

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2022.06.017

彭星星, 高海军, 尹成华, 等. GPC 结合 GC-MS/MS 法快速测定植物油中多环芳烃[J]. 粮油食品科技, 2022, 30(6): 138-146.

PENG X X, GAO H J, YIN C H, et al. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oil by GPC and GC-MS/MS[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2022, 30(6): 138-146.

GPC 结合 GC-MS/MS 法快速测定 植物油中多环芳烃

彭星星, 高海军✉, 尹成华, 刘莹, 戴冠革, 赵胜男, 曹晶晶

(河南省粮油饲料产品质量监督检验中心, 河南 郑州 450004)

摘要:建立了凝胶渗透色谱(GPC)前处理技术结合气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)检测植物油中16种多环芳烃含量的方法。结果表明:(1)添加16种多环芳烃的大豆油样品上GPC净化时其流出液采取分段收集的方法进行测定,0~19 min的流出液为油脂类杂质,19~28 min的流出液为前十种小分子量多环芳烃,28~36 min的流出液为后六种大分子量多环芳烃,说明凝胶渗透色谱并不是严格按照分子量大先出峰分子量小后出峰的顺序,在分离多种化合物时应该采用分段收集分段测定的方法才能保证结果的准确性;(2)与GB/T 23213—2008中前处理方法相比,通过将样品量从4 g减少到1 g,使用环己烷乙酸乙酯(1+1)溶解后直接上GPC净化的方法,减少了提取过程,缩短了实验时间,节约了提取试剂,避免了提取过程中可能造成的含量损失;(3)植物油中16种多环芳烃在GC-MS/MS上色谱峰响应值与其质量浓度(10~200 ng/mL)之间线性关系良好,相关系数超过0.99,检出限范围是0.02~0.50 μg/kg,定量限范围是0.08~1.67 μg/kg;(4)在16种多环芳烃标液添加水平为20 μL、40 μL、80 μL时16种多环芳烃平均回收率分别在85.30%~103.86%、91.08%~106.71%、88.01%~105.87%范围内,RSD分别0.69%~2.93%、0.64%~2.74%、0.75%~2.81%。该方法的精确度和灵敏度均能满足植物油中16种多环芳烃的测定。

关键词: GPC; GC-MS/MS; 植物油; 多环芳烃**中图分类号:** TS227 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7561(2022)06-0138-09

Determination of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Vegetable Oil by GPC and GC-MS/MS

PENG Xing-xing, GAO Hai-jun✉, YIN Cheng-hua, LIU Ying,
DAI Guan-ping, ZHAO Sheng-nan, CAO Jing-jing(Quality Supervision and Inspection Center of Grain, Oil and Feed Product
in Henan Province, Zhengzhou, Henan 450004, China)

Abstract: A method for the determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oil by gel permeation chromatography purification coupled with GC-MS/MS was developed. The results were shown

收稿日期: 2022-06-23

基金项目: 第三批全国粮食行业技能拔尖人才工作室项目

Supported by: The Third Batch of Top Skilled Talent Studio Projects of National Grain Industry

作者简介: 彭星星, 女, 1989年出生, 硕士, 工程师, 研究方向为粮油食品检验。E-mail: 568464200@qq.com.

通讯作者: 高海军, 男, 1980年出生, 硕士, 高级工程师, 研究方向为粮油食品检验。E-mail: 386610873@qq.com.

below: (1) During GPC purification of soybean oil sample added with 16 PAHs, the distillates of 0~19 minutes were oil impurities. The distillates of 19~28 minutes and 28~36 minutes were collected in sections and then measured by GC-MS/MS. The results showed that the distillates from 19 to 28 minutes were PAHs of the first ten low molecular weight and the distillates from 28 to 36 minutes were PAHs of the last six high molecular weight. So, GPC was not strictly in the order of high molecular weight first peak and low molecular weight second peak. Therefore, in order to ensure the accuracy of the results, the method of segmenting collection and segmenting determination should be adopted when separating various compounds by GPC. (2) Compared with pretreatment method in GB/T 23213—2008, this method reduced the amount of vegetable oil sample weighed from 4.0 g to 1.0 g. The target analytes in samples were purified using GPC to eliminate most of the coextracts. The extraction process was simplified so that the possible content loss in the extraction process was avoided. The experiment time was shortened and the extraction reagent was saved. (3) The calibration curves of the 16 PAHs showed good linearity in the range of 10~200 ng/mL with the correlation coefficients(R^2) greater than 0.99. The LOD ranged from 0.02 to 0.50 μ g/kg and LOQ ranged from 0.08 to 1.67 μ g/kg for 16 PAHs. (4) At the spiked level of 20 μ L, 40 μ L and 80 μ L the average recoveries were 85.30%~103.86%, 91.08%~106.71% and 88.01%~105.87% respectively, and relative standard deviations(RSDs) were 0.69%~2.93%, 0.64%~2.74% and 0.75%~2.81% respectively. The method met the requirements of 16 PAHs analysis.

Key words: GPC; GC-MS/MS; vegetable oil; polycyclic aromatic hydrocarbons

多环芳烃 (PAHs) 具有较高的毒理特性, 能产生致畸性和致突变性, 且能够导致人体多器官产生肿瘤及癌变, 严重威胁到人类的健康^[1-4]。多环芳烃极易溶于脂类物质, 性状稳定、不易分解, 这种特性使得植物油等样品更容易被其附着污染, 植物油作为千家万户的烹调用油, 其重要性毋庸置疑, 因此, 有效的监控植物油中多环芳烃的含量对保障人体健康具有重要意义。

目前国内外有多种方法可以对多环芳烃的含量进行测定: 如高效液相色谱法^[5-7]、气相色谱质谱联用法^[9-16]、液相色谱-串联质谱法^[17]等。Ballesteros 等^[18]对橄榄油原油和精炼橄榄油用乙腈-正己烷混合溶液提取, 以二氯甲烷为流动相进行 GPC 净化后用 GC-MS/MS 分析测定; 胡国绅^[19]比较了 QuEChERS 和凝胶渗透色谱 2 种前处理技术对食用植物油中 16 种多环芳烃残留量的测定。这些文献均使用有机试剂作为提取剂对样品中多环芳烃进行提取, 然后采用 GPC 净化后上机测定, 前处理过程较为繁琐, 且会造成目标物的损失, 因此亟需一种简单、快速、方便的方法对植物油中多环芳烃进行测定。

本实验在 GB/T 23213—2008《植物油中多环

芳烃的测定 气相色谱-质谱法》^[20]的方法基础上, 通过减少样品称样量后选择凝胶渗透色谱直接进行净化的方法, 除去了繁琐的提取过程, 节省了前处理的时间, 节约了提取试剂, 同时能够防止目标物在提取过程中产生的含量损失, 并利用气相色谱质谱联用仪的选择离子监测模式 (SIM) 进行测定, 采用添加同位素到样品中作为分析质量控制和定量测定的手段, 保证了结果的准确性。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

本实验方法中的植物油, 包括花生油、大豆油、菜籽油, 密封冷藏待测: 郑州市大润发超市 (陇海路店)。

1.2 仪器与试剂

SCION TQ/456GC 型气相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪: 德国布鲁克公司; GVS/U082812 型全自动凝胶净化系统: 北京莱伯泰科仪器有限公司; BS2000S 型, 感量为 0.01 g, 百分之一电子分析天平、Quintix224-1CN 型, 感量为 0.000 1 g, 万分之一电子分析天平: 赛多利斯仪器 (北京) 有限公司; MTN-2800 型水浴氮吹仪: 上海旌派

仪器有限公司。

萘 (纯度 99.4%): 北京曼哈格生物科技有限公司; 蒽 (纯度 99.2%)、芴 (纯度 99.2%)、菲 (纯度 99.6%)、荧蒹 (纯度 99.2%)、屈 (纯度 99.9%)、苯并 (b) 荧蒹 (纯度 99.9%): 坛墨质检科技股份有限公司; 芘 (纯度 99.8%)、蒽 (纯度 99.4%)、芘 (纯度 97.5%)、苯并 (a) 蒽 (纯度 99.1%)、苯并 (k) 荧蒹 (纯度 99.2%)、苯并 (a) 芘 (纯度 99.9%)、二苯并 (a,h) 蒽 (纯度 99.3%)、苯并 (g,h,i) 芘 (纯度 98.9%)、氘代-菲-D10 (纯度 98.5%): 广州佳途科技股份有限公司; 茚并 (1,2,3-cd) 芘 (纯度 99.4%)、氘代-蒽-D10 (纯度 98.9%): DR.Ehrenstorfer 公司; 氘代-苯并 (a) 芘-D12 (纯度 99.4%): 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

环己烷、乙酸乙酯: 色谱纯, 北京迈瑞达科技有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液制备

16 种 PAHs 混标的配制方法: 用万分之一天平准确称取适量的 16 种多环芳烃标准物质分别置于 100 mL 容量瓶中, 然后加入体积比为 1:1 的乙酸乙酯环己烷混合溶液, 将其定容至刻度线, 放置于-20 °C 冰箱中储存, 具体浓度值如表 2 所示。

3 种 PAHs 内标的配制方法: 用万分之一天平准确称取适量 3 种多环芳烃内标物质分别置于 100 mL 容量瓶中, 然后加入体积比为 1:1 的乙酸乙酯环己烷混合溶液, 将其定容至刻度线, 放置于-20 °C 冰箱中储存, 具体浓度值如表 1 所示。

标准工作溶液: 用移液枪分别移取不同体积的 16 种多环芳烃混合标准溶液均加入 40 μL 内标溶液, 然后用乙酸乙酯环己烷 (1+1) 混合溶液进行逐级稀释制得 200 μL 系列混合标准工作液, 涡旋混匀, 待测。

1.3.2 样品前处理方法

称取植物油样品 1.00 g, 将其放置于 10 mL 比色管中, 加入多环芳烃内标混合溶液 80 μL, 然后加入体积比为 1:1 的乙酸乙酯环己烷混合

溶液, 将其定容至刻度线, 使用涡旋振荡器对其进行涡旋后溶解, 将涡旋混匀后的样品混合溶液过 0.45 μm 有机相滤膜转入 GPC 进样管中待上机净化。

凝胶渗透净化系统选择乙酸乙酯环己烷 (1+1) 混合溶液作为流动相, 将仪器流动相的流速参数设置为 4.0 mL/min, 将紫外检测波长参数设置为 254 nm, 进样量设置为 5 mL, 在净化过程中收集 19~36 min 流出液, 将收集的流出液放置于 40 °C 水浴氮吹仪中吹至近干, 然后用 0.2 mL 体积比为 1:1 的乙酸乙酯环己烷混合溶液涡旋溶解残留物, 并转移至加入 200 μL 内插管的进样瓶中, 待上机测定。

1.3.3 色谱仪条件

进样口温度设为 300 °C; 色谱柱选择 DB-5 MS 毛细管型 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 升温程序如下所示:

80 °C (2 min) $\xrightarrow{50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 180 °C (1 min) $\xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$
280 °C (6 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 290 °C (5 min)

1.3.4 质谱仪条件

质谱仪参数设置如表 1 所示。

表 1 质谱仪参数设置

Table 1 The parameter settings of mass spectrometer

参数	设置要求	参数	设置要求
载气	高纯氦气 (纯度为 99.999%)	碰撞气	高纯氦气 (纯度为 99.999%)
离子源	EI 源	扫描方式	多反应监测 (MRM)
离子源温度	300 °C	电子能量	70 eV
接口温度	280 °C	溶剂延迟	4 min

1.4 数据分析

应用 WPS office (11.1.010463) 软件对实验中数据进行公式拟合和图表绘制。

2 结果与分析

2.1 质谱条件优化

质谱参数采取正离子模式, 对 16 种多环芳烃目标物和 3 种内标物在 m/z 50~500 的范围内采用 Scan (全扫描模式) 进样, 得到 TIC 图, 再使用

质谱软件中 Library Search Spectrum A 对化合物进行检索定性, 得到每种化合物的保留时间, 采用选择离子监测 (select ion monitor, SIM) 模式进

样。16种多环芳烃及3种同位素内标的特征离子与保留时间如表2所示, 16种目标物和3种内标物的SIM色谱图如图1所示。

表2 16种多环芳烃及3种同位素内标的特征离子与保留时间

Table 2 Retention times, target ions and CAS for 16 kinds of PAHs and 3 kinds of isotopic internal standard

序号	多环芳烃名称	配制浓度/(ng/mL)	CAS号	保留时间/min	分子式	分子量	选择离子/(m/z)
1	萘	627	91-20-3	4.598	C ₁₀ H ₈	128	128,129,127,102
2	苊烯	228	208-96-8	6.044	C ₁₂ H ₈	152	152,153,151,150
3	苊	551	83-32-9	6.227	C ₁₂ H ₁₀	154	153,152,151,150
4	芴	380	86-73-7	6.825	C ₁₃ H ₁₀	166	166,165,167,139
内标1	D10-菲	113	1517-22-2	7.971	C ₁₄ D ₁₀	188	188,184,189,160
5	菲	250	85-01-8	8.001	C ₁₄ H ₁₀	178	178,179,176,152
内标2	D10-蒽	176	1719-06-8	8.041	C ₁₄ D ₁₀	188	188,184,189,160
6	蒽	628	120-12-7	8.066	C ₁₄ H ₁₀	178	178,176,179,152
7	荧蒽	332	206-44-0	9.507	C ₁₆ H ₁₀	202	202,203,200,101
8	芘	263	129-00-0	9.793	C ₁₆ H ₁₀	202	202,203,200,101
9	苯并(a)蒽	212	56-55-3	11.603	C ₁₈ H ₁₂	228	228,226,229,227
10	屈	247	218-01-9	11.675	C ₁₈ H ₁₂	228	228,226,229,227
11	苯并(b)荧蒽	380	205-99-2	14.295	C ₂₀ H ₁₂	252	253,252,250,126
12	苯并(k)荧蒽	247	207-08-9	14.379	C ₂₀ H ₁₂	252	253,252,250,126
内标3	D12-苯并(a)芘	90	63466-71-7	15.318	C ₂₀ D ₁₂	264	264,260,132,265
14	苯并(a)芘	380	50-32-8	15.405	C ₂₀ H ₁₂	252	252,253,250,126
15	茚并(1,2,3-cd)芘	222	193-43-1	19.844	C ₂₂ H ₁₂	276	276,277,138,274
16	二苯并(a,h)蒽	253	53-70-3	20.027	C ₂₂ H ₁₄	278	278,276,139,279
17	苯并(g,h,i)芘	272	191-24-2	21.056	C ₂₂ H ₁₂	276	276,277,274,138

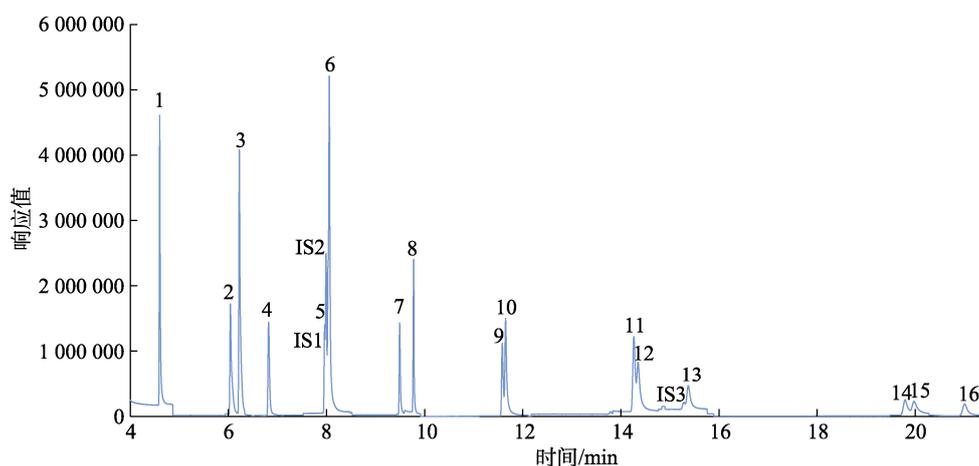


图1 16种多环芳烃及3种同位素内标的总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatogram of 16 kinds of PAHs and 3 kinds of isotopic internal standard

注: 1. 萘, 2. 苊烯, 3. 苊, 4. 芴, 5. 菲, 6. 蒽, 7. 荧蒽, 8. 芘, 9. 苯并(a)蒽, 10. 屈, 11. 苯并(b)荧蒽, 12. 苯并(k)荧蒽, 13. 苯并(a)芘, 14. 茚并(1,2,3-cd)芘, 15. 二苯并(a,h)蒽, 16. 苯并(g,h,i)芘; 内标1: D10-菲, 内标2: D10-蒽, 内标3: D12-苯并(a)芘。

Note: 1. Naphthalene, 2. Acenaphthylene, 3. Acenaphthene, 4. Fluorene, 5. Phenanthrene, 6. Anthracene, 7. Fluoranthene, 8. Pyrene, 9. Benzo(a)anthracene, 10. Chrysene, 11. Benzo(b)fluoranthene, 12. Benzo(k)fluoranthene, 13. Benzo(a)pyrene, 14. Indeno(1,2,3-cd)pyrene, 15. Dibenzo(a,h)anthracene, 16. Benzo(g,h,i)perylene. Internal standard 1. D10-phenanthrene, Internal standard 2. D10-anthracene, Internal standard 3. D12-benzo(a)pyrene.

从图 1 可以看出, 在优化后的仪器条件下, 16 种多环芳烃及 3 种同位素内标混合标准溶液峰型较好, 各化合物均完全分离。实验选择气相质谱仪的 SIM 模式进行测定, 可以满足样品中多环芳烃的测定要求。

2.2 凝胶渗透色谱条件的优化

凝胶渗透色谱法 (GPC) 又叫做排阻色谱法, 可以用来去除植物油油脂等大分子杂质, 从而分离出目标化合物。其分离原理是当不同分子量的多种分子同时进入色谱柱后, 大分子量的分子不

会进入多孔凝胶颗粒的内部, 仅通过颗粒间隙, 因此会率先从色谱柱中流出; 分子量小的分子会通过颗粒内部, 因此会较晚流出色谱柱。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。本实验以大豆油为例对多环芳烃凝胶渗透色谱条件进行优化, 空白大豆油及添加多环芳烃目标物的大豆油 GPC 净化淋洗曲线如图 2 和图 3 所示。

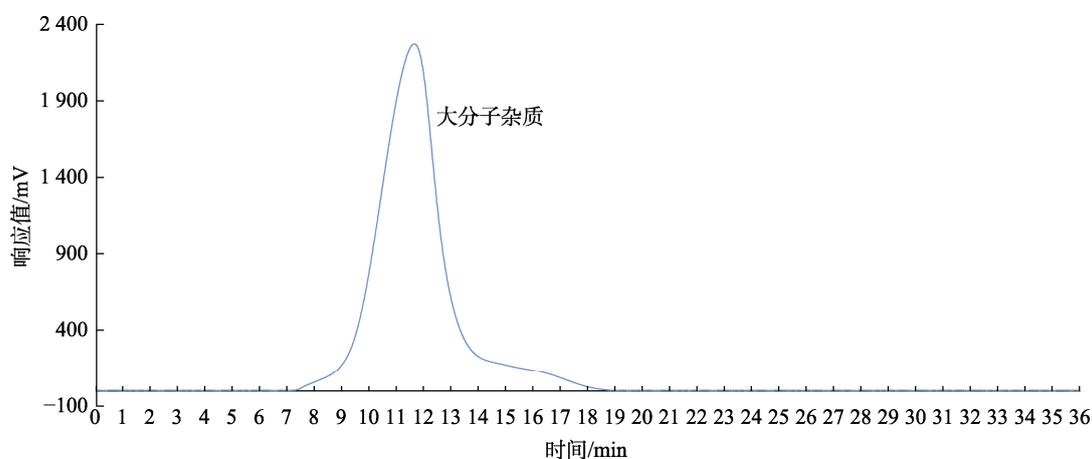


图 2 空白大豆油 GPC 净化淋洗曲线
Fig.2 GPC chromatograms of soybean oil

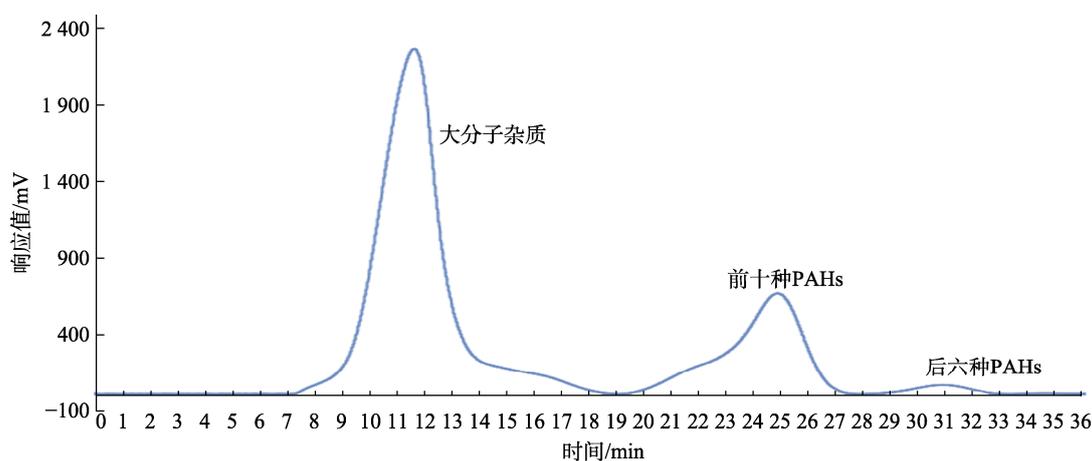


图 3 添加多环芳烃目标物的大豆油 GPC 净化淋洗曲线
Fig.3 GPC chromatograms of vegetable oil with PAHs compounds

由图 2 和图 3 比较可知 0~19 min 的流出液为油脂类杂质, 收集 19~36 min 的流出液进行氮吹浓缩后上机测定, 结果表明该时间段流出液即为 16 种多环芳烃目标物和 3 种内标物质, 由此可见油脂类物质基体和被测物 PAHs 能够很好地分离,

且收集 19~36 min 的流出液可以保证多环芳烃能够达到较好的回收率。

观察图 3 中 19~36 min GPC 净化淋洗曲线可知, 多环芳烃目标组分出峰时间可分为两段, 因此可先设置分段收集, 分别收集 19~28 min 的流

出液和 28~36 min 的流出液进行氮吹浓缩后上机测定, 结果表明 19~28 min 的流出液为前十种多环芳烃, 28~36 min 的流出液为后六种多环芳烃, 前十种多环芳烃分子量范围是 128~228, 后六种多环芳烃分子量范围是 252~276, 这说明分子量较大的后六种多环芳烃出峰时间晚于分子量较小的前十种多环芳烃, 这可能是由于后六种多环芳烃的空间结构小于前十种多环芳烃的缘故, 因此后六种多环芳烃较晚流出。该结论表明凝胶渗透色谱并不是严格按照分子量大小出峰顺序, 在分离多种化合物时应该采用分段收集分段测定的方法才能保证结果的准确性。

2.3 多环芳烃标准曲线方程

16 种多环芳烃混标用环己烷乙酸乙酯 (1+1) 溶液配制成 10~200 ng/mL 的梯度标液上机进行

测定。测定结果采用内标法进行定量分析, 其中萘、蒽、芘、菲以 D10-菲为内标进行计算, 蒽、荧蒽、芘、苯并 (a) 蒽、屈以 D10-蒽为内标进行计算, 苯并 (b) 荧蒽、苯并 (k) 荧蒽、苯并 (a) 芘、茚并 (1,2,3-cd) 芘、二苯并 (a,h) 蒽、苯并 (g,h,i) 芘以 D12-苯并 (a) 芘为内标进行计算, 以各多环芳烃化合物与内标物质量浓度比 (X) 为横坐标, 化合物与内标物峰面积比 (Y) 为纵坐标, 使用质谱软件形成标准曲线, 得到各多环芳烃的回归方程。参照朱海花等^[21]的方法, 取 16 种多环芳烃 80 μL 加标水平的样品进行分析, 测定信噪比, 分别以每种多环芳烃 3 倍、10 倍信噪比 (S/N) 计算检出限和定量限, 结果见表 3。由表 3 可知, 16 种多环芳烃的回归曲线方程的相关系数均大于 0.990, 检出限在 0.02~0.50 μg/kg 范围内, 定量限在 0.08~1.67 μg/kg 范围内。

表 3 16 种多环芳烃的校准曲线、相关系数、检出限、定量限、回收率及相对标准偏差
 Table 3 Calibration curve, R^2 , limits of detection, limits of quantitation, recoveries and relative standard deviations of 16 kinds of PAHs

多环芳烃名称	校准曲线	相关系数(R^2)	信噪比 (S/N)	检出限 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标 20 μL ($n=6$)		加标 40 μL ($n=6$)		加标 80 μL ($n=6$)	
						平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
萘	$y=0.7965x+0.0479$	0.9994	3441	0.04	0.15	98.49±2.13	2.16	103.33±0.66	0.64	102.41±2.03	1.98
蒽	$y=1.4006x+0.0520$	0.9998	1118	0.05	0.16	95.27±0.66	0.69	94.67±2.35	2.48	98.58±1.99	2.02
芘	$y=1.2098x+0.0826$	0.9999	2840	0.05	0.16	103.86±2.74	2.64	96.28±1.04	1.08	104.55±2.94	2.81
菲	$y=1.3497x+0.0480$	0.9998	910	0.10	0.33	85.3±1.88	2.20	91.08±0.98	1.08	88.01±1.56	1.77
蒽	$y=1.2258x+0.0102$	0.9999	975	0.06	0.21	93.99±2.63	2.80	97.66±1.40	1.43	93.4±0.70	0.75
荧蒽	$y=1.0988x-0.0770$	0.9956	2114	0.07	0.24	95.63±1.33	1.39	102.85±2.34	2.28	102.59±2.00	1.95
芘	$y=1.1189x-0.0274$	0.9955	859	0.09	0.31	96.56±1.69	1.75	101.77±2.00	1.97	102.88±2.67	2.60
苯并 (a) 蒽	$y=1.1884x-0.0120$	0.9939	1792	0.04	0.12	97.26±2.52	2.59	106.71±1.27	1.19	105.43±1.32	1.25
屈	$y=0.8989x-0.0150$	0.9931	701	0.07	0.24	94.31±1.05	1.11	95.38±2.02	2.12	98.01±2.41	2.46
苯并 (b) 荧蒽	$y=1.3054x-0.0261$	0.9920	1027	0.06	0.19	92.57±1.44	1.56	97.71±0.73	0.75	102.94±2.47	2.40
苯并 (k) 荧蒽	$y=1.5421x-0.1366$	0.9933	378	0.24	0.80	97.29±1.20	1.23	104.53±1.51	1.44	104.11±1.34	1.29
苯并 (a) 芘	$y=2.1676x-0.1505$	0.9934	227	0.26	0.87	103.72±2.85	2.75	105.41±2.44	2.31	105.77±2.20	2.08
茚并 (1,2,3-cd) 芘	$y=1.3241x-0.0796$	0.9935	182	0.50	1.67	103.32±1.57	1.52	103.37±2.24	2.17	105.87±1.52	1.44
二苯并 (a,h) 蒽	$y=0.7796x+0.0389$	0.9918	169	0.32	1.05	94.07±1.94	2.06	96.18±2.64	2.74	103.76±1.59	1.53
苯并 (g,h,i) 芘	$y=0.7167x+0.0058$	0.9948	174	0.35	1.16	86.83±1.36	1.57	92.37±1.29	1.40	97.81±2.28	2.33
苯并 (g,h,i) 芘	$y=1.2391x+0.0575$	0.9948	153	0.43	1.42	93.16±2.73	2.93	99.56±2.59	2.60	103.91±2.39	2.30

2.4 重复性和准确性

取同样空白的大豆油样品 1.00 g, 16 种多环芳烃标液添加水平分别为 20 μL、40 μL 和 80 μL

下做加标实验, 平行进样 6 次, 利用 6 次平行数据对平均回收率和 RSD 进行计算。如表 2 所示, 在添加水平为 20 μL 时, 16 种多环芳烃计算所得

的平均回收率在 85.30%~103.86%范围内, RSD 为 0.69%~2.93%; 添加水平为 40 μL 时, 16 种多环芳烃计算所得的平均回收率在 91.08%~106.71%范围内, RSD 为 0.64%~2.74%; 添加水平为 80 μL 时, 16 种多环芳烃计算所得的平均回收率在 88.01%~105.87%范围内, RSD 为 0.75%~2.81%。由此可见本实验方法的重复性和准确性能够满足实验中 16 种多环芳烃的分析测试要求。

2.5 实际样品分析

分别采用国标方法 GB/T 23213—2008 和本实验方法对购买的植物油样品包括花生油、大豆油、菜籽油进行测定, 测定结果如表 4 所示。

由表 4 中结果可知, 这两种不同前处理方法测定的 16 种多环芳烃结果较为接近, 但使用本实验方法简化了提取过程, 节约了提取试剂, 因此本方法更为简单、快速。

表 4 用国标方法和本方法测得花生油、大豆油及菜籽油中 16 种多环芳烃含量对比
Table 4 Comparison of 16 PAHs in peanut oil, soybean oil and rapeseed oil measured by national standard method and this method

μg/kg

序号	多环芳烃名称	大豆油		菜籽油		花生油	
		国标方法	本方法	国标方法	本方法	国标方法	本方法
1	萘	0.692	0.705	0.127	0.132	0.180	0.173
2	苊烯	0.570	0.561	0.692	0.686	0.444	0.439
3	苊	0.604	0.613	2.150	2.140	0.304	0.296
4	芴	0.317	0.325	0.614	0.602	0.355	0.368
5	菲	0.811	0.798	1.402	1.344	1.633	1.643
6	蒽	4.286	4.307	0.570	0.562	5.569	5.559
7	荧蒽	2.350	2.341	0.414	0.408	3.083	3.075
8	芘	4.428	4.443	6.955	6.937	2.047	2.059
9	苯并(a)蒽	2.155	2.169	4.586	4.575	4.006	3.992
10	屈	1.412	1.334	0.745	0.737	2.311	2.295
11	苯并(b)荧蒽	1.225	1.212	0.733	0.723	2.125	2.103
12	苯并(k)荧蒽	1.284	1.277	1.305	1.290	1.700	1.714
13	苯并(a)芘	1.900	1.868	0.856	0.852	3.425	3.445
14	茚并(1,2,3-cd)芘	2.605	2.562	4.833	4.817	2.199	2.211
15	二苯并(a,h)蒽	2.084	2.078	8.777	8.752	5.638	5.648
16	苯并(g,h,i)芘	8.622	8.595	1.082	1.074	4.178	4.189

3 结论

本实验建立了 GPC 结合气相色谱质谱联用法定量检测植物油中 16 种多环芳烃的方法。样品以流速 4.0 mL/min 乙酸乙酯环己烷混合溶液(1+1)作为流动相上 GPC 进行净化, 分段收集上 GC-MS/MS 测定后发现前十种小分子量多环芳烃先出峰, 后六种大分子量多环芳烃后出峰, 本实验结果与张茜^[22]等研究中多环芳烃 GPC 出峰顺序相吻合。该结论表明凝胶渗透色谱并不是严格按照分子量大先出峰分子量小后出峰的顺序, 在分离多种化合物时应该采用分段收集分段测定的方法才能保证结果的准确性, 与 GB/T 23213—

2008 中前处理方法相比, 本方法通过将样品称样量从 4 g 减少到 1 g, 采用环己烷乙酸乙酯(1+1)溶解后直接用 GPC 净化的方法, 除去了繁琐的提取过程, 节省了前处理的时间, 节约了提取试剂, 同时能够防止目标物在提取过程中产生的含量损失, 采用添加同位素到样品中作为分析质量控制和定量测定的手段, 结果表明植物油中 16 种多环芳烃在 GC-MS/MS 上色谱峰响应值与其质量浓度(10~200 ng/mL)之间线性关系良好, 16 种多环芳烃的相关系数均超过了 0.99, 回收率高, 重复性好。该方法适合批量前处理, 准确度、重复性和灵敏度均可以满足植物油中 16 种多环芳烃测定的技术要求。

参考文献:

- [1] PATRICIA P B, ANTONIA G F, JOSE L M V. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food and beverages. Analytical methods and trends[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(41): 6303-6326.
- [2] ALEXANDER J, BENFORD D, COCKBURN A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain[J]. *The EFSA Journal*, 2008, 724: 1-114.
- [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 X X, 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 J W, GAO L M, CHEN Y J, 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] OLSSON P, SADIKTSIS I, HOLMB C J, 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]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1360: 39-46.
- [6] BARRANCO A, ALONSO-SALCESRM, BAKKALIA, et al. Solid-phase clean-up in the liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 988: 33-40.
- [7] SAMUEL R G, LAURA A C, ANGELA S M, et al. Screening and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in seafoods using QuEChERS-based extraction and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. *Journal of AOAC International*, 2011, 94(5): 1601-1616.
- [8] PURCARO G, MORET S, CONTEL S. RapidSPE-HPLC determination of the 16 European priority polycyclic aromatic hydrocarbons in olive oils[J]. *Journal of Separation Science*, 2008, 31(22): 3936-3944.
- [9] HOSSAIN M A, SALEHUDDIN S M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible oils by gas chromatography coupled with mass spectroscopy[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, 5(3): 391-396.
- [10] ORECCHIO S, CIOTTI V P, CULOTTA L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coffee brew samples: Analytical method by GC-MS, profile, levels and sources[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2009, 47(4): 819-826.
- [11] 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 W J, WANG F, ZHU X J, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oil by GC-MS[J]. *Jiangsu Agric Sci*, 2014, 42(11): 339-341.
- [12] SURMA M, SADOWSKA-ROCIK A, CIEŚLIK 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.
- [13] VEYAND B, BROSSEAUD A, SARCHER L, et al. In-novative methods for determination of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons in food oil samples using gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry based on an isotope dilution approach[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1149(2): 333-344.
- [14] HAWTHORNE S B, GRABANSKI C B, MARTIN E, et al. Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix[J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 892(1): 421-433.
- [15] BRUNO V, ALINE B, LUDOVIC S, 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]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1149: 333-344.
- [16] 王建华, 郭翠, 庞国芳, 等. GPC 净化-同位素稀释内标定量 GC-MS 对植物油中多环芳烃的测定[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(3): 267-271.
WANG J H, GUO C, PANG G F, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in vegetable oil samples by gel permeation chromatography purification-gas chromatography-mass spectrometry based on an isotope dilution approach[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2009, 28(3): 267-271.
- [17] 石龙凯, 刘玉兰. 液相色谱-串联质谱法检测食用油脂中多环芳烃[J]. *中国粮油学报*, 2015, 30(12): 114-119.
SHI L K, LIU Y L. Simultaneous determination of PAHs in edible oils by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2015, 30(12): 114-119.
- [18] BALLESTEROS E, GARCIA SÁNCHEZ A, RAMOSMARTOS N. Simultaneous multi determination of residues of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in olive and olive-pomace oils by gas chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1170: 82-90.
- [19] 胡国绅, 余可垚, 沈伟健, 等. 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[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(4): 859-865.
HU G S, YU K Y, SHEN W J, et al. Comparative study on determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oil by 2 kinds of pretreatment methods/ gas

- chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(4): 859-865.
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 植物油中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法: GB/T 23213—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils GC-MS method: GB/T 23213—2008[S]. Bei Jing: China Standard Press, 2008.
- [21] 朱海花, 徐强, 冯瑛, 等. GC-MS/MS 同时测定杭白菊中 68 种农药残留[J]. 中国现代应用药学, 2018, 35(11): 1702-1708.
- ZHU M H, XU Q, FENG Y, et al. Simultaneous determination of 68 pesticide residues in chrysanthemum morifolium by GC-MS/MS[J]. Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy, 2018, 35: 1702-1708.
- [22] 张茜, 刘潇威, 罗铭, 等. 快速溶剂(ASE)提取、凝胶渗透色谱(GPC)联合固相萃取(SPE)净化, 高效液相色谱法测定土壤中的多环芳烃[J]. 环境化学, 2011, 30(4): 771-777.
- ZHANG Q, LIU X W, LUO M, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by ASE-GPC-SPE purification and HPLC detection[J]. Journal of Environmental Chemistry, 2011, 30(4): 771-777. 完

· 公益宣传 ·

欢迎订阅《粮食与食品工业》

- CNKI 中国期刊全文数据库收录期刊
- 万方数据中国数字化期刊群收录期刊
- 中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊
- 中文科技期刊数据库收录期刊

《粮食与食品工业》杂志是集粮油基础理论、实际应用于一体的综合科技期刊, 已成为米、面、油、食品、淀粉及深加工、仓储、检化验等行业发布新技术、新产品、新成果信息的良好载体, 工程技术人员交流技术、切磋技艺的合适平台, 是中国粮油学会食品分会、油脂分会和发酵面食分会会刊。主要设置专题综述、粮油工程、食品科技、生物工程、粮食流通技术、粮油建筑工程、粮油装备与自动控制、粮油市场、发酵面食、标准与检测、信息传递等栏目。国内外公开发行, 双月 15 日出版, 大 16K 本。

订阅方法:

- 邮发代号: 28-197, 全国各邮局(所)均可订阅, 每期定价 8 元, 全年定价 48 元。
- 现金订阅: 直接通过邮局汇款至《粮食与食品工业》编辑部订阅, 全年定价 60 元(包括平邮邮费), 本处常年办理订阅业务。
- 银行汇款:
 - 帐 户: 无锡中粮工程科技有限公司
 - 开 户 行: 江苏银行无锡城郊支行
 - 帐 号: 88101018890000277

联系方式:

地址: 无锡市惠河路 186 号 《粮食与食品工业》编辑部
 邮编: 214035 电话: 0510-85867384, 85867515-660
 传真: 0510-85867384 E-mail: lsyspy@126.com

欢迎订阅 敬请赐稿 欢迎刊登广告