

利用固定相萃取和综合 GC-双检测器详细阐明食品中的碳氢化合物污染

Giorgia Purcaro ^{a *}, Peter Q. Tranchida ^b, Laura Barp ^a, Sabrina Moret ^a,
Lanfranco S. Conte, Luigi Mondello ^b, ^c

摘要:

当前的工作主要是开发/优化一个综合的二维 GC 方法, 利用双重检测器 (FID 和 MS), 对各种食品中的矿物油污染物同时进行定性和定量分析。这两组主要的污染物, 饱和烃和芳香烃, 要预先用自主填充的硝酸银硅胶固定相萃取柱进行萃取分离。其定量结果用于与先经 SPE 步骤, 在 GC-FID 系统中大体积进样所得的结果以及采用在线 LC-GC 方法所得结果进行比较, 观察到的结果都很相似。在使用离线方法时出现的一系列的未知化合物, 利用质谱数据进行诊断, 并初步确定为酯化脂肪酸, 且绝大部分都是来源于植物油墨。

引言

矿物油产品来源于原油, 经过蒸馏过程和各种纯化步骤, 原油中含有一定比例的矿物油饱和烃 (MOSH, 包括正构烷烃、异烷烃和环烷) 和矿物油芳香烃 (MOAH), 主要由芳香烃 (PAH) [1] 组成。食品中不同来源的矿物油污染, 很久之前就已经被检测出来了 [2-4]。尽管纸板包装中的矿物油迁移自从 1997 [2] 就已经被发现, 但是这样一种情况也只是在最近 [5,6] 才备受关注。这种污染源来自于胶版油墨直接应用在包装材料上, 和或者来自于报纸中所使用的油墨, 后者还被用于生产可循环纸板纤维 [3,4]。

矿物油的毒性以及它在食品中的出现近几年来已经成为一个广泛讨论的话题。在 2002 年, 食品添加剂联合专家委员会 (JECFA) 公布了一系列的白矿物油 [8] 的每日允许摄入量值 (ADI), 这个值是根据被提议作为从纸板包装中迁移到干货食品中的 MOSH 的 0.6mg/kg 预期限值而确定的。在 2012 年 6 月, 欧洲食品安全局发表了一则意见, 质疑食品添加剂联合专家委员会 (JECFA) 公布的一系列 ADI 值的可靠性, 因为它缺乏充足的毒理学数据; 因此, JECFA 公布的数据最近也被撤销了。与此同时, 已经被证明, 从纸板中迁移过来的矿物油通常含有很大比例 (15-20%) 的 MOAH。尽管 EFSA 高度关注具有潜在致癌风险的芳香烃, 但是对于 MOAH, 目前仍然缺乏一个已被正式认可的评价方法。

历年来所报道的大部分方法都是定向在同时使用离线和在线的方法检测 MOSH, 并将其视作判断矿物油污染的一个标记。离线过程是 LC 的预处理为基础, 或者 SPE 技术, 已经被报道过 [11-18]。脂类可以先后通过皂化反应和硅胶柱层析色谱法 [11,12], 或者直接利用 LC 硅胶色谱制备柱 [13,14], 或 SPE 小柱 [15-18] 来去除。

几种使用玻璃固定相萃取 (SPE) 的方法被提出来, 其中 SPE 萃取柱的填充物质稍有不同, 例如: 活性硅胶, 非活性硅胶, 或者硝酸银硅胶。然而, 毫无疑问, 可以肯定的是其中最受欢迎的方法是带有二氧化硅 LC 柱的在线 LC-GC 法。

在最近几年, 考虑到 MOSH 的毒理学关联性, 研究一直致力于明确分离 MOSH 和 MOAH 馏分。例如, 比德尔曼等利用一个 LC 二氧化硅柱的分离效率 (在线 LC-GC 系统), 将 MOAH

从 MOSH 分离，并将两者从脂质干扰物中分离出来。另外，一些基于硝酸银硅胶 SPE 柱的使用上的离线 SPE 方法，已经被开发出来用于 MOSH 和 MOAH 分析。

在检测方面，火焰离子化检测器（FID）广泛应用于一些在矿物油烃应用中产生的尚未解决的复杂混合物（UCM）驼峰的可靠量化分析。因为与质谱检测器相反，对每单位质量的烃，FIDs 实质上都能提供相同的响应。而且缺乏合适的校准标液是 MS 分析中一个严重的量化问题。然而，结构方面信息的缺乏当然可以被看做是一个主要的劣势。事实上，矿物油烃组成的详细信息，尤其是 MOAH 馏分，能提供重要的毒理学方面的信息，和污染源检测信息。为了达成这个目标，比德尔曼（Biedemann）和 Grob 使用质谱检测器，同时利用一个综合的 2D GC(GC X GC)分析获取补充信息。GC X GC 是一种有着 20 年历史的多维色谱方法，关于这方面应用，有充足的信息。在特定的应用中，将 MOSH 和 MOAH 组分通过离线的 LC 进行预分离，对于避免甾烷、和藿烷（存在于 MOSH 馏分），与烷基化双和三环芳烃的共馏出是很有必要的。GC X GC 系统可选择与 MS 系统联用，达到定性的目的，也可以与 FID 联用，用于量化分析；因此，这两组运行在获得这两类信息中是必须进行的。一个经过离线 LC 纯化步骤之后的 GC X GC 系统，也被 Mondello 等用于获取婴儿食品中的 MOSH 污染的详细信息。

当前实验的目的是用 FID 和 MS 双检测器优化 GC X GC 方法，同时对各种食品中的矿物油污染进行定量和定性。Moret 等提出了使用 SPE 方法来进行 MOSH 和 MOAH 的预分离的方法。所获得的量化结果（MOSH 和 MOAH 的）被用来与那些衍生的结果进行对比：I) 经相同的硝酸银 SPE 分离步骤后，采用大体积进样的 GC-FID，II) 文献[20]中所提到的 LC-GC 法。

2、实验

2.1 溶剂和标品

二氯甲烷和正己烷购自 Sigma-Aldrich 公司（意大利，米兰），并在使用前蒸馏。C 7 -C 40 标准混合物，石蜡油（代码 18512），硝酸银，和硅胶 60（粒度 0.063-0.2mm，70-230 目）来自 SUPELCO 和 Sigma-Aldrich 公司（米兰）。玻璃 SPE 小柱（6 毫升玻璃管，带有一个熔块）来自 Macherey-Nagel（Chromabond，迪伦，德国）。胶印油墨的样品是由当地（Udine）供应商友好提供的。

2.2 样品的萃取和纯化

面食，大米和糖粉样品是从当地（Udine）超市购买的。基础样品先用正己烷通宵萃取一整夜，然后通过 SPE 纯化。简单来说，就是以 1:2 的食物/溶剂比将矿物油从样品中萃取出来。该提取物的等分试样在硝酸银硅胶小柱上的浓缩应该优先于 SPE 纯化清理。硝酸银硅胶柱的准备：将硝酸银溶液（是通过将硝酸银溶液（0.75 g/ml 溶于 Milli-Q 水，密理博，贝德福德，MA，USA）添加到先前活化过（400 °C 下过夜）的硅胶中，混合约 30 分钟，并使其静置 12 小时；最后，将混合物加热至 75 °C，过夜，从而消除残余的水。）SPE 玻璃萃取柱在样品装载（250μL）之前，先用 1g 硝酸银硅胶填充。样品中首先会和 1ml 正己烷一起馏出，正己烷是被排出来的。然后 MOSH 组会和 1.5ml 的正己烷一起馏出，之后馏出 0.5ml 的正己烷/二氯甲烷（50:50 v/v）。紧接着的 0.5ml 的正己烷/二氯甲烷组分被排出。而 MOAH 组分会和进一步的 7ml 的正己烷/二氯甲烷（50:50 v/v）一起被馏出。在 LVI-GC-FID 和 LC-GC 分析之前，馏

出组分需被浓缩至 1ml; 至于 GC X GC 分析, 组分需缩减至 100ul 的最终体积, 以提高敏感度, 因为没有采用 LVI 进样技术。

2.3 LVI-GC-FID 分析

LVI-GC-FID 分析是用 GC 7890A 系统来进行得, 该仪器配置一台 7693 型自动进样器和一个柱头进样口。大体积进样是通过柱头/保留柱进样技术来实现: 50ul 的样品萃取液以 300ul/min 的控制进样速率注射到一根 5mx0.53mm 内径的保留柱(无涂层预柱)中。这根保留柱连接到一根 10mx0.25mmIDx0.5um 的分离柱上, 分离柱内涂覆有交联的 PS-255 (1%的乙烯基, 99%的甲基聚硅氧烷; MEGA, 米兰, 意大利)。炉温程序化升温从 65 °C (4min; 溶剂蒸发), 以 50 °C/min 速率升至 330 °C (4min)。载气 (He) 流速设定为 8ml/min (稳定流量)。FID 温度设定为 350 °C。H₂ 流速: 35.0mLmin⁻¹; 空气流速: 400.0mLmin⁻¹; 修饰气体 (He):25.0mLmin⁻¹。

数据被色谱工作站软件获取并进行处理。该 MOSH 区是通过整合驼峰高达正烷烃 C₂₅ 的 UCM, 正如 BfR[25]所建议的来决定。然后扣除驼峰顶部上的内源性正构烷烃峰。并对位于 MOAH 驼峰上面的所有尖峰进行扣除。基线的位置要通过反复溶剂注射来确定。量化是通过使用外标校准[24]。

2.4 LC-GC 分析

LC-GC 仪器, 具体来说 Brechbühler 的 LC-GC9000(Zurich, Switzerland), 由一台 PAL LHS2 Combi PAL 自动进样器(Zwingen, Switzerland),和三个配置有四个转换阀(进样, 反冲, 转移和一个额外的阀) Phonix40 液相进样泵(Thermo Scientific,Milan, Italy), 和一个 UV/VIS, UV-2070Plus 检测器 (Jasco, Japan)。LC 柱规格是 25cmx2.1mmID, 填料为 LiChrospher Si, 粒度 60, 粒径 5um(DGB, Schlossboeckelheim, Germany)。GC 部分则是赛默飞的 Trace GC Ultra。使用 Y 型接头将 LC 馏分转移到 GC 里面。一根 10mx0.53mmID, 无涂层, 去活的预柱通过不锈钢 T-piece 连接器分别连接溶剂蒸发出口与 15mx0.25mmID, 内涂有 0.15um 厚的 PS-255 的涂层的分离柱。FID 和溶剂蒸发出口 (SVE) 分别加热至 360°C 和 140°C。H₂ 流速: 35.0mLmin⁻¹; 空气流速: 350.0mLmin⁻¹。其他 LC 和 GC 条件则和参考文献 30 一样。

2.5 GCxGC-FID/MS 分析

GCxGC 应用要求仪器系统需有 2 台 GC2010 和一台 QP2010 Ultra quadrupole 质谱仪。

此实验中的第一个色谱柱是 SLB-5MS 30mx0.25mmIDx0.25um (硅亚苯基聚合物, 其极性几乎相当于聚 (5%联苯/ 95%甲基硅氧烷)), 与一段无涂层的毛细管 (1.0m×0.25mmi.d., 用于创建一个双回路) 和一段 1.0m×0.10mm i.d.×0.10um 膜厚的 Supelcowax-10 (聚乙二醇柱) 链段连接。第二根柱子通过毛细管柱分离器 (SGE) 同时连接两根无涂层的毛细管, 并通过这两根管分别连接到 FI (0.5m×0.1mm i.d.) D 和 MS (0.25m×0.05mmi.d.)系统中。

利用环形调制器 (美国休斯顿德克萨斯州 Zoex 公司的许可证) 每 6 秒进行一次调整。热脉冲 (350 °C) 的持续时间是 375 ms。

GC 炉温程序设定: 在第一个炉以 5°Cmin⁻¹ 的升温速率, 从 50 °C 升至 350 °C。在第二个炉

中，在 50 °C (恒温 2min) ，升至 280 °C (恒温 17 min) 。载气为 H₂，以 243 kPa (恒定线速度) 的初始压力输入。进样温度：360 °C。进样模式和体积：以 1:10 的分流比脉冲注入 (300 kPa 维持 1min)；6 μL。FID 的操作如下：H₂ 流速：40.0 mLmin⁻¹；空气流速：400.0 mLmin⁻¹；修饰气体 (He)：30.0 mLmin⁻¹。

MS 参数：样品以 20,000 amu⁻¹ 的扫描速度和 40–510 m/z 的质谱范围的全扫描模式进行分析；质谱的生成频率为 33 Hz；接口和离子源的温度分别为 250 °C and 200 °C。质谱离子模式：电子电离。

使用的 Chrom-Square v. 1.5 软件 (岛津欧洲，杜伊斯堡，德国) 实现二维可视化。用于频谱匹配的 MS 图库是 NIST05、FFNSC 和 FAME 库。

3、结果与讨论

3.1 GC×GC-FID/MS 的优化和验证

GC×GC 条件的优化可以通过使用胶印油墨作为样品来实现，它主要是由 MOSH 形成的，含有少于 10% 的 MOAH。除了 Biedermann and Grob [26] 讨论的共馏出问题，如果胶印油墨被整齐注入，那么 MOSH 组分在系统会出现过载，然而 MOAH 成分在色谱图中则很难看得见；因此，先用 Ag-SPE 小柱进行预分馏是很有必要的。

FID 和 MS 单元之间的分流比的选择，是不同要求间的一个折中选择。其中主要的一个要求是获得令人满意的 FID 灵敏度。因为检测器用于不同压力条件下工作，事实证明如果两条分支的直径都一样是不明智的；原因与这样一个事实有关：需要一根过长的 MS 柱才能产生足够的阻力，从而疏导大部分气流流向 FID。这样的配置会导致定性和定量实验之间在二维保留时间上的差异过多。最终的结论是使用 0.25 m × 0.05 mm i.d. 的毛细管与 MS 连接，和 0.5 m × 0.1 mm i.d. 毛细管与 FID 相连。在 50 °C，84% 馏出到 FID 中，16% 馏出到 MS 中，这样的分流配置既满足了第二个炉的物理限制 (质谱转移管：20 cm；转移管与 FID 入口之间的距离)，又满足了流量条件。在分析时间上，分流比有轻微的变动，在 300 °C 时，87% 和 13% 的流出物分别转移到 FID 和 MS 中。由于校准曲线是在相同的分析条件下建立的，定量结果不受影响。

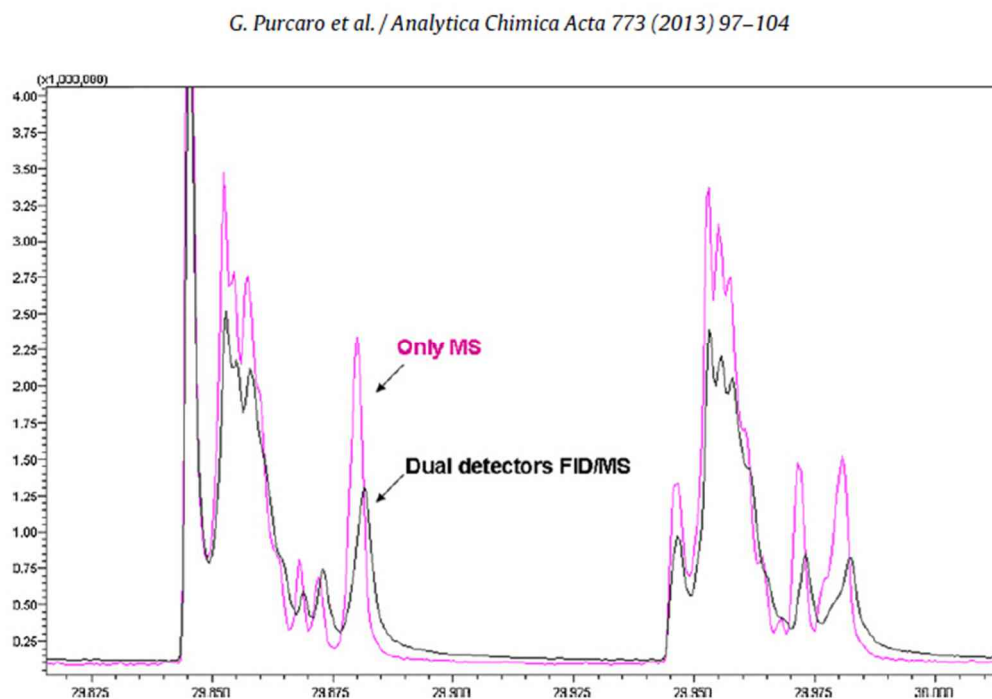
为了保持相同的色谱柱效，双检测 GC×GC 实验条件使用仅有 MS 的系统进行优化，如 Figure 1 所示。在后一种方法中，使用相同的分析柱，选定压头 (大约 150 kPa)，使之在第一个维度和第二个维度中分别产生 20 cm/s 和 210 cm/s 的线速度。在双检测系统中，243 kPa 的进样压力可以在第一个维度中产生相同的线速度 (为了维持大致相同的馏出温度)，和第二个维度中稍小的线速度 (180 cm/s)。

在 0.35–24 mg/kg 的范围内，使用用正己烷作溶剂的石蜡油稀释溶液，通过 FID 追踪，构建一条 6 个点的校准曲线。每一个点都是通过两次重复分析得到的。利用最小二乘法去估算其回归曲线，回归线的线性和优度通过回归系数 (0.9993) 进行评估，目测检查残差图，并使用曼德尔的拟合检验 ($F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$) [32] 进行验证。斜坡的 CV% 为 1%。在 5% 的显著性水平下，运行 t 检验来确定截距的显著性水平 ($p = 0.03$)。在校准曲线 ($N = 3$) 的较低点计算出来的

分析可重现性值小于 1%。

在矿物油检测中的定量限 (LOQ) 的评估与污染物的分子量分布是紧密相关的, 污染物的分子量分布因此也会影响到驼峰的宽度。然而, LOQ 的大概估值是在标准曲线较低点处的标准偏差 ($n=3$) 乘于 10 得到的。LOQ 估值约为 1.2mg/kg。后者则可通过 LVI 方法来改善, 例如柱头、保留柱技术, 或者通过配置程序升温蒸发进样器来是实现。

Figure 1



3.2 食品分析

大量的食品样品在以前就已经用 Ag-SPE 和 LVI-GC-FID 方法分析过了。在这些样品当中, 那些少数具备在顶部带有尖峰的 MOAH 驼峰和在两种技术之间的谱图轮廓存在的差异的特征的样品, 通常被选择用于进行一个更深入的 GC X GC 调查研究。Figure 2 是面食类样品用 Ag-SPE-LVI-GC-FID 和 LC-GC 分析的结果, 图中展示了 MOAH 谱图轮廓的显著差异。在 LC-GC 谱图中, DIPN 和 “木的” 化合物基团的特征存在, 显示典型纸板的污染很突出。至于 Ag-SPE-LVI-GCFID 谱图, 在 MOAH 驼峰顶部边沿出现几个高密度、未确认的峰。

类似的差异同样出现在目前工作中所考虑的所有其他样品中。很明显这种现象突出了这样一个事实: 一系列的化合物都被二氧化硅 LC 柱而不是被 Ag-SPE 小柱除去的。在当前的情况下, 证明使用 GC X GC-FID/MS 系统是可行的潜在信息似乎比可取的更有必要。事实上, GC X GC 增强的分辨率能力似乎是从剩下的样品组分中分离未知峰的最好方法, 从而将完全独立的峰转移到质谱图中。

使用上述技术, 可使碳原子数高达 25 的与面食、糖粉和大米样品有关的 MOSH 和 MOAH 馏

可以被量化(正如 BfR [25]所建议的);在整合这些技术过程中,人们已经注意到要将样品中固有的烷烃从 MOSH 驼峰中排除掉,以及将未知峰从 MOAH 中排除。至于 GC X GC-FID 的量化,这种所谓的多边形整合功能被使用,使得多边形区域能被定义,其中所有的集成峰可以自动相加,并且每个峰相关的数据能被保存下来。因此,不理想的峰可以很轻易的选出来,并从总面积中减掉。在 Figure3,4 和 5 中,这个将决定 MOAH 馏分的整合区域,是受到多边形的限制的。在这样一个馏分中,它并不包含作为污染物(从溶剂中派生)的脂族烃在内。但如此低水平的石蜡油的存在并不算什么问题,因为它们可以轻易地被从兴趣馏分中分离出来。

虽然在 GC 分析中存在干扰化合物,但进行 Ag-SPE 纯化之后,峰值减法(从驼峰)可获得可靠地量化。事实上,正如表格 1 所示,应用这三种技术得到的值都是非常相似的,无论是对于 MOSH 和 MOAH 馏分,还是所有的样品。

Table 1
Quantification values relative to the MOSH and the MOAH fractions, in samples of pasta, icing sugar, and pasta, using Ag-SPE-LVI-GC-FID, Ag-SPE-GC × GC-FID/MS, and LC-GC.

Sample	Technique	MOSH < C ₂₅ (mg kg ⁻¹)	MOAH < C ₂₅ (mg kg ⁻¹)
PASTA	Ag-SPE-GC-FID	3.8	2.1
	Ag-SPE-GC × GC-FID/MS	3.6	1.7
	LC-GC	3.8	1.7
ICING SUGAR	Ag-SPE-GC-FID	8.6	1.2
	Ag-SPE-GC × GC-FID/MS	8.3	1.2
	LC-GC	8.5	1.4
RICE	Ag-SPE-GC-FID	35.9	2.5
	Ag-SPE-GC × GC-FID/MS	33.8	2.0
	LC-GC	34.2	2.4

3.3 MOAH 信息的 GC X GC-MS 阐释

三种样品在 GC×GC 谱图中的峰,在数据库相似性(≥80%)匹配的基础上并根据包含在使用的 MS 数据库(参见 2.5 节)的线性保留指数(LRI)被初步确定。由于目前还没有定义一个普遍为人接受的计算 GC×GC LRI 值的过程,这样的保留数据是以一维的方式进行计算的;而且,一个较宽的 LRI 值过滤窗口(±25 units)被应用于弥补第二根极性柱的保留效果。

Table2 中展示了初步确定的峰、以及实验 LRI 值和数据库 LRI 值。

有两种化合物在 LRI 过滤范围之外,具体而言,辛基十二烷和十四烷酸辛的特点是分别相差 +58 和 +59 单位。必须补充的是,在这些情况下,公布在 NIST 网站(<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)上的该数据库的 LRI 值,是使用甲基硅毛细管柱[Ultra-1) 25m×0.32mm×0.25um]获得的,而在目前的工作中使用的是 30m×0.25mmID×0.25um 硅亚苯基聚合物相柱(参见 2.5 节)。由于相似度匹配是可接受的,而在二维色谱中的空间位置也为分析物结构提供了进一步的想,使得这些分析物被命名。

Figure3, 4 和 5 呈现了 GC×GC-MS 和 LVI-GC-FID,分别分析面食,大米和糖粉样品的色谱图。在 2D 图中的多边形区域,包含集成了自动软件功能的峰值。

出现在 MOAH “云”中的特定芳香烃的确认不是本研究的目的;然而,即使想要确认,这

些组分的确认是没有充足的可靠性的(只能确认其化学类别),因为它在样品中的含量很低。但是,衍生 MOAH 的定量化(FID trace)和模式还是有可能的,正如 Biedermann 和 Grob 所讨论的,它们对于确定污染源是极其重要的。

Table 2

Compounds identified in the "MOAH" GC × GC-MS analysis; database-derived (LRI Lib) and experimental LRI (defined as LRI) values, and spectral similarities (MS%).

Compounds		Pasta MS%	Ice sugar MS%	Rice MS%	LRI	Library LRI
1	Isopropyl dodecanoate	95	94	94	1623	1627
2	Diethyl ether	93	93	95	1664	1688
3	2-Ethylhexyl octanoate	88	86	88	1705	1715
4	Ethyl tetradecanoate	-	-	80	1796	1795
5	Isopropyl tetradecanoate	94	94	94	1824	1828
6	Isoamyl dodecanoate	-	94	-	1843	1844
7	6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone	-	-	95	1843	1846
8	2-Heptadecanone	-	-	95	1891	1906
9	Methyl hexadecanoate	94	93	94	1927	1925
10	Ethyl hexadecanoate	94	80	92	1990	1993
11	Isopropyl hexadecanoate	92	90	90	2023	2024
12	Abietatriene	86	80	85	2084	2075
13	Octyl dodecanoate	85	84	84	2100	2158
14	2-Nonadecanone	-	-	90	2106	2106
15	Methyl octadecanoate	92	94	90	2128	2124
16	Dodecyl octanoate	93	92	-	2173	2177
17	n-Butyl hexadecanoate	92	95	90	2196	2188
18	octyl tetradecanoate	84	85	-	2300	2359
19	Tetradecyl octanoate	86	91	-	2375	2375
20	n-Butyl octadecanoate	84	91	89	2388	2388
21	Pentadecyl octanoate	-	83	81	2474	2475
22	octyl hexadecanoate	85	82	81	2500	2505
23	Di(ethylhexyl) phthalate	95	93	94	2542	2550
24	1-Tetracosanol	-	-	94	2693	2710
25	Squalene	96	96	-	2822	2847
26	1-Hexacosanol	95	-	95	2874	2877
27	Tetradecyl tetradecanoate	82	81	91	2970	2950

Figure 2

G. Purcaro et al. / Analytica Chimica Acta 773 (2013) 97–104

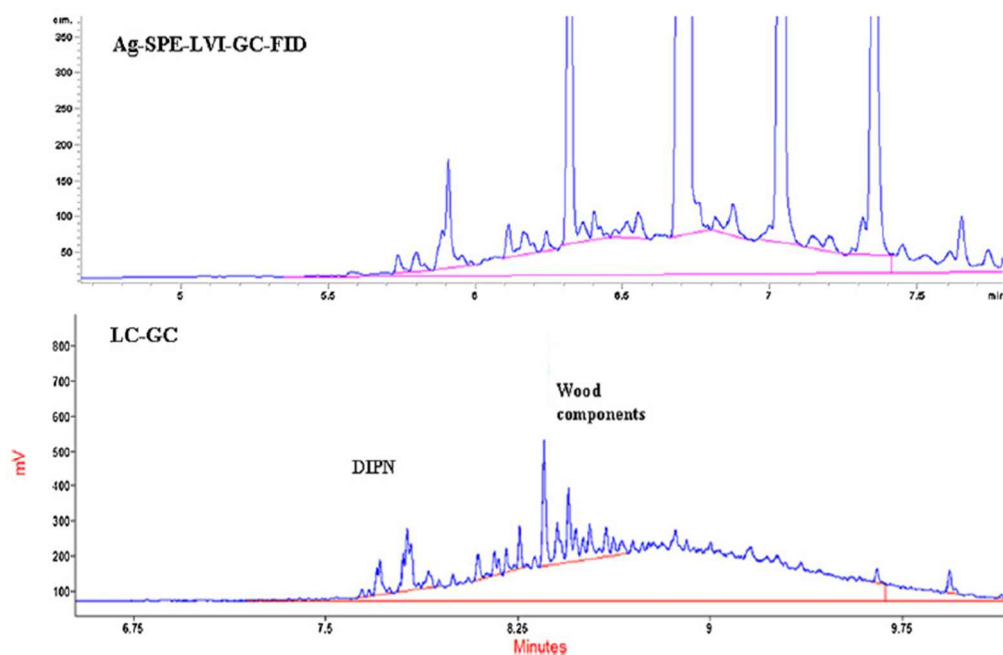


Fig. 2. Chromatograms relative to a sample of pasta analyzed through Ag-SPE-LVI-GC-FID and LC-GC methods. DIPN: diisopropyl naphthalenes.

Figure 3 PASTA

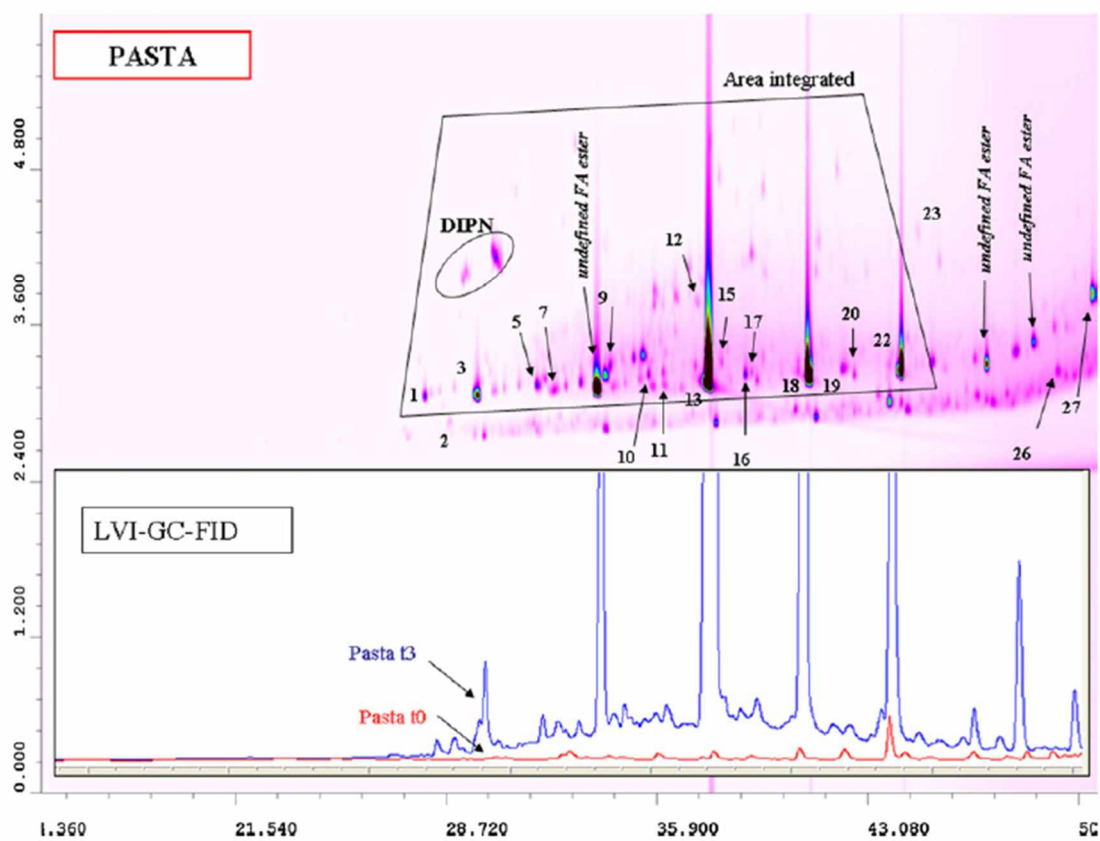


Figure 4 ICING SUGAR

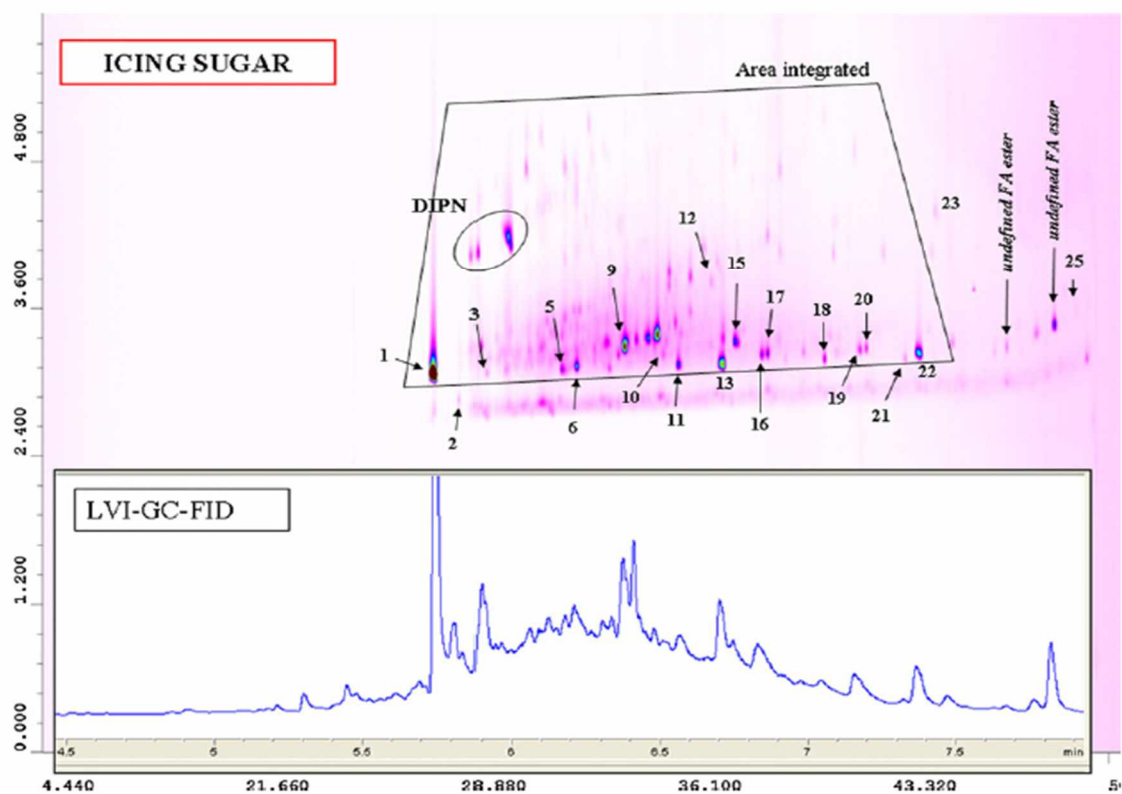
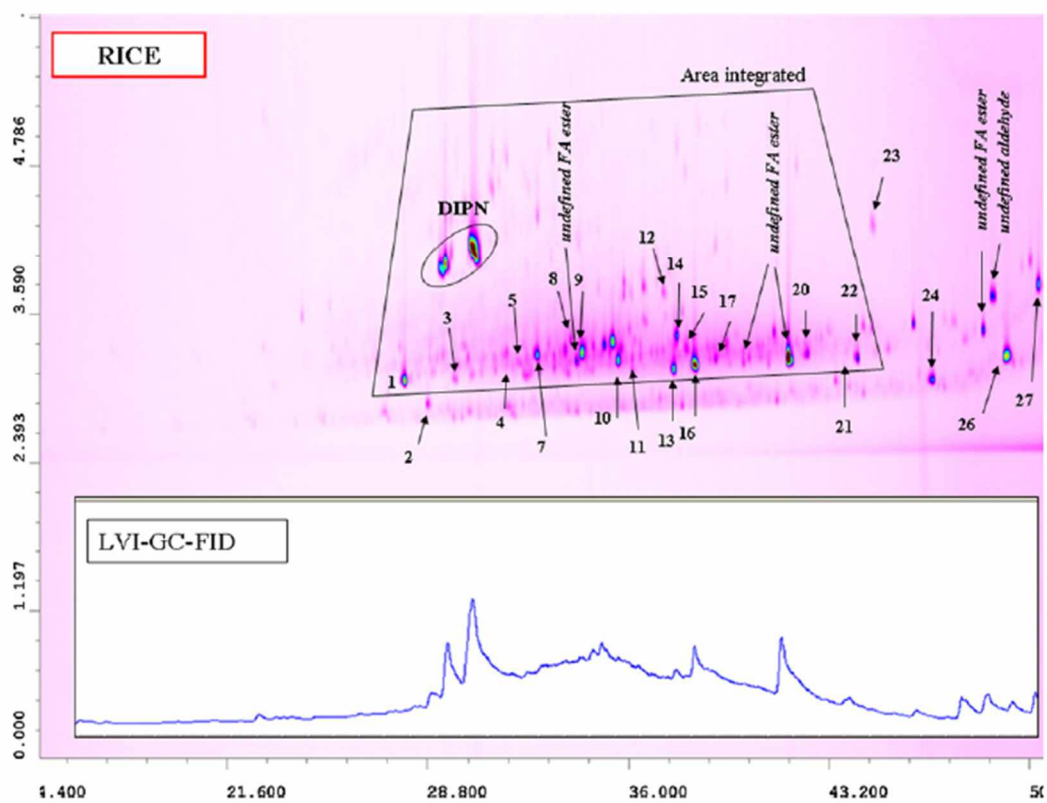


Figure 5 RICE



在 MOAH 驼峰上的未知峰被确认为酯化了的脂肪酸 (FA)。用 LC-GC 来分析, 这样的酯类是不会出现在 MOAH 馏分中的, 因为脂肪酸酯被硅胶柱纯化移除了; 从另一方面来说, 硝酸银硅胶柱在移除烯烃上比硅胶更有效, 而其导致对酯类的选择性更少。

在 SPE 方法馏出中脂肪酸酯的存在可以通过引入硅胶柱 SPE 前处理步骤。混合溶剂吸附床可能是一种选择。

然而, 正如 3.2 节所讨论的, 只要这些化合物能从驼峰面积里扣除, 它们的存在就不会影响可靠的定量化。酯化了的脂肪酸来源于纸板包装。事实上, 如 Figure3 所示, 面食样品先于盒子包装分析, 没有显示有 MOAH 污染的信号, 然而经过三个月的贮存后, 则显示有污染信号。使用基于植物油的胶印油墨的可能性为人所知已经超过 15 年了, 虽然由于来源于纸板包装的污染已经成为一个关注热点, 它的使用也变得更加频繁。

在 GC X GC-MS 图谱中的一系列的峰被定义为未知脂肪酸酯, 由于质谱光谱仪很显然显示其为脂肪酸酯, 虽然数据库搜索无法找到相同的可能性匹配相似性高的同源物, 但是线性保留指数不会总是在报告中显示。因此, 明确地分配这样的化合物是不可能的, 哪怕它们在谱图中被标记出来, 因为它们的脂肪酸酯性质是很明显的。同样也不能排除这样的化合物不会出现在 MS 数据库中。例如, 四个主要峰中的面食样品 (Figure3), 只有三个被分配了, 分别是辛基十二烷, 辛基十四烷, 和辛基十六烷。但是, 它可以根据 GC X GC 位置来推断未定义脂肪酸酯与辛基癸相对应, 即使这样一种化合物没有在可行的 MS 数据库中出现。将光谱与在 NIST 网站上报道的相比, 可以到一个高的相似性, 但是没有找到关于 LRI 值的任何信息, 因此这个化合物仍然没有被分配。

有趣的是, 我们注意到几乎相同的化合物都能在所有分析样品中找到, 但具有非常不同的定量信息, 可能是由于不同的油墨配方和或不同的污染源。可以假设该植物油胶印油墨直接用于面食包装(高污染), 而它以不同的量出现在进入另外两个样品的包装中的可回收纤维中。

4. 总结

根据当前的研究结果可得出一系列的结论。在第一个例子, 利用在线 LC-GC 仪器检测 MOSH 和 MOAH 并不是强制性的。事实上, 当使用离线 Ag-SPE 进行样品预处理也可以得出相同的分析结果。另外, 质谱的需求而不仅仅是 FID 检测, 已经被突出显示。很明显这两种检测器都是必要的, FID 更加适合于定量化分析的目的。而且, 高分辨率分离方法的使用, 例如 GCXGC, 可大大有助于获得未分离复杂混合物(矿物油驼峰)的更多详细信息。必须补充说明的是, Biedermann 和 Grob 已经公布了 GCXGC 的使用, 虽然不是以双检测器的方式。本作者的意见是, 使用 GCXGC-FID/MS 对于矿物油食品污染的检测的分析帮助很大, 亦即一个兴趣不断增长的研究领域。