

# 食用油脂中合成抗氧化剂的检测分析研究进展

姚 强\*

(洛阳市质量技术监督检验测试中心, 洛阳 471000)

**摘 要:** 向油脂中添加合成抗氧化剂是防止食用油脂在使用过程中发生氧化酸败的最有效方法之一, 国家规定油脂中合成抗氧化剂添加的最大限量标准为 200 mg/kg, 因此建立准确、快速和高效的分析方法检测食用油脂中合成抗氧化剂的含量保证油脂以及含油食品的质量安全具有十分重要的意义。食用油脂中抗氧化剂的检测方法较多, 最常用的有高效液相色谱法、气相色谱法、高效液相色谱-串联质谱法、气相色谱-串联质谱法等。本文主要综述了近年来食用油脂中合成抗氧化剂检测分析方法的研究进展, 总结了不同分析方法之间的差异, 并对今后的发展趋势加以展望。

**关键词:** 合成抗氧化剂; 食用油脂; 食品安全; 氧化酸败; 检测方法

## Advances in the detection and analysis of synthetic antioxidants in edible oils and fats

YAO Qiang\*

(Luoyang Quality and Technology Supervision, Inspection and Testing Center, Luoyang 471000, China)

**ABSTRACT:** The addition of synthetic antioxidants to fats and oils is one of the most effective ways to prevent the oxidative rancidity of edible fats and oils during use. The maximum standard for the addition of synthetic antioxidants in oils and fats is 200 mg/kg. Therefore, it is of great significance to establish an accurate, rapid and efficient method for detecting the content of synthetic antioxidants in edible oils and fats to ensure the quality and safety of oils and oily foods. There are many methods for detecting antioxidants in edible oils and fats, and the most commonly used ones are high performance liquid chromatography, gas chromatography, high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, and gas chromatography-tandem mass spectrometry. This paper reviewed the research progress of synthetic antioxidant detection and analysis methods in edible oils and fats in recent years, summarized the differences between different analytical methods, and prospected the future development trends.

**KEY WORDS:** synthetic antioxidants; edible oils; food safety; oxidation; analytical methods

## 1 引 言

食用油脂是食品的 3 大营养素之一。油脂不仅能为人体提供能量, 而且是人体必需脂肪酸的主要来源, 同时也是脂溶性维生素(维生素 A、维生素 D、维生素 E、维生素 K)的重要来源<sup>[1]</sup>。

食用油脂中, 日常消费量最大的是植物油。而大多数植物油(如大豆油、菜籽油)中的不饱和脂肪酸(如油酸、亚油酸、亚麻酸)占 80%以上<sup>[2]</sup>。植物油脂经过精炼加工后, 天然存在的抗氧化成分(如维生素 E)会大量损失<sup>[3,4]</sup>。为了防止食用油脂在贮存和使用过程中发生氧化酸败, 保证油脂的质量安全, 向油脂中添加合成抗氧化剂是解决这一问题

\*通讯作者: 姚强, 工程师, 主要研究方向为质量检测。E-mail: 875043711@qq.com

\*Corresponding author: YAO Qiang, Engineer, Luoyang Quality and Technology Supervision, Inspection and Testing Center, Luoyang 471000, China. E-mail: 875043711@qq.com

的最有效方法之一。

食用油脂中可使用的合成抗氧化剂包括没食子酸丙酯(propyl gallate, PG)、没食子酸辛酯(octyl gallate, OG)、叔丁基对苯二酚(*tert*-butylhydroquinone, TBHQ)、叔丁基对羟基茴香醚(*butyl* hydroxyanisole, BHA)、2,6-二叔丁基对甲基苯酚(*di-tert-butyl-4-hydroxytoluene*, BHT)等<sup>[5]</sup>, 其中在油脂中常用的合成抗氧化剂有 TBHQ、BHA 和 BHT(结构式如图 1)。研究表明, TBHQ 的抗氧化能力是 BHA 和 BHT 的 2~5 倍<sup>[6]</sup>。所以 TBHQ 已经成为食用油脂行业中使用最广泛的合成抗氧化剂<sup>[7]</sup>。动物试验证明, 过量使用合成抗氧化剂(如 TBHQ)可能会产生毒性<sup>[8,9]</sup>。我国允许以上合成抗氧化剂在油脂及含油食品中使用, 并规定其在油脂中添加的最大限量标准为 200 mg/kg<sup>[10]</sup>。

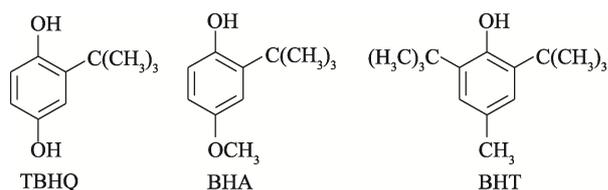


图 1 合成抗氧化剂结构式

Fig.1 Synthetic antioxidant formula

为了保证油脂以及含油食品的质量安全, 必须对其中的合成抗氧化剂进行准确分析。目前对各种合成抗氧化剂的分析检测主要依赖各种仪器分析方法, 如高效液相色谱法、气相色谱法等。随着对不同食品样品以及分析速度的要求不同, 各种仪器分析方法在近年来都有不断的发展和改进。因此, 本文对近年来食用油脂中合成抗氧化剂的分析检测方法进行了总结, 以期为本领域的发展提供一些参考。

## 2 合成抗氧化剂分析检测方法

目前, 食用油脂中抗氧化剂的检测方法较多<sup>[11]</sup>, 最常用的有高效液相色谱法(*high performance liquid chromatography*, HPLC)<sup>[12,13]</sup>、气相色谱法(*gas chromatography*, GC)<sup>[14,15]</sup>、高效液相色谱-串联质谱法(*high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry*, HPLC-MS/MS)<sup>[16,17]</sup>、气相色谱-串联质谱法(*gas chromatography-tandem mass spectrometry*, GC-MS/MS)<sup>[18,19]</sup>等。

### 2.1 高效液相色谱法

高效液相色谱法(HPLC)又称“高压液相色谱”、“高速液相色谱”等。高效液相色谱是色谱法的一个重要分支, 以液体为流动相, 采用高压输液系统, 将具有不同极性的单一溶剂或不同比例的混合溶剂等流动相泵入装有固定相的色谱柱, 在柱内各成分被分离后, 进入检测器(如紫外检测器、荧光检测器、蒸发光检测器)进行检测, 从而实现对试

样的分析<sup>[12,13]</sup>。该方法已成为化学、医药、工农业、质检等领域中重要的分析技术。我国推荐的分析方法(NY-T 1602-2008 植物油中 BHA、BHT 和 TBHQ 的测定 高效液相色谱法)采用高效液相色谱法检测抗氧化剂<sup>[20]</sup>。该方法采用甲醇或乙腈溶剂通过液-液萃取将抗氧化剂(如 TBHQ)从油脂样品中萃取出来, 然后进行 HPLC 法分析。与其他检测方法(如气相色谱法)相比, 此方法在对油脂中的各种合成抗氧化剂具有更高的灵敏度高等优点<sup>[21]</sup>。

基于高效液相色谱法的优点, 国内外的研究多集中在对样品前处理方法(如固相萃取、液相萃取)的改进<sup>[22,23]</sup>。金瑚等<sup>[24]</sup>采用硅胶固相萃取样品, 并采用高效液相色谱法测定了植物油中 TBHQ 的含量。萃取条件为: 硅胶用量 15 g、油样用量 0.1 g、洗脱剂: 正己烷:二氯甲烷= 1:1(V/V)、流速 1 滴/s; 优化后的试验回收率为 95.6%~103.7%, 相对标准偏差(*relative standard deviation*, RSD)在 3.5%~5.1%。同一样品用该方法测定的 TBHQ 含量结果与标准方法(NY-T 1602-2008 植物油中 BHA、BHT 和 TBHQ 的测定 高效液相色谱法)测定的结果基本一致。

Li 等<sup>[25]</sup>研究了正相-高效液相色谱法测定了植物油中 TBHQ 的含量。该方法使用甲醇通过液-液萃取将抗氧化剂 TBHQ 从油脂样品中萃取出来, 然后进行 HPLC 法分析。与国标推荐的高效液相色谱分析方法(反相-高效液相色谱法)相比, 其可以实现同时检测 TBHQ 及其氧化产物 TQ, 并且准确度高于国标推荐方法。此方法适用于常温储存食用油脂中的 TBHQ 的准确测定。之后该团队又研究了正相-高效液相色谱法同时测定植物油中的合成抗氧化剂(TBHQ、BHA、BHT)与天然抗氧化剂(生育酚)的含量, 使用甲醇萃取将抗氧化剂从油脂样品中萃取出来, 然后进行 HPLC 法分析。试验得出方法最低检出限为 0.4~1.21 mg/kg, 抗氧化剂加标回收率为 81.38%~102.34%。该方法在同时分析检测油脂中多种抗氧化剂时具有快速、稳定、可靠的优点<sup>[26]</sup>。

近年来, 基于一些新型绿色溶剂(如离子液体、低共熔溶剂)的液-液萃取样品前处理技术应用于食用油脂分析中<sup>[27]</sup>。张康迪等<sup>[28]</sup>建立了一种基于低共熔溶剂(*deep eutectic solvent*, DES)的液相微萃取与高效液相色谱联用技术, 用于大豆油中的合成抗氧化剂 TBHQ 的测定。结果表明低共熔溶剂(氯化胆碱-乙二醇)对大豆油中的 TBHQ 具有较高的萃取率。最佳萃取条件为低共熔溶剂用量 400  $\mu$ L, 油样量 0.15 g, 萃取温度 50  $^{\circ}$ C, 萃取时间 30 min。检测限为 0.02  $\mu$ g/mL, 回收率在 98.5%~112%范围内, 日内和日间精密密度均小于 2%。该方法成功应用于市售大豆油样品中 TBHQ 的测定, 且测定结果接近于使用国标方法的测定结果。Liu 等<sup>[29,30]</sup>建立了基于天然低共熔溶剂(*natural deep eutectic solvent*, NADES)的液相微萃取与高效液相色谱联用技术, 用于食用油中的 TBHQ 的测定。结果表明在超声条件下低共熔溶剂(氯化胆碱-芝麻酚)对油脂样品中的

TBHQ 具有优良的萃取效果。最佳萃取条件为低共熔溶剂用量 400  $\mu\text{L}$ , 油样量 0.2 g, 萃取温度 70  $^{\circ}\text{C}$ , 萃取时间 30 min。检测限为 0.02  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 回收率在 93.4%~108.8% 范围内, 日内和日间精密度均小于 2.2%。在实际样品检测中, 该方法对样品中 TBHQ 的测定结果与国标方法的测定结果基本一致。

## 2.2 气相色谱法

气相色谱法是有物质分离检测常用的一种仪器分析方法<sup>[31]</sup>。气相色谱法是利用气体作流动相的色层分离分析方法。汽化的试样被载气(如氮气)带入色谱柱中, 柱中的固定相与试样中各组份分子作用力不同, 各组份从色谱柱中流出时间不同, 组份彼此分离。具有效能高、灵敏度高、选择性强、分析速度快、应用广泛、操作简便等特点<sup>[14,15]</sup>。适用于易挥发有机化合物的定性、定量分析。

张凤梅等<sup>[32]</sup>用气相色谱法同时测定食用油中的 3 种合成抗氧化剂 TBHQ、BHT 和 BHA。实验结果表明 TBHQ、BHT 和 BHA 加标回收率在 86.9%~104.8% 范围内; BHA 和 BHT 的最低检测限均为 2 mg/kg, TBHQ 的最低检测限为 5 mg/kg; 精密度的 RSD 为 2.5%~3.2%; 抗氧化剂在 1~200 mg/kg 范围内线性良好( $r^2>0.999$ )。该方法样品前处理步骤简单, 准确度高, 适用于快速检测食用油中 TBHQ、BHT 和 BHA 的含量。刘旭等<sup>[33]</sup>采用无水乙醇提取食用油中的 3 种抗氧化剂 BHA、BHT、TBHQ, 提取液经冷冻过滤后用气相色谱法测定其中的 BHA、BHT、TBHQ 的含量。试验得出方法最低检出限为 BHA、BHT 1.0 mg/kg, TBHQ 2.0 mg/kg, 相对标准偏差为 1.13%~3.74%, 3 种抗氧化剂加标回收率为 93.98%~102.22%。该方法具有简便、快速、稳定、可靠的优点。

此外, 对于其他含油食品(如饼干、火腿)中的抗氧化剂的检测也可采用气相色谱法。赵露等<sup>[34]</sup>建立了一种气相色谱法同时测定饼干中的 3 种抗氧化剂丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)和特丁基对苯二酚(TBHQ)含量的方法。样品采用无水乙醇提取, 经净化、离心后直接进样测定。试验得出方法最低检出限 BHA 和 BHT 为 1.0 mg/kg, TBHQ 为 2.0 mg/kg, 3 种抗氧化剂加标回收率在 86.70%~103.02% 之间, 相对偏差均小于 3%, 线性范围在 2~200  $\mu\text{g}/\text{mL}$  之间。该方法简便、快速、稳定、可靠, 适用于饼干类含油食品中 BHA、BHT 和 TBHQ 含量的同时快速检测。

## 2.3 高效液相色谱-串联质谱法

高效液相色谱-串联质谱法<sup>[35]</sup>结合了高效液相色谱仪的分离功能和质谱仪的检测功能, 能显著提高检测灵敏度和定量分析的准确性。高效液相色谱-串联质谱法对高沸点、不挥发和热不稳定化合物的分离和鉴定具有独特优势, 故该方法在近些年得到了各方面的关注。

朱臻怡等<sup>[36]</sup>利用高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)同时测定食用油中 16 种抗氧化剂。食用油中的抗氧化剂经正己烷溶解、含 *L*-抗坏血酸棕榈酸盐的乙腈萃取后, 经  $\text{C}_{18}$  柱分离, 乙腈-0.1%甲酸溶液体系为流动相进行梯度洗脱, 多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM)检测, 外标法定量。16 种抗氧化剂均呈良好线性关系( $r^2=0.9912\sim0.9988$ ), 方法的最低检测限为 0.1~0.5 mg/kg, 平均回收率为 78.6%~101.2%, 相对标准偏差为 3.50%~13.19%( $n=10$ )。该方法准确、灵敏、重现性好, 可用于食用油中多种抗氧化剂的检测。

近年来, 超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)也得到了食品检测行业的关注。与传统的高效液相色谱-串联质谱法相比, 超高效液相色谱-串联质谱法的液相色谱分离速度更快, 甚至能够在几分钟之内完成样品的分析。谢强胜等<sup>[37]</sup>利用超高效液相色谱-串联质谱法检测鱼油软胶囊中的 TBHQ、BHA、BHT 和 PG。采用乙腈为萃取剂, 涡旋振荡提取了 152 批鱼油软胶囊中的 TBHQ、BHA、BHT 和 PG, 方法在 0.50~20 mg/kg 的浓度范围内, 线性关系良好, 回收率在 88.8%~94.2% 之间; 方法稳定性较好, RSD 为 1.6%~4.2%( $n=6$ ), 检出限为 0.2 ng/kg。

张朋杰等<sup>[38]</sup>建立一套稳定可靠的使用超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)测定食用油中的抗氧化剂叔丁基对苯二酚(TBHQ)的方法。该方法采用乙腈振荡萃取样品中的 TBHQ, 以乙腈-水为流动相洗脱, 以反相  $\text{C}_{18}$  柱作为分离柱, 以电喷雾离子源为接口, 负离子模式扫描, 选择监测模式检测, 外标法定量。该方法的检出限为 0.10 mg/kg, 在 0.05~2.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内线性关系良好( $r^2>0.999$ ), 回收率 83%~115%。该方法具有灵敏度高、检出限低、分析时间短等优点, 能够准确测定食用油中的抗氧化剂 TBHQ 的含量。

## 2.4 气相色谱-串联质谱法

气相色谱-串联质谱法(GC-MS)利用了气相色谱仪的分离系统与质谱仪的检测系统对有机物质进行检测分析, 此方法检测灵敏度较高, 可广泛应用于复杂物质的分离检测。GC-MS 法对于低分子量、热稳定性良好的有机化合物的定量分析和结构鉴别是目前最主要的仪器分析方法之一, 在科研、质量技术监督等领域都有广泛应用。

杨卫花等<sup>[39]</sup>利用气相色谱-三重串联四级杆质谱检测植物油中的 TBHQ、BHA 和 BHT。分析结果表明, TBHQ、BHA 和 BHT 在 0.5~50 mg/kg( $r^2>0.999$ )浓度范围内线性关系良好, 检出限分别为 0.2、0.1 和 0.04 mg/kg, 回收率均在 85.0%~110.0% 之间, RSD 在 2.53%~8.37% 之间。该方法简便、快速、准确的检测植物油中 TBHQ、BHA 和 BHT 3 种合成抗氧化剂。

邢寒竹等<sup>[40]</sup>基于分散液-液微萃取技术和气相色谱-

串联质谱法,建立了一种快速分析食用油中酚类抗氧化剂的新方法。萃取优化条件为:500  $\mu\text{L}$  甲醇-乙腈(1:1, V:V)快速注射进 3.0 mL 正己烷与 1.0 g 食用油的混合物中,并振荡萃取 10 s。在优化条件下,方法的线性范围为 10~2000 ng/g,检出限为 1.5~2.4 ng/g,相对标准偏差为 4.0%~8.3%。将本方法应用于不同食用油样品的分析,其中 3 种有酚类抗氧化剂检出,样品加标回收率为 81.9%~118%。

此外,曹淑瑞等<sup>[41]</sup>建立凝胶渗透色谱结合气相色谱-串联质谱法(GC-MS)同时测定食品中 3 种抗氧化剂的分析方法。样品经正己烷饱和的乙腈提取,凝胶渗透色谱仪净化后,通过 GC-MS/MS 以多反应离子监测方式检测目标化合物。结果表明该方法在 0.05~10 mg/L 范围内线性关系良好范围内线性良好( $r^2>0.99$ )。添加质量浓度为 0.5~2.0 mg/L 时,抗氧化剂的回收率为 77.6%~95.4%,相对标准偏差为 2.7%~8.5%。方法的检出限为 0.03~0.10 mg/kg。本方法具有提取效率高、净化效果好、准确灵敏等优点,适用于食品中多种抗氧化剂的检测。

## 2.5 电化学方法

电化学法测定食用油脂中抗氧化剂是首先将油脂样品溶在一种合适的电解质中,与电极组成电解池。然后施加电场,抗氧化剂自身发生氧化还原反应产生的电信号,通过传感器在电化学分析仪上记录下来<sup>[42,43]</sup>。不同浓度和物质所产生的电化学信号不同,表现为峰电流、峰电位的不同。因此采用电化学法可以快速测定油脂中所含的物质,可以进行定性定量分析抗氧化剂。

卫敏等<sup>[44]</sup>开发了基于炭气凝胶修饰硼掺杂金刚石电极,对 TBHQ 进行测定。该修饰电极制备方法:将 10 mg 炭气凝胶于纯水中,经磁力搅拌器搅拌均匀,用移液枪把不同体积的 CAs 滴落在处理过的硼掺杂金刚石电极上,经室温干燥制得修饰电极。由差分脉冲法伏安法分析的结果可知, TBHQ 的氧化峰电流与其浓度在 5~150  $\mu\text{mol/L}$  范围内呈良好线性关系,检出限为 0.15  $\mu\text{mol/L}$ 。在实际测定油样过程中,市购植物油中未检出 TBHQ,研究者采用标准加入法测定油样中的 TBHQ 回收率,结果显示,回收率达到 98.05%~109.48%,说明该方法用于检测实际植物油产品中 TBHQ 是可行的。

Wang 等<sup>[45]</sup>开发了基于胆碱官能化薄膜与石墨烯复合的电化学传感器,用于检测油脂中的 TBHQ,胆碱的-OH 基团可通过亲核反应使其很好的共价固定在碳基电极上;而胆碱自身的季铵基团,能够增强电极上的活跃位点密度而加快了表面电子的转移速度。TBHQ 的氧化峰电流与其浓度在 0.40~120  $\mu\text{mol/L}$  范围内呈良好线性关系,检出限为 0.14  $\mu\text{mol/L}$ 。这也说明石墨烯/胆碱/玻碳电极测定抗氧化剂 TBHQ 的优良性能。应用该电极测定食用油样品中的 TBHQ,回收率达到 95.9%~102.4%,表明该电极的准确性良好。

郭敬轩等<sup>[46]</sup>采用多孔碳修饰玻碳电极对油脂中的抗氧化剂 BHA 进行了测定,通过对玻碳电极做抛光、超声处理后,在铁氰化钾溶液中进行循环伏安扫描,完毕后用蒸馏水清洗、干燥备用。取一定量多孔碳置于纯水中,在磁力搅拌使其混合均匀,用移液枪取一定体积的多孔碳溶液滴加到处理过的玻碳电极表面,室温下干燥,即制得多孔碳修饰玻碳电极<sup>[47]</sup>。由时间-电流标准曲线图可知, BHA 的氧化峰电流与其浓度在 0.80~150.00  $\mu\text{g/mL}$  范围内呈良好线性关系(相关系数为 0.9976),检出限为 0.17  $\mu\text{g/mL}$ 。由上述实验数据可证明该修饰电极在检测 BHA 上有良好表现。

Rasheed 等<sup>[48]</sup>采用多壁碳纳米管修饰铂传感器测定 BHA,测定方法选用差分脉冲伏安法。研究者首先取一定量酸处理的多壁碳纳米管溶于的全氟磺酸-水溶液中(13%),随后进行超声处理形成黑色悬浮液,取 3  $\mu\text{L}$  该黑色悬浮液滴在预处理过的 Pt 电极表面,并在室温条件下自然干燥,该修饰电极作为工作电极(Ag/AgCl 电极和铂丝电极分别作为参比电极和辅助电极),电化学测在抗干扰试验中,结果显示 5 倍 BHT 或 TBHQ 溶液都没有对 BHA 测定产生影响,有很强的选择性,检测 BHA 的线性范围 0.10~1.00  $\mu\text{g/mL}$ ,检出限为 0.095  $\mu\text{g/mL}$ 。

## 3 小 结

在食用油脂以及含油食品中添加合成抗氧化剂是保证其品质安全的最有效方法。同时考虑到合成抗氧化剂过量使用可能导致的副作用,各个国家或地区对合成抗氧化剂的添加量都有严格的限量标准。为了保证食品的质量安全,研究与开发准确、快速和高效的合成抗氧化剂分析检测方法十分重要。目前国内外在液相色谱法、气相色谱法、液相色谱-质谱联用法、气相色谱法-质谱联用法以及电化学方法测定油脂中合成抗氧化剂(如 TBHQ)<sup>[49,50]</sup>方面开展了大量的研究工作。液相色谱法与气相色谱法方法稳定,且仪器维护保养容易。而液相色谱-质谱联用法与气相色谱法-质谱联用法检测灵敏度更高,但是仪器购置价格是相应液相色谱与气相色谱的 2~4 倍,且仪器维护成本较高。尽管电化学方法仪器价格低,但是方法易受实际样品干扰,且试验关键部件电极的稳定性远不如传统的色谱方法。因此,液相色谱法与气相色谱法在今后一段时间内还是合成抗氧化剂分析检测的主要技术手段;通过发展新的样品前处理方法,该领域的研究仍有很大的发展潜力。

## 参考文献

- [1] 张根旺. 油脂的营养与健康[J]. 中国油脂, 2008, 33(5): 4-7.  
Zhang GW. Nutrition and health of oils and fats [J]. China Oils Fats, 2008, 35(5): 4-7.
- [2] 毕艳兰. 油脂化学[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 2005.  
Bi YL. Oil chemistry [M]. Beijing: Beijing Chemical Industry Press, 2005.

- [3] 盛玲. 突破大宗油料加工掣肘为产业健康“加油”[J]. 中国农村科技, 2018, (9): 38–43.  
Sheng L. Breaking through the restriction of mass oil processing and “refueling” for industry health [J]. China Rural Sci Technol, 2018, (9): 38–43.
- [4] 丁新杰. 精炼对大豆油和菜籽油中有益微量组分的影响[D]. 郑州: 河南工业大学, 2015.  
Ding XJ. Influence of refining on beneficial trace elements in soybean oil and rapeseed oil [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2015.
- [5] 左玉. 食品抗氧化剂的研究进展[J]. 粮食与油脂, 2018, 31(5): 1–3.  
Zhuo Y. Research progress of food antioxidants [J]. Cere Oils, 2018, 31(5): 1–3.
- [6] 吴丹蕾, 李琳琳, 李文青, 等. TBHQ 对菜籽油热加工过程中的品质影响研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(3): 94–98.  
Wu DL, Li LL, Li WQ, *et al.* Effect of TBHQ on quality of rapeseed oil during heating process [J]. China Oils Fats, 2019, 44(3): 94–98.
- [7] Zhao P, Hao J. Tert-butylhydroquinone recognition of molecular imprinting electrochemical sensor based on core-shell nanoparticles [J]. Food Chem, 2013, (139): 1001–1007.
- [8] Macari ER, Schaeffer EK, West RJ. Simvastatin and t-butylhydroquinone suppress KLF1 and BCL11A gene expression and additively increase fetal hemoglobin in primary human erythroid cells [J]. Blood, 2013, (121): 830–839.
- [9] Eskandani M, Hamishehkar H, Jafar END. Cytotoxicity and DNA damage properties of tert-butylhydroquinone (TBHQ) food additive [J]. Food Chem, 2014, (153): 315–320.
- [10] GB 2760-2011 食品安全国家标准 食品添加剂使用卫生标准[S].  
GB 2760-2011 National food safety standards-Hygienic standards for food additives [S].
- [11] Andrea C, Castanheira I, Cruz JM. Analytical strategies to evaluate antioxidants in food [J]. Trends Food Sci Technol, 2010, (21): 229–246.
- [12] 郝媛媛, 丁轶聪, 张岩岩. HPLC-UV 法测定食品中抗氧化剂特丁基对苯二酚(TBHQ)[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(4): 748–749.  
He YY, Ding YC, Zhang YY. Determination of TBHQ in food with HPLC-UV [J]. Chin J Health Lab Technol, 2010, 20(4): 748–749.
- [13] AOAC official method 983. 15. Phenolic antioxidants in oils, fats and butter oil liquid chromatographic method [S].
- [14] Icenhour TP, Dolah FMV. A rapid method for analysis of tert-butyl hydroquinone (TBHQ) in ethyl esters of fish oil. Simultaneous analysis of BHA [J]. J Am Oil Chem Soc, 1991, 68(9): 659–661
- [15] Cacho JI, Campillo N, Vinas P, *et al.* Determination of synthetic phenolic antioxidants in edible oils using microvial insert large volume injection gas-chromatography [J]. Food Chem, 2016, 200(10): 249–254.
- [16] Wang X, Peng DP, Zhu YF, *et al.* Establishment of pressurized liquid extraction followed by HPLC-MS/MS method for the screening of adrenergic drugs, steroids, sedatives, colorants and antioxidants in swine feed [J]. J Sep Sci, 2019, 42(10): 1915–1929.
- [17] 郑天, 屠春燕. 高效液相色谱法和液相色谱-质谱联用技术在食品工业上的应用[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2004, 26(2): 99–105.  
Zheng T, Tu CY. Applications of high-performance liquid chromatography and liquid chromatography-mass spectrometry in food analysis [J]. J Nanjing Univ Technol (Nat Sci Ed), 2004, 26(2): 99–105.
- [18] Ohta M, Narita M, Miyoshi T, *et al.* Analysis of BHA, BHT and TBHQ in chewing gum by GC and GC/MS [J]. J Food Hyg Soc Jpn, 1997, 38(2): 78–84.
- [19] Guo L, Xie MY, Yan AP, *et al.* Simultaneous determination of five synthetic antioxidants in edible vegetable oil by GC-MS [J]. Anal Bioanal Chem, 2006, 386(6): 1881–1887.
- [20] NY/T 1602-2008 中华人民共和国农业行业标准. 植物油中叔丁基羟基茴香醚(BHA)、2, 6-二叔丁基对甲酚(BHT)和特丁基对苯二酚(TBHQ)的测定高效液相色谱法[S].  
NY/T 1602-2008 Agricultural Industry Standards of the People's Republic of China. Determination of butylated hydroxyanisole, butylated hydroxytoluene and tertiary butylhydroquinone content in vegetable oil High performance liquid chromatography [S].
- [21] 于世林. 高效液相色谱方法及应用[J]. 核化学与放射化学, 2009, (3): 163.  
Yu SL. High performance liquid chromatography: method and application [J]. J Nuclear Radiochem, 2009, (3): 163.
- [22] Yu X, Ang HC, Yang H. Low temperature cleanup combined with magnetic nanoparticle extraction to determine pyrethroids residue in vegetables oils [J]. Food Control, 2017, (74): 112–120.
- [23] Yu X, Yang H. Pyrethroid residue determination in organic and conventional vegetables using liquid-solid extraction coupled with magnetic solid phase extraction based on polystyrene-coated magnetic nanoparticles [J]. Food Chem, 2017, (217): 303–310.
- [24] 金瑚, 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.  
Jin H, Xiong WL, Bao LL, *et al.* Determination of tert-butylhydroquinone content in vegetable oil by silica gel solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. Food Ferment Ind, 2018, 44(1): 258–261.
- [25] 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.
- [26] 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, alpha-tocopherol, gamma-tocopherol, and delta-tocopherol in edible oils by normal-phase high performance liquid chromatography [J]. Food Chem, 2017, (234): 205–211.
- [27] Tang B, Zhang H, Row KH. Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples [J]. J Sep Sci, 2015, 38(6): 1053–1064.
- [28] 张康迪, 刘伟. 基于低共熔溶剂的液相微萃取-高效液相色谱法测定大豆油中的 TBHQ[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2017, 38(5): 36–40.  
Zhang KD, Liu W. Deep eutectic solvent microextraction-HPLC method for determination of TBHQ in soybean oil [J]. J Henan Univ Technol (Nat Sci Ed), 2017, 38(5): 36–40.
- [29] Liu W, Zong B, Yu J, *et al.* Ultrasonic-assisted liquid-liquid microextraction based on natural deep eutectic solvent for the HPLC-UV determination of tert-butylhydroquinone from soybean oils [J]. Food Anal

- Method, 2018, 11(6): 1797–1803.
- [30] Liu W, Zhang K. A green ultrasonic-assisted liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for the HPLC-UV determination of TBHQ in edible oils [J]. *Food Anal Method*, 2017, 10(9): 3209–3215.
- [31] 许国旺. 现代实用气相色谱法[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 2004. Xu GW. *Modern gas chromatography* [M]. Beijing: Beijing Chemical Industry Press, 2004.
- [32] 张凤妹, 朱炳祺, 金绍强, 等. 气相色谱法同时测定油脂食品中抗氧化剂 BHA、BHT、TBHQ 的含量[J]. *湖北农业科学*, 2017, 56(8): 1545–1546. Zhang FS, Zhu BQ, Jin SQ, *et al.* Simultaneous determination of BHA, BHT and TBHQ in oil foods by gas chromatography [J]. *Hubei Agric Sci*, 2017, 56(8): 1545–1546.
- [33] 刘旭, 任正东, 潘静, 等. 气相色谱法快速测定食用油中 3 种抗氧化剂 [J]. *中国油脂*, 2011, 36(9): 85–87. Liu X, Ren ZD, Pan J, *et al.* Rapid determination of BHA, BHT, TBHQ in edible oils by gas chromatography [J]. *China Oils Fats*, 2011, 36(9): 85–87.
- [34] 赵露, 夏雪萍, 孙颖. 气相色谱法测定饼干中的抗氧化剂 BHA、BHT 与 TBHQ[J]. *食品工程*, 2013, (4): 53–56. Zhao L, Xia XP, Sun Y. Determination of BHA, BHT, and TBHQ in biscuit by gas chromatography [J]. *Food Eng*, 2013, (4): 53–56.
- [35] 李秀勇, 牟峻, 刘惠涛, 等. 超高效液相色谱-质谱法测定油脂中的 10 种抗氧化剂[J]. *分析化学*, 2008, 36(3): 369–372. Li XY, Mou J, Liu HT, *et al.* Simultaneous determination of 10 antioxidants in oils and fats by ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2008, 36(3): 369–372.
- [36] 朱臻怡, 魏云, 计冯民, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定食用油中的 16 种抗氧化剂[J]. *化学分析计量*, 2014, (2): 23–26. Zhu ZY, Wei Y, Ji FM, *et al.* Simultaneous determination of 16 antioxidants in edible oil using high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Chem Anal Meter*, 2014, (2): 23–26.
- [37] 谢强胜, 张媛媛, 李启艳, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定鱼油软胶囊中的合成抗氧化剂[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(7): 2846–2851. Xie QS, Zhang YY, Li QY, *et al.* Determination of synthetic antioxidants in fish oil soft capsules by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(7): 2846–2851.
- [38] 张朋杰, 张宪臣, 张静, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定食用油中的叔丁基对苯二酚[J]. *食品科学*, 2009, (6): 143–145. Zhang PJ, Zhang XC, Zhang J, *et al.* Determination of tertiary butylhydroquinone in edible oils by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2009, (6): 143–145.
- [39] 杨卫花, 徐幸, 赵浩军, 等. 气相色谱/三重串联四级杆质谱分析食用油中抗氧化剂 BHA、BHT 和 TBHQ[J]. *粮食储藏*, 2013, 42(1): 41–44. Yang WH, Xu X, Zhao HJ, *et al.* Determination of BHA, BHT and TBHQ in edible vegetation oil by Gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Grain Stor*, 2013, 42(1): 41–44.
- [40] 邢寒竹, 王霞, 陈相峰, 等. 分散液液微萃取-气相色谱-串联质谱快速分析食用油中的酚类抗氧化剂[J]. *分析化学*, 2015, (3): 409–413. Xing HZ, Wang X, Cheng XF, *et al.* Rapid and highly sensitive analysis of antioxidants in edible oils with dispersive liquid-liquid microextraction prior to gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2015, (3): 409–413.
- [41] 曹淑瑞, 徐芬, 张雷, 等. 凝胶渗透色谱-气相色谱-串联质谱法同时测定食品中 3 种抗氧化剂[J]. *食品科学*, 2013, (12): 160–164. Cao SF, Xu F, Zhang L, *et al.* Simultaneous determination of 3 antioxidants in foods by gas chromatography-tandem mass spectrometry coupled with gel permeation chromatography [J]. *Food Sci*, 2013, (12): 160–164.
- [42] 李书国, 薛文通, 陈辉, 等. 电分析法测定植物油中抗氧化剂研究[J]. *粮食与油脂*, 2009, (6): 39–43. Li SG, Xue WT, Chen H, *et al.* Electrochemical determination of antioxidants: TBHQ, BHA and BHT in vegetable oils [J]. *Cere Oils*, 2009, (6): 39–43.
- [43] 丁阳月, 张林, 崔月婷, 等. 电化学传感器在植物油合成抗氧化剂检测方面的应用[J]. *中国食品学报*, 2018, 18(10): 302–307. Ding YY, Zhang L, Cui YT, *et al.* Application of electrochemical sensor in the detection of antioxidant in vegetable oil [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2018, 18(10): 302–307.
- [44] 卫敏, 曾高英, 郭帅超, 等. 基于炭气凝胶修饰 BDD 电极的叔丁基对苯二酚的检测[J]. *中国食品添加剂*, 2013, (1): 214–218. Wei M, Zeng GY, Guo SC, *et al.* Determination of TBHQ based on carbon aerogel modified BDD electrode [J]. *China Food Addit*, 2013, (1): 214–218.
- [45] Wang P, Han C, Zhou F, *et al.* Electrochemical determination of tert-butylhydroquinone and butylated hydroxyanisole at choline functionalized film supported graphene interface [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2016, (224): 885–891.
- [46] 郭敬轩, 赵凤娟, 卫敏. 油脂中抗氧化剂 BHA 的电化学检测方法研究[J]. *食品科技*, 2015, (8): 318–321. Guo JX, Zhao FJ, Wei M. Determination of BHA in the oil with electrochemical method [J]. *Food Sci Technol*, 2015, (8): 318–321.
- [47] 王静静, 卫敏, 崔小利. 油炸类食品中抗氧化剂叔丁基对苯二酚 (TBHQ) 的检测方法研究[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2014, 35(5): 62–66. Wang JJ, Wei M, Cui XL. Detection method of antioxidant tertiary butyl hydroquinone in fried food [J]. *J Henan Univ Technol (Nat Sci Ed)*, 2014, 35(5): 62–66.
- [48] Rasheed Z, Vikraman AE, Thomas D, *et al.* Carbon-nanotube-based sensor for the determination of butylated hydroxyanisole in food samples [J]. *Food Anal Method*, 2014, 8(1): 213–221.
- [49] 李登红, 栗晖, 姚志湘, 等. 植物油中 3 种抗氧化剂的同时快速分析[J]. *分析实验室*, 2016, 35(1): 61–65. Li DH, Su H, Yao ZX, *et al.* Simultaneous rapid analysis of three antioxidants in vegetable oils [J]. *Chin J Anal Lab*, 2016, 35(1): 61–65.
- [50] 李登红, 栗晖, 刘柳, 等. 紫外分光光度法结合向量-子空间夹角判据

分析猪油中 3 种抗氧化剂的含量[J]. 食品科技, 2016, 41(5): 126-130.  
Li DH, Su H, Liu L, *et al.* Analysis of three antioxidants in lard by  
ultraviolet spectrophotometry and vector subspace anglecriterion [J]. Food  
Sci Technol, 2016, 41(5): 126-130.

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



姚 强, 工程师, 主要研究方向质量  
检测。

E-mail: 875043711@qq.com