

植物油中邻苯二甲酸酯类塑化剂检测技术研究进展

贺诗意^{1,2}, 张蕊¹, 周明慧¹, 王松雪¹, 朱琳¹, 付湘晋²

(1. 国家粮食和物资储备局科学研究院, 北京 100037; 2. 中南林业科技大学 食品科学与工程学院, 长沙 410004)

摘要:邻苯二甲酸酯(PAEs)类塑化剂是一种环境污染物,具有生殖毒性,易致癌、致畸,植物油易受到 PAEs 污染。旨在为植物油中 PAEs 类塑化剂检测方法的开发提供参考,对植物油中 PAEs 类塑化剂检测技术的前处理方法和定量检测技术进行了综述,比较了各方法的优缺点,并对其发展趋势进行了展望。PAEs 类塑化剂检测的前处理方法包括液-液萃取法、固相萃取法、凝胶渗透色谱法和 QuEChERS 法等;定量检测技术包括高效液相色谱法、气相色谱法、液相色谱-质谱联用法、气相色谱-质谱联用法等。未来联合前处理技术、在线净化、微萃取,以及三重四极杆气相色谱-质谱联用技术等将成为 PAEs 类塑化剂检测的发展方向。

关键词:植物油;塑化剂;邻苯二甲酸酯;前处理方法;定量检测技术

中图分类号:TS225.1;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2025)09-0033-07

Research progress on the detection technology of phthalate esters plasticizers in vegetable oils

HE Shiyi^{1,2}, ZHANG Rui¹, ZHOU Minghui¹, WANG Songxue¹,
ZHU Lin¹, FU Xiangjin²

(1. Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China;

2. College of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and
Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: Phthalate esters (PAEs) plasticizers are environmental pollutants associated with reproductive toxicity, cancer risks, and birth defects. Vegetable oils are prone to PAEs contamination. In order to provide a reference for advancing PAEs detection methods, the pre-treatment methods and quantitative detection technologies of PAEs detection were reviewed, and their advantages and disadvantages were compared. The development trends of detection technology of PAEs were prospected. The pre-treatment methods of PAEs detection includes liquid-liquid extraction, solid-phase extraction, gel permeation chromatography, and QuEChERS, etc. The quantitative detection technologies for PAEs in vegetable oils include high-performance liquid chromatography, gas chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry, gas chromatography-mass spectrometry, etc. Future directions in PAEs detection technology are expected to focus on the integration of combined pre-treatment approaches, online purification, microextraction techniques, and gas chromatography-tandem triple-quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS).

Key words: vegetable oil; plasticizer; phthalate esters; pre-treatment method; quantitative detection technique

收稿日期:2023-10-12;修回日期:2025-04-03

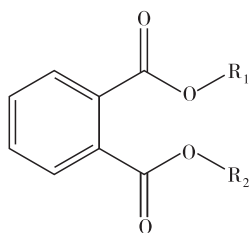
基金项目:“十四五”国家重点研发计划(2022YFF0710400, 2022YFF0710404);“十三五”国家重点研发计划(2019YFC1605200, 2019YFC1605202)

作者简介:贺诗意(2001),女,硕士研究生,研究方向为食品加工与安全(E-mail)PoeticHe0102@163.com。

通信作者:朱琳,副研究员(E-mail)zl@ags.ac.cn。

塑化剂是塑料加工和生产中常用的一种化学添加剂,它可增加塑料制品的可塑性和柔韧性^[1],因此又被称为增塑剂,其种类多达百余种,按化学结构可以分为邻苯二甲酸酯(Phthalate esters, PAEs)、脂肪族二元酸酯、脂肪酸酯、苯多酸酯、多元醇酯、环氧

烃类等,其中最常用的是 PAEs,其产量占塑化剂总产量的 80% 左右^[2]。PAEs 类塑化剂是邻苯二甲酸形成的 30 余种酯类的统称,由 1 个刚性平面芳环和 2 个可塑非线性脂肪链组成,结构式见图 1。常见的 PAEs 类塑化剂有邻苯二甲酸二(2-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)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二戊酯(DnPP 或 DPP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP 或 DOP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二癸酯(DDP)、邻苯二甲酸二异丙酯(DIPrP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DINOP)等。毒理学研究表明,PAEs 具有内分泌干扰性,对哺乳动物生殖系统有影响,且与多种癌症正相关,其中 DBP 及其代谢产物还与 2 型糖尿病的发病和进展有关^[3]。更值得注意的是,早年接触 PAEs 会对儿童智商产生负面影响^[4]。



注:R₁和R₂为相同或者不同的烷基

Note: R₁ and R₂ are the same or different alkyl groups

图 1 PAEs 类塑化剂结构式

Fig. 1 The structural formula of PAEs plasticizers

PAEs 类塑化剂并非食品添加剂,禁止在任何食品中人为添加,但在食品特别是植物油中仍可被检出^[5]。植物油中 PAEs 类塑化剂主要来自原料、生产加工、储藏流通等环节^[6]:在原料环节,被 PAEs 类塑化剂污染的土壤和空气,经油料作物根系、茎、叶富集到油料籽粒中,导致油脂原料被污染,在生产时迁移至植物油产品中;在生产环节,由于接触了 PAEs 类塑化剂超标的化学助剂、塑料材质的加工设备部件和管件,油脂加工工艺未增设脱除 PAEs 类塑化剂环节等,植物油产品被 PAEs 类塑化剂污染;在储藏流通环节,由于 PAEs 与聚合物基体非化学键合,当植物油长期保存在含 PAEs 类塑化剂包装材料内时,PAEs 类塑化剂会迁移至植物油中,从而导致植物油被 PAEs 类塑化剂污染。

基于 PAEs 类塑化剂的危害性与迁移污染特性,我国 GB 8955—2016《食品安全国家标准 食用

植物油及其制品生产卫生规范》7.4 条款规定“与食用植物油及其制品直接接触的包装容器及相关包装材料不应使用邻苯二甲酸酯类物质”^[7],国家市场监督管理总局于 2019 年 11 月发布的《市场监管总局关于食品中“塑化剂”污染风险防控的指导意见》指出,油脂类食品中 DEHP、DINP、DBP 最大残留量分别为 1.5、9.0、0.3 mg/kg,并要求各地市场监管部门要加强监督检查,重点检查油脂类生产经营者塑化剂防控措施落实情况,严查原辅料采购、生产加工、贮存、运输、销售等环节是否存在塑化剂污染风险,严查食品包装材料和盛放食品的容器是否含有塑化剂^[8]。由此看出,防控植物油 PAEs 类塑化剂的污染,必须加强植物油全链条的过程控制及检测。因此,对植物油中 PAEs 进行过程监测是非常有必要的。本文就目前植物油中 PAEs 类塑化剂检测的前处理方法及定量检测技术进行了综述,比较了其优缺点,并展望其发展趋势,以期对植物油中 PAEs 检测技术后续的开发起到参考作用。

1 植物油中 PAEs 检测的前处理方法

植物油基质复杂,在检测 PAEs 前需对其进行净化,去除甘油三酯等干扰。目前,植物油中 PAEs 的净化方法有液-液萃取(Liquid-liquid extraction, LLE)法、固相萃取(Solid-phase extraction, SPE)法、凝胶渗透色谱(Gel permeation chromatography, GPC)法、QuEChERS 法等。

1.1 LLE 法

LLE 法是一种传统的样品净化方法,利用待测物与提取液相似相溶的原理进行分离,因其不需要特殊仪器、成本低,应用范围较广。PAEs 具有亲脂性,通常选用乙腈、正己烷饱和的乙腈等作为提取溶剂。LLE 法虽操作简单,但是提取溶剂对油脂微溶,净化效果不如 SPE 法等其他净化方法,且样品提取液直接上机易污染进样口。

随着 LLE 前处理技术的发展,开发出对环境友好且节约溶剂的液液微萃取(Liquid-liquid microextraction, LLME)技术,其基于相似相溶原理,利用少量萃取剂提取目标物。王正萌^[9]利用 LLME 技术对植物油进行前处理,植物油经乙腈提取后,利用微量的四氯化碳从乙腈提取液中萃取 PAEs,再利用气相色谱-质谱(GC-MS)法检测了 22 种植物油(包括 8 种菜籽油、5 种芝麻油、3 种大豆油、3 种花生油、2 种胡椒油、1 种亚麻籽油)中 6 种 PAEs (DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DOP),发现 6 种 PAEs 的回收率为 91%~120%,相对标准偏差(RSD)小于 15%,但该方法采用的四氯化碳为卤代

烃,其为 2B 类致癌物,毒性较大,而且目前报道该法可检测的 PAEs 种类较少。

1.2 SPE 法

SPE 法是利用固定在固体载体上的吸附剂与溶液之间相互作用,以实现目标化合物的净化、分离和富集,其主要包括 SPE 小柱净化、在线 SPE 技术、固相微萃取(Solid-phase microextraction, SPME)技术等。

目前,利用 SPE 小柱净化植物油中 PAEs 是较为常用的前处理方法。Wang 等^[10]利用 SPE 小柱净化植物油,通过 GC-MS 法检测植物油中 15 种 PAEs,结果显示,该方法的回收率为 70.1%~115.3%,RSD 为 3.9%~11.5%。SPE 小柱净化植物油的效果比 LLE 法好,但其操作步骤略烦琐,需要活化、淋洗、氮吹浓缩等,不仅有机溶剂用量较大,且除需对比不同厂家的 SPE 小柱填料的净化效果外,实验前还需用一定量的二氯甲烷去除柱本底的干扰^[11]。

随着自动化技术的发展,在线 SPE 技术逐步得到广泛应用。在线 SPE 技术是 SPE 柱和高效液相色谱(HPLC)联用技术,通过样品富集、杂质洗涤和洗脱过程使分析物从 SPE 柱直接导入 HPLC 分析柱进行分离与定量分析,其自动净化程度高,在线 SPE 柱也可重复使用。Ibrahim 等^[12]采用在线 SPE 技术分析棕榈油中 6 种 PAEs,结果显示,该方法的回收率为 59.4%~103.8%,其中仅 DEP 回收率不理想,DMP、DnPP、DPhP、BBP、DBP 回收率为 93.3%~103.8%,满足方法学要求。在线 SPE 技术自动化程度较 SPE 小柱高,但需要配备在线双三元的 HPLC 仪,成本较高,从而限制了其在植物油 PAEs 检测中的应用。

随着 SPE 吸附剂的迭代更新,为了提高实验的绿色环保性,该技术也向着微萃取方向发展。SPME 技术将采样、分离、富集结合为一步,无需使用溶剂,富集倍数高,经济实惠。相较于 LLE 和 SPE,SPME 技术处理植物油中 PAEs 类塑化剂回收率更高,线性范围更广,检出限与定量限更低^[13],但由于一些涂层材料的化学性质不稳定,SPME 技术的稳定性有待提高^[14]。提高 SPME 技术稳定性的关键在于涂层材料的开发,现已开发的涂层材料有分子印迹聚合物^[15]、金属/金属氧化物纳米颗粒^[16]、碳基纳米材料^[17]等。Amanzadeh 等^[18]制备了石墨烯/聚氯乙烯(Graphene/Polyvinyl chloride, G/PVC)纳米复合材料作为 SPME 纤维涂层,通过气相色谱-火焰离子化检测器(GC-FID)检测葵花籽油和橄榄油中 3 种 PAEs(DPP、DBP、DEHP),结果显示,该方法具

有较低的检出限(0.06~0.08 μg/L),回收率为 87%~112%,RSD 为 6.1%~7.8%。采用 SPME 技术对食用油进行净化具有可行性,有一定的开发前景。

1.3 GPC 法

GPC 法是依据分子间的空间排阻效应,根据目标物洗脱时间不同来达到分离目的,其实现了前处理自动化。但 Li 等^[19]发现,用 GPC 对芝麻油进行前处理,PAEs 与基质有显著重叠,基质效应对检测结果的干扰很难补偿。此外,传统的 GPC 技术溶剂消耗量大,成本高,PAEs 本底高,这使得痕量 PAEs 的定量难以实现,因此近年来关于利用 GPC 前处理技术净化植物油鲜有报道,其逐渐被 LLE 和 SPE 等技术所取代。

1.4 QuEChERS 法

QuEChERS 法是将样品通过 LLE 法萃取后再经分散固相萃取(Dispersive solid-phase extraction, DSPE)净化的方法,DSPE 技术的净化原理与 SPE 技术相似,利用吸附剂填料吸附基质中的杂质,从而达到除杂净化的目的,与 SPE 技术不同的是,DSPE 将提取液与分散的固相萃取填料直接混合,经振荡、离心后即可上机分析,较 SPE 小柱法快捷,但其去除油脂效果有限,易产生基质效应。曾少甫等^[20]用 QuEChERS 法对植物油进行前处理,采用 GC-MS 法测定 PAEs 类塑化剂含量。结果表明,16 种 PAEs 在玉米油、花生油和葵花籽油基质的回收率为 80.2%~118.6%,RSD 为 0.2%~9.8%。QuEChERS 法对 PAEs 存在较强的基质增强效应,但通过内标法可满足大多数样品的定量需求。另外,需注意由于 PAEs 的提取液多为有机溶剂,笔者实验发现,利用离心法去除分散填料效果不佳,进样时易堵塞进样针,采用过膜方式,又易导致本底污染,因此利用 QuEChERS 法对植物油进行前处理时,需考虑分散填料是否可被有效去除。

上述单一净化前处理技术去除植物油中甘油三酯等干扰物效果有限,在实际应用时,通常联合两种或两种以上前处理方法,以达到更好的净化效果。如 GB 5009.271—2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》和 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》,分别采用 LLE 与 SPE 小柱联合、LLE 与冷冻脱脂联合进行前处理。Sun 等^[21]利用微波辅助萃取-GPC 联合 SPE(MAE-GPC-SPE)净化植物油,再采用高分辨率气相色谱-串联质谱测定植物油中 20 种 PAEs,结果显示 20 种 PAEs 回收率为 93.04%~

114.6%, RSD 为 1.01% ~ 5.26%。Sun 等^[22]使用 QuEChERS 法结合冷冻脱脂提取植物油中 PAEs,再采用 GC-MS 法检测,结果显示,该方法净化效果较好,回收率为 70.9% ~ 110%, RSD 小于 20%。

目前,植物油中 PAEs 检测的前处理技术更趋向于联合使用各前处理方法对样品进行净化,但是该前处理技术较为烦琐。因此,为提高前处理方法的自动化程度,并实现绿色高效,植物油中 PAEs 检测前处理技术正向着在线净化以及微萃取等方向发展。

2 植物油中 PAEs 的定量检测技术

植物油中 PAEs 检测技术较多,主要分为基于大型仪器的定量检测技术和基于免疫学的快速检测技术。基于色谱仪器的定量检测技术包括 HPLC 法、气相色谱(GC)法、液相色谱-质谱联用(LC-MS)法、GC-MS 法等。基于免疫学的快速检测技术主要分为筛查方法和快速定量方法,其中:筛查方法包括免疫分析法,其适合现场即时检测,可借助免疫层析试纸条完成定性筛查^[23];快速定量方法主要有间接竞争荧光免疫分析法^[24]、分子印迹仿生免疫分析方法^[25]、传感器法^[26-27]等,可对植物油中单一的 PAEs 进行快速定量分析。本文重点介绍基于色谱仪器的定量检测技术,其适用于植物油中多种 PAEs 类塑化剂的同步精准定量。

2.1 HPLC 法

PAEs 具有苯环结构,在紫外区会有较强的吸收^[28]。因此,可利用 HPLC 仪的光电二极管阵列检测器(Diode array detector, DAD)或紫外检测器(Ultraviolet detector, UV)分析植物油中 PAEs。Xie 等^[29]利用 LLME 法进行样品前处理,通过 HPLC-DAD 检测 7 种植物油中 4 种 PAEs(DEP、DBP、DEHP、DDP),结果显示,方法的线性范围为 0.5 ~ 12 nmol/g,检出限为 0.11 nmol/g,适用于样品初筛。Ibrahim 等^[12]利用在线 SPE 技术处理样品,通过 HPLC-DAD 检测棕榈油中 6 种 PAEs(DPhP、DMP、DEP、DBP、BBP、DPP),结果显示,方法的检出限为 3 $\mu\text{g/L}$,定量限为 10 $\mu\text{g/L}$,线性范围为 5 ~ 1 000 $\mu\text{g/L}$ 。但由于 HPLC 法流动相的管道和溶剂等会有 PAEs 本底的干扰^[30],可检测的 PAEs 种类较少,因此利用 HPLC 检测 PAEs 的最新报道较少,多集中在 2016 年之前。

2.2 GC 法

PAEs 属于酯类化合物,可利用 GC 仪结合 FID 检测(GC-FID 法)。李康雄等^[31]利用 LLE-SPE 净化植物油,通过 GC-FID 检测油茶籽油中 6 种常

见的 PAEs(DIBP、DBP、DNP、BBP、DNOP、DEHP),结果显示,方法的线性范围为 0.1 ~ 12.0 $\mu\text{g/mL}$,检出限为 0.03 ~ 0.07 $\mu\text{g/mL}$,定量限为 0.09 ~ 0.11 $\mu\text{g/mL}$,回收率为 71.6% ~ 107.5%, RSD 为 1.5% ~ 8.8%。Mirzajani 等^[14]利用中空纤维液膜保护固相微萃取(HFLMP-SPME)对大豆油中 4 种 PAEs(DMP、DEP、DIBP、DBP)进行微萃取,并采用 GC-FID 检测,结果显示,方法的线性范围为 0.01 ~ 1 000 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.008 ~ 0.03 $\mu\text{g/L}$,定量限为 0.028 ~ 0.12 $\mu\text{g/L}$,回收率为 95.9% ~ 98.4%, RSD 为 2.6% ~ 3.4%。

笔者实验发现,因 GC 法不能进行定性确证,油脂中的干扰物会与部分 PAEs 共流出,致使其检测植物油中 PAEs 的种类有限,相较于 GC-MS,其灵敏度低,适用范围较窄。

2.3 LC-MS 法

LC-MS 法可通过 MS 对 PAEs 进行定性确证及定量分析,相较于 LC 法,该法检测的 PAEs 种类更多,可用于植物油中 PAEs 快速筛查及定量分析。Liu 等^[32]采用相转移催化剂辅助水解和 LLME 法对植物油样品进行前处理,通过高效液相色谱-串联质谱联用技术(HPLC-MS/MS)检测植物油中 PAEs,结果显示,方法的检出限为 1.0 $\mu\text{mol/kg}$,定量限为 1.3 $\mu\text{mol/kg}$ 。该法用 PAEs 水解产物邻苯二甲酸(Phthalic acid, PA)作为目标分析物,方法快速,适合大量样品的初筛。Li 等^[19]利用乙腈和正己烷对芝麻油进行提取,经 SPE 法净化,通过 LC-MS 法检测 16 种 PAEs,结果显示,方法的检出限为 0.21 ~ 28.2 ng/g,定量限为 0.71 ~ 93.95 ng/g。

但是,LC-MS 法检测 PAEs 时与 LC 法一样,易受流动相管道和溶剂等介质中本底的干扰。为最大限度降低本底产生的干扰,李惠华等^[30]将特氟龙(Teflon)管路更换为聚醚醚酮(PEEK)管路,并在系统中加装捕集柱,SN/T 3147—2017《出口食品中邻苯二甲酸酯的测定方法》中是将预保留柱接在液相色谱的混合器和进样器之间以推迟管路中的 PAEs 本底。LC-MS 法在 PAEs 检测上有较大开发前景。

2.4 GC-MS 法

GC-MS 法具有良好的选择性、灵敏度和重复性^[33],是目前油脂中 PAEs 检测中应用最广泛的定量检测技术。

国内外制定植物油中 PAEs 的检测标准方法多采用 GC-MS 技术,如我国检测植物油中 PAEs 的标准方法 GB 5009.271—2016、LS/T 6131—2018 和 SN/T 3147—2017,国际标准 ISO/TS 16465:2024

等。上述各标准检测的 PAEs 种类、前处理方法及 定量方式等见表 1。

表 1 国内外测定植物油中 PAEs 的相关标准
Table 1 Domestic and international standards for the determination of PAEs in vegetable oils

标准号	PAEs 种类	前处理方法	定量方式	定量限	方法评价
GB 5009. 271—2016	16	LLE - SPE	内标法	DBP 0. 3 mg/kg, 其他 0. 5 mg/kg	植物油中 DBP 限量为 0. 3 mg/kg, 因此需降低 DBP 的定量限
	18		外标法	DINP 9. 0 mg/kg, DBP 0. 3 mg/kg, 其他 0. 5 mg/kg	
LS/T 6131—2018	8	LLE - 冷冻脱脂	外标法	DINP、DIDP 0. 5 mg/kg, 其他 0. 05 mg/kg	可检测的 PAEs 种类较少
SN/T 3147—2017(第一法)	24	LLE - DSPE	外标法	DINP、DIDP、DINOP 0. 5 mg/kg, 其他 0. 1 mg/kg	仅适用橄榄油
ISO/TS 16465 :2024	8	LLE - DSPE	内标法	0. 1 mg/kg	可检测的 PAEs 种类较少

GC - MS 检测技术适合植物油中多种 PAEs 的定量检测。由于单杆 GC - MS 技术早期在实验室应用广泛,现行的标准方法多采用单杆 GC - MS 技术进行定量,但定量限较高,如 GB 5009. 271—2016 的植物油中 DBP 的定量限为 0. 3 mg/kg,与国家市场监督管理总局发布的指导意见中 DBP 限量一样,因此需降低该标准中 DBP 的定量限。王正萌^[9]采用 LLME 法净化植物油样品,利用 GC - MS 法检测 6 种 PAEs(DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DOP) 含量,内标法定量,其检出限为 0. 05 ~ 0. 18 $\mu\text{mol/kg}$,定量限为 0. 15 ~ 0. 54 $\mu\text{mol/kg}$ 。

随着 GC - MS 技术的发展,三重四极杆气相色谱 - 串联质谱技术(GC - MS/MS)相较于单杆 GC - MS 进一步提高了方法的选择性和灵敏度。Sun 等^[21]利用 MAE - GPC - SPE 净化植物油,采用 GC - MS/MS 可检测 20 种 PAEs,该方法在 5 $\mu\text{g/kg}$ ~ 2. 50 mg/kg 范围内具有良好的线性关系,检出限为 0. 218 ~ 1. 367 $\mu\text{g/kg}$,定量限为 0. 72 ~ 4. 51 $\mu\text{g/kg}$ 。Wang 等^[10]利用 LLE - SPE 净化植物油,通过 GC - MS/MS 分析,可检测植物油中 15 种 PAEs,方法的线性范围为 4 ~ 2 000 $\mu\text{g/kg}$,线性关系良好,检出限为 0. 02 ~ 8. 00 $\mu\text{g/kg}$ 。可见,利用 GC - MS/MS 检测植物油中的 PAEs 类塑化剂,方法定量限更低,GC - MS/MS 也是近年来报道较多的检测技术。另外,也有从简化萃取步骤、提高检测效率,提高方法的准确性^[34]等角度对标准方法进行进一步优化的报道,如彭星星等^[35]在 LS/T 6131—2018 基础上改进了前处理方法,将 - 18 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存 24 h 改为 - 36 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存 12 h,节省了样品前处理时间,利用 GC - MS/MS 可检测高达 19 种 PAEs,该作者同时对比了外标法和氘代内标法在测定植物油中 PAEs 含量的差

异,结果表明,内标法测定的 RSD 和相对误差均小于外标法,这说明内标法的精密度和准确度要好于外标法,由此可见,内标法比外标法测定结果更为精准。同时,GC - MS/MS 相较 GC - MS 法灵敏度更高,结合稳定同位素内标技术能更精准地对植物油中 PAEs 类塑化剂定量。

综上,LC、GC、LC - MS 法在检测植物油中 PAEs 时均存在不足,如:LC 法检测 PAEs 的种类有限,存在流动相管道和溶剂等 PAEs 本底干扰问题;GC 法检测 PAEs 时,油脂干扰物会与部分 PAEs 共流出,导致 PAEs 检测种类受限,且检测灵敏度较差;LC - MS 法虽可定性确证,检测 PAEs 的种类不受限,但仍然无法避免流动相管道和溶剂等 PAEs 本底的干扰问题,需要特别加装捕集柱才可实现后续定量检测。相比以上检测技术,GC - MS 技术在植物油 PAEs 检测中更具有优势,其 PAEs 本底干扰较少,检测 PAEs 种类多,是目前应用最广泛且已标准化的检测技术,但是,现行标准方法多集中利用单杆 GC - MS 进行定量,其定量限略高,特别是对于有限量要求的 DBP。随着 GC - MS 技术的发展,GC - MS/MS 相较于 GC - MS 进一步提高了方法的选择性和灵敏度,为后续建立更精准、更灵敏的定量方法提供了技术保障。

3 展 望

目前,植物油中 PAEs 类塑化剂分析检测技术已有一定基础,但还存在以下挑战:在前处理净化技术方面,由于植物油基质复杂,植物油中 PAEs 类塑化剂净化通常会采用两种或两种以上净化方式联合使用,但是操作略显复杂,而在线自动净化以及对环境友好的微萃取等前处理技术还尚未成熟;在检测技术方面,相比于 LC、GC、LC - MS 等技术,GC -

MS/MS 在 PAEs 类塑化剂检测中优势突出,但尚未形成基于该技术的标准规范。下一步,一是加快开发适用于植物油中 PAEs 检测的快速高效净化技术,二是加快制定基于 GC-MS/MS 技术的 PAEs 类塑化剂检测标准规范。

参考文献:

- [1] 张依, 范金旭, 李秋雨, 等. 食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的毒性危害及检测方法的研究进展[J]. 食品安全导刊, 2022(26): 190-192.
- [2] 张霞, 施炎炎, 丁红梅, 等. 塑化剂与食品安全问题探讨[J]. 粮食科技与经济, 2014, 39(1): 44-46.
- [3] KUMARI M, PULIMI M. Phthalate esters; Occurrence, toxicity, bioremediation, and advanced oxidation processes [J]. Water Sci Technol, 2023, 87(9): 2090-2115.
- [4] BERNARD L, MASSE M, BOEUF B, et al. Medical devices used in NICU: The main source of plasticisers' exposure of newborns [J/OL]. Sci Total Environ, 2023, 858(Pt 3): 159994 [2023-10-12]. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159994>.
- [5] 王腾, 余逸飞, 王睿, 等. 食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂检测方法研究进展[J]. 生物技术进展, 2023, 13(1): 11-21.
- [6] 江仪婷, 魏骊霏, 侯旭杰, 等. 食用植物油中邻苯二甲酸酯的研究进展[J/OL]. 中国油脂, 1-12 [2023-10-12]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230288>.
- [7] 食品安全国家标准 食用植物油及其制品生产卫生规范: GB 8955-2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [8] 卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函[EB/OL]. (2011-06-14) [2023-10-12]. <http://www.nhc.gov.cn/sps/s3594/201211/2b4831f001a740a48086fad152117286.shtml>.
- [9] 王正萌. 植物油中邻苯二甲酸酯(PAEs)含量测定及污染风险评估[D]. 陕西 杨凌: 西北农林科技大学, 2018.
- [10] WANG X, SUN X, WANG X, et al. Determination of 15 phthalic acid esters based on GC-MS/MS coupled with modified QuEChERS in edible oils [J/OL]. Food Chem X, 2022, 16: 100520 [2023-10-12]. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100520>.
- [11] FREITAS F, CABRITA M J, DA SILVA M G. A critical review of analytical methods for the quantification of phthalates esters in two important European food products: Olive oil and wine [J/OL]. Molecules, 2023, 28(22): 7628 [2023-10-12]. <https://doi.org/10.3390/molecules28227628>.
- [12] IBRAHIM N, OSMAN R, ABDULLAH A, et al. Determination of phthalate plasticisers in palm oil using online solid phase extraction - liquid chromatography (SPE - LC) [J/OL]. J Chem, 2014, 2014: 682975 [2023-10-12]. <https://doi.org/10.1155/2014/682975>.
- [13] 苏钟琪, 董祥, 谢雯其, 等. 固相微萃取技术在昆虫信息化学物质提取中的应用进展[J]. 应用昆虫学报, 2023, 60(2): 513-523.
- [14] 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 [2023-10-12]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126179>.
- [15] LI L, LU Y, WANG C, et al. Fabrication of magnetic molecularly imprinted polymers for selective extraction of dibutyl phthalates in food matrices [J/OL]. Foods, 2024, 13(9): 1397 [2023-10-12]. <https://doi.org/10.3390/foods13091397>.
- [16] HEMMATI M, RAJABI M, ASGHARI A. Magnetic nanoparticle based solid-phase extraction of heavy metal ions: A review on recent advances [J/OL]. Microchim Acta, 2018, 185(3): 160 [2023-10-12]. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2670-4>.
- [17] 姚伟宣, 张素玲. 碳纳米材料固相微萃取涂层的制备及应用[J]. 广东化工, 2016, 43(17): 87-88, 93.
- [18] 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.
- [19] LI X M, ZHANG Q H, 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: 3197-3206.
- [20] 曾少甫, 胡长鹰, 冯志强. QuEChERS-同位素稀释-气相色谱-串联质谱同时测定植物油中 16 种邻苯二甲酸酯[J]. 食品科学, 2020, 41(18): 275-282.
- [21] 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.
- [22] 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 – 10 – 12]. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104827>.
- [23] 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.
- [24] CUI X, WU P, LAI D, et al. Development of a highly specific fluorescence immunoassay for detection of diisobutyl phthalate in edible oil samples[J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(42): 9372 – 9378.
- [25] WANG X, CHEN C, XU L, et al. Development of molecularly imprinted biomimetic immunoassay method based on quantum dot marker for detection of phthalates[J]. *Food Agric Immunol*, 2019, 30(1): 1007 – 1019.
- [26] WANG X, CHEN C, CHEN Y, et al. Detection of dibutyl phthalate in food samples by fluorescence ratio immunosensor based on dual – emission carbon quantum dot labelled aptamers[J]. *Food Agric Immunol*, 2020, 31(1): 813 – 826.
- [27] 黄世慧,潘相玉,张榴萍,等. 分子印迹电化学传感器对食用油中塑化剂邻苯二甲酸二异壬酯的快速检测[J]. *化工进展*, 2023, 42(12): 6469 – 6477.
- [28] 李冰,李玉双. 邻苯二甲酸酯检测方法的研究进展[J]. *北方园艺*, 2017(18): 175 – 179.
- [29] 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.
- [30] 李惠华,聂贞梅,孙胜枚. 液相色谱串联质谱(LC – MS/MS)法同时检测食品中 18 种增塑剂[C]//现代食品工程与营养健康学术研讨会暨 2020 年广东省食品学会年会论文集. 广州:广东省食品学会,2020:139 – 144.
- [31] 李康雄,钟海雁,罗凡,等. 油茶籽油中邻苯二甲酸酯的气相色谱分析方法建立及应用[J]. *中国油脂*, 2016, 41(1): 56 – 59.
- [32] 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.
- [33] 袁方池,林云卓雅,邓欣,等. 农产品中邻苯二甲酸酯类(PAEs)的提取、检测和污染状况的研究进展[J]. *浙江农业科学*, 2022, 63(11): 2619 – 2626, 2683.
- [34] 向成艳,唐晓倩,张奇,等. 食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂检测技术研究进展[J/OL]. *中国油料作物学报*: 1 – 9 [2023 – 10 – 12]. <https://doi.org/10.19802/j.issn.1007-9084.2022170>.
- [35] 彭星星,耿丽娜,高海军,等. 冷冻法结合 GC – MS/MS 测定植物油中 19 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. *粮油食品科技*, 2023, 31(3): 137 – 146.
-
- (上接第 7 页)
- [13] 叶建芬. 花生多糖精细结构、溶液构象及其在稳定水包油乳液中应用研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2022.
- [14] 李万山,章绍兵,颜东琼. 复合表面活性剂辅助水剂法同步制备花生油和蛋白[J]. *中国油脂*, 2021, 46(12): 16 – 20.
- [15] 汪翔. 白腐真菌预处理玉米秸秆及混合酵母乙醇发酵工艺优化[D]. 郑州: 河南工业大学, 2019.
- [16] 田子昂,郑丽丽,艾斌凌,等. 蛋白质 – 多酚 – 淀粉三元体系的相互作用及其对各组分功能影响的研究进展[J]. *食品科学*, 2023, 44(11): 348 – 355.
- [17] 郑梦歌. 淀粉 – 脂肪酸 – 蛋白质三元复合物的形成机制及对淀粉功能性质的影响[D]. 天津: 天津科技大学, 2018.
- [18] YE J, HUA X, ZHAO Q, et al. Characteristics of alkali – extracted peanut polysaccharide – protein complexes and their ability as Pickering emulsifiers[J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 162: 1178 – 1186.
- [19] GALLO M, FERRARA L, NAVIGLIO D. Application of ultrasound in food science and technology: A perspective[J/OL]. *Foods*, 2018, 7(10): 164 [2024 – 08 – 03]. <https://doi.org/10.3390/foods7100164>.
- [20] 方桂红,李晓珍,周静. 超声技术在食品行业中的应用[J]. *轻工科技*, 2021, 37(11): 1 – 3.
- [21] SUN X, ZHANG W, ZHANG L, et al. Effect of ultrasound – assisted extraction on the structure and emulsifying properties of peanut protein isolate[J]. *J Sci Food Agric*, 2021, 101(3): 1150 – 1160.
- [22] 牛斌. 不同因素对淀粉 – 脂肪酸 – 蛋白质相互作用的影响及其机制[D]. 天津: 天津科技大学, 2020.