

植物油中邻苯二甲酸酯来源和检测方法研究进展

曾琴¹,张晶晶¹,李聪¹,侯国峰²,魏冰³,史宣明³,申烨华¹

(1. 西北大学化学与材料科学学院,西安710127; 2. 陕西科仪阳光检测技术服务有限公司,西安710000;

3. 中粮工科(西安)国际工程有限公司,西安710082)

摘要:旨在为植物油中塑化剂的污染防控提供参考,对邻苯二甲酸酯(PAEs)种类和性质,植物油中PAEs的来源以及植物油中PAEs的检测方法进行了综述。PAEs是脂溶性物质,易迁移到植物油中。植物油中PAEs的来源主要有植物油原料、植物油加工过程以及植物油包装材料。测定植物油中PAEs的前处理方法有液液萃取法、凝胶渗透色谱法、固相萃取法、分散固相萃取法、固相微萃取法,常用的植物油PAEs检测方法有气相色谱法、气相色谱-质谱联用法、高效液相色谱法以及液相色谱-质谱联用法。PAEs是植物油的风险因素之一,建立植物油中PAEs快速、便捷、重现性好的检测方法对于实现植物油中PAEs的实时监控具有重要意义。

关键词:塑化剂;邻苯二甲酸酯;植物油;来源;检测

中图分类号:TS225.1;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)11-0099-07

Research advances in sources and detection of phthalates in vegetable oil

ZENG Qin¹, ZHANG Jingjing¹, LI Cong¹, HOU Guofeng²,
WEI Bing³, SHI Xuanming³, SHEN Yehua¹

(1. College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China;

2. Shaanxi Keyi Sunshine Test Technology Services Co., Ltd., Xi'an 710000, China;

3. COFCO ET(Xi'an) International Engineering Co., Ltd., Xi'an 710082, China)

Abstract: In order to provide reference for the prevention and control of plasticizers in vegetable oil, the types, properties, sources and detection methods of phthalates (PAEs) in vegetable oil were reviewed. PAEs are a class of fat-soluble substances and easily migrate into vegetable oil. The main sources of PAEs in vegetable oil include raw materials, processing process, and packaging materials. The pretreatment methods for the determination of PAEs in vegetable oil include liquid-liquid extraction, gel permeation chromatography, solid-phase extraction, dispersed solid-phase extraction, solid-phase microextraction. The common detection methods for PAEs in vegetable oil include gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, high-performance liquid chromatography and liquid chromatography-mass spectrometry. PAEs are one of the risk factors in vegetable oil, and establishing a rapid, convenient, and reproducible detection method for PAEs in vegetable oil is of great significance for the real time monitoring of PAEs in vegetable oil.

Key words: plasticizer; phthalate; vegetable oil; source; detection

收稿日期:2023-04-25;修回日期:2024-05-28

基金项目:陕西省秦创原“科学家+工程师”队伍建设项目(2022KXJ-148);陕西省创新能力支撑计划项目(2021PT-035)

作者简介:曾琴(1998),女,在读硕士,研究方向为油脂中塑化剂的检测(E-mail) zengqin@stumail.nwu.edu.cn。

通信作者:李聪,高级工程师(E-mail) licong@nwu.edu.cn;申烨华,教授(E-mail) yshen@nwu.edu.cn。

塑化剂又称增塑剂,是一类可以增加高分子材料柔软性、可塑性和耐用性的化学助剂,其种类包括邻苯二甲酸酯类、环氧酯类、磷酸酯类、脂肪酸二元酸酯类等。其中,邻苯二甲酸酯(PAEs)具有气味小、性能佳、价格低等优点,普遍用于食品包装、农业薄膜、个人护理产品、医疗器械等方面^[1]。自20世纪50年代以来,全球PAEs产量从270万t/年增长

至 600 万 t/年^[2], 约占塑化剂总产量的 85%^[3]。PAEs 是以游离态形式与聚合物作用, 使聚合物高分子链间的距离增大, 分子间作用力减弱, 从而改善聚合物性质。PAEs 与聚合物不是以稳定的化学键相连接的, 因此当外界条件发生微小变化时, 如温度升高、光照、与脂质接触等, 都易加速 PAEs 从聚合物中迁移到环境中, 而环境中的 PAEs 再通过饮食摄入、空气吸入、皮肤吸收^[4]等方式进入人体。研究表明 PAEs 是一种内分泌干扰物质, 其进入人体后所产生的部分代谢物会错误地与内分泌分子信号系统相结合, 干扰雄性激素和雌性激素等的正常调节, 可能产生儿童发育异常、子宫内膜异位症、男性生殖障碍等不良影响^[5], 此外 PAEs 还会增加肥胖、过敏、哮喘、糖尿病、癌症等风险。随着对 PAEs 风险认识的加深, 我国陆续出台了塑化剂方面的食品安全标准及法规, 现行的 GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》中对食品接触材料中 3 种 PAEs 的含量做出了规定, 邻苯二甲酸二(α-乙基己)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)在食品接触材料中的特定迁移限量分别为 1.5、0.3、9.0 mg/kg。

植物油是人类日常饮食中必不可少的一部分, 确保植物油的质量安全关系到千家万户, 然而由于 PAEs 具有脂溶性, 导致其易从环境中迁移到植物油中, 使 PAEs 成为植物油的风险因素之一。赵纪莹等^[6]在 2018 年随机抽检了河南省的 333 份预包装植物油, 发现植物油中 DBP、DEHP 检出率分别为 44.4%、50.2%。Tang 等^[7]对来自新疆、四川、陕西的 366 份高频率进口的 8 类植物油样品中的 PAEs 进行检测, 发现其 DBP、DEHP 检出率分别为 56.83% 和 21.58%。此外, Bi 等^[8]分析了美国零售市场中 21 种植物油中 PAEs 的含量, 结果发现在所有的油样中均能检测到 DEHP。因此, 植物油中的 PAEs 污染已成为全球关注的热点问题。我国市场监督管理总局出台的《2021 年全国食品安全风险监测品种、项目表》将植物油中 DEHP 和 DBP 作为风险监测项目。

本文对 PAEs 的种类、性质进行简单介绍, 总结植物油中 PAEs 的来源及 PAEs 的前处理和检测方法, 以为植物油中 PAEs 的污染防控提供参考。

1 PAEs 的种类与性质

PAEs 是由邻苯二甲酸酐与直链醇或支链醇双酯化反应合成的, 主要包括 DEHP、DBP、DINP、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、

邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)等。根据侧链碳原子的个数, PAEs 又可分为低分子质量 PAEs 和高分子质量 PAEs。低分子质量 PAEs 侧链含有 4 个及以下的碳原子, 常被添加到个人护理产品(指甲油、洗发水)、药物、溶剂黏合剂中, 高分子质量 PAEs 主要用作高分子材料的塑化剂, 包括农用薄膜、食品包装、医疗设备、建筑材料^[9]等。PAEs 大部分为无色或者淡黄色油状液体, 少数为固体, 不易挥发, 为脂溶性物质, 易溶于有机溶剂。

2 植物油中 PAEs 的来源

2.1 植物油原料

PAEs 在工业、农业等方面的广泛使用, 导致土壤^[10]、水源^[11]、空气^[12]中都能够检测到 PAEs。Zhang 等^[13]报道大多数有机污染物都能被植物的根和叶子从土壤、空气中吸收, 且植物对有机污染物的吸收难易程度与污染物的分子质量、疏水性[参数为辛醇-水分配系数(K_{ow})以及辛醇-空气分配系数(K_{oa})]有关, 一般污染物分子质量和 K_{oa} 越低、 K_{ow} 越高, 污染物越容易被吸收。另外, 植物根系的脂质含量越高, 对污染物的吸收也越容易。因此, 当油料作物生长在含有 PAEs 的环境中, PAEs 能够被油料作物吸收富集, 油料作物所富集的 PAEs 又会随着加工过程迁移到植物油中。Hu 等^[14]对 16 种油料(124 个样品)中的 PAEs 进行定量检测发现, 每个样品中均能检测到 DEHP 和 DBP。崔明明等^[15]研究了山东省四大花生主产区花生籽粒中 6 种 PAEs 的含量, 发现其与土壤中的 DBP、DEHP 及 PAEs 总含量呈显著正相关。饶潇潇等^[16]通过盆栽实验证明了花生能够富集土壤中的 DBP 和 DEHP, 且随着土壤中 PAEs 污染水平的升高, 花生植株中 DBP 和 DEHP 的含量显著升高。综上, 油料作物被环境中 PAEs 污染可能是植物油中塑化剂的来源之一。

2.2 植物油加工过程

植物油从原料到成品的加工过程中也有可能引入 PAEs, 主要有以下 3 个途径: ①油料作物打包装袋引入。油料作物通常用塑料编织袋打包, 当制油厂工人划破塑料编织袋将油料倒入料斗中时, 塑料编织袋的碎屑会混入油料中, 碎屑中所含的 PAEs 就会在加工过程中迁移到油脂中。刘玉兰等^[17]在油料中分别加入不同含量的聚丙烯编织袋和聚乙烯塑料袋杂质, 检测了通过压榨法和浸出法所获得原油

中6种PAEs的含量,结果表明,原油中PAEs含量随着油料中塑料杂质含量的增加而增加。②加工助剂引入。在植物原油加工和精炼过程中会用到许多加工助剂,比如正己烷、磷酸、烧碱、白土、凹凸棒土、柠檬酸、助滤剂等,这些加工助剂有可能已被PAEs污染,从而使其成为植物油塑化剂污染的来源。杨金强^[18]对油脂精炼过程中常用的5种加工助剂(白土、柠檬酸、助滤剂、磷酸、烧碱)进行检测,结果发现,这5种加工助剂均不同程度地测出了PAEs。③加工设备塑料部件引入。植物油在加工过程中不可避免地及设备塑料部件接触,设备塑料部件中PAEs在一定条件下可能迁移到植物油中。邹燕娣等^[19]对聚氯乙烯(PVC)输油管道进行PAEs迁移实验,发现随着输油管道中PAEs含量的增大,植物油与输油管道接触时间的延长以及温度的升高,植物油中PAEs含量增加。邹翀等^[20]对米糠油加工环节中6个样品的PAEs含量进行测定,发现其中一个样品由于长时间与塑料输油软管接触而检测出PAEs超标。

2.3 植物油包装材料

市场上植物油包装材料一般是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚乙烯(PE)塑料,通常来说,这两种塑料的生产过程不添加PAEs,但是可能由于PET和PE瓶是回收瓶或者母料中掺杂了PVC塑料等,均可导致在PET和PE塑料中检测出PAEs^[21]。白艳红等^[22]对桶装大豆油PET塑料包装中的DEHP进行检测发现,DEHP检出量为4.594 mg/kg。Xu等^[23]进行了PAEs从塑料包装到植物油的迁移测试,发现20℃下PAEs的迁移值随着存储时间的延长而增大。此外,存储温度和存储状态(动态或者静态)也会影响PAEs的迁移。

3 植物油中PAEs的检测方法

3.1 前处理方法

3.1.1 液液萃取(LLE)法

LLE法是利用样品中不同组分在两种互不相溶的溶剂中溶解度的差异而进行分离、纯化的方法,是最常用的提取净化PAEs的方法。乙腈和正己烷是两种极性相反且互不相溶的液体,其均能溶解PAEs,但植物油也能溶解于正己烷中,导致无法分离植物油和PAEs,因此在利用LLE法提取植物油中的PAEs时常采用乙腈作为萃取剂。我国现行粮食行业标准LS/T 6131—2018《粮油检验 植物油中邻苯二甲酸酯类化合物的测定》使用乙腈提取油样中的PAEs。Sun等^[24]探索了乙腈和乙腈饱和的正己烷溶液分别作为萃取剂时植物油中PAEs的回

率,萃取过程均采用了涡旋和超声辅助,结果发现,乙腈作为萃取剂时回收率为65.7%~87.2%,明显低于乙腈饱和的正己烷溶液萃取时的回收率(92.1%~104.0%),原因可能是乙腈饱和的正己烷溶液可较好地分离油中非极性物质,达到较好提取PAEs的效果。Sun等^[25]对比了丙酮、正己烷、甲醇3种萃取剂对核桃油样品中22种PAEs进行微波辅助萃取后的回收率,发现甲醇的回收率更高。

3.1.2 凝胶渗透色谱(GPC)法

GPC法是采用合适孔径的凝胶作为填料,利用凝胶的尺寸排阻效应分离不同体积的物质,是GB/T 21911—2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》中对植物油样品前处理的标准方法,具有分离效率高的优点。植物油样品中脂质和色素等分子质量较大的物质在色谱柱中保留较弱而快速流出,而小分子的塑化剂易进入凝胶内部而被保留在柱中,从而达到提取油脂中PAEs的目的。黄永辉^[26]利用全自动凝胶渗透色谱仪来净化植物油样品,流动相为乙酸乙酯-环己烷(体积比1:1),再结合气相色谱-质谱法检测,方法的回收率为81.45%~113.90%,相对标准偏差(RSD)为1.55%~9.41%。常规的GPC法需要消耗大量的溶剂,且流动相本身含有的微量PAEs在经过浓缩后被富集,导致植物油中的PAEs测定结果不准确,而在线凝胶渗透色谱系统可以很好地改善这一情况。凌云等^[27]使用在线凝胶渗透色谱串联气相色谱-质谱联用仪分析植物油样品中的20种PAEs,截取了3.42~4.69 min时间段的目标化合物,直接切入气相色谱-质谱系统进行分析,从而降低了检出限,减少了人为误差,提高了检测的重复性,但是此方法所用设备较为昂贵,一般实验室难以配备。

3.1.3 固相萃取(SPE)法

SPE法是利用吸附剂有选择性地吸附样品中被测物质,除去杂质,再通过体积较小的溶剂洗脱或者用热解吸方法释放被测物质,是GB 5009.271—2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》中的前处理方法,该标准中所用到的色谱柱为乙二胺基-N-丙基/硅胶(PSA/Silica)复合填料玻璃柱,植物油净化常用的色谱柱还有弗罗里硅土柱^[28]、Pro Elut PSA玻璃柱^[29]、DSC-18小柱(含碳量18%)^[30]等商用小柱。与传统吸附剂相比,纳米纤维材料有更大的比表面积和更多的吸附活性位点,能够实现更高效地吸附。曹阳^[31]、张帆^[32]、Qiu^[33]等分别使用自制的尼龙6纳米纤维、单壁碳纳米管、聚苯乙烯纳米纤维填充到色谱柱中,均实现

了对植物油中 PAEs 的富集净化,3 种方法的回收率均大于 85.9%,RSD 小于 10.4%。Chen 等^[34]以 DBP 为模板分子,通过原子转移自由基聚合制备了新型 PAEs 分子印迹聚合物(MIPs),以 MIPs 作为吸附剂填充萃取柱,与传统色谱柱相比,分子印迹固相萃取柱(MISPE)的萃取性能更优。此外,与 GPC 法相比,SPE 法操作简便,节省溶剂。

3.1.4 分散固相萃取(dSPE)法

dSPE 法和 SPE 法的原理类似。dSPE 法操作简便,无须流动相进行洗脱,可以有效节约溶剂,但是净化效果有所欠缺,一般用于 QuEChERS 前处理方法中。Sun 等^[24]在对植物油中的有机污染物(PAEs、多氯联苯、多环芳烃等)进行半定量检测时,基于 LLE - dSPE 开发了 QuEChERS 方法,选用铅基 - C₁₈ 复合物作色谱柱吸附剂,消除了气相色谱 - 质谱联用(GC - MS)谱图中与 PAEs 出峰位置接近的杂质峰。

3.1.5 固相微萃取(SPME)法

SPME 法以熔融石英光导纤维或其他材料为基

体支持物,利用相似相溶的原则,在支持物表面涂渍不同性质的高分子固定相薄层,通过直接或顶空方式,对待测物进行提取、富集、进样和解吸脱附。SPME 法具有快速、简单、无溶剂消耗,能够尽量避免前处理过程 PAEs 污染的优点,但是当基质较为复杂时,重现性不理想。Rios 等^[35]对比了聚丙烯酸酯(PA, 85 μm)、二乙烯基苯 - 羧基 - 聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS, 50/30 μm)和聚二甲基硅氧烷(PDMS, 100 μm)3 种纤维涂层的萃取率,发现 DVB/CAR/PDMS 对大部分 PAEs 表现出较好的响应值和可重复性。

3.2 检测方法

植物油中的 PAEs 含量较低,且植物油基质复杂,经过前处理后仍存在干扰物质,因此对检测器的灵敏度要求较高,目前常用的方法有气相色谱(GC)法、GC - MS 法、高效液相色谱(HPLC)法以及液相色谱 - 质谱联用(LC - MS)法。表 1 列举了检测植物油中 PAEs 的 4 种方法。

表 1 植物油中 PAEs 的检测方法

Table 1 Detection methods of PAEs in vegetable oil

检测方法	前处理方法	色谱柱	检测的 PAEs 种类	检出限/ (μg/kg)	回收率/%	RSD/%	参考文献
GC	SPME	HP - 5 (30 m × 0.32 mm, 3.5 μm)	DEHP、DMP、DEP、 DBP、BBP、DAP、 DIBP、DCHP	0.5 ~ 2.0	83.1 ~ 104.1	4.0 ~ 9.1	[36]
GC - MS	LLE + SPE	TG - 5ms (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)	DEHP、DMP、DEP、 DIBP、BBP	0.1 ~ 0.79	72.4 ~ 103.0	1.22 ~ 8.64	[37]
HPLC	QuEChERS + DLLME	C ₁₈ (150 mm × 4.6 mm, 5 μm)	DEP、BBP、 DIBP、DBP	6 ~ 9	84 ~ 106	2.4 ~ 9.4	[38]
LC - MS	LLE	C ₁₈ (100 mm × 4.6 mm, 2.7 μm)	DIBP、DBP、BMPP、 DHXP、DEHP、 DNOP 等	0.8 ~ 15	82.2 ~ 112.6	2.9 ~ 14.9	[39]

注: DLLME. 分散液 - 液微萃取

Note: DLLME. Dispersion liquid - liquid extraction

3.2.1 GC 法

PAEs 为弱极性物质,GC 常用非极性或者弱极性毛细管柱通过程序升温法分离不同种类的塑化剂。Ostrovský 等^[40]通过氢氧化钠 - 甲醇溶液对 PAEs 水解 20 h,酸化后加入正己烷以除去水解后的脂肪酸和高级醇,再加入氯仿萃取水解产生的邻苯二甲酸,最后在水 - 氯仿两相体系中通过重氮甲烷将邻苯二甲酸衍生化为 DMP,供 GC 火焰离子化检测器(FID)测定,该方法用于测定植物油样品中 PAEs 总含量,检出限和定量限分别为 0.4 μg/g 和

1.2 μg/g。Amanzadeh 等^[41]使用石墨烯/聚氯乙烯(G/PVC)纳米复合材料作为 SPME 的纤维涂层,对植物油样品中的 PAEs 进行 SPME,通过 GC - 火焰离子化检测器(FID)对 PAEs 进行定量,回收率为 87% ~ 112%,检出限为 0.10 ~ 0.15 mg/kg,RSD 为 8.1% ~ 10.5%,该方法具有较宽的线性范围、较低的检出限和较好的回收率。

3.2.2 GC - MS 法

对于食品中 PAEs 含量的检测,新旧国标均采用了 GC - MS 仪作为测定仪器,GC - MS 仪兼具色

谱的高分辨率和质谱的高灵敏度,广泛用于低沸点有机物的定性定量检测。质谱检测常选择离子监测模式(SIM)来达到更高的灵敏度和更低的检出限。Wu等^[42]通过乙腈提取、二氧化硅-PSA混合SPE柱对植物油中PAEs进行预处理,采用DB-5ms非极性低流失色谱柱,通过程序升温分离植物油中的PAEs,质谱所用离子源为电子轰击离子源(EI),采用SIM进行扫描,对植物油中17种PAEs进行检测,方法的检出限为0.1~0.2 mg/kg。Arena等^[43]通过二维气相色谱结合三重四极杆质谱法(GC×GC-QQQ-MS)建立了一种无须样品前处理对植物油中PAEs直接进行分析的方法,该方法对稀释后的植物油直接进样分析,离子源为EI源,采用多反应监测模式(MRM),结果发现该方法具有良好的重复性,定量限为0.06~2.10 mg/kg。

3.2.3 HPLC法

HPLC以极细的固体颗粒作为固定相,配备高压输液泵使液体流动相高速通过固定相,通过样品与固定相、流动相的共同作用来进行分离。HPLC可以根据样品的性质配备不同检测器对样品进行定性定量检测,其中二极管阵列检测器(DAD)、紫外检测器(UV)常用于检测PAEs。该方法前处理简单,适合大批量样品中PAEs总含量的测定。张明明等^[44]采用HPLC测定植物油中的PAEs总含量,色谱柱为C₁₈柱,流动相为甲醇-磷酸盐缓冲溶液,利用UV(波长为230 nm)测定邻苯二甲酸的含量,进而估计PAEs的总含量,方法的RSD为2.67%~9.51%,回收率为79.12%~110.01%。Xie等^[45]采用HPLC分析PAEs,采用C₁₈色谱柱,甲醇为流动相,利用DAD进行检测,方法的线性范围为0.5~12 nmol/g, RSD为3.9%,回收率为82.4%~99.0%。

3.2.4 LC-MS法

LC-MS能够通过改变流动相的组成,使PAEs的同分异构体易于分离,从而降低对PAEs的检出限。Li等^[46]对芝麻油中16种PAEs进行定量测定,样品中的PAEs通过乙腈和正己烷萃取后经PSA固相萃取柱净化,然后进行LC-MS/MS分析,实验发现通过改变甲醇和水的比例,ZORBAX Sb-苯基柱能够很好地实现PAEs中3种异构体的分离,质谱的离子源为电喷雾离子源(ESI),扫描模式为MRM,采用单点校准法通过测量样品中PAEs和D4同位素标记内标品的质量比来定量,结果表明16种PAEs的加标回收率为88.6%~105.6%,RSD为0.3%~7.5%,检出限为0.21~28.2 μg/kg。

4 结论

PAEs是脂溶性物质,易迁移到植物油中。植物油中PAEs的来源主要有植物油原料、植物油加工过程以及植物油包装材料,这些污染来源都是不可避免的,因此对植物油中PAEs水平进行实时监控至关重要。目前植物油中PAEs检测前处理方法有LLE法、GPC法、SPE法、dSPE法、SPME法,常用的检测方法有GC法、GC-MS法、HPLC法以及LC-MS法。现有的前处理方法和检测方法联用能够检测到植物油中的痕量PAEs,但是这些方法往往耗时耗力,因此开发可高效富集PAEs的新材料、新技术,建立对植物油中PAEs快速便捷、检出限低、重现性好的新检测方法,可能是未来植物油中PAEs检测技术发展的新方向。

参考文献:

- [1] WANG B, WANG H, ZHOU W, et al. Urinary excretion of phthalate metabolites in school children of China: Implication for cumulative risk assessment of phthalate exposure[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(2): 1120-1129.
- [2] 胡艾伦. 土壤中邻苯二甲酸酯与微塑料的分析与污染特征[D]. 杭州:浙江大学, 2021.
- [3] LI X, WANG Q, JIANG N, et al. Occurrence, source, ecological risk, and mitigation of phthalates (PAEs) in agricultural soils and the environment: A review[J/OL]. *Environ Res*, 2023, 220: 115196 [2023-04-25]. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.115196>.
- [4] SCHEITTLER T E D. Human exposure to phthalates via consumer products[J]. *Int J Androl*, 2006, 29(1): 134-139.
- [5] BENJAMIN S, MASAI E, KAMIMURA N, et al. Phthalates impact human health: Epidemiological evidences and plausible mechanism of action[J]. *J Hazard Mater*, 2017, 340: 360-383.
- [6] 赵纪莹,王娜娜,董宇. 河南省市售食用植物油中邻苯二甲酸酯类塑化剂污染状况调查[J]. *现代预防医学*, 2020, 47(4): 608-611.
- [7] TANG Z, GONG Z, JIA W, et al. Occurrence and exposure risk assessment of phthalate esters in edible plant oils with a high-frequency import rate in west China [J]. *RSC Adv*, 2022, 12(12): 7383-7390.
- [8] BI X, PAN X, YUAN S, et al. Plasticizer contamination in edible vegetable oil in a U.S. retail market[J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(39): 9502-9509.
- [9] WANG Y, ZHU H, KANNAN K. A review of biomonitoring of phthalate exposures [J/OL]. *Toxics*, 2019, 7(2): 21 [2023-04-25]. <https://doi.org/10.3390/toxics702021>.

- 3390/toxics.7020021.
- [10] LI X, LI N, WANG C, et al. Occurrence of phthalate acid esters (PAEs) in protected agriculture soils and implications for human health exposure[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2022, 109(3): 548 – 555.
- [11] 张璐璐, 刘静玲, 何建宗, 等. 中国典型城市水环境中邻苯二甲酸酯类污染水平与生态风险评价[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2): 421 – 435.
- [12] WANG X, ZHANG Y, HUANG B, et al. Atmospheric phthalate pollution in plastic agricultural greenhouses in Shaanxi Province, China[J/OL]. *Environ Pollut*, 2021, 269: 116096 [2023 – 04 – 25]. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116096>.
- [13] ZHANG C, FENG Y, LIU Y W, et al. Uptake and translocation of organic pollutants in plants: A review[J]. *J Integr Agric*, 2017, 16(8): 1659 – 1668.
- [14] HU A P, LIU Y L, SHI L K. Widespread occurrence of phthalic acid esters in raw oilseeds in China used for edible vegetable oil production [J]. *Food Add Contam Part A*, 2016, 33(9): 1421 – 1427.
- [15] 崔明明, 王凯荣, 王琳琳, 等. 山东省花生主产区土壤和花生籽粒中邻苯二甲酸酯的分布特征[J]. *应用生态学报*, 2013, 24(12): 3523 – 3530.
- [16] 饶潇潇, 王建超, 周震峰. 花生对土壤中邻苯二甲酸酯的吸收累积特征[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(4): 1531 – 1538.
- [17] 刘玉兰, 胡爱鹏, 杨金强, 等. 植物油料中塑料杂质对油脂塑化剂含量的影响[J]. *食品科学*, 2017, 38(21): 182 – 186.
- [18] 杨金强. 食用油脂加工中 PAEs 变化规律的研究及设计[D]. 郑州:河南工业大学, 2016.
- [19] 邹燕娣, 包李林, 周青燕, 等. 食用植物油中邻苯二甲酸酯类塑化剂来源和风险控制措施研究[J]. *中国油脂*, 2019, 44(5): 123 – 127.
- [20] 邹翀, 尤梦圆, 刘金勇, 等. 食用油中邻苯二甲酸酯类物质的来源分析及预防措施[J]. *中国粮油学报*, 2014, 29(7): 102 – 107.
- [21] SAX L. Polyethylene terephthalate may yield endocrine disruptors [J]. *Environ Health Perspect*, 2010, 118(4): 445 – 448.
- [22] 白艳红, 许珂, 张相生, 等. PET 塑料桶装大豆油中 DEHP 迁移的数学模型的建立[J]. *中国粮油学报*, 2013, 28(5): 75 – 79.
- [23] XU Q, YIN X, WANG M, et al. Analysis of phthalate migration from plastic containers to packaged cooking oil and mineral water [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(21): 11311 – 11317.
- [24] SUN L, TIAN W, FANG Y, et al. Rapid and simultaneous extraction of phthalates, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons from edible oil for GC – MS determination [J/OL]. *J Food Compos Anal*, 2022, 114: 104827 [2023 – 04 – 25]. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104827>.
- [25] SUN H, YANG Y, LI H, et al. Development of multiresidue analysis for twenty phthalate esters in edible vegetable oils by microwave – assisted extraction – gel permeation chromatography – solid phase extraction – gas chromatography – tandem mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(22): 5532 – 5539.
- [26] 黄永辉. 凝胶渗透色谱 – 气相色谱/质谱法同时测定食用油中 22 种邻苯二甲酸酯[J]. *分析科学学报*, 2012, 28(2): 217 – 221.
- [27] 凌云, 贾玮, 蒋萍萍, 等. 在线凝胶渗透色谱 – 气相色谱 – 质谱法测定食用油中 20 种邻苯二甲酸酯类物质[J]. *食品科学*, 2013, 34(16): 155 – 159.
- [28] 王鹏功, 高明星, 程刚, 等. 气相色谱 – 质谱法对食用油中 17 种邻苯二甲酸酯的测定[J]. *食品科学*, 2012, 33(18): 246 – 249.
- [29] 李俊玲, 王冬梅, 王余萍. 固相萃取 – 三重串联四极杆气相色谱/质谱联用测定食用油中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. *中国卫生检验杂志*, 2014, 24(6): 782 – 785.
- [30] VAVROUŠ A, PAVLOUŠKOVÁ J, ŠEVČÍK V, et al. Solution for blank and matrix difficulties encountered during phthalate analysis of edible oils by high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2016, 1456: 196 – 204.
- [31] 曹阳, 殷雪琰, 周方晴, 等. 尼龙 6 纳米纤维膜固相萃取 – 液相色谱法测定食用油中邻苯二甲酸酯[J]. *分析化学*, 2013, 41(12): 1837 – 1843.
- [32] 张帆, 李忠海, 张莹, 等. 单壁碳纳米管固相萃取 – 气相色谱 – 质谱联用法测定茶油中 6 种邻苯二甲酸酯[J]. *色谱*, 2014, 32(7): 735 – 740.
- [33] QIU J, WANG Y, ZHOU X, et al. Determination of phthalate esters in fat – containing foods by packed nanofiber solid – phase extraction column and gas chromatography [J]. *J Southeast Univ*, 2016, 32(3): 322 – 326.
- [34] CHEN N, HE J, WU C, et al. Synthesis of molecularly imprinted polymers by atom transfer radical polymerization for the solid – phase extraction of phthalate esters in edible oil [J]. *J Sep Sci*, 2017, 40(6): 1327 – 1333.
- [35] RIOS J J, MORALES A, MÁRQUEZ – RUIZ G. Headspace solid – phase microextraction of oil matrices heated at high temperature and phthalate esters determination by gas chromatography multistage mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2010, 80(5): 2076 – 2082.

- [36] ZHANG S, YANG Q, LI Z, et al. Solid phase microextraction of phthalic acid esters from vegetable oils using iron (III) - based metal - organic framework/graphene oxide coating [J]. *Food Chem*, 2018, 263: 258 - 264.
- [37] SHI L K, ZHANG M M, LIU Y L. Concentration and survey of phthalic acid esters in edible vegetable oils and oilseeds by gas chromatography - mass spectrometry in China [J]. *Food Control*, 2016, 68: 118 - 123.
- [38] XIE Q, LIU S, FAN Y, et al. Determination of phthalate esters in edible oils by use of QuEChERS coupled with ionic - liquid - based dispersive liquid - liquid microextraction before high - performance liquid chromatography [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2014, 406 (18): 4563 - 4569.
- [39] XU D, DENG X, FANG E, et al. Determination of 23 phthalic acid esters in food by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1324: 49 - 56.
- [40] OSTROVSKÝ I, ČABALA R, KUBINEC R, et al. Determination of phthalate sum in fatty food by gas chromatography [J]. *Food Chem*, 2011, 124(1): 392 - 395.
- [41] AMANZADEH H, YAMINI Y, MORADI M, et al. Determination of phthalate esters in drinking water and edible vegetable oil samples by headspace solid phase microextraction using graphene/polyvinylchloride nanocomposite coated fiber coupled to gas chromatography - flame ionization detector [J]. *J Chromatogr A*, 2016, 1465: 38 - 46.
- [42] WU P, YANG D, ZHANG L, et al. Simultaneous determination of 17 phthalate esters in edible vegetable oils by GC - MS with silica/PSA - mixed solid - phase extraction [J]. *J Sep Sci*, 2012, 35(21): 2932 - 2939.
- [43] ARENA A, ZOCCALI M, MONDELLO L, et al. Direct analysis of phthalate esters in vegetable oils by means of comprehensive two - dimensional gas chromatography combined with triple quadrupole mass spectrometry [J/OL]. *Food Chem*, 2022, 396: 133721 [2023 - 04 - 25]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133721>.
- [44] 张明明, 孙远明, 杨艺超, 等. 高效液相色谱法测定食用油中邻苯二甲酸酯类污染物总量[J]. *中国油脂*, 2012, 37(7): 46 - 50.
- [45] XIE Q, SUN D, HAN Y, et al. Determination of total phthalates in edible oils by high - performance liquid chromatography coupled with photodiode array detection [J]. *J Sep Sci*, 2016, 39(5): 857 - 863.
- [46] LI X, ZHANG Q, CHEN L, et al. Determination of 16 phthalate esters in sesame oil by isotope dilution liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. *Anal Methods*, 2018, 10(26): 3197 - 3206.
-
- (上接第84页)
- [2] 卢宇欣, 陈雪帆. 中链甘油三酯的制备、分析及应用研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(24): 352 - 358.
- [3] 张星驰, 韩培涛, 李晓莉, 等. 中链甘油三酯的研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(23): 220 - 224.
- [4] 夏秋瑜, 赵松林, 李从发, 等. 中碳链脂肪酸甘油三酯的研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2007, 28(7): 150 - 153.
- [5] 黄昭先, 王满意, 孙承国, 等. 酶法催化紫苏油和 MCT 合成中长链甘油三酯研究[J]. *农业机械学报*, 2021, 52(1): 360 - 366, 359.
- [6] 周飞. 脂肪酶催化樟树籽仁油和大豆油合成中长碳链甘油三酯及其分离纯化[D]. 南昌: 南昌大学, 2018.
- [7] KHATIB T, BURDEN S, LAL S, et al. SUN - PO007: Evaluating long - term use of soybean oil, medium - chain triglyceride, olive oil and fish oil (SMOFlipid®) in adults with intestinal failure [J]. *Clin Nutr*, 2019, 38: S60 - S61.
- [8] 王小妹, 温恺嘉, 梁北梅, 等. 气相色谱内标法测定中链甘油三酯的含量[J]. *今日药学*, 2016, 26(10): 703 - 706.
- [9] 辜慧, 蔡秀凤, 杨柳, 等. GC 法测定中链甘油三酯的含量[J]. *华西药理学杂志*, 2014, 29(4): 436 - 437.
- [10] 李熠阳, 王远亮. 甘油二酯的功能及安全性评价研究进展[J]. *食品与机械*, 2012, 28(3): 255 - 257, 261.
- [11] CHENGELIS C P, KIRKPATRICK J B, BRUNER R H, et al. A 24 - month dietary carcinogenicity study of DAG (diacylglycerol) in rats [J]. *Food Chem Toxicol*, 2006, 44(1): 98 - 121.
- [12] 梅岚, 李祎铭. 甘油二酯的酶法合成及纯化工艺研究进展[J]. *现代食品*, 2022, 28(15): 48 - 52.
- [13] 万思迪, 朱恩恒, 向霞, 等. 甘油二酯的合成、代谢及应用研究进展[J]. *中国粮油学报*, 2022, 37(11): 270 - 278.
- [14] 王国财, 袁诚, 唐顺之, 等. 蛋黄卵磷脂中两种溶血磷脂的分离与结构鉴定[J]. *中国油脂*, 2019, 44(3): 158 - 160.