

气相色谱—三重四极杆质谱法测定食用植物油中 57 种有机污染物

Determination of 57 organic pollutants in edible vegetable oil by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

刘宇星¹ 易守福² 徐文泱¹ 唐万里¹

LIU Yu-xing¹ YI Shou-fu² XU Wen-yang¹ TANG Wan-li¹

康绍英¹ 汪霞丽¹

KANG Shao-ying¹ WANG Xia-li¹

(1. 湖南省产商品质量检验研究院食品安全监测与预警湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410111;

2. 雪天盐业集团股份有限公司, 湖南 长沙 410000)

(1. Hunan Provincial Institute of Produce and Goods Quality Inspection, Hunan Provincial Key Laboratory of Food Safety Monitoring and Early Warning, Changsha, Hunan 410111, China;

2. Snowsky Salt Industry Group Co., Changsha, Hunan 410000, China)

摘要:目的:建立高通量测定食用植物油中 57 种有机污染物的分析方法。方法:样品中的目标物通过乙腈—正己烷溶液提取,经分散固相萃取法与固相萃取净化法净化,采用气相色谱—三重四极杆质谱法测定食用油中 16 种多环芳烃、17 种邻苯二甲酸酯、8 种有机氯和 16 种多氯联苯的含量。结果:所检测的目标物在 0.001~0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的质量浓度范围内呈良好的线性关系($r^2 > 0.998$),检出限为 0.16~2.0 $\mu\text{g/kg}$,基质加标平均回收率为 71.0%~119.5%,相对标准偏差 $\leq 12.6\%$ ($n=6$)。采用此方法对 24 批市售的食用油进行检测,其中 25 种目标物在样品中有检出。结论:该方法高效、准确、高灵敏度,对持久性有机污染物与邻苯二甲酸酯在食用油中的监测有着重要意义。

关键词:气相色谱—三重四极杆串联质谱;食用植物油;多环芳烃;多氯联苯;邻苯二甲酸酯;六六六;滴滴涕

Abstract: Objective: Establish a high throughput method for the determination of 57 organic pollutants in edible vegetable oil.

Methods: The target compounds were extracted by acetonitrile-

hexane solution and purified by disperse solid phase extraction and solid phase extraction, after that the contents of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons, 17 phthalates, 8 organochlorines and 16 polychlorinated biphenyls in edible oil were detected by gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry. **Results:** All target components had an excellent linearity within the linear range of 0.001~0.1 $\mu\text{g/mL}$ ($r^2 > 0.998$), and the limits of detection was between 0.16~2.0 $\mu\text{g/kg}$, meanwhile the average recovery rate of matrix addition was between 71.0%~119.5%, and the relative standard deviation was below 12.6% ($n=6$). Furthermore, the method was used to analyze 24 batches of edible oils, and 25 types of target substances were founded. **Conclusion:** This method is high efficiency, accuracy, high sensitivity, which has great significance for the monitoring of persistent organic pollutants and phthalates in edible oil.

Keywords: gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; edible vegetable oil; polycyclic aromatic hydrocarbons; polychlorinated biphenyls; phthalates; benzene hexachloride; dichlorodiphenyltrichloroethane

基金项目:湖南创新型省份建设专项(编号:2020SK2128);湖南省市场监督管理局科技计划项目(编号:2021KJJH47, 2021KJJH05)

作者简介:刘宇星,女,湖南产商品质量检验研究院工程师,硕士。

通信作者:汪霞丽(1985—),女,湖南产商品质量检验研究院高级工程师,硕士。E-mail:284437292@qq.com

收稿日期:2022-12-26 **改回日期:**2023-04-27

持久性有机污染物(POPs)具有难降解、脂溶性、热稳定性的特征,广泛存在于自然环境中,可通过大气和水环境介质进行长距离迁移,并通过食物链富集到高级动物体内,对人体的神经系统、生殖系统和免疫系统造成不良影响^[1-3]。有机氯农药(OCPs)、多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)、六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)都属于持

久性有机污染物(POPs)。邻苯二甲酸酯(PAEs)一直是食用油中污染物风险监测研究的热点,中国和美国、德国等国家均将其列为环境中优先控制的有机污染物,多项毒理学和流行病学研究表明,一些 PAEs 具有潜在的致畸、致癌和致突变作用^[4-6],某些邻苯二甲酸酯类在与多环芳烃类的协同作用下,甚至能对肾脏器官产生更大的疾病风险^[7]。

食用油中的痕量有机污染物主要来源于原料、加工过程以及包装材料的迁移,POPs、PAEs 都具有极强的亲脂性,容易富集在脂类基质的食品中。植物源性食品中 POPs 的研究主要以有机氯类的检测为主,但实际上 POPs 在环境中却以多组分共存。色谱法是食品、环境中用来定量检测 POPs 和 PAE 最广泛使用的工具^[8-11]。其中三重四极杆质谱仪应用 MRM 技术可应对复杂基质下的痕量定量分析,其通过对质荷比(m/z)相同的碎片离子经二次筛选以进一步辨别,并通过高选择性来达到近乎为零的基线,从而实现高灵敏度的优异性能^[12]。目前高通量检测 POPs 和 PAEs 的方法以及对 PAEs、PCBs、PAHs、HCH 和 DDT 污染物总含量在食用油中的残留现状鲜有报道。食用油中 POPs 以及 PAEs 含量处于痕量甚至超痕量水平,研究拟建立气相色谱—三重四极杆质谱法测定 57 种痕量有机污染物,以期解决技术中 POPs、PAEs 中由于同系物之间分子量差别很小、含量低、基体复杂导致的高通量检测难题。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

萘(CAS: 91-20-3)、萘烯(CAS: 208-96-8)、萘(CAS: 83-32-9)、芴(CAS: 86-73-7)、菲(CAS: 85-01-8)、蒽(CAS: 120-12-7)、荧蒽(CAS: 206-44-0)、苊(CAS: 129-00-0)、苯并[a]蒽(CAS: 56-55-3)、蒽(CAS: 218-01-9)、苯并[b]荧蒽(CAS: 205-99-2)、苯并[k]荧蒽(CAS: 207-08-9)、苯并[a]苊(CAS: 50-32-8)、茚并[1,2,3-cd]苊(CAS: 193-39-5)、二苯并[a,h]蒽(CAS: 53-70-3)、苯并[ghi]苊(CAS: 191-24-2) 16 种多环芳烃混标: 质量浓度均为 1 000 $\mu\text{g/mL}$,上海安谱实验科技股份有限公司;

2,4,4'-三氯联苯(CAS: 7012-37-5)、2,2',5,5'-四氯联苯(CAS: 35693-99-3)、2,2',4,5,5'-五氯联苯(CAS: 37680-73-2)、3,4,4',5-四氯联苯(CAS: 70362-50-4)、3,3',4,4'-四氯联苯(CAS: 32598-13-3)、2',3,4,4',5-五氯联苯(CAS: 65510-44-3)、2,3',4,4',5-五氯联苯(CAS: 31508-00-6)、2,3,4,4',5-五氯联苯(CAS: 74472-37-0)、2,2',3,4,4',5'六氯联苯(CAS: 35065-28-2)、2,3,3',4,4'-五氯联苯(CAS: 32598-14-4)、2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(CAS: 35065-27-1)、3,3',4,4',5-五氯联苯(CAS: 57465-

28-8)、2,3',4,4',5,5'-五氯联苯(CAS: 52663-72-6)、2,3,3',4,4',5-六氯联苯(CAS: 38380-08-4)、2,3,3',4,4',5'-六氯联苯(CAS: 69782-90-7)、2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(CAS: 35065-29-3)、3,3',4,4',5,5'-六氯联苯(CAS: 32774-16-6)、2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯(CAS: 39635-31-9) 18 种多氯联苯混标: 质量浓度均为 1 000 $\mu\text{g/mL}$,上海安谱实验科技股份有限公司;

α -六六六(CAS: 319-84-6)、 β -六六六(CAS: 319-85-7)、 γ -六六六(CAS: 58-89-9)、 δ -六六六(CAS: 319-86-8)、 p , p' -滴滴伊(CAS: 72-55-9)、 p , p' -滴滴滴(CAS: 72-54-8)、 o , p' -滴滴涕(CAS: 789-02-6)、 p , p' -滴滴涕(CAS: 50-29-3) 8 种有机氯混标: 质量浓度均为 1 000 $\mu\text{g/mL}$,上海安谱实验科技股份有限公司;

邻苯二甲酸二甲酯(CAS: 131-11-3)、邻苯二甲酸二乙酯(CAS: 84-66-2)、邻苯二甲酸二异丁酯(CAS: 84-69-5)、邻苯二甲酸二正丁酯(CAS: 84-74-2)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(CAS: 117-82-8)、邻苯二甲酸二(CAS: 4-甲基-2-戊基)酯(CAS: 146-50-9)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(CAS: 605-54-9)、邻苯二甲酸二戊酯(CAS: 131-18-0)、邻苯二甲酸二己酯(CAS: 84-75-3)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(CAS: 85-68-7)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(CAS: 117-83-9)、邻苯二甲酸二环己酯(CAS: 84-61-7)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(CAS: 117-81-7)、邻苯二甲酸二正辛酯(CAS: 117-84-0)、邻苯二甲酸二壬酯(CAS: 84-76-4) 15 种邻苯二甲酸酯类混标: 质量浓度均为 1 000 $\mu\text{g/mL}$,北京坛墨质检科技有限公司;

乙腈、乙酸乙酯、正己烷: 色谱纯,美国 TEDIA 试剂公司;

丙酮: 色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司;

PAEs dSPE 检测玻璃萃取管: 1 g, 12 mL, 填料为 N -丙基乙二胺(PSA),上海安谱实验科技股份有限公司;

Si/PSA SPE 玻璃固相萃取柱: 500 mg/500 mg, 6 mL,上海安谱实验科技股份有限公司;

玉米油、大豆油、菜籽油、花生油、葵花籽油、调和油等: 所有的样品均在阴凉、避光处储存,市售。

1.1.2 仪器与设备

气相色谱—三重四极杆串联质谱仪: TRACE 1300/TSQ 9000 型,美国 Thermo 公司;

数控超声波清洗器: KQ-500B 型,昆山市超声仪器有限公司;

高通量平行浓缩仪: M64 型,北京莱伯泰科仪器股份有限公司;

数显型多管式漩涡混合器: EOFO-945066 型,美国 Talboys 公司。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液配制 准确移取 1.00 mL 邻苯二甲酸酯

类化合物混标于 10 mL 容量瓶中,用正己烷溶解并稀释至刻度,配制成质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准贮备液;准确移取 1.00 mL 16 种 PAHs 类化合物混标于 10 mL 容量瓶中,用正己烷—丙酮($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{丙酮}}=1:1$)溶解并稀释至刻度,配制成质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准贮备液;准确移取 1.00 mL 18 种 PCBs 类化合物于 10 mL 容量瓶中用正己烷溶解并稀释至刻度,配制成质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准贮备液;准确移取 1.00 mL 8 种有机氯混标于 10 mL 容量瓶中,用正己烷溶解并稀释至刻度,配制成质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准贮备液;以上标准储备液均于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期 6 个月。精确移取一定量的上述 4 种混合标准储备液,用正己烷逐级稀释、混匀,配制成质量浓度为 0.001, 0.005, 0.010, 0.025, 0.050, 0.100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作溶液,临用现配。

1.2.2 仪器分析条件

(1) 色谱条件:色谱柱为 TG-5MS 石英毛细柱 ($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}, 0.25\text{ }\mu\text{m}$);升温程序: $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升温到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min;载气为高纯氮(纯度 $\geq 99.999\%$),

流速 1.0 mL/min;进样量 1.0 μL ,进样方式为不分流,进样口温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 质谱条件:电离方式为电子轰击离子原(EI);电离能量 70 eV;传输线温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$;离子源温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$;质谱扫描方式为 MRM 模式,具体参数详见表 1。

1.2.3 样品前处理 准确称取 0.5 g 油样于 PAEs dSPE 玻璃萃取管中,准确加入 1 mL 正己烷和 2 mL 乙腈,涡旋 5 min,超声提取 15 min,4 500 r/min 离心 5 min 后收集上清液;重复提取 3 次,合并上清液, $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氮吹近干,加入 2 mL 正己烷溶解残留物质待净化。分别用 5 mL 丙酮、5 mL 正己烷活化 Si/PSA SPE 玻璃固相萃取柱,上样后用 5 mL 正己烷溶液淋洗,10 mL 4% 丙酮—正己烷溶液洗脱,合并淋洗、洗脱液, $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氮吹近干,用正己烷溶液准确定容至 1.0 mL,气相色谱—三重四极杆串联质谱分析。

2 结果与分析

2.1 GC-MS/MS 检测技术的建立及优化

运用全扫模式获得 57 种目标物的总离子流图,根据分离情况对载气流速、进样口温度、色谱柱升温程序等色谱条件进行优化,并进行定性分析,确定保留时间。

表 1 57 种污染物的保留时间和 MRM 参数
Table 1 Retention time and MRM parameters of 57 kinds of pollutants

物质名称	保留时间/min	定量		定性 1		定性 2		定性 3	
		离子对 (m/z)	碰撞能 量/eV	离子对 (m/z)	碰撞能 量/eV	离子对 (m/z)	碰撞能 量/eV	离子对 (m/z)	碰撞能 量/eV
萘(NAP)	7.29	128/102	20	102/76	15	127/77	15	128/78	20
邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	9.72	163/77	20	163/51	40	163/92	25	163/135	10
萘烯(ANY)	9.80	152/126	30	150/98	30	151/77	25	152/102	30
萘(ANA)	10.09	154/127	40	152/126	30	153/77	45	153/127	30
邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	10.86	177/149	5	149/65	20	149/93	15	149/121	10
芴(FLU)	10.89	166/165	15	165/115	30	165/163	35	165/164	20
α -六六六(α -HCH)	11.79	217/181	5	181/145	15	183/147	15	219/183	5
β -六六六(β -HCH)	12.17	217/181	5	181/145	15	183/147	15	219/183	5
γ -六六六(γ -HCH)	12.27	217/181	5	181/145	15	183/147	15	219/183	5
菲(Phe)	12.42	178/152	25	152/151	15	176/150	25	179/153	25
蒽(Ant)	12.49	178/152	25	152/151	15	176/150	25	178/151	30
δ -六六六(δ -HCH)	12.60	217/181	5	181/145	15	183/147	15	219/183	5
邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	12.87	149/93	15	104/76	15	149/65	20	149/121	10
2,4,4'-三氯联苯(PCB-28)	13.02	256/186	25	258/186	25	186/151	25	258/188	25
邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)	13.50	149/65	20	149/93	15	149/121	10	223/149	5
2,2',5,5'-四氯联苯(PCB-52)	13.52	290/220	25	255/220	10	292/222	25	292/220	25
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)	13.80	207/59	5	104/50	30	104/76	15	132/104	5
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)	14.53	167/149	5	149/65	25	149/93	20	149/121	15
荧蒽(Fla)	14.60	201/200	15	200/174	25	202/152	30	202/176	30

续表 1

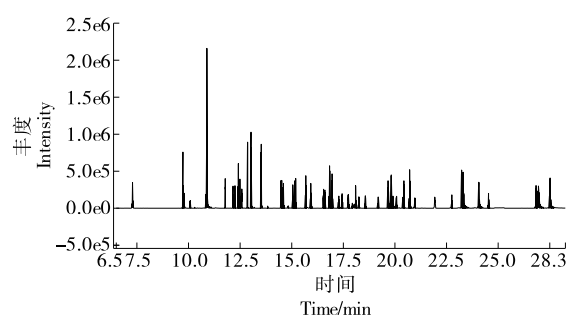
物质名称	保留时间/min	定量		定性 1		定性 2		定性 3	
		离子对 (<i>m/z</i>)	碰撞能 量/eV	离子对 (<i>m/z</i>)	碰撞能 量/eV	离子对 (<i>m/z</i>)	碰撞能 量/eV	离子对 (<i>m/z</i>)	碰撞能 量/eV
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)	14.84	193/149	15	149/65	25	149/93	15	149/121	10
2,2',4,5,5'-五氯联苯(PCB-101)	15.06	326/256	30	254/184	35	326/254	30	328/256	30
芘(Pyr)	15.15	201/200	15	200/150	30	200/174	25	202/151	45
邻苯二甲酸二戊酯(DPP)	15.20	149/65	25	149/93	15	149/121	15		
3,4,4',5-四氯联苯(PCB-81)	15.69	290/220	30	292/220	30	292/222	30	184/149	20
<i>p,p'</i> -滴滴伊(<i>p,p'</i> -DDE)	15.70	246/176	30	316/246	15	318/246	15	318/248	15
3,3',4,4'-四氯联苯(PCB-77)	15.93	290/220	25	292/222	25	292/220	25	220/150	35
2',3,4,4',5-五氯联苯(PCB-123)	16.55	326/256	25	326/254	25	254/184	35	328/256	25
2,3',4,4',5-五氯联苯(PCB-118)	16.62	326/256	25	326/254	25	328/256	25	254/184	35
<i>p,p'</i> -滴滴滴(<i>p,p'</i> -DDD)	16.88	235/165	20	199/163	30	235/199	15	237/165	20
2,3,4,4',5-五氯联苯(PCB-114)	16.97	326/256	25	326/254	25	254/184	35	328/256	25
<i>o,p'</i> -滴滴涕(<i>o,p'</i> -DDT)	17.00	235/165	20	199/163	35	235/199	15	237/165	20
2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(PCB-138)	17.30	360/290	30	288/218	40	362/290	30	360/325	15
2,3,3',4,4'-五氯联苯(PCB-105)	17.45	326/256	30	326/254	30	254/184	35	328/256	30
邻苯二甲酸二己酯(DHXP)	17.77	149/65	25	149/93	20	149/121	15	251/149	5
邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)	17.96	149/65	25	149/93	15	149/121	15		
<i>p,p'</i> -滴滴涕(<i>p,p'</i> -DDT)	18.13	235/165	20	235/199	15	237/165	20		
2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB-153)	18.26	360/290	25	288/218	40	362/290	25	360/288	25
3,3',4,4',5-五氯联苯(PCB-126)	18.57	326/256	25	326/254	25	328/256	30	254/184	35
2,3',4,4',5,5'-五氯联苯(PCB-167)	19.20	360/290	25	362/290	25	288/218	35	360/288	30
苯并[α]蒽(BaA)	19.69	228/226	30	226/224	35	229/227	30		
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)	19.81	193/149	15	149/65	25	149/93	15	149/121	10
屈(CHR)	19.83	228/226	30	113/112	10	226/224	40		
2,3,3',4,4',5-六氯联苯(PCB-156)	19.91	360/290	25	362/290	25	288/218	35	360/288	25
2,3,3',4,4',5'-六氯联苯(PCB-157)	20.08	360/290	30	362/290	30	288/218	35	360/288	30
2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(PCB-180)	20.39	394/324	30	394/359	15	396/326	30	396/324	30
邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	20.46	167/149	5	149/65	25	149/93	20	149/121	15
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)	20.74	149/65	25	149/93	20	149/121	15	167/149	5
3,3',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB-169)	20.97	360/290	30	362/290	30	288/218	35	360/288	30
2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯(PCB-189)	21.95	394/324	30	396/326	30	396/324	30	324/254	35
邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	22.77	149/65	25	149/93	20	149/121	15		
苯并[b]荧蒽(BbF)	23.24	252/250	35	126/113	10	252/226	30		
苯并[k]荧蒽(BkF)	23.31	252/250	30	126/113	10	250/248	40		
苯并[α]芘(BaP)	24.07	252/250	35	125/124	10	250/248	40		
邻苯二甲酸二壬酯(DNP)	24.56	149/65	25	149/93	20	149/121	15		
茚苯[1,2,3-c,d]芘(IcdP)	26.85	276/274	40	138/125	15	138/137	10		
二苯并[a,h]蒽(DBahA)	26.96	278/276	35	125/124	10	139/138	10	276/274	35
苯并[g,h,i]芘(BghiP)	27.53	276/274	45	137/136	15	138/125	15	138/137	15

根据质谱图,选择分子量较大,丰度较高的碎片作为母离子。采用产物离子扫描模式将母离子打碎,并选择 2~3 个丰度高、灵敏度高且干扰较少的离子作为产物离子。最后采用 MRM 扫描模式,以每 5 eV 递增的方式进行自动优化碰撞能,选定产物离子响应最高时为最佳碰撞能量。最终确定质谱条件如表 1 所示,在此条件下 57 种化合物的分离效果佳。总离子流图如图 1 所示,MS 定量色谱图如图 2 所示。

2.2 前处理方法优化

由于多环芳烃、多氯联苯、邻苯二甲酸酯类、六六六以及滴滴涕均为脂溶性化合物,且油的基底复杂,因此提取剂和净化方式的选择对提取效率有较大的影响。

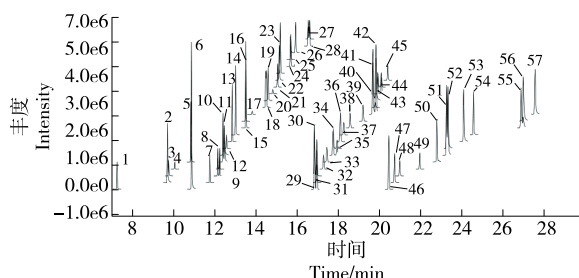
2.2.1 提取溶剂的优化



57 种目标标准工作溶液的质量浓度 0.025 $\mu\text{g/mL}$

图 1 57 种目标标准品的总离子流图

Figure 1 Total ion current diagram of 57 target standards



1. NAP 2. DMP 3. ANY 4. ANA 5. DEP 6. FLU 7. α -HCH
8. β -HCH 9. γ -HCH 10. Phe 11. Ant 12. δ -HCH 13. DIBP
14. PCB-28 15. DBP 16. PCB-52 17. DMEP 18. BMPP
19. Fla 20. DEEP 21. PCB-101 22. Pyr 23. DPP 24. PCB-81
25. p, p' -DDE 26. PCB-77 27. PCB-123 28. PCB-118 29. p, p' -DDD
30. PCB-114 31. o, p' -DDT 32. PCB-138 33. PCB-105
34. DHXP 35. BBP 36. p, p' -DDT 37. PCB-153 38. PCB-126
39. PCB-167 40. BaA 41. DBEP 42. CHR 43. PCB-156
44. PCB-157 45. PCB-180 46. DCHP 47. DEHP
48. PCB-169 49. PCB-189 50. DNOP 51. BbF 52. BkF
53. BaP 54. DNP 55. IcdP 56. DBaH 57. BghiP

图 2 57 种目标标准品的 MS 定量色谱

Figure 2 MS quantitative chromatography of 57 target standards

六六六、滴滴涕的提取多用乙腈、乙腈—丙酮溶液、乙腈—二氯甲烷溶液、乙腈—正己烷溶液。由于乙酸乙酯和正己烷均可以与油脂互溶,使乙腈充分接触油脂,因此选用乙酸乙酯和正己烷作为辅助提取溶液,将乙腈、乙酸乙酯—乙腈溶液($V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{乙腈}}=1:2$)、正己烷—乙腈溶液($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{乙腈}}=1:2$)作为提取剂,在 3 组浓度相同的加标水平下进行试验分析。结果表明(表 2),乙腈作为提取剂的回收率最低,使用乙酸乙酯和正己烷作为辅助提取溶剂可以大大提高各目标物的回收率。乙酸乙酯作为辅助提取剂对邻苯二甲酸甲酯类的提取效率提升最为明显,但对多氯联苯类回收率提升不明显;而正己烷作为辅助提取剂对各类目标物的回收率提升效率均有明显提高。因此,采用体积比为 1:2 的正己烷—乙腈溶液对目标物进行提取。

2.2.2 净化方式的选择 分散固相萃取法具有简单快速、取样量少、溶剂用量小、成本较低、易于操作、选择性好等优点,但是其吸附容量有限,对油脂中甘油三酯、脂肪酸等杂质的清除效果不佳^[13]。试验通过对比单独采用 dSPE 净化后与单独使用 SPE 柱进行净化,发现结合运用分散固相萃取法与固相萃取净化法能大大降低基质效应。为尽可能地消除基质干扰,采用了 dSPE 与 SPE 结合的净化方式,油样先用 dSPE 玻璃萃取柱进行预处理,再通过填料为 PSA/Si 的玻璃固相萃取柱进行净化。

2.3 基质效应评价

分别取各浓度的标准工作溶液 1 mL, 35 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹近干后分别用正己烷溶液与基质溶液复溶后进行基质效应评估,基质溶液按照 1.2.3 进行处理获得。通过比较两种标准曲线的斜率之比,对目标物进行评价。基质效应(Matrix effects, ME)评价公式:

$$M_E = A/B, \quad (1)$$

式中:

M_E ——基质效应(ME 值);

A ——基质标准曲线的斜率;

B ——正己烷溶剂标准曲线的斜率。

当 ME 值在 0.9~1.1 时,视为可忽略基质效应; $ME < 0.9$ 时,呈基质抑制效应; $ME > 1.1$ 时,呈基质增强效应^[14]。试验测得的 ME 值在 0.87~1.61,表明部分目标物存在明显的增强基质效应,因此在加标试验和样品检测时采用了基质标准曲线进行定量,以提高定性和定量的准确度。

2.4 标准曲线、方法检测限、回收率和精密度

试验中基质混合标准工作曲线质量浓度为 0.001, 0.005, 0.010, 0.025, 0.050, 0.100 $\mu\text{g/mL}$ 。标准曲线以各组分的峰面积为纵坐标,相应的质量浓度为横坐标,绘制结果如表 3 所示,各目标物在试验浓度范围内线性关系

表 2 57 种污染物在不同提取剂中的回收率

Table 2 Recovery rate of 57 pollutants in different extractants /%

化合物	回收率			化合物	回收率		
	乙腈	乙酸乙酯—乙腈溶液	正己烷—乙腈溶液		乙腈	乙酸乙酯—乙腈溶液	正己烷—乙腈溶液
NAP	53.0	83.4	72.1	PCB-114	52.8	71.4	90.4
DMP	49.6	89.4	90.1	<i>o,p'</i> -DDT	66.4	83.0	91.7
ANY	53.6	81.2	81.2	PCB-138	50.4	69.2	87.3
ANA	55.6	78.4	80.1	PCB-105	54.4	71.6	85.0
DEP	59.6	90.4	96.3	DHXP	72.4	80.6	97.9
FLU	56.4	79.0	81.5	BBP	75.0	111.0	119.5
α -HCH	64.0	87.6	90.5	<i>p,p'</i> -DDT	68.0	90.2	93.1
β -HCH	70.8	92.8	94.2	PCB-153	51.8	71.0	91.2
γ -HCH	67.6	92.8	93.1	PCB-126	51.8	70.4	83.2
Phe	51.8	72.8	79.4	PCB-167	44.6	64.2	84.6
Ant	52.8	75.6	80.9	BaA	62.8	81.2	84.2
δ -HCH	68.2	93.8	87.6	DBEP	74.2	104.0	105.4
DIBP	66.0	97.0	103.6	CHR	61.4	79.2	83.1
PCB-28	56.2	76.0	91.7	PCB-156	48.2	66.0	84.2
DBP	61.8	103.8	115.2	PCB-157	47.0	65.8	82.7
PCB-52	63.4	80.0	89.4	PCB-180	44.8	63.6	80.4
DMEP	60.6	99.8	108.8	DCHP	71.2	98.8	95.3
BMPP	70.0	98.4	105.9	DEHP	60.8	90.4	92.2
Fla	57.2	73.2	79.9	PCB-169	44.8	63.6	83.8
DEEP	64.0	101.4	112.1	PCB-189	40.6	61.0	80.1
PCB-101	60.0	75.6	88.7	DNOP	67.2	104.4	104.9
Pyr	61.2	79.6	76.3	BbF	56.4	77.2	86.3
DPP	71.2	99.2	100.9	BkF	56.6	78.6	87.4
PCB-81	54.0	71.4	94.6	BaP	53.4	76.8	89.2
<i>p,p'</i> -DDE	66.4	83.4	81.5	DNP	60.2	107.6	117.4
PCB-77	56.0	73.4	90.2	IcdP	51.2	71.4	82.0
PCB-123	48.8	67.4	84.5	DBahA	53.6	72.6	85.6
PCB-118	51.8	70.4	89.3	BghiP	46.0	63.4	81.1
<i>p,p'</i> -DDD	71.2	95.0	93.7				

良好,相关系数均大于 0.998。目标物的检出限和定量限通过在空白样品基质中添加低浓度的混合标准溶液时的信噪比确定,以 3 倍信噪比(S/N)对应浓度为该组分的检出限,10 倍信噪比(S/N)对应浓度为该组分的定量限。结果表明,57 种污染物在该方法下的检出限为 0.16~2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 0.8~6.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

为测定试验的精密度,通过空白样品添加水平为 2.0, 10.0,20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的目标物进行平行试验,来测定方法的精密度,结果如表 4 所示。

2.5 实际样品检测

应用该方法对市售的 24 批次食用油进行检测,结果显示,食用油的种类与污染检出物的种类无明显对应规

律,24 批次食用油中持久性有机污染物和邻苯二甲酸酯污染物均有检出。检测发现了包括 NAP、FLU、Phe、Fla、Pyr、BaA、CHR、BbF、BaP、IcdP、DBahA、BghiP、PCB-28、PCB-114、PCB-138、PCB-126、PCB-167、PCB-180、DIBP、DBP、DMEP、DEEP、BBP、DEHP、DNP 在内的 25 种污染物,如图 3 所示。检测值较高的 DEHP 和 DBP 分别达到 12~272,2~22 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在所选样品中,国家食品安全标准中限量值有规定的苯并[a]芘、多氯联苯总量、六六、滴滴涕总量等均未超过限量。但值得注意的是所有抽检样品中的萘(NAP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、荧蒽(Fla)、苯并[a]芘(BaP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)污染物的检出率较高,达到

表 3 线性方程、检出限、定量限

Table 3 Linear equations, limit of detection, limit of quantitative

化合物	线性方程	相关系数(r^2)	检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	定量限/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
NAP	$Y=760\ 993.725\ 2X+331.517\ 8$	0.999 9	0.2	1.0
DMP	$Y=1\ 663\ 004.366X+1\ 717.652\ 4$	0.999 5	0.2	1.0
ANY	$Y=367\ 047.946\ 8X+486.790\ 2$	0.999 3	2.0	6.0
ANA	$Y=169\ 171.436\ 2X+190.681\ 9$	0.999 6	2.0	6.0
DEP	$Y=1\ 464\ 669.154X+1\ 293.522\ 8$	0.999 4	0.2	1.0
FLU	$Y=3\ 791\ 068.469X+2\ 317.304\ 0$	0.999 9	0.16	0.8
α -HCH	$Y=613\ 661.718\ 3X+224.518\ 4$	0.999 7	0.16	0.8
β -HCH	$Y=410\ 217.043\ 9X+313.474\ 6$	0.999 5	0.16	0.8
γ -HCH	$Y=491\ 942.273X+376.137\ 9$	0.999 6	0.16	0.8
Phe	$Y=1\ 080\ 698.926X+1\ 421.037\ 3$	0.999 4	0.2	1.0
Ant	$Y=882\ 446.027\ 4X+1\ 266.670\ 1$	0.999 8	0.2	1.0
δ -HCH	$Y=311\ 264.526\ 8X+326.418\ 6$	0.999 5	0.16	0.8
DIBP	$Y=1\ 241\ 937.977X+4\ 012.535\ 7$	0.996 9	0.16	0.8
PCB 28	$Y=1\ 639\ 747.551X+391.775\ 6$	0.999 9	0.2	1.0
DBP	$Y=1\ 190\ 534.378X+117.522\ 2$	1.000 0	0.2	1.0
PCB 52	$Y=1\ 890\ 972.595X+11\ 322.249\ 9$	0.996 8	0.16	0.8
DMEP	$Y=104\ 234.043\ 1X+221.969\ 2$	0.999 0	1.0	3.0
BMPP	$Y=2\ 007\ 776.018X+3\ 069.763\ 3$	0.999 6	0.6	2.0
Fla	$Y=991\ 417.586X+939.885\ 4$	0.999 6	0.2	1.0
DEEP	$Y=129\ 530.492\ 3X+316.055\ 5$	0.998 3	1.0	3.0
PCB 101	$Y=681\ 172.803\ 5X+125.065\ 8$	1.000 0	0.4	1.6
Pyr	$Y=1\ 159\ 730.73X+968.154\ 5$	0.999 8	0.2	1.0
DPP	$Y=1\ 519\ 511.606X+2\ 067.588\ 4$	0.999 5	0.2	1.0
PCB 81	$Y=1\ 011\ 961.741X+838.872\ 8$	0.999 8	0.2	1.0
p,p' -DDE	$Y=816\ 761.883\ 6X+527.101\ 1$	0.999 6	0.16	0.8
PCB 77	$Y=1\ 106\ 072.783X+857.417\ 0$	0.999 7	0.2	1.0
PCB 123	$Y=700\ 615.486\ 4X+456.008\ 9$	0.999 6	1.0	3.0
PCB 118	$Y=704\ 280.305\ 5X+314.252\ 0$	1.000 0	1.0	3.0
p,p' -DDD	$Y=2\ 150\ 963.735X+2\ 480.952\ 9$	0.999 5	0.6	2.0
PCB 114	$Y=694\ 492.789\ 9X+445.305\ 5$	0.999 8	0.2	1.0
o,p' -DDT	$Y=1\ 448\ 116.996X+1\ 355.859\ 5$	0.999 7	0.6	2.0
PCB 138	$Y=581\ 358.614\ 6X+163.819\ 6$	0.999 9	0.4	1.6
PCB 105	$Y=658\ 669.679\ 6X+609.612\ 1$	0.999 8	0.4	1.6
DHXP	$Y=1\ 120\ 588.748X+2\ 184.644\ 1$	0.998 9	1.0	3.0
BBP	$Y=416\ 289.227\ 9X+997.987\ 3$	0.998 9	2.0	6.0
p,p' -DDT	$Y=1\ 253\ 565.155X+1\ 261.769\ 8$	0.999 7	0.6	2.0
PCB 153	$Y=547\ 992.088\ 8X+372.621\ 9$	0.999 8	0.6	2.0
PCB 126	$Y=672\ 668.282\ 1X+689.802\ 7$	0.999 8	0.6	2.0
PCB 167	$Y=644\ 358.853\ 1X+258.505\ 5$	0.999 9	0.6	2.0
BaA	$Y=2\ 319\ 505.049X+2\ 725.554\ 5$	0.999 5	0.2	1.0
DBEP	$Y=224\ 856.574\ 8X+675.240\ 7$	0.999 9	2.0	6.0
CHR	$Y=2\ 561\ 292.565X+2\ 443.394\ 9$	0.999 6	1.0	3.0
PCB 156	$Y=642\ 333.712\ 6X+349.307\ 1$	1.000 0	0.4	1.6

续表 3

化合物	线性方程	相关系数(r^2)	检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	定量限/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
PCB 157	$Y=552\ 476.149X+345.086\ 8$	0.999 6	0.4	1.6
PCB 180	$Y=529\ 754.079\ 3X+388.684\ 6$	0.999 8	0.4	1.6
DCHP	$Y=2\ 035\ 950.57X+3\ 282.166\ 3$	0.998 7	0.2	1.0
DEHP	$Y=906\ 080.849\ 2X+7\ 172.035\ 7$	0.998 0	1.0	3.0
PCB 169	$Y=532\ 633.198\ 1X+380.046\ 7$	0.999 8	0.4	1.6
PCB 189	$Y=555\ 680.494\ 7X+514.865\ 4$	0.999 7	0.4	1.6
DNOP	$Y=1\ 397\ 227.382X+2\ 126.443\ 2$	0.999 2	2.0	6.0
BbF	$Y=2\ 120\ 588.098X+2\ 399.882\ 5$	0.999 4	0.2	1.0
BkF	$Y=2\ 263\ 382.728X+1\ 646.212\ 4$	0.999 8	0.2	1.0
BaP	$Y=1\ 935\ 464.433X+1\ 332.471\ 5$	0.999 9	0.2	1.0
DNP	$Y=1\ 389\ 742.282X+3\ 258.708\ 7$	0.998 2	2.0	6.0
IcdP	$Y=1\ 665\ 106.861X+831.316\ 7$	0.999 7	1.0	3.0
DBahA	$Y=2\ 148\ 364.765X+2\ 485.540\ 6$	0.999 6	1.0	3.0
BghiP	$Y=2\ 053\ 760.78X+1\ 264.819\ 9$	0.999 9	1.0	3.0

表 4 空白样品中 57 种污染物的回收率及精密度

Table 4 Recovery and precision of 57 pollutants in blank samples

化合物	加标水平 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标水平 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标水平 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
NAP	81.4	4.8	78.1	6.0	77.7	4.9
DMP	83.1	8.2	90.1	4.4	93.8	5.3
ANY	80.6	7.3	81.2	2.8	86.5	3.2
ANA	77.5	7.4	80.1	5.6	83.9	6.3
DEP	78.6	6.3	96.3	2.6	95.2	4.7
FLU	92.6	8.1	81.5	4.3	80.1	4.5
α -HCH	77.1	7.4	90.5	3.0	92.4	2.2
β -HCH	72.6	9.8	94.2	2.7	90.5	3.3
γ -HCH	72.9	5.1	93.1	3.9	92.0	5.2
Phe	85.3	4.7	79.4	1.9	83.4	1.6
Ant	81.5	5.2	80.9	1.5	85.0	2.3
δ -HCH	85.8	7.6	87.6	4.8	88.7	3.9
DIBP	74.0	6.6	103.6	4.2	104.9	5.0
PCB-28	103.8	9.5	91.7	3.5	94.2	3.4
DBP	92.5	7.7	115.2	11.7	104.5	6.5
PCB-52	77.5	9.9	89.4	4.1	91.4	3.0
DMEP	89.8	3.6	108.8	1.9	103.3	2.7
BMPP	92.9	10.6	105.9	4.7	105.1	3.5
Fla	71.0	9.4	79.9	7.2	84.9	5.1
DEEP	97.6	4.9	112.1	6.0	117.8	8.3
PCB-101	82.1	7.0	88.7	5.5	93.6	3.6
Pyr	71.4	8.5	76.3	2.5	77.4	3.1
DPP	112.5	6.5	100.9	3.6	102.5	5.3
PCB-81	81.5	4.7	94.6	6.1	95.2	7.1
p,p' -DDE	89.7	8.8	85.5	2.7	91.3	2.3

续表 4

化合物	加标水平 2.0 $\mu\text{g/kg}$		加标水平 10.0 $\mu\text{g/kg}$		加标水平 20.0 $\mu\text{g/kg}$	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
PCB-77	74.8	6.9	90.2	3.5	88.3	4.9
PCB-123	81.8	9.2	84.5	1.9	89.0	3.3
PCB-118	75.6	3.6	89.3	5.9	85.7	2.6
<i>p,p'</i> -DDD	87.6	7.8	93.7	2.4	92.1	1.8
PCB-114	79.0	6.9	90.4	2.1	85.6	4.5
<i>o,p'</i> -DDT	79.7	5.8	91.7	5.2	93.4	6.3
PCB-138	75.0	6.9	87.3	3.6	89.2	2.1
PCB-105	81.6	4.9	85.0	6.3	86.1	5.4
DHXP	89.0	7.1	97.9	7.3	102.6	3.7
BBP	84.6	3.8	119.5	5.9	107.7	12.6
<i>p,p'</i> -DDT	88.1	6.3	93.1	7.2	95.2	6.5
PCB-153	79.2	8.1	91.2	1.9	88.2	1.4
PCB-126	74.8	10.6	83.2	2.8	84.8	2.7
PCB-167	83.3	9.5	84.5	2.1	81.5	4.9
BaA	84.4	7.1	84.2	5.8	90.6	7.1
DBEP	85.3	3.2	105.4	6.6	104.5	8.5
CHR	78.2	5.4	83.1	5.5	86.2	7.0
PCB-156	85.3	7.7	84.2	4.6	92.6	8.4
PCB-157	86.6	3.4	82.7	5.3	85.7	6.3
PCB-180	90.5	6.7	80.4	3.1	84.7	2.7
DCHP	111.9	4.2	95.3	6.2	103.3	5.4
DEHP	76.8	4.1	92.2	6.4	97.6	4.9
PCB-169	72.3	6.6	83.8	7.4	84.7	6.2
PCB-189	91.4	5.3	80.1	8.5	85.8	6.3
DNOP	93.3	7.6	104.9	8.2	110.6	5.8
BbF	74.4	5.3	86.3	4.3	85.5	4.7
BkF	80.1	2.7	87.4	7.7	93.8	4.1
BaP	83.6	7.9	89.2	3.3	88.7	4.5
DNP	109.8	9.7	117.4	4.8	105.6	7.2
IcdP	85.7	2.6	82.0	4.7	86.2	8.4
DBahA	78.4	5.4	85.6	8.0	87.7	4.6
BghiP	81.4	3.6	81.1	2.9	83.2	6.6

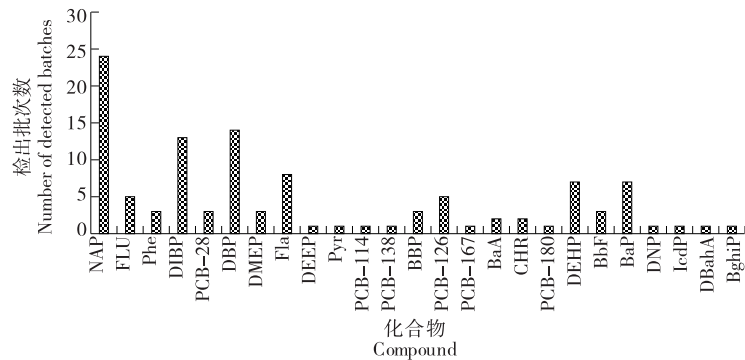


图 3 24 批次样品中污染物检出情况

Figure 3 Detection of pollutants in 24 batches of samples

了总抽样量的 29% 以上。另外,有 12 个样品检测出 4 种以上目标污染物,占样品量的 50%。说明持久性有机污染物和邻苯二甲酸酯污染物在食用油中的检出率高,应引起对其总量的控制与监测的持续性研究。

3 结论

研究建立了气相色谱—三重四极杆质谱法高通量测定食用油中的 57 种污染物的方法,57 种污染物的分离效果好,该方法检测灵敏度高、选择性好。前处理优化通过运用正己烷—乙腈溶液超声辅助提取,dSPE 与 SPE 结合净化,提高了提取效率,降低了基质效应。实际样品的测试结果显示多类污染物均有检出,能为后续开展食用油中持久性有机污染物和邻苯二甲酸酯总量的风险评估,以及建立同时测定不同基底样品中持久性有机污染物和邻苯二甲酸酯的方法提供重要思路。

参考文献

- [1] SHUKLA S, KHAN R, BHATTACHARYA P, et al. Concentration, source apportionment and potential carcinogenic risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in roadside soils[J]. Chemosphere, 2022, 292: 133413.
- [2] 于艳新, 李奇, 王慧, 等. 食物中典型持久性有机污染物 (POPs) 的生物可给性研究综述[J]. 生态环境学报, 2015, 24(8): 1 406-1 414.
YU Y X, LI Q, WANG H, et al. A review on the bioavailability of typical persistent organic pollutants (POPs) in food[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24(8): 1 406-1 414.
- [3] GHOSH S, ZANG S Z, MITRA P S, et al. Global gene expression and Ingenuity biological functions analysis on PCBs 153 and 138 induced human PBMC in vitro reveals differential mode(s) of action in developing toxicities[J]. Environment International, 2011, 37(5): 838-857.
- [4] ZHAO Y X, TANG Y X, SUN X H, et al. Gap junction protein connexin 43 as a target is internalized in astrocyte neurotoxicity caused by di-(2-ethylhexyl) phthalate[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(19): 5 921-5 931.
- [5] GUO Y Y, YANG Y J, GAO Y, et al. The impact of long term exposure to phthalic acid esters on reproduction in Chinese rare minnow (*Gobiocypris rarus*) [J]. Environmental Pollution, 2015, 203(4): 130-136.
- [6] 聂燕敏, 齐丽娟, 高珊, 等. 邻苯二甲酸酯对健康影响的危害评估[J]. 毒理学杂志, 2021, 35(5): 361-365.
NIE Y M, QI L J, GAO S, et al. Hazard assessment of phthalate esters on health[J]. Journal of Toxicology, 2021, 35(5): 361-365.
- [7] GUO W L, ZHANG J Y, SUN Z H, et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters in soil and food grains from the balkan peninsula: Implication on DNA adduct formation by aristolochic acid I and balkan endemic nephropathy [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(13): 9 024-9 032.
- [8] 李莎, 曾习文, 申睿, 等. QuEChERS-气相色谱—三重四极杆质谱法测定辣条中 16 种多环芳烃[J]. 食品与机械, 2022, 38(7): 68-74.
LI S, ZENG X W, SHEN R, et al. Determination of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons in spicy strip by QuEChERS gas chromatography-triple quadrupole mass[J]. Food & Machinery, 2022, 38(7): 68-74.
- [9] PENG P L, LIM L H. polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) sample preparation and analysis in beverages: A review[J]. Food Analytical Methods, 2022, 15: 1 042-1 061.
- [10] ALY N A, DODDS J N, LUO Y S, et al. Utilizing ion mobility spectrometry-mass spectrometry for the characterization and detection of persistent organic pollutants and their metabolites[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2022, 414(3): 1 245-1 258.
- [11] 徐芷怡, 陈梦婷, 侯锡爱, 等. QuEChERS-高效液相色谱—串联质谱法同时测定芝麻油中 7 种农药残留[J]. 分析化学, 2020, 48(7): 928-936.
XU Z Y, CHEN M T, HOU X A, et al. Simultaneous determination of seven pesticide residues in sesame oil using QuEChERS-High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(7): 928-936.
- [12] 杨军林, 陈明学, 田栋伟, 等. GC-MS/MS 法直接测定酱香型白酒中二乙二醇的含量[J]. 食品科技, 2022, 47(6): 304-309.
YANG J L, CHENG X M, TIAN W D, et al. Determination of diethylene glycol in maotai-flavor baijiu by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Food Science and Technology, 2022, 47(6): 304-309.
- [13] 孟祥茹, 胡乐乾, 琚荧, 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.
MENG X R, HU L Q, JU Y, et al. Recent advances in pretreatment methods for the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil[J]. Food Science, 2022, 43(11): 373-382.
- [14] 武源, 覃慧丽, 黄姝焱, 等. PRiME HLB 固相萃取柱结合气相色谱—串联质谱法快速测定茶叶中 200 种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(2): 650-656.
WU Y, QIN H L, HUANG X Y, et al. Rapid determination of 200 kinds of pesticide residues in tea by PRiME HLB solid phase extraction column combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(2): 650-656.