

2种前处理技术/气相色谱-质谱技术测定食用植物油中16种多环芳烃残留量及其对比研究

胡国绅¹, 余可垚¹, 沈伟健^{1*}, 陈国强², 王红¹, 王晓研¹, 吴斌¹, 张佳明²

(1. 南京海关动植物与食品检测中心, 南京 210019; 2. 苏州海关动植物检验检疫监管处, 苏州 215021)

摘要: **目的** 比较2种前处理技术/气相色谱-质谱技术测定食用植物油中16种多环芳烃残留量。**方法** 本研究利用 QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe)和凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)2种前处理技术对样品进行处理, 并采用16种多环芳烃全指标同位素内标法定量。比较使用 QuEChERS 和 GPC 2种不同前处理方法的净化效果和方法学参数。**结果** 16种多环芳烃在10~200 ng/mL范围内线性关系良好, 相关系数均大于0.995, 定量限为0.3~0.8 μg/kg。使用 QuEChERS 前处理方法的平均回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)分别为88.9%~112.3%和3.6%~12.9%, 使用 GPC 方法的平均回收率和 RSD 分别为86.2%~107.7%和3.0%~7.3%。对实验室内食用植物油样品进行测定, 2种方法检测结果基本一致。**结论** 2种前处理方法的精确度和稳定性均较好, 均可用于食用植物油中16种多环芳烃残留量的测定。

关键词: 气相色谱质谱法; 多环芳烃; 食用植物油; QuEChERS; 凝胶渗透色谱

Comparative study on determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oil by 2 kinds of pretreatment methods/ gas chromatography-mass spectrometry

HU Guo-Shen¹, YU Ke-Yao¹, SHEN Wei-Jian^{1*}, CHEN Guo-Qiang², WANG Hong¹,
WANG Xiao-Yan¹, WU Bin¹, ZHANG Jia-Ming²

(1. Animal Plant and Food Inspection Center, Nanjing Customs, Nanjing 210019, China;

2. Department of Supervision on Animal and Plant Quarantine, Suzhou Customs, Suzhou 215021, China)

ABSTRACT: Objective To compare the determination of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible vegetable oil by 2 kinds of pretreatment methods/gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Methods** The samples were pretreated by 2 kinds of methods including QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) and gel permeation chromatography (GPC) methods. The 16 PAHs were quantified by isotopic internal standard method. The purification effect and methodological parameters of 2 different pretreatment methods of QuEChERS and GPC were compared. **Results** Sixteen PAHs had good linear relationships in the range of 10-200 ng/mL with the correlation coefficients were greater than 0.995. The limits of quantitation (LOQs) were in the range of 0.3-0.8

基金项目: 江苏检验检疫科研计划项目(2018KJ38)、苏州局技术性贸易措施课题(SISC201702)

Fund: Supported by Jiangsu Inspection and Quarantine Research Project (2018KJ38) and Technical Trade Measures of Suzhou Bureau (SISC201702)

*通讯作者: 沈伟健, 高级工程师, 主要研究食品真伪鉴别、功能成分检测、食品中有毒有害物质检测。E-mail: 45467447@qq.com

*Corresponding author: SHEN Wei-Jian, Senior Engineer, Animal Plant and Food Inspection Center, Nanjing Customs, No.39, Chuangzhi Road, Jianye District, Nanjing 210019, China. E-mail: 45467447@qq.com

$\mu\text{g}/\text{kg}$ 。The average recoveries were 88.9%-112.3% with the relative standard deviations (RSDs) of 3.6%-12.9% when QuEChERS was used as pretreatment method. The average recoveries were 86.2%-107.7% with the RSDs of 3.0%-7.3% by using GPC. The determination results of edible vegetable oil samples using 2 different pretreatments in the laboratory were basically the same. **Conclusion** The 2 kinds of different pretreatment methods are accurate and stable, which can be used for the determination of 16 kinds of PAHs residues in edible vegetable oil.

KEY WORDS: gas chromatography-mass spectrometry; polycyclic aromatic hydrocarbons; edible vegetable oil; QuEChERS; gel permeation chromatography

1 引言

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是含有碳和氢元素的化合物在高温条件下产生的,由于自然因素如森林火灾、火山喷发、石油泄漏和人为因素如化石和石油燃料的燃烧、食品加工,导致多环芳烃广泛的分布在空气、土壤和水质中。当食品所处的环境受到污染,使得PAHs引入到食品中来,且PAHs可以随食物链不断富集在生物体内。同时食品加工如油炸、熏烤和含有PAHs的包装材料,也是食物中多环芳烃的重要来源^[1]。多环芳烃的脂溶性较强,使得植物油更容易受到PAHs的污染。研究发现,食用植物油和其加热产物中,都存在PAHs,而且随着植物油的不断加热,其含量也随之增加^[2]。

各项研究表明PAHs具有致癌性、致突变性和致畸性,因此PAHs被列为持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)^[3,4]。最近几十年来,国内与国外由多环芳烃造成的食品安全事故日益变多^[5]。在2010年8月,我国发生的金浩茶油“苯并芘”超标召回事件,以及意大利市场上橄榄油检测出三到四环的PAHs事件,引发了国内外植物油生产企业和行业的广泛关注^[5]。

目前我国关于测定油中多环芳烃残留量的检测标准有GB/T 24893-2010《动植物油脂 多环芳烃的测定》^[6]、GB/T 23213-2008《植物油中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》^[7]、SN/T 1877.3-2007《矿物油中多环芳烃的测定方法》^[8]、SN/T 4943-2017《食品级润滑油(脂)中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱联用法》^[9]等。

另外文献中也涉及到植物油中多环芳烃的前处理方法^[10-12]。前处理方法有超低温冷冻除脂技术、加速溶剂萃取法、固相萃取法(solid-phase extraction, SPE)、固相微萃取法(solid-phase microextraction, SPME)、凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)等,均能够达到上述我国多环芳烃残留量检测标准的要求。近年来,利用QuEChERS提取净化的方法因其操作简单快捷成为食品中PAHs分析的热门前处理方法^[13-15]。Lucas等^[16]利用Agilent Bond Elut QuEChERS Enhanced Matrix Removal-Lipid (EMR-lipid)对脂肪含量较高的三文鱼样品进行前处理,15种多环芳烃的回收率在84%~115%,RSD (relative standard

deviation)在0.5%~4.4%之间。

目前使用的检测方法主要有:高效液相色谱法^[17]、气相色谱-串联质谱法、荧光分光光度法等。本研究分别建立QuEChERS和GPC的前处理技术,采用16种同位素内标法定量,气相色谱-质谱法测定,并对2种前处理方法的净化效果、回收率和精密度进行对比研究。以期进一步提高定量的准确性,并为实验室测定食用植物油时提供参考。

2 材料与方法

2.1 仪器、试剂与材料

2.1.1 仪器

Agilent 7890B GC-5977AMS(美国安捷伦公司); J2 Preline 凝胶净化系统(美国J2 Scientific公司); RE601A-O 旋转蒸发器(日本雅玛拓公司); WH-3 涡旋振荡器(上海沪西分析仪器厂); Heraeus Multifuge XIR 台式高速离心机(美国ThermoFisher公司); Xcelvap 氮吹浓缩仪(意大利Horizon公司); PL2002 电子天平(美国梅特勒公司); 移液枪(100~1000 μL 、20~200 μL 、5~50 μL , 德国BRAND公司)。

2.1.2 试剂及标准品

实验用水符合GB/T 6682-2008中一级水要求; 乙腈、环己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、正己烷、丙酮等有机试剂(色谱纯, 霍尼韦尔中国有限公司)。

16种多环芳烃标准品及16种多环芳烃同位素内标标准品(CAS号见表1), 均购自美国o2si公司。

2.1.3 材料

实验用到的植物油包括芝麻油、玉米油、大豆油等样品(实验室送检样品或超市, 室温保存备用)。

QuEChERS (填料为Agilent Bond Elut QuEChERS Enhanced Matrix Removal-Lipid (EMR-Lipid), 美国安捷伦公司); HP-5 MS UI 色谱柱(30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$, 0.25 μm , 美国安捷伦公司); GPC 凝胶柱(Bio-Beads S-X3 填料, 400 $\text{mm} \times 25 \text{ mm}$, 0.25 μm , 美国J2 Scientific公司)。

2.2 标准溶液的配制

标准储备液配制: 准确吸取2 mL的1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的16种PAHs的混合标准品于10 mL的容量瓶中, 用正己烷定

容,此溶液浓度为200 $\mu\text{g/mL}$ 于冰箱内冷藏避光保存。分别称取16种适量内标标准物质,用正己烷定容,溶液浓度为1 mg/mL ,再分别移取16种适量内标储备液,配制成50 $\mu\text{g/mL}$ 的混合内标储备液于冰箱内冷藏避光保存。

标准中间液配制:将16种PAHs混合标准储备液用正己烷逐级稀释成10 $\mu\text{g/mL}$ 和1 $\mu\text{g/mL}$ 的标准中间液,于冰箱内冷藏避光保存。将16种内标储备液用正己烷逐级稀释成10 $\mu\text{g/mL}$,1 $\mu\text{g/mL}$ 的内标中间液于冰箱内冷藏避光保存。

标准工作溶液:移取适量的标准中间溶液,加入100 μL 质量浓度为1 $\mu\text{g/mL}$ 的16种内标中间液,分别用正己烷配制成所需浓度的系列标准工作溶液。

2.3 样品前处理

2.3.1 QuEChERS前处理技术

准确称取样品5.00 g(精确到0.01 g)于50 mL玻璃离心管中,加入100 μL 质量浓度为1 $\mu\text{g/mL}$ 的16种混合内标溶液,静置5 min,加入10 mL乙腈,涡旋振荡2 min。以5000 r/min的转速离心5 min,取上清液(乙腈层)。向装有1 g增强型脂质去除净化剂(enhanced matrix removal, EMR)填料的离心管中,加入2 mL水,涡旋振荡,并迅速将上清液转移至装有EMR的离心管中,继续涡旋振荡1 min。以5000 r/min的转速离心3 min,取上清液于装有2 g质量比为1:4的 $\text{NaCl}:\text{MgSO}_4$ 的玻璃离心管中,涡旋振荡,离心,取上清液氮吹至近干,用正己烷定容至1 mL,过膜,待测。

2.3.2 凝胶渗透色谱法

准确称取样品5.00 g(精确到0.01 g)于50 mL玻璃离心管中,加入100 μL 质量浓度为1 $\mu\text{g/mL}$ 的16种混合内标溶液,静置5 min,加入乙腈:丙酮(60:40, V:V)10 mL,涡旋振荡10 min,5000 r/min离心3 min,将上清液旋蒸至近干。加入环己烷:乙酸乙酯(1:1, V:V)涡旋定容至10 mL,进入凝胶渗透色谱仪进行净化。凝胶渗透色谱仪参数如下:以环己烷:乙酸乙酯(1:1, V:V)作为流动相,流速为4.5 mL/min,进样量为5 mL,收集14~23 min馏分,紫外检测波长为254 nm,图谱如图1。然后将40.5 mL的收集液转移至鸡心瓶中,使用旋转蒸发器浓缩至近干,用正己烷

定容至1 mL,涡旋溶解,待测。

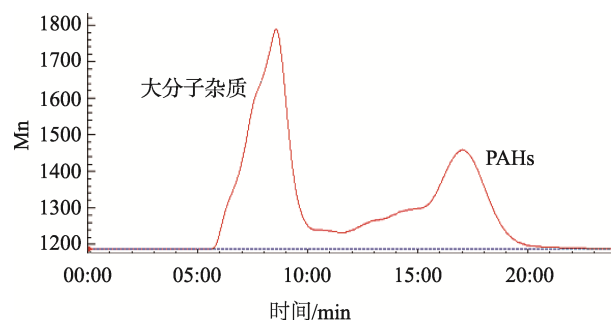


图1 植物油 GPC 净化淋洗曲线

Fig.1 GPC chromatograms of vegetable oil with PAHs compounds

2.4 气相色谱-质谱条件

色谱条件:色谱柱为 HP-5 MS UI(30 $\text{m}\times 0.25$ mm, 0.25 μm);程序升温梯度为80 $^{\circ}\text{C}$ 初始温度保持2 min;以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至180 $^{\circ}\text{C}$,保持5 min;以40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至250 $^{\circ}\text{C}$;以30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至262 $^{\circ}\text{C}$,保持1 min;以30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至277 $^{\circ}\text{C}$,保持1 min;以6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至290 $^{\circ}\text{C}$,保持4 min;以40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至320 $^{\circ}\text{C}$,保持1.4 min;进样口温度为280 $^{\circ}\text{C}$;流速为1 mL/min;载气为高纯氦气;进样体积1 μL 。通常油脂中多环芳烃含量相对较低,采用脉冲不分流进样,可以让样品更快速地进入色谱柱并减少损失,从而在一定程度上提高灵敏度。

质谱条件:采用电子轰击离子源(electron impact, EI),离子化电压70 eV;离子源温度为250 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度为280 $^{\circ}\text{C}$;采用选择离子监测(select ion monitor, SIM)模式。16种多环芳烃及16种同位素内标的特征离子与保留时间如表1。

使用同位素内标法测定PAHs的文献常用到5种或5种以下同位素内标物^[18-20],因目标化合物与所选的同位素内标性质接近,所以定量较外标法更为准确^[21]。但是16种多环芳烃的沸点差别较大,性质有所不同。分子量小沸点低的物质使用分子量较大沸点较高的内标来定量,不能够保证定量的精确性。本研究采用16种PAHs对应的同位素内标进行定量分析,能够进一步提高定量的准确性和可靠性。

表1 16种多环芳烃及16种同位素内标的特征离子与保留时间

Table 1 Retention times, target ions and CAS for 16 kinds of PAHs and 16 kinds of isotopic internal standard

化合物名称	CAS号	保留时间/min	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
萘(NAP)	91-20-3	5.484	128	61,102
萘-d8(NAP-d8)	1146-65-2	5.705	136	108,129
苊烯(ANY)	208-96-8	7.673	152	63,76
苊烯-d8(ANY-d8)	93951-97-4	7.987	160	158,161

续表 1

化合物名称	CAS 号	保留时间/min	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
蒎(ANA)	83-32-9	7.907	153	154,76
蒎-d10(ANA-d10)	15067-26-2	8.238	164	160,161
芴(FLU)	86-73-7	8.949	153	165,82
芴-d10(FLU-d10)	81103-79-9	9.339	176	165,166
菲(PHE)	85-01-8	11.980	178	89,152
菲-d10(PHE-d10)	1517-22-2	12.628	188	189,94
蒽(ANT)	120-12-7	12.164	178	89,152
蒽-d10(ANT-d10)	1719-06-8	12.757	188	189,160
荧蒽(FLT)	206-44-0	14.402	202	101,200
荧蒽-d10(FLT-d10)	93951-69-0	14.783	212	202,200
芘(PYR)	129-00-0	14.714	202	101,200
芘-d10(PYR-d10)	1718-52-1	15.118	212	202,200
苯并(a)蒽(BaA)	56-55-3	16.591	228	114,226
苯并(a)蒽-d12(BaA-d12)	1718-53-2	17.045	240	236,241
蒽(CHR)	218-01-9	16.662	228	114,226
蒽-d12(CHR-d12)	1719-03-5	17.110	240	236,238
苯并(b)荧蒽(BbF)	205-99-2	18.693	252	126,250
苯并(b)荧蒽-d12(BbF-d12)	93951-98-5	19.346	264	265,253
苯并(k)荧蒽(BkF)	207-08-9	18.740	252	126,250
苯并(k)荧蒽-d12(BkF-d12)	93952-01-3	19.402	264	265,253
苯并(a)芘(BaP)	50-32-8	19.379	252	126,250
苯并(a)芘-d12(BaP-d12)	63466-71-7	20.144	264	265,253
茚并(1,2,3,-c,d)芘(IPY)	193-43-1	22.562	276	138,277
茚并(1,2,3,-c,d)芘-d12(IPY-d12)	203578-33-0	23.626	288	281,276
二苯并(a,h)蒽(DBA)	53-70-3	22.672	278	138,276
二苯并(a,h)蒽-d14(DBA-d12)	13250-98-1	23.678	292	293,291
苯并(g,h,i)芘(BPE)	191-24-2	23.316	276	138,277
苯并(g,h,i)芘-d12(BPE-d12)	93951-66-7	24.181	288	281,276

3 结果与分析

3.1 仪器条件的优化

首先对气相色谱分离化合物时的程序升温进行调整,保证 16 种 PAHs 及对应同位素内标能够达到最大程度上的分离,优化结果见 2.4。根据经气相色谱分离和质谱全扫描(SCAN)后,确定 16 种 PAHs 及对应同位素内标的保留时间和特征离子(如表 1),选择最佳的离子对、离子化电压和每组化合物质谱扫描宽度和时间进行优化,得到最佳的 SIM

模式参数。

3.2 前处理的优化

3.2.1 QuEChERS

选用 QuEChERS 的 EMR-Lipid 填料,其作为一种简单快捷的“除油神器”^[16],可以有效吸附脂质中 C_5 及以上碳链。目前 EMR-Lipid 填料多用于含脂量高的食品与水产品的净化。本研究用于对植物油的称样量进行优化。EMR-Lipid 填料可选择性地从样品中去除大部分脂类物质,而保留待测化合物,NaCl:MgSO₄(1:4)可以去除人为

加入的水。

当称样量大于5 g时,氮吹后,玻璃试管中会留有大量的油,净化效果较差,如果直接进入仪器检测会减少色谱柱使用寿命。称样量过少,无法达到目标化合物富集的目的。考虑到净化效果、基质效应仪器维护等因素,最终确定称样量为5 g。

3.2.2 凝胶渗透色谱法

GPC常用于分离植物油中目标化合物和油脂及大分子杂质,本研究中对凝胶渗透色谱法的优化,首要考虑因素为能够有效地将目标化合物与杂质分离,其次是能够得到尽可能好的回收率,最终达到满足分析的要求。可先设置分段收集,参考GPC净化淋洗曲线,最终调整到最佳的收集时间,由图1的GPC净化淋洗曲线发现,PAHs出峰时间在14~21 min,油脂类杂质在5~10 min,收集14~25 min馏出液,保证PAHs可以达到较好的回收率。

3.3 前处理条件对比

QuEChERS方法与GPC方法均能达到净化的目的,但GPC方法为全自动净化程序,稳定性较好。在操作简易程度上,QuEChERS方法占有很大优势,且试剂使用量较少。

3.4 方法学参数验证

3.4.1 标准曲线及定量限

用正己烷配制标准工作液,在10~200 ng/mL浓度范围内,16种PAHs均呈现了良好的线性(表2)。

3.4.2 精密度及回收率

选取阴性的芝麻油样品做加标回收实验,设置5、10、20 µg/kg 3个添加水平,每个添加水平做6个平行样。分别计算用QuEChERS(EMR-Lipid)和GPC进行前处理后的回收率、平均回收率及RSD,结果见下表3。

表2 16种多环芳烃回归方程及定量限
Table 2 Linear equations, linear ranges, precisions and limits of quantitation of 16 kinds of PAHs

物质名称	回归方程	线性范围/(ng/mL)	相关系数 r^2	定量限 LOQ/(µg/kg)
萘(NAP)	$Y=1.183X-0.004$	10~200	0.9996	0.3
蒽(ANY)	$Y=1.414X-0.064$	10~200	0.9980	0.3
芘(ANA)	$Y=0.764X+0.023$	10~200	0.9959	0.3
芴(FLU)	$Y=0.846X-0.007$	10~200	0.9986	0.5
菲(PHE)	$Y=1.414X+0.006$	10~200	0.9998	0.5
蒽(ANT)	$Y=1.040X+0.010$	10~200	0.9996	0.6
荧蒽(FLT)	$Y=8.952X-0.220$	10~200	0.9976	0.6
芘(PYR)	$Y=1.906X-0.064$	10~200	0.9998	0.6
苯并(a)蒽(BaA)	$Y=1.423X-0.060$	10~200	0.9991	0.7
蒽(CHR)	$Y=1.813X+0.158$	10~200	0.9994	0.7
苯并(b)荧蒽(BbF)	$Y=1.369X-0.045$	10~200	0.9999	0.7
苯并(k)荧蒽(BkF)	$Y=1.442X+0.161$	10~200	0.9989	0.8
苯并(a)芘(BaP)	$Y=1.301X+0.012$	10~200	0.9999	0.7
茚并(1,2,3,-c,d)芘(IPY)	$Y=1.365X+0.062$	10~200	0.9996	0.8
二苯并(a,h)蒽(DBA)	$Y=1.273X-0.061$	10~200	0.9987	0.8
苯并(g,h,i)芘(BPE)	$Y=6.078X-0.376$	10~200	0.9978	0.8

表3 3个添加水平下16种多环芳烃的平均回收率及其相对标准偏差($n=6$)
Table 3 Average recoveries and RSDs of 16 kinds of PAHs at 3 spike levels ($n=6$)

物质名称	平均回收率/%						相对标准偏差 RSD/%*					
	5 µg/kg		10 µg/kg		20 µg/kg		5 µg/kg		10 µg/kg		20 µg/kg	
	EMR	GPC	EMR	GPC	EMR	GPC	EMR	GPC	EMR	GPC	EMR	GPC
萘(NAP)	96.1	99.7	96.0	89.6	106.1	99.8	10.2	6.5	10.9	6.8	10.2	3.9
蒽(ANY)	100.4	99.9	88.9	103.3	100.4	101.4	5.0	7.1	5.8	6.8	5.0	5.1

续表 3

物质名称	平均回收率/%						相对标准偏差 RSD/%*					
	5 μg/kg		10 μg/kg		20 μg/kg		5 μg/kg		10 μg/kg		20 μg/kg	
	EMR	GPC	EMR	GPC	EMR	GPC	EMR	GPC	EMR	GPC	EMR	GPC
芘(ANA)	101.1	90.8	94.5	102.7	101.1	101.2	10.6	6.7	10.6	6.7	10.6	6.0
芴(FLU)	101.3	102.4	93.6	102.9	101.3	100.6	10	6.3	6.1	6.8	10.0	5.1
菲(PHE)	109.7	97.6	102.1	101.7	109.7	106.9	5.3	3.8	7.4	4.6	5.3	5.2
蒽(ANT)	99.2	93.4	108.5	86.2	99.2	106	10.0	4.7	6.8	3.6	10.0	6.1
荧蒽(FLT)	107.8	104.1	92.3	102.7	107.8	100.3	4.6	3.9	6.2	6.3	4.6	3.7
芘(PYR)	104.3	102.8	112.3	96.7	104.3	86.6	5.8	7.3	6.5	7.1	5.8	4.3
苯并(a)蒽(BaA)	104.6	88.1	96.9	91.8	104.6	103.2	9.8	6.3	12.3	6.5	9.8	7.0
蒎(CHR)	89.0	107.7	90.3	94.6	89.0	99.7	6.0	6.6	8.3	7.1	6.0	6.2
苯并(b)荧蒽(BbF)	107.4	102.4	111.0	106.8	107.4	87.6	6.8	6.3	4.0	4.9	6.8	5.2
苯并(k)荧蒽(BkF)	90.3	89.3	101.5	86.6	90.3	105	12.9	7.3	6.0	4.6	12.9	4.3
苯并(a)芘(BaP)	92.0	92.5	99.5	92.5	92.0	106	4.2	3.7	3.9	3.2	4.2	4.6
茚并(1,2,3,-c,d)芘(IPY)	93.4	104.0	103.0	101.7	93.4	96.7	3.6	3.2	3.8	3.1	3.6	3.1
二苯并(a,h)蒽(DBA)	103.2	90.4	106	90.7	103.2	95.0	7.9	5.5	5.1	4.7	7.9	7.1
苯并(g,h,i)芘(BPE)	97.8	98.6	103.4	103.9	97.8	97.7	8.9	4.7	10.9	3.0	8.9	5.2

注: 加标回收率=(加标试样测定值-试样测定值)÷加标量×100%。

由表 3 数据看出, 在 3 个加标回收水平下, 使用 QuEChERS (EMR-Lipid) 净化时, 平均回收率为 88.9%~112.3%, RSD 为 3.6%~12.9%。使用 GPC 净化时, 平均回收率为 86.2%~107.7%, RSD 为 3.0%~7.3%。说明 2 种不同前处理方法测定结果的准确度都是可靠的, 精密度都是稳定的。比较 2 种方法发现, 使用 EMR 和 GPC 净化时, 平均回收率相差不大, 原因可能是使用了 16 种同位素内标, 能够保证回收率的准确性。但使用 GPC 净化时 RSD 优于 EMR, 可能是由于 GPC 为全自动净化程序, 较使用 QuEChERS (EMR-Lipid) 手动净化, 稳定性更好。

3.5 实际样品测定

本研究对实验室植物油样品包括玉米油、芝麻油、花生油和菜籽油分别采用 2 种方法进行前处理, 测定结果显示部分植物油中有部分的多环芳烃检出, 结果无明显统计学差异。

4 结论

本研究选择用 QuEChERS 和 GPC 2 种不同的前处理方法, 采用 16 种全指标同位素内标法定量, 使用气相色谱-质谱仪分析进行分析。结果表明 2 种方法均可以满足国内外对植物油中 16 种多环芳烃的检测要求。采用同位素内标法定量, 保证了测定结果的准确性, 对分子量较小沸点较低的多环芳烃, 回收率得到了提高。QuEChERS 方法在操作简易程度上占有较大优势, 可大批量进行前处理操作, 且试剂使用量较少、前处理时间短, 节约了试剂和人工的成本。但 GPC 的净化效果更优, 一方面可以提高方法的检出限, 另一方面能够延长色谱柱的使用寿命, 同时 GPC 较 QuEChERS 自动化程度更高, 排除了人为操作的不稳定性。实验室可根据自己的实际情况选用适合的前处理方法。

参考文献

- [1] 章汝平, 何立芳. 食品中多环芳烃的提取、纯化、以及检测方法的研究进展[J]. 食品科技, 2007, 32(1): 20-25.
Zhang RP, He LF. Research progress in extraction, purification and detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in food [J]. Food Sci Technol, 2007, 32(1): 20-25.
- [2] 张小涛, 刘玉兰, 王月华. 食用油脂中多环芳烃的研究进展[J]. 中国油脂, 2012, 37(10): 45-49.
Zhang XT, Liu YL, Wang YH. Research progress of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils and fats [J]. China Oils Fats, 2012, 37(10): 45-49.
- [3] 岳敏, 谷学新, 邹洪, 等. 多环芳烃的危害与防治[J]. 首都师范大学学报, 2003, 24(3): 40-44.
Yue M, Gu XX, Zou H, *et al.* Harm and prevention of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. J Cap Norm Univ, 2003, 24(3): 40-44.
- [4] 雒建伟, 高良敏, 陈一佳, 等. 持久性有机污染物(POPs)的环境问题及其治理措施研究进展[J]. 环保科技, 2016, 22(6): 51-55.
Ge JW, Gao LM, Chen YJ, *et al.* Research progress on environmental problems and treatment measures of persistent organic pollutants (POPs) [J]. Environ Prot Technol, 2016, 22(6): 51-55.
- [5] 王丽, 金芬, 张雪莲, 等. 食品中多环芳烃及卤代多环芳烃的研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33(10): 369-373.
Wang L, Jin F, Zhang XL, *et al.* Research progress of polycyclic aromatic hydrocarbons and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in food [J]. Sci Technol Food Ind, 2012, 33(10): 369-373.
- [6] GB/T 24893-2010 动植物油脂 多环芳烃的测定[S].
GB/T 24893-2010 Animal and vegetable oils-Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons [S].
- [7] GB/T 23213-2008 植物油中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法[S].
GB/T 23213-2008 Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils-GC-MS method [S].
- [8] SN/T 1877.3-2007 矿物油中多环芳烃的测定方法[S].
SN/T 1877.3-2007 Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in mineral oil [S].
- [9] SN/T 4943-2017 食品级润滑油(脂)中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱联用法[S].
SN/T 4943-2017 Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in food grade lubricating oils-GC-MS method [S].
- [10] 王国庆, 王宗义, 程明捷, 等. 冷冻除脂-气相色谱-串联质谱法检测食用植物油中30种多环芳烃[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 282-287.
Wang GQ, Wang ZY, Cheng MJ, *et al.* Determination of 30 polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oils by freeze defatting combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2018, 39(8): 282-287.
- [11] Veyrand B, Brosseau A, Sarcher L, *et al.* Innovative method for determination of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons in food and oil samples using gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry based on an isotope dilution approach [J]. J Chromatogr A, 2007, 1149(2): 333-344.
- [12] 徐文君, 王峰, 朱晓军, 等. 气质联用法测定食用植物油中的多环芳烃[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(11): 339-341.
Xu WJ, Wang F, Zhu XJ, *et al.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oil by GC-MS [J]. Jiangsu Agric Sci, 2014, 42(11): 339-341.
- [13] Surma M, Sadowska-Rociak A, Cieřlik E. The application of d-SPE in the QuEChERS method for the determination of PAHs in food of animal origin with GC-MS detection [J]. Eur Food Res Technol, 2014, 238(6): 1029-1036.
- [14] Madureira TV, Velhote S, Santos C, *et al.* A step forward using QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe) based extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry-levels of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in wild and commercial mussels [J]. Environ Sci Pollut R, 2014, 21(9): 6089-6098.
- [15] 吕爱娟, 时磊, 蔡小虎, 等. QuEChERS-高效液相色谱法快速测定稻谷和土壤中16种多环芳烃[J]. 理化检验-化学分册, 2016, 52(9): 1017-1021.
Lv AJ, Shi L, Cai XH, *et al.* QuEChERS-high performance liquid chromatography for rapid determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in rice and soil [J]. Phys Chem Anal B, 2016, 52(9): 1017-1021.
- [16] Lucas LZD. PAH analysis in salmon with enhanced matrix removal-lipid [J]. Food Test Agric Environ, 2015. <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-6088EN.pdf>
- [17] Olsson P, Sadiktsis I, Holmb CJ, *et al.* Class separation of lipids and polycyclic aromatic hydrocarbons in normal phase high performance liquid chromatography-A prospect for analysis of aromatics in edible vegetable oils and biodiesel exhaust particulates [J]. J Chromatogr A, 2014, 1360: 39-46.
- [18] 方杰, 王凯雄. 气相色谱-离子阱质谱法测定海洋贝类中多残留有机氯农药、多氯联苯和多环芳烃[J]. 分析化学, 2007, 35(11): 1607-1613.
Fang J, Wang KX. Determination of polychlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in marine shellfish by gas chromatography-ion trap mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2007, 35(11): 1607-1613.
- [19] 孙红梅, 朱玉梅, 周军. GC/MS/MS法测定土壤中16种多环芳烃的仪器条件[J]. 环境与发展, 2017, 29(7): 132-134.
Sun HM, Zhu YM, Zhou J. Instrumental conditions for the determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by GC/MS/MS [J]. Environ Dev, 2017, 29(7): 132-134.
- [20] 周华, 张蕴, 张喆骅, 等. 高分子子迹固相萃取技术结合 GC/MS 法测定食用油中16种多环芳烃[J]. 卫生研究, 2016, (6): 957-962.
Zhou H, Zhang Y, Zhang ZH, *et al.* Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil by polymer imprinted solid phase extraction and GC/MS [J]. J Hyg Res, 2016, (6): 957-962.
- [21] 吴性良, 朱万森, 马林. 分析化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
Wu XL, Zhu WS, Ma L. Principles of analytical chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



胡国绅, 主要研究方向为食品检测分析。
E-mail: 13776576810@163.com



沈伟健, 高级工程师, 主要研究方向为食品真伪鉴别、功能成分检测、食品中有毒有害物质检测。

E-mail: 45467447@qq.com