

气相色谱-质谱法检测蔬菜中3种主要塑化剂含量

唐晓伟*, 刘鸿滨

(北京市农林科学院蔬菜研究中心, 北京 100097)

摘要: **目的** 建立气相色谱-质谱法检测蔬菜中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(Di(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)、邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)以及邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)3种主要塑化剂的含量。**方法** 样品经正己烷超声提取后, 经 Ttx-5MS(30.0 m×0.25 mm×0.25 μm)色谱柱分离, 进样口温度为 260 °C; 载气流速为 1.0 mL/min, 柱箱程序升温, 外标法定量检测。**结果** 在 0.025~0.5 μg/mL 浓度范围内 3 种塑化剂的线性关系良好($r>0.999$), 检出限分别为 0.0048、0.0080、0.015 μg/mL, 加标回收率为 103.68%~118.65%, 相对标准偏差在 1.16%~5.23%, 满足定量分析要求。**结论** 本方法简单, 快速, 适用于不同蔬菜中 3 种塑化剂的定量分析, 且部分塑化剂类化学污染物在叶菜类蔬菜中存在污染积累效应。

关键词: 蔬菜; 塑化剂; 气相色谱-质谱法

Determination of 3 main plasticizers in vegetables by gas chromatography-mass spectrometry

TANG Xiao-Wei*, LIU Hong-Bin

(Vegetable Research Center of Beijing Academy of Agricultural and Forestry Sciences, Beijing 100097, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination the content of 3 main plasticizers of Di(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP), diisobutyl phthalate (DIBP) and dibutyl phthalate(DBP) in vegetables by gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** The sample was ultrasonically extracted by n-hexane and separated by Ttx-5MS (30.0 m×0.25 mm×0.25 μm) column. The inlet temperature was 260 °C. The carrier gas flow rate was 1.0 mL/min, the temperature was programmed in the column box, and the content was quantitative detected by external standard method. **Results** The linear relationship of the 3 plasticizers was good in the concentration range of 0.025~0.5 μg/mL ($r>0.999$), and the limits of detection were 0.0048, 0.0080, 0.015 μg/mL, respectively. The standard recoveries were 103.68%~118.65%, with the relative standard deviations were 1.16%~5.23%, which met the requirements of quantitative analysis. **Conclusion** The method is simple and rapid, and is suitable for quantitative analysis of three plasticizers in different vegetables, and some plasticizer chemical pollutants have a pollution accumulation effect in leafy vegetables.

KEY WORDS: vegetable; phthalate ester plasticizer; gas chromatography-mass spectrometry

基金项目: 北京市农林科学院科技创新能力建设专项(KJCX20180301)

Fund: Supported by Special Project of Science and Technology Innovation Capacity Building of Beijing Academy of Agricultural and Forestry Sciences (KJCX20180301)

*通讯作者: 唐晓伟, 副研究员, 主要研究方向为蔬菜营养与安全检测。Email: tangxiaowei@nervc.org

*Corresponding author: TANG Xiao-Wei, Associate Professor, Vegetable nutrition and quality testing laboratory of Vegetable Research Center of Beijing Academy of Agricultural and Forestry Sciences. No.50, Zhanghua Road, Hai dian District, Beijing 100097, China. E-mail: tangxiaowei@nervc.org

1 引言

根据经合组织和国际能源署 2015 年的数据, 世界上塑料消费前 5 个国家年平均每人的消费量已经超过 50 kg, 我国为 45.1 kg^[1]。美国环境保护署(United States Environmental Protection Agency, EPA)把邻苯二甲酸酯类物质中的 6 种列入“优先监测污染物名单”。我国将邻苯二甲酸酯类物质中的 3 种列入优先控制污染物黑名单^[2]。

随着塑料制品的广泛应用和塑料消费的迅猛增长, 国际国内学者对塑化剂特别是邻苯二甲酸酯类化合物(phthalic acid esters, PAEs)引发的人体健康的潜在危害越发关注, 相关报道也越来越多^[3-9]。已有的研究证实, PAEs 与哮喘、乳腺癌、II 型糖尿病相关, 特别是孕妇、儿童、青少年更易受其影响。由于 PAEs 在塑料基质中以氢键和范德华力存在^[10], 比较容易断裂, 容易从塑料制品向外界迁移进入到环境或被包装产品中, 造成相应的环境污染。根据欧盟化学品注册、评估、许可和限制法规, 低分子量的邻苯二甲酸盐类增塑剂如邻苯二甲酸(2-乙基己基酯)(Di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP), 邻苯二甲酸二丁酯(decyl butyl phthalate, DBP)和邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)已经被标记为高度关注物质(substances of very high concern, SVHC)^[11]。因此, 本研究重点以这 3 种化合物作为目标化合物进行研究。

针对邻苯二甲酸酯类塑化剂的分析, 多集中在包装材料, 饮料, 白酒和食用油等中塑化剂的含量检测^[12-15]。对蔬菜中塑化剂含量的研究, 已有的文献多以高效液相色谱(high-performance liquid chromatography, HPLC)或高效液相色谱-质谱联用(high-performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)法对蔬菜中 DBP 的含量进行分析^[2,16,17]。该方法多采用乙醚提取, 流动相用甲醇和氯仿等有机溶剂, 存在操作繁琐, 毒性大等缺点。王会峰等^[18]采用了固相萃取(solid phase extraction, SPE)结合气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对大葱等蔬菜 23 种邻苯二甲酸酯类化合物残留进行了分析, 方法以乙腈提取, 经 SPE 柱净化, 操作繁琐, 耗时长, 乙腈的毒性也较大, 不适合高通量蔬菜样本的分析。而采用气相色谱-串联质谱法检测蔬菜中的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二异丁酯以及邻苯二甲酸二丁酯研究相对较少。

本研究以正己烷为提取溶剂, 采用气相色谱-串联质谱法分析检测技术检测蔬菜中 3 种主要塑化剂的含量, 为蔬菜中塑化剂残留预警研究奠定基础。

2 材料与方 法

2.1 实验材料

供试蔬菜为豇豆和芹菜, 分别于 2018 年 5 月, 8 月, 11

月, 12 月和 2019 年 3 月, 5 月, 8 月 7 批次购于北京新发地蔬菜批发市场。

2.2 试剂与仪器

标准品: 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP, 纯度 99.3%)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP, 纯度 99.5%)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP, 纯度 99.4%)(德国 Dr.S.Ehernstorfer 公司); 正己烷(色谱级, Fisher Scientific(中国)有限公司)。

BT124S 电子天平(Max=120 g, d=0.1 mg, 德国 SARTORIUS 公司); KQ-600DE 超声波发生器(昆山市超声仪器有限公司); Vortex Genius3 漩涡混匀器(德国 IKA-Werke GmbH & Co.KG 公司); Z-216MK 离心机(德国 Hermle labortechnik GmbH 公司); ASE300 加速溶剂萃取仪(美国 Dionex 公司); GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱仪(日本岛津公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 样品采集要求

考虑到塑化剂检测的特殊性, 从样品采集, 样品前处理及净化离心等所有操作均避免一切与塑料有关的器皿。样品采集袋采用特制的布袋子, 匀浆捣碎机采用不锈钢刀具和玻璃容器, 离心试管均采用玻璃制品。

2.3.2 提取及净化

蔬菜样品经冷冻干燥组织粉碎后, 准确称取蔬菜粉末样品 0.20 g 于 10 mL 玻璃试管中, 加入 3 mL 蒸馏水, 涡旋均匀, 再加入 3 mL 色谱纯正己烷, 涡旋 1 min, 超声提取 30 min, 以 3000 r/min 离心 20 min, 取上清液供 GC-MS 分析。

2.3.3 仪器条件

Ttx-5MS 色谱柱(30.0 m×0.25mm×0.25 μm); 进样口温度: 260 °C; 进样方式: 不分流; 载气为高纯氦气(He99.999%); 载气流速: 1.0 mL/min; 柱箱升温程序: 起始温度为 60 °C, 保持 1 min, 以 20 °C/min 升温至 220 °C 并保持 1.0 min; 再以 5 °C/min 升温至 250 °C 并保持 1.0 min; 最后以 20.0 °C/min 升温至 300 °C 并保持 20.0 min; 溶剂切除时间为 7 min, 总时间为 29 min。

离子源为电子轰击源(electron impact, EI); 离子源温度: 230 °C; 接口温度: 280 °C; 采用 SIM 扫描方式, 时间: 0.3 s。其他条件如表 1。

3 结果与分析

3.1 前处理条件的优化

3.1.1 样品处理方法的优化

分别准确称取 10.00 g 经组织捣碎的芹菜和豇豆样品, 参考 GB/T 21928—2008《食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定》^[19]所用溶剂, 加入正己烷溶剂 50 mL。经涡旋振荡, 超声提取及离心后, 芹菜样本可以很容易萃取出上

清液；但是豇豆样本中的成分与正己烷发生反应，出现浆糊状态，无法萃取出上清液。经多次处理，仍无法改变。考虑到目标化合物的性质，不会受冷冻干燥的影响，于是采用冷冻干燥处理蔬菜样本，再进行溶剂萃取和净化测试，取得很好的效果。

表 1 3 种塑化剂的特征离子和保留时间

名称	定性离子及相对丰度	定量离子	保留时间/min
DIBP	149(100), 223(6.69), 205(2.49)	149	10.770
DBP	149(100), 205(5.02), 223(5.41)	149	11.575
DEHP	149(100), 167(43.56), 113(10.56), 279(9.73)	149	18.175

3.1.2 萃取方法的选择

邻苯二甲酸酯类化合物属于弱极性化合物，根据极性相容原理，比较适合采用极性小的溶剂；考虑到蔬菜样品的特点，主要是色素干扰的问题，结合国标 GB/T 21928-2008 的方法，所以对溶剂的选择优选正己烷。其优势在于正己烷对蔬菜中的叶绿素不萃取，仅萃取少量的叶黄素，同时正己烷毒性比较弱，是非常适合的萃取溶剂。

萃取方法的选择上，本实验采用超声萃取和快速溶剂萃取，以加标回收率对萃取效果的影响进行了相关比较。

加速溶剂萃取仪(accelerated solvent extraction, ASE)进行塑化剂的萃取，以正己烷为萃取溶剂，仪器条件为：系统压力 1500 psi，温度为 120 °C，加热 6 min，静态：3 min，

冲洗体积 60%，循环 3 次。N₂ 吹扫：30 s。

分别以空白芹菜和豇豆为基质进行加标回收实验。向这 2 种空白基质样品各 0.2 g 中添加浓度为 0.1 μg/mL 的 DIBP, DBP 和 DEHP 混合标准溶液 100 μL，则每个样品中每种塑化剂的质量浓度分别为 0.05 mg/kg。每个浓度重复 3 次。ASE 的条件按照以上方法进行萃取，超声提取按照 2.3.2 进行，并按照 2.3 的仪器条件进行分析，回收率取平均值。芹菜，豇豆样品的添加平均回收率及相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)结果见表 2。采用 ASE 萃取方法，3 种塑化剂无论是在芹菜还是在豇豆中的加标回收率都远远大于 100%，特别是 DEHP 的回收率在两种蔬菜中分别为 328.97%和 475.94%，不能满足实验分析要求。考虑到 ASE 萃取溶剂管路全部是塑料管，萃取瓶的密封垫片也是塑料材质，有可能带来污染，这可能是导致回收率偏高的主要原因。因此 ASE 加速溶剂萃取不适合本实验的要求，除非条件允许情况下，对溶剂的流路进行改进。而超声萃取方法，回收率符合 GB/T 27404-2008 《实验室质量控制规范食品理化检验》^[20]的要求。因此，本实验采用超声方法进行蔬菜中目标塑化剂的萃取。

3.2 3 种塑化剂的谱图

按照优化后的条件对 3 种塑化剂标准品的总离子流图和质谱图如图 1~4，3 种塑化剂能够被很好的分离。

3.3 塑化剂标准曲线的绘制

配制 DIBP, DBP 和 DEHP 3 种塑化剂的混合标准溶液，质量浓度分别为 0.025、0.05、0.10、0.25、0.5 μg/mL，绘制标准曲线得到线性方程(见表 3)。结果表明，3 种塑化剂的线性系数分别为 0.9999、0.9999 和 0.9996，3 种塑化剂的最小检出限分别为 0.0048、0.0080、0.015 μg/mL，满足定量分析要求。

表 2 超声萃取和加速溶剂萃取方法在 2 种蔬菜中的加标平均回收率结果(n=3)

Table 2 Average recoveries and RSD of DIBP, DBP and DEHP by ultrasonic and ASE extraction in celery and cowpeas (n=3)

	芹菜				豇豆			
	超声平均回收率/%	RSD/%	ASE 平均回收率/%	RSD/%	超声平均回收率/%	RSD/%	ASE 平均回收率/%	RSD/%
DIBP	103.33	2.13	127.25	2.63	106.4	1.05	124.91	8.41
DBP	111	3.01	125.89	2.68	108.8	1.07	128.77	10.57
DEHP	117.33	3.25	328.97	2.81	117	3.26	475.94	24.29

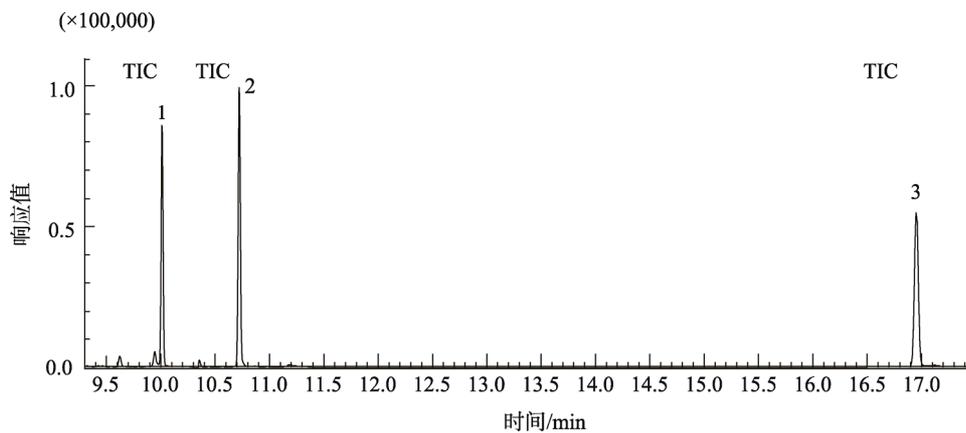


图 1 DIBP¹, DBP² 和 DEHP³ 的总离子流图
Fig.1 Total ion chromatography of DIBP¹, DBP² and DEHP³

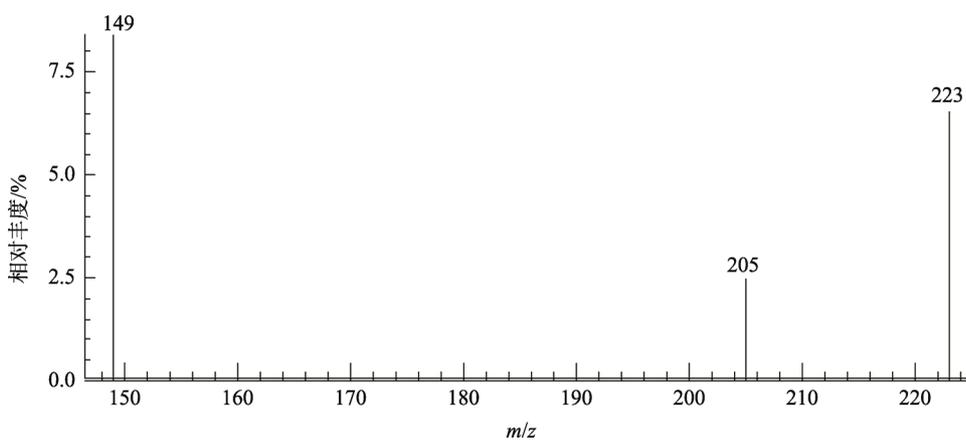


图 2 DIBP 的质谱图
Fig.2 Mass spectrogram of DIBP

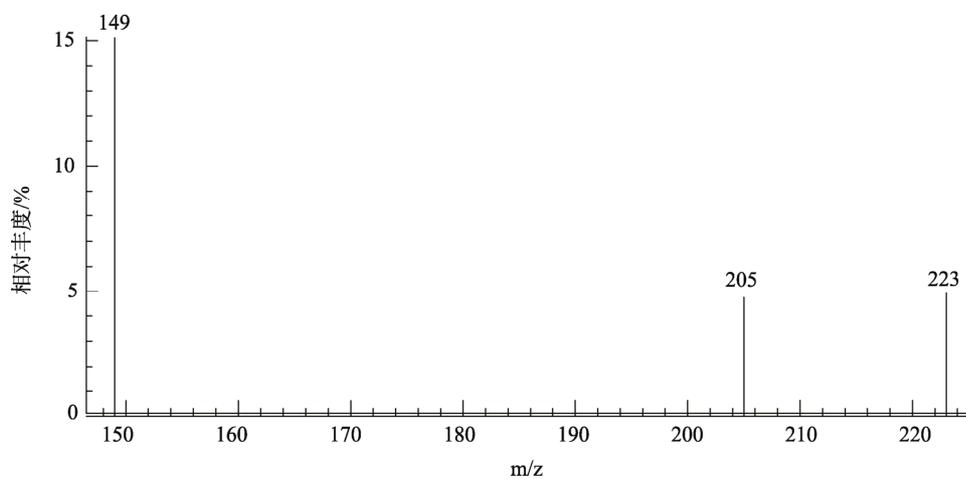


图 3 DBP 质谱图
Fig.3 Mass spectrogram of DBP

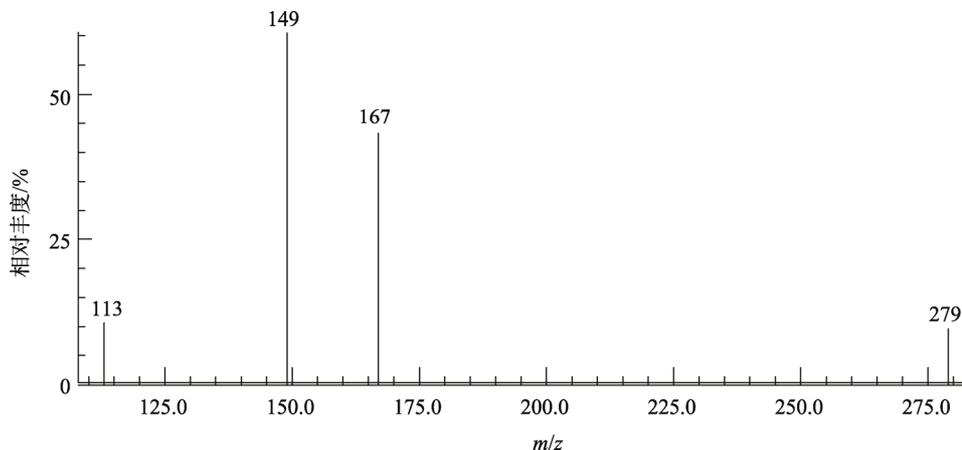


图 4 DEHP 质谱图

Fig.4 Mass spectrogram of DEHP

依据 GB/T 27404-2008^[20], 测定低限的计算公式, 方法的测定低限等于空白值标准偏差除以该物质方法校准曲线的斜率后的 3 倍值。结果见表 3。

3.4 加标回收率试验及方法学验证实验:

分别以 0.2 g 空白芹菜和豇豆为基质进行加标回收实验。以 0.05、0.1、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 3 个添加浓度各取 100 μL 进行加标回收率实验。则被测组分的含量分别为 0.025、0.05、0.25 mg/kg。每个浓度平行测定 6 次, 按照 2.4.1 的方法进行处理并按照 2.3 的仪器条件进行分析。芹菜和豇豆结果分别见表 4 和表 5。依据 GB/T 27404-2008, 对于被测组分含量在小于等于 0.1 mg/kg 浓度范围内, 加标回收率要在 60%~120% 之间。从表 4 和 5 可见, 对于浓度 0.05、0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的加标水平下, 3 种主要塑化剂在芹菜和豇豆中的回收率为 107.90~118.65% 之间, 浓度 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 的加标水平时, 被测组分含量相当于 0.25 mg/kg, 回收率为 103.68~106.65%, 满足被测组分在 0.1~1 mg/kg 时, 回收率范围在 80%~110% 的要求, RSD 为 1.16%~5.23% 满足被测组分含量 1 mg/kg 以下, 实验室内变异系数 11% 以内的要求。因此, 经过 GB/T 27404-2008 方法学验证, 该方法符合检测方法确认的技术要求, 满足定量分析。

3.5 豇豆和芹菜中塑化剂含量

不同季节分 7 个批次从北京新发地蔬菜批发市场随机抽取豇豆样品 38 份, 芹菜样品 32 份, 按照 2.4.1 的方法进行处理并按照 2.3 的仪器条件进行分析, 得出三种塑化剂的含量并进行数据分析, 得到统计结果, 如表 6。结合 GB 9685-2008 《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标

准》^[21] 的规定, 邻苯二甲酸二(α -乙基己脂)(DEHP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)最大残留量分别为 1.5、0.3 mg/kg, 目前 DIBP 还没有单独的限量标准, 因此本研究中的 70 份样本中 3 种塑化剂的含量均在允许范围内。

4 结论与讨论

本研究中采用的正己烷直接超声萃取, 结合 GC-MS 分析的方法, 与王少杰等^[2]和毕秋兰^[17]的 HPLC 及 HPLC-MS 相比, 前处理过程简单, 所用溶剂正己烷毒性小, 用量少, 操作简单, 省时, 快速。检测灵敏度高, 回收率符合 GB/T27404-2008 要求。与王会峰^[18]的方法相比, 由于采用了正己烷作为提取溶剂, 避免了蔬菜中色素等极性化合物的共萃取效应, 省略了固相萃取净化过程, 节省时间, 避免了乙腈高毒性溶剂的使用。适合蔬菜样本中塑化剂含量的高通量分析检测要求。对蔬菜塑化剂污染预警研究奠定了检测技术基础。

芹菜中 3 种主要塑化剂(DIBP、DBP 和 DEHP)的检出率都普遍高于豇豆。DIBP、DBP 和 DEHP 在芹菜中的检出率分别为 40.6%、87.5% 和 90.6%, 考虑到芹菜属于叶菜类蔬菜, 分析结果来源与 2 个方面, (1) 空气中漂浮的塑化剂被芹菜叶片吸附。根据傅小伟^[22]的研究结论, 空气中 DEHP 的浓度水平与蔬菜累积 DEHP 的量呈正相关, 相关系数均大于 0.95, 因此有理由考虑蔬菜受 DEHP 污染主要来自大气中的 DEHP。(2) 由于芹菜运输过程中, 普遍采用塑料包装袋包装, 塑料包装材料中的塑化剂迁移到芹菜植物体内。但是叶菜类蔬菜较茄果类蔬菜比较容易吸附塑化剂, 更容易导致塑化剂向蔬菜迁移的结论还有待于进一步研究。

表 3 3 种主要塑化剂的相关系数、检出限及线性方程
Table 3 Correlation coefficients, detection limits and linear equations of 3 main plasticizers

塑化剂	相关系数	检出限/($\mu\text{g/mL}$)	线性方程
DIBP	$r = 0.9998974$	0.0048	$Y = 2470695X + 17272.98$
DBP	$r = 0.999906$	0.0080	$Y = 2399766X + 30695.61$
DEHP	$r = 0.9996307$	0.0150	$Y = 1357555X - 4528.111$

表 4 芹菜回收率和精密度实验结果($n=6$)
Table 4 Results of recoveries and precisions in celery ($n=6$)

塑化剂	加标水平 /($\mu\text{g/mL}$)	回收率%						平均回收率	RSD/%
		1	2	3	4	5	6		
DIBP	0.05	108.90	110.00	111.10	113.30	108.90	115.50	111.28	2.37
	0.1	106.80	107.40	105.00	108.60	109.80	109.80	107.90	1.73
	0.5	108.00	108.00	104.00	101.00	105.00	104.00	105.00	2.56
DBP	0.05	116.60	115.50	118.80	113.30	107.80	114.40	114.40	3.27
	0.1	109.80	109.20	107.40	106.70	109.60	108.80	108.58	1.16
	0.5	103.50	109.20	96.05	98.73	106.60	108.80	103.81	5.23
DEHP	0.05	121.80	117.00	113.00	118.00	121.00	117.00	117.97	2.69
	0.1	117.7.0	116.60	114.80	116.20	112.20	119.50	115.86	2.30
	0.5	108.80	101.00	106.68	104.30	103.50	107.70	105.33	2.77

表 5 豇豆回收率和精密度实验结果($n=6$)
Table 5 Results of recoveries and precisions in cowpea ($n=6$)

塑化剂	加标水平 /($\mu\text{g/mL}$)	回收率%						平均回收率	RSD/%
		1	2	3	4	5	6		
DIBP	0.05	113.60	115.20	108.20	116.8	118.90	116.50	114.87	3.23
	0.1	116.00	114.40	115.00	110.60	109.00	109.80	112.47	2.68
	0.5	98.06	106.00	104.00	101.00	105.00	108.00	103.68	3.47
DBP	0.05	116.60	116.80	114.80	116.20	109.40	116.50	115.05	2.48
	0.1	106.80	114.20	112.00	108.30	112.40	108.60	110.38	2.61
	0.5	101.00	106.40	108.60	103.30	100.60	102.60	103.75	3.03
DEHP	0.05	118.80	121.06	118.00	116.40	119.60	118.02	118.65	1.34
	0.1	111.00	116.60	118.80	114.80	118.80	110.50	115.08	3.20
	0.5	104.40	106.40	106.00	104.30	106.50	108.70	106.05	1.53

表 6 塑化剂含量结果(mg/kg)
Table 6 DIBP, DBP and DEHP contents in vegetables (mg/kg)

样品	样本数	DIBP		DBP		DEHP	
		检出率	最大值	检出率	最大值	检出率	最大值
豇豆	N=38	23.68%	0.054	52.63%	0.056	73.68%	0.046
芹菜	N=32	40.60%	0.024	87.50%	0.116	90.60%	0.042

在 3 种塑化剂中, DEHP 的检出率无论是在豇豆还是芹菜中都较另外 2 种塑化剂高, 检出率分别为 73.68%和 90.60%, 这与 DEHP 的广泛应用和年产量相对较高呈正相关。邻苯二甲酸盐类增塑剂中消费最多的是邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)。2014 年全球 DEHP 消费量达到 313 万吨, 占邻苯二甲酸盐类增塑剂消费总量的 53%和全球增塑剂消费总量的 37%, 尽管近些年出于对人类健康和环境风险的考虑, 全球很多地区已经在限制 DEHP 的使用, 特别是截至 2017 年 2 月 21 日, 欧盟已经禁止任何生产过程中使用 DEHP^[16]。但是在本实验采集的样本中该塑化剂的检出率仍然较高, 值得引起关注。特别是这项蔬菜应用到儿童食品中, 对儿童的健康危害将会较成年人更严重。

参考文献

- [1] 各国年均每人塑料消费: 韩国高达 99 公斤、中国 45 公斤, 非洲不到 6 公斤! [Z]. 2019.
Annual plastic consumption per person in each country: South Korea was up to 99 kg, China was 45 kg, Africa was less than 6 kg! [Z]. 2019.
- [2] 王少杰, 孟雨欣, 李秋顺, 等. 高效液相色谱法测定蔬菜中的邻苯二甲酸二丁酯残留[J]. 山东农业科学, 2012, 44(1): 112-114.
Wang SJ, Meng YX, Li QS, et al. Residue determination of dibutyl phthalate in vegetables by HPLC [J]. Shandong Agric Sci, 2012, 44(1): 112-114.
- [3] 赵晓卫. 从塑化剂事件引发的对我国食品安全性问题的思考[J]. 食品安全导刊, 2018, 206(15): 21-22.
Zhao XW. Thinking of food safety problems in China caused by plasticizer events [J]. Chin Food Saf Magz, 2018, 206(15): 21-22.
- [4] 宋晓峰, 魏光辉. 097 医用塑料增塑剂 DEHP 安全性研究及对策[J]. 国外医学: 卫生学分册, 2005, 32(6): 358-361.
Song XF, Wei GH. Study on safety of 097 medical plastic plasticizer DEHP and its countermeasures [J] Foreign Med Sci (Sect Hyg), 2005, 32(6): 358-361.
- [5] 杨秀娟, 农耀京. 不同栽培模式下塑化剂在两种蔬菜栽培过程中的迁移及残留分析研究[J]. 农产品质量与安全, 2017, (3): 14-20.
Yang XJ, Nong YJ. Migration and residue analysis on PAEs in two vegetables and different cultivation processes [J]. Qual Saf Agro-prod, 2017, 3: 14-20.
- [6] 张常春. DEHP 暴露对幼鼠海马性激素水平及相关蛋白酶表达的影响研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
Zhang CC. Effects of DEHP on sex hormones and their related enzymes of hippocampus in infant rats [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.
- [7] 刘静, 张常春, 付秋平, 等. 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯青春前期暴露对雌性大鼠性激素水平及卵巢抗氧化系统的影响[J]. 环境与健康杂志, 2017, 34(2): 95-98.
Liu J, Zhang CC, Fu QP, et al. Effects of prepubertal exposure to DEHP on sex hormone levels and ovarian oxidative stress levels in infant female rats [J]. J Environ Health, 2017, 34(2): 95-98.
- [8] Ahern TP, Broe A, Lash TL, et al. Phthalate exposure and breast cancer incidence: A danish nationwide cohort study [J]. J Clin Oncol, 2019, 17.
- [9] 唐晓伟, 王文琪, 陈志远. 农产品质量安全风险因子分析——环境激素对农产品质量安全的威胁[J]. 中国食物与营养, 2010, (9): 11-13.
Tang XW, Wang WQ, Chen ZY. Analysis on risk factors of quality and safety of agricultural products--The threat of environmental hormone to the quality and safety of agricultural products [J]. Food Nutr Chin, 2010, (9): 11-13.
- [10] 李瑶, 路雨, 鲁娴娴, 等. 围产期暴露于 DEHP 致幼鼠自闭症样行为的研究[C]// 2018 中国环境科学学会科学技术年会.
Li Y, Lu Y, Lu XX, et al. A study on autistic behavior of neonatal rats exposed to DEHP during perinatal period [C]// Proceedings of Annual meeting of science and technology of Chinese society of Environmental Sciences, 2018.
- [11] Martinasso G, Maggiora M, Trombetta A, et al. Effects of di(2-ethylhexyl) phthalate, a widely used peroxisome proliferator and plasticizer, on cell growth in the human keratinocyte cell line NCTC 2544 [J]. J Toxicol Environ Health A, 2006, 69(5): 353-365.
- [12] 中国纺织品进出口商会. 欧盟 REACH 法规附录 XVII 中邻苯二甲酸酯相关内容修订即将生效[J]. 福建轻纺, 2019, (1): 4-5.
China Chamber of Commerce for textile import and export. Annex XVII to the reach regulation of the European Union on The amendment of phthalate will take effect soon [J]. The Light Textile Ind Fujian, 2019, (1): 4-5.
- [13] 白羽, 杨丹, 惠菊. 食用植物油中邻苯二甲酸酯类塑化剂的分析[J]. 粮食与食品工业, 2019, 26(1): 1-4.
Bai Y, Yang D, Hui J. Analysis of phthalic acid ester plasticizer in edible vegetable oil [J]. Cere Food Ind, 2019, 26(1): 1-4.
- [14] 刘伟伦. 基于气相色谱-质谱联用法的白酒邻苯二甲酸酯类塑化剂含量检测方法研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
Liu WL. Research on the analysis of the content of plasticizer in Chinese wine by gas chromatography-mass spectrometry [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [15] 吕晓静. 食品和食品包装材料中邻苯二甲酸酯类塑化剂的检测与风险评估[D]. 青岛: 青岛大学, 2014.
Lv XJ. Determination and risk assessment of phthalic acid esters in food and food packaging materials [D]. Qingdao: Qingdao University, 2014.
- [16] 于韶梅. 塑料瓶装食醋中塑化剂的检测及其毒性分析[J]. 中国调味品, 2019, 44(7): 171-175.
Yu SM. Detection and toxicity analysis of plasticizer in plastic bottled

- vinegar [J]. *Chin Cond*, 2019, 44(7): 171-175.
- [17] 毕秋兰, 王浩, 李曼. 高效液相色谱法测定蔬菜中的塑化剂残留[J]. *农技服务*, 2017, 34(24): 192.
- Bi QL, Wang H, Li M. Determination of plasticizer residues in vegetables by HPLC [J]. *Agric Technol Serv*, 2017, 34(24): 192.
- [18] 王会峰, 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.
- [19] GB/T 21928—2008 食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定[S].
GB/T 21928—2008 Determination of phthalate esters in food plastic packaging materials [S].
- [20] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范食品理化检验[S]
GB/T 27404-2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S].
- [21] GB 9685-2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].
GB 9685-2008 Hygienic standards for the use of additives in food containers and packaging materials [S].
- [22] 傅小伟. 蔬菜 DEHP 污染状况及污染成因研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2012.
- Fu XW. Study on pollution status and pollution causes of vegetable DEHP [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2012.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



唐晓伟, 硕士, 主要研究方向为蔬菜营养与食品安全。
E-mail: tangxiaowei@nercv.org