

食品中邻苯二甲酸酯分析与风险评估技术研究进展

张 丹¹, 于 江¹, 许彦阳^{2*}

(1. 西安理工大学印刷包装与数字媒体学院, 西安 710048; 2. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 农业部农产品质量安全重点实验室, 北京 100081)

摘 要: 食品安全已经成为了倍受社会关注的热点问题, 成为了全社会共同面对的挑战。其中, 作为目前最常见的增塑剂, 邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)在现代食品工业中应用广泛, 其通过迁移、富集、转化对食品造成污染, 现已引起了公众的高度关注。近年来, 不同基质中 PAEs 的样品前处理技术(固相萃取、分散液液微萃取、QuEChERS 等)和分析技术(光谱法、色谱法、质谱联用法等)、毒性及风险评估成为了研究热点。本文对国内外 PAEs 最新的研究进展进行总结评述, 对食品中 PAEs 的筛查技术进行探讨, 为将来开展食品中 PAEs 的检测、评估提供建议和思考。其中, 简便快捷的前处理技术结合高通量、高灵敏度的筛查技术将成为今后一段时间的研究热点。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 样品前处理; 分析技术; 风险评估

Recent developments on analysis and risk assessment of PAEs in food samples

ZHANG Dan¹, YU Jiang¹, XU Yan-Yang^{2*}

(1. Faculty of Printing and Packaging and Digital Media, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;
2. Key Laboratory of Agro-Product Quality and Safety, Institute of Quality Standards and Testing Technology for Agro-Products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

ABSTRACT: With the events of domestic food safety frequent outbreaks, food safety has become a hot topic of social concern and common challenge to all human beings. Phthalates esters (PAEs) are widely used as plasticizers in the modern food industry. They have attracted increasing attention owing to their potential for food contamination by migration, enrichment and transformation. In recent years, the developments of pretreatment methods (solid phase extraction, DLLME, QuEChERS, *et al*) and analytical techniques (spectrometry, chromatography, chromatography-mass spectrometry, *et al*) of PAEs in different matrices for toxicity and risk assessment have become research hotspots. This review summarized the recent research progress in China and abroad and discusses screening technologies on PAEs in order to provide suggestions and thoughts to carry out the detection and assessment of PAEs in the future. Simple and efficient pretreatment technology combined with high-throughput, high-sensitivity screening technology was expected to become a new research hotspot in the near future.

KEY WORDS: phthalate esters; sample pretreatment; analytical technology; risk assessment

基金项目: 国家农产品质量安全风险评估项目(GJFP2015015)

Fund: Supported by National Risk Assessment for Agro-products Foundation Project (GJFP2015015)

*通讯作者: 许彦阳, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: xycaas@163.com

*Corresponding author: XU Yan-Yang, Ph.D., Research Assistant, Institute of Quality Standards Testing Technology for Agro-Products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Agro-Product Quality and Safety, Beijing 100081, China. E-mail: xycaas@163.com

1 引言

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)又称酞酸酯, 是塑料工业中一种常用的增塑剂, 因其可提高包装材料的机械性和柔韧性, 而被普遍应用于塑料包装材料的生产中。全球每年生产和消费 PAEs 大约 600 万吨^[1], 其中邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)的应用最为广泛, 占全球总产量的 50%, 其次是邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)和邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)^[2,3]。目前中国每年消费 PAEs 约 220 万吨^[4], 除用于橡胶管、化妆品和玩具等的原料外, 大多用于生产食品塑料包装材料, 如肉与肉制品、膨化食品、食用油和新鲜果蔬等^[5]。通常情况下, PAEs 与聚烯烃类塑料分子之间由氢键或范德华力连接, 随使用时间延长, 分子间作用力发生变化, 食品包装材料中的 PAEs 会迁移溶出而造成食品污染^[6]。除包装材料迁移外, 环境中 PAEs 的迁移、蓄积^[1,7,8]而导致的膳食暴露成为了 PAEs 摄入的另一个重要途径, 已有研究结果表明, 部分植物对 PAEs 具有富集效应^[9], 我国珠三角地区的水产品中也可能存在不同浓度 PAEs 的检出^[10], 受到 PAEs 污染的动植物产品可通过食物链进入人体, 对人体健康造成风险。国内外已有研究结果表明, PAEs 可产生类似于雌激素的作用, 在动物体中表现出生殖和发育毒性、诱变性、致癌性和致畸性^[11,12]。

因此, 建立高通量、高灵敏度的 PAEs 筛查技术对保障食品安全具有重要意义。本文对近年来国内外食品中 PAEs 的前处理技术、分析技术、毒性及风险评估的研究进展进行了评述。

2 样品前处理技术

食品基质复杂, 干扰多, 通过选择合适的前处理技术获得代表性好、重现性高的均匀样品溶液是检测分析方法的关键。目前, 食品基质常用前处理技术包括索氏提取和超声波提取、固相萃取和固相微萃取以及分散液液微萃取和 QuEChERS 法等。

2.1 索氏提取和超声波提取

索氏提取法是一种多级萃取方法, 主要通过待测物与提取溶剂间的极性关系得以实现, 作为常规的样品前处理技术已有较多研究应用^[13-15], 但该方法提取过程繁琐耗时、花费高, 同时整个过程溶剂消耗量大, 不利于环境保护。较索氏提取法而言, 超声波提取法是采用超声波辅助溶剂进行提取, 通过声波产生高速、强烈的空化效应使目标物与基体之间作用力减小, 溶剂穿透性增强, 进而加快目标物的溶解和提取, 具有提取效率高、耗时短、操作简便等特点, 已有研究采用相关技术对玉米^[16,17]、袋装食品(馒头、油饼等)^[18]、塑料制品^[19]、畜禽肉类农产品^[20]等食品及食品包装中的 PAEs 进行提取分离, 但超声提取受超声波衰减因素影响, 提取后仍需后续净化处理。

2.2 固相萃取(SPE)和固相微萃取(SPME)

固相萃取(SPE)是根据液相-固相色谱理论, 通过与溶剂提取联用, 选择性吸附、选择性洗脱的前处理技术。表 1 列出了采用 SPE 技术提取 PAEs 的相关情况。

SPE 具有选择性强、环境污染小、便于实现自动化在线分析等优点, 但其操作过程繁琐, 需反复萃取、定容。固相微萃取(SPME)是对 SPE 的进一步发展改进, 在保留了 SPE 优点的同时, 还集采样、萃取、浓缩和进样于一体, 不仅操作简便、灵敏度高、样品用量少, 而且不使用有机溶剂, 适应绿色化学发展的趋势, 相应研究已对环境^[26,27]及食品样品, 如牛奶^[28]、葡萄酒^[29]、肉制品^[30]等中的 PAEs 进行了提取分离。

2.3 分散液液微萃取

分散液液微萃取(DLLME)是通过将萃取剂注入萃取体系, 在分散剂-水相内形成萃取剂微珠, 有效地扩展萃取剂微珠和水相的接触面, 从而使分析物迅速转移达到萃取平衡。Zhu 等^[31]选取 CCl₄ 和异丙醇作为萃取剂和分散剂, DLLME 结合气相色谱法(GC)检测了葡萄酒中 PAEs 的含量。Yan 等^[32]采用超声辅助 DLLME 结合 GC 法分析了瓶装牛奶中 6 种 PAEs 的含量, 6 种 PAEs 回收率为 93.2%~105.7%, 检出限为 0.64~0.79 ng/g。Fan 等^[33]建立了

表 1 PAEs 样品的固相萃取法
Table 1 Solid-phase extraction for phthalates samples

样品	提取液	固相萃取柱	回收率(%)	检测限	检测方法
罗非鱼 ^[21]	乙腈	OPT 固相萃取富集	33.7~92.9	0.2~3.8 μg/kg	GC
饮料 ^[22]	乙腈-正己烷	玻璃固相萃取柱	75.33~94.57	98~12500 ng/mL	GC-MS
含油脂食品 ^[23]	正己烷/乙腈	玻璃 ProElut PSA 固相萃取柱	77~112	0.005~0.05 mg/kg	GC-MS
蔬菜 ^[24]	乙腈	玻璃 Florisil 固相萃取柱	81.3~104.2	0.01~0.05 mg/kg	GC-MS/MS
奶粉 ^[25]	乙腈	PSA/Silica 固相萃取柱	74~124	15~30 μg/kg	GC-MS

一种检测酒精饮料中 PAEs 的传统离子液体(IL)-DLLME-高效液相色谱法(HPLC), 结果显示白酒和红酒的线性范围分别为 0.02~1 μg/mL 和 0.01~0.5 μg/mL, 检出限分别为 3.1~4.2 ng/mL、1.5~2.2 ng/mL, 回收率分别为 88.5%~103.5%和 91.6%~104.6%, 该方法萃取效率和富集倍数高、操作简单、成本低、耗时少且对环境友好。

2.4 QuEChERS 法

QuEChERS(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)是近年发展起来的快速样品前处理技术, 在水果和蔬菜中已有较多的研究应用, 并逐渐扩展到肉制品、鱼类等样品。施雅梅等^[34]对葡萄果冻、柚子酱等食品样品采用乙腈提取后, PSA 和 MgSO₄ 填料净化管净化, 乙腈-水为流动相梯度洗脱, HPLC 上机分析 PAEs。荣维广等^[35]采用乙腈均质提取, PSA、LC-C₁₈ 和 Envi-carb 为混合填料, 气相色谱-质谱联用法(GC-MS)检测豆浆中 18 种 PAEs 的含量。Yin 等^[36]使用乙腈为提取溶剂, 优化吸附剂, 改进 QuEChERS 方法结合气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)检测了茶样品中 16 种 PAEs 含量。孙欣等^[37]采用乙腈为萃取溶剂, C₁₈ 为吸附剂, QuEChERS 结合气相色谱-三重四极杆质谱法检测黄瓜中 PAEs 的残留。与传统的提取净化方法相比, QuEChERS 方法简单快速、经济环保、灵敏度高、准确度高, 适用于大批量样品的定性定量分析。

3 邻苯二甲酸酯的检测方法

随着科学技术的进步, PAEs 的检测分析技术得到了快速发展, 主要的检测分析方法包括色谱法(GC 和 HPLC)、色谱质谱联用法(GC-MS 和 LC-MS)以及光谱法等其它方法。

3.1 色谱法

气相色谱结合火焰离子化检测器(FID)、热导检测器(TCD)、氮磷检测器(NPD)以及红外光谱检测器是食品领域应用最为广泛的常规仪器分析方法, 具有分离能力强, 灵敏度高, 分析速度快, 操作方便等优点。但 GC 受技术条件的限制, 沸点太高的物质或热稳定性差的物质难以有效分

析。而 HPLC 法只要求试样能制成溶液, 不需汽化, 可以在常温下实现分离, 不受试样挥发性的限制, 对于高沸点、热稳定性差、相对分子质量大的有机物原则上都可使用 HPLC 来进行分离和分析。常用的检测器有紫外-可见吸收检测器(UV-Vis)、光电二极管阵列检测器(DAD)、荧光检测器(FLD)和电化学检测器等。表 2 列出了采用色谱技术分析 PAEs 的相关研究。

3.2 气质联用法

GC 和 HPLC 具有分离能力强、灵敏度高、分析速度快等优点, 但定性能力较差, GC-MS 联用技术同时实现了色谱的高分离效率和质谱的强定性能力, 具有准确度高、选择性好、干扰少、定量准确等优点。于志彬等^[43]以市售食品包装材料为原料, 采用 GC-MS 分析了食品包装材料中 PAEs 的迁移种类和迁移量, 结果显示市售食品包装材料中均含有 PAEs, 且油脂性食品包装中 PAEs 含量最高。Emma 等^[44]通过 GC-MS 法对面包、牛奶、肉、杂粮等多种食品基质中的 15 种 PAEs 含量进行检测, 在实际采样的 261 个样品中, 有 77 个样品中均有 PAEs 检出, 其中, DEHP 的检出率最大(66 个样品)。蔡智鸣等^[45]采用毛细管柱 GC-MS-SIM 技术, 对市售猪肉、猪和鸡内脏中蓄积的 DBP 和 DEHP 进行了分析, 结果表明含脂量高的猪肉中 DBP、DEHP 未检出, 而所有内脏样品中均测得 DBP 和 DEHP, 因此, 为避免酞酸酯在体内慢性蓄积而对健康造成潜在危害, 建议人们尽量少食用这些可能遭受环境污染的动物内脏食品。表 3 列出了采用 GC-MS 方法分析 PAEs 的相关情况。

3.3 液质联用法

液相色谱-质谱法不受沸点的限制, 可以对高极性、热稳定、难挥发的大分子有机化合物进行分离和分析。罗璇等^[51]采用 LC-MS/MS 测定了食品用塑料包装材料中的 3 种 PAEs 的含量, 3 种 PAEs 在 5.00~250 μg/L 范围内与其峰面积呈线性关系, 方法的检出限在 0.1~0.2 μg/L 之间, 回收率在 92.5%~101%之间, 测定值的 RSD 在 4.6%~6.9%之间。Xu 等^[52]建立了 LC-MS/MS 法检测食品中 23 种 PAEs 的含量, 液体样品用乙腈提取, 固体样品通过 QuEChERS 或固

表 2 PAEs 样品的色谱分析方法
Table 2 Chromatography methods for phthalates samples

样品	前处理技术	检测器	检测限	回收率(%)	分析方法
鸡肉 ^[38]	超声萃取, 固相萃取柱浓缩富集	FID 检测器	0.20~0.65 mg/kg	72.3~101.5	GC
食用油 ^[39]	QuEChERS 结合 IL-DLLME	DAD 检测器	6~9 ng/g	84~106	HPLC
水样品 ^[40]	IL-CIA-DLLME	可变波长检测器(VWD)	0.68~1.36 ng/mL	90.1~99.2	HPLC
瓶装饮料 ^[41]	分散固相萃取	FID 检测器	0.53~1.2 μg/L.	89.5~101.3	GC
食品包装材料 ^[42]	固相萃取	氢火焰离子化检测器	0.010~0.055 μg/mL	80.63~95.50	GC

表 3 PAEs 样品的 GC-MS 分析方法
Table 3 GC-MS methods for phthalates samples

样品	前处理技术	检测范围	回收率(%)	检测限
鱼肉 ^[46]	超声提取-Florisil 硅藻土层析柱净化	50.0~800.0 µg/L	74.0~113.0	<3.66 µg/L
谷类、根茎类蔬菜 ^[47]	液液提取玻璃固相萃取柱净化	0.05~10.00 µg/mL	78.7~113.2	0.001~0.1 mg/kg
食用油 ^[48]	固相萃取	0.1~1.8 mg/kg	78.3~108.9	0.1~0.2 mg/kg
啤酒 ^[49]	超声提取	5~500 µg/L	88.21~110.11	0.02~0.40 µg/L
环境水 ^[50]	固相萃取	0.1~200 µg/L	88~110	0.010~0.056 µg/L

相萃取法制备, 检测限为 0.8~15 µg/kg, 回收率为 75.5%~115.2%, RSD 为 3.2%~18.9%。李拥军等^[53]采用 HPLC-MS/MS 测定了罗非鱼中 9 种 PAEs 的残留量, 结果显示: 9 种 PAEs 在 1.0~200.0 µg/L 范围内均具有良好的线性关系, 平均加标回收率在 75%~107%之间, 方法灵敏度高、准确度高, 适用于罗非鱼的快速检测。

3.4 其他方法

分光光度法是根据测定目标物质光的吸光度来实现物质的定性和定量分析。迟建等^[54]采用正己烷为提取溶剂, 90 W 提取功率下超声提取 10 min, 采用紫外可见分光光度法分析测定市售食品 and 食品包装袋中 PAEs 的含量, 结果显示采用塑料包装的食品中 PAEs 含量高于非塑料包装的食品, 油脂含量高的食品中 PAEs 含量高于蔬菜和水果。该方法相对于气相色谱法与液相色谱法简单快捷, 试验成本较低, 但其稳定性及精确度较差。

荧光光谱法具有操作简便、灵敏度高、线性关系好、精密度高等特点。李满秀等^[55]采用荧光法测定环境样品中 PAEs 的含量, 因 PAEs 本身不产生荧光, 而是通过化学反应使无荧光的 PAEs 转变成具有荧光的羟基邻苯二甲酸钠, 间接实现样品中邻苯二甲酸二乙酯(DEP)的测定, 结果显示, DEP 含量在 $5.03\times10^{-7}\sim1.01\times10^{-5}$ mol/L 范围内与荧光强度呈线性关系, 相关系数为 0.9998, 检出限为 8.3×10^{-8} mol/L。该方法具有较高的灵敏度和准确度, 定性能力较强, 但定量能力差。

傅立叶变换红外光谱法(FTIR)在 PAEs 的定量分析方面也有一定研究。为了检测聚氯乙烯塑料中增塑剂的含量, 王成云等^[56]建立 FTIR-ATR 技术测定 PVC 塑料的红外光谱图, 偏最小二乘法(PLS)对谱图进行分析, 从而确定 PVC 塑料中多种 PAEs 的含量。塑料基体对测定无干扰、准确度高、结果可靠, 分析过程耗时少, 适合于流水线的质量控制, 也可推广到其他聚合物中添加剂含量的测定。

4 增塑剂 PAEs 的风险评估

食品在包装、储藏、流通和加工过程中, PAEs 因包装

材料种类、初始浓度、食品性质、与食品的接触面积和接触时间、食品包装后的贮藏时间和贮藏温度的不同, 对食品产生不同程度的迁移。此外, 环境中 PAEs 通过迁移、蓄积也对食品造成了不同程度的污染。风险评估是国际通行的计算食品安全风险的技术方法, 也是制定污染物残留限量标准的基础技术手段^[57]。

4.1 PAEs 的毒性效应

PAEs 因其类雌性激素作用, 对雄性动物具有生殖毒性。Ryu 等^[58]分析了 DEHP 对生殖细胞的作用, 实验结果显示, 当剂量达到 $500\text{ mg kg}^{-1}\text{d}^{-1}$ 和 $750\text{ mg kg}^{-1}\text{d}^{-1}$ 时, 红细胞周期蛋白含量明显低于正常水平, 精子细胞的凋亡和损失加快。Park 等^[59]研究发现 DEHP 可明显降低实验动物的睾丸重量、精子数量以及睾丸中锌的含量。同时, 有研究结果表明 DEP 对女性生殖系统的雌激素会表现出显著干扰效应^[60]。对波士顿的 1181 名孕妇尿液样品中的 9 种 PAEs 代谢物进行了检测和评估显示, 部分 PAEs 会增加孕妇早产的风险^[61]。有流行病学调查显示, 母体 PAEs 暴露可能与胎儿早产有关^[62]。

除生殖毒性外, PAEs 对啮齿类动物的肝脏重量具有影响, 诱导肝脏细胞发生一系列的变化。如 DEHP 对大鼠肝脏细胞中的凋亡基因有重要影响, 部分基因(*Bcl-2*, *PCNA*)存在明显的剂量反应关系, 可导致肝细胞基因突变从而引发肝脏癌症^[63]。PAEs 对人类的致癌性还没有确定, 但国际癌症研究所已将其列为人类可疑的促癌剂。此外, PAEs 还表现出发育毒性、致畸性和免疫抑制性等, 但是目前大部分研究仅限于动物实验及体外实验, 对人体影响的相关研究还相对较少。

4.2 PAEs 的评估方法

点评估是 PAEs 常用的评估方法, 将人群膳食消费量与污染物浓度相乘, 并将不同来源的暴露剂量累加, 适用于某段时期或某时刻暴露于污染物的风险评估。庄群瑛等^[64]根据 DEP、DBP、DEHP 等 3 种 PAEs 含量的中位数, 计算 PAEs 对厦门市居民膳食暴露量, 结果显示, 所测食品中 3 种 PAEs 暴露量均小于美国环境保护署(EPA)的参考剂量

(RfD), 但存在一定程度的 DEHP 暴露风险。除了食品中 PAEs 的暴露风险, 环境中的 PAEs 来源也不容忽视, 贺涛等^[65]应用健康风险评价模型对某水源地 PAEs 进行了环境健康风险评估, 结果显示, 该水源地 PAEs 的致癌风险值小于 1×10^{-6} , 非致癌风险值远小于 1, 均未超过国际规定, 在可接受范围内。Wang 等^[66]分析了大棚蔬菜及其周围土壤中 PAEs 含量对当地农民健康的潜在风险, 蔬菜和土壤中 6 种 PAEs 的平均含量分别为 2.56 mg/kg 和 2.23 mg/kg, 其中, DnBP、DEHP 和 DnOP 的检出量占 PAEs 总检出量的 90%, 其非致癌风险接近限值, 而 DEHP 的致癌风险超过可接受水平。也有研究^[1]对我国 31 个省份土壤中的 15 种 PAEs 含量进行了检测分析, 福建、广东和新疆 3 个省份土壤中的 PAEs 含量最大, 其来源主要是塑料薄膜、灌溉水、化肥的使用等等, 最终结果显示, 所有样品中 PAEs 的 HI(风险指数)均 <1 , 致癌风险值均 $<10^{-4}$, 在可接受范围内。

毒理学关注阈值法(TTC)将膳食中的化学物质设定一个安全的暴露阈值, 和人体暴露量进行对比判定。隋海霞等^[67]采用 TTC 决策树方法和健康指导值(每日耐受摄入量(TDI))对饮料、植物油等 6 种食品中 DEHP 的含量进行了风险评估, 结果显示 6 种食品暴露于 DEHP 所引起的健康风险较低。然而, 目前 TTC 决策树方法仅限于化学结构明确、暴露量低的化学物, 对化学成份复杂基质中未知物质的评估还有待进一步研究。

5 展 望

PAEs 的检测技术已取得了突破性成果, 新的检测方法已将检测限降低至 pg 级。DLLME 和 QuEChERS 等操作简单、灵敏快速的前处理技术得到快速发展。但食品样品基质复杂, 多种痕量污染物同时检测的难度依然较大, 完善、探索新的样品前处理技术, 建立高通量、高灵敏度的检测技术是今后一段时间研究的重点方向。

结合人群 PAEs 暴露量, 单一模式的风险评估进行了较多的研究, 然而对我国相应食品中 PAEs 污染的调查结果表明, 多种 PAEs 混合污染现象严重, 累积性风险还无法准确判定。因此, 结合累积性毒性评价方法的累积性风险评估是未来 PAEs 风险评估的重要研究方向。

参考文献

- [1] Niu LL, Xu Y, Xu C, *et al.* Status of phthalate esters contamination in agricultural soils across China and associated health risks [J]. Environ. Pollut, 2014, 195: 16–23.
- [2] Li YL, Fei F, Zhang K, *et al.* Migration analysis of DEHP from inner liner of beer bottle caps by HPLC [J]. Proceed Environ Sci, 2012, 12: 17–21.
- [3] Gallart-Ayala H, Núñez O, Lucci P. Recent advances in LC-MS analysis of food pack-aging contaminants [J]. Trends Anal Chem, 2013, 42(1): 99–124.
- [4] CPPIU(China Plastics Process Industry Union). China Plastics Industry Yearbook [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [5] 赵俊虹. 气质联用法检测塑料包装西式火腿中邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 粮油加工, 2010, (5): 131–133.
Zhao JH. Determination of phthalate esters in plastic packaging of western ham by GC-MS [J]. Cereals Oils Process, 2010, (5): 131–133.
- [6] 郭永梅. 有关邻苯二甲酸酯类增塑剂在食品包装材料中应用的法规[J]. 塑料助剂, 2012, (4): 18–20.
Guo YM. Related regulations and laws for application of plasticizer phthalates in food packing materials [J]. Plastic Addit, 2012, (4): 18–20.
- [7] 刘敏, 林玉君, 曾锋, 等. 城区湖泊表层沉积物中邻苯二甲酸酯的组成与分布特征[J]. 环境科学学报, 2007, 27(8): 1377–1383.
Liu M, Lin YJ, Zeng F, *et al.* The distribution and composition of phthalate esters in the sediment of urban lakes in Guangzhou [J]. Acta Sci Circum, 2007, 27(8): 1377–1383.
- [8] Sun JQ, Huang J, Zhang AP, *et al.* Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang River, China and inference with urbanization and river flow regime [J]. J Hazard Mater, 2013, 248–249: 142–149.
- [9] Chi J, Liu H, Ji M. Interaction between DEHP and Particulate in a eutrophic Lake [J]. Trans Tianjin Univ, 2004, (10): 167–170.
- [10] Li X, Nie XP, Pan DB, *et al.* Analysis of PAEs in muscle tissue of freshwater fish from fishponds in Pearl River Delta [J]. J Environ Health, 2008, 25(3): 202–205.
- [11] Cinelli G, Avino P, Notardonato I, *et al.* Rapid analysis of six phthalate esters in wine by ultrasound-vortex-assisted dispersive liquid-liquid micro-extraction coupled with gas chromatography-flame ionization detector or gas chromatography-ion trap mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2013, 769(6): 72–78.
- [12] Servaes K, Voorspoels S, Lievens J, *et al.* Direct analysis of phthalate ester biomarkers in urine without preconcentration: method validation and monitoring [J]. J Chromatogr A, 2013, 1294(11): 25–32.
- [13] 谢利, 于江, 李霞, 等. GC-FID 法测定食品级瓶盖垫圈中五种邻苯二甲酸酯类增塑剂的含量[J]. 西安理工大学学报, 2011, 27(3): 290–294.
Xie L, Yu J, Li X, *et al.* Determination of five phthalic acid esters plasticizers in food-grade lid gasket by GC-FID [J]. J Xi'an Univ Technol, 2011, 27(3): 290–294.
- [14] 王家文, 杜琪珍, 夏会龙, 等. 冬瓜中 DEHP 气相色谱-质谱联用检测方法的建立[J]. 食品科学, 2010, 31(4): 183–186.
Wang JW, Du QZ, Xia HL, *et al.* GC-MS determination of di-2-ethylhexyl phthalate in fruits of benincasa hispida [J]. Food Sci, 2010, 31(4): 183–186.
- [15] Bonini M, Errani E, Zerbinati G, *et al.* Extraction and gas chromatographic evaluation of plasticizers content in food packaging films [J]. Microchem J, 2008, 90(1): 31–36.
- [16] 司腾飞, 于江, 许彦阳, 等. GC/MS 测定蒸煮包装袋中 DEHP 对玉米的迁移量[J]. 包装工程, 2014, 35(11): 1–5.
Si TF, Yu J, Xu YY, *et al.* Determination of DEHP migration in corn from packaging film using gas chromatography-mass spectrometry with ultrasonic assisted extraction [J]. Packag Eng, 2014, 35(11): 1–5.
- [17] 许彦阳, 司腾飞, 于江. GC/MS 测定微波下塑料包装袋中 DEHP 对玉米的迁移量[J]. 农产品质量与安全, 2014, (3): 34–37.

- Xu YY, Si TF, Yu J. Determination of DEHP migration in corn from packaging film under microwave using gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Qual Saf Agro-Prod*, 2014, (3): 34–37.
- [18] 王丽霞, 王明林. 高效液相色谱法测定塑料袋装食品中的邻苯二甲酸酯[J]. *分析试验室*, 2007, 26(9): 13–16.
- Wang LX, Wang ML. Determination of phthalates in food packed by plastic bags by high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Anal Lab*, 2007, 26(9): 13–16.
- [19] Shen HY. Simultaneous screening and determination eight phthalates in plastic products for food use by sonication-assisted extraction/GC–MS methods [J]. *Talanta*, 2005, 66(3): 734–739.
- [20] 陈毅, 史衍玺, 葛蔚, 等. 青岛市畜禽肉类中邻苯二甲酸酯的检测与健康风险评估[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(12): 77–90.
- Chen Y, Shi YX, Ge W, *et al.* Detection and risk assessment of phthalic acid esters in marketed livestock and poultry meat in Qingdao [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2014, 35(12): 77–90.
- [21] 马保华, 王兆梅, 李娜, 等. 养殖罗非鱼肉中邻苯二甲酸酯残留分析[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(4): 56–60.
- Ma BH, Wang ZM, Li N, *et al.* Analysis of phthalate esters residue in the tissue of cultured fishes[J]. *Sci Technol Food Ind*, 2014, 35(12): 77–90.
- [22] 陈冰冰, 李军伟, 陈欣欣, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱联用法检测饮料中的邻苯二甲酸二酯[J]. *温州医学院学报*, 2013, 43(1): 22–25.
- Chen BB, Li JW, Chen XX, *et al.* Determination of diethylhexyl phthalate in beverages with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Wenzhou Med Coll*, 2013, 43(1): 22–25.
- [23] 郑向华, 林立毅, 方恩华, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定食品中23种邻苯二甲酸酯[J]. *色谱*, 2012, 30(1): 27–32.
- Zheng XH, Li LY, Fang EH, *et al.* Determination of 23 phthalate esters in food by solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(1): 27–32.
- [24] 王会锋, 董小海, 贾斌, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定大葱等蔬菜中23种邻苯二甲酸酯类化合物残留[J]. *色谱*, 2015, 33(5): 545–550.
- Wang HF, Dong XH, Jia B, *et al.* Determination of 23 phthalate esters in scallion and other vegetables by solid-phase extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2015, 33(5): 545–550.
- [25] 苗宏健, 鲁杰, 梁丽娜, 等. 婴幼儿配方奶粉中邻苯二甲酸酯的固相萃取净化-气相色谱-质谱法测定[J]. *中国乳品工业*, 2014, 42(5): 54–57.
- Miao HJ, Lu J, Liang LN, *et al.* Determination of phthalates in infant formula by gas chromatography-mass spectrometry coupled with solid phase extraction [J]. *Dairy Ind*, 2014, 42(5): 54–57.
- [26] 刘芑岩, 高丽, 申杰, 等. 固相微萃取气相色谱法测定白洋淀水样中的邻苯二甲酸酯类化合物[J]. *色谱*, 2010, 28(5): 517–520.
- Liu PY, Gao L, Shen J, *et al.* Determination of phthalate esters in Baiyangdian lake by solid phase microextraction and gas chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2010, 28(5): 517–520.
- [27] Penalver A, Pocurull E, Borrull F, *et al.* Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 872: 191–201.
- [28] Feng YL, Zhu JP, SENSESTRIN R. Development of a headspace solid phase microextraction method combined with gas chromatography mass spectrometry for the determination of phthalate esters in cowmilk [J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 538: 41–48.
- [29] CARRILLO JD, SALAZAR C, MORETA C, *et al.* Determination of phthalates in wine by headspace solid-phase micro-extraction followed by gas chromatography mass spectrometry: Fibre comparison and selection [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1164: 248–261.
- [30] Moreira MA, André LC, Cardeal ZDL. Analysis of plasticiser migration to meat roasted in plastic bags by SPME-GC/MS [J]. *Food Chem*, 2015, 178: 195–200.
- [31] Zhu HL, Cui SM, Wang WP, *et al.* Determination of phthalate esters in wine using dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography [J]. *Anal Lett*, 2014, 47: 1874–1887.
- [32] Yan HY, Cheng XL, Liu BM. Simultaneous determination of six phthalate esters in bottled milks using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography [J]. *J Chromatogr B*, 2011, 879: 2507–2512.
- [33] Fan YY, Liu SH, Xie QL. Rapid determination of phthalate esters in alcoholic beverages by conventional ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. *Talanta*, 2014, 119: 291–298.
- [34] 施雅梅, 徐敦明, 周昱, 等. QuEChERS/高效液相色谱测定食品中17种邻苯二甲酸酯[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(12): 1372–1376.
- Shi YM, Xu DM, Zhou Y, *et al.* Determination of 17 Phthalate Esters in Food by QuEChERS/High Performance Liquid Chromatography [J]. *J Instrum Anal*, 2011, 30(12): 1372–1376.
- [35] 荣维广, 阮华, 马永建, 等. 改进的 QuEChERS 气相色谱-质谱法检测豆浆中18种邻苯二甲酸酯[J]. *分析科学学报*, 2014, 30(3): 332–336.
- Rong WG, Ruan H, Ma YJ, *et al.* Determination of 18 phthalate acid esters in soya bean milk using the modified QuEChERS sample preparation method and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Anal Sci*, 2014, 30(3): 332–336.
- [36] Yin P, Liu X, Chen HP, *et al.* Determination of 16 phthalate esters in tea samples using a modified QuEChERS sample preparation method combined with GC-MS/MS [J]. *Food Addit Contam*, 2014, 31(8): 1406–1413.
- [37] 孙欣, 齐莉, 秦廷亨, 等. QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱法检测黄瓜中的19种邻苯二甲酸酯[J]. *色谱*, 2014, 32(11): 1260–1265.
- Sun X, Qi L, Qin TT, *et al.* Determination of 19 phthalate esters in cucumbers using QuEChERS coupled with gas chromatography- triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2014, 32(11): 1260–1265.
- [38] 柴丽月, 辛志宏, 蔡晶, 等. 食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的测定[J]. *食品科学*, 2008, 29(7): 362–365.
- Chai LY, Xin ZH, Cai J, *et al.* Determination of Phthalate Plasticizers in Foods [J]. *Food Sci*, 2008, 29(7): 362–365.
- [39] Xie QL, Liu SH, Fan YY. 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.

- [40] Zhang H, Chen XQ, Jiang XY. Determination of phthalate esters in water samples by ionic liquid cold-induced aggregation dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography [J]. *Anal Chem Acta*, 2011, 689(1): 137–142.
- [41] Qiao JD, Wang MY, Yan HY, *et al.* Dispersive solid-phase extraction based on magnetic dummy molecularly imprinted microspheres for selective screening of phthalates in plastic bottled beverages [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(13): 2782–2789.
- [42] 曹小妹, 吴晓燕, 李挥, 等. 固相萃取-气相色谱法测定食品包装材料中邻苯二甲酸酯类物质[J]. *食品科学*, 2012, 33(10): 251–254.
- Cao XM, Wu XY, Li H, *et al.* Determination of phthalate esters in plastic food packing materials by solid phase extraction-Gas Chromatography [J]. *Food Sci*, 2012, 33(10): 251–254.
- [43] 于志彬, 刘冰. 食品包装中有害物质迁移种类分析[J]. *中国包装工业*, 2013(5): 72–76.
- Yu ZB, Liu B. Analysis on the migration of hazardous substances in food packaging [J]. *China Packag Ind*, 2013(5): 72–76.
- [44] Bradley EL, Burden RA, Leon I, *et al.* Determination of phthalate diesters in foods [J]. *Food Addit Contam: Part A*, 2013, 30(4): 722–734.
- [45] 蔡智鸣, 王枫华, 赵文红, 等. 畜禽内脏食品中酞酸酯类环境污染物的测定[J]. *同济大学学报(医学版)*, 2003, 24(5): 395–397.
- Cai ZM, Wang FH, Zhao WH, *et al.* Determination of phthalic acid esters in the internal organs of pigs and chickens [J]. *J Tongji Univ (Med Sci)*, 2003, 24(5): 395–397.
- [46] 谭君, 林竹光. GC-EI-MS 内标法分析鱼肉中邻苯二甲酸酯[J]. *化学学报*, 2007, 65(24): 2875–2882.
- Tan J, Lin ZG. GC-EI-MS Internal standard analysis of phthalic acid esters in fish [J]. *Acta Chim Sin*, 2007, 65(24): 2875–2882.
- [47] 郭浩楠, 凌云, 李玉玉, 等. GC-MS 法检测谷类、根茎类蔬菜中 24 种邻苯二甲酸酯[J]. *食品科学*, 2013, 34(16): 164–168.
- Guo HN, Ling Y, Li YY, *et al.* Determination of 24 phthalate ester plasticizers in cereals and root vegetables by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2013, 34(16): 164–168.
- [48] Wu PG, Yang DJ, Zhang LQ, *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.
- [49] 刘靖靖, 赵晶, 田莹莹, 等. 啤酒中邻苯二甲酸酯的 GC-MS 测定[J]. *食品与发酵工业*, 2015, 41(3): 168–173.
- Liu JJ, Zhao J, Tian YY, *et al.* Analysis of phthalates in beer by GC-MS [J]. *Food Ferment Ind*, 2015, 41(3): 168–173.
- [50] Ye Q, Liu LH, Chen ZB, *et al.* Analysis of phthalate acid esters in environmental water by magnetic graphene solid phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1329: 24–29.
- [51] 罗璇, 李宁涛, 冯智劼, 等. 液相色谱-串联质谱法测定食品用塑料包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. *理化检验-化学分册*, 2014, 50(12): 1544–1546.
- Luo X, Li NT, Feng ZJ, *et al.* LC-MS/MS determination of phthalates in plastic food packaging [J]. *PTCA (Part B: Chem Anal)*, 2014, 50(12): 1544–1546.
- [52] Xu DM, Deng XJ, Fang EH. Determination of 23 phthalic acid esters in food by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1324: 49–56.
- [53] 李拥军, 熊文明, 陈坚文, 等. 固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法测定罗非鱼中 9 种邻苯二甲酸酯[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(3): 278–283.
- Li YJ, Xiong WM, Chen JW, *et al.* Determination of nine phthalic acid esters in tilapia by solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2012, 31(3): 278–283.
- [54] 迟建, 于志彬, 郝庆红. 食品及食品包装中邻苯二甲酸酯类化合物的测定分析[J]. *包装工程*, 2012, 33(15): 25–28.
- Chi J, Yu ZB, Hao QH. Determination of phthalate acid esters in food and food packaging materials [J]. *Packag Eng*, 2012, 33(15): 25–28.
- [55] 李满秀, 王华燕. 荧光法测定环境样品中的邻苯二甲酸酯[J]. *分析化学*, 2005, 33(9): 1315–1317.
- Li MX, Wang HY. Determination of phthalate esters in environmental samples by fluorometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2005, 33(9): 1315–1317.
- [56] 王成云, 杨左军, 张伟亚. 聚氯乙烯塑料中多种邻苯二甲酸酯类增塑剂的同时测定[J]. *聚氯乙烯*, 2006(1): 24–35.
- Wang CY, Yang ZJ, Zhang WY. Simultaneous determination of several kinds of phthalate plasticizers in PVC plastics [J]. *Polyvinyl Chloride*, 2006(1): 24–35.
- [57] Organization WH. Food safety risk analysis. A guide for national food safety authorities [J]. *Fao Food Nutr Paper*, 2006, 87(6): 447–464.
- [58] Ryu JY, Whang J, Park H, *et al.* Di(2-ethylhexyl) phthalate induces apoptosis through peroxisome proliferators-activated receptor-gamma and ERK 1/2 activation in testis of Sprague-Dawley rats [J]. *J Toxicol Environ Health*, 2007, 70: 1296–1303.
- [59] Park JD, Habeebu SS, Klaassen CD. Testicular toxicity of di-(2-ethylhexyl) phthalate in young Sprague-Dawley rats [J]. *Toxicology*, 2002, 171(2–3): 105–115.
- [60] Kumar N, Sharan S, Srivastava S, *et al.* Assessment of estrogenic potential of diethyl phthalate in female reproductive system involving both genomic and non-genomic actions [J]. *Reprod Toxicol*, 2014, 49: 12–26.
- [61] Ferguson KK, McElrath TF, Ko YA, *et al.* Variability in urinary phthalate metabolite levels across pregnancy and sensitivewindows of exposure for the risk of preterm birth [J]. *Environ Int*, 2014, 70: 118–124.
- [62] Huang Y, Li J, Garcia JM, *et al.* Phthalate levels in cord blood are associated with preterm delivery and fetal growth parameters in chinese women [J]. *PLoS One*, 2014, 9(2): 1–8.
- [63] Kakiuchi KS, Vetro JS, Suzuki S, *et al.* Effects of the PPAR γ agonist troglitazone on endothelial cells in vivo and in vitro: Differences between human and mouse [J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2009, 237(1): 83–90.
- [64] 庄群瑛, 杨月, 苏艳华, 等. 厦门市居民食品塑化剂暴露风险评估[J]. *中华预防医学杂志*, 2014, 48(7): 602–606.
- Zhuang QY, Yang Y, Su YH, *et al.* Exposure risk assessment of plasticizer in dietary food in Xiamen [J]. *Chin J Prev Med*, 2014, 48(7): 602–606.
- [65] 贺涛, 白小舰, 陈隽, 等. 饮用水源地塑化剂类污染物环境健康风险评估[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(S1): 26–31.
- He T, Bai X J, Chen J, *et al.* Environmental health risk assessment of

plasticizer contaminants in drinking water source [J]. China Environ Sci, 2013, 33(S1): 26–31.

- [66] Wang J, Chen GC, Christie P *et al.* Occurrence and risk assessment of phthalate esters (PAEs) in vegetables and soils of suburban plastic film greenhouses [J]. Sci Total Environ, 2015, 523: 129–137.

- [67] 隋海霞, 张磊, 毛伟峰, 等. 毒理学关注阈值方法的建立及其在食品接触材料评估中的应用[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(2): 109–113.

Sui HX, Zhang L, Mao WF, *et al.* Establishment of the threshold of toxicological concern with decision tree approach and its application in food contact materials [J]. Chin J Food Hyg, 2012, 24(2): 109–113.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



张 丹, 研究生, 主要研究方向为食品包装质量安全。

E-mail: 603537535@qq.com



许彦阳, 助理研究员, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: xyycas@163.com