

# 使用 QuEChERS 萃取和 GC/MS/MS 评估香料和油籽中的环氧乙烷和 2-氯乙醇

Agilent 8890/7010 三重四极杆气质联用系统



## 作者

Praveen Arya, Soma Dasgupta,  
Vivek Dhyani  
安捷伦科技有限公司

## 摘要

本应用简报展示了使用 Agilent 8890 气相色谱与 Agilent 7010 GC/MS 三重四极杆质谱的联用系统同时检测和定量亚麻籽、孜然粉、红辣椒粉等食品中的环氧乙烷 (EtO) 和 2-氯乙醇 (2-CE)。使用 QuEChERS 萃取和分散净化过程进行样品前处理，然后通过液体进样技术进样至 GC/MS/MS。基质中两种化合物的定量限 (LOQ) 均为 10 ppb。两种化合物的平均回收率范围均为 75% 至 86%。

## 前言

EtO 用于对食品进行灭菌，以消灭昆虫和细菌（例如沙门氏菌）。乙烯氯醇或 2-CE 是 EtO 与食品中存在的氯离子反应产生的衍生物。由于 EtO 具有致癌性和毒性，因此在欧盟 (EU) 被禁用。

此前，已开发出 EtO (EtO 和 2-CE) 的分析方法，这些方法包括使 EtO 在酸性条件下转化为 2-CE。这些方法费时、费力，并且需要使用大量有害溶剂。由于 EtO 具有挥发性，因此样品前处理至关重要。2020 年 12 月，欧盟农药残留参考实验室 (EURL) 建议采用单残留法分析芝麻中的 EtO 和 2-CE，该方法使用 QuEChERS 萃取，然后进行 GC/MS/MS 分析。

本研究采用的方法展示了使用自动液体进样器将样品引入 8890 气相色谱与 7010 GC/MS 三重四极杆质谱的联用系统。

表 1. GC/TQ 参数

参数	值
GC/MS/MS 方法参数	
GC	配备 G4513 自动进样器的 Agilent 8890 气相色谱仪
质谱仪	Agilent 7010 三重四极杆质谱系统
分析柱	Agilent J&W DB-VRX (60 m × 0.25 mm, 1.4 μm)
色谱柱流速	氮气: 1.0 mL/min, 恒流模式
进样模式	脉冲分流 (4:1)
进样量	2 μL
进样程序	从 90 °C 开始 (保持 0.8 min), 以 450 °C/min 升至 250 °C, 保持 10 min
柱温箱升温程序	从 40 °C 开始 (保持 1.0 min), 以 10 °C/min 升至 160 °C, 然后以 30 °C/min 升至 245 °C, 保持 5 min
质谱参数	电离模式: EI; 离子源温度: 230 °C; 四极杆温度 (Q1 和 Q2): 150 °C
MRM 离子对	
EtO	44 & 14 (CE:20) 44 & 28 (CE:5) 44 & 29 (CE:5)
2-CE	80 & 31 (CE:5) 80 & 43 (CE:5) 82 & 31 (CE:5)

## 实验部分

### 标样配制

由于 EtO 具有高挥发性，因此其标准溶液在低温下 (< 10 °C) 进行制备。作为稀释剂，乙腈在使用前于冰箱 (处于 -20 °C) 中放置至少 15 min。将冷分析标准溶液用冷乙腈稀释，制得浓度均为 1 mg/mL 的 EtO 和 2-CE 标准储备溶液。

将标准储备溶液用乙腈进一步稀释，获得 EtO 和 2-CE 浓度均为 10 μg/mL 的工作标准溶液。所有校准标样 (2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100 和 200 ng/mL) 均通过用乙腈稀释储备溶液以现用现配。将所需量的溶液后加标至每种基质的提取物中，制得亚麻籽、孜然粉和红辣椒粉的基质匹配标样。分析前，所有储备溶液均保存在 -20 °C 的温度下以避免降解。

### 样品前处理

根据 EN 15662 程序，采用 QuEChERS 萃取流程对亚麻籽、孜然粉和红辣椒粉的均质样品进行处理 (图 1)。称取各样品约 2.00 ± 0.01 g，放入 50 mL 离心管中。向离心管中加入 10 mL 冷水，加盖，涡旋混合 1 min，以确保样品水化，然后加入 10.0 mL 冷乙腈和两个陶瓷均质子以提高萃取效率。将离心管盖紧并振摇 10 min。加入 QuEChERS 萃取盐 (4 g MgSO<sub>4</sub>、1 g NaCl、1 g 柠檬酸钠和 0.5 g 柠檬酸二钠盐倍半水合物)，并将离心管振摇 3 分钟。然后将样品以 6000 rpm 离心 5 分钟。将上层乙腈相 (6.0 mL) 转移至 QuEChERS 分散剂盒 15 mL 管 (150 mg PSA、150 mg C18EC 和 900 mg MgSO<sub>4</sub>) 中。将该管涡旋混合 30 s，然后以 5000 rpm 离心 5 min。离心后，将上清液转移至 GC 样品瓶中以备分析。

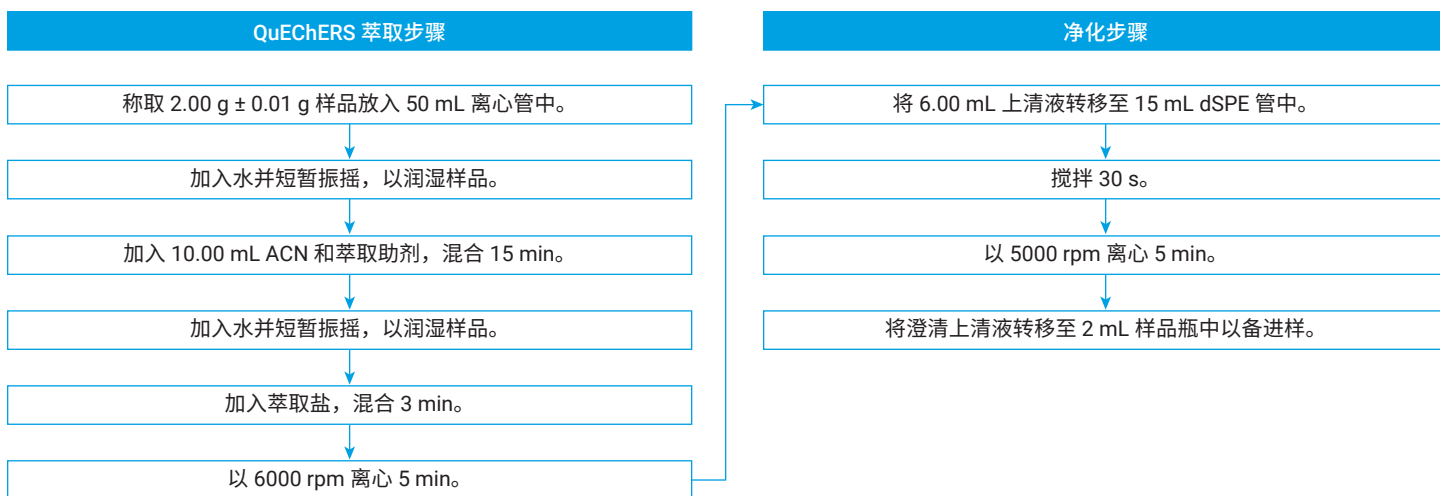


图 1. 用于样品萃取和净化的 QuEChERS 工作流程

## 结果与讨论

### 校准

对溶剂中浓度为 2、5、10、20、50 和 100 ng/mL 的 EtO 和 2-CE 进行了基质校准。对亚麻籽、孜然粉和红辣椒粉的加标后基质提取物进行了类似的校准，获得了优异的  $R^2$  值 ( $> 0.99$ )。

图 8 和图 9 分别显示了乙腈中 EtO 和 2-CE 的线性。图 10 和图 11 分别显示了亚麻籽基质中 EtO 和 2-CE 的线性。

### 标准品峰面积重现性

通过进样基质提取物中的浓度为 10 ppb 的 EtO 和 2-CE，获得了可重复的洗脱。如表 2 所示，根据对亚麻籽、孜然粉和红辣椒粉中的 10 ppb 基质标样进行 6 次重复进样所得到的峰面积计算出 EtO 和 2-CE 的 %RSD 数据。

### 回收率

将 EtO 和 2-CE 以 20 ng/g 和 50 ng/g 的浓度加标至亚麻籽、孜然粉和红辣椒粉样品中。通过基于后加标基质的校准进行定量，获得了可接受的回收率。结果如表 3 所示。

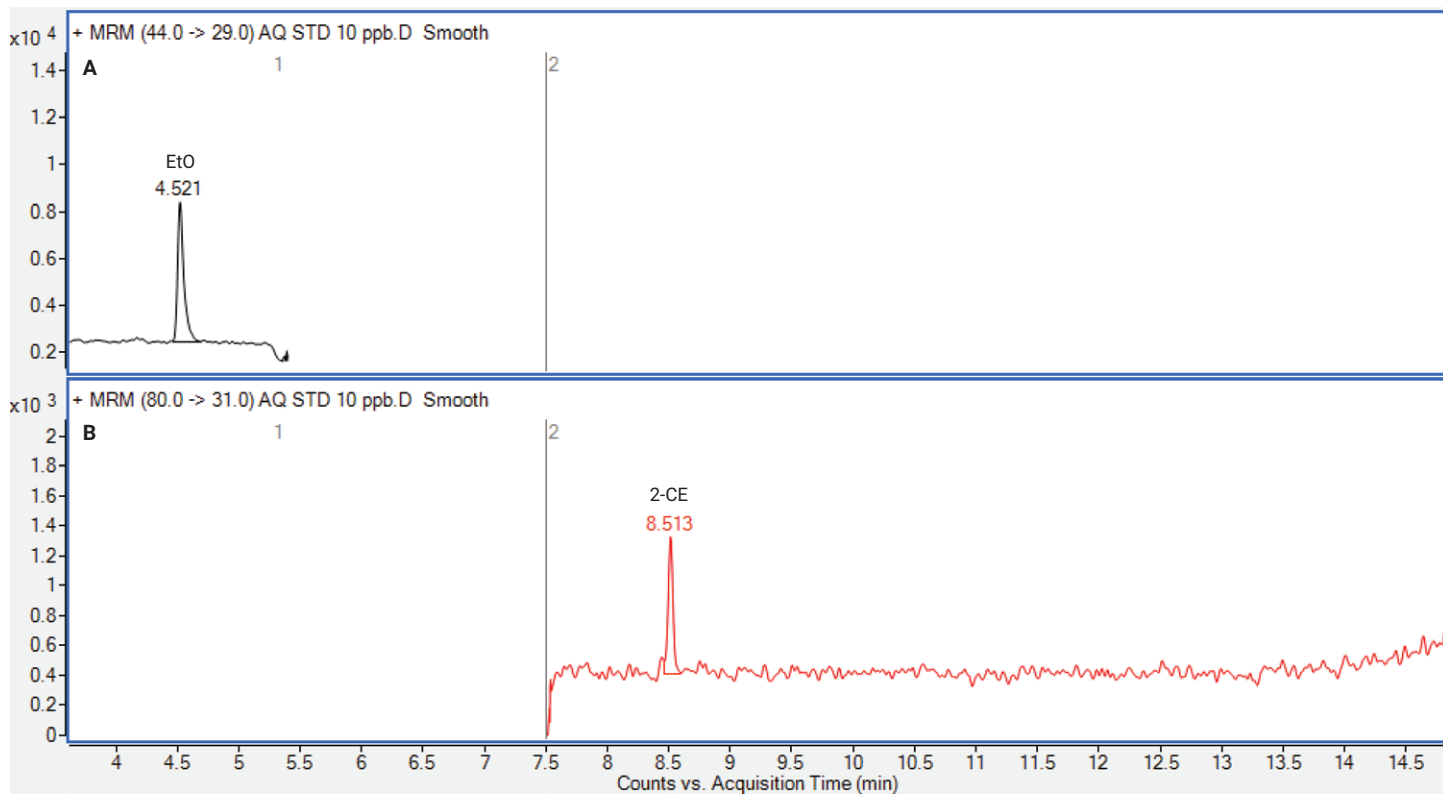


图 2. (A) 浓度为 10 ng/mL 的 EtO 和 (B) 浓度为 10 ng/mL 的 2-CE 的色谱图

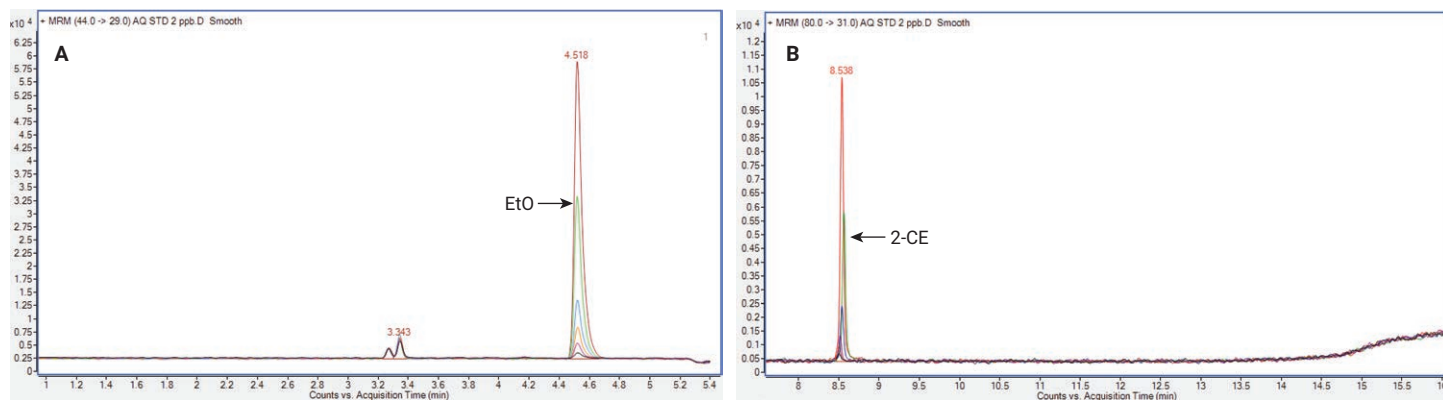


图 3. 一组校准标样 (2 ng/mL 至 100 ng/mL) 的叠加色谱图; (A) EtO 和 (B) 2-CE

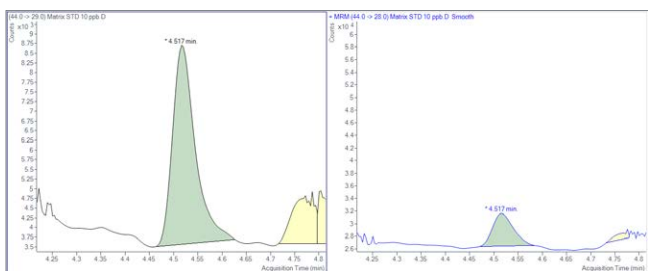


图 4. 10 ng/g 亚麻籽基质标样中的 EtO 的定量离子和定性离子峰

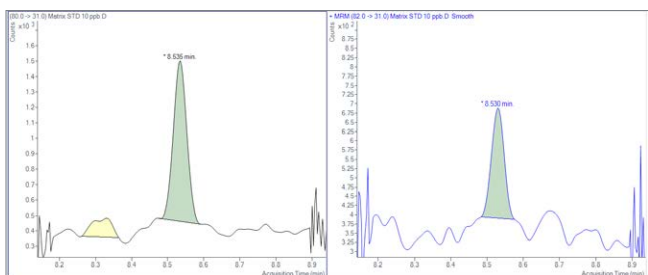


图 5. 10 ng/g 亚麻籽基质标样中的 2-CE 的定量离子和定性离子峰

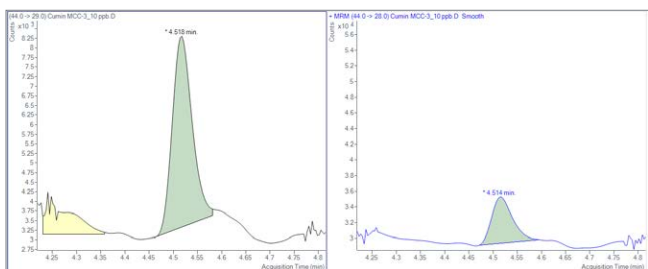


图 6. 10 ng/g 孜然粉基质标样中的 EtO 的定量离子和定性离子峰

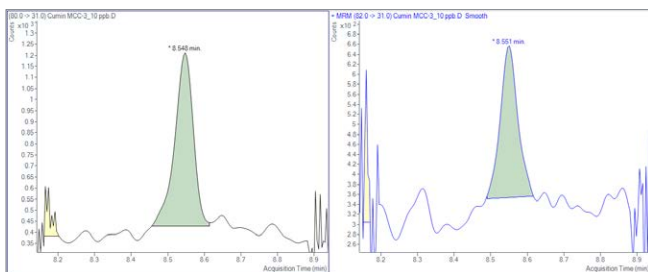


图 7. 10 ng/g 孜然粉基质标样中的 2-CE 的定量离子和定性离子峰

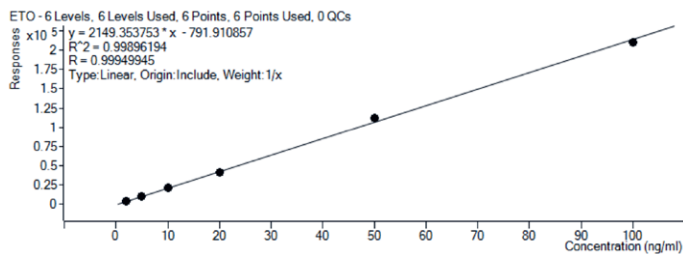


图 8. 乙腈中 EtO 的校准曲线 ( $R^2 > 0.998$ )

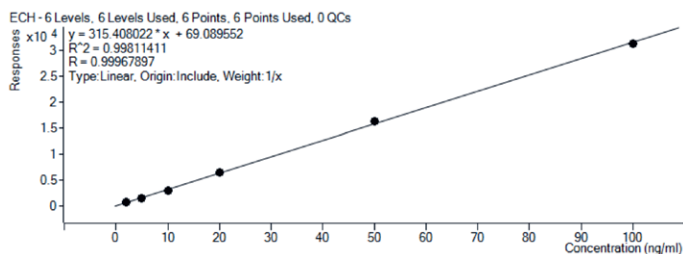


图 9. 乙腈中 2-CE 的校准曲线 ( $R^2 > 0.998$ )

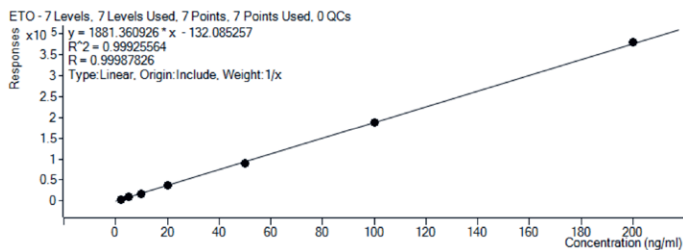


图 10. 亚麻籽中 EtO 的校准曲线 ( $R^2 > 0.999$ )

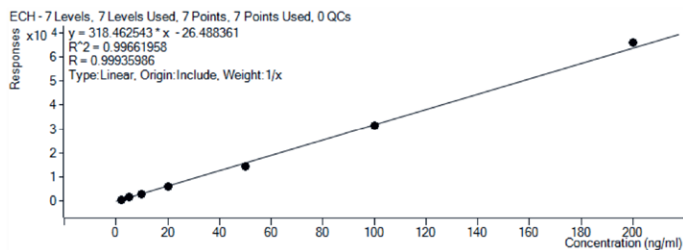


图 11. 亚麻籽中 2-CE 的校准曲线 ( $R^2 > 0.996$ )

表 2. 10 ppb 亚麻籽、孜然粉和红辣椒粉基质标样 6 次重复测定的标准品峰面积重现性

进样次数 (重复测定)	EtO (峰面积)			2-CE (峰面积)		
	亚麻籽	孜然粉	辣椒粉	亚麻籽	孜然粉	辣椒粉
	10 ng/mL					
进样 1	2266	2193	3135	1065	893	735
进样 2	2264	2205	3445	1049	1035	910
进样 3	2545	2179	3425	1129	1125	880
进样 4	2562	2162	3440	993	1048	755
进样 5	2392	2228	3385	1236	1168	845
进样 6	2526	2135	3335	1100	979	785
平均值	2426	2184	3361	1095	1041	818
SD	138.32	32.76	118	83.04	99.01	70.68
RSD (%)	5.70	1.50	3.51	7.58	9.51	8.64

表 3. 亚麻籽和孜然粉中分别以 20 ng/g 和 50 ng/g 的水平加标的 EtO 和 2-CE 的回收率

食品基质	EtO			2-CE		
	加标浓度 (ng/g)	获得的平均浓度 (ng/g)	回收率 (%)	加标浓度 (ng/g)	获得的平均浓度 (ng/g)	回收率 (%)
亚麻籽	20	15.12	75.6	20	15.84	79.2
孜然粉	50	39.02	78.0	50	43.29	86.6
辣椒粉	50	38.52	77.04	50	42.47	84.9

## 结论

开发出一种准确、耐用的方法用于分析亚麻籽、孜然粉和红辣椒粉中的 EtO 和 2-CE，该方法使用 QuEChERS 萃取，然后进行 GC/MS/MS 分析，满足 EURL 对单残留方法的要求。对于所有测试基质，该方法的 LOQ 均为 10 ng/g。对于 EtO 和 2-CE，在 10 ng/g 浓度水平下对基质标样进行 6 次连续重复测定，获得了可重现的结果。在所有测试基质中，EtO 和 2-CE 在 20 ng/g 和 50 ng/g 的加标浓度水平下均获得了优异的回收率。因此，本研究证明了所开发的方法对于食品样品中痕量 EtO 和 2-CE 的常规分析的可用性。

## 参考文献

1. Dunkelberg, H. Carcinogenic Activity of Ethylene Oxide and Its Reaction Products 2-Chloroethanol, 2-Bromoethanol, Ethylene Glycol, And Diethylene Glycol. I. Carcinogenicity of Ethylene Oxide in Comparison with 1,2-Propylene Oxide after Subcutaneous Administration in Mice. *Zentralblatt Fur Bakteriologie Mikrobiologie Und Hygiene. 1. Abt. Originale B Hygiene* **1981**, 174, 383–404. (PubMed)
2. Tateo, F.; Bononi, M. Determination of Ethylene Chlorohydrin as Marker of Spices Fumigation with Ethylene Oxide. *Journal of Food Composition and Analysis* **2006**, 19, 83–87
3. Regulation (EU) 2015/868 of 26 May 2015 Amending Annexes II, III and V to Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council as Regards Maximum Residue Levels for 2,4,5-T, Barban, Binapacryl, Bromophos-Ethyl, Camphechlor (Toxaphene), Chlorbufam, Chloroxuron, Chlozolate, Dnoc, Di-Allate, Dinoseb, Dinoterb, Dioxathion, Ethylene Oxide, Fentin Acetate, Fentin Hydroxide, Flucycloxuron, Flucythrinate, Formothion, Mecarbam, Methacrifos, Monolinuron, Phenothrin, Propham, Pyrazophos, Quinalphos, Resmethrin, Tecnazene and Vinclozolin in or on Certain Products. *Off. J. Eur. Union L.* **2015**, 145, 1–71
4. Regulation (EC) No 149/2008 of 29 January 2008 Amending Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council by Establishing Annexes II, III and IV Setting Maximum Residue Levels for Products covered by Annex I thereto. *Off. J. Eur. Union L.* **2008**, 58, 1–398
5. EURL-SRM - Analytical Observation Report: Analysis of Ethylene Oxide and Its Metabolite 2-Chloroethanol by the QuOil or the QuEChERS Method and GC-MS/MS. December **2020**

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)

DE-000364

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，2024  
2024年9月3日，中国出版  
5994-7720ZHCN