

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.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.11.121

气质联用法测定食用植物油中的多环芳烃

徐文君,王 峰,朱晓军,徐春祥,周 玮

(江苏省产品质量监督检验研究院,江苏南京 210007)

摘要:建立并利用凝胶渗透色谱净化后气质联用法,测定食用植物油中美国环境保护局(EPA)16种优先控制多环芳烃的含量。结果表明,16种多环芳烃在0.5~50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内线性关系良好, r^2 值达到0.997 1以上;植物油中16种多环芳烃的检出限范围为0.07~0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限达到0.2~0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$;在添加1 μg 多环芳烃标样时,16种多环芳烃平均加标回收率为80%~101%,对加标样品6次独立测定的RSD范围为1.2%~9.9%。该方法可用于食用植物油中多环芳烃的检测。

关键词:气质联用法;凝胶渗透色谱;植物油;多环芳烃

中图分类号:0657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2014)11-0339-03

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是环境中分布极为广泛的有机污染物,存在于空气、水、土壤、沉积物、食品、生物体等各种环境介质中,具有生物难降解特性,是一类持久性有机污染物^[1]。PAHs具有明显的致癌、致畸和致突变作用,与多种癌症的发生有关,是一类威胁人类健康的主要环境污染物^[2]。已有研究表明,食品和水是人类受多环芳烃污染的主要途径^[3],食品中产生多环芳烃的途径包括环境污染、加工过程和包装等。对食用植物油而言,多环芳烃可在油籽干燥过程中与燃烧不完全或热解燃气直接接触而产生,

也有可能是在收获、运输、加工等过程中因接触机油等而受到多环芳烃污染,在某些地区,农民将大豆等食用油原料晾晒在沥青路面上,这也有可能残留多环芳烃^[4]。Pandey等在2004年对296个食用植物油样品多环芳烃的检测中发现,88.5%的样品存在多环芳烃污染^[5]。

针对食用植物油中有可能普遍存在的多环芳烃污染,世界各国均制定了严格的限量要求。我国在GB 2762—2012中规定苯并(a)芘(多环芳烃的代表性物质)的最高残留限量为10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[6];欧盟委员会法令(EC) NO 835—2011规定可食用油、脂肪(不包括可可油和椰子油)中苯并(a)芘的最高残留限量为2 $\mu\text{g}/\text{kg}$,且苯并(a)芘、蒽、荧蒽、屈4种多环芳烃总限量值 $\leq 10 \mu\text{g}/\text{kg}$;韩国规定植物油中苯并(a)芘的最高残留限量为2 $\mu\text{g}/\text{kg}$;西班牙规定重PAH(5~6环)总量的限量为5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其中,每种限量为2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[7]。国际上对食用油中多环芳烃的检测方法也提出了很高的要求。我国《食品

收稿日期:2014-01-02

作者简介:徐文君(1982—),女,江苏涟水人,硕士,工程师,主要从事食品安全研究。

通信作者:周 玮,硕士,工程师,主要从事食品安全研究。Tel: (025)84470305;E-mail:oumiqiang@163.com。

2.6 西维因在黄瓜中的残留分析

分别于6、8、10 d对花期经过西维因处理过的黄瓜取样,并进行电化学分析,均未检出西维因。

3 结论

以硫化镉-石墨烯纳米复合物作为乙酰胆碱酯酶的固定化材料,基于氨基甲酸酯类农药对固定在硫化镉-石墨烯纳米复合物上乙酰胆碱酯酶的抑制作用,构建了一种快速、灵敏的安培型氨基甲酸酯类农药的生物传感器。结果表明,在2 ng/mL~2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的范围内,乙酰胆碱酯酶的抑制率与西维因浓度的对数呈良好的线性关系,其检测下限可达0.72 ng/mL,说明该传感器具有较高的精密度和准确度。

参考文献:

- [1]伍小红,李建科,惠 伟. 农药残留对食品安全的影响及对策[J]. 食品与发酵工业,2005,31(6):80-84.
- [2]崔洪力,李 强,刘美良. 农药残留及监控对策[J]. 农业与技术,2002,22(5):74-76.

- [3]Serra B,Morales M D,Zhang J B,et al. In-a-day electrochemical detection of coliforms in drinking water using a tyrosinase composite biosensor[J]. Analytical Chemistry,2005,77(24):8115-8121.
- [4]Tran-Minh C,Pandey P C,Kumaran S. Studies on acetylcholine sensor and its analytical application based on the inhibition of cholinesterase[J]. Biosensors & Bioelectronics,1990,5(6):461-471.
- [5]Hammers Jr W S,Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society,1958,80(6):1339.
- [6]Du D,Chen W J,Cai J,et al. Development of acetylcholinesterase biosensor based on CdTe quantum dots modified cysteamine self-assembled monolayers[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry,2008,623(1):81-85.
- [7]Du D,Chen S Z,Cai J,et al. Immobilization of acetylcholinesterase on Gold nanoparticles embedded in sol-gel film for amperometric detection of organophosphorous insecticide[J]. Biosensors & Bioelectronics,2007,23(1):130-134.
- [8]Lee C G,Wei X D,Kysar J W,et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science,2008,321(5887):385-388.

中苯并(a)芘的测定》(GB/T 5009. 27—2003)采用荧光分光光度计法和目测比色法^[8],但只能监控食品中的一种多环芳烃,且效果较差;《动植物油脂多环芳烃的测定》(GB/T 24893—2010)采用固相萃取法^[9],但整个过程耗时较长。张志伟等报道利用供体受体复合色谱法测定植物油中 16 种欧盟优控多环芳烃^[4,10],但该方法需要用到 DAAC 净化,不易推广。本试验针对植物油中 16 种美国环保局(EPA)优控多环芳烃,进行凝胶渗透色谱(GPC)净化和气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定方法研究,以期为食用植物油中多环芳烃的检测提供有益参考。

1 材料与方法

1.1 材料

食用植物油样品购自南京苏果超市。

1.2 试剂

环己烷、正己烷、乙酸乙酯均为色谱纯,购自美国 TEDIA 公司;萘、苾、二氢苾、苈、菲、蒽、荧蒽、苳、屈、苯并(a)蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(a)苳、二苯并(a,h)蒽、茚并(1,2,3-cd)苳、苯并(g,h,i)苳,共 16 种多环芳烃混合标准品,美国 Accustandard 公司生产,每种物质均为 100 μg/mL 甲醇溶液,于-4℃条件下避光保存。

1.3 仪器设备

XS205 Dualrnge 电子分析天平,瑞士 Mettler Toledo 生产;Free Style™凝胶渗透色谱仪(含 GPC、EVA 模块)和 300 mm×25 mm 凝胶渗透色谱柱(填料为 Bio Beads S-X3 50 g),德国 LC Tech 生产;7890A-5975C 气质联用仪、30 m×250 μm×0.25 μm 气相色谱柱 HP-5MSUI,美国 Agilent technologies 生产。

1.4 测定方法

1.4.1 空白植物油的制备 参考张志伟方法^[4],称取大豆油约 40 g 于圆底烧瓶中,加入 2 g 活性炭,旋转蒸发仪中 90℃加热 2 h,取出 3000 r/min 离心 5 min,上清液过 0.45 μm 滤膜除去杂质,经检测无多环芳烃峰后备用。

1.4.2 样品提取与净化 称取 1.00 g 植物油样品,加入 10 mL 比例为 1:1 的乙酸乙酯和环己烷,涡旋均质,待 GPC 净化。GPC 流动相为 1:1 的乙酸乙酯和环己烷,流动相流速 5 mL/min,上样量为 5 mL。弃去最初 24 min 的收集液,收集 24~32 min 的流出液在线浓缩至近干,正己烷定容至 1 mL,待进气质联用仪分析。

1.4.3 色谱、质谱条件 色谱条件:载气为纯度>99.999 9%的 He,流速为 1 min/L,进样口温度为 280℃,进样量为 1 μL,脉冲不分流模式进样,30 m×0.25 mm×0.25 μm HP-5MS 色谱柱。程序升温模式:40℃1 min;以 10℃/min 升至 200℃,维持 2 min;以 10℃/min 升至 300℃。

质谱条件:传输线温度为 300℃、EI 源温度为 230℃、四级杆温度为 150℃、电离能量 70 eV、溶剂延迟为 6 min。全扫描(SCAN, *m/z* 100-450)模式用于试验条件优化,选择离子检测(SIM)模式用于定性、定量分析。

2 结果与分析

2.1 进样条件优化

分别选择脉冲不分流模式和不分流模式进样,比较进样

口温度为 260、280、300℃时 100 ng/mL 16 种多环芳烃标样的总响应值。由图 1 可见,脉冲不分流模式下多环芳烃的总响应值是不分流模式的 2 倍;进样口温度为 280℃时,16 种多环芳烃标样的总响应值最高。

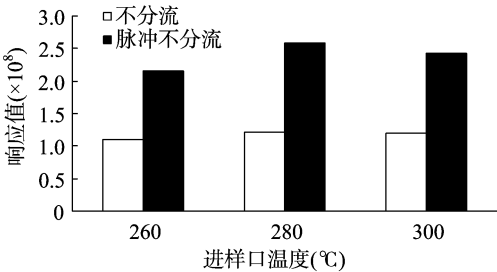


图1 进样口条件改变对100 ng/mL 16种多环芳烃标样总响应值的影响

2.2 SIM 模式参数设置

通过 SCAN 模式获得总离子流图,根据保留时间和碎片离子将化合物分为 8 组(表 1)。由于多环芳烃类化合物结构比较稳定,其特征离子多数为分子离子及其同位素离子。

表 1 多环芳烃的分组、保留时间、特征离子

组别	名称	保留时间 (min)	特征离子 (<i>m/z</i>)
1	萘	6.245	128/129/127/102
2	苾	8.116	152/153/151/154
	二氢苾	8.337	
3	苈	8.994	166/165/167
4	菲	10.626	178/176/179
	蒽	10.732	
5	荧蒽	13.821	202/203/200/101
	苳	14.482	
6	1,2-苯并蒽	19.098	228/226/229/227/252
	屈	19.217	
7	苯并(b)荧蒽	25.524	253/252/250/126
	苯并(k)荧蒽	25.703	
	苯并苳	27.412	
8	茚并(1,2,3-cd)苳	30.983	276/278/277/138
	二苯蒽	31.143	
	苯并(g,h,i)苳	31.773	

2.3 GPC 净化条件的建立与优化

采用分段收集建立 GPC 净化方法:将标样注入 GPC,流动相以 5 mL/min 流速冲洗,弃去最初 10 min 的冲洗液,10~50 min 之间每 2 min 收集 1 次,约 10 mL,摇匀后进气质联用仪分析,计算各多环芳烃累计回收率。以萘为例,由图 2 可见,在第 24~26 min,萘开始从 GPC 分离柱中流出,至 30 min 达到 95.1%,后基本无流出。因此,综合考虑 16 种多环芳烃的流出曲线,确定本试验 GPC 的收集条件为:自 24 min 开始收集流出液,直至 30 min,此时,脂肪等大分子物质和 16 种多环芳烃可以得到很好的分离。

2.4 气质联用法参数测定

以各多环芳烃物质标准溶液浓度与对应的响应面面积绘制标准曲线,确定线性范围,计算线性方程及线性相关系数;以 3 倍信号噪音比计算测定方法的检出限(LOD),以 10 倍信号噪音比计算测定方法的定量限(LOQ);对多环芳烃空白植

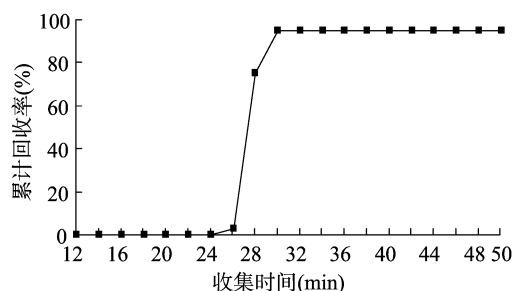


图2 萘经 GPC 分段收集累计回收率

表2 气质联用法测定多环芳烃的线性关系、灵敏度参数、精密度参数和加标回收率

名称	线性范围 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	线性方程	r^2	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
萘	0.5 ~ 50	$y = 13\ 860x + 24\ 380$	0.999 0	0.1	0.3	85	2.1
苊	0.5 ~ 50	$y = 9\ 150x + 7\ 421$	0.999 4	0.2	0.5	84	3.4
二氢苊	0.5 ~ 50	$y = 7\ 302x + 5\ 058$	0.999 4	0.2	0.5	92	3.1
芴	0.5 ~ 50	$y = 8\ 079x + 5\ 567$	0.999 5	0.1	0.5	103	3.3
菲	0.5 ~ 50	$y = 11\ 850x + 16\ 710$	0.999 6	0.1	0.4	92	1.2
蒽	0.5 ~ 50	$y = 8\ 109x - 4\ 177$	0.999 8	0.2	0.5	91	1.6
荧蒽	0.5 ~ 50	$y = 10\ 290x + 4\ 628$	0.999 9	0.08	0.2	101	2.8
芘	0.5 ~ 50	$y = 10\ 810x + 2\ 571$	0.999 9	0.08	0.2	89	1.9
1,2-苯并蒽	0.5 ~ 50	$y = 4\ 924x - 2\ 147$	0.999 9	0.07	0.2	93	5.5
屈	0.5 ~ 50	$y = 7\ 913x - 12\ 930$	0.999 9	0.07	0.2	90	4.8
苯并(b)荧蒽	0.5 ~ 50	$y = 3\ 782x + 1\ 652$	0.999 4	0.1	0.3	80	9.9
苯并(k)荧蒽	0.5 ~ 50	$y = 3\ 777x + 1\ 836$	0.997 1	0.1	0.3	85	8.4
苯并芘	0.5 ~ 50	$y = 2\ 470x - 699$	0.999 7	0.1	0.3	107	7.9
茚并(1,2,3-cd)芘	0.5 ~ 50	$y = 1\ 832x - 75$	0.999 9	0.1	0.3	106	8.6
二苯蒽	0.5 ~ 50	$y = 1\ 424x - 1\ 902$	0.998 2	0.2	0.5	91	7.1
苯并(g,h,i)芘	0.5 ~ 50	$y = 3\ 148x - 6\ 605$	0.999 9	0.1	0.5	87	8.2

3 结论

食品基质中多环芳烃的净化,目前最流行的是固相萃取。对植物油而言,在提取过程中由于多环芳烃含量多数为痕量级,且具有脂溶性特征,因此,基质中的脂肪通常会与多环芳烃共同被提取出来,成为主要的检测干扰物质。凝胶渗透色谱通过脂肪分子和多环芳烃分子量的差异而分离,本试验净化方法可以有效去除脂肪分子,同时可保留 90% 以上的待测物质多环芳烃。

对于多环芳烃的检测,最常见的是液相色谱荧光法(HPLC-FLD)和气质联用法(GC-MS)。HPLC-FLD 的好处在于方法简便,不需要高值仪器,对能发射荧光的多环芳烃有较好的选择性和灵敏度。和 HPLC-FLD 相比,GC-MS 法优势在于 GC 可以提供比 HPLC 更高的分离能力,MS 可以提供更好的选择性,同时还可以给出待测物质的结构信息。对于不能激发或只能激发较弱荧光的多环芳烃如萘、苊、二氢苊、芴等,检测只能依赖于 GC-MS 方法。

参考文献:

- [1] 刘新. 饮用水中多环芳烃及其衍生物的分布和健康风险评价[D]. 重庆:西南大学,2011.
- [2] Plaza-Bolaños P, Frenich A G, Vidal J L. Polycyclic aromatic hydro-

物油添加 $1\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 多环芳烃混标液 $1\ \text{mL}$, 即加标量为 $1\ \mu\text{g}$, 进行 6 次独立测定, 求得平均加标回收率(R)及相对标准偏差(RSD)。由表 2 可见, 16 种多环芳烃在 $0.5 \sim 50\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内线性关系良好, r^2 值均在 0.997 0 以上; 16 种多环芳烃的检出限范围 $0.07 \sim 0.2\ \mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限达到 $0.2 \sim 0.5\ \mu\text{g}/\text{kg}$; 平均加标回收率为 $80\% \sim 101\%$, 相对标准偏差范围为 $1.2\% \sim 9.9\%$ 。气质联用法测定的参数均满足 GB/T 27404 要求, 可以用于食用植物油中多环芳烃的检测。

carbons in food and beverages: Analytical methods and trends[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(41): 6303-6326.

- [3] Purcaro G, Moret S, Conte L S. Overview on polycyclic aromatic hydrocarbons: occurrence, legislation and innovative determination in foods[J]. Talanta, 2013, 105: 292-305.
- [4] 张志玮, 朱琳, 刘华良, 等. 供体受体复合色谱法测定植物油中 16 种欧盟优控多环芳烃[J]. 中国油脂, 2012, 37(3): 74-77.
- [5] Pandey M K, Mishra K K, Khanna S K, et al. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in commonly consumed edible oils and their likely intake in the Indian population[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2004, 81(12): 1131-1136.
- [6] 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所, 中国食品发酵工业研究院, 中国农业科学院农业质量与标准技术研究所, 等. GB 2762—2012 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [7] 宫春波, 王朝霞, 董峰光, 等. 食用植物油中多环芳烃的污染情况及健康风险评价[J]. 中国油脂, 2013, 38(5): 75-79.
- [8] GB/T 5009.27—2003 食品中苯并(a)芘的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [9] GB/T 24893—2010 动植物油脂多环芳烃的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [10] 张志玮, 马永建, 刘华良, 等. 江苏省市售食用植物油中多环芳烃污染状况分析[J]. 江苏预防医学, 2012, 23(5): 57-58.