

全自动分子印迹固相萃取高效液相色谱法测定 食用油中 10 种多环芳烃

张冰¹, 朱琳¹, 李丽¹, 张蕊¹, 郭宝元¹, 邵懿², 王松雪¹

(1. 国家粮食和物资储备局科学研究院, 北京 100037; 2. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100022)

摘要:为快速测定食用油中的多环芳烃, 建立全自动分子印迹固相萃取高效液相色谱法测定食用油中 10 种多环芳烃的分析方法。将样品用正己烷溶解, 以 2 mL 正己烷为淋洗液, 二氯甲烷为洗脱剂, 经全自动分子印迹固相萃取柱净化, 氮吹后定容进高效液相色谱仪(配荧光检测器)检测。结果表明: 所建方法线性关系良好, 检出限为 0.1~1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 0.3~4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 方法的准确度良好, 精密度高, 10 种多环芳烃在玉米油和花生油基质中的加标回收率为 79.2%~114.3%, 相对标准偏差为 0.4%~5.7%, 将该方法应用于实际食用油样品中苯并[a]芘的测定, 所测样品中苯并[a]芘含量均未超出国标限量。所建方法前处理简单快速, 可实现固相萃取柱的自动化处理, 减少有机溶剂的消耗, 适合食用油中多环芳烃的快速测定。

关键词:固相萃取; 分子印迹; 多环芳烃; 食用油; 高效液相色谱

中图分类号: TS225.1; TQ646 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2023)01-0104-06

Determination of ten polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil by using fully automatic molecularly imprinted solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography

ZHANG Bing¹, ZHU Lin¹, LI Li¹, ZHANG Rui¹, GUO Baoyuan¹,
SHAO Yi², WANG Songxue¹

(1. Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China;

2. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China)

Abstract: For rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible oil, an analysis method for the determination of 10 PAHs in edible oil by using fully automatic molecularly imprinted solid phase extraction and high performance liquid chromatography (HPLC) was established. The sample was dissolved in *n*-hexane, purified by a molecularly imprinted solid phase extraction column, with 2 mL *n*-hexane as leaching solution, dichloromethane as elution solvent, and detected by HPLC with fluorescence detector after evaporated by nitrogen. The results showed that the method had a good linear relationship, and high accuracy and good precision. The limit of detection was 0.1–1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the limit of quantitation was 0.3–4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The recovery of 10 PAHs in corn oil and peanut oil was 79.2%–114.3% with RSD 0.4%–5.7%. Applying the method to the determination of BaP in actual

edible oil samples, the results showed that the BaP in the oils didn't exceed the national standard limit. The pretreatment is simple and fast, which can realize the automatic processing of solid phase extraction columns and reduce the consumption of solvents. The method established is suitable for the rapid determination of PAHs in edible oil.

Key words: solid phase extraction; molecular

收稿日期: 2021-11-08; 修回日期: 2022-08-22

基金项目: “十三五”国家重点研发计划(2019YFC1605200/2019YFC1605202)

作者简介: 张冰(1988), 男, 助理研究员, 研究方向为油脂检测技术开发与研究(E-mail) zb@ags.ac.cn。

通信作者: 邵懿, 副研究员(E-mail) shaoyi@cfsa.net.cn;

王松雪, 研究员(E-mail) wsx@ags.ac.cn。

imprinting; polycyclic aromatic hydrocarbons; edible oil; high performance liquid chromatography

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs),是由2个或2个以上苯环组成的一类化合物,按苯环数量分为轻质多环芳烃(苯环数 ≤ 4)和重质多环芳烃(苯环数 > 4),有着致癌和遗传毒性^[1-2],其中重质多环芳烃更稳定、毒性更强。多环芳烃的形成是由于有机物的不完全燃烧,如煤、木材、石油、燃气等,目前发现的多环芳烃有200多种。

食用油是我国居民烹调饮食的重要组成部分,有关多环芳烃在食用油中的报道较多,污染主要来源于原料及加工过程,食物在烹调加工过程中也容易产生多环芳烃,因此食用油中多环芳烃污染越来越受到重视。为了降低多环芳烃对人类的危害,各国政府制定了食用油中多环芳烃的限量标准。我国GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定油脂及其制品苯并[a]芘含量不超过10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,对其他种类多环芳烃未做出限量要求。欧盟(EC) No 1881/2006对食用油脂中苯并[a]芘的限量为2 $\mu\text{g}/\text{kg}$,PAH4[苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽和苯并[a]芘]限量为10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[3]。

食用油中多环芳烃的检测技术主要有高效液相色谱法^[4-6]、液相色谱-质谱法^[7]、气相色谱-质谱法^[8-11],其中高效液相色谱法适用性好,且检测多环芳烃类物质时具有较高的灵敏度和选择性^[12],使用较为普遍。食用油中含甘油三酯、色素、磷脂、甾醇等物质,多环芳烃亲脂的特性使得其组分容易受到这些物质的干扰,故测定前需要前处理。食用油中多环芳烃前处理方法主要有液液萃取法、超声波萃取法^[13]、超临界流体萃取法^[14]、微波辅助萃取法^[15]、固相萃取法^[16]、分子印迹固相萃取法^[17]、磁固相萃取法^[18]等,其中:液液萃取法溶剂消耗多,对环境不友好,且单次萃取回收率偏低,需多次萃取;超声波萃取法和微波辅助萃取法时间较长,易将杂质等共同萃取出;磁固相萃取法需要制备材料;而分子印迹固相萃取柱商品化程度高,具有操作简单、使用溶剂少、高通量等优点。本研究利用分子印迹固相萃取柱,结合自动固相萃取仪及高效液相色谱仪,建立食用油中10种多环芳烃的检测方法,具有溶剂消耗少、对环境友好、处理速度快、自动化程度高、可进行高通量处理等优点。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

47种食用植物油样品,包括大豆油(4种)、玉米油(3种)、花生油(9种)、葵花籽油(3种)、菜籽油(17种)、油茶籽油(6种)、米糠油(1种)、亚麻籽油(2种)、红花籽油(1种)、橄榄油(1种),购于本地超市。

GBW10162 橄榄油中苯并[a]芘等4种多环芳烃成分分析标准物质,中国计量科学研究院。

16种多环芳烃标准溶液(200 $\mu\text{g}/\text{mL}$),美国o2si公司;二氯甲烷(农残级),北京百灵威科技有限公司;正己烷(色谱纯),赛默飞世尔科技有限公司;乙腈(色谱纯),默克公司;MIP-PAHs固相萃取柱(500 mg/6 mL)、Athena PAHs多环芳烃专用液相色谱柱(4.6 mm \times 250 mm,5 μm),上海安谱实验科技股份有限公司。

1.1.2 仪器与设备

Fotector Plus-60高通量全自动固相萃取仪、Auto EVA-60全自动氮吹浓缩仪,睿科集团股份有限公司;1260高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司;WH-866旋涡混合器,华利达实验设备有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 标准溶液的配制

标准使用液配制:准确吸取0.5 mL 16种多环芳烃标准溶液(200 $\mu\text{g}/\text{mL}$)于100 mL容量瓶中,用乙腈定容,混匀,得质量浓度为1 000 ng/mL的标准使用液,再吸取此标准使用液1.0 mL于10 mL容量瓶中,用乙腈定容,混匀,得质量浓度为100 ng/mL的标准使用液,密封于棕色安瓿瓶中,-20 $^{\circ}\text{C}$ 保存。

标准工作液配制:取适量标准使用液(100 ng/mL)逐级稀释至溶液中荧蒽的质量浓度分别为0.3、1.0、2.5、5.0、10.0、25.0 ng/mL,茚并[1,2,3-c,d]芘的质量浓度分别为2.0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0 ng/mL,其余8种多环芳烃质量浓度分别为0.2、1.0、2.5、5.0、10.0、25.0 ng/mL的工作液,上机检测。

1.2.2 标准曲线绘制

取一定量不同质量浓度标准工作液进高效液相

色谱仪检测,以峰面积(y)为纵坐标,质量浓度(x)为横坐标,绘制标准曲线,分别以3倍和10倍信噪比计算检出限(LOD)和定量限(LOQ)。

1.2.3 样品前处理

称取0.5 g食用植物油样品至15 mL玻璃管中,加入3 mL正己烷溶解混匀。将玻璃管按顺序置于全自动固相萃取仪的15 mL上样架中,按表1的步骤进行自动净化,完成后将洗脱液转移至全自动氮吹仪35℃吹至近干,1 mL乙腈定容,超声10 min,过滤膜后上机检测。

表1 全自动固相萃取仪萃取步骤

序号	命令	溶剂	排出	流速/ (mL/min)	用量/ mL	时间/ min
1	清洗样品通道	正己烷				2.9
2	活化	二氯甲烷	有机废液	2	5.0	3.3
3	气推		有机废液	2	4.0	2.5
4	活化	正己烷	有机废液	2	5.0	3.0
5	气推		有机废液	2	2.7	1.8
6	上样		有机废液	2	4.3	4.9
7	清洗样品瓶	正己烷	有机废液	10	2.0	1.9
8	淋洗	正己烷	有机废液	20	2.0	1.4
9	气推		有机废液	10	10.0	1.8
10	洗脱	二氯甲烷	收集	2	5.0	3.3
11	暂停					0.5
12	洗脱	二氯甲烷	收集	2	5.0	3.3
13	气推		收集	3	5.0	2.2
14	气推		收集	30	10.0	1.1
15	结束					

1.2.4 高效液相色谱仪检测条件

1260 高效液相色谱仪配荧光检测器,采用梯度洗脱,流动相 A 为水,流动相 B 为乙腈,流速 1.2 mL/min,进样量 20 μ L,柱温 30℃,梯度洗脱条件见表2。荧光参数:17.2 min,激发波长 280 nm,发

射波长 462 nm;18.2 min,激发波长 270 nm,发射波长 385 nm;22.7 min,激发波长 256 nm,发射波长 446 nm;24.5 min,激发波长 292 nm,发射波长 410 nm;31.8 min,激发波长 274 nm,发射波长 507 nm。

表2 高效液相色谱仪梯度洗脱条件

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	45	55
13.0	45	55
13.2	30	70
19.7	10	90
34.5	10	90
35.0	45	55

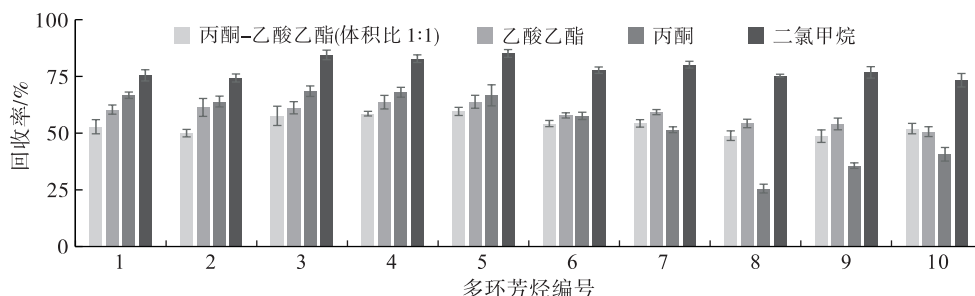
2 结果与讨论

2.1 多环芳烃种类

环境及使用容器耗材中容易存在萘、苊、芴、菲等,由于轻质多环芳烃不稳定、易挥发,而且试验发现,随着淋洗液正己烷用量的增多,轻质多环芳烃逐渐从固相萃取柱洗脱,导致回收率越来越低。因此本研究将荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘和茚并[1,2,3-c,d]芘10种多环芳烃作为研究对象进行检测分析。

2.2 洗脱剂的选择

以经过石墨化碳黑吸附处理的玉米油作为空白基体油,加标量 10 μ g/kg,按照 1.2.3 方法对空白加标样品进行前处理,按 1.2.4 条件检测,考察不同洗脱剂对 10 种多环芳烃回收率的影响,结果见图 1。由图 1 可知,使用二氯甲烷作为洗脱剂,多环芳烃的回收率为 73.3%~85.1%,而以乙酸乙酯、丙酮、丙酮-乙酸乙酯(体积比 1:1)作为洗脱剂,多环芳烃的回收率分别为 50.7%~63.8%、25.6%~68.5%、48.6%~59.6%。因此,选择二氯甲烷为洗脱剂。



注:1. 荧蒽;2. 芘;3. 苯并[a]蒽;4. 蒽;5. 苯并[b]荧蒽;6. 苯并[k]荧蒽;7. 苯并[a]芘;8. 二苯并[a,h]蒽;9. 苯并[g,h,i]芘;10. 茚并[1,2,3-c,d]芘。下同

图1 不同洗脱剂的10种多环芳烃回收率(n=3)

2.3 淋洗液用量的优化

食用油的主要组成是甘油三酯,通过淋洗可以除去大部分的油脂,避免杂质等多环芳烃组分产生干扰。以经过石墨化碳黑吸附处理的玉米油作为空白基体油,加标量 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,以二氯甲烷为洗脱剂,按照 1.2.3 方法对空白加标样品进行前处理,按 1.2.4 条件检测,考察淋洗液用量对 10 种多环芳烃回收率的影响,结果见图 2。由图 2 可知,2 mL 和 3

mL 正己烷淋洗,多环芳烃回收率分别为 83.0% ~ 99.0% 和 84.4% ~ 94.0%,当淋洗液用量为 0 ~ 2 mL 时,随淋洗液用量的增大,多环芳烃的回收率增大,当淋洗液用量为 3 ~ 8 mL 时,随着淋洗液用量的增大,荧蒹和芘回收率越来越低,而重质多环芳烃回收率无较大变化。综合考虑,本试验选择淋洗液用量为 2 mL。

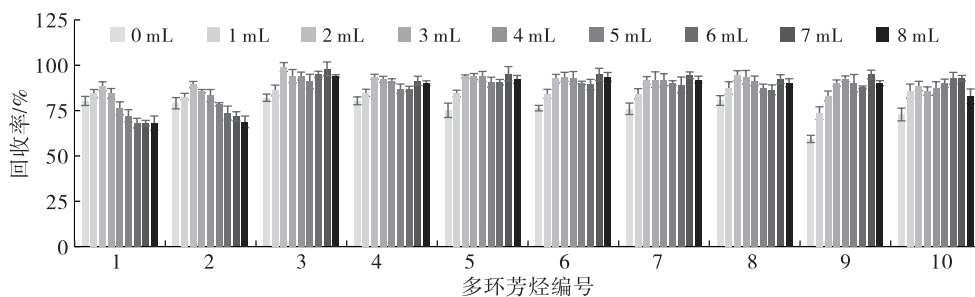


图 2 不同用量淋洗液的 10 种多环芳烃回收率 ($n=3$)

2.4 方法验证

2.4.1 线性范围、检出限及定量限

10 种多环芳烃的线性关系、相关系数、检出限及定量限见表 3。由表 3 可见,标准曲线在线性范

围内线性关系良好,相关系数均大于 0.999,检出限为 0.1 ~ 1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 0.3 ~ 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。本方法灵敏度高,可以满足日常的检测需求。

表 3 10 种多环芳烃线性范围、检出限及定量限

PAHs	线性范围/(ng/mL)	标准曲线方程	R^2	LOD/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
荧蒹	0.3 ~ 25.0	$y = 0.4876x + 0.0659$	0.9992	0.2	0.6
芘	0.2 ~ 25.0	$y = 3.3898x - 0.2892$	0.9999	0.1	0.3
苯并[a]蒹	0.2 ~ 25.0	$y = 2.0175x - 0.0272$	0.9999	0.1	0.3
蒽	0.2 ~ 25.0	$y = 2.7092x + 0.0211$	0.9999	0.1	0.3
苯并[b]荧蒹	0.2 ~ 25.0	$y = 1.3045x - 0.0341$	1.0000	0.1	0.3
苯并[k]荧蒹	0.2 ~ 25.0	$y = 4.3097x - 0.1227$	1.0000	0.1	0.3
苯并[a]芘	0.2 ~ 25.0	$y = 4.2585x - 0.2170$	1.0000	0.1	0.3
二苯并[a,h]蒹	0.2 ~ 25.0	$y = 2.0593x - 0.1352$	0.9999	0.1	0.3
苯并[g,h,i]芘	0.2 ~ 25.0	$y = 1.7237x - 0.1042$	0.9997	0.1	0.3
茚并[1,2,3-c,d]芘	2.0 ~ 25.0	$y = 0.1441x - 0.0435$	0.9995	1.3	4.0

2.4.2 准确度和精密度

2.4.2.1 标准物质的测定

将 GBW10162 橄榄油中苯并[a]芘等 4 种多环芳烃成分分析标准物质,按 1.2.3 方法前处理,按 1.2.4 条件检测,4 种多环芳烃的检测结果及标准物质标准值和不确定度(标准物质证书)见表 4。由表 4 可看出,检测结果均在证书不确定度范围内。

表 4 橄榄油中苯并[a]蒹、蒽、苯并[b]荧蒹和苯并[a]芘的检测结果 ($n=5$) $\mu\text{g}/\text{kg}$

指标	苯并[a]蒹	蒽	苯并[b]荧蒹	苯并[a]芘
标准值	5.83	6.05	5.00	8.69
证书不确定度	0.40	0.51	0.36	0.54
测量平均值	5.88	6.26	5.21	9.05

2.4.2.2 加标回收率

取空白玉米油和花生油样品,分别加入 5、10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 个水平的多环芳烃混合标

准溶液,每个水平平行测定 5 次,玉米油和花生油的加标回收率及相对标准偏差 (RSD) 分别见表 5 和表 6。

表 5 玉米油中 10 种多环芳烃 3 个加标水平的平均回收率及相对标准偏差 ($n=5$)

PAHs	5 $\mu\text{g}/\text{kg}$		10 $\mu\text{g}/\text{kg}$		20 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
荧蒽	80.8	5.6	88.3	3.5	88.5	1.1
芘	83.6	3.3	86.5	0.4	89.6	2.2
苯并[a]蒽	90.8	2.6	90.3	1.0	91.1	0.6
蒾	92.4	3.1	91.0	2.0	91.0	1.5
苯并[b]荧蒽	91.0	3.0	90.3	1.8	91.7	2.1
苯并[k]荧蒽	92.3	3.8	92.4	1.6	91.6	1.0
苯并[a]芘	92.8	3.4	90.3	2.2	91.5	4.4
二苯并[a,h]蒽	91.3	3.8	89.3	2.9	88.8	2.8
苯并[g,h,i]芘	87.5	5.7	84.2	5.0	83.3	3.7
茚并[1,2,3-c,d]芘	94.1	3.1	89.7	3.3	85.0	1.1

由表 5、表 6 可看出,10 种多环芳烃在玉米油和花生油中的加标回收率分别为 80.8% ~ 94.1% 和

79.2% ~ 114.3%,相对标准偏差分别为 0.4% ~ 5.7% 和 0.4% ~ 5.3%。说明方法准确度高,精密度好。

表 6 花生油中 10 种多环芳烃 3 个加标水平的平均回收率及相对标准偏差 ($n=5$)

PAHs	5 $\mu\text{g}/\text{kg}$		10 $\mu\text{g}/\text{kg}$		20 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
荧蒽	82.5	4.5	80.4	3.0	87.7	5.3
芘	79.2	5.3	79.6	2.0	88.8	3.9
苯并[a]蒽	97.5	1.5	94.0	3.1	100.2	2.9
蒾	114.3	2.6	102.8	1.4	105.9	2.8
苯并[b]荧蒽	103.4	4.7	93.7	2.9	105.0	3.6
苯并[k]荧蒽	99.7	0.4	97.9	0.9	101.3	3.0
苯并[a]芘	96.6	0.7	92.2	1.7	99.6	2.8
二苯并[a,h]蒽	95.4	1.0	93.4	1.3	98.6	3.1
苯并[g,h,i]芘	93.5	1.2	88.6	3.1	96.6	2.7
茚并[1,2,3-c,d]芘	100.6	3.2	100.6	3.7	95.7	4.1

2.4.3 实际样品的测定

利用建立的全自动分子印迹固相萃取高效液相

色谱法对市售 47 种食用油样品中的 10 种多环芳烃进行检测,结果见表 7。

表 7 47 种食用植物油中 10 种多环芳烃的污染情况 ($n=3$)

指标	荧蒽	芘	苯并[a]蒽	蒾	苯并[b]荧蒽	苯并[k]荧蒽	苯并[a]芘	二苯并[a,h]蒽	苯并[g,h,i]芘	茚并[1,2,3-c,d]芘	PAH4
检出数(种)	47	47	47	46	46	43	47	47	47	17	47
检出率/%	100.0	100.0	100.0	97.9	97.9	91.5	100.0	100.0	100.0	36.2	100.0
超标数(种)	0	0	0	0	0	0	11	0	0	0	10
超标率/%	0	0	0	0	0	0	23.4	0	0	0	21.3
平均值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	4.87	4.33	1.62	2.01	1.92	0.69	1.35	0.32	1.28	2.92	6.82
最小值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.22	0.40	0.16	0.18	0.19	0.10	0.10	0.12	0.13	1.31	0.52
最大值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	56.13	43.95	7.59	10.77	7.57	2.29	8.30	1.39	5.11	5.82	34.23
1/4 位数/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.67	1.11	0.49	0.75	0.72	0.20	0.43	0.13	0.68	1.94	2.50
中位数/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2.23	2.26	0.96	1.36	1.28	0.46	0.90	0.26	0.96	2.42	4.60
3/4 位数/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	6.81	5.99	2.08	2.64	2.51	0.96	1.84	0.38	1.66	3.42	8.93

注:表中超标率以欧盟限量为标准计算得到,表中“平均值、最小值、最大值、1/4 位数、中位数、3/4 位数”均是对所有样品的统计

由表7可知,47种食用油样品中苯并[a]芘均有检出,但均未超过GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定的限量(10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。而按照欧盟(EC) No 1881/2006对苯并[a]芘和PAH4的限量规定,统计47种食用油中苯并[a]芘超标率为23.4%,PAH4超标率为21.3%。9种花生油中苯并[a]芘和PAH4超标率均为33.3%,17种菜籽油中苯并[a]芘和PAH4超标率分别为23.5%和17.6%,1种米糠油中苯并[a]芘超标,6种油茶籽油中PAH4超标率为16.7%,3种葵花籽油中苯并[a]芘和PAH4超标率均为100%,大豆油、玉米油、亚麻籽油、橄榄油及红花籽油中苯并[a]芘和PAH4均未超标。

3 结论

本研究基于分子印迹的原理,通过全自动固相萃取仪和高效液相色谱仪,建立食用油中10种多环芳烃的检测方法,本方法的加标回收率为79.2%~114.3%,相对标准偏差为0.4%~5.7%,方法准确度高,精密度好。本方法前处理自动化程度高,能满足高通量的检测要求,且减少了有机溶剂的消耗和使用,适用于食用油中多环芳烃的测定。

参考文献:

- [1] LEE J G, SUH J H, YOON H J. The effects of extracting procedures on occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils[J]. *Food Sci Biotechnol*, 2020, 29(9):1181-1186.
- [2] 葛正法. 磁固相萃取用于芝麻油中黄曲霉毒素和多环芳烃检测的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2019.
- [3] 朱捷, 马桂娟, 张瑶, 等. QuEChERS/气相色谱三重四级杆质谱法测定枸杞籽油中多环芳烃类物质[J]. *中国油脂*, 2019, 44(6): 89-94.
- [4] AKDOĞAN A, BUTTINGER G, WENZL T. Single-laboratory validation of a saponification method for the determination of four polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils by HPLC-fluorescence detection[J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2016, 33(2): 215-224.
- [5] 路杨, 刘印平, 王丽英, 等. 高效液相色谱-荧光检测法检测植物性食品中14种欧盟优控多环芳烃[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(18): 6594-6600.
- [6] 康翠欣, 宋雅东, 朱静璇, 等. HPLC和GC-MS/MS测定食用油中4种多环芳烃的方法比较[J]. *食品科技*, 2018, 43(3): 294-299.
- [7] SHI L K, LIU Y L, LIU H M, et al. One-step solvent extraction followed by liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2015, 407(13): 3605-3616.
- [8] XU T, HUA T, CHEN D Z, et al. Simultaneous determination of 24 polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil by tandem solid-phase extraction and gas chromatography coupled/tandem mass spectrometry[J]. *J AOAC Int*, 2015, 98(2): 529-537.
- [9] RASCÓN A J, AZZOUZ A, EVARISTO B. Multiresidue determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils by liquid-liquid extraction-solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Control*, 2018, 94: 268-275.
- [10] 孟维一, 古瑾, 姜锐, 等. 气相色谱-串联质谱法高通量检测食用油中3类污染物[J]. *食品科学*, 2020, 41(4): 300-306.
- [11] 刘笑笑, 张菁菁, 李晨曦, 等. 低温微萃取-GCMS/MS联用技术检测食用油中20种持久性污染物[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(5): 292-298.
- [12] 尹佳, 余琼卫, 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.
- [13] WANG J H, GUO C. Ultrasonication extraction and gel permeation chromatography clean-up for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil by an isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(28): 4732-4737.
- [14] ZOUGAGH M, REDIGOLO H, RÍOS A, et al. Screening and confirmation of PAHs in vegetable oil samples by use of supercritical fluid extraction in conjunction with liquid chromatography and fluorimetric detection[J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 525(2): 265-271.
- [15] MOHAMMADI A, JAHANI S 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.
- [16] 于维森, 于红卫, 石仁德, 等. 食用油脂中16种多环芳烃含量测定[J]. *中国卫生检验杂志*, 2013, 23(7): 1793-1795.
- [17] 周华, 张蕴, 张喆骅, 等. 高分子印迹固相萃取技术结合GC/MS法测定食用油中16种多环芳烃[J]. *卫生研究*, 2016, 45(6): 957-962.
- [18] ZHAO Q, WEI F, LUO Y B, et al. Rapid magnetic solid-phase extraction based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils[J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(24): 12794-12800.