

食用植物油中邻苯二甲酸酯的研究进展

江仪婷^{1,2}, 魏骊霏¹, 侯旭杰^{1,2}, 赵文革³, 蒲云峰^{1,2}

(1. 塔里木大学 食品科学与工程学院, 新疆 阿拉尔 843300; 2. 南疆特色农产品深加工兵团重点实验室, 新疆 阿拉尔 843300; 3. 浙疆果业有限公司, 新疆 阿克苏 843000)

摘要:邻苯二甲酸酯(PAEs)是一类植物油脂中常见的有害污染物,具有致癌、致畸、致突变和内分泌干扰等毒性。旨在为有效控制食用植物油中PAEs提供重要参考,对食用植物油中PAEs的样品前处理及检测技术、污染途径以及脱除技术进行了总结。PAEs检测的前处理方法包括固相萃取、固相微萃取、QuEChERS法、液液萃取法以及凝胶渗透色谱等,测定方法有气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱质谱联用法、液相色谱质谱联用法等;食用植物油中PAEs的污染途径有植物油料、油脂加工工艺、加工助剂、塑料材质的加工设备部件和管件及油脂包装与贮藏等;食用植物油中PAEs的脱除技术包括物理吸附、水蒸气蒸馏及分子蒸馏等。采取一系列PAEs的污染途径控制措施,适宜的脱除技术以及优化检测方法可有效防范食用植物油中PAEs超标及提高食用植物油质量安全。

关键词:食用植物油;邻苯二甲酸酯;前处理技术;检测技术;污染途径;脱除技术

中图分类号:TS225.1;TS221 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)12-0130-08

Research progress on phthalate esters in edible vegetable oils

JIANG Yiting¹, WEI Lifei¹, HOU Xujie^{1,2}, ZHAO Wenge³, PU Yunfeng^{1,2}

(1. College of Food Science and Engineering, Tarim University, Alar 843300, Xinjiang, China; 2. Xinjiang Production & Construction Group Key Laboratory of Special Agricultural Products Further Processing in Southern Xinjiang, Alar 843300, Xinjiang, China; 3. Zhejiang Fruit Industry Limited Company, Akesu 843000, Xinjiang, China)

Abstract: Phthalate esters (PAEs) are common harmful pollutants in vegetable oils, known for their carcinogenic, teratogenic, mutagenic, and endocrine-disrupting toxicities. To provide essential guidelines for the effective control of PAEs in edible vegetable oils, the sample pretreatment and detection techniques, pollution pathways, and removal technologies for PAEs were summarized. The sample pretreatment methods for PAEs in edible vegetable oils include solid-phase extraction, solid-phase microextraction, QuEChERS, liquid-liquid extraction, and gel permeation chromatography, etc. Detection methods include gas chromatography, high-performance liquid chromatography, gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry, etc. The pollution pathways of PAEs in edible vegetable oils involve oilseeds, oil processing techniques, processing additives, plastic material components of processing equipment and pipelines, and oil package and storage. The removal technologies for PAEs in edible vegetable oils include physical adsorption, steam

distillation, and molecular distillation, etc. A series of PAEs pollution pathway control measures, appropriate removal technology and optimized detection methods can effectively prevent excessive of PAEs in vegetable oils and improve product safety.

Key words: edible vegetable oils; phthalate esters; pretreatment technology; detection technology; pollution pathway; removal technology

收稿日期:2023-06-06;修回日期:2024-06-30

基金项目:兵团科技计划项目(2024DA035);国家重点研发计划部省联动项目(SQ2022YFD100021);新疆维吾尔自治区重大科技专项(2022A02009);塔里木大学研究生科研创新项目(TDGR1202212)

作者简介:江仪婷(1999),女,硕士研究生,研究方向为食品加工与安全(E-mail)yitingj@163.com。

通信作者:蒲云峰,教授(E-mail)yfpu@zju.edu.cn。

食用植物油是人们日常饮食的重要组成部分,也是人体所需营养和能量的重要来源^[1]。随着我国经济持续平稳发展,人民生活水平不断提高,食用植物油的需求量日益增长,我国食用植物油的生产总量逐年增加,《中国统计年鉴》数据显示,2021年我国精制食用植物油产量为4 973.11万t。因此,食用植物油的安全性一直是消费者、学者及政府非常关注的问题。

邻苯二甲酸酯(PAEs)是一类具有致癌、致畸、致突变以及内分泌干扰等毒性风险的激素类物质,是环境中最常见的化学污染物之一^[2],被欧盟、美国、日本和中国先后列入“优先控制污染物名单”^[3],我国卫办监督函[2011]551号文件中规定邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(α-乙基己酯)(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)的最大残留量分别为0.3、1.5、9.0 mg/kg。

食用植物油中的PAEs来源广泛,例如油料作物通过代谢从土壤、大气及水中吸收PAEs并随着油料的加工而迁移至油中,也可以通过油脂加工和贮藏过程中不可避免地接触塑料设备和包装材料促使PAEs迁移至其中。食用植物油中PAEs污染风险防控不容忽视,开展食用植物油中PAEs检测、污染途径、迁移规律及控制措施等方面的研究十分必要和紧迫。因此,本文通过概述目前食用植物油中PAEs的样品前处理及检测技术,探讨食用植物油中PAEs的污染途径,分析食用植物油包装材料中PAEs主要迁移机制和影响因素,进而提出控制食用植物油中PAEs水平的措施,以期控制食用植物油中PAEs水平和提高其品质安全提供科学依据。

1 食用植物油中PAEs的样品前处理及检测技术

1.1 前处理技术

油脂基质复杂,且PAEs具有脂溶性,对油脂进行前处理可达到基质清理、分析物富集或转化为仪器兼容的衍生物等目的^[4-5],前处理的富集与净化效果决定着分析结果的准确性。目前,测定食用植物油中PAEs的前处理技术包括固相萃取(SPE)、固相微萃取(SPME)、QuEChERS法、液液萃取法(LLE)、凝胶渗透色谱(GPC)等。

1.1.1 SPE

SPE是目前应用广泛的样品前处理技术,一般使用填充固相色谱柱萃取油样中PAEs,再用有机溶剂洗脱,实现消除干扰物和净化样品的目的。目前,GB 5009.271—2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》中采用PSA/Silica固相萃取柱净化样品。固定相材料决定固相萃取效率、抗干扰

能力和对目标分析物的选择性^[6],近年来针对新型固定相材料开发的研究较多。磁性固相萃取(MSPE)是一种改进的固相萃取方法,该方法通过磁性材料的大比表面积快速收集PAEs,且不需色谱柱装填处理,萃取效率较高^[7]。Zhao等^[8]制备了Fe₃O₄@COF(TbBD)磁性共价有机骨架并将其应用于检测大豆油、菜籽油、亚麻籽油和花生油中PAEs的前处理中,该方法的加标回收率为80.2%~102.9%,最优吸附和解吸时间共计30 min,使用的吸附剂经乙腈多次洗涤后可重复使用,相比SPE,MSPE能够将进行食品分析的化学实验室的负面环境影响最小化。此外,分子印迹聚合物(MIPs)作为SPE的吸附剂而衍生出分子印迹固相萃取(MISPE)技术,该技术是基于模板分子的自组装原理,所制备的高分子材料具有特定识别能力,其在短时间内能与复杂样品中的分析物特异性结合,达到高效分离检测的目的^[9]。Wu等^[10]采用分子印迹聚合物(Co-MNPC@MIPs)萃取富集花生油中的PAEs,该装置能在9 min内完成PAEs的提取和解吸,加标回收率在81.6%~102.2%,同时具有良好的循环使用性,成本较低,操作简单。

1.1.2 SPME

SPME主要是基于分配机制,即萃取剂与样品基质(或相应顶空装置之间)实现分析物平衡的状态,将采样、提取分离和富集净化结合为一体,是一种绿色分析化学技术^[11]。SPME的纤维涂层材料是提高萃取效率的关键。由金属有机框架(MOFs)和共价有机框架(COFs)制备的涂层材料具有良好的物理化学稳定性和快速传质能力,以及材料间的分子穿透、氢键和π-π叠加相互作用等协同吸附效应^[12],近年来被作为吸附剂应用于SPME的纤维涂层材料,如:Zhang等^[13]将以铁基金属有机骨架和氧化石墨烯组合制备的MIL-88(Fe)/GO应用于SPME纤维涂层,所制得的SPME装置具有小型化、易携带的特点,能够重复解吸100次以上,适用于大豆油、葵花籽油、玉米油和橄榄油等植物油中PAEs的测定,且具有良好的回收率(83.1%~104.1%)。另外,纳米复合材料也被用作涂层材料,Amanzadeh等^[14]将石墨烯/聚氯乙烯纳米复合材料应用于顶空固相微萃取(HS-SPME)的纤维涂层中,该方法对葵花籽油和橄榄油中PAEs有良好的萃取效果,其加标回收率为87%~112%,且不存在基质效应。SPME明显的优势在于其无需使用大量有机溶剂,降低了预处理阶段发生二次污染的风险,且使用的纤维可重复使用,不足是其对PAEs的定量研究仍

处于发展阶段^[15]。

此外,一些新型低毒萃取剂如离子液体(IL)、磁性离子液体(MIL)、超分子溶剂(SUPRASs)、深共晶溶剂(DESs)、天然深共晶溶剂(NADESs)等也被应用于植物油中PAEs检测的前处理^[16]。Mirzajani等^[17]将UMCM-1基金属-有机骨架的深共晶溶剂/分子印迹聚合物(MOF-DES/MIPs)用于中空纤维液体膜保护固相微萃取(HFLMF-SPME),该材料对大豆油中PAEs有良好的识别能力,加标回收率为95.5%~100.0%,相比传统的SPME,其具有更高的选择性以及更低的检出限。随着绿色萃取剂和高识别涂层材料的开发应用,食用植物油中PAEs的前处理技术逐渐朝绿色、高效、简易的方向发展。

1.1.3 QuEChERS法

QuEChERS法是通过选择不同的提取溶剂、盐析分离缓冲液、分散固相萃取(DSPE)和SPE吸附剂来清理杂质和提取目标分析物,其最显著的优点是不需要集中步骤,适合在人员有限的情况下应用^[18-20]。高霞等^[21]采用QuEChERS法对花生油样品进行前处理,样品经正己烷饱和的乙腈溶液提取,然后通过乙二胺-N-丙基硅烷和十八烷基硅烷键合硅胶(C18)进行净化,再采用气相色谱质谱法分析PAEs,该方法的加标回收率为76.8%~108.4%,与常规方法相比,该方法的检测效率明显提高。Xie等^[22]采用QuEChERS法结合离子液体-分散液液微萃取法(IL-DLLME)富集葵花籽油、花生油、菜籽油、初榨橄榄油、芝麻油、大豆油、玉米油和调和油中的PAEs,该方法比SPE消耗的溶剂量少,每个样品仅消耗约2 mL溶剂,同时避免了萃取剂蒸发,增加了样品通量,提升了精度。

1.1.4 LLE

LLE是利用混合物中各组分在两种互不相溶的溶剂中分配系数的差异达到分离目的的方法,一般与其他前处理技术联用来提高萃取效率,如DLLME,其是建立在水样、分散溶剂和萃取溶剂体系的基础上,以快速、环保、低成本、高富集因子、操作简易和高回收率等特点备受青睐。Khoshmaram等^[23]创立了空气辅助液液萃取(AALLE)、DLLME和N₂气体干燥相结合的前处理方法,将三者结合用于萃取富集葵花籽油、橄榄油、椰子油、玉米油、芝麻油、杏仁油中的5种PAEs,方法的检出限为0.007~0.023 μg/L,回收率为14%~68%,具有经济、省时和高效的特点。

1.1.5 GPC

GPC是通过洗脱时间确定化合物的种类,其流

动相主要是乙酸乙酯-环己烷(体积比1:1),该流动相对凝胶具有一定的凝聚力,能提高重复利用率,并对油脂中目标物质有较好的溶解性。吴雪等^[24]采用GPC萃取净化花生油、大豆油、橄榄油中PAEs,PAEs净化率达99.5%,加标回收率和检出限分别为89%~101%和0.10~0.46 μg/kg。袁荷芳等^[25]使用超声提取结合GPC对食用油样品进行前处理,该方法检测出16种PAEs,加标回收率为84.85%~107.45%,回收率和重现性较好。

1.1.6 其他前处理技术

此外,还有一些技术应用于植物油中PAEs的前处理中,如相转移催化剂技术。Liu等^[26]利用相转移催化剂溴化四丁基铵(TBAB)对植物油中的PAEs进行碱性水解,水解后的邻苯二甲酸(PA)使用液相微萃取(LPME)提取,水解时间可缩短为10 min,该方法简单快速,且空白较低。韩杨莹等^[27]利用相转移催化剂四丁基氧化铵(TBAC)催化PAEs水解为PA,采用超分子溶剂萃取PA,快速测定食用油中PAEs的总量,仅用55.6 mg TBAC(1 g食用油)水解10 min就达到最优水解产率(100.3%)。

综上,应根据实际实验条件和不同前处理技术的优缺点选择适宜方法进行前处理。

1.2 检测技术

目前,食用油中PAEs的检测技术已日趋成熟,主要有气相色谱法(GC)、高效液相色谱法(HPLC)、气相色谱质谱联用法(GC-MS)和液相色谱质谱联用法(LC-MS)等。Mirzajani等^[17]采用GC-火焰离子化检测器(FID)分析了水、葵花籽油和橄榄油中的PAEs,该方法操作简单,分析成本低,但不能用于未知组分定量分析。HPLC具有热稳定性好、分离效率高、灵敏度高等特点,但该方法也不能用于未知组分的定量分析。Li等^[28]采用同位素稀释液相色谱-质谱法实现了对芝麻油中PAEs的定性定量分析。GC-MS是目前PAEs分析应用最广泛的方法。Arena等^[29]采用GC×GC-MS分析橄榄油、玉米油、葵花籽油和花生油中的PAEs,该方法的检出限为0.02~0.63 mg/kg,相对标准偏差为2%~5%(日内)、7%~9%(日间)。GB 5009.271—2016中采用GC-MS分析样品中的PAEs。

此外,还有一些技术也可用于食用油中PAEs的检测,如荧光光谱法、免疫层析(ICA)法等。张秦锋等^[30]采用Fenton-荧光法测定食用油中PAEs总含量,该方法的回收率为84.52%,检出限为0.05 nmol/mL。He等^[31]开发了一种基于多克隆抗体的ICA法,通过测定食用油中PA含量,推算样品中

PAEs含量,该方法能在5 min内检测出样品中PA含量,适合PAEs总含量的快速检测。但这些技术只能检测PAEs总含量,而不能对特定PAEs成分进行定量分析。

2 食用植物油中PAEs的污染途径

2.1 植物油料

植物能以双酯和单酯的形式吸收土壤和空气中的PAEs,因此植物油料在生长过程中有可能受到PAEs的污染,而油料因生长种植环境不同,受PAEs污染的程度也存在差异^[32-34]。研究发现,塑料薄膜、废水灌溉、污泥污垢和大气沉积可能是土壤中PAEs的来源,其中塑料薄膜残留是土壤中PAEs的直接来源^[35-36]。Lian等^[37]分析1991—2017年间农用塑料薄膜残留物所引起的土壤中PAEs的时空变化,发现农用塑料薄膜残留是土壤中PAEs的直接来源。此外,收获后的植物油料在储存和运输过程中接触的材料也可能引起PAEs迁移。有研究证实植物油料中普遍含有PAEs^[38-39]。在提油过程中受PAEs污染的植物油料的PAEs溶于油脂中,从而导致植物油PAEs污染。

2.2 油脂加工工艺

在油脂加工过程中,油料预处理、制油工艺及精炼过程等均会影响食用植物油中PAEs含量。胡爱鹏等^[40]研究发现花生仁种皮中8种PAEs的总量是未脱皮花生仁的1.15~19.21倍,刘玉兰等^[38]研究发现芝麻皮中PAEs含量分别是整籽芝麻的3.76倍和芝麻种仁的4.39倍,因此推测去除油料表皮能降低植物油中PAEs含量。胡爱鹏等^[40]研究发现,浸出花生原油中8种PAEs的平均含量是压榨花生原油的1.22倍。李康雄等^[41]分析了脱酸、水洗、脱色、脱臭和脱蜡过程中油茶籽浸提原油中PAEs的变化,发现邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、DBP和DEHP在脱酸和水洗过程中含量稳定,但经脱色处理后其含量有不同程度增加。杨金强^[42]研究发现,在大豆油、玉米油及花生油精炼过程中,脱胶、脱酸工序对油脂中PAEs含量影响不明显,但脱色后油脂中PAEs含量显著升高,而脱臭后PAEs含量显著降低。

2.3 加工助剂

食用植物油的制取和精炼加工过程中通常不可避免地接触加工助剂,由于加工助剂本身或者在加工、运输、储存过程中被PAEs污染,再用其来提取或精炼食用植物油,易导致PAEs迁移到食用植物油中^[43]。例如,正己烷作为浸出原油的常用提取溶剂,其在生产过程中由于接触塑料制品导致被PAEs

污染,在浸出原油时其中的PAEs易迁移到油脂中,从而造成油脂PAEs污染^[44]。食用植物油精炼加工过程使用的磷酸、烧碱、活性白土、凹凸棒土、助滤剂、硅藻土等加工助剂,同样是造成食用植物油中PAEs含量增加的重要途径。韩瑞丽等^[32]在含PAEs的花生油中分别添加凹凸棒土、脱磷剂、珍珠岩、助滤土/活性炭等加工助剂,发现凹凸棒土、脱磷剂、珍珠岩会导致花生油中DBP和DEHP的含量升高。

2.4 塑料材质的加工设备部件和管件

植物油料从初加工到制油、精炼、精滤和装罐过程中,不可避免地接触到塑料或者橡胶材质的加工设备部件和管件,比如PVC塑料管道、塑料/硅胶垫圈、橡胶输送带、板框过滤机的塑料/树脂部件、塑料滤嘴等^[45]。廖燕芝等^[46]研究发现,输送油茶籽油的PVC塑料管道中PAEs总量高达11 530~76 001 mg/kg,原油储罐法兰的密封橡胶垫圈中PAEs总量高达76 799 mg/kg。韩瑞丽等^[32]检测了与花生油直接接触的塑料/硅胶材料的PAEs含量,发现输送机传送带、导油塑料管和滤油机塑料油嘴的PAEs含量均很高,并且经橡胶O型圈浸泡后的花生油中DEHP含量超出国标限量(1.5 mg/kg)的18倍。另外,不同的接触温度、pH、时间均会影响塑料/橡胶材质中PAEs的迁移。楼珏等^[47]研究发现,油基环境下随着接触时间的延长和接触温度的升高,塑料接触材料中PAEs迁移到油脂食品的含量增加。

2.5 油脂包装与贮藏

食用植物油普遍采用塑料瓶或塑料桶包装,塑料容器及包装材料中含塑料分子,PAEs与塑料分子通过较弱的范德华力或氢键结合,大多数PAEs在贮藏过程中有从包装材料迁移到食品中的风险^[48]。PAEs在油脂中的迁移潜力取决于温度、光照、状态(静态/动态)、贮藏时间和包装接触材料等因素。Xu等^[49]研究发现,温度越高、储存时间越长、塑料接触材料与油脂的动态频率越高,PAEs向食用油迁移的可能性越大。刘玉兰等^[50]研究发现,储存时间在20~90 d内光照对瓶装大豆油中PAEs单体含量的影响较小,DEHP含量随储存时间延长呈波动变化,DBP含量随储存时间延长逐渐上升,而邻苯二甲酸二戊酯(DPP)含量基本稳定。此外,PAEs向油脂中迁移的潜力还取决于PAEs的分子结构,例如DEHP相对分子质量较大,支链多,空间阻力大,其在正己烷模拟液中的迁移量均小于相同时间条件下的DIBP和DBP^[51]。另外,一些采用玻璃瓶包装的食用油中同样发现了PAEs污染,原因可能是玻璃瓶金属旋盖中的橡胶垫圈以及塑料导油口含有的

PAEs 引起的迁移^[52]。邹翀等^[53]采集玻璃瓶包装食用油的导流口和金属罐旋盖共 12 个样品,发现其中接近一半样品有 PAEs 检出,单体含量在 1.200 ~ 8.000 mg/kg。

3 食用植物油中 PAEs 的脱除技术

3.1 物理吸附

物理吸附是利用吸附剂的比表面积、孔隙结构特性和特定活性基团对食用植物油中 PAEs 进行吸附脱除^[54],常用的吸附剂有活性炭、活性白土和凹凸棒石等。同种吸附剂不同吸附条件对 PAEs 的脱除效果有所差别。刘琛等^[55]采用活性炭负载醋酸纤维素脱除葵花籽油中的 DBP,发现随着吸附剂用量、吸附温度及吸附时间在一定范围内的增加,DBP 的脱除效果明显增强。而相同的吸附条件下不同吸附剂对 PAEs 的脱除能力也不同。张明明等^[56]研究对比了 10 种不同吸附剂在相同吸附条件下对油茶籽原油中 PAEs 的脱除能力,结果表明,H-2 型活性炭对 DBP 和 DEHP 的脱除效果最好。物理吸附法对相对分子质量较小的 PAEs 脱除效果较好,而对相对分子质量较大的如 DBP 和 DEHP 脱除效果有限,一般脱除率在 10% 以下^[57]。同时,吸附剂(如活性炭)存在的缺陷可能是脱除后植物油中 DBP、DEHP 含量仍不能满足我国的限量要求。

3.2 水蒸气蒸馏

水蒸气蒸馏是根据 PAEs 分子间存在沸点/饱和蒸气压低于甘油三酯的差异,即利用水蒸气的高温和高湿环境,促使 PAEs 分子从固体或液体样品表面挥发到气相中,然后通过冷凝器将 PAEs 重新收集回液相,从而脱除油脂中的 PAEs^[3]。油脂精炼工艺中的脱臭工艺大多为水蒸气蒸馏,传统的水蒸气蒸馏多为一段式,利用蒸馏的高温脱除 PAEs,但温度过高易导致油脂营养物质损失。刘玉兰等^[58]对比一段式水蒸气蒸馏和两段式双温水蒸气蒸馏对大豆油中 DBP 和 DEHP 的脱除效果,发现高温、长时间蒸馏(260 °C、100 min)可使油脂中 DBP 和 DEHP 达到国标限量水平,但会导致油脂中维生素 E 的大量损失和反式脂肪酸的形成,而采取两段式双温水蒸气蒸馏,即先 190 °C 蒸馏 60 min,后 260 °C 蒸馏 30 min,不仅能将油脂中 DBP 和 DEHP 降至我国限量范围内,还能减少维生素 E 损失和反式脂肪酸的形成。陈莉^[59]比较了双温水蒸气蒸馏和单温水蒸气蒸馏对沙棘果油中 DBP 和 DEHP 的脱除效果,发现双温水蒸气蒸馏能将沙棘果油中 DBP 和 DEHP 脱除率分别提高 11 个百分点和 8 个百分点。

3.3 分子蒸馏

分子蒸馏是一种用于热敏性物质以及高分子质量化合物分离纯化的温和有效的方法。相比水蒸气蒸馏,分子蒸馏具有受热时间短、操作温度低和分离程度高等特点^[60]。Chen 等^[61]对比了两段水蒸气蒸馏(SD2)和两段分子蒸馏(MD2)对沙棘果油中 PAEs 含量的影响,发现 MD2 对沙棘果油中 PAEs 的脱除率更高,经 MD2 处理的 DBP 和 DINP 含量可降至我国限量范围内,且无反式脂肪酸产生。孟佳等^[62]采用分子蒸馏法对 PAEs 超标的压榨核桃原油进行脱酸、脱 PAEs 处理,发现经分子蒸馏后核桃油中 PAEs 降至我国限量范围内,DBP、DEHP 分别降为原来的 8% 和 20%,酸值降为原来的 5%,同时维生素 E 和甾醇得到较好保留。李长凤等^[63]研究发现,采用分子蒸馏技术可将核桃油中 DEHP、DBP 降至我国限量范围内。

4 结论与展望

PAEs 是影响食用植物油产品质量安全的潜在因素,目前国内外学者已经从食用植物油样品前处理及检测技术着手,探讨了 PAEs 的来源和污染途径,同时开展了食用植物油中 PAEs 的脱除技术研究。然而除了采用脱除技术脱除 PAEs,还需采取相应的污染防范措施切断 PAEs 污染源。例如,在植物油料生长及收储方面,对生长环境土壤中塑料薄膜残留加强控制,选择低温、避光和非塑料材质的容器存放植物油料;在食用植物油加工过程中建议相关卫生部门和企业联手合作监督,从 PAEs 污染的途径和迁移规律出发,制订相应的行业行规,监测加工过程中的油样,同时监测包装容器对成品油的影响。此外,未来仍需要加强对食用植物油中 PAEs 的检测研究,不断优化前处理和检测方法,提出高效的适合油脂企业自检的方法,助力企业提高食用植物油产品监测 PAEs 水平。

参考文献:

- [1] 卢晓蕊,班楠,崔杉,等.食用植物油抽检过程质量控制措施[J].食品安全质量检测学报,2021,12(19):7813-7817.
- [2] KAMBIA N K, SÉVERIN I, FARCE A, et al. *In vitro* and *in silico* hormonal activity studies of di-(2-ethylhexyl)terephthalate, a di-(2-ethylhexyl)phthalate substitute used in medical devices, and its metabolites[J]. *J Appl Toxicol*, 2019, 39(7): 1043-1056.
- [3] 张志刚,姚玉军,顾翔宇,等.植物油中塑化剂、苯并芘来源及沙棘籽油风险减控方法[J].中国油脂,2021,46(10):88-91,115.
- [4] LI Y, LAN S, ZHU T. Recent advances of graphene -

- based sorptive materials in extraction; A review [J/OL]. *Trac Trends Anal Chem*, 2021, 142: 116319 [2023-06-06]. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116319>.
- [5] SAJID M. Dispersive liquid - liquid microextraction; Evolution in design, application areas, and green aspects [J/OL]. *Trac Trends Anal Chem*, 2022, 152: 116636 [2023-06-06]. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116636>.
- [6] BAHARIN S N A, MUHAMAD SARIH N, MOHAMAD S. Novel functionalized polythiophene - coated Fe_3O_4 nanoparticles for magnetic solid - phase extraction of phthalates [J/OL]. *Polymers*, 2016, 8(5): 117 [2023-06-06]. <https://doi.org/10.3390/polym8050117>.
- [7] MOAZZEN M, MAHVI A H, SHARIATIFAR N, et al. Determination of phthalate acid esters (PAEs) in carbonated soft drinks with MSPE/GC - MS method [J]. *Toxin Rev*, 2018, 37(4): 319 - 326.
- [8] ZHAO Y, ZHU Z, LIU J, et al. Magnetic solid - phase extraction followed by HPLC - DAD for highly sensitive determination of phthalate esters in edible vegetable oils [J]. *Food Anal Meth*, 2021, 14(11): 2375 - 2385.
- [9] DONG C, SHI H, HAN Y, et al. Molecularly imprinted polymers by the surface imprinting technique [J/OL]. *Eur Polym J*, 2021, 145: 110231 [2023-06-06]. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110231>.
- [10] WU C, HE J, CHEN N, et al. Synthesis of cobalt - based magnetic nanoporous carbon core - shell molecularly imprinted polymers for the solid - phase extraction of phthalate plasticizers in edible oil [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2018, 410(26): 6943 - 6954.
- [11] SPIETELUN A, KLOSKOWSKI A, CHRZANOWSKI W, et al. Understanding solid - phase microextraction; Key factors influencing the extraction process and trends in improving the technique [J]. *Chem Rev*, 2013, 113(3): 1667 - 1685.
- [12] DONG Z M, ZHANG P, SUN T, et al. *In situ* synthetic ZIF - 8/carbon aerogel composites as solid - phase microextraction coating for the detection of phthalic acid esters in water samples [J/OL]. *Gels*, 2022, 8(10): 610 [2023-06-06]. <https://doi.org/10.3390/gels8100610>.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] AMRITHA P S, VINOD V, HARATHI P B. A critical review on extraction and analytical methods of phthalates in water and beverages [J/OL]. *J Chromatogr A*, 2022, 1675: 463175 [2023-06-06]. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463175>.
- [16] YANG Y, LIU W, HANG N, et al. On - site sample pretreatment: Natural deep eutectic solvent - based multiple air - assisted liquid - liquid microextraction [J/OL]. *J Chromatogr A*, 2022, 1675: 463136 [2023-06-06]. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463136>.
- [17] MIRZAJANI R, KARDANI F, RAMEZANI Z. Fabrication of UMCM - 1 based monolithic and hollow fiber - metal - organic framework deep eutectic solvents/molecularly imprinted polymers and their use in solid phase microextraction of phthalate esters in yogurt, water and edible oil by GC - FID [J/OL]. *Food Chem*, 2020, 314: 126179 [2023-06-06]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126179>.
- [18] SUSEELA M N L, VISWANADH M K, MEHATA A K, et al. Advances in solid - phase extraction techniques: Role of nanosorbents for the enrichment of antibiotics for analytical quantification [J/OL]. *J Chromatogr A*, 2023, 1695: 463937 [2023-06-06]. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.463937>.
- [19] KIM L, LEE D, CHO H K, et al. Review of the QuEChERS method for the analysis of organic pollutants: Persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, and pharmaceuticals [J/OL]. *Trends Environ Anal Chem*, 2019, 22: e00063 [2023-06-06]. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00063>.
- [20] SOCAS - RODRÍGUEZ B, GONZÁLEZ - SÁLAMO J, HERRERA - HERRERA A V, et al. Recent advances and developments in the QuEChERS method [M]// *Comprehensive analytical chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2017: 319 - 374.
- [21] 高霞, 陈辉, 李玉秀, 等. QuEChERS 气相色谱质谱法测定花生油中 17 种邻苯二甲酸酯类物质 [J]. *粮油食品科技*, 2020, 28(5): 138 - 143.
- [22] 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.

- [23] KHOSHARAM L, ABDOLMOHAMMAD – ZADEH H, CHAFFARZADEH E. Air – assisted liquid – liquid extraction coupled with dispersive liquid – liquid microextraction and a drying step for extraction and preconcentration of some phthalate esters from edible oils prior to their determination by GC[J]. *J Sep Sci*, 2019, 42(3): 736 – 743.
- [24] 吴雪,董海峰,汤桦,等. 凝胶渗透色谱 – 气相色谱 – 质谱法测定食用油中 8 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. *中国油脂*, 2016, 41(5): 53 – 55.
- [25] 袁荷芳,蒋晓勤,程妍,等. GPC – GC – MS/MS 同时测定含油食品中 16 种邻苯二甲酸酯[J]. *现代食品*, 2018(20): 112 – 116.
- [26] LIU S, LIU L, HAN Y, et al. Rapid screening of edible oils for phthalates using phase – transfer catalyst – assisted hydrolysis and liquid phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1420: 26 – 34.
- [27] 韩杨莹,刘拉平,孙婧茹,等. 相转移催化水解 – 超分子溶剂萃取法测定食用油中邻苯二甲酸酯总量[J]. *分析化学*, 2016, 44(6): 901 – 907.
- [28] 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 Meth*, 2018, 10(26): 3197 – 3206.
- [29] 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 – 06 – 06]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133721>.
- [30] 张秦锋,韩立娟,刘胜,等. Fenton – 荧光法快速测定食用油中 PAEs 总量的研究[J]. *中国油脂*, 2017, 42(11): 137 – 141.
- [31] HE F, TIAN Y, XU Z, et al. Development of an immunochromatographic assay as a screen for detection of total phthalate acid esters in cooking oil[J]. *J Toxicol Environ Health A*, 2018, 81(4): 80 – 88.
- [32] 韩瑞丽,杨克英,袁婷兰,等. 花生油中塑化剂污染的来源分析及管控方法[J]. *中国油脂*, 2020, 45(3): 80 – 84.
- [33] WANG X, ZHANG Y, HUANG B, et al. Phthalate pollution and migration in soil – air – vegetable systems in typical plastic agricultural greenhouses in northwestern China[J/OL]. *Sci Total Environ*, 2022, 809: 151101 [2023 – 06 – 06]. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151101>.
- [34] VILJOEN S J, BRAILSFORD F L, MURPHY D V, et al. Leaching of phthalate acid esters from plastic mulch films and their degradation in response to UV irradiation and contrasting soil conditions [J/OL]. *J Hazard Mater*, 2023, 443(Pt B): 130256 [2023 – 06 – 06]. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130256>.
- [35] LI Y, HUANG G, GU H, et al. Assessing the risk of phthalate ester (PAE) contamination in soils and crops irrigated with treated sewage effluent [J/OL]. *Water*, 2018, 10(8): 999 [2023 – 06 – 06]. <https://doi.org/10.3390/w10080999>.
- [36] ZHOU B, ZHAO L, SUN Y, et al. Contamination and human health risks of phthalate esters in vegetable and crop soils from the Huang – Huai – Hai region of China [J/OL]. *Sci Total Environ*, 2021, 778: 146281 [2023 – 06 – 06]. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146281>.
- [37] LIAN Z, GU X, LIU L, et al. Diffuse phthalate acid esters losses induced from large amount of agricultural plastic film residues caused low risks for water quality in China during 1991 – 2017 [J/OL]. *J Hazard Mater*, 2022, 431: 128644 [2023 – 06 – 06]. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128644>.
- [38] 刘玉兰,刘燕,胡爱鹏,等. 芝麻中塑化剂含量及其在制油过程中的迁移规律[J]. *食品科学*, 2019, 40(4): 312 – 317.
- [39] 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 Addit Contam Part A*, 2016, 33(9): 1421 – 1427.
- [40] 胡爱鹏,刘玉兰,陈莉,等. 原料及制油工艺对花生毛油中塑化剂含量的影响[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(1): 250 – 257.
- [41] 李康雄,罗凡,费学谦,等. 精炼对油茶籽油中邻苯二甲酸酯含量的影响[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(3): 48 – 53.
- [42] 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.
- [43] 赵曼,马传国,陈小威,等. 食用油脂生产过程中邻苯二甲酸酯类的迁移规律及其脱除方法的研究进展[J]. *中国油脂*, 2019, 44(4): 80 – 84.
- [44] 张建友,费晓文,刘建华,等. 鱼油精制过程中邻苯二甲酸酯类化合物分析及变化规律[J]. *食品与发酵工业*, 2016, 42(10): 171 – 175.
- [45] 潘静静,钟怀宁,李丹,等. 食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的风险管控[J]. *中国油脂*, 2019, 44(4): 85 – 90.
- [46] 廖燕芝,陈耕,刘璞,等. 油茶籽油中邻苯二甲酸酯污染风险来源分析及防范措施研究[J]. *中国油脂*, 2018, 43(6): 90 – 94.

- [47] 楼珏,林春滢,吕水源,等. 休闲食品加工过程接触材料中邻苯二甲酸酯迁移规律[J]. 中国食品学报,2017,17(7):49-54.
- [48] HAHLADAKIS J N, VELIS C A, WEBER R, et al. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling[J]. J Hazard Mater, 2018, 344: 179-199.
- [49] 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.
- [50] 刘玉兰,张明明,朱远坤,等. 储存条件对塑料瓶装大豆油中塑化剂含量影响的研究[J]. 中国油脂,2015,40(6):43-48.
- [51] 林晓雨. 食品塑料包装袋中塑化剂分析与迁移研究[D]. 天津:天津科技大学,2017.
- [52] 陈予君,魏冰,唐佳芮,等. 高值食用油 PAEs 污染来源和脱除方法研究进展[J]. 粮食与食品工业,2023,30(3):10-13.
- [53] 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):102-107,111.
- [54] 王志鹏,陈蕾. 邻苯二甲酸酯去除技术研究进展[J]. 应用化工,2020,49(2):426-429.
- [55] 刘琛,韩立娟,张维农,等. 活性炭负载醋酸纤维素对食用油中 DBP 的吸附性能及其机理[J]. 中国油脂,2020,45(6):62-68.
- [56] 张明明,刘玉兰,杨金强,等. 油脂中邻苯二甲酸酯类塑化剂的吸附脱除研究[J]. 粮油食品科技,2015,23(5):32-36.
- [57] WANG S Y, WANG M Q, YANG E Q, et al. Review on occurrence, sources of contamination, and mitigation strategies of phthalates in vegetable oils[J/OL]. Eur J Lipid Sci Tech, 2022, 124(5):86[2023-06-06]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.202100086>.
- [58] 刘玉兰,张明明,杨金强. 水蒸汽蒸馏法对油脂中 DBP 和 DEHP 脱除效果的研究[J]. 现代食品科技,2017,33(5):176-182.
- [59] 陈莉. 食用植物油中邻苯二甲酸酯类塑化剂(PAEs)的脱除研究[D]. 郑州:河南工业大学,2019.
- [60] 王倩倩,傅忠君,孙红翠. 化工分子蒸馏设备及应用技术[J]. 现代化工,2011,31(S1):385-388.
- [61] CHEN L, LIU Y L, DENG J L. Removal of phthalic acid esters from sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) pulp oil by steam distillation and molecular distillation[J]. Food Chem, 2019, 294: 572-577.
- [62] 孟佳,刘建,史宣明,等. 核桃油的分子蒸馏法脱酸、脱塑工艺条件优化[J]. 中国油脂,2022,47(8):52-56.
- [63] 李长凤,冉春霞,谭思远,等. 分子蒸馏脱除核桃油中塑化剂工艺优化[J]. 中国油脂,2022,47(5):78-81,87.
-
- (上接第129页)
- [9] LI J, BI Y, LIU W, et al. Simultaneous analysis of tertiary butylhydroquinone and 2-tert-butyl-1,4-benzoquinone in edible oils by normal-phase high-performance liquid chromatography[J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(38): 8584-8591.
- [10] LI J, BI Y, SUN S, et al. Simultaneous analysis of tert-butylhydroquinone, tert-butylquinone, butylated hydroxytoluene, 2-tert-butyl-4-hydroxyanisole, 3-tert-butyl-4-hydroxyanisole, α -tocopherol, γ -tocopherol, and δ -tocopherol in edible oils by normal-phase high performance liquid chromatography[J]. Food Chem, 2017, 234: 205-211.
- [11] 金翊,熊巍林,包李林,等. 硅胶固相萃取-高效液相色谱法测定植物油中的特丁基对苯二酚含量[J]. 食品与发酵工业,2018,44(1):258-261.
- [12] HERNÁNDEZ - FERNANDEZ J, RODRÍGUEZ E. Determination of phenolic antioxidants additives in industrial wastewater from polypropylene production using solid phase extraction with high-performance liquid chromatography[J/OL]. J Chromatogr A, 2019, 1607: 460442[2023-12-21]. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460442>.
- [13] 朱晓玲,刘杰,范志勇,等. 凝胶渗透色谱-高效液相色谱法同时测定食用油中 BaP、BHA、BHT、TBHQ、DBP、DEHP[J]. 食品科学,2013,34(24):258-262.
- [14] 粟有志,李芳,齐鑫,等. QuEChERS-高效液相色谱/串联质谱法同时测定蜂蜜中9种新烟碱类杀虫剂残留[J]. 分析科学学报,2015,31(2):203-207.
- [15] HE Z, WANG L, PENG Y, et al. Multiresidue analysis of over 200 pesticides in cereals using a QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry-based method[J]. Food Chem, 2015, 169: 372-380.
- [16] 蒋康丽,扈斌,吴兴强,等. 自动 QuEChERS 结合气相色谱-串联质谱法测定花生油中172种农药残留[J]. 食品安全质量检测学报,2021,12(17):6857-6864.
- [17] 薛斌,朱蕊,夏红霞,等. 一种从食用油脂中分离多种合成抗氧化剂的方法:CN202310678361.0[P]. 2023-09-28.