

基于多壁碳纳米管作为吸附剂的分散固相萃取/ GC-MS对食用植物油中16种多环芳烃的 快速测定

王思源¹,何婷婷²,张琴³,舒圣元¹,冯悦²,齐冬琴²,张平¹,王静静²

(1.新疆农业大学食品科学与药学院,乌鲁木齐830052;2.乌鲁木齐海关技术中心,乌鲁木齐830000;3.喀什海关技术中心,新疆喀什844000)

摘要:为了快速检测食用植物油中的16种多环芳烃(PAHs),以氨基化多壁碳纳米管(NH₂-MWCNTs)作为样品前处理的吸附剂,采用分散固相萃取(d-SPE)/气相色谱-质谱联用(GC-MS)同时测定食用植物油中的16种PAHs。通过单因素实验对样品前处理条件(吸附剂用量、吸附时间、洗脱剂类型及用量、洗脱时间)进行了优化,对所建立的方法进行了方法学考察,并与已有检测方法进行了对比分析,同时采用所建立的方法对实际样品进行了测定。结果表明:样品前处理最优条件为吸附剂用量15 mg(样品食用植物油质量1.0 g)、吸附时间1 min、洗脱剂甲苯、洗脱剂用量500 μL、洗脱时间5 min;16种PAHs在1~200 μg/kg范围内线性关系良好,方法的检出限在0.05~0.43 μg/kg之间,定量限在0.17~1.42 μg/kg,加标回收率和相对标准偏差分别为70.67%~101.83%和1.34%~9.32%;与已有前处理方法相比,d-SPE高效、简便,且最大程度地减少了有机溶剂的消耗;6种市售食用植物油中苯并[a]芘含量均小于2 μg/kg。综上,所建立的方法适用于食用植物油中16种PAHs的测定。

关键词:多环芳烃;食用植物油;多壁碳纳米管;气相色谱-质谱联用

中图分类号:TS225.1;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)10-0129-08

Rapid determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oil by d-SPE/GC-MS with multi-walled carbon nanotubes as adsorbents

WANG Siyuan¹, HE Tingting², ZHANG Qin³, SHU Shengyuan¹,
FENG Yue², QI Dongqin², ZHANG Ping¹, WANG Jingjing²

(1. College of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China;
2. Technical Center of Urumqi Customs, Urumqi 830000, China; 3. Technical Center of
Kashgar Customs, Kashgar 844000, Xinjiang, China)

Abstract: To rapidly detect 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible vegetable oil, the aminated multi-walled carbon nanotubes (NH₂-MWCNTs) were used as adsorbents for sample pretreatment, and the dispersion solid phase extraction (d-SPE) with GC-MS method was developed for the simultaneous determination of 16 PAHs in edible vegetable oil samples. The sample pretreatment conditions (the adsorbent dosage, adsorption time, the type and amount of eluent, elution time) were

收稿日期:2023-12-25;修回日期:2024-05-16

作者简介:王思源(1999),女,硕士研究生,研究方向为食品、油脂方面的检测(E-mail)wsyy0101@163.com。

通信作者:张平,研究员(E-mail)zhangpingyys@163.com;
王静静,高级工程师(E-mail)wjjezi@163.com。

optimized by single factor experiments, and the methodology of the established detection method was investigated and compared with existing methods. Meanwhile, actual samples were detected using the established method. The

results showed that the optimal conditions for sample pretreatment were as follows: adsorbent dosage 15 mg (for 1.0 g edible vegetable oil sample), adsorption time 1 min, toluene as the eluent, eluent dosage 500 μL , elution time 5 min. The 16 PAHs showed good linear relationship in the range of 1 – 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the detection limits of the method ranged from 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 0.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$, with quantitative limits between 0.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 1.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The spiked recovery rate and relative standard deviation were 70.67% – 101.83% and 1.34% – 9.32%, respectively. Compared to existing pretreatment methods, d-SPE is efficient, simple and minimizes the consumption of organic solvents. The content of benzo[a] pyrene in 6 commercial edible vegetable oils was less than 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$. In summary, the established method is suitable for the determination of 16 PAHs in edible vegetable oil.

Key words: PAHs; edible vegetable oil; multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs); GC-MS

多环芳烃(PAHs)是指分子中含有两个或两个以上苯环的芳香族化合物^[1],主要由有机物不完全燃烧或高温分解产生的一类污染物,广泛存在于环境、食品及生物体内^[2],普遍具有致畸、致癌、致突变的作用^[3],并且PAHs具有极强的亲脂性,化学性质稳定、不易分解,极易在食用油中富集,对人体健康具有潜在的威胁。2011年,欧盟将苯并[a]蒽(BaA)、蒽、苯并[b]荧蒽(BbF)和苯并[a]芘(BaP)作为评价食用植物油中PAHs的检测标志物,并规定其总含量不能超过10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,苯并[a]芘的含量不能超过2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[4]。目前,我国食用植物油中PAHs污染以苯并[a]芘为指标,GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定,食用油及其制品中苯并[a]芘的含量不能超过10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

食用油基质中除含有大量的甘油三酯外,还含有维生素E、色素、甾醇等成分^[5],基质组成复杂,并且食用油中PAHs大多痕量存在,故有效提取其中的PAHs尤为困难。因此,在样品前处理过程中能否有效消除干扰物质和分离富集目标物会直接影响检测的准确度和灵敏度。目前,常见的样品前处理方法有液液萃取法^[6-7]、固相萃取法(SPE)^[8-10]、超低温冷冻除脂技术^[11-12]、凝胶渗透色谱法(GPC)^[13]、QuEChERS法^[14-15]等,这些方法均能够达到我国对PAHs残留量检测标准的要求,但操作过程往往较为烦琐、耗时并且会消耗大量有机溶剂。近年来,分散固相萃取法(d-SPE)以其操作简单、快速、高效、成本低廉的优点,已成为食品检测领域中常用的样品前处理方法^[16-17]。此外,多壁碳纳米管(MWCNTs)作为一种新型前处理净化吸附材料,由于其独特的中空结构,较大的比表面积,良好的吸附能力和稳定的化学性质^[18],在食品安全检测样品前处理方面具有良好的应用前景,近年来已被广泛

用于食品中痕量污染物的富集。

本研究考虑到食用油样品的复杂基质,以氨基化多壁碳纳米管(NH_2 -MWCNTs)作为吸附剂代替传统d-SPE的吸附剂,以便更加有效地吸附目标分析物,建立快速、简便、经济的食用植物油中16种PAHs的分析检测方法。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

空白亚麻籽油(不含PAHs),市售;食用植物油(亚麻籽油、葵花籽油和红花籽油各2种),市售;16种PAHs标准品乙腈溶液(200 $\mu\text{g}/\text{mL}$,1.0 mL),北京曼哈格生物技术公司;正己烷,色谱纯,德国默克公司; NH_2 -MWCNTs,参照孙俊芬等^[19]的方法自制。

1.1.2 仪器与设备

7890A-5975C气相色谱-质谱联用(GC-MS)仪,美国安捷伦公司;电子天平,德国Sartorius Group公司;涡旋混匀器,德国IKA公司;TDL-80-2B型台式低速离心机;KQ2200B型超声波清洗器。

1.2 实验方法

1.2.1 溶剂标准工作溶液的配制

16种PAHs标准品乙腈溶液用乙腈逐级稀释至1 $\mu\text{g}/\text{mL}$,再用乙腈逐级稀释配制成1、5、10、20、50、100、200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的标准工作溶液,现用现配。

1.2.2 样品的前处理

称取1.0 g食用植物油样品于10 mL的玻璃管中,加入5.0 mL正己烷稀释,涡旋混匀后备用。准确称取一定质量的 NH_2 -MWCNTs于上述样品溶液中,涡旋吸附一定时间,以4 000 r/min离心1 min,弃去上清液,加入1.0 mL正己烷溶液涡旋30 s,以4 000 r/min离心1 min,弃去上清液后加入一定量的洗脱剂超声洗脱一定时间,取上清液过0.22 μm 滤膜,得到样品提取液,待GC-MS分析。

由图 2 可知,当吸附剂 $\text{NH}_2\text{-MWCNTs}$ 用量为 15 mg 时,对 16 种 PAHs 均有较好的提取效率,随着吸附剂用量的继续增多,有些 PAHs 的提取效率反而有所降低,特别是对于重质 PAHs(苯环数大于 4)来说更为明显。这是因为洗脱剂用量一定时,吸附剂用量越多,被保留在吸附剂上的 PAHs 就越多,而洗脱下来的目标物越少。因此,选择吸附剂 $\text{NH}_2\text{-MWCNTs}$ 用量为 15 mg。

2.2.2 吸附时间

d-SPE 是一种直接将吸附剂加入到含有目标

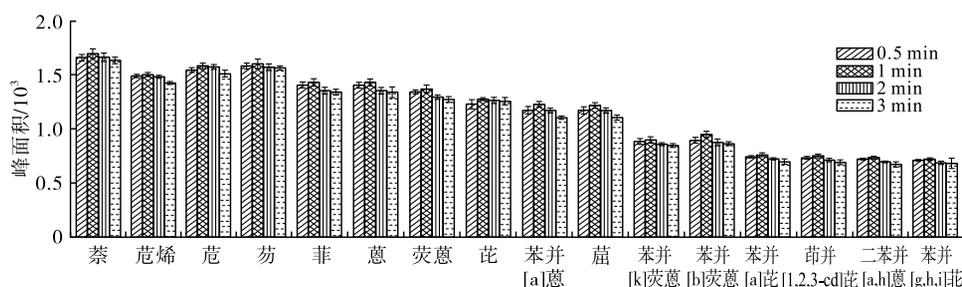


图 3 吸附时间对 16 种 PAHs 提取效率的影响

Fig. 3 Effect of adsorption time on extraction efficiency of 16 PAHs

由图 3 可知,当吸附时间为 1 min 时,足以实现对目标物的大量吸附。因此,选择吸附时间为 1 min。

2.2.3 洗脱剂类型和用量

洗脱剂的类型和用量对洗脱效率起着至关重要的作用。按 1.2.2 方法,以加标量为 $10\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 的空

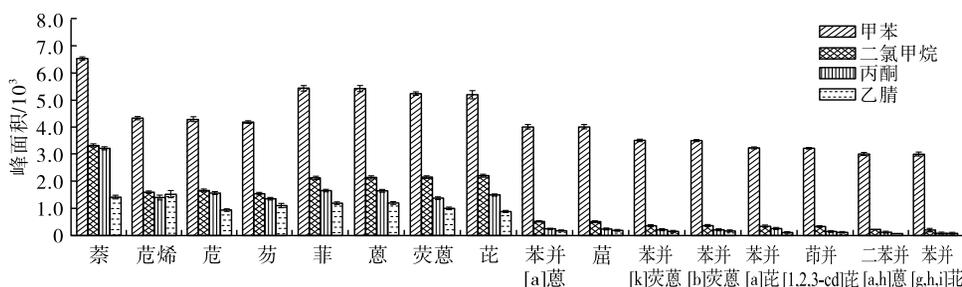


图 4 洗脱剂类型对 16 种 PAHs 提取效率的影响

Fig. 4 Effect of eluent type on extraction efficiency of 16 PAHs

白亚麻籽油为样品,在吸附剂 $\text{NH}_2\text{-MWCNTs}$ 用量 15 mg、吸附时间 1 min、洗脱剂用量 $500\ \mu\text{L}$ 、洗脱时间 5 min 条件下,改变洗脱剂种类,对样品进行前处理后,采用 GC-MS 进行分析,考察洗脱剂类型对 16 种 PAHs 提取效率的影响,结果如图 4 所示。

分析物的样品溶液中的前处理方法,充足的吸附时间可以使吸附剂与目标分析物充分接触,从而提高提取效率。按 1.2.2 方法,以加标量为 $10\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白亚麻籽油为样品,在吸附剂 $\text{NH}_2\text{-MWCNTs}$ 用量 15 mg、洗脱剂甲苯用量 $500\ \mu\text{L}$ 、洗脱时间 5 min,以及吸附时间分别为 0.5、1、2、3 min 条件下,对样品进行前处理后,采用 GC-MS 进行分析,考察吸附时间对 16 种 PAHs 提取效率的影响,结果如图 3 所示。

白亚麻籽油为样品,在吸附剂 $\text{NH}_2\text{-MWCNTs}$ 用量 15 mg、吸附时间 1 min、洗脱剂用量 $500\ \mu\text{L}$ 、洗脱时间 5 min 条件下,改变洗脱剂种类,对样品进行前处理后,采用 GC-MS 进行分析,考察洗脱剂类型对 16 种 PAHs 提取效率的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,甲苯的洗脱效率明显优于其他 3 种溶剂,这是因为甲苯的极性相对较弱,且与 PAHs 的极性更相似,同时甲苯含有苯环,能够与 PAHs 之间产生 $\pi-\pi$ 相互作用,因此能够更有效地洗脱

PAHs^[20-21]。此外,以加标量为 $10\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白亚麻籽油为样品,在吸附剂 $\text{NH}_2\text{-MWCNTs}$ 用量 15 mg、吸附时间 1 min、洗脱时间 5 min 条件下,考察甲苯用量对 16 种 PAHs 提取效率的影响,结果如图 5 所示。

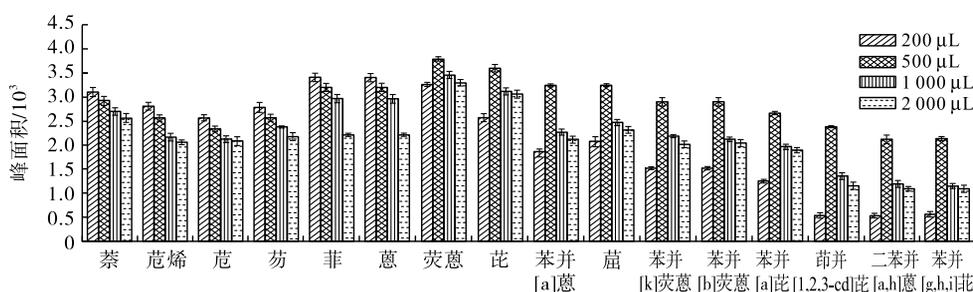


图 5 洗脱剂用量对 16 种 PAHs 提取效率的影响

Fig. 5 Effect of eluent amount on extraction efficiency of 16 PAHs

由图5可知,甲苯用量为200 μL 时,对轻质PAHs(苯环数不超过4)的洗脱效果最好,当甲苯用量为500 μL 时,对重质PAHs洗脱效果较好。这是因为重质PAHs与吸附材料之间存在更大的 $\pi-\pi$ 相互作用,因此需要尽可能多的洗脱剂才能够有效地洗脱。综上,选择500 μL 作为洗脱剂甲苯用量。

2.2.4 洗脱时间

最佳的洗脱时间可以保证目标分析物从吸附剂

中完全洗脱下来,防止残留干扰物的存在,减少对后续分析的影响。按1.2.2方法,以加标量为10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白亚麻籽油为样品,在吸附剂 $\text{NH}_2-\text{MWCNTs}$ 用量15 mg、吸附时间1 min、洗脱剂甲苯用量500 μL ,以及洗脱时间1、5、10、20 min条件下,对样品进行前处理后,采用GC-MS进行分析,考察洗脱时间对16种PAHs提取效率的影响,结果如图6所示。

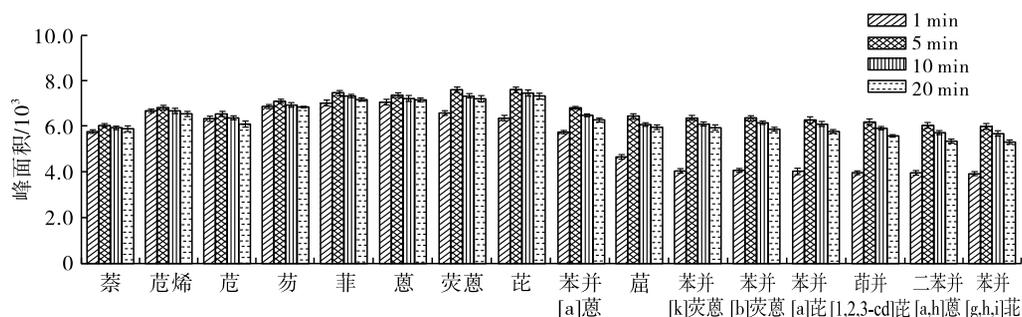


图6 洗脱时间对16种PAHs提取效率的影响

Fig. 6 Effect of elution time on extraction efficiency of 16 PAHs

由图6可知,5 min足以洗脱出16种PAHs。因此,选择洗脱时间为5 min。

综上,确定样品前处理的最优条件为吸附剂 $\text{NH}_2-\text{MWCNTs}$ 用量15 mg(样品质量1.0 g)、吸附时间1 min、洗脱剂甲苯用量500 μL 、洗脱时间5 min。

2.3 方法学考察

2.3.1 线性方程、检出限、定量限及基质效应

本研究采用基质匹配外标法定量,即以空白亚麻籽油为样品,在优化的条件下按1.2.2方法进行前处理得到样品提取液,以其为溶剂,配制1、5、10、20、50、100、200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的基质标准工作溶液,再按

1.2.3条件进行GC-MS分析,以各化合物的质量浓度(x)为横坐标,响应值峰面积(y)为纵坐标,建立基质标准曲线。以3倍信噪比作为方法的检出限(LOD),以10倍信噪比作为方法的定量限(LOQ)。以基质标准曲线斜率与溶剂标准曲线斜率的比值(ME值)来反映基质效应^[22],其中ME值为0~20%时为弱基质效应,ME值为20%~50%时为基质效应不明显,ME值超过50%时为强基质效应。16种PAHs的线性方程、决定系数(R^2)、检出限、定量限和ME值见表2。

表2 16种PAHs的线性方程、 R^2 、检出限、定量限和ME值

Table 2 Linear equations, R^2 , limit of detection, limit of quantification and ME values of 16 PAHs

PAHs	线性方程	R^2	LOD/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	ME值/%
萘	$y = 274\ 367x - 353$	0.999 4	0.10	0.30	69.3
苊烯	$y = 201\ 850x - 413$	0.999 1	0.09	0.31	57.8
苊	$y = 166\ 702x - 257$	0.999 0	0.05	0.17	66.9
芴	$y = 177\ 700x - 350$	0.999 2	0.07	0.23	65.5
菲	$y = 209\ 629x - 580$	0.998 6	0.09	0.30	50.5
蒽	$y = 331\ 071x - 1\ 750$	0.997 9	0.09	0.30	65.8
荧蒽	$y = 324\ 798x - 275$	0.999 2	0.22	0.73	60.6
芘	$y = 331\ 162x - 859$	0.999 6	0.18	0.59	60.5
苯并[a]蒽	$y = 271\ 237x - 764$	0.999 2	0.29	0.96	62.9
蒾	$y = 187\ 922x - 192$	0.999 4	0.19	0.63	34.1
苯并[k]荧蒽	$y = 201\ 257x - 55$	0.998 5	0.26	0.86	53.9
苯并[b]荧蒽	$y = 201\ 035x - 14$	0.998 2	0.25	0.82	33.1
苯并[a]芘	$y = 238\ 714x - 451$	0.999 1	0.36	1.19	62.7
茚并[1,2,3-cd]芘	$y = 269\ 426x - 12\ 834$	0.998 3	0.39	1.29	79.7
二苯并[a,h]蒽	$y = 248\ 525x - 1\ 010$	0.997 7	0.42	1.39	74.2
苯并[g,h,i]芘	$y = 187\ 225x + 16$	0.999 3	0.43	1.42	47.6

由表2可以看出,16种PAHs在1~200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内线性关系良好,决定系数(R^2)均大于0.997,检出限在0.05~0.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,定量限在0.17~1.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,ME值在33.1%~79.7%之间,其中有13种PAHs为强基质效应。

2.3.2 样品的加标回收率及相对标准偏差

分别向空白亚麻籽油样品中添加低(1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、中(10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、高(50 $\mu\text{g}/\text{kg}$)3个水平的16种PAHs标准物质,并对加标试样进行6次平行测定,计算加标回收率和相对标准偏差(RSD),结果见表3。

表3 16种PAHs在不同加标量下的加标回收率及RSD($n=6$)

PAHs	低加标水平		中加标水平		高加标水平	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
萘	70.67	4.61	75.17	4.90	80.07	1.76
苊烯	72.80	3.51	74.53	1.34	75.40	5.31
苊	73.03	2.93	74.57	2.49	76.23	4.04
芴	79.53	4.79	80.10	3.12	81.42	5.41
菲	89.00	8.07	91.10	2.45	101.83	4.44
蒽	94.20	2.25	93.93	2.72	97.90	4.43
荧蒽	86.13	6.86	94.17	6.66	98.60	5.48
芘	85.40	7.05	93.77	7.18	99.95	5.16

表4 几种常用前处理方法对比

基质类型	前处理方法	前处理时间/min	有机溶剂用量/mL	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	参考文献
动植物油脂及制品	SPE	>40	>50	0.7	GB 5009.265—2021
植物油	GPC	>115	59.4	1.0	GB/T 23213—2008
食用植物油	SPE	>40	>25	0.15~0.65	[23]
枸杞籽油	QuEChERS	>30	7	0.2~3.5	[15]
食用植物油	d-SPE	<10	<7	0.05~0.43	本研究中方法

由表4可知,与传统的GPC和SPE前处理方法相比,本研究建立的d-SPE前处理方法无需皂化等步骤,最大程度地减少了有机溶剂的消耗(小于7 mL),使整个实验过程更加方便、快速、高效和环保。同时,该方法以 NH_2 -MWCNTs取代了QuEChERS中常用的吸附剂(C_{18} 、PSA),QuEChERS吸附剂主要吸附基质中的杂质,而 NH_2 -MWCNTs吸附目标分析物。在检测样品基质中含苯环的芳香族化合物时, NH_2 -MWCNTs作为一种新型纳米材料,具有独特的中空结构和高比表面积,与苯环之间存在强烈

表5 实际样品中多环芳烃的含量检测

PAHs	亚麻籽油1		亚麻籽油2		葵花籽油1		葵花籽油2		红花籽油1		红花籽油2	
	实测值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/%										
萘	ND											
苊烯	ND											

PAHs	低加标水平		中加标水平		高加标水平	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
苯并[a]蒽	83.73	7.32	84.97	5.35	92.20	8.70
蒽	84.13	5.58	84.50	5.33	92.70	5.88
苯并[k]荧蒽	81.93	5.57	82.88	4.65	86.72	4.25
苯并[b]荧蒽	78.87	6.26	81.77	4.07	87.07	5.47
苯并[a]芘	75.90	7.98	80.95	1.91	86.75	6.60
茚并[1,2,3-cd]芘	75.00	3.95	75.27	4.67	81.02	5.65
二苯并[a,h]蒽	73.93	4.20	75.90	3.50	80.08	9.32
苯并[g,h,i]芘	72.43	1.87	77.74	2.50	78.02	5.87

由表3可知,16种PAHs的平均加标回收率在70.67%~101.83%之间,RSD在1.34%~9.32%,表明该方法适用于食用植物油中16种PAHs的检测。

2.4 不同检测方法的对照分析

为了评价当前方法的有效性,将本研究中的方法与现行的食品安全国家标准检测方法及类似研究中常用的前处理方法,在基质类型、前处理方法及时间、有机溶剂用量等方面进行了比较,结果如表4所示。

的 π - π 相互作用,使其对含苯环的芳香族化合物具有更强的吸附能力^[24]。因此, NH_2 -MWCNTs适合作为d-SPE的吸附剂。本研究建立的方法不仅显著缩短了前处理时间,还能降低检出限,同时在一定程度上减少高油脂样品中杂质对仪器设备的污染。

2.5 实际样品的应用

采用本研究的方法测定从本地大型超市和农贸市场购买的6种食用植物油样品中的PAHs,每个样品均平行测定3次,结果如表5所示。

续表 5

PAHs	亚麻籽油 1		亚麻籽油 2		葵花籽油 1		葵花籽油 2		红花籽油 1		红花籽油 2	
	实测值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/%										
苊	0.41	4.88	ND									
芴	ND											
菲	ND		ND		ND		0.93	6.06	ND		ND	
蒽	ND											
荧蒽	ND											
芘	ND		ND		ND		ND		0.81	3.12	ND	
苯并[a]蒽	2.31	5.80	ND		ND		ND		ND		0.74	1.35
蒎	ND		1.24	9.15	ND		1.06	7.35	ND		ND	
苯并[k]荧蒽	ND		2.32	6.36	ND		ND		1.76	0.87	ND	
苯并[b]荧蒽	ND		ND		2.42	1.72	ND		ND		3.28	2.03
苯并[a]芘	ND		0.75	2.67								
茚并[1,2,3-cd]芘	ND		ND		2.37	2.32	2.14	1.94	ND		ND	
二苯并[a,h]蒽	ND											
苯并[g,h,i]芘	ND											

注:ND 为测定结果小于定量限

Note: ND indicates that the result is less than quantitative limit

由表 5 可知,所检测的 6 种食用植物油中,苯并[a]芘的含量均小于 $2 \mu\text{g}/\text{kg}$,符合我国对食用油中苯并[a]芘的限量要求。

3 结论

本实验采用 NH_2 -MWCNTs 作为吸附剂,建立了 d-SPE/GC-MS 检测食用植物油中 16 种 PAHs 的方法。在优化条件下,16 种 PAHs 标准曲线线性关系良好,其加标回收率在 70.67%~101.83% 之间,RSD 为 1.34%~9.32%,方法的检出限在 0.05~0.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,定量限在 0.17~1.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。与传统前处理方法相比,该方法不仅快速、高效、简便,而且最大程度地减少了有机溶剂的消耗,操作过程更加绿色环保。综上所述,本研究建立的方法能够满足日常快速检测高油脂样品基质中 PAHs 的要求。

参考文献:

- [1] OLSSON P, SADIKTIS I, HOLMBÄCK J, et al. Class separation of lipids and polycyclic aromatic hydrocarbons in normal phase high performance liquid chromatography: A prospect for analysis of aromatics in edible vegetable oils and biodiesel exhaust particulates[J]. J Chromatogr A, 2014, 1360: 39-46.
- [2] 郑睿行,祝华明,黄立超,等.凝胶渗透色谱净化-高效液相色谱法检测油茶籽油中 15 种多环芳烃[J].中国油脂,2014,39(7):86-90.
- [3] LEE M L, NOVOTNY M V, BARTLE K D. Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds[M]. New York: Academic Press, 1981.
- [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[J]. Official J Eur Union, 2011, 215:4-8.
- [5] 李莉,李硕.分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定玉米油中 4 种黄曲霉毒素[J].化学分析计量,2020,29(6):10-14.
- [6] 杨小莉,杨梅,邵鑫,等.液液萃取-超高效液相色谱法测定水中 16 种多环芳烃[J].华南地质,2022(3):561-567.
- [7] ZENG Z, GAO Y, CUI J, et al. Liquid-liquid extraction combined with online cleanup for the simultaneous determination of PAHs by GC-MS/MS and their hydroxylated metabolites by LC-MS/MS in human fingernails[J/OL]. J Chromatogr B, 2022, 1188: 123057 [2023-12-25]. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2021.123057>.
- [8] 骆佳慧,卓毓科,高英,等.固相萃取-高效液相色谱法测定地表水中 7 种多环芳烃[J].广州化学,2023,48(5):75-78.
- [9] PLOTKA-WASYLKA J, SZCZEPAŃSKA N, DE LA GUARDIA M, et al. Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media[J]. Trac Trends Anal Chem, 2016, 77: 23-43.
- [10] 张冰,朱琳,李丽,等.全自动分子印迹固相萃取超高效液相色谱法测定食用油中 10 种多环芳烃[J].中国油脂,2023,48(1):104-109.
- [11] 王国庆,王宗义,程明捷,等.冷冻除脂-气相色谱-串联质谱法检测食用植物油中 30 种多环芳烃[J].食品科学,2018,39(8):282-287.
- [12] 潘晓玉,赵逸涵,王宗义,等.冷冻脱脂 HPLC 测定食

- 用植物油中 4 种多环芳烃[J]. 北京农学院学报, 2022, 37(2): 113 - 116.
- [13] 彭星星, 高海军, 尹成华, 等. GPC 结合 GC - MS/MS 法快速测定植物油中多环芳烃[J]. 粮油食品科技, 2022, 30(6): 138 - 146.
- [14] 郭新颖, 陈峰, 谢超, 等. QuEChERS 固相分散萃取 - 高效液相色谱法检测水果中多环芳烃及其污染成分分析[J]. 计量与测试技术, 2022, 49(11): 26 - 29.
- [15] 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.
- [16] MYINT ZAW M, POORAHONG S, KANATHARANA P, et al. A simple gelatin aerogel tablet sorbent for the effective vortex assisted solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from tea samples [J/OL]. Food Chem, 2022, 383: 132388 [2023 - 12 - 25]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132388>.
- [17] ZACS D, ROZENTALE I, REINHOLDS I, et al. Multi - walled carbon nanotubes as effective sorbents for rapid analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils using dispersive solid - phase extraction (d - SPE) and gas chromatography - tandem mass spectrometry (GC - MS/MS) [J]. Food Anal Meth, 2018, 11(9): 2508 - 2517.
- [18] 赵暮雨, 韩芳, 孙锦文, 等. 多壁碳纳米管作为吸附剂的 QuEChERS - 气相色谱 - 四极杆飞行时间质谱快速筛查淡水产品中 145 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2016, 35(12): 1513 - 1520.
- [19] 孙俊芬, 郑龙, 李云华, 等. 氨基化多壁碳纳米管的制备与研究[J]. 纺织科学与工程学报, 2018(1): 118 - 122.
- [20] WANG Q, LIAN J, HUA Z, et al. Hybrid nanomaterial based on magnetic multiwalled carbon nanotube - octadecylphosphonic acid modified zirconia for magnetic solid - phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from edible oils [J]. Anal Methods, 2018, 10(46): 5516 - 5523.
- [21] JI W H, ZHANG M M, DUAN W J, et al. Phytic acid - stabilized super - amphiphilic Fe₃O₄ - graphene oxide for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from vegetable oils [J]. Food Chem, 2017, 235: 104 - 110.
- [22] 陈杰, 王桂泉, 胡惠茗. 气相色谱法测定柑橘中农药的基质效应研究 [J]. 中国果菜, 2023, 43(6): 49 - 55.
- [23] 杜瑞, 万丽斌, 高火亮, 等. 固相萃取 - 高效液相色谱法检测植物油中 15 种多环芳烃[J]. 粮食与油脂, 2022, 35(1): 158 - 162.
- [24] 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.
-
- (上接第 128 页)
- [11] 迟秋池, 李晓雯, 何家今, 等. 高效液相色谱法同时测定豆浆中麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素 5 种香料[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(7): 2690 - 2695.
- [12] 孟庆顺, 卜媛媛, 陈长毅, 等. 气相色谱法快速测量米粉中香兰素和乙基香兰素含量[J]. 中国食品添加剂, 2021, 32(5): 90 - 95.
- [13] 李会荣, 宫玲玲. 利用气相色谱法同步测定饲料香味剂中麝香草酚、丁香酚和香兰素的研究[J]. 中国饲料, 2017(14): 36 - 38.
- [14] KHO K, ASLANZADEH S. Quantitative determination of vanillin in coated paper using gas chromatography [J/OL]. IOP Conf Ser: Mater Sci Eng, 2020, 742(1): 12016 [2023 - 03 - 26]. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/742/1/012016>.
- [15] QU B, JIANG J, MAO X, et al. Simultaneous determination of vanillin, ethyl vanillin and methyl vanillin in Chinese infant food and other dairy products by LC - MS/MS [J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2021, 38(7): 1096 - 1104.
- [16] 肖锋, 张毅, 陈沛金, 等. 高效液相色谱 - 串联质谱法同时测定婴幼儿配方食品中香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(11): 3431 - 3436.
- [17] 阳曦, 冯锦聪, 王继刚, 等. 液相色谱 - 串联质谱法同时测定食用植物油中 5 种香料[J]. 中国油脂, 2023, 48(2): 103 - 107, 132.
- [18] PENG J, WEI M, HU Y, et al. Simultaneous determination of maltol, ethyl maltol, vanillin, and ethyl vanillin in foods by isotope dilution headspace solid - phase microextraction coupled with gas chromatography - mass spectrometry [J]. Food Anal Meth, 2019, 12(8): 1725 - 1735.
- [19] 徐幸, 彭飞进, 舒平, 等. 顶空固相微萃取 - 气质联用法测定奶茶中的香兰素和乙基香兰素[J]. 食品工业科技, 2016, 37(16): 79 - 83, 92.
- [20] 郑小严. 凝胶渗透色谱 - 气相色谱 - 三重四极杆质谱法测定配方奶粉中香兰素和乙基香兰素[J]. 福建分析测试, 2018, 27(4): 12 - 17.
- [21] 曲宝成, 戴学东, 张敬波, 等. 高效液相色谱串联质谱法测定植物油中香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(4): 935 - 941.
- [22] 徐彦辉. 固相萃取 - 液相色谱 - 串联质谱法测定植物油脂中香兰素[J]. 化学分析计量, 2022, 31(8): 22 - 25.
- [23] 刘强欣, 张虹, 胡云强, 等. 改良 QuEChERS - 高效液相色谱 - 串联质谱法同时测定植物油中香兰素·甲基香兰素和乙基香兰素[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(11): 198 - 201.