

# 气相色谱-串联质谱法测定火锅底料中邻苯二甲酸酯类塑化剂含量

骆小方, 蒋李, 赵强, 童兰艳, 冯安勇, 汪恩婷, 杨京\*

(重庆市计量质量检测研究院, 重庆 401123)

**摘要:** **目的** 建立气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定火锅底料中邻苯二甲酸酯类塑化剂[邻苯二甲酸二正丁酯(dibutyl phthalate, DBP)和邻苯二甲酸(2-乙基)己酯(di(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)]的分析方法。**方法** 样品加入少量正己烷溶解, 经乙腈超声提取, 低温离心, 取乙腈层浓缩干正己烷定容, 通过 HP-5MS UI 色谱柱(30.0 m×0.25 mm, 0.25 μm)分离, 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式扫描, 同位素内标法定量。**结果** 在 0~1.00 μg/mL 质量浓度间, DBP 和 DEHP 线性良好( $r>0.999$ ), 定量限分别为 0.05 mg/kg、0.04 mg/kg, 在低、中、高的 0.20、0.30、0.50、1.00 和 2.00 mg/kg 5 种浓度下的加标回收率均在 95.5%~108.1%, 相对标准偏差均在 0.43%~3.70%, 满足相关检测要求。**结论** 本研究在国家标准的基础上优化前处理过程, 采用三重四极杆串联质谱法, 提升仪器的特异性, 建立了一种简单、操作性强且适用于基质复杂的火锅底料的 DEHP 和 DBP 塑化剂的定量分析方法, 同时发现塑化剂在火锅底料这类油脂类食品中存在明显的污染。

**关键词:** 气相色谱-串联质谱法; 塑化剂; 火锅底料; 同位素内标法

## Determination of phthalate ester plasticizers in hotpot seasoning by gas chromatography-tandem mass spectrometry

LUO Xiao-Fang, JIANG Li, ZHAO Qiang, TONG Lan-Yan, FENG An-Yong, WANG En-Ting, YANG Jing\*

(Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection, Chongqing 401123, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To establish an analysis method for the determination of phthalate ester plasticizers [dibutyl phthalate (DBP) and di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)] in hotpot seasoning by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The sample was dissolved by a small amount of *n*-hexane, ultrasonically extracted by acetonitrile, centrifuged at low temperature, dried acetonitrile layer with nitrogen, and separated by HP-5MS UI chromatographic column (30.0 m×0.25 mm, 0.25 μm), scanned with multiple reaction monitoring (MRM) mode, quantified by isotope internal standard method. **Results** The linear relationship of the DBP and DEHP was good in the concentration range of 0-1.00 μg/mL ( $r>0.999$ ), and the limits of quantitation were

基金项目: 重庆市自然科学基金项目(CSTB2022NSCQ-MSX0224)、重庆市计量质量检测研究院自立项目(2022(研)-01)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Chongqing, China (CSTB2022NSCQ-MSX0224), and the Self-supporting Projects of Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection (2022(Yan)-01)

\*通信作者: 杨京, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 767100340@qq.com

\*Corresponding author: YANG Jing, Senior Engineer, Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection, No.1, Yangliu North Road, Yubei District, Chongqing 401123, China. E-mail: 767100340@qq.com

0.05 mg/kg, 0.04 mg/kg, respectively. At different concentrations of 0.20, 0.30, 0.50, 1.00, 2.00 mg/kg, the standard recoveries were 95.5%–108.1%, with the relative standard deviations were 0.43%–3.70%, which met the requirements of analysis and testing. **Conclusion** In this study, the pretreatment process has been optimized on the basis of national standards, and triple quadrupole tandem mass spectrometry has been used to improve the specificity of the instrument, a simple and operational quantitative analysis method has been established, which is suitable for the quantification of DEHP and DBP of hotpot seasoning with complex matrix, meanwhile, plasticizer has obvious pollution in fat food such as hotpot seasoning.

**KEY WORDS:** gas chromatography-tandem mass spectrometry; plasticizer; hotpot seasoning; isotope internal standard method

## 0 引言

塑化剂, 又称增塑剂, 是在工业中被广泛使用的一种高分子材料助剂。邻苯二甲酸酯类(phthalic acid esters, PAEs)是最常见的塑化剂, 经常被用于增加塑料制品的柔软性、延展性<sup>[1-2]</sup>。以邻苯二甲酸二正丁酯(dibutyl phthalate, DBP)和邻苯二甲酸(2-乙基)己酯[di(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]为例, 这类物质具有可迁移性和脂溶性, 在食物盛装、加工、包装的过程中, 可能会出现 PAEs 溶出并迁移到食品中的情况, 特别是油脂类食品更容易受到 PAEs 污染。近年来, 生产加工环节控制不当、原材料污染等因素导致食品中塑化剂超标的现象屡见不鲜<sup>[3]</sup>。研究表明, PAEs 塑化剂能够干扰人体的内分泌系统, 若长期食用可能会引起生殖系统异常, 使生物体内激素不能正常分泌, 过多摄入将会增加女性患乳腺癌几率, 其更是造成多种男性生殖问题的“罪魁祸首”<sup>[4-9]</sup>。

火锅底料作为川渝地区的特色食品, 主要是由牛油或者植物油与辣椒、香料等各种原料以一定的配比制作而成的高油脂调味品<sup>[10]</sup>。从原料的生产加工到底料炒制, 在生产工艺环节中常接触到塑料制品, 并在高温条件下引发迁移, 整个过程存在较大的塑化剂污染风险<sup>[11-12]</sup>。目前, PAEs 塑化剂的主要检测方法有高效液相色谱法<sup>[13-14]</sup>、气相色谱法<sup>[15-16]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[17-18]</sup>、液相色谱-质谱法<sup>[19]</sup>。与气相色谱-质谱法相比, 液相色谱-质谱法的操作复杂, 对技术人员要求更高, 同时设备昂贵。因此, 目前 PAEs 最常用的检测方法是气相色谱-质谱法。GB 5009.271—2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》是我国目前唯一的食品中 PAEs 塑化剂检测的国家标准方法。该标准自实施以来, 为我国广大从事食品检测的机构和人员提供了一个很好的基础依据, 但由于食品种类繁多、基质复杂, 尤其是油脂类食品中含有大量的与 PAEs 具有相同性质的杂质, 为该项目的检测增加了很大的难度。现有检测方法存在一定的问题与不足, 对于火锅底料这类基质复杂的样品, 在前处理过程中极易造成样品交叉污染以及检测系统污染, 需要采用 PSA/Silica 复合填料玻璃柱净化, 大大增加了实验成本和操作难度, 不利于大批次的样品处

理, 并且很多样品无法完全去除基质的干扰, 导致样品定性定量不准确, 重复性较差<sup>[20]</sup>的等问题。为进一步简化操作, 同时保证检测结果的准确性, 本研究通过优化样品前处理方法, 以特异性更强的检测模式为出发点, 拟采用气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)建立一种可操作性强、精密度高、准确度好的塑化剂检测方法, 为改进火锅底料中 PAEs 塑化剂检测技术提供借鉴。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

实验所用火锅底料样品购于超市和农贸市场。

乙腈(色谱纯, 德国 CNW Technologies 公司); 正己烷(色谱纯, 重庆川东化工集团有限公司); D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸二正丁酯(dibutyl phthalate-3,4,5,6-d<sub>4</sub>, D<sub>4</sub>-DBP, 纯度 99.5%); D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸(2-乙基)己酯[bis(2-ethylhexyl) phthalate-3,4,5,6-d<sub>4</sub>, D<sub>4</sub>-DEHP, 纯度 99.0%](坛墨质检科技股份有限公司); PAEs 混合标准溶液(1000 μg/mL, 美国 o2si smart solutions 公司)。

### 1.2 仪器与设备

7890A-7000B 气相色谱-串联质谱仪、HP-5MS UI (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国安捷伦公司); KH5200DE 数控超声仪(昆山禾创超声仪器有限公司); AL204 电子天平(精度 0.1 mg, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司); MX-S 涡旋混合器[大龙兴创实验仪器(北京)股份公司]; H1750R 低温离心机(长沙高新技术产业开发区湘仪离心机仪器有限公司); N-EVAP 氮吹仪(美国 Organomation 公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品前处理

称取 0.5 g 已制备好的火锅底料试样于 20 mL 离心管中, 加入 10 μL 的内标使用液和 1 mL 的正己烷涡旋混匀 2 min, 加入 5 mL 乙腈涡旋混匀 1 min, 超声 20 min, 在 -15℃、5000 r/min 低温离心 5 min, 取上清液, 温热条件下溶解残渣, 再加入 5 min 乙腈重复提取一次, 合并上清液

于 40°C 氮吹干, 用正己烷定容 2 mL, 上机测试, 同时不加样品做空白实验。

### 1.3.2 色谱条件

色谱柱: HP-5MS UI (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 进样口: 290°C; 进样方式: 不分流进样; 进样量: 1 μL; 载气: 高纯氮气(纯度 99.999%); 柱流速: 1.5 mL/min; 柱温: 初始 60°C, 保持 1 min, 以 20°C/min 升温至 220°C, 保持 1 min, 再以 5°C/min 升温至 280°C, 保持 5 min, 色谱与质谱间传输线温度: 280°C。

### 1.3.3 质谱条件

离子源: 电子轰击(electron impact, EI)离子源; 离子源温度: 280°C; 电离能量: 70 eV; 四极杆 1 温度: 150°C; 四极杆 2 温度: 150°C; 碰撞室碰撞气体: 高纯氮气(纯度 99.999%); 碰撞气流量: 1.5 mL/min; 淬灭气: 高纯氮气(纯度 99.999%); 淬灭气流量: 2.25 mL/min; 溶剂延迟: 6 min; 监测方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)

模式; 单离子检测扫描(single ion monitoring, SIM); 各监测物质的其他条件见表 1。

### 1.3.4 标准溶液配制

PAEs 混合标准使用液: 准确移取一定量的 PAEs 混合标准溶液(1000 μg/mL), 用正己烷配制质量浓度为 10 μg/mL 的混合标准使用液。

氘代同位素的 PAEs 内标储备液: 准确称取适量 D<sub>4</sub>-DBP 和 D<sub>4</sub>-DEHP 用正己烷定容, 分别配制质量浓度均为 1000 μg/mL 的 D<sub>4</sub>-DBP、D<sub>4</sub>-DEHP 的内标储备液。

氘代同位素的 PAEs 内标的标准使用液: 准确吸取一定量的 D<sub>4</sub>-DBP 内标储备液和 D<sub>4</sub>-DEHP 的内标储备液, 用正己烷配制质量浓度为 10 μg/mL 的混合内标使用液。

PAEs 标准系列工作液: 准确吸取一定量的混合标准使用液和混合内标使用液, 用正己烷配制质量浓度为 0.00、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 μg/mL 标准系列工作液, 内标质量浓度均为 0.10 μg/mL 的混合标准工作液。

表 1 各物质的质谱条件参数  
Table 1 MS parameters of various substances

目标物	保留时间/min	扫描方式	定量离子或定量离子对(碰撞能量/eV)	定性离子或定性离子对(碰撞能量/eV)	分辨率
DBP	11.249	SIM	149	223, 205, 104	窄峰宽
DEHP	17.715	SIM	149	167, 279, 113	窄峰宽
D <sub>4</sub> -DBP	11.233	SIM	153	227, 209, 108	窄峰宽
D <sub>4</sub> -DEHP	17.697	SIM	153	171, 283, 117	窄峰宽
DBP	11.249	MRM	149/93 (20)	223/149 (5)	窄峰宽
DEHP	17.715	MRM	149/121 (15)	279/149 (5)	窄峰宽
D <sub>4</sub> -DBP	11.233	MRM	153/97 (20)	227/153 (5)	窄峰宽
D <sub>4</sub> -DEHP	17.697	MRM	153/125 (15)	283/153 (5)	窄峰宽

## 1.4 数据处理

数据采用 MassHunter B 12.0.893.1 软件分析, 采用 Microsoft Excel 2017 进行绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 前处理条件的优化

参考 GB 5009.271—2016 中的检测方法时发现, 火锅底料这类含油脂样品在离心时, 提取液无法充分分层, 导致吸取上清液十分不便。因此, 本方法在离心时采用低温离心, 促使提取液充分分层, 方便分离提取液。在低温条件下, 动物油脂在乙腈中的溶解度大幅度降低, 可以有效减少提取液中油脂含量, 减少油脂组分对检测的干扰<sup>[21]</sup>。另外, 在氮吹时, 由于目标物高沸点的特点, 目标物不易挥发且不易在溶解状态时随溶剂挥发而挥发, 本方法选取氮吹干代替氮吹近干, 简化检测操作, 节约检测时间。现

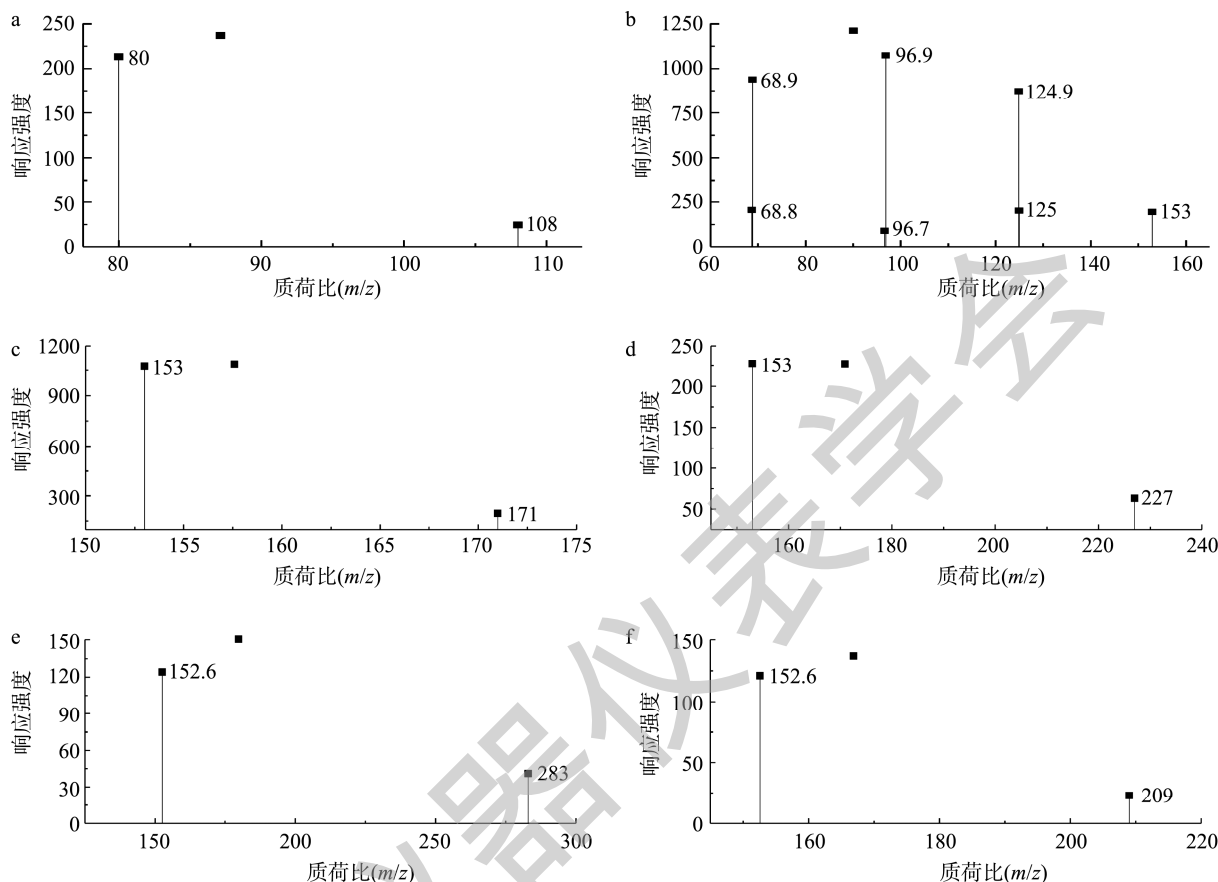
有技术在进行检测前一般会进行样品过固相萃取柱提纯操作, 其目的是为了净化样品, 有效减少基质效应<sup>[22-23]</sup>, 但是塑化剂极易受到污染, 在固相萃取过程中使用的溶剂又一次增加了塑化剂污染的可能性<sup>[24-27]</sup>, 同时固相萃取过程烦琐且回收率难以把控。本研究省略了固相萃取柱提纯的操作, 避免提纯过程中使用的溶剂对塑化剂的污染。

### 2.2 仪器工作条件的优化

在仪器参数优化的过程中, 主要以特异性为出发点, 选用分辨率中的窄峰宽; 选取目标物 EI 谱中响应最高 4 个碎片离子进行子离子扫描, 图 1 为两种目标物的各碎片离子的二级子离子扫描图, 由此可以得到 DBP 的 6 个离子对和 DEHP 的 5 个离子对, 分别对两种物质的离子对进行优化, 得到两种物质的各个离子对在最优化条件下的响应如图 2。由于仪器调谐使用的最主要的离子为 69, 为了避免干扰, 选取了 D<sub>4</sub>-DBP 的 153/97 和 D<sub>4</sub>-DEHP 的 153/125 作为

定量离子, 而未选在两种物质中响应均最高的 153/69 离子对; 同样地, 由于很多物质都可以裂解出小质荷比的离子, 不具有代表性, 而离子碎片中质荷比越大, 其特异性也越

好<sup>[28]</sup>, 因此, 本研究定性离子并未选用以 153 和 108 为前体离子, 而是选用 D<sub>4</sub>-DBP 的 227/153 和 D<sub>4</sub>-DEHP 的 283/153 作为各自的定性离子。



注: a 为 D<sub>4</sub>-DBP 中碎片离子 108 (*m/z*) 的离子扫描图; b 为 D<sub>4</sub>-DEHP 中碎片离子 153 (*m/z*) 的离子扫描图; c 为 D<sub>4</sub>-DEHP 中碎片离子 171 (*m/z*) 的离子扫描图; d 为 D<sub>4</sub>-DBP 中碎片离子 227 (*m/z*) 的离子扫描图; e 为 D<sub>4</sub>-DEHP 中碎片离子 283 (*m/z*) 的离子扫描图; f 为 D<sub>4</sub>-DBP 中碎片离子 209 (*m/z*) 的离子扫描图。

图 1 D<sub>4</sub>-DBP 和 D<sub>4</sub>-DEHP 中碎片离子的子离子扫描图

Fig.1 Daughter ions scanning chromatograms from fragment ions of D<sub>4</sub>-DBP and D<sub>4</sub>-DEHP

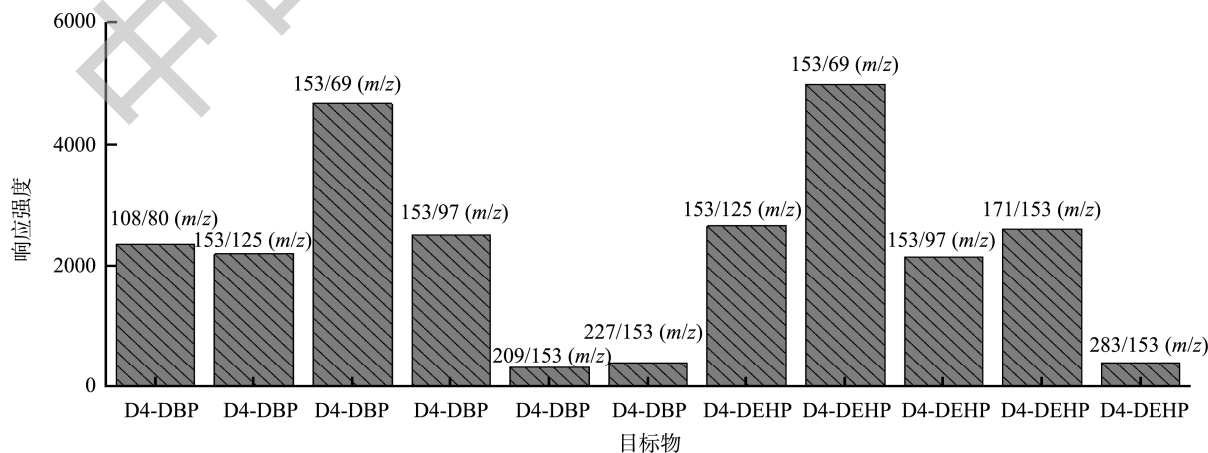


图 2 0.5 μg/mL 质量浓度各离子对的优化结果

Fig.2 Optimization results of various ion pairs at 0.5 μg/mL mass concentration

## 2.3 方法评价

### 2.3.1 线性范围、检出限和定量限

将配制好的混合标准工作液按照不同的仪器工作条件进行测试。以目标物与内标物的浓度比率( $X$ )为横坐标,以目标物与内标物仪器响应比率( $Y$ )为纵坐标绘制标准工作曲线,得到 DBP 和 DEHP 的线性回归方程和相关系数,详见表 2,在 SIM 和 MRM 模式下, DBP 和 DEHP 在 0~1.00  $\mu\text{g/mL}$  范围内的线性关系良好。由表 2 可知,在使用相同的混合标准工作液,采用优化后方法的校准曲线相关系数均达到 0.999 以上,相较于单杆的 GC-MS,具有一定的优势。检出限和定量限都是基于实际低含量的样品及在其基础上进行加标实验的分析结果,以 3 倍基质样品的定量离子响应的信噪比所对应的浓度为检出限,以 10 倍基质样品的定量离子响应的信噪比所对应的浓度为定量限<sup>[29-31]</sup>。采用优化后的方法,得到 DBP 和 DEHP 的检出限分别为 0.014 mg/kg 和 0.012 mg/kg,定量限分别为 0.05 mg/kg 和 0.04 mg/kg,低于原标准方法的测试值,证明优化后的方法灵敏度更高,满足实验室检测和分析的要求。

### 2.3.2 精密度和加标回收率实验

选取火锅底料空白样品,按照 1.3.1 的前处理方法进行样品处理,分别在 0.20、0.30、0.50、1.00 和 2.00 mg/kg 5

种浓度水平下进行加标回收实验,每个水平条件进行 6 组平行实验,通过回收率和精密度考察方法的可行性,结果如表 3 所示。采用经过优化的 MRM 模式的平均加标回收率为 95.5%~108.1%,RSDs 为 0.43%~3.70%,满足 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》F.1 的要求。

对比可知,采用经过优化的 MRM 模式的加标回收率和精密度值明显优于原标准中选择离子扫描模式(SIM),其中,低浓度水平下 SIM 模式的数据明显不稳定,存在较大干扰,而随着浓度的提升,这种干扰所占比例也逐渐降低,符合基质所带杂质干扰的特征;而火锅底料这类物质塑化剂的限量相对较低,处于低浓度水平,其干扰对于结果判定有较大影响<sup>[32-33]</sup>。因此,对于同一个样品,采用经过优化的 MRM 模式,在低浓度水平下的稳定性明显达到了 SIM 模式下的高浓度水平,有效避免了低浓度水平的基质干扰,火锅底料的塑化剂检测结果也更为准确。

## 2.4 火锅底料中塑化剂的含量

随机选择 45 批次市售的火锅底料样品,分别采用本方法和 GB 5009.271—2016 中的检测方法对样品的塑化剂含量进行检测, DBP、DEHP 的检测谱图分别如图 3、图 4 所示。在 45 批次火锅底料中,采用本方法 DBP 的检出率为 93.33%,DEHP 的检出率为 97.78%,而采用国家标准方法

表 2 DBP 和 DEHP 的线性方程、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantitation of DBP and DEHP

化合物	线性方程	相关系数	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
DBP (SIM)	$Y=2361.5X+0.035$	0.9980	0.100	0.30
DEHP (SIM)	$Y=1117.8X+0.013$	0.9980	0.170	0.50
DBP (MRM)	$Y=15129.4X+0.095$	0.9994	0.014	0.05
DEHP (MRM)	$Y=1234.1X$	0.9992	0.012	0.04

表 3 DBP 和 DEHP 的加标回收率和精密度

Table 3 Average recoveries and RSD of DBP and DEHP

化合物	添加浓度/(mg/kg)	平均回收率/%	精密度 RSDs/%	化合物	添加浓度/(mg/kg)	平均回收率/%	精密度 RSDs/%
DBP (SIM)	0.20	130.1	6.58	DBP (MRM)	0.20	103.4	0.96
	0.30	114.5	8.20		0.30	96.3	3.70
	0.50	91.8	5.55		0.50	108.1	2.27
	1.00	62.5	14.30		1.00	95.8	0.92
	2.00	103.1	4.85		2.00	95.5	1.15
DEHP (SIM)	0.20	87.2	0.66	DEHP (MRM)	0.20	97.8	0.43
	0.30	120.4	11.60		0.30	101.9	1.00
	0.50	109.3	0.24		0.50	103.9	0.66
	1.00	91.8	0.10		1.00	100.2	0.54
	2.00	91.4	0.32		2.00	98.0	0.85

注: 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)。

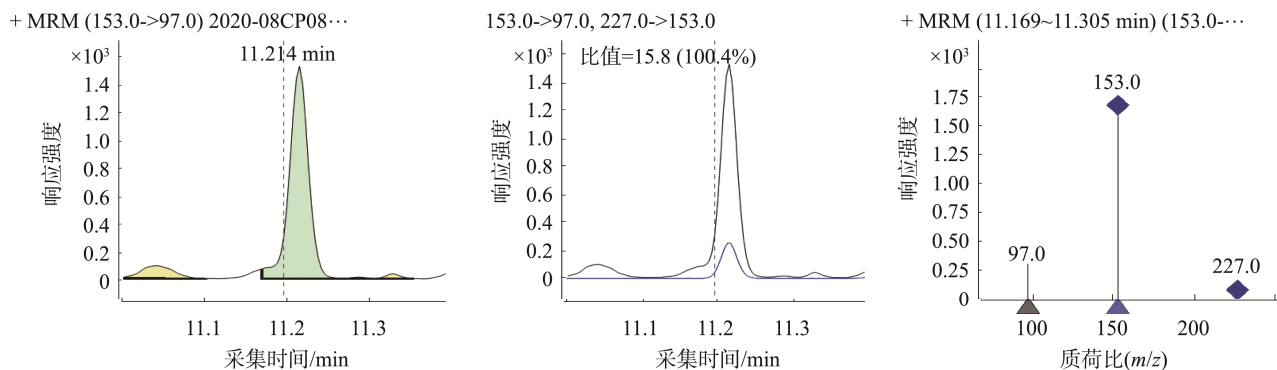


图3 火锅底料样品中DBP的检测谱图

Fig.3 Determination of DBP in chafing dish substrate samples

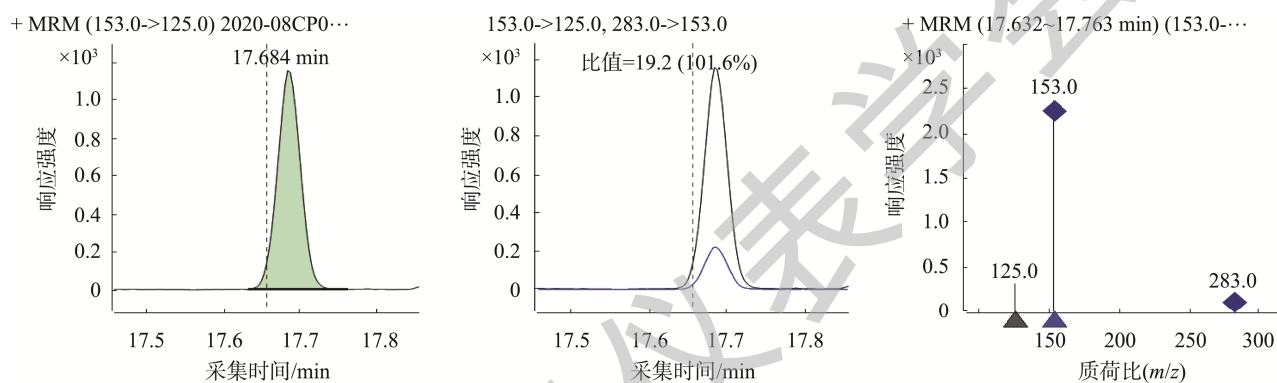


图4 火锅底料样品中DEHP的检测谱图

Fig.4 Determination of DEHP in chafing dish substrate samples

的DBP的检出率为37.78%, DEHP的检出率为46.67%。本方法的塑化剂检出率高于国家标准方法。《卫生部办公厅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》规定, 食品、食品添加剂中的DEHP和DBP最大残留量分别为1.5 mg/kg和0.3 mg/kg时, 对消费者的健康风险处于可接受水平。本次检测的火锅底料样品中, DBP含量超过限量要求的比例为37.78%, 超过3倍限量要求的比例为7.78%, 其中DBP的最大含量已达到1.53 mg/kg, 需重点关注。目前, 关于塑化剂限量的相关标准尚未出台, 因此尽快制定相关限量标准, 完善塑化剂的检测及监管制度迫在眉睫。

### 3 讨论与结论

本研究在国家标准方法的基础上, 针对火锅底料这类基质复杂的样品, 通过前处理优化, 首先在离心分离步骤中, 采用低温离心分离, 在提高分离效率的同时减少了提取液中脂肪成分的占比; 其次, 氮吹干步骤中, 采用氮吹干代替氮吹至近干, 简化了氮吹操作; 最后, 通过增加质谱扫描时的特异性选择, 减省了过玻璃固相萃取柱过程, 极大地精简了操作步骤和难度, 减少了样品受操作而污染的可能, 在满足检测要求的同时, 提升了方法的精密度和

准确度。该方法所采用的三重四极杆串联质谱法具有准确、高效、灵敏度高的优点, 适用于大批量火锅底料样品中塑化剂的快速检测和日常筛查。在实际样品检测中发现, 火锅底料中DBP检出率较高, 污染超标问题较严重, 建议有关部门进一步加强火锅底料中邻苯二甲酸酯类塑化剂风险监测工作, 集中发现和排查风险隐患, 进而指导企业开展食品生产原料及食品包装材料查验工作, 优化生产工艺流程, 使用不含塑化剂的食品生产原料、包装材料及生产设备或容器<sup>[34]</sup>, 保障广大消费者舌尖上的安全。

### 参考文献

- [1] 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(11): 212-236.
- [2] YOST EE, EULING SY, WEAVER JA, *et al.* Hazards of diisobutyl phthalate (DIBP) exposure: A systematic review of animal toxicology studies [J]. *Environ Int*, 2019, 125(9): 579-594.
- [3] 刘欢, 易声伟, 赵博, 等. 塑化剂污染的现状及防控措施[J]. *食品安全导刊*, 2021, (20): 19-21.  
LIU H, YI SW, ZHAO B, *et al.* The present situation of plasticizer pollution and its prevention and control measures [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2021, (20): 19-21.
- [4] 张依, 范金旭, 李秋雨, 等. 食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的毒性危害

- 及检测方法的研究进展[J]. 食品科技, 2022, (9): 190–192.
- ZHANG Y, FAN JY, LI QY, *et al.* Research progress on toxicity and detection methods of phthalate plasticisers in food [J]. Food Sci Technol, 2022, (9): 190–192.
- [5] MICHELE DC, ALESSIA P, GIAMPIERO S, *et al.* Determination of phthalate esters in wine using solid -phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Chem, 2008 (111): 771–777.
- [6] ALISON EH, LINDA GK, PAM FL, *et al.* Exposure to nonpersistent chemicals in consumer products and fecundability: A systematic review [J]. Hum Reprod Update, 2019, 25(1): 51–57.
- [7] YEN TH, LIN-TAN DT, LIN JL. Food safety involving ingestion of foods and beverages prepared with phthalate -plasticizer containing clouding agents [J]. J Formos Med Assoc, 2011, 10(11): 671–684.
- [8] INADA H, CHIHARA K, YAMASHITA A, *et al.* Evaluation of ovarian toxicity of mono-(2-ethylhexyl)phthalate (MEHP) using cultured rat ovarian follicles [J]. J Toxicol Sci, 2012, 37(5): 483–490.
- [9] BROPHY JT, KEITH MM, WATTERSON A, *et al.* Breast cancer risk in relation to occupations with exposure to carcinogens and endocrine disruptors: A Canadian case control study [J]. Environ Health, 2012, 11(7): 87.
- [10] 赵自通, 梁志宏. 火锅底料油脂中的风险因子及检测方法研究进展[J]. 中国调味品, 2022, 47(8): 191–192.
- ZHAO ZT, LIANG ZH. Research progress on risk factors and detection methods of chafing dish base oil [J]. China Cond, 2022, 47(8): 191–192.
- [11] YANG YY, XIE YF, TIAN FF, *et al.* Determination of phthalate plasticizers in daily foods and their migration from food packages [J]. Chin J Chromatogr, 2013 31(7): 674–678.
- [12] 傅群, 黄强, 王尚军, 等. 塑料包装含油食品中邻苯二甲酸酯的迁移风险[J]. 食品工业, 2022, 43(9): 300–304.
- FU Q, HUANG Q, WANG SJ, *et al.* Risk of phthalate migration in plastic packaging of oily foods [J]. Food Ind, 2022, 43(9): 300–304.
- [13] BANAFSHEH A, FARAJI H, SHAHBAAZI H. Chemometrics-assisted QuEChERS method coupled with HPLC-diode array detection for the determination of phthalate esters in food-grade plastics [J]. J Anal Chem, 2018, 73(11): 1111.
- [14] YIN S, YANG Y, YANG DN, *et al.* Determination of 11 phthalate esters in beverages by magnetic solid phase extraction combined with high-performance liquid chromatography [J]. J AOAC Int, 2019, 102(5): 1624.
- [15] WU DC, CHEN XL, LIU F, *et al.* A carbon dots-based coating for the determination of phthalate esters by solid phase microextraction coupled gas chromatography in water samples [J]. Microchem J, 2020, 159: 105563.
- [16] RAZAVI N, ESHAGHI Z. Employ of magnetic polyaniline coated chitosan nanocomposite for extraction and determination of phthalate esters in diapers and wipes using gas chromatography [J]. Microchem J, 2018, 142: 359.
- [17] 邓东旭. 凝胶净化色谱-气质联用法测定土壤中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 化学工程师, 2022, 36(2): 22–24.
- DENG DX. Determination of six phthalate esters in soil by gel purification chromatography-GC-MS [J]. Chem Eng, 2022, 36(2): 22–24.
- [18] 张杰, 钱建瑞, 王丽沙, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定辣椒油树脂中 16 种邻苯二甲酸酯及其影响因素探究[J]. 中国食品添加剂, 2023, 34(10): 262–269.
- ZHANG J, QIAN JR, WANG LS, *et al.* Determination of 16 phthalates in capsicum oleoresin by QuEChERS and gas chromatography-mass spectrometry and its influencing factors [J]. China Food Addit, 2023, 34(10): 262–269.
- [19] 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-Making Sci Technol, 2014, (9): 100–103.
- [20] 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, XIE YB, ZHE DM, *et al.* General situation of phthalate plasticizers and status of regulations and standards [J]. China Plastics, 2019, 33(6): 95–105.
- [21] 杨礼学. 一种牛油中塑化剂的快速检测方法: 中国, 111366658A[P]. 2020-07-03.
- YANG LX. The invention relates to a rapid detection method for plasticizer in butter: China, 111366658A [P]. 2020-07-03.
- [22] 历闫, 伍军, 胡光辉. 气相色谱质谱法测定食用油中 16 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 食品工业科技, 2016, 37(8): 81–84.
- LI Y, WU J, HU GH. Determination of 16 phthalate plasticizers in edible oil by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Sci Technol Food Ind, 2016, 37(8): 81–84.
- [23] 薛蕊. 食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的检测技术研究进展[J]. 现代食品, 2021, (18): 134–136.
- XUE R. Research progress on detection technology of phthalate plasticizers in food [J]. Mod Food, 2021, (18): 134–136.
- [24] 王毅, 任红燕, 乔彬. GC-MS 法测定溶剂中 4 种邻苯二甲酸酯类塑化剂[J]. 食品安全导刊, 2023, (2): 94–96.
- WANG Y, REN HY, QIAO B. Determination of phthalate plasticizers in tincture by GC-MS [J]. Chin Food Saf Magaz, 2023, (2): 94–96.
- [25] 向成艳, 唐晓倩, 张奇, 等. 食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂检测技术研究进展[J]. 中国油料作物学报, 2023, 45(5): 1073–1081.
- XIANG CY, TANG XQ, ZHANG Q, *et al.* Research progress on detection technology of phthalate plasticizers in food [J]. Chin J Oil Crop Sci, 2023, 45(5): 1073–1081.
- [26] 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.
- WANG JG, GUO HX, LIU K. Study on the determination of phthalate in edible oil [J]. Chin Food Saf Magaz, 2020, (36): 172–173.
- [27] 邹滢, 王斌, 李洪军, 等. 复合调味料中邻苯二甲酸酯污染分析和风险控制研究[J]. 食品安全导刊, 2022, (21): 94–99.
- ZOU Y, WANG B, LI HJ, *et al.* Phthalate contamination analysis and risk control studies in composite condiments [J]. Chin Food Saf Magaz, 2022, (21): 94–99.
- [28] 杜鹏程, 姜童祥, 巩颀, 等. GC-MS/MS 法测定食用植物油中 17 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, (5): 620–623.
- DU PC, JIANG TX, GONG B, *et al.* A GC-MS method was developed for the determination of 17 phthalate compounds in edible vegetable oils [J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, (5): 620–623.
- [29] 王艳, 唐毅, 赵欠, 等. 火锅底料包材中 17 种塑化剂及迁移量测定与分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(8): 284–287.

- WANG Y, TANG Y, ZHAO Q, *et al.* Determination and analysis of 17 kinds of plasticizers and migration in hot pot bottom material package [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2022, 43(8): 284–287.
- [30] FU R. Development of solidphase microextraction(SPME) in recent years [J]. *Chin J Anal Lab*, 2015, 34(5): 602–620.
- [31] 丁诚, 李剑政, 杨文彬, 等. GC-MS 同时测定电子烟油中 5 种苯系物和 17 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. *湖北农业科学*, 2020, 666(21): 136–141.
- DING C, LI JZ, YANG WB, *et al.* GC-MS was used to determine 5 benzenes and 17 phthalate compounds in e-cigarette oil [J]. *Hubei Agric Sci*, 2020, 666(21): 136–141.
- [32] 汤轶伟, 魏立巧, 李译, 等. 食品中塑化剂残留检测技术最新研究进展[J]. *食品工业科技*, 2013, (22): 348–354.
- TANG YW, WEI LQ, LI Y, *et al.* The latest research progress of detection technology of plasticizer residues in food [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2013, (22): 348–354.
- [33] 王腾, 余逸飞, 王睿, 等. 食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂检测方法研究进展[J]. *生物技术进展*, 2023, 13(1): 11–21.
- WANG T, YU YF, WANG R, *et al.* Research progress on detection methods of phthalate plasticizers in food [J]. *Curr Biotechnol*, 2023, 13(1): 11–21.
- [34] 何旭峰, 熊有明, 周祥德, 等. 三峡库区调味油脂产品中邻苯二甲酸酯

类塑化剂的含量测定和分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(4): 1547–1548.

HE XF, XONG YM, ZHOU XD, *et al.* Determination and analysis of phthalate plasticizer content in flavoring oil products in three gorges reservoir area [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(4): 1547–1548.

(责任编辑: 郑丽 张晓寒)

## 作者简介



骆小方, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测技术研究。  
E-mail: 3375803358@qq.com



杨京, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。  
E-mail: 767100340@qq.com

中国仪器仪表学会