

食品中多环芳烃的研究进展

李翠翠, 马宇翔, 陆启玉

(河南工业大学 粮油食品学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 简述了近年来关于食品中多环芳烃的形成机理、分析方法及控制措施的研究进展, 以期为解决食品中多环芳烃的污染问题提供依据。

关键词: 食品; 多环芳烃; 研究进展

中图分类号: TS 207.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7561(2015)05-0086-05

Progress in polycyclic aromatic hydrocarbons in food

LI Cui - cui, MA Yu - xiang, LU Qi - yu

(School of Food Science and Technology, Hunan University of Technology, Zhengzhou Henan 450001)

Abstract: The progress in research on the formation mechanism, analytical methods and control measures about polycyclic aromatic hydrocarbons in food was summarized, in order to provide references for solving pollution problems caused by polycyclic aromatic hydrocarbons in food.

Key words: food; polycyclic aromatic hydrocarbons; progress

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), 是指由 2 个或 2 个以上苯环以线状、角状、簇状等排列方式构成的一类有机化合物^[1-2], 包括萘、蒽、菲、芘等 400 多种化合物, 而常见的具有致癌性的 PAHs 多为四到六环的稠环化合物, 如苯并(a)芘、苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽等。国际癌症研究中心(IARC) (1976 年) 列出的 94 种对实验动物致癌的化合物中有 15 种属于 PAHs 的范畴。由于苯并(a)芘是首个被发现的环境化学致癌物, 且分布广泛, 性质稳定, 致癌性强, 与其它 PAHs 有一定的相关性, 故研究中常以苯并(a)芘作为 PAHs 的代表, 它占全部致癌性 PAHs 的 1% ~ 20%^[3]。

PAHs 污染食品的方式包括原材料受到环境污染、收获运输等过程中直接接触污染及加工过程中产生(如油料的炒籽、脱臭, 食品的烧烤、煎炸、烟熏)等。近年来, 被 PAHs 污染的食品非常广泛, 如粮食及其制品、蔬菜、水果、食用油、烟熏制品、烧烤制品、煎炸食品以及奶制品等, 而相关的案例也不少, 今年年初食药监总局抽检食用油仍有部分样品苯并芘超标等, 极大威胁着民众的健康。因此, 本文对近年来食品中 PAHs 的形成机理、分析方法及控制措施的研究进展进行了论述, 以期为解决食品中 PAHs 的污染问题提供依据。

收稿日期: 2015-06-14.

作者简介: 李翠翠, 1985 年出生, 女, 在读博士生.

通讯作者: 陆启玉, 1956 年出生, 男, 博士, 教授.

1 食品中 PAHs 的形成机理

对 PAHs 形成机理的研究源于 1959 年 Badger 等^[4]对苯并芘(BaP)的探讨, 他首次对 BaP 的生成步骤做出假设: 首先认为有机物在高温缺氧条件下裂解产生碳氢自由基结合生成乙炔, 由乙炔经聚合作用生成乙烯基乙炔或 1,3-丁二烯, 后经环化作用生成己基苯, 再进一步结合成丁基苯和四氢化萘, 最后通过中间体生成 BaP。而我国学者黄靖芬等^[5]在研究烟熏食品中的 BaP 时指出, BaP 不一定要从两个碳原子的化合物开始, 图中任一中间体均可在 700 °C 下裂化生成 BaP。

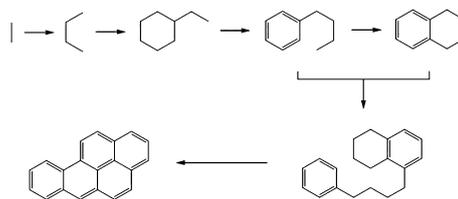


图1 Badger 提出的苯并(a)芘的合成过程

Davies 等在无氧条件下研究淀粉的热解反应时发现, 热解温度在 370 ~ 390 °C 范围内能产生 0.7 μg/kg 的 BaP, 而在 650 °C 时, 产生的 BaP 含量高达 17 μg/kg。随后 Masuda 等又对碳水化合物、氨基酸、脂肪酸做了类似研究。在 300 °C 时并无烃类化合物, 而在 500 °C 和 700 °C 时则分离出了 19 种烃类(包括 BaP)。在 500 °C, 从碳水化合物中发现了更多的 PAHs; 在 700 °C, 从脂肪酸中发现了更多的

PAHs^[6]。Taylor 等^[7]报道了花生四烯酸在室温条件下能自动氧化形成烷基苯和萘。Mestres 等^[8]也指出,含苯环化合物能与含共轭双键的降解产物(如1,3-丁二烯)通过Diels-Alder反应形成PAHs。此外,降解产物(如环己烯)可被氧化成苯,苯反过来又与C4化合物形成萘和其它PAHs^[9]。而且,通过聚合和分子内环化作用形成单体或二聚体比其它路径更易形成PAHs。

Chen 等^[10]在研究油脂和食用油热油烟中的PAHs形成时发现,油脂中脂肪酸的不饱和度影响PAHs的种类和数量,油酸甲酯、亚麻酸甲酯、亚油酸甲酯的一些氢过氧化物会形成环状化合物。研究还发现,苯类化合物可能是PAHs形成的前体物质。他们还对含苯环化合物的形成路径做出了假设:①热解产物环己烯进一步氧化形成苯;②共轭C=C的降解产物可与亲二烯物发生Diels-Alder反应,形成含苯环化合物;③脂肪酸被氧化形成氢过氧化物,然后经分子内反应形成环状化合物,如环己烯;④多不饱和脂肪酸(如亚油酸和亚麻酸)通过聚合作用产生环状单体或二聚物。同年,Filley 和 Murakami 也报道了燃烧过程中环戊二烯基自由基形成芳香烃的路径^[11-12]。2008年,Mariad Guillen 等^[13]首次报道食用油在室温条件下氧化会产生轻质PAHs和单芳香烃类,方式有两个:①有少量氧气存在时,不饱和烷基自由基的链反应;②不饱和次级氧化产物之间的反应。

2010年,Uriarte 等^[14]发现,食用油在煎炸温度下会形成单芳香烃类物质(包括烷基苯类和烯基苯类)。甲苯的形成主要来自亚麻酸的降解,而丁基苯的形成主要来自亚油酸的降解。亚麻籽油是唯一一个能产生烯基苯类的油脂,这表明,烯基苯类只来自亚麻酸的降解。食用油在加热过程的开始阶段会形成一些单环芳烃,而更高分子量烃类的形成则发生在加热一段时间后。随后,Kubátová 等^[15]又研究了高温条件下植物油中甘油三酯裂解产物,发现有高达20%的环化烷烃化合物,这与Diels-Alder反应、分子间以及分子内部烷基和烷烯基的自由基反应有密切关系。甘油三酯在400~440℃热解时会产生链状和环状烷烃、烯烃、芳香物质和脂肪酸,而初始的长链脂肪酸产物可发生脱氧作用产生烷基和烷烯基自由基^[16]。

尽管各国学者都在努力探索食品中PAHs的形成机理,但进展仍相对缓慢,不及在工业燃料方面PAHs的形成机理研究。因此,可以借鉴工业燃料方面PAHs的研究成果,同时借助计算机建模、大数据等工具进行试验设计,为食品中PAHs的机理研

究提供更多的思路。

2 食品中 PAHs 的分析方法

自1933年Cook等分离出BaP以来,许多专家开始致力于PAHs分离分析方法的研究,主要偏向于环境中PAHs的分析,而对食品中PAHs的研究相对较少。然而,近年来随着PAHs引发的食品安全事件逐年增多,对PAHs分析方法的研究逐渐成为热点。

2.1 食品中 PAHs 的预处理

食品中PAHs的分析步骤包括预处理和测定。预处理主要指提取、纯化和富集过程。主要方法有索式提取法(S Soxhlet extraction, SE)、液-液萃取法(Liquid liquid extraction, LLE)、超声波提取法(Ultrasonic extraction, UE)、超临界流体萃取法(Supercritical fluid extraction, SFE)、加速溶剂萃取法(Accelerated solvent extraction, ASE)、固相微萃取(Solid phase micro-extraction, SPME)、浊点萃取法(Cloud point extraction, CPE)、凝胶渗透色谱(Gel permeation chromatography, GPC)等。

2.1.1 SE 法

SE法是经典的样品预处理方法,是食品中PAHs前处理应用最早的一项技术,但具有要求样品量大、需进一步纯化等缺点。Pascal Mottier 等^[17]用SE法对烤肠进行前处理,检测到16种PAHs,最低检出限为0.06 μg/kg,回收率为96%。任宪云^[18]在研究对虾体内蓄积毒性效应时用SE法提取苯并[a]芘,效果较好。

2.1.2 LLE 法

LLE法也是一种经典提取方法,常用于液体类食品中PAHs的提取。但该法步骤繁琐、流程长、成本高、效率低且重复性差。Pandey 等^[19]用此法将植物油溶解于正庚烷中,再用二甲基亚砜萃取PAHs,回收率为58%~99%,检测限为0.1~4.0 μg/kg。Wu 等^[20]将四种食用油经正己烷和N,N'-二甲基甲酰胺液-液萃取后,经提纯、检测得到的轻质PAHs的平均含量范围为0.82 μg/kg(花生油样品中的屈)~457.12 μg/kg(橄榄油样品中的苊烯),重质PAHs的平均含量范围为0.68 μg/kg(花生油样品中的BaP)~16.35 μg/kg(橄榄油样品中的苯并(b)荧蒽)。王珍^[21]分别用绿色溶剂DMC与CAN混合剂液-液萃取和皂化法提取食用油中的BaP,二者回收率均高于95%,而DMC-CAN萃取法的综合效率优于皂化法。牛宏亮等^[22]使用正己烷和二氯甲烷混合液提取烤羊肉串中的PAHs,16种PAHs完全分离,回收率为77.5%~99.4%,相对标准偏差(RSD)为2.24%~8.70%。

2.1.3 UE法

UE法是美国环境保护局推荐的PAHs提取方法之一(EPASW-846-3550),依靠超声波在液体中振动时产生的空化作用而使样品中有效成分溶出。目前食品中PAHs的提取大多采用此法。Jason Chen等^[23]在研究低密度聚乙烯膜对熏烤肉制品中PAHs的吸附作用时,在预处理过程中使用了UE法,取得了较好效果。王珍^[21]比较研究了UE法与微波法提取食用油中的BaP,结果显示两种方法对加标浓度2.0 μg/L的油炸油的回收率相近,均高于95%,但UE法的重现性优于微波辅助技术。

2.1.4 SFE法

SFE法是国际上最先进的物理萃取技术。超临界流体具有类似气体的较强穿透力和类似于液体的较大密度和溶解度,具有良好的溶剂特性,可作为溶剂萃取目标物。Ali等^[24]将C₁₈键合硅胶颗粒加入到脂类模拟样中,在100℃、35 MPa的最优条件下用超临界CO₂萃取样品中的PAHs,回收率为94%~100%。Zougagh等^[25]采用SFE法萃取植物油中的PAHs,然后用C₁₈柱提纯,经液相色谱—荧光分析,效果良好。Lage Yusty^[26]用SFE法结合高效液相色谱—荧光检测法检测植物油中PAHs含量,以超临界CO₂为流体,甲醇为助溶剂,此法检测限为0.5 μg/kg,回收率>76.7%,RSD<15.0%。

2.1.5 ASE法

ASE法是利用升高温度和压力、增加物质溶解度和溶质扩散效率提高萃取效率。ASE已成为一种测定食品、饲料等中有机污染物的有效萃取技术。与传统萃取技术相比,ASE更加环保、自动化更高、结果更可靠^[27]。Veyand等^[28]采用ASE法结合GC-MS-MS技术测定了油样中19种PAHs,回收率为30%~70%。检出限0.008~0.15 μg/kg,定量限0.025~0.915 μg/kg, R²>0.99。Wang等^[29]用ASE法结合GC-MS测定烟熏食品中的PAHs,能检测出16种PAHs,最低检出限为0.1 μg/kg。Yusa等^[30]用ASE提取鱼肉组织中的PAHs,用时仅为10 min,是SE法的12倍,而所用有机溶剂量为25 mL,是SE法的1/12。Lund等^[31]用ASE法,以二氯甲烷和正己烷(15:85)作为萃取剂从烟熏鱼中提取PAHs,与传统方法相比,时间缩短一半,溶剂的用量更少,实验成本也更低。

2.1.6 SPME法

与传统方法相比,SPME法更简便、快速,使用的溶剂少,预处理简单,但萃取装置成本较高。Guillén等^[32]使用SPME法检测烟熏奶酪中的PAHs,认为SPME法仅适用于四环或四环以下的PAHs的前处

理。Purcaro等^[33-34]采用SPME-GC-MS法快速检测植物油中的BaP和PAHs。BaP的检测数据范围为0.5~15 μg/kg, R²=0.999。检出限和定量限分别是0.17和0.46 μg/kg。PAHs的检出限为0.1~0.4 μg/kg,回收率为38.5%~107.0%。陈代武等^[35]建立了PAHs的微波辅助—固相微萃取联用技术(MAE-SPME),并与气相色谱联用测定了腊肉中16种PAHs,回收率范围为78.8%~101.2%,RSD为2.5%~6.1%。

2.1.7 CPE法

CPE法是一种新型的基于表面活性剂相分离现象的分离方法。与LLE相比,操作简单、速度快、萃取率高。由于CPE不使用挥发性有机溶剂,在降低成本的同时也具有环境友好的优势。夏红^[36]成功将CPE用于食用油中多环芳烃的预浓缩过程中,确定了最佳实验条件:食用油/DMSO/PP-18=1.5/3/17(v/v/v),表面活性剂浓度为2%。将该条件应用于其他种类PAHs的萃取也取得了较高萃取率。同时,采用表面活性剂PP-18进行浊点萃取预浓缩后,可直接以乙腈稀释后进行HPLC测定而不出现峰干扰。

2.1.8 GPC法

GPC法是色谱中较新的分离技术。该法基于尺寸排阻原理,根据样品中各组分分子大小的不同在凝胶中滞留时间也不同而达到分离目的,它集提取和净化于一体,简化了整个操作步骤,易于实现自动控制。Fromberg等^[37]用此法结合固相萃取技术,建立了橄榄油、菜籽油、葵花籽油等69种植物油中PAHs的半自动方法,并达到了欧盟委员会推荐的食品中苯并芘官方控制水平标准。王建华等^[38]采用同位素稀释法并结合GPC技术,建立了植物油中PAHs残留的GC-MS检测方法,回收率为80%~110%,检测限为0.5~1.0 μg/kg。

2.2 食品中PAHs的测定

测定食品中的PAHs大多采用色谱法,包括高效液相色谱法(紫外—可见、二极管阵列、荧光检测器)、气相色谱法(火焰离子化检测器、质谱检测器)、毛细管电泳法等。其中,高效液相—荧光检测法灵敏度高、定量准确、操作简便,当检测含有较多轻质PAHs混合物时可选择气相色谱法或气—质联用法。

2.2.1 高效液相色谱法

高效液相色谱法是以液体为流动相,百分之七十以上的有机化合物可用此法分析,尤其是对高沸点、大分子、强极性、热稳定性差的化合物的分离分析。Ciecierska等^[39]利用高效液相色谱—荧光和二

极管阵列联用(HPLC - FLD/DAD)测定非传统植物油中的 PAHs。19 种 PAHs 的总含量范围为 23.41 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (罂粟籽油) ~ 234.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (南瓜籽油)。Dost 等^[40]用 HPLC /UV - Vis 联用测定玉米油、葵花籽油、橄榄油、烤肉和烤鱼中的 PAHs。9 种 PAHs 的检出限范围从 0.26 ~ 1.15 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。线性关系从 0.995 1 ~ 0.999 6。不同样品中 PAHs 的含量范围 0.44 ~ 98.92 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

液相色谱—串联质谱(配有 APPI)(LC - MS/MS)在多环芳烃检测中的地位更是不可低估,它能提供精确的相对分子质量及结构信息,使试验结果更精确、可靠。石龙凯等^[41]用此法测定了大豆油、米糠油和棕榈油煎炸过程中 PAHs 的含量。

2.2.2 气相色谱法

目前,测定食品中 PAHs 应用最广泛的主要是气相色谱法。Poerschmann^[42]采用 GC - MS 检测烟熏香肠中的 PAHs,样品经皂化、液液萃取、固相萃取柱净化浓缩,检出限范围在 0.5 ~ 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, PAHs 回收率为 69% ~ 121%。Jira^[43]采用 GC - MS 检测烟熏肉产品中的 PAHs,检出限可达 0.01 ~ 10.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。霍鲁格^[44]建立了鱼肉中 16 种多环芳烃的 GC - QqQ - MS/MS 的检测方法。此法回收率为 68.5% ~ 106.3%,相对标准偏差为 0.4% ~ 17.8%,检出限范围为 0.024 ~ 0.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限范围为 0.08 ~ 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Jaime Nacher - Mestre 等^[45]采用 GC - (APCI) QTOF - MS 分析出鱼肉中的 24 种 PAHs,检出限为 0.05 mg/kg 。

2.2.3 其它分析方法

HPLC 和 GC - MS 是目前分析食品中的 PAHs 应用最广泛的两种方法。此外,还有毛细管电泳法、薄层色谱法、纸色谱技术、免疫分析法、生物传感器测定法等。毛细管电泳法是利用物质离子在电场中的迁移速度不同来进行分离检测,几乎可以分离除挥发性和难溶物之外的各种物质,但其进样精度较色谱法低。薄层色谱法常用硅胶或氧化铝作为固定相吸附剂;纸色谱法则采用乙酐化滤纸作固定相。但二者的灵敏度低、分离度和重现性差,对 PAHs 异构体不能有效分离。免疫分析法、生物传感器测定法适于大批量样品的筛查,但不适于样品中详细组分的测定。因此,这些方法在检测食品中痕量 PAHs 的应用并不多。

3 控制措施

食品中 PAHs 污染已成为民众健康的重大威胁,因此,采取有效举措控制食品中的 PAHs 刻不容缓,主要措施包括:①控制动植物原料的生长环境,尽可能减少环境因素带来的污染;②优化食品加工

工艺,对原材料干燥方式、食品加工方式、加工时间、温度进行完善,以减少加工过程带来的 PAHs 污染;③选择合适包材和储藏方式,降低因迁移而导致的 PAHs 污染。另外,我国还应努力开发更加高效、快速、方便的检测方法,大力开展相关的基础研究工作,准确评估我国食品中 PAHs 的污染状况,制定更加符合我国国情的限量标准。

参考文献:

- [1] J Cook W, Hewet C L, Hieger, et al. Isolation of cancer producing hydrocarbon from coal tarpart[J]. Chem. Soc., 1993, 395 - 405.
- [2] 警兴超. 多环芳烃的污染[J]. 环境化学, 1995(10): 31 - 33.
- [3] Peter Šimko. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives[J]. Journal of Chromatography B., 2002, 770: 3 - 18.
- [4] Badger G, Moritz A. The C - H stretching bands of methyl groups attached to polycyclic aromatic hydrocarbon[J]. Original Research Spectrochimica Acta, 1959, 15: 672 - 678.
- [5] 黄靖芬, 李来好, 陈胜军, 等. 烟熏食品中苯并(a)芘的产生机理及防止方法[J]. 现代食品科技, 2007, 23(7): 67 - 70.
- [6] John W. Howard, Thomas Fazio. A review of polycyclic aromatic hydrocarbons in foods[J]. J. Agr. Food Chem., 1969, 17(3): 527 - 531.
- [7] Taylor A J, Mottram D S. Composition of odor of volatiles from autoxidized methyl arachidonate[J]. J. Sci. Food Agric., 1990, 50: 407 - 417.
- [8] Mestres J, Sola M. Diels - Alder cycloadditions of 1,3 - butadiene to polycyclic aromatic hydrocarbons. Quantifying the reactivity likeness of bowl - shaped PAHs to C6[J]. J. Org. Chem., 1998, 63: 7556 - 7558.
- [9] Pitts J N. Formation and fate of gaseous and particulate mutagens and carcinogens in real and simulated atmosphere[J]. Environ. Health Perspec., 1983, 47: 115 - 140.
- [10] Chen B H, Chen Y C. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the smoke from heated model lipids and food lipids[J]. J. Agric. Food Chem., 2001, 49: 5238 - 5243.
- [11] Filley J, Mckinnon J T. Dimerization of cyclopentadienyl radical to produce naphthalene[J]. Combust Flame, 2001, 124: 721 - 723.
- [12] Murakami Y, Saejung T, Ohashi C, et al. Investigation of a new pathway forming naphthalene by the recombination reaction of cyclopentadienyl radicals[J]. Chem. Lett., 2003, 32: 1112 - 1113.
- [13] Mariad Guillen, Encarnacion Goicoechea, Gemma Palencia, et al. Evidence of the Formation of Light Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during the Oxidation of Edible Oils in Closed Containers at Room Temperature[J]. J. Agric. Food Chem., 2008, 56: 2028 - 2033.
- [14] P S Uriarte, M D Guillén. Formation of toxic alkylbenzenes in edible oils submitted to frying temperature Influence of oil composition in main components and heating time[J]. Food Research International, 2010, 43: 2161 - 2170.
- [15] Kubátová A, Štávková J, Swames W S, et al. Triacylglyceride thermal cracking: Pathways to cyclic hydrocarbons[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(1): 672 - 685.
- [16] Luo Y, Ahmed I, Kubátová A, et al. The thermal cracking of soy-

- bean/canola oils and their methyl esters[J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91(6): 613–617.
- [17] Pascal Mottier, Veronique Parisod, Robert J. Turesky. Quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in barbecued meat sausages by gas chromatography coupled to mass spectrometry[J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, 48: 1160–1166.
- [18] 任宪云. 多环芳烃和渔用抗生素在凡纳滨对虾体内蓄积毒性效应的研究[D]. 2014.
- [19] Pandey M K, Mishra K K, Khanna S K, et al. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in commonly consumed edible oils and their likely intake in the Indian population[J]. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2004, 81(12): 1131–1136.
- [20] Wu S, Yu W. Liquid-liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in four different edible oils from China[J]. *Food Chem.*, 2012, 134(1): 597–601.
- [21] 王珍. 食用油中苯并(a)芘检测的前处理及其GC/MS分析[D]. 2013.
- [22] 牛宏亮, 周围, 王波. 气相色谱-质谱法测定烤羊肉串中的多环芳烃[J]. *光谱实验室*, 2010, 27(4): 1380–1384.
- [23] Jason Chen, Shaun Chen. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons by low density polyethylene from liquid model and roasted meat[J]. *Food Chemistry*, 2005, 90: 461–469.
- [24] Ali M Y, Cole R B. SFE plus C18 lipid cleanup method for selective extraction and GC/MS quantitation of polycyclic aromatic hydrocarbons in biological tissues[J]. *Anal. Chem.*, 1998, 70(15): 3242–3248.
- [25] Zougagh M, Redigolo H, Rios A, et al. Screening and confirmation of PAHs in vegetable oil samples by use of supercritical fluid extraction in conjunction with liquid chromatography and fluorimetric detection[J]. *Anal. Chim. Acta.*, 2004, 525(2): 265–271.
- [26] Lage Yusty M A, Cortizo D J L. Supercritical fluid extraction and high-performance liquid chromatography-fluorescence detection method for polycyclic aromatic hydrocarbons investigation in vegetable oil[J]. *Food Control*, 2005, 16(1): 59–64.
- [27] Sun H, Ge X, Lv Y. Application of accelerated solvent extraction in the analysis of organic contaminants, bioactive and nutritional compounds in food and feed[J]. *J. Chromatogr. A.*, 2012, 1237: 1–23.
- [28] Veyrand B, Brosseau A, Sarcher L, et al. Innovative method for determination of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons in food and oil samples using gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry based on an isotope dilution approach[J]. *J. Chromatogr. A.*, 2007, 1149(2): 333–344.
- [29] Guangdi Wang, Arthur S L, Monique Lewis, et al. Accelerated solvent extraction and GC/MS for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked food samples[J]. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, 47: 1062–1066.
- [30] Yusa V, Pardo O, Mrti P, et al. Application of accelerated solvent extraction followed by gel permeation chromatography and high-performance liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in mussel tissue[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2005, 22(5): 482–489.
- [31] Lund M, Duedahl Oiesena L, Christensen J H. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from smoked fish using pressurized liquid extraction with integrated fat removal[J]. *Talanta*, 2009, 79(1): 10–15.
- [32] Guillen M D, Sopelana P. Headspace solid-phase microextraction as a tool to estimate the contamination of smoked cheeses by polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of Dairy Science*, 2005, 88(1): 13–20.
- [33] Purcaro G, Moret S, Conte L S. Rapid validated method for the analysis of benzo(a)pyrene in vegetable oils by using solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *J. Chromatogr. A.*, 2007, 1176(1–2): 231–235.
- [34] Purcaro G, Morrison P, Moret S, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils using solid-phase microextraction-comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry[J]. *J. Chromatogr. A.*, 2007, 1161(1–2): 284–291.
- [35] 陈代武, 王芳, 蒙松年, 等. 微波辅助-固相萃取联用技术萃取腊肉中多环芳烃的研究[J]. *食品工业科技*, 2008, 29(6): 197–202.
- [36] 夏红. 浊点萃取法预浓缩食用油中多环芳烃的研究[J]. *食品科技*, 2008, 33(6): 209–212.
- [37] Fromberg A, Hojgard A, Duedahl - Olesen L. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils combining gel permeation chromatography with solid-phase extraction cleanup[J]. *Food Addit. Contam.*, 2007, 24(7): 758–767.
- [38] 王建华, 郭翠, 庞国芳, 等. GPC净化-同位素稀释内标定量GC-MS对植物油中多环芳烃的测定[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(3): 267–271.
- [39] Ciecierska M, Obiedziński M W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils from unconventional sources[J]. *Food Control*, 2013, 30(2): 556–562.
- [40] 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.
- [41] 石龙凯, 刘玉兰, 王莹辉, 等. 油脂煎炸过程中多环芳烃含量的变化[J]. *现代食品科技*, 2015, 31(4): 311–315.
- [42] J Poerschmann, U Trommler, W Biedemann. Sequential pressurized liquid extraction to determine brain-originating fatty acids in meat products as markers in bovine spongiform encephalopathy risk assessment studies[J]. *J. of Chromatography A.*, 2006, 1127: 26–33.
- [43] Wolfgang Jira. A GC/MS method for the determination of carcinogenic PAHs in smoked meat products and liquid smokes[J]. *Eur. Food Res Technol.*, 2004, 218: 208–212.
- [44] 霍鲁格. 肉和海产品中多氯联苯与多环芳烃的GC-QqQ-MS/MS检测方法研究[D]. 2012.
- [45] Jaime Náchter - Mestre, Roque Serrano, Tania Portolés, et al. Screening of Pesticides and polycyclic Aromatic hydrocarbons in feeds and fish Tissues by gas chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry using atmospheric pressure chemical ionization[J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2014, 62: 2165–2174. 