

食品中痕量多环芳烃检测技术的研究进展

邢 巍, 刘兴运, 许朝阳, 张晓敏, 蔡克周*, 陈从贵, 徐宝才

(合肥工业大学农产品生物化工教育部工程研究中心, 合肥 230009)

摘 要: 多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是造成食品污染的痕量有害物质, 精确和快速检测食品中的痕量多环芳烃, 是食品安全的重要技术保障。本文对常见食品中 PAHs 污染情况进行总结, 对食品中 PAHs 检测技术的研究现状进行综述。目前食品中 PAHs 检测技术主要包括色谱检测、光谱检测和免疫学检测方法, 其中色谱检测是食品中 PAHs 的主流检测方法, 光谱检测和免疫学检测基于其快速和现场性特点, 显示出极强的应用前景。

关键词: 多环芳烃; 检测技术; 痕量物质

Research progress on detection technology of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in food

XING Wei, LIU Xing-Yun, XU Zhao-Yang, ZHANG Xiao-Min, CAI Ke-Zhou*,
CHEN Cong-Gui, XU Bao-Cai

(Engineering Research Center of Agricultural Bio-chemicals, Ministry of Education,
Hefei University of Technology, Hefei 230009 China)

ABSTRACT: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are trace hazardous substances which can cause food pollution, accurate and rapid detection technologies for trace PAHs in food is an important technical guarantee for food safety. This paper summarized the types of food easily contaminated by PAHs and the research progress of PAHs detection technologies in food. At present, the detection technologies mainly include chromatographic detection, spectral detection and immunological detection. Chromatographic detection is the mainstream detection method of PAHs in food, spectral detection and immunological detection show a strong application prospect based on its fast and on-site characteristics.

KEY WORDS: polycyclic aromatic hydrocarbons; detection technology; trace substances

0 引 言

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是由 2 个或 2 个以上苯环稠合形成的一类化学危害物, 广泛存在于空气、土壤、水和食品等介质中^[1], PAHs 本身具有化学惰性和疏水性, 但在哺乳动物细胞中可与 DNA 共价

结合, 导致 DNA 复制错误, 引发致癌突变^[2]。动物学实验表明^[3], 绝大多数 PAHs 均具有不同程度的致癌性, 其中重质 PAHs (4 个以上苯环)比轻质 PAHs (2~4 个苯环)结构更稳定, 毒性更大。流行病学研究发现, 烟囱扫除、接触煤焦油产品的工人和日常烹饪的家庭妇女所患的职业性癌症与其暴露于高浓度 PAHs 的环境有显著联系^[4]。PAHs 在环境

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1606200)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2019YFC1606200)

*通信作者: 蔡克周, 博士, 教授, 主要研究方向为肉品加工与质量控制。E-mail: kzcai@hfut.edu.cn

*Corresponding author: CAI Ke-Zhou, Ph.D, Professor, Engineering Reserarch Centre of Bio-process, Ministry of Education, Hefei University of Technology, No.193, Tunxi Road, Hefei 230009, China. E-mail: kzcai@hfut.edu.cn

中不单独存在, 而是以多种混合物形式存在, 有研究报道, 2001—2016 年中国城市空气中 PAHs 年平均浓度为 3.35~910 ng/m³ [5]。2000—2018 年中国城市土壤总 PAHs 浓度为 65.01~23603.5 μg/kg, 平均值为 2809.98 μg/kg [6]。另外, PAHs 广泛存在于湖泊海洋中, 其总浓度范围为 0.159~33090 μg/kg [7]。

人类暴露于 PAHs 在很大程度上是通过摄入污染 PAHs 的食品, 食用炸鸡腿、烤肉和熏肉等肉类产品是摄入 PAHs 的最常见途径 [8-10]。由于食品加工方式和消费习惯差异, 不同国家和地区居民 PAHs 摄入量也有所不同, 我国 PAHs 人均摄入量为 3.56 μg/d [11], 远高于其他国家 (表 1)。通过食品摄入 PAHs 势必会增加健康风险, 因此, 一些国家和组织也对一些极易污染 PAHs 的食品规定了最大限量 [12], 以 PAHs 的标志物苯并[a]芘 (benzo[a]pyrene, BaP) 来看, 欧洲食品科学委员会 (Scientific Committee on Food, SCF) 规定烟熏和烧烤类肉制品中 BaP 的最大残留量 (maximum residue levels, MRL) 为 2 μg/kg [13], 欧洲联盟 (European Union, EU) 和世界卫生组织 (World Health Organization, WHO) 规定饮用水中的 BaP 的最大允许浓度为 10 ng/L [14], 但实际上相当多食品中有检测到 BaP 污染超过限量标准, 有的甚至超出数倍, 比如食用油和熏烤类肉制品 [15-16]。本文对易污染 PAHs 食品进行简单总结, 重点对近年来国内外 PAHs 的检测技术进行综述, 以期对食品中 PAHs 的精确、快速、实时检测研究提供新思路。

表 1 各国多环芳烃的估计膳食摄入量
Table 1 Estimated dietary intakes of PAHs for various countries

国家组织	估计摄入量 (μg/d)	国家组织	估计摄入量 (μg/d)
澳大利亚 ^a	0.03	意大利 ^a	0.2
奥地利	0.39	日本 ^a	0.09
巴西	2.9	荷兰	0.52
中国	3.56	新西兰 ^a	0.16
捷克	0.19	尼日利亚 ^{ac}	6
丹麦	0.02	挪威	0.02
芬兰	2.34	韩国	1.1
法国	0.09	西班牙	0.11
德国	0.19	瑞典	0.08
希腊	0.005	英国	0.06
印度 ^b	11	USEPA	0.05

注: a: 数据仅与苯并芘的摄入量有关, b: 数据是从食用油的摄入量中收集的, c: 数据仅从鱼类和其他海产品消费中收集; USEPA:

U.S. Environmental Protection Agency, 美国国家环境保护局。

1 常见易受 PAHs 污染的食品类型

现有报道显示, 多种食品原料和产品中均有检测到 PAHs, 食品原料受到 PAHs 污染主要因素来自于土壤、空气和水的 PAHs 污染 [5-7]。此外, 食品生产加工过程中食品组分在高温条件下发生复杂的化学反应也会生成多种内源性 PAHs。常见生成内源性 PAHs 的食品组分包含植物类、肉类和饮料类食品, 植物类中包括谷类产品、蔬菜水果以及植物油等 [17-18], 肉类则包含熏烤烤肉以及海鲜产品 [8-10], 而饮料类包含乳制品、咖啡以及酒精性饮料等 [19-20]。

2 色谱检测法

色谱检测方法一直是分析 PAHs 的常规检测方法, 各种色谱技术 (如高效液相色谱法、气相色谱法) 与多种检测器 (紫外检测器、火焰离子化检测器、质量选择离子检测器等) 的结合使用, 能够实现食品中痕量 PAHs 的准确检测 [17-19]。

2.1 气相色谱法

气相色谱法具有灵敏度高、定性分析可靠性强等优点, 以气体作为流动相使用可与固定相实现快速平衡, 从而在短时间内实现高精度快速分析, 由于气相色谱-质谱法 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 具有高分辨率且对 PAHs 有更低的检出限 [20], 在众多 PAHs 分析方法中得以被推荐使用 [21]。SANTOS 等 [22] 利用 GC-MS 测定啤酒中 16 种 PAHs 及其衍生物含量, 发现 PAHs 浓度为 6.34~35.84 μg/L, 检出限为 0.003~0.128 μg/L, 定量限为 0.011~0.427 μg/L。此外, 使用同位素标记的内标 (氘代 PAHs) 可以实现更准确的定量分析和结构解析。LI 等 [23] 利用同位素示踪法对油条油炸过程中 PAHs 迁移进行评估, 发现连续油炸能够降低油中氘代 PAHs 浓度。但是, GC-MS 分析通常需要较长的分离时间, 不易实现 PAHs 的裂解。近年来, 通过串联气相色谱和检测器的方法, 陆续诞生了更新颖的检测设备, 如二维 GC 可以显著提高分辨率, 但需要强大的软件工具对原始数据和色谱图进行分析, 串联质谱法可消除脂质的信号干扰, 提高了重质 PAHs 的分辨率, GC-MS/MS 有利于重质 PAHs 在定量分析中的分离 [24]。MA 等 [25] 使用 GC-MS/MS 法检测烤肉中 16 种 PAHs, 检出限为 0.024~0.06 μg/kg, 定量限为 0.08~0.2 μg/kg, 回收率为 70.4%~106.3%。此外, 高分辨率气相色谱法 (high resolution gas chromatography, HRGC-MS) 具有高度选择性和低检出限, 可较好地分析具有多种异构体 PAHs [26], 但对食品中 PAHs 的检测应用较少。DI 等 [27] 使用 HRGC-MS 测定养殖鲈鱼肌肉中 PAHs 浓度, 检测到 5 种 PAHs 的浓度

为 0~1.908 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 检出限为 0.008~2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 0.024~7.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率为 92.68%~114.57%。

2.2 液相色谱法

液相色谱法能够实现非挥发性物质与痕量极性化合物的分离, 液相色谱法虽不能像气相色谱法能提供单个 PAHs 和烷基取代的 PAHs 的完整信息, 但与荧光或质谱检测器联用时, 可实现复杂混合物中单个 PAHs 检测^[28]。石龙凯等^[29]利用液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)检测食用油脂中 16 种 PAHs, 检出限为 0.02~0.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率为 86.5%~104.6%, PAHs 含量范围为 11.68~146.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

HPLC 是一种高压、高效、高速、高灵敏度和应用范围广泛的分析技术, 是目前最普遍的测定食品中 PAHs 的方法。与其他色谱检测方法一样, HPLC 通过与荧光检测器(fluorescence detector, FLD)或质谱检测器结合使用, 可显著提高分析灵敏度。由于 PAHs 具有荧光特性, HPLC 通常与 FLD 结合使用。路杨等^[16]利用 HPLC-FLD 检测植物性食品中 14 种 PAHs, 检出限为 0.15~0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 0.5~1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率为 60.9%~125.4%。

超高效液相色谱法(ultra performance liquid chromatography, UPLC)作为一种新兴色谱技术, 与 HPLC 原理相同, 但增加了分析通量和色谱峰容量, 使检测过程更加高效, 灵敏度、分辨率是 HPLC 的数倍。但仪器内部由于压力过大会造成一定程度的损坏, 加速仪器老化, 并且该分析技术对样品前处理要求较高, 没有明显检测优势^[30]。董桂贤等^[31]采用 UPLC-FLD 快速检测植物油中 15 种多环芳烃, 结果表明 15 种 PAHs 在 9 min 内完全分离, 抽样样品 PAHs 平均浓度为 66.94 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 检出限为 0.025~0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 0.08~3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率为 75.8%~96.4%。GOSETTI 等^[32]通过将 UPLC-MS/MS 与固相萃取偶联, 分析熟食样品中的 13 种 PAHs 浓度, 检出限为 0.028~0.768 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 0.002~0.125 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率为 70.6%~120%。

3 光谱检测法

光谱在定性方面是基于分子在任何给定条件下所拥有的能量分布, 而 PAHs 的苯环结构构成的一类共轭 π 电子能够利用光谱进行分子水平表征, 并且无需对样品进行复杂的萃取过程、也无需消耗大量试剂, 即可对样品进行快速检测。目前测定食品中 PAHs 的常用光谱检测方法有荧光光谱法和拉曼光谱法, 红外光谱法、太赫兹光谱法等快速无损检测技术则应用较少。

3.1 荧光光谱法

荧光光谱法是早期用于食品中 PAHs 检测的传统方法,

由于 HPLC 和 GC 在萃取食品中 PAHs 时会消耗大量试剂, 且存在 PAHs 在萃取过程中损失的问题, 而荧光光谱法具有灵敏度高、检出限低、选择性强、能简单快速定性出食品中 PAHs 等明显优于前者的特点^[33]。荧光光谱法是通过测量物质发射的荧光强度定量被测物质的分析方法, 由于 PAHs 具有天然荧光特性, 故而荧光光谱法特别适用于 PAHs 的检测, 会在特定波长下为单个 PAHs 生成特征光谱^[34], 然而, PAHs 分子结构类似, 导致样品光谱重叠, 其他干扰化合物的存在也极大地限制了常规荧光光谱在食品中多组分分析中的应用。针对此问题, 已有研究者开发出多种旨在提高光谱分辨率的技术。

与传统的荧光光谱法相比, 同步荧光光谱法具有光谱简化, 谱带变窄, 选择性提高和光散射干扰减少的特点, 适合于复杂背景和多组分混合物的分析。已经开发了多种同步荧光技术, 包括恒定波长同步荧光光谱法(constant wavelength synchronous fluorescence spectroscopy, CWSFS)、恒定能量同步荧光光谱法(constant energy synchronous fluorescence spectroscopy, CESFS)、可变角度同步荧光光谱法(variable angle synchronous fluorescence spectroscopy, VASFS)和基质等电位同步荧光光谱法(matrix equipotential synchronous fluorescence spectroscopy, MISFS)。CAI 等^[35]利用 CWSFS 同时快速测定乳制品中的 5 种 PAHs, 分离效果很好, 与高效液相色谱法相比, 相对误差小于 10%, 检出限为 0.0051~0.021 $\mu\text{g}/\text{L}$, 定量限为 0.0153~0.063 $\mu\text{g}/\text{L}$, 回收率为 85.6%~98.42%。此外, VASFS 和 MISFS 组合使用比单一技术具有更好的灵活性和选择性。通过与一阶导数技术相结合, 可以进一步提高灵敏度。

由于在室温条件下 PAHs 荧光光谱谱带较宽, 光谱容易重叠, 不易分辨, 在足够低的温度下, 分子之间的相互作用、分子的转动能以及热变宽效应大大减少, 能够产生精细的标准线性振动结构光谱^[36], 因此, 低温条件下 PAHs 能给出尖锐的荧光光谱, 这就为食品中 PAHs 进行定量测定提供了可能性。

3.2 拉曼光谱法

由于食品中痕量 PAHs 分子拉曼散射信号较弱(通常是入射光强度的百万分之一), 常规拉曼光谱无法应用于 PAHs 分子的分析 and 检测。针对此现象, 表面增强拉曼光谱法(surface enhanced raman spectroscopy, SERS)、石墨烯增强拉曼散射法(graphene enhanced Raman spectroscopy, GERS)和紫外线共振拉曼法(ultraviolet resonance raman spectroscopy, UVRR)等拉曼信号增强技术被开发出来^[37]。

SERS 通过金属纳米颗粒和纳米图案结构的表面等离子体共振现象, 在电磁和化学作用的协同作用下, 将目标化合物的拉曼散射信号放大, 由于 PAHs 的高疏水性, 对金属 SERS 活性表面的亲和力低, 导致 SERS 的检测灵敏

度低,对底物的表面功能化以提高对 PAHs 分子的亲和力是解决此问题的重要途径。WANG 等^[38]开发了一种 Au 纳米粒子和氧化石墨烯组成的多功能 SERS 传感器用于测定油条中 4 种 PAHs,定量限为 0.2~2 $\mu\text{g/L}$,但此研究未对 4 种 PAHs 进行定量分析。LIN 等^[39]使用肌醇六磷酸修饰的 Au 纳米颗粒组成的 SERS 传感器成功检测出食用油中 BaP,检出限达 1 $\mu\text{g/L}$ 。GERS 以石墨烯代替 Au、Ag 等金属用作 SERS 衬底。此前已报道 GERS 对胸腺嘧啶分子的研究结果,信号增强速率高达 500 倍,并且信号灵敏度远高于金属 SERS^[40],这为定量分析食品组分中 PAHs 提供了理论指导。

4 免疫学检测方法

免疫分析是基于抗原与抗体的特异性、可逆性结合反应的分析技术。环境科学家于 80 年代就已开发出用于检测 PAHs 的免疫化学方法^[41]。结合多种免疫传感器、生物传感器与免疫化学方法,采用电位、荧光和紫外线等形式进行检测,能够实现 PAHs 的高灵敏、高选择性地快速检测。免疫学检测方法具有仪器设备的微型化、简单的预处理过程、测试样品需求量少、有机溶剂的消耗量小等其他分析技术无法比拟的优势。

4.1 细胞免疫分析法

细胞免疫分析法(flow cytometry-based immunoassay, FCIA)已被广泛用于临床诊断,MEIMARIDOU 等^[42]首次将其用于检测小麦粉和鲤鱼的 BaP 含量,检出限为 800~1700 $\mu\text{g/L}$,定量限为 96~100 $\mu\text{g/L}$,是同时采用 GC-MS (49.5 $\mu\text{g/L}$)检测所得结果的 2 倍,这可能是由于流式细胞免疫分析与 PAHs 混合物发生交叉反应,造成检测浓度与真实值不符。

4.2 酶联免疫吸附测定

酶联免疫吸附法(enzyme linked immunosorbent assay, ELISA)是根据抗原和抗体之间的特异性反应定性或定量分析被测物质的方法。ELISA 可以用于环境或食品样品中 PAHs 的广谱检测^[43]。MENG 等^[44]采用高灵敏度间接竞争 ELISA 方法检测饮用水中的 BaP,结合分子印迹固相萃取(molecular imprinting solid phase extraction, MISPE)技术,检出 BaP 浓度与 GC-MS 检测结果相差近 2 倍,可能是由于 MISPE 的选择性、ELISA 的交叉反应性以及油样中 PAHs 混合物的种类差异导致的。

4.3 电化学免疫分析法

电化学免疫法(electrochemical immunoassay, ECIA)是将电化学检测技术与免疫技术相结合的免疫测定法,通过将抗原和抗体之间的反应信号转换为电化学信号,根据靶标浓度不同所产生的信号强度不同进行检测,具

有操作简单、快速低廉、高灵敏度等优势。王瑞鑫^[45]基于聚酰胺-胺、石墨烯和 1-丁基-3-甲基咪唑基四氟硼酸盐合成的复合膜构建免疫传感器测定食用油中 BaP 浓度,检测到 BaP 含量为 1.51~2.16 $\mu\text{g/kg}$,检出限为 0.03 $\mu\text{g/L}$,回收率为 92.54%~105.14%,测定结果与同时采用高效液相色谱法结果基本一致,因此该方法用于食品中 BaP 的快速测定是可行的。

4.4 安培免疫分析法

据报道,FAHNRICH 等^[46]基于单克隆抗非抗体和涂有非的牛血清蛋白的 PAHs 免疫传感器测定自来水中的非,检测限为 0.25 ng/mL ,回收率为 70%~140%,但该免疫传感器与其他 PAHs 化合物有不同程度的交叉反应,对非并非特异性识别,因此这种类型的传感器还不够可靠,只能用作有限用途的现场检测。

5 其他检测方法

5.1 毛细管电泳法

毛细管电泳法(capillary electrophoresis, CE)是一种以毛细管为分离通道,以高静电电压场为驱动力的电泳分离与分析方法。毛细管区带电泳法(capillary zone electrophoresis, CZE)是最常规的 CE 方法之一,已经开发出基于优化的环糊精(cyclodextrin, CD)修饰的 CZE 方法,该方法可以在不到 15 min 以内分离出食用油中 19 种 PAHs^[47],使 PAHs 的检测更容易、更快和更具选择性。

5.2 电化学分析法

电化学分析法是基于电能和化学能之间的相互转换来实现定量的分析技术。在开路下预浓缩 100 nmol/L BaP,通过乙腈-水二元介质将 BaP 吸附在玻璃碳电极(glass carbon electrode, GCE)上,然后转移到空白乙腈-水溶液进行差分脉冲伏安法测量,开发出一种高灵敏和高选择性检测 BaP 的简便电化学分析方法^[48],并成功运用电化学分析法实现饮用水中 BaP 浓度的分析检测。

5.3 毛细管电色谱法

毛细管电色谱法(capillary electrochromatography, CEC)综合了 HPLC 和毛细管区带电泳的特征,与 MS 的结合可用于 PAHs 的分析。CHENG 等^[49]采用 CEC-大气压化学电离(atmospheric pressure chemical ionization, APCI)-MS 分析技术成功地实现海鲜样品中痕量 PAHs 的测定,但与同时采用的 LC-APCI-MS 方法相比,获得的检测灵敏度和分离效果较差。

5.4 超临界流体色谱法

超临界流体色谱法(supercritical fluid chromatography, SFC)是以超临界流体做流动相,依靠流动相的溶剂化能力

来进行分离和分析。YOSHIOKA 等^[50]开发出一种高灵敏度的新型 SFC-APCI-MS 方法,分析咖啡饮料和黑啤酒中的 PAHs。该方法可以在 14 min 内实现低于 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 PAHs 的定量检测,且可通过改变 PAHs 的洗脱条件调节 SFC 中的背压来提高 MS 检测的灵敏度。表 2 总结了测定食品中 PAHs 检测方法。

6 结束语

食品中 PAHs 污染已经越来越受到消费者和食品安全监控机构的关注,开发快速有效的检测方法,准确评

估食品中 PAHs 的污染状况成为持续热门的研究。色谱技术仍然是实验室和小样品取样量检测需求的首选,色谱方法具有较高的准确性和灵敏度,但成本高,耗时长,不适用于现场快速检测。光谱技术和免疫学技术使 PAHs 的检测更快捷方便,但目前仍然局限于测定环境样品,需要投入更多的研究来将其应用扩大到食品中。未来检测方法的发展趋势主要体现在仪器和设备的小型化、预处理工艺的简化以及测试样品的小型化,现场快速检测也会是研究的热点。

表 2 食品中 PAHs 的检测方法汇总
Table 2 Summary of detection methods for PAHs in food

食品	PAHs 种类	方法	PAHs 浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率/%	参考文献
啤酒	16 种 PAHs	GC-MS	6.34~35.84	0.011~0.427	0.003~0.128	80.1~100.3	[22]
烤肉	16 种 PAHs	GC-MS/MS	4.99~6.59	0.07~5.52	0.02~1.66	85.1~102.8	[25]
鱼肉	16 种 PAHs	HRGC-MS	0~1.908	0.008~2.5	0.024~7.5	92.68~114.57	[26]
食用油脂	16 种 PAHs	LC-MS/MS	11.68~146.06	0.006~0.129	0.02~0.43	86.5~104.6	[29]
植物性食品	14 种 PAHs	HPLC-FLD	66.94~87.97	0.15~0.3	0.5~1.0	60.9~125.4	[13]
植物油	15 种 PAHs	UPLC-FLD	66.94	0.025~0.9	0.08~3.0	75.8~96.4	[31]
熟食	13 种 PAHs	UPLC-MS/MS	—	0.002~0.125	0.028~0.768	70.6~120	[32]
乳制品	5 种 PAHs	同步荧光光谱法	0.12~1.8	0.0153~0.063	0.0051~0.021	85.6~98.42	[35]
油条	4 种 PAHs	表面增强拉曼光谱法	—	0.2~2	0.6~6	—	[38]
小麦粉、鲤鱼	BaP	流式细胞免疫分析法	96~100	—	800	—	[42]
饮用水	BaP	酶联免疫法	159.63~945.06	—	65.08	95.1~102.2	[44]
食用油	BaP	电化学免疫分析法	1.51~2.16	—	0.03	92.54~105.14	[45]
自来水	菲	安培免疫传感法	0.6~3.8	—	0.8	70~140	[46]
饮用水	BaP	电化学分析法	—	—	0.67	95~101.4	[48]
食用油	19 种 PAHs	毛细管电泳法	7.32~7.52	—	1	—	[47]
海鲜	PAHs 残留	毛细管电色谱法	10	—	0.03	49.3~105.4	[49]
咖啡、黑啤酒	16 种 PAHs	超临界流体色谱法	—	—	0.1	82~115	[50]

注:—表示参考文献未给出相关内容。

参考文献

- [1] KUPPUSAMY S, THAVAMANI P, VENKATESWARLU K, *et al.* Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions [J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 944–968.
- [2] ZHANG Q, LIU P, LI S, *et al.* Progress in the analytical research methods of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *J Liq Chromatogr R T*, 2020, 43(13–14): 425–444.
- [3] BABA OGLU AS, KARAKAYA M, OZ F. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in beef and lamb kokorec: Effects of different animal fats [J]. *Int J Food Prop*, 2017, 20(9): 1960–1970.
- [4] DAI Q, JIANG X, JIANG Y, *et al.* Formation of PAHs during the pyrolysis of dry sewage sludge [J]. *Fuel*, 2014, 130(1): 92–99.
- [5] YAN D, WU S, ZHOU S, *et al.* Characteristics, sources and health risk assessment of airborne particulate PAHs in Chinese cities: A review [J]. *Environ Pollut*, 2019, 248: 804–814.
- [6] YU H, LI T, LIU Y, *et al.* Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in urban soil of China [J]. *Chemosphere*, 2019, 230(9): 498–509.

- [7] DU J, JING C. Anthropogenic PAHs in lake sediments: A literature review (2002—2018) [J]. *Environ Sci-Proc Imp*, 2018, 20(12): 1649–1666.
- [8] YSA B, SWAB C, GGA B. Trends of research on polycyclic aromatic hydrocarbons in food: A 20-year perspective from 1997 to 2017 [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2019, 83: 86–98.
- [9] WU S, GONG G, YAN K, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils and fatty foods: Occurrence, formation, analysis, change and control [J]. *Adv Food Nutr Res*, 2020, 93: 59–112.
- [10] 路杨, 刘印平, 王丽英, 等. 高风险食品中多环芳烃含量调查与分析 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(18): 6608–6613.
LU Y, LIU YP, WANG LY, *et al.* Investigation and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons content in high risk food [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(18): 6608–6613.
- [11] DIGGS DL, HUDERSON AC, HARRIS KL, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons and digestive tract cancers: A perspective [J]. *J Environ Sci Heal C*, 2011, 29(4): 324.
- [12] PERERA FP, RAUH V, WHYATT RM, *et al.* Effect of prenatal exposure to airborne polycyclic aromatic hydrocarbons on neurodevelopment in the first 3 years of life among inner-city children [J]. *Environ Health Perspect*, 2006, 114(8): 1287–1292.
- [13] HU G, CAI K, LI Y, *et al.* Significant inhibition of garlic essential oil on benzo[a]pyrene formation in charcoal-grilled pork sausages relates to sulfide compounds [J]. *Food Res Int*, 2021, 141: 110–127.
- [14] DANYI S, BROSE F, BRASSEUR C, *et al.* Analysis of EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons in food supplements using high performance liquid chromatography coupled to an ultraviolet, diode array or fluorescence detector [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 633(2): 293–299.
- [15] FELEMBAN S, VAZQUEZ P, MOORE E. Future trends for in situ monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources: The role of immunosensing techniques [J]. *Biosensors*, 2019, 9(4): 142.
- [16] 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.
LU Y, LIU YP, WANG LY, *et al.* Determination of 14 European Union superior controlled polycyclic aromatic hydrocarbons in plant-origin foods by high performance liquid chromatography-fluorescence detector [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(18): 6594–6600.
- [17] MAHMOUDPOUR M, PILEVAR Z, JAVANMARDI F, *et al.* PAHs in toasted bread: Determining using microwave-assisted extraction and dispersive liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography [J]. *Anal Methods-UK*, 2018. DOI: 10.1039/C8AY00475G
- [18] KIM W, CHOI J, KANG HJ, *et al.* Monitoring and risk assessment of eight polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH8) in daily consumed agricultural products in south Korea [J]. *Polycycl Aromat Compd*, 2020, (9): 1–16.
- [19] BINELLO A, CRAVOTTO G, MENZIO J, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee samples: Enquiry into processes and analytical methods [J]. *Food Chem*, 2020: 128631. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.128631
- [20] LEE YN, LEE S, KIM JS, *et al.* Chemical analysis techniques and investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fruit, vegetables and meats and their products [J]. *Food Chem*, 2019, 277: 156–161.
- [21] PARIS A, LEDAUPHIN J, POINOT P, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in fruits and vegetables: Origin, analysis, and occurrence [J]. *Environ Pollut*, 2017, 234(3): 96–106.
- [22] SANTOS R, ORLANDO RM, CARDEAL Z, *et al.* Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and derivatives in beer using a new cold fiber-solid phase microextraction system [J]. *Food Control*, 2021, 126: 108104.
- [23] LI G, WU S, ZENG J, *et al.* Effect of frying and aluminium on the levels and migration of parent and oxygenated PAHs in a popular Chinese fried bread youtiao [J]. *Food Chem*, 2016, 209: 123–130.
- [24] 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 Methods*, 2018, 11(9): 2508–2517.
- [25] MA TT, SHEN XF, YANG C, *et al.* Covalent immobilization of covalent organic framework on stainless steel wire for solid-phase microextraction GC-MS/MS determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat samples [J]. *Talanta*, 2019, 201: 413–418.
- [26] WRETLING S, ERIKSSON A, ESKHULT GA, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Swedish smoked meat and fish [J]. *J Food Compos Anal*, 2010, 23(3): 264–272.
- [27] DI BELLA G, RUSSO E, POTORTI AG, *et al.* Persistent organic pollutants in farmed European sea bass (*Dicentrarchus labrax* Linnaeus, 1758) from Sicily (Italy) [J]. *Food Addit Contam A*, 2018, 35(2): 282–291.
- [28] DOST K, IDELI C. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils and barbecued food by HPLC/UV-Vis detection [J]. *Food Chem*, 2012, 133(1): 193–199.
- [29] 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, (12): 114–119.
SHI LK, LIU YL. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Cere Oils Ass*, 2015, (12): 114–119.
- [30] 李笃信, 唐涛, 王风云, 等. 超高压液相色谱仪的研究进展及超高压引起的相关问题 [J]. *色谱*, 2008, (1): 105–109.
LI DX, TANG T, WANG FY, *et al.* Research progress of ultrahigh-pressure liquid chromatography and the related issues caused by ultrahigh-pressure [J]. *Chin J Chromatogr*, 2008, (1): 105–109.
- [31] 董桂贤, 王朝霞, 周晓歌, 等. 超高效液相色谱法同时测定植物油中 15 种多环芳烃 [J]. *卫生研究*, 2014, 43(4): 620–623.
DONG GX, WANG CX, ZHOU XG, *et al.* Simultaneous determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oil by ultra performance liquid chromatography [J]. *J Hyg Res*, 2014, 43(4): 620–623.
- [32] GOSETTI F, CHIUMINATTO U, MAZZUCCO E, *et al.* Simultaneous determination of thirteen polycyclic aromatic hydrocarbons and twelve aldehydes in cooked food by an automated on-line solid phase extraction ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(37): 6308–6318.
- [33] 陈国珍. 荧光分析法 [M]. 北京: 科学出版社, 1990.
CHEN GZ. Fluorescence analysis [M]. Beijing: Science Press, 1990.
- [34] OKPARANMA RN, MOUAZEN AM. Determination of total petroleum hydrocarbon (TPH) and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in soils:

- A review of spectroscopic and nonspectroscopic techniques [J]. *Appl Spectrosc Rev*, 2013, 48(6): 458–486.
- [35] CAI Q, ZHAO C, ZHU H, *et al.* Constant-wavelength synchronous fluorescence spectrometry for simultaneous and rapid determination of five polycyclic aromatic hydrocarbon residues in dairy products [J]. *Luminescence*, 2021, 36(2): 353–359.
- [36] HUA G, KILLHAM K, SINGLETON I. Potential application of synchronous fluorescence spectroscopy to determine benzo[a]pyrene in soil extracts [J]. *Environ Pollut*, 2006, 139(2): 272–278.
- [37] WANG X, XU Q, HU X, *et al.* Silver-nanoparticles/graphene hybrids for effective enrichment and sensitive SERS detection of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Spectrochim Acta A*, 2020, 228: 117783.
- [38] WANG S, CHENG J, HAN C, *et al.* A versatile SERS sensor for multiple determinations of polycyclic aromatic hydrocarbons and its application potential in analysis of fried foods [J]. *Int J Anal Chem*, 2020, 2020(3): 1–11.
- [39] LIN WH, LU YH, HSU YJ. Au nanoplates as robust, recyclable SERS substrates for ultrasensitive chemical sensing [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2014, 418: 87–94.
- [40] FESENKO OM, DOVBESHKO G, DEMENTJEV A, *et al.* Graphene-enhanced Raman spectroscopy of thymine adsorbed on single-layer grapheme [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2015, 10(1): 163.
- [41] RODA A, SIMONI P, FERRI EN, *et al.* Determination of PAHs in various smoked meat products and different samples by enzyme immunoassay [J]. *J Sci Food Agric*, 1999, 79(1): 58–62.
- [42] MEIMARIDOU A, HAASNOOT W, NOTEBOOM L, *et al.* Color encoded microbeads-based flow cytometric immunoassay for polycyclic aromatic hydrocarbons in food [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 672(1–2): 9–14.
- [43] ZHANG H, WANG S. Review on enzyme-linked immunosorbent assays for sulfonamide residues in edible animal products [J]. *Food Res Dev*, 2008, 350(1–2): 1–13.
- [44] MENG XY, LI YS, ZHOU Y, *et al.* An enzyme-linked immunosorbent assay for detection of pyrene and related polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Anal Biochem*, 2015, 473: 1–6.
- [45] 王瑞鑫. 电化学免疫传感器在食品安全检测中的应用研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2016.
WANG RX. Application of electrochemical immunosensor in food safety detection [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science & Technology, 2016.
- [46] FAHNRICH KA, PRAVDA M, GUILBAULT GG. Disposable amperometric immunosensor for the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using screen-printed electrodes [J]. *Biosens Bioelectron*, 2003, 18(1): 73–82.
- [47] FERREY L, DELAUNAY N, RUTLEDGE DN, *et al.* Optimizing separation conditions of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons by cyclodextrin-modified capillary electrophoresis and applications to edible oils [J]. *Talanta*, 2014, 119: 572–581.
- [48] DU C, HU Y, LI Y, *et al.* Electrochemical detection of benzo(a)pyrene in acetonitrile-water binary medium [J]. *Talanta*, 2015, 138: 46–51.
- [49] CHENG YJ, HUANG SH, CHIU JY, *et al.* Analyses of polycyclic aromatic hydrocarbons in seafood by capillary electrochromatography-atmospheric pressure chemical ionization/mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1313: 132–138.
- [50] YOSHIOKA T, NAGATOMI Y, HARAYAMA K, *et al.* Development of an analytical method for polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee beverages and dark beer using novel high-sensitivity technique of supercritical fluid chromatography/mass spectrometry [J]. *J Biosci Bioeng*, 2018, 126(1): 126–130.

(责任编辑: 郑丽王欣)

作者简介



邢巍, 硕士研究生, 主要研究方向为食品现代加工理论与方法。
E-mail: 376315995@qq.com



蔡克周, 博士, 教授, 主要研究方向为肉品加工与质量控制。
E-mail: kzcai@hfut.edu.cn