

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240722002

液相色谱-串联质谱法定量检测油脂中 16 种多环芳烃

王玉娇^{1,2}, 冯潇慧², 冯胜楠², 范伟¹, 郭时印¹, 覃静萍¹,
熊巍林³, 孟庆石^{2*}, 唐忠海^{1*}

- 湖南农业大学食品科学技术学院, 湖南省菜籽油营养健康与深度开发工程技术研究中心, 长沙 410128;
- 中国农业科学院北京畜牧兽医研究所, 动物营养学国家重点实验室, 北京 100193;
- 道道全粮油股份有限公司, 国家油菜籽加工技术研发分中心, 岳阳 414000)

摘要: **目的** 建立液相色谱-串联质谱法同时测定食用油中 16 种多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)含量的方法。**方法** 油脂经乙腈提取处理后, 采用柱纯化技术对 PAHs 进行富集, 通过液相色谱-串联质谱仪进行检测。重点优化离子源的选择, 色谱柱的优化, 提取溶剂和提取溶剂体积以及洗脱溶液的选择等。确定最优前处理方法为 5 mL 乙腈提取, PAH 固相萃取柱净化并用 15 mL 乙酸乙酯:二氯甲烷(V:V=1:1)洗脱。最优检测条件为使用大气压化学电离源在正离子模式下进行离子化, 使用 Eclipse PAH 液相色谱柱进行分离。**结果** 16 种 PAHs 在 0.1~500.0 $\mu\text{g/L}$ 的质量浓度范围内呈现良好的线性关系, 检出限在 0.04~1.72 $\mu\text{g/kg}$, 定量限在 0.11~17.01 $\mu\text{g/kg}$, 加标回收率有最优值为 75.71%~117.60%, 日内相对标准偏差为 0.09%~8.00%, 日间相对标准偏差为 0.10%~8.18%。**结论** 该方法可准确提取并检测出 16 种 PAHs, 提高食用油中 PAHs 的检测效率, 为食用油的安全性评价提供了方法支撑。

关键词: 固相萃取; 多环芳烃; 高效液相色谱-三重四极杆质谱法; 油脂; 菜籽油

Quantitative determination of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons in fats and oils by liquid chromatography-tandem mass spectrometry

WANG Yu-Jiao^{1,2}, FENG Xiao-Hui², FENG Sheng-Nan², FAN Wei¹, GUO Shi-Yin¹,
QIN Jing-Ping¹, XIONG Wei-Lin³, MENG Qing-Shi^{2*}, TANG Zhong-Hai^{1*}

- College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Hunan Engineering Technology Research Center for Rapeseed Oil Nutrition Health and Deep Development, Changsha 410128, China;
- State Key Laboratory of Animal Nutrition, Institute of Animal Science of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China;
- National Research and Development Center for Rapeseed Processing, Daodaoquan Grain & Oil Co., Ltd., Yueyang 414000, China)

基金项目: 国家自然科学基金项目(31671858)、湖南省自然科学基金项目(2022JJ30295)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31671858), and the Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (2022JJ30295)

***通信作者:** 孟庆石, 博士, 副研究员, 主要研究方向为蛋白质及质谱技术平台建设和方法技术体系研究。E-mail: mengqingshi@caas.cn

唐忠海, 教授, 主要研究方向为天然产物活性物质营养与功能研究及产品开发。E-mail: tangzh@hunau.edu.cn

***Corresponding author:** MENG Qing-Shi, Ph.D, Associate Professor, State Key Laboratory of Animal Nutrition, Institute of Animal Science of CAAS, Beijing 100193, China. E-mail: mengqingshi@caas.cn

TANG Zhong-Hai, Professor, College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China. E-mail: tangzh@hunau.edu.cn

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneously determining 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible oil by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** After extracted the oil by acetonitrile, PAHs was enriched by column purification technology and detected by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. The selection of ion source, chromatographic column, extraction solvent, extraction solvent volume and elution solution were emphasized. Determined the optimal pretreatment method to be 5 mL acetonitrile extraction, PAH solid phase extraction column purification and 15 mL ethyl acetate: dichloromethane (V:V=1:1) elution. The optimal detection conditions were ionization using APCI ionization source in positive ion mode and separation using Eclipse PAH liquid chromatography column. **Results** The 16 kinds of PAHs showed a good linearity ranging from 0.1–500.0 $\mu\text{g/L}$. The limits of detection were determined from 0.04–1.72 $\mu\text{g/kg}$, while the limits of quantification were from 0.11–17.01 $\mu\text{g/kg}$. The recovery rates of the spiked samples were between 75.71%–117.60%. The intraday relative standard deviations were between 0.09%–8.00%, and the interday relative standard deviations were between 0.10%–8.18%. **Conclusion** The established method is rapid and efficient, capable of accurately extracting and detecting 16 kinds of PAHs, making it suitable for the rapid detection of PAHs in edible oils.

KEY WORDS: solid phase extraction; polycyclic aromatic hydrocarbons; high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry; oils and fats; rapeseed oil

0 引言

食用油是人民群众的必需品,其质量安全关系着消费者的身体健康、产业的发展和贸易的稳定。对食用油的安全性评价和监测一直是我国食品安全监管的重要工作。大量报道证实在食用油中存在多种危害因子^[1-2],包含多环芳烃、反式脂肪酸、3-氯丙醇酯、缩水甘油酯等^[3-4]。多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类由两个或两个以上芳香环结构通过碳-碳键连接而成的化合物,已知的PAHs超过100种以上,受管制的PAHs则有16种(表1)。PAHs在自然界和工业活动中广泛存在,并且具有不

同的物理、化学性质和生物学效应,其中一些化合物被认为对人体健康具有潜在的危害^[5-6]。苯并[a]芘是世界公认的3大致癌物之一,2017年世界卫生组织国际癌症研究机构将其列为一类致癌物^[6]。长期或高剂量的暴露在含有PAHs的环境中可能增加患癌症的风险,尤其是肺癌、皮肤癌等^[5]。此外,PAHs还可能影响生殖系统、免疫系统,并干扰内分泌系统的正常功能^[7]。由于PAHs的亲脂性,导致其常会富集在食用油中^[8]。报道指出食用油中的PAHs主要来源于原料或加工过程中的污染^[9-11],例如油料在收获、精炼^[12]、运输、储存温度控制不当或烹饪时反复焙烤^[8,13-14]等。

表 1 16 种多环芳烃

Table 1 Sixteen kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons









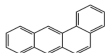
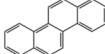
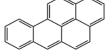
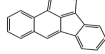
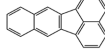
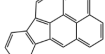
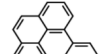
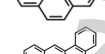
| 中文名称 | 英文名称 | 简称 | 分子式 | 结构式 | 分子量 | CAS 号 |
|------|----------------|-------|------------------------------|---|--------|----------|
| 萘 | naphthalene | NAP | C_{10}H_8 |  | 128.17 | 91-20-3 |
| 芘烯 | acenaphthylene | ACPY | C_{12}H_8 |  | 152.19 | 208-96-8 |
| 芘 | acenaphthene | ACP | $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ |  | 154.21 | 82-32-9 |
| 芴 | fluorene | FLU | $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ |  | 166.22 | 86-73-7 |
| 菲 | phenanthrene | PHEN | $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ |  | 178.23 | 85-01-8 |
| 蒽 | anthracene | ANTHR | $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ |  | 178.23 | 120-12-7 |
| 芘 | pyrene | PYR | $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ |  | 202.25 | 129-00-0 |
| 荧蒽 | fluoranthene | FL | $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ |  | 202.25 | 206-44-0 |

表 1(续)

| 中文名称 | 英文名称 | 简称 | 分子式 | 结构式 | 分子量 | CAS 号 |
|---------------|------------------------|-------|---------------------------------|--|--------|----------|
| 苯并[a]蒽 | benz[a]anthracene | BAA | C ₁₈ H ₁₂ |  | 228.29 | 56-55-3 |
| 屈 | chrysene | CHRY | C ₁₈ H ₁₂ |  | 228.29 | 218-01-9 |
| 苯并[a]芘 | benzo[a]pyrene | BAP | C ₂₀ H ₁₂ |  | 252.31 | 50-32-8 |
| 苯并[b]荧蒽 | benzo[b]fluoranthene | BBF | C ₂₀ H ₁₂ |  | 252.31 | 205-99-2 |
| 苯并[k]荧蒽 | benzo[k]fluoranthene | BKF | C ₂₀ H ₁₂ |  | 252.31 | 207-08-9 |
| 茚并[1,2,3-cd]芘 | indeno[1,2,3-cd]pyrene | IND | C ₂₂ H ₁₂ |  | 276.33 | 193-39-5 |
| 苯并[g,h,i]芘 | benzo[g,h,i]perylene | BGHIP | C ₂₂ H ₁₂ |  | 276.33 | 191-24-2 |
| 二苯并[a,h]蒽 | dibenz[a,h]anthracene | DAA | C ₂₂ H ₁₄ |  | 278.35 | 53-70-3 |

准确测定食用油中的 PAHs 含量, 是对食用油进行安全性评价和质量控制的重要技术手段。现已报道的 PAHs 分析方法有高效液相色谱荧光检测法(high performance liquid chromatography with fluorescence detection, HPLC-FLD)^[15-16]、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[17]、液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)^[16]、气相色谱法(gas chromatography, GC)等^[17-18]。GC-MS 法是检测 PAHs 最常用的方法^[19], 但是气相对于高沸点化合物、非挥发性物质、热不稳定化合物的分离分析较为困难。因此在分析食用油中萘、菲等分子量低、热稳定性较差的 PAHs 时检测效果不佳。此外对多种 PAHs 同步检测时, 单次分析时间过长(40~50 min), 检测效率和通量较低^[20]。HPLC-FLD 是过去常用的检测方法之一^[21], 适合分析相对分子量大、不易挥发、热敏感的物质, 但是有些物质例如萘烯的荧光吸收很弱, 不能够用荧光检测器进行定量分析。

液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)是一种通过测定分子量, 实现对待测化合物定量的分析技术, 具有灵敏度高、通用性好, 同时兼有液相色谱高效分离的优点^[16,22]例如, PATNANA 等^[16]采用 LC-MS/MS 技术, 实现了 PAHs 同分异构体的分离并缩短了分析时间。

针对以上 PAHs 检测技术存在的问题, 本研究使用 LC-MS/MS 技术, 建立适用于食用油中受管制的 16 种 PAHs 同步检测方法, 为食用油安全性评价和质量控制提供技术支撑。

1 材料与方

1.1 材料与试剂

压榨毛油、浸出毛油、毛菜油、中和油、脱色油、成

品油(湖南省岳阳市道道全粮油股份有限公司); 收集 6 份家用食用油经烹饪过后进入油烟机后被分离过滤后的油脂。

萘、萘烯、萘、芴、菲、蒽、芘、荧蒽、苯并[a]蒽、屈、苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[g,h,i]芘、二苯并[a,h]蒽标准品(纯度>95%, 天津阿尔塔科技有限公司); 乙腈、正己烷(色谱纯, 美国赛默飞世尔科技有限公司); 二氯甲烷、乙酸乙酯[分析纯, 福晨(天津)化学试剂有限公司]; 甲酸(纯度>88%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); PAH 固相萃取柱(500 mg/6 mL, 天津城轴生物科技有限公司); Eclipse PAH 液相色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm)、EclipsePlus C₁₈ 色谱柱(3.0 μm×150 mm, 1.8 μm)(美国安捷伦科技有限公司); C₃₀ 色谱柱(3.0 mm×150 mm, 2.7 μm, 北京谱之道科技有限公司); kinetex F₅ 色谱柱(150 mm×3.0 mm, 2.6 μm, 美国艾杰尔-飞诺美公司)。

1.2 仪器与设备

JA3003 分析天平(精度 0.01 mg, 上海力辰仪器科技有限公司); KQ-500DE 超声波清洗器[维克特锐(北京)科技有限公司]; 固相萃取装置(天津诚轴科技有限公司); QTRAP6500 液质联用-三重四极杆质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); VORTEX-5 涡旋混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司); 5810R 小型高速冷冻离心机(德国 Eppendorf AG 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制及标准曲线的绘制

将 16 种 PAHs 标准溶液用乙腈提取液稀释至 1 mg/L, 做为中间储备液。使用不含 PAHs 的油脂提取液稀释储备液, 分别得到质量浓度为 500.0、250.0、100.0、50.0、25.0、

10.0、5.0、1.0、0.5、0.1 $\mu\text{g/L}$ 的基质匹配的工作液, 用于绘制标准曲线, 评估线性范围。

1.3.2 油脂中多环芳烃的提取和净化

精确称取 0.1 g 油样品于 5 mL 离心管中, 加入 2 mL 乙腈溶液并充分振荡, 超声提取 10 min 后 4000 r/min 离心 10 min, 上清转移至新的离心管中。沉淀按照上述提取步骤重复提取两次, 合并 3 次的上清液, 氮气吹干后待待固相萃取柱进行净化。

将 PAH 纯化柱固定于固相萃取装置上, 先用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 正己烷活化小柱, 将复溶后的样品溶液上柱, 重力作用自由流下, 再用 5 mL 正己烷淋洗, 最后用 15 mL 二氯甲烷:乙酸乙酯(V:V=1:1)溶液洗脱, 收集洗脱液。洗脱液用氮气吹干后, 用 100 μL 乙腈复溶, 于室温下 14000 r/min 离心 5 min 后移至上样小瓶, 待检测。

1.3.3 准确度及精密度

取油脂样品, 分为 3 组, 分别为高中低 3 个加标组, 加标水平分别为 5、10、25 $\mu\text{g/kg}$, 每个水平分别做 3 个平行实验, 连续重复 3 d, 计算准确性及相对标准偏差 (relative standard deviations, RSDs), 考察方法的准确度及精密度。

1.3.4 不同类型油脂中多环芳烃的检测分析

分别采集 6 份抽油烟机冷凝过滤收集的油脂作为阳性样本。从道道全食品有限公司的菜籽油生产流水线上, 分别采集压榨毛油、浸出毛油、毛菜油、中和油、脱色油、成品油共 6 个加工关键节点的油脂, 用于检测和评估 PAHs 的产生规律。PAHs 检测按照 2.3.2 中的方法进行处理。

1.4 LC-MS/MS 条件

色谱条件: Eclipse PAH 色谱柱(2.1 mm \times 100 mm, 1.8 μm); 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$; 进样量, 2 μL ; 流动相 A 为 0.1% 甲酸水, 流动相 B 为 0.1% 甲酸乙腈, 梯度洗脱程序如表 2 所示。

表 2 梯度洗脱程序
Table 2 Gradient elution procedure

| 时间/min | A/% | B/% | 流速/(mL/min) |
|--------|-----|-----|-------------|
| 0 | 50 | 50 | 0.3 |
| 2.0 | 50 | 50 | 0.3 |
| 20.0 | 0 | 100 | 0.3 |
| 22.0 | 0 | 100 | 0.3 |
| 22.1 | 50 | 50 | 0.3 |
| 25.0 | 50 | 50 | 0.3 |

质谱条件: 离子化模式: 大气压化学电离源 (atmospheric pressure chemical ionization, APCI), 正离子模式; 质谱扫描方式: 多反应检测; 气帘气压力: 30 kPa; 碰撞

气压力: Medium; 喷雾电压: 5500 V; 离子源温度: 501 $^{\circ}\text{C}$; 雾化气压力: 50 kPa; 辅助加热气压力: 50 kPa; 射入电压: 10 V; 碰撞室射出电压: 13 V; 16 种多环芳烃的质谱参数见表 3。

1.5 数据处理

通过 Analyst Software 进行数据采集, Multi Quant3.0 进行标准曲线的绘制和 PAHs 的定量。PAHs 数据使用 Microsoft Office Excel 2021 进行统计分析, 图像采用 GraphPad Prism 8.0.2、Adobe Photoshop 2020 制作。

表 3 16 种 PAHs 的质谱参数
Table 3 Mass spectrometry parameters of 16 kinds of PAHs

| 名称 | 母离子 (m/z) | 子离子 (m/z) | 去簇电压 /V | 碰撞能量 /eV |
|-------|------------------|------------------|------------|-------------|
| NAP | 128 | 78 | 110 | 40 |
| | | 102* | | 40 |
| ACPY | 153 | 126 | 40 | 50 |
| | | 151* | | 35 |
| ACP | 154 | 152 | 60 | 55 |
| | | 153* | | 30 |
| FLU | 166 | 115 | 50 | 30 |
| | | 165* | | 30 |
| PHEN | 179 | 152 | 45 | 60 |
| | | 176* | | 55 |
| ANTHR | 178 | 152 | 45 | 40 |
| | | 176* | | 55 |
| PYR | 203 | 201 | 50 | 60 |
| | | 202* | | 55 |
| FL | 202 | 200 | 110 | 60 |
| | | 201* | | 55 |
| BAA | 229 | 202 | 95 | 60 |
| | | 226* | | 55 |
| CHRY | 228 | 226 | 105 | 50 |
| | | 202* | | 55 |
| BAP | 253 | 250 | 100 | 70 |
| | | 251* | | 55 |
| BBF | 252 | 226 | 100 | 50 |
| | | 250* | | 55 |
| BKF | 253 | 250 | 100 | 70 |
| | | 226* | | 55 |
| IND | 277 | 275 | 80 | 70 |
| | | 277* | | 55 |
| BGHIP | 277 | 274 | 70 | 80 |
| | | 275* | | 46 |
| DAA | 279 | 274 | 80 | 70 |
| | | 276* | | 46 |

注: *为定量离子。

2 结果与分析

2.1 电离源的选择

化合物在离子源进行充分的离子化是进行质谱分析的必要过程, 常见离子源有电喷雾电离源(electrospray ionization, ESI)离子源和APCI离子源, 不同离子源适用的化合物类型不同^[23]。ESI源适合分析极性较大的化合物, 如药物、肽、氨基酸、糖等。而APCI源更适合分析中等极性或低极性的化合物。由此, 首先考察了16种PAHs在ESI电离源与APCI电离源的信号响应, 如图1所示。使用APCI电离源, 16种PAHs均能检出, 而使用ESI电离源, NAP、ACPY、ACP、FLU、PHEN、ANTHR、FL 7种PAHs都没有响应信号, 且APCI电离源检测PAHs的信号强度均高于ESI源, 因此PAHs更适合使用APCI源进行离子化。

2.2 色谱柱的选择

由于PAHs存在多种同分异构体, 且同分异构体无法

用质谱进行区分。为实现IND、BGHIP等同分异构体的有效分离, 本方法分别选用C₁₈、C₃₀、五氟苯基(F₅)、PAH 4种不同类型的色谱柱对16种PAHs进行分离, 如图2。结果证实PAH色谱柱的分离效果、峰形和响应均优于C₁₈、C₃₀、F₅色谱柱。C₁₈、C₃₀色谱柱的分离效果相似, F₅色谱柱的分离效果最差。

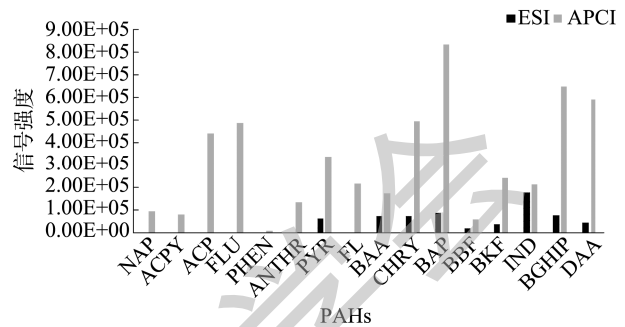
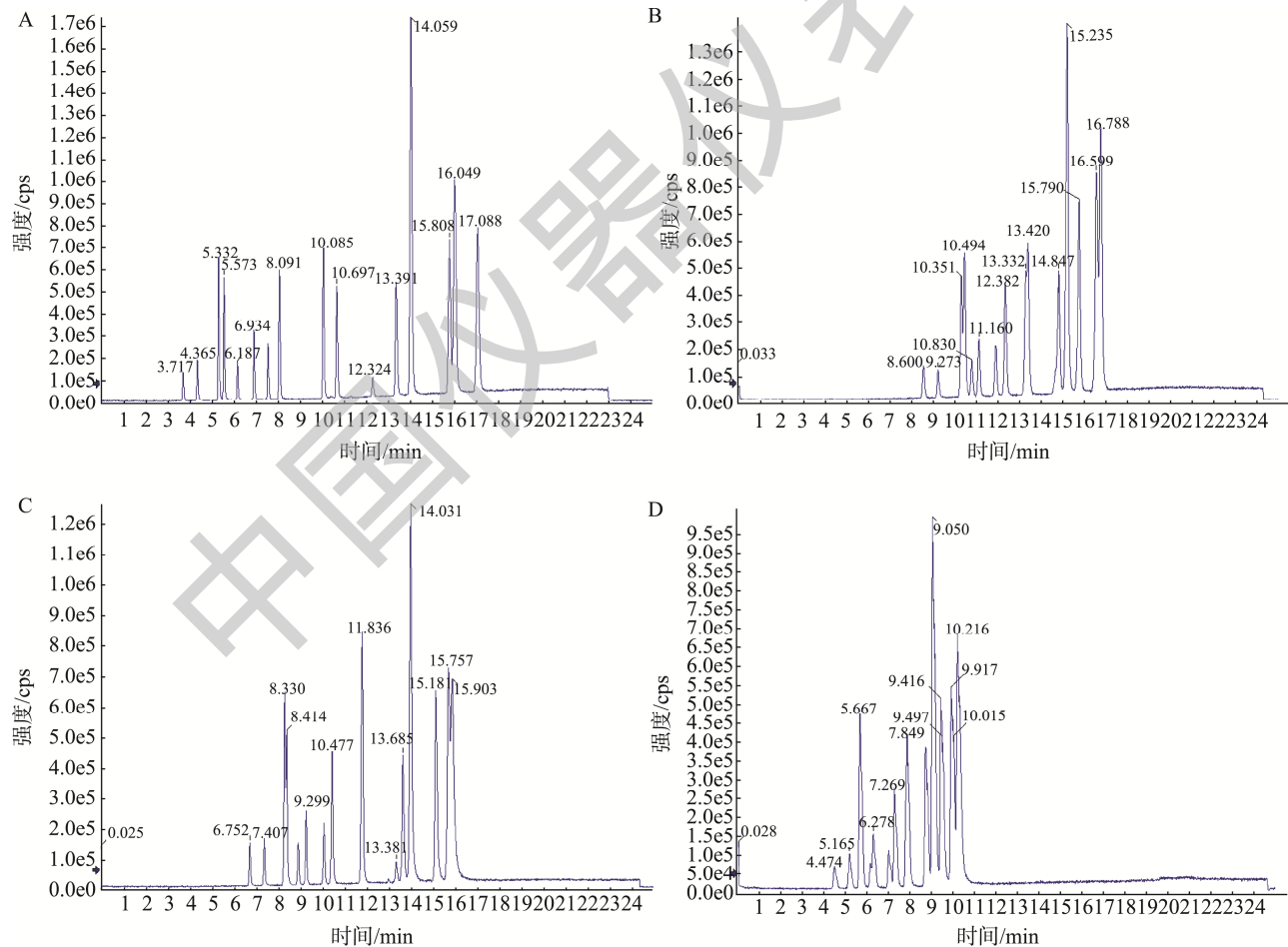


图1 ESI、APCI电离源对检测PAHs信号强度的影响

Fig.1 Effects of ESI and APCI ionization sources on the signal intensity of detecting PAHs



注: A为PAH色谱柱; B为C₁₈色谱柱; C为C₃₀色谱柱; D为F₅色谱柱。

图2 不同色谱柱对PAHs分离效果的影响

Fig.2 Effects of different chromatographic columns on the separation efficiency of PAHs

为进一步评估 PAH 柱对同分异构体的分离效果, 分别提取 A: PHEN 和 ANTHR(分子量: 178), B: FL 和 PYR (202), C: BAA 和 CHRY (228), D: BBF、BKF 和 BAP (252), E: BGHIP 和 IND (277)共 5 组同分异构体的提取离子色谱图(图 3), 结果表明使用 PAH 色谱柱均实现了同分异构体的基线分离。

2.3 样品前处理条件的优化

油脂中含有大量的甘油三酯、色素、植物甾醇和磷脂等物质^[24], 在检测 PAHs 时会影响定量准确性, 因此确定合适的前处理方法是极其重要的^[25]。已有的食用油中 PAHs 的前处理方法主要有溶剂萃取法^[26]、固相萃取法^[17,27]、超

声波辅助萃取法^[26,28]、QuEChERS 法^[18,29-30]、液-液微萃取技术^[27,31]等。本研究详细优化了 PAHs 提取溶剂种类和用量、固相萃取柱类型, 固相萃取溶液种类和比例等, 实现了 16 种 PAHs 的高效净化。

2.3.1 提取溶剂的选择与优化

已报道的 PAHs 提取溶剂有乙腈、正己烷、二氯甲烷和乙酸乙酯等^[21], 乙腈是一种极性与 PAHs 相似的有机溶剂, 正己烷非极性强于乙腈, 且对甘油三酯的溶解性强于乙腈。本研究比较了乙腈与正己烷提取食用油中的 PAHs 效果(图 4), 结果证实乙腈提取食用油中的 PAHs 回收率优于正己烷, 16 种 PAHs 的回收率在 78.98%~122.53%之间。两种不同溶剂提取 PAHs 过程中, 正己烷可以充分溶解食用

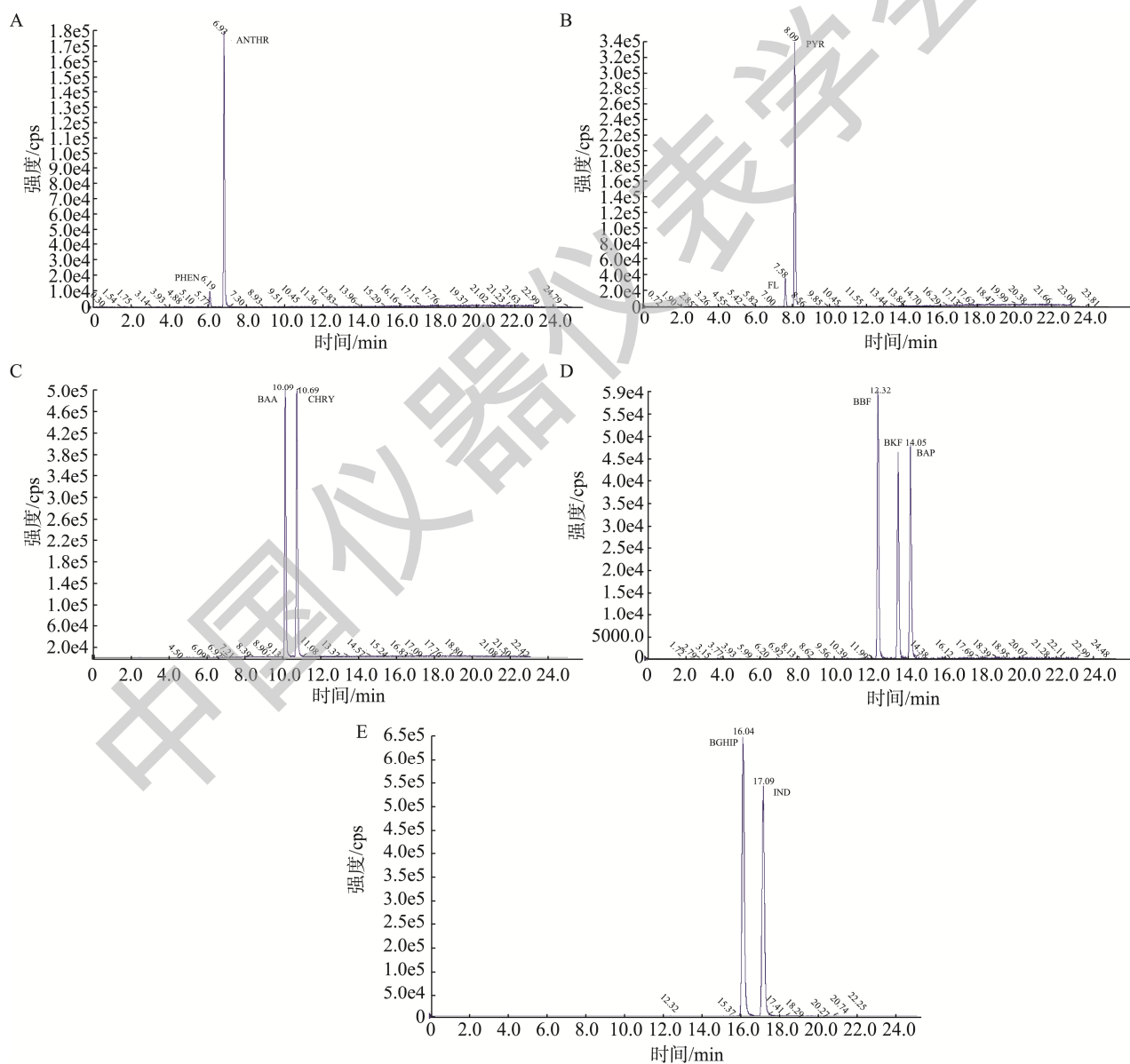


图3 PAHs色谱柱对同分异构体分离效果的影响

Fig.3 Effects of PAHs chromatography column on the separation efficiency of isomers

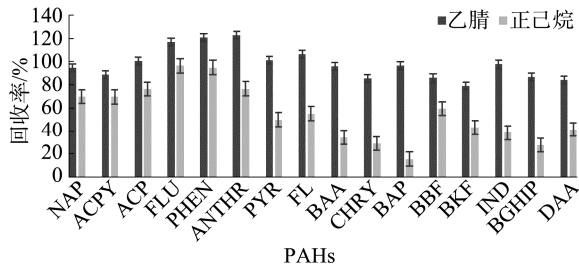


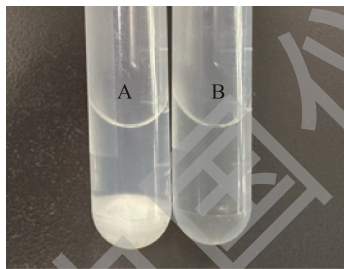
图4 不同提取溶剂对PAHs回收率的影响

Fig.4 Effects of different extraction solvents on the recovery rate of PAHs

油,其提取液清亮。由于乙腈的对甘油三酯的溶解度低,导致乙腈提取食用油 PAHs 时不能充分溶解油脂,底部存在大量的未溶解的油脂乳状物(图 5),但是 PAHs 可以充分被乙腈提取。得益于乙腈提取液中的甘油三酯的相对含量低,大大降低了后续净化除去脂质的难度,并减少了脂质对质谱检测时的背景干扰。此外,乙腈的挥发性较低,对环境 and 操作人员相对更安全,因此本方法选择乙腈作为食用油中 PAHs 的提取溶剂。

2.3.2 提取溶剂用量的优化

为充分提取食用油中的 16 种 PAHs,本研究分别考察了 1:30、1:50、1:70(食用油:乙腈, w:V) 3 个比例提取液提取 PAHs 的效率(图 6)。结果表明当提取比例为 1:30 用量时,对苯环数量较少的 ACPY、ACP、FLU 和 PHEN 4 种 PAHs 提取效果最好,但是对苯环数量多的 PAHs 提取效果欠佳,这是因苯环数量多的 PAHs 在乙腈中的溶解度相对较低,需要增加乙腈的体积提高提取效率。当提取比例增加到



注:A为乙腈;B为正己烷。

图5 不同提取溶剂提取PAHs的效果

Fig.5 Effects of different extraction solvents on extracting PAHs

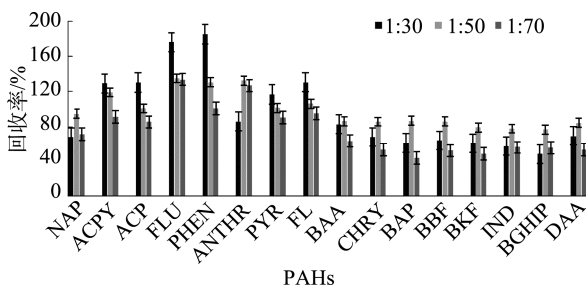


图6 不同萃取溶剂体积对PAHs回收率的影响

Fig.6 Effects of different extraction solvent dosages on the recovery rate of PAHs

1:70时,虽然苯环数多的 PAHs 提取效率得到提升,但同时也增加了提取液中甘油三酯的含量,反而降低了最终检测回收率。当乙腈用量为 1:50 时,即提高了苯环数多的 PAHs 提取效率,又降低了提取液中的甘油三酯的含量,此时 16 种 PAHs 的回收率为 76.86%~137.12%,满足定量要求。

2.3.3 固相萃取柱的选择与优化

选择合适的固相萃取柱,可以有效地保留目标分析物、去除干扰物质以及提高回收率。因此考察了 C_{18} 固相萃取柱、EMR-Lipid 柱以及 PAH 柱 3 种固相萃取柱,用于进一步净化提取液中的 PAHs,减少甘油三酯等杂质的干扰。 C_{18} 固相萃取柱可吸附 PAHs,杂质则穿透固相萃取柱去除。EMR-Lipid 是一种专门吸附磷脂和甘油三酯的固相萃取柱,而 PAHs 不被吸附直接流出固相萃取柱。PAH 固相萃取柱是一种专门用于净化 PAHs 的专用性色谱柱,其吸附 PAHs 的专一性高。本研究比较了 3 种固相萃取柱的净化洗脱液中 16 种 PAHs 的信号响应强度,结果表明添加相同浓度的 PAHs,经 PAH 柱净化后 16 种 PAHs 检测的信号强度最高,其次是 EMR-Lipid 柱。而采用 C_{18} 柱时 16 种 PAHs 均未被检测到。以上结果证实 PAH 固相萃取柱的净化效果最好(图 7)。

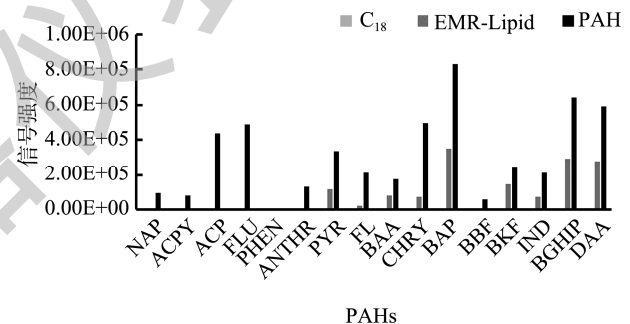


图7 不同固相萃取柱对检测PAHs时信号强度的影响

Fig.7 Effects of different solid-phase extraction columns on signal intensity for detecting PAHs

2.3.4 洗脱溶液的选择与优化

PAH 固相萃取小柱洗脱溶液直接影响到 PAHs 的回收效率,洗脱溶液应与目标分析物的极性相匹配。由于 PAHs 间极性差异较大,需要选取合适的溶液组成和比例优化净化效率。因此,本研究比较了二氯甲烷、乙酸乙酯、二氯甲烷:乙酸乙酯(V:V=1:1) 3 种洗脱溶液净化 PAHs(图 8),结果证实二氯甲烷的回收率和重现性均劣于二氯甲烷:乙酸乙酯和乙酸乙酯。乙酸乙酯与二氯甲烷:乙酸乙酯(1:1)的回收率各有优劣,其中乙酸乙酯洗脱 ACP、ANTHR、PYR、FL、BAA、CHRY、BAP、IND、BGHIP 的回收率高于二氯甲烷:乙酸乙酯,而二氯甲烷:乙酸乙酯洗脱 NAP、ACPY、FLU、PHEN、BBF、BKF、DAA 6 种 PAHs 的回收率高于乙酸乙酯,但是二氯甲烷:乙酸乙酯的净化稳定洗性均优于乙酸乙酯,16 种 PAHs 的回收率在 77.69%~116.34%之间,由此选择二氯甲烷:乙酸乙酯(V:V=1:1)作为 PAHs 固相萃取柱净化 PAHs 的洗脱溶液。

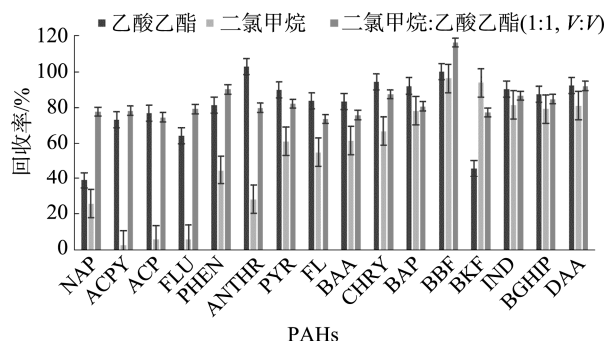


图8 洗脱溶液对PAHs回收率的影响

Fig.8 Effects of elution solvent on the recovery rate of PAHs

2.3.5 洗脱溶液用量的优化

合适的洗脱溶液用量可以提高 PAHs 的回收率, 减少因 PAHs 未得到充分洗脱导致的损失。本研究考察了 10.0、12.5、15.0、17.5 和 20.0 mL 5 个洗脱液体积对回收率的影响, 结果如图 9 所示。结果证实随着洗脱液的体积增加, PAHs 的回收率不断增高, 说明需要足够量的洗脱液才能将 PAHs 从固定相上完全洗脱下来。当洗脱液到 15.0~20.0 mL 时, 回收率增加不明显。为了节省试剂和提高效率, 本研究最终选择 15.0 mL 的洗脱液。

2.4 方法学验证

2.4.1 线性关系、相关检出限及定量限

在选定的 PAHs 色谱柱, 流动相、质谱离子源和质谱定量离子对的条件下, 对 2.3.1 中配制的标准溶液进行评估, 以多环芳烃定量离子色谱信号信噪比(S/N) ≥ 3 作为检出限(limit of detection, LOD), 以 $S/N \geq 10$ 作为定量限(limit of quantitation, LOQ), 结果数据如表 4 所示。16 种 PAHs 在 0.1~500.0 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内线性关系均良好, 相关系数

均在 0.999 以上。使用向空白样品中逐减添加 16 种 PAHs 的评估的方法, 确定本方法的 LOD 在 0.04~1.72 $\mu\text{g/kg}$, 均优于 GB 5009.265—2021《食品安全国家标准 食品中多环芳烃的测定》(0.3~3.3 $\mu\text{g/kg}$), LOQ 在 0.11~17.01 $\mu\text{g/kg}$, 10 种 PAHs 定量限优于 GB 5009.265—2021 (1~10 $\mu\text{g/kg}$)。

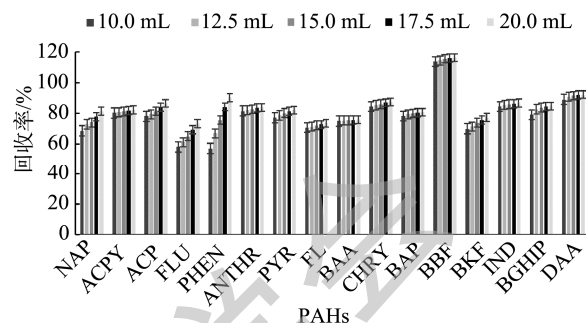


图9 洗脱液用量对PAHs回收率的影响

Fig.9 Effects of eluent dosage on the recovery rate of PAHs

2.4.2 基质效应

由于在质谱定量分析时, 与待测化合物共流出的基质干扰质谱信号, 导致结果出现偏差。为评估本方法使用 PAH 柱净化 16 种 PAHs 的效果, 分别向空白样品提取液和纯乙腈中添加终质量浓度为 250、500、1000 $\mu\text{g/L}$ 的 16 种 PAHs, 比较 PAHs 在两种溶液中的信号响应强度如图 10 所示, 结果显示净化后 NAP 在 3 个添加质量浓度下有 20%~40%左右的信号抑制, PHEN 在 250 $\mu\text{g/L}$ 信号增强 25%, 其他 14 种 PAHs 的基质效应非常弱, 以上结果证实通过优化固相萃取柱类型, 洗脱溶液组成和洗脱溶液体积等参数后, 食用油的 PAHs 均得到高效率的净化, 进一步提升了本研究的定量准确性。

表 4 线性范围、线性方程、相关系数 LODs 及 LOQs

Table 4 Linear range, linear equation r^2 , LODs and LOQs

| 名称 | 线性范围/ $(\mu\text{g/L})$ | 线性方程 | r^2 | LODs/ $(\mu\text{g/kg})$ | LOQs/ $(\mu\text{g/kg})$ |
|-------|-------------------------|--------------------|--------|--------------------------|--------------------------|
| NAP | 0.1~500.0 | $Y=87.797X+307.37$ | 0.9936 | 1.72 | 17.01 |
| ACPY | 0.1~500.0 | $Y=219.06X+381.51$ | 0.9992 | 0.64 | 9.67 |
| ACP | 0.1~500.0 | $Y=986.87X+1717.5$ | 0.9995 | 0.38 | 2.94 |
| FLU | 0.1~500.0 | $Y=968.35X+4033.6$ | 0.9992 | 0.36 | 3.46 |
| PHEN | 0.1~500.0 | $Y=23.181X+146.54$ | 0.9929 | 0.23 | 0.76 |
| ANTHR | 0.1~500.0 | $Y=278.86X+600.37$ | 0.9989 | 0.91 | 4.36 |
| PYR | 0.1~500.0 | $Y=863.65X-228.87$ | 0.9999 | 0.56 | 1.26 |
| FL | 0.1~500.0 | $Y=370.82X+1579.1$ | 0.9986 | 0.23 | 0.78 |
| BAA | 0.1~500.0 | $Y=433.35X-739.28$ | 0.9999 | 0.15 | 0.50 |
| CHRY | 0.1~500.0 | $Y=718.06X+1756.4$ | 0.9992 | 0.08 | 0.28 |
| BAP | 0.1~500.0 | $Y=2893.5X-5933.9$ | 0.9997 | 0.04 | 0.11 |
| BBF | 0.1~500.0 | $Y=90.946X-19.051$ | 0.9998 | 0.73 | 2.40 |
| BKF | 0.1~500.0 | $Y=739.47X+313.28$ | 0.9999 | 0.10 | 0.31 |
| IND | 0.1~500.0 | $Y=964.42X-1248.9$ | 0.9997 | 0.10 | 0.34 |
| BGHIP | 0.1~500.0 | $Y=3358.5X-2654.6$ | 0.9996 | 0.04 | 0.12 |
| DAA | 0.1~500.0 | $Y=2638.5X-478.84$ | 0.9999 | 0.04 | 0.14 |

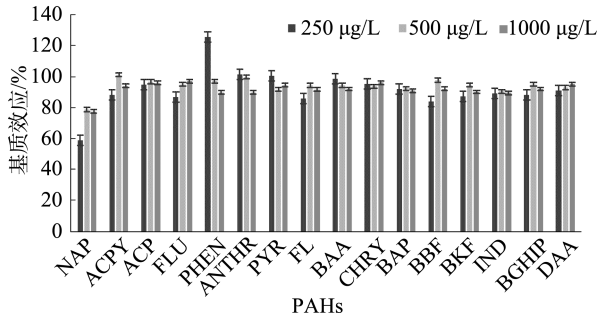


图10 PAHs在基质中的基质效应
Fig.10 Matrix effect of PAHs in the matrix

2.4.3 准确度与精密度

为评估方法的稳定性和定量准确性,分别向空白食用油中添加 5、10、25 µg/kg 浓度的 16 种 PAHs,使用优化

后的提取和净化方法测定添加样本中的 PAHs 含量。每个添加水平上做 3 个平行实验,连续重复 3 d。通过比较定量结果和实际添加量的比值,得到方法的定量准确性。计算重复测定值间的变异系数,评估定量结果的精密度(表 5)。结果显示 16 种 PAHs 准确度均在 75.71%~117.60%之间,日内 RSD 在 0.09%~8.00%之间,日间 RSD 为 0.10%~8.18%,准确度和 RSD 均在可接受范围之内,说明方法具有良好的准确性和重复性。

2.4.4 实际样品检测

根据已有报道,经烹饪过后的食用油含有大量 PAHs^[32]。本研究收集了 6 个家庭抽油烟机回收的油脂(命名为 S1~S6),使用建立好的分析方法测定其含 PAHs 的种类和含量,结果如表 6 所示。在 6 种油烟机分离过滤出的油脂中,16 种受管制的 PAHs 均被定量到,含量达到了

表 5 方法的定量准确度与精密度($n=3$)
Table 5 Recovery rate and precision of spiked methods($n=3$)

| PAHs | 5 µg/kg | | | 10 µg/kg | | | 25 µg/kg | | |
|-------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 准确度/% | 日内 RSD/% | 日间 RSD/% | 准确度/% | 日内 RSD/% | 日间 RSD/% | 准确度/% | 日内 RSD/% | 日间 RSD/% |
| NAP | 117.60 | 7.42 | 6.31 | 108.04 | 0.99 | 0.92 | 107.82 | 1.23 | 1.14 |
| ACPY | 106.49 | 3.95 | 3.71 | 106.33 | 0.65 | 0.61 | 107.75 | 0.61 | 0.57 |
| ACP | 79.81 | 1.71 | 2.14 | 75.71 | 3.52 | 4.65 | 76.53 | 1.01 | 1.32 |
| FLU | 80.50 | 2.85 | 3.55 | 78.12 | 5.14 | 6.58 | 76.90 | 1.45 | 1.89 |
| PHEN | 107.48 | 4.90 | 4.56 | 110.05 | 1.94 | 1.76 | 109.82 | 1.27 | 1.15 |
| ANTHR | 92.61 | 6.02 | 6.50 | 90.63 | 0.59 | 0.66 | 87.48 | 1.96 | 2.24 |
| PYR | 85.64 | 4.32 | 5.05 | 81.83 | 2.10 | 2.57 | 86.05 | 2.09 | 2.43 |
| FL | 85.76 | 7.02 | 8.18 | 96.67 | 4.42 | 4.57 | 98.09 | 1.50 | 1.53 |
| BAA | 91.52 | 1.16 | 1.27 | 90.25 | 2.40 | 2.66 | 92.67 | 1.09 | 1.18 |
| CHRY | 92.25 | 4.59 | 4.98 | 89.08 | 2.55 | 2.87 | 90.46 | 1.16 | 1.28 |
| BAP | 116.77 | 8.00 | 6.85 | 113.50 | 5.73 | 5.05 | 110.55 | 0.37 | 0.33 |
| BBF | 98.63 | 5.63 | 5.71 | 96.22 | 0.09 | 0.10 | 96.81 | 1.12 | 1.16 |
| BKF | 107.41 | 3.86 | 3.59 | 100.51 | 2.59 | 2.58 | 100.81 | 0.57 | 0.56 |
| IND | 90.53 | 5.08 | 5.61 | 94.55 | 4.58 | 4.84 | 92.71 | 0.65 | 0.70 |
| BGHIP | 90.64 | 1.15 | 1.26 | 91.34 | 1.07 | 1.17 | 92.82 | 1.23 | 1.33 |
| DAA | 96.68 | 0.59 | 0.61 | 95.02 | 0.24 | 0.26 | 94.02 | 2.81 | 2.99 |

表 6 实际样品的检测结果(µg/kg, $n=3$)
Table 6 Testing results of actual samples (µg/kg, $n=3$)

| PAHs | S1 | S2 | S3 | S4 | S6 | S6 |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------|-------------|
| NAP | 993.08±4.12 | 1246.92±26.01 | 1748.93±98.34 | 1724.19±17.53 | 94.49±4.15 | 114.62±1.24 |
| ACPY | 76.23±1.80 | 125.22±6.39 | 229.78±2.99 | 73.04±3.59 | 3.43±0.42 | 5.42±0.42 |
| ACP | 161.45±4.49 | 96.83±2.46 | 213.00±6.48 | 80.05±3.32 | 3.76±0.55 | 6.09±1.36 |
| FLU | 263.58±6.80 | 171.53±1.91 | 365.36±16.72 | 121.75±9.45 | 11.49±1.22 | 8.25±0.89 |
| PHEN | 2439.21±33.97 | 1341.44±6.27 | 1338.23±11.36 | 283.30±11.96 | 153.20±2.47 | 100.03±2.93 |
| ANTHR | 178.05±8.85 | 120.77±6.69 | 265.23±5.12 | 12.63±1.24 | 5.55±1.23 | 7.73±1.27 |
| PYR | 314.01±13.49 | 236.23±11.20 | 372.63±0.45 | 110.05±6.53 | 40.22±3.70 | 26.87±2.46 |
| FL | 461.42±7.39 | 362.58±8.21 | 509.98±1.40 | 199.83±5.39 | 39.58±1.32 | 28.94±2.13 |
| BAA | 124.86±9.87 | 54.09±2.24 | 182.86±5.16 | 7.65±1.24 | 20.98±2.45 | 10.61±3.68 |
| CHRY | 220.25±5.73 | 111.22±7.77 | 277.19±6.53 | 25.91±0.83 | 31.34±1.24 | 22.37±2.86 |
| BAP | 97.85±9.40 | 53.79±2.47 | 109.25±7.83 | 4.26±0.90 | 24.76±1.94 | 11.96±1.44 |
| BBF | 192.5±6.58 | 105.04±4.08 | 280.93±9.85 | 47.06±5.72 | 47.13±1.48 | 7.74±1.27 |
| BKF | 120.66±3.09 | 71.57±6.12 | 95.27±3.35 | 19.93±3.27 | 9.30±2.34 | 21.00±2.45 |
| IND | 59.80±5.40 | 35.31±6.19 | 54.94±7.75 | 1.09±0.23 | 15.65±2.05 | 22.25±3.69 |
| BGHIP | 51.45±9.52 | 27.39±6.13 | 44.32±5.24 | 4.76±0.34 | 16.80±2.09 | 20.66±1.26 |
| DAA | 59.59±1.97 | 20.8±7.35 | 64.85±4.25 | 0.59±0.09 | 13.97±2.45 | 14.54±2.86 |

0.59~2439.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 其中 PHEN 含量最高。结果说明在高温烹饪过程中, 食用油会产生剧烈的化学变化, 这些变化包括油脂的热分解和食物的热裂解。因高温产生的油烟中, 存在大量的 PAHs 等多种有害成分^[33], 危害人们生命健康。

菜籽油的加工方法流程为: 菜籽预处理(清理、压胚、蒸炒)、物理压榨、化学浸出, 将压榨毛油和浸出毛油按照一定比例混合, 得到毛菜油、经过脱酸、脱胶等化学精炼得到中和油、中和油脱色后得到脱色油、最后经过脱臭得到成品油^[34-35], 为了研究菜籽油在生产加工过程中是否有 PAHs 的产生并明确产生的阶段, 本研究分别采集了压榨、浸出、混合、中和、脱色、脱臭 6 个加工节点的菜籽油进行检测, 结果在以上油脂结果中均未检出 16 种 PAHs, 说明道道全所提供的这一批菜籽油中不含 PAHs 或含量低于本方法的 LOD。

3 结论

本研究建立了使用乙腈高效提取油脂中的 PAHs, 并通过 PAH 纯化柱进行纯化和富集后, 采用高效液相色谱-串联质谱进行检测的方法, 该方法中 16 种 PAHs 在 0.1~500.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的质量浓度范围内呈现良好的线性关系, LOD 在 0.04~1.72 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 均优于 GB 5009.265—2021 (0.3~3.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$); 定量限在 0.11~17.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 10 种 PAHs 定量限优于 GB 5009.265—2021 (1~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 准确度为 75.71%~117.60%, 日内 RSD 为 0.09%~8.00%, 日间 RSD 为 0.10%~8.18%。以上结果证实, 此方法前处理简单高效, 检测过程准确省时, 方法学结果良好。此方法的建立, 拓宽了油脂中 PAHs 检测方法的选择性, 为食用油安全性评价和本底调查研究提供新思路。

参考文献

- [1] CAI C, CHANG G, ZHANG N, *et al.* Changes in PAH and 3-MCPDE contents at the various stages of *Camellia oleifera* seed oil refining [J]. *Food Qual Saf*, 2022, 6(4): 555–561.
- [2] YUNG YL, LAKSHMANAN S, KUMARESAN S, *et al.* Mitigation of 3-monochloropropane 1,2 diol ester and glycidyl ester in refined oil—A review [J]. *Food Chem*, 2023, 429: 136913.
- [3] KEMENY Z, BHAGGAN K, BRÜSE F, *et al.* MCPDE and GE: An update on mitigation measures [M]. *Encycl Food Chem*, 2019, 5: 78–87.
- [4] FANG H, CAO M, ZHANG X, *et al.* The assessment of trans fatty acid composition in edible oil of different brands and regions in China in 2021 [J]. *J Food Compos Anal*, 2023, 25(1): 211–215.
- [5] MALLAH MA, CHANGXING L, MALLAH MA, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon and its effects on human health: An overview [J]. *Chemosphere*, 2022, 296: 133948.
- [6] LEE JG, SUH JH, YOON HJ. Determination and risk characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons of edible oils by the margin of exposure (MOE) approach [J]. *Appl Biol Chem*, 2019, 27(6): 1843–1856.
- [7] SINGH L, AGARWAL T, SIMAL GJ. Summarizing minimization of polycyclic aromatic hydrocarbons in thermally processed foods by different strategies [J]. *Food Control*, 2023, 146: 109514.
- [8] AGUS BAP, RAJENTRAN K, SELAMAT J, *et al.* Determination of 16 EPA PAHs in food using gas and liquid chromatography [J]. *J Food Compos Anal*, 2023, 116: 105038.
- [9] 乌日娜. 多环芳烃在食用植物油加工工艺中的污染特征研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2016.
WU RN. Research on the pollution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the processing technology of edible vegetable oil [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2016.
- [10] 颜婷, 葛天嗣, 黄才欢, 等. 多环芳烃的形成、危害及其减控技术研究进展[J]. *食品科学*, 2024, 45(14): 257–266.
YAN T, GE TS, HUANG CH, *et al.* Research progress on the formation, harm and reduction and control technology of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Food Sci*, 2024, 45(14): 257–266.
- [11] 许乃霞, 陆皓茜, 刘腾飞, 等. 食品中多环芳烃的来源、污染状况与检测分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(2): 44–55.
XU NX, LU HQ, LIU TF, *et al.* Sources, pollution status and detection analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(2): 44–55.
- [12] XIE D, ZHOU H, JIANG X. Effect of chemical refining on the levels of bioactive components and hazardous substances in soybean oil [J]. *J Food Meas Charact*, 2019, 13(2): 1423–1430.
- [13] 石龙凯, 刘玉兰, 崔瑞福, 等. 油籽炒籽条件对油脂中多环芳烃含量影响的研究[J]. *中国粮油学报*, 2016, 31(3): 79–83.
SHI LK, LIU YL, CUI RF, *et al.* Study on the impact of roasting conditions of oil seeds on the content of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2016, 31(3): 79–83.
- [14] 石龙凯, 刘玉兰, 张东东. 水蒸气蒸馏脱臭对食用油中多环芳烃脱除效果的研究[J]. *中国粮油学报*, 2016, 31(4): 57–60.
SHI LK, LIU YL, ZHANG DD. Study on the removal effect of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil by steam distillation and deodorization [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2016, 31(4): 57–60.
- [15] SÁNCHEZ ACM, OLMOGARCÍA L, FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ JF, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils: An overview on sample preparation, determination strategies, and relative abundance of prevalent compounds [J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2020, 19(6): 3528.
- [16] PATNANA DP, CHANDRA BP, CHAUDHARY P, *et al.* Optimized LC-MS/MS method for simultaneous determination of endocrine disruptors and PAHs bound to PM2.5: Sources and health risk in Indo-Gangetic Plain [J]. *Atmos Environ*, 2022, 290: 119363.
- [17] 白瑞. GC-MS 法测定多种食用油中的多环芳烃[J]. *食品工业*, 2024, 45(3): 276.
BAI R. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in various edible oils by GC-MS method [J]. *Food Ind*, 2024, 45(3): 276.
- [18] 李莎, 曾习文, 申睿, 等. QuEChERS-气相色谱—三重四极杆质谱法测定辣条中 16 种多环芳烃[J]. *食品与机械*, 2022, 38(7): 68–74.
LI S, ZENG XW, SHEN R, *et al.* Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in spicy strips by QuEChERS-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Food Mach*, 2022, 38(7): 68–74.
- [19] BAROUDI F, ALALAM J, CHIMJARN S, *et al.* Conifers as

- environmental biomarkers: A multi-residue method for the concomitant quantification of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls by LC-MS/MS and GC-MS/MS [J]. *Microchem J*, 2020, 154(3): 104593.
- [20] CHEN Y, YANG Y, NIE S, *et al.* The analysis of trans fatty acid profiles in deep frying palm oil and chicken fillets with an improved gas chromatography method [J]. *Food Control*, 2014, 44: 191–197.
- [21] ZHU Z, XU Y, HUANG T, *et al.* The contamination, formation, determination and control of polycyclic aromatic hydrocarbons in meat products [J]. *Food Control*, 2022, 141: 109194.
- [22] 石龙凯, 刘玉兰. 液相色谱-串联质谱法检测食用油脂中多环芳烃[J]. *中国粮油学报*, 2015, 30(12): 114–119.
- SHI LK, LIU YL. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2015, 30(12): 114–119.
- [23] DEOSILVA R, DEMENEZES MGG, DECASTRO RC, *et al.* Efficiency of ESI and APCI ionization sources in LC-MS/MS systems for analysis of 22 pesticide residues in food matrix [J]. *Food Chem*, 2019, 297: 124934.
- [24] 刘春梅. 菜籽油生产条件对其质量安全与综合品质的影响[D]. 郑州: 河南工业大学, 2019.
- LIU CM. The impact of rapeseed oil production conditions on its quality safety and comprehensive quality [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2019.
- [25] BARRANCO A, ALONSOSALCES RM, BERRUETA LA, *et al.* Comparison of two sample clean-up methodologies for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils [J]. *J Sep Sci*, 2003, 26(17): 1554–1562.
- [26] 张东东. 炒香型油脂生产中多环芳烃的控制[D]. 郑州: 河南工业大学, 2016.
- ZHANG DD. Control of polycyclic aromatic hydrocarbons in the production of aroma-fried oils [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2016.
- [27] CASSIMIROBELO RF, NUNES CM, VIEIRADOS SE, *et al.* Single laboratory validation of a SPE method for the determination of PAHs in edible oils by GC-MS [J]. *Anal Methods*, 2012, 4(12): 4068–4076.
- [28] CELIK-SAGLAM I, BALCIK C, CETIN B. Concentrations, sources, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in black, green and fruit flavored tea in Turkey [J]. *J Food Compos Anal*, 2022, 109: 104504.
- [29] SUN Y, WU S. Analysis of PAHs in oily systems using modified QuEChERS with EMR-Lipid clean-up followed by GC-QqQ-MS [J]. *Food Control*, 2020, 109: 106950.
- [30] 钟诚, 戚欣, 李松鹤, 等. 基于 GC-MS 检测油料中多环芳烃基质固相提取方法优化[J]. *中国油料作物学报*, 2023, 10: 1–10.
- ZHONG C, QI X, LI SH, *et al.* Optimization of matrix solid-phase extraction method for the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil materials based on GC-MS [J]. *Chin J Oil Crop Sci*, 2023, 10: 1–10.
- [31] BISHNOI NR, MEHTA U, SAIN U, *et al.* Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea and coffee samples of Mumbai City (India) by high performance liquid chromatography [J]. *Environ Monit Ass*, 2005, 107(1-3): 399–406.
- [32] XU X, LIU X, ZHANG J, *et al.* Formation, migration, derivation, and generation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons during frying [J]. *Food Chem*, 2023, 425: 136485.
- [33] LIU X, SHEN M, XU X, *et al.* Study on migration behavior and mechanism of strong carcinogenic PAHs in oil to fume during frying using stable isotope method [J]. *Process Saf Environ*, 2024, 187: 1508–1516.
- [34] YOUSEFI M, SHEMSHADI G, KHORSHIDIAN N, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content of edible vegetable oils in Iran: A risk assessment study [J]. *Food Chem Toxicol*, 2018, 118: 480–489.
- [35] 刘玉兰, 汪学德, 马传国, 等. 油脂制取与加工工艺学(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- LIU YL, WANG XD, MA CG, *et al.* Oil extraction and processing technology (second edition) [M]. Beijing: Science Press, 2009.

(责任编辑: 蔡世佳 于梦娇)

作者简介



王玉娇, 硕士研究生, 主要研究方向为食品质量安全与控制。
E-mail: wyj18016890259@163.com



孟庆石, 博士, 副研究员, 主要研究方向为蛋白质及质谱技术平台建设和方法技术体系研究。
E-mail: mengqingshi@caas.cn



唐忠海, 教授, 主要研究方向为天然产物活性物质营养与功能研究及产品开发。
E-mail: tangzh@hunau.edu.cn