

# 顶空-气相色谱-质谱法测定食用植物油中 苯残留量

王 宇\*, 韩 伟, 崔伟佳, 崔淑华, 张雪琰

(青岛海关技术中心, 青岛 266002)

**摘 要: 目的** 建立顶空气相色谱-质谱法测定食用植物油中苯残留量的分析方法。**方法** 样品经顶空处理后, 注入气相色谱-质谱仪进行检测。使用样品空白基质配制标准系列, 并通过使用内标提高定性与定量的准确性。对顶空前处理及色谱及质谱检测参数进行优化。**结果** 考察了不同的顶空平衡温度、平衡时间, 以 80 °C、30 min 作为优化的顶空参数; 验证了不同种类植物油基质、不同添加水平的方法准确性和精密度, 在 4~200 µg/kg 范围内线性关系良好, 定量限可达 0.42~1.98 µg/kg, 检出限可达 0.13~0.60 µg/kg。**结论** 本方法快速简便, 定性定量准确, 能够满足食用植物油中苯残留的检测需要。

**关键词:** 食用植物油; 苯残留量; 顶空气相色谱质谱; 内标法

## Determination of benzene residual in edible vegetable oils by headspace gas chromatography-mass spectrometry

WANG Yu\*, HAN Wei, CUI Wei-Jia, CUI Shu-Hua, ZHANG Xue-Yan

(Technology Center of Qingdao Customs, Qingdao 266002, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of benzene residual in edible vegetable oil by headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS GC-MS). **Methods** After headspace treatment, the samples were injected into gas chromatography-mass spectrometer for detection. Standard series were prepared using sample blank matrix. The qualitative and quantitative accuracy were improved by using internal standards. The parameters of headspace processing and chromatogram and mass spectrometry were optimized. **Results** Different headspace equilibrium temperature and time were investigated, and 80 °C and 30 min were used as the optimized headspace parameters. The accuracy and precision of the methods for different vegetable oil substrates and different addition levels were verified. The linear relationship was good in the range of 4–200 µg/kg. The limits of quantitative were 0.42–1.98 µg/kg, and limits of detection were 0.13–0.60 µg/kg. **Conclusion** This method is fast, simple, quantitative and accurate, and can meet the detection needs of benzene residue in edible vegetable oil.

**KEY WORDS:** edible vegetable oil; benzene residual; headspace gas chromatography-mass spectrometry; internal standard

基金项目: “山东标准” 2018 年度建设项目计划

Fund: Supported by the "Shandong Standard" Construction Project Plan for 2018

\*通讯作者: 王宇, 工程师, 主要研究方向为食品农产品安全检测。E-mail: wangyu8511@126.com

\*Corresponding author: WANG Yu, Engineer, Technology Center of Qingdao Customs, Qingdao 266002, China. E-mail: wangyu8511@126.com

## 1 引言

苯(benzene, 分子式  $C_6H_6$ ), 是芳香族有机化合物的典型代表, 在化工制造业中被广泛应用, 可作为溶剂、萃取剂和稀释剂用于生药提取、胶粘剂、油墨制造等。有研究表明, 苯属中等毒性物质, 对人类健康的危害较大, 在人体内的潜伏期可长达 12~15 年<sup>[1,2]</sup>。在世界卫生组织国际癌症研究机构于 2017 年公布的致癌物清单中, 苯列于一类致癌物清单内<sup>[3]</sup>。

在食品领域, 美国食品药品监督管理局实施了一项为期 5 年的食品安全监测计划, 对 70 种常见食品进行了检测, 发现几乎所有种类食品中都含有苯等挥发性有机物污染, 这些污染的产生可能来自微波炉加热过程、不洁的商业包装等<sup>[4]</sup>。另有研究者在樱桃味调味品及饮品中检出苯, 分析认为其中含有的苯甲醛、苯甲酸盐在特殊条件下可能导致微量苯生成<sup>[5]</sup>。其他如生活饮用水、海产品、食品接触材料等, 都有因环境或生产原料导致的苯污染<sup>[6-10]</sup>。2000 年, 我国从一批进口精炼棕榈油中检出苯含量高达  $10 \text{ mg/kg}$ <sup>[11]</sup>; 另据海关统计资料, 2015~2017 年间, 国际贸易伙伴国多次因我国生产出口的花椒油、辣椒油、调和油等食用油产品苯含量过高发出不合格信息通报。有研究认为货轮货舱在装载过含苯化工产品后未彻底清洗即装载食用油是直接污染原因<sup>[12-15]</sup>; 也有研究对植物油生产过程的浸提工艺进行检查, 发现劣质 6 号溶剂油也会引入苯<sup>[16,17]</sup>。因此生产、包装、运输等各个环节存在违法添加或残留都可能导致产品污染的发生。

针对苯及其他挥发性有机溶剂污染的检测, 目前已有的研究主要集中在轻化工、环境领域, 主要使用静态顶空、吹扫捕集、固相/液相微萃取等方法进行样品处理, 使用气相色谱、气相色谱/质谱、气相色谱/串联质谱等仪器进行分析<sup>[18-26]</sup>; 国内相关标准方法检测对象多为空气、水质、土壤污染、化工制品<sup>[27-33]</sup>; 德国官方分析方法使用氘代苯为内标物, 经蒸汽蒸馏后使用气相色谱-质谱法测定食品中的苯系物<sup>[34]</sup>。另有研究认为, 需要控制检测的分析条件和所用物料, 以避免导致分析过程中苯的二次产生<sup>[35,36]</sup>。目前国内尚无食品中苯含量的限量, 仅规定生活饮用水中不得高于  $0.01 \text{ mg/L}$ <sup>[37]</sup>。

综合分析, 固相/液相微萃取法和吹扫捕集法具有样品用量小、方便灵活等优点, 但设备使用成本高、萃取头易损伤和选择性单一限制了其普及; 静态顶空具有成本相对较低、操作简单的优点, 且在分析过程中不易引入溶剂、前处理带入的干扰较少, 常作为挥发性物质的前处理方法; 质谱检测器可比氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)、电子捕获检测器(electron capture detector, ECD)等检测器具有更强的灵敏度、选择性和抗干扰性能。江小明等<sup>[38-41]</sup>对植物油中残留有机溶剂的

顶空-气相色谱测定方法的平衡参数进行了考察和优化; 孙卫华等<sup>[12-15,42-44]</sup>通过静态顶空或顶空-固相微萃取方法, 联机气相色谱/质谱仪测定食用油中苯系物污染, 均获得了较好结果。

本研究建立了食用油中苯残留的静态顶空-气相色谱/质谱检测方法, 优化了顶空前处理和质谱检测的条件参数, 通过氘代苯内标消除不同基质类型对前处理效果的影响, 保证定性和定量的准确性, 具有充分的理论和技术基础以及操作可行性, 以期食用植物油质量控制提供更全面的技术支持。

## 2 材料与方法

### 2.1 材料与试剂

综合考虑山东地区食用植物油企业生产的、国外通报的、到本单位委托检测的和市场常见的食用植物油产品种类, 选择辣椒油、芝麻油、花生油、大豆油 4 种类型常见样品作为代表性基质, 样品均购自超市或为委托本单位检测的验余留样。

甲醇、N,N-二甲基乙酰胺(色谱纯, 德国 Merker 公司); 标准物质: 苯( $100 \text{ ng}/\mu\text{L}$  甲醇溶液, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司)、氘代苯(Benzene-D6, 纯度 99.5%, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司)。

### 2.2 仪器与设备

7697A 型顶空自动进样器(使用配有金属密封盖和惰性密封垫的  $20 \text{ mL}$  玻璃顶空瓶)、7890-5977B 型气相色谱-质谱仪(配四级杆检测器)(美国 Agilent 公司)。

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 标准溶液的配制

准确移取一定量的苯标准物质和氘代苯标准物质, 分别使用 N,N-二甲基乙酰胺稀释成浓度为  $10 \text{ mg/L}$  的苯标准溶液和氘代苯内标溶液。

#### 2.3.2 仪器条件

气相色谱条件: 载气(高纯 He)  $1 \text{ mL}/\text{min}$ ; 进样口温度  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 分流比 10:1; HP-5MS 毛细管色谱柱( $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}, 0.25 \text{ } \mu\text{m}$ ); 柱温  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  保持 5 min,  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升至  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 传输线  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

质谱条件: 离子源(EI 源)  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ , 四极杆  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 扫描方式: 全扫描+选择性离子扫描(SCAN+SIM), 扫描范围 ( $m/z$ ): 50~500, 苯( $m/z$ ): 50、51、52、78, 氘代苯( $m/z$ ): 52、54、56、84。

#### 2.3.3 空白样品制备

将辣椒油、芝麻油、花生油、大豆油 4 种代表性基质, 在实验室条件下经  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  加热 30 min 并通入干燥氮气处理, 确保本底不含苯和氘代苯干扰后作为空白样品。另将上述 4 种空白样品按等体积混合, 作为混合空白样品。

### 2.3.4 样品处理

准确称取 5 g(精确至 0.01 g)样品至 20 mL 玻璃顶空瓶中,加入氘代苯标准工作液 20  $\mu\text{L}$ , 加盖密封后水平摇动混匀,制成氘代苯内标含量为 40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的待测样品。

### 2.3.5 加标样品制备

准确称取 5 g(精确至 0.01 g)空白样品 (2.3.3)至 20 mL 玻璃顶空瓶中,加入苯标准工作液、氘代苯标准工作液(2.3.1)各 20  $\mu\text{L}$ , 加盖密封后水平摇动混匀,制成含苯、氘代苯内标含量均为 40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的加标样品。

## 3 结果与分析

### 3.1 样品前处理参数的选择及优化

#### 3.1.1 顶空平衡温度的优化

根据苯的沸点为 80  $^{\circ}\text{C}$ , 在其他参数固定的条件下,使用按 2.3.5 制备的混合加标样品,分别经顶空 40、50、60、70、80、90、100、110  $^{\circ}\text{C}$ 恒温下平衡 30 min 后注入气相色谱-质谱仪,按 2.3.2 仪器条件进行测定,考察不同平衡温度对目标物峰面积的影响。

结果表明,在 40~110  $^{\circ}\text{C}$ 范围内,苯与氘代苯的峰面积随温度上升而增加(图 1),故在一定温度范围内,平衡温度越高,苯与氘代苯的蒸气压越高,顶空气体的浓度越高,分析灵敏度越高;另一方面,过高的平衡温度可能造成待测组分在传输管路中的冷凝,导致进样精度降低,同时样品中挥发物增加,也可能导致干扰增多。结合进样器恒温状态控制性能、顶空瓶耐压性及气密性等因素,选择 80  $^{\circ}\text{C}$  作为标准平衡温度。

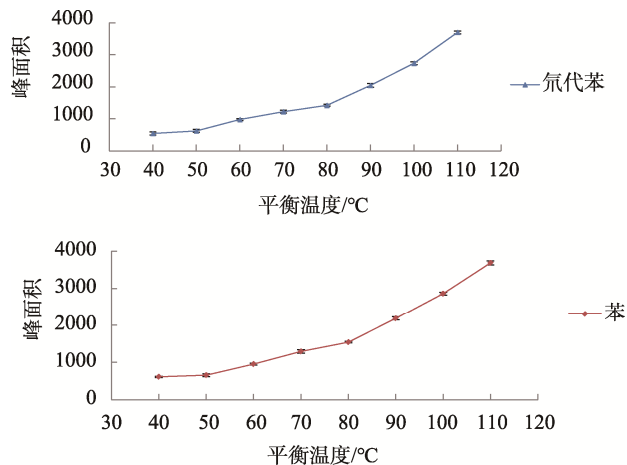


图 1 不同平衡温度下的目标物峰面积变化( $n=3$ )  
Fig.1 Responses of target compound at different heating temperatures( $n=3$ )

#### 3.1.2 顶空平衡时间的优化

顶空平衡时间本质上取决于被测组分分子从样品基质到气相的扩散速度。扩散速度越快,即分子扩散系数越大,所需平衡时间越短,顶空分析中则可以通过峰面积的变化速率进行判断。

使用按 2.3.5 制备的 4 种加标样品分别在 80  $^{\circ}\text{C}$ 恒温下分别平衡 2、4、6、8、10、20、30、40、50 min 后,注入气相色谱-质谱仪,按 2.3.2 仪器条件进行测定,考察不同平衡时间对峰面积的影响。

如图 2,当平衡时间较短时,氘代苯峰面积随着平衡进程的进行而快速增加,在 8 min 左右时即可到达曲线最高点;在 10~40 min 阶段,峰面积基本恒定,说明过长的平衡时间并不会使检测灵敏度明显提高;当平衡时间达到 50 min 时,峰面积略有下降,故认为平衡时间在 10~30 min

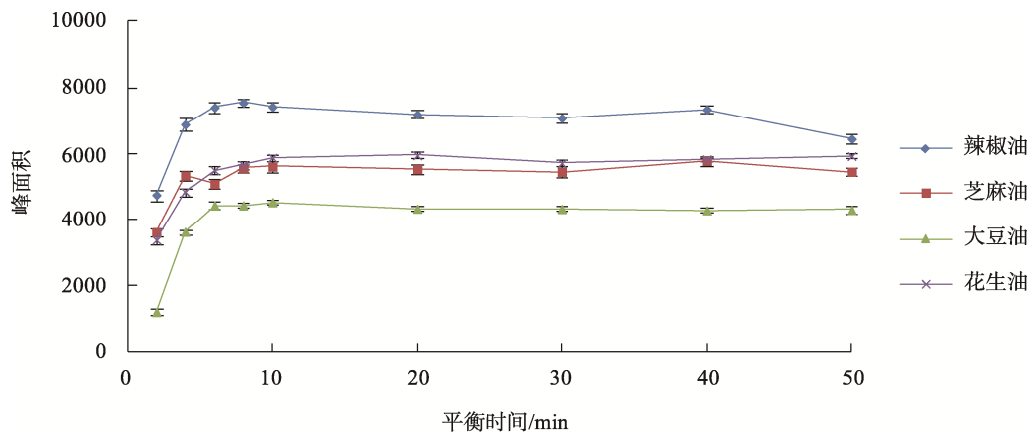


图 2 不同基质中的氘代苯在不同平衡时间下的响应变化( $n=3$ )  
Fig.2 Responses of target compound at different heating time( $n=3$ )

是合适的。考虑到不同样品类型、顶空进样器是否具备振荡功能都可能导致待测组分在两相平衡的速率存在差异, 为保证充分达到平衡状态, 同时考虑到多样品测定操作的连续性, 避免过长的分析时间, 且避免过长受热可能导致的组分变化, 选择 30 min 作为标准平衡时间。

### 3.2 方法性能

#### 3.2.1 特异性

选取辣椒油、芝麻油、花生油、大豆油 4 种代表

性样品, 按 2.3.3 和 2.3.5 方法制成混合空白样品和混合加标样品, 分别使用优化的顶空平衡条件(3.1)和气相色谱参数(2.3.2)进行测定。

对数据使用 NIST 谱库检索, 并以  $m/z=78$  为苯的特征离子,  $m/z=84$  为氘代苯内标的特征离子进行提取比对, 结果表明: 在苯及氘代苯的特征离子保留值处, 加标样品中目标峰能够有效与杂峰分离(图 3、图 4), 可以认为方法特异性能够满足检测需要。

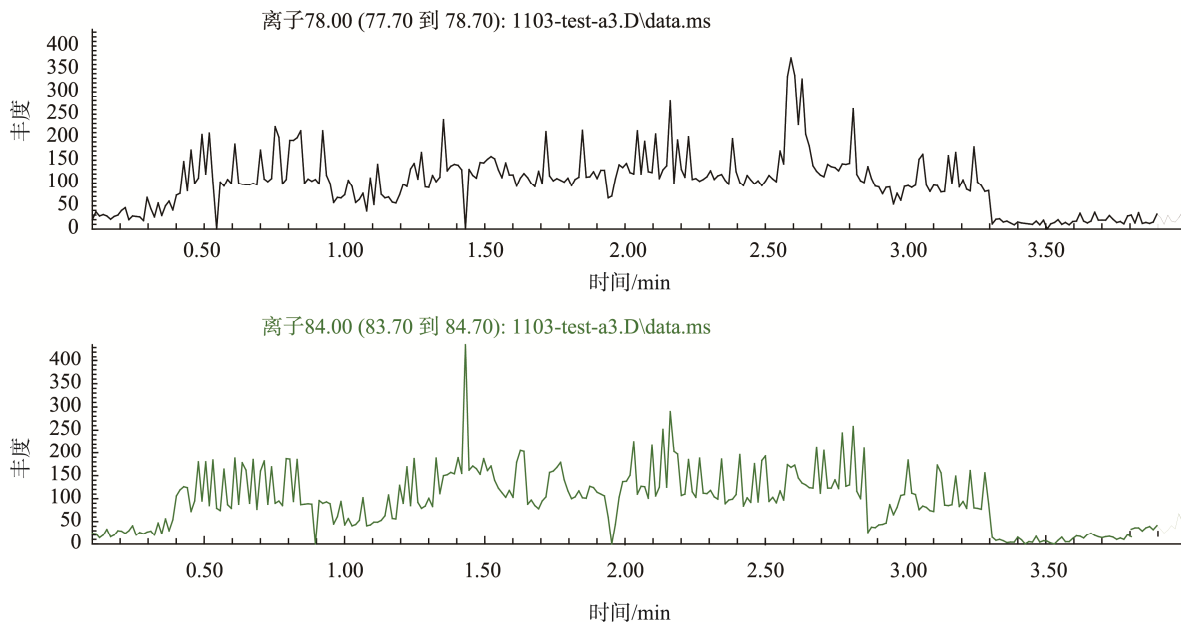


图 3 混合样品空白苯( $m/z=78$ )、氘代苯( $m/z=84$ )SIM 图  
Fig.3 SIM chromatograms of benzene & benzene-D for mixed oil blank

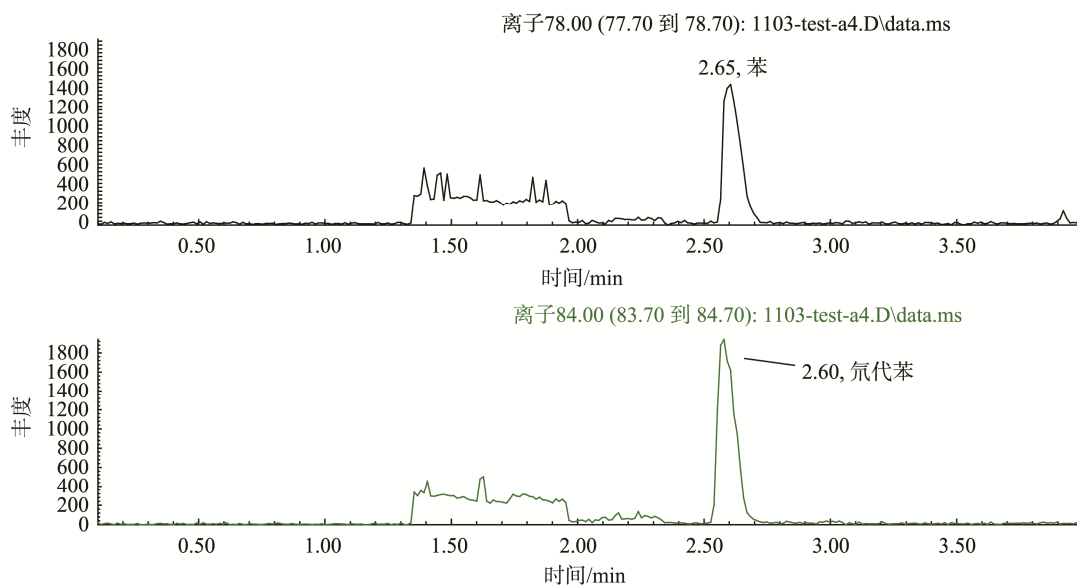


图 4 混合样品空白添加 40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  苯( $m/z=78$ )、氘代苯( $m/z=84$ )SIM 图  
Fig.4 SIM chromatograms of benzene & benzene-D for spiked mixed oil blank (40  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

### 3.2.2 检出限和定量限

分别选取辣椒油、芝麻油、花生油、大豆油 4 种代表性样品,按 2.3.5 方法制成浓度水平为 4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的加标样品,使用优化的顶空平衡条件(3.1)和气相色谱-质谱参数(2.3.2)进行测定。根据目标物峰高响应值和仪器基线平均噪音,计算方法检出限(limit of detection, LOD)及定量限(limit of quantitation, LOQ),详见表 1。方法检出限和定量限能够满足实际检测需要。

### 3.2.3 线性关系

分别选取辣椒油、芝麻油、花生油、大豆油 4 种代表性样品,按 2.3.5 方法制为苯含量为 4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  至 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的标准系列,使用优化的顶空平衡条件(2.1)和气相色谱-质谱参数(2.3.2)进行测定,以苯与氘代苯内标的峰面积

之比为纵坐标、对应的苯的质量浓度为横坐标绘制标准曲线,回归方程及相关系数  $r^2$  详见表 2。结果表明,内标法标准曲线  $r^2$  均大于 0.99,线性关系良好,能够满足检测定量需要。

### 3.2.4 正确度和重复性

分别选取辣椒油、芝麻油、花生油、大豆油 4 种代表性样品,按 2.3.5 方法制成浓度水平为 4、50、100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的加标样品,每个浓度水平做 6 个平行,使用优化的顶空平衡条件(3.1)和气相色谱-质谱参数(2.3.2)进行测定,计算样品加标回收率及相对标准偏差(relative standard deviation, RSD),详见表 2。结果表明,在 3 个浓度水平上的样品加标回收率范围为 88.8%~106.1%,相对标准偏差为 5.7%~18.4%,正确度及重复性良好,能够满足检测定量需要。

表 1 不同基质的检出限和定量限  
Table 1 LODs & LOQs of different matrices

基质	苯峰高	平均噪声	RMS S/N	LOD 理论值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	LOQ 理论值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$
辣椒油	1206	634.7	21.0	0.60	1.90
芝麻油	464	55.7	20.2	0.59	1.98
花生油	609	18.5	95.5	0.13	0.42
大豆油	654	68.7	33.8	0.36	1.18

计算公式: LOD:  $S/N=3$ ; LOQ:  $S/N=10$

表 2 不同基质标准系列的测量范围和线性  
Table 2 Measurement range and linearity of different matrices

基质	测量范围	曲线回归方程	$r^2$
辣椒油	4~200 $\mu\text{g}/\text{kg}$	$Y=54.181X+789.48$	0.9986
芝麻油		$Y=44.033X+621.47$	0.9974
花生油		$Y=28.427X+853.58$	0.9984
大豆油		$Y=23.822X+459.59$	0.9942

表 3 正确度和重复性验证数据( $n=6$ )  
Table 3 Mean recoveries and precisions of different matrices ( $n=6$ )

基质	添加水平/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	检测平均值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	回收率/%	RSD/%
辣椒油	4	3.6	89.6	13.3
	50	47.8	95.7	7.1
	100	94.9	94.9	6.8
芝麻油	4	4.2	106.1	9.8
	50	46.8	93.7	5.7
	100	101.5	101.5	7.4
花生油	4	3.8	95.2	17.6
	50	45.5	91.0	8.3
	100	94.0	94.0	9.3
大豆油	4	3.8	94.9	18.4
	50	49.6	99.2	10.1
	100	88.8	88.8	8.0

## 3.3 实际样品检测

按照本方法(2.3.3.1)对从市场购买的和到本单位委托的 20 个食用植物油样品进行检测,检出 1 批苏籽油含苯 48  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 1 批洋葱调味油含苯 25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 1 批调和油 25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 2 批大豆油分别含苯 58  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、96  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 检出率高达 20%。

## 4 结论

本研究建立了食用油中苯残留的静态顶空-气相色谱/质谱检测方法,通过考察不同平衡温度和平衡时间,认为 80  $^{\circ}\text{C}$ 、30 min 是较理想的顶空前处理参数;通过使用氘代苯内标可提高定性和定量的准确性;考察了几种不同样品类型下的方法性能,在 4~200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  范围内线性良好,方法检出限 0.13~0.60  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,加标回收率 88.8%~106.1%,RSD 为 5.7%~18.4%。本方法结果准确可靠,应用于日常样品的检测取得了良好效果,可为食用植物油质量控制提供更全面的技术支持。

## 参考文献

- [1] 俞发荣,李登楼,谢明仁. 苯污染对人类健康影响研究进展[J]. 生态科学, 2016, 35(2): 195-199.  
Yu FR, Li DL, Xie MR. Research progress on effects of benzene pollution on human health [J]. Ecol Sci, 2016, 35(2): 195-199.

- [2] 贺今, 郭春, 黄涛, 等. 苯诱发再生障碍性贫血的动物模型研究[J]. 中国临床研究, 2015, 28(1): 102-103.  
He J, Guo C, Huang T, *et al.* An animal model of benzene induced aplastic anemia [J]. *Chin J Clin Res*, 2015, 28, (1): 102-103.
- [3] 世界卫生组织国际癌症研究机构致癌物清单[EB/OL]. [2017-10-27]. <http://samr.cfda.gov.cn/WS01/CL1991/215896.html>
- [4] Fleming-Jones ME, Smith RE. Volatile organic compounds in foods: A five year study [J]. *Agric Food Chem*, 2003, 51(27): 8120-8127.
- [5] Frank S, Hofmann T, Schieberle P. Quantitation of benzene in flavourings and liquid foods containing added cherry-type flavour by a careful work-up procedure followed by a stable isotope dilution assay [J]. *Eur Food Res Technol*, 2019, 245(8): 1605-1610.
- [6] 陈志锋, 孙利, 储晓刚, 等. 顶空气相色谱质谱法测定软饮料中的微量苯[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, (9): 1033-1035.  
Chen ZF, Sun L, Chu XG, *et al.* Determination of benzene in soft drinks by static headspace and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2006, (9): 1033-1035.
- [7] Ariseto AP, Vicente E, Furlani RPZ, *et al.* Development of a headspace-solid phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry (HS-SPME-GC/MS) method for the determination of benzene in soft drinks [J]. *Food Anal Methods*, 2013, 6(5): 1379-1387.
- [8] 周秀锦, 杨会成, 邵宏宏, 等. HS/GC-MS/MS 法检测海产品中二甲苯[J]. 分析测试学报, 2018, 37(7): 844-848.  
Zhou XJ, Yang HC, Shao HH, *et al.* Determination of three xylene isomers in seafoods by GC-MS /MS method with headspace injection [J]. *J Instrum Anal*, 2018, 37(7): 844-848.
- [9] 刘永波, 赵慎晃, 薛瑞芳. 顶空-气相色谱/质谱联用法测定水和废水中 8 种苯系物[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(1): 43-46.  
Liu YB, Zhao SH, Xue RF. Study on determination of benzene hydrocarbon in water and wastewater by HS-GC/MS [J]. *Admin Technol Environ Monitor*, 2012, 24(1): 43-46.
- [10] 彭剑林, 王志娟, 李海玉, 等. 动态顶空-气相色谱质谱法测定家用搅拌机中苯系物迁移量[J]. 化学试剂, 2018, 40(5): 437-441.  
Peng JL, Wang ZJ, Li HY, *et al.* Determination of BTEXs migration amount in food blender by dynamic headspace GC-MS [J]. *Chem Reag*, 2018, 40(5): 437-441.
- [11] 王振容, 洪于淮, 叶凌峰. 一起进口精炼棕榈油苯污染事件的处理报告[J]. 中国国境卫生检疫杂志, 2001, (5): 285-286.  
Wang ZR, Hong YZ, Ye LF. Report on the handling of benzene contamination incident of imported refined palm oil [J]. *Chin J Frontier Health Quar*, 2001, (5): 285-286.
- [12] 孙卫华, 马卉, 李泉, 等. 顶空 GC-MS 法测定植物油中的 6 种挥发性苯系物[J]. 食品工业科技, 2012, 33(5): 337-339, 383.  
Sun WH, Ma H, Li Q, *et al.* Determination of 6 kinds of volatile benzene in vegetable oil by headspace GC-MS [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2012, 33(5): 337-339, 383.
- [13] 乙小娟, 王玥, 张慧, 等. 静态顶空-气相色谱质谱联用法测定进出口油脂中的四种苯系物污染[J]. 食品工业科技, 2012, 33(6): 99-101.  
Yi XJ, Wang Y, Zhang H, *et al.* Determination of 4 kinds of BTEX in imports and exports oils and fats by headspace GC-MS [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2012, 33(6): 99-101.
- [14] 郭莹莹, 赵鸿雁, 乙小娟, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定食用植物油中挥发性有机物[J]. 理化检验-化学分册, 2011, 47(5): 550-554.  
Guo YY, Zhao HY, Yi XJ, *et al.* GC-MS determination of volatile organic compounds in edible vegetable oil with HS-SPME [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2011, 47(5): 550-554.
- [15] 顾强, 王玥, 卢志琴, 等. 食用油中 6 种苯系物残留量的测定——顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法[J]. 中国油脂, 2013, 38(1): 67-69.  
Gu Q, Wang Y, Lu ZQ, *et al.* Detection of six kinds of BTEX in edible oil by HS-SPME-GC/MS [J]. *China Oils Fats*, 2013, 38(1): 67-69.
- [16] 左青, 孙勤, 维祥, 等. 劣质溶剂对油料浸出的影响及对策[J]. 西部粮油科技, 2000, (5): 27-28.  
Zuo Q, Sun Q, Wei X, *et al.* The influence of inferior solvent on oil leaching and its countermeasures [J]. *China Western Cere Oils Technol*, 2000, (5): 27-28.
- [17] 周丽, 程远欣, 杨清山, 等. 万寿菊提取物中苯的污染来源分析[J]. 中国食品添加剂, 2018, (1): 62-66.  
Zhou L, Cheng YX, Yang QS, *et al.* Contamination source of benzene in marigold extract [J]. *China Food Addit*, 2018, (1): 62-66.
- [18] Sayed MG, Ghoreishi M, Masoum S. Highly porous nanostructured copper oxide foam fiber as a sorbent for head space solid-phase microextraction of BTEX from aqueous solutions [J]. *Microchem J*, 2019, 145: 210-217.
- [19] 宋吉英, 郭峰. 顶空液相微萃取-气相色谱法测定指甲油中的苯类物质[J]. 化学试剂, 2012, 34(5): 441-443.  
Song YJ, Guo F. Determination of benzene in nail polish by headspace liquid microextraction and gas chromatography [J]. *Chem Reagent*, 2012, 34(5): 441-443.
- [20] 吴金浩, 王召会, 王摆, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法测定海洋沉积物中的苯系物[J]. 色谱, 2013, 31(12): 1218-1223.  
Wu JH, Wang ZH, Wang B, *et al.* Determination of benzene series in marine sediment by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2013, 31(12): 1218-1223.
- [21] 钟岩. 用顶空-气相色谱质谱法测定固体废物中苯系物的分析方法[J]. 青海环境, 2016, 26(2): 86-89.  
Zhong Y. Determination of benzene series in solid waste by headspace-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Qinghai Environ*, 2016, 26(2): 86-89.
- [22] 韩陈, 孙多志, 左莹, 等. 顶空-气相色谱法测定修正类产品中 10 种苯类溶剂残留[J]. 分析测试学报, 2016, 35(7): 901-904.  
Han C, Sun DZ, Zuo Y, *et al.* Determination of 10 kinds of benzene solvent residues in modified products by headspace-gas chromatography [J]. *J Instrum Anal*, 2016, 35(7): 901-904.
- [23] 陈虹, 钟明, 唐昊冶, 等. 直接加热—静态顶空—气相色谱/质谱法测定土壤中苯系物[J]. 土壤学报, 2016, 53(4): 1074-1083.  
Chen H, Zhong M, Tang HZ, *et al.* Determination of BTEXs with static headspace-gas chromatography/mass spectrometer by direct heating soil samples [J]. *Acta Pedol Sin*, 2016, 53(4): 1074-1083.
- [24] 陆荣利, 段晋, 方树桔, 等. HS-GC-MS 法测定万寿菊提取物中有机溶剂残留[J]. 中国食品添加剂, 2015, (12): 150-153.  
Lu RL, Duan J, Fang SJ, *et al.* Determination of organic solvent residue in marigold extract by HS-GC-MS [J]. *China Food Addit*, 2015, (12): 150-153.
- [25] 邵卫卫, 薛娜娜, 周敏, 等. 顶空-气相色谱法测定复合包装材料中溶剂的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2016, 52(1): 102-105.

- Shao WW, Xue NN, Zhou M, *et al.* Determination of solvent residual in composite packaging materials by headspace gas chromatography [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2016, 52(1): 102–105.
- [26] 喻亮宇, 黄海萍. 顶空气相色谱法同时测定药品包装用复合膜材料中 14 种残留溶剂量[J]. *中国药品标准*, 2018, 19(3): 191–195.
- Yu LY, Huang HP. Simultaneous determination of 14 kinds of residual solvents-in the laminated film materials for pharmaceutical packaging by headspace gas chromatography [J]. *Drug Stand China*, 2018, 19(3): 191–195.
- [27] SN/T 2933-2011 化妆品三氯甲烷、苯、四氯化碳、三氯硝基甲烷、硝基苯和二氯甲苯的检测方法[S].
- SN/T 2933-2011 Determination of chloroform, benzene, carbon tetrachloride, chloropicrine, nitrobenzene and dichlorotoluene in cosmetics [S].
- [28] GB/T 23990-2009 涂料中苯、甲苯、乙苯和二甲苯含量的测定 气相色谱法[S].
- GB/T 23990-2009 Determination of the contents of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in coatings-Gas chromatography [S].
- [29] GB/T 27580-2011 精油和芳香萃取物 残留苯含量的测定[S].
- GB/T 27580-2011 Essential oils and aromatic extracts-Determination of residual benzene content [S].
- [30] GB/T 30519-2014 轻质石油馏分和产品中烃族组成和苯的测定 多维气相色谱法[S].
- GB/T 30519-2014 Determination of hydrocarbon types and benzene in light petroleum distillates and products-Multidimensional gas chromatographic method [S].
- [31] GB/T 32443-2015 家具中挥发性有机物释放量的测定 小型散发罩法[S].
- GB/T 32443-2015 Determination of the emission of volatile organic compounds from furniture-Emission test cell method [S].
- [32] GB/T 18883-2002 室内空气质量标准[S].
- GB/T 18883-2002 Indoor air quality standard [S].
- [33] GB/T 5750.8-2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标[S].
- GB/T 5750.8-2006 Standard examination methods for drinking water-Organic parameters [S].
- [34] Amtliche sammlung 64 LFGB: L 00. 00–24 Bestimmung von benzol, toluol und xylool-Isomeren in lebensmitteln [S].
- [35] Vinci RM, Canfyn M, Meulenaer BD, *et al.* Determination of benzene in different food matrices by distillation and isotope dilution HS-GC/MS [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 672(1–2): 124–9.
- [36] Kim EM, Kim DA, Kwon SW, *et al.* Headspace conditions and ingredients can affect artefactual benzeneformation in beverages [J]. *Food Chem*, 2019, (293): 278–284.
- [37] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
- GB 5749-2006 Standards for drinking water quality [S].
- [38] 江小明, 何东平, 卢跃鹏, 等. 顶空气相色谱法测定食用油中低沸点卤代烃[J]. *中国油脂*, 2010, 35(8): 76–79.
- Jiang XM, He DP, Lu YP, *et al.* Determination of low-boiling halogenated hydrocarbons in edible oil by headspace gas chromatography [J]. *China Oils Fats*, 2010, 35(8): 76–79.
- [39] 章晴, 陈士恒, 高丁, 等. 顶空-气相色谱法测定食用植物油中溶剂残留的方法研究[J]. *分析测试技术与仪器*, 2015, 21(4): 225–230.
- Zhang Q, Chen SH, Gao D, *et al.* Study on determination of solvents residuals in edible vegetable oils by headspace gas chromatography [J]. *Anal Test Technol Instrum*, 2015, 21(4): 225–230.
- [40] 王永芳, 葛含光, 王利强, 等. 顶空气相色谱法快速测定食用植物油中有机溶剂残留量的研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(2): 432–435.
- Wang YF, Ge HG, Wang LQ, *et al.* Study on rapid determination of residual solvents in edible vegetable oils by headspace gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(2): 432–435.
- [41] 雷凯, 王芳, 王建国. 自动顶空毛细柱气相色谱内标法测定食用植物油六号溶剂残留量[J]. *中国卫生检验杂志*, 2019, 29(7): 795–797.
- Lei K, Wang F, Wang JG. Determination of No. 6 solvent residual in edible vegetable oil by auto headspace capillary gas chromatography with internal standard [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2019, 29(7): 795–797.
- [42] 李天雨, 李井涛, 王潇. 顶空-气相色谱法测定食用油中苯和正己烷的残留量[J]. *中国油脂*, 2017, 42(11): 113–115.
- Li TY, Li JT, Wang X. Determination of residual amounts of benzene and n-hexane in edible oil by head-space GC [J]. *China Oils Fats*, 2017, 42(11): 113–115.
- [43] 苏建国, 阮云飞, 孟庆顺. 气相色谱顶空内标法快速测定植物油中苯含量[J]. *现代食品*, 2019, (12): 164–166.
- Su JG, Ruan YF, Meng QS. Rapid determination of benzene in vegetable oil by headspace internal standard gas chromatography [J]. *Mod Food*, 2019, (12): 164–166.
- [44] Gilbert-López B, Robles-Molina J, García-Reyes JF, *et al.* Rapid determination of BTEXS in olives and olive oil by headspace-gas chromatography/mass spectrometry (HS-GC-MS) [J]. *Talanta*, 2010, 83(2): 391–399.

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



王 宇, 硕士, 工程师, 主要研究为食品农产品安全检测。

E-mail: wangyu8511@126.com