

气相色谱-三重四极杆串联质谱法同时测定茶叶中 16种多环芳烃

王征*, 徐清, 詹重清, 刘文菁, 何孟杭, 邱秀玉

(福建省产品质量检验研究院, 福州 350002)

摘要: 目的 建立同时测定不同类别茶叶中16种多环芳烃的气相色谱-三重四极杆串联质谱法。**方法** 茶叶样品粉碎均匀后, 用正己烷超声波萃取, 分子印迹固相萃取柱净化, 氮吹浓缩后, 用气相色谱-三重四极杆串联质谱法检测目标物, 外标法定量。**结果** 茶叶中16种多环芳烃在5~2500 µg/L范围内线性关系良好, 相关系数(r)在0.9986~0.9999之间, 在绿茶和黑茶样品中添加20、100、500 µg/kg 3个浓度水平的平均加标回收率在80.1%~104.4%之间, 相对标准偏差不大于8.0%, 各目标物的检出限范围在0.4~4.3 µg/kg之间, 定量限为1.3~14.3 µg/kg。**结论** 该方法操作简单快捷、灵敏度高、准确度高、选择性良好、线性范围宽, 各目标物分离效果好, 能有效地降低茶叶样品的基质干扰, 能够作为茶叶中的16种多环芳烃含量同时检测的确证方法。

关键词: 茶叶, 多环芳烃; 分子印迹固相萃取; 气相色谱-三重四极杆串联质谱法

Simultaneous determination of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry

WANG Zheng*, XU Qing, ZHAN Chong-Qing, LIU Wen-Jing, HE Meng-Hang, QIU Xiu-Yu

(Fujian Inspection and Research Institute for Product Quality, Fuzhou 350002, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons in various teas by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. **Methods** The tea samples were crushed, extracted under ultrasonication using hexane, cleaned up by molecular imprinted polymer solid phase extraction column, blown and concentrated by nitrogen, analyzed by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry, and quantified by external standard method. **Results** The 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons showed good linearity in the range of 5-2500 µg/L, and the correlation coefficients (r) was 0.9986-0.9999, the average recoveries from the green tea and dark tea samples at the 3 concentration levels of 20, 100, 500 µg/kg were in the range of 80.1%-104.4%, and the relative standard deviations were no more than 8.0%, the limits of detection were 0.4-4.3 µg/kg, and the limits of quantification were 1.3-14.3 µg/kg. **Conclusion** This method is simple and fast, has high sensitivity, high accuracy, good selectivity and wide linear range, the separation effect of each target substance is good, and the matrixes interference of tea samples can be effectively reduced, and can be used as a method for the simultaneous determination of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea.

基金项目: 福建省市场监督管理局科技项目(FJMS2019010)、福建省产品质量检验研究院科技项目(KY201935A)

Fund: Supported by the Fujian Administration for Market Regulation Project (FJMS2019010), and the Fujian Inspection and Research Institute for Product Quality Project (KY201935A)

***通信作者:** 王征, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全分析。E-mail: 26786530@qq.com

***Corresponding author:** WANG Zheng, Master, Senior Engineer, Fujian Inspection and Research Institute for Product Quality, No.121, Yangqiao West Road, Gulou District, Fuzhou 350002, China. E-mail: 26786530@qq.com

KEY WORDS: tea; polycyclic aromatic hydrocarbons; molecular imprinted polymer solid phase extraction; gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry

0 引言

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是具有致癌、致畸、致突变性,并且会随气体交换在大气与植物、土壤、水之间相互扩散,已被世界各国列为优先控制的环境污染物^[1-2]。茶叶作为农产品,一方面会受到来自环境的 PAHs 污染,另一方面茶叶的部分加工过程如干燥、发酵、焙火也会进一步改变终产品中 PAHs 的污染水平。国内外对茶叶中 PAHs 的研究文献不多,而且这些文献对茶叶中 PAHs 的污染水平报道相差极大(接近 4 个数量级)^[3]。这一方面说明不同工艺、不同产地的茶叶中 PAHs 的污染水平高低不一^[3];另一方面也说明目前茶叶中 PAHs 的检验方法并不成熟,不同前处理和仪器方法得到的检测结果往往差距很大^[4]。

近年来,用于检测食品中 PAHs 的方法主要有高效液相色谱法^[5-7]、液相色谱-质谱法^[8]、气相色谱法^[9-10]、气相色谱-质谱法^[10-14]、气相色谱-三重四极杆串联质谱法^[15-17]等。其中气相色谱法、高效液相色谱法和气相色谱-质谱法的灵敏度相对偏低,易出现假阳性,存在无法准确定性的局限性,液相色谱-质谱法检测 PAHs 的报道仅有食用油^[8]。用于食品中 PAHs 的提取方法主要有超声波提取、涡旋提取、振荡提取、加速溶剂萃取等,净化方法主要有普通固相萃取、固相微萃取和分子印迹固相萃取(molecular imprinted polymers solid phase extraction, MIPs/SPE)^[3]。本研究拟采用超声波提取、固相萃取净化等简单便捷的前处理技术,利用 MIPs/SPE 对 PAHs 的专一性吸附作用和三重四极杆串联质谱法的多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式,以期能有效降低茶叶基质的背景干扰,实现对 16 种常见的多环芳烃的精准定性定量分析,最终采用市售 60 批茶叶样品验证本方法的稳定性和可行性,并对所检不同种类茶叶中 PAHs 的污染水平进行初步分析,为茶叶污染物限量指标的制定提供技术手段和基础数据支撑。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(primary secondary amine, PSA)、十八烷基硅烷键合硅胶(C₁₈)、石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB)(日本岛津公司);正己烷、丙酮、二氯甲烷(色谱级)、多孔碳纳米管(multi-wall carbon nanotubes, MWCNTS)、弗罗里硅土(florisil)、CNWBOND MIPs/SPE 柱(1 g/10 mL)(德国 CNW 公司)。

16 种多环芳烃混合标准品:萘(naphthalene, Nap)、芘(acenaphthylene, AcPy)、芘(acenaphthene, AcP)、芴(fluorene, Flu)、菲(phenanthrene, Phe)、蒽(anthracene, Ant)、荧蒽(fluoranthene, Flt)、芘(pyrene, Pyr)、苯并(a)蒽[benzo(a)anthracene, BaA]、屈(chrysene, Chr)、苯并(b)荧蒽[benzo(b)fluoranthene, BbFL]、苯并(k)荧蒽[benzo(k)fluoranthene, BkFL]、苯并(a)芘[benzo(a)pyrene, BaP]、茚(123-cd)芘[Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Inp]、二苯并(ah)蒽[dibenzo(a,h)anthracene, DBA]、苯并(ghi)芘[benzo(g,hi)perylene, BghiP] (100 μg/mL, 溶解于正己烷,美国 Accustandard 公司)。

茶叶样品:白茶 10 份(包括白毫银针 2 份,白牡丹 2 份,寿眉和贡眉各 3 份)、绿茶 10 份(包括黄山毛尖 1 份,普洱生茶 1 份,龙井茶 2 份,黄山毛峰和高山绿茶各 3 份)、花茶 10 份(均为茉莉花茶)、乌龙茶 10 份(包括铁观音和武夷岩茶各 5 份)、红茶 10 份(包括红碎茶和高山红茶各 3 份,小种红茶 2 份,金骏眉 1 份,祁门红茶 1 份)、黑茶 10 份(包括普洱熟茶 5 份,安化黑茶 3 份,黑砖茶 2 份),均购于福建省福州市、泉州市、宁德市和南平市的超市和茶叶店。

1.2 仪器与设备

DB-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)、HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)、7000D 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪(美国安捷伦公司);DTC-27 超声波清洗机(鼎泰生化科技设备制造有限公司);IKAMS 3 basic 单发涡旋振荡器(上海沪粤明科学仪器有限公司);Avanti J-E 高速冷冻离心机(德国 Beckman 公司);K600 粉碎机(德国 Braun 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 溶剂标准溶液和基质匹配标准溶液的配制

溶液标准储备液的配制:准确吸取 16 种 PAHs 混合标准品 1 mL 用正己烷定容到 10 mL,得到质量浓度为 10 μg/mL 的标准储备液(4 °C 以下冷藏保存),再采用逐级稀释方法,配制成 5、10、50、500 和 2500 ng/mL 溶剂标准工作溶液,现用现配。

基质匹配标准溶液:取空白茶叶样品,按照选定的前处理方法处理得到基质溶液配制 16 种 PAHs 混合标准品,得到基质匹配标准储备液和基质匹配标准工作溶液,现用现配。

1.3.2 前处理步骤

取 20 g 茶叶于粉碎机中,调节 10 档转速粉碎 3 min 备用,准确称取粉碎均匀的茶叶粉末 2.00 g,置于 20 mL

塑料离心管中, 加入 10 mL 正己烷, 在 40 kHz 频率下超声提取 10 min, 以 10000 r/min 离心 3 min, 取上清液至玻璃管中, 氮吹至 2.0 mL 涡旋混合, 待净化。

先依次用 5 mL 二氯甲烷及 5 mL 正己烷活化 MIPs/SPE 柱。将待净化液转移进柱子, 待液面降至柱床时, 用 6 mL 正己烷淋洗柱子, 再用 6 mL 二氯甲烷洗脱, 收集洗脱液氮吹至近干, 用正己烷定容到 1.0 mL, 混匀。

影响样品中 PAHs 提取效率的主要因素有提取选用的溶剂种类、提取溶剂用量、提取方式及提取时间^[18]。PAHs 的极性较弱, 难溶于水, 易溶于有机溶剂, 提取溶剂一般选用正己烷、丙酮或者二氯甲烷^[19]。食品样品中 PAHs 常用的提取方法有超声^[4,7]、涡旋^[5]、振荡^[8]等。按照上述方法处理不含 PAHs 的茶叶样品, 并添加 100 ng/mL

的混和标准溶液, 以 16 种 PAHs 的平均回收率为指标, 以提取溶剂用量(A)、提取时间(B)、选用的溶剂(C)、提取方式(D)为变量, 进行四因素三水平的正交实验, 因素水平见表 1。

1.3.3 色谱质谱条件

DB-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度: 250 °C; 柱温: 程序升温, 初始温度 60 °C 保持 1 min, 以 40 °C/min 升至 170 °C, 保持 1 min, 再以 10 °C/min 升温到 310 °C 并保持 5 min; 传输线温度: 290 °C; 进样模式: 不分流进样; 进样量: 1 μL; 载气流速: 1.0 mL/min。电子轰击离子源(electron impact ion source, EI); 源温度 230 °C; 电子能量 70 eV; 碰撞气为氮气; 溶剂延迟时间 4.5 min; MRM 模式, 16 种 PAHs 的质谱参数见表 2。

表 1 提取效率正交实验表
Table 1 Orthogonal experiment table of extraction efficiency

水平	因素			
	A 提取溶剂用量/mL	B 提取时间/min	C 提取溶剂	D 提取方式
1	5	5	正己烷	超声提取
2	10	10	丙酮	涡旋提取
3	20	15	二氯甲烷	振荡提取

表 2 16 种 PAHs 的质谱参数
Table 2 MS parameters for 16 kinds of PAHs

化合物	保留时间/min	特征离子对(<i>m/z</i>)	碰撞电压/eV
Nap	5.993	128.1→102.1*, 128.1→78.1	20, 20
AcPy	7.912	152.1→102.1*, 152.1→78.1	30, 30
AcP	8.131	153.1→77.0*, 153.1→126.0	30, 45
Flu	8.745	166.1→165.1*, 166.1→115.1	15, 45
Phe	10.034	178.1→152.1*, 178.1→128.0	25, 40
Ant	10.105	178.1→152.1*, 178.1→128.0	25, 40
Flt	12.405	202.1→176.0*, 202.1→152.1	30, 30
Pyr	12.954	202.1→200.0*, 202.1→151.0	15, 45
BaA	16.729	228.1→226.1*, 228.1→202.1	30, 30
Chr	16.863	228.1→226.1*, 228.1→202.1	30, 30
BbFL	20.705	252.1→250.1*, 252.1→226.1	40, 30
BkFL	20.837	252.1→250.1*, 252.1→226.1	40, 30
BaP	21.244	252.1→250.1*, 252.1→226.1	35, 30
Inp	26.924	276.1→274.1*, 276.1→249.0	35, 50
DBA	26.955	278.1→252.0*, 278.1→276.1	35, 40
BghiP	27.919	276.1→274.1*, 276.1→249.0	35, 50

注: *表示定量离子对。

2 结果与分析

2.1 前处理条件的选择

正交实验结果见表 3, 由表 3 可知, 对提取效率的影响依次为: 提取溶剂种类>提取溶剂用量>提取方式>提取时间, 但考虑到超声波提取适合于大批量样品的同时处理, 工作效率远高于涡旋提取, 因此选择了提取效率略低于涡旋提取的超声波提取。最后选定的合成条件为 $A_2B_2C_1D_1$ 。

2.2 净化条件的选择

QuEChERS 和固相萃取净化法是目前较为常用的净化方法, 本研究对比了 florisil、 C_{18} 、PSA、MWCNTS、GCB 5 种常用填料作为净化吸附剂的回收效果, 结果表明, 不使用 MWCNTS 和 GCB 时, 无法有效除去样品提取液中的大量色素, 但使用 MWCNTS 和 GCB 时, PAHs 的回收率普遍低于 50%, 因此, QuEChERS 净化法不适用, 故参考李成等^[20]的净化方法, 采用 MIPs/SPE 柱进行样品净化, 结果表明, 该净化条件下, 16 种多环芳烃的平均回收率在 81.3%~103.2%之间, 说明净化效果良好, 因此, 最终选择了 MIPs/SPE 柱进行净化。

2.3 色谱-质谱条件的优化

2.3.1 色谱柱的选择

PAHs 的极性较弱^[21], 根据“相似相溶”原理, 先选择 HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μ m)进行分离, 结果显示, BbFL 和 BkFL 重合为 1 个峰, 见图 1a, 通过调节升温程序, 无法改善分离效果, 而 DB-5MS 弹性石英毛细

管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μ m)可将 BbFL 和 BkFL 有效分离, 峰型尖锐对称, 见图 1b。由此可见, 即使同为 5%苯基甲基聚硅氧烷弹性石英毛细管柱, 不同厂家产品之间还是有所不同。综上, 色谱柱选择选择 DB-5MS 弹性石英毛细管柱。

2.3.2 质谱条件的选择

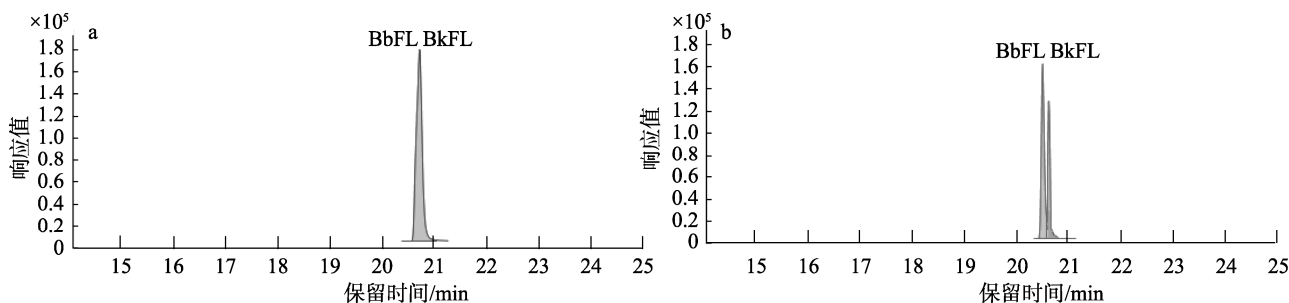
三重四极杆质谱属于低分辨质谱, 欧盟 2002/657/EC 指令规定^[16], 需要选择 2 个或 2 个以上离子对作为确证点, 方可保证定性分析和定量分析的准确性。取 16 种 PAHs 混合标准溶液(500 μ g/L), 采用 EI 电离方式进行一级全扫描, 从质谱图可以发现, 各种 PAHs 均有较为明显的基峰, 故将基峰的质量数作为母离子, 再打碎母离子得到丰度最强和丰度次强的子离子峰分别作为定量离子和定性离子。通过优化碰撞能力等参数, 得到最佳的质谱条件, 见表 2。在最佳质谱条件下, 0.10 mg/kg 茶叶基质加标样品提取液的 MRM 色谱图见图 2。由图 2 可见, 16 种多环芳烃在优化后的色谱质谱条件下均可以达到良好的分离效果, 且灵敏度高。

2.4 基质效应的评价

对于痕量检测来说, 基质效应是定量分析的关键。基质效应评价主要以基质匹配标准曲线斜率和纯溶剂标准曲线斜率的比来确定的。当斜率比<0.9 时, 为基质抑制效应; 当 $0.9 \leq$ 斜率比 ≤ 1.1 时, 基质效应可以忽略; 当斜率比>1.1 时, 为基质增强效应^[22]。以空白绿茶为基质配制标准曲线和纯溶剂标准曲线进行比较, 16 种 PAHs 的基质效应在 0.9~1.04 范围内, 基质效应可以忽略, 所以本研究采用外标法定量。

表 3 正交实验结果
Table 3 Experimental results of orthogonal experiment

	提取溶剂用量/mL	提取时间/min	提取溶剂种类	提取方式	平均回收率/%
实验 1	5	5	正己烷	超声提取	89.1
实验 2	5	10	丙酮	涡旋提取	85.3
实验 3	5	15	二氯甲烷	振荡提取	83.5
实验 4	10	5	丙酮	振荡提取	85.7
实验 5	10	10	二氯甲烷	超声提取	91.3
实验 6	10	15	正己烷	涡旋提取	97.1
实验 7	20	5	二氯甲烷	涡旋提取	89.6
实验 8	20	10	正己烷	振荡提取	91.4
实验 9	20	15	丙酮	超声提取	86.1
K_1	0.860	0.881	0.925	0.888	
K_2	0.914	0.893	0.857	0.907	
K_3	0.890	0.889	0.881	0.869	
极差	0.054	0.012	0.068	0.038	



注: a: HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); b: DB-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)。

图 1 不同色谱柱条件下 BbFL 和 BkFL 的 MRM 色谱图

Fig.1 MRM chromatograms of BbFL and BkFL under different column conditions

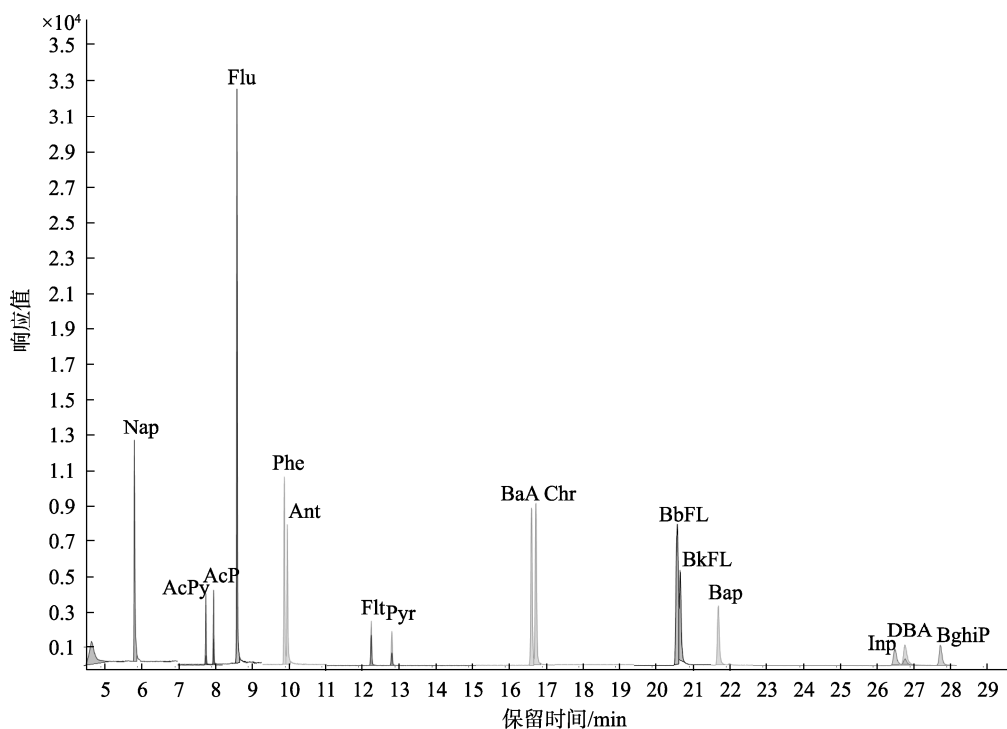


图 2 0.10 mg/kg 基质加标样品提取液的 MRM 色谱图

Fig.2 MRM chromatogram of the sample spiked with 0.10 mg/kg standards

2.5 线性范围与相关系数

按标准溶液的方法描述分别配制 5、10、50、250、2500 μg/L 的基质匹配标准溶液和溶剂标准溶液, 以目标物的质量浓度(X, μg/kg)为横坐标, 峰面积(Y)为纵坐标建立线性回归方程, 所得的线性方程见表 4, 相关系数(r)在 0.9986~0.9999 范围内。由此可见, 在 5~2500 μg/L 范围内, 16 种目标物化合物均呈良好的线性关系。以 3 倍的信噪比, 按称样 2.00 g, 定容 1.0 mL, 计算检出限(limits of detection, LODs)为 0.4~4.3 μg/kg, 定量限(limits of quantification, LOQs)为 1.3~14.3 μg/kg, 表明方法的线性范围宽且线性较好, 适合茶叶中不同含量的 PAHs 同时检测。

表 4 16 种 PAHs 的线性回归方程

Table 4 Linear regression equations of 16 kinds of PAHs

化合物	线性回归方程	化合物	线性回归方程
Nap	$Y=2.8 \times 10^3 X - 1.6 \times 10^3$	BaA	$Y=2.0 \times 10^3 X - 8.8 \times 10^2$
AcPy	$Y=1.1 \times 10^3 X - 2.1 \times 10^3$	Chr	$Y=1.8 \times 10^3 X - 1.6 \times 10^3$
AcP	$Y=7.8 \times 10^3 X - 5.8 \times 10^3$	BbFL	$Y=3.9 \times 10^3 X - 2.3 \times 10^3$
Flu	$Y=3.5 \times 10^3 X - 3.3 \times 10^3$	BkFL	$Y=5.8 \times 10^3 X - 5.0 \times 10^3$
Phe	$Y=1.7 \times 10^3 X - 1.3 \times 10^3$	BaP	$Y=1.2 \times 10^3 X - 1.0 \times 10^3$
Ant	$Y=2.0 \times 10^3 X - 1.4 \times 10^3$	Inp	$Y=4.4 \times 10^2 X - 4.1 \times 10^2$
Flt	$Y=2.7 \times 10^3 X - 1.5 \times 10^3$	DBA	$Y=5.1 \times 10^2 X - 3.9 \times 10^2$
Pyr	$Y=3.7 \times 10^3 X - 2.3 \times 10^3$	BghiP	$Y=6.0 \times 10^2 X - 5.6 \times 10^2$

2.6 方法的准确度和精密度

在优化后的实验条件下,分别在绿茶、黑茶空白样品中添加 20、100、500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 个水平进行加标回收实验,每个水平做 3 个平行。在 3 个不同添加水平下,16 种 PAHs 的加标回收率为 80.1%~104.4%,相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 0.5%~8.0%,表明方法的准确度和精密度均较好。

2.7 实际样品分析

利用本研究建立的方法对市售的 60 份茶叶样品中的 16 种 PAHs 进行测定,所有样品均有检出 PAHs,PAHs 总量范围为 12.0~323.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。所测样品白茶、绿茶、花茶、乌龙茶、红茶、黑茶中 PAHs 总量的平均值分别是 69.0、115.7、121.6、132.1、185.3 和 240.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。检出的 PAHs 以 3~4 环的为主,其浓度合计超过 16 种 PAHs 浓度总合计的 70%,检出率居前 4 位的 PAHs 分别为萘、菲、芴和芘。绿茶、白茶和花茶中 5~6 环的 PAHs 检出率不足 10%,检出的样品为 1 份四川高山绿茶和 1 份寿眉;乌龙茶、红茶和黑茶样品中 5~6 环的 PAHs 检出率达 70%,未检出的样品主要有清香型铁观音、普洱茶和 1 份高山红茶等。由此可见,茶叶中 PAHs 污染程度和茶叶组织的成熟度及茶叶焙火程度具有相关性,即使用相对较幼嫩叶片和焙火程度较低的茶、绿茶 PAHs 污染程度相对较低,而使用较为粗老叶片和焙火程度较高的黑茶(特别是黑砖茶)、红茶(特别是小种红茶)PAHs 污染程度相对较高,该结论与前人研究结果相符,且填补了花茶中 PAHs 污染程度研究方面的空白^[3]。

3 结论与讨论

本研究建立了茶叶中 16 种多环芳烃的气相色谱-三重四级杆串联质谱法,与先前发表过的研究工作相比,该方法采用简单且适合批量样品同时提取的超声波萃取和对 PAHs 具有专一性吸附的 MIPs/SPE 法,缩短了前处理时间,定量准确可靠,并使用该方法完成了 60 批次不同茶叶中多环芳烃含量的检测,方法适用性良好。该方法检测快速、灵敏、成本低,能够为茶叶中 PAHs 的检测和监测提供有力的技术手段,从而达到保障茶叶产品质量水平和消费者身体健康的目的,同时也为增强我国茶叶的国际竞争力提供帮助。值得注意的是,茶叶中普遍存在一定量的 PAHs 污染,特别是采用了焙火工艺的红茶和黑茶,采用本方法进一步考察不同产地、不同季节茶叶中 PAHs 分布的差别,为茶叶中 PAHs 类有机污染物限量指标的制定提供基础数据将成为后续研究的重点。

参考文献

[1] KEYTE IJ, HARRISON RM, KIRRLMEL G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbon-A

review [J]. Chem Soc Rev, 2013, 42(24): 9333-9391.

- [2] 高贯威. 多环芳烃在茶树鲜叶-绿茶加工过程中残留水平及其在茶汤中浸出率研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2017.
GAO GW. Residue pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea leaves, green tea manufacturing procedures, and tea infusion [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences Dissertation, 2017.
- [3] 高贯威, 陈红平, 刘平香, 等. 茶叶中多环芳烃污染水平及来源研究进展[J]. 热带作物学报, 2016, 37(10): 2032-2042.
GAO GW, CHEN HP, LIU PX, *et al.* Contaminated levels and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea [J]. Chin J Trop Crops, 2016, 37(10): 2032-2042.
- [4] 胡琳玲, 刘遵莹, 刘秋玲, 等. 茶叶中多环芳烃类化合物的分布特性研究[J]. 茶叶科学, 2015, 34(6): 565-571.
HU LL, LIU ZY, LIU QL, *et al.* Distribution characteristics of the polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in tea fresh leaves [J]. J Tea Sci, 2015, 34(6): 565-571.
- [5] 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.
- [6] 陶鑫, 全洗强, 俞建国, 等. 加速溶剂萃取-旋蒸定容-高效液相色谱法检测土壤中 16 种多环芳烃[J]. 环境化学, 2019, 38(12): 2797-2807.
TAO X, QUAN XQ, YU JG, *et al.* Analysis of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in soil with accelerated solvent extraction, rotary evaporation for obtain a constant volume and high performance liquid chromatography [J]. Environ Chem, 2019, 38(12): 2797-2807.
- [7] 胡琳玲, 刘遵莹, 刘秋玲, 等. 高效液相色谱法同时检测黑茶中 16 种多环芳烃化合物[J]. 茶叶科学, 2014, 34(4): 324-330.
HU LL, LIU ZY, LIU QL, *et al.* Simultaneous determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in dark tea by HPLC [J]. J Tea Sci, 2014, 34(4): 324-330.
- [8] 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. Simultaneous determination of PAHs in edible oils by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Chin Cere Oils Ass, 2015, 30(12): 114-119.
- [9] ATIRAH MNN, RAOOV M, MOHAMAD S. Spent tea leaves as an adsorbent for micro-solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from water and food samples prior to GC-FID analysis [J]. Microchem J, 2020, 159: 920-926.
- [10] 孟虎, 赵景红, 段春风, 等. 热解析-气相色谱或气相色谱-质谱法分析大气可吸入颗粒物中的半挥发性有机化合物[J]. 分析化学, 2014, 42(7): 931-936.
MENG H, ZHAO JH, DUAN CF, *et al.* Thermal desorption-gas chromatography or gas chromatography-mass spectrometry for analysis of semi-volatile compounds on atmospheric particulate matters [J]. Chin J Anal Chem, 2014, 42(7): 931-936.
- [11] 孙细珍, 杜佳炜, 钱全全, 等. 气相色谱-质谱法检测益智药材中 16 种多环芳烃[J]. 分析测试学报, 2021, 40(5): 732-739.
SUN XZ, DU JW, QIAN QQ, *et al.* Determination of 16 polycyclic

- aromatic hydrocarbons in *Alpiniaoxyphylla* Miq by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2021, 40(5): 732-739.
- [12] ROUDBARI A, RAFIEI NR, SHARIATIFAR N, *et al.* Concentration and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in commercial tea and coffee samples marketed in Iran [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2020, 28(4), 4827-4839.
- [13] NAJMEH Y, MOJTABA S, MAHNAZ G, *et al.* A highly sensitive dispersive microextraction method with magnetic carbon nanocomposites coupled with dispersive liquid-liquid microextraction and two miscible stripping solvents followed by GC-MS for quantification of 16 PAHs in environmental samples [J]. *Chromatographia*, 2018, 81(3): 487-499.
- [14] WU PG, ZHANG LQ, HU ZY, *et al.* Contamination of 15+1 European Union polycyclic aromatic hydrocarbons in various types of tea and their infusions purchased on Hangzhou city market in China [J]. *Food Addit Contam A*, 2020, 37(10): 1621-1632.
- [15] SHI ZH, JIANG J, PANG WY, *et al.* Dispersive micro-solid phase extraction using cotton based carbon fiber sorbent for the determination of three polycyclic aromatic hydrocarbons in tea infusion by gas chromatography-quadrupole mass spectrometry [J]. *Microchem J*, 2019, 151(104209): 1-7.
- [16] ANTONIO GR, JORGE SC, LAURA MP, *et al.* Use of quick, easy, cheap, effective, rugged & safe (QuEChERS) and molecular imprinted polymer followed by gas chromatography with tandem mass spectrometry for the quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH4) in complex health supplements [J]. *J Food Compos Anal*, 2020, 93(103588): 1-8.
- [17] 张延平, 陈振超, 孙晓薇, 等. 固相萃取/气相色谱-串联质谱法测定竹笋产地土壤中 42 种持久性有机污染物[J]. *分析测试学报*, 2018, 37(12): 1431-1438.
- ZHANG YP, CHEN ZC, SUN XW, *et al.* Determination of 42 persistent organic pollutants in geographical original soil of bamboo shoot by gas chromatography-tandem mass spectrometry with solid phase extraction [J]. *J Instrum Anal*, 2018, 37(12): 1431-1438.
- [18] 王征. 气相色谱-负化学源-三重四极杆质谱法测定化妆品中的硝基麝香类化合物[J]. *色谱*, 2012, 30(11): 1178-1182.
- WANG Z. Determination of synthetic nitro-musks in cosmetics by gas chromatography coupled with negative chemical ionization-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(11): 1178-1182.
- [19] 魏丹, 国明, 吴慧珍, 等. 加速溶剂萃取-磁固相萃取净化-气相色谱-质谱法测定土壤中 16 种多环芳烃和 23 种有机氯残留[J]. *色谱*, 2020, 38(8): 945-952.
- WEI D, GUO M, WU HZ, *et al.* Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbon and 23 organochlorine residues in soil by accelerated solvent extraction and magnetic solid phase purification-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2020, 38(8): 945-952.
- [20] 李成, 张雪娜, 师耀龙, 等. 分子印迹固相萃取-气相色谱/质谱联用法测定污泥中多环芳烃[J]. *环境化学*, 2017, 36(1): 190-197.
- LI C, ZHANG XN, SHI YL, *et al.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge by molecular imprinting solid phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Environ Chem*, 2017, 36(1): 190-197.
- [21] Official Journal of the European Communities. Commission Decision 2002/657/EC of 12 August 2002. [EB/OL]. [2002-08-17]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/44/22814.html> [2021-07-01].
- [22] 朱炳祺, 金绍强, 徐潇颖, 等. 改进的 QuEChERS 方法结合在线凝胶色谱-气相色谱-串联质谱法测定茶叶中 39 种有机磷农药的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2018, 54(4): 433-442.
- ZHU BQ, JIN SQ, XU XY, *et al.* Determination of 39 organophosphorus pesticides in tea by online gel permeation chromatography-gas chromatography-tandem mass spectrometry coupled with modified QuEChERS method [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2018, 54(4): 433-442.

(责任编辑: 郑 丽 张晓寒)

作者简介



王 征, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全分析。

E-mail: 26786530@qq.com