

# 使用 Bond Elut EMR-Lipid 净化通过 GC/MS/MS 对南瓜籽油中欧盟规定的优先多环芳烃进行分析

## 作者

Thorsten Bernsmann  
Chemisches und  
Veterinäruntersuchungsamt  
Münsterland-Emscher-Lippe  
(CVUA-MEL), AöR Münster,  
Germany

Diana Wong, Limian Zhao,  
Bruce Quimby, Joerg Riener  
安捷伦科技有限公司

## 摘要

使用液-液萃取以及 Bond Elut EMR-Lipid 增强型脂质去除产品 (EMR-Lipid) 和 PSA/C18/MgSO<sub>4</sub> dSPE (PSA/C18/MgSO<sub>4</sub>) 净化, 对南瓜籽油中欧盟 (EU) 规定的优先多环芳烃 (PAH) 进行分析。利用配备 Agilent JetClean 智氢洁离子源 (JetClean) 和反吹 (BF) 的气相色谱三重四极杆质谱仪 (GC/MS/MS) 对 PAH 进行定量分析。JetClean 在分析过程中引入低流速氢气, 可防止 PAH 在离子源中沉积。使用后运行柱中 BF 可延长色谱柱寿命。在 PAH 的多反应监测 (MRM) 分析过程中, 使用高碰撞能量 (50 eV) 来消除基质干扰。对于预加标浓度为 1、10 和 50 ng/g 的中间洗脱 PAH, PAH 回收率在欧盟法规限值 50%–120% 的范围内。重 PAH 仅在 50 ng/g 的预加标浓度下符合欧盟法规限值规定。除预加标浓度为 1 ng/g 的苯并(a)芘的 RSD 为 23% 外, 研究的所有其他 PAH 的回收率 RSD 均低于欧盟法规限值 20%。利用精密度和准确度分析来验证方法定量性能, 在所有三个预加标浓度下, 准确度为 100% ± 20%, 且 RSD < 20%。除环戊烯(cd)芘和 5-甲基蒽的定量限为 10 ng/g 外, 所研究的所有其他 PAH 的定量限 (LOQ) 均为 1 ng/g。线性校准结果的 R<sup>2</sup> > 0.99。

## 前言

PAH 是由两种或更多种仅含有碳和氢的芳香环组成的一组有机化合物。PAH 在工业食品加工（烘焙、干燥等）、高温烹饪（油炸、烧烤等）或环境暴露（化石燃料或木材的不完全燃烧等）中形成。使用火焰直接加热的种子和籽粒干燥过程被认为是食用油中最主要的 PAH 来源<sup>[1]</sup>。种子烘焙过程中使用的高温是可能引起食用油污染的另一个原因。环境暴露（例如植物暴露于工业和机动车排放物）也可能导致食用油中 PAH 的生成。由于 PAH 的亲脂性，脂肪和脂质是饮食中 PAH 的主要来源<sup>[2]</sup>。

自 2005 年以来，欧盟委员会 (EC) 法规规定了不同类别食品中的苯并(a)芘以及由食品科学委员会 (SCF) 确定为致癌物的其他 15 种 PAH 分析物的最高含量。粮农组织/世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会 (JECFA) 还将苯并(c)芘确定为需要监测的 PAH。EC 法规 1881/2006 和 835/2011 中规定了供人食用或用作食品成分的油脂中 PAH 残留的最大允许含量，其中苯并(a)芘的最大允许含量为 2.0 µg/kg，苯并(a)芘、苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽和蒽的总最大允许含量为 10 µg/kg<sup>[3,4]</sup>。

安捷伦增强型脂质去除 (EMR-Lipid) dSPE 净化产品自 2015 年推出以来便备受关注。EMR-Lipid dSPE 吸附剂与脂类的无支链烃链发生选择性相互作用，在溶液中留下大量目标分析物以供后续分析。这使得 EMR-Lipid 成为多类别和多残留分析的理想选择。EMR-Lipid 吸附剂可方便有效地消除基质干扰（特别是脂质），从而检测低浓度的目标分析物<sup>[5,6]</sup>。在 EMR-Lipid dSPE 净化后，使用含 MgSO<sub>4</sub> 和 NaCl 的 EMR-Polish 分散剂盒除去残留的水，这对于 GC/MS/MS 分析至关重要。然后，使用 PSA/C18/MgSO<sub>4</sub> dSPE 净化进一步净化基质和除水。

PAH 分析面临的挑战缘于其化学特性，因此，我们对 GC/MS/MS 进行了改进以用于分析<sup>[7]</sup>。PAH 往往粘附到表面上，易于凝结，且难以气化。因此，GC 进样口、MSD 传输线和 MSD 离子源保持高温条件下，以最大程度减小表面接触并促进气化。JetClean 在数据采集过程中引入低流速氢气，从而保持离子源清洁<sup>[8]</sup>。进样口衬管包含玻璃毛以进行传热并防止 PAH 沉积在衬管底部。反吹能够在每次分析结束时去除重洗脱基质，从而维持色谱柱寿命<sup>[9]</sup>。由于 PAH 难以改变，因此在所有 PAH MRM 采集中使用 50 eV 的高碰撞能量来消除基质干扰，同时 PAH 不会受到影响。

本应用简报研究对象为南瓜籽油，因为其基质脂肪含量高且复杂，受到 PAH 污染的可能性高。南瓜籽油中的脂肪酸组成主要包括棕榈酸 (9.5%–14.5%)、硬脂酸 (3.1%–7.4%)、油酸 (21%–46.9%) 和亚油酸 (35%–60.8%)<sup>[10]</sup>。南瓜籽油通过在 100 °C 以上烘烤南瓜籽，并使用液压机将种子压成深绿色油而制成。除烘焙过程以外，南瓜籽油中 PAH 污染的另一种可能性在于缺少精炼步骤（精炼可大大降低 PAH 的含量）<sup>[1]</sup>。

## 实验部分

### 溶剂和样品前处理产品

本研究中所用的溶剂为 HPLC 级或 GC 级。乙腈 (ACN) (271004) 和异辛烷 (650439) 购自 Sigma-Aldrich。

用于样品净化的样品前处理产品包括以下内容：

- 置于 15 mL 离心管中的 Bond Elut EMR-Lipid 分散 SPE (EMR-Lipid) (部件号 5982-1010)
- 置于含 NaCl 和无水 MgSO<sub>4</sub> 的 1 mL 离心管中的 Bond Elut EMR-Lipid 除脂萃取盐包 (EMR-Polish) (部件号 5982-0101)
- QuEChERS 分散 SPE，适用于 EN 方法，置于 15 mL 离心管中，含 150 mg PSA、150 mg C18EC 和 900 mg MgSO<sub>4</sub> (PSA/C18/MgSO<sub>4</sub>) (部件号 5982-5156)

## 标样和溶液

PAH 混标 (STD) 由 PAH 混标 (部件号 5191-4508) 组成。同位素标记的内标混合物 (IS) 由氘代 PAH (部件号 5191-4509) 组成。对于预加标质量控制 (QC) 样品, 在异辛烷中制得所需浓度的纯 STD 和 IS 加标溶液, 并直接加入南瓜籽油中。对于后加标基质匹配校准样品, 在异辛烷中制得所需浓度的纯 STD 和 IS 加标溶液, 并用于复溶干燥的基质空白 (MB) 样品。预加标和后加标浓度为 1、10 和 50 ng/g STD 以及 50 ng/g IS。基质匹配校准浓度为 STD 1、2、5、10、25、50 和 100 ng/g STD 以及 50 ng/g IS。

## 样品前处理

本研究中使用的从商店购买的烘烤南瓜籽油。用 ACN 萃取样品, 然后使用 EMR-Lipid 进行样品净化, 并使用 EMR-Polish 除去残留的水。利用 PSA/C18/MgSO<sub>4</sub> 净化进一步净化基质和除水。图 1 所示为样品前处理的详细步骤。

## GC/MS/MS 分析

本研究中使用的 GC/MS/MS 为 Agilent 7890B 气相色谱仪和配备 JetClean 智氢洁离子源和 Agilent 7693A 自动液体进样器 (ALS) 的 Agilent 7010 三重四极杆 GC/MS。表 1-3 和图 2 列出了 GC 和 MSD 的详细参数。使用 MassHunter GC/MS 采集软件 B.07.06 采集数据, 并使用 MassHunter 定性分析软件 B.07.00 和 MassHunter 定量分析软件 B.09.00 进行分析。

### 1. 萃取

- 称取 1 g 南瓜籽油放入 15 mL 离心管中
  - QC 样品: 将 PAH STD 和 IS 加标溶液预加标到油中
  - 创建不含标准品和内标的 MB 样品进行基质匹配校准
- 以 5000 rpm 的转速涡旋混合 2 分钟
- 加入 10 mL ACN, 以 2000 rpm 的转速涡旋混合 30 分钟, 并以 5000 rpm 的转速离心处理 10 分钟

### 2. EMR-Lipid 净化

- 将 2.5 mL 水加入 EMR-Lipid 中, 并涡旋混合
- 将 5 mL 上清液 (来自萃取步骤) 转移至 EMR-Lipid 管中
- 以 2000 rpm 的转速涡旋混合 2 分钟, 并以 5000 rpm 的转速离心处理 5 分钟

### 3. EMR-Polish

- 将上清液倒入 EMR-Polish 中
- 涡旋混合并剧烈振荡
- 以 5000 rpm 的转速离心 5 分钟

### 4. PSA/C18/MgSO<sub>4</sub> 净化

- 将上清液转移至 PSA/C18/MgSO<sub>4</sub> 中
- 以 2000 rpm 的转速涡旋混合 2 分钟, 并以 5000 rpm 的转速离心处理 5 分钟

### 5. 浓度

- 将 2 mL 上清液转移至玻璃离心管中
- 将样品浓缩至干燥 (在 40 °C 水浴下用 N<sub>2</sub> 流吹干)
- 复溶干燥样品 (稀释 10 倍)
  - 基质匹配校准: 使用 200 μL 后加标溶液对 MB 进行后加标
  - QC 样品: 加入 200 μL 异辛烷
- 以 1000 rpm 的转速涡旋混合 2 分钟, 在水浴中超声处理 30 秒, 并离心处理 30 秒
- 转移至带有 250 μL 玻璃内插管的自动进样器样品瓶中, 进行 GC/MS/MS 分析

图 1. 南瓜籽油样品 GC/MS/MS 分析的详细前处理步骤

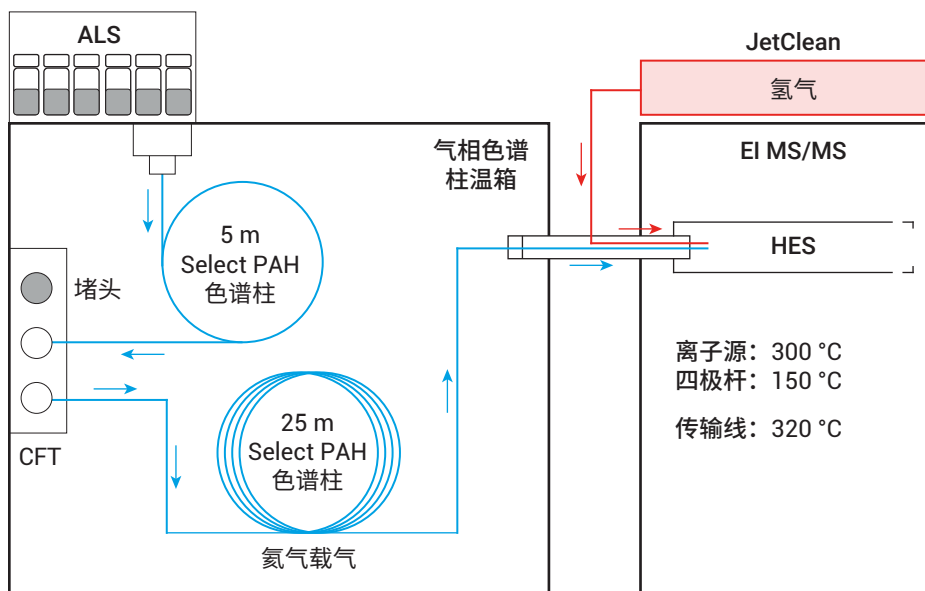


图 2. GC/MS/MS 在电子轰击电离 (EI) 模式下运行, 配备 BF 和 JetClean。箭头指示氮载气流的方向。使用 CFT 可吹扫的 3 路分流器配置用于 BF 的两根色谱柱。MSD 配备在采集和清洁模式下运行的 JetClean 智氢洁离子源, 进入离子源的氢气流速为 0.33 mL/min。ALS = 自动液体进样器。HES = 高效离子源。CFT = 微板流路控制技术

以下 GC/MS/MS 改进对于低浓度 PAH 分析至关重要：

- BF 设置 (图 2)
  - 从 Select PAH 色谱柱 (30 m 长 × 250 μm 直径 × 0.15 μm 膜厚) 上切下 5 m
  - 将这段 5 m 色谱柱从分流/不分流进样口连接至微板流路控制技术 (CFT) 装置
  - 将 25 m 的其余部分从 CFT 连接至质谱检测器 (MSD)
  - 使用采集软件中的 BF 向导执行以下后运行程序：
    - 将进样口压力降至 2 psi
    - 将 CFT 压力提高至 70 psi
    - 柱温箱温度保持在 320 °C
    - 使用 20 倍死体积，运行时间为 0.38 分钟
- 进样口、传输线和离子源温度分别为 320 °C、320 °C 和 300 °C
- 进样口衬管必须为超高惰性 4 mm 单锥衬管，带玻璃毛 (将热量传递给 PAH)
- JetClean 智氢洁离子源在采集和清洁模式下运行，进入离子源的氢气流速为 0.33 mL/min
- RT 锁定为 25.89 分钟处的蒽，以防止保留时间偏移，且易于维护

表 1. 气相色谱参数

气相色谱条件	
GC	7890B 气相色谱系统
进样口	分流/不分流
模式	不分流
加热器	320 °C
压力	14.4 psi
总流速	54.2 mL/min
隔垫吹扫流速	3 mL/min
隔垫吹扫模式	可切换
分流出口吹扫流速	50 mL/min (1 分钟时)
进样口衬管	安捷伦 4 mm 超高惰性进样口分流衬管，单锥带玻璃毛，900 μL (部件号 5190-2293)
柱温箱	
柱箱升温程序	初始：80 °C (保持 0.5 分钟) 升温程序 1：以 120 °C/min 的速率升至 120 °C 升温程序 2：以 40 °C/min 的速率升至 180 °C 升温程序 3：以 3 °C/min 的速率升至 280 °C 升温程序 4：以 120 °C/min 的速率升至 330 °C (保持 14 分钟)
总分析时间*	50.08 分钟
用于反吹的色谱柱设置	
色谱柱	Agilent Select PAH (部件号 CP7462)
尺寸	30 m 长 × 250 μm 直径，膜厚 0.15 μm
色谱柱 1	
尺寸	5 m × 250 μm, 0.15 μm (从 30 m 色谱柱上切下的 5 m)
入口	分流/不分流进样口
出口	BF EPC
压力	14.4 psi
流速	1.2 mL/min
模式	恒流
色谱柱 2	
尺寸	25 m × 250 μm, 0.25 μm (切下 5 m 色谱柱 1 后的剩余部分)
色谱柱主要部分	24.83 m, 通过柱温箱加热
色谱柱部分 2	0.17 m, 通过辅助加热 1 加热
入口	BF EPC
出口	MSD
压力	12.3 psi
流速	1.5 mL/min
模式	恒流
载气	氦气
保留时间锁定	锁定为 25.89 分钟处的蒽*

\* 取决于仪器

BF 操作条件	
柱温箱温度	330 °C
BF 压力	70 psi
BF 过程中的进样口压力	2 psi
死体积	20
BF 时间	0.38 min
进样口 BF 流速	29.124 mL/min
进样器	7693A 自动液体进样器
进样量	2 µL
进样针大小	10 µL
进样针	G4513-80203
粘度延迟	2 秒
辅助加热 2 (MSD 传输线)	
加热器	320 °C

表 2. 质谱参数

MSD 条件	
MSD	7010 三重四极杆液质联用系统
离子源	电子电离
扫描类型	MRM
电子能量	70 eV
溶剂延迟	14 min
质谱离子源	300 °C
质谱四极杆	150 °C
增益	10
碰撞池	
He 淬灭气体	4 mL/min
N <sub>2</sub> 碰撞气体	1.5 mL/min
JetClean	
操作	采集和清洁
氢气流速	0.33 mL/min

表 3. MRM 离子对和扫描分段

分析物 <sup>a</sup>	RT (min) <sup>b</sup>	定量离子 <sup>c</sup>	定性离子 <sup>c</sup>	驻留时间 (ms)	每秒循环数	每个循环的毫秒数
苯并(c)芘	21.2	216.0 → 215.0	216.0 → 216.0	350	1.4	702
苯并(a)蒽-d <sub>12</sub>	27.3	240.0 → 240.0	240.0 → 238.0	100	1.4	705.8
苯并(a)蒽	27.5	228.0 → 228.0	228.0 → 226.0	100	1.4	705.8
蒽-d <sub>12</sub>	27.8	240.0 → 240.0	240.0 → 238.0	100	1.4	705.8
环戊烯(cd)芘	27.9	226.0 → 226.0	226.0 → 225.0	100	1.4	705.8
蒽	28.1	228.0 → 228.0	228.0 → 226.0	100	1.4	705.8
5-甲基蒽	31.3	242.0 → 240.0	242.0 → 242.0	230	1.4	692.7
苯并(b)荧蒽-d <sub>12</sub>	35.6	264.0 → 264.0	264.0 → 262.0	125	1.3	755.3
苯并(b)荧蒽	35.8	252.0 → 252.0	252.0 → 250.0	125	1.3	755.3
苯并(k)荧蒽-d <sub>12</sub>	35.8	264.0 → 264.0	264.0 → 262.0	125	1.3	755.3
苯并(k)荧蒽	35.9	252.0 → 252.0	252.0 → 250.0	125	1.3	755.3
苯并(j)荧蒽	36.0	252.0 → 252.0	252.0 → 250.0	125	1.3	755.3
苯并(e)芘	37.1	252.0 → 252.0	252.0 → 250.0	170	1.5	683.6
苯并(a)芘-d <sub>12</sub>	37.2	264.0 → 264.0	264.0 → 262.0	170	1.5	683.6
苯并(a)芘	37.2	252.0 → 252.0	252.0 → 250.0	170	1.5	683.6
二苯并(ah)蒽-d <sub>14</sub>	40.7	292.0 → 292.0	292.0 → 290.0	60	1.4	730.2
茚并(1,2,3-cd)芘-d <sub>12</sub>	40.8	288.0 → 288.0	288.0 → 286.0	60	1.4	730.2
二苯并(ah)蒽	40.8	278.0 → 276.0	278.0 → 278.0	60	1.4	730.2
茚并(1,2,3-cd)芘	40.8	276.0 → 274.0	276.0 → 276.0	60	1.4	730.2
苯并(ghi)花-d <sub>12</sub>	42.1	288.0 → 288.0	288.0 → 286.0	150	1.1	905.4
苯并(ghi)花	42.2	276.0 → 276.0	276.0 → 274.0	150	1.1	905.4

<sup>a</sup> 利用同位素标记的化合物 (d<sub>12</sub> 和 d<sub>14</sub>) 作为内标 (部件号 5191-4509)。所有其他分析物均来自 PAH 混标 (部件号 5191-4508)。增益 = 10

<sup>b</sup> 保留时间取决于系统

<sup>c</sup> 对于所有分析物和内标的定量和定性 MRM 离子对, 碰撞能量为 50 eV。基于丰度和最少干扰来选择定量离子。所有母离子和子离子均采用单位分辨率 (0.7 amu)

## 结果与讨论

### EMR-Lipid 样品前处理

EMR-Lipid dSPE 净化专门针对油基质中的 PAH 分析进行了改进。南瓜籽油是一种多脂疏水性基质，与高度疏水的 PAH 分析物发生强结合。EMR-Lipid dSPE 净化通常需要在样品混合物中使用 50% 的水以实现有效的脂质去除。然而，加入 50% 水会降低 PAH 的溶解度并对分析物的回收率产生不利影响；因此，将 EMR-Lipid 吸

附剂活化所用的水量减少至 2.5 mL（常规为 5 mL）。然后将南瓜籽油提取物立即加入 EMR-Lipid 吸附剂中，确保其与吸附剂的相互作用最大化。通常建议采用 EMR-Polish dSPE 去除残留的水，但是对于 GC/MS/MS 分析，这种一步除水法不足以满足要求，需要采用额外的干燥步骤。因此，使用 PSA/C18/MgSO<sub>4</sub> dSPE 净化进一步净化基质并完全去除水。为了在 GC/MS/MS 分析中实现所需的 PAH 定量限，对样品进行浓缩并用 10 倍体积的异辛烷将其复溶。

利用 MS 全扫描来评估 EMR-Lipid dSPE 净化方法的基质净化效率。在不经样品净化的情况下，南瓜籽油的基线升高并且色谱柱超载，表明存在基质和脂质干扰（图 3）。对三种样品净化方法进行了对比：

- PSA/C18/MgSO<sub>4</sub> dSPE
- EMR-Lipid dSPE
- EMR-Lipid dSPE 和 PSA/C18/MgSO<sub>4</sub> dSPE

EMR-Lipid 与额外的 PSA/C18/MgSO<sub>4</sub> 净化能够最高效净化脂质及其他基质干扰物质。

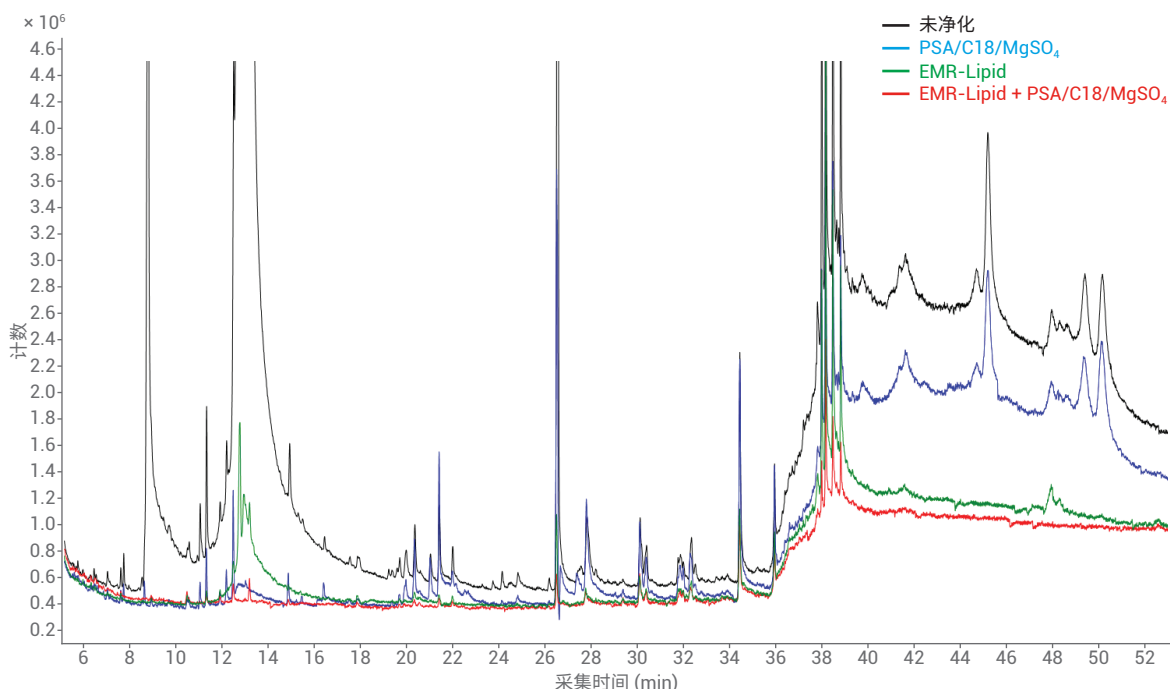


图 3. 采用不同净化步骤获得的南瓜籽油提取物。MS 扫描范围  $m/z$  40–1050。黑色：未净化。蓝色：采用 PSA/C18/MgSO<sub>4</sub> 净化。绿色：采用 EMR-Lipid 净化。红色：采用 EMR-Lipid 与额外的 PSA/C18/MgSO<sub>4</sub> 净化

## GC/MS/MS 分析

利用经过 JetClean 和 BF 改进的 GC/MS/MS 对南瓜籽油中的低浓度 PAH 进行定量分析是可行的。JetClean 智氢洁离子源是一种在数据采集过程中将低流速氢气直接引入离子源中以消除基质沉积的模块。BF 通过反转第一根色谱柱的流向来减少样品交叉污染，以便在分析结束

时通过分流出出口排出高沸点基质污染物。BF 的优点在于污染物不会沉积到离子源上。无需经过色谱柱烘烤，即可维持色谱柱的使用寿命，其还可以防止色谱柱流失物沉积到离子源上。

在南瓜籽油中的 PAH 分析中采用 MRM 和高碰撞能量 (CE)。定量和定性离子基于离子丰度和重要性来选择。由于 PAH 不容

易裂解，因此用于定量离子对的母离子和子离子为分子量到分子量 ( $[M]^+ \rightarrow [M]^+$ )。在  $[M]^+ \rightarrow [M-2]^+$  下分析定性离子对。50 eV 的高 CE 有助于消除基质干扰，而 PAH 不受影响 (图 4)。表 4 列出了 MRM 离子对。

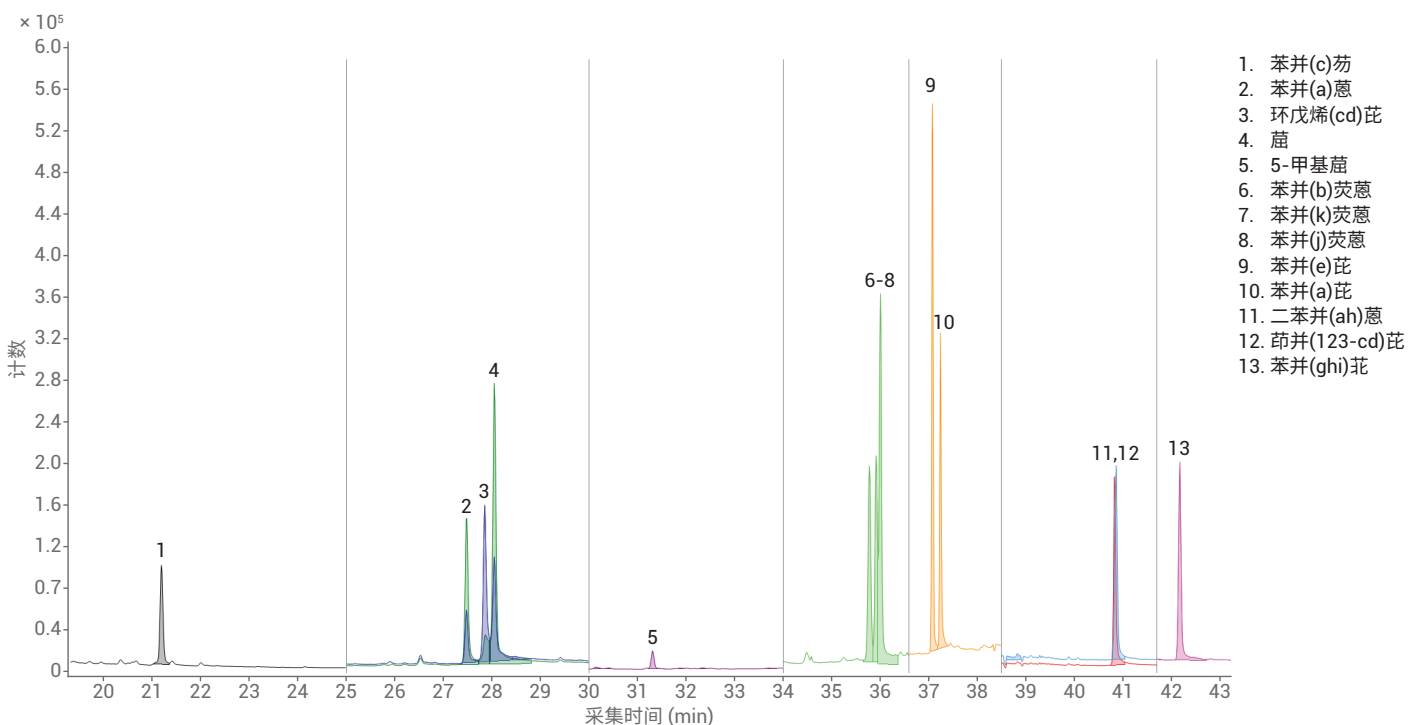


图 4. PAH 加标浓度 50 ng/g 为南瓜籽油基质匹配校准所得到的定量离子的 MRM TIC。碰撞能量为 50 eV。绘制定量离子对  $[M]^+ \rightarrow [M]^+$ ，其中 M 表示分子量

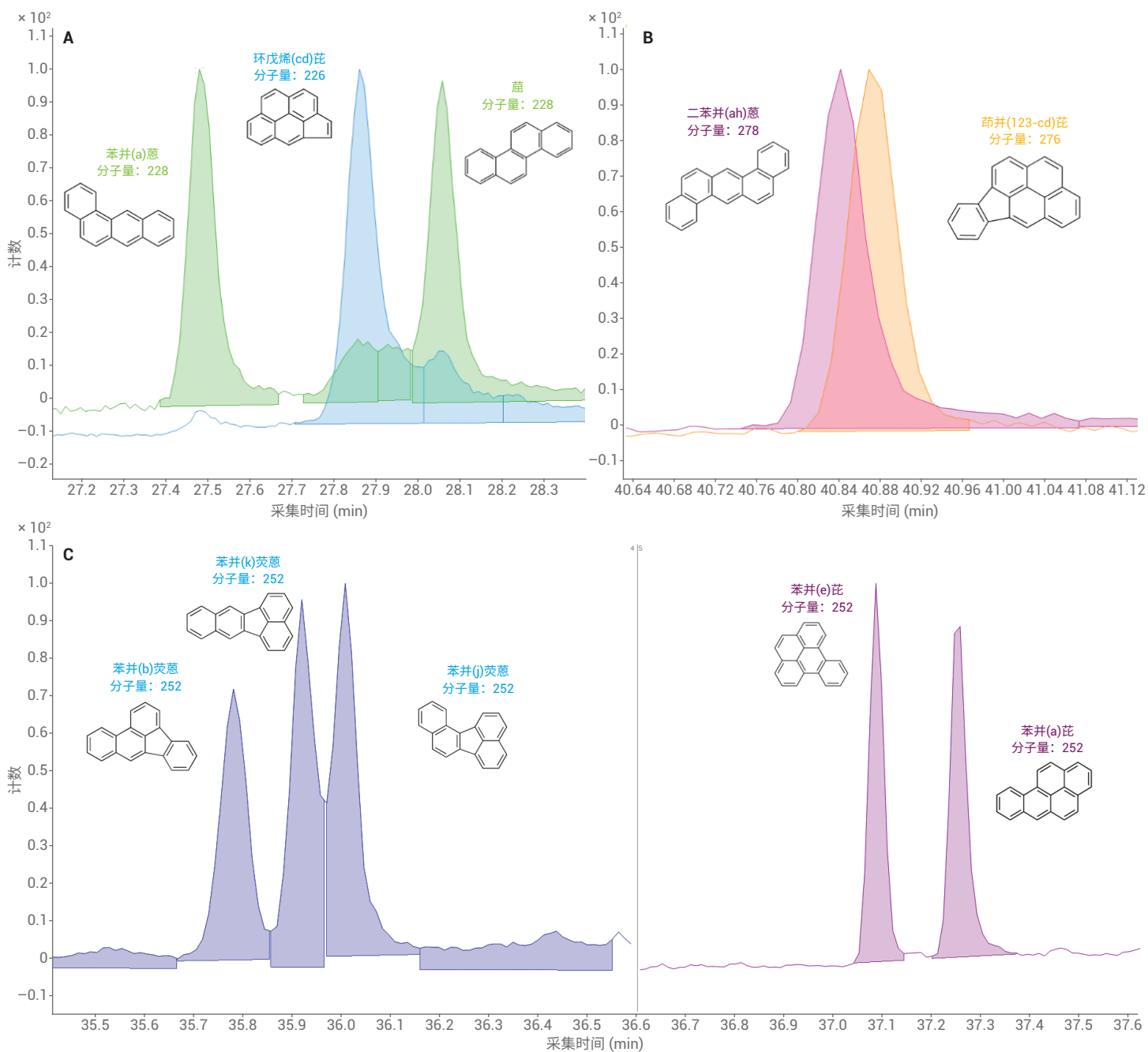


图 5. PAH 加标浓度为 5 ng/g 的南瓜籽油的 GC/MS/MS MRM 色谱图 (A-E)。碰撞能量为 50 eV。绘制定量离子对  $[M]^+ \rightarrow [M]^+$ ，其中 M 表示分子量



Select PAH 色谱柱为在大多数气相色谱柱上通常难以分离的 PAH 化合物对（因为它们具有相同的质量碎片）提供了优异的分 离，以及良好的峰形和灵敏度<sup>[11]</sup>。该色谱柱有助于分离本研究中所考察的以下 PAH 化合物对（图 6A-C）。

- 苯并(a)蒽、环戊烯(c,d)芘和蒽（分子量为 226 和 228 Da）

- 茚并(1,2,3-cd)芘和二苯并(a,h)蒽（分子量为 276、278 Da）
- 苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽和苯并(j)荧蒽（分子量为 252 Da）
- 苯并(e)芘和苯并(a)芘（分子量为 252 Da）

还对 EU 委员会法规监测的 4 种 PAH 在加标浓度为 1 ng/g 条件下的灵敏度、峰形和分离进行了考察（图 6）。

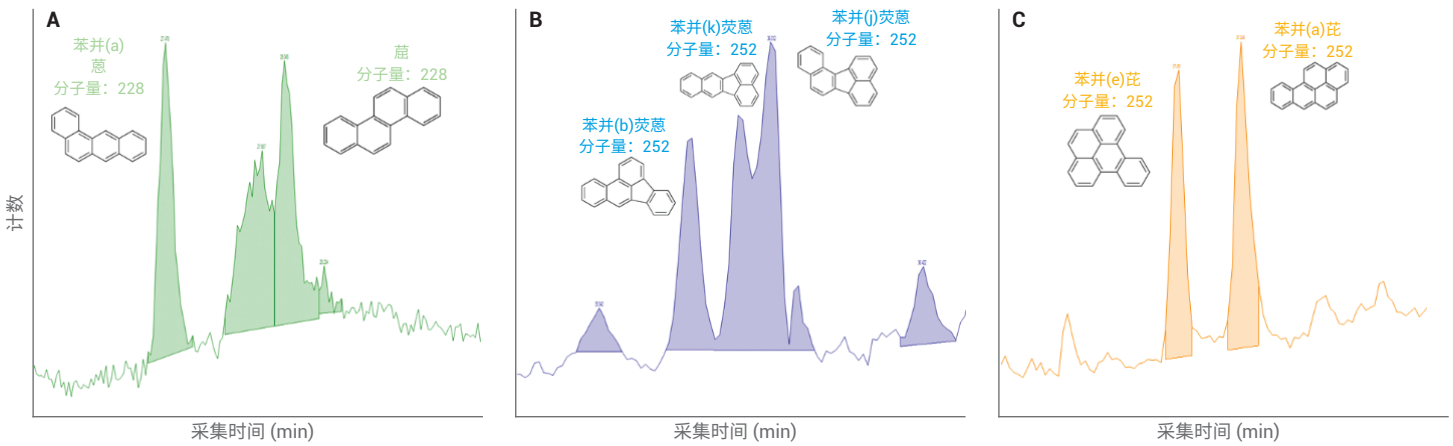


图 6. 预加标 1 ng/g PAH 的南瓜籽油的 MRM TIC

## 准确度和精密度

使用开发的样品前处理方法，在南瓜籽油中加标浓度为 1、10 和 50 ng/g 的条件下获得了优异的准确度和精密度。使用 IS 校正分析的所有加标浓度下的分析物准确度介于 79% 和 108% 之间（图 7A）。除苯并(k)荧蒽在预加标浓度为 1 ng/g 时的准确度为 79% 外，所有加标浓度下的其余化合物的准确度均处于 80%–120% 的范围内。RSD 范围为 2%–17%（图 7B）。加标浓度为 1 ng/g 的环戊烯(cd)芘和 5-甲基蒽未检出。

## LOQ 和校准线性

使用七点基质匹配校准进行定量分析。在 PAH 浓度为 1、2、5、10、25、50 和 100 ng/g 且 ISTD 为 50 ng/g 的条件下生成基质匹配校准曲线。使用线性回归和权重因子  $1/x^2$  获得的线性校准结果  $R^2 > 0.99$ （表 5）。除环戊烯(cd)芘和 5-甲基蒽的 LOQ 为 10 ng/g 外，其余化合物的 LOQ 为 1 ng/g。

表 5. 南瓜籽油七点基质匹配校准

分析物	LOQ	R <sup>2</sup>
苯并(c)芘	1	0.9991
苯并(a)蒽	1	0.9956
环戊烯(cd)芘	10	0.9949
蒽	1	0.9932
5-甲基蒽	10	0.9958
苯并(b)荧蒽	1	0.9982
苯并(k)荧蒽	1	0.9981
苯并(j)荧蒽	1	0.9925
苯并(e)芘	1	0.9975
苯并(a)芘	1	0.9925
二苯并(ah)蒽	1	0.9994
茚并(123-cd)芘	1	0.9987
苯并(ghi)芘	1	0.9988

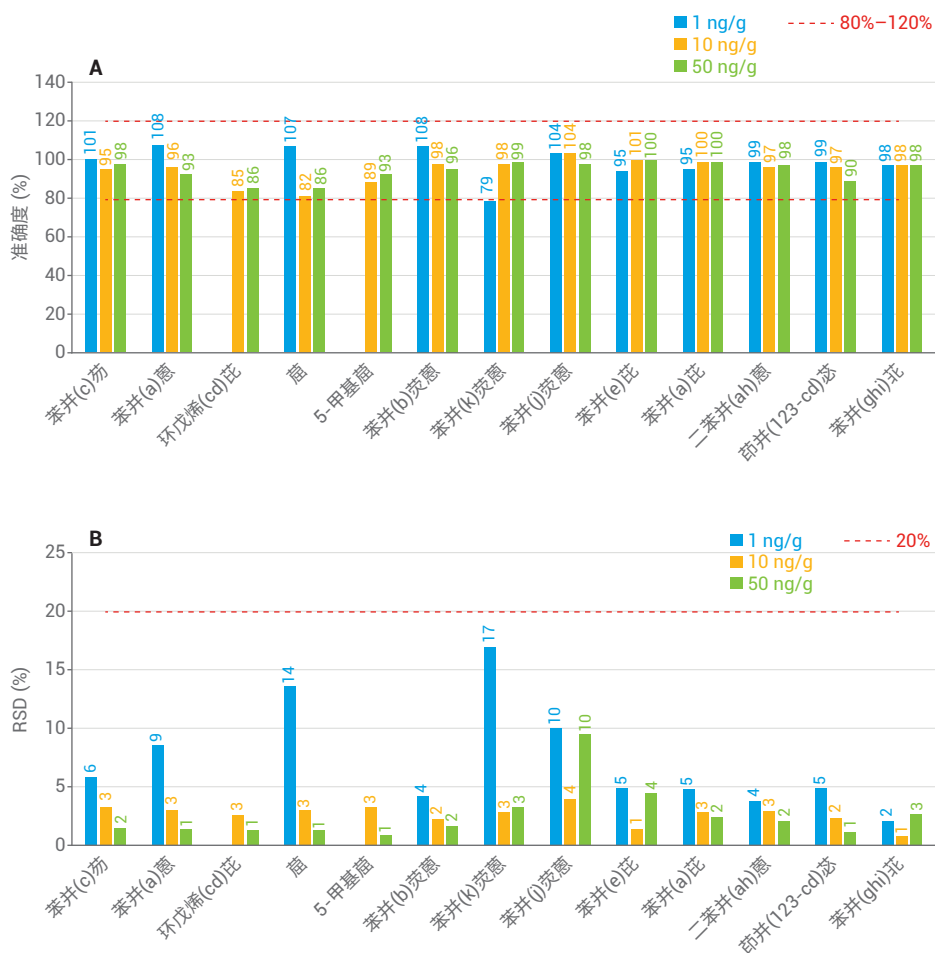


图 7. 加入 1、10 和 50 ng/g PAH 混标的南瓜籽油的准确度 (A) 和精密度 (B)。IS 加标浓度为 50 ng/g。按保留时间递增的顺序绘制分析物结果，n = 6

## 回收率

在不使用 IS 的情况下，绝对回收率在 27%–94% 的范围内 (图 6A)。回收率的 RSD 在 5%–23% 的范围内 (图 6B)。PAH 绝对回收率随分子量的增加而降低，这是由于在萃取步骤中 PAH 在乙腈中的溶解度不断降低。总体而言，除某些加标浓度的苯并(e)芘、苯并(a)芘、二苯并(ah)蒽、茚并(123-cd)芘和苯并(ghi)芘外，所有其他化合物的回收率均在欧盟委员会法规规定限值 50%–120% 范围内。加标浓度为 10 ng/g 的苯并(e)芘和苯并(a)芘的回收率分别为 45% 和 44%。加标浓度为 1 和 10 ng/g 的二苯并(ah)蒽的回收率分别为 37% 和 39%。加标浓度为 1 和 10 ng/g 的茚并(123-cd)芘的回收率分别为 38% 和 33%。加标浓度为 1、10 和 50 ng/g 的苯并(ghi)芘的回收率分别为 34%、27% 和 42%。除苯并(a)芘的 RSD% 值为 23% 外，其余分析物的 RSD% 值均低于 20%。然而，可通过定量分析 IS 来校正低回收率。加标浓度为 1 ng/g 的环戊烯(cd)芘和 5-甲基蒽未检出。

## 结论

开发并验证了一种使用液-液萃取以及 Bond Elut EMR-Lipid dSPE 和 PSA/C18/MgSO<sub>4</sub> 净化并通过 GC/MS/MS 分析南瓜籽油中的 PAH 的方法。使用较少的水进行吸附剂活化，对 EMR-Lipid dSPE 净化进行改进，从而改善了净化过程中的 PAH 回收率。利用 JetClean 和 BF 对

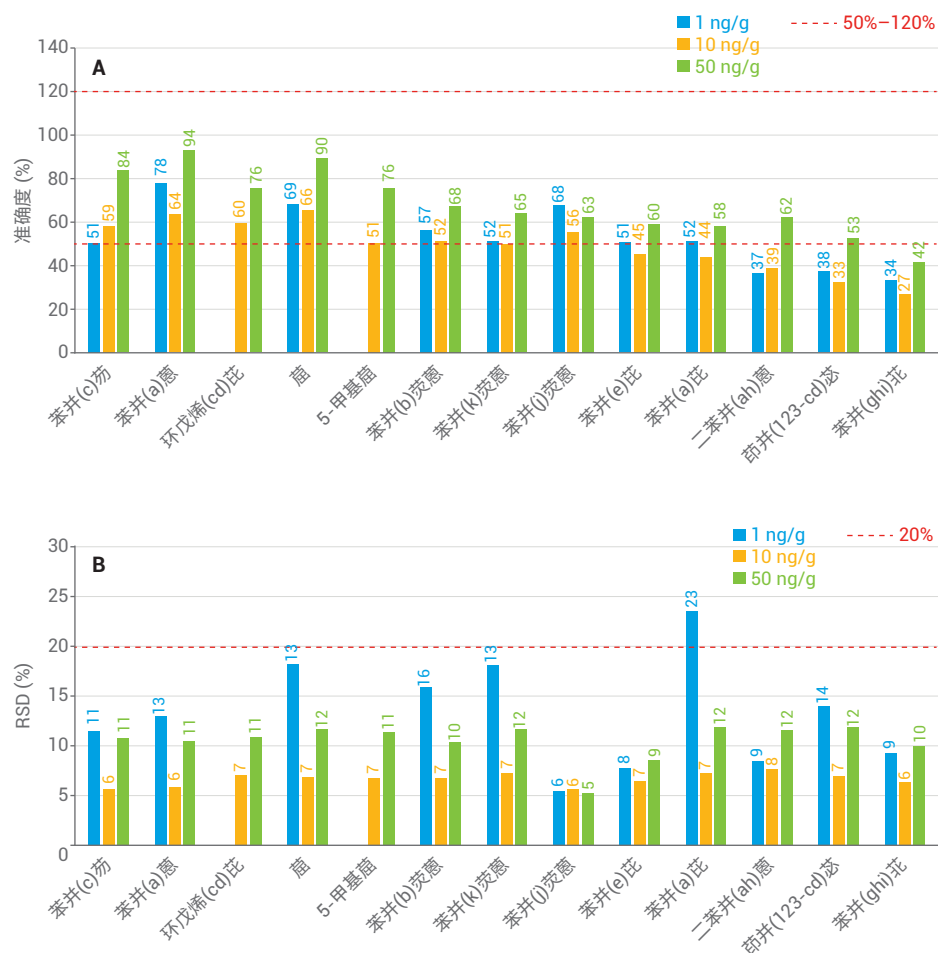


图 8. PAH 加标浓度为 1 ng/g (蓝色)、10 ng/g (黄色) 和 50 ng/g (绿色) 的南瓜籽油的回收率 (A) 和 RSD (B), n = 6。按保留时间递增的顺序绘制分析物结果

GC/MS/MS 进行了改进。这些改进使得大多数欧盟优先 PAH 的回收率处于 50%–120% 范围内。获得了良好的校准线性， $R^2 > 0.99$ 。除预加标浓度为 1 ng/g 的苯并(k)荧蒽的准确度为 79% 外，所有其他化合物的准确度均在  $100\% \pm 20\%$  范围内。所有分析物的精密度均低于

20%。大多数中间洗脱物的回收率处于欧盟委员会法规限值 50%–120% 的范围内，但是重 PAH 的回收率则超出这一范围。这可能由于 PAH 在萃取过程中在乙腈中的溶解度降低。

## 参考文献

1. Larsson, B. K.; Eriksson, A. T.; Cervenka, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in crude and deodorized vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1987**, *64*, 365–370
2. Zedeck, M. S. Polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *J. Environ. Pathol. Toxicol.* **1980**, *3*, 537–567
3. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Official Journal of the European Union L 364*, 20.12.2006, p. 5
4. Commission Regulation (EU) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. *Official Journal of the European Union L 215*, 20.8.2011, p. 4
5. Zhao, L.; Lucas, D. 使用 Agilent Bond Elut EMR-Lipid 增强型脂质去除产品对牛油果中的农药多残留分析进行 GC/MS/MS 检测。 *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-6097CHCN, **2015**
6. Lucas, D.; Zhao, L. 增强型脂质去除产品对三文鱼的 PAH 分析。 *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-6088CHCN, **2015**
7. Anderson, K. A.; et al. Modified Ion Source Triple Quadrupole Mass Spectrometer Gas Chromatograph for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Analyses. *J. Chromatogr.A* **2015**, *1419*, 89–98
8. 棕榈油中的 PAH 分析稳定性显著提升技术优势: GC/MS/MS 系统中的 Agilent JetClean 智氢洁离子源。 *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-7520ZHCHN, **2016**
9. Meng, C.-K. 用反吹技术提高柱效和延长柱寿命。 *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5989-6018CHCN, **2006**
10. Murkovic, M.; et al. Changes in Chemical Composition of Pumpkin Seeds During the Roasting Process for Production of Pumpkin Seed Oil (Part 1: Non-Volatile Compounds). *Food Chem.* **2004**, *84*, 359–365
11. Kuipers, J.; et al. GC/MS Analysis of 16 EPA and (15+1) EU PAHs in Salmon Using an Agilent J&W Select PAH GC Column (使用 Agilent J&W Select PAH 气相色谱柱对三文鱼中的 16 种 EPA 和 (15+1) 种 EU PAH 进行 GC/MS 分析)。 *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 SI-02424, **2010**

查找当地的安捷伦客户中心:

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价:

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

本文中的信息、说明和指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2019  
2019年3月19日, 中国出版  
5994-0593ZHCHN