

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.60028

QuEChERS-气相色谱—三重四极杆质谱法测定 辣条中 16 种多环芳烃

Determination of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons in spicy strip by QuEChERS gas chromatography-triple quadrupole mass

李 莎^{1,2} 曾习文² 申 睿² 李亦蔚² 谭 震^{1,2}

LI Sha^{1,2} ZENG Xi-wen² SHEN Rui² LI Yi-wei² TAN Zhen^{1,2}

(1. 食品安全监测与预警湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410000;

2. 长沙县食品药品安全检测中心, 湖南 长沙 410100)

(1. Hunan Provincial Key Laboratory of Food Safety Monitoring and Early Warning, Changsha, Hunan 410000, China; 2. Changsha County Inspection Center for Food and Drug Safety, Changsha, Hunan 410100, China)

摘要:目的: 有效提高辣条中多环芳烃污染风险预警和质量安全监管。方法: 采用乙腈提取样品中的目标物, 经含 100 mg *N*-丙基乙二胺(PSA)、100 mg 十八烷基硅烷键合硅胶(C₁₈)、1 000 mg 中性氧化铝吸附剂的 QuEChERS 净化, 选择 DB-EUPAH 色谱柱分离待测物, 以气相色谱—三重四极杆质谱仪检测, 采用多反应监测模式, 基质匹配外标法定量。结果: 16 种 PAHs 在 0.005 ~ 0.500 μg/mL 范围线性良好, 相关系数为 0.998 4 ~ 0.999 9。方法的检出限和定量限分别为 0.04 ~ 0.55 μg/kg 和 0.12 ~ 1.85 μg/kg; 10, 20, 100 μg/kg 三水平加标样品, 16 种 PAHs 平均加标回收率达 71.54% ~ 103.70%, 相对标准偏差为 2.4% ~ 9.3%。采用该方法对 20 批次市售辣条样品中 16 种 PAHs 污染情况进行了分析, 其中 14 批次样品检出多环芳烃, 含量在 0.42 ~ 42.28 μg/kg。结论: 该方法操作简单、灵敏度高, 适用于辣条中 16 种 PAHs 的日常检测。

关键词: QuEChERS; 气相色谱—三重四极杆质谱法; 辣条; 多环芳烃

Abstract: Objective: This study aimed to effectively improve the risk warning and quality and safety supervision of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in spicy strip. Methods: The target

compounds in the samples were extracted with acetonitrile and purified by QuEChERS, containing 100 mg *N*-propyl ethylenediamine (PSA), 100 mg octadecylsilane bonded silica gel (C₁₈), and 1 000 mg neutral alumina adsorbent, and then were separated by DB-EUPAH column. It was detected by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometer with multiple reaction monitoring mode and matrix matching external standard method. Results: The 16 kinds of PAHs showed good linearity in the range of 0.005 ~ 0.500 μg/mL, and the correlation coefficients were 0.998 4 ~ 0.999 9. The limits of detection and quantification were 0.04 ~ 0.55 μg/kg and 0.12 ~ 1.85 μg/kg, respectively. The average recoveries of 16 kinds of PAHs were 71.54% ~ 103.70% with the relative standard deviations of 2.4% ~ 9.3% at three-level spiked standard sample of 10, 20 and 100 μg/kg. The method was used to analyze the contamination of 16 kinds of PAHs in 20 batches of spicy strip. PAHs were detected in 14 batches with the content ranging from 0.42 μg/kg to 42.28 μg/kg. Conclusion: The method is easy to operate with high sensitivity, and suitable for daily detection of 16 kinds of PAHs in spicy strip.

Keywords: QuEChERS; gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; spicy strip; polycyclic aromatic hydrocarbons

基金项目: 食品安全监测与预警湖南省重点实验室开放基金项目(编号: 2020FKJJ09); 湖南省市场监督管理局科技计划项目(编号: 2021KJJH47)

作者简介: 李莎, 女, 长沙县食品药品安全检测中心工程师, 硕士。
通信作者: 谭震(1981—), 男, 长沙县食品药品安全检测中心高级工程师, 硕士。E-mail: 461329398@qq.com

收稿日期: 2022-03-09

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是指分子中含有两个或两个以上的芳香环的非极性或中等极性有机化合物^[1]。食品中多环芳烃来源广泛, 一方面由被污染的水、空气和土壤通过食物链迁移在食品原料中富集^[2-3]; 另一方面, 食品原料在高温烹调加工时会发生热解或热聚反应, 形成 PAHs^[4-6]。PAHs 具有很强的致癌性和基因毒性, 严重影响生命健康, 引起了世界各

国的广泛关注,已被列为污染严重的持久性污染物^[7-9]。

国内外报道的食品中多环芳烃的检测对象多以苯并[α]芘、PAH4(苯并[α]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]蒽、屈)为主,涉及气相色谱—质谱联用法(GC-MS)^[10]、高效液相色谱法^[11-13]和气相色谱—三重四级杆质谱法(GC-MS/MS)^[14-15]等。与前两种方法相比,气相色谱—三重四级杆质谱法(GC-MS/MS)选择性好、检测灵敏度高,适用于复杂基质中痕量化合物的定性和定量分析。食品中多环芳烃的含量较低,有效提取多环芳烃尤为困难,因此样品的前处理是整个检测过程中最关键且最耗时的环节。已报道的前处理方法主要有索氏提取^[16]、液液萃取^[5]、固相萃取净化^[10]、凝胶渗透色谱净化^[17]、QuEChERS法^[14]等。其中,QuEChERS技术具有操作简便、快速、成本低、消耗有机溶剂少等优点,近年来在污染物残留检测等领域得到了广泛应用^[18-19]。

辣条是一种广受青睐的休闲小食品,以面粉、香辛料、食用油等为主要原料,通过挤压膨化和调味制成。辣条生产过程中的挤压膨化和调味油制作环节需经高温烹制,由此可能带来 PAHs 污染。目前有关 QuEChERS 结合 GC-MS/MS 技术检测辣条中 16 种多环芳烃的分析方法鲜见文献报道。研究拟采用 QuEChERS 前处理方法结合 GC-MS/MS 检测技术开发一种快速测定辣条中 16 种多环芳烃的检测方法,并对 20 批次市售辣条样品进行检测,旨在为辣条中多环芳烃污染风险预警和质量安全监管提供依据。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 材料与试剂

16 种多环芳烃混标(包含萘、芘、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[α]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[α]芘、苊并[1,2,3-c,d]芘、二苯并[α ,h]蒽、苯并[g,h,i]芘):200 $\mu\text{g}/\text{mL}$,溶剂为正己烷,北京坛墨质检有限公司;

正己烷、乙酸乙酯、乙腈:色谱纯,德国默克公司;

PSA:粒径 40~63 μm ,100 g/瓶,上海安谱实验科学股份有限公司;

十八烷基硅烷键合硅胶(C_{18}):粒径 40~75 μm ,100 g/瓶,上海安谱实验科学股份有限公司;

中性氧化铝:粒径 125 μm ,100 g/瓶,上海迪马科技有限公司;

Agilent J&W DB-EUPAH 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm):美国 Agilent 公司;

辣条样品:市售。

1.1.2 主要仪器设备

气相色谱—三重四级杆质谱仪:Agilent 7890B-7000C 型,美国 Agilent 公司;

超声波清洗仪:KQ-500B 型,昆山市超声仪器有限公司;

涡旋振荡器:XH-B 型,江苏健康医疗用品有限公司;

冷冻离心机:Eppendorf 5804R 型,德国艾本德股份公司;

样品浓缩仪:HN132 型,济南海能仪器有限公司;

高速多功能粉碎机:XY-100 型,浙江省永康市松青五金厂。

1.2 试验方法

1.2.1 标准溶液配制 准确移取 0.5 mL 16 种 PAHs 混合标准溶液至 10 mL 容量瓶中,用正己烷溶剂配置成 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准中间溶液。精确移取一定量的标准中间溶液,用正己烷溶剂或空白基质提取液逐级释成混合标准工作液或基质匹配标准工作液,质量浓度分别为 0.005,0.01,0.02,0.05,0.10,0.20,0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$,现配现用。

1.2.2 仪器分析条件

(1) 色谱条件:Agilent J&W DB-EUPAH 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);载气为高纯氦气(99.999%);柱流速 1.0 mL/min;进样口温度为 300 $^{\circ}\text{C}$;程序升温:初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$,再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 15 min;进样量为 1 μL ;进样方式为不分流进样。

(2) 质谱条件:电离方式为电子轰击离子源(EI);电离能量 70 eV;离子源温度 300 $^{\circ}\text{C}$;四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度 300 $^{\circ}\text{C}$;扫描模式为多重反应监测(MRM)。16 种 PAHs 的质谱参数见表 1。

1.2.3 样品前处理

(1) 提取:称取粉碎的辣条样品 5.0 g 置于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈,涡旋振荡 2 min,再加入 QuEChERS 盐析剂(含 1.0 g NaCl 和 4.0 g 无水硫酸镁),涡旋振荡 2 min,超声辅助提取 10 min,−20 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻 30 min,于 4 000 r/min 冷冻离心 3 min,上清液转移至 50 mL 离心管中,按上述过程重复提取一次,合并上清液。

(2) 净化:移取提取液约 6 mL,置于 15 mL 离心管中,加入 QuEChERS 净化剂(其中吸附剂为 100 mg PSA,100 mg C_{18} 和 1 000 mg 中性氧化铝),涡旋振荡 2 min,再于 4 000 r/min 冷冻离心 3 min,准确移取上清液 4.0 mL 于 10 mL 离心管中,40 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹至近干,用正己烷溶解并定容至 1.0 mL,过 0.22 μm 有机滤膜,供 GC-MS/MS 分析检测,采用基质匹配外标法定量。

(3) 优化试验:在空白辣条样品中添加 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 16 种 PAHs 混合标准溶液制成加标样品,按照上述方法进行检测,分别单独考察提取溶剂(正己烷、乙酸乙酯、乙腈)、超声辅助提取时间(0.5,10,20 min)、净化填料种类和用量(1 号:100 mg PSA;2 号:100 mg PSA+100 mg

C₁₈;3 号:100 mg PSA+200 mg C₁₈;4 号:100 mg PSA+100 mg C₁₈+1 000 mg 中性氧化铝)对辣条中 16 种 PAHs 提取效果的影响。

1.2.4 基质效应评价 按照建立的方法,在相同的条件下同时测定不同浓度的混合标准工作液、基质匹配混合标准工作液,绘制标准曲线,按式(1)计算各组分的基质效应(ME 值)^[20]。

$$M_E = (B - A) / A \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

M_E——基质效应(ME 值),%;

A——溶剂标准曲线斜率;

B——基质标准曲线斜率。

1.2.5 线性关系 通过测定不同浓度的基质标准工作溶液,分别以 16 种 PAHs 的峰面积为纵坐标、各浓度点为横坐标来绘制标准曲线。

1.2.6 检出限及定量限的测定 在空白辣条样品中添加一定浓度的 16 种 PAHs 混合标准溶液,以 3 倍信噪比(S/N=3)时对应的目标物浓度计算得到方法检出限,以 10 倍信噪比(S/N=10)计算得到方法定量限。

1.2.7 回收率和精密度测定 在空白辣条样品中分别添加 16 种 PAHs 混合标准溶液,添加水平为 10, 20, 100 μg/kg,每个水平平行测定 6 次,分别计算平均回收率和精密度。

1.2.8 实际样品测定 按照建立的方法对市售 20 批次辣条中 16 种 PAHs 含量进行测定。

1.3 数据处理

采用 Agilent Mass Hunter 软件对 16 种 PAHs 进行

数据采集及数据处理;用 Excel 软件对条件优化试验数据、基质效应、回收率、精密度及样品含量水平数据进行处理。

2 结果与分析

2.1 仪器条件的优化

采用气质联用方法分析 PAHs 时,通常采用 HP-5MS 或 DB-EUPAH 柱。由于苯并[b]荧蒹和苯并[k]荧蒹为同分异构体,茚并[1,2,3-c,d]芘与二苯并[α,h]蒽结构相似,在传统的 HP-5MS 上无法完全分离。选用 DB-EUPAH 色谱柱对 16 种 PAHs 进行分离,在优化后的色谱条件下 16 种 PAHs 可以实现分离,且峰型相对尖锐窄小。

采用全扫描模式对 16 种 PAHs 进行扫描,得到总离子流图,根据质谱图选择 2~3 个特征离子作为母离子。对选定的母离子进行子离子扫描,选择信噪比较高的特征离子对分别作为定性、定量离子对,同时优化碰撞能量。优化后的 16 种 PAHs 多反应监测模式质谱参数及保留时间如表 1 所示,GC-MS/MS 方法测定 16 种 PAHs 基质混合标准溶液的色谱图见图 1。

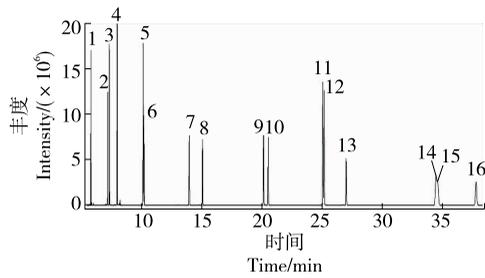
2.2 样品前处理方法的考察

2.2.1 提取溶剂的选择 由于辣条基质复杂,含有脂肪、糖类、色素等干扰物质较多,为了尽可能地提高 16 种 PAHs 的提取效率、降低基质干扰,需要对提取溶剂种类进行优化。分别采用正己烷、乙酸乙酯、乙腈对 16 种 PAHs 加标量为 100 μg/kg 的辣条样品进行提取,按照 1.2.3 的方法净化浓缩后测定目标物的含量,通过回收率

表 1 16 种多环芳烃化合物的保留时间及 MRM 参数

Table 1 Retention time and MRM parameters of 16 kinds of PAHs compounds

化合物	保留时间/min	定量离子对	碰撞能量/eV	定性离子对	碰撞能量/eV	定性离子对	碰撞能量/eV
萘	5.79	128.1>102.1	20	128.1>78.1	20	127.1>77.1	15
萘烯	7.19	152.1>151.1	25	152.1>126.1	30	152.1>102.1	35
苊	7.33	153.1>152.1	25	154.1>127.0	40	153.1>127.0	30
芴	7.98	166.1>165.1	15	165.1>164.1	20	165.1>163.1	35
菲	10.13	178.1>152.1	25	176.1>150.1	25	179.1>153.1	25
蒽	10.20	178.1>152.1	25	178.1>151.1	30	176.1>150.1	25
荧蒹	13.97	202.1>200.1	45	201.1>174.1	45	202.1>176.1	35
芘	15.07	202.1>200.1	45	201.1>175.1	45	201.1>174.1	45
苯并[α]蒽	20.15	228.1>226.1	30	226.1>224.1	35	229.1>227.1	30
屈	20.53	228.1>226.1	30	226.1>224.1	40	113.1>112.1	10
苯并[b]荧蒹	25.08	252.1>250.1	45	250.1>248.1	45	126.0>113.1	15
苯并[k]荧蒹	25.19	252.1>250.1	45	250.1>248.1	45	126.0>113.1	15
苯并[α]芘	27.02	252.1>250.1	45	250.1>248.1	45	125.0>124.1	15
茚并[1,2,3-c,d]芘	34.48	276.1>274.1	45	138.1>137.2	10	137.0>136.0	15
二苯并[α,h]蒽	34.63	278.1>276.0	45	138.1>137.2	10	139.0>138.1	15
苯并[g,h,i]芘	37.82	276.1>274.1	45	138.1>137.2	10	137.0>136.0	15



1. 萘 2. 苊烯 3. 苊 4. 芴 5. 菲 6. 蒽 7. 荧蒽 8. 芘 9. 苯并[α]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-c,d]芘 15. 二苯并[α,h]蒽 16. 苯并[g,h,i]芘

图1 16种多环芳烃混合基质标准溶液 (0.20 μg/mL)的色谱图

Figure 1 The chromatograms of 16 kinds of PAHs mixed matrix standard solutions (0.20 μg/mL)

结果来比较不同溶剂的提取效果。

如图2所示,乙腈作为提取溶剂时回收率明显高于其他溶剂,达70.43%~103.30%。由于PAHs是一类极性较弱的脂溶性化合物,采用正己烷、乙酸乙酯作为提取溶剂时,提取液中油脂含量高,净化后的样品中油脂不能

完全除尽,上机分析时会对GC-MS/MS系统造成污染,影响仪器的稳定性;另外提取液中含油脂,由于沸点较高,在进样口可能存在气化不完全的现象,导致结果偏低。因此,选择乙腈作为优化的提取溶剂。

2.2.2 超声辅助提取时间优化 分别设置4个不同的超声提取时间0,5,10,20 min,按照1.2.3对加标样品进行测定,考察超声时间对提取效率的影响。由图3可知,在超声辅助提取条件下的提取效果优于未超声提取的,超声时间从0 min延长到10 min回收率均明显升高。超声时间从10 min延长到20 min时,各组分回收率变化不大,且部分组分回收率下降。最终选择超声辅助提取时间为10 min。

2.2.3 净化填料的优化 选择QuEChERS方法对样品提取液进行净化处理,常用的净化填料包括PSA、C₁₈、中性氧化铝等。PSA可有效去除样品中有机酸、糖类、脂肪酸和少量色素等;C₁₈对极性弱的脂肪酸、色素等大分子物质有较强的吸附效果;中性氧化铝常用于非极性剂及中等极性物质的吸附,具有很好的除脂能力^[21]。净化试剂及其用量根据不同基质类型来选择,辣条提取液中基质一般为糖类、脂类、酸和色素等。研究主要考察了PSA、

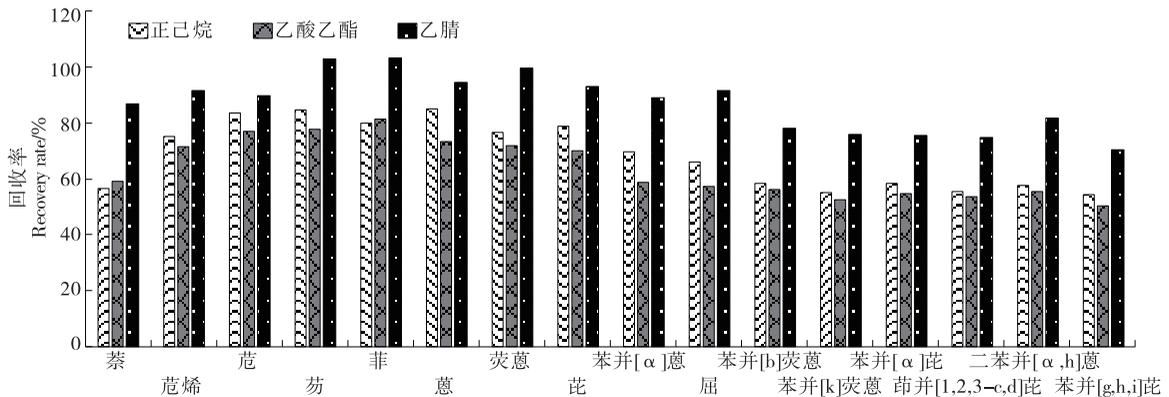


图2 提取溶剂对辣条中16种多环芳烃提取效果的影响

Figure 2 Effect of different solvents on the extraction efficiency of 16 kinds of PAHs in spicy strip

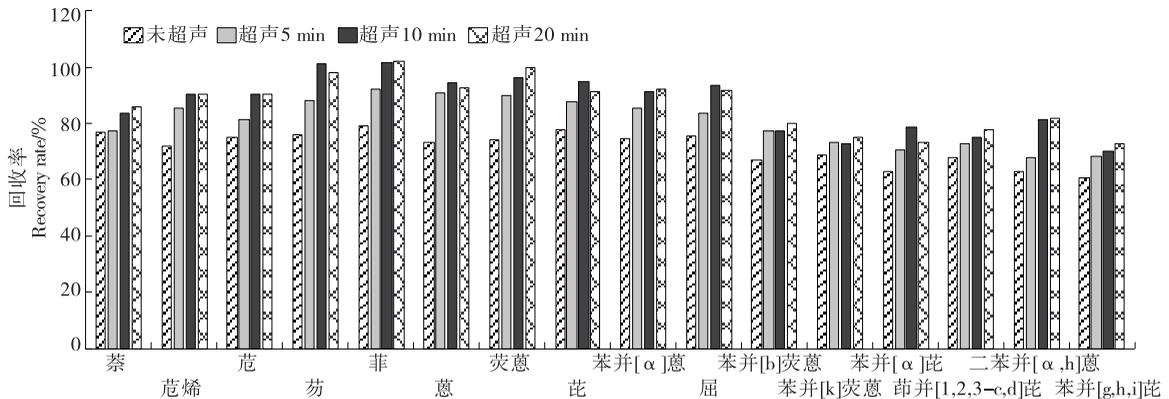


图3 超声提取对辣条中16种多环芳烃提取效率的影响

Figure 3 Effect of ultrasonic extraction on extraction efficiency the of 16 kinds of PAHs in spicy strip

C₁₈、中性氧化铝不同配比的净化填料对样品的净化效果, 4 组填料净化后 16 种 PAHs 的回收率结果见图 4。试验过程中发现, 随着填料中净化试剂种类及含量增加, 溶液越来越澄清, 但回收率结果不一。随着 C₁₈ 净化试剂用量的增大, 16 种 PAHs 的回收率降低, 推断可能由于 C₁₈ 吸附性较强, 除杂的同时也会吸附待测化合物, C₁₈ 的用量过大, 反而造成待测化合物的回收率偏低。对比 4 组净化填料净化后的回收率结果, 4 号净化填料 (100 mg PSA+100 mg C₁₈+1 000 mg 中性氧化铝) 最优, 推断可能中性氧化铝去除油脂效果好, 有利于基质的净化。因此, 选择 4 号净化填料作为优化的 QuEChERS 净化填料。

2.3 基质效应

采用正己烷溶剂和空白基质提取液分别配制成标准

工作溶液, 质量浓度分别为 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 μg/mL。在相同条件下进行检测, 按照 1.2.4 中式(1)计算 ME 值, 通过 ME 值判断基质效应^[20]。由表 2 可知, 16 种组分的 ME 值在 0.50%~23.23%, 其中萘、苯并[α]蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[α]芘的 ME 值均高于 10%, 表明基质效应显著, 辣条中 16 种 PAHs 测定方法需利用基质匹配外标法校正来消除基质效应, 进行准确定量。

2.4 线性关系、相关系数和检出限

采用基质空白将 16 种 PAHs 混合标准中间液配制成 7 个不同质量浓度的基质混合标准工作液, 分别为 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 μg/mL。采用建立的方法进行测定, 以 16 种目标物的响应面积为纵坐标、

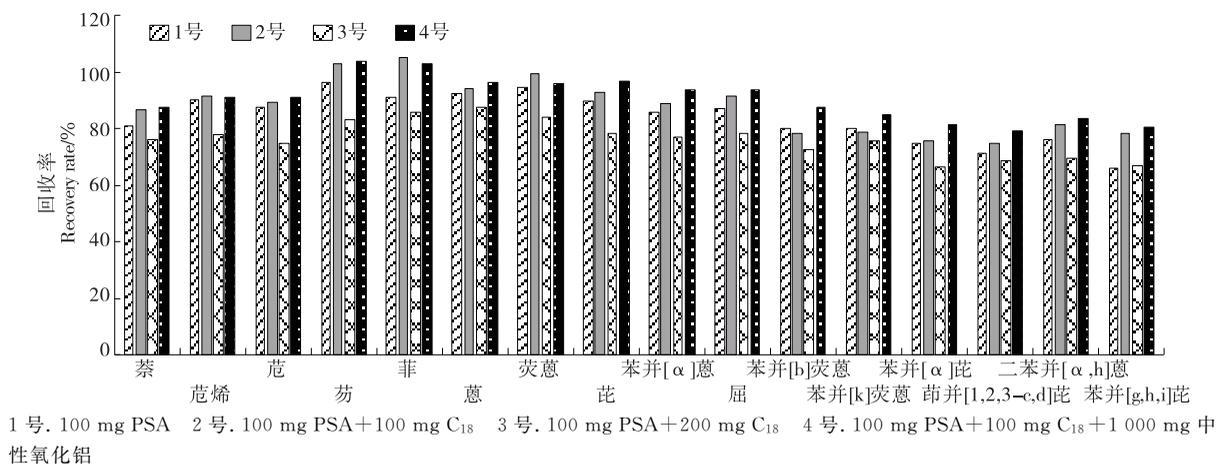


图 4 4 组净化填料净化后 16 种 PAHs 回收率

Figure 4 Recover rates of 16 kinds of PAHs after purification by four groups of purification packings

表 2 辣条中 16 种多环芳烃的线性方程、相关系数、基质效应、检出限、定量限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, matrix effects (MEs), limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) of 16 kinds of PAHs in spicy strip

化合物	线性回归方程	相关系数	ME 值/%	检出限/(μg · kg ⁻¹)	定量限/(μg · kg ⁻¹)
萘	Y=9 969.882X+86 7921.652	0.999 7	14.36	0.16	0.54
苊烯	Y=14 855.259X-3 135.032	0.999 4	1.21	0.32	1.08
苊	Y=23 809.368X+66 248.897	0.999 4	2.06	0.28	0.93
芴	Y=27 940.885X+767 470.007	0.999 9	0.50	0.35	1.17
菲	Y=25 266.346X+2 093 429.670	0.999 8	1.04	0.04	0.13
蒽	Y=19 071.453X+99 508.779	0.999 8	2.22	0.55	1.85
荧蒽	Y=24 927.892X+673 764.589	0.999 9	3.76	0.04	0.12
芘	Y=26 825.091X+411 975.330	0.999 9	4.88	0.12	0.39
苯并[α]蒽	Y=25414.642X+127250.202	0.999 8	13.39	0.08	0.25
屈	Y=23 659.148X+170 388.370	0.999 7	6.69	0.08	0.26
苯并[b]荧蒽	Y=45 161.939X+5 167.895	0.999 8	11.66	0.21	0.71
苯并[k]荧蒽	Y=33 211.417X+111 909.140	0.999 8	5.95	0.30	0.99
苯并[α]芘	Y=19 662.186X-36 012.538	0.999 6	23.23	0.32	1.06
茚并[1,2,3-c,d]芘	Y=29 353.287X-147 774.561	0.998 4	5.61	0.33	1.11
二苯并[α,h]蒽	Y=12 301.335X-64 046.174	0.998 5	3.23	0.24	0.79
苯并[g,h,i]芘	Y=12 089.004X-39 699.625	0.999 2	4.70	0.22	0.73

浓度为横坐标绘制标准曲线,结果如表2所示,16种PAHs在0.0005~0.50 μg/mL浓度范围线性关系良好,线性相关系数为0.9984~0.9999。分别以信噪比S/N为3和10所对应的浓度,计算各组分的检出限和定量限,该方法检出限在0.04~0.55 μg/kg,定量限在0.12~1.85 μg/kg(见表2)。

表3 空白样品中16种邻苯二甲酸酯的加标回收率和精密度

Table 3 Recoveries and precision of 16 phthalate esters in blank samples

化合物	10 μg/kg		20 μg/kg		100 μg/kg	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
萘	80.21	8.8	86.59	6.2	81.72	7.9
萘烯	85.74	3.5	91.50	4.7	91.12	2.8
萘	90.52	3.2	89.54	3.8	91.19	6.2
芴	88.35	3.1	92.87	2.4	103.70	5.6
菲	94.71	2.8	103.10	3.9	102.00	2.9
蒽	90.74	5.6	86.38	4.1	96.28	4.4
荧蒽	92.93	5.0	99.46	4.4	95.81	4.8
芘	95.02	5.1	92.94	4.5	96.78	4.2
苯并[α]蒽	89.31	4.3	88.79	3.7	93.71	3.6
屈	90.02	5.7	91.51	4.7	93.96	3.9
苯并[b]荧蒽	81.15	5.3	76.45	4.6	78.20	4.4
苯并[k]荧蒽	80.33	3.1	78.92	3.0	75.69	4.1
苯并[α]芘	73.54	6.2	76.37	5.1	75.54	6.7
茚并[1,2,3-c,d]芘	72.44	7.4	74.84	4.7	73.59	4.2
二苯并[α,h]蒽	79.24	5.3	81.53	4.1	81.03	8.1
苯并[g,h,i]芘	73.43	9.3	76.99	3.8	71.54	6.9

2.6 实际样品测定

采用该方法对随机抽取的20批次辣条样品中16种多环芳烃含量进行测定,结果如表4所示,在14批次样品中检测出多环芳烃,除萘烯、蒽、苯并[b]荧蒽、茚并[1,2,3-c,d]芘、二苯并[α,h]蒽、苯并[g,h,i]芘未检出外其他种类多环芳烃均有检出。其中萘的平均含量最高,达8.27 μg/kg;其次是非,平均含量为4.73 μg/kg,20批次样品中多环芳烃总含量范围为0.42~42.28 μg/kg,平均总含量为11.12 μg/kg。通过实际样品检测,辣条中多环芳烃有不同程度检出,应引起食品安全监管部门重视。

3 结论

试验将QuEChERS前处理方法结合GC-MS/MS检测技术应用于辣条中16种多环芳烃的快速分析检测。结果表明,在0.005~0.50 μg/mL范围内线性关系良好,线性相关系数均达0.9984以上,检出限和定量限分别在0.04~0.55 μg/kg和0.12~1.85 μg/kg;空白样品中10,20,100 μg/kg三水平的平均加标回收率为71.54%~103.70%,相对标准偏差为2.4%~9.3%。该方法简单、快速、选择性好、灵敏度高,能够满足辣条中16种多环芳烃的日常检测要求。随机抽取的20批次辣条样品中有

2.5 方法的回收率和精密度

在空白样品中分别添加16种PAHs混合标准溶液制成10,20,100 μg/kg三水平加标样品,涡旋振荡2 min,静置2 h后,以建立的方法进行测定,每个水平平行测定6次,结果如表3所示,平均回收率为71.54%~103.70%,相对标准偏差(RSD)为2.4%~9.3%。

表4 辣条样品中多环芳烃含量

Table 4 The content of PAHs in spicy strip samples

化合物	μg/kg		
	最低含量	最高含量	平均含量
萘	2.39	15.22	8.27
萘烯	0.00	0.00	0.00
萘	0.09	0.27	0.16
芴	0.19	4.73	2.43
菲	0.00	13.71	4.73
蒽	0.00	0.00	0.00
荧蒽	0.61	6.71	4.49
芘	1.03	1.95	1.53
苯并[α]蒽	0.05	2.50	1.30
屈	0.27	3.09	1.86
苯并[b]荧蒽	0.00	0.00	0.00
苯并[k]荧蒽	0.00	2.34	0.21
苯并[α]芘	0.00	0.43	0.12
茚并[1,2,3-c,d]芘	0.00	0.00	0.00
二苯并[α,h]蒽	0.00	0.00	0.00
苯并[g,h,i]芘	0.00	0.00	0.00
PAHs总量	0.42	42.28	11.12

14 批次检出多环芳烃,下一步工作中将对辣条中多环芳烃污染来源和影响因素进行进一步研究。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 冯丽. 离心平行蒸发—气相色谱/质谱法同时测定土壤中多环芳烃和硝基苯类化合物[J]. *色谱*, 2020, 38(5): 617-619.
FENG Li. Simultaneous determination of Polycyclic aromatic hydrocarbon and nitrobenzene compounds in soil by gas chromatography-mass spectrometry with centrifugal parallel evaporation[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(5): 617-619.
- [3] 岳中慧, 吴亮, 张皓. 快速溶剂萃取—气相色谱—质谱法同时测定土壤中多环芳烃、六六六和滴滴涕[J]. *化学分析计量*, 2021, 30(3): 49-55.
YUE Zhong-hui, WU Liang, ZHANG Hao. Simultaneous determination of PAHs, BHC and DDT in soil by using accelerated solvent extraction and GC-MS[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2021, 30(3): 49-55.
- [4] LEDESMA E, RENDUELES M, DÍAZ M. Contamination of meat products during smoking by polycyclic aromatic hydrocarbons: Processes and prevention[J]. *Food Control*, 2016, 60: 64-87.
- [5] CHEN Hong-ping, GAO Guan-wei, LIU Ping-xiang, et al. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in tea by simultaneous dispersive solid-phase extraction and liquid-liquid extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(8): 2 374-2 384.
- [6] 路杨, 刘印平, 王丽英, 等. 高风险食品中多环芳烃含量调查与分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(18): 6 608-6 613.
LU Yang, LIU Yin-ping, WANG Li-ying, et al. Investigation and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons content in high risk food[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2020, 11(18): 6 608-6 613.
- [7] 胡玉霞, 常福厚, 白图雅, 等. 多环芳烃类化合物及芳香烃受体在肿瘤发生发展中的作用[J]. *中国生化药物杂志*, 2015, 35(6): 185-188.
HU Yu-xia, CHANG Fu-hou, BAI Tu-ya, et al. Role of polycyclic aromatic hydrocarbons and aryl hydrocarbon receptor in the development of tum60r [J]. *Chinese Journal of Biochemical Pharmaceutics*, 2015, 35(6): 185-188.
- [8] DEBAJYOTI G, SHREYA G, DUTTA T K, et al. Current state of knowledge in microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2016, 7: 1 369.
- [9] ZHANG Yan-yan, DONG Si-jun, WANG Hong-ou, et al. Biological impact of environmental polycyclic aromatic hydrocarbons (ePAHs) as endocrine disruptors[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 213(6): 809-824.
- [10] SHI Long-kai, ZHANG Dong-dong, LIU Yu-lan. Survey of polycyclic aromatic hydrocarbons of vegetable oils and oilseeds by GC-MS in China[J]. *Food Addit & Contam, Part A, Chem, Anal, Control, Expo & Risk Assess*, 2016, 33(4): 603-611.
- [11] 杜瑞, 万丽斌, 高火亮, 等. 固相萃取—高效液相色谱法检测植物油中 15 种多环芳烃[J]. *粮食与油脂*, 2022, 35(1): 158-162.
DU Rui, WAN Li-bin, GAO Huo-liang, et al. Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils by solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography[J]. *Cereals & Oils*, 2022, 35(1): 158-162.
- [12] 何婷婷, 周彤, 谭婷, 等. 超声波辅助/疏水性低共熔溶剂萃取—高效液相色谱法测定牛奶中的多环芳烃[J]. *分析科学学报*, 2020, 36(2): 177-182.
HE Ting-ting, ZHOU Tong, TAN Ting, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in milk by ultrasonic-assisted hydrophobic deep eutectic solvent extraction combined with high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Analytical Science*, 2020, 36(2): 177-182.
- [13] 傅孝美, 李宗军, 赵志友, 等. 食用槟榔中苯并芘检测方法研究进展[J]. *食品与机械*, 2019, 35(8): 216-225.
FU Xiao-mei, LI Zong-jun, ZHAO Zhi-you, et al. Research progress of determination of benzo-a-pyrene in edible areca nut[J]. *Food & Machinery*, 2019, 35(8): 216-225.
- [14] 蔡洁云, 王惠平, 刘巍, 等. 胶基型嚼烟中 19 种多环芳烃的气相色谱—串联质谱技术法测定[J]. *食品与机械*, 2020, 36(5): 89-94.
CAI Jie-yun, WANG Hui-ping, LIU Wei, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in gum-based chewing tobacco by GC-MS/MS[J]. *Food & Machinery*, 2020, 36(5): 89-94.
- [15] 潘晓玉, 王宗义, 赵逸涵, 等. 冷冻脱脂—分散固相萃取/气相色谱—串联质谱法检测食用植物油中 4 种多环芳烃[J]. *分析试验室*, 2022, 41(4): 419-423.
PAN Xiao-yu, WANG Zong-yi, ZHAO Yi-han, et al. Determination of 4 kinds of PAHs in edible plant oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry with frozen defatting-dispersive solid-phase extraction[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2022, 41(4): 419-423.
- [17] 沈习习, 战俊良, 汤晓艳. 凝胶渗透色谱净化—气相色谱—质谱法检测烤鸭皮中 16 种多环芳烃[J]. *肉类研究*, 2020, 34(1): 77-82.
SHEN Xi-xi, ZHAN Jun-liang, TANG Xiao-yan. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in roast duck skin by gel permeation chromatography clean-up combined with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Meat Research*, 2020, 34(1): 77-82.
- [18] 孙志高, 盛冉, 郝静梅, 等. QuEChERS-高效液相色谱法检测柑桔中毒死蜱、吡虫啉和残杀威农残[J]. *食品与机械*, 2017, 33(6): 68-72.
SUN Zhi-gao, SHENG Ran, HAO Jing-mei, et al. Detected chlorpyrifos, imidacloprid, and propoxur residues in citrus by QuEChERS-high performance liquid chromatography method[J]. *Food & Machinery*, 2017, 33(6): 68-72.

(下转第 79 页)