分子印迹-气相色谱-串联质谱法检测烤肉中的 14 种多环芳烃

刘笑笑,张菁菁,丁辉,吴福祥*,李晨曦,彭涛,王小乔

(兰州市食品药品检验所, 兰州 740050)

摘 要:目的比较 5 种不同萃取净化法结合气相色谱-串联质谱法检测烤肉中 14 种多环芳烃含量的效果。 方法 样品经提取后,比较中性氧化铝柱、HLB小柱、分子印迹技术、GPC 凝胶色谱净化技术、QuEChERS 法 5 种不同萃取净化法的净化效果,确定烤肉中 14 种多环芳烃检测的最合适前处理技术。结果 比较 5 种净 化技术,分子印迹柱和 GPC 方法在烤肉制品中平均回收率为 80%~100%,其他技术的回收率偏低,不符合实 验要求。使用分子印迹柱作为前处理方法时,14 种多环芳烃在 5~200 ng/mL 范围内呈良好线性,相关系数均大 于 0.995,平均回收率在 76.42%~106.8%之间,相对标准偏差为 0.8%~7.8%,方法定量限为 0.76~1.21 µg/kg。结论 比较 5 种方法的净化结果,分子印迹柱和 GPC 凝胶色谱均能满足检测需求,但分子印迹柱稳定性更好,成本 更低,更适用于烤肉中 14 种多环芳烃残留的检测。

关键词: 烤肉; 多环芳烃; 净化技术; 气相色谱-串联质谱法; 分子印迹技术

Determination of 14 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons in barbecue by molecular imprinting-gas chromatography-tandem mass spectrometry

LIU Xiao-Xiao, ZHANG Jing-Jing, DING Hui, WU Fu-Xiang^{*}, LI Chen-Xi, PENG Tao, WANG Xiao-Qiao

(Lanzhou Insitute of Food and Drug Contronal, Lanzhou 740050, China)

ABSTRACT: Objective To compare the effects of 5 different extraction and purification methods combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry on the determination of 14 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in barbecue. **Methods** After the sample was extracted, the purification effects of 5 different extraction purification methods, such as neutral alumina column, HLB column, molecular imprinting technique, GPC gel chromatography purification technology and QuEChERS method, were compared, and the most suitable pre-processing technology of 14 kinds of PAHs in the barbecue were determined. **Results** Comparing the 5 purification technologies, the average recovery rates of molecularly imprinted column and GPC method in barbecue products were 80%–100%, and the recovery rates of other technologies were low, which did not meet the experimental requirements. When using molecularly imprinted column as pretreatment method, 14 kinds of PAHs showed good linearity in the range of 5–200 ng/mL, the correlation coefficients were greater than 0.995, and the

*通讯作者: 吴福祥, 主任药师, 主要研究方向为食品营养与安全检验研究。E-mail: 635504150@qq.com

基金项目: 甘肃省食品药品重点研发项目(2017GSFDA003)

Fund: Supporyed by Gansu Province Food and Drug Research Project (2017GSFDA003)

^{*}Corresponding author: WU FU-Xiang, Chief Pharmacist, Lanzhou Institute for Food and Drug Control, Lanzhou 740050, China. E-mail: 635504150@qq.com

average recoveries were 76.42%–106.8%. The relative standard deviations were 0.8%–7.8%, and the limits of quantification were 0.76–1.21 µg/kg. **Conclusion** Compared with the purification results of the 5 methods, both the molecularly imprinted column and GPC gel chromatography can meet the detection requirements, but the molecularly imprinted column has better stability and lower cost, and is more suitable for the detection of 14 kinds of PAHs. **KEY WORDS:** barbecue; polycyclic aromatic hydrocarbons; purification technology; gas chromatography-tandem

mass spectrometry; molecular imprinting

1 引 言

烧烤是人类社会最古老最普遍也是最受欢迎的烹饪 方式, 传统烧烤方式大多需接触明火, 烧烤过程均由人为 经验控制, 同时无论传统方法或现在常用的电烤方法, 在 烧烤肉类时不可避免会产生一定量的多环芳香烃类 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs)化合物, 而多环芳 烃在人体中沉积会导致癌症, 尤其在烧烤多脂类肉制品时, 为满足一定口感需求达到要求的熟食程度, 肉制品通常需 经历长时间高温加工过程, 在加工过程中肉中脂类通常高 温导致脂肪裂解以及氨基酸和碳水化合物反应, 产生苯并(a) 芘类多环芳香烃类化合物威胁消费者健康^[1]。苯并(a)芘是环 境中十分常见的污染物, 它是多环芳烃中毒性最大的一种 致癌物质, 被作为其他多环芳烃在食品中出现的标志^[1-3]。

我国传统的烹饪技术和饮食习惯,使我们的生活无法避免以苯并(a)芘为首的多环芳烃族污染物^[4,5],国内外对食品中的以苯并(a)芘为代表的多环芳烃类化合物的检验方法研究比较多,检验方法有高效液相色谱-荧光法、气相色谱-质谱联用仪等,但是前处理技术还是比较粗放,测定时干扰大、灵敏度低,对色谱柱及仪器系统有较大的损坏,重现性差,方法回收率较低,亟需改良检测方法^[6-9]。

本文以烤肉为研究对象,比较5种不同萃取净化法结 合气相色谱-串联质谱法检测烤肉中 14 种多环芳烃含量的 效果,确定最适宜的前处理方法,为日常烤肉中多环芳烃 的监测提供参考。

2 材料与方法

2.1 仪器、试剂与材料

8000D 气相色谱-质谱仪(美国安捷伦); ME403 分析天 平(梅特勒公司); GENIUS3 涡旋混合仪(德国 IKA 公司); GVA50A 氮吹仪(普立泰科仪器公司); Eppendorf 移液枪 (0.1~10 mL, 德国艾本德公司); B-400 均质仪(瑞士 BUCHI 公司); J2-凝胶色谱仪(美国 J2 公司)。

14 种多环芳烃标准品: 萘(naphthalene, NAP, 99.9%)、 苊烯(acenaphthylene, ANY, 99.7%)、蔥(anthracene, ANT, 99.2%)、荧蔥(fluoranthene, FLT, 99.2%)、菲(phenanthrene, PHE, 99.5%)、芴(fluorene, FLU, 99%)、苊(acenaphthene, ANA, 99%)、 芘 (pyrene, PYR, 98.4%)、 苯 并 (a) 蔥 (benzo(a)anthracene, BaA, 99%)、 菌(chrysene, CHR, 98%)、 苯并(b)荧蔥(benzo[b] fluoranthene, BbFA, 99.8%)、 苯并(k) 荧 蔥 (benzo[k] fluoranthene, BkFA, 99.3%)、 苯 并 (a) 芘 (benzo[a] pyrene, BaP, 99.5%)、 二苯 并 (h)蔥(dibenz[a,h] anthracene, DhA, 99.5%)(美国 Sigma 公司); 乙腈、正己烷、 环己烷、石油醚、乙酸乙酯(色谱纯,德国默克公司)。

0.22 μm 有机系滤膜(天津津滕公司); Cleanert FlorisilHLB 小柱(500 mg/3 mL)、中性氧化铝柱(500 mg/ 3 mL)、CleanertBAP 分子印迹柱(500 mg/6 mL)、Cleanert MAS-Q QuEChERS 提取盒(PSA 100 mg、C₁₈ 100 mg、 MgSO₄ 900 mg, 15 mL)(天津博纳艾杰尔公司)。

烤肉购于兰州市各大烤肉店,均为木炭炭烤。

2.2 实验方法

2.2.1 净化技术试验

(1) 中性氧化铝柱

准确称取 2.0 g烤肉样于离心管中, 10 mL 正己烷提取 2 次,离心,上清液待用,向中性氧化铝柱中装入约 1 cm 高的无水硫酸钠, 30 mL 石油醚活化后将待净化液移至柱 内,向柱中加入 30 mL 石油醚活化后将待净化液转移至柱 内,向柱中加入 160 mL 石油醚洗脱,收集洗脱液,将收集的洗脱液在 600 MPa、50 ℃条件下旋蒸至 2~3 mL,将旋蒸 后的溶液转移至 10 mL 试管中,氮气吹干。加入 1 mL 乙 腈,涡旋 30 s,过滤上机测定^[10]。

(2) HLB 小柱

准确称取烤肉样 2.0 g, 10 mL 正己烷溶解涡旋, 使充 分混匀, 离心, 上清液全部添加到 HLB 小柱(预先用 30 mL 正己烷活化), 直接洗脱收集, 用 50 mL 正己烷洗脱并接收, 洗脱液用 45 ℃水浴平行蒸发干后, 用 1 mL 乙腈定容后过 0.22 µm 滤膜后上机测定。

(3) 分子印迹柱

准确称取 2.0 g烤肉样,加入 10 mL 正己烷稀释涡旋, 是充分混勾,离心取上清液上样到分子印迹柱上(柱子预先 用 5 mL 二氯甲烷, 5 mL 正己烷活化),用 10 mL 正己烷淋洗 柱子,后用 5 mL 二氯甲烷洗脱并接收,洗脱液用 40 ℃下氮 气吹干,用1 mL 乙腈定容后过 0.22 µm 滤膜后上机测定^[11,12]。

(4) GPC 凝胶色谱净化技术

准确称取烤肉样 2.0 g, 10 mL 乙腈提取 2次, 离心, 合

并提取液,旋转蒸发至干,加10 mL乙酸乙酯与环己烷的 混合液(乙酸乙酯:环己烷=1:1,V:V)溶解,涡旋混合均匀 后转移至 GPC 进样管中,使用 GPC 净化(GPC 净化条件为: 上样量 10 mL, 流速 4.7 mL/min), 弃去前 12 min 组分. 接 收 12~18 min, 冲洗凝胶色谱柱 5 min), 将接收下的组分旋 转蒸发至干,加1 mL 乙腈,涡旋溶解一分钟,溶解液经 0.22 μm 滤膜过滤后上机测定^[13-15]。

(5) QuEChERS 提取净化

准确称取烤肉样 2.0 g 于萃取管, 加入 1%乙酸乙腈 10 mL 溶解并涡旋混匀 2 min,将盐包打开,全部加入萃取 管中,涡旋震荡 3 min,然后高速离心,移取萃取管中上清 液于净化管中,将净化管涡旋震荡 1 min,高速离心 3 min, 从净化管中取上清液,氮吹至干,1 mL 乙腈复溶,经滤膜 过滤后上机测定[16,17]。

2.2.2 气相色谱-质谱检测

(1) 色谱条件

色谱柱: DB-5MS 毛细管柱(Agilent19091S-433UI, 30 m×250 µm, 0.25 µm); 载气: 纯度高于 99.999%的高纯 氮气, 流速 1.0 mL/min; 进样口温度 250 ℃, 不分流进样, 进样体积为1 µL; 升温程序: 初始柱温 70 ℃, 保持 2 min, 以25 ℃/min 升温至150 ℃, 保持1 min, 再以3 ℃/min 升 温至 200 ℃, 保持 1 min, 以 8 ℃/min 升温至 280 ℃, 保持 10 min_{\circ}

(2) 质谱条件

电子轰击(EI)离子源: 电离能量 70 eV, 离子源温度 250 ℃, 传输线温度 280 ℃, 溶剂延迟 5 min, 灯丝电流: 100 μA, SIM 检测模式,参数具体见表 1。

3 结果与分析

3.1 气相色谱-质谱条件优化

首先对气相色谱升温程序进行优化调整. 保证 14 种 PAHs 能够达到最大程度的分离,优化结果见 2.2.2 (1)。根 据经由气相色谱部分分离,以全扫的方式对 14 种目标物 进行扫描,获得其总离子流图,根据质谱图,选择分子量 较大, 丰度较高且干扰较少的碎片作为特征离子, 优化结 果见表 2, 选择最佳的定量离子和定性离子, 离子优化电 压和每组化合物质谱的驻留时间进行优化,得到最佳质谱 SIM条件,对14种目标物进行SIM分析,总离子图见图1。

3.2 前处理技术的优化

3.2.1 5种前处理提取的重复性比较

本文选用中性氧化铝柱、HLB 小柱、分子印迹柱、 凝胶色谱净化(GPC)、QuEChERS 5 种净化技术,分别对烤 肉(样本数为 n=20)中 14 种多环芳烃进行样品前处理,按 2.2.2 的检测方法进行测定,每份处理样品至少连续进样 10 次以上,记录各峰面积,计算相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)值, 计算不同净化方法 14 种目标 物的平均偏差,结果显示:烤肉样品在 5 种前处理方式下, 中性氧化铝柱和 HLB 小柱的净化结果重复性 RSD 分别 2.01%~14.32%和2.11%~11.23%,明显低于其他3种净化方 式,分子印迹柱处理精密度显著高于其他 4 种净化技术, 分子迹柱试验方法的 RSD(1.12%~6.12%)小于凝胶色谱的 RSD(1.12%~7.88%)和 QuEChERS 的 RSD(1.98%~9.31%), 表明分子印迹柱较其他净化柱重现性更高。

Table1 Parameters of multiple reaction monitoring								
皮旦	化合物		但的时间(特征离子(m/z)			
厅 5		CAS NO.	休田时内/ШШ	111日11日1日1	定量离子	定性离子		
1	萘(NAP)	91-20-3	4.538	4~5.9	128	64、102、127		
2	苊烯(ANY)	208-96-8	6.444		152	150、76、63		
3	苊(ANA)	83-32-9	6.665	5.9~7.8	153	153、154、76		
4	芴(FLU)	86-73-7	7.289		166	165、139、82		
5	菲(PHE)	85-01-8	8.596	7.0.10.1	178	152、176、89		
6	蒽(ANT)	120-12-7	8.781	7.8~10.1	178	152、176、89		
7	荧蒽(FLT)	206-44-0	10.795	10.1.14.2	202	200, 152, 101		
8	芘(PYR)	129-00-0	11.251	10.1~14.3	202	200、150、101		
9	苯并(a)蒽(BaA)	56-55-3	14.824	142 182	228	226、202、114		
10	䓛(CHR)	218-01-9	14.890	14.3~18.2	228	226、202、114		
11	苯并(b)荧蒽(BbFA)	203-33-8	18.482		252	250, 226, 126		
12	苯并(k)荧蒽(BkFA)	207-08-9	18.564	18.2~23	252	250, 226, 126		
13	苯并[a]芘(BaP)	50-32-8	19.584		252	250, 226, 126		
14	二苯并(h)蒽(DhA)	53-70-3	24.145	23~25	278	276、138、278		

表1 反应监测参数





图 1 14 种目标物标准品的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatogram of 14 PAHs standard

表 2 不同前处理方法超过 10 次进样多环芳烃的重复性 Table 2 Repeatability of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) injected more than 10 times by different pretreatment methods

	杆品超过 10 次进杆日标彻旳里复性(n=20)										
化合物	中性氧化铝柱		HLB 崒	HLB 萃取柱		分子印迹柱		GPC		QuEChERS	
	实测值/ (μg/kg)	RSD%	实测值/ (μg/kg)	RSD%	实测值/ (μg/kg)	RSD%	实测值/ (μg/kg)	RSD/%	实测值/ (μg/kg)	RSD/%	
萘(NAP)	2.31	3.15	2.51	2.11	2.71	1.36	2.81	2.85	2.21	2.31	
苊烯(ANY)	2.11	3.11	2.53	2.12	2.61	2.65	2.74	2.99	2.35	3.11	
苊(ANA)	2.15	2.40	2.44	2.66	2.66	4.21	2.88	3.21	2.61	5.02	
芴(FLU)	2.19	3.25	2.66	2.99	2.73	2.18	2.69	3.02	2.12	2.35	
菲(PHE)	2.02	5.68	2.48	6.22	2.64	1.12	2.71	1.12	2.35	3.26	
蔥(ANT)	2.13	5.23	2.42	5.35	2.59	2.69	2.86	4.03	2.31	4.17	
荧蒽(FLT)	4.09	4.01	4.52	2.55	4.73	2.87	4.88	5.36	4.21	1.98	
芘(PYR)	4.12	5.23	4.28	6.33	4.62	3.21	4.65	3.55	4.24	2.09	
苯并(a)蒽(BaA)	4.33	3.01	4.67	5.01	4.77	3.99	4.81	2.52	4.12	3.65	
䓛(CHR)	4.36	9.22	4.49	9.20	4.72	1.21	4.58	3.89	4.47	2.61	
苯并(b)荧蒽(BbFA)	4.59	2.01	4.39	10.58	4.61	5.02	4.77	2.62	4.51	3.02	
苯并(k)荧蒽(BkFA)	4.45	11.21	4.71	11.23	4.53	2.19	4.91	3.35	4.78	3.99	
苯并[a]芘(BaP)	7.81	8.75	8.08	3.21	8.91	5.78	8.92	7.88	9.54	9.31	
二苯并(h)蒽(DhA)	8.41	14.32	8.05	6.33	8.87	6.12	9.54	2.85	9.64	5.64	

3.2.2 5种前处理技术回收率的比较

通过对 10 μg/kg 添加量实验, 结果见图 2, 目标物测 定回收率, 结果表明添加量与回收率成正比关系, 也就是 含量越高提取净化效果越显著; 针对 5 种净化技术, 分析 回收率发现, 中性氧化铝柱和 HLB 小柱在烤肉中回收率 比较稳定, 但是回收率均不高(55%~78%), 分子印迹柱和 GPC 凝胶色谱技术在烤肉制品中, 不同添加量下均能得到 较高的回收率(80%~100%), QuEChERS 处理回收效果较为 显著, 但是稳定性不好。 3.2.3 5种前处理技术对基质去除率

用中性氧化铝柱、HLB小柱、分子印迹柱、凝胶色 谱净化、QuEChERS 5种净化技术,对烤肉食品(不同基质 食品样本数均为 n=20)分别按照 2.2.1 的样品前处理,将前 处理后的样品进行真空冷冻干燥,根据净化后基质去除率 来比较净化效果的差异,净化后基质去除%=(未净化萃取 的质量-净化后萃取的质量)/未净化萃取的总质量×100%。 由表 3 可以看出,对于烤肉基质的食品,分子印迹技术在 去除基质的时候均能取得良好的基质去除率。



图 2 不同前处理方法多环芳烃的回收率(*n*=5) Fig.2 Recoveries of PAHs by different pretreatment methodss (*n*=5)

表 3 基质去除率(n=10) Table 3 Removal rate of matrix (n=10)

	不同前处理技术							
	不净化	中性氧化铝柱	HLB 柱	分子印迹柱	GPC	QUECHERS		
共萃取的质量/mg	18.3	17.2	15.2	5.4	6.1	9.2		
基质去除率/%	-	6.0	16.9	70.5	66.7	49.7		

综合重复性,回收率与基质去除率实验结果,分子印 迹小柱更适用于气相色谱串联质谱法检测烤肉中 14 种多 环芳烃的前处理过程。

3.3 线性关系和方法检测限

采用分子印迹小柱进行前处理,由于多环芳烃在大 自然界中普遍存在且不容易降解,在空白溶液中均有检出, 本实验采取扣除空白样品的方法,以消除试剂本底对检测 结果的影响,实验发现,样品基质对目标分析物的基质效 应既有增强也有抑制,因此我们采取基质匹配标准溶液校 准来降低基质效应的影响,以提高定性、定量的准确度。 结果表明待测物的质量浓度在 5~200 ng/mL 范围内与对应 响应值呈良好的线性关系,相关系数 r 大于 0.99。以 3 倍 信噪比(*S/N*≥3)确定检出限(limit of detection, LOD),以 10 倍信噪比(*S/N*≥3)确定定量限(limit of quantitation, LOD), 见表 4。

3.4 基质效应

基质效应是由目标化合物在离子化过程中引起的信 号增强或者抑制主要与色谱峰信号强弱和噪音高低相关, 净化过程中很难达到彻底消除,且同一基质的不同样品间 基质效应也有所不同,其常对分析物的分析过程有显著干 扰,并影响分析结果的准确性。由于本实验样品富含油脂, 为了消除测定液中存在的基质效应,本方法采取分子印迹 柱作净化样品,实验采用试剂配标和空白样品测定液配标, 分别配制 5、10、20 μg/L 的目标化合物标准溶液,通过二 者的响应值来比较确定基质效应,由表 5 可见,不同浓度 的平均基质效应-4.5%到-19.3%,平均相对标准偏差(n=5) 为 4.2%到 10.3%,因此本方法需要通过基质配标,以有效 消除基质效应的影响,实现准确定量。

3.5 回收率与精密度

称取阴性烤肉基质样本(n=10), 添加 3 水平 5、10 和 20 μg/kg 的多环芳烃标准溶液,结果见表 6,14 种多环芳烃 平均回收率在 76.42%~106.8%之间, RSD(n=10)范围为 0.8%~7.8%, 能够满足 14 种多环芳烃检测的需要。

3.6 烤肉实际样品检测

从本地各大型烤肉店购买烤肉样本共 50 批, 按本文 建立的分子印迹技术净化提取, 气相色谱-质谱联用测定 14种多环芳烃的含量, 如表 7, 结果表明在本文建立的方 法下可检出不同浓度的 PAHs, 有萘、苊、芴、菲、蒽、 荧蒽、芘为主的较低分子量的物质, 也有检出苯并(a)芘等 高致癌物, 50 批烤肉中苯并(a)芘的含量为 1.94~7.84, 高 于我国烤肉制品苯并(a)芘的限量^[18]为 5 μg/kg, 说明烤肉 制品苯并(a)芘的污染不容小觑, 急需建立快速有效的检 测方法。14 种多环芳烃的检出率为轻质 PAH(含 2~4 个环) 含量在 33.43 ~ 441.18 μg/kg 之间, 重质 PAH(≥5 环), 包 括含量在 1.94~27.69 μg/kg 之间, PAH 总量在 35.37~ 468.87 μg/kg 之间。

Table 4	Linear regression equations, co	orrelation coefficients, li	mits of detection and	d limits of quantitation of	of 14 kinds of PAHs
序号	化合物	线性方程	相关系数	LOD/(µg/kg)	LOQ /(µg/kg)
1	萘(NAP)	<i>Y</i> =137592 <i>X</i>	0.9987	0.52	1.10
2	苊烯(ANY)	<i>Y</i> =23343.3 <i>X</i>	0.9992	0.42	0.94
3	苊(ANA)	<i>Y</i> =544932 <i>X</i>	0.9987	0.38	0.78
4	芴(FLU)	<i>Y</i> =173537 <i>X</i>	0.9973	0.43	0.94
5	菲(PHE)	<i>Y</i> =231534 <i>X</i>	0.9967	0.46	0.76
6	蔥(ANT)	<i>Y</i> =352436 <i>X</i>	0.9958	0.50	0.93
7	荧蒽(FLT)	<i>Y</i> =32483.4 <i>X</i>	0.9989	0.41	1.21
8	芘(PYR)	<i>Y</i> =635849 <i>X</i>	0.9958	0.44	1.00
9	苯并(a)蒽(BaA)	<i>Y</i> =638291 <i>X</i>	0.9961	0.35	0.91
10	䓛(CHR)	<i>Y</i> =183947 <i>X</i>	0.9973	0.25	0.76
11	苯并(b)荧蒽(BbFA)	<i>Y</i> =201867 <i>X</i>	0.9971	0.28	0.87
12	苯并(k)荧蒽(BkFA)	<i>Y</i> =83693.4 <i>X</i>	0.9962	0.46	1.02
13	苯并[a]芘(BaP)	<i>Y</i> =377890 <i>X</i>	0.9969	0.49	1.18
14	二苯并(h)蒽(DhA)	<i>Y</i> =28492.3 <i>X</i>	0.9978	0.38	0.87

表 4 14 种 PAHs 的线性回归方程、相关系数、检测限及定量限

表 5 多环芳烃的基质效应(n=5) Table 5 Matrix effects of PAHs (n=5)

化入地	添加 5 µg/kg		添加 10	µg/kg	添加 20 µg/kg	
化百物	基质效应/%	RSD/%	基质效应/%	RSD/%	基质效应/%	RSD/%
萘(NAP)	-10.1	7.3	-4.5	5.2	-7.6	6.7
苊烯(ANY)	-11.2	4.2	-7.8	4.6	-10.6	5.7
苊(ANA)	-11.3	5.2	-8.1	5.3	-11.3	6.7
芴(FLU)	-14.9	5.9	-15.2	4.6	-16.2	6.1
菲(PHE)	-12.6	7.3	-13.2	5.8	-16.1	8.1
蒽(ANT)	-14.7	8.2	-10.3	6.0	14.3	7.2
荧蒽(FLT)	-13.7	9.3	-13.8	7.4	16.3	7.5
芘(PYR)	-8.3	7.6	-10.3	8.1	11.3	8.1
苯并(a)蒽(BaA)	-8.5	8.3	-11.1	7.3	10.6	8.6
䓛(CHR)	-9.6	9.1	-9.8	7.2	18.1	8.3
苯并(b)荧蒽(BbFA)	-17.3	10.3	-18.4	6.1	19.3	7.3
苯并(k)荧蒽(BkFA)	-13.3	7.3	-15.2	5.3	17.3	8.1
苯并[a]芘(BaP)	-10.2	7.3	-9.8	6.8	16.2	7.8
二苯并(h)蒽(DhA)	-11.0	8.1	-10.1	6.8	13.2	7.9

Table 6	Recoveries and re	lative standard	deviations (RSDs)	of 14 kinds of PA	AHS (<i>n</i> =10)	
化人地加	添加 5 µg/kg		添加 10	添加 10 µg/kg) µg/kg
化合物	回收率/%	RSD/%	回收率%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
萘(NAP)	95.31	3.1	106.8	1.3	93.15	0.9
苊烯(ANY)	89.43	5.3	96.14	2.1	92.54	0.8
苊(ANA)	90.42	7.8	96.13	1.4	95.43	1.9
芴(FLU)	90.03	4.1	92.55	3.9	93.54	1.8
菲(PHE)	88.21	5.3	98.25	1.9	95.46	2.1
蒽(ANT)	89.21	4.8	98.11	2.5	92.51	2.3
荧蒽(FLT)	76.42	3.1	89.26	2.1	81.18	1.9
芘(PYR)	81.94	4.2	90.13	2.7	89.36	2.2
苯并(a)蒽(BaA)	88.96	5.1	88.58	2.7	95.44	2.8
䓛(CHR)	89.83	4.2	98.13	1.2	91.15	2.1
苯并(b)荧蒽(BbFA)	80.23	5.3	89.96	3.1	83.34	2.0
苯并(k)荧蒽(BkFA)	85.87	3.9	91.35	2.5	83.26	2.4
苯并[a]芘(BaP)	85.13	3.8	95.18	1.8	93.01	1.5
二苯并(h)蒽(DhA)	79.16	4.5	89.42	2.4	82.15	2.6

表 6 14 种多环芳烃的回收率与相对标准偏差(n=10) Table 6 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) of 14 kinds of PAHs (n=10)

表 7 实际样品多环芳烃检测结果 Table7 Detection results of PAHs in real samples

化合物	检山∞0/	烤肉中 PAHs 含量/(µg/kg)				
化百初	型山平70	最小值	最大值	平均值		
萘(NAP)	78.11	ND	95.25	56.54		
苊烯(ANY)	100	9.85	63.21	32.51		
苊(ANA)	100	2.35	42.3	9.63		
芴(FLU)	100	4.35	101.2	10.51		
菲(PHE)	100	7.84	53.12	17.35		
蒽(ANT)	59.32	ND	15.36	5.21		
荧蒽(FLT)	100	2.35	35.15	13.25		
芘(PYR)	100	2.38	13.22	8.65		
苯并(a)蒽(BaA)	100	2.00	9.15	3.55		
䓛(CHR)	100	2.31	13.22	4.86		
苯并(b)荧蒽(BbFA)	87.35	ND	8.22	3.22		
苯并(k)荧蒽(BkFA)	76.19	ND	4.32	1.89		
苯并[a]芘(BaP)	100	1.94	7.84	3.28		
二苯并(h)蒽(DhA)	21	ND	7.31	2.35		
轻质 PAHs	-	33.43	441.18	162.06		
重质 PAHs	-	1.94	27.69	10.74		
PAHs 总量	-	35.37	468.87	172.8		

注:ND 表示测定结果小于定量限, 未作计算。

4 结 论

本研究比较了 5 种净化技术在烤肉中净化效果,结果 表明:重复性试验中分子印迹柱 > GPC > HLB 萃取柱 > 中 性氧化铝柱 > QuEChERS 法;回收率试验中分子印迹柱和 GPC 凝胶色谱技术均得到稳定显著的回收率,考虑净化效 果、实验成本等综合因素,我们选择分子印迹技术对烤肉 中的多环芳烃进行净化提取,建立了气相色谱-质谱联用 检测烤肉中 14 种 PAH 的新方法。方法具有灵敏度高,定 性、定量可靠等特点,可满足对烤肉中 14 种 PAH 的监测 的需要。通过对市售烤肉样品的检测表明,依据我国相关 限量标准,市售烤肉 PAH 污染还需加强监管。多环芳烃的 污染普遍存在与烤肉制品,这可能与木炭熏烤有关,也可 能是烤肉腌制用油有关,具体原因我们尚不明确,有待进 一步研究。

参考文献

- 万红丽. 烧烤肉制品中 3, 4-苯并(a)花的分析检测与残留变化规律的研究[D]. 南京:南京农业大学, 2007.
 Wan HL. Analysis and determination of 3, 4-benzo (a) pyrene in barbecued meat products and study of residue change rule [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2007.
- [2] 肖莎,刘秋芳,徐韬钧,等. ERCC2/XPD 基因缺失对苯并[a]芘所致 DNA 损伤修复的影响[J]. 癌变·畸变·突变, 2012, 6: 405-409.
 Xiao S, Liu QF, Xu TJ, et al. Effect of deficient ERCC2/XPD gene on the repair of DNA damage induced by benzo[a]pyrene [J]. Cancer Distort

Mutat, 2012, 6: 405-409.

- [3] Alexander H, Margarete P, Fredi S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phenolic substances in meat products smokedwith different types of wood and smoking spices [J]. Food Chem, 2013, 139(4): 995–962.
- [4] Estefanía L, Manuel R, Mario D. Spanish smoked meat products: Benzo(a)pyrene (BaP) contamination and moisture [J]. J Food Composit Anal, 2014, 37(1): 87–89.
- [5] Juhasz AL, Naidu R. Bioremediation of high molecular weightpolycyclic aromatic hydrocarbons: A review of the microbial deg-radation ofbenzo [a] pyrene [J]. Int Biodeterior Biodegrad, 2000, 45(1): 57–88.
- [6] 王浩,刘艳琴,杨红梅,等.高效液相色谱法测定粮食中苯并花残留的 研究[J]. 粮油食品科技,2007,15(1):53-54.
 Wang H, Liu YQ, Yang HM, *et al.* A study on HPLC analysis of benzo(a)pyrene in grain [J]. Sci Technol Cere Oils Foods, 2007, 15(1): 53-54.
- [7] Kira S, Katsuse T, Nogami Y, *et al.* Measurement of benzo(a)py-rene in sea water and in mussels in the Seto inland sea, Japan [J]. Bull Environ Contamin Toxicol, 2000, 65(5): 631–637.
- [8] 续颖,刘雪莹,伍蓥,等.固相萃取-液相色谱法测定食用植物油中苯并(α)芘含量[J]. 安徽农学通报, 2017, 23(6): 163–164.
 Xu Y, Liu XY, Wu Y, *et al.* Determination of benzopyrene in edible vegetable oil by solid phase extraction and liquid chromatography [J]. Anhui Agric Sci Bull, 2017, 23(6): 163–164.
- [9] 袁先友,张敏.现代仪器分析与食品质量安全检测[M].成都:西南交 通大学出版社,2007.

Yuan XY, Zhang M. Modern instrument analysis and food quality and safety inspection [M]. Chengdu: Southwest Jiaotong University Press, 2007.

- [10] Purcaro G, Moret S, Conte LS. Rapid validated methodfor the analysis of benzo (a) pyrene in vegetable oils byusing solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2007, 1176(1): 231–235.
- [11] Caro E, Arce RM, Borrull F, *et al.* Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of compounds from environmental and biological samples [J]. Trac Trends Anal Chem, 2006, 25(2): 143–154.
- [12] Puoci F, Curcio M, Cirillo G, *et al.* Molecularly imprinted solid-phase extraction for cholesterol determination in cheese products [J]. Food Chem, 2008, 106(2): 836–842.
- [13] 朱晓玲,刘杰,范志勇,等.凝胶渗透色谱-高效液相色谱法同时测定 食用油中 BaP、BHA、BHT、TBHQ、DBP、DEHP[J].食品科学,2013,

34(24): 258-262.

Zhu XL, Liu J, Fan ZY, *et al.* Determination of BaP, BHA, BHT, TBHQ, DBP and DEHP in edible oil by gel permeation chromatography and high performance liquid chromatography [J]. Food Sci, 2013, 34(24): 258–262.

- [14] 傅英文,花锦,王静慧,等. 凝胶色谱净化-超高效液相色谱法测定食用油中苯并芘残留[J]. 农产品加工学刊,2013,(10): 63-65.
 Fu YW, Hua J, Wang JH, *et al.* Determination of Benzo(a) pyrene residue in cooking oil by gel permeation chromatography cleanup and ultra performance liquid chromatography [J]. Acad Period Farm Prod Process, 2013, (10): 63-65.
- [15] Fromberg A, Hojgard A, Duedahl-Olesen L. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils combining gel permeation chromatography with solid-phase extraction clean-up [J]. Food Add Contam, 2007, 24(7): 758–767.
- [16] 王珍. 食用油中苯并(α)花检测的前处理及其 GC/MS 分析[D]. 南宁: 广西大学, 2013.

Wang Z. Pretreatment and GC/MS analysis of benzopyrene in edible oil [D]. Nanning: Guangxi University, 2013.

[17] 苏慧. 食用油中苯并芘前处理方法的建立及其高效液相色谱分析[D]. 南京:南京农业大学, 2015.

Su H. Establishment of pretreatment method for benzopyrene in edible oil and its HPLC analysis [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2015.

[18] GB 2762-2012 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].

GB 2762-2012 National food safety standard-Contamination limits in food [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



刘笑笑,硕士,工程师,主要研究方向 为食用农产品营养与安全检测技术的研究。 E-mail: 371676144@qq.com



吴福祥, 主任药师, 主要研究方向为营 养与安全检验研究。 E-mail: 635504150@gq.com