

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240218001

# 三嗪基磁性纳米粒子富集和测定 粮油中苯并(a)芘

赵胜男\*

(河南省食品和盐业检验技术研究院, 郑州 450004)

**摘要: 目的** 建立超高效液相色谱荧光检测法测定谷物和油脂中苯并(a)芘含量的方法。**方法** 采用三嗪基共价层状网络修饰的磁性纳米粒子功能材料作为固相萃取吸附剂, 样品经正己烷提取, 提取液经吸附剂净化, Waters BEH C<sub>18</sub>柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)进行色谱分离, 采用超高效液相色谱法测定, 外标法定量, 建立了超高效液相色谱荧光检测谷物和油脂中苯并(a)芘的方法。考察了样品溶液的 pH、吸附剂用量、吸附时间、重复使用次数、洗脱剂种类和用量等影响富集萃取效率的因素。**结果** 在 0.5~20.0 ng/mL 范围内, 苯并(a)芘线性关系较好, 线性相关系数( $R^2$ )为 0.9998, 该方法的检出限和定量限分别为 0.15 μg/kg 和 0.5 μg/kg, 回收率为 79%~90%, 相对标准偏差小于 3.53%。**结论** 制备的吸附剂对苯并(a)芘具有良好的吸附能力, 可循环使用, 该方法灵敏、简单、节省成本, 并成功应用于粮油中痕量苯并(a)芘检测。

**关键词:** 三嗪基磁性纳米粒子; 苯并(a)芘; 超高效液相色谱法; 磁性固相萃取; 谷物; 油脂

## Enrichment and determination benzo[a]pyrene in cereals and oils using triazine-based magnetic nanoparticles

ZHAO Sheng-Nan\*

(Henan Institute of Food and Salt Industry Inspection Technology, Zhengzhou 450004, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of benzo[a]pyrene residues in cereals and oils by ultra performance liquid chromatography fluorescence detection. **Methods** A rapid and effective magnetic solid-phase extraction ultra performance liquid chromatography fluorescence detection method, using triazine-based covalent layered network modified magnetic nanoparticles as magnetic solid-phase extraction sorbent, was established to enrich and determine benzo[a]pyrene in cereals and oils. The samples were extracted by *n*-hexane, and purified by the sorbent. The chromatographic separation was performed on Waters BEH C<sub>18</sub> (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) chromatographic column, determined by ultra performance liquid chromatography, and quantified by external standard method. Parameters influencing the extraction efficiency, such as pH of the sample solution, amount of sorbent, adsorption time, number of reuses, the eluent type and volume, were examined. **Results** In the range of 0.5–20.0 ng/mL, had good linear relationships, and the linear correlation coefficient ( $R^2$ ) was 0.9998. The limit of

基金项目: 国家市场监督管理总局重点实验室科研项目(ZDSYS202312)

Fund: Supported by the Scientific Research Project of National Key Laboratory of Market Supervision (ZDSYS202312)

\*通信作者: 赵胜男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为粮油食品质量检验。E-mail: 996281406@qq.com

\*Corresponding author: ZHAO Sheng-Nan, Master, Engineer, Henan Quality Supervision and Inspection Center of Grain, Oil and Feed Production, Zhengzhou 450004, China. E-mail: 996281406@qq.com

detection and limit of quantitation was 0.15  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and 0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , respectively. The recoveries of the method were desirable at 79%–90% and the relative standard deviation was less than 3.53%. **Conclusion** The prepared adsorbent has good adsorption capacity for benzo[a]pyrene and can be recycled. The proposed method is sensitive, simple, and cost-saving, successfully applied to the detection of trace benzo[a]pyrene in cereal and oil.

**KEY WORDS:** triazine-based magnetic nanoparticles; benzo[a]pyrene; ultra performance liquid chromatography; magnetic solid-phase extraction; cereals; oils

## 0 引言

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)通常指分子中含有两个或两个以上苯环的碳氢化合物,是具有“三致”效应(致癌、致畸、致突变)的持久性有机污染物<sup>[1]</sup>,16种PAHs已被列为环境和食品优先控制污染物<sup>[2]</sup>,其中苯并(a)芘(benzo[a]pyrene, BaP)的毒性较强<sup>[3-4]</sup>,并在食品生产环节和自然环境中普遍存在,极大威胁人类身体健康,受到科研工作者广泛关注<sup>[5-6]</sup>。

食品中的BaP主要来源于烟熏过程、饲料的污染、加工环节的污染、食品贮存运输过程以及大气环境与工业废水废气,谷物和油脂也受环境和高温加工过程影响而可能含有BaP。目前,我国检测粮油中的BaP主要采用高效液相色谱法<sup>[7-9]</sup>、液相色谱-串联质谱法<sup>[10]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[11-14]</sup>等,但是由于谷物和油脂中含有包括蛋白质、脂肪等复杂基质,这些基质将对痕量BaP的定性、定量分析产生干扰。研究者已经开发了快速便捷、成本低廉、环保的样品前处理技术<sup>[15]</sup>,比如超声波辅助下的固相萃取技术<sup>[16]</sup>。此外,磁性固相萃取(magnetic solid-phase extraction, MSPE)因其快速的分离过程和较高的吸附效率而受到人们的广泛关注。在此过程中,磁性吸附剂可以直接分散到样品溶液中吸附目标物,随后轻易地在外磁场作用下从样品溶液中分离<sup>[17]</sup>,这将使得提取过程更快更简单。近年来,研究者已经合成了各种新型磁性纳米颗粒作为磁性固相萃取吸附剂来提取多环芳烃<sup>[18-22]</sup>。本研究制备了一种三嗪基共价层状网络修饰的四氧化三铁磁性纳米粒子功能材料(triazine-based covalent layered network modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles, MNPs  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @TCLN),并将其作为磁性固相萃取吸附剂拟建立一种磁性固相萃取超高效液相色谱荧光检测谷物和油脂中BaP的方法,为粮油中痕量BaP的监测提供技术手段。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

大米、大豆油、花生油、小麦来自市场委托检测样品。

正己烷、丙酮(色谱纯,德国Supelco公司);二氯甲烷(色谱纯,美国VBS公司);乙腈、甲醇(色谱纯,德国Merck公司);三氯化铁、无水乙酸钠、氨水(分析纯,天津市恒兴

化学试剂制造有限公司);乙二醇、乙醇(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司);聚乙二醇(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);甲苯(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);无水4,4'-联吡啶、三聚氯氰、3-氨基三乙氧基硅烷(分析纯,英国阿拉丁试剂公司);BaP标准溶液(农业部环境保护科研监测站)。

### 1.2 仪器与设备

Acquity uplc H-Class PLUS超高效液相色谱仪配荧光检测器,ACQUITY UPLC® BEH  $\text{C}_{18}$ 柱(100 mm×2.1 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ )(美国Waters公司);SYU-30-900DT超声波清洗器(郑州生元仪器有限公司);TG-16台式高速离心机(四川蜀科仪器有限公司);IKA Dancer涡旋混合器(德国IKA公司);MFV-24水浴氮吹仪(广州得泰仪器科技有限公司);UPH-III-20L纯水机(西安优普仪器设备有限公司);ALPHAI 傅立叶红外光谱仪(德国布鲁克公司);Sigma300扫描电子显微镜(德国蔡司公司);Quintix224-1CN型电子天平(精度0.0001 g,北京赛多利斯天平有限公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 标准溶液配制

标准储备液:吸取5 mL质量浓度为20.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  BaP标准溶液至100 mL容量瓶中,用乙腈定容,得到1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液。

系列标准工作液:将BaP的储备液分别逐级稀释成0.5、1.0、5.0、10.0、20.0  $\text{ng}/\text{mL}$ 。

#### 1.3.2 四氧化三铁磁性纳米材料的合成

磁性纳米材料的合成参考文献方法<sup>[23]</sup>。首先,采用溶剂热还原法<sup>[24]</sup>合成了四氧化三铁,后根据文献合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{SiO}_2$ - $\text{NH}_2$ 纳米颗粒<sup>[25-26]</sup>。将1.0 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{SiO}_2$ - $\text{NH}_2$ 纳米颗粒和0.72 g三聚氯氰超声分散在50 mL无水甲苯中,然后在上述溶液中加入0.56 g 4,4'-联吡啶。为了减缓反应速率,首先在冰浴中进行聚合4 h,然后在机械搅拌下将温度缓慢提高到115 $^{\circ}\text{C}$ ,持续12 h。最后,为完全去除多余的反应物,将得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @TCLN微球用甲苯、丙酮、蒸馏水和乙醇洗涤几次,然后在70 $^{\circ}\text{C}$ 真空过夜干燥以供后续使用,合成产率约为78%。

#### 1.3.3 样品提取和净化过程

##### (1)大米粉

提取:将固体样品用实验磨粉碎成细度为100目的粉

末状,混匀,称取 1 g(精确到 0.0001 g)试样,加入 5 mL 正己烷,旋涡混合 0.5 min,40°C下超声提取 10 min,4000 r/min 离心 5 min,转移出上清液。再加入 5 mL 正己烷重复提取两次。合并上清液,将所有上清液混合在 50 mL 离心管中,将净化液在 40°C下氮气吹干,准确吸取 5.0 mL 10%丙酮溶液涡旋复溶 0.5 min,4°C冰箱低温冷藏保存。

净化:将 20 mg 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TCLN}$  加入到上述 5 mL 提取液中,用少量盐酸和氨水将溶液 pH 调节为 6 左右,超声富集 5 min,用磁铁收集  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TCLN}$ ,丢弃上清液。然后加入 5 mL 正己烷超声 10 min 从上述  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TCLN}$  中解吸 BaP。将上清液在 40°C下氮气吹干,1 mL 乙腈复溶,过 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜后供液相色谱测定。

#### (2)小麦粉

提取和净化方法同大米粉。

#### (3)大豆油、花生油

提取:称取 0.4 g(精确到 0.0001 g)试样,加入 5 mL 正己烷,旋涡混合 0.5 min,待净化后除了最后用 0.4 mL 乙腈涡旋复溶试样外,其余操作同 1.3.3 (1)中的净化方法。

#### 1.3.4 色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC® BEH  $\text{C}_{18}$  柱(100 mm×2.1 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ ); 流动相: 乙腈-水(88:12, V:V)等度洗脱; 流速: 0.3 mL/min; 激发波长 384 nm, 发射波长 406 nm; 柱温: 35°C; 进样量: 20  $\mu\text{L}$ 。在此条件下,进行了一系列的方法学考察。

#### 1.4 数据处理

使用美国沃特世公司 Waters Empower 3 色谱工作站软件和 Origin 7.5 软件进行相关数据处理和分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 红外表征和扫描电镜

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  的傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)光谱(图 1A)显示,在 1086  $\text{cm}^{-1}$  处, Si-O 键有较强的吸收峰。此外, 3423  $\text{cm}^{-1}$  处出现峰是由于乙醇洗涤产物造成羟基干扰。图 1B  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TCLN}$  特征峰分别出现在 1600、1381 和 1202  $\text{cm}^{-1}$  处。1600  $\text{cm}^{-1}$  处峰为 C=N, 1381  $\text{cm}^{-1}$  和 1202  $\text{cm}^{-1}$  处峰为 C-N。C-N 和 C=N 振动带的存在的为环内 C 和 N 原子上发生共振提供了证据。

为进一步探究制备的磁性吸附剂的结构性能,用扫描电镜对  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TCLN}$  进行表征,如图 2 所示,制备的磁性材料呈球形结构,纳米粒子直径大小约为 100 nm。

### 2.2 磁性固相萃取条件的优化

#### 2.2.1 pH

磁性固相萃取中溶液 pH 决定了目标化合物的存在形式,从而进一步影响目标物与吸附剂之间的相互作用。本研究通过盐酸和氨水将 50.0 ng/mL BaP 标准溶液 pH 调整

至 3、5、6、7、9,研究了 pH 对回收率的影响。从结果(图 3)可以看出,虽然在 pH 为 5~8 的范围内,结果均令人满意,但当 pH 为 6 时,回收率最高,这可能是因为弱酸性条件下, BaP 可与  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TCLN}$  形成氢键。

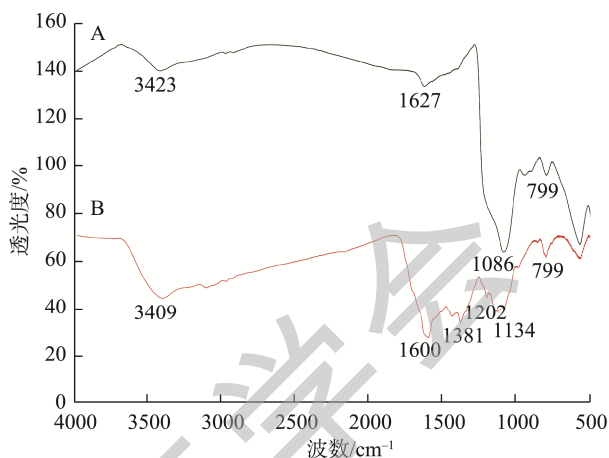


图 1 红外谱图  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  (A) 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TCLN}$  (B)  
Fig.1 FT-IR spectrum of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  (A) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TCLN}$  (B)

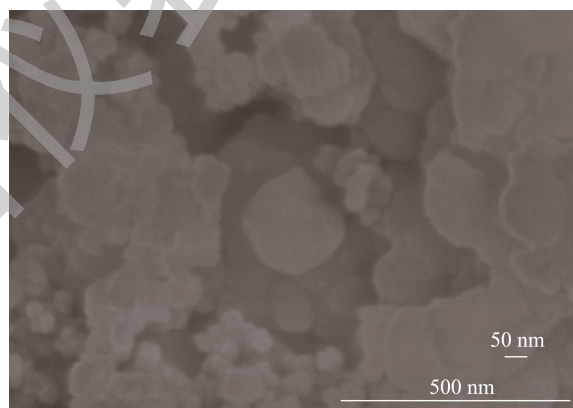


图 2  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TCLN}$  扫描电镜图  
Fig.2 Scanning electron microscope of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TCLN}$

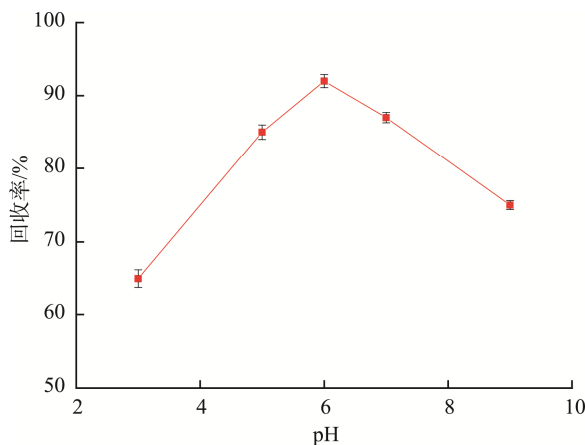


图 3 样品 pH 对 BaP 萃取回收率的影响(n=3)  
Fig.3 Effects of sample pH on extraction recovery of BaP (n=3)

### 2.2.2 吸附剂用量

本实验研究了吸附剂用量在 5~30 mg 时对回收率的影响。如图 4 所示, 当吸附剂的用量从 5 mg 增加到 20 mg 时, 回收率迅速增加, 然后从 20 mg 增加到 30 mg 时略有变化。因此, 吸附剂的最佳用量为 20 mg。

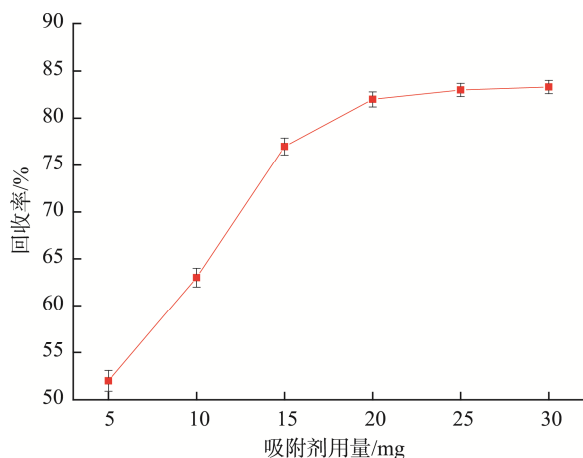


图 4 吸附剂用量对 BaP 萃取回收率的影响( $n=3$ )

Fig.4 Effects of adsorbent dosage on extraction recovery of BaP ( $n=3$ )

### 2.2.3 吸附时间

由于吸附剂比表面积较大, 生成的配合物被其吸附的速率很快, 但是吸附时间过短, 分析物未被完全吸附, 吸附时间过长又会增加时间成本。鉴于以上原因, 本研究分别考察了吸附时间为 1、3、5、7、10 min 时的回收率。如图 5 所示, 随着吸附时间的增加, 回收率逐渐增大, 5 min 后随时间增加, 回收率无明显变化, 所以本研究选择萃取时间为 5 min。

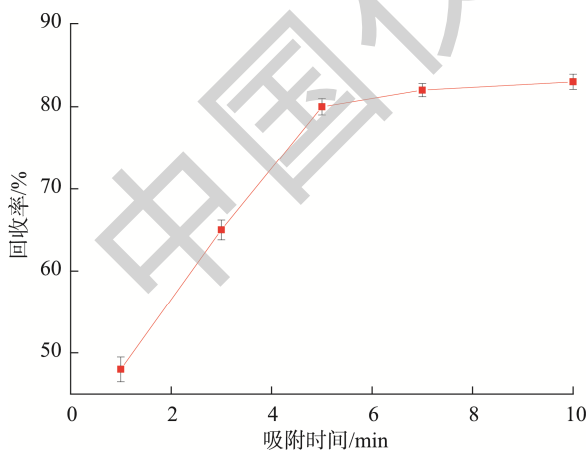


图 5 吸附时间对回收率的影响( $n=3$ )

Fig.5 Effects of adsorption time on extraction recovery of BaP ( $n=3$ )

### 2.2.4 洗脱剂种类和用量

为了解吸过程中获得更高的洗脱效率, 研究了二氯甲烷、乙腈、甲醇和正己烷作为洗脱溶剂。如图 6 所示, 当使用正己烷时, BaP 的回收率较高, 因此选择正己烷作为

洗脱液。进一步研究了正己烷体积在 1~10 mL 之间变化时对解吸的影响, 结果表明(图 7), 当正己烷体积从 1 mL 增加到 5 mL, BaP 的回收率明显增加, 之后无明显变化。因此, 5 mL 正己烷是合适的。

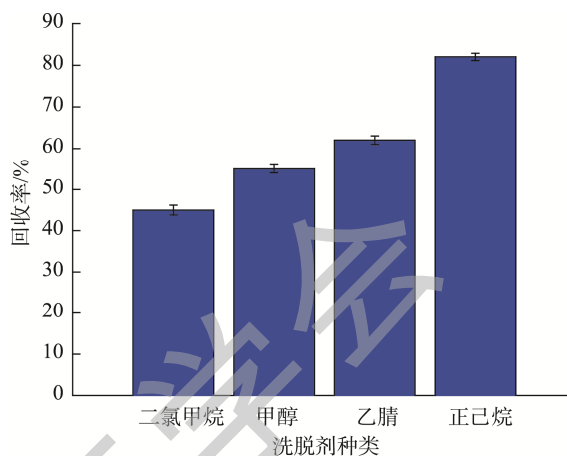


图 6 洗脱剂种类对回收率的影响( $n=3$ )

Fig.6 Effects of eluent types on recovery rate ( $n=3$ )

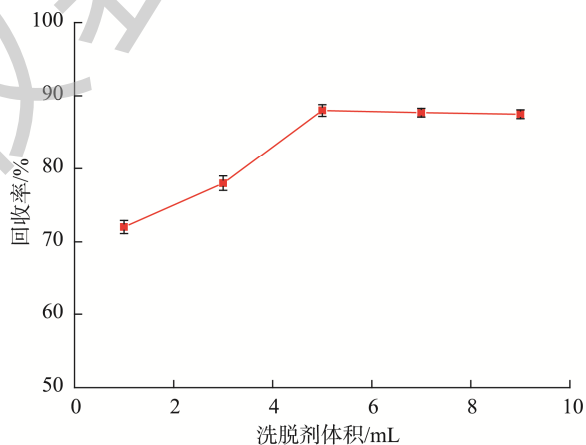


图 7 洗脱剂体积对回收率的影响( $n=3$ )

Fig.7 Effects of eluent volume on recovery rate ( $n=3$ )

### 2.2.5 吸附剂重复使用次数

吸附剂是否可重复使用是影响该材料性能的重要指标, 对实验成本具有重要意义。研究结果(图 8)表明, 可使用至少 5 次, 且吸附能力无明显损失, 回收率均令人满意。

## 2.3 分析方法学

将质量浓度为 0.5、1.0、5.0、10.0、20.0 ng/mL 系列标准工作液, 按照 1.3.4 色谱条件进样, 每个浓度重复进样 3 次以确保实验结果的准确性。同时在空白样品中添加不同含量水平的 BaP, 以信噪比( $S/N$ ) $\geq 3$  时对应的添加水平为检出限(limits of detection, LODs), 信噪比( $S/N$ ) $\geq 10$  时对应的添加水平为定量限(limits of quantification, LOQs), 结果表明: 以样品浓度  $X$  为横坐标, 峰面积  $Y$  为纵坐标, 标准

曲线方程为  $Y=AX+b$ ,  $A=-7.386297e+002$ ,  $b=1.794712e+003$ ,  $e$  为科学计数法, 相关系数( $R^2$ )为 0.9998, LODs 和 LOQs 分别为 0.15  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。为了评价该方法的精密度, 通过一天内检测 3 个质量浓度标准溶液 1.0、5.0、10.0  $\text{ng}/\text{mL}$  6 次, 连续 6 d 进样, 计算日内和日间相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs), 结果分别为 3.7%和 4.9%, 两者都在可接受的范围内, 表明此方法的重现性很好。

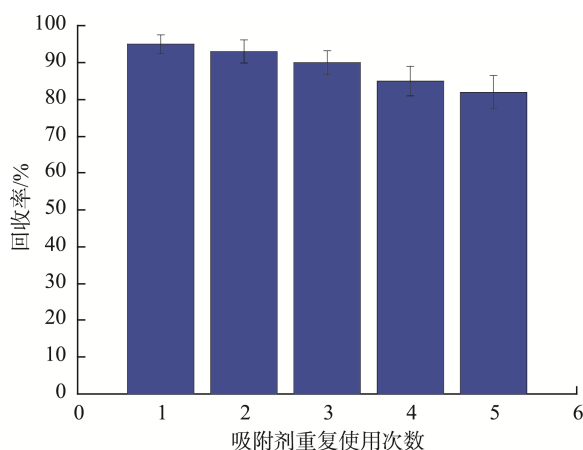


图 8 吸附剂重复使用次数对回收率的影响( $n=3$ )

Fig.8 Effects of adsorbent reuse times on recovery rate ( $n=3$ )

## 2.4 实际样品检测

采用磁性固相萃取与超高效液相色谱相结合的方法测定了 4 种实际样品中的 BaP, 其中大豆油加标前后色谱图如图 9 所示。较高的回收率(表 1)表明, 基于本研究建立的磁性固相萃取法对 BaP 具有较高的选择性, 可单独用于复杂样品中 BaP 的富集和纯化。表 1 结果显示, 选用的大米粉和小麦粉均未检出 BaP, 大豆油、花生油均含有少量 BaP, 但也低于 GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》对油脂及其制品的最大限值(10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )。

## 2.5 本方法与文献方法的对比

为了评估本方法的分析性能, 将所建方法和文献粮油类产品在样品前处理、检测技术、检出限、精密度和

相对回收率等方面进行综合比较, 结果列于表 2。结果表明该方法的检出限、精密度和准确度均可满足实际样品检测需求。

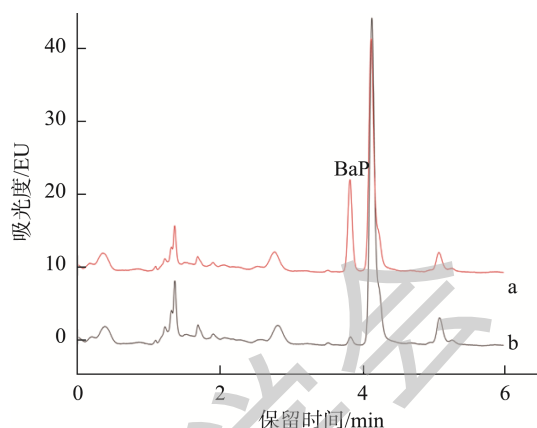


图 9 大豆油色谱图(a)样品加标图(b)样品图

Fig.9 Chromatogram of soybean oil (a) sample labeling diagram (b) sample diagram

表 1 实际样品中 BaP 含量及准确性和精密度研究( $n=3$ )  
Table 1 Study on BaP content, accuracy and precision in actual samples ( $n=3$ )

样品	BaP 含量/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	加标量/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率/%	RSDs/%
大米粉	N.D	0.5	80.3	2.76
		2.5	85.5	3.07
		5.0	86.0	1.85
小麦粉	N.D	0.5	79.4	3.53
		2.5	86.2	2.79
		5.0	90.0	2.33
大豆油	0.7	0.5	82.3	2.90
		5.0	81.7	2.83
		10.0	85.0	2.46
花生油	2.0	0.5	80.1	3.19
		5.0	83.6	2.62
		10.0	88.6	2.02

注: N.D 为未检出。

表 2 不同分析方法测定粮油样品中 BaP 的比较

Table 2 Comparison of different analytical methods for determination of BaP in grain and oil samples

样品	前处理方法	检测技术	检出限/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	RSDs/%	回收率/%	参考文献
植物油	固相萃取	液相色谱荧光检测法	0.15	1.5~3.5	85~94	[27]
植物油	冷冻离心净化	液相色谱荧光检测法	0.13	1.35~2.97	81.3~90.8	[28]
食用油	固相萃取	液相色谱荧光检测法	0.2	2.66	94.9	[29]
植物油	全自动固相萃取	液相色谱荧光检测法	0.09	2.0~8.2	91.7~111.8	[30]
谷物和植物油	磁性固相萃取	超高效液相色谱荧光检测法	0.15	<3.53	79~90	本方法

### 3 讨论与结论

本研究采用自制的三嗪基共价层状网络修饰的磁性纳米粒子功能材料作为磁性固相萃取吸附剂实现对 BaP 的特异性吸附, 从而实现了复杂样品中 BaP 的预浓缩和纯化。借助于超高效液相色谱-荧光检测器, 建立了一种磁性固相萃取超高效液相色谱荧光检测法快速检测谷物和油脂样品中痕量 BaP 的方法, 并对影响磁性固相萃取效率的主要因素进行了优化。该方法与文献中已有的方法相比, 检出限、精密度和准确性均能满足日常检测需求。同时, 该方法可用于各类谷物和油类产品中 BaP 的吸附和检测, 适用范围广, 对监测粮油样品中有机污染物具有一定的意义和价值。

为了提高提取效率, 降低极性物质对目标物的干扰, 前处理过程较为烦琐, 进行了反复提取和溶剂交换, 费时费力, 后续将会进一步研究简化前处理步骤, 提高合成产率, 降低成本。此外本方法仅考察了多环芳烃 BaP 的适用性, 未来将会扩大研究范围, 关注其他种类多环芳烃。

#### 参考文献

- [1] 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/OL]. 食品科学: 1-17. [2024-03-15]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20240119.1641.016.html>  
YAN T, GE TS, HUANG CH, *et al.* Research progress on the formation, deleterious effects and mitigation technology of polycyclic aromatic hydrocarbons [J/OL]. Food Sci: 1-17. [2024-03-15]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20240119.1641.016.html>
- [2] 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, contamination status and detection analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in food [J]. J Food Saf Qual, 2024, 15(2): 44-55.
- [3] 燕霞凤, 侯召勤, 张翠芬, 等. 山楂多酚缓解苯并(a)芘诱导的呼吸道上皮细胞炎性损伤活性[J]. 食品科学, 2023, 44(17): 101-109.  
YAN XF, HOU ZQ, ZHANG CF, *et al.* Hawthorn polyphenols relieve benzo(a)pyrene-induced inflammatory injury in respiratory epithelial cells [J]. Food Sci, 2023, 44(17): 101-109.
- [4] 周芸, 刘晓丽, 张珍, 等. 气相色谱-质谱法评定紫苏油中多环芳烃类不确定度[J]. 中国食品工业, 2023, 12(1): 46-48.  
ZHOU Y, LIU XL, ZHANG Z, *et al.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons uncertainty in perilla oil by gas chromatography and mass spectrometry [J]. China Food Ind, 2023, 12(1): 46-48.
- [5] 鞠香, 陈克云, 李海霞, 等. 同位素稀释-气相色谱-串联质谱法同时测定肉制品中 16 种欧盟优控多环芳烃[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(23): 179-187.  
JU X, CHEN KY, LI HX, *et al.* Simultaneous determination of 16 kinds of European priority polycyclic aromatic hydrocarbons in meat products by isotope dilution-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(23): 179-187.
- [6] 高鑫鹏. SERS 技术对食用油中苯并(a)芘的检测机理及方法研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2023.  
GAO XP. Research on detection mechanism and method of benzo(a)pyrene in edible oil by SERS [D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2023.
- [7] 李文廷, 刘玲, 夏加恩, 等. 分子印迹固相萃取-高效液相色谱法的优化及在测定植物油中苯并(a)芘含量的应用[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(1): 150-157.  
LI WT, LIU L, XIA JEN, *et al.* Optimization of molecularly imprinted solid phase extraction-high performance liquid chromatography and its application in determination of benzo(a)pyrene in vegetable oil [J]. Sci Technol Cere Oils Foods, 2023, 31(1): 150-157.
- [8] 单晓雪. 紫外荧光串联测定植物油中 6 种多环芳烃的含量[J]. 粮油仓储科技通讯, 2022, 38(4): 45-48.  
SHAN XX. Determination of 6 polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oil by ultraviolet fluorescence series [J]. Grain Oil Sto Technol Newsl, 2022, 38(4): 45-48.
- [9] 许文雅, 刘瀛, 周长民, 等. 全自动固相萃取-高效液相色谱法测定植物油中苯并(a)芘[J]. 食品与发酵科技, 2023, 59(6): 150-154.  
XU WY, LIU Y, ZHOU CM, *et al.* Determination of benzo(a)pyrene in vegetable oil by automated solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. Food Ferment Sci Technol, 2023, 59(6): 150-154.
- [10] 邢巍, 刘兴运, 许朝阳, 等. 食品中痕量多环芳烃检测技术的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(17): 7036-7042.  
XING W, LIU XY, XU ZY, *et al.* Research progress on detection technology of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in food [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(17): 7036-7042.
- [11] 刘发强, 夏培蓓, 李玉梅, 等. 气相色谱-串联质谱在检测塑料包装食用油中 PAHs 的应用[J]. 合成树脂及塑料, 2020, 37(6): 27-31.  
LIU FQ, XIA PB, LI YM, *et al.* Application of gas chromatography-tandem mass spectrometry in detection of PAHs in plastic packaging edible oil [J]. China Synth Resin Plast, 2020, 37(6): 27-31.
- [12] 张天琪, 李圣增, 张厚勇, 等. 高效溶剂萃取-固相萃取/气相色谱-质谱法测定大气颗粒物中多环芳烃和有机磷阻燃剂[J]. 分析测试学报, 2022, 41(11): 1600-1606.  
ZHANG TQ, LI SZ, ZHANG HY, *et al.* Determination of PAHs and OPFRs in atmospheric particulate matters by high performance solvent extraction-solid phase extraction/gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2022, 41(11): 1600-1606.
- [13] 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, 45(1): 1-10.  
ZHONG C, QI X, LI SH, *et al.* Optimization of dispersive solid-phase extraction method of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil crops detected by GC-MS [J]. Chin J Oil Crop Sci, 2023, 45(1): 1-10.
- [14] 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.  
PENG XX, GAO HJ, YIN CH, *et al.* Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oil by GPC and GC-MS/MS [J]. Sci Technol Cere Oils Foods, 2022, 30(6): 138-146.
- [15] 孟祥茹, 胡乐乾, 琚奕, 等. 食用油中多环芳烃检测的前处理方法研究进展[J]. 食品科学, 2022, 43(11): 373-382.  
MENG XR, HU LQ, JU Y, *et al.* Recent advances in pretreatment methods for the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible

- oil [J]. *Food Sci*, 2022, 43(11): 373–382.
- [16] LEE JG, SUH JH, YOON HJ. The effects of extracting procedures on occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2020, 29(9): 1181–1186.
- [17] 龚爱琴, 丁邦东, 金党琴, 等. 基于表面活性剂磁性固相萃取-原子吸收光谱法测定水中铜离子[J]. *理化检验*, 2020, 56(2): 221–225.  
GONG AIQ, DING BD, JIN DQ, *et al.* Determination of copper ion in water by magnetic solid phase extraction based on surfactant atomic absorption spectrophotometry [J]. *Phys Test Chem Anal*, 2020, 56(2): 221–225.
- [18] 付蒙蒙. 羧基化超交联微孔有机聚合物的绿色制备及其分离分析应用[D]. 郑州: 河南工业大学, 2022.  
FU MM. Green preparation of carboxylated hyper-cross-linked polymers organic polymers and their separation and analytical applications [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2022.
- [19] 王小兰. 新型多孔有机聚合物的制备及其在高效液相色谱法测定一些农药残留中的应用[D]. 保定: 河北农业大学, 2022.  
WANG XL. Preparation of novel porous organic polymers and their applications in the determination of some pesticide residues by high performance liquid chromatography [D]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2022.
- [20] 武稳稳. 功能化磁性埃洛石纳米管复合材料在多环芳烃检测中的应用[D]. 保定: 河北大学, 2023.  
WU WW. Application of functionalized magnetic halloysite nanotube composites in the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons [D]. Baoding: Hebei University, 2023.
- [21] 周婵媛, 蒙眺, 杨春艳, 等. 管内填充磁性碳纳米管固相萃取-气相色谱/质谱法测定环境样品中多环芳烃[J]. *分析试验室*, 2021, 40(9): 1015–1020.  
ZHOU CY, MENG Y, YANG CY, *et al.* Solid-phase extraction based in tube filled-magnetic carbon nanotubes coupled with GC-MS for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples [J]. *Chin J Anal Lab*, 2021, 40(9): 1015–1020.
- [22] LI X, SUN CL, XU Y, *et al.* Construction of novel magnetic nanoparticles for enrichment of benzo(a)pyrene from edible oils followed by HPLC determination [J]. *Food Chem*, 2022, 386(12): 132–138.
- [23] PAN Y, DENG ZF, CHEN YL, *et al.* Determination of benzo[a]pyrene in smoked foods by high-performance liquid chromatography based on magnetic solid phase extraction [J]. *Anal Method*, 2017, 9(39): 5763–5768.
- [24] DENG H, LI XL, PENG Q, *et al.* Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(18): 2782–2785.
- [25] LIU SS, CHEN HM, LU XH, *et al.* Facile synthesis of copper (II) immobilized on magnetic mesoporous silica microspheres for selective enrichment of peptides for mass spectrometry analysis [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(41): 7557–7561.
- [26] DENG YH, CAI Y, SUN ZK, *et al.* Multifunctional mesoporous composite microspheres with well-designed nanostructure: A highly integrated catalyst system [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(24): 8466–8473.
- [27] 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.  
DU R, WAN LB, GAO HL, *et al.* Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils by solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. *Cere Oils*, 2022, 35(1): 158–162.
- [28] 王朝仁, 黄忆婷, 杨柳, 等. 冷冻离心净化-高效液相色谱法测定植物油中苯并(a)芘含量[J]. *中国油脂*, 2021, 46(5): 121–124.  
WANG ZR, HUANG YT, YANG L, *et al.* Determination of benzo(a)pyrene in vegetable oil by high performance liquid chromatography with freeze-centrifugation purification [J]. *China Oils Fats*, 2021, 46(5): 121–124.
- [29] 文永平, 武怡, 雷英杰, 等. 高效液相色谱-荧光法测定食用油中苯并(a)芘残留量[J]. *中国油脂*, 2021, 46(11): 99–103.  
WEN YP, WU Y, LEI YJ, *et al.* Determination of benzo(a)pyrene residues in edible oil by HPLC-fluorescence method [J]. *China Oils Fats*, 2021, 46(11): 99–103.
- [30] 曾云军, 汪泽生. 全自动固相萃取净化-高效液相色谱法测定食用植物油中苯并(a)芘含量[J]. *中国油脂*, 2023, 48(4): 149–152.  
ZENG YJ, WANG ZS. Determination of benzo(a)pyrene in edible vegetable oil by automated solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. *China Oils Fats*, 2023, 48(4): 149–152.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

## 作者简介



赵胜男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为粮油食品质量检验。

E-mail: 996281406@qq.com