

鼠尾草酸中多环芳烃去除工艺及抗氧化特性

赵益菲 袁 瑞 尚红岩 贾新超 李永阳

(晨光生物科技集团股份有限公司, 河北 邯郸 057250)

摘要: [目的] 提高鼠尾草酸生产过程中 4 种典型多环芳烃的管控效率。[方法] 以鼠尾草酸收率 and 多环芳烃残留量为评价指标, 考察活性炭添加量、萃取温度、活性炭在系统中运行时间对多环芳烃残留量和鼠尾草酸收率的影响。向油脂中添加抗氧化剂并进行高温加速氧化试验, 测定过氧化值指标评价抗氧化特性。[结果] 使用活性炭脱除鼠尾草酸中多环芳烃的最佳工艺为活性炭添加量 0.3%, 萃取温度 50 °C, 运行时间 10 min, 此条件下鼠尾草酸收率为 94.85%, 多环芳烃残留量为 43.12 µg/kg。贮藏 30 d 内, 同一质量浓度下, 4 种抗氧化剂的抗氧化效果为叔丁基对苯二酚(TBHQ) > 鼠尾草酸 > 丁基羟基茴香醚(BHA) > V_E。[结论] 使用活性炭对鼠尾草酸进行多环芳烃去除工艺可行, 在确定的条件下可以获得较高的鼠尾草酸收率。从长远来看, 0.02% 鼠尾草酸的抗氧化效果与 0.02% TBHQ 的相当。

关键词: 鼠尾草酸; 多环芳烃; 活性炭; 液相检测; 抗氧化性

Process for removing polycyclic aromatic hydrocarbons from carnosic acid and its antioxidant

ZHAO Yifei YUAN Rui SHANG Hongyan JIA Xinchao LI Yongyang

(Chenguang Biotech Group Co., Ltd., Handan, Hebei 057250, China)

Abstract: [Objective] To investigate the optimal technical conditions for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in carnosic acid production. [Methods] With carnosic acid yield and PAHs residue as evaluation indexes, single factor test and orthogonal test were used to study the effects of activated carbon addition, extraction temperature and activated carbon operation time in the system on PAHs residue and carnosic acid yield. Antioxidants were added to oil and high temperature accelerated oxidation test was carried out, then the peroxide value index was measured to evaluate the anti-oxidation properties. [Results] The optimal process for removing PAHs from carnosic acid with activated carbon was found that its addition ratio was 0.3%, extraction temperature was at 50 °C and operation time was 10 minutes. Under these conditions, a carnosic acid yield of 94.85% was achieved with residual PAHs at 43.12 µg/kg extraction storage period and at the same concentration, the anti-oxidation effects of the four antioxidants were TBHQ > carnosic acid > BHA > V_E. [Conclusion] It is feasible to remove PAHs from carnosic acid with using activated carbon while achieving a high yield of carnosic acid (CA) under specific conditions. In the long term, the anti-oxidation effect of 0.02% carnosic acid is equivalent to that of 0.02% TBHQ and the use of natural antioxidants is beneficial to human health.

Keywords: carnosic acid; polycyclic aromatic hydrocarbons; activated carbon; liquid phase detection; oxidation resistance

鼠尾草酸(CA)是一种主要从植物迷迭香和鼠尾草中获得的纯天然二萜类化合物,具有抗氧化、抗炎和抗细胞凋亡等作用^[1-2],被广泛应用于食品加工、医药保健以及护肤品等领域。随着现代工业的发展,原料迷迭香叶和鼠尾草的种植地区环境发生了变化,再加上晾晒方法的选择,导致鼠尾草酸中多环芳烃污染物超标,不仅严重降

低了鼠尾草酸产品品质,也严重影响了鼠尾草酸的进出口价值。

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)及其取代基存在于所有水源、土壤、灰尘中^[3]。许多 PAHs 及其环氧化物对微生物以及包括人类在内的高级生命形式具有剧毒、诱变或致癌作用^[4-5]。PAHs 可在植物栽培过

基金项目:河北省省级科技计划资助(编号:22567690H)

通信作者:袁瑞(1987—),女,晨光生物科技集团股份有限公司工程师。E-mail: yuanrui890219@163.com

收稿日期:2024-04-02 改回日期:2024-11-06

程中从空气和土壤中转移到植株^[6],迷迭香叶和鼠尾草在种植、采收、运输、加工等过程中易受到 PAHs 的污染进而在迷迭香脂溶性提取物产品鼠尾草酸中被检出。由于多环芳烃存在多种形式^[7],欧盟委员会(EC)制定了苯并[α]芘(BaP)、苯并[b]荧蒽(B[b]F)、苯并[a]蒽(BaA)、蒎(CHR)作为 4 种关键的多环芳烃标记物(PAH_s),其中植物制剂类产品中 BaP 的安全水平要求 <10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,4 种多环芳烃总量要求 <50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

目前,多环芳烃的脱除方法主要有化学法(化学氧化法、光氧化法、表面活性剂等)^[8]、物理法(柱层析分离法、超临界萃取法、人造纤维分离富集法、溶剂萃取法和吸附法等)^[9]和生物—化学降解法^[10]。因鼠尾草酸本身为抗氧化剂,在工业生产过程中需要考虑工艺可行性以及收率问题,上述方法中化学法和生物降解法都不适用于鼠尾草酸生产工艺中多环芳烃的去除。而物理方法中的活性炭吸附法因其价格低廉、操作方便、绿色环保以及可再生能力,成为各大生产商去除多环芳烃的首选材料。纪俊敏等^[11]针对油脂的多环芳烃问题进行了探讨,阐述了活性炭去除多环芳烃的机理。徐化^[12]对煤炭烟气中的多环芳烃进行了一系列研究,提出了去除多环芳烃的另一种活性炭材料。目前关于 PAH_s 的研究主要集中在菜籽油、橄榄油以及煎炸烧烤等常见油脂和土壤、大气等大自然产物中^[13-19],尚未见鼠尾草酸中 PAH_s 的来源分析以及危害物去除研究。试验拟以鼠尾草酸为研究对象,优化企业生产过程中去除鼠尾草酸中多环芳烃的工艺,以期作为鼠尾草酸生产过程中 4 种典型多环芳烃的管控措施提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

16 种多环芳烃混标标准品:200 $\mu\text{g}/\text{mL}$,北京坛墨质检科技有限公司;

鼠尾草酸标准品:乐美天医药有限公司;

环己烷、甲醇、丙酮、乙醇、乙酸乙酯:分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;

磷酸:优级纯,天津市永大化学试剂有限公司;

乙腈、甲醇、正己烷:色谱纯,美国 SR 公司;

水:娃哈哈集团有限公司。

1.2 仪器与设备

高效液相色谱仪:WaterS E2695 型,配备 2475 荧光检测器,美国 Waters 公司;

高效液相色谱仪:WaterS ARC 型,配备 2489 紫外检测器,美国 Waters 公司;

分析天平:AUY220 型,北京莱伯泰科仪器有限公司;

凝胶渗透色谱仪(GPC):800-Vortex 型,北京莱伯泰

科仪器有限公司;

高速冷冻离心机:H-1750R 型,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;

旋转蒸发器:R201L 型,上海申生科技有限公司;

超声波清洗器:TH-600 型,济宁天华超声电子仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 鼠尾草酸多环芳烃的测定 参考吉桂珍等^[20]的方法。色谱柱为 Agilent Eclipse PAH C₁₈(4.6 mm×250 mm, 5 μm),苯并[b]荧蒽、苯并[a]蒽、苯并[a]芘的激发波长为 288 nm,发射波长为 430 nm;蒎的激发波长为 270 nm,发射波长为 385 nm,柱温 40 $^{\circ}\text{C}$,进样量 100 μL ,运行时间 40 min,流速 1.5 mL/min,流动相 A 为水,流动相 B 为乙腈。按式(1)计算鼠尾草酸中多环芳烃残留量。

$$X_i = \frac{(S_i - S_0) \times C_s \times K}{(S_s - S_0) \times M}, \quad (1)$$

式中:

X_i ——样品中各个多环芳烃成分的含量,%;

S_i ——样品液中各个多环芳烃成分的峰面积;

S_0 ——空白试样溶液中各个多环芳烃成分的峰面积;

S_s ——标准工作溶液中各个多环芳烃成分的峰面积;

C_s ——标准工作溶液中各个多环芳烃成分的浓度, $\mu\text{g}/\text{kg}$;

K ——样品的稀释倍数;

M ——样品的称样量,g。

1.3.2 鼠尾草酸收率的测定 采用高效液相色谱法测定^[21]。色谱柱为 SHISEIDO MG II C₁₈ 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);检测波长 280 nm;柱温 30 $^{\circ}\text{C}$;进样量 10 μL ;流速 1.0 mL/min;流动相 A 为 0.1% 磷酸水;流动相 B 为 0.1% 磷酸乙腈。按(2)式计算鼠尾草酸收率。

$$Y_i = \frac{C_1 \times V_1}{C_0 \times V_0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

Y_i ——鼠尾草酸收率,%;

C_0 ——提取液中鼠尾草酸质量浓度,mg/mL;

V_0 ——提取液体积,mL;

C_1 ——脱色液中鼠尾草酸质量浓度,mg/mL;

V_1 ——脱色液体积,mL。

1.3.3 活性炭去除多环芳烃单因素试验 迷迭香干叶粉碎后,用 85% 乙醇于 60 $^{\circ}\text{C}$ 浸提 2 h,过滤。取 100 mL 提取液添加活性炭,搅拌吸附,分别考察活性炭用量(20 $^{\circ}\text{C}$,原料危害物 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$,15 min)、萃取温度(0.3% 活性炭,原料危害物 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$,15 min)、活性炭吸附时间(0.3% 活性炭,20 $^{\circ}\text{C}$,原料危害物 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$)及原料危害物含量(0.3% 活性炭,20 $^{\circ}\text{C}$,15 min)对鼠尾草酸多环芳烃残留量和收率的影响^[22-23]。

1.3.4 综合评分计算 根据鼠尾草酸收率和多环芳烃残留量是否满足EC出口标准评价工艺效果,设各项指标之和为100分,多环芳烃残留量、鼠尾草酸收率指标权重系数各为0.5,若多环芳烃残留量合格(4种PAH_s均<50 μg/kg),则按照满分50分计算,若不合格(>50 μg/kg),则记为0分,并按式(3)计算综合评分^[24]。

$$Z_i = 0.5 \times Y_i + 0.5 \times X_i, \quad (3)$$

式中:

Z_i ——综合评分,%;

X_i ——样品中各个多环芳烃成分的含量,%;

Y_i ——鼠尾草酸收率,%。

1.3.5 抗氧化剂添加以及过氧化值测定 取葵花籽油,每100 g油脂分别加入0.02,0.05,0.15 g抗氧化剂(叔丁基对苯二酚、V_E、鼠尾草酸、丁基羟基茴香醚),超声10 min,充分搅拌10 min,于60℃烘箱中进行加速反应,反应第3,6,9,15,21,30天各搅拌一次(搅拌5 min),取出一部分油脂样品,测定过氧化值指标,同时进行空白对照试验。按GB 5009.227—2016测定油脂中过氧化值。

1.3.6 数据处理 采用SPSS 16.0软件进行正交试验设计,各试验重复3次取平均值。采用Excel、Origin软件作图并进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 鼠尾草酸中多环芳烃目标峰谱图以及标准曲线的制作

图1为4种多环芳烃标准溶液色谱图,表1为标准品成分保留时间及曲线线性范围。

由表1可知,4种典型多环芳烃在0.1~80.0 μg/kg质量浓度范围内线性关系良好,相关系数 R^2 为1.000 0。

2.2 鼠尾草酸的目标峰谱图

鼠尾草酸标准溶液(0.104 6 mg/mL)色谱图如图2所示。

2.3 单因素试验

2.3.1 活性炭添加量 由图3可知,相同萃取时间下,随着活性炭添加量的增加,样品中多环芳烃残留量呈降低趋势。鼠尾草酸收率随着活性炭添加量的增加而降低。活性炭是一种化学性质稳定的非极性多空隙材料,具备良好的吸附性能,能耐受高压和高温,其表面还有含氧官

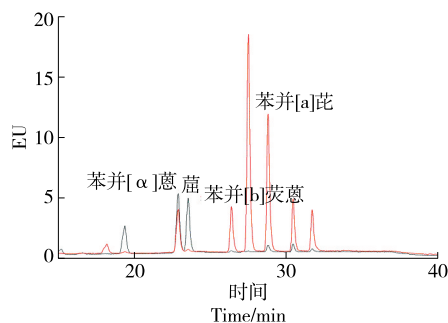


图1 4种多环芳烃标准溶液色谱图

Figure 1 Chromatograms of four polycyclic aromatic hydrocarbon standard solutions

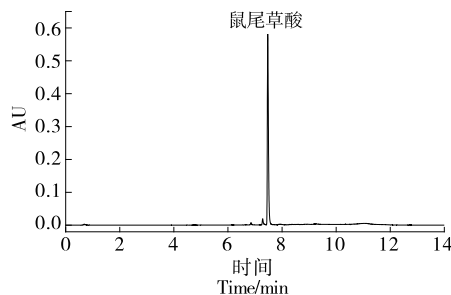


图2 鼠尾草酸样品液相色谱图

Figure 2 Liquid chromatogram of carnosic acid sample

能团覆盖。活性炭吸附过程中既有对多环芳烃的吸附,其表面含氧官能团也会与鼠尾草酸的抗氧化基团发生化学反应,影响鼠尾草酸收率^[9]。活性炭添加量越多,样品中多环芳烃去除效果越好。同时,部分鼠尾草酸也被吸附,添加量越多,鼠尾草酸损失也越大,与周彤等^[25]的研究结果一致。综合考虑,选择活性炭添加量为0.2%~0.4%。

2.3.2 萃取温度 由图4可知,活性炭去除多环芳烃效果与萃取温度的相关性较小。但鼠尾草酸收率随着萃取温度的升高呈先增加后降低趋势,在50℃时收率最高。鼠尾草酸产品的稳定性易受光照、温度、氧气和酸碱等因素的影响,在有氧条件下含有两个相邻酚羟基的鼠尾草酸^[26]会发生系列氧化反应,最终生成稳定的迷迭香酚、表迷迭香酚^[27]。这与杨梦男等^[28]的结论一致。综合考虑,萃取温度应控制在40~60℃。

表1 4种多环芳烃的保留时间、标准曲线和线性范围

Table 1 Standard curves and linear ranges of the 4 PAH_s

化合物	保留时间/min	线性范围/(μg·kg ⁻¹)	标准曲线	相关系数(R^2)
苯并[a]蒽	22.877	0.1~80.0	$y=2\,315\,969x+24\,016$	1.000 0
蒽	23.470	0.1~80.0	$y=2\,841\,238x+11\,384$	1.000 0
苯并[b]荧蒽	26.393	0.1~80.0	$y=1\,844\,151x-11\,616$	1.000 0
苯并[a]芘	28.809	0.1~80.0	$y=3\,106\,109x-15\,312$	1.000 0

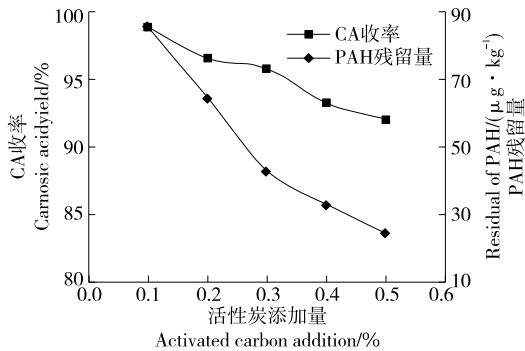


图3 活性炭添加量对鼠尾草酸多环芳烃残留量和收率影响
Figure 3 Effects of activated carbon addition on residual amount and yield of carnosic acid PAHs

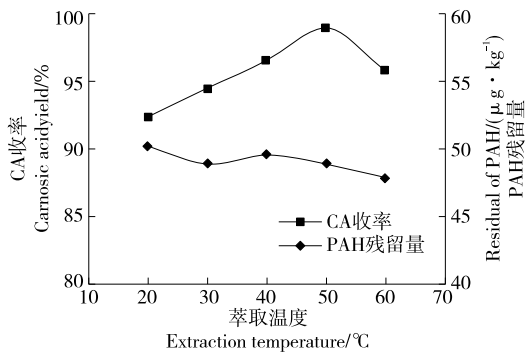


图4 萃取温度对鼠尾草酸多环芳烃残留量和收率影响
Figure 4 Effects of extraction temperature on residual amount and yield of carnosic acid PAHs

2.3.3 活性炭运行时间 由图5可知,一定时间内,活性炭在系统中运行时间越长,多环芳烃去除效果越好,但鼠尾草酸收率不断降低。随着活性炭在系统中时间的延长,活性炭分子和鼠尾草酸中所含的多环芳烃接触越充分,吸附效果越好^[29];随着鼠尾草酸分子和活性炭接触时间的延长,活性炭比表面积发生变化^[30],表面官能团暴露越多,氧化作用也会越强,鼠尾草酸逐渐被氧化。这与周彤等^[25]的研究结论一致。综合考虑,活性炭在系统中运行时间应为10~15 min。

2.3.4 原料危害物含量 由图6可知,原料中多环芳烃残留量越高,鼠尾草酸中多环芳烃残留量也越高,但对鼠尾草酸收率基本无影响。张娜维等^[31]研究发现,环境中的PAHs主要来源于石油、煤、生物质的燃烧以及交通污染,而大气沉降是主要的污染途径。总体来说,各个地区不同介质中存在不同程度的PAHs污染。因此,在进行工业级大批量生产鼠尾草酸,收购迷迭香原料时,需要考虑环境因素对植物生长的影响,提前对迷迭香叶的生长产区进行筛选,尽可能选择危害物含量较低的原料。

2.4 正交试验

根据单因素试验选取运行时间、萃取温度和活性炭

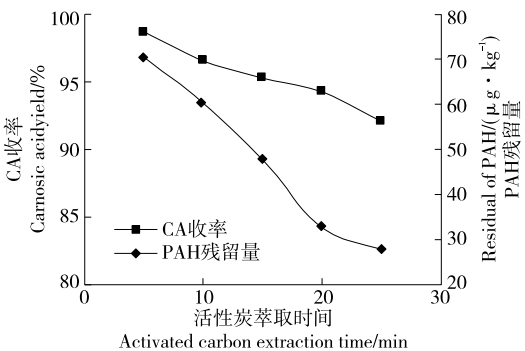


图5 萃取时间对鼠尾草酸多环芳烃残留量和收率影响
Figure 5 Effects of extraction time on residual amount and yield of carnosic acid PAHs

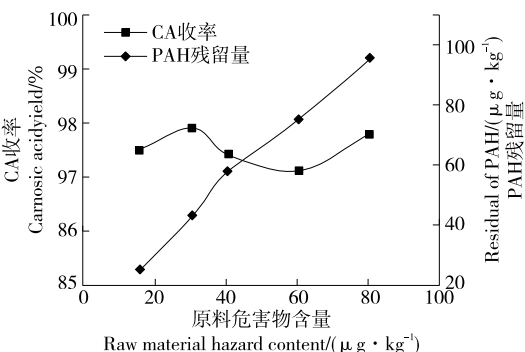


图6 原料危害物含量对鼠尾草酸多环芳烃残留量和收率影响
Figure 6 Effects of raw material hazard content on residual amount and yield of carnosic acid PAHs

用量3个因素进行正交试验。正交试验因素水平见表2,试验设计及结果见表3。

由表3可知,各因素对去除多环芳烃效果以及鼠尾草酸收率的综合影响大小为活性炭用量>萃取温度>运行时间,最优组合为运行时间10 min、萃取温度50℃、活性炭添加量0.3%,此条件下鼠尾草酸收率为94.85%,多环芳烃残留量为43.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。这与刘玉兰等^[32]的研究结论一致。在最优工艺条件下进行3次验证实验,测得鼠尾草酸收率为94.72%、多环芳烃残留量为42.58 $\mu\text{g}/\text{kg}$,与预测值较接近,说明该工艺可行。

表2 正交试验因素水平表

Table 2 Level table of orthogonal test factors

水平	A 运行时间/min	B 萃取温度/°C	C 活性炭用量/%
1	10	40	0.2
2	15	50	0.3
3	20	60	0.4

表 3 正交试验设计及结果

Table 3 Orthogonal experimental results and analysis

试验号	A	B	C	鼠尾草酸收率/%	多环芳烃含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	综合评分
1	1	2	3	90.47±1.16	38.36±1.46	95.24
2	1	3	2	94.55±1.97	40.56±0.61	97.28
3	1	1	1	91.63±1.72	65.96±1.26	45.82
4	2	3	3	87.32±0.59	38.56±0.77	93.66
5	2	2	1	95.87±1.88	53.69±1.64	47.94
6	2	1	2	91.32±1.08	35.78±1.22	95.66
7	3	3	1	91.86±2.83	50.69±0.51	45.93
8	3	1	3	88.25±2.74	32.08±0.75	94.13
9	3	2	2	92.17±0.82	34.89±0.92	96.09
k_1	79.44	78.53	46.56			
k_2	79.09	79.75	96.34			
k_3	78.71	78.96	94.34			
R	0.73	1.00	49.78			

2.5 不同抗氧化剂的抗氧化性

由表 4 可知,同一质量浓度下,TBHQ 的抗氧化效果最好,鼠尾草酸的仅次于之,其次为 BHA, V_E 的效果最差,与王苗等^[33]的研究结果一致。因 TBHQ 和 BHA 为合成抗氧化剂,对动物及人体肝脏有一定伤害,其摄入量有严格限制^[34]。而纯天然抗氧化剂鼠尾草酸安全性高、稳定性

好且无不良反应^[35],备受高端市场欢迎。5 种样品的过氧化值均随贮藏时间的延长逐渐升高。60℃下贮藏 3 d,5 种抗氧化剂的抗氧化性能差异不显著,但在贮藏第 15 天,5 种抗氧化剂的抗氧化性能差异显著,TBHQ 和鼠尾草酸的抗氧化效果最好。贮藏 30 d 后,0.02% 鼠尾草酸的抗氧化效果与 0.02% TBHQ 的相当。

表 4 添加不同抗氧化剂油脂样品的过氧化值

Table 4 Changes of peroxidation value of oil samples with different antioxidants

mmol/kg

样品类型	贮藏第 3 天	贮藏第 6 天	贮藏第 15 天	贮藏第 21 天	贮藏第 30 天
空白对照	7.41±0.20	13.87±0.15	15.21±0.21	38.26±0.15	46.30±0.28
0.02% TBHQ	3.19±0.09	3.19±0.13	4.65±0.14	8.51±0.13	10.72±0.14
0.02% V_E	3.55±0.19	11.28±0.20	14.12±0.17	28.35±0.22	35.18±0.24
0.02% BHA	3.39±0.15	3.65±0.14	7.89±0.16	11.56±0.14	16.89±0.18
0.02% 鼠尾草酸	3.47±0.20	3.89±0.12	5.63±0.12	9.16±0.15	11.16±0.13
0.03% 鼠尾草酸	2.89±0.16	2.93±0.13	3.56±0.15	6.31±0.16	8.92±0.17

3 结论

以多环芳烃残留量和鼠尾草酸收率为评价指标,优化了活性炭对鼠尾草酸多环芳烃去除工艺。结果表明,活性炭对鼠尾草酸多环芳烃的最佳去除工艺为活性炭添加量 0.3%,萃取温度 50℃,运行时间 10 min,所得鼠尾草酸产品可以满足进出口市场需求。此外,对市面所售的常见合成抗氧化剂以及天然抗氧化剂进行了抗氧化性能研究,同一质量浓度下,油脂中 4 种抗氧化剂的抗氧化效果为 TBHQ>鼠尾草酸>BHA>维生素 E。从长远来看,0.02% 鼠尾草酸的抗氧化效果与 0.02% TBHQ 的相当,使用天然抗氧化剂对人体健康有益。后续可研究

鼠尾草酸在抗肿瘤、抗菌、抑制脂肪细胞分化等方面的活性功能。

参考文献

[1] ZHU Y, CHAI C, XUE Y, et al. A novel model for evaluating the natural antioxidant carnosic acid to improve the stability of rapeseed oil in the thermal degradation[J]. Antioxidants, 2024, 13(3): 296.

[2] INFANTINO V, PAPPALARDO I, SANTARSIERO A, et al. Brain mitochondria as a therapeutic target for carnosic acid[J]. Journal of Integrative Neuroscience, 2024, 23(3): 53.

[3] MOJIRI A, ZHOU L J, OHASHI A, et al. Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources,

- their effects and treatments[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 696: 133971.
- [4] BOLDEN L A, ROCHESTER R J, SCHULTZ K, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and female reproductive health: a scoping review[J]. *Reproductive Toxicology*, 2017, 73: 61-74.
- [5] ALALAIWE A, LIN Y, LIN C, et al. The absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons into the skin to elicit cutaneous inflammation: the establishment of structure-permeation and in silico-in vitro-in vivo relationships[J]. *Chemosphere*, 2020, 255: 126955.
- [6] PARIS A, LEDAUPHIN J, POINOT P, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fruits and vegetables: origin, analysis, and occurrence[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 234: 96-106.
- [7] 岳利敏, 王文昌, 赵益菲, 等. 叶黄素提取过程中典型多环芳烃和塑化剂的迁移规律[J]. *中国食品添加剂*, 2021, 32(9): 13-22.
- YUE L M, WANG W C, ZHAO Y F, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and plasticizers migration during lutein extraction process[J]. *China Food Additives*, 2021, 32(9): 13-22.
- [8] 张洁, 靳静. 鼠李糖脂去除多环芳烃、石油烃及重金属的应用研究进展[J]. *广州化工*, 2023, 51(20): 10-14.
- ZHANG J, JIN J. Research progress on application of rhamnolipids to remove polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum hydrocarbons and heavy metals[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2023, 51(20): 10-14.
- [9] 郑跃平, 徐嘉楠, 范厚勇, 等. 生物炭对养殖水体中复合污染物的去除效果与吸附机理初探[J]. *上海海洋大学学报*, 2024, 33(6): 1 369-1 379.
- ZHENG Y P, XU J N, FAN H Y, et al. Preliminary study on the removal effect and adsorption mechanism of biochar on combined pollutants in aquaculture water[J]. *Journal of Shanghai Ocean University*, 2024, 33(6): 1 369-1 379.
- [10] 张亚昕. 碳基吸附剂对食用油中多环芳烃的脱除研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2023: 4-12.
- ZHANG Y X. Study on the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil by carbon-based materials[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2023: 4-12.
- [11] 纪俊敏, 侯杰, 姜苗苗, 等. 吸附法脱除植物油中多环芳烃的研究进展[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2023, 44(3): 129-140.
- JI J M, HOU J, JIANG M M, et al. Review on removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils by adsorption[J]. *Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition)*, 2023, 44(3): 129-140.
- [12] 徐化. 麦秆基活性炭对烟气多环芳烃的吸附特性及机理研究[D]. 杭州: 中国计量大学, 2022: 1-20.
- XU H. Research on adsorption characteristics and mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons by wheat straw-based activated carbon in flue gas[D]. Hangzhou: China Jiliang University, 2022: 1-20.
- [13] PENG L Q, YANG C, WANG C M, et al. Effects of deodorization on the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 3-monochloropropane-1, 2-diol esters (3-MCPDE) and glycidyl esters (GE) in rapeseed oil using ethanol steam distillation at low temperature[J]. *Food Chemistry*, 2023, 413: 135616.
- [14] 葛正法. 磁固相萃取用于芝麻油中黄曲霉毒素和多环芳烃检测的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2019: 5-15.
- GE Z F. Determination of aflatoxins and polycyclic aromatic hydrocarbons in sesame oil by magnetic solid phase extraction [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2019: 5-15.
- [15] 朱叶. 煎炸油中多环芳烃含量分析及其与油脂劣变指标的相关性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018: 7-20.
- ZHU Y. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in frying oils and correlation analysis with oil deterioration[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018: 7-20.
- [16] 赵佳莹, 李晓敏, 卢晓华, 等. 高效液相色谱—荧光检测法测定橄榄油中4种多环芳烃[J]. *色谱*, 2017, 35(7): 748-754.
- ZHAO J Y, LI X M, LU X H, et al. Determination of four polycyclic aromatic hydrocarbons in olive oil by high performance liquid chromatography-fluorescence detection[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2017, 35(7): 748-754.
- [17] 夏虹, 刘丽, 彭西甜, 等. 水产品中苯并[a]芘来源及检测方法研究进展[J]. *食品与机械*, 2022, 38(11): 236-240.
- XIA H, LIU L, PENG X T, et al. Research progress on sources and detection methods of determination of benzo- α -pyrene in aquatic products[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(11): 236-240.
- [18] 李敏敏, 杨伟光, 魏恒, 等. 活化过硫酸盐修复焦化场地多环芳烃污染土壤效果对比[J]. *环境工程*, 2023, 41(S1): 460-466.
- LI M M, YANG W G, WEI H, et al. Comparison of effects of activated persulfate on soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons in coking sites[J]. *Environmental Engineering*, 2023, 41(S1): 460-466.
- [19] 杨念慈, 杨成, 庞月红. 基于磁性共价有机骨架对烤肉中苯并[a]芘的检测[J]. *食品与生物技术学报*, 2022, 41(1): 77-83.
- YANG N C, YANG C, PANG Y H. Determination of benzo[a]pyrene in roast meat based on magnetic covalent organic framework[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2022, 41(1): 77-83.
- [20] 吉桂珍, 程远欣, 杨清山, 等. 5种天然植物提取物中4种多环芳烃的HPLC-FLR测定方法[J]. *中国食品添加剂*, 2020, 31(6): 88-94.
- JI G Z, CHENG Y X, YANG Q S, et al. Determination of 4 polycyclic aromatic hydrocarbons in 5 natural plant extracts by high performance liquid chromatography with fluorescence detector[J]. *China Food Additives*, 2020, 31(6): 88-94.
- [21] 林霜霜, 张海峰, 车建美, 等. HPLC法同时测定鼠尾草酸、鼠尾草酚和迷迭香酸的含量[J]. *中国农业科技导报*, 2021, 23(5): 187-193.

- LIN S S, ZHANG H F, CHE J M, et al. Contents of carnosic acid, carnosol and rosmarinic acid determined simultaneously by HPLC[J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2021, 23(5): 187-193.
- [22] 郑霖华, 吴启赐, 陈巧玲, 等. 细梗香草皂苷活性炭脱色工艺及抑菌活性研究[J]. 中国食品添加剂, 2021, 32(11): 67-72.
- ZHENG L H, WU Q C, CHEN Q L, et al. Decolorization optimization of saponins from *Lysimachia capillipes* Hemsl by activated carbon and its antimicrobial activity[J]. China Food Additives, 2021, 32(11): 67-72.
- [23] 刘劲芸, 常健, 蒋卓芳, 等. 滇红玫瑰精油超临界 CO₂ 萃取工艺、挥发性成分及抗氧化活性研究[J]. 食品与机械, 2023, 39(3): 175-182.
- LIU J Y, CHANG J, JIANG Z F, et al. Study on supercritical CO₂ extraction process, volatile components and antioxidant activity of rose oil from Dianhong rose[J]. Food & Machinery, 2023, 39(3): 175-182.
- [24] 于淼, 谢春阳, 姚成龙, 等. 黑果腺肋花楸果粗多糖提取及脱色工艺[J]. 粮食与油脂, 2020, 33(10): 113-116.
- YU M, XIE C Y, YAO C L, et al. Extraction and decolorization process of polysaccharides from black fruit glandular ribbed catalpa fruit[J]. Cereals & Oils, 2020, 33(10): 113-116.
- [25] 周彤, 闫寒汐, 李朱想, 等. 不同方法对蒲公英多糖脱色工艺条件优化的研究[J]. 农产品加工, 2023(22): 29-35, 39.
- ZHOU T, YAN H X, ZHU L X, et al. Study on the optimization of dandelion polysaccharide decolorization process by different methods[J]. Farm Products Processing, 2023(22): 29-35, 39.
- [26] 栾跃婷, 朱莹丹, 段章群, 等. 鼠尾草酸对热加工菜籽油品质特性的影响[J]. 食品工业科技, 2024, 45(15): 45-55.
- LUAN Y T, ZHU Y D, DUAN Z Q, et al. Effect of carnosic acid on quality characteristics of rapeseed oil during thermal processing[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(15): 45-55.
- [27] 曹伟, 冀思华, 刘芳, 等. 鼠尾草酸在人工体液中的稳定性考察[J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(3): 444-448.
- CAO W, JI S H, LIU F, et al. Stability of carnosic acid in simulated body fluids[J]. Natural Product Research and Development, 2017, 29(3): 444-448.
- [28] 杨梦男, 王莹, 张静. 响应面法优化迷迭香脂溶性提取物脱色工艺[J]. 中国油脂, 2024, 49(4): 127-131.
- YANG M N, WANG Y, ZHANG J. Optimization of decolorization process of rosemary fat-soluble extract by response surface methodology[J]. China Oils and Fats, 2024, 49(4): 127-131.
- [29] 韩传喜. 炭材料脱除多环芳烃化合物的基础研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2021: 7-12.
- HAN C X. Basic research on removal of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon materials[D]. Yantai: Yantai University, 2021: 7-12.
- [30] 熊烨栋, 柯权力, 黄康康, 等. 活性炭对 VOCs 的吸附性能与其特征值之间的关系研究[J]. 中国环境科学, 2024, 44(8): 4 193-4 201.
- XIONG Y D, KE Q L, HUANG K K, et al. Association between VOCs adsorption capacity of activated carbons and their diverse characteristic values[J]. China Environmental Science, 2024, 44(8): 4 193-4 201.
- [31] 张娜维, 朱鹏锟, 刘菲, 等. 燕山地球关键带多环境介质中多环芳烃分布特征[J]. 环境工程学报, 2024, 18(3): 905-914.
- ZHANG N W, ZHU P K, LIU F, et al. Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in multiple environmental media in Yanshan Earth Critical Zone[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2024, 18(3): 905-914.
- [32] 刘玉兰, 张东东, 温运启, 等. 葵花籽油中多环芳烃及色泽的吸附脱除研究[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(6): 100-106.
- LIU Y L, ZHANG D D, WEN Y Q, et al. Adsorption removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and color of sunflower oil [J]. Journal of Chinese Cereals and Oils Association, 2017, 32(6): 100-106.
- [33] 王苗, 齐立军, 彭静维, 等. 不同抗氧化剂对辣椒红着色稳定性的研究[J]. 中国食品添加剂, 2021, 32(2): 107-111.
- WANG M, QI L J, PENG J W, et al. Study on the coloring stability of different antioxidants on capsicum red pigment[J]. China Food Additives, 2021, 32(2): 107-111.
- [34] 邵言蹊. 脂溶性迷迭香提取物对调味面制品的抗氧化作用[J]. 食品工业, 2023, 44(9): 147-150.
- SHAO Y Q. The antioxidant effect of fat-soluble rosemary extract on seasoned flour products[J]. The Food Industry, 2023, 44(9): 147-150.
- [35] GALICKA A. The stimulating effect of rosmarinic acid and extracts from rosemary and lemon balm on collagen type I biosynthesis in osteogenesis imperfecta type I skin fibroblasts [J]. Pharmaceutics, 2021, 13(7): 938-958.