

气相色谱-质谱法测定微波食品中 17 种邻苯二甲酸酯

胡守江, 杨 丹, 王胜杰, 周耀斌, 葛 宇*, 周 静

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 200233)

摘 要: 目的 建立气相色谱质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)同时测定微波食品中 17 种邻苯二甲酸酯的分析方法。**方法** 不含油微波食品经正己烷提取 GC-MS 直接检测; 含油微波食品经正己烷-乙腈提取, PSA/Silica 复合玻璃固相萃取柱净化, 浓缩定容后经 GC-MS 检测, 外标法定量。**结果** 17 种邻苯二甲酸酯在 0.02~1.00 mg/L 浓度范围内, 线性相关良好, 相关系数大于 0.99。17 种邻苯二甲酸酯的检出限为 0.05 mg/kg。加标实验平均回收率为 85.7%~105.2%, 相对标准偏差小于 8.9%。在 82 份市售微波食品样品检测中, 总体阳性检出率为 17.1%。**结论** 该方法简便、准确、可靠, 适用于微波食品中 17 种邻苯二甲酸酯类物质的同时测定。

关键词: 微波食品; 气相色谱-质谱法; 邻苯二甲酸酯类; 污染水平

Determination of 17 phthalates esters in microwave food by gas chromatography-mass spectrometry

HU Shou-Jiang, YANG Dan, WANG Sheng-Jie, ZHOU Yao-Bin, GE Yu*, ZHOU Jing

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 17 kinds of phthalates in microwave food by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Methods** Microwave food without oil was directly detected by GC-MS after hexane extraction. The oily microwave food was extracted with n-hexane acetonitrile, and purified with PSA/Silica composite glass solid-phase extraction column. After concentration and constant volume, it was detected by GC-MS and quantified by external standard method. **Results** The 17 kinds of phthalates had good linear correlation within the concentration range of 0.02–1.00 mg/L, and the correlation coefficient was greater than 0.99. The limits of detection 17 phthalate esters were 0.05 mg/kg. The average recovery rates of the spiked experiment were 85.7%–105.2%, and the relative standard deviations were less than 8.9%. Among 82 commercially available microwave food samples, the overall positive detection rate was 17.1%. **Conclusion** This method is simple, accurate and reliable, and is suitable for the simultaneous determination of 17 phthalates in microwave food.

KEY WORDS: microwave food; gas chromatography-mass spectrometry; phthalates; pollution level

基金项目: 上海市质量技术监督局科技项目(2018-12)

Fund: Supported by Science and Technology Project of Shanghai Municipal Bureau of Quality and Technical Supervision (2018-12)

*通讯作者: 葛宇, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全研究。E-mail: geyu@sqi.org.cn

*Corresponding author: GE Yu, Professor, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, No.381, Cangwu Road, Xuhui District, Shanghai 200233, China. E-mail: geyu@sqi.org.cn

1 引言

邻苯二甲酸酯类化合物(phthalate acid esters, PAEs), 又称酞酸酯, 是一种无色黏稠状液体物质^[1]。它能增加聚合物的延展性和柔软度, 因此被广泛应用于塑料生产中, 如食品包装材料、医疗器具、儿童玩具等^[2-4]。由于 PAEs 与塑料基质之间没有形成共价键, 当接触到水、油脂等物质时极易溶出, 从而扩散到环境或食物中^[4-7]。近年来的研究表明, PAEs 具有雌激素的特征及抗雄激素生物效应^[8], 可通过饮水、进食、皮肤接触和呼吸等途径进入人体, 会干扰人体正常的内分泌功能, 引起内分泌系统紊乱, 在体内长期积累会导致畸形癌变和突变^[9-12]。中国市售微波食品大部分为塑料包装, 其中的 PAEs 很容易迁移到油中^[13], 进入人体。因此, 对微波食品中 PAEs 监测是一个十分迫切的问题。

目前有关 PAEs 测定方法主要有气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱法、气相色谱-串联质谱法、液相色谱-质谱法、液相色谱-串联质谱法等^[6-8]。微波食品是否被邻苯二甲酸酯类污染, 同时如何快速有效地对其安全性进行准确判断, 不断被社会各界所关注^[9,10]。因微波食品基质复杂, 样品前处理过程较为繁琐, 有效的测试方法有限, 气相色谱法和高效液相色谱法的检出限较高, 且方法检测器专一性不强, 容易受到干扰^[11]。液相色谱-质谱法、液相色谱-串联质谱法和气相色谱-串联质谱法成本较高, 一般实验室较少, 且方法更加繁琐。气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)具有分析速度快、定性能力强等优势, 且邻苯二甲酸酯在气相色谱-质谱上的响应较高^[12]。且目前使用气相色谱-质谱法同时测定食用微波食品中多种邻苯二甲酸酯的研究较少。

鉴于此, 本研究建立气相色谱-质谱法同时测定食用微波食品中 17 种邻苯二甲酸酯的分析方法, 有利于微波食品中邻苯二甲酸酯测定的数据的积累, 为食品安全风险管理提供技术支撑。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Agilent 7890A-5975C 气相色谱质谱仪(美国 Agilent 公司); SIGMA 3K30 离心机(德国 Sigma 公司); HS 501 digital 往复振荡器(德国 IKA 公司); SI-0256 涡旋混合器(美国 Scientific Industries 公司); SK8210LHC 超声仪(上海科导超声仪器有限公司); KBE2166 多功能食品加工机(中山市敏浩电器有限公司); Heidolph 旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司); DENVER 分析天平(美国 DENVER 公司); Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore 公司); N-EVAPTM 111 型氮吹浓

缩仪(美国 Organomation 公司)。

17 种邻苯二甲酸酯标准溶液[邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二烯丙酯(diallyl phthalate, DAP)、邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(1,2-benzenedicarboxylic acid, DMEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(bis-4-methyl-2-pentyl ester, BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯[bis(2-ethoxyethyl) phthalate, DEEP]、邻苯二甲酸二戊酯(dipentyl phthalate, DPP)、邻苯二甲酸二己酯(phthalic acid di-n-hexyl ester, DHXP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(butyl benzyl phthalate, BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯[bis(2-butoxyethyl) phthalate, DBEP]、邻苯二甲酸二环己酯(dicyclohexyl Phthalate, DCHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯[bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]、邻苯二甲酸二苯酯(diphenyl phthalate, DPhP)、邻苯二甲酸二正辛酯(diphenyl phthalate, DNOP)、邻苯二甲酸二壬酯(diphenyl phthalate, DNP), 浓度 1000 $\mu\text{g/mL}$, 天津阿尔塔科技有限公司]; 正己烷(农残级, 中国迪马科技公司); 乙腈、二氯甲烷、丙酮(色谱纯, 美国 Fisher 公司); Silica/PSA 固相萃取柱(1000 mg, 6 mL, 杭州富裕科技服务有限公司)。

82 份市售微波食品中主要购自便利店(56 份)和网络(26 份)。

2.2 标准溶液的配制

准确移取 17 种邻苯二甲酸酯标准溶液(浓度 1000 mg/L)100 μL , 用正己烷定容至 10 mL, 制备成浓度为 10 mg/L 的标准中间液, 于 -18 $^{\circ}\text{C}$ 储存, 有效期 3 个月。将标准储备液分别用正己烷稀释配制成 0.02、0.05、0.10、0.20、0.05、1.00 mg/L 的标准工作溶液, 现配现用。

2.3 样品前处理

2.3.1 试样制备

(1)液态样品: 将样品混匀后取约 200 mL 放置磨口玻璃瓶内待用。

(2)半固态和固态样品: 将样品整体粉碎混匀后取约 200 g 放置磨口玻璃瓶内待用。

2.3.2 试样处理

(1)不含油微波食品(米饭、面条、汤、粥)

称取样品 1.0 g(精确至 0.0001 g)于 15 mL 离心管中, 加入 5 mL 去离子水, 涡旋均匀, 再准确加入 5 mL 正己烷, 涡旋混匀, 剧烈震荡 30 min, 超声 10 min, 5000 r/min 离心 2 min, 取上清液, 供 GC-MS 分析。

(2)含油微波食品(饭团、饺子、汉堡、拌面、盖浇饭、調理包)

称取样品 1.0 g(精确至 0.0001 g)于 15 mL 离心管中,

加入 1 mL 正己烷, 涡旋 1 min, 加入 5 mL 乙腈, 涡旋 1 min, 剧烈震荡 30 min, 5000 r/min 离心 2 min, 收取上清液。加入 5 mL 乙腈重复提取一次, 合并上清液。40 °C 旋转蒸发近干, 加入 5 mL 乙腈, 涡旋均匀, 待净化。

取 Silica/PSA 固相萃取柱, 依次加入 5 mL 二氯甲烷、5 mL 乙腈活化, 弃去流出液。将待净化液加入固相萃取柱, 收集流出液。再加入 5 mL 乙腈, 收集流出液。合并两次流出液, 加入 1 mL 丙酮, 40 °C 氮吹近干, 正己烷定容至 2 mL, 涡旋混匀, 供 GC-MS 分析。

2.4 分析条件

2.4.1 色谱条件

色谱柱: DB-5MS(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)石英毛细管柱; 不分流进样; 进样体积: 1.0 μL; 进样口温度: 290 °C; 载气: 高纯氦气, 恒流, 1.2 mL/min; 程序升温: 60 °C 保持 1 min, 然后以 20 °C/min 程序升温至 220 °C, 保持 1 min, 再以 5 °C/min 升温至 240 °C, 再以 1 °C/min 升温至 245 °C, 保持 1 min, 再以 20 °C/min 升温至 300 °C, 保持 2.25 min; 溶剂延迟: 6 min。

2.4.2 质谱条件

离子源: EI; 电子轰击源: 能量 70 eV; 扫描方式: SIM 模式; 离子源温度 230 °C; 四极杆温度 150 °C; 传输线温度: 280 °C; 溶剂延迟 6 min。主要方法学参数见表 1^[13]。

3 结果与分析

3.1 溶剂选择

邻苯二甲酸酯不溶于水, 能溶于大多数有机溶剂, 在乙腈、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲苯、正己烷等溶剂溶解度较大, 首先对不同提取溶剂提取效率进行比较。以粥为基质比较了正己烷、甲苯、乙腈、乙酸乙酯、二氯甲烷 5 种溶剂的提取效率。准确称取试样 0.5 g 于 15 mL 离心管中, 加入 5 mL 蒸馏水, 涡旋混匀, 再准确加入 5 mL 提取溶剂, 涡旋 1 min, 剧烈振摇 30 min, 5000 r/min 离心 2 min, 取上清液, 供 GC-MS 分析, 结果见图 1。由图 1 可知, 乙腈和正己烷提取效率较高, 但是油脂溶于正己烷, 所以不含油类样品用正己烷作为提取溶剂, 含油类样品用乙腈作为提取溶剂。

表 1 17 种邻苯二甲酸酯类化合物的保留时间和特征离子
Table 1 Retention times and characteristic ions of 17 phthalate esters

序号	邻苯二甲酸酯类物质(PAEs)	保留时间/min	特征离子(<i>m/z</i>)
1	邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	7.494	163*,77,194,133
2	邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	8.358	149*,177,105,222
3	邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)	9.255	149*,41,132,189
4	邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	10.029	149*,223,104,167
5	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	10.769	149*,223,205,104
6	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)	11.060	149*,59,104,176
7	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)	11.699	149*,85,167,251
8	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)	12.097	149*,72,104,193
9	邻苯二甲酸二戊酯(DPP)	12.513	149*,237,104,219
10	邻苯二甲酸二己酯(DHXP)	14.679	149*,223,104,251
11	邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)	14.814	149*,91,104,206
12	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)	16.517	149*,101,85,193
13	邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	17.345	149*,167,249,104
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)	17.652	149*,167,279,113
15	邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)	17.834	225*,77,104,153
16	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	21.351	149*,279,104,261
17	邻苯二甲酸二壬酯(DNP)	23.146	149*,293,275,167

注: 带*的为定量离子。

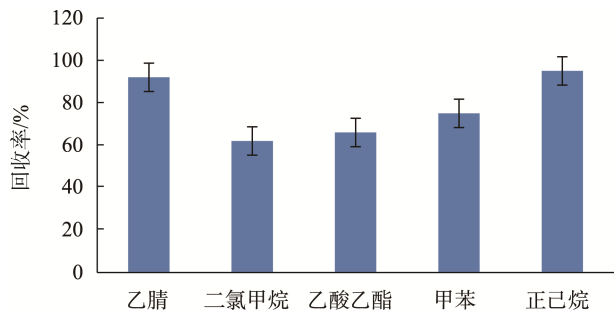


图 1 不同溶剂的提取效率(n=6)
Fig.1 Extraction efficiency of different solvents(n=6)

3.2 净化条件的优化

样品按照不含油脂样品和含油脂样品进行分类。不含油脂样品无需净化, 含油类样品无论液态、半固态和固态样品都需净化处理。文献中净化填料主要有硅胶、PSA 2 种填料, 硅胶可用于分离非极性和弱极性化合物, PSA 可用于去除有机酸、色素、金属离子。实验中比较了 PSA/硅胶的复合填料玻璃柱、硅胶玻璃柱、PSA 粉末的净化效果, PAS/硅胶复合玻璃柱相较于硅胶玻璃柱和 PSA 粉末回收率较高, 结果见图 2。因此本实验选用 PSA/硅胶的复合填料玻璃柱。

3.3 色谱条件的优化

利用 DB-5MS 色谱柱(弱极性柱)的分离性能, 通过优化进样口、色谱柱程序升温、传输线的温度、定性定量离子, 实现分离目标化合物。优化后的仪器条件如 2.4。将 17 种邻苯二甲酸酯类化合物混合标准溶液进样, 利用该化

合物各自的出峰时间和各自的特征离子定性, 相应的参考保留时间和特征离子参数见表 1。将标准品和样品溶液同时上机测试, 利用各化合物的定量离子进行定量分析, 17 种邻苯二甲酸酯类标准溶液的色谱图见图 3。由图 3 可知, 17 种邻苯二甲酸酯类物质在该气相色谱条件下能有效分离, 且峰型尖锐、对称性好, 各峰附近无干扰。含油微波食品和不含油微波食品的色谱图分别见图 4 和图 5。

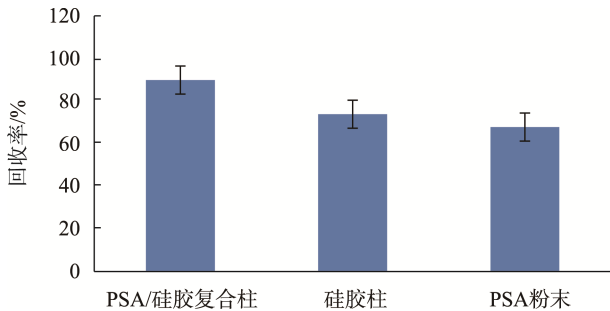
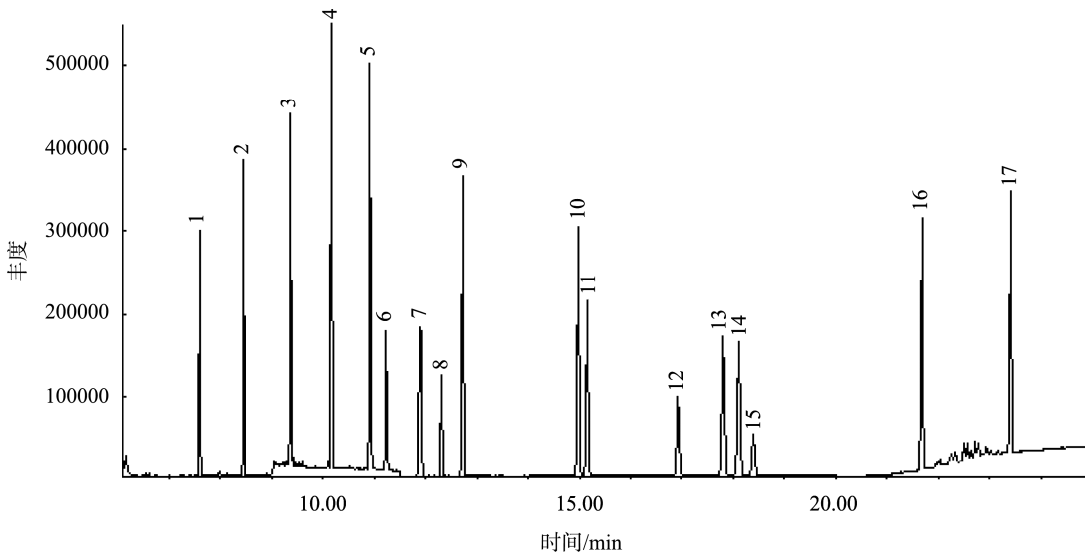


图 2 不同净化填料的回收率(n=6)
Fig.2 Recovery rates of different purification fillers(n=6)

3.4 标准曲线和方法检出限

按照前述的 GC-MS 条件, 对各浓度的混合标准溶液进行测定, 以峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标进行线性拟合。选取阴性样品作为空白进行低浓度加标实验, 按照 3 倍信噪比计算方法检出限。17 种邻苯二甲酸酯类物质的线性方程、相关系数见表 2。由表 2 可知, 该方法在 0.02 ~ 1.00 mg/L 的浓度范围内线性良好, 方法检出限为 0.05 mg/kg。



注: 峰号 1 ~ 17 所对应的化合物同表 1。
图 3 17 种邻苯二甲酸酯类的选择离子检测色谱图
Fig.3 Selected ion detection chromatograms of 17 phthalate esters

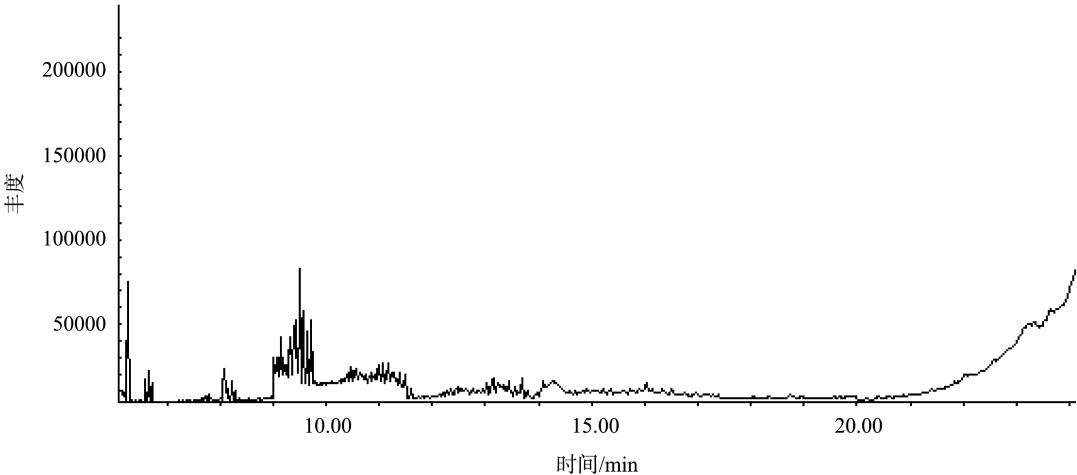


图 4 不含油微波食品色谱图
Fig.4 SIMchromatograms of non oil microwave food

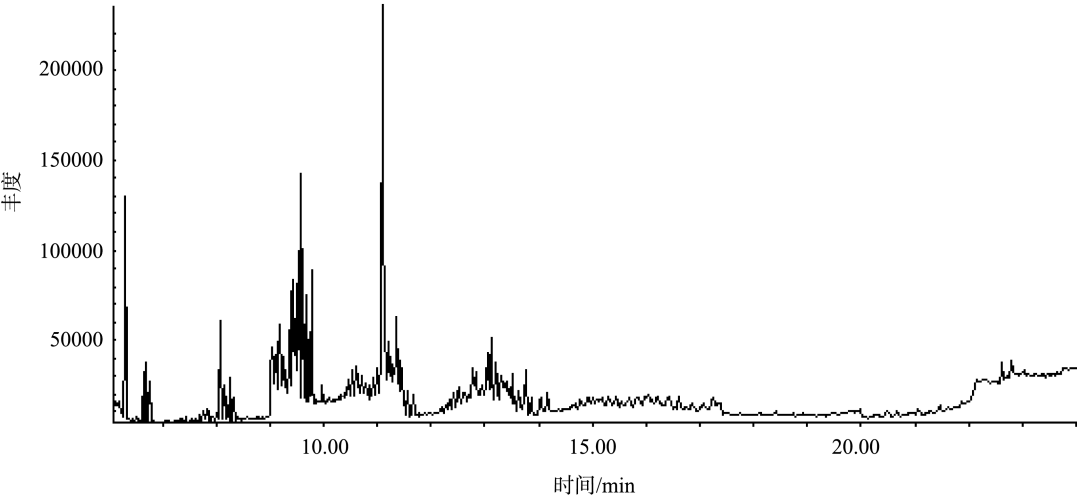


图 5 含油微波食品色谱图
Fig.5 SIM chromatograms of oil microwave food

表 2 17 种 PAEs 的回归方程和相关系数		
Table 2 Linear equations and correlation coefficients of 17 PAEs		
PAEs	线性方程	相关系数
DMP	$Y=214990X+634$	0.9998
DEP	$Y=222520X+653$	0.9997
DAP	$Y=105570X-97$	0.9999
DIBP	$Y=396380X+1093$	0.9999
DBP	$Y=461580X+1689$	0.9997
DMEP	$Y=32652X+68$	0.9999
BMPP	$Y=1123560X+1317$	0.9992
DEEP	$Y=58192X+3$	0.9998

续表 2		
PAEs	线性方程	相关系数
DPP	$Y=489270X+511$	0.9998
DHXP	$Y=475490X+2216$	0.9992
BBP	$Y=492500X-740$	0.9999
DBEP	$Y=92161X-699$	1.0000
DCHP	$Y=416620X-4763$	0.9996
DEHP	$Y=358310X-363$	0.9999
DPhP	$Y=291190X-2676$	1.0000
DNOP	$Y=513720X-2823$	0.9999
DNP	$Y=485150X-3941$	1.0000

3.5 方法精密度和回收实验

为验证方法的准确度, 选取典型性样品粥(不含油脂, 不过固相萃取柱)和调理包(含油脂、过固相萃取柱)2 种食品基质进行阴性样品加标回收实验, 加标水平为 0.10、0.20、1.0 mg/kg。按照 2.3 前处理方法和 2.4 分析条件进行检测, 每一水平分别做 6 份平行实验, 计算平均回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。结果表明 17 种目标物的加标回收率范围为 85.7%~105.2%, 相对标准偏差为 3.2%~8.9%。粥和调理包的加标回收实验结果见表 3。

3.6 实际样品的测定

本研究对采集的 82 份市售微波食品样品进行邻苯二甲酸酯的测定, 结果见表 4。分析发现, DBP 和 DEHP 的检出率较高, 总体阳性检出率为 17.1%。其中, DBP 的检出率为 9.8%, 污染水平在 ND~3.51 mg/kg 之间; DEHP 的检出率为 11.0%, 污染水平在 ND~3.26 mg/kg。目前国内对 DBP 和 DEHP 的最大残留量限量要求分别为 0.3 mg/kg 和 1.5 mg/kg, 依据标准, 样品中均有 DBP 和 DEHP 超标, 且数值较高, 具有一定的安全风险隐患。在 82 份微波食品样品中, 阳性样品是在含油量较多的食品中检出, 邻苯二甲酸酯的来源是否与包装材料有关有待确定, 这方面的风险仍需时刻关注^[14,15]。

表 3 微波食品中 17 种 PAEs 的加标回收率及相对标准偏差(n=6)
Table 3 Spiked recoveries and relative standard deviations (RSDs) of 18 PAEs in microwave food (n=6)

PAEs	加标水平 (mg/kg)	粥		调理包	
		平均回收率	RSD/%	平均回收率	RSD/%
		/%		/%	
DMP	0.10	86.1	6.9	85.7	8.9
	0.20	89.2	4.6	88.8	4.2
	1.0	91.4	3.5	94.8	3.6
DEP	0.10	89.4	8.1	88.2	5.5
	0.20	99.4	6.5	95.3	4.3
	1.0	102.5	7.4	101.2	3.7
DAP	0.10	89.5	5.4	91.1	5.8
	0.20	99.4	3.4	102.1	4.9
	1.0	97.5	3.9	94.6	5.0
DIBP	0.10	97.5	5.7	97.7	6.7
	0.20	90.5	5.5	98.5	4.8
	1.0	92.4	6.7	103.4	6.9
DBP	0.10	103.3	4.2	98.5	7.1
	0.20	91.9	8.0	96.4	5.2
	1.0	88.7	7.4	99.3	4.9

续表 3

PAEs	加标水平 (mg/kg)	粥		调理包	
		平均回收率	RSD/%	平均回收率	RSD/%
		/%		/%	
DMEP	0.10	100.5	5.9	88.9	4.0
	0.20	97.6	4.0	95.8	6.3
	1.0	102.9	3.7	101.5	3.7
BMPP	0.10	89.8	6.1	98.7	4.2
	0.20	92.2	7.2	97.4	4.9
	1.0	95.1	3.3	99.9	5.8
DEEP	0.10	94.4	3.9	86.1	6.4
	0.20	97.7	5.0	88.4	3.6
	1.0	103.7	6.0	95.5	7.5
DPP	0.10	101.6	7.1	90.3	8.2
	0.20	104.7	7.8	89.7	7.1
	1.0	96.3	4.2	104.4	5.2
DHXP	0.10	98.2	5.5	103.2	6.3
	0.20	104.2	4.7	90.8	4.3
	1.0	105.0	3.9	94.9	4.9
BBP	0.10	88.2	7.1	87.7	5.2
	0.20	91.1	5.4	89.7	5.9
	1.0	92.6	3.2	100.9	6.0
DBEP	0.10	85.9	4.5	102.4	3.8
	0.20	96.9	5.9	99.1	4.8
	1.0	102.9	6.8	96.6	7.6
DCHP	0.10	89.6	7.0	87.8	6.5
	0.20	105.2	5.6	86.0	5.1
	1.0	99.0	4.4	104.9	3.4
DEHP	0.10	88.4	3.3	92.5	5.8
	0.20	87.5	8.0	89.4	7.4
	1.0	98.2	7.1	104.5	3.4
DPhP	0.10	99.6	3.7	91.8	2.8
	0.20	97.5	3.4	94.5	4.8
	1.0	101.6	6.1	101.7	3.7
DNOP	0.10	90.7	5.2	87.4	5.2
	0.20	98.8	4.3	86.4	5.7
	1.0	94.6	6.8	91.2	3.3
DNP	0.10	88.0	7.0	104.4	2.1
	0.20	102.7	4.7	93.7	5.9
	1.0	105.1	4.4	97.2	3.4

表 4 82 份微波食品中邻苯二甲酸酯的测定结果
Table 4 Determination results of PAEs content in 82 samples

食品种类 (根据含 油脂量分类)	数量/个	DBP/(mg/kg)	DEHP/(mg/kg)
米饭、面条、汤、粥	13	ND	ND
饭团、饺子、汉堡	11	ND ~ 0.169	ND ~ 3.26
拌面	9	ND ~ 3.51	ND ~ 1.21
盖浇饭	23	ND	ND ~ 0.224
调理包	26	ND ~ 0.150	ND ~ 0.482

注: ND 为低于方法的检出限。

4 结 论

本研究建立了微波食品中 17 种邻苯二甲酸酯的气相色谱质谱(GC-MS)检测方法,对方法的线性范围、检出限、精密度和准确度等技术参数进行评价,该方法在 0.02 ~ 1.00 mg/L 的浓度范围内线性良好,方法检出限为 0.05 mg/kg,17 种目标物的加标回收率范围为 85.7% ~ 105.2%,相对标准偏差为 3.2% ~ 8.9%,结果符合检测要求。该方法简便、准确、可靠,适用于微波食品中 17 种邻苯二甲酸酯类物质的测定。

参考文献

[1] Ke S, Jie J, Marco K, *et al.* Polar and aliphatic domains regulate sorption of phthalic acid esters (PAEs) to biochars [J]. *Biores Technol*, 2012, 118(8): 120–127.

[2] Jen J, Liu TC. Determination of phthalate esters from food-contacted materials by online microdialysis and liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1130(1): 28–33.

[3] Crinnion WJ. Toxic effects of the easily avoidable phthalates and parabens [J]. *Altern Med Rev*, 2010, 15(3): 190–197.

[4] 李娜, 王兴宁, 刘康书, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法同时测定植物油中 7 种邻苯二甲酸酯[J]. *理化检验(化学分册)*, 2015, (6): 778–781.

Li N, Wang XN, Liu KS, *et al.* Determination of 7 phthalates in vegetable oil by GC-MS [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2015, (6): 778–781.

[5] 历闰, 伍军, 胡光辉. 气相色谱质谱法测定食用油中 16 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(8): 81–84.

Li R, Wu J, Hu GH. Determination of kinds of phthalate acid eaters in edible oil by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2016, 37(8): 81–84.

[6] 武杰, 吴希庆. 邻苯二甲酸二酯(塑化剂)对大鼠肾脏及生殖系统的影响[J]. *中华腔镜泌尿外科杂志(电子)*, 2019, 13(2): 132–134.

Wu J, Wu XQ. Effect of dimethyl phthalate on kidney and reproductive system in rats [J]. *Chin J Endourol (Electr Ed)*, 2019, 13(2): 132–134.

[7] 李旭, 吴维吉, 刘佳, 等. 气相色谱串联质谱法测定植物油中的邻苯二甲酸酯[J]. *食品工业*, 2018, 39(2): 301–305.

Li X, Wu WJ, Liu J, *et al.* Determination of phthalate acid eaters in

vegetable oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Ind*, 2018, 39(2): 301–305.

[8] Rios JJ, Morales A, Marquez GR. Headspace solid-phase microextraction of oil matrices heated at high temperature and phthalate esters determination by gas chromatography multistage mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2010, 80(5): 2076–2082.

[9] 张林宝, 胡莹, 陈海刚, 等. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯对罗非鱼肝脏转录组影响研究[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(1): 386–396.

Zhang LB, Hu Y, Chen HG, *et al.* Transcriptome analysis in the liver of *Nile tilapia* (*Oreochromis niloticus*) after treated with di (2-ethylhexyl) phthalate [J]. *China Environ Sci*, 2019, 39(1): 386–396.

[10] You YM, Wang ZG, Xu WH. Phthalic acid esters disturbed the genetic information processing and improved the carbon metabolism in black soils [J]. *Sci Total Environ*, 2019, (653): 212–222.

[11] Shafikova TN, Omelichkina YV, Enikeev AG. Ortho-phthalic acid esters suppress the phytopathogen capability for biofilm formation [J]. *Dokl Biol Sci*, 2018, (480): 107–109.

[12] Fan Y, Liu S, Xie Q. 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(119): 291–298.

[13] 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 phthalate in food [S].

[14] 吴琼, 张晓峰, 任伟, 等. 邻苯二甲酸酯的污染现状及微生物降解研究进展[J]. *微生物学杂志*, 2018, 38(2): 122–128.

Wu Q, Zhang XF, Ren W, *et al.* Advances in pollution status and microbio-degradation of phthalates [J]. *J Microbiol*, 2018, 38(2): 122–128.

[15] 邹燕娣, 包李林, 周青燕, 等. 食用植物油中邻苯二甲酸酯类塑化剂来源和风险控制措施研究[J]. *中国油脂*, 2019, 44(5): 123–127.

Zou YD, Bao LL, Zhou QY, *et al.* Source and risk control measure of phthalate esters plasticizers in edible vegetable oil [J]. *China Oils Fats*, 2019, 44(5): 123–127.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



胡守江, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品检测新技术。
E-mail: husj@sqi.org.cn



葛宇, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全研究。
E-mail: geyu@sqi.org.cn