食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂检测技术研究进展

向成艳1, 唐晓倩1,3,4,6*, 张奇1,2,3,4,5,6, 李培武1,2,3,4,5,6

(1. 中国农业科学院油料作物研究所,湖北 武汉,430062;

- 2. 农业部油料作物生物学与遗传育种重点实验室, 湖北 武汉,430062;
 - 3. 农业部生物毒素检测重点实验室,湖北 武汉,430062;
 - 4. 农业部油料产品质量安全风险评估实验室,湖北武汉,430062;
 - 5. 农业部油料及制品质量监督检验测试中心,湖北 武汉,430062;
 - 6. 湖北省洪山实验室,湖北 武汉,430070)

摘要:邻苯二甲酸酯类塑化剂在工业上被广泛使用,作为一类典型的环境激素,具有极强的生殖发育毒性,可通过多种途径进入食物链,严重威胁人体健康。本文对食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的污染途径,危害和限量标准进行了简要阐述,重点对现有的检测技术进行了综述,以期为食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂污染的发现与防控提供参考。

关键词:食品;邻苯二甲酸酯;污染;检测技术

中图分类号:TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1007-9084(2023)05-1073-09

Advances on detection techniques of phthalate acid esters in food

XIANG Cheng-yan¹, TANG Xiao-qian^{1,3,4,6*}, ZHANG Qi^{1,2,3,4,5,6}, LI Pei-wu^{1,2,3,4,5,6}

(1. Oil Crops Research Institute of the Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China; 2. Key Laboratory of Biology and Genetic Improvement of Oil Crops, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430062, China; 3. Key Laboratory of Detection for Mycotoxins, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430062, China; 4. Laboratory of Risk Assessment for Oilseeds Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430062, China; 5. Quality Inspection and Test Center for Oilseeds Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430062, China; 6. Hubei Hongshan Laboratory, Wuhan 430070, China)

Abstract: Phthalate acid esters are widely used in industry. They have very strong reproductive developmental toxicity and belonging to a typical type of environmental hormones. When they enter food chain through any ways, threatening human health seriously. In this review, the contamination pathways, hazards and limits of phthalate acid esters in food are briefly described, and the existing detection technologies are summarized. We expected to provide reference for prevention and detection of phthalate acid esters in food.

Key words: food; phthalate acid esters; contamination; detection technology

塑化剂,又称增塑剂,被广泛应用于工业生产来增加树脂分子可塑性^[1]。在一百多类被商品化的塑化剂中,以邻苯二甲酸酯类(phthalate acid ester, PAE)最为常见,占所有塑化剂总添加量的五分之四以上,目前全球用量已超过800万吨,表1已列出几种常见的PAE^[2-4]。该类化合物多为无色油状黏稠

液体,易溶于油脂,难溶于水,常温难挥发,易发生迁移,人们几乎每天都暴露在其中,PAE污染问题受到了人们的广泛关注^[5]。本文简述了食品中PAE的污染来源,危害及限量标准,并对检测方法进行了综述,以期从不同角度为食品中塑化剂污染的检测与防治提供参考。

收稿日期:2022-06-09

基金项目:国家自然科学基金青年基金(32102089);中国农业科学院科技创新工程重大科研任务(CAAS-XTCX2019024)

作者简介:向成艳(1998-),女,硕士研究生,研究方向为食品加工与安全,E-mail: cy_xiang2021@163.com

[&]quot;通信作者:唐晓倩(1984-),女,副研究员,研究方向为农产品质量与安全,E-mail: tangxiaoqian@caas.cn

Table 1 Several common phthalate acid esters							
名称	分子式	化学结构式	CAS				
Name 邻苯二甲酸二甲酯 di-methyl phthalate, DMP	Molecular formula ${\rm C_{10}H_{10}O_4}$	Chemical formula	131-11-3				
邻苯二甲酸二乙酯 di-ethyl phthalate, DEP	$\mathrm{C_{12}H_{14}O_4}$		84-66-2				
邻苯二甲酸二正丁酯 di-butyl phthalate, DBP	$\rm C_{16}H_{22}O_{4}$		84-74-2				
邻苯二甲酸二异丁酯 di-isobutyl phthalate, DiBP	${\rm C_{16}H_{22}O_{4}}$		84-69-5				
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 di-2-ethylhexyl phthalate, DEHP	$\mathrm{C}_{24}\mathrm{H}_{38}\mathrm{O}_4$		117-81-7				
邻苯二甲酸二正辛酯 di-n-octylo-phthalate, DnOP	$\mathrm{C}_{24}\mathrm{H}_{38}\mathrm{O}_4$		117-81-7				
邻苯二甲酸丁基苄酯	$C_{19}H_{20}O_4$		85-68-7				

表 1 几种常见的邻苯二甲酸酯类塑化剂

1 污染途径

benzyl butyl phthalate, BBP

1.1 迁移

PAE与产品基质之间不是以紧密的共价键形 式结合,而是通过氢键和范德华力结合的,由于其 结合方式并不稳定,随着时间的推移,PAE会渐渐 从母体中分离进入空气、水和土壤。在大气循环和 水循环的过程中,降雨使大气中的PAE通过沉降转 移到河流湖泊中,参与到淡水水循环过程,通过不 断积累和扩散,导致其广泛分布[6]。农用塑料的使 用加剧了我国农田土壤中PAE的污染,其中新疆的 地膜覆盖种植面积和地膜用量在全国位居首列門。 地膜的主要原料包括聚乙烯(简称PE)、聚氯乙烯 (简称PVC)等其它材料,添加的塑化剂以DEHP、 DnOP、DBP的含量较高,其中,DEHP含量最高。土 壤中的PAE可通过植物根系、叶片的吸收作用进入 植物体在蔬菜、粮食籽粒中积累,而且塑料制品垃 圾的焚烧又会造成PAE释放到空气中,使得农作物 尤其是油料作物在种植过程中受到污染[8]。

塑料制品的使用是食品在加工储运过程中被 PAE污染的主要原因。聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、 聚氯乙烯(PVC)和再生纤维素纤维(RCF)是目前使 用最为广泛的塑料成分,其中PE与PP在生产过程 中基本上不需要添加塑化剂^[9]。PVC管道在许多食 品的生产线上都使用,运输使用的储罐也是PVC材 质,DEHP在PVC管道中的含量高达40%,是最常使 用的一种塑化剂。在"禁塑令"全面推行的大背景 下,RCF 膜作为可再生包装材料市场需求逐渐增 长,在食品中主要作为保鲜膜,里面常用的塑化剂 添加为DBP、BBP等,实验测定DBP在RCF膜包装 的食品中迁移量为 0.5~30.8 mg/kg[10]。另外,与食 品密切接触的玻璃杯口起到密封作用的塑料垫圈、 炊具涂层、用餐时使用的PVC手套也可能将PAE转 移到食物中造成污染,而且PAE的迁移量会随着它 与食品尤其是油脂食品接触时间的增加而升高[11]。 樊继彩[12]研究了温度和时间对塑化剂迁移的影响, 将PE食品保鲜膜在亲水性食品模拟溶液和亲脂性 食品模拟溶液中。随着浸泡时间的增长,由于溶胀作用,提升了分子活动的能力,加大了接触面积,使得迁移量增加。当浸泡时间相同时,随着温度增加,模拟液中塑化剂的迁移量都有增加,不同模拟物中塑化剂的迁移量不同,同种模拟物中不同种类塑化剂的迁移量也不同。

1.2 非法添加

除了从外界环境迁移外,还有少部分的非法添加。在国家卫办监督函(2001)第551号文件中做了明确的规定,严禁在食品、食品添加剂中人为添加PAE。2011年台湾省发生了一件引起轩然大波的"起云剂"事件,不法商贩在起云剂中非法添加DEHP,用来代替价格贵的棕榈油,让饮品显得黏稠且保持稳定状态,而DEHP是严格禁止添加在食品中的。如果在白酒中添加塑化剂,也能增加稠度,产生沾杯挂壁的效果。这样可以给人一种粮食酒内的糖分丰富的感觉,增加了酒液的外观好感度。

2 毒性危害

PAE是一类能够拮抗人体内雌激素的环境激 素,即使在极低的浓度水平下,也能够对人和动物 的内分泌系统产生干扰,影响体内正常激素水平。 已有研究证明,一些典型的塑化剂如DEHP,BBP和 DBP具有内分泌干扰特性。PAE的生殖毒性表现为 导致精子数量减少、精子异常频率增加和生殖细胞 DNA 损伤,可诱发雄性配子内突变,导致后代出生 前和出生后死亡率增加,并导致先天性畸形、生长 迟缓甚至性发育延迟等[13-15]。其中,DEHP和DBP破 坏胎儿睾丸睾酮合成,低水平接触 DEHP 即能对精 子受精能力和胚胎发育产生有害影响,DEHP通过 调节类固醇生成、影响精子生成和卵子生成,导致 子宫内膜血管扩张,引起子宫基质细胞的变化,不 断增殖,还能致使雌性动物子宫和卵巢的质量明显 减轻。邻苯二甲酸酯类还能够通过胎盘或母乳从 母体血液中穿过,到达胎儿和新生儿体内,影响发 育中的内分泌系统,这对胎儿以后的性发育和生殖 功能至关重要[16~19]。除了强大的生殖发育毒性,长 期大量摄取 PAE 可能增加患肝癌、胃癌的风险,也 对心血管健康,神经系统发育具有潜在影响,许多 疾病问题与PAE有密不可分的关系[20-25]。美国环保 局已将DEHP归类为人类致癌物(B2类),将BBP归 类为可能的人类致癌物(C类)[26,27]。

3 限量标准

欧盟对于传统型PAE安全性的考察评估相对

较早,欧洲化学品管理局(ECHA)将其中的DEHP、DBP、DIBP以及BBP划分为1B类生殖毒性物质。美国将DEHP、DBP、BBP、DEP、DMP和DnOP列为6种优先控制污染物^[28]。2006年,澳大利亚政府宣布将DEHP、BBP、DEP、DBP、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、DMP、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、DnOP这八种PAE列入优先考虑的邻苯二甲酸酯类污染物名单;其中的DEP、DMP以及DOP这三种也被我国列为环境优先控制污染物^[29]。

欧洲食品安全局制定了几种邻苯二甲酸酯类 的每天可摄入量: DBP可摄入的限量值为 0.01 ng/ g, DEHP 为 0.01 ng/g, DIBP 为 0.15 ng/g, DOP 为 0.15 ng/g, BBP 为 0.5 ng/g^[30]。在我国,国家标准 GB31604. 30-2016 明确规定各 PAE 化合物在食品 塑料包装中的检出限为 0.05mg/kg,2017 年实施的 《食用植物油及其制品生产卫生规范》对于食用油 及其制品的包装材料严格控制其用料,规定不应使 用邻苯二甲酸酯类物质。由于塑化剂的迁移特性, 在标准GB9685-2016中规定了其合法迁移量范围, DEHP从食品包装材料迁移到食品的允许迁移量不 得超过1.5 mg/kg, DBP不得超过0.3 mg/kg, DINP则 不得超过9 mg/kg^[28]。我国卫生和计划生育委员会 在2016年对食品中DEHP的含量的规定做出调整, 指出所有种类食品中的 DEHP 的含量均应低于 0.5 mg/kg(包括含油脂食物)。2019年国家市场监管总 局下发了关于食品中"塑化剂"污染风险防控的指 导意见(国市监食生[2019]214号),意见在食品原 料,运输和经营销售中要加强监管,特别指出指出 白酒和其它蒸馏酒中DEHP和DBP的含量,分别不 高于5 mg/kg和1 mg/kg。油脂类、酒类食品中DEHP (白酒、其它蒸馏酒除外)、DINP、DBP(白酒、其它蒸 馏酒除外)最大残留量,分别为1.5 mg/kg、9.0 mg/ kg、0.3 mg/kg。当前各国对于邻苯二甲酸酯类越发 重视,部分对邻苯二甲酸酯类塑化剂的限量 见表2。

4 检测方法

4.1 色谱法

传统的邻苯二甲酸酯检测技术有高效液相色谱 法(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)、气相色谱法(Gas Chromatography, GC)、气相色谱-质谱联用法(Gas Chromatography Mass Spectrometry, GC-MS)以及液相色谱-质谱联用法(Liquid Chromatography Mass Spectrometry, HLPC-MS)

名称	中国 China		欧盟 EU			美国 USA		
Name	含量 /%	迁移量/(mg/kg)	<u></u> 备注	含量 /%	迁移量 /(mg/kg)	备注	含量 /%	备注
DEHP	5	1.5	使用范围:PVC —	0.10	1.5	无	0.10	儿童 护理品
DBP	5	0.3		0.05	0.3		0.10	
BBP				0.10	30		0.10	
DINP	43			0.10	m . 1.0		0.10	
DIDP				0.10	Total<9		0.10	
DNOP							0.10	
	GB 9685-2016 食品安全国家标准 食品接触材料 及制品用添加剂使用标准			欧盟 食品技	接触塑料及容器		美国 CPSIA/HR	4040
				(EU)N	To 10/2011	(《消费品安全加	强法》

表 2 中国、欧盟和美国对部分邻苯二甲酸酯的限量 Table 2 Limits for some PAEs of China, EU and US

等。其中GC-MS为国标检测方法,用以检测食品及接触材料中的邻苯二甲酸酯的含量,也是目前应用最广泛的检测方法之一。这类方法的优势是能做到精准定量、具有优良的选择性和重复性等,适用于食品及食品包装材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂的常规监测中。

采用大型精密仪器检测对于样品前处理要求 较高,多数学者也都从简化步骤、减少污染、克服基 质干扰等角度对前处理过程进行优化。王斌[31]对比 了索氏提取、超声提取、液-液萃取、固相萃取等不 同的提取方式,发现超声提取的分离率高。卢春 山[32]采用超声提取加SPE小柱净化,通过GC-MS进 行分析,发现对于油脂类食品采用甲醇超声辅助提 取的效果较好,净化后能去除80%的食品萃取液的 基质。对于样品提取,有机试剂辅助超声是目前较 为有效的方法,吸附剂的使用减少了有机试剂的用 量,王连珠[33]采用具有弱阴离子交换能力的乙二胺 N-丙基硅烷(PSA)作为吸附剂,采用分散净化技术, 能有效排除食品基质干扰,直接对萃取液进行测 定,不仅可简化实验步骤,还可减少污染。对于粮 食样品中多种PAE检测,多采用QuEChERS方法净 化样品[34,35]。

由于PAE的脂溶性,从油基质中难以分离,不能通过简单提取进行检测,克服基质干扰是一个研究热点。王磊^[36]采用凝胶渗透色谱(GPC)对花生油样品进行分离、净化,能有效去除脂肪等大分子杂质,实现了自动化样品前处理,减少了前处理步骤。Sannino^[37]建立了GC-MS方法同时测定植物油、香蒜酱、番茄酱样品中12种邻苯二甲酸酯和4种柠檬酸酯的含量,样品采用乙腈提取,Florisil固相萃取柱净化,平均回收率达71%~106%,定量限为0.05~0.1mg/kg。Sun^[38]采用微波辅助萃取-凝胶色谱-固相萃取-气相色谱串联质谱法(MAE-GPC-SPE-

GC-MS/MS)测定食用植物油中20种PAE,在5μg/kg~2500μg/kg范围内具有良好的线性关系,相关系数大于0.999,平均回收率为93.04%~104.6%,RSD(n=7)为1.01%~5.26%,此方法能有效克服大量脂质和色素的干扰,可以确保所植物油中样品邻苯二甲酸酯在低μg/kg水平下的确认和多残留分析。

4.2 光谱法

表面增强拉曼光谱技术(SERS)与普通拉曼光 谱相比,利用了吸附在粗糙的金属(如银、铜、金等) 表面的介质被单色可见光照射后可以产生增强的 拉曼散射的现象,大大提高检测灵敏度,基底在拉 曼增强中是核心的存在,决定了其检测的灵敏度和 重复性。Zhou^[39]采用β-CD修饰Ag@Fe₃O₄@Ag作为 基底,通过β-CD与BBP分子形成络合物,提高了检 测的灵敏度,检测限为1.3mg/kg。葛子盼[40]对基底 材料进行了比较,合成了银包金棒纳米长方块 (AuNR@Ag NCs) 和银包金颗粒纳米方块 (AuNS@Ag NCs)作为SERS基底。采用结晶紫(CV) 作为拉曼探针,两种基底相比而言,AuNR@Ag NCs 更优,对BBP的检测限可达到10-9mol/L,且具有较 高的检测灵敏度。基于银修饰硅纳米锥阵列结构, 制备了晶圆级三维(3D)SERS基底,表现出高达10¹² 的增强因子,RSD约为5%,检测DMP的灵敏度为 10⁻⁷ mol/L^[41]。Xu^[42]基于三角银纳米板(TAgNP)的有 序排列和锐角,开发了一种基于阵列自组装的高密 度有序表面增强拉曼基底,阵列可以为可重复和高 活性的SERS效应提供充足且均匀的热点。使用罗 丹明6G作为报告分子,TAgNP阵列的SERS增强因 子(EF)高达1.2×10⁷,相对标准偏差为6.56%,使用 TAgNP阵列基质检测食用油中的DBP,检测限低至 低至10⁻⁷ mol/L。拉曼光谱法检测过程简单快速,无 需繁琐的前处理步骤,可以实现单分子的极限检 测,基底材料也在不断地发展中,目前除了主要用

于纯品的检测,也有一些可以实现对复杂基质的 检测。

4.3 免疫检测法

免疫分析法是依照抗原和抗体的特异性反应 作为基本原理,逐渐发展起来的一种分析方法,已 经被广泛应用于小分子污染物的分析与检测当中。 Xu[43]合成了4-氨基邻苯二甲酸二丁酯与OVA偶联 的免疫原,免疫兔来制备抗DBP的多克隆抗体。基 于制备的多克隆抗体建立的间接竞争酶联免疫吸 附测定法(ic-ELISA)检测限为64.5 ng/mL,该方法 已成功应用于白酒中DBP的测定。回收率为 83. 1%~101. 7%。Tang^[44]通过在DMP酯基的中间位 置引入不同长度的间隔臂,合成了两种通用的PAE 半抗原。将半抗原与BSA 偶联制备免疫抗原,同样 的方法与OVA偶联作为包被抗原,通过免疫获得了 一种高灵敏度、高亲和力的多克隆抗体,对其它七 种 PAE 表现出 16. 69~83. 84% 的广泛交叉反应。对 于加标样品,PAE的平均回收率在63.9%~103.6%, RSD低于11.32%。Zhang^[45]研制了DMP多克隆抗体 与DEHP多克隆抗体,建立直接竞争ELISA(dc-ELI-SA) 方法, 检测线检测限分别为 0.09 ng/mL 与 0.0042 ng/mL,与其它结构类似物的交叉反应率也 较低,并且被成功应用于实际样品的检测。Wei^[46]为 了简化传统 ELISA 检测步骤,同时提高方法的检测 灵敏度,将聚乙烯微孔表面采用羧基修饰,通过与 EDC 偶联,可直接固定半抗原 4-氨基 DBP,不仅固 定效率提高,还省去了包被抗原的合成步骤,以此 建立了基于单克隆抗体 DBP 的间接竞争 ELISA 方 法。结果显示,在相同条件下,相比于将包被抗原 固定在微孔表面,直接固定半抗原使检测的灵敏度 提升了近10倍。在特异性方面,大部分交叉反应率 低于8%,应用到食品样品检测中也具有良好的准 确性。由于链霉亲和素和生物素之间具有高亲和 力和高特异性,Sun^[47]将DBP多克隆抗体生物素化, 以此建立了一种灵敏的间接竞争性生物素-链霉亲 和素酶联免疫吸附法(BA-ELISA),检测限达到5 pg/mL, IC50为0.36 ng/mL, 交叉反应率均低于4%, 特异性强,可以作为批量测定大量食品和环境样品 中DBP残留的一种有用方法。

基于ELISA方法,又有学者进行了改进,提出许多新型酶联免疫吸附检测方法。金纳米团簇(AUNC)是一种酶模拟物,可以有效催化3,3′,5,5′-四甲基联苯胺(TMB)显色,Ag⁺可以通过氧化还原反应抑制AUNC的过氧化物酶样活性,从而抑制TMB

的显色。基于这个原理,Zhang[48]在免疫分析系统 中,将AgNPs标记在二抗上,在竞争步骤后存在 H₂O₂的情况下会抑制 TMB 变到蓝色。由于该原理 的信号放大,改进的ELISA的灵敏度得到了提高, DBP的检测下限(LOD)为4.017 μg/L,与使用相同 抗体的常规 ELISA 相比降低了 16 倍。Zhu[49]通过标 记金属,设计了一种基于辣根过氧化物酶(HRP)的 灵敏而巧妙的比色免疫传感器,在该系统中,当铜 有机骨架标记二抗(Cu-MOFs@Ab2)被抗原与一级 抗体(Ab1)复合物捕获后,在硝酸(HNO3)存在下, 大量Cu²+将从Cu-MoF中释放,并且在添加抗坏血 酸钠(SA)后,Cu²⁺将进一步还原为Cu¹⁺,因此,抑制 HRP催化无色 TMB 变为蓝色。在优化条件下,检测 限(LOD)为1 µg/L,比使用相同抗体的常规 ELISA 低近60倍。Zhu^[50]建立了一种基于新型四面体DNA 纳米结构(TDN)酶(DNAzyme)支架的放大比例荧光 ELISA,在实现了双信号放大的同时,能自主对环境 校正,提高了准确性和精密度,比使用相同抗体的 传统 ELISA 低 16 倍。除了 ELISA 方法, 在使用相同 识别材料的条件下,采用其它信号放大也能有效提 高灵敏度,常用的有荧光信号,例如异硫氰酸荧光 素[45,51]、金纳米粒子[52]、铕(Eu³+)Ius,钐(Sm³+)[53]等。

4.4 电化学检测法

电化学传感器是通过电化学分析的方法实现 目标检测物定量分析的装置,电极上修饰固定的识 别材料能识别样品中靶标物,当与靶标物特异性识 别后,传感电极的参数就会改变,即引起电信号的 改变。电化学使用的识别材料多为分子印记聚合 物(MIP),利用各种复合材料对识别材料和电极进 行修饰,以达到更好的检测效果。Li^[54]制备磁性氧 化石墨烯@金纳米颗粒分子印迹聚合物的新型复合 材料 MGO@AuNPs 合成了 MIPs, 并将其作为分子识 别元件用于构建 DBP 电化学传感器,检测方法的电 流响应与DBP的浓度在2.5×10-9~5.0×10-6mol/L范 围内存在线性关系,相关系数为0.998,检测限低至 8. 0×10⁻¹⁰ mol/L。GulcinBolat^[55]首次以阻抗式MIP传 感器为基础,将分子印迹的导电聚合物聚吡咯 (PPY)与电化学阻抗传感平台相结合,对DBP印迹 聚吡咯进行检测,在0.01~1.0 μmol/L浓度范围内, 阻抗值随着DBP浓度的增加而升高,具有良好的线 性响应,而且检测限低至4.5 nmol/L,可将其用于定 量检测DBP。Xiong[56]首次将b-环糊精-石墨烯(b-CD-G)杂化复合修饰玻碳电极用于电化学检测 DEHP,在复合电极上,阻抗值在2mm~18mm范围内

与 DEHP 浓度呈良好的线性关系, 检测限为 0.12 mm,相关系数为0.998。Xiao[57]使用树枝状聚合物 功能化氧化石墨烯(GO)来制备新型敏感的端二茂 铁聚(胺)酯树枝状聚合物(Fc AED)-GO 修饰玻碳 电极(FcAED/GO/GCE),用于直接定量白酒样品中 的DEHP。利用纳米树枝状大分子结构构建电化学 传感器,可以为GO的加入提供致密的基体,从而提 高GO-on电极的附着力,使传感器的设计更有可能 改善成膜性能,达到提高电极电化学活性的目的。 此外,它还可以直接使用二茂铁的氧化还原探针来 检测分析物的含量变化。改进后的传感器对DEHP 表现出广泛的线性响应,检测限为0.06mm,具有更 高的灵敏度、良好的选择性和更好的再现性,有望 成为DEHP评估的有用工具。Wang[58]将多壁碳纳米 管(MWCNT)和金纳米粒子(AUNP)与表面分子印 迹聚合物(SMIPs)结合,制备了一种高灵敏度、高选 择性测定邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的分子印迹传感 器。设计了多壁碳纳米管和纳米金修饰电极表面, 以加速电子转移速率并提高化学稳定性。以SiO。微 球为载体合成了SMIP。通过在多壁碳纳米管和纳 米金修饰电极表面负载能够识别 DBP的 SMIP,成功 构建了检测DBP的电化学传感器。合成修饰等材 料丰富多样且不断更新发展,所以电化学传感器是 一种技术更新最快的传感器。

综上所述,随着仪器分析,分子生物学,材料学等多学科的交叉融合,PAE的检测灵敏度和准确性不断提高,促进了不同场景PAE的检测的发展,但是在实际应用中,它们的优点不能同时兼得,又具有各自的局限性。随着先进分析检测方法的不断进步,需要进一步探索和开发更高质量的检测方法,多学科交叉融合依然是目前研究的热点方法与途径。

5 结论与展望

邻苯二甲酸酯类塑化剂来源广泛,长期暴露下,会对生殖系统、神经系统等造成损害,严重影响机体健康。目前对PAE的毒性及其机制研究以动物为主,对人体的实际影响研究报道较少,目前提出了PAE与许多人体疾病的关联,但是具体毒性作用尚未阐明机理,有待进一步研究。

我国禁止了塑化剂在食品中的添加,并出台了 系列标准限制部分塑化剂的使用,但食品流通环节 众多,迁移无法避免,塑化剂污染风险依然较大。 及时发现食物链中的有害的PAE污染,对于保障人 民群众健康和消费安全具有重要意义。然而,食品种类繁多,且基质成分复杂,尤其是对于脂质成分较多的食品,分离较难,尽管目前使用的前处理方法可基本排除基质干扰,但处理步骤繁琐,因此不断优化或开发新的前处理方法是塑化剂检测亟需解决的技术难题。另外,现有免疫检测核心识别试剂的检测灵敏度和特异性较低,仍需要继续开发高灵敏高特异性抗体满足高灵敏检测的需求。

在食品或原料中检测出PAE后,对污染中食品PAE的降解鲜有报道,目前报道以水体降解PAE为主。因此,在确保食品安全和质量的前提下,开发实用高效的降解与去除方法也是食品安全领域未来需要重点关注的热点难题。

参考文献:

- [1] 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(15): 14-15. DOI: 10.16043/j.cnki.cfs.2018.15.006.
- [2] Burgos-Aceves M A, Abo-Al-Ela H G, Faggio C. Impact of phthalates and bisphenols plasticizers on haemocyte immune function of aquatic invertebrates: a review on physiological, biochemical, and genomic aspects[J]. J Hazard Mater, 2021, 419: 126426. DOI: 10.1016/j. jhazmat.2021.126426.
- [3] 刘明华. 塑化剂的危害与预防分析[J]. 绿色科技, 2013 (4): 210-212. DOI: 10.3969/j. issn. 1674-9944.2013.04.088.
- [4] Liao C S, Yen J, Wang Y. Growth inhibition in Chinese cabbage (*Brassica rapa* var. *chinensis*) growth exposed to di-n-butyl phthalate[J]. J Hazard Mater, 2009, 163(2/ 3): 625-631. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.07.025.
- [5] 牛文静. 浅议塑化剂与食品包装材料[J]. 食品安全导刊, 2020(3): 78. DOI: 10.16043/j.cnki.cfs.2020.03.060.
- [6] Li X H, Yin P H, Zhao L. Phthalate esters in water and surface sediments of the Pearl River Estuary: distribution, ecological, and human health risks [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2016, 23(19): 19341–19349. DOI: 10.1007/s11356-016-7143-x.
- [7] 丁伟丽. 地膜源微塑料和塑化剂特点及安全性评价 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2021.
- [8] 刘风云. 塑化剂的应用及其危害[J]. 广东化工, 2011, 38 (11): 77, 57. DOI: 10.3969/j. issn. 1007-1865.2011.11.038.
- [9] Afshari A, Gunnarsen L, Clausen P A, et al. Emission of phthalates from PVC and other materials [J]. Indoor Air, 2004, 14 (2): 120–128. DOI: 10.1046/j. 1600– 0668.2003.00220.x.

- [10] Liu C M, Shi E B, Xu F, et al. Combination of fluoroal-kylation and Kornblumâ -DeLaMare reaction: a new strategy for the construction of (Z)-β-perfluoroalkyl enaminones [J]. Chem Commun, 2015, 51 (7): 1214-1217. DOI: 10.1039/C4CC07833K.
- [11] 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.
- [12] 樊继彩, 薛鸣, 王姝婷, 等. 温度和时间对塑化剂从食品包装材料向食品模拟物中迁移影响的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(24): 2978-2981.
- [13] Kang H, Lee J P, Choi K. Exposure to phthalates and environmental phenols in association with chronic kidney disease (CKD) among the general US population participating in multi-cycle NHANES (2005-2016) [J]. Sci Total Environ, 2021, 791; 148343. DOI; 10.1016/j.scitotenv.2021.148343.
- [14] Barakat R, Lin P C P, Rattan S, et al. Prenatal exposure to DEHP induces premature reproductive senescence in male mice[J]. Toxicol Sci, 2017, 156(1): 96–108. DOI:10.1093/toxsci/kfw248.
- [15] Bornehag C G, Carlstedt F, Jönsson B A G, et al. Prenatal phthalate exposures and anogenital distance in Swedish boys [J]. Environ Health Perspect, 2015, 123(1): 101-107. DOI: 10.1289/ehp.1408163.
- [16] Braun J M, Bellinger D C, Hauser R. Prenatal phthalate, triclosan, and bisphenol A exposures and child visual-spatial abilities [J]. NeuroToxicology, 2017, 58: 75-83. DOI:10.1016/j.neuro.2016.11.009.
- [17] Wu Y L, Zhou Q, Yuan Y, et al. Enrichment and sensitive determination of phthalate esters in environmental water samples: a novel approach of MSPE-HPLC based on PAMAM dendrimers-functionalized magnetic-nanoparticles [J]. Talanta, 2020, 206: 120213. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.120213.
- [18] Lu Y, Lin M, Aitken R. Exposure of spermatozoa to dibutyl phthalate induces abnormal embryonic development in a marine invertebrate *Galeolaria caespitosa* (*Polychaeta*: Serpulidae) [J]. Aquat Toxicol, 2017, 191: 189–200. DOI:10.1016/j.aquatox.2017.08.008.
- [19] Huang X F, Li Y, Gu Y H, et al. The effects of Di-(2-ethylhexyl)-phthalate exposure on fertilization and embryonic development *in vitro* and testicular genomic mutation *in vivo* [J]. PLoS One, 2012, 7 (11): e50465. DOI:10.1371/journal.pone.0050465.
- [20] Becker K, Güen T, Seiwert M, et al. GerES IV: Phthalate metabolites and bisphenol A in urine of German children [J]. Int J Hyg Environ Health, 2009, 212 (6): 685-692. DOI: 10.1016/j.ijheh.2009.08.002.

- [21] Larsson K, 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. DOI:10.1016/j.envint.2017.02.006.
- [22] Dzwilewski K L C, Woodbury M L, Aguiar A, et al. Associations of prenatal exposure to phthalates with measures of cognition in 7.5-month-old infants [J]. Neuro-Toxicology, 2021, 84: 84-95. DOI: 10.1016/j. neuro.2021.03.001.
- [23] Sun G J, Liu K. Developmental toxicity and cardiac effects of butyl benzyl phthalate in zebrafish embryos [J]. Aquat Toxicol, 2017, 192: 165-170. DOI: 10.1016/j. aquatox.2017.09.020.
- [24] Pradhan A , Olsson P E , Jass J. Di (2-ethylhexyl) phthalate and diethyl phthalate disrupt lipid metabolism, reduce fecundity and shortens lifespan of *Caenorhabditis elegans*[J]. Chemosphere, 2018, 190: 375–382. DOI:10.1016/j.chemosphere.2017.09.123.
- [25] Lind P M, Lind L. Circulating levels of bisphenol A and phthalates are related to carotid atherosclerosis in the elderly [J]. Atherosclerosis, 2011, 218 (1): 207-213. DOI: 10.1016/j.atherosclerosis.2011.05.001.
- [26] Huang P C, Tsai C, Chen C, et al. Intellectual evaluation of children exposed to phthalate-tainted products after the 2011 Taiwan phthalate episode [J]. Environ Res, 2017, 156: 158-166. DOI:10.1016/j.envres.2017.03.016.
- [27] Selvaraj K K, Sundaramoorthy G, Ravichandran P K, et al. Phthalate esters in water and sediments of the Kaveri River, India: environmental levels and ecotoxicological evaluations [J]. Environ Geochem Health, 2015, 37 (1): 83-96. DOI:10.1007/s10653-014-9632-5.
- [28] 胡雪, 张志伟, 梁建英, 等. 食品接触材料中几种有害物质限量标准和检测方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(13): 4158-4164. DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2020.13.003.
- [29] 王建国,郭海霞,刘坤.关于食用油中邻苯二甲酸酯 类含量的检测技术研究[J].食品安全导刊,2020 (36):172-173.DOI:10.16043/j.cnki.cfs.2020.36.107.
- [30] 邓婷鹤. 世界油料、油脂供需及贸易格局分析[J]. 中国油脂, 2015, 40(9): 1-6. DOI: 10.3969/j.issn.1003-7969.2015.09.001.
- [31] 王斌,梁伟龙,林钦贤,等.GC-MS法测定广藿香油中塑化剂的含量[J]. 药学研究,2021,40(3):167-170.DOI:10.13506/j.cnki.jpr.2021.03.006.
- [32] 卢春山,李玮,屠海云,等.气相色谱-质谱联用测定食品中的邻苯二甲酸酯[J].分析测试学报,2010,29 (10):1036-1040,1047.DOI:10.3969/j.issn.1004-4957.2010.10.009.
- [33] 王连珠,王瑞龙,刘溢娜,等.分散固相萃取—气相

- 色谱—质谱法测定罐头食品中6种邻苯二甲酸酯[J]. 检验检疫科学,2008,18(5):13-17.DOI:10.3321/j.issn:1001-4020.2008.06.004.
- [34] 董蔚,郭凯,李贺贺,等. QuEChERS-GC-MS联用法检测大麦中14种邻苯二甲酸酯类塑化剂及基质效应的影响[J].食品科学,2016,37(24):156-163. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-201624024.
- [35] Tsochatzis E, Begou O, Kalogiannis S, et al. Development, validation and application of an ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS) method after QuEChERS cleanup for selected dichloroanilines and phthalates in rice samples [J]. Foods, 2022, 11 (10): 1482. DOI: 10.3390/foods11101482.
- [36] 王磊, 王岩, 许文超. 食用花生油中16种邻苯二甲酸酯类塑化剂的GPC-GC-MS检测方法研究[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(11): 146-148. DOI: 10.13989/j. cnki.0517-6611.2018.11.049.
- [37] Sannino A. Development of a gas chromatographic/mass spectrometric method for determination of phthalates in oily foods [J]. J AOAC Int, 2019, 93 (1): 315-322. DOI:10.1093/jaoac/93.1.315.
- [38] Li L, Sun Q J, Xin S G, et al. Detection of phthalate esters from plastic packaging materials into edible oil by gas chromatography-mass [J]. Appl Mech Mater, 2013, 395/396: 355-358. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amm.395-396.355.
- [39] Zhou Y R, Li J Y, Zhang L, et al. HS-β-cyclodextrin-functionalized Ag@Fe₃O₄@Ag nanoparticles as a surface-enhanced Raman spectroscopy substrate for the sensitive detection of butyl benzyl phthalate [J]. Anal Bioanal Chem, 2019, 411 (22): 5691–5701. DOI: 10.1007/s00216-019-01947-3.
- [40] 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.DOI:10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2020.06.052.
- [41] Liu J N, Li J Y, Li F, et al. Liquid-liquid interfacial self-assembled Au NP arrays for the rapid and sensitive detection of butyl benzyl phthalate (BBP) by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Anal Bioanal Chem, 2018, 410 (21): 5277-5285. DOI: 10.1007/s00216-018-1184-6.
- [42] Xu S L, Li H F, Guo M, et al. Liquid-liquid interfacial self-assembled triangular Ag nanoplate-based high-density and ordered SERS-active arrays for the sensitive detection of dibutyl phthalate (DBP) in edible oils[J]. Analyst, 2021, 146 (15): 4858-4864. DOI: 10.1039/ D1AN00713K.

- [43] Xu F, Wang W J, Jiang H Y, et al. Indirect competitive enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of dibutyl phthalate in white wine, compared with GC-MS [J].Food Anal Methods, 2014, 7(8): 1619-1626. DOI: 10.1007/s12161-014-9797-7.
- [44] Tang M, Wei JY, Du HH, et al. Synthesis of an artificial antigen and preparation of a polyclonal antibody for the sensitive determination of phthalate esters by enzyme-linked immunoassay [J]. Anal Methods, 2015, 7 (8): 3402-3410. DOI:10.1039/C5AY00079C.
- [45] Zhang M C, Hong W T, Wu X Y, et al. A highly sensitive and direct competitive enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in infant supplies [J]. Anal Methods, 2015, 7(13): 5441-5446. DOI:10.1039/C5AY00207A.
- [46] Wei C X, Ding S M, You H H, et al. An immunoassay for dibutyl phthalate based on direct hapten linkage to the polystyrene surface of microtiter plates [J]. PLoS One, 2011, 6 (12): e29196. DOI: 10.1371/journal. pone.0029196.
- [47] Sun R Y, Zhuang H S. 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. DOI: 10.1007/s12161-014-0085-3.
- [48] Zhang Z, Zhu N, Zou Y, 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. DOI:10.1016/j.talanta.2017.10.051.
- [49] Zhu N, Zou Y, Huang M, et al. A sensitive, colorimetric immunosensor based on Cu-MOFs and HRP for detection of dibutyl phthalate in environmental and food samples [J]. Talanta, 2018, 186: 104-109. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.04.023.
- [50] Zhu N F, Li X, Liu Y, et al. Dual amplified ratiometric fluorescence ELISA based on G-quadruplex/hemin DNAzyme using tetrahedral DNA nanostructure as scaffold for ultrasensitive detection of dibutyl phthalate in aquatic system [J]. Sci Total Environ, 2021, 784: 147212. DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.147212.
- [51] Zhang M C, Wang Q E, Zhuang H S. A novel competitive fluorescence immunoassay for the determination of dibutyl phthalate [J]. Anal Bioanal Chem, 2006, 386 (5): 1401-1406. DOI:10.1007/s00216-006-0703-z.
- [52] Liang Y R, Zong-Mian Z, Zhen-Jiang L, et al. A highly sensitive signal-amplified gold nanoparticle-based electrochemical immunosensor for dibutyl phthalate detection

- [J]. Biosens Bioelectron, 2017, 91: 199–202. DOI: 10.1016/j.bios.2016.12.007.
- [53] Zhu F, Zhang H, Qiu M, et al. Dual-label time-resolved fluoroimmunoassay as an advantageous approach for investigation of diethyl phthalate & dibutyl phthalate in surface water [J]. Sci Total Environ, 2019, 695: 133793. DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.133793.
- [54] Li X J, Wang X, Li L, et al. Electrochemical sensor based on magnetic graphene oxide@gold nanoparticles—molecular imprinted polymers for determination of dibutyl phthalate [J]. Talanta, 2015, 131: 354-360. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.07.028.
- [55] Bolat G, Yaman Y T, Abaci S. Molecularly imprinted electrochemical impedance sensor for sensitive dibutyl phthalate (DBP) determination [J]. Sens Actuat B Chem, 2019, 299: 127000. DOI: 10.1016/j.snb.2019.127000.
- [56] Xiong S Q, Cheng J, He L, et al. Fabrication of β-cy-

- clodextrin/graphene/1, 10-diaminodecane composite on glassy carbon electrode and impedimetric method for Di (2-ethyl hexyl) phthalate determination [J]. J Electroanal Chem, 2015, 743: 18-24. DOI: 10.1016/j.jelechem.2015.02.013.
- [57] Xiao F J, Guo M, Wang J, et al. Ferrocene-terminated dendrimer functionalized graphene oxide layered sensor toward highly sensitive evaluation of Di (2-ethylhexyl) phthalate in liquor samples [J]. Anal Chimica Acta, 2018, 1043: 35-44. DOI:10.1016/j.aca.2018.08.046.
- [58] Wang S, Pan M, Liu K, et al. A SiO₂@MIP electrochemical sensor based on MWCNTs and AuNPs for highly sensitive and selective recognition and detection of dibutyl phthalate [J]. Food Chem, 2022, 381: 132225. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.132225.

(责任编辑:郭学兰)