12	3.16	内标	内标
14	茚并[1,2,3-cd]芘	2.78	0.9995	0.14
15	二苯并[a,h]蒽	2.54	0.9992	0.33
16	苯并[g,h,i]芘	3.22	0.9997	0.05

2.3 回收率及方法重复性

称取 6 份 15 g 空白肉样, 加入 3 μg/ml 的 PAH 标准样品 25 μl, 折算得基质加标浓度为 5 ng/g。如前所述进行前处理并上机分析, 考察方法重复性及回收率, 得到结果表 3 所示。

表3 基质加标回收率及RSD(样品结果单位: ng/g)

序号	化合物名	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	均值	RSD%	回收率
1	芴	6.24	5.57	5.57	6.08	5.99	5.43	5.81	5.72	116.25
2	菲	6.74	6.22	6.88	6.33	5.96	6.30	6.40	5.34	128.09
3	蒽	4.45	4.76	4.78	4.63	4.78	4.37	4.63	3.88	92.59
4	荧蒽	6.29	6.44	6.92	6.40	6.31	5.87	6.37	5.29	127.44
5	芘	4.69	4.88	5.03	5.04	5.17	4.66	4.91	4.15	98.21
6	苯并[a]蒽	5.60	5.96	6.10	6.01	6.20	5.55	5.91	4.52	118.11
7	屈	4.17	4.57	4.38	4.49	4.66	4.06	4.39	5.36	87.76
8	苯并[b]荧蒽	5.70	5.77	6.07	5.76	6.24	5.76	5.88	3.73	117.70
9	苯并[k]荧蒽	5.34	5.32	5.70	5.13	5.79	5.16	5.41	5.17	108.14
10	苯并[a]芘	4.93	5.43	5.42	5.21	5.59	5.06	5.27	4.78	105.47
11	茚并[1,2,3-cd]芘	4.95	5.41	5.73	5.12	5.78	5.69	5.45	6.41	108.96
12	二苯并[a,h]蒽	5.80	5.70	6.30	5.88	6.29	6.61	6.10	5.83	121.93
13	苯并[g,h,i]芘	4.23	4.63	4.76	4.28	4.86	4.46	4.54	5.66	90.76

2.4 实际样品测试结果

取一块腊肉样品如前所述进行前处理并上机测试，所得样品测定结果见表4。结果反应出腊肉中含有较高含量的多环芳烃。

表4 实际样品测定结果

序号	化合物名	结果(ng/g)
1	芴	188.94
2	菲	742.00
3	蒽	166.86
4	荧蒽	225.48
5	苊	174.66
6	苯并[a]蒽	28.33
7	屈	37.47
8	苯并[b]荧蒽	14.88
9	苯并[k]荧蒽	4.78
10	苯并[a]苊	8.42
11	茚并[1,2,3-cd]苊	3.96
12	二苯并[a,h]蒽	3.19
13	苯并[g,h,i]苊	2.65

注：部分结果超出线性范围较多，可能不准确

结论

利用 QuEChERS 方法进行前处理，采用岛津公司 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪分析腊肉中的 13 种多环芳烃，方法操作简单，各组分在 1~50 ng/g 标准曲线范围内线性良好，基质加标回收率为 87.76~128.09%。本方法可以用于腊肉中多环芳烃分析。