

SPE-GC-FID 法测定婴幼儿配方奶粉中饱和烃类矿物油

Solid phase extraction-gas chromatography-flame ionization detection (SPE-GC-FID) for the detection of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) in infant formula

唐万里 冯燕英 向俊 秦海蛟 胡伶俐

TANG Wanli FENG Yanying XIANG Jun QIN Haijiao HU Lingli

(湖南省产商品质量检验研究院, 湖南长沙 410017)

(Hunan Provincial Institute of Product and Goods Quality Inspection, Changsha, Hunan 410017, China)

摘要:目的:建立可准确测定婴幼儿配方奶粉中饱和烃类矿物油(MOSH)的固相萃取结合气相色谱—氢火焰离子化检测器(SPE-GC-FID)分析方法。方法:以 MOSH 的提取量为考察指标,研究了不同提取方法(浸泡提取、振荡提取、超声辅助提取及液液萃取等)和提取溶剂(正己烷、异辛烷、苯及混合溶剂等)对婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的提取效果,确定了最佳提取方法和提取溶剂。在此基础上,利用 AgNO_3 SPE 固相萃取柱净化提取液,并用气相色谱—氢火焰离子化检测器(GC-FID)进行分析测定。结果:MOSH 在 $10.0 \sim 1\,000 \mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内具有良好线性关系,相关系数 $R^2 = 0.999\,97$ 。方法的检出限为 $1.0 \text{ mg}/\text{kg}$,定量限为 $3.0 \text{ mg}/\text{kg}$ 。MOSH 的加标回收率为 $93.3\% \sim 103.7\%$,相对标准偏差为 $2.3\% \sim 5.9\%$ 。应用该方法检测市售 8 个婴幼儿配方奶粉中的 MOSH 含量,结果在 $1.06 \sim 9.83 \text{ mg}/\text{kg}$,表明婴幼儿配方奶粉存在一定的 MOSH 污染风险。结论:该方法准确、灵敏,适用于婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的检测。

关键词:固相萃取;气相色谱;氢火焰离子化;婴幼儿配方奶粉;饱和烃类矿物油;超声提取

Abstract: Objective: To establish a new accurate method for the determination of mineral oil saturated hydrocarbon (MOSH) in infant formula by solid phase extraction combined with gas

chromatography-Flame Ionization Detection (SPE-GC-FID).

Methods: Different extraction methods such as soaking extraction, oscillating extraction, ultrasonic assisted extraction, liquid-liquid extraction were used to extract MOSH from infant formula milk powder, and different extraction solvents such as n-hexane, isooctane, benzene, mixed solvents were used to extract MOSH. The optimal extraction method and extraction solvent were determined based on the extraction amount of MOSH. The target compounds purified by AgNO_3 SPE column, and finally detected by gas chromatography-Flame Ionization Detection (GC-FID). **Results:** The calibration curve of MOSH was linear in the range of $10.0 \sim 1\,000 \mu\text{g}/\text{mL}$ with correlation coefficient of $0.999\,97$. The limit of detection was $1.0 \text{ mg}/\text{kg}$, and the limit of quantitation was $3.0 \text{ mg}/\text{kg}$. The recoveries from spiked samples were $93.3\% \sim 103.7\%$, and the relative standard deviations were $2.3\% \sim 5.9\%$. The MOSH in 8 commercially available infant formula was detected by the established method, and the results were between 1.06 and $9.83 \text{ mg}/\text{kg}$, indicating that there was a certain risk of MOSH contamination in infant formula.

Conclusion: This method is accurate, sensitive, and suitable for the detection of MOSH in infant formula.

Keywords: solid phase extraction; gas chromatography; hydrogen flame ionization; infant formula; mineral oil saturated hydrocarbons; ultrasound extraction

基金项目:湖南省市场监督管理局科技计划项目(编号:2021KJJH49,2022KJJH55)

作者简介:唐万里,男,湖南省产商品质量检验研究院工程师,硕士。

通信作者:冯燕英(1993—),女,湖南省产商品质量检验研究院助理工程师,硕士。E-mail:307351506@qq.com

收稿日期:2023-06-23 **改回日期:**2023-09-26

矿物油是一类从石油原油中分馏形成的碳数为 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{50}$ 的复杂烃类混合物,主要包括饱和烃矿物油(mineral oil saturated hydrocarbon, MOSH)和芳香烃矿物油(mineral oil aromatic hydrocarbon, MOAH)两大类^[1]。MOAH 一般在工业级矿物油中含量较高,而食品

级白油则几乎全为 MOSH^[2]。MOSH 作为食品中矿物油污染的主要污染物,可通过环境污染、食品加工、包装迁移等途径进入到食品中^[3],经膳食摄入的 MOSH 可在人体淋巴结、肝、肾等器官内长期积蓄,通过产生慢性炎症和肉芽肿来危害人体健康^[4-5]。有研究^[6-8]发现,方便面、巧克力、奶粉等食品中均存在不同程度的 MOSH 污染情况。

婴幼儿配方奶粉作为母乳的主要替代食品,其质量安全对婴幼儿生长发育的重要性不言而喻。近年来,随着婴幼儿配方奶粉中含有 MOSH 事件的不断报出,世界上多数国家越来越重视婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的污染问题^[9-10]。由于 MOSH 本身成分复杂,且婴幼儿配方奶粉基质复杂,干扰大,目前中国对于婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的检测方法、限量要求和安全监管并不完善。因此,建立简便、准确的婴幼儿配方奶粉中 MOSH 检测方法具有重大意义。

目前,文献报道的 MOSH 检测分析仪器主要集中在 MS 和 GC-FID 两大类^[11-15]。MOSH 由于基质干扰较多,采用 MS 分析难以对其准确定量;GC-FID 可对 MOSH 所有组分产生一致性响应,从而更适合 MOSH 的分析检测。此外,奶粉中的蛋白质容易导致提取溶剂乳化,油脂等杂质容易对分析结果产生干扰^[16]。因此,要准确定量奶粉中 MOSH,关键还在于样品前处理过程中对 MOSH 的提取、净化和富集。常见的 MOSH 提取方法主要包括超声提取和浸泡提取^[17-19]。其中,超声提取具有高效、快捷的优点,更适合于大批量的检测工作;MOSH 的净化主要有液相色谱在线净化和 SPE 净化^[20-23],前者仪器设备造价昂贵,后者多为自制 AgNO₃ SPE 柱,产品稳定性不可控;MOSH 的富集,多采用大体积进样结合气相色谱技术(LVI-GC)^[24-26],此方法虽然可以提高 MOSH 的检测灵敏度,但 LVI-GC 设备普及率较低,难以满足日常化的检测要求。目前,可普及化且能满足大批量奶粉中 MOSH 日常检测方法尚未见报道。研究选择婴幼儿配方奶粉中目前无适用国家检测标准的 MOSH 作为研究对象,拟通过优化样品前处理方法,建立固相萃取结合气相色谱—氢火焰离子化检测器准确测定婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的检测方法,以期后续监测婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的污染提供技术支持。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

正己烷、联环己烷(cyclohexyl cyclohexane, Cycy):色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司;

矿物油标准品(CAS 号 8042-47-5):MOSH 含量 99.9%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;

婴幼儿配方奶粉:市售;

AgNO₃ SPE 柱:3 g/6 mL,深圳逗点生物技术有限公司。

1.2 仪器与设备

气相色谱仪:Agilent 7890A 型(配备氢火焰离子化检测器 FID),美国 Agilent 公司;

超声仪:US-30D 型,中科仪(北京)仪器有限公司;

氮吹仪:MV5 型,美国 Lab Tech 公司;

电子分析天平:ME2002E 型,瑞士梅特勒公司;

涡旋振荡器:MS3 型,德国 IKA 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 标准溶液的配制 精密称取适量 MOSH 标准品,用正己烷溶解并配制成 10 mg/mL 的标准储备液,于 4 °C 保存。使用前将 MOSH 标准储备液用正己烷稀释至所需浓度,配制成系列标准工作液。

精密称取适量 Cycy(内标),用正己烷溶解并配制成 5.0 mg/mL 的内标溶液。

1.3.2 气相条件 色谱柱:HP-5HT 石英毛细管柱(30 m×0.250 mm×0.25 μm);升温程序:35 °C 保持 3 min,以 25 °C/min 升至 350 °C,保持 15 min;检测器:氢火焰离子化检测器(FID),检测器温度 370 °C;载气:N₂,流速 1.2 mL/min,恒流模式;进样口温度 350 °C,进样量 2.0 μL,不分流进样。

1.3.3 样品处理 称取 10 g 样品置于 25 mL 具塞玻璃管中,加入 20 μL Cycy 内标溶液(5.0 mg/mL),加入 15 mL 正己烷,涡旋混匀,600 W 超声提取 30 min,静置 5 min,将有机相全部转移至另一 25 mL 玻璃管中,30 °C 氮吹浓缩至约 1 mL。AgNO₃ 固相萃取柱经 10 mL 正己烷活化后,将上述浓缩液全部转移至 AgNO₃ 固相萃取柱中,收集流出液,再用 10 mL 正己烷洗脱,收集全部流出液,30 °C 氮吹浓缩至约 1 mL 供气相色谱分析。

1.4 样品预处理方法中各影响因素的考察

1.4.1 提取方式 遵循唯一差异原则,设计样品加标试验。加标质量浓度 1 000 μg/mL,加标体积 100 μL,提取溶剂为 15 mL 正己烷,提取时间为 50 min,以婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的加标回收率为指标,分别考察浸泡提取、振荡提取、超声辅助提取以及液液萃取等不同提取方式对婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的提取效果。

1.4.2 提取溶剂 遵循唯一差异原则,设计样品加标试验。加标质量浓度 1 000 μg/mL,加标体积 100 μL,提取溶剂体积均为 15 mL,提取方式为超声辅助提取,提取时间为 50 min,以婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的加标回收率为指标,比较正己烷、异辛烷、苯及混合溶剂对婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的提取效果。

1.4.3 超声提取时间 遵循唯一差异原则,设计样品加

标试验。加标质量浓度 $1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$, 加标体积 $100\ \mu\text{L}$, 提取方式为超声辅助提取, 提取溶剂为 $15\ \text{mL}$ 正己烷, 以婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的加标回收率为指标, 考察超声提取时间(10, 20, 30, 40, 50 min)对婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的提取效果。

1.4.4 洗脱溶剂体积 遵循唯一差异原则, 设计洗脱试验。将 $1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的 MOSH 标准物质溶液各 $100\ \mu\text{L}$ 分别转移至活化后的不同编号 AgNO_3 SPE 固相萃取柱中, 分别采用 5, 8, 10, 12, 15 mL 正己烷进行洗脱。以 MOSH 回收率为指标, 考察洗脱溶剂体积对 MOSH 回收率的影响。

1.5 方法验证和质量控制

1.5.1 方法的线性与范围 将 MOSH 标准储备液逐级稀释为 10.0, 20.0, 40.0, 100, 200, $1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的系列标准工作溶液, 加入内标溶液后, 按 1.3.2 色谱条件分析, 采用内标法进行定量, 以质量浓度为横坐标, 目标化合物峰面积与内标化合物峰面积比值为纵坐标, 绘制标准曲线, 考察方法的线性与范围。

1.5.2 方法的检出限及定量限 将 MOSH 标准储备液逐级稀释后, 按 1.3.2 色谱条件进行分析, 仪器自动计算出信噪比 S/N , 以信噪比 $S/N=3$ 确定婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的检出限, 以信噪比 $S/N=10$ 确定婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的定量限。

1.5.3 方法的准确度及精密度 称取某婴幼儿配方奶粉 $10.0\ \text{g}$, 添加 3 种不同水平 (3.0, 6.0, $30.0\ \text{mg}/\text{kg}$) 的 MOSH, 其他试验操作同 1.3.2, 1.3.3, 每个水平重复测定 6 次, 计算不同加标水平下的回收率及加标结果之间的相对标准偏差 (RSD), 对方法的准确度和精密度进行考察。

2 结果与分析

2.1 前处理条件优化

2.1.1 提取方式的选择 由图 1 可知, 相同时间内, 超声辅助提取 MOSH 的回收率最高, 效果明显优于液液萃取、震荡提取及浸泡提取。溶剂浸泡提取虽然方法简单, 但要获取较好的提取效果往往需要将样品浸泡过夜, 耗时长不利于大批量样品的日常检测。振荡提取与浸泡提取相类似, 短时间内提取效果不佳。液液萃取则因样品本身蛋白质含量较高, 在提取过程中容易发生乳化, 常需要加入沉淀试剂破除乳化, 但却不可避免会带入杂质, 从而影响试验结果。超声辅助提取相比于其他提取方法, 提取效果较好, 不仅可以大大缩短提取时间, 又可避免样品乳化和杂质带入。因此, 选择超声辅助提取方式对样品中的 MOSH 进行提取。

2.1.2 提取溶剂的选择 由图 2 可知, 正己烷和异辛烷提取效果相当, 均优于异辛烷—正己烷 ($V_{\text{异辛烷}}:V_{\text{正己烷}}=1:1$) 混合溶剂, 明显优于苯及其他混合溶剂。由于正己

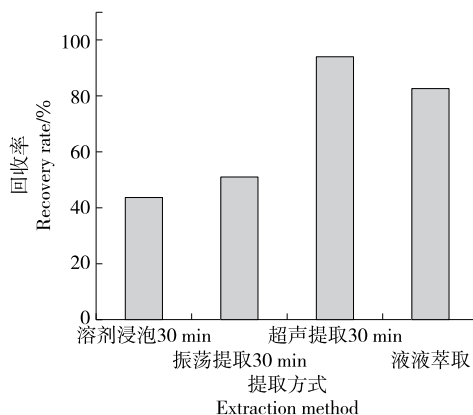


图 1 提取方式对 MOSH 回收率的影响

Figure 1 Effects of extraction method on recovery rate of MOSH

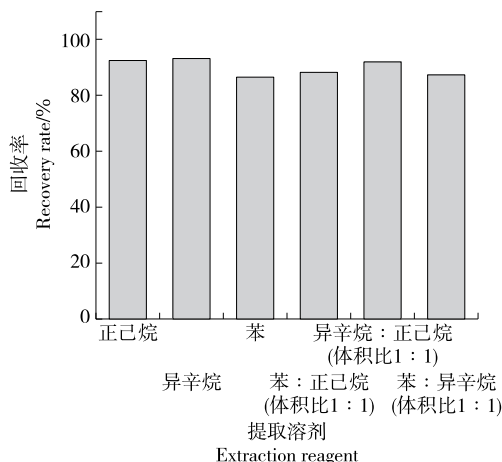


图 2 提取溶剂对 MOSH 回收率的影响

Figure 2 Effects of extraction reagent on recovery rate of MOSH

烷沸点比异辛烷更低, 更利于氮吹浓缩, 综合考虑回收率和试验效率, 选择正己烷作为婴幼儿配方奶粉样品中 MOSH 的提取溶剂。

2.1.3 超声提取时间选择 由图 3 可知, 超声时间为 $10\sim 30\ \text{min}$ 时, MOSH 回收率随超声时间的增加而升高; 当超声时间超过 $30\ \text{min}$ 后, MOSH 的回收率没有明显增加, 说明超声 $30\ \text{min}$ 时样品中的 MOSH 已基本被提取完全。因此, 选择超声提取时间为 $30\ \text{min}$ 。

2.1.4 洗脱溶剂体积的选择 由图 4 可知, 洗脱溶剂用量为 $5\sim 10\ \text{mL}$ 时, MOSH 回收率随洗脱溶剂体积的增加而升高, 继续增加洗脱溶剂的用量, MOSH 回收率基本保持平稳, 说明该体积下 MOSH 已洗脱完全。因此, 选择 $10\ \text{mL}$ 正己烷为 MOSH 洗脱溶剂体积。

2.2 样品分析

2.2.1 内标化合物的确定 采用内标法进行定量, 可减少样品提取过程对分析结果准确度的影响。国际标准^[27]

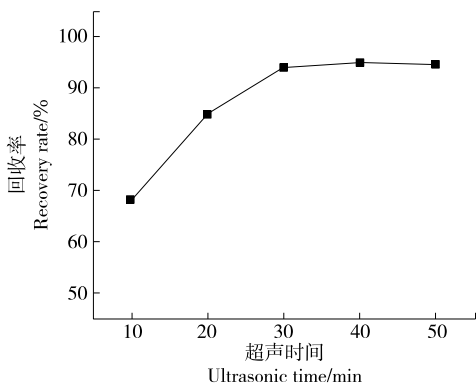


图 3 超声时间对婴幼儿配方奶粉中 MOSH 提取量的影响

Figure 3 Effects of ultrasonic time on recovery rate of MOSH in infant formula

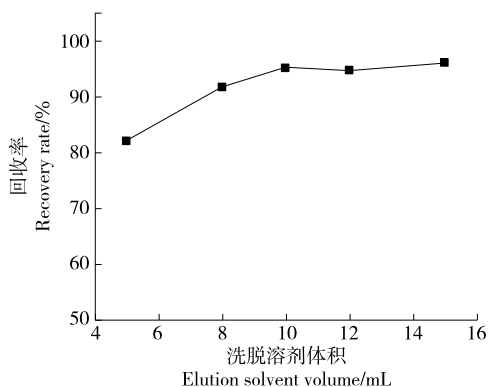


图 4 洗脱溶剂体积对 MOSH 回收率的影响

Figure 4 Effects of elution solvent volume on recovery rate of MOSH

(ISO 17780) 中, C_{18} 被用作内标来测定食用油中的 MOSH。而将 C_{18} 作为内标测定奶粉中的 MOSH 时, 因存在共流出物, 故不适合用作奶粉中 MOSH 测定的内标物^[28]。有文献^[29]报道, Cicy 可作为 MOSH 内标的潜在选择。在完成样品加标后, 加入 20 μ L 5 mg/mL 的 Cicy 溶液, 以此考察 Cicy 在奶粉样品检测中的出峰情况, 加标样品色谱图见图 5。结果表明, Cicy 在奶粉样品图谱中共流出干扰物较少, 出峰在 MOSH 驼峰之前, 且对结果分析未产生影响。因此, 选择 Cicy 作为测定婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的内标物。

2.2.2 色谱条件的确定 根据 MOSH 的极性情况, 可采用非极性或弱极性色谱柱来分离样品中 MOSH。由于 MOSH 本身含有部分高沸点物质, 故选择最高柱温可达 400 $^{\circ}$ C 的 HP-5HT 弱极性毛细管柱。程序升温速率越快, 可以得到更“尖锐”的目标化合物峰, 灵敏度越高。结合目标化合物与其他物质的分离情况, 优化柱温条件: 起始温度 35 $^{\circ}$ C (保持 3 min), 选择 25 $^{\circ}$ C/min 升温至 350 $^{\circ}$ C (保持 15 min)。MOSH 标样色谱图如图 6 所示, 在此色

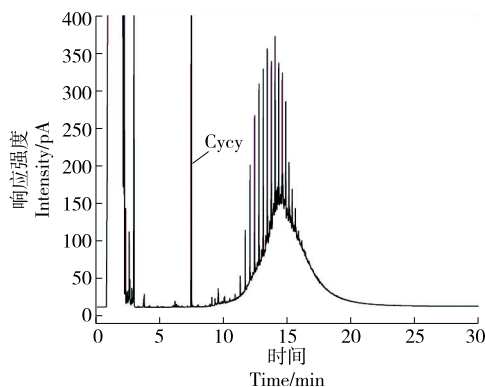


图 5 婴幼儿配方奶粉中 MOSH 加标样品色谱图

Figure 5 Spiked chromatogram of MOSH in infant formula

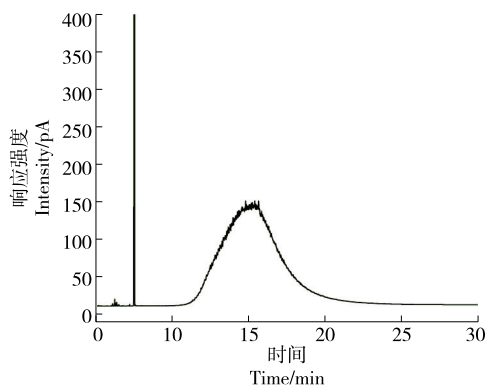


图 6 MOSH 标准样品色谱图

Figure 6 Standard chromatogram of MOSH

谱条件下, 气相图谱基线稳定, MOSH 驼峰峰型较好, 干扰积分的前后杂质峰较少, 便于积分计算。

2.2.3 积分计算 奶粉中 MOSH 在气相色谱图上呈现出较宽的峰型, MOSH 目标峰上的尖锐峰是奶粉样品中难以去除的杂质峰。因此在进行峰面积积分时, 先通过色谱图叠加功能, 对照空白样品基线找到目标峰的起始位置, 对基线以上部分进行积分, 再通过仪器处理软件的撤去峰功能, 将目标峰上的杂质峰依次积分扣除, 最后得到的峰面积即为 MOSH 的峰面积, 婴幼儿配方奶粉中 MOSH 积分色谱图见图 7。

2.3 方法学评价

2.3.1 方法的线性范围、检出限和定量限 结果表明, MOSH 在 10.0~1 000 μ g/mL 范围内线性关系良好 ($Y=0.00973X+0.1247, R^2=0.99997$)。以信噪比 $S/N=3$ 确定婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的检出限为 1.0 mg/kg, 以信噪比 $S/N=10$ 确定婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的定量限为 3.0 mg/kg。

2.3.2 方法的准确度及精密度 结果(表 1)表明, MOSH 在婴幼儿配方奶粉中的回收率为 93.3%~103.7%, 相对标准偏差 (RSD) 为 2.3%~5.9%, 说明方法的精密度较

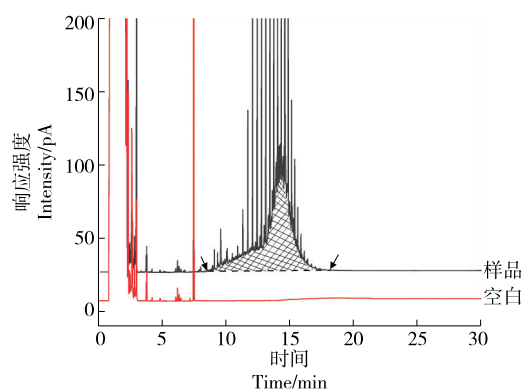


图7 婴幼儿配方奶粉中 MOSH 积分色谱图

Figure 7 Integral chromatogram of MOSH in infant formula

表1 MOSH 在婴幼儿配方奶粉中的回收率及精密度[†]

Table 1 The recoveries and precision of MOSH in infant formula

添加量/ (mg · kg ⁻¹)	检出量/ (mg · kg ⁻¹)	平均回收率/ %	RSD/%
3.0	4.0	93.3	5.9
6.0	6.9	95.0	3.1
30.0	32.3	103.7	2.3

[†] 基质 1.2 mg/kg。

好, 准确度较高。

2.4 实际样品检测

采用建立的方法对市售 8 个婴幼儿配方奶粉中的 MOSH 进行检测。结果(表 2)表明, 8 个奶粉样品均检出 MOSH, 含量为 1.06~9.83 mg/kg, 有 6 个样品 MOSH 检出量超过了定量限(3.0 mg/kg), 说明婴幼儿配方奶粉被 MOSH 污染的风险性较高。

3 结论

研究建立了一种基于固相萃取结合气相色谱—氢火焰离子化检测器分析婴幼儿配方奶粉中饱和烃类矿物油的检测方法。该方法优化了样品提取和净化方式, 准确

表2 市售婴幼儿配方奶粉中 MOSH 的含量

Table 2 Concentrations of MOSH in retailed infant formulas

样品号	MOSH/ (mg · kg ⁻¹)	样品号	MOSH/ (mg · kg ⁻¹)
1	3.03	5	9.83
2	5.45	6	2.36
3	1.06	7	8.76
4	4.27	8	5.30

度、精密度和灵敏度均满足方法性能考察要求。该方法准确、灵敏, 适用于婴幼儿配方奶粉中饱和烃类矿物油的检测。

参考文献

- [1] World Health Organization. Evaluation of certain food additives[J]. World Health Organization Technical Report Series, 2012(974): 1-183.
- [2] BIEDERMANN M, GROB K. How "white" was the mineral oil in the contaminated Ukrainian sunflower oils[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2009, 111(4): 313-319.
- [3] GROB K. Update on recycled paperboard and its compliance for food contact[J]. Journal of Consumer Protection and Food Safety, 2014, 9(3): 213-219.
- [4] European Food Safety Authority (EFSA). Scientific opinion on mineral oil hydrocarbons in food[J]. EFSA Journal, 2012, 10(6): 2704.
- [5] NYGAARD U C, VEGE A, ROGNUM T, et al. Toxic effects of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) and relation to accumulation in rat liver[J]. Food and Chemical Toxicology: An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association, 2023, 177: 113847.
- [6] LIU L L, LI B N, YANG D Y, et al. Survey of mineral oil hydrocarbons in Chinese commercial complementary foods for infants and young children[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2021, 38(9): 1441-1455.
- [7] ANA S, LARA G, CHIARA C, et al. Mineral oil contamination in basil pesto from the Italian market: Ingredient contribution and market survey[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2023, 115: 104914.
- [8] NESTOLA M. Automated workflow utilizing saponification and improved epoxidation for the sensitive determination of mineral oil saturated and aromatic hydrocarbons in edible oils and fats[J]. Journal of Chromatography A, 2022, 1682: 463523.
- [9] SUI H X, GAO H B, CHEN Y F, et al. Survey of mineral oil hydrocarbons in infant formula from the Chinese market[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2020, 37(6): 1040-1048.
- [10] HOCHEGGER A, MORET S, GEURTS L, et al. Mineral oil risk assessment: Knowledge gaps and roadmap. Outcome of a multi-stakeholders workshop[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 113: 151-166.
- [11] NICOLA S, MAURINE C, GIORGIA P, et al. Evolution of hyphenated techniques for mineral oil analysis in food[J]. Journal of Separation Science, 2021, 44(1): 464-482.
- [12] JAEN J, DOMENO C, NERIN C, et al. Development of an analytical method for the determination of mineral oil aromatic hydrocarbons (MOAH) from printing inks in food packaging[J]. Food Chemistry, 2022, 397: 133745.
- [13] GREGORY B, CHIARA C, NICOLA S, et al. Quantification and

- characterization of mineral oil in fish feed by liquid chromatography-gas chromatography-flame ionization detector and liquid chromatography-comprehensive multidimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometer/flame ionization detector[J]. *Journal of Chromatography A*, 2022, 1 677: 463208.
- [14] GREGORY B, LAURA B, GIORGIA P, et al. Validation of the liquid chromatography-comprehensive multidimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometer/flame ionization detector platform for mineral oil analysis exploiting interlaboratory comparison data[J]. *Green Analytical Chemistry*, 2023, 4: 100047.
- [15] RUIZ J L H, LIEBANAS J A, VIDAL J L M, et al. Offline solid-phase extraction and separation of mineral oil saturated hydrocarbons and mineral oil aromatic hydrocarbons in edible oils, and analysis via GC with a flame ionization detector[J]. *Foods*, 2021, 10(9): 2 026.
- [16] 陈燕芬, 曾莹, 吴泽春, 等. 全二维气相色谱—飞行时间质谱测定婴幼儿配方奶粉中的矿物油[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(7): 2 066-2 074.
- CHEN Y F, ZENG Y, WU Z C, et al. Determination of mineral oil in infant formula by comprehensive two-dimensional gas chromatography with time of flight mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2020, 11(7): 2 066-2 074.
- [17] BAUWENS G, PANTO S, PURCARO G, et al. Mineral oil saturated and aromatic hydrocarbons quantification: Mono- and two-dimensional approaches [J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1 643: 462044.
- [18] MARIOSIMONE Z, TANIA M, PETER Q, et al. Use of a low-cost, lab-made Y-interface for liquid-gas chromatography coupling for the analysis of mineral oils in food sample [J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1 648: 462191.
- [19] 柯润辉, 杨春艳, 胡雪, 等. 固相萃取—气相色谱法定量分析橄榄油中饱和烃矿物油和芳香烃矿物油[J]. *分析化学*, 2018, 46(10): 1 677-1 684.
- KE R H, YANG C Y, HU X, et al. Off-line solid phase extraction combined with gas chromatography-flame ionization detection method for determination of mineral oil saturated and aromatic hydrocarbons in olive oils [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(10): 1 677-1 684.
- [20] MORET S, GROB K, CONTE L S, et al. On-line high-performance liquid chromatography-solvent evaporation-high-performance liquid chromatography-capillary gas chromatography-flame ionisation detection for the analysis of mineral oil polyaromatic hydrocarbons in fatty foods[J]. *Journal of Chromatography A*, 1996, 750(1/2): 361-368.
- [21] BARP L, PURCARO G, MORET S, et al. A high-sample-throughput LC-GC method for mineral oil determination [J]. *Journal of Separation Science*, 2013, 36(18): 3 135-3 139.
- [22] PURCARO G, ZOCCALI M, TRANCHIDA P Q, et al. Comparison of two different multidimensional liquid-gas chromatography inter-faces for determination of mineral oil saturated hydrocarbons in foodstuffs [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(2/3): 1 077-1 084.
- [23] ALASDAIR M. Modern mineral oil hydrocarbon analysis[J]. *LC GC North America*, 2023, 41(7): 274-276.
- [24] MORET S, BARP L, GROB K, et al. Optimised off-line SPE-GC-FID method for the determination of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) in vegetable oils [J]. *Food Chemistry*, 2011, 129(4): 1 898-1 903.
- [25] MORET S, BARP L, PURCARO G, et al. Rapid and sensitive solid phase extraction-large volume injection-gas chromatography for the analysis of mineral oil saturated and aromatic hydrocarbons in card-board and dried foods[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1 243: 1-5.
- [26] FISELIER K, GRUNDBOCK F, SCHON K, et al. Development of a manual method for the determination of mineral oil in foods and pa-perboard[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1 271(1): 192-200.
- [27] International Organization for Standardization. Animal and vegetable fats and oils determination of aliphatic hydrocarbons in vegetable oils: ISO 17780: 2015 (E) [S]. Switzerland: ISO Copyright Office, 2015: 1-29.
- [28] 刘玲玲, 张贞霞, 李冰宁, 等. 离线 SPE-LVI-GC-FID 法分析婴幼儿配方奶粉中的饱和烃类矿物油[J]. *食品科学*, 2017, 38(22): 303-308.
- LIU L L, ZHANG Z X, LI B N, et al. Off-line solid phase extraction-large volume injection-gas chromatography-flame ionization detection (SPE-LVI-GC-FID) for the analysis of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) in infant formula[J]. *Food Science*, 2017, 38(22): 303-308.
- [29] 张洋, 李晓娟, 汪春明, 等. 离线固相萃取—气相色谱法定量分析巧克力中饱和烃类矿物油[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(21): 253-258.
- ZHANG Y, LI X J, WANG C M, et al. Off-line solid phase extraction-gas chromatography-flame ionization detection of mineral oil saturated hydrocarbons in chocolate [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(21): 253-258.