

HPLC-FLD 和 GC-MS 测定芝麻油中苯并芘的方法比较

程威威¹, 汪学德², 刘兵戈², 刘国琴^{1, 2}

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640) (2. 河南工业大学粮油食品学院, 河南郑州 450001)

摘要: 在国标 GB/T 22509-2008 基础上, 采用液液萃取-中性氧化铝柱纯化预处理技术, 优化测定芝麻油中 BaP 含量的 HPLC-FLD 方法, 并从方法学角度比较其与 GC-MS 方法的适用性。与国标相比, 本研究的 HPLC-FLD 法采用梯度洗脱程序。GC-MS 法色谱条件为: HP-5MS 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 梯度升温程序, 进样口和传输线温度 280 °C, 脉冲不分流进样, 载气流速 1.2 mL/min。MS 条件: EI 离子源, 离子源 230 °C, 四级杆 150 °C, 选择离子模式 (SIM) 定量。线性方程分别为 $Y=817883X+39074$ ($R^2=0.9999$) 和 $Y=1771.9X-636.6$ ($R^2=0.9997$); 检测限 (LOD) 分别为 0.037 和 0.062 μg/kg; 加标回收率分别为 82.40%~96.21% 和 76.21%~94.19%, 对应的相对标准偏差 (RSD) 为 3.72%~6.64% 和 5.18%~7.84%, 检测同一芝麻油样品的 BaP 含量, 前者略大于后者且明显高于国标 ($P<0.05$)。从上述结果得知, 两种方法均满足我国对食用油脂中 BaP 含量的测定要求, HPLC-FLD 法在国标的基础上得到了改善, 且方法的准确性: HPLC-FLD 法>GC-MS 法。

关键词: 芝麻油; 苯并芘 (BaP); 高效液相色谱-荧光检测法 (HPLC-FLD); 气相色谱-质谱法 (GC-MS); 方法比较

文章编号: 1673-9078(2015)10-282-286

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.10.046

Comparison of HPLC-FLD with GC-MS in Estimation of Benzo[a]pyrene in Sesame Oil

CHENG Wei-wei¹, WANG Xue-de², LIU Bing-ge², LIU Guo-qin^{1,2}

(1. College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. School of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The high-performance liquid chromatography-fluorescence detector (HPLC-FLD) method was optimized to determine benzo[a]pyrene (BaP) in sesame oil, and its applicability was compared with that of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with regard to methodology. Based on the Chinese standard method, GB/T 22509-2008, liquid-liquid extraction and neutral alumina column purification were used for pretreatment. Compared with GB/T 22509-2008, gradient elution was used in the HPLC-FLD method. Chromatographic conditions for GC-MS were as follows: column, HP-5MS capillary column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); temperature program, gradient; injection port and transfer line temperature, 280 °C; injection mode, pulsed splitless mode; carrier gas flow rate, 1.2 mL/min. The MS conditions were as follows: ionization mode, electron ionization (EI); temperature of ionization source, 230 °C; quadrupole temperature, 150 °C; with single ion monitoring (SIM) mode for quantitative analysis. The linear equations, limits of detection (LODs), recovery rates, and corresponding relative standard deviation (RSDs) for HPLC-FLD and GC-MS methods were $Y = 817883X + 39074$ ($R^2 = 0.9999$) and $Y = 1771.9X - 636.6$ ($R^2 = 0.9997$), 0.037 and 0.062 μg/kg, 82.40%~96.21% and 76.21%~94.19%, and 3.72%~6.64% and 5.18%~7.84%, respectively. For the same sesame oil sample, the BaP content determined by HPLC-FLD was higher than that determined by GB/T 22509-2008 and was significantly higher than that determined by GC-MS ($P < 0.05$). The results showed that both methods met the requirements for determination of BaP content in edible oils and fats. The HPLC-FLD method was better compared with GB/T 22509-2008 and its accuracy was greater than that of GC-MS.

Key words: sesame oil; benzo[a]pyrene; high-performance liquid chromatography-fluorescence detector; gas chromatography-mass spectrometry; method comparison

收稿日期: 2015-01-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31130042, 31271884, 31271885, 31471677); “十二五”国家科技支撑计划项目 (2012BAD37B01); 国家高新技术研究和开发项目 (2013AA102103)

作者简介: 程威威 (1988-), 男, 博士研究生, 研究方向为油脂营养与安全

通讯作者: 刘国琴 (1962-), 女, 博士, 教授, 博导, 研究方向为油脂营养与安全

苯并芘 (Benzo[a]pyrene, BaP) 是有机物不完全燃烧和热解产生的由五个苯环构成的强致癌物质, 它是多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 中具有代表性的化合物之一, 广泛存在于食品、空气、水及土壤中。食品是人体摄入 BaP 的重要途径之一, 其在加工过程中, 不可避免地受到原料污染、高温等条件的影响产生 BaP^[1-3]。而由于其较强的亲脂性, 油脂常被报道为食品中 BaP 的主要来源之一^[4], 其主要产生途径为: 油料在生长和晾晒过程中空气或土壤中 BaP 的污染; 油料在炒籽过程中产生; 在浸出法制油中加热脱溶过程中产生^[5]。因此, 近年来越来越受到研究者的关注^[6,7]和世界各国的高度重视, 先后规定了食用油脂中 BaP 的最大残留限量, 欧盟 629/2008 号文件规定为 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 我国 GB2716-2005《食用植物油卫生标准》中规定为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。芝麻油是我国传统特色食用油, 每年的消耗量保持在 6~8 万吨, 其生产过程中, 因不当操作, 如焙炒过度、受热不均及粗制包装等, 较易受到 BaP 的污染。在我国芝麻油中已多次查出 BaP。因此, 建立和完善芝麻油中的 BaP 的测定方法至关重要。

目前, 食用油脂中 BaP 含量的测定很少单独进行, 常对多种 PAHs 同时测定。其方法主要有 GC-MS^[7]法、HPLC^[8]法、HPLC-MS 法^[9]及 ELISA^[10]法等, 其中前两种方法在生产实践中应用较广泛。而 GB/T 22509-2008 及国际标准化方法 ISO 15302-2007 均采用 HPLC 法测定食用油脂中 BaP 含量, 但该方法存在着操作时间长、试剂消耗大、回收率结果不稳定、对试剂和人员要求较高等问题, 限制了食用油脂中 BaP 含量的高效准确测定, 难以满足现代人们对食用油安全的要求。另外, 芝麻油中含有生育酚、芝麻素、芝麻酚林等抗氧化物质^[11-12], 对 BaP 含量的测定不利, 要求更精细的前处理过程和更优的色谱分离条件。

因此, 在国标方法的基础上, 探究更为专一、准确、快速、简便的芝麻油中 BaP 检测方法尤为重要。本文将优化确立芝麻油中 BaP 的 HPLC-FLD 检测方法, 建立单独测定 BaP 的 GC-MS 方法, 并对这两种方法进行方法学评价, 将它们分别应用于芝麻油样品的测定, 并与国标法进行对比, 以期完善其不足, 获得更高效的芝麻油中 BaP 含量测定方法。

1 材料与amp;方法

1.1 原料

芝麻油样品: 购自郑州某大型超市, 包括水代法 (12 种)、热榨法 (6 种)、冷榨法 (4 种) 及浸出法

(1 种) 制取的成品油。

1.2 主要仪器与试剂

Waters E2695 高效液相色谱仪 (带有 Waters 2475 荧光检测器, 色谱工作站, 温控柱温箱); Agilent ZORBAX Eclipse PAH 色谱柱 (250 mm \times 3 mm, 5 μm); 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪 (美国 Agilent 公司); Agilent HP-5MS 毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm); RE-52A 旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂); Cleanert BaP-22g/60mL BaP 专用固相萃取柱 (天津博纳艾杰尔科技有限公司); LD5-10 低速离心机 (北京京立离心机有限公司); Molgene 1815a 超纯水制备仪 (上海摩勒科学仪器有限公司); AL-204 分析天平 (0.1 mg, 梅特勒-托利多仪器有限公司); KQ-300DE 数控超声波清洗器 (昆山舒美超声波仪器有限公司); BaP 标准品 (纯度 $>96\%$), 美国 Sigma-Aldrich 公司; 正己烷、乙腈、丙酮均为色谱纯; 美国 VBS 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 标准溶液的配制

精确称取 10 mg BaP 标准品, 溶于乙腈并定容至 100 mL, 得 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 一级标准储备液; 吸取一级标准储备液 1 mL 定容至 100 mL, 得 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 二级标准储备液。用二级标准储备液配制浓度分别为 0.5、2、5、10、20、40、50 ng/mL 的标准溶液。

1.3.2 样品预处理

精确称取 1.5 g 芝麻油样品于 10 mL 玻璃具塞离心管中, 加入 4 mL 乙腈-丙酮 (V:V=6:4) 混合液, 涡旋混合 30 s 后, 300 W 超声 5 min, 4000 r/min 离心 5 min, 用玻璃吸管小心吸取上层液于 10 mL 试管中。重复此步骤三次后, 合并三次提取液, 40 $^{\circ}\text{C}$ 氮气吹至溶剂挥发完全, 得到萃取残渣, 2 mL 正己烷复溶。将复溶后的溶液添加至活化好的中性氧化铝柱中, 80 mL 正己烷洗脱, 流速为 1 滴/s, 收集洗脱液, 50 $^{\circ}\text{C}$ 氮气吹干。加 300 μL 乙腈复溶, 转移至 2 mL 棕色进样瓶内插管中, 待测。

1.3.3 芝麻油中 BaP 的 HPLC 分析条件

表 1 梯度洗脱程序表

Table 1 Gradient elution program

时间/min	流速/(mL/min)	流动相 A/%	流动相 B/%
0	1.0	5	95
10	1.0	15	85
15	1.0	15	85
20	1.0	5	95

色谱柱: ZORBAX Eclipse PAH (250 mm \times 3 mm,

5 μm), 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$, 流动相 A 为水, 流动相 B 为乙腈, 梯度洗脱程序如表 1 所示, 进样量为 10 μL , 荧光检测器激发波长: 384 nm, 发射波长 406 nm。根据保留时间定性, 外标法定量。

1.3.4 芝麻油中 BaP 的 GC-MS 分析条件

色谱柱: HP-5MS 毛细管柱 (30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$); 载气: 高纯氮 (纯度 $\geq 99.999\%$), 电子轰击式离子源 (EI), 正离子扫描方式, 电子能量 70 eV; 选择离子模式 (SIM) 定量; 定性离子: m/z 126, m/z 250, m/z 252; 定量离子: m/z 252。根据标准品的出峰时间结合 NIST 图谱库检索结果定性, 外标法定量。

1.3.5 样品的测定

利用上述两种检测方法分别测定来自不同生产规模厂家的 12 种水代法、6 种热榨法、3 种冷榨法及 1 种浸出法制取的成品油中 BaP 含量, 比较两种分析方法对于样品的适用性。

1.3.6 数据分析

每个芝麻油样品平行测定三次, 用 Excel 2013 计算结果。结果用平均值 \pm 标准偏差 (SD) 表示, Origin 8.5 进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 HPLC 条件优化

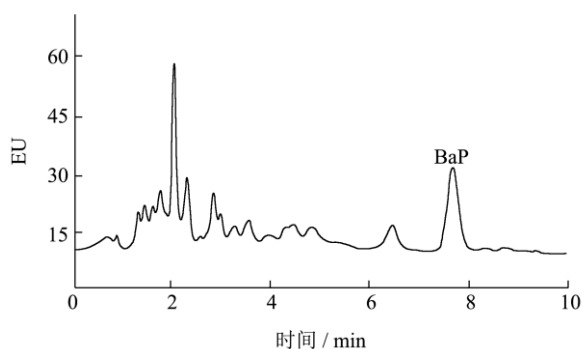


图 1 芝麻油样品的液相色谱图

Fig.1 Liquid chromatogram of sesame oil

流动相配比和流速对峰形和出峰时间均有一定的影响。乙腈在流动相的占比较小时, 基线平稳, 但出峰时间延长, 流动相损耗大, 费时费力; 随着乙腈比例的增大, 出峰时间缩短, 但基线向上漂移, 并且目标峰与杂质峰部分重叠, 分离不彻底。因此, 为保证 BaP 最优的分离度 ($R > 1.5$) 和出峰时间, 本研究选择梯度洗脱程序 (见表 1)。流速较低时, 出峰时间延长, 且目标峰出现拖尾现象; 流速加大则柱压升高, 对色谱柱损害较大。最终选择流速为 1.0 mL/min , 此条件下, BaP 保留时间为 7.65 min, 比 GB/T 22509-2008

快 4 min 左右, 谱图基线平稳, 目标峰形好, 且与杂质能实现较好分离。芝麻油样品的液相色谱图如图 1。

2.2 GC-MS 条件优化

考察了升温程序、进样模式、进样口温度、载气流速、传输线温度对 BaP 响应值的影响, 结果如图 2。从图中可知, 响应值受升温程序影响较大, 由 200 $^{\circ}\text{C}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$ 的响应值最大, 拖尾现象也最不明显; 脉冲不分流模式比不分流模式的响应值更大; 280 $^{\circ}\text{C}$ 进样比 250 $^{\circ}\text{C}$ 和 300 $^{\circ}\text{C}$ 的响应值都大; 随着载气流速和传输线温度的提高, 响应值均增加, 但传输线温度的改变对响应值的影响很小。因此, 最终选择 GC-MS 条件如下: 程序升温: 初温 200 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min; 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min。进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$, 进样模式脉冲不分流, 进样量 1 μL , 载气流速 1.2 mL/min , 传输线 280 $^{\circ}\text{C}$ 。MS 条件: 离子源 230 $^{\circ}\text{C}$, 四级杆 150 $^{\circ}\text{C}$, 溶剂延迟 6 min, 选择离子模式 (SIM) 监测, 定性离子 m/z 252、 m/z 250、 m/z 126, 定量离子 m/z 252。此条件下, m/z 252 保留时间为 8.86 min (色谱图未给出), 样品目标峰的 NIST 标准图谱库检索结果与 BaP 相匹配。优化条件下的 BaP 谱图基线不够平稳, 并且有一定程度的拖尾现象, 主要是植物油样品中 BaP 含量极少, 导致目标物质谱峰的相对丰度不大, 另外 BaP 的沸点高, 样品在通过色谱柱时有轻微拖尾现象, 还伴有不可避免的柱流失。

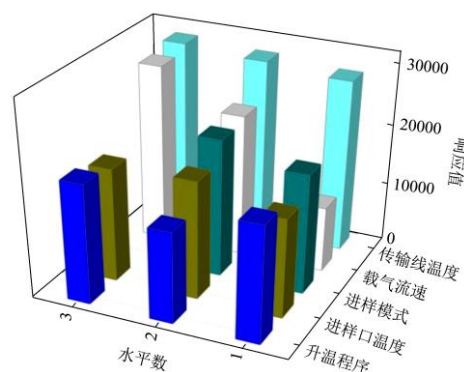


图 2 GC-MS 条件对 BaP 检测信号的影响

Fig.2 Effect of GC-MS conditions on the detection signal of BaP

注: 水平数 1、2 和 3 分别表示为升温程序: 120~180 $^{\circ}\text{C}$ 、150~300 $^{\circ}\text{C}$ 、200~280 $^{\circ}\text{C}$; 进样口温度: 250、280 和 300 $^{\circ}\text{C}$; 进样模式: (脉冲分流和脉冲不分流); 载气流速: 0.8、1.0 和 1.2 mL/min ; 传输线温度: 250、280 和 300 $^{\circ}\text{C}$

2.3 两种方法的回归方程、线性范围和检出限比较

分别用 HPLC 法和 GC/MS 法测定 BaP 标准溶液, 以浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 为横坐标, 对应的峰面积 (A) 为纵坐标, 绘制标准曲线, 拟合回归方程及相关系数 (R^2)。以空白样基线信噪比 $S/N=3$ 所对应的浓度计算方法检测限 (LOD)。两种方法的回归方程、线性范围和检出限如表 2。

表 2 BaP 的标准曲线、线性范围和检测限

方法	回归方程	线性范围 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	R^2	LOD /($\mu\text{g}/\text{kg}$)
HPLC-FLD	$Y=817883X+39074$	0.5~50	0.9999	0.037
GC-MS	$Y=1771.9X-636.6$	1.0~40	0.9997	0.062

由表 2 可见, 两种测定方法的线性范围、相关系数和检出限均能满足植物油中 BaP 的测定要求, 且优于 GB/T 22509-2008。相对来说, HPLC 法的检出限更低, 与杨燕^[13]等报道的检测结果一致, 因此 HPLC 法测定更具优势。

2.4 两种方法的回收率和精密度比较

选择空白芝麻油样品, 添加高、中、低三个浓度分别为 2、5、10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 每个水平平行测定 6 次。两种测定方法的加标回收率和相对标准偏差 (RSD) 如表 3。

表 3 芝麻油中 BaP 的加标回收率

方法	加标浓度 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率/%	RSD ^a (n=6) /%
HPLC-FLD	2	82.40 \pm 5.59	4.84
	5	96.21 \pm 8.87	6.64
	10	90.90 \pm 3.97	3.72
GC-MS	2	76.21 \pm 4.91	5.18
	5	92.64 \pm 5.97	7.84
	10	94.19 \pm 2.83	6.32

注: ^a精密度结果由相对标准偏差 (RSD) 表示。

由表 3 可知, HPLC-FLD 和 GC-MS 测定芝麻油中 BaP 的回收率均大于 75%, 分别为 82.40%~96.21% 和 76.21%~94.19%, 相对标准偏差均小于 8%, 分别为 3.72%~6.64% 和 5.18%~7.84%, 符合油脂中 BaP 的定量要求。低浓度时, HPLC-FLD 法的加标回收率略优于 GC-MS 法; 在同一加标浓度下, 前者的 RSD 总是高于后者, 说明 HPLC-FLD 法测定的 BaP 含量较稳定。

2.5 两种方法测定市售芝麻油样品中 BaP 含

量的比较

用优化得到的 HPLC-FLD 和 GC-MS 法, 对取自市场的 20 个芝麻油样品的 BaP 含量进行测定, 结果如表 4。

表 4 市售芝麻油中的 BaP 含量

样品 编号	加工方 法	生产规模 /(t/年)	BaP 含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
			HPLC-FLD	GC-MS	GB/22509-2008
1	水代法	300	2.19 \pm 0.13 ^a	2.08 \pm 0.31 ^a	1.82 \pm 0.46 ^{ab}
2	水代法	500	1.44 \pm 0.07 ^a	1.29 \pm 0.11 ^a	1.05 \pm 0.21 ^{ab}
3	水代法	600	1.81 \pm 0.03 ^a	1.59 \pm 0.12 ^b	1.48 \pm 0.34 ^b
4	水代法	600	10.95 \pm 0.29 ^a	10.89 \pm 0.65 ^a	9.27 \pm 1.32 ^a
5	水代法	750	2.85 \pm 0.12 ^a	2.89 \pm 0.21 ^a	2.38 \pm 0.38 ^b
6	水代法	1000	7.09 \pm 0.43 ^a	6.91 \pm 0.94 ^a	6.29 \pm 1.35 ^b
7	水代法	2000	1.14 \pm 0.09 ^a	1.09 \pm 0.19 ^a	1.02 \pm 0.27 ^a
8	水代法	5000	2.92 \pm 0.22 ^a	2.96 \pm 0.36 ^a	2.56 \pm 0.45 ^a
9	水代法	10000	2.02 \pm 0.33 ^a	1.91 \pm 0.51 ^a	1.74 \pm 0.23 ^b
10	水代法	30000	1.84 \pm 0.04 ^a	1.79 \pm 0.16 ^a	1.63 \pm 0.52 ^a
11	水代法	30000	2.71 \pm 0.42 ^a	2.61 \pm 0.46 ^a	2.51 \pm 0.39 ^a
12	水代法	30000	2.49 \pm 0.38 ^a	2.46 \pm 0.41 ^a	2.08 \pm 0.28 ^{ab}
13	热榨法	1000	5.19 \pm 0.37 ^a	5.21 \pm 0.21 ^a	4.99 \pm 0.33 ^a
14	热榨法	2000	6.18 \pm 0.48 ^a	5.94 \pm 0.39 ^a	5.82 \pm 0.22 ^{ab}
15	热榨法	15000	3.04 \pm 0.51 ^a	2.94 \pm 0.35 ^a	2.39 \pm 0.42 ^{ab}
16	热榨法	15000	2.08 \pm 0.33 ^a	1.92 \pm 0.42 ^a	1.82 \pm 0.49 ^a
17	热榨法	15000	0.57 \pm 0.10 ^a	0.49 \pm 0.08 ^a	0.43 \pm 0.16 ^{ab}
18	热榨法	60000	0.65 \pm 0.15 ^a	0.54 \pm 0.18 ^a	0.44 \pm 0.32 ^a
19	冷榨法	500	1.74 \pm 0.05 ^a	1.68 \pm 0.26 ^a	1.49 \pm 0.21 ^{ab}
20	冷榨法	2000	0.81 \pm 0.15 ^a	0.74 \pm 0.11 ^a	0.69 \pm 0.34 ^a
21	冷榨法	3000	1.95 \pm 0.27 ^a	1.82 \pm 0.41 ^a	1.63 \pm 0.23 ^b
22	冷榨法	3000	1.85 \pm 0.41 ^a	1.69 \pm 0.39 ^a	1.52 \pm 0.62 ^a
23	浸出法	3000	3.63 \pm 0.44 ^a	3.45 \pm 0.61 ^a	3.31 \pm 0.82 ^a

注: 同一加工方法不同样品编号表示样品来自不同的厂家。不同字母表示同一行数据之间有显著性差异 ($P<0.05$)。

由表 4 可知, 从总体来看, 在国标 (GB/T 22509-2008) 基础上优化改善后的 HPLC-FLD 法测得的芝麻油中 BaP 含量明显高于国标法 ($P<0.05$), 且略高于 GC-MS 法, 结果稳定性较好, 原因可能是 BaP 在 GC 高温气化条件下易热解, 导致其含量略低且波动较大^[14]。芝麻油中 BaP 含量较低, 稳定性较差, 且存在潜在的多种干扰物。因此, 本研究所建立的 HPLC-FLD 法与国标法相比, 采用液液萃取结合中性氧化铝柱纯化技术, 并改进洗脱程序 (梯度洗脱), 使目标峰保留时间缩短, 分离度增加, 测得芝麻油中 BaP 含量准确性更高, 其数据更具有可靠性, 在生产实践

中,其应用更为广泛。所取 23 个芝麻油样品中, BaP 含量最低为 0.57 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 最高为 10.95 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。1 个样品超出我国 GB 2762-2012 规定的 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 占比 4.40%; 13 个样品超出欧盟 EC Regulation 835 /2011 的上限 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 占比 56.50%。不同加工方法生产的芝麻油中 BaP 含量差别较大, 其中 4 个冷榨油样品含量普遍较低, 均低于 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。同种加工方法生产的芝麻油 BaP 含量差别较大, 无明显规律, 这与各企业所采用不同的设备和工艺条件有关。水代法作为一种传统的芝麻油制取工艺, 应用较广泛, 中小型特别是作坊式企业(生产规模小于 10000 吨/年)生产的芝麻油中 BaP 含量普遍较高, 超过 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 4 个样品均来自于不超过 2000 吨/年的生产企业, 大型企业(生产规模超过 10000 吨/年)的则大部分含量较低。可见要生产出食用安全性更高的芝麻油产品, 达到出口标准, 除严格控制原料质量外, 还必须依靠现代化大规模的先进工艺和严格的质量控制体系。

3 结论

3.1 在国标 GB/T 22509-2008 基础上, 优化了芝麻油中 BaP 含量的 HPLC-FLD 检测方法, 结果表明, BaP 回收率为 82.40%~96.21%, 相对标准偏差为 3.72%~6.64%, 检测限为 0.037 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 该方法中各方法学参数优于 GB/T 22509-2008。

3.2 建立了芝麻油中 BaP 含量的 GC-MS 检测方法, 并与 HPLC 法进行比较。结果表明, BaP 回收率为 76.21%~94.19%, 相对标准偏差为 5.18%~7.84%, 检测限为 0.062 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 通过比较两种方法的方法学参数可知, HPLC-FLD 法测定芝麻油中 BaP 含量稳定性和准确性更高。

3.3 利用实验室建立的 HPLC-FLD 和 GC-MS 法测定市售不同品牌、不同制油工艺的芝麻油样品中 BaP 含量, 并与国标法进行了对比。结果表明, 前者对芝麻油样品的适用性明显强于国标, 略优于 GC-MS 法; 不同制油工艺对 BaP 产生的影响不同, 冷榨制油中含量最低; 总体来看, 芝麻油中 BaP 含量与厂家生产规模有一定的相关性, 10000 吨/年以上的企业生产的芝麻油通常低于中小规模企业, 这可能与其较完善的质量控制体系和先进工艺有关。

参考文献

[1] Houessou J K, Goujot D, Heyd B, et al. Modeling the formation of some polycyclic aromatic hydrocarbons during the roasting of Arabica coffee samples [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(10): 3648-3656

- [2] Tfouni S A V, Padovani G R, Reis R M, et al. Incidence of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oil blends [J]. *Food Control*, 2014, 46: 539-543
- [3] Softeland L, Kirwan J A, Hori T S F, et al. Toxicological effect of single contaminants and contaminant mixtures associated with plant ingredients in novel salmon feeds[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2014, 73: 157-174
- [4] Dennis M, Massey R, Cripps G, et al. Factors affecting the polycyclic aromatic hydrocarbon content of cereals, fats and other food products [J]. *Food Additives & Contaminants*, 1991, 8(4): 517-530
- [5] Moret S, Conte L S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods [J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 882(1): 245-253
- [6] 王广会,许喜林,郭海英.高效液相色谱法测定芝麻油中的苯并(a)芘含量[J].*现代食品科技*,2012,27(12):1545-1547
WANG Guang-hui, XU Xi-lin, GUO Hai-ying. Determination of Benzo (a) pyrene residue in sesame oil by HPLC [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2012, 27(12): 1545-1547
- [7] Amzad Hossain M, Salehuddin S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible oils by gas chromatography coupled with mass spectroscopy [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, 5(3): 391-396
- [8] Raters M, Matissek R. Quantitation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH4) in cocoa and chocolate samples by an HPLC-FD method [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(44): 10666-10671
- [9] Gosetti F, Chiuminatto U, Mazzucco E, et al. Simultaneous determination of thirteen polycyclic aromatic hydrocarbons and twelve aldehydes in cooked food by an automated on-line solid phase extraction ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(37): 6308-6318
- [10] Pschenitza M, Hackenberg R, Niessner R, et al. Analysis of Benzo a pyrene in vegetable oils using molecularly imprinted solid phase extraction (MISPE) coupled with enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) [J]. *Sensors*, 2014, 14(6): 9720-9737
- [11] Dar A A, Verma N K, Arumugam N. An updated method for isolation, purification and characterization of clinically important antioxidant lignans-Sesamin and sesamol, from sesame oil [J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 64: 201-208

- [12] Wang L, Zhang Y, Li P, et al. HPLC analysis of seed sesamin and sesamol variation in a sesame germplasm collection in China [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2012, 89(6): 1011-1020
- [13] 杨燕,付亚群,吴晓萌,等.固相萃取-高效液相色谱法分析食用油中的苯并芘[J].山东大学学报:医学版,2012,50(8): 124-124
YANG Yan, FU Ya-qun, WU Xiao-meng, et al. Determination of the Benzo(a) pyrene level in cooking oil by solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. Journal of Shandong University (Health Sciences), 2012, 50(8): 124-124
- [14] Guillen M D. Polycyclic aromatic compounds: extraction and determination in food [J]. Food Additives & Contaminants, 1994, 11(6): 669-684

现代食品科技