

分子印迹固相萃取 - 气相色谱 - 串联质谱法 测定油茶籽油中 16 种多环芳烃

钟冬莲¹, 喻宁华², 王玫鹃¹, 莫润宏¹, 段俊敏², 汤富彬¹

(1. 中国林业科学研究院 亚热带林业研究所, 杭州 311400; 2. 湖南省林产品质量检验检测中心, 长沙 410004)

摘要:为稳定可靠地分析油茶籽油中多环芳烃,建立了分子印迹固相萃取 - 气相色谱 - 串联质谱测定油茶籽油中 16 种多环芳烃方法。样品经正己烷溶解后,分别采用反相固相萃取 HLB 小柱、弗罗里硅土小柱和分子印迹固相萃取小柱对 16 种多环芳烃进行净化。以回收率和基质效应为考察指标评估 3 种固相萃取柱的净化,在此基础上,对净化液进行低温低速氮吹浓缩,多反应监测扫描模式下进行气相色谱 - 串联质谱检测,外标法定量。结果表明:分子印迹固相萃取小柱对 16 种多环芳烃的净化效果最佳;16 种多环芳烃在质量浓度 1 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好($R^2 \geq 0.995$),检出限为 0.01 ~ 0.20 $\mu\text{g/kg}$,在 2、10 $\mu\text{g/kg}$ 和 20 $\mu\text{g/kg}$ 加标水平下的回收率为 71.5% ~ 116.3%,相对标准偏差为 1.5% ~ 13.8%。该方法具有灵敏度高、检出限低、重复性好等特点,适用于油茶籽油中 16 种多环芳烃的测定。

关键词:油茶籽油;多环芳烃;分子印迹固相萃取;气相色谱 - 串联质谱法

中图分类号:TS225.1;TQ646 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)10-0118-07

Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in oil - tea camellia seed oil using molecularly imprinted solid - phase extraction coupled with GC - MS/MS

ZHONG Donglian¹, YU Ninghua², WANG Meijuan¹, MO Runhong¹,
DUAN Junmin², TANG Fubin¹

(1. Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Hangzhou 311400, China;

2. Hunan Quality Inspection and Testing Center for Forestry Products, Changsha 410004, China)

Abstract: In order to analyze polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in oil - tea camellia seed oil stably and reliably, a method for the determination of 16 PAHs in oil - tea camellia seed oil was developed by molecularly imprinted solid - phase extraction (MIP - SPE) - gas chromatography - tandem mass spectrometry (GC - MS/MS). The samples were dissolved by *n* - hexane, then purified by reversed - phase solid - phase extraction HLB column, Florisil column and MIP - SPE column, respectively, and the recovery and matrix effect were used as the investigation indexes to evaluate the purification effect. On this basis, the purification solution was concentrated by low - temperature and low - speed nitrogen blowing, detected by GC - MS/MS in multiple reaction monitoring scan mode, and quantified by external standard method. The results showed that the MIP - SPE column had the best purification effect on 16 PAHs. The linearity of the 16 PAHs was good in the range of mass concentration from 1 $\mu\text{g/L}$ to 50 $\mu\text{g/L}$

($R^2 \geq 0.995$), and the limits of detection (LODs) range from 0.01 $\mu\text{g/kg}$ to 0.20 $\mu\text{g/kg}$.

The recoveries varied from 71.5% to 116.3% with relative standard deviation of 1.5% to 13.8% at spiked levels of 2, 10 $\mu\text{g/kg}$ and 20 $\mu\text{g/kg}$.

The method has the characteristics of high

收稿日期:2021-09-06;修回日期:2022-06-11

基金项目:湖南省林业科技创新专项项目资助(XLK201916)

作者简介:钟冬莲(1985),女,实验师,硕士,研究方向为食用林产品品质与质量安全(E-mail)zhongdonglian215@163.com。

通信作者:汤富彬,研究员(E-mail)tfb22@163.com。

sensitivity, low detection limit and good precision, and is suitable for rapid and accurate quantitative detection of 16 PAHs in oil – tea camellia seed oil.

Key words: oil – tea camellia seed oil; polycyclic aromatic hydrocarbons; molecularly imprinted solid – phase extraction; GC – MS/MS

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类由两个或两个以上芳香环组成的稠环化合物^[1], 根据苯环数目(n)的不同, 可分为轻质多环芳烃 (LPAHs, $n \leq 4$) 和重质多环芳烃 (HPAHs, $n > 4$)^[2-3]。多环芳烃大多具有致癌性, 其中苯并[a]芘已被国际癌症研究机构 (IARC) 列为 1 类致癌物。多环芳烃由于具有亲脂性, 广泛存在于食用油、咖啡、熏烤鱼肉类等脂肪含量高的食品中。欧盟 No. 835/2011 规定食用油中(可可油和椰子油除外) 中苯并[a]芘限量值为 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 苯并[a]芘、苯并[a]蒽、苯并[a]荧蒽和蒽总和 (PAH4) 限量为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。美国环境保护局 (USEPA) 则将萘、苊烯等 16 种多环芳烃列为优先控制的污染物, 以便更加全面反映和监测多环芳烃在环境和食品中的污染水平^[4]。油茶籽油是从油茶 (*Camellia oleifera* Abel.) 种子中提取的油脂, 富含不饱和脂肪酸、维生素 E、角鲨烯和山茶苷等生物活性物质, 营养丰富, 有着“东方橄榄油”之美誉^[5]。但是研究发现, 油茶籽在柏油路上摊晒、高温炒制、高温压榨、溶剂浸提等过程中都可能带入或产生多环芳烃^[6-8], 从而导致油茶籽油中多环芳烃超标。

油脂基质复杂, 而多环芳烃含量通常较低, 需要采取净化步骤去除干扰成分。目前, 油脂基质中多环芳烃的前处理方法主要有皂化 – 液液萃取^[9-10]、浊点萃取^[11]、凝胶渗透色谱法 (GPC)^[6-7]、分散液液微萃取 (DLLME)^[8]、固相萃取 (SPE)^[12-16] 等。其中, 固相萃取因使用的吸附剂选择范围广, 具有富集和净化双重功效, 且具有操作简便、高效、溶剂消耗量小等优点, 在食用油基质中多环芳烃净化方面得到广泛的应用。目前常用的固相萃取小柱大致分为 3 类: C18 等反相固相萃取小柱、佛罗里硅土等正相固相萃取小柱及分子印迹柱等。检测多环芳烃主要使用的仪器方法有高效液相色谱法 (HPLC)^[6,9,14] 和气相色谱 – 串联质谱法 (GC – MS/MS)^[2,13,17]。因此, 本研究通过评估 3 类固相萃取小柱的净化效果, 优选出最佳的固相萃取小柱, 进行油样中多环芳烃的净化, 再采用 GC – MS/MS 进行油样中 16 种多环芳烃含量的测定。针对萘、菲轻质多环芳烃等挥发损失严重且又存在实验室本底干扰

等技术难点方面进行优化, 旨在建立一套稳定可靠地分析油茶籽油样品中多环芳烃的检测方法, 以期在油茶籽油多环芳烃大规模筛查检测中得到较好应用。

1 材料与方法

1.1 实验材料

油茶籽油样品, 湖南省油茶籽油小作坊升级改造送检样品; 空白油茶籽油样品, 经活性炭吸附并经确认不含有多环芳烃或多环芳烃含量低于 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的油茶籽油样品。

16 种多环芳烃标准溶液, 即萘 (Nap)、苊烯 (Acy)、苊 (Ace)、芴 (Fl)、菲 (Phe)、蒽 (An)、荧蒽 (Flu)、芘 (Pyr)、苯并[a]蒽 (BaA)、蒽 (Chr)、苯并[b]荧蒽 (Bbf)、苯并[k]荧蒽 (Bkf)、苯并[a]芘 (BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘 (InP)、二苯并[a,h]蒽 (DaA)、苯并[g,h,i]芘 (BghiP), 质量浓度为 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 购于美国 o2si 公司; 正己烷、二氯甲烷, 色谱纯, 美国 Fisher Technologies 公司; HLB 小柱 (500 mg/6 mL), 美国 Waters 公司; 佛罗里硅土 (FL) 小柱 (1 g/6 mL), 美国 Agilent 公司; 多环芳烃分子印迹柱 (500 mg/6 mL), 美国 CNW 公司。

7890A – 7000C 气相色谱 – 三重四极杆串联质谱仪, 美国 Agilent 公司; CPA225D 分析天平, 德国 Sartorius 公司; MS 3 basic 旋涡混合仪, 德国 IKA 公司; HCG – 24A 氮吹浓缩仪, 天津恒奥科技公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制

准确吸取 0.25 mL 多环芳烃标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 正己烷定容, 配成 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 16 种多环芳烃标准储备液, 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。再分别吸取 0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50 mL 标准储备液到 10 mL 容量瓶, 分别用正己烷定容, 配制成 1、2、5、10、20、50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 梯度混合标准工作液, 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存, 备用。

1.2.2 样品前处理

HLB 小柱净化: 准确称取 0.5 g 油茶籽油样品于 10 mL 比色管中, 加入 2.5 mL 2 mol/L 氢氧化钾 – 甲醇溶液于 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴皂化 1 h, 趁热取出后, 用 80% 的甲醇溶液稀释至 10 mL 待净化。将 HLB 小柱装于固相萃取装置上, 先用 5 mL 甲醇, 再用 5 mL

80% 甲醇溶液活化小柱后,将待净化液上柱,用 5 mL 80% 甲醇溶液淋洗小柱两次,完全抽干后,再用 7 mL 乙酸乙酯洗脱,收集洗脱液,在温度 30 °C、氮气流速 1 L/min 下缓慢将溶液吹至 200 μ L,用正己烷复溶到 1 mL,经 0.22 μ m 有机滤膜过滤后置于样品瓶中供 GC-MS/MS 分析。

FL 小柱净化:参照 GB 5009.265—2016 方法。称取 0.5 g 油茶籽油样品于 10 mL 玻璃离心管中,加入 5 mL 乙腈和 5 mL 乙腈饱和的正己烷,涡旋混匀 30 s 后,置于 40 °C 的水浴中超声 30 min;以 4 500 r/min 冷冻(-4 °C)离心 5 min,吸取下层乙腈层于 100 mL 鸡心瓶中,离心管中溶液再重复用 5 mL 乙腈提取 1 次,提取液合并于鸡心瓶中,35 °C 减压浓缩旋转蒸发至近干。加入 2 mL 正己烷,涡旋混匀待净化。弗罗里硅土(FL)柱依次用 5 mL 二氯甲烷和 5 mL 正己烷活化后,将待净化液全部移入 FL 小柱,用 8 mL 正己烷-二氯甲烷洗脱,收集洗脱液于 10 mL 离心管中,在温度 30 °C、氮气流速 1 L/min 下缓慢将溶液吹至 200 μ L,用正己烷复溶至 1 mL,经 0.22 μ m 有机滤膜过滤后置于样品瓶中供 GC-MS/MS 分析。

多环芳烃分子印迹柱净化:称取 0.5 g 油茶籽油样品于 10 mL 比色管,用 3 mL 正己烷溶解,涡旋

混匀,待净化。将多环芳烃分子印迹柱装于固相萃取装置上,先用 5 mL 二氯甲烷,再用 5 mL 正己烷活化小柱,将待净化液上柱,用 2 mL 正己烷清洗比色管内壁并过柱,用 6 mL 正己烷淋洗,重力作用下流干,最后用 10 mL 二氯甲烷洗脱,收集洗脱液,在温度 30 °C、氮气流速 1 L/min 下缓慢将溶液吹至 200 μ L,用正己烷复溶至 1 mL,经 0.22 μ m 有机滤膜过滤后置于样品瓶中供 GC-MS/MS 分析。

1.2.3 GC-MS/MS 分析条件

GC 条件:HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m);升温程序为初始温度 70 °C 保持 2 min,以 25 °C/min 的速度升温到 150 °C,再以 3 °C/min 的速度升温到 200 °C,最后以 8 °C/min 的速度升温到 280 °C 并保持 12 min;进样口温度 280 °C;载气为高纯氮气(99.999%),流速 1.0 mL/min;不分流进样,进样量 1.0 μ L。

MS 条件:电子轰击(EI)离子源,电离能量 70 eV,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,传输线温度 280 °C,溶剂延迟时间 5 min,灯丝电流 35 μ A,MRM 多反应监测模式,其具体参数见表 1。

采用峰面积外标法定量。

表 1 16 种 PAHs 的保留时间、定量离子、定性离子及碰撞电压

序号	化合物	保留时间/min	前体离子 > 子离子(m/z)	碰撞电压/eV
1	Nap	6.416	128 > 102.1 [*] ; 128 > 78	30;30
2	Acy	9.479	152 > 126 [*] ; 152 > 150	30;25
3	Ace	10.018	154 > 127; 154 > 153 [*]	40;20
4	Fl	11.752	166 > 115; 166 > 165 [*]	40;10
5	Phe	16.103	178 > 176 [*] ; 178 > 152.1	40;30
6	An	16.338	178 > 176 [*] ; 178 > 152.1	40;40
7	Flu	23.193	202 > 200 [*] ; 202 > 152	40;35
8	Pyr	24.290	202 > 200 [*] ; 202 > 151	40;40
9	BaA	29.389	228 > 226.1 [*] ; 228 > 202.1	30;30
10	Chr	29.552	228 > 226.1 [*] ; 228 > 202.1	40;40
11	Bbf	32.864	252 > 226.1 [*] ; 252 > 202.1	40;40
12	Bkf	32.942	252 > 226 [*] ; 252 > 202	40;40
13	BaP	33.931	252 > 250 [*] ; 252 > 226	40;40
14	InP	38.912	276 > 274 [*] ; 276 > 250	40;45
15	DaA	39.171	278 > 276 [*] ; 278 > 274	55;55
16	BghiP	40.283	276 > 272; 276 > 274 [*]	55;50

注: * 表示定量离子

2 结果与讨论

2.1 固相萃取小柱比较

称取 3 份空白油茶籽油样品,添加 10 μ g/kg 的多环芳烃混标,分别采用 FL 小柱、HLB 小柱和分子印迹柱净化。结果发现,当使用 FL 小柱净化时,最

终仍残余有大量的油脂,考虑到进样操作会对仪器造成损伤而未进行进一步的样品测定,而采用 HLB 和分子印迹柱净化后,基本未见油脂残余,且经 GC-MS/MS 测定后,两者回收率结果相当,均为 80.2% ~ 115.6% 之间,但是从两者的总离子流图可以看出

(见图1),采用分子印迹柱净化后更为清洁干净,基本不存在杂质干扰。分子印迹模拟了“钥匙和锁”或“抗原-抗体”,对目标化合物是特异性吸附,而HLB是采用反相吸附的原理,除对多环芳烃有吸附外,还会吸附一些不皂化成分,如角鲨烯和甾醇等。因此,采用分子印迹柱净化油茶籽油中多环芳烃最为合适。

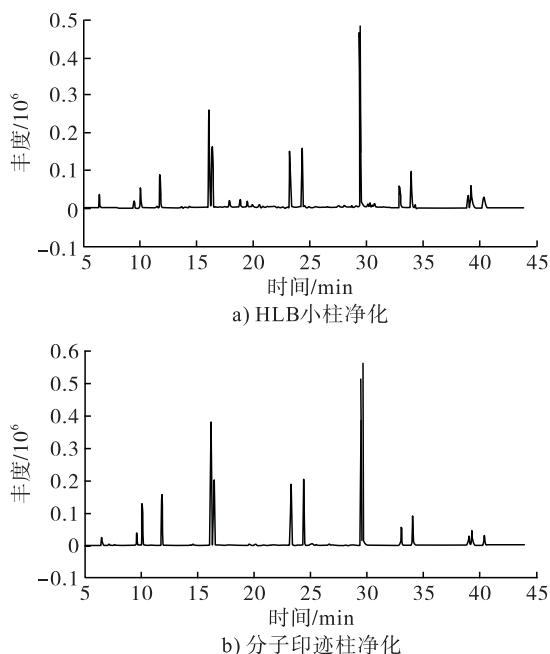


图1 HLB小柱和分子印迹柱净化效果比较

2.2 全程序空白实验

食用油中多环芳烃含量较低,而张利飞等^[18]曾报道,实验室器皿、环境和大气中均存在一定量的小环多环芳烃(2~3个环),因此采用全程序空白实验对目标化合物进行干扰排除显得尤为重要。具体操作步骤为:仅在没有实际样品的情况下,其余操作前处理步骤与实际样品测定完全相同,将获得的样品作为未知样品进行仪器测定,检查是否含有待测目

标化合物。图2给出了全程序空白样品6次测定的结果。由图2可看出,萘误差线明显,实验体系中存在明显的本底干扰。因此,在实际样品分析时,应随同样品同时做方法空白实验,确保萘等小环多环芳烃的本底值低于待测样品浓度的10%,否则应重新优化实验室环境。

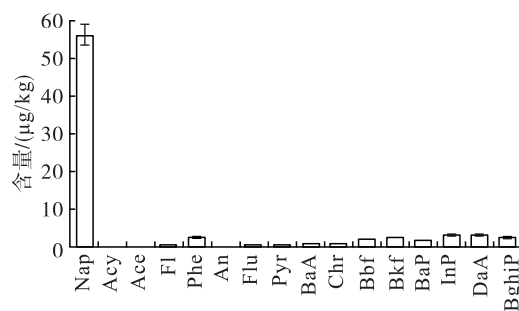


图2 PAHs全程序空白测定结果

2.3 氮吹浓缩对多环芳烃挥发损失的影响

实验过程发现,氮吹浓缩对多环芳烃回收率影响很大,采用标准溶液,氮吹至干时,小环多环芳烃(萘、苊烯、苊、芴和菲)的损失率达72%~94%,为了减少损失,将温度控制在30℃,氮气流速控制在1 L/min,且吹至200 μL左右,再用正己烷复溶至1 mL,可以将损失控制在15%以内。

2.4 方法学验证

在1.2.3条件下,以标准溶液的质量浓度(x)为横坐标,相应峰面积的丰度值(y)为纵坐标绘制标准曲线,16种多环芳烃在1~50 μg/L范围内具有良好的线性关系,相关系数(R^2) ≥ 0.995 1(见表2)。以取样量0.5 g计,以信噪比3计算方法的检出限(LOD),信噪比10计算方法的定量限(LOQ),得到本方法16种多环芳烃的检出限为0.01~0.20 μg/kg,定量限为0.04~0.65 μg/kg。

表2 16种多环芳烃的线性方程、检出限与定量限

化合物	线性范围/ (μg/L)	线性方程	相关系数 (R^2)	检出限/ (μg/kg)	定量限/ (μg/kg)
Nap	1~50	$y = 7\ 031.86x + 2\ 470.73$	0.999 2	0.06	0.19
Acy	1~50	$y = 3\ 737.07x + 1\ 186.60$	0.999 5	0.04	0.15
Ace	1~50	$y = 16\ 311.99x + 1\ 186.60$	0.999 2	0.02	0.07
Fl	1~50	$y = 15\ 528.71x + 5\ 928.28$	0.999 3	0.02	0.08
Phe	1~50	$y = 10\ 595.85x + 3\ 516.86$	0.999 3	0.04	0.12
An	1~50	$y = 8\ 302.88x + 3\ 314.64$	0.999 1	0.04	0.14
Flu	1~50	$y = 18\ 077.88x + 4\ 544.27$	0.999 6	0.01	0.04
Pyr	1~50	$y = 18\ 088.43x + 5\ 527.60$	0.999 4	0.01	0.04
BaA	1~50	$y = 17\ 421.58x + 1\ 729.48$	0.999 6	0.03	0.09
Chr	1~50	$y = 18\ 738.18x - 1\ 735.39$	0.999 8	0.03	0.09

续表 2

化合物	线性范围/ ($\mu\text{g/L}$)	线性方程	相关系数 (R^2)	检出限/ ($\mu\text{g/kg}$)	定量限/ ($\mu\text{g/kg}$)
Bbf	1~50	$y = 2\ 110.24x + 2\ 783.19$	0.996 0	0.11	0.36
Bkf	1~50	$y = 2\ 172.59x + 676.07$	0.995 1	0.08	0.26
BaP	1~50	$y = 8\ 263.40x + 4\ 418.32$	0.999 5	0.09	0.30
InP	1~50	$y = 3\ 085.70x + 5\ 017.01$	0.998 0	0.20	0.65
DaA	1~50	$y = 3\ 670.90x + 8\ 360.12$	0.996 7	0.14	0.47
BghiP	1~50	$y = 4\ 905.78x + 4\ 238.36$	0.998 9	0.04	0.13

在空白油茶籽油样品中,添加 2、10、20 $\mu\text{g/kg}$ 3 个水平的 16 种多环芳烃混合标准工作液,按照上述优化的实验方法进行加标回收率实验,每个添加水平重复 6 次,以相对标准偏差(RSD)考察方法的精密密度,结果见表 3。由表 3 可知,在 2、10、20 $\mu\text{g/kg}$

加标水平下,16 种多环芳烃的回收率为 71.5% ~ 116.3%,相对标准偏差为 1.5% ~ 13.8%。该方法具有灵敏度高、检出限低、重复性好等特点,适用于油茶籽油中 16 种多环芳烃的测定。

表 3 16 种多环芳烃的回收率及精密密度

化合物	2 $\mu\text{g/kg}$ 加标水平		10 $\mu\text{g/kg}$ 加标水平		20 $\mu\text{g/kg}$ 加标水平	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
Nap	-	-	-	-	-	-
Acy	93.2	9.4	89.4	7.6	92.3	8.9
Ace	81.3	13.8	84.7	7.2	92.6	6.7
Fl	80.9	5.7	85.4	7.4	86.7	6.8
Phe	82.3	8.3	92.4	5.1	89.6	6.4
An	87.7	5.6	105.3	4.3	93.4	3.9
Flu	71.5	7.3	86.4	3.8	84.3	3.4
Pyr	96.5	6.4	103.2	2.8	105.4	1.5
BaA	82.4	7.3	93.3	4.7	95.6	3.9
Chr	93.4	5.8	100.3	2.8	105.6	3.4
Bbf	102.3	10.2	108.3	8.0	114.6	5.2
Bkf	74.6	12.7	84.1	9.3	91.4	4.6
BaP	96.0	7.0	98.2	5.4	112.3	3.8
InP	87.4	6.8	102.8	4.2	116.3	5.0
DaA	78.4	7.6	89.7	5.4	88.9	4.3
BghiP	83.6	8.2	89.6	4.6	96.4	3.2

注: - 表示样品茶本底值较高,且氮吹过程挥发严重,无法准确测定回收率

2.5 实际样品测定

运用所建立的方法对市售不同品牌 4 份油茶籽油样品的多环芳烃含量进行检测,结果如表 4 所示。目前,我国食用植物油中仅规定苯并[a]芘限量值为 10 $\mu\text{g/kg}$ 。从表 4 可看出,4 份油茶籽油样品的苯并[a]芘均有检出,含量为 0.43 ~ 1.83 $\mu\text{g/kg}$,均符合我国及欧盟限量要求。萘、苊烯、苊、芴、菲和葱

等 2~3 环轻质多环芳烃均有不同程度检出,为最大限度保障人民身体健康,应加紧制定其他成分在食用植物油中的限量要求。相比于 1、2、3 号油茶籽油样品,4 号样品的 16 种多环芳烃的检出量均高于前 3 个样品,且其 PAH4 超过欧盟限量标准,通过外观颜色比较,4 号油茶籽油样品颜色较深,因此可探索采用吸附脱色方法脱除其中的多环芳烃。

表4 实际样品测定结果($n=3$)

化合物	1号样		2号样		3号样		4号样	
	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/%	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/%	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/%	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/%
Nap	14.24	4.13	23.88	5.64	31.98	3.84	51.90	3.26
Acy	1.27	2.43	0.31	5.15	0.25	4.78	4.82	4.98
Ace	0.19	5.01	ND	—	ND	—	2.42	2.43
Fl	13.56	2.48	4.69	1.26	2.38	4.32	11.36	5.30
Phe	6.71	5.20	1.25	2.45	0.89	2.06	13.28	3.38
An	5.65	4.74	1.12	4.56	0.55	5.23	13.89	2.79
Flu	2.87	1.08	4.13	1.46	2.74	3.47	6.87	2.24
Pyr	14.45	0.89	2.88	2.34	5.53	1.32	17.29	1.89
BaA	ND	—	ND	—	ND	—	3.81	5.62
Chr	6.27	3.26	2.66	4.12	2.74	4.38	10.86	2.47
Bbf	ND	—	ND	—	ND	—	0.53	8.11
Bkf	0.39	4.55	ND	—	ND	—	0.78	5.79
BaP	0.62	3.75	0.43	4.33	0.59	5.75	1.83	4.20
InP	ND	—	ND	—	ND	—	ND	—
DaA	ND	—	ND	—	ND	—	ND	—
BghiP	ND	—	ND	—	ND	—	ND	—

注:ND表示未检出

3 结论

本研究优化了油茶籽油中16种多环芳烃含量测定的分析方法,确定分子印迹柱的净化效果最好;采用低温缓速氮吹浓缩,有效减少了2~3环轻质多环芳烃组分的挥发损失;同时,采用全程序空白实验方法监测整个实验过程中萘和菲的本底背景。该方法简单、准确、可靠、灵敏度高,可用于油茶籽油样品中痕量多环芳烃的准确检测。

参考文献:

- [1] 邢其毅,裴伟伟,徐瑞秋,等.基础有机化学[M].3版.北京:高等教育出版社,2005.
- [2] DRABOVA L, TOMANIOVA M, KALACHOVA K, et al. Application of solid phase extraction and two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry for fast analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils[J]. Food Control, 2013, 33(2): 489-497.
- [3] 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.
- [4] SCHULZ C M, FRITZ H, RUTHENSCHROER A. Occurrence of 15 + 1 EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in various types of tea (*Camellia sinensis*) and herbal infusions[J]. Food Addit Contam: Part A, 2014, 31(10): 1723-1735.
- [5] 龙正海,王道平.油茶籽油与橄榄油化学成分研究[J].中国粮油学报,2008,23(2):121-123.
- [6] 郑睿行,祝华明,黄立超,等.凝胶渗透色谱净化-高效液相色谱法检测油茶籽油中15种多环芳烃[J].中国油脂,2014,39(7):86-90.
- [7] 于徊萍,刘亚娜,刘鹏,等.凝胶渗透色谱净化-气相色谱/质谱法同时测定食用油脂中16种多环芳烃[J].环境化学,2019,38(2):438-441.
- [8] MOHAMMADI A, JAHANI S M M, KAMANKESH M, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil using fast and sensitive microwave-assisted extraction and dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Polycycl Aromat Comp, 2018, 40(3): 705-713.
- [9] TAGHVAEE Z, PIRAVIVANAK Z, REZAEI K, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in olive and refined pomace olive oils with modified low temperature and ultrasound-assisted liquid-liquid extraction method followed by the HPLC/FLD [J]. Food Anal Meth, 2016(9): 1220-1226.
- [10] WU S, YU W. Liquid-liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in four different edible oils from China[J]. Food Chem, 2012, 134(1): 597-601.
- [11] 夏红. 浊点萃取法预浓缩食用油中多环芳烃的研究[J]. 食品科技, 2008(6): 209-212.

(下转第129页)

3 结论

建立了均质快速提取法前处理结合反向高效液相色谱法同时测定植物油中8种维生素E异构体的方法。与传统的固相萃取法和皂化法前处理比较,均质快速提取法快速简便,测定准确度和精密度高,重现性好。所建方法的检出限为0.02~0.05 μg/mL,定量限为0.07~0.17 μg/mL,相对标准偏差在2.48%~5.79%之间,加标回收率在90.00%~110.00%之间。建立的均质快速提取法结合反相高效液相色谱法适用于植物油中8种维生素E异构体的同时测定。不同食用植物油中生育酚和生育三烯酚的种类和含量均存在明显差异。大多数植物油维生素E的主要组分是α-生育酚或γ-生育酚,δ-生育酚、β-生育酚及生育三烯酚在植物油中含量很低,所测植物油中维生素E组分最全的是米糠油,含有8种维生素E异构体,葡萄籽油和棕榈油主要维生素E组分是生育三烯酚,漆树籽油中δ-生育酚含量最高。

参考文献:

- [1] SAINI R K, KEUM Y S. Tocopherols and tocotrienols in plants and their products: a review on methods of extraction, chromatographic separation, and detection[J]. *Food Res Int*, 2016, 82:59-70.
- [2] 吴轲,孙涵潇,祝捷,等. 常见食用植物油中维生素E异构体含量调查研究[J]. *中国油脂*, 2019,44(10):95-99.
- [3] 徐红丽,王静,韩丽华,等. α、β、γ、δ-生育酚对小鼠急性四氯化碳肝损伤保护作用的研究[J]. *营养学报*, 2017, 39(3):270-274.
- [4] JIANG Q, JIANG Z Y, HALL Y J, et al. *Gamma*-tocopherol attenuates moderate but not severe colitis and suppresses moderate colitis-promoted colon tumorigenesis in mice[J]. *Free Radic Biol Med*, 2013, 65: 1069-1077.
- [5] DOLFI S C, YANG Z H, JUNG L M, et al. Inhibitory effects of different forms of tocopherols, tocopherol phosphates, and tocopherol quinones on growth of colon cancer cells [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(36): 8533-8540.
- [6] LI J, BI Y L, SUN S D, et al. Simultaneous analysis of *tert*-butylhydroquinone, *tert*-butylquinone, butylated hydroxytoluene, 2-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, 3-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, α-tocopherol, γ-tocopherol, and δ-tocopherol in edible oils by normal-phase high performance liquid chromatography [J]. *Food Chem*, 2017, 234: 205-211.
- [7] 范琛. 天然抗氧化剂在文冠果油中抗氧化效果的研究[D]. 北京:北京林业大学,2016.
- [8] 薛庆海. 正相高效液相色谱法测定植物油中维生素E的含量[J]. *食品工业*, 2019,40(3):270-272.
- [9] 温运启,刘玉兰,王璐阳,等. 不同食用植物油中维生素E组分及含量研究[J]. *中国油脂*, 2017,42(3):35-39.
- [10] 彭祖茂,朱丽,邓梦雅,等. 超高效液相色谱-串联质谱同时测定植物油中14种营养成分[J]. *色谱*, 2018,36(11):1140-1146.
- [11] 刘旭,蒋国振,郭美琳,等. 正相高效液相色谱法同时测定食用油中生育酚和生育三烯酚的含量[J]. *中国油脂*, 2021,46(1):137-140.
- [12] 甘欢华,张斌,刘钟栋,等. 气相色谱法同时快速测定大豆油脱臭馏出物中的生育酚、植物甾醇和角鲨烯含量[J]. *中国油脂*, 2021,46(5):39-42,70.
- [13] 沈伟健,王红,陆慧媛,等. 气相色谱-质谱法测定植物油中8种维生素E及其在芝麻油真伪鉴别方面的应用[J]. *色谱*, 2020,38(5):595-599.
- [14] 严婉盈,洗燕萍,林晓佳,等. 固相萃取-气相色谱/质谱法同时测定植物油中胆固醇和维生素E[J]. *中国酿造*, 2017,36(8):168-172.
- [15] TERESA G D, ISABEL A V, ANTONIO S R. Determination of tocopherols in vegetable oil samples by non-aqueous capillary electrophoresis (NACE) with fluorimetric detection [J]. *J Food Compos Anal*, 2012, 25(1): 24-30.
- [15] 张冰,张蕊,叶金,等. 分子印迹固相萃取-高效液相色谱法测定植物油中11种多环芳烃[J]. *中国粮油学报*, 2018, 33(11): 111-115.
- [16] 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.
- [17] 王建华,杨君,刘靖靖,等. 同位素稀释-气相色谱-串联质谱法测定植物油中的15种欧盟优控多环芳烃[J]. *分析试验室*, 2014, 33(1): 48-53.
- [18] 张利飞,黄业茹,史双昕,等. 土壤中多环芳烃和酞酸酯类有机污染物气相色谱-质谱测定方法中的质量控制与质量保证[J]. *色谱*, 2010, 28(5): 465-469.

(上接第123页)

- [12] 赵佳莹,李晓敏,卢晓华,等. 高效液相色谱-荧光检测法测定橄榄油中4种多环芳烃[J]. *色谱*, 2017, 35(7): 748-754.
- [13] JUNG S Y, PARK J S, CHANG M S, et al. A simple method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in edible oil employing solid phase extraction (SPE) cartridge purification [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2013, 22(1): 241-248.
- [14] 尹佳,余琮卫,赵琴,等. 固相萃取-高效液相色谱联用测定食用油中的4种多环芳烃[J]. *中国油脂*, 2015, 40(3): 52-56.