

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, 以期对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

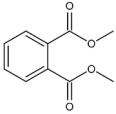
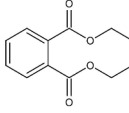
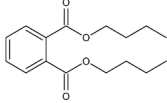
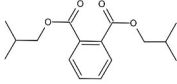
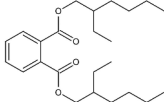
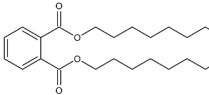
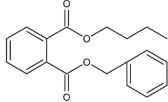
塑化剂, 又称增塑剂, 被广泛应用于工业生产来增加树脂分子可塑性^[1]。在一百多类被商品化的塑化剂中, 以邻苯二甲酸酯类(phthalate acid ester, PAE)最为常见, 占所有塑化剂总添加量的五分之四以上, 目前全球用量已超过800万吨, 表1已列出几种常见的PAE^[2-4]。该类化合物多为无色油状黏稠

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)

表1 几种常见的邻苯二甲酸酯类塑化剂
Table 1 Several common phthalate acid esters

名称 Name	分子式 Molecular formula	化学结构式 Chemical formula	CAS
邻苯二甲酸二甲酯 di-methyl phthalate, DMP	C ₁₀ H ₁₀ O ₄		131-11-3
邻苯二甲酸二乙酯 di-ethyl phthalate, DEP	C ₁₂ H ₁₄ O ₄		84-66-2
邻苯二甲酸二正丁酯 di-butyl phthalate, DBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄		84-74-2
邻苯二甲酸二异丁酯 di-isobutyl phthalate, DiBP	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	C ₂₄ H ₃₈ O ₄		117-81-7
邻苯二甲酸二正辛酯 di-n-octylo-phthalate, DnOP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄		117-81-7
邻苯二甲酸丁基苄酯 benzyl butyl phthalate, BBP	C ₁₉ H ₂₀ O ₄		85-68-7

1 污染途径

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^[7]。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]。

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

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

名称 Name	中国 China			欧盟 EU			美国 USA		
	含量 /%	迁移量/(mg/kg)	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	Total<9		0.10		
DIDP				0.10			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 食品接触塑料及容器 (EU)No 10/2011			美国 CPSIA/HR4040 《消费品安全加强法》		

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

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-ELISA)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⁺)^[53]、钐(Sm³⁺)^[53]等。

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(Fe AED)-GO 修饰玻碳电极(FeAED/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 SiO₂ 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

- [10] Liu C M, Shi E B, Xu F, et al. Combination of fluoroalkylation 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:10.101

- 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 J Y, Du H H, 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

- [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 -cyclodextrin/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 SiO_2 @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)