

白酒中邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯荧光探针 测定方法的构建

王燕飞^{1*}, 高雨嫣², 陈盛¹, 陈莉¹, 黄丹¹, 王国军¹

(1. 台州市质量技术监督检测研究院, 台州 318000; 2. 浙江工商大学食品与生物工程学院, 杭州 310018)

摘要: **目的** 构建一种塑化剂邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP)含量测定的荧光探针检测方法。**方法** 基于芘分子满足激基缔合物的要求, 本文选择以芘为荧光探针, 设计合成了芘-聚氧乙炔蓖麻油体系(芘-EL体系)。**结果** 芘荧光探针在该体系中结合 DEHP 后发生荧光猝灭, 且荧光强度的降低与 DEHP 的浓度之间存在线性关系。荧光探针检测的最优条件为波长为 374 nm, 400 $\mu\text{mol/L}$ 芘-EL 体系, 相互作用时间 30 min。该方法对 DEHP 测定的线性范围为 5~30 $\mu\text{mol/L}$, 线性方程为 $\Delta F = -23.153 + 24.179C$, 线性相关系数 $r = 0.9929$, 检出限为 0.063 $\mu\text{mol/L}$, 相对标准偏差为 4.43% ($n = 6$)。**结论** 本方法具有可视化、成本低、高灵敏度、高选择性、操作简便等优点, 适用于白酒中 DEHP 的测定。

关键词: 芘; 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯; 荧光探针法

Establishment of new fluorescence probe method for detection of di(2-ethylhexyl)phthalate in white spirit

WANG Yan-Fei^{1*}, GAO Yu-Yan², CHEN Sheng¹, CHEN Li¹, HUANG Dan¹, WANG Guo-Jun¹

(1. Research Institute of Quality & Technical Supervision and Inspection, Taizhou 318000, China; 2. School of Food Science and Biotechnology, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China)

ABSTRACT: Objective To develop a method for the determination of the content of the plasticizer phthalate (di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP) by fluorescence probe detection. **Methods** Based on the requirement that the pyrene molecule satisfies the radical connective compound, pyrene was selected as the fluorescent probe in this paper, and pyrene-polyoxyethylene castor oil system (pyrene-EL system) was designed and synthesized. **Results** The fluorescence quenching of pyrene fluorescence probe combined with diethylene phthalate(2-ethyl) hexyl ester (DEHP) occurred in the system, and a linear relationship existed between the reduction of fluorescence intensity and the concentration of DEHP. The optimal condition for fluorescence probe detection was a pyrene-EL system with a wavelength of 374 nm and interaction time of 30 min. The linear range of the method for the determination of DEHP was 5-30 $\mu\text{mol/L}$, the linear equation was $\Delta F = -23.153 + 24.179C$ ($r = 0.9929$), and the limit of detection was 0.063 $\mu\text{mol/L}$, the relative standard deviation was 4.43% ($n = 6$). **Conclusion** The method has the advantages of visualization, low cost, high sensitivity, high selectivity and simple operation, which is suitable for the determination

基金项目: 浙江省质检科研计划项目(20170265)、浙江省台州市科技局项目(1701gy13)、浙江工商大学研究生科研创新基金项目

Fund: Supported by Zhejiang Quality Inspection Research Project (20170265), Taizhou Science and Technology Bureau Project (1701gy13), and Research Innovation Fund for Graduate Students of Zhejiang Gongshang University

*通讯作者: 王燕飞, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品、食品相关产品及纺织品等的分析检测研究。E-mail: 164481261@qq.com

*Corresponding author: WANG Yan-Fei, Master, Engineer, Research Institute of Quality & Technical Supervision and Inspection, Taizhou 318000, China. E-mail: 164481261@qq.com

of DEHP in liquor.

KEY WORDS: pyrene; di(2-ethylhexyl)phthalate; fluorescent probe method

1 引言

塑化剂邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(di(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP), 是一种被广泛使用的邻苯二甲酸酯类塑化剂, 广泛应用于聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)及食品塑料包装材料中, 与邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二异壬酯(diisononyl phthalate, DINP)一起是我国食品包装塑料常用的邻苯二甲酸酯类(phthalic acid esters, PAEs)^[1]。关于塑化剂的危害, 近年来常有报道^[2-4]。为保护消费者的健康, 维护生态环境安全, 世界各国纷纷出台相关政策限制邻苯二甲酸酯类塑化剂的使用, 且限制的种类越来越多^[5-7], 欧洲化学品管理署现已将 DEHP、邻苯二甲酸丁苄酯(butyl benzyl phthalate, BBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(di iso butyl ortho phthalate, DIBP)和 DBP 列为需要授权的物质。近年来, 白酒类产品中频繁检出塑化剂 DEHP 的存在, DEHP 在乙醇中迁移率较高, 究其原因, 环境污染、包装材料和管道迁移污染等都有可能致白酒中含有塑化剂^[8]。

PAEs 的测定方法主要有紫外分光光度法(ultraviolet spectrophotometry, UV)^[9]、液相色谱法(liquid chromatography, LC)^[10,11]、气相色谱法(gas chromatography, GC)^[12-14]、气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[15,16]、液相色谱-质谱联用法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)^[17]等。目前食品中 DEHP 检测的国家标准为 GB 5009.271-2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[18], 检测方法为气相色谱-质谱联用(GC-MS)。由于乙醇对 DEHP 有较好的溶解性, 因此标准在使用正己烷溶剂萃取白酒中的 DEHP 时, 回收率差, 影响结果, 且存在仪器设备价格昂贵、不易普及等问题。近年来, 荧光分析方法慢慢地得到了发展, 此方法也被运用到许多领域^[19-23], 荧光法相较于一般的分光光度法, 有着灵敏度高、选择性好、费用较为低廉的优点。因此, 在化学的分析以及仪器的分析方面充当着重要的角色, 也有着较为广阔的前景。荧光法包括荧光偏振法、荧光传感器、荧光猝灭法、荧光免疫法以及荧光探针法等。

荧光探针法在检测领域表现出很大的实用价值, 并且在很多领域占据它的一席之地^[24-26], 但利用荧光探针法检测酒中塑化剂的报道并不多见。本文将通过荧光探针法来检测白酒中的塑化剂, 选用芘作为荧光探针, 对塑化剂邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)含量进行测定研究。本研究利用芘作为荧光探针^[27], 在芘的晶体中, 可以观察到激基缔合物的荧光。由于芘分子在晶体中是成对平行排列的,

形成的是二单元组, 满足激基缔合物的要求。再通过对实验所形成的反应体系条件的优化, 如最佳表面活性剂浓度的选择, 相互作用时间的影响, 标准曲线的建立, 共存物质的影响等几个方面来进行研究白酒中邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯荧光探针法测定方法的构建, 以期为食品安全监管过程中利用荧光探针来检测塑化剂的含量提供参考。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

芘(纯度 $\geq 97\%$, 德国 Fluka 试剂公司); 氯化钠(纯度 98%)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)(纯度 99%)、聚氧乙烯蓖麻油(EL)、蔗糖、乙酸乙酯(纯度 $\geq 99.5\%$)、无水乙醇(纯度 $\geq 99.7\%$)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 吐温 80(纯度 99%)(上海晶纯生化科技股份有限公司); 十二烷基苯磺酸钠(纯度 $\geq 90\%$, 成都市科龙化工试剂厂); 所用试剂均为分析纯, 实验用水为双重蒸馏水。

2.2 仪器与设备

F-7000 三维荧光光谱仪(日本日立公司); AL 1049 电子天平、FE20 pH 计(美国梅特勒-托利多仪器有限公司); DF-101Z 集热式磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司); 2 cm 柱形磁力搅拌子(杭州常盛化工仪器有限公司); KQ-C 型气流烘干机(巩义市予华仪器有限责任公司); KQ2200DB 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

2.3 实验方法

在一系列 10 mL 的容量瓶中依次加入 0.5 mL 浓度为 0.5 $\mu\text{mol/L}$ 的芘水溶液作为荧光探针, 0.5 mL 浓度为 400 $\mu\text{mol/L}$ 的聚氧乙烯蓖麻油溶液, 然后取其中一瓶作为空白对照组, 并向其他容量瓶中依次加入不同体积的 DEHP 水乙醇溶液, 振荡使其充分反应, 静置 30 min 后, 用波长为 335 nm 的激发光激发, 测定其在 350~450 nm 波长处的荧光强度 F , 同时在相同条件下测定空白对照液的荧光强度 F_0 , 并求其差值。再通过各个实验条件的优化, 来考察这些共存物质对实验结果的影响。

3 结果与分析

3.1 芘探针与 DEHP 相互作用的荧光光谱

本实验通过测定芘探针分子对塑化剂 DEHP 的作用, 发现在 350~450 nm 的波长下, 荧光效应较明显。本实验考察了 DEHP 浓度为 0、10、20、30 $\mu\text{mol/L}$ 时对芘荧光强度

的影响, 详见图 1。从图 1 可看到, 随着塑化剂浓度的增加, 荧光强度是呈现线性下降的趋势。可观察到, 图中荧光强度减少的程度与加入的 DEHP 的浓度有一定的线性关系, 具有良好的分子识别能力, 可以敏感地有选择地识别 DEHP, 因此认为该体系可用于 DEHP 含量的测定。至于图中所出现的现象, 猜测可能是在这个体系的反应中发生了荧光猝灭^[28]。

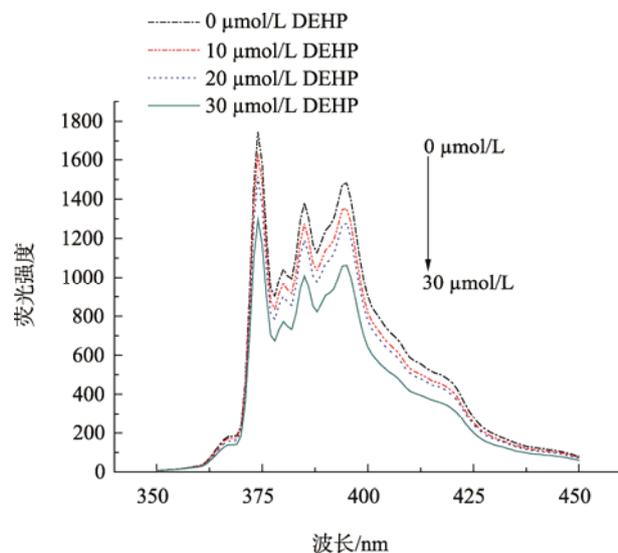


图 1 不同 DEHP 含量的荧光光谱
Fig.1 Fluorescence spectra of different DEHP contents

3.2 实验条件的优化

3.2.1 荧光发射波长的影响

芘是一种疏水探针, 对溶液的微极性很敏感。当荧光激发波长为 335 nm 时, 芘会出现 5 个发射峰。在图 1 荧光光谱图中可以观察到比较灵敏的峰是在波长 374、385、395 nm 处。荧光猝灭是可能导致荧光强度下降的原因。也表明荧光信号的变化, 激发态的芘分子形成一种激基复合物与塑化剂之间存在着某种作用, 这也证实芘探针可以用于此体系。本实验利用在相同条件下测定未加塑化剂 DEHP 时的荧光强度(F_0), 以及加入 DEHP 后的荧光强度(F), 计算荧光猝灭值 $\Delta F(F_0-F)$ 。图 2 中的(a), (b)和(c)3 组图分别是在波长 374、385、395 nm 处的荧光光谱图。以上的结果是每个样品现配现测并且重复 3 次实验之后得出的结果。在判断何处峰灵敏时, 利用 DEHP 浓度为 30 $\mu\text{mol/L}$ 时的最高峰的 ΔF 减去 DEHP 浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$ 的差值以及 DEHP 浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$ 时的最高峰的 ΔF 减去 DEHP 浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的差值来进行计算说明。显而易见, 通过比较差值的大小, 可以发现(a)图的差值最大, 荧光光谱峰较为灵敏, 接下去对于体系各个条件的优化, 都会以 374 nm 波长作为考察对象进行分析。

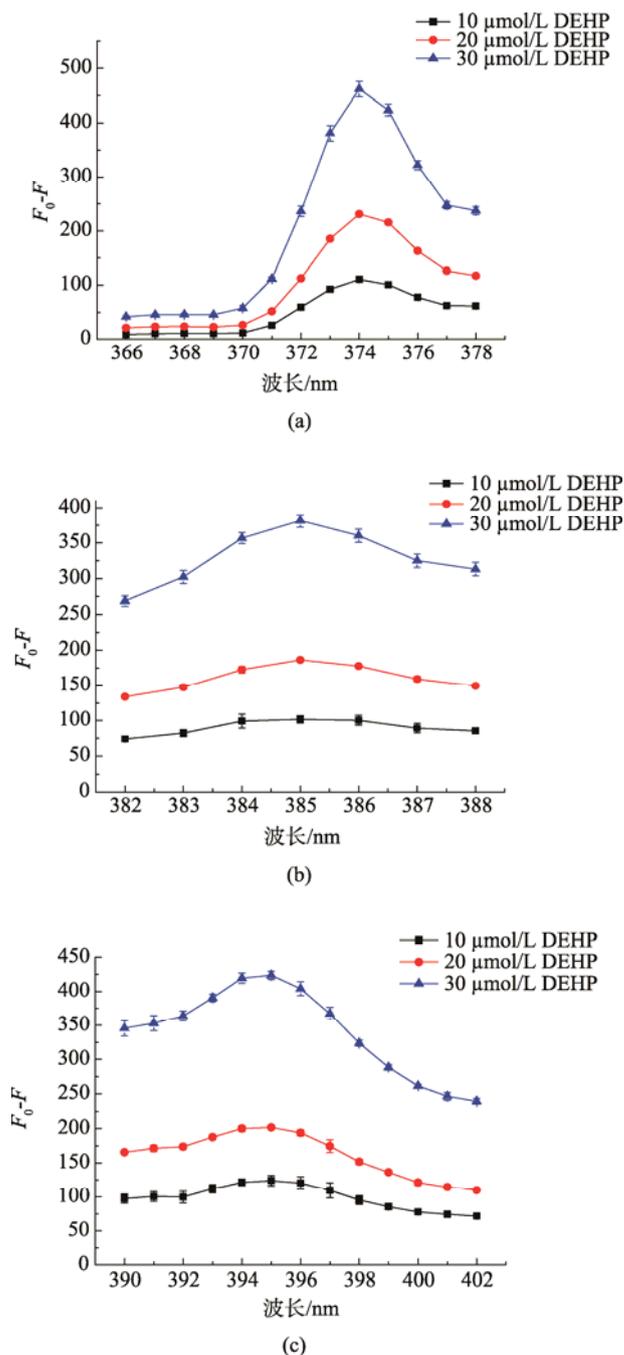


图 2 不同波长(a)波长 374nm 处(b)波长 385nm 处(c)波长 395nm 处的荧光光谱峰($n=3$)

Fig.2 Fluorescence peaks at different wavelengths of 374 nm (a), 385 nm (b) and 395 nm(c) ($n=3$)

3.2.2 表面活性剂的影响

实验共选取 3 种较为常见的表面活性剂, 分别是阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 SDBS、非离子型表面活性剂聚氧乙烯蓖麻油-EL 以及非离子型表面活性剂吐温-80。这 3 种表面活性剂分别与芘探针形成芘-SDBS、芘-EL、芘-Tween-80 体系。且吐温 80 临界胶束浓度(critical

micelle concentration, CMC)为 20 $\mu\text{mol/L}$, EL 的 CMC 为 30 $\mu\text{mol/L}$, SDBS 的 CMC 为 1200 $\mu\text{mol/L}$ 。表面活性剂在水中形成胶束的条件是, 表面活性剂的浓度要大于 CMC^[29], 故三者的浓度分别选择为 400、400、2000 $\mu\text{mol/L}$, 所用的浓度可以形成胶束, 并且保证能够充分地形成, 浓度越高, 胶束可能越多。如图 3 所示, 可以观察到在 3 种实验体系下重复 3 次实验之后, 通过比较响应值 ΔF 的大小, 可以看到在芘-EL 体系下进行实验时, 加入 DEHP 后的 ΔF 值最大, 变化最为明显, 在最高峰处的 ΔF 值是在 110 左右。相似地, 芘-SDBS 体系在最高峰处的 ΔF 值是在 90 左右, 芘-Tween-80 体系最高峰处的 ΔF 值是在 40 左右。故认为芘-EL 体系较为灵敏, 体系也相对稳定, 所以本实验选取芘-EL 体系。

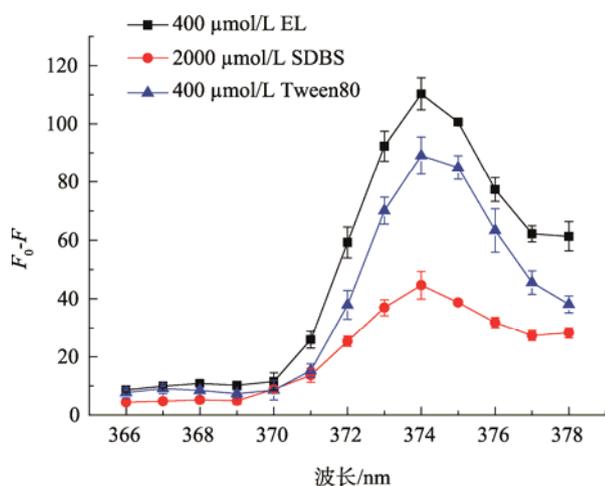


图 3 不同种类的表面活性剂对芘探针荧光信号的影响($n=3$)
Fig.3 Effects of different kinds of surfactants on the fluorescence signals of pyrene probe($n=3$)

3.2.3 聚氧乙烯蓖麻油浓度的影响

实验中选取了芘-EL 体系, 确定了 EL 为最终选择的表面活性剂。本实验共选取了 EL 的 3 种浓度进行对比实验, 实验的结果如图 4 中所示。图中显示的是在 366~378 nm 之间不同含量的 EL 对应的荧光响应值 ΔF 的分布情况。选取这 3 种间隔较大的含量是为了让实验结果更清晰可见。显而易见, 400、800、1200 $\mu\text{mol/L}$ EL 这 3 种浓度下, 400 $\mu\text{mol/L}$ 浓度 EL 的峰值最高, 后两者的峰值则比较接近, 且前者明显比后两者高出很多。故本次实验选取 EL 的浓度为 400 $\mu\text{mol/L}$ 。

3.2.4 相互作用时间的影响

本实验还考察了相互作用时间对实验结果的影响。在控制其他反应条件不变的情况下, 分别将相互反应的时间设置在配制完溶液之后等待 0 min(立即去测), 等待 30 min 后以及等待 60 min 之后去测, 每个样品现配现测并且重复 3 次实验, 检测结果如图 5 所示。从图中可以看到, 等待

0 min(立即去测)的荧光响应值 ΔF 在 140 左右; 等待 30 min 后荧光响应值 ΔF 在 180 左右; 等待 60 min 后荧光响应值 ΔF 在 150 左右。从数值上的大小来比较, 等待 30 min 后的荧光强度变化最大, 反应最为灵敏。所以本实验选取反应 30 min 后进行, 使得体系的反应更加充分。

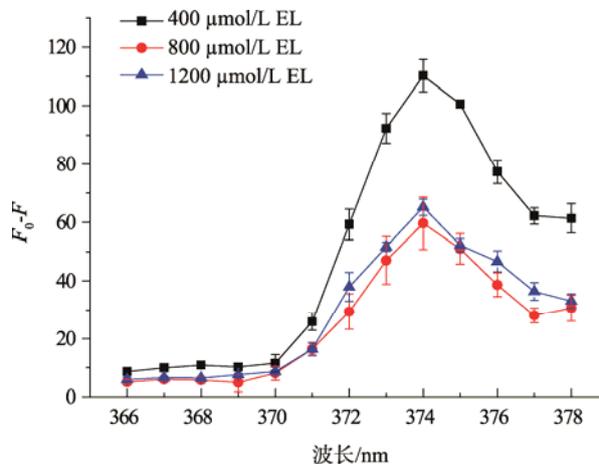


图 4 不同浓度的聚氧乙烯蓖麻油对芘探针荧光信号的影响($n=3$)

Fig.4 Effect of different concentrations of castor oil on the fluorescence signal of pyrene probe ($n=3$)

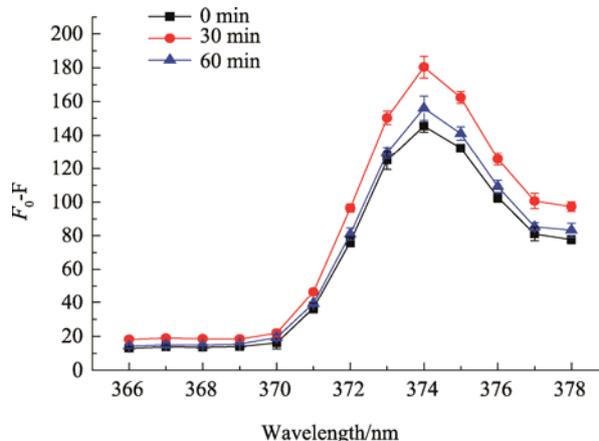


图 5 相互作用时间对芘探针荧光信号的影响($n=3$)

Fig.5 Effect of interaction time on fluorescence signal of pyrene probe ($n=3$)

3.2.5 乙醇浓度的影响

因白酒体系中乙醇的存在, 所以通过在体系中分别加入 0%vol、10%vol、50%vol 的乙醇, 来考察乙醇是否会对测定结果有影响。至于选择这 3 种间隔较大的浓度也是为了让实验的结果更加清晰明了。每个样品现配现测并且重复 3 次实验之后, 检测结果如图 6 所示。

从图中可看到, 无水乙醇浓度不同, 但是荧光响应值 ΔF 的变化不大, 3 条曲线所对应的荧光强度的变化值也相差不大。可看出无水乙醇溶剂对体系的影响是比较小的,

几乎没有,这说明此方法用于酒中的 DEHP 检测,酒精的影响不大。

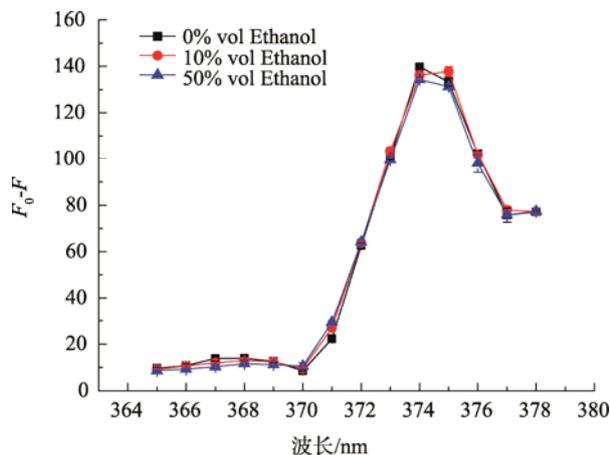


图6 乙醇的浓度对比探针荧光信号的影响($n=3$)

Fig.6 Effect of concentration of ethanol on fluorescence signal of pyrene probe ($n=3$)

3.2.6 NaCl 浓度的影响

通过向体系中添加氯化钠水溶液来考察离子强度会对测定结果存在怎样的影响。本实验通过在体系中分别加入 0、10、100 mmol/L 3 种浓度的氯化钠水溶液,来考察 NaCl 浓度的大小是否会对测定结果有影响。每个样品现配现测并且重复 3 次实验之后,检测出来的结果如图 7 所示。

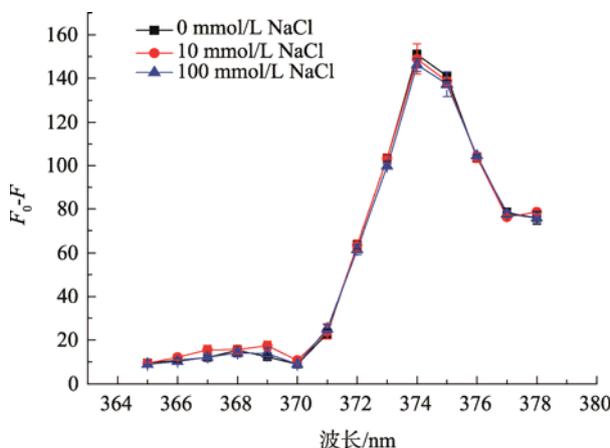


图7 NaCl 浓度对比探针荧光信号的影响($n=3$)

Fig.7 Effect of NaCl concentration on the fluorescence signals of pyrene probe($n=3$)

相似地,在图中可以发现,NaCl 溶液的 3 个浓度跨度较大,但是荧光响应值 ΔF 的变化不大,3 条曲线所对应的荧光强度的变化值也相差不多。故本实验最后也选择不加入 NaCl 溶液。

3.2.7 共存物质的影响

白酒中总酯、糖分普遍存在,在反应体系已被优化的实验条件下,将一些常见的共存离子及物质放入反应体系中,来考察共存物质对塑化剂 DEHP 的含量测定结果是否

存在影响。

本次实验在体系中加入一定量的蔗糖以及乙酸乙酯来进行实验,进行部分模拟。检测结果如表 1 所示,可看到,体系中加入部分共存物对塑化剂 DEHP 的检测结果影响并不大,相对误差均 $< 5\%$ 。

3.3 检出限、精密度和标准工作曲线

通过对体系各个条件的优化,并且按照之前的实验方法得到荧光强度 F ,同时在相同条件下测定空白对照液的荧光强度 F_0 ,并求其差值 $\Delta F = F - F_0$,以 ΔF 对应 DEHP 的各个浓度作图,得标准曲线。测定塑化剂 DEHP 含量的标准工作曲线如图 8 所示,线性方程为: $\Delta F = -23.153 + 24.179C$,线性相关系数 $r = 0.9929$,线性范围为 $5 \sim 30 \mu\text{mol/L}$,检出限为 $0.063 \mu\text{mol/L}$ 。对含量为 $10 \mu\text{mol/L}$ 的 DEHP 标准溶液进行平行 6 次测定的平均值为 $10.2 \mu\text{mol/L}$,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 4.43% 。

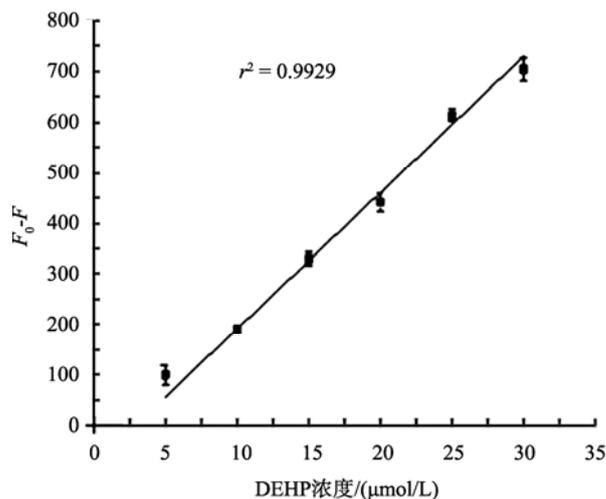


图8 荧光强度与塑化剂 DEHP 之间的线性关系

Fig.8 Linear relationship between fluorescence intensity and DEHP concentration

4 结论与讨论

本实验以芘为荧光探针,构建了白酒中塑化剂邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)含量测定的荧光探针检测法。考察了荧光发射波长、表面活性剂种类及其浓度、相互作用时间、乙醇浓度、NaCl 浓度、共存物质等多种因素对检测体系的影响,最终选取波长为 374 nm , $400 \mu\text{mol/L}$ 芘-EL 体系,相互作用时间 30 min ,作为荧光探针检测的条件,其他共存物、乙醇、NaCl 溶液等影响都在可控范围之内。本检测方法线性范围宽、检测限低,此方法实验操作简便、设备便宜,检测速度快、灵敏度高,可延伸应用到其他酒类或饮料等的分析检测,广泛应用到企业等的快速检测分析中。

表 1 部分共存物质的影响
Table 1 Part of the coexistence of material effects

| 共存物质 | 浓度/(mmol/L) | 相对误差/% | 共存物质 | 浓度/(mmol/L) | 相对误差/% |
|------|-------------|--------|------|-------------|--------|
| 蔗糖 | 1 | +1.2 | 蔗糖 | 10 | +3.9 |
| 乙酸乙酯 | 1 | +0.8 | 乙酸乙酯 | 10 | +2.7 |

参考文献

- [1] 步召胜. 食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯含量的测定[J]. 塑料工业, 2017, 45(5): 96-98.
Bu ZS. Determination of phthalic acid esters on plastic materials for food packaging [J]. China Plast Ind, 2017, 45(5): 96-98.
- [2] Benson R. Hazard to the developing male reproductive system from cumulative exposure to phthalate esters-dibutyl phthalate, diisobutylphthalate, butylbenzyl phthalate, diethylhexyl phthalate, dipentylphthalate, and diisononyl phthalate [J]. Regul Toxicol Pharmacol, 2009, 53(2): 90-101.
- [3] 李俊玲, 王冬梅, 王余萍. 固相萃取-三重串联四极杆气相色谱/质谱联用测定食用油中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(6): 782-785.
Li JL, Wang DM, Wang YP. Determination of 16 phthalate esters in edible oil by solid phase extraction-triple series quadrupole gas chromatography/mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, 24(6): 782-785.
- [4] Kay VR, Chambers C, Foster WG. Reproductive and developmental effects of phthalate diesters in females [J]. Crit Rev Toxicol, 2013, 43(3): 200-219.
- [5] Australian Competition & Consumer Commission. Product Safety Bulletin-Children's Plastics products with more than 1 percent diethyl hexyl phthalate(DEHP), 2010 [Z].
- [6] Directive 2005/84/EC of the European Parliament and of the Council of 14 December 2005 Amending for the 22nd time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the member states relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (phthalates in toys and childcare articles) [Z]. Official Journal of the European Union, 2005, L344: 40-43.
- [7] Statement of Policy: Testing of component parts with respect to section 108 of the consumer product safety improvement act [S].
- [8] 郭莉, 郝帅, 刘善晶. 白酒塑料包装中增塑剂的迁移行为[J]. 塑料工业, 2017, 45(12): 93-95.
Guo L, Hao S, Liu SJ. Migration behavior of plasticizer in liquor plastic packaging [J]. China Plast Ind, 2017, 45(12): 93-95.
- [9] 黄晓东, 谢飞飞, 董彪, 等. 紫外分光光度法测定白酒中的 DEHP 含量[J]. 光谱实验室, 2014, 31(2): 218-222.
Huang XD, Xie FF, Dong B, et al. Determination of DEHP in liquor by ultraviolet spectrophotometry [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2014, 31(2): 218-222.
- [10] 马燕玲, 陈令新, 丁养军, 等. 超声辅助分散液液微萃取-高效液相色谱测定水样中的 4 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 色谱, 2013, 31(2): 155-161.
Ma YL, Chen LX, Ding YJ, et al. Simultaneous determination of four phthalate esters in water samples using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(2): 155-161.
- [11] Hayasaka Y. Analysis of phthalates in wine using liquid chromatography tandem mass spectrometry combined with a hold-back column: Chromatographic strategy to avoid the influence of pre-existing phthalate contamination in a liquid chromatography system [J]. J Chromatogr A, 2014, 1372: 120-127.
- [12] 李敏霞, 吴京洪, 曾玮, 等. 液相微萃取-气相色谱法测定水样中邻苯二甲酸酯[J]. 分析化学, 2006, 34(8): 1172-1174.
Li MX, Wu JH, Zeng W, et al. Determination of phthalates in water samples by liquid phase microextraction and gas chromatography [J]. Chin J Anal Chem, 2006, 34(8): 1172-1174.
- [13] 陈海东, 鲜敬鸣, 邹惠仙, 等. 固相微萃取气相色谱法(SPME-GC)测定水体中邻苯二甲酸酯[J]. 分析实验室, 2006, 25(3): 32-36.
Chen HD, Xian QM, Zou HX, et al. Application of solid-phase microextraction and gas chromatography to the analysis of phthalic acid esters in water [J]. Chin J Anal Lab, 2006, 25(3): 32-36.
- [14] Lizak R, Verlinde P. Determination of Bis-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) in sports drinks by isotope dilution headspace solid phase micro extraction gas chromatography mass spectrometry [J]. European Union, 2011, 4(12): 45-49.
- [15] 徐幸, 杨卫花, 赵浩军, 等. 气相色谱-串联质谱法测定不同酒类食品中 17 种邻苯二甲酸酯[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(3): 877-882.
Xu X, Yang WH, Zhao HJ, et al. Determination of 17 phthalate esters in different wines and liquors by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2013, 4(3): 877-882.
- [16] 刘俊, 朱然, 田延河, 等. 气相色谱-质谱法对食品包装材料中邻苯二甲酸酯类与己二酸酯类塑化剂的同时测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(9): 943-947.
Liu J, Zhu R, Tian YH, et al. Determination of residual fourteen kinds of phthalates and five kinds of adipates in food packaging materials by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2010, 29(9): 943-947.
- [17] 杨荣静, 卫碧文, 高欢, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测食品接触材料中的 17 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 环境化学, 2012, 31(6): 925-929.
Yang RJ, Wei BW, Gao H, et al. Determination of 17 kinds of phthalate ester plasticizers in food contact materials by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Environ Chem, 2012, 31(6): 925-929.
- [18] GB 5009.271-2016 食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S]. GB 5009.271-2016 National food safety standard-Determination of phthalates in foods [S].
- [19] Guo J, Luo K, Chen DH, et al. A rapid and sensitive method for the

- determination of dibutylphthalate in wine by flow-injection chemiluminescence analysis [J]. *J Food Compos Anal*, 2013, (31): 226–231.
- [20] Zhang J, Li TZ, Zhang TH, *et al.* Receptor-based fluorescence polarization assay to detect phthalate esters in Chinese spirits [J]. *Food Anal Method*, 2017, 10: 1293–1300.
- [21] Gong CB, Ou XX, Liu S, *et al.* A molecular imprinting-based multifunctional chemosensor for phthalate esters [J]. *Dyes Pigments*, 2017, 137: 499–506.
- [22] 刘梦琴, 冯泳兰, 曾荣英, 等. 荧光猝灭法快速测定环境样品中的邻苯二甲酸二丁酯[J]. 衡阳师范学院学报, 2012, 33(3): 71–73.
Liu MQ, Feng YL, Zeng RY, *et al.* Rapid determination of dibutyl phthalate in environmental samples by fluorescence quenching [J]. *J Hengyang Norm Univ*, 2012, 33(3): 71–73.
- [23] Xie DD, Han RY, Shen JC, *et al.* Determination of trace carbaryl in water using europium-diallylphthalate as fluorescent probe [J]. *Chin J Anal Chem*, 2015, 43(7): 1069–1074.
- [24] Zhang MC, Sheng YL. An indirect competitive fluorescence immunoassay for determination of dicyclohexyl phthalate in water samples [J]. *J Fluoresc*, 2010, 20(6): 1167–1173.
- [25] 徐鉴, 扶庆权, 张辉, 等. 8-羟基喹啉类荧光探针的合成及其对食品中 Al^{3+} 含量的检测[J]. 食品科学, 2017, 38(18): 292–296.
Xu J, Fu QQ, Zhang H, *et al.* Synthesis and application of a novel fluorescent probe based on 8-hydroxyquinoline for Al^{3+} detection in food [J]. *Food Sci*, 2017, 38(18): 292–296.
- [26] Xie DD, Han RY, Shen JC, *et al.* Determination of trace carbaryl in water using europium-diallyl phthalate as fluorescent probe [J]. *Chin J Anal Chem*, 2015, 43(7): 1069–1074.
- [27] 白凤莲. 激基缔合物和激基复合物[J]. 化学通报, 1985, (6): 31–35.
Bai FL. Synthesis and application of a novel fluorescent probe based on 8-hydroxyquinoline for Al^{3+} detection in food [J]. *Chem Bull*, 1985, (6): 31–35.
- [28] 程定玺, 赵亚鹏, 左国强. 荧光光谱法测定有机磷农药残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2010, 46: 645–647.
Cheng DX, Zhao YP, Zuo GQ. Determination of organophosphorus pesticide residues by fluorescence spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal B*, 2010, 46: 645–647.
- [29] Kim IS, Park JS, Kim KW. Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using nonionic surfactants in soil slurry [J]. *Appl Geochem*, 2001, 16(11): 1419–1428.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



王燕飞, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品、食品相关产品及纺织品等的分析检测研究。

E-mail: 164481261@qq.com