

# 乳品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的检测与安全控制研究进展

杨新月<sup>1#</sup>, 赵艳坤<sup>1#</sup>, 郑楠<sup>2</sup>, 刘慧敏<sup>2</sup>, 华震宇<sup>1</sup>, 曹双瑜<sup>1</sup>, 武亚婷<sup>1</sup>, 陈贺<sup>1\*</sup>

[1. 新疆农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(乌鲁木齐), 新疆农产品质量安全实验室, 乌鲁木齐 830091; 2. 中国农业科学院北京畜牧兽医研究所, 农业农村部奶及奶制品质量安全控制重点实验室, 北京 100193]

**摘要:** 乳品是合理膳食的重要组成部分, 是人类重要的营养源之一。乳品从生产到上市需要经过多重环节, 极易在生产、加工以及包装过程中受到塑化剂的污染, 需要引起重点关注。邻苯二甲酸酯(phthalates, PAEs)类化合物是最常用的塑化剂之一, 能够提高材料的耐久性和弹性, 但由于 PAEs 和塑料基质连接不够紧密, 可从基质迁移到环境或食品中, 因此有必要对乳品中的 PAEs 进行检测和风险评估。本文阐述了乳品中塑化剂的来源和危害, 介绍了 PAEs 在国内外采集工具、护理品、食品中的限量要求, 针对乳品中 PAEs 的多种检测方法展开文献调研, 包括气相色谱法、液相色谱-串联质谱法、免疫分析法等, 通过总结、归纳、比较现阶段各类方法的优缺点, 以及适用情况和场合, 以期为不同需求的乳品中塑化剂检测提供有效的方法选择。

**关键词:** 乳品; 邻苯二甲酸酯类; 塑化剂; 安全控制

## Research progress on the detection and safety control of phthalate plasticizers in dairy products

YANG Xin-Yue<sup>1#</sup>, ZHAO Yan-Kun<sup>1#</sup>, ZHENG Nan<sup>2</sup>, LIU Hui-Min<sup>2</sup>, HUA Zhen-Yu<sup>1</sup>,  
CAO Shuang-Yu<sup>1</sup>, WU Ya-Ting<sup>1</sup>, CHEN He<sup>1\*</sup>

[1. Institute of Quality Standards & Testing Technology for Agro-products, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-products (Urumqi), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Xinjiang Key Laboratory of Agro-products Quality & Safety, Urumqi 830091, China; 2. Institute of Animal Science, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Quality & Safety Control for Milk and Dairy Products of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100193, China]

**ABSTRACT:** Dairy is an important part of a sound diet, as well as an vital source of nutrition for humans. Dairy products are susceptible to contamination by plasticizers during production, processing and packaging as they pass

**基金项目:** 新疆天山创新团队项目(2022D14016)、新疆重大科技专项(2022A02006-1)、新疆维吾尔自治区自然科学基金资助项目(2022D01B166)、新疆农产品质量安全监管(风险评估)项目(xjfp2024001)

**Fund:** Supported by the Tianshan Innovation Team Project of Xinjiang (2022D14016), the Major Science and Technology Projects of Xinjiang Uygur Autonomous Region (2022A02006-1), the Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region (2022D01B166), and the Agricultural Product Quality and Safety Supervision (Risk Assessment) Project of Xinjiang (xjfp2024001)

#杨新月、赵艳坤为共同第一作者

#YANG Xin-Yue and ZHAO Yan-Kun are Co-first Authors

\*通信作者: 陈贺, 硕士, 研究员, 主要研究方向为奶及奶制品质量安全风险评估与营养品质评价。E-mail: 1441536011@qq.com

\*Corresponding author: CHEN He, Master, Professor, Institute of Quality Standards & Testing Technology for Agro-products, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, No.403 Nanchang Road, Urumqi 830091, China. E-mail: 1441536011@qq.com

through multiple stages from production to market, and need to be given priority attention. Phthalates (PAEs) are one of the most commonly used plasticizers, which can improve the durability and elasticity of materials. However, since PAEs are not tightly connected to the plastic matrix, they can migrate from the matrix to the environment or food. Therefore, it is necessary to detect and assess the risk of PAEs in dairy products. This paper described the sources and hazards of plasticizers in dairy products, and introduced the limits of PAEs in collection tools, care products and foodstuffs at home and abroad. Literature research was carried out on various detection methods for PAEs in dairy products, including gas chromatography, liquid chromatography-tandem mass spectrometry and immunoassay, etc.. This paper summarized, generalized and compared the advantages and disadvantages as well as the applicability and occasions of various methods at the present stage, with a view to providing an effective choice of methods for the detection of plasticizers in dairy products with different needs.

**KEY WORDS:** dairy; phthalates; plasticizers; safety control

## 0 引言

乳品是人类健康饮食的重要食物来源,富含蛋白质、脂肪和维生素等人体必需的营养物质,在世界范围内被列为饮食建议的核心部分。全脂或低脂牛奶已被证明可以预防多种慢性疾病,如骨折、糖尿病和癌症等,2016年中国膳食指南(CDG—2016)建议每天摄入300g牛奶和乳制品,以保持足够的蛋白质和钙、铁等微量元素的摄入<sup>[1]</sup>。

尽管每天适量的乳品摄入对人体健康起到有益保障,但乳品从生产、运输、加工到上市需要经过多重环节,期间生产器材的质量、不规范操作和储存环境都可能对乳品的质量安全造成威胁。目前,国内对生乳的生产环境和操作都具有严格的标准,但各种管材和包装材料中的塑化剂可能会不同程度地迁移到乳品中,造成潜在的污染<sup>[2]</sup>。塑化剂是工业生产上被广泛使用的高分子材料之一,例如聚乙烯、聚氯乙烯等,可以有效增加塑料的可塑性和强度。然而,食品包装以及生产工具中的塑化剂会由于连接不够紧密,存在从基质迁移到环境或食品中的风险。HARTL等<sup>[3]</sup>、FAN等<sup>[4]</sup>、WU等<sup>[5]</sup>已阐述在乳品中存在一定量的邻苯二甲酸酯(phthalates, PAEs),如邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯[bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]、邻苯二甲酸二异壬酯(diisononyl phthalate, DINP)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)等。

近年来,随着光学、分离技术、生物化学和质谱技术的不断发展,国内外研究人员开发了一些快速、高效和准确的塑化剂检测方法以满足环境和食品中痕量 PAEs 的检测和风险评估需求。HARUNARASHID等<sup>[6]</sup>和 AMRITHA等<sup>[7]</sup>分别于2017年、2022年对食品及包装材料、水和饮料中 PAEs 的前处理和进行分析方法进行总结。然而,对于乳品中 PAEs 新型检测方法的最新研究进展还缺少科学的汇总。鉴于乳品中痕量 PAEs 检测的重要性,本文介绍了乳品中 PAEs 的来源和危害,国内外 PAEs 的限量要求,系统地概述了近10年报道的 PAEs 检测方法的使用条件、优势和短

板,以期从多角度为乳品中 PAEs 的检测、追溯和防控提供有效的参考手段。

## 1 乳品中塑化剂的来源

### 1.1 生产环节

PAEs 是一种常见的环境内分泌干扰物。在农业生产中,常使用含有 DEHP 的温室大棚塑料布、农用地膜作为保温保湿工具。由于范德华力和氢键较弱,DEHP 会从塑料中分解并逐渐富集到农作物中<sup>[8-9]</sup>。而在牲畜养殖过程中,农作物作为饲料使用,会导致 PAEs 迁移风险进一步增加<sup>[10-11]</sup>。

PAEs 是亲脂类化合物,易溶于脂肪含量较高的物质。目前,为提高出奶率和挤奶效率,养殖户普遍采用挤奶器挤奶,挤奶器中的奶杯、管道、密封圈大多为塑料、橡胶或硅胶材质。PAEs 与塑料基质仅成物理键而不形成强共价键,连接不够紧密,在挤奶过程中,鲜乳接触含有 PAEs 的密封圈等配件后,不可避免的会导致 PAEs 迁移<sup>[12]</sup>。

### 1.2 加工环节

加工运输过程中,接触乳品的包装材料种类繁多,以塑料制品使用量最高。常用操作器具(如塑料材质的托盘、传送带、管道等)若不定期更换会容易造成 PAEs 污染<sup>[13-14]</sup>。目前,包装设备材料中常用的塑化剂有 DEHP、DBP、邻苯二甲酸二辛酯(dioctyl phthalate, DOP)。其中,DEHP 具有较低的蒸气压,其释放量随加工过程中温度的升高而增加,易被食物和水吸收。DBP 与多种树脂具有较强的溶解性,挥发性大,易于释放。DOP 是通用型增塑剂,具有优良的综合性能,但其降解代谢慢,易在环境和人体内滞留,产生慢性毒害。

少量 PAEs 的引入可以保留乳品中的香气,增强口感的润滑性、厚实感,改善乳品的天然感观,可以使微粒子均匀散布,增加延展性、弹性及柔软度,使冲出的奶液更浓稠<sup>[15-16]</sup>。因此,部分不法商家可能会在乳品加工过程中人为添加 PAEs 以谋求更大利益。

## 2 毒性危害

PAEs 是无色、低挥发性、水溶性差的有机化合物, 分子结构中含有芳香族基团, 使其具有一定的类雌激素活性, 可干扰动物和人体正常的内分泌功能<sup>[17-19]</sup>。在动物实验研究中, YAO 等<sup>[20]</sup>发现邻苯二甲酸丁苄酯(benzyl butyl phthalate, BBP)会导致蚯蚓氧化损伤、抑制消化系统, 在第 14 d 和第 28 d 的综合生物标志物反应指数分别为 14.6 和 17.3。此外, 进入水环境的 PAEs 挥发性极低, 易于在各种水体中迁移, 造成水生动物的免疫、代谢、内分泌等毒性和其他不良反应<sup>[21]</sup>。由此可见, PAEs 会引起动物机体生殖、消化系统功能的改变以及破坏甲状腺信号、免疫功能和代谢稳态等<sup>[22-24]</sup>, 其毒性远高于三聚氰胺, 当被人体食用后, 可能会有迁移风险。

人体中 PAEs 的富集主要来自食品和饮品摄入、呼吸吸入和皮肤吸收, PAEs 一旦进入人体, 在数小时或数天内迅速代谢为有毒代谢物邻苯二甲酸酯单酯(phthalate monoesters, mPAEs)。因此, mPAEs 通常被认为是评估人体暴露于 PAEs 的生物标志物<sup>[25]</sup>, 人体生物监测系统已检测到血清、尿液、精液和母乳中存在 mPAEs<sup>[26-27]</sup>。早在 2008 年, LOUIS 等<sup>[28]</sup>推测过早发育与 PAEs 有关。LARSSON 等<sup>[29]</sup>研究表明室内粉尘中的 PAEs 对儿童健康有一定化学物质的影响。LUO 等<sup>[30]</sup>研究了橄榄油、菜籽油、花生油等 9 种食用油中 7 种 PAEs 的存在及其对人体的潜在影响, 其在食用油中的平均雌激素当量在 2.7~958.1 ng E<sub>2</sub>/L 之间, 是瓶装水的 45~396 倍。研究表明, PAEs 对人类潜在的不良影响不容忽视, 有必要对 PAEs 水平进行限量、检测和风险评估。

## 3 国内外对塑化剂的限量要求

乳品中 PAEs 的存在可能会增加对人体健康的风险。因此, 世界很多国家或国际组织对 PAEs 制定了标准限量, 如表 1。欧盟将 BBP 和 DBP 在食品模拟剂中的特定迁移

限值分别定为 30.0 mg/kg 和 0.3 mg/kg<sup>[31]</sup>。丹麦、挪威已经禁止在挤奶过程中使用聚氯乙烯管材<sup>[32]</sup>。美国加利福利州 AB1108 法案规定任何可放进儿童嘴中的护理用品 DINP、DIDP 和邻苯二甲酸二正辛酯 3 种 PAEs 含有浓度不得超过 0.1%。

我国也高度重视对 PAEs 的监管。2011 年 6 月, 卫生部 551 号公告<sup>[33]</sup>规定了 PAEs 类物质不是食品原料, 也不是食品添加剂, 严禁在食品、食品添加剂中人为添加, 并要求食品及食品添加剂中 DEHP、DINP 和 DBP 的最大残留量分别为 1.5、9.0 和 0.3 mg/kg。2016 年, 我国发布了 GB 5009.271—2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》, 明确测定方法和定量限。2019 年 11 月, 国家市场监督管理总局发布的《市场监管总局关于食品中“塑化剂”污染风险防控的指导意见》要求白酒和其他蒸馏酒中 DEHP 和 DBP 的含量, 分别不高于 5 mg/kg 和 1 mg/kg<sup>[34]</sup>。

## 4 乳品中 PAEs 的检测方法

目前, PAEs 的检测方法主要为色谱法, 其中以气相色谱法(gas chromatography, GC)和气相色谱-质谱法(GC-mass spectrometry, GC-MS)最为常见。但由于实际样品中存在较强的基质干扰, 在仪器分析前, 需要进行适当的样品前处理, 以萃取富集 PAEs。常用的前处理技术为固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)、磁性固相萃取(magnetic solid-phase extraction, MSPE)、液液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)、QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)等。将快速简便的前处理技术与大型精密仪器相结合能够提高方法的精密度, 使结果更准确可靠, 如表 2。

### 4.1 气相色谱法

GC 能够分离分析复杂及性能相近的混合物, 尤其是易挥发的有机化合物, 在 PAEs 检测中应用广泛。SPME 是一种基于吸附的微萃取方法, 将分析物的取样、分离和预浓缩结合在一起, 纤维涂层材料的选择直接影响萃取效率

表 1 中国、欧盟和美国对部分 PAEs 的限量

Table 1 Limits for some PAEs of China, European Union and the United States of America

| 名称                                     | 中国                | 欧盟             | 美国           |
|--|-------------------|----------------|--------------|
|  | 迁移量/(mg/kg)       | 迁移量/(mg/kg)    | 含量/%         |
| DBP                                    | 0.3               | 0.3            | 0.10         |
| BBP                                    | /                 | 30             | 0.10         |
| DEHP                                   | 1.5               | 1.5            | 0.10         |
| 邻苯二甲酸二正辛酯(di-n-octylo-phthalate, DNOP) | /                 | /              | 0.10         |
| DINP                                   | 9.0               | 总量<9           | 0.10         |
| 邻苯二甲酸二异癸酯(diisodecyl phthalate, DIDP)  | /                 |                | 0.10         |
| 标准                                     | 2011 年卫生部 551 号公告 | (EU)No 10/2011 | CPSIA/HR4040 |

注: /表示无。

表 2 乳品中 PAEs 的检测方法  
Table 2 Detection methods of PAEs in dairy products

| 乳品            | 样品前处理方法   | 分析方法                  | 回收率/%        | 检出限                         | 文献   |
|---------------|---|-----------------------|--------------|-----------------------------|------|
| 天然低脂酸奶        | 分散固相萃取  | GC-FID*               | 84.0~102.0   | 0.02~0.31 $\mu\text{g/L}$   | [35] |
| 母乳            | QuEChERS  | GC-FID                | 83.68~103.73 | 0.012~0.020 $\mu\text{g/L}$ | [36] |
| 鲜奶            | MSPE  | GC-FID                | 67~91        | 0.08~0.468 $\mu\text{g/L}$  | [37] |
| 乳饮料           | 分散固相萃取  | GC-MS/MS <sup>#</sup> | 79.3~121.8   | 0.005~2.748 $\mu\text{g/L}$ | [38] |
| 牛奶            | MSPE  | GC-MS                 | 91.4~105.2   | 0.004~0.02 $\text{ng/mL}$   | [39] |
| 奶粉            | SPME  | GC-MS/MS              | 82.4~107.1   | 0.3~1.0 $\mu\text{g/kg}$    | [40] |
| 牛奶、酸奶、<br>乳饮料 | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GO 改进<br>QuEChERS | GC-MS                 | 85.7~117.7   | 0.5~2.5 $\mu\text{g/kg}$    | [41] |
| 牛奶            | MSPE  | HPLC-UV <sup>^</sup>  | 80.3~116.2   | 0.08~0.3 $\text{ng/mL}$     | [42] |
| 牛奶            | 离子液体表面活性剂<br>萃取、磁分散固相微萃<br>取                      | HPLC-DAD*             | 89.8~99.7    | 1.42~3.57 $\text{ng/mL}$    | [43] |
| 木瓜乳           | 乙腈提取法   | LC-MS/MS <sup>^</sup> | 75.5~115.2   | 0.8~15 $\mu\text{g/kg}$     | [44] |
| 母乳            | QuEChERS  | LC-MS/MS              | 85.6~113.0   | 0.1~0.5 $\text{ng/mL}$      | [45] |

注: \*GC-火焰离子化检测器(flame ionization detection, FID); <sup>#</sup>GC-串联质谱法(tandem mass spectrometry, MS/MS); <sup>^</sup>高效液相色谱法-紫外检测器(high performance liquid chromatography-ultraviolet absorption detector, HPLC-UV); \* HPLC-二极管阵列检测器(diode array detector, DAD); <sup>^</sup>液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)。

的高低。MIRZAJANIA 等<sup>[46]</sup>首次基于金属有机共价骨架材料(metal organic framework, MOF)-低共熔溶剂/分子印迹聚合物制备了单片中空纤维, 采用 GC-FID 同时富集测定酸奶、矿泉水和大豆油样中的 6 种 PAEs。该方法检出限(0.008~0.03  $\mu\text{g/L}$ )远低于其他文献报道的方法<sup>[47-48]</sup>, 加标回收率为 95.5%~100.0%, 但所制备的萃取材料需要用活化溶剂  $\text{CHCl}_3$  浸泡 3 d, 耗时较长。为了避免萃取材料制备时间长的问题, JIANG 等<sup>[49]</sup>通过在  $\text{SiO}_2$  微球表面原位生长 MOF-199, 仅需 1 d 即可合成出具有核壳结构的  $\text{SiO}_2$ @MOF-199 复合材料, 结合 GC-FID 法, 建立了瓶装牛奶中 6 种 PAEs 的检测方法, 通过对萃取条件的优化, 方法具有较低的检出限(0.3~19.8  $\text{ng/L}$ )和较高的富集倍数(225~2089 倍)。

相较于传统的样品前处理方法, SPME 具有操作简单、样品用量和有机试剂消耗少以及对复杂基质中目标物质净化程度高等特点, 能够对基质中的 PAEs 进行富集和分离, 常与 GC 结合使用。GC 分析时间短, 可以满足乳品中痕量 PAEs 的测定需求, 但在检测过程中可能存在假阳性样品, 并且重现性和稳定性相对较差。

#### 4.2 气相色谱-质谱法

GC-MS 可同时对多种 PAEs 化合物进行定性定量分析, 具有分析速度快、灵敏度高、检出限低的优势, 是目前测定塑化剂最常用的方法之一。MA 等<sup>[50]</sup>以短链 PAEs 和长链 PAEs 为模板分子, 以大环冠醚为成孔剂, 合成了新型磁性分子印迹聚合物, 利用 GC-MS 可以对奶粉中 15 种 PAEs 进行选择分离和测定, 基于该方法的 MSPE 耗时

约 15 min。与之相比, PAN 等<sup>[51]</sup>建立的 MSPE 方法虽然分析物种不及前者多, 但仅用时 5 min 即可完成萃取、解吸过程, 缩短了萃取时间。该方法合成了一种新型磁性共价有机框架吸附剂, 结合 GC-MS/MS, 可以对牛奶中 BBP、DEHP 等 6 种 PAEs 进行检测。吸附剂与 PAEs 之间存在的强疏水作用和  $\pi$ - $\pi$  作用是萃取效率提高的关键。此外, 该方法线性范围宽(3.0~1000  $\mu\text{g/L}$ ), 灵敏度高, 加标回收率为 76.8%~99.2%。

MSPE 具有低毒性、性价比高和萃取快等优点, 避免了传统固相萃取中相分离的烦琐过程。GC-MS 能够提高定量分析的精度, 解决了 GC 中稳定性差的问题, 与 MSPE 结合可以满足乳品中痕量 PAEs 含量的测定需求, 但 PAEs 易残留于色谱柱和离子源中, 在做大批量样品检测时, 需要及时关注出峰结果, 定期更新维护仪器状态, 确保数据的准确性。

#### 4.3 液相色谱法

HPLC 与 GC 原理相似, 但对不稳定、难挥发的塑化剂组分具有较好的分离效果。此外, HPLC 在分析 PAEs 异构体时具有较高的灵敏度和选择性, 通过改变流动相和梯度洗脱条件可有效分离 DIDP 和 DINP。值得注意的是, 由于 PAEs 具有中低极性, 通常以极性低的反相色谱柱洗脱。WANG 等<sup>[52]</sup>以一系列脂肪酸(C8~C12)和薄荷醇作为氢键供体和受体制备低共熔溶剂, 以氢氧化钠为乳化剂、盐酸为分离剂, 以水和乙腈为流动相, 选用  $\text{C}_{18}$  色谱柱, 采用液液微萃取(liquid-liquid microextraction, LLME)-HPLC 测定包装牛奶中 7 种 PAEs, 在 1~100  $\mu\text{g/mL}$  范围内线性良好,

检出限为 1.06~4.55 ng/mL, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) ( $n=5$ )为 1.63%~4.44%, 方法基质干扰小、重复性高。GAO 等<sup>[53]</sup>制备了磁性编织芳香聚合物吸附剂, 采用 MSPE-HPLC-UV 对牛奶中 BBP、DBP、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丙酯进行吸附检测。

与传统的溶剂萃取法相比, LLME 具有操作简单、萃取快、富集倍数高的特点。HPLC 虽对 PAEs 具有较高的分离度, 但多使用乙腈、甲醇等有机试剂作为流动相, 对环境并不友好。

#### 4.4 液相色谱-串联质谱法

相比于 HPLC, LC-MS/MS 具有分析范围广、高灵敏度、检出限低等特点。中国出入境食品检验检疫行业标准 SN/T 3147—2017《出口食品中邻苯二甲酸酯的测定》将 HPLC-MS/MS 列为其检测方法。HUANG 等<sup>[54]</sup>使用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS), 结合 LLE-SPE 技术, 建立了一种测定珍珠奶茶中 10 种 PAEs 的灵敏分析方法, 检出限为 0.49~3.16  $\mu\text{g/L}$ 。YU 等<sup>[55]</sup>提出了一种改进的 QuEChERS 法, 在原有方法的基础上, 优化盐析试剂、吸附剂和萃取溶剂的性能, 以此用于检测牛奶中雌激素、酚类、PAEs、三氯生等 26 种潜在内分泌干扰物。结果表明, 18 份牛奶样品、12 份塑料包装全脂奶制品和 6 份全脂奶制品中均检测到 DBP 和 DEHP, 含量分别为 22.23~137.84  $\mu\text{g/kg}$  和 28.79~118.54  $\mu\text{g/kg}$ , 均低于国家标准的定量限(分别为 300  $\mu\text{g/kg}$  和 1500  $\mu\text{g/kg}$ )。这可能是因为 DBP 是弱极性化合物, DEHP 是非极性化合物, 因此更容易从塑料包装材料迁移到含脂肪的乳品中。

QuEChERS 是一种环境友好且高效的前处理方法。通过沉淀蛋白质和脂肪来纯化样品, 从而减弱基质效应, 并且可以简化前处理流程, 缩短提取时间。但 LC-MS/MS 因操作复杂、仪器设备昂贵, 无法实现乳品 PAEs 的现场和快速检测。

#### 4.5 免疫分析法

免疫分析法是一种基于抗原抗体特异性结合反应的快速检测方法。SUN 等<sup>[56]</sup>建立了间接竞争生物素-链亲和素酶联免疫检测牛奶和奶制品中邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)方法。该方法采用重氮化法和戊二醛法, 利用 DMP 半抗原分子末端氨基将半抗原偶联到载体蛋白上, 以牛血清白蛋白-DMP 和卵清蛋白-DMP 分别作为免疫原和包被抗原, 制备高效兔多克隆抗体, 成功检测了牛奶和奶制品中的 DMP, 检出限 0.0082  $\mu\text{g/L}$ , 回收率为 90.26%~112.38%。

免疫分析法具有操作简单、快速、成本低、灵敏度高的优点, 可用于养殖场和企业中大批量乳品检测, 以实现上市前的批批速测, 确保上市前的质量安全。然而, 有限

的分析物种类限制了该类方法的进一步应用。

#### 4.6 荧光分析法

荧光分析法是指利用某些物质被紫外光照射后基态电子跃迁至激发态, 而激发态电子在返回基态时可以释放特定波长的荧光, 从而进行定性和定量分析。CROMWELL 等<sup>[57]</sup>建立了一种基于环糊精促进荧光检测奶酪粉中 PAEs 的新方法, 主要依赖于分析物对荧光团和环糊精腔亲和力的细微变化, 进而加快信号输出, 具有开发便携式荧光传感器的潜力。该方法可检测出 15 种 PAEs, 具有高灵敏度(检出限低至 0.12  $\mu\text{mol/L}$ )和普遍适用性。

与大多数快速检测方法相比, 基于荧光的毒物检测能够更快速地读取信号、可方便携带, 并提高了检测灵敏度和选择性, 可与其他快速检测方法联合使用, 以实现快速分析、降低成本的目标。

#### 4.7 电化学传感检测法

电化学传感器由特定的识别元件和信号转换单元组成。识别元件与被测物质反应产生感应信号, 由感应信号转换单元将其转换成与被测物质浓度成比例的可识别电信号。通过不同的方法和材料对电极进行修饰提高传感器的选择性和灵敏度。ZHANG 等<sup>[58]</sup>制备磁性分子印迹聚合物, 建立了一种高灵敏度、高选择性的分子印迹传感器与磁性分子印迹固相萃取相结合的方法, 用于测定豆浆、牛奶中的 DBP。在最优条件下, 传感器的响应电流与 DBP 浓度在  $1.0 \times 10^{-8}$ ~ $1.0 \times 10^{-3}$  g/L 范围内呈线性关系, 检出限为 0.052 ng/L。电化学传感器检测法具有简单快速、成本低、便携、专一性高等优点, 但能需开发丰富多样的合成修饰材料。

综上所述, GC 分析时间短, 可以满足乳品中痕量 PAEs 的测定需求, 但重现性和稳定性相对较差; HPLC 在分析 PAEs 异构体时具有较高的选择性, 但所使用的流动相多为有机试剂, 对环境有害; GC-MS 可同时分析多种 PAEs 化合物, 是目前常用的检测方法, 但仪器耗材成本较高, 不便于现场携带。免疫分析法具有操作简单、成本低的优点, 但抗原抗体特异性强, 可选择的分析物有限。荧光分析法和电化学传感检测法便于携带、信号输出快, 但仍需要专业设备的支持和开发性能优良的识别材料。目前, 每种检测方法都具有各自的优势和限制, 只有因地制宜, 根据使用场景和条件的限制选择合适的检测方法才能实现各种情况下 PAEs 快速、灵敏和准确的检测。

### 5 适用场合和比较分析

随着仪器分析、材料学等多学科的相互融合, PAEs 的检测技术不断提高, 促进了不同场景 PAEs 的检测。由于 GC 需要衍生化反应、HPLC 需要设置复杂的梯度洗脱程序, 因此, GC-MS 和 HPLC-MS/MS 以其快速、高灵敏度、高分

辨率和高通量的优势成为主流仪器。然而,这些仪器通常复杂、昂贵,且需要专业技术人员操作,目前仅用于将采集后的样品带回实验室进行专业测试。免疫分析法、荧光分析法、电化学传感检测法操作简单、方便携带,可用于抽样现场和样品上市前的快速检测。未来需要进一步开发更高质量的检测方法,促进多学科融合。

## 6 结束语

本文阐述了乳品中塑化剂的来源和毒性危害,对比了国内外塑化剂的限量要求,主要针对乳品中 PAEs 的检测方法进行了综述,并从操作性、检出限、优缺点等方面进行了分析。乳品中 PAEs 的检测虽取得了一些进展,但其研究特别是风险评估仍有待进一步拓展,包括:(1)针对不同类型的 PAEs,需要及时更新和改进检测方法。一些 PAEs 在 HPLC 中易于分离,而其他 PAEs 选择 GC-MS 进行分析,随着新型 PAEs 的不断涌现,根据其特性需要不断调整检测方法以适应市场的需求,从而更全面评估其在乳品中的风险。(2)加大 PAEs 基于乳品全产业链的风险评估及防控技术系统研究,为实现乳品中的控塑和更高水平的食品安全监管提供理论依据,确保消费者能够放心享用营养丰富的各类乳品。

## 参考文献

- [1] 中国营养学会. 中国膳食指南[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2016. Chinese Nutrition Society. Chinese dietary guideline [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2016.
- [2] COSTA JM, KATO LS, CONTE CA, *et al.* Occurrence of phthalates in different food matrices: A systematic review of the main sources of contamination and potential risks [J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2023, 22(3): 2043–2080.
- [3] HARTL JC, COHEN RS, CAMICHAEL SL, *et al.* Relevant safety aspects of raw milk for dairy foods processing [J]. *J Hun Lact*, 2018, 34(2): 340–349.
- [4] FAN YY, CHEN H, LIU HJ, *et al.* Analysis of phthalate esters in dairy products—A brief review [J]. *Anal Method*, 2017, 9(3): 370–380.
- [5] WU PG, CAI CG, YANG DJ, *et al.* Identification of 19 phthalic acid esters in dairy products by gas chromatography with mass spectrometry [J]. *J Sep Sci*, 2015, 38(2): 254–259.
- [6] HARUNARASHID NZIH, LIM LH, HARUNSANI MH. Phthalate sample preparation methods and analysis in food and food packaging: A review [J]. *Food Anal Method*, 2017, 10(12): 3790–3814.
- [7] AMRITHA PS, VINOD V, HARATHI PB. A critical review on extraction and analytical methods of phthalates in water and beverages [J]. *J Chromatogr A*, 2022. DOI: 10.1016/j.chroma.2022.463175
- [8] 丁伟丽, 刘琪, 刘秋云, 等. 中国地膜产品塑化剂特点及风险评价[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(5): 1008–1016. LI WL, LIU Q, LIU QY, *et al.* Characteristics and safety of

- phthalates(PAEs)for plastic mulch films in China [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2021, 40(5): 1008–1016.
- [9] 王君, 李林林, 李丽, 等. 四类聚乙烯基降解塑料地膜降解过程风险分析[J]. *塑料*, 2022, 51(1): 94–99. WANG J, LI LL, LI L, *et al.* Risk analysis of degradation process of four types of polyvinyl degradable plastic mulching film [J]. *Plastics*, 2022, 51(1): 94–09.
- [10] FIERENS T, HOLDERBEKE MV, WILLEMS H, *et al.* Phthalates in Belgian cow's milk and the role of feed and other contamination pathways at farm level [J]. *Food Chem Toxicol*, 2012, 50(8): 2945–2953.
- [11] JAROSOVA A, HARAZIM J, KRATKA L, *et al.* Screening of phthalic acid esters in raw materials, premixes and feed additives [J]. *Environ Chem Lett*, 2010, 8: 387–391.
- [12] 史艳荣. 羊奶粉生产环节塑化剂污染调查及变化规律研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2016. SHI YR. Transfer of phthalates through the chain of processing of goat milk powder [D]. Xianyang: Northwest Agriculture & Forestry University, 2016.
- [13] CZOGALA J, PANKALLA E, TURCZYN R. Recent attempts in the design of efficient PVC plasticizers with reduced migration [J]. *Materials*, 2021, 14(4): 844.
- [14] 路珍珠. 奶牛散户养殖场塑料器具使用情况调查及塑化剂 DEHP 对雌性动物繁殖力不良影响的初步探究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2019. LU ZZ. Utensils in retail dairy farms and the preliminary study on the adverse effects of plasticizer DEHP on fecundity of female animals [D]. Xianyang: Northwest Agriculture & Forestry University, 2019.
- [15] KATSIKANTAMI I, SIFAKIS S, TZATZARAKIS MN, *et al.* A global assessment of phthalates burden and related links to health effects [J]. *Environ Int*, 2016, 97: 212–236.
- [16] LI L, ZHANG MC. Development of immunoassays for the determination of phthalates [J]. *Food Agric Immunol*, 2020, 31(1): 303–316.
- [17] YANG YY, LI YT, ZHAI WL, *et al.* Electrokinetic pre-separation and molecularly imprinted trapping for highly selective SERS detection of charged phthalate plasticizers [J]. *Anal Chem*, 2021, 93(2): 946–955.
- [18] YANG YY, LI YT, LI XJ, *et al.* Controllable in situ fabrication of portable AuNP/mussel-inspired polydopa-mine molecularly imprinted SERS substrate for selective enrichment and recognition of phthalate plasticizers [J]. *Chem Eng J*, 2020, 402: 125179.
- [19] 张玉环, 雷亚楠, 鲁皓, 等. 食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的检测技术研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(1): 202–209. ZHANG YH, LEI YN, LU H, *et al.* Research progress on the detection of phthalic acid ester plasticizers in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(1): 202–209.
- [20] YAO MY, QIAN JR, CHEN XN, *et al.* Butyl benzyl phthalate exposure impact on the gut health of *Metaphire guillelmi* [J]. *Waste Manage*, 2023, 171: 443–451.
- [21] ZHANG Y, JIAO YQ, LI ZX, *et al.* Hazards of phthalates (PAEs) exposure: A review of aquatic animal toxicology studies [J]. *Sci Total*

- Environ, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145418
- [22] XIA LZ, JIANG MZ, LIU LL, *et al.* Quercetin inhibits testicular toxicity induced by the mixture of three commonly used phthalates in rats [J]. *J Sci Food Arg*, 2023, 103(3): 1541–1549.
- [23] TRAN CM, DO TN, KIM KT. Comparative analysis of neurotoxicity of six phthalates in zebrafish embryos [J]. *Toxics*, 2021. DOI: 10.3390/toxics9010005
- [24] AHMAD S, SHARMA S, AFJALI MA, *et al.* mRNA expression and protein-protein interaction (PPI) network analysis of adrenal steroidogenesis in response to exposure to phthalates in rats [J]. *Environ Toxicol Phar*, 2022. DOI: 10.1016/j.etap.2021.103780
- [25] DING MY, KANG QY, ZHANG SY, *et al.* Contribution of phthalates and phthalate monoesters from drinking water to daily intakes for the general population [J]. *Chemosphere*, 2019, 229: 125–131.
- [26] DEKANT W. Grouping of phthalates for risk characterization of human exposuress [J]. *Toxicol Lett*, 2020, 330: 1–6.
- [27] WANG Y, ZHU HK, KANNAN K. A review of biomonitoring of phthalate exposures [J]. *Toxics*, 2019. DOI: 10.3390/toxics7020021
- [28] LOUIS GMB, GRAY LE, MARCUS M, *et al.* Environmental factors and puberty timing: Expert panel research needs [J]. *Pediatrics*, 2008, 121: S192–S207.
- [29] LARSSON K, LINDH CH, JONSSON BAG, *et al.* Phthalates, non-phthalate plasticizers and bisphenols in Swedish preschool dust in relation to children's exposure [J]. *Environ Int*, 2017, 102: 114–124.
- [30] LUO Q, LIU ZH, YIN H, *et al.* Global review of phthalates in edible oil: An emerging and nonnegligible exposure source to human [J]. *Sci Total Environ*, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135369
- [31] LIU GH, SU P, ZHOU L, *et al.* Microwave-assisted preparation of poly(ionic liquid)-modified polystyrene magnetic nanospheres for phthalate esters extraction from beverages [J]. *J Sep Sci*, 2017, 40(12): 2603–2611.
- [32] PETERSEN JH. Survey of di-(2-ethylhexyl)phthalate plasticizer contamination of retail Danish milks [J]. *Food Addit Contam A*, 1991, 8(6): 701–705.
- [33] 卫生部办公厅公告. 关于通报食品及食品添加剂邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函(2011 年 511 号)[EB/OL]. [2011-06-13]. <http://www.nhc.gov.cn/sps/s3594/201211/2b4831f001a740a48086fad152117286.shtml> [2023-10-30].  
Announcement of the General Office of the Ministry of Health. Letter on notification of maximum residues of phthalate esters in food and food additives (No.511 of 2011) [EB/OL]. [2011-06-13]. <http://www.nhc.gov.cn/sps/s3594/201211/2b4831f001a740a48086fad152117286.shtml> [2023-10-30].
- [34] 国家市场监督管理总局公告. 关于食品中“塑化剂”污染风险防控的指导意见(2019 年 214 号)[EB/OL]. [2019-11-3]. [https://www.samr.gov.cn/zw/zfxxgk/fdzdgknr/spscs/art/2023/art\\_904e69afd8ea41c69e55509556db15f0.html](https://www.samr.gov.cn/zw/zfxxgk/fdzdgknr/spscs/art/2023/art_904e69afd8ea41c69e55509556db15f0.html) [2023-10-30].  
State Administration for Market Regulation. Guiding opinions on the prevention and control of the risk of “plasticizer” contamination in food (No.214 of 2019) [EB/OL]. [2019-11-3]. [https://www.samr.gov.cn/zw/zfxxgk/fdzdgknr/spscs/art/2023/art\\_904e69afd8ea41c69e55509556db15f0.html](https://www.samr.gov.cn/zw/zfxxgk/fdzdgknr/spscs/art/2023/art_904e69afd8ea41c69e55509556db15f0.html) [2023-10-30].
- [35] POURREZA N, ZADEH-DABBAGH R. Vortex-assisted dispersive solid-phase extraction using schiff-base ligand anchored nanomagnetic iron oxide for preconcentration of phthalate esters and determination by gas chromatography and flame ionization detector [J]. *Anal Sci*, 2021, 37(9): 1213–1220.
- [36] ADENUGA AA, AYINUOLA O, ADEJUJIGBE EA, *et al.* Biomonitoring of phthalate esters in breast-milk and urine samples as biomarkers for neonates' exposure, using modified QuEChERS method with agricultural biochar as dispersive solid-phase extraction absorbent [J]. *Microchem J*, 2020. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104277
- [37] BAHARIN SNA, SARIH NM, MOHAMAD S. Novel functionalized polythiophene-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for magnetic solid-phase extraction of phthalates [J]. *Polymers*, 2016. DOI: 10.3390/polym8050117
- [38] PANG YH, YUE Q, HUANG YY, *et al.* Facile magnetization of covalent organic framework for solid-phase extraction of 15 phthalate esters in beverage samples [J]. *Talanta*, 2020. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.120194
- [39] LU YJ, WANG BC, WANG CL, *et al.* A covalent organic framework-derived hydrophilic magnetic graphene composite as a unique platform for detection of phthalate esters from packaged milk samples [J]. *Chromatographia*, 2019, 82(7): 1089–1099.
- [40] 阮小娇, 盛华栋, 周玮, 等. 固相萃取净化-气相色谱-三重四极杆串联质谱法同时测定奶粉中多氯联苯和邻苯二甲酸酯[J]. *质谱学报*, 2020, 41(3): 278–289.  
RUAN XJ, SHENG HD, ZHOU W, *et al.* Determination of polychlorinated biphenyls and phthalate esters in milkpowders by GC-MS/MS with solid phase extraction [J]. *J Chin Mass Spectr Soc*, 2020, 41(3): 278–289.
- [41] 于玲, 邢翠娟, 何旭, 等. 磁性氧化石墨烯的制备及用于乳制品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的测定[J]. *食品科学*, 2020, 41(10): 317–323.  
YU L, XING CJ, HE X, *et al.* Synthesis of magnetic graphene oxide and its application in determination of phthalate ester plasticizers in dairy products [J]. *Food Sci*, 2020, 41(10): 317–323.
- [42] JIAO CN, MA RY, LI MH, *et al.* Magnetic cobalt-nitrogen-doped carbon microspheres for the preconcentration of phthalate esters from beverage and milk samples [J]. *Microchim Acta*, 2017, 184(8): 317–323.
- [43] WANG M, YANG F, LIU L, *et al.* Ionic liquid-based surfactant extraction coupled with magnetic dispersive  $\mu$ -solid phase extraction for the determination of phthalate esters in packaging milk samples by HPLC [J]. *Food Anal Method*, 2017, 10(6): 1745–1754.
- [44] XU DM, DENG XJ, FANG EH, *et al.* Determination of 23 phthalic acid esters in food by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1324: 49–56.
- [45] AN J, KIM YY, CHO HD, *et al.* Development and investigation of a QuEChERS-based method for determination of phthalate metabolites in human milk [J]. *J Pharmaceut Biomed*, 2017, 10(6): 1745–1754.
- [46] MIRZAJANIA R, KARDANIA F, RAMEZANI Z. Fabrication of UMCM-1 based monolithic and hollow fiber-Metal-organic framework

- deep eutectic solvents/molecularly imprinted polymers and their use in solid phase microextraction of phthalate esters in yogurt, water and edible oil by GC-FID [J]. *Food Chem*, 2022. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126179
- [47] GUO L, LEE HK. Vortex-assisted micro-solid-phase extraction followed by low-density solvent based dispersive liquid-liquid microextraction for the fast and efficient determination of phthalate esters in river water samples [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1300: 24–30.
- [48] 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: 72–78.
- [49] JIANG XX, SUN YN, ZHANG C, *et al.* Synthesis of SiO<sub>2</sub>@MOF-199 as a fiber coating for headspace solid-phase microextraction of phthalates in plastic bottled milk [J]. *Chromatographia*, 2022, 85(9): 851–863.
- [50] MA JK, WEI SL, TANG Q, *et al.* A novel enrichment and sensitive method for simultaneous determination of 15 phthalate esters in milk powder samples [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2022. DOI: 10.1016/j.lwt.2021.112426
- [51] PAN A, ZHANG C, GUO M, *et al.* Fabrication of magnetic covalent organic framework for efficient extraction and determination of phthalate esters in milk samples [J]. *J Sep Sci*, 2022, 45(15): 3014–3021.
- [52] WANG XL, LU YG, SHI LY, *et al.* Novel low viscous hydrophobic deep eutectic solvents liquid-liquid microextraction combined with acid base induction for the determination of phthalate esters in the packed milk samples [J]. *Microchem J*, 2021. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105332
- [53] GAO T, WANG JM, HAO L, *et al.* A magnetic knitting aromatic polymer as a new sorbent for use in solid-phase extraction of organics [J]. *Microchem Acta*, 2018. DOI: 10.1007/s00604-018-3085-y
- [54] HUANG DK, LIU ZH, WAN YP, *et al.* Analysis and contamination levels of ten phthalic acid esters (PAEs) in Chinese commercial bubble tea: A comparison with commercial milk [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2023, 30(46): 103153–103163.
- [55] YU YH, KUANG MY, ZHENG BH, *et al.* Detection of multiple endocrine-disrupting chemicals in milk: Improved and safe high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry method [J]. *J Sep Sci*, 2022, 45(9): 1538–1549.
- [56] SUN RY, ZHUANG HS. An indirect competitive biotin-streptavidin enzyme-linked immunosorbent assay for the determination of dimethyl phthalate (DMP) in milk and milk products [J]. *J Environ Sci Heal B*, 2015, 50(4): 275–284.
- [57] CROMWELL B, DUBNICKA M, DUBRAWSKI S, *et al.* Identification of 15 phthalate esters in commercial cheese powder via cyclodextrin-promoted fluorescence detection [J]. *Acs Omega*, 2019, 4(16): 17009–17015.
- [58] ZHANG ZH, LUO LJ, CAI R, *et al.* A sensitive and selective molecularly imprinted sensor combined with magnetic molecularly imprinted solid phase extraction for determination of dibutyl phthalate [J]. *Biosens Bioelectron*, 2013, 49: 367–373.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

## 作者简介



杨新月, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量与安全。  
E-mail: 897855095@qq.com



赵艳坤, 博士, 副研究员, 主要研究方向为乳品营养与安全。  
E-mail: yankunzhao90@163.com



陈贺, 硕士, 研究员, 主要研究方向为奶及奶制品质量安全风险评估与营养品质评价。  
E-mail: 1441536011@qq.com