

# 食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的 检测技术研究进展

张玉环<sup>1,2#</sup>, 雷亚楠<sup>1,2#</sup>, 鲁皓<sup>1,2</sup>, 李建科<sup>1,2\*</sup>

(1. 陕西师范大学食品工程与营养科学学院, 西安 710119;  
2. 陕西师范大学食品加工副产物深度开发与高值化利用重点实验室, 西安 710119)

**摘要:** 塑化剂是一种内分泌干扰物, 目前食品中的塑化剂污染日益突出, 严重威胁了人们的身体健康。本文对近年来食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂(phthalic acid esters, PAEs)的检测技术进行了总结分析, 对常用的大型仪器检测法如气相色谱法、液相色谱法、质谱法、气质联用法等和新兴的快速检测法如免疫法、荧光法、电化学检测法、表面增强拉曼光谱法等做了详细地对比与分析, 列举了其各自的优缺点以及在实际样品检测中的应用, 为食品中 PAEs 检测技术的发展和实际应用提供了研究思路 and 方向。

**关键词:** 食品安全; 邻苯二甲酸酯; 塑化剂; 检测技术

## Research progress on the detection of phthalic acid ester plasticizers in food

ZHANG Yu-Huan<sup>1,2#</sup>, LEI Ya-Nan<sup>1,2#</sup>, LU Hao<sup>1,2</sup>, LI Jian-Ke<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Food Engineering and Nutritional Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China; 2. University Key Laboratory of Food Processing Byproducts for Advanced Development and High Value Utilization, Xi'an 710119, China)

**ABSTRACT:** Plasticizers as a kind of endocrine disruptors could bring serious damages on people's health, and the pollution of plasticizers in food is becoming more and more prominent. This paper summarized the detection technologies of phthalic acid esters (PAEs) in food in recent years, compared and analyzed in detail the commonly used large instrument detection methods, such as gas chromatography, liquid chromatography, mass spectrometry, and gas chromatography-mass spectrometry, and the new rapid detection methods, such as immunoassay, fluorescence, electrochemical detection, surface-enhanced Raman spectroscopy, etc, listed their respective advantages and disadvantages and their applications in actual sample testing, so as to provide research ideas and directions for the development and application of PAEs detection technology in food.

**KEY WORDS:** food safety; phthalic acid esters; plasticizer; detection technology

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFD1002400、2019YFD1002403)、中央高校基本科研业务费(GK202003086)

**Fund:** Supported by National Key Research and Development Program of China (2019YFD1002400, 2019YFD1002403), and Fundamental Research Funds for the Central Universities (GK202003086)

# 张玉环与雷亚楠为共同第一作者。

# ZHANG Yu-Huan and LEI Ya-Nan are Co-First Author.

\*通信作者: 李建科, 教授, 主要研究方向为食品营养与安全。E-mail: jiankel@snnu.edu.cn

\*Corresponding author: LI Jian-Ke, Professor, College of Food Engineering and Nutritional Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China. E-mail: jiankel@snnu.edu.cn

## 0 引言

塑化剂是一种被广泛应用于塑料制品的用于增强柔韧性的材料助剂。商品化的塑化剂多达 100 余种,其中邻苯二甲酸酯类塑化剂(phthalic acid esters, PAEs)最为常见,超过塑化剂总量的 80%<sup>[1-3]</sup>。2011 年台湾塑化剂污染食品事件(污染产品 500 余项)以及 2012 年大陆白酒塑化剂污染风波使食品中的塑化剂污染问题备受关注<sup>[4]</sup>。PAEs 作为塑化剂的代表性物质,被广泛用于塑料、汽车、化妆品、农药等行业,可通过挥发、迁移等途径进入空气、土壤、水体、生物体中<sup>[5]</sup>。研究证明 PAEs 是一种环境激素类物质,可以代替天然激素作用于机体,导致男性雌性化,降低生殖能力,引发女性性早熟,增加乳腺癌风险。此外,PAEs 可引起生物体细胞染色体结构和数目的变化,具有致畸、致癌等诸多危害<sup>[6-8]</sup>。其中,邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(di-(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP)和邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)等被联合国出版的《全球化学品统一分类和标签制度》列于 1B(具有致癌、致突变或生殖毒性)分类中<sup>[9]</sup>。我国国家食品药品监督管理总局在 2016 年 12 月发布了关于 PAEs 的食品国家标准,对食品中 PAEs 含量限制范围做了明确规定<sup>[10]</sup>,其中食品和食品添加剂中 DEHP、DBP、邻苯二甲酸二异壬酯(diisononyl phthalate, DINP)3 种最常见 PAEs 的最大残留限量分别为 1.5、0.3、9.0 mg/kg<sup>[11]</sup>。

PAEs 与塑料制品中的聚合物是以不稳定的非共价键形式结合的,因此很容易由塑料制品中迁移出来,造成环境,特别是食品的污染。食品是人类摄入 PAEs 的主要来源,食品中的 PAEs 除了从环境吸收外,主要来自包装、容器等食品接触材料中的迁移<sup>[12-13]</sup>。葛成相等<sup>[14]</sup>在对合肥市市售 22 件白酒进行 PAEs 的检测中发现邻苯二甲酸二丁酯(DBP)含量超标率为 9.09%,DEHP 含量超标率为 22.7%。陈志民等<sup>[15]</sup>研究发现 DBP 和 DEHP 在植物油中的总检出率为 30.7%,其中 DBP 的超标率为 10.0%。左蓓等<sup>[16]</sup>的研究表明 DBP 和 DEHP 在油脂中的迁移量与存储时间和油桶中 2 种物质含量相关,存储时间越长,油桶中含量越高,迁移量越大。

发展简单、快速、准确、高灵敏的 PAEs 检测技术,实现对 PAEs 的高效监控,对有效防止塑化剂污染,保障食品安全具有非常重要的意义。食品中 PAEs 的检测主要分为 2 个部分:(1)样品中 PAEs 的分离提取,主要提取方法有液液萃取、固相萃取、磁性固相微萃取、凝胶渗透色谱等<sup>[17]</sup>。(2)仪器分析检测,主要包括传统大型仪器检测和快速检测,以传统大型仪器检测为主。然而,PAEs 种类繁多,食品基质成分复杂,为食品中 PAEs 的高效检测带来了极大挑战。如何有针对性的选择合适的检测技术,实现对 PAEs 的快速准确测定,是确保食品安全健康的重要保障和现实需

求。因此本文总结了近年来食品中 PAEs 检测技术的研究进展,以期对食品中 PAEs 检测技术的发展和和应用提供研究思路 and 方向。

## 1 食品中 PAEs 的前处理方法

对食品中的 PAEs 进行定量分析之前,一般要对其进行提取和净化处理。目前常用的前处理方法有液液萃取、固相萃取、磁性固相微萃取、凝胶渗透色谱等<sup>[18]</sup>。其中,液液萃取利用的是相似相溶原理,其操作简便、检出限低、精确度高,可用于对不同种类食品中 PAEs 的提取。液液萃取常用的有机溶剂有正己烷、乙腈、乙酸乙酯、二甲亚砜、甲醇等<sup>[2]</sup>。金月<sup>[19]</sup>利用正己烷对白酒中的 DEHP、DBP 和 DINP 进行萃取,并直接取上清萃取液进行定量测试,得到了对 3 种塑化剂均有较高的回收率。然而液液萃取需要用到大量有机溶剂,对人体健康带来危害。固相萃取是近年来发展起来的一种样品预处理技术,操作步骤一般为活化、上样、淋洗和洗脱。与液液萃取相比,固相萃取更节省溶剂,操作更加简单,分析物的回收率较高,但是该方法所用萃取柱成本较高。洪月玲等<sup>[20]</sup>采用分子印迹固相萃取方法对食用油中提取的 9 种 PAEs 进行净化,所得加标回收率均达到了理想水平。固相微萃取是在固相萃取技术上发展起来的一种微萃取分离技术,是一种集采样、萃取、浓缩和进样于一体的无溶剂样品微萃取技术。磁性固相微萃取以磁性物质为吸附剂,利用外加磁场达到目标物与基质分离的目的,操作便捷,省时快速。冯艺洋等<sup>[21]</sup>合成了磁性纳米材料 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-@DAFP,并将其作为吸附剂对水样中的 DEHP 进行吸附富集,从而实现了 DEHP 的低检出限测定。固相微萃取对目标物的回收率和精密度要低于液液萃取,且也无法高效彻底分离一些极性差异不明显的物质(如植物色素等)。凝胶渗透色谱不但可以用于分离测定高聚物的相对分子质量和相对分子质量分布,同时根据所用凝胶填料的不同,可分离脂溶性和水溶性物质。杨欣等<sup>[22]</sup>用凝胶渗透色谱净化了从 8 种膳食样品提取出的 16 种 PAEs。该方法操作简便,快捷,但成本较高。

## 2 传统大型仪器检测法

大型仪器检测法有高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)<sup>[23-25]</sup>、气相色谱法(gas chromatography, GC)<sup>[26-27]</sup>、气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)<sup>[28-29]</sup>、液相色谱-质谱联用法(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)<sup>[30]</sup>、傅立叶变换红外光谱法(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)<sup>[31]</sup>等。

### 2.1 高效液相色谱法

高效液相色谱法是普及度最高的液相分析方法,具

有操作简单、测定快速、灵敏度高、灵活性好、适用范围广等诸多优点,可用于检测热不稳定性和易挥发性有机化合物。如 LIANG 等<sup>[32]</sup>采用高效液相色谱法对油脂中 DEHP、邻苯二甲酸丁基苯酯(butyl benzyl phthalate, BBP)等多种 PAEs 进行了测定,得到了 1.24 ~ 3.15  $\mu\text{g/L}$  的检出限。WANG 等<sup>[33]</sup>采用高效液相色谱法对水体中的 PAEs 进行检测,检出限低至 0.03 ~ 0.08  $\mu\text{g/L}$ ,适用于 PAEs 的痕量测定。黄明元等<sup>[25]</sup>及蔡英翔等<sup>[34]</sup>利用高效液相色谱法测定了白酒中的多种 PAEs。

高效液相色谱法的条件选择十分繁琐,测试前的准备工作消耗大量时间,且测试过程会使用大量乙腈等有害物质,并非是食品中 PAEs 检测的最佳选择。

## 2.2 气相色谱法

气相色谱法适用于性能相近的物质或多组混合物,尤其是易挥发有机化合物的定性、定量分析,具有灵敏度高、选择性好、效能高、应用广泛、检出限低等优点,在 PAEs 的检测中应用广泛。张修景<sup>[35]</sup>利用气相色谱法测定了白酒中 BBP 的含量,得到检出限为 0.003  $\text{mg/kg}$ ,远小于我国规定的最大残留量 1.5  $\text{mg/kg}$ ,样品的加标回收率在 98.2 ~ 101%之间,该方法表现出良好的实际应用前景。但是该方法在测定样品过程中存在假阳性的可能,且稳定性和重现性较差。

## 2.3 气相色谱-质谱联用法

PAEs 种类繁多,且各种 PAEs 分子的理化性质相似,依靠单一检测手段难以实现对复杂样品中全部 PAEs 的定性、定量分析。采用液相色谱、气相色谱与其他检测技术相结合的方法有望克服单一检测手段的局限,实现对样品中多种 PAEs 的分析,同时保证检测的准确性和可信度。

GC-MS 技术结合了气相色谱的高分辨率和质谱的高灵敏度,可有效弥补气相色谱在稳定性和重现性上的不足,不仅具有好的分离性能而且具有很好的定性能力,随着科技的发展,GC-MS 方法逐步取代了 GC 的方法,适用于对复杂有机物进行高效的定性、定量分析。同时 GC-MS 是 GB5009.271—2016 中使用的食品中 PAEs 检测方法,也是目前应用最为广泛的 PAEs 检测法<sup>[36-37]</sup>。徐皓等<sup>[38]</sup>建立了白酒中 DBP 和 DEHP 的 HPLC 与 GC-MS 检测法。通过对 2 种检测技术的对比分析,发现 HPLC 法检测成本较低,前处理较费时,可满足一般白酒厂日常检测需求,而 GC-MS 法在检测精密度、回收率方面要优于液相色谱法,且其步骤简短,易操作,前处理时间较短,可满足对塑化剂高精度检测的要求。赵纪莹等<sup>[39]</sup>采用 GC-MS 技术对 2018 年河南省市售 333 份食物油样品的 PAEs 污染状况进行了调查,发现 DBP 和 DEHP 的检出率分别为 44.4%、50.2%,二者超标率分别为 21.6%和 3.6%,相关结果为植物油中 PAEs 的污染状况提供了有效参考。相似的,李思果等<sup>[40]</sup>采用

GC-MS 对 2014—2016 年市售白酒中 PAEs 的检查结果显示,3 年中 PAEs 的超标率分别为 8.13%、2.67%、3.33%。唐晓伟等<sup>[37]</sup>建立了以 GC-MS 为主的蔬菜中 3 种 PAEs 检测技术,为蔬菜中 PAEs 残留的研究奠定了基础。虽然 GC-MS 检测技术拥有很多其他方法不可比拟的优点,但是其运行成本较高,PAEs 在色谱柱及离子源中残留也较高,易引起色谱柱和离子源的污染。

## 2.4 液相色谱-质谱联用法

与 GC-MS 相似,HPLC-MS 技术是将高效液相色谱法与质谱法相结合,拓宽了高效液相色谱法的检测范围,是一种集高分理性、高选择性和高灵敏度于一体的检测方法。HPLC-MS 可用于测定 GC-MS 难以区分的物质,如 DINP 和邻苯二甲酸二异癸酯(di-iso-decyl phthalate, DIDP)具有多种同分异构体,在 GC 和 GC-MS 的色谱图中为五指峰,不容易准确定量。徐敦明等<sup>[41]</sup>采用 HPLC-MS 进行测定时,DINP 只有一个峰,易于实现定量检测。此外,HPLC-MS 亦适用于多种 PAEs 的高通量测定,邵秋荣等<sup>[30]</sup>利用 HPLC-MS 法测定了酒中 23 种 PAEs 的残留量,检出限为 0.1  $\text{mg/kg}$ ,远低于国家限量标准。23 种 PAEs 的加标回收率为 87 ~ 102%,证明了采用 HPLC-MS 技术对食品中 PAEs 多残留检测的可行性。HPLC-MS 方法灵敏度高,定性定量准确,近年来在痕量有机物的检测中应用越来越广泛,但是 HPLC-MS 方法仍然存在 HPLC 检测法中操作复杂的缺点,同时其所用设备昂贵,在食品污染物的检测应用中受限。

## 2.5 傅立叶变换红外光谱法

除了有上述检测方法之外,傅立叶变化红外光谱法也被应用于 PAEs 的检测。傅立叶变化红外光谱具有分辨率高、检测快速等优点,在有机化学、无机化学、材料科学、医药和环境等领域有较多应用。俞雄飞等<sup>[31]</sup>利用傅立叶变换红外光谱对 PAEs 进行了快速鉴定。该方法的不足之处在于灵敏度较低、基体干扰较大,需要对样品进行较高的分离提纯,因此在食品中污染物的检测中应用较少。

## 3 快速检测法

大型仪器检测法在食品中 PAEs 的检测中表现出灵敏、快速、准确等优点,但仍存在很多不可避免的问题,包括样品前处理复杂、仪器昂贵、需要专业人员操作、有机溶剂用量大等,无法满足对食品中 PAEs 实时原位快速检测的迫切需求。因此快速检测技术应运而生,主要有免疫检测法<sup>[42-44]</sup>、荧光法<sup>[45-47]</sup>、电化学检测法<sup>[48-49]</sup>、表面增强拉曼光谱法(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)<sup>[50-51]</sup>等。

### 3.1 免疫检测法

免疫检测法是利用抗原与抗体的特异性识别能力对目标分子进行快速的定性、定量分析。根据检测模式、载体和标记物的不同, 免疫检测技术可分为酶联免疫分析法、聚合酶链式反应(polymerase chain reaction, PCR)免疫分析法、免疫亲和层析分析法等。酶联免疫法是研究最多的 PAEs 免疫分析法, SUN 等<sup>[52]</sup>制备了生物素化的 DBP 多克隆抗体, 建立了一种高灵敏的 DBP 生物素-链酶亲和素酶联免疫检测法, 该方法对 DBP 具有很高的检测特异性 (< 4%), 检测浓度范围为 0.45 ~ 7.06 mg/L, 检测限为 5 ng/L, 对饮料和饮用水中的检测回收率在 89.5% ~ 109.5%之间。ZHANG 等<sup>[53]</sup>提出了一种新型的竞争性酶联免疫吸附法来检测 DBP, 该方法基于溶解的  $Ag^+$ 对牛血清白蛋白催化的抑制作用来提高检测灵敏度, 降低 DBP 的检测限, 比常规的酶联免疫吸附试验降低了 16 倍。相对于其他免疫检测技术, PCR 分析法具有较低的检出限和较高的灵敏度, SUN 等<sup>[43]</sup>建立一种超灵敏的高通量免疫 PCR 分析方法, 用于对食品中邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)的快速实时检测。研究者将免疫方法与 PCR 技术相结合, 大大提升了对 DEP 的检测能力, 其检测浓度范围达到 4 pg/L ~ 40 ng/L, 检出限为 1.06 pg/L, 该工作为食品中痕量 PAEs 的测定提供了方法学借鉴。免疫亲和层析技术是发展较为成熟的免疫检测技术, 现已有基于免疫亲和层析技术的 PAEs 检测卡的商业化生产<sup>[54]</sup>。

免疫检测技术的抗干扰能力较差, 易出现假阳性结果, 其核心试剂抗体属蛋白类物质, 易受温度、PH 等的影响而失活。

### 3.2 荧光法

荧光法的原理是利用羟基自由基进攻 PAEs, 使其转变成具有荧光性的羟基邻苯二甲酸钠, 通过对荧光强度的测定可间接得到 PAEs 的含量。此外, 可引入外源荧光材料, 通过信号转换实现 PAEs 的测定。KIM 等<sup>[55]</sup>以  $PoPo_3$  为外源荧光材料, 构建对多种 PAEs(邻苯二甲酸二甲酯(dimethylphthalate, DMP)、DEP、DBP、DIBP、BBP、DEHP 等)快速检出的适配子荧光传感器, 可在 30 s 内完成对目标分子的定量测试。在对实际样品的检测中, 得到了与 GC-MS 相关媲美的检测结果。WANG 等<sup>[56]</sup>报道了一种利用氨基酸适配子修饰碳量子点的 DBP 荧光检测方法, 该方法在对酒中 DBP 的高选择性和高灵敏检测中得到了成功应用, 其检测回收率为 93.2%~112.4%。在对痕量 PAEs 的测定中, 常将荧光检测方法与免疫检测法相结合, 以提高检测准确性和灵敏度。CUI 等<sup>[57]</sup>成功合成了含氨基的邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)半抗原, 并制备了抗邻苯二甲酸-牛血清白蛋白的多克隆抗体。以该多克隆抗体为基础, 首次建立了一种快速、灵敏的间接竞争

性荧光免疫分析法用以检测食用油样品中的 DIBP。其检测浓度范围为 10.47 ~ 357.06 mg/L, 检出限为 5.82 mg/L, 交叉反应率小于 1.5。ZHANG 等<sup>[45]</sup>开发了一种高灵敏的竞争性间接荧光免疫分析法, 用以实现对邻苯二甲酸二己酯(dicyclohexyl phthalate, DCHP)的特异性检测。该方法以异硫氰酸荧光素为荧光标记物, 结合 DCHP 免源多克隆抗体建立了 DCHP 的荧光免疫分析法, 达到了 0.1 ~ 200 mg/L 的检测范围和 0.05 mg/L 的检测限。

采用荧光检测法对非荧光性物质进行检测时, 常常涉及荧光物质的修饰, 操作步骤较为繁琐, 成本较高。此外, 荧光检测结果难以长期保存。

### 3.3 电化学检测法

电化学检测法是现今发展最快速的食品安全检测技术之一, 是一种根据待检溶液中物质的电化学性质及其变化规律对物质组分进行定性和定量检测的仪器分析手段, 具有检测快速、成本低廉、操作简单、灵敏度高、选择性好、便于实现对液态样品的实时原位检测等诸多优点。根据电极识别元件的不同, 电化学传感器可分为适配体电化学传感器、分子印迹电化学传感器、电化学免疫传感器、纳米材料电化学传感器等。WU 等<sup>[58]</sup>采用指数富集配体进化技术筛选了对 DBP 特异性结合的适配体, 以适配体为 DBP 捕获元件, 进一步构建了 DBP 的电化学适配体传感器, 实现了对 DBP 的选择性高灵敏检出, 为塑化剂适配体的筛选和选择性检测提供了新的方法。陶强等<sup>[59]</sup>以 DINP 为检测目标物, 制备了 DINP 分子印迹聚合物, 将之修饰于玻碳电极表面得到了可对 DINP 选择性高灵敏检出的分子印迹电化学传感器。该传感器可直接用于市售白酒样品中 DINP 的现场检测, 无需样品前处理, 其检测浓度范围为 50 nmol/L ~ 1  $\mu$ mol/L, 检测限为 27 nmol/L。适配体、分子印迹聚合物作为识别或富集元件在电化学检测中具有其局限性, 如适配体的修饰和分子印迹聚合物的低导电性等。对 PAEs 具有选择性催化能力的功能纳米材料常代替上述识别材料或与其相集合, 用于对食品中 PAEs 的快速检测。XIAO 等<sup>[48]</sup>构建了一种以二茂铁树枝状聚合物-氧化石墨烯修饰玻碳电极的邻苯二甲酸二(2-甲氧基)酯(dimethoxyethyl phthalate, DMEP)电化学传感器。其中, 树枝状高分子结构为氧化石墨烯的负载提供了致密的基底, 氧化石墨烯为二茂铁树枝状聚合物氧化还原探针的沉积提供了大的比表面积, 并提高了复合材料的导电性。该传感器依托优异的纳米材料实现了对白酒中 DMEP 的成功检测, 检测范围为 0.06 ~ 1200  $\mu$ mol/L, 最低检出限为 0.04 mol/L。LIANG 等<sup>[49]</sup>研制了一种新型的简单、无标记的 DBP 电化学阻抗免疫传感器, 该传感器的检出限较低 (7  $\mu$ g/L), 选择性较高, 抗环境干扰能力较强, 具有对实际样品进行实时原位检测的潜力。然而, 如上文免疫检测法

所述, 酶的稳定性较低, 易失活。

电化学检测技术具有原位检测的优点, 但仅适用于液态样品, 且要求样品具有良好的导电性。开发新的电极材料与电极形式, 提高电化学检测的稳定性和抗干扰能力是实现食品中 PAEs 快速原位检测的有效途径。

### 3.4 表面增强拉曼光谱法

SERS 属于分子振动光谱, 可反映分子的特征结构, 具有对目标分子选择性识别的作用, 被广泛应用于生物医学、环境检测、化学成分分析、生物化学传感、疾病诊断等研究领域<sup>[60]</sup>。SERS 检测条件温和、操作简单且无需样品前处理, 具有原位快速检测的潜力, 受到国内外研究者的广泛关注。金属元素金、银、铂、铷等对 SERS 具有显著的增强效果, 常被用于对食品中 PAEs 的 SERS 检测。周亚茹等<sup>[61]</sup>利用液-液自组装技术制备了金纳米三棱柱, 其在乙醇与正己烷之间紧密排列形成膜状结构, 再以硅片为其载体可制备便携式 SERS 基底, 该基底对 BBP 和 DEHP 均达到了较低的检出限, 分别为 0.1 mg/kg 和 0.05 mg/kg。利用该 SERS 基底成功实现了对酒中 BBP 的检出。王欣如等<sup>[62]</sup>以金纳米三角片为模板制备了金-银核层纳米结构 (Au@Ag 纳米三棱锥), 并以该材料为 SERS 活性基底, 结晶紫为探针, 实现了对酒中 BBP 和 DEHP 的高灵敏检测, 检测限分别为 1 nmol/L 和 100 nmol/L。胡小燕等<sup>[63]</sup>采用液-液界面自组装技术, 制备了金纳米棒二维 SERS 基底膜 (2D-SERS), 并以结晶紫为探针分子对所构建的 2D-SERS 进行了测试, 结果表明其对 BBP 的检测具有良好的重现性和较高的灵敏度, 检测限可达 50 nmol/L, 该方法被成功应用于市售白酒中中毒剂量 BBP 的检测, 表现出潜在的实际应用中应用性。拉曼散射强度容易受光学系统参数等因素的影响, 且易出现不同振动峰重叠的现象, 影响测试准确性。

## 4 食品中 PAEs 检测的难点

尽管食品中 PAEs 的检测技术已有大量报道, 如何实现 PAEs 的高效监控, 保障食品安全仍然面临诸多挑战:

样品前处理工作复杂, 无法实现大批量、现场快速检测。

快速检测技术有待加强。不仅要提高快速检测方法的灵敏度, 还应该扩大快速检测方法的应用范围。

食品中 17 种常见的 PAEs 的限量标准尚未公布, 会影响实验者对检测结果的判定, 也不利于市场监管。因此合理制定限制 PAEs 的标准法规也是目前急需解决的问题。

## 5 结束语

食品中 PAEs 的有效监控对防止食品污染, 保障人们饮食安全具有重要的现实意义。本文对目前常用的食品中 PAEs 检测技术进行了总结分析。传统大型仪器检测法具有

检测灵敏、准确度高的优点, 同时也存在设备昂贵、仪器操作复杂等不足之处; 快速检测技术具有检测快速、成本低廉、适于原位检测的优点, 也具有准确性低、适用范围受限等缺点。食品种类繁多, 不同种 PAEs 物理化学性质亦有差异, 根据不同的检测需求灵活选择合适的检测方法, 或者采用多种检测技术相结合的方式是实现食品中 PAEs 高效检测的有效手段。同时, 发展更为完善的 PAEs 检测新模式并加以推广应用将成为未来食品中 PAEs 检测的主要发展方向。

### 参考文献

- [1] 韦婉. 食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂检测情况[J]. 食品安全导刊, 2018, 6: 78.  
WEI W. Detection of phthalate plasticizers in food [J]. China Food Saf Magaz, 2018, 6: 78.
- [2] 宋继霞, 杨正慧, 陈乐群. 食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的测定及迁移研究进展[J]. 化学分析计量, 2013, 22(1): 100-102.  
SONG JX, YANG ZH, CHEN LQ. Research progress on the determination and migration of phthalate plasticizers in food [J]. Chem Anal Meter, 2013, 22(1): 100-102.
- [3] ZIA AI, SYAIFUDIN ARM, MUKHOPADHYAY SC, *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy based MEMS sensors for phthalates detection in water and juices [J]. J Phys Confer Ser, 2013, 439: 12026.
- [4] 李金平, 唐蓉, 徐国刚, 等. 浅谈食品中塑化剂的危害与应对措施[J]. 中国新技术新产品, 2013, 14: 180-181.  
LI JP, TANG R, XU GG, *et al.* Discussion on the harm of plasticizer in food and its countermeasures [J]. New Technol New Prod China, 2013, 14: 180-181.
- [5] 潘静静, 钟怀宁, 李丹, 等. 食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的风险管控[J]. 中国油脂, 2019, 44(4): 85-90.  
PAN JJ, ZHONG HN, LI D, *et al.* Risk management of phthalate plasticizers in food contact materials and products [J]. China Oils Fats, 2019, 44(4): 85-90.
- [6] 王民生. 邻苯二甲酸酯(塑化剂)的毒性及对人体健康的危害[J]. 江苏预防医学, 2011, 22(4): 68-70.  
WANG MS. Toxicity of phthalate (plasticizer) and its harm to human health [J]. Jiangsu J Prev Med, 2011, 22(4): 68-70.
- [7] GONZÁLEZ-SÁLAMO J, SOCAS-RODRÍGUEZ B, HERNÁNDEZ-BORGES J. Analytical methods for the determination of phthalates in food [J]. Curr Opin Food Sci, 2018, 22: 122-136.
- [8] 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]. China Cond, 2019, 44(7): 171-175.
- [9] 王笑妍, 薛燕波, 者东梅, 等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂概况及法规标准现状[J]. 中国塑料, 2019, 33(6): 95-105.  
WANG XY, XUE YB, ZHE DM, *et al.* Overview of phthalate plasticizers, current regulations and standards [J]. China Plast, 2019, 33(6): 95-105.
- [10] 李畅. 食品中邻苯二甲酸酯塑化剂 IC-ELISA 检测方法的建立及液体食品残留分析[D]. 长春: 吉林大学, 2018.  
LI C. Development of IC-ELISA of phthalates plasticizer in food and

- analysis of liquid food residues [D]. Changchun: Jilin University, 2018.
- [11] 罗欣阳, 郑悦珊, 陈科. 食用油塑化剂事件监测技术体系的研究[J]. 广东化工, 2019, 46(9): 79-80.
- LUO XY, ZHENG YS, CHEN K. A chemosensor for monitoring technology system of PAEs in cooking oil [J]. Guangdong Chem Ind, 2019, 46(9): 79-80.
- [12] 王洋, 曹婧, 赵婷婷, 等. 浅谈食品包装材料中塑化剂的检验[J]. 食品安全导刊, 2018, 36: 102.
- WANG Y, CAO J, ZHAO TT, *et al.* Inspection of plasticizer in basic food packaging materials [J]. China Food Saf Magaz, 2018, 36: 102.
- [13] 赵立群, 石金娥, 张宁, 等. 2018 年吉林省部分地区市售食用植物油产品中塑化剂含量的检测结果分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(6): 1465-1469.
- ZHAO LQ, SHI JE, ZHANG N, *et al.* Analysis of plasticizer content in commercial vegetable oil products sold in some of areas of Jilin province in 2018 [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(6): 1465-1469.
- [14] 葛成相, 李四生, 宋晓琼, 等. 合肥市售白酒和饮料中 16 种邻苯二甲酸酯类塑化剂检测与结果分析[J]. 安徽预防医学杂志, 2017, 23(3): 159-163.
- GE CX, LI SS, SONG XQ, *et al.* Determination of the 16 types of phthalates plasticizer in white spirits and beverages in Hefei markets [J]. Anhui J Prev Med, 2017, 23(3): 159-163.
- [15] 陈志民, 徐晓枫, 蒲晓霞, 等. 2013 年内蒙古地区市售植物油中 3 种邻苯二甲酸酯含量调查分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(6): 2340-2345.
- CHEN ZM, XU XF, PU YX, *et al.* Investigation and analysis of three kinds of phthalates esters in commercially available vegetable oils in Inner Mongolia area in 2013 [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(6): 2340-2345.
- [16] 左蓓, 邹柯婷, 李永波, 等. 食用油中邻苯二甲酸酯类塑化剂检测及迁移研究进展[J]. 现代食品, 2018, 7: 7-13.
- ZUO P, ZOU KT, LI YB, *et al.* Progress on determination and migration of phthalic acid esters plasticizer in edible oils [J]. Mod Food, 2018, 7: 7-13.
- [17] 尹长明. 食品塑化剂检测对食品质量保证的作用[J]. 现代食品, 2020, 1: 61-62, 71.
- YIN CM. The affect of food plasticizer on food quality assurance [J]. Mod Food, 2020, 1: 61-62, 71.
- [18] 黄海智, 叶兴乾, 盛华栋, 等. 食品中邻苯二甲酸酯的前处理及检测技术研究进展[J]. 分析实验室, 2019, 38(1): 119-124.
- HUANG HZ, YE XQ, SHENG HD, *et al.* Advances on the development of pretreatment and detection techniques for analysis of phthalate esters in food [J]. Chin J Anal Lab, 2019, 38(1): 119-124.
- [19] 金月. 白酒中塑化剂 GC-MS 检测方法的研究[J]. 检验检疫学报, 2020, 30(3): 56-58.
- JIN Y. Study on GC-MS detection method for plasticizer in liquor [J]. J Inspect Quarant, 2020, 30(3): 56-58.
- [20] 洪月玲, 何娟. 分子印迹固相萃取-气相色谱/质谱法测定食用油中 9 种邻苯二甲酸酯[J]. 中国卫生检验杂志, 2019, 29(20): 2467-2470, 2474.
- HONG YL, HE J. Determination of nine phthalate esters in edible oil by molecular imprinting solid phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2019, 29(20): 2467-2470, 2474.
- [21] 冯艺洋, 赵雅妮, 王雨娜, 等. 磁固相微萃取-气相色谱法对水样中塑化剂含量的测定[J]. 山东化工, 2018, 47(13): 64-66.
- FENG YY, ZHAO YN, WANG YN, *et al.* Determination of plasticizer content in water samples by magnetic solid phase micro extraction and gas chromatography [J]. Shandong Chem Ind, 2018, 47(13): 64-66.
- [22] 杨欣, 陈达炜, 苗虹, 等. 同位素稀释凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱法测定膳食样品中 16 种邻苯二甲酸酯类物质[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(1): 45-50.
- YANG X, CHEN DW, MIAO H, *et al.* Determination of 16 phthalates in diet samples by isotope-dilution gas chromatography-mass spectrometry with gel permeation chromatography cleanup [J]. Chin J Food Hyg, 2014, 26(1): 45-50.
- [23] 周阿蒙, 王哲君, 陈君良, 等. 基于聚苯乙烯纳米磁性材料的基质分散-固相萃取/液相色谱法测定白酒中的邻苯二甲酸酯[J]. 分析测试学报, 2014, 33(11): 1219-1223.
- ZHOU AM, WANG ZJ, CHEN JL, *et al.* Analysis of phthalic acid esters in wine samples by polystyrene nano-magnetic material based dispersive solid phase extraction coupled with liquid chromatography [J]. J Instrum Anal, 2014, 33(11): 1219-1223.
- [24] 曹江平, 范盈盈, 解启龙, 等. 分散液液微萃取-高效液相色谱法测定白酒中的酞酸酯[J]. 食品科学, 2013, 34(24): 233-237.
- CAO JP, FAN YY, XIE QL, *et al.* Determination of phthalate esters in white spirits by dispersive liquid-liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography [J]. Food Sci, 2013, 34(24): 233-237.
- [25] 黄明元, 罗越文, 戴娟秀, 等. HPLC 法测定白酒中十六种邻苯二甲酸酯[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(13): 2724-2725, 2729.
- HUANG MY, LUO YW, DAI JX, *et al.* Determination of 16 kinds of phthalic acid esters in liquor by HPLC [J]. Chin J Health Lab Technol, 2013, 23(13): 2724-2725, 2729.
- [26] 沈玮, 张一帆. 白酒中塑化剂的来源、危害及检测方法的研究进展[J]. 山东化工, 2017, 46(5): 55-58.
- SHEN W, ZHANG YF. A review on the source, harm and detection method of plasticizer in liquor [J]. Shandong Chem Ind, 2017, 46(5): 55-58.
- [27] 巩子路, 吴宏萍, 薛锡佳, 等. 白酒中塑化剂的来源及其检测方法研究进展[J]. 酿酒, 2018, 45(3): 16-20.
- GONG ZL, WU HP, XUE XJ, *et al.* Research on the origin and detection method of plasticizer in Chinese liquor [J]. Liquor Mak, 2018, 45(3): 16-20.
- [28] MONTEVECCHI G, MASINO F, ZANASI L, *et al.* Determination of phthalate esters in distillates by ultrasound-vortex-assisted dispersive liquid-liquid micro-extraction (USVADLLME) coupled with gas chromatography/mass spectrometry [J]. Food Chem, 2017, 221: 1354-1360.
- [29] 熊丽, 周鸿. 江西省市售白酒中 17 种邻苯二甲酸酯类塑化剂含量检测与分析[J]. 实验与检验医学, 2019, 37(1): 60-61, 99.
- XIONG L, ZHOU H. Determination and analysis on 17 types of phthalates plasticizer in alcohol sold in Jiangxi province [J]. Exp Lab Med, 2019, 37(1): 60-61, 99.
- [30] 邵秋荣, 刘斌, 石金娥, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定酒中 23 种邻苯二甲酸酯残留[J]. 酿酒科技, 2014, 9: 100-103.
- SHAO QR, LIU B, SHI JE, *et al.* Determination of 23 kinds of phthalate ester residues in liquor by UPLC-MS [J]. Liquor-Mak Sci Technol, 2014,

- 9: 100–103.
- [31] 俞雄飞, 林振兴, 莫卫民. 傅立叶变换红外光谱法对聚氯乙烯及邻苯二甲酸酯类增塑剂的快速鉴定[J]. 理化检验(化学分册), 2007, 11: 970–972.
- YU XF, LIN ZX, MO WM. Rapid characterization of polyvinyl chloride and phthalate plasticizers by Fourier transform-infrared spectrometry [J]. Phys Test Chem Anal Part B (Chem Anal), 2007, 11: 970–972.
- [32] LIANG P, ZHANG L, PENG L, *et al.* Determination of phthalate esters in soil samples by microwave assisted extraction and high performance liquid chromatography [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2010, 85(2): 147–151.
- [33] WANG W, WU Q, ZANG X, *et al.* Extraction of phthalate esters in environmental water samples using layered-carbon magnetic hybrid material as adsorbent followed by their determination with HPLC [J]. Bull Korean Chem Soc, 2012, 33(10): 3311–3316.
- [34] 蔡英翔, 李忠海, 付湘晋, 等. 高效液相色谱法测定白酒中的邻苯二甲酸酯[J]. 食品与机械, 2015, 31(2): 110–113.
- CAI YX, LI ZH, FU XJ, *et al.* Detection on phthalates in white spirit by HPLC [J]. Food Mach, 2015, 31(2): 110–113.
- [35] 张修景. 气相色谱法测定白酒中邻苯二甲酸二丁酯含量[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(10): 1182–1184.
- ZHANG XJ. GC determination of dibutyl phthalate in white spirits [J]. Phys Test Chem Anal Part B (Chem Anal), 2013, 49(10): 1182–1184.
- [36] 韩瑞丽, 杨克英, 袁婷兰, 等. 花生油中塑化剂污染的来源分析及管控方法[J]. 中国油脂, 2020, 45(3): 80–84.
- HAN RL, YANG KY, YUAN TL, *et al.* Source analysis and control methods of plasticizers pollution in peanut oil [J]. China Oils Fats, 2020, 45(3): 80–84.
- [37] 唐晓伟, 刘鸿滨. 气相色谱-质谱法检测蔬菜中3种主要塑化剂含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(23): 8024–8031.
- TANG XW, LIU HB. Determination of 3 main plasticizers in vegetables by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(23): 8024–8031.
- [38] 徐皓, 唐莹, 司冠儒, 等. 白酒中塑化剂检测方法的分析研究[J]. 酿酒, 2015, 42(1): 111–114.
- XU H, TANG Y, SI GR, *et al.* Study on the detecting methods of plasticizer in liquor [J]. Liquor Mak, 2015, 42(1): 111–114.
- [39] 赵纪莹, 王娜娜, 董宇. 河南省市售食用植物油中邻苯二甲酸酯类塑化剂污染状况调查[J]. 现代预防医学, 2020, 47(4): 608–611.
- ZHAO JY, WANG NN, DONG Y. Investigation of phthalate esters contamination in edible vegetable oil sold in Henan province [J]. Mod Prev Med, 2020, 47(4): 608–611.
- [40] 李思果, 黄薇, 姜杰, 等. 深圳市市售酒类塑化剂检测结果分析与风险评估[J]. 实用预防医学, 2019, 26(9): 1031–1034.
- LI SG, HUANG W, JIANG J, *et al.* Detection results and risk assessment of plasticizer in marketed alcohol in Shenzhen city [J]. Pract Prev Med, 2019, 26(9): 1031–1034.
- [41] 徐敦明, 郑向华, 杨黎忠, 等. 液相色谱-串联质谱法测定饮料中邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯和邻苯二甲酸二异壬酯[J]. 分析化学, 2012, 40(2): 304–308.
- XU DM, ZHENG XH, YANG LZ, *et al.* Determination of di (2-ethyl) hexyl phthalate and diisononyl phthalate in beverages by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2012, 40(2): 304–308.
- [42] 万宇平, 陶光灿, 李勇, 等. 邻苯二甲酸二丁酯(塑化剂)ELISA 检测方法的研究[J]. 食品工业, 2013, 34(9): 194–196.
- WAN YP, TAO GC, LI Y, *et al.* Establishment of detecting the residues of dibutyl phthalate (plasticizing agent) by enzyme-linked immunosorbent assay [J]. Food Ind, 2013, 34(9): 194–196.
- [43] SUN R, ZHUANG H. An ultrasensitive gold nanoparticles improved real-time immuno-PCR assay for detecting diethyl phthalate in foodstuff samples [J]. Anal Biochem, 2015, 480: 49–57.
- [44] ZHANG MC, YU XN, WANG Y, *et al.* A highly sensitive indirect competitive enzyme-linked immunosorbent assay (ic-ELISA) by antigen coating for diethyl phthalate analysis in foods [J]. Food Anal Methods, 2012, 6(4): 1223–1228.
- [45] 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.
- [46] 庄惠生, 郎庆, 张明翠, 等. 抗体包被荧光免疫法测定水中的邻苯二甲酸二环己酯[J]. 分析化学, 2006, S1: 211–213.
- ZHUANG HS, LANG Q, ZHANG MC, *et al.* Determination of dicyclohexyl phthalate in water by double antibody sandwich fluorescence immunoassay [J]. Chin J Anal Chem, 2006, S1: 211–213.
- [47] TIAN X, DONG YQ, WANG YF, *et al.* Quantification of diethyl phthalate by a rapid and homogenous fluorescence polarization immunoassay [J]. Anal Lett, 2015, 48(18): 2843–2855.
- [48] XIAO F, YAN X, LI H, *et al.* Enhanced electrochemical sensitivity towards plasticizer determination based on ferrocene- end-cap dendrimer functionalized graphene oxide electrochemical sensor [J]. Sens Actuat B-Chem, 2019, 288: 476–485.
- [49] LIANG YR, ZHANG ZM, LIU ZJ, *et al.* A highly sensitive signal-amplified gold nanoparticle-based electrochemical immunosensor for dibutyl phthalate detection [J]. Biosens Bioelectron, 2017, 91: 199–202.
- [50] 葛子盼, 张乐, 王欣如, 等. 银包金纳米方块表面增强拉曼散射光谱基底的制备及对塑化剂的检测[J]. 化工新型材料, 2020, 48(6): 236–241, 246.
- GE ZP, ZHANG L, WANG XR, *et al.* Preparation of Au@Ag nano-square SERS substrate and detection for plasticizer [J]. New Chem Mater, 2020, 48(6): 236–241, 246.
- [51] 张乐, 汪倩倩, 王娟, 等. 介孔硅包金棒多聚体的制备及其对塑化剂的 SERS 检测[J]. 应用化工, 2020, 49(6): 1576–1579, 1582.
- ZHANG L, WANG QQ, WANG J, *et al.* Preparation of silica-coated Au-nanorods assemblies and SERS detection of plasticizers [J]. Appl Chem Ind, 2020, 49(6): 1576–1579, 1582.
- [52] SUN RY, ZHUANG HS. Biotin-streptavidin enzyme-linked immunosorbent assay for the determination of dibutyl phthalate in beverages and drinking water using a specific polyclonal antibody [J]. Food Anal Methods, 2015, 8(8): 1990–1999.
- [53] ZHANG Z, ZHU NF, ZOU YM, *et al.* A novel, enzyme-linked immunosorbent assay based on the catalysis of AuNCs@BSA-induced signal amplification for the detection of dibutyl phthalate [J]. Talanta, 2018, 179: 64–69.
- [54] 崔银, 李明, 杜道林. 邻苯二甲酸酯类化合物免疫检测技术研究进展[J]. 江苏农业科学, 2020, 48(4): 33–40.

- CUI Y, LI M, DU DL. Research progress on immunoassays for phthalic acid esters [J]. *Jiangsu Agric Sci*, 2020, 48(4): 33–40.
- [55] KIM D, LIM HJ, AHN YG, *et al.* Development of non-equilibrium rapid replacement aptamer assay for ultra-fast detection of phthalic acid esters [J]. *Talanta*, 2020, 219: 121216.
- [56] WANG X, CHEN C, CHEN YF, *et al.* Detection of dibutyl phthalate in food samples by fluorescence ratio immunosensor based on dual-emission carbon quantum dot labelled aptamers [J]. *Food Agric Immunol*, 2020, 31(1): 796–809.
- [57] CUI X, WU P, LAI D, *et al.* Development of a highly specific fluorescence immunoassay for detection of diisobutyl phthalate in edible oil samples [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(42): 9372–9378.
- [58] WU X, DIAO DL, LU ZW, *et al.* Phthalic acid ester-binding DNA aptamer selection, characterization, and application to an electrochemical aptasensor [J]. *Jove-J Visual Exp*, 2018, 133: e56814.
- [59] 陶强, 张娟琨, 刘英姿, 等. 分子印迹传感器对标本中塑化剂直接快速检测[J]. *天津科技大学学报*, 2016, 31(5): 14–18.
- TAO Q, ZHANG JK, LIU YZ, *et al.* Quick detection of DINP in samples by molecular imprinted sensor [J]. *J Tianjin Univ Sci Technol*, 2016, 31(5): 14–18.
- [60] LANE LA, QIAN XM, NIE SM, *et al.* SERS nanoparticles in medicine: from label-free detection to spectroscopic tagging [J]. *Chem Rev*, 2015, 115(19): 10489–10529.
- [61] 周亚茹, 胡小燕, 王欣如, 等. SERS 基底膜的制备及对塑化剂的检测 [J]. *现代化工*, 2019, 39(3): 113–116, 118.
- ZHOU YR, HU XY, WANG XR, *et al.* Preparation of SERS substrate film and its application in detection of plasticizers [J]. *Mod Chem Ind*, 2019, 39(3): 113–116, 118.
- [62] 王欣如, 张乐, 葛子盼, 等. Au@Ag 纳米三棱锥的制备及对塑化剂的快速检测[J]. *现代化工*, 2020, 40(2): 222–225.
- WANG XR, ZHANG L, GE ZP, *et al.* Preparation of Au@Ag nanopyramid and its application in fast detection of plasticizers [J]. *Mod Chem Ind*, 2020, 40(2): 222–225.
- [63] 胡小燕, 王欣如, 张乐, 等. 自组装 2D-SERS 基底膜用于塑化剂的检测研究[J]. *应用化工*, 2019, 48(5): 1237–1241.
- HU XY, WANG XR, ZHANG L, *et al.* Self-assembled 2D-SERS arrays for the detection of plasticizers [J]. *Appl Chem Ind*, 2019, 48(5): 1237–1241.

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



张玉环, 博士, 讲师, 主要研究方向为食品营养与安全。

E-mail: yh5zhang@snnu.edu.cn



雷亚楠, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: 458561653@qq.com



李建科, 博士, 二级教授, 博士生导师, 主要研究方向为食品营养与安全。

E-mail: jiankel@snnu.edu.cn