

食品中多环芳烃的来源、污染状况与检测分析

许乃霞¹, 陆皓茜², 刘腾飞^{2,3*}, 施林林²

(1. 苏州农业职业技术学院, 苏州 215008; 2. 江苏太湖地区农业科学研究所, 苏州 215106;
3. 南京农业大学食品科学技术学院, 南京 210095)

摘要: 多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类持久性的有机污染物, 具有致癌、致畸、致突变等毒性, 广泛存在于食品、特别是烟熏食品中, 过量摄入将严重危害人体健康。许多国家通过制定严格的限量标准、加强检验检测等措施对食品中的 PAHs 进行防控, 但随着工业化的快速发展, 煤、石油等燃料的大量使用, 食品中 PAHs 污染的问题依然突出, 其在食品中仍普遍被检出, 已成为影响食品安全的主要风险来源之一, 关于食品中 PAHs 的污染来源、监测分析和检测技术等方面的研究也日益增多。本文概述了 PAHs 对农作物的影响, 分析了食品中 PAHs 的主要来源和污染状况, 从样品前处理和测定分析两个方面, 综述了食品中 PAHs 的主要检测技术, 评述了其优缺点, 并提出了今后研究工作的建议, 以期为食品中 PAHs 的监测分析、预防控制和深入研究提供参考。

关键词: 多环芳烃; 食品; 来源; 污染状况; 检测分析

Sources, contamination status and detection analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in food

XU Nai-Xia¹, LU Hao-Qian², LIU Teng-Fei^{2,3*}, SHI Lin-Lin²

(1. Suzhou Polytechnic Institute of Agriculture, Suzhou 215008, China; 2. Jiangsu Taihu Area Institute of Agricultural Sciences, Suzhou 215106, China; 3. College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

ABSTRACT: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a class of persistent organic pollutants, which are widely present in food, especially smoked food. These substances are carcinogenic, teratogenic, and mutagenic, and pose serious health risks to humans if consumed in excess. Many countries have taken measures to prevent and control PAHs in food by establishing strict limit standards, strengthening food determination, etc.. However, with the rapid development of industrialization and the large-scale use of coal, petroleum and other fuels, the contamination of food with PAHs remains prominent, and they are still commonly detected in food, which have become one of the main sources of risk affecting food safety, and studies on the sources, monitoring and detection of PAHs in food are also increasing. Based on recently published literatures, this review described the impacts of PAHs on crops, concluded the main sources and contamination status of PAHs in food, briefly discussed sample pretreatments and analytical methods for determining PAHs in food, and put forward several suggestions for the further study on PAHs, with a

基金项目: 江苏省农业科技自主创新资金项目[CX(22)3005]、苏州市科技计划项目(SNG2021015)

Fund: Supported by the Agricultural Science and Technology Independent Innovation Funds of Jiangsu Province [CX(22)3005], and the Key Technology Research and Development Program of Suzhou (SNG2021015)

*通信作者: 刘腾飞, 博士研究生, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: liutengfei@jaas.ac.cn

*Corresponding author: LIU Teng-Fei, Doctor Student, Associate Professor, Jiangsu Taihu Area Institute of Agricultural Sciences, Suzhou 215106, China. E-mail: liutengfei@jaas.ac.cn

view to providing references for monitoring, prevention and control, and in-depth digging of PAHs in food.

KEY WORDS: polycyclic aromatic hydrocarbons; food; sources; contamination status; detection analysis

0 引言

















多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是分子中含有两个及以上稠合芳环的碳氢化合物,是一种典型的持久性有机污染物,广泛存在于空气、水、土壤等环境介质中^[1-3],易通过动植物吸收、食品加工(如烤、炸、熏制)等途径^[4]进入食物中,由于具有“三致”效应(致癌、致畸、致突变)及多种毒性作用(生殖毒性、神经毒性、免疫毒性等)^[5-7],是当前环境和食品领域关注的重要污染物之一,其中 16 种 PAHs 被同时列为了环境和食品优先控制污染物(表 1)。由于 PAHs 对人体健康危害大^[8],许多国家对食品中 PAHs 的限量进行了规定,例如中国 GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中规定 5 类食品中 BaP 的限量为 2.0~10 μg/kg,欧盟 No 835/2011 法规^[9]中规定 BaP、BaA、BbF 和 Chr 之和,即 PAH4 总量为 10 μg/kg。因此,准确分析食品中 PAHs 的含量非常必要。PAHs 的测定需经过提取、净化、浓缩等一系列前处理过程,定性定量测定主要采用仪器方法以及一些快检方法。不同的提取、净化与测定方法的应用场景、

适用范围和技术优势不同。关于食品中 PAHs 的检测分析,国内外已有相关的研究综述,如孟祥茹等^[10]、BANSAL 等^[11]分别对食品中 PAHs 的前处理方法和检测技术作了综述。不过,食品中 PAHs 含量低,且常处于动态变化,检测过程中使用的各项技术也处于不断发展之中,近年相关技术的应用取得了一些新的进展,尚缺乏系统的归纳和总结。因此,本文基于近年来的研究,简要介绍了 PAHs 对农作物的影响,并从主要来源、污染状况和检测分析 3 个方面,对 PAHs 在食品中的研究进展进行综述,以期为今后食品中 PAHs 的监测分析、预防控制和检测方法的研究提供参考。

1 PAHs 对农作物的影响

PAHs 污染对农作物的生长、生理生态等方面均会产生影响,主要表现在使农作物的萌芽、形态、光合作用及体内酶活性等产生一些列的变化^[12-13]。例如, BaP 可对小麦幼苗产生毒害作用,使小麦生物量、株高大幅下降,明显抑制其地上部鲜重及地下部干重,并对小麦幼苗的超氧化物歧化酶(superoxide dismutase, SOD)、过氧化氢酶

表 1 16 种 PAHs 的理化信息
Table 1 Physical and chemical properties of 16 kinds of PAHs

中文名称	英文名称	英文缩写	化学式	环数	水溶解度/(mg/L)	熔点/°C	沸点/°C	蒸气压/mmHg	结构式
萘	naphthalene	Nap	C ₁₀ H ₈	2	31	80.26	218	0.087	
茚	acenaphthene	Acen	C ₁₂ H ₁₀	3	3.8	95	96	4.47×10 ⁻³	
茚烯	acenaphthylene	Aceny	C ₁₄ H ₁₀	3	16.1	92~93	265~275	0.029	
蒽	anthracene	Ant	C ₁₄ H ₁₀	3	0.045	218	340~342	1.75×10 ⁻⁶	
菲	phenanthrene	Phen	C ₁₄ H ₁₀	3	1.1	100	340	6.8×10 ⁻⁴	
芴	fluorene	Flu	C ₁₃ H ₁₀	3	1.9	116~117	295	3.2×10 ⁻⁴	
荧蒽	fluoranthene	Fluo	C ₁₆ H ₁₀	4	0.26	110.8	375	5.0×10 ⁻⁶	
苯并[a]蒽	benzo[a]anthracene	BaA	C ₂₀ H ₁₂	4	0.011	158	438	2.5×10 ⁻⁶	
䓛	chrysene	Chr	C ₁₈ H ₁₂	4	1.5×10 ⁻³	254	448	6.4×10 ⁻⁹	
䓐	pyrene	Pyr	C ₁₆ H ₁₀	4	0.132	156	393~404	2.5×10 ⁻⁶	
苯并[a]䓐	benzo[a]pyrene	BaP	C ₂₀ H ₁₂	5	3.8×10 ⁻³	179~179.3	495	5.6×10 ⁻⁹	
苯并[b]荧蒽	benzo[b]fluoranthene	BbF	C ₂₀ H ₁₂	5	8.0×10 ⁻⁴	215.7	480	9.59×10 ⁻¹¹	
苯并[k]荧蒽	benzo[k]fluoranthene	BkF	C ₂₀ H ₁₂	5	1.5×10 ⁻³	168.3	—	5.0×10 ⁻⁶	
二苯并[a,h]蒽	dibenz[a,h]anthracene	DBahA	C ₂₂ H ₁₄	6	0×10 ⁻⁴	262	—	1.0×10 ⁻¹⁰	
苯并[g,h,i]䓐	benzo[g,h,i]perylene	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	6	2.6×10 ⁻⁴	273	550	1.03×10 ⁻¹⁰	
茚并[1,2,3-c,d]䓐	indeno[1,2,3-c,d]pyrene	IP	C ₂₂ H ₁₂	6	0.062	163.6	530	10 ⁻¹⁶ ~10 ⁻¹⁰	

注: —表示无相关数据。

(catalase, CAT)活性产生抑制作用,对过氧化物酶(peroxidase, POD)活性也有一定的诱导作用^[14]。在 Fluo 或 BaP 胁迫下,油菜株高、光合速率显著降低,叶长、叶宽、叶绿素含量及地上生物量的变化呈先增加再减少的趋势^[15],而 Pyr 高浓度(>201300 $\mu\text{g}/\text{kg}$)胁迫处理可造成小白菜根干重显著下降,使小白菜种子萌发延迟、叶片变小、苗高下降、真叶失绿,从而导致减产^[16]。

虽然 PAHs 是一类有害污染物质,但一些研究发现,在一定的阈值范围内,它能够对农作物起到提质增产的作用。例如,用 600 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 PAHs 对菜心进行根部水培处理可使菜心维生素 C、可溶性蛋白、纤维素等营养成分增加,而叶面涂抹处理可提高菜心单株鲜重及可溶性糖含量,促进体内有机物积累,从而提高产量^[17]。而用 400~800 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 PAHs 处理土壤后种植菜心,可使其株高增加,并对提高菜心单株鲜重及根鲜重起到促进作用^[18]。此外,PAHs 胁迫还能够对菜心的相关酶活性产生影响,例如低浓度(73.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的 PAHs 胁迫可提高其 CAT 和 POD 活性,而中等浓度(147.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的 PAHs 胁迫有利于提高其 SOD 活性,从而降低菜心体内 PAHs 的积累^[19],使菜心品质得到提高。目前其内在的机制尚不明确,有报道指出这可能与 PAHs 具有和植物生长素等激素类似的环状结构,从而使其具有与生长素相似的作用有关^[20]。由于 PAHs 对农作物的影响具有复杂性,目前相关的研究还较少,而且涉及的 PAHs 和农作物有限,因此对于 PAHs 在农业领域的应用,还需进行更加深入的研究。

2 食品中 PAHs 的主要来源

食品中 PAHs 的来源包括多种途径(图 1)。PAHs 主要在煤炭、石油、木材等燃料的高温热解或不完全燃烧中形成^[8],它们难降解,能长距离迁移和扩散,从而污染产地

环境大气、水和土壤,并通过大气沉降、叶片或根系吸收等方式进入植物体中累积和残留,或通过水体沉积在动物体内,并通过食物链威胁人体健康。研究表明,叶片吸收是植物累积 PAHs 的主要途径^[21-23],叶片中 PAHs 的含量通常是根部的 2 倍或更高^[24],而叶菜类蔬菜中 PAHs 的含量一般比根菜类、果菜类更高^[25]。

油炸、烧烤、熏制等热加工过程是食品中 PAHs 的另一个重要来源^[26],如鱼片经高温油炸,PAHs 总量可增加近 3 倍,其中 Nap、Fluo 和 Pyr 含量可增加约 5 倍^[27],面粉经过烘焙,PAHs 含量可增加 2~6 倍^[28],食物经烟熏后,PAHs 含量可增加 7 倍左右^[29]。PAHs 的形成与食品加工的热源、温度和时间以及食品原料的预处理、食品自身性质(pH、组分、水分等等)因素^[30-31]密切相关。例如,在炭烤、气烤、电烤 3 种热源中,炭烤更易导致食品中 PAHs 的生成^[32-34]。有研究显示,在 150~350 $^{\circ}\text{C}$ 气烤条件下,当温度超过 300 $^{\circ}\text{C}$ 时,牛肉中 PAH4 的含量会超过欧盟规定的限量^[35];利用不同 pH 的腌泡汁处理烤鸡,pH 为 7.51 的腌泡汁能显著促进烤鸡中 PAHs 的形成,与 pH 为 5.35 的腌泡汁相比,PAH4 的含量增加了 4 倍以上^[36]。

此外,食品接触材料(如塑料、橡胶或纸)中 PAHs 的迁移也会对食品造成污染。一项研究对市场上 4 类食品接触材料(复合膜袋、尼龙餐具、食品用容器、一次性餐具)进行检测,全部材料均检出 PAHs(主要为 Nap、Phen、Fluo 和 Pyr),其中 Phen 的超标率最高,达 77.1%,其污染源可能来自于劣质的生产原料^[37]。另外一项研究对 20 种市售纸质食品接触材料(快餐包装纸盒、方便面包装袋、食品包装袋和纸杯)进行检测,在 1 个黄色包装纸袋中检出了高浓度的 Nap、Flu、Phen 和 Ant,其中 Ant 含量高达 201400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[38]。由于 PAHs 易溶于油脂,当食品接触材料中含有 PAHs 时,它们在使用过程中溶解于油脂并迁移到食品、尤其是高脂食品中^[39-41],导致人体暴露从而产生健康风险。

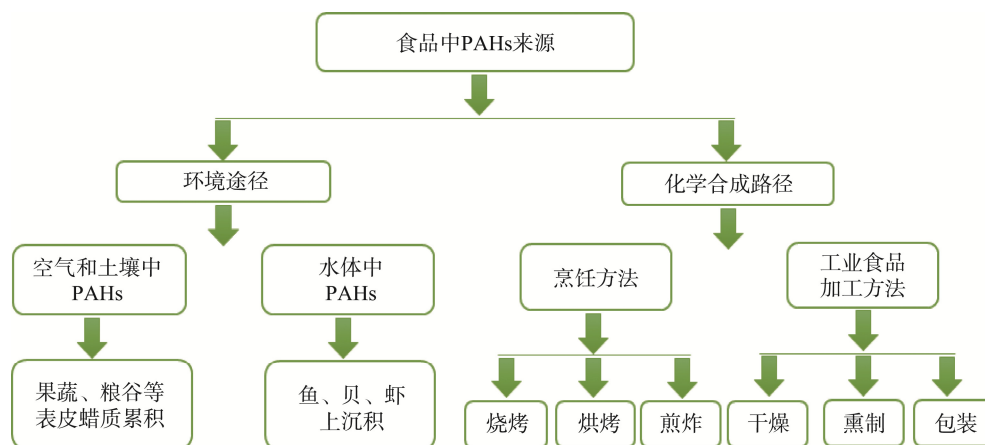


图 1 食品中 PAHs 的主要来源^[4]
Fig.1 Main sources of PAHs in food^[4]

3 食品中 PAHs 的污染状况

由于 PAHs 污染具有广泛性,使得其在食品中可被普遍检出,且污染水平较高^[42-43]。EINOLGHOZATI 等^[44]对 1972—2021 年间欧洲、非洲、东南亚、西太平洋和东地中海地区谷物产品中 PAHs 的研究数据进行分析,发现这些地区的面包、意大利面、面粉及麦麸等食物均受到了 PAHs 污染。其中, Ant、Chr、Acen 和 Nap 4 种 PAHs 含量分别在上述谷物中最高,范围为 0.39~2.95 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。YOUSEFI 等^[45]对伊朗市场上 40 种不同类型的食用油进行调查分析,所有样本均受到了 PAHs 污染,其中 BaP、PAH4 含量分别为 0.90~11.33 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 3.51~84.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$,与欧盟标准^[9]相比,超标率分别达到 52.2%和 65.2%。高贯威等^[46]对近 20 年间国内外茶叶中 PAHs 的研究情况进行分析,得出茶叶中 PAHs 检出率接近 100%,含量范围在 100~10000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,且 PAHs 污染水平与茶叶种类存在相关性,表现为红茶>黑茶>绿茶。尽管茶叶主要的消费方式是饮用而非食用,但 PAHs 能不同程度地从干茶溶进茶汤中^[47-48],因此,常饮 PAHs 含量高的茶叶可能对健康造成一定的风险。

表 2 汇总了近年来国内外食品中 PAHs 的污染状况。经比较发现,对于不同食品而言,烟熏食品受 PAHs 污染的程度最为严重,对于不同国家来说,食品中 PAHs 的组成和含量亦存在差异,如在中国、尼日利亚、阿根廷和土耳其,茶叶中 PAHs 含量最高的国家是阿根廷,达到 509.7~2746.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,最低的国家是尼日利亚,为 0.76~44.57 $\mu\text{g}/\text{kg}$,两者相差约

61.6~670.6 倍,这与不同国家的工业、经济发展水平差异有关。由于食品摄入是人体暴露 PAHs 的主要途径之一,而 PAHs 具有高毒性、高生物蓄积性等特点,因此其食品污染问题不容忽视。

4 食品中 PAHs 的检测分析

4.1 样品前处理

在食品中 PAHs 的前处理环节,应避免使用塑料、特别是低密度聚乙烯材质的实验器皿,推荐使用惰性材质(如玻璃、不锈钢等)的器皿,并用高纯度的丙酮或正己烷溶剂进行清洗,以减少 PAHs 的吸附。在浓缩过程中,样液不能蒸干,以防止轻质 PAHs (2~4 环)挥发损失,对于获得的提取物,应存放在琥珀色或用铝箔包裹的小瓶中,以避免光线照射对 PAHs 产生影响。

4.1.1 样品提取

索氏提取法(soxhlet extraction, SE)是提取食品中 PAHs 的经典方法^[34,61,68],其效果好,但耗时长,一般在 6~20 h 左右^[69-70],效率较低。为此,一些高效的提取方法不断地得到发展和应用,如超声波提取、加压液体萃取、QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)等方法。超声波法(ultrasonic extraction, UE)是用于提取不同食品介质中 PAHs 的常用方法^[49-50,53-55,58],也是我国 GB 5009.265—2021《食品安全国家标准 食品中多环芳烃的测定》和 GB 5009.27—2016《食品安全国家标准 食品中

表 2 国内外食品中 PAHs 的污染水平

Table 2 Contaminated levels of PAHs in foods products at home and abroad

国家	食品	PAHs 含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	PAHs 种类	参考文献
中国	油条	9.90~89.97	Nap、Aceny、Acen 等 16 种 PAHs	[49]
	茶叶	136.99~462.51	Nap、Aceny、Acen 等 22 种 PAHs	[50]
	鱼	34.7~108	Nap、Aceny、Acen 等 16 种 PAHs	[51]
	烟熏肉	14.4~56.3	Nap、Aceny、Acen 等 16 种 PAHs	[52]
尼日利亚	鱼罐头油和番茄汁	101~698	Nap、Aceny、Acen 等 16 种 PAHs	[53]
	茶叶	0.76~44.57	Nap、Aceny、Acen 等 16 种 PAHs	[54]
	烟熏鱼	694~3585	Nap、Aceny、Acen 等 16 种 PAHs	[55]
巴西	蜂蜜	1.4~23.3	Nap、Aceny、Acen 等 16 种 PAHs	[56]
	巧克力	8.38~41.58	BaP、BaA、BbF 和 Chr	[57]
伊朗	食用油	12.63~182.80	BaP、BaA、BbF 等 13 种 PAHs	[45]
	鱼、虾	2.3~13.81	Nap、Aceny、Acen 等 16 种 PAHs	[58]
日本	烧烤食品	0.062~1102	Nap、Aceny、Acen 等 12 种 PAHs	[34]
拉脱维亚	谷物和面包	0.22~1.62	BaP、BaA、BbF 和 Chr	[59]
坦桑尼亚	烟熏鱼和干鱼	80~33900	BaP、BaA、BbF 等 13 种 PAHs	[60]
加纳	烟熏鱼制品	510.59~1461.79	Nap、Aceny、Acen 等 16 种 PAHs	[61]
意大利	海产品	20.26~282.2	Nap、Aceny、Acen 等 16 种 PAHs	[62]
孟加拉国	牛奶	0.5497~1.077	Nap、Aceny、Acen 等 16 种 PAHs	[63]
巴基斯坦	蔬菜	51.6~402	Nap、Aceny、Acen 等 16 种 PAHs	[64]
沙特阿拉伯	果蔬	10.11~798.21	Nap、Aceny、Acen 等 16 种 PAHs	[65]
阿根廷	茶叶	509.7~2746.5	Nap、Aceny、Acen 等 16 种 PAHs	[66]
土耳其	茶叶	212.2~953.9	BaP、BaA、BbF 等 15 种 PAHs	[67]

苯并(a)芘的测定》中推荐采用的提取技术,其操作简单、快速,耗时较短,一般只需要几十分钟即能获得较高的提取率。有研究采用该方法提取鱼肉、煎烤鱿鱼中 16 种 PAHs,提取时间仅需 30~40 min,回收率均在 77.5%以上^[71-72]。在超声方法中,大多数研究使用二氯甲烷、正己烷等传统溶剂作为萃取剂,它们具有毒性高、用量大等缺点,增加了对实验人员及环境的危害。YANG 等^[73]报道了一种利用超声辅助超分子溶剂萃取食品(方便面、饼干、锅巴及油条)中 BaP 的新方法。通过在样品中加入由 1-辛醇、四丁基溴化铵和去离子水形成的超分子溶剂,利用超声萃取样品中的 BaP,然后取超分子溶剂相进行检测,由于超声波加速了 BaP 进入萃取相中,显著提高了萃取效率,其回收率可达 89.9%~100.0%,而且超分子溶剂毒性低、用量少(600 μ L),符合绿色化学发展的趋势,应用前景广阔。加压液体萃取法(pressurized liquid extraction, PLE)适合于提取高脂肪食品中的 PAHs,利用升高温度(40~200 $^{\circ}$ C)和压力(10.3~20.6 MPa)增加 PAHs 的溶解性和扩散性,从而提高萃取效率。SURANOVÁ 等^[74]在 100 $^{\circ}$ C、15 Mpa 条件下,使用 PLE 提取熏肉中的 PAH4,其回收率接近 100%。PISSINATTI 等^[75]在 100 $^{\circ}$ C、10.34 MPa 条件下,采用该方法提取咖啡中的 PAHs,也获得了较好的效果。PLE 具有提取速度快、时间短、自动化程度高等优点,但设备较昂贵,运行成本高,并且在高温、高压条件下操作,增加了试验的危险性^[76]。

与 SE、PLE 方法相比,QuEChERS 法更加绿色降耗、环境友好与高效,被广泛应用于食品中 PAHs 的前处理之中^[56,77-78]。由于食品基质的复杂性和多样性,在使用该方法时,需根据不同的食品介质选择合适的提取溶剂、吸附剂等。CHIANG 等^[79]研究发现,丙酮对蛋白质类基质(如家禽和肉类、鱼类和海产品、大豆及其制品)中 PAHs 的提取效率较高,而乙酸-乙腈溶液(1:99, V:V)对碳水化合物类基质(如谷物类、根类蔬菜和咖啡)中 PAHs 的提取效率更高。该研究将乙二胺-*N*-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA)和十八碳烷基硅烷(octadecylsilane bonded silica, C₁₈)联合用于 QuEChERS 方法一步净化,有效地去除了杂质的干扰,得到 16 种 PAHs 的回收率在 65%~111%之间,结果令人满意。尽管 QuEChERS 应用广泛,但也存在一些不足,如在处理复杂食品基质时,其净化效果不够理想,通常需联合其他净化手段以满足分析的要求^[80]。AGUS 等^[81]采用 QuEChERS 提取可可豆中的 PAH4,由于可可豆中含有大量的脂类、色素等杂质干扰测定,经 PSA 和 C₁₈净化结合分散液液微萃取两步净化后,才获得了较理想的效果,获得的回收率在 52.1%~91.6%之间,满足欧盟标准要求(50%~120%)。

除了上述方法,用于提取食品中 PAHs 的方法还有皂化、液液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)等。由于 PAHs 具有高亲油性,从高油脂食品中提取 PAHs,需将其与大量存在的脂肪酸、甘油三酯等分离开来,否则将导致提取不完全。对于此类食品基质,在萃取前将有机溶剂(如乙醇或甲醇)与 KOH 或 NaOH 结合使用,利用油脂等杂质与强碱发生水

解作用,生成脂肪酸盐将其除去,可提高萃取效率^[60-61]。ZACHARA 等^[82]和王玮等^[83]采用皂化法分别对植物油和婴幼儿配方乳粉中的 PAHs 进行提取,皂化时间分别选择 90 min 和 3 min,可将 PAHs 完全提取出来,经净化后测定,回收率均在 72%以上。但有研究表明,强碱条件处理会使一些不稳定的 PAHs 遭到破坏^[84]。LLE 法一般用于提取液态食品中的 PAHs,具有易操作、萃取效率高等优点,用该方法分别萃取茶汤和食用油中的 PAHs,回收率均在 70%以上^[85-86],其不足是单次萃取效率低,需多次萃取,操作过程烦琐、耗时,而且消耗溶剂,对环境不友好。

4.1.2 样品净化

近年来,食品中 PAHs 的净化分析仍主要采用柱层析(column chromatography, CC)、固相萃取(solid-phase extraction, SPE)、凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)、固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)等方法。CC 的关键是固相吸附剂,常用于净化食品中 PAHs 的吸附剂主要有硅胶(Silica)、氧化铝(Al₂O₃)、弗罗里硅土(Florisil)、C₁₈等,其中 Silica 最常用^[53,61,64,87-88]。由于食品基质复杂,使用单一的吸附剂往往较难获得理想的净化效果,为了提升净化性能,通常将不同吸附剂进行组合使用。例如,将 Silica 和中性 Al₂O₃ 作为 CC 吸附剂用于净化干鱼中 16 种 PAHs,取得了良好的效果,其回收率在 50%~126%之间^[89];将 C₁₈层析柱和 Florisil 层析柱串联用于净化水产品中 8 种 PAHs,可有效去除水产品基质干扰,得到满意的回收,其回收率均在 86%以上^[90]。CC 净化效果好,但必须消耗大量的溶剂用于柱子的活化、淋洗和洗脱等步骤,不符合绿色化学发展的要求。

SPE 法是 GB 5009.265—2021 和 GB 5009.27—2016 中推荐采用的样品净化方法,主要采用保留杂质的净化模式。吸附填料对 SPE 法分离净化的效果起着决定作用,其种类的不同,对 PAHs 的吸附效果也会产生差异^[91-93]。在传统的吸附剂(如 Silica、Florisil 和 Al₂O₃)中,Silica 因能有效去除油脂等干扰杂质,并获得满意的回收,应用最为广泛^[63,66-67]。一项研究表明,在 SPE 法净化过程中,Florisil 会明显地降解 BaP,导致其回收率偏低,Al₂O₃ 对 PAHs 吸附性过强,不利于样品净化,而 Silica 在样品净化效果及 BaP 回收率方面均表现理想,是净化 PAHs 的最佳吸附剂^[94]。除上述吸附剂外,分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs)也被用作 SPE 吸附介质,并得到了广泛应用^[92-93,95-96]。此外,研究者开发出很多新型高效吸附材料,也取得了良好的效果。例如,ZAW 等^[97]采用冷冻干燥法制备了一种明胶气凝胶片多孔材料,作为吸附剂用于涡旋辅助固相萃取茶汤中 3 种 PAHs (BaA、BbF 和 BaP),由于该材料结构中含有多个羰基基团,可以通过羰基- π 或 π - π 作用增强对 PAHs 的吸附能力,1.5 min 内即可完成茶汤中的 PAHs 的分离和富集,回收率均在 70%以上。WANG 等^[98]制备了一种 β -环糊精功能化的氧化石墨烯接枝二氧化硅材料,将其作为 SPE 吸附剂用于萃取净化油炸食品中 BaP、

BbF 和 BaA, 回收率介于 91.2%~109.1%之间。与 CC 相比, SPE 法消耗溶剂少, 更加安全、环保, 并可以通过设计在线或自动程序, 实现自动化操作, 减少劳动力成本, 但 SPE 小柱由于填料无法重复使用, 存在使用成本偏高的问题。

GPC 基于体积排阻的分离机制, 可将试样中的 PAHs 与脂肪类、蛋白质、色素类、多糖等大分子干扰物有效分离。GPC 柱内填料一般为苯乙烯-二乙烯基苯共聚物(即 Bio Beads SX-3)^[59,99-100], 它对分离净化的效果起着决定作用。WANG 等^[99]采用 Bio-Beads SX-3 凝胶柱净化方法处理食用油样品, 有效地消除了油脂等干扰物质, 食用油中 14 种 PAHs 的回收率介于 73%~110%之间。向君毅等^[101]对比了两种规格(玻璃、不锈钢)的凝胶净化柱对芥花油中 16 种 PAHs 分析结果的影响, 两种凝胶柱均能有效地除去芥花油中脂肪、蛋白质等干扰物, 但采用不锈钢凝胶柱, 净化时间更短(<35 min), 检测效果也更好(回收率>84.2%)。传统的 GPC 上样量偏小(0.15 g 左右), 容易柱饱和, 对一些脂肪含量较高的样品, 其净化能力往往不足。为了克服这一问题, ROZENTALE 等^[59]基于粮谷蛋白质和脂肪含量较高的特点, 将 Bio Beads SX-3 凝胶柱和 Silica SPE 柱结合用于净化粮谷样品, 获得了满意的分析结果, PAH4 的回收率在 92%以上。COTUGNO 等^[102]开发了一种用基于双柱的 GPC 系统用于橄榄油中 PAH4 的前处理方法。该系统利用两个玻璃柱和一个切换阀, 可有效除去橄榄油中干扰物质, 其上样量可达到 1 g, 比传统 GPC 提高了约 7 倍, 而且样品处理通量高(15 个/次), 溶剂消耗少(<110 mL), 有效地提升了检测的灵敏度和效率。虽然 GPC 法净化效果好、回收率高、易自动化, 但存在设备昂贵, 耗时、耗费溶剂, 且样品批处理能力有限等不足。

SPME 法的关键是选择合适的纤维涂层。除了使用传统的聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)、聚丙烯酸酯(polyacrylate, PA)、羧基/聚二甲基硅氧烷(carboxen/PDMS, CAR/PDMS)和二乙烯苯/羧基/聚二甲基硅氧烷(divinylbenzene/CAR/PDMS, DVB/CAR/PDMS)等^[103-105]作为纤维涂层外, 近年来一些新型材料也被用作 SPME 纤维涂层, 并取得了满意的应用效果。ERDEM 等^[106]以蒙脱石(montmorillonite, MMT)、壳聚糖(chitosan, CH)和阳离子液体(dicationic ionic liquid, DIL)为功能单体, 将其涂覆在不锈钢丝表面制成 MMT/CH/DIL SPME 涂层, 用于固相微萃取咖啡和茶叶中 16 种 PAHs, 与传统的 CAR/PDMS、DVB/CAR/PDMS 涂层相比, 该涂层制备简单、环保, 萃取效果更高, 使用寿命更长, 可重复使用 125 次以上。ZHAO 等^[107]制备了一种新型的共价有机骨架(covalent organic framework, COF)改性的碳化钛($Ti_3C_2T_x$)复合材料(COF@ $Ti_3C_2T_x$), 将其固定在不锈钢丝上用于顶空-固相微萃取(headspace SPME, HS-SPME)蜂蜜中 5 种 PAHs (Acen、Phen、Flu、Ant 和 Pyr), 富集因子可达 483~598。该涂层能承受 800°C 高温, 使用寿命可达 300 次, 大大降低了检测成本, 用于蜂蜜样品检测, 回收率在 73.2%~112%之间, 结果可靠。XU 等^[108]通过在金属-有机骨架材料 MIL-88-NH₂

表面原位生长共价有机骨架材料 TPA-COF, 制备了复合材料 MIL-88-NH₂@COF, 将其均匀地涂覆在不锈钢丝基底上, 作为 SPME 纤维涂层用于萃取茶叶中 5 种 PAHs (Nap、Acen、Aceny、Phen 和 Flu), 富集因子高达 9858, 而且具有高稳定性, 经过 100 次吸附-解析循环使用后, 萃取效率仍然达到 86%以上。新型涂层材料的出现, 解决了传统纤维涂层质脆易断、耐用性差、使用寿命短的问题, 推动了 SPME 技术的发展, 但目前它们大多仍停留在实验室研究和应用阶段, 商业化生产有限, 使其推广应用受到了一定限制。

4.2 检测分析

4.2.1 仪器检测方法

PAHs 种类多, 分子结构不同, 其沸点、溶解性等物化性质也有较大的差别。在检测 PAHs 时, 应基于检测的目的、被测 PAHs 的种类和性质、实验室条件等因素, 选择合适的方法。由于 PAHs 热稳定性好, 大多数易于挥发, 因此在许多研究中, 常使用气相色谱法(gas chromatography, GC)进行分离后, 再结合质谱法(mass spectrometry, MS)^[81,88,90,102,104,106]、串联质谱法(tandem mass spectrometry, MS/MS)^[56,63,65,72,76,89]或氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)^[54-55,107-108]进行测定。其中, GC-MS 是测定食品中 PAHs 的主流方法, 也是我国 GB 5009.265—2021 中推荐的检测方法之一。GC-MS 在选择离子模式下, 可以有效地减弱样品基质的干扰, 使用高分辨率毛细管柱(如 DB-5MS^[49,68,96]或 HP-5MS^[71,88,93]), 依据获得的特征离子信息, 可实现对复杂食品基质中 PAHs 的定性定量分析。但是, GC-MS 在 PAHs 同分异构体(如 Phen 和 Ant, BaA 和 Chr, BbF 和 BkF)的分离方面表现不佳, 这些异构体峰重叠严重, 而且它们的碎片离子和丰度相似, 严重影响了检测结果的准确性。MS/MS^[93,95-96]或高分辨质谱法(high-resolution MS, HRMS)^[34,59,109]与 GC 联用具有高分辨率、高灵敏度的特点, 在一定程度上克服了上述缺陷, 即使组分之间未完全分离, 在多反应监测离子模式下或基于精确质量数信息, 也能够实现准确定性和定量。然而, 它们价格昂贵, 专业化程度高, 运行和维护成本也高, 目前在食品中 PAHs 检测领域应用还不太普遍。与 MS 相比, FID 是一种通用型的检测器, 选择性较差, 抗干扰能力弱, 但其价格低廉, 易于配备, 通过与高效的前处理方法联用, 目前在食品中 PAHs 的检测之中仍在应用^[107-108,110]。部分典型食品中 PAHs 色谱检测方法实例见表 3。

高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)是检测食品中 PAHs 的经典方法, 也是我国 GB 5009.265—2021 和 GB 5009.27—2016 中推荐的检测方法。与 GC 相比, HPLC 不需要在高温下进行分离分析, 不受 PAHs 挥发性或分子量的影响。通常采用反相色谱柱进行分离, 其中以 C₁₈ 柱应用最多^[78,82,92,98,111], 可分离一些 GC 无法分离的 PAHs 同分异构体, 流动相多为乙腈-水或甲醇-水体系^[50,69,73,75,80,91], 而检测器多用 FLD^[52,70,75,82,89,111]或

DAD^[75,97-98],前者比后者更加灵敏,检出限低 1~2 个数量级,对 PAHs 含量较低的样品使用 FLD 检测可达到更理想的效果。但是,由于某些 PAHs(如萘、环戊二烯(c, d)蒽)不会自发荧光,无法使用 FLD 检测,为了实现它们的同时检测,通常将 FLD 和 DAD 或 UVD 串联使用^[62,66,79,92,99]。HPLC 虽然操作使用简单,价格低,应用普遍,但对样品前处理要求高,仅靠保留时间定性,很容易出现假阳(阴)性误判。

表 3 列举了近年来国内外食品中 PAHs 仪器检测方法的实例。可以看出,GC-MS 和 HPLC 仍是目前食品中 PAHs 最常用的检测方法,不同方法的准确度(以回收率表示)、精密度[以相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)表示]及灵敏度[以检出限(limits of detection, LODs)和定量限(limits of quantification, LOQs)表示]结果良好。如前所述,我国国家标准(如 GB 5009.27—2016 和 GB 5009.265—2021)主要采用仪器方法对不同食品中的 PAHs 进行测定,与文献方法相比,国家标准方法前处理步骤多,操作烦琐,检

测效率低,而且使用的有机溶剂种类多,消耗量大,检测单个样品的溶剂用量约为 27~112 mL,远高于大部分文献报道,此外受检测仪器所限,其检测灵敏度(LODs 为 0.2~6.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, LOQs 为 0.5~20 $\mu\text{g}/\text{kg}$)远不及部分文献方法,不利于食品中痕量 PAHs 的检测。

4.2.2 快速检测方法

快速检测方法主要包括表面增强拉曼光谱法(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)和酶联免疫吸附法(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)。SERS 利用纳米级贵金属(如 Au 或 Ag)作为基底,在合适频率的入射光激发下,通过基底表面的等离激元共振效应,产生局域电磁场增强(即“热点”),使基底上吸附的 PAHs 分子的拉曼信号显著增强,从而实现高灵敏的识别与检测^[112]。SU 等^[113]开发了一种用于食用油中 PAHs 的快速液态界面 SERS 检测方法。该方法无需对样品进行预处理,可在 3 min 内完成检测,将油样和三氯甲烷混合后,加入金纳米粒子

表 3 食品中 PAHs 色谱检测方法实例
Table 3 Examples of chromatographic methods for determining PAHs in food

样品基质 (样品量)	分析 对象	前处理方法	分析方法	分析条件	性能指标	文献
油条 (2.5 g)	16 种 PAHs	10 mL 乙腈-丙酮溶液(3:2, <i>V:V</i>)为提取剂,超声提取,复 提 2 次, C ₁₈ SPE 柱和 Florisil SPE 柱净化	GC-MS	DB-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm), 程序升温, 不分流 进样, 进样口温度 300°C, 传 输线温度 280°C, 离子源温 度 230°C	回收率: 72.2%~108.1% LODs: 0.005~0.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$	[49]
茶叶 (0.5~1.0 g)	22 种 PAHs	10 mL 正己烷为提取剂, 超声 提取, 羧基化多壁碳纳米管- 硅藻土复合 SPE 柱净化	HPLC-UVD-FLD	C ₁₈ (25 cm×4.6 mm, 5 μm), 柱温 30°C, 乙腈-水溶液梯度 洗脱	回收率: 82.1%~97.4% RSDs: 2.3%~5.9% LODs: 0.10~0.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$ LOQs: 0.33~2.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	[50]
鱼、虾等 水产品(10 g)	16 种 PAHs	40 mL 二氯甲烷为提取剂, 超 声提取(30 min), C ₁₈ -PSA 复合 SPE 柱净化	GC-MS	HP-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm), 程序升温, 不分流 进样, 进样口温度 250°C, 传 输线温度 280°C, 离子源温 度 230°C	回收率: 77.5%~107.4% RSDs: 1.8%~8.4% LODs: 0.12~0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ LOQs: 0.4~0.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$	[71]
烟熏猪肉 (5 g)	16 种 PAHs	8 mL 乙腈为提取剂, QuEChERS (Agilent 5982-6650 盐包)提取, PSA d-PSE 净化	GC-MS	SLB-5MS (30 m×0.32 mm, 0.25 μm), 程序升温, 不分流 进样, 进样口温度 300°C, 传 输线温度 300°C, 离子源温 度 220°C	回收率: 71%~120% RSDs: 1.7%~7.6% LODs: 0.27~5.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ LOQs: 0.81~16.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$	[77]
油茶籽油 (0.5 g)	16 种 PAHs	3 mL 正己烷为提取剂, 涡旋 提取, PAH-MIP SPE 柱净化	GC-MS/MS	HP-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm), 程序升温, 不分流 进样, 进样口温度 280°C, 传 输线温度 280°C, 离子源温 度 230°C, 四极杆温度 150°C	回收率: 71.5%~116.3% RSDs: 1.5%~13.8% LODs: 0.01~0.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ LOQs: 0.04~0.65 $\mu\text{g}/\text{kg}$	[93]
油炸食品 (7.5 g)	3 种 PAHs	150 mL 95%乙醇水溶液和 60 mL 0.4 mol/L KOH 溶液回 流(1 h), β -CD@GO/ SiO ₂ SPE 柱净化	HPLC-DAD	C ₁₈ (15 cm×4.6 mm, 5 μm), 柱 温 30°C, 甲醇-水溶液(80:20, <i>V:V</i>)等度洗脱, 波长 254 nm	回收率: 91.2%~109.1% RSDs: 1.6%~11.8% LODs: 0.1~0.3 $\mu\text{g}/\text{L}$	[98]
茶叶和茶汤 (1.0 g 或 10 mL)	PAH4	10 mL 乙酸乙酯为提取剂, 涡 旋提取(2 min), silica+PSA d-PSE 净化	HPLC-FLD	C ₁₈ (25 cm×4.6 mm, 5 μm), 柱 温 30°C, 乙腈-水溶液梯度洗脱	回收率: 54%~99% RSDs: 1%~21% LODs: 0.03~0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ LOQs: 0.1~0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$	[111]

注: 荧光检测器(luorescence detector, FLD); 二极管阵列检测器(diode array detector, DAD); 紫外检测器(ultraviolet detector, UVD)。

(gold nanoparticles, GNPs)进行剧烈振荡, GNPs 到达液-液界面组装形成三维纳米阵列, 激光校准一次后, 用拉曼光谱仪检测, LOD 可达 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。WANG 等^[114]制备了 Au 纳米粒子/还原氧化石墨烯(reoxidized graphene oxide, rGO)作为 SERS 增强基底, 成功用于检测油条中 16 种 PAHs。该基底表面密集的 Au 纳米粒子为增强电磁场提供了大量“热点”, 显著增强了拉曼信号, LOD 可达 0.2~2 $\mu\text{g/L}$, 但该方法必须将油条样品用正己烷、乙腈-水溶液(1:1, *V:V*)提取, 再经 PSA 分散固相萃取(dispersive solid-phase extraction, d-SPE)净化后才能用于检测。ELISA 基于抗原抗体间的特异性结合反应和酶介导的颜色变化, 实现对 PAHs 的快速、灵敏检测。PAHs 作为一类小分子物质, 主要采用间接竞争 ELISA (indirect competitive ELISA, ic-ELISA)进行测定, 其关键是抗体的制备。目前, 运用免疫化学技术, 研究人员已制备了多种抗 PAHs 的抗体, 并开发了 ELISA 检测方法^[115-118]。例如, MA 等^[119]制备了一种抗 BaP 的多克隆抗体, 并建立了检测蔬菜、粮谷及烧烤类食品中 BaP 含量的 ELSIA, 其加标回收率为 91.1~105.6%, 变异系数(coefficient of variation, CV)<8.8%, 检出限[10%抑制浓度(10% inhibitory concentration, IC₁₀)]可达 0.0094 $\mu\text{g/L}$ 。WU 等^[120]以苈丁酸为半抗原, 采用碳二亚胺法合成免疫抗原, 制备了对 Pyr 和 BaP 具特异性亲和力的单克隆抗体, 并建立了用于测定鱼、虾和蟹等水产品中 Pyr 和 BaP 含量的 IC-ELISA, 其加标回收率为 81.5%~101.9%, CV<17%, LODs 为 0.43~0.98 $\mu\text{g/kg}$, 结果可靠、灵敏, 为水产品中 PAHs 的监测提供了一种有力工具。此外, QIAO 等^[121]采用混合酸酐法将 5-苄甲酸与牛血清白蛋白偶联制备免疫抗原, 获得了对 Acen 和 Pyr 具有高特异性的单克隆抗体, 并建立了 ic-ELISA 检测方法, 成功用于水样测定, 但该方法未在食品中进行应用研究。

5 总结与展望

PAHs 作为一类高毒性的有害物质, 对农作物的生长可产生负面影响, 但也可起到一定的提质增产的作用。食品中 PAHs 主要来源于作物叶片的吸收累积, 以及油炸、烧烤、熏制等食品加工过程。PAHs 的污染具有广泛性, 在许多国家的食品中普遍检测到其存在, 且污染水平较高, 尤其在烟熏食品中的污染最严重, 应引起足够的重视。对于食品中 PAHs 的检测, 样品的提取、净化等前处理过程是关键, 已发展了许多样品前处理技术方法, 不同方法的应用场景、适用范围和技术优势不同, 一些传统的方法如 SE 和 LLE, 由于耗时长、溶剂消耗大, 不符合绿色化学发展的要求, 逐渐被一些新的技术(如 SPME 和 QuEChERS)所取代, 它们更加高效、绿色低耗与环境友好, 正得到越来越普遍的应用。在众多的检测技术中, GC-MS 和 HPLC 是当前食品中 PAHs 的主流检测技术, 然而它们各自存在一定的局限性, 如前者对于一些 PAHs 同分异构体的分离效果不佳, 而后者定性准确性不高。SERS、ELISA 等快检方法使食品

中 PAHs 的检测更加灵敏、快捷方便, 但目前仍然存在方法通用性不强, 只能检测单个或少数几种 PAHs, 样品必须经过烦琐的前处理后才能用于检测等问题。

基于目前的研究情况, 提出以下 3 点建议: 一是开展 PAHs 胁迫处理对更多农作物的影响研究, 明确不同农作物对于 PAHs 的耐受阈值和内在机制, 为农作物的生长及调控提供参考。二是加强食品中 PAHs 的持续性监测, 建立基础数据库, 研究 PAHs 的消解和去除技术, 为食品中 PAHs 的防控提供支持。三是开发新型分离材料, 突破现有分离技术瓶颈, 实现对 PAHs 同分异构体的分离分析, 同时加强绿色、高效、智能化的样品前处理技术研究, 发展简化的甚至省去样品前处理的 PAHs 多残留快检方法, 研制配套的快检产品, 为食品中 PAHs 的现场、实时检测提供支撑。

参考文献

- [1] ALANI R, ZHAO SZ, LIU X, *et al.* Concentrations, profiles and exposure risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in passive air samples from Lagos, Nigeria [J]. *Atmos Pollut Res*, 2021, 12: 101162.
- [2] RIZZI C, VILLA S, WAICHMAN AV, *et al.* Occurrence, sources, and ecological risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazon river [J]. *Chemosphere*, 2023, 336: 139285.
- [3] PARADELO R, CELEIRO M, HERBÓN C, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons concentration and spatial distribution in the soils of Santiago de Compostela (Northwestern Spain) [J]. *Geoderma Reg*, 2023, 34: e00703.
- [4] BANSAL V, KIM KH. Review of PAH contamination in food products and their health hazards [J]. *Environ Int*, 2015, 84: 26-38.
- [5] DAI YF, XU XJ, HUO X, *et al.* Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on pregnancy, placenta, and placental trophoblasts [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2023, 262: 115314.
- [6] TARTAGLIONE AM, RACCA A, RICCERI L. Developmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): Focus on benzo[a]pyrene neurotoxicity [J]. *Reprod Toxicol*, 2023, 119: 108394.
- [7] YU YY, JIN H, LU QJ. Effect of polycyclic aromatic hydrocarbons on immunity [J]. *J Transl Autoimmun*, 2022, 5: 100177.
- [8] MALLAH MA, CHANGXING L, MALLAH MA, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon and its effects on human health: An overview [J]. *Chemosphere*, 2022, 296: 133948.
- [9] EUROPEAN COMMISSION. Commission Regulation (EU) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs [EB/OL]. [2011-08-20]. <https://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:215:0004:0008:EN:PDF> [2023-08-15].
- [10] 孟祥茹, 胡乐乾, 琚炎, 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.
- [11] 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.
- [12] BANSAL V, KUMAR P, KWON EE, *et al.* Review of the quantification techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food products [J]. *Crit Rev Food Sci*, 2017, 57(15): 3297-3312.
- [13] 张会敏, 龙明华, 乔双雨, 等. 叶片涂施多环芳烃在黄瓜体内的积累效应及其生理特性的影响[J]. *西北植物学报*, 2019, 39(6): 1064-1074.
- [14] ZHANG HM, LONG MH, QIAO SY, *et al.* Accumulations and physiological performance effects on cucumber after application of polycyclic aromatic hydrocarbons to leaf [J]. *Acta Bot Boreali-Occidentalia Sin*, 2019,

- 39(6): 1064–1074.
- [13] 唐璇, 龙明华, 乔双雨, 等. 不同种类蔬菜幼苗对多环芳烃胁迫的生理反应[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(7): 166–170.
TANG X, LONG MH, QIAO SY, *et al.* Physiological responses of different kinds of vegetable seedlings to polycyclic aromatic hydrocarbons stress [J]. *Jiangsu Agric Sci*, 2019, 47(7): 166–170.
- [14] 李悦, 谢诗, 陈忠林, 等. 锌、苯并[a]芘及其复合胁迫对小麦幼苗生长及抗氧化酶的影响[J]. 生态学杂志, 2013, 32(2): 358–362.
LI Y, XIE S, CHEN ZL, *et al.* Impacts of zinc, benzo[a]pyrene, and their combination on the growth and antioxidant enzymes activities of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings [J]. *Chin J Ecol*, 2013, 32(2): 358–362.
- [15] 王海翠, 胡林林, 李敏, 等. 多环芳烃(PAHs)对油菜生长的影响及其积累效应[J]. 植物生态学报, 2013, 37(12): 1123–1131.
WANG HC, HU LL, LI M, *et al.* Growth effects and accumulations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rape [J]. *Chin J Plant Ecol*, 2013, 37(12): 1123–1131.
- [16] 蔡顺香, 何盈, 邱孝煊, 等. 多环芳烃对小白菜生长和元素吸收及营养品质的影响[J]. 土壤通报, 2010, 41(2): 452–457.
CAI SX, HE Y, QIU XX, *et al.* Effects of polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene on growth, uptake of pyrene and other elements, nutritious qualities of chinese cabbage [J]. *Chin J Soil Sci*, 2010, 41(2): 452–457.
- [17] 乔双雨, 巫桂芬, 龙明华, 等. 多环芳烃进入菜心体内的途径及其对菜心产量和品质的影响[J]. 南方农业学报, 2018, 49(6): 1202–1207.
QIAO SY, WU GF, LONG MH, *et al.* Pathway of PAHs entering *Brassica parachinensis* and its effects on yield and quality of *B. parachinensis* [J]. *J South Agric*, 2018, 49(6): 1202–1207.
- [18] 梁勇生, 黄杏, 龙明华, 等. 多环芳烃胁迫对菜心生长及生理特性的影响[J]. 华南农业大学学报, 2018, 39(6): 54–60.
LIANG YS, HUANG X, LONG MH, *et al.* Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons stress on growth and physiological characteristics of *Brassica parachinensis* [J]. *J South Chin Agric Univ*, 2018, 39(6): 54–60.
- [19] 龙明华, 巫桂芬, 梁勇生, 等. PAHs 胁迫对菜心品质及其解毒系统的影响[J]. 南方农业学报, 2017, 48(6): 1036–1041.
LONG MH, WU GF, LIANG YS, *et al.* Influence of PAHs stress on *Brassica parachinensis* Bailey quality and its detoxification system [J]. *J South Agric*, 2017, 48(6): 1036–1041.
- [20] 陈世军, 祝贤凌, 冯秀珍, 等. 多环芳烃对植物的影响[J]. 生物学通报, 2010, 45(2): 9–11.
CHEN SJ, ZHU XL, FENG XZ, *et al.* Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on plants [J]. *Bull Biol*, 2010, 45(2): 9–11.
- [21] LI HD, ZHU DW, LU X, *et al.* Determination and risk assessment of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables [J]. *J Env Sci Heal*, 2018, 53(1/2): 116–123.
- [22] ZHANG YH, HOU DY, XIONG GN, *et al.* Structural equation modeling of PAHs in ambient air, dust fall, soil, and cabbage in vegetable bases of Northern China [J]. *Environ Pollut*, 2018, 239: 13–20.
- [23] GAO Y, COLLINS CD. Uptake pathways of polycyclic aromatic hydrocarbons in white clover [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(16): 6190–6195.
- [24] 郭雪. 上海市郊区土壤—蔬菜系统中多环芳烃污染效应研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2015.
GUO X. Pollution effect of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil-vegetable system in suburban Shanghai [D]. Shanghai: East China Normal University, 2015.
- [25] 王丽萍, 夏忠欢, 吴敏敏, 等. 徐州市售蔬菜中多环芳烃污染与健康危害[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(3): 526–534.
WANG LP, XIA ZH, WU MM, *et al.* Pollution and health hazards of PAHs in vegetables sold in Xuzhou City, China [J]. *Asian J Ecotoxicol*, 2017, 12(3): 526–534.
- [26] ZELINKOVA Z, WENZL T. The occurrence of 16 EPA PAHs in food-A review [J]. *Polycycl Aromat Comp*, 2015, 35: 248–284.
- [27] 张艳, 王圣开, 程燕, 等. 不同工艺即食烤鱼多环芳烃检测方法及其变化研究[J]. 食品工业科技, 2022, 43(21): 336–343.
ZHANG Y, WANG SK, CHEN Y, *et al.* Studied on detection methods and changes of polycyclic aromatic hydrocarbons in instant roasted fish with different processes [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2022, 43(21): 336–343.
- [28] SINGH L, VARSHNEY JG, AGARWAL T. Polycyclic aromatic hydrocarbons' formation and occurrence in processed food [J]. *Food Chem*, 2016, 199: 768–781.
- [29] 陈曼, 何明, 郭妍婷, 等. 烟熏油炸食品及食用油中 PAHs 的检测及控制方法研究进展[J]. 仲恺农业工程学院学报, 2017, 30(3): 65–71.
CHEN M, HE M, GUO YT, *et al.* Research progress on detection and control of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fried foods and edible oils [J]. *J Zhongkai Univ Agric Eng*, 2017, 30(3): 65–71.
- [30] 胡高峰, 蔡克周, 李雨竹, 等. 食品加工过程中多环芳烃生成的影响因素及控制研究进展[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(14): 196–201.
HU GF, CAI KZ, LI YZ, *et al.* Influencing factors and control of polycyclic aromatic hydrocarbons formation in food processing [J]. *Food Res Dev*, 2020, 41(14): 196–201.
- [31] 张浪, 杜洪振, 田兴奎, 等. 煎炸食品中多环芳烃的生成及其控制技术研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(3): 272–280.
ZHANG L, DU HZ, TIAN XL, *et al.* Formation and control of polycyclic aromatic hydrocarbons in fried foods: A review [J]. *Food Sci*, 2020, 41(3): 272–280.
- [32] JASIM KN, SHKHAIER SL. Determination of benzo (a) pyrene in Iraqi chicken, doner kebab and fish samples cooked with charcoal or gas fire [J]. *J Fac Med*, 2016, 58(2): 187–191.
- [33] CHUNG SY, YETTELLA RR, KIM JS, *et al.* Effects of grilling and roasting on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in beef and pork [J]. *Food Chem*, 2011, 129(4): 1420–1426.
- [34] MASUDA M, WANG Q, TOKUMURA M, *et al.* Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their chlorinated derivatives in grilled foods [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2019, 178: 188–194.
- [35] HASYIMAH AN, JINAP S, SANNY M. Simultaneous formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heterocyclic aromatic amines (HCAs) in gas-grilled beef satay at different temperatures [J]. *Food Addit Contam A*, 2018, 35(3): 848–869.
- [36] WONGMANEEPRA TIP W, VANGNAI K. Effects of oil types and pH on carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in grilled chicken [J]. *Food Control*, 2017, 79: 119–125.
- [37] 黎绍学, 秦俊莲, 曾莹, 等. GC-MS 测定 4 类食品接触材料中多环芳烃类化合物的溶出暴露水平[J]. 食品工业科技, 2018, 39(14): 194–199.
LI SX, QIN JL, ZENG Y, *et al.* Determination of the migration of polycyclic aromatic hydrocarbons in four kinds of food contact materials [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2018, 39(14): 194–199.
- [38] 王成云, 麦家超, 廖清萍, 等. 微波辅助萃取-超高效液相色谱法同时测定纸质食品接触材料中 18 种多环芳烃[J]. 分析科学学报, 2014, 30(4): 549–553.
WANG CY, MAI JC, LIAO QP, *et al.* Simultaneous determination of eighteen polycyclic aromatic hydrocarbons in paper packaging materials intended to come into contact with foodstuffs using ultra high performance liquid chromatography combined with microwave assisted extraction [J]. *J Anal Sci*, 2014, 30(4): 549–553.
- [39] 陈沙, 喻俊磊, 朱作为, 等. 食品接触材料塑料中 16 种多环芳烃的迁移规律[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(16): 105–109.
CHEN S, YU JL, ZHU ZW, *et al.* Study on migration law of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in food contact material plastic [J]. *Food Ferment Ind*, 2020, 46(16): 105–109.
- [40] 奚奇辉, 张进, 沈航. 食品接触材料中多环芳烃在食品模拟物中的迁

- 移规律研究[J]. 食品科技, 2012, 37(10): 301-303.
- XI QH, ZHANG J, SHEN H. Migration rule of polycyclic aromatic hydrocarbons in food contact materials to food simulants [J]. Food Sci Technol, 2012, 37(10): 301-303.
- [41] ZHANG XZ, YANG J, WANG XM, *et al.* A facile molecularly imprinted column coupled to GC-MS/MS for sensitive and selective determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and study on their migration in takeaway meal boxes [J]. Talanta, 2022, 243: 123385.
- [42] 陈蓓, 阮丽萍, 李放, 等. 2015~2017 年江苏省食品中多环芳烃污染状况的调查分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(24): 6569-6575.
- CHEN B, RUAN LP, LI F, *et al.* Investigation and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon pollution level in food in Jiangsu province from 2015 to 2017 [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(24): 6569-6575.
- [43] 刘闪闪, 赵纪莹. 2019-2020 年河南省市售国产食用植物油中多环芳烃(PAH4)抽样调查分析[J]. 公共卫生与预防医学, 2022, 33(6): 38-41.
- LIU SS, ZHAO JY. Investigation on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH4) in domestic edible vegetable oil sold in Henan Province in 2019-2020 [J]. J Public Health Prev Med, 2022, 33(6): 38-41.
- [44] EINOLGHOZATI M, TALEBI-GHANE E, AMIRSADEGHI S, *et al.* Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in processed cereals: A meta-analysis study, systematic review, and health risk assessment [J]. Heliyon, 2022, 8: e12168.
- [45] 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.
- [46] 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 Crop, 2016, 37(10): 2032-2042.
- [47] LIN DH, TU YY, ZHU LZ. Concentrations and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea [J]. Food Chem Toxicol, 2005, 43: 41-48.
- [48] 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, 2017.
- [49] LI G, WU S, WANG L, *et al.* Concentration, dietary exposure and health risk estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in youtiao, a Chinese traditional fried food [J]. Food Control, 2016, 59: 328-336.
- [50] GUO XY, CHEN F, ZHANG WB. Pollution, source and risk assessment of PAHs in Chinese tea [J]. LWT-Food Sci Technol, 2022, 167: 113851.
- [51] ZHANG HL, CHEN YJ, LI DW, *et al.* PAH residue and consumption risk assessment in four commonly consumed wild marine fishes from Zhoushan Archipelago, East China Sea [J]. Mar Pollut Bull, 2021, 170: 112670.
- [52] LI JF, DONG H, LI XG, *et al.* Quantitatively assessing the health risk of exposure to PAHs from intake of smoked meats [J]. Ecotox Environ Saf, 2016, 124: 91-95.
- [53] IWEGBUE CMA, TESI GO, OGBUTA AA, *et al.* Concentrations and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in oil and tomato-based sauces from selected brands of canned fish consumed in Nigeria [J]. Polycycl Aromat Comp, 2022, 42(7): 4621-4634.
- [54] BENSON NU, FRED-AHMADU OH, OLUGBUYIRO JAO, *et al.* Concentrations, sources and risk characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in green, herbal and black tea products in Nigeria [J]. J Food Compos Anal, 2018, 66: 13-22.
- [55] TONGO I, OGBEIDE O, EZEMONYE L. Human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in smoked fish species from markets in Southern Nigeria [J]. Toxicol Rep, 2017, 4: 55-61.
- [56] MARCOLIN LC, ARIAS JLDO, KUPSKI L, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in honey from stingless bees (Meliponinae) in Southern Brazil [J]. Food Chem, 2023, 405: 134944.
- [57] GUIZELLINI GM, SAMPAIO GR, SILVA SA, *et al.* Concentration and potential health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons for consumers of chocolate in Brazil [J]. Food Chem, 2023, 405: 134853.
- [58] SOLTANI N, MOORE F, KESHAVARZI B, *et al.* Potentially toxic elements (PTEs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fish and prawn in the Persian Gulf, Iran [J]. Ecotox Environmen Saf, 2019, 173: 251-265.
- [59] ROZENTALE I, ZACS D, PERKONS I, *et al.* A comparison of gas chromatography coupled to tandem quadrupole mass spectrometry and high-resolution sector mass spectrometry for sensitive determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in cereal products [J]. Food Chem, 2017, 221: 1291-1297.
- [60] MAHUGIJA JAW, NJALE E. Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in smoked and sun-dried fish samples from areas in Lake Victoria in Mwanza, Tanzania [J]. J Food Compos Anal, 2018, 73: 39-46.
- [61] ESSUMANG DK, DODOO DK, ADJEI JK. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in smoke-cured fish products [J]. J Food Compos Anal, 2012, 27: 128-138.
- [62] FERRANTE M, ZANGHÌ G, CRISTALDI A, *et al.* PAHs in seafood from the Mediterranean Sea: An exposure risk assessment [J]. Food Chem Toxicol, 2018, 115: 385-390.
- [63] HASAN GMMA, ALI SHAIKH MA, SATTER MA, *et al.* Detection of indicator polychlorinated biphenyls (I-PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in cow milk from selected areas of Dhaka, Bangladesh and potential human health risks assessment [J]. Toxicol Rep, 2022, 9: 1514-1522.
- [64] WAQAS M, KHAN S, CHAO C, *et al.* Quantification of PAHs and health risk via ingestion of vegetable in Khyber Pakhtunkhwa Province, Pakistan [J]. Sci Total Environ, 2014, 497: 448-458.
- [65] AL-FARHAN BS, SAID TO, EL-GHAMDI SA, *et al.* Distribution and health risk assessment on dietary exposure of PAHs in vegetables and fruits of Asir, Saudi Arabia [J]. Waste Manage Bull, 2023, 1: 94-102.
- [66] LONDOÑO VAG, REYNOSO CM, RESNIK SL. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) survey on tea (*Camellia sinensis*) commercialized in Argentina [J]. Food Control, 2015, 50: 31-37.
- [67] 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.
- [68] 徐志华, 朱晓华, 葛筱琴, 等. 自动索氏抽提-凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法测定渔业养殖环境及水产品中 16 种多环芳烃残留量[J]. 江苏农业学报, 2019, 35(6): 1459-1467.
- XU ZH, ZHU XH, GE XQ, *et al.* Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons residues in aquaculture environment and aquatic products by automated Soxhlet extraction-gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry method [J]. Jiangsu J Agric Sci, 2019, 35(6): 1459-1467.
- [69] BADOLATO ESG, MARTINS MS, AUED-PIMENTEL S, *et al.* Systematic study of benzo[a]pyrene in coffee samples [J]. J Brazil Chem Soc, 2006, 17(5): 989-993.
- [70] WANDAN EN, ELLEINGAND EF, NDOUBA AM. A screening for benzo[a]pyrene in cocoa beans subjected to different drying methods during on farm processing [J]. Int J Eng Sci Technol, 2011, 3(5): 3621-3630.
- [71] 张倩, 刘燕颀, 林伟琦. 超声溶剂萃取-气相色谱/质谱联用法同时测定水产品中 16 种多环芳烃[J]. 分析实验室, 2019, 38(7): 805-809.
- ZHANG Q, LIU YD, LIN WQ. Determination of the sixteen polycyclic

- aromatic hydrocarbons in aquatic products by ultrasonic solvent extraction and GC-MS [J]. *Chin J Anal Lab*, 2019, 38(7): 805–809.
- [72] 朱严华, 杨波, 黄菊, 等. 超声提取-气相色谱-串联质谱法测定煎烤鲑鱼中 16 种多环芳烃[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(16): 263–270.
- ZHU YH, YANG B, HUANG J, *et al.* Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons(pahs)in fried squid by ultrasonic extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021, 42(16): 263–270.
- [73] YANG SD, TANG T, TAN YM, *et al.* Determination of benzo(a)pyrene in fried and baked foods by HPLC combined with vesicular coacervative supramolecular solvent extraction [J]. *J Food Sci Technol*, 2019, 56: 428–435.
- [74] SURANOVÁ M, SEMANOVÁ J, SKLÁRŠOVÁ B, *et al.* Application of accelerated solvent extraction for simultaneous isolation and pre-cleaning up procedure during determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products [J]. *Food Anal Method*, 2015, 8(4): 1014–1020.
- [75] PISSINATTI R, NUNES CM, SOUZA AG, *et al.* Simultaneous analysis of 10 polycyclic aromatic hydrocarbons in roasted coffee by isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry: Optimization, in-house method validation and application to an exploratory study [J]. *Food Control*, 2015, 51: 140–148.
- [76] ANDREU V, PICÓ Y. Pressurized liquid extraction of organic contaminants in environmental and food samples [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2019, 118: 709–721.
- [77] GIVECHEV I, TANEV D, DANALEV D. Development and validation of GC/MS method for simultaneous determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in pork meat matrix [J]. *Acta Chromatogr*, 2020, 33(1): 57–63.
- [78] SINGH L, AGARWAL T. Comparative analysis of conventional and greener extraction methods and method validation for analyzing PAHs in cooked chicken and roasted coffee [J]. *Food Chem*, 2021, 364: 130440.
- [79] CHIANG CF, HSU KC, TSAI TY, *et al.* Evaluation of optimal QuEChERS conditions of various food matrices for rapid determination of EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons in various foods [J]. *Food Chem*, 2021, 334: 127471.
- [80] SLÁMOVÁ T, SADOWSKA-ROCIK A, FRAŇKOVÁ A, *et al.* Application of QuEChERS-EMR-Lipid-DLLME method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked food of animal origin [J]. *J Food Compos Anal*, 2020, 87(9): 103420.
- [81] AGUS BAP, HUSSAIN N, SELAMAT J. Quantification of PAH4 in roasted cocoa beans using QuEChERS and dispersive liquid-liquid micro-extraction (DLLME) coupled with HPLC-FLD [J]. *Food Chem*, 2020, 303: 125398.
- [82] ZACHARA A, GAŁKOWSKA D, JUSZCZAK L. Method validation and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils by HPLC-FLD [J]. *Food Anal Method*, 2017, 10: 1078–1086.
- [83] 王玮, 郭蓉, 赵莹, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法测定婴幼儿配方乳粉中 24 种多环芳烃的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2022, 58(11): 1287–1293.
- WANG W, GUO R, ZHAO Y, *et al.* Determination of 24 polycyclic aromatic hydrocarbons in infant formula by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2022, 58(11): 1287–1293.
- [84] MOTTIER P, PARISOD V, TURESKY RJ. Quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in barbecued meat sausages by gas chromatography coupled to mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(4): 1160–1166.
- [85] GIRELLI AM, APRICENO A, TAROLA AM, *et al.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea infusions samples by high performance liquid chromatography with fluorimetric detection [J]. *J Food Qual*, 2017, 2017: 1076876.
- [86] SHI LK, ZHANG DD, LIU YL. Incidence and survey of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oils in China [J]. *Food Control*, 2016, 62: 165–170.
- [87] HOSSAIN MA, SALEHUDDIN SM. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible oils by gas chromatography coupled with mass spectroscopy [J]. *Arab J Chem*, 2012, 5(3): 391–396.
- [88] GUATEMALA-MORALES GM, BELTRÁN-MEDINA EA, MURILLO-TOVAR MA, *et al.* Validation of analytical conditions for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in roasted coffee by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2016, 197: 747–753.
- [89] LI YL, WANG CL, ZOU XQ, *et al.* Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coral reef fish from the South China Sea [J]. *Mar Pollut Bull*, 2019, 139: 339–345.
- [90] 房翠兰, 王贵敏, 向利, 等. 优化 QuEChERS 结合 LC-MS-MS 法测定水产品中 8 种多环芳烃的研究[J]. *食品与发酵科技*, 2021, 57(3): 152–156, 163.
- FANG CL, WANG GM, XIANG L, *et al.* Determination of 8 polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic products by LC-MS-MS coupled with optimized QuEChERS [J]. *Food Ferment Technol*, 2021, 57(3): 152–156, 163.
- [91] 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, WANG 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 Oil*, 2022, 35(1): 158–162.
- [92] 张永胜, 韩金花, 田铸, 等. 高效液相色谱-荧光检测器-二级阵列管检测器法测定烤羊肉串中 16 种多环芳烃[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(23): 274–280.
- ZHAGN YS, HAN JH, TIAN Z, *et al.* Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in kebabs by high performance liquid chromatography-fluorescence detector-secondary array tube detector [J]. *Food Ferment Ind*, 2022, 48(23): 274–280.
- [93] 钟冬莲, 喻宁华, 王玫鹃, 等. 分子印迹固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定油茶籽油中 16 种多环芳烃[J]. *中国油脂*, 2022, 47(10): 118–123.
- ZHONG DL, YU NH, WANG MJ, *et al.* Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in oil-tea camellia seed oil using molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with GC-MS/MS [J]. *China Oil Fat*, 2022, 47(10): 118–123.
- [94] 许鹏军, 张焱, 任玥, 等. ASE-SPE/GC-MS 测定土壤中 16 种 PAHs 质量控制研究[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(9): 1126–1131.
- XU PJ, ZHANG J, REN Y, *et al.* Quality control on the determination of 16 PAHs in soil using ASE-SPE/GC-MS [J]. *J Instrum Anal*, 2012, 31(9): 1126–1131.
- [95] GARBALLO-RUBIO A, SOTO-CHINCHILLA J, MARTÍN-POZO L, *et al.* Use of quick, easy, cheap, effective, rugged & safe (QuEChERS) and molecularly 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.
- [96] 王征, 徐清, 詹重清, 等. 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[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(19): 7585–7591.
- WANG Z, XU Q, ZHAN CQ, *et al.* Simultaneous determination of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(19): 7585–7591.
- [97] ZAW MM, POORAHONG S, KANATHARANA P, *et al.* A simple gelatin aerogel tablet sorbent for the effective vortex assisted solid phase

- extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from tea samples [J]. Food Chem, 2022, 383: 132388.
- [98] WANG N, LU YM, CUI B. Preparation and application of beta-cyclodextrin functionalised graphene oxide-grafted silica sorbents for solid-phase extraction (SPE) of polycyclic aromatic hydrocarbons from fried food using a box-behken design [J]. Food Anal Method, 2021, 14(8): 1577–1589.
- [99] WANG J, JIA L, WEI W, *et al.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil by gel permeation chromatography and ultra-high performance liquid chromatography coupled with diode array detector and fluorescence detector [J]. Acta Chromatogr, 2016, 28(3): 415–427.
- [100] 沈习习, 战俊良, 汤晓艳. 凝胶渗透色谱净化-气相色谱-质谱法检测烤鸭鸭皮中 16 种多环芳烃[J]. 肉类研究, 2020, 34(1): 77–82.
- SHEN XX, ZHAN JL, TANG XY. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in roast duck skin by gel permeation chromatography clean-up combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Meat Res, 2020, 34(1): 77–82.
- [101] 向君毅, 连晓蔚. 两种凝胶柱基于 GPC-液相色谱法测定芥花油中 16 种多环芳烃[J]. 现代科学仪器, 2018, (1): 115–119.
- XIANG JY, LIAN XW. The determination of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons in canola oil by automatic gel permeation chromatography and high performance liquid chromatography with two different types of gel column [J]. Mod Sci Instrum, 2018, (1): 115–119.
- [102] COTUGNO P, MASSARI F, ARESTA A, *et al.* Advanced gel permeation chromatography system with increased loading capacity: Polycyclic aromatic hydrocarbons detection in olive oil as a case of study [J]. J Chromatogr A, 2021, 1639(5): 461920.
- [103] JALILI V, BARKHORDARI A, GHIASVAND A. Solid-phase microextraction technique for sampling and preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons: A review [J]. Microchem J, 2020, 157: 104967.
- [104] ARESTA AM, ZAMBONIN C. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coffee samples by DI SPME GC/MS [J]. Food Anal Method, 2023, 16: 1009–1016.
- [105] FATHOLLAHY I, BAGLARI B, PIRSA S. Application of solid-phase microextraction/gas chromatography method for extraction, identification, and comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons from industrial and traditional edible oils [J]. Main Group Chem, 2023, 22: 187–200.
- [106] ERDEM P, TAGAÇ AA, BOZKURT SS, *et al.* Chitosan and dicationic ionic liquid intercalated clay-coated solid-phase microextraction fiber for determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee and tea samples [J]. Talanta, 2021, 235: 122764.
- [107] ZHAO YQ, HU K, YANG C, *et al.* Covalent organic framework@Ti₃C₂T_x composite as solid phase microextraction coating for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in honey samples [J]. Anal Chim Acta, 2023, 1237: 340581.
- [108] XU L, HU W, LUO XG, *et al.* Covalent organic framework in situ grown on the metal-organic framework as fiber coating for solid phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea [J]. Microchim Acta, 2023, 190: 344.
- [109] ZASTROW L, SPEER K, SCHWIND KH, *et al.* A sensitive GC-HRMS method for the simultaneous determination of parent and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in barbecued meat and meat substitutes [J]. Food Chem, 2021, 365: 130625.
- [110] NAZIR NAM, 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: 105581.
- [111] TFOUNI SAV, REIS RM, KAMIKATA K, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in teas using QuEChERS and HPLC-FLD [J]. Food Addit Contam B, 2018, 11(2): 1440638.
- [112] GUO ZM, WU XC, JAYAN H, *et al.* Recent developments and applications of surface enhanced Raman scattering spectroscopy in safety detection of fruits and vegetables [J]. Food Chem, 2024, 434: 137469.
- [113] SU MK, JIANG Q, GUO JH, *et al.* Quality alert from direct discrimination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil by liquid-interfacial surface-enhanced raman spectroscopy [J]. LWT-Food Sci Technol, 2021, 143(1): 111143.
- [114] WANG S, CHENG J, HAN CQ, *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: 4248029.
- [115] 孙宇, 李岩松, 孟宪梅, 等. 多环芳烃-非单克隆抗体制备及鉴定[J]. 吉林农业大学学报, 2017, 39(3): 306–312.
- SUN Y, LI YS, MENG XM, *et al.* Preparation and identification of monoclonal antibody against polycyclic aromatic hydrocarbons-phenanthrene [J]. Jilin Agric Univ, 2017, 39(3): 306–312.
- [116] 许丽, 赵鲁, 张雪春, 等. 抗多环芳烃单克隆抗体的制备及初步鉴定[J]. 免疫学杂志, 2015, 31(8): 712–716.
- XU L, ZHAO L, ZHANG XC, *et al.* Development and identification of monoclonal antibodies against polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Immunol J, 2015, 31(8): 712–716.
- [117] JUSOH NS, AZMI AAAR, AHMAD A. Enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA)-based-sensor for determination of benzo[a]pyrene in river water using screen-printed gold electrode [J]. Malays J Anal Sci, 2017, 21(3): 518–526.
- [118] SUN Y, LI YS, MENG X Y, *et al.* Fluorescence-linked immunosorbent assay for detection of phenanthrene and its homolog [J]. Anal Biochem, 2018, 547: 45–51.
- [119] MA Z, ZHUANG HS. A chemical synthesis of benzo[a]pyrene hapten and its application in a streptavidin- horseradish peroxidase-based enzyme-linked immunological analysis [J]. J Chem, 2018, 2018: 8673476.
- [120] WU SM, LI HM, YIN XY, *et al.* Preparation of monoclonal antibody against pyrene and benzo[a]pyrene and development of enzyme-linked immunosorbent assay for fish, shrimp and crab samples [J]. Foods, 2022, 11: 3220.
- [121] QIAO B, LI YS, MENG XY, *et al.* Development of an indirect competitive ELISA for the detection of acenaphthene and pyrene [J]. Food Agr Immunol, 2017, 28(5): 789–800.

(责任编辑: 郑丽 张晓寒)

作者简介



许乃霞, 博士, 副教授, 主要研究方向为农作物生产。

E-mail: nxxu_sz@163.com



刘腾飞, 博士研究生, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。

E-mail: liutengfei@jaas.ac.cn