

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

王国庆, 王宗义*, 程明捷, 翟孟婷, 马蒙蒙, 黄漫青

(北京农学院食品科学与工程学院, 食品质量安全北京实验室,

农产品有害微生物及农残安全检测与控制北京市重点实验室, 北京 102206)

摘要: 建立冷冻除脂-气相色谱-串联质谱检测食用植物油中30种多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH)的方法。选用6种氘标记PAH为内标, 样品经乙腈-丙酮溶液(4:1, V/V)于离心管中涡旋提取, 10 000 r/min离心5 min, -80 ℃对油脂冷冻固化, 倾出提取液, 再经减压浓缩和氮气吹干, 以二氯甲烷复溶, 气相色谱-串联质谱多反应监测方式进行检测。结果表明, 在相应质量浓度范围内30种PAH均有良好线性($R^2 > 0.998$), 检出限为0.10~1.83 µg/kg, 定量限为0.35~6.11 µg/kg, 在5、20 µg/kg和50 µg/kg添加水平下的回收率为67.77%~119.28%, 相对标准偏差为1.18%~12.47%。采用本方法对市售11类38个食用植物油样品的检测显示, 萘、1-甲基萘、2-甲基萘、联苯、2,6-二甲基萘、苊烯、苊、2,3,6-三甲基萘、茚、二苯并噻吩、菲、蒽、1-甲基菲、荧蒽、芘、环戊烯[c,d]芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[e]芘和苯并[a]芘的检出率均为100%; 5-甲基屈、花、茚并[1,2,3-c,d]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]花和二苯并[a,i]芘的检出率分别为86.84%、63.16%、81.58%、21.05%、81.58%和26.32%; 二苯并[a,e]芘和二苯并[a,h]芘未检出; PAH总量为92.56~905.16 µg/kg, 其中苯并[a]芘含量为1.94~7.40 µg/kg, 依据食品安全标准限量, PAH处于较安全水平。

关键词: 食用植物油; 冷冻除脂; 多环芳烃; 气相色谱-串联质谱

Determination of 30 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Edible Vegetable Oils by Freeze Defatting Combined with Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

WANG Guoqing, WANG Zongyi*, CHENG Mingjie, ZHAI Mengting, MA Mengmeng, HUANG Manqing

(Beijing Laboratory of Food Quality and Safety, Beijing Key Laboratory of Agricultural Product Detection and Control for Spoilage Organisms and Pesticides, College of Food Sciences and Engineering, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China)

Abstract: A new method was developed for the determination of 30 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible vegetable oils by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) after freeze defatting. Six deuterium labeled PAHs were used as internal standards. Samples were extracted with acetonitrile:acetone (4:1, V/V) by vortex mixing in a centrifuge tube followed by 5 min centrifugation at 10 000 r/min and freezing at -80 ℃ for fat solidification. The extract was evaporated in a rotary vacuum evaporator and blown to dryness under nitrogen. The residue was re-dissolved in dichloromethane, and detected using GC-MS/MS in the multiple reaction monitoring mode. The calibration curves for all the analytes showed good linearity ($R^2 > 0.998$) in their respective concentration ranges. The limits of detection (LODs) and limits of quantitation (LOQs) for 30 PAHs were in the ranges of 0.10~1.83 and 0.35~6.11 µg/kg, respectively. The recoveries varied from 67.77% to 119.28% with relative standard deviation (RSDs) of 1.18%~12.47% ($n = 6$) at spiked levels of 5, 20 and 50 µg/kg. The levels of 30 PAHs in 38 commercial edible vegetable oil samples from 11 different species were investigated using the GC-MS/MS method. The results showed that naphthalene, 2-methylnaphthalene, 1-methylnaphthalene, biphenyl, 2,6-bimethylnaphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, 2,3,6-trimethylnaphthalene, fluorene, dibenzothiophene, phenanthrene, anthracene, 1-methylphenanthrene, fluoranthene, pyrene, cyclopenta[c,d]pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[e]pyrene and benzo[a]pyrene were detected in all samples; the

收稿日期: 2017-04-10

基金项目: 北京市教委食品质量与安全北京实验室建设专项(PXM2017-014207-000038);

北京农学院实验技术体系基金项目(1086716287)

第一作者简介: 王国庆(1992—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品加工与安全。E-mail: wgqing3061@163.com

*通信作者简介: 王宗义(1970—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为食品安全检测技术。E-mail: wangzongyi001@sina.com

detection rates of 5-methylchrysene, perylene, indeno[1,2,3-*c,d*]pyrene, dibenz[*a,h*]anthracene, benzo[*g,h,i*]perylene and dibenzo[*a,l*]pyrene were 86.84%, 63.16%, 81.58%, 21.05%, 81.58% and 26.32%, respectively; neither dibenzo[*a,e*]pyrene nor dibenzo[*a,h*]pyrene were detected in any of the samples. The total concentrations of 30 PAHs ranged from 92.56 to 905.16 $\mu\text{g/kg}$, and BAP varied from 1.94 to 7.40 $\mu\text{g/kg}$, which were at safe levels according to the limit standard.

Keywords: edible vegetable oil; freeze defatting; polycyclic aromatic hydrocarbons; gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201808044

中图分类号: TS202.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2018) 08-0282-06

引文格式:

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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201808044. <http://www.spkx.net.cn>

WANG Guoqing, WANG Zongyi, CHENG Mingjie, et al. Determination of 30 polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oils by freeze defatting combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Science, 2018, 39(8): 282-287. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201808044. <http://www.spkx.net.cn>

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) 是指分子中含有多个苯环的烃类化合物, 主要有多苯代脂烃、联苯和稠环芳烃^[1], 是环境和食品较为关注的一类污染物, 其中被美国环保署优先监测的有16种, 被欧盟法规列入的有15种 (含美国环保署优先监测中的8种)^[2]。由于PAH具有致癌、致畸和致突变作用^[3], 食用油是PAH通过饮食进入人体的主要途径之一^[4], PAH含量水平成为评价食用油质量安全的重要指标。目前, 我国以苯并[*a*]芘作为食用油PAH污染的评价指标, 限量为10 $\mu\text{g/kg}$ ^[5]; 欧盟则以苯并[*a*]芘, 苯并[*a*]蒽、苯并[*a*]蒎、屈及苯并[*b*]荧蒽4种PAH的总和为评价指标, 限量分别为2 $\mu\text{g/kg}$ 和10 $\mu\text{g/kg}$ ^[6]; 而食用油中PAH的国标检测方法也只涉及16种^[7]。因此, 研究多种PAH的高效检测方法, 对更为全面地监测和评价食用油中PAH的污染状况, 保证食用油质量安全具有重要意义。

PAH的检测主要有高效液相色谱法^[8-10]、气相色谱-质谱法^[11-14]、液相色谱-串联质谱法^[15-17]和气相色谱-串联质谱 (gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS) 法^[18-19], 也有毛细管电泳法^[20]的报道。其中, 高效液相色谱法、气相色谱-质谱法较为常用, 也是国标采用方法^[21], 毛细管电泳实际应用则较少, 液相色谱-串联质谱法和GC-MS/MS则由于具有更好选择性和检出能力, 为PAH的检测提供新的有效手段。由于目标物含量低, 克服以甘油酯为主体的样品基质干扰, 是检测食用油中PAH的关键。通常需要经过溶剂提取, 再使用凝胶渗透色谱法^[22-24]、固相萃取^[25-27]、固相微萃取^[28]等方法进行净化, 或者使用在线净化技术^[29]等, 方法相对繁琐、成本也相对较高。

本研究使用超低温冷冻除脂技术, 以6种氘标记PAH为内标, 结合利用GC-MS/MS的高灵敏、高选择性, 建

立了样品处理简单、检测食用植物油中30种PAH的新方法, 并进行了实际应用。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

食用油样品, 11类38个, 其中20个购自北京地区超市, 18个由中粮营养健康研究院提供。包括大豆油6个、花生油4个、调和油3个、玉米油5个、葵花油2个、核桃油4个、芝麻油6个、橄榄油3个、菜籽油3个、亚麻籽油1个及油茶籽油1个。

萘 (naphthalene, NAP)、1-甲基萘 (1-methylnaphthalene, 1-MNAP)、2-甲基萘 (2-methylnaphthalene, 2-MNAP)、联苯 (biphenyl, BIPH)、2,6-二甲基萘 (2,6-bimethylnaphthalene, DMNAP)、蒽烯 (acenaphthylene, ACY)、蒽 (acenaphthene, ACE)、2,3,6-三甲基萘 (2,3,6-trimethylnaphthalene, TMNAP)、茚 (fluorene, FLU)、二苯并噻吩 (dibenzothiophene, DBTP)、菲 (phenanthrene, PHE)、蒎 (anthracene, ANT)、1-甲基菲 (1-methylphenanthrene, 1-MPHE)、荧蒽 (fluoranthene, FLUR)、芘 (pyrene, PYR)、苯并[*a*]蒎 (benzo[*a*]anthracene, BAA)、屈 (chrysene, CHR)、苯并[*b*]荧蒽 (benzo[*b*]fluoranthene, BBF)、苯并[*k*]荧蒽 (benzo[*k*]fluoranthene, BKF)、苯并[*e*]芘 (benzo[*e*]pyrene, BEP)、苯并[*a*]芘 (benzo[*a*]pyrene, BAP)、芘 (perylene, PER)、茚并[1,2,3-*c,d*]芘 (indeno[1,2,3-*c,d*]pyrene, ICDP)、二苯并[*a,h*]蒎 (dibenz[*a,h*]anthracene, DBAHA) 和苯并[*g,h,i*]芘 (benzo[*g,h,i*]perylene, BGHIP) 二氯甲烷混合标准溶液 (2 000 mg/L, 1 mL), 二苯并[*a,h*]芘 (dibenzo[*a,h*]

pyrene, DBAHP) 二氯甲烷标准溶液 (1 000 mg/L, 1 mL), NAP- D_8 、ACE- D_{10} 、PHE- D_{10} 、CHR- D_{12} 、PER- D_{12} 二氯甲烷混合标准溶液 (2 000 mg/L, 1 mL), BAP- D_{12} 甲醇标准溶液 (1 000 mg/L, 1 mL) 美国o2si公司; 环戊烯[c,d]芘 (cyclopenta[c,d]pyrene, CPP) 乙腈标准溶液 (10 mg/L, 1 mL)、二苯并[a,l]芘 (dibenzo[a,l]pyrene, DBALP) 环己烷标准溶液 (10 mg/L, 10 mL)、5-甲基屈 (5-methylchrysene, 5-MCHR) 乙腈标准溶液 (10 mg/L, 10 mL)、二苯并[a,e]芘 (dibenzo[a,e]pyrene, DBAEP) 乙腈标准溶液 (10 mg/L, 10 mL) 德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司; 乙腈、丙酮、二氯甲烷 (均为色谱纯) 美国J. T. Baker公司。

1.2 仪器与设备

7890B-7000C GC-MS/MS 美国Agilent Technologies公司; Centrifuge 5810 R高速冷冻离心机 德国Eppendorf公司; RE-2000B旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂; BF-2000氮气吹干仪 北京八方世纪科技有限公司; 超低温冰柜 北京德天佑科技发展有限公司; MS 3 basic涡旋混匀器 德国IKA公司。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配制

用二氯甲烷将各定值标准溶液分别稀释至10 mL容量瓶中, 作为临时储备液于棕色贮液瓶中-20 °C贮存, 使用前于室温放置30 min。用二氯甲烷稀释临时储备液, 得质量浓度分别为1、0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的30种PAH混合中间工作液和质量浓度为0.25 $\mu\text{g/mL}$ 的6种稳定同位素标记的混合内标工作液, 用于添加回收实验和配制标准工作液。用二氯甲烷稀释混合标准中间工作液和混合内标混合工作溶液, 得质量浓度分别为1、5、10、25、50 ng/mL, 内标质量浓度为10 ng/mL的标准工作液。

1.3.2 样品前处理

称取0.5 g食用油样品于50 mL离心管中, 加入40 μL 0.25 $\mu\text{g/mL}$ 6种PAH内标工作液及15 mL乙腈-丙酮 (4:1, V/V) 混合液, 于涡旋混合器上旋涡提取 (2 000 r/min) 5 min, 10 000 r/min离心5 min使溶液充分分层后, 于超低温冰箱冷冻10 min, 将上层清液倒入到鸡心瓶中, 40 °C水浴中旋转蒸发至大约1 mL, 氮吹至近干, 加入二氯甲烷1 mL, 涡旋5 s, 转移至进样瓶中, 上机检测。试剂空白样, 除不加样品外, 其他操作相同。

1.3.3 仪器分析条件

1.3.3.1 色谱条件

色谱柱: HP-5MS (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 程序升温: 初始温度为50 °C, 保持1 min; 以15 °C/min升至250 °C, 保持1 min; 以8 °C/min升至310 °C, 保持8 min。载气 (He, 纯度>99.999%) 流速: 1.0 mL/min; 进样口温度: 320 °C; 不分流进样; 进样体积: 1 μL 。

1.3.3.2 质谱条件

离子源温度为280 °C, 电离模式为电子电离源, 溶剂延迟时间为6 min, 传输线温度为310 °C, 灯丝电流为35 μA , 电子能量为70 eV, 多反应监测模式 (multiple reaction monitoring, MRM) 检测参数见表1。

表1 30种PAH及6种内标物的MRM参数
Table 1 MRM parameters for 30 PAHs and 6 internal standards

分析物	保留时间/min	前级离子 (m/z)	产物离子 (m/z)	碰撞能量/eV
NAP- D_8	7.460	136	82、108	40、26
NAP	7.488	128	78、102	27、24
2-MNAP	8.572	142	115、141	37、18
1-MNAP	8.741	142	115、141	37、18
BIPH	9.330	154	152、153	32、17
DMNAP	9.574	156	115、141	38、17
ACY	10.010	152	150、151	38、23
ACE- D_{10}	10.256	164	160、162	40、21
ACE	10.304	153	151、152	40、24
TMNAP	10.937	170	153、155	34、17
FLU	11.120	166	163、165	58、23
DBTP	12.456	184	139、152	40、27
PHE- D_{10}	12.625	188	160、184	38、40
PHE	12.657	178	152、176	26、36
ANT	12.731	178	152、176	26、36
1-MPHE	13.674	192	189、191	45、18
FLUR	14.597	202	200、201	43、27
PYR	14.990	202	200、201	43、27
CPP	17.627	226	224、225	54、30
BAA	17.631	228	224、226	59、40
CHR- D_{12}	17.669	240	208、236	59、45
CHR	17.727	228	224、226	59、40
5-MCHR	18.849	242	239、241	52、22
BBF	20.267	252	224、250	59、47
BKF	20.322	252	224、250	59、47
BEP	20.898	252	224、250	59、47
BAP- D_{12}	20.957	263	262、260	17、35
BAP	21.011	252	224、250	59、47
PER- D_{12}	21.149	264	236、260	45、46
PER	21.208	252	224、250	59、47
ICDP	23.537	276	272、274	58、45
DBAHA	23.615	278	274、276	58、45
BGHIP	24.132	276	274、275	57、45
DBALP	27.559	302	300、301	47、25
DBAEP	28.849	302	298、300	58、54
DBAHP	29.635	302	298、300	58、48

2 结果与分析

2.1 样品前处理

食用油中PAH的提取多选乙腈为溶剂, Zhou Ruize等^[30]使用近80倍样品体积正己烷饱和的乙腈溶液提取食用油中的PAH, 去除了脂肪, 获得良好效果; Thongsuk等^[31]的研究表明, 使用乙腈-丙酮溶液作提取剂, 更有利于提高重质PAH的提取率。本实验选择使用乙腈-丙酮

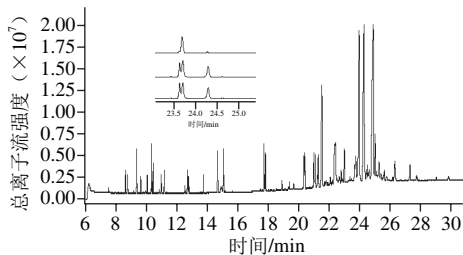
(4:1, *V/V*) 溶液为提取剂, 考察样品质量为0.5 g时, 不同体积、不同涡旋时间PAH的提取效果。结果表明, 在本研究确定的实验条件下, 即提取液用量为15 mL, 涡旋时间为5 min, 90%的PAH单次提取的回收率大于80%, 满足定量要求。

为了提高冷冻除脂的效率, 本研究使用-80 ℃的超低温冰柜进行冷冻, 发现当冷冻时间小于5 min时, 有机提取溶剂与油脂均为液态, 冷冻时间大于15 min时, 有机提取溶剂与油脂均为固态, 冷冻时间为10 min左右时, 下层油脂保持固态, 上层提取液仍为液态, 因此确定冷冻时间为10 min。冷冻后, 上层提取液可方便地倾入鸡心瓶中, 实现与油脂充分分离。

旋转蒸发剩余体积也是影响PAH检测的重要因素, 当旋蒸至近干时, NAP、2-MNAP、1-MNAP、BIPH、DMNAP损失较为严重, ACY、ACE、TMNAP也有一定的损失, 因此, 当旋蒸至1 mL左右时改用氮气吹干, 可有效避免上述损失。

2.2 GC-MS/MS检测结果

对于色谱分离与质谱检测条件的优化, 在文献[18-19,30]的基础上, 重点根据样品基质的干扰情况对PAH离子对参数进行了优化, 选择干扰较小的离子对作为定量离子对, 典型总离子流分离色谱图如图1所示, 其中保留时间在23~26 min时共流出物干扰明显, 但各相应目标物离子对色谱峰于其保留时间处无明显干扰, 如图1中的插图所示。结果表明, 本研究确定的提取和冷冻除脂方法, 结合GC-MS/MS的高选择性和检出能力, 能够大为简化食用油PAH检测的样品前处理, 具有操作简单、用时少且成本低的特点。



插图为目标物的定量离子对的MRM色谱图。

图1 30种PAH的总离子流与MRM色谱图

Fig. 1 TIC and MRM chromatograms of 30 PAHs

2.3 检出限、定量限、线性考察结果

检出限、定量限是通过将样品和加标样品中目标物定量离子对的信噪比不小于3和10, 且定性离子对色谱峰可识别的前提下, 估测而得, 结果见表2, 在取样量为0.5 g的前提下, 仍然获得足够的检出能力, 检出限为0.1~1.83 μg/kg, 定量限为0.35~6.11 μg/kg, 优于国标方法^[21]。考虑经样品处理, 最终样品溶液中PAH的可能范围, 对PAH质量浓度为1~50 μg/L范围进行了验证, 所有目标物均呈现良好的线性关系, R^2 大于0.998, 见表2。

表2 30种PAH的线性、检出限与定量限

Table 2 Linear ranges, LODs and LOQs for 30 PAHs

分析物	线性回归方程	相关系数 (R^2)	检出限/ ($\mu\text{g/kg}$)	定量限/ ($\mu\text{g/kg}$)
NAP	$y=1.788\ 9x+0.223\ 3$	0.999 6	1.83	6.10
2-MNAP	$y=9.582\ 1x+0.023\ 9$	0.999 6	0.90	2.99
1-MNAP	$y=8.501\ 8x+0.200\ 6$	0.999 2	0.62	2.08
BIPH	$y=7.281\ 9x+0.125\ 9$	0.999 2	1.83	6.11
DMNAP	$y=2.599\ 0x-0.060\ 5$	0.999 3	0.67	2.23
ACY	$y=2.265\ 3x-0.109\ 0$	0.999 7	0.62	2.05
ACE	$y=3.320\ 9x-0.155\ 1$	0.999 8	0.63	2.10
TMNAP	$y=1.033\ 2x-0.070\ 4$	0.999 8	0.39	1.29
FLU	$y=2.763\ 1x-0.093\ 1$	0.999 7	0.79	2.64
DBTP	$y=0.935\ 0x-0.075\ 9$	0.999 6	0.14	0.48
PHE	$y=4.650\ 1x+0.103\ 9$	0.999 5	0.48	1.60
ANT	$y=4.702\ 0x-0.279\ 4$	0.999 7	0.61	2.03
1-MPHE	$y=4.281\ 7x-0.237\ 9$	0.999 7	0.26	0.87
FLUR	$y=11.784\ 9x-0.449\ 1$	0.999 7	0.27	0.90
PYR	$y=12.948\ 4x-0.604\ 5$	0.999 7	0.22	0.74
CPP	$y=9.533\ 6x-0.545\ 0$	0.999 9	0.10	0.35
BAA	$y=9.492\ 5x-0.652\ 9$	0.999 6	0.34	1.12
CHR	$y=3.895\ 0x-0.256\ 6$	0.999 7	0.52	1.74
5-MCHR	$y=0.975\ 4x-0.005\ 0$	0.999 9	0.14	0.47
BBF	$y=8.772\ 3x-0.875\ 9$	0.999 4	0.34	1.14
BKF	$y=8.454\ 4x-0.629\ 8$	0.999 1	0.25	0.84
BEP	$y=6.211\ 7x-0.410\ 4$	0.999 3	0.20	0.67
BAP	$y=5.198\ 5x-0.412\ 9$	0.999 3	0.21	0.70
PER	$y=9.951\ 7x-0.811\ 3$	0.999 7	0.45	1.51
ICDP	$y=2.963\ 0x-0.352\ 6$	0.999 3	0.77	2.56
DBAHA	$y=1.480\ 3x-0.170\ 4$	0.999 1	0.71	2.37
BGHIP	$y=3.315\ 7x-0.367\ 2$	0.999 2	0.39	1.30
DBALP	$y=2.399\ 3x-0.088\ 6$	0.999 0	0.67	2.24
DBAEP	$y=2.122\ 4x-0.129\ 3$	0.999 8	0.63	2.10
DBAHP	$y=1.686\ 3x-0.254\ 1$	0.998 3	0.59	1.95

注: y 为待测物与对应内标的峰面积比; x 为待测物与对应内标的质量浓度比。

2.4 回收实验和精密度实验结果

通过对5、20 μg/kg和50 μg/kg添加量实验, 结果见表3, 目标物测定相对标准偏差为1.18%~12.47%, 回收率为67.77%~119.28%。

表3 30种PAH的回收率及精密度 ($n=6$)

Table 3 Recoveries and relative standard deviations for 30 PAHs ($n=6$)

PAH	样品含量/ ($\mu\text{g/kg}$)	添加5 $\mu\text{g/kg}$		添加20 $\mu\text{g/kg}$		添加50 $\mu\text{g/kg}$	
		回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%
NAP	67.70	—	—	—	—	89.39	10.58
2-MNAP	32.18	—	—	89.73	9.93	116.25	2.55
1-MNAP	20.38	—	—	106.50	10.28	115.70	3.59
BIPH	11.50	—	—	114.54	2.89	119.28	3.80
DMNAP	11.44	—	—	106.84	3.84	114.40	1.18
ACY	4.56	84.26	7.44	92.90	2.51	107.45	2.25
ACE	3.68	87.96	9.97	95.57	2.88	108.53	2.49
TMNAP	2.72	84.76	7.61	94.85	1.52	111.13	2.65
FLU	11.04	—	—	86.33	4.16	115.46	5.54

续表3

PAH	样品含量/ ($\mu\text{g/kg}$)	添加5 $\mu\text{g/kg}$		添加20 $\mu\text{g/kg}$		添加50 $\mu\text{g/kg}$	
		回收率/%	相对标准 偏差/%	回收率/%	相对标准 偏差/%	回收率/%	相对标准 偏差/%
DBTP	1.86	93.21	6.62	96.90	2.51	116.26	2.29
PHE	22.54	—	—	76.59	4.89	115.95	9.79
ANT	3.88	81.50	9.04	92.21	1.76	108.05	3.10
1-MPHE	2.02	100.74	8.03	106.74	2.08	113.90	3.03
FLA	7.52	81.78	12.47	88.37	5.31	110.97	4.29
PYR	6.60	79.99	9.95	86.93	4.68	104.65	4.17
CPP	2.74	75.47	6.69	98.61	2.28	108.47	4.69
BAA	3.06	80.53	6.66	97.64	2.29	111.00	3.04
CHR	4.04	88.48	7.75	94.91	2.37	107.24	3.29
5-MCHR	1.32	73.80	6.85	95.41	5.51	105.95	7.21
BBF	2.30	70.32	4.32	85.42	2.23	105.61	2.31
BKF	1.52	67.77	6.44	88.43	2.35	91.92	3.40
BEP	1.92	74.58	3.03	89.67	4.19	97.44	8.03
BAP	2.12	72.12	2.01	91.39	4.07	98.88	8.76
PER	0.48	82.08	7.35	96.45	1.93	107.80	2.08
ICDP	1.22	74.50	7.38	87.09	2.56	95.49	2.59
DBAHA	0.30	96.64	9.55	104.56	4.61	108.03	1.95
BGHP	0.88	71.03	4.81	72.28	4.70	76.32	1.97
DBALP	ND	72.36	7.17	70.72	2.93	79.93	7.85
DBAEP	ND	77.83	10.97	76.75	3.75	82.70	7.81
DBAHP	ND	79.57	8.04	85.87	3.66	79.93	3.00

注: ND.测定结果小于定量限; —.本底值远大于添加值, 未做计算。下同。

2.5 实际样品的应用

表4 食用油样品中PAH含量的测定
Table 4 Levels of PAHs in edible oil samples

PAH	检出率/%	食用油中PAH含量/ ($\mu\text{g/kg}$)		
		最小值	最大值	平均值
NAP	100	19.10	110.28	58.33
2-MNAP	100	10.24	69.10	31.73
1-MNAP	100	8.34	44.68	20.69
BIPH	100	4.74	19.32	9.01
DMNAP	100	4.96	170.22	23.17
ACY	100	2.42	44.84	5.83
ACE	100	2.30	38.70	5.16
TMNAP	100	2.12	31.58	3.75
FLU	100	4.86	127.74	12.25
DBTP	100	2.24	24.52	3.63
PHE	100	7.84	61.70	19.67
ANT	100	2.48	16.02	4.58
1-MPHE	100	2.04	8.12	3.12
FLUR	100	3.08	26.20	8.17
PYR	100	2.40	14.02	5.61
CPP	100	1.60	5.54	2.67
BAA	100	2.00	9.20	3.75
CHR	100	2.38	14.24	5.42
5-MCHR	86.84	ND	14.70	2.50
BBF	100	2.24	8.46	3.80
BKF	100	1.60	6.12	2.68
BEP	100	1.64	7.52	3.20
BAP	100	1.94	7.40	3.18
PER	63.16	ND	3.98	1.40
ICDP	81.58	ND	7.74	2.82
DBAHA	21.05	ND	3.92	0.65
BGHP	81.58	ND	6.28	2.54
DBALP	26.32	ND	3.02	0.60
DBAEP	0	ND	ND	ND
DBAHP	0	ND	ND	ND
轻质PAH		85.14	850.72	229.02
重质PAH		7.42	54.44	20.87
PAH总量		92.56	905.16	249.89

应用本方法检测了市售11类38个食用油样品, 每个样品重复测定2次, 检出率和含量范围见表4, 其中, 芝麻油中未检出ICDP、DBAHA和BGHP, 玉米油中未检出DBAHA和DBALP, 橄榄油和核桃油中未检出PER、DBAHA和DBALP, 亚麻籽油和油茶籽油中未检出DBAHA和DBALP, 所有样品中均未检出DBAEP和DBAHP; BAP含量在1.94~7.40 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 低于我国食用油国家标准的限量规定^[5]; 轻质PAH(含2~4芳香环, 包括NAP、1-MNAP、2-MNAP、DMNAP、TMNAP、BIPH、ACY、ACE、FLU、DBTP、PHE、1-MPHE、ANT、FLUR、PYR、CPP、BAA、CHR和5-MCHR)含量在85.14~850.72 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 重质PAH(芳香环数不小于5, 包括BBF、BKF、BEP、BAP、PER、ICDP、DBAHA、BGHP、DBALP、DBAEP和DBAHP)含量在7.42~54.44 $\mu\text{g/kg}$ 之间, PAH总量在92.56~905.16 $\mu\text{g/kg}$ 之间。

3 结论

本研究建立了冷冻除脂-GC-MS/MS检测食用植物油中30种PAH的新方法。方法具有样品处理简单, 选择性好, 灵敏度高, 定性、定量可靠等特点, 可满足对食用油中30种PAH的监测的需要。通过市售食用植物油样的检测表明, 依据我国相关限量标准, 市售食用植物油PAH污染处于较安全水平。

参考文献:

[1] 邢其毅, 徐瑞秋, 周政, 等. 基础有机化学[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 1993: 296.

[2] 曹梦思, 王君, 张立实, 等. 我国食用油脂中欧盟优控15+1种多环芳烃的污染状况分析[J]. 中国食品学报, 2016, 16(12): 198-205. DOI:10.16429/j.1009-7848.2016.12.026.

[3] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[R]. Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1995.

[4] MÔNICA C R C, PAULA R A, EDUARDO V. Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons content in different stages of soybean oils processing[J]. Food Chemistry, 2012, 135: 937-942. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.06.031.

[5] 卫生部. 食品中污染物限量: GB 2762—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012: 8-9.

[6] Official Journal of the European Union. Maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs: NO 835/2011[S/OL]. [2017-03-30]. <http://data.europa.eu/eli/reg/2011/835/oj>.

[7] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 植物油中多环芳烃的测定: GB/T 23213—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 3.

[8] 王峰, 张志杰, 林慧, 等. 高效液相色谱-二极管阵列检测器-荧光检测器法测定植物油中的18种多环芳烃[J]. 食品科学, 2014, 35(6): 142-145. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201406030.

- [9] KENAN D, CEVAT I. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil and barbecued food by HPLC/UV-Vis detection[J]. Food Chemistry, 2012, 133: 193-199. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.01.001.
- [10] PETTER O, IOANNIS S, JAN H, 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. DOI:10.1016/j.chroma.2014.07.064.
- [11] 张东东, 刘玉兰, 马宇翔, 等. SPE净化-同位素稀释-GC-MS法检测食用油脂中16种多环芳烃[J]. 粮食与油脂, 2016, 29(1): 53-59.
- [12] 乌日娜. 多环芳烃在食用植物油加工工艺中的污染特征研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2016: 9-19.
- [13] 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: 391-396. DOI:10.1016/j.arabjc.2010.09.012.
- [14] WU S M, YU W J. Liquid-liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in four different edible oils from China[J]. Food Chemistry, 2012, 134: 597-601. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.02.155.
- [15] 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.
- [16] SHI L K, LIU Y L, LIU H M, et al. One-step solvent extraction followed by liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407: 3605-3616. DOI:10.1007/s00216-015-8571-z.
- [17] SHI L K, ZHANG D D, LIU Y L. Incidence and survey of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oils in China[J]. Food Control, 2016, 62: 165-170. DOI:10.1016/j.foodcont.2015.10.037.
- [18] 许婷, 汤桦, 陈大舟, 等. 同位素稀释-气相色谱-三重四极杆串联质谱法分析食用油中18种多环芳烃[J]. 质谱学报, 2015, 36(2): 120-127. DOI:10.7538/zpxb.youxian.2014.0053.
- [19] 黄华, 吴颖, 赵雅颂, 等. SPE净化-气相色谱-三重四极杆质谱对油脂中多环芳烃的测定[J]. 食品工业科技, 2014, 35(7): 308-311. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2014.07.009.
- [20] LUDIVINE F, NATHALIE D, DOUGLAS N R, et al. Optimizing separation conditions of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons by cyclodextrinmodified capillary electrophoresis and application to edible oils[J]. Talanta, 2014, 119: 572-581. DOI:10.1016/j.talanta.2013.11.062.
- [21] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品中多环芳烃的测定: GB 5009.265—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-8.
- [22] WANG J H, GUO C. Ultrasonication extraction and gel permeation chromatography clean-up for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil by an isotope dilution gas chromatography mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217: 4732-4737. DOI:10.1016/j.chroma.2010.05.008.
- [23] FROMBERG A, HOJGARD A, DUEDAHLO. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils combining gel permeation chromatography with solid-phase extraction clean-up[J]. Food Additives and Contaminants, 2007, 24(7): 758-767. DOI:10.1080/02652030601150505.
- [24] 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.
- [25] JIANG D F, XIN C L, LI W, et al. Quantitative analysis and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oils marketed in Shandong of China[J]. Food and Chemical Toxicology, 2015, 83: 61-67. DOI:10.1016/j.fct.2015.06.001.
- [26] CAI Y, YAN Z H, MANH N, et al. Magnetic solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometric analysis of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1406: 40-47. DOI:10.1016/j.chroma.2015.06.024.
- [27] HUERTAS-PÉREZ J F, BORDAJANDI L R, SEJERØE-OISEN B, et al. PAHs in baby food: assessment of three different processing techniques for the preparation of reference materials[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(11): 3069-3081. DOI:10.1007/s00216-015-8490-z.
- [28] GIORGIA P, MASSIMO P, LAURA B, et al. Direct-immersion solid-phase microextraction coupled to fast gas chromatography mass spectrometry as a purification step for polycyclic aromatic hydrocarbons determination in olive oil[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1307: 166-171. DOI:10.1016/j.chroma.2013.07.068.
- [29] 王春蕾, 刘华良, 马永建, 等. 在线固相萃取-高效液相色谱法检测食用油中15+1种欧盟严控多环芳烃[J]. 分析化学研究报告, 2015, 43(11): 1743-1748. DOI:10.11895/j.issn.0253-3820.150300.
- [30] ZHOU R Z, JIANG J, MAO T, et al. Multiresidue analysis of environmental pollutants in edible vegetable oils by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2016, 207: 43-50. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.03.071.
- [31] THONGSUK P, NATCHANUN L, PUTTARUKSA V. Low-temperature cleanup with solid-phase extraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils by reversed phase liquid chromatography with fluorescence detection[J]. Food Chemistry, 2013, 141(3): 2720-2726. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.05.092.