

综述

邻苯二甲酸酯类增塑剂分析方法研究进展

阮华^{1,2}, 荣维广², 马永建², 吉文亮², 刘华良²

(1. 东南大学公共卫生学院, 江苏 南京 210009; 2. 江苏省疾病预防控制中心, 江苏 南京 210009)

摘要: 综述近几年邻苯二甲酸酯类化合物的前处理方法和分析检测技术, 对各种方法做出评价, 并展望今后相关分析方法的发展方向。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 前处理; 分析方法

中图分类号: R155; TQ414.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-8456(2014)02-0193-07

DOI: 10.13590/j.cjfh.2014.02.023

Recent progress of detection methods for phthalate esters

RUAN Hua, RONG Wei-guang, MA Yong-jian, JI Wen-liang, LIU Hua-liang

(School of Public Health, Southeast University, Jiangsu Nanjing 210009, China)

Abstract: The analytical methods for phthalate esters in recent years are reviewed and evaluated, and the future prospect is discussed.

Key words: Phthalate esters; pretreatment; analytical methods

邻苯二甲酸酯类(phthalate esters, PAEs)增塑剂于20世纪30年代开始使用,主要用于增强塑料特别是聚氯乙烯(polyvinylchloride, PVC)的可塑性,提高产品强度,广泛用于食品包装、儿童玩具、医疗器械等高分子材料中^[1]。2011年5月,中国台湾爆发塑化剂事件,不法商家为谋取暴利利用邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯[di(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]替代棕榈油生产食用乳化剂,受“塑化剂危机”影响的下游厂商达200多家,包含的产品项目从饮料、果汁、保健食品到药品等多达500余项,造成极其恶劣的影响^[2],有专家认为此事件堪称30年来最严重的食品掺毒事件^[3]。2012年底“塑化剂事件”席卷我国白酒行业。PAEs具有较强的脂溶性,当其与具有一定脂肪含量的食品接触时,较易迁移至食品中,人食用后在人体聚集,危害人体生殖系统、免疫系统和神经系统。PAEs的潜在危害引起了很多国家的高度重视,成为相关分析工作者关注的重要有机污染物之一。本文从前处理、仪器检测方法等方面综述近几年PAEs的分析方法,讨论各种方法的优

缺点,并展望分析方法的发展方向。

1 邻苯二甲酸酯的前处理方法

在PAEs的分析检测中,样品前处理方法是决定检测结果灵敏度和准确度的关键。合适的前处理方法能够缩短样品的前处理时间,提高检验效率。本文介绍几种常用的和较新的前处理方法在PAEs分析检测中的应用。

1.1 超声及微波萃取技术

GB/T 21928—2008《食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定》^[4]对食品塑料包装材料中的PAEs,美国EPA—8270D《半挥发性有机物的测定气相色谱质谱法》^[5]对多种类型的固体废弃物、土壤、空气及水样中的PAEs均采用超声提取(USE)。周相娟等^[6]通过比较发现,超声提取对PVC保鲜膜中35种PAEs的总体提取效果优于其他提取方法,提取后采用气相质谱法(GC-MS)分析,该方法在0.05~50 mg/L范围内线性相关系数(r^2)均大于0.99,平均回收率为79.6%~109.4%,相对标准偏差(RSDs)为0.9%~4.2%。该方法可为我国建立食品包装中相应检测方法提供参考。

微波萃取(MAE)以其试剂用量少、节能、污染小,被誉为绿色提取工艺。由于微波可对样品中的不同组分进行选择性的加热,因而可使目标组分与基体直接分离开来,从而提高萃取效率和产品纯度。SN/T 2078—2008《PVC玩具和儿童用品中6种邻苯二甲酸

收稿日期:2013-06-03

基金项目:江苏省科技厅科技支撑计划项目(BE2010745);江苏省疾病预防控制中心“科教兴业工程”项目(JKRC2011030)

作者简介:阮华 男 硕士生 研究方向为理化检验方法

E-mail:869612771@qq.com

通讯作者:荣维广 男 主管技师 研究方向为理化检验方法

E-mail:rongweiguang@sohu.com

酯的测定气相色谱质谱法》^[7]和SN/T 2249—2009《塑料及其制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的测定气相色谱质谱法》^[8]中对儿童玩具及塑料制品中的PAEs均采用微波萃取进行提取。王成云等^[9]选择低毒性的乙酸乙酯为微波萃取溶剂,采用气相色谱法,同时测定PVC玩具和儿童用品中6种PAEs。该方法平均回收率为91.15%~98.72%,RSDs为1.98%~4.47%,检测限(LODs)为0.5~10 mg/L。

与单独超声提取和单独微波萃取相比,超声微波协同萃取具有更明显的优势。黄卫红等^[10]选择丙酮、二氯甲烷/正己烷和丙酮/正己烷3种萃取体系,观察溶剂用量、萃取时间和微波辐射功率对PAEs回收率的影响,利用正交试验确定最佳萃取条件。结果表明,在萃取条件的各影响因素中,萃取剂的选择最重要,而萃取剂含水率对PAEs萃取效率并无明显影响。采用此气相色谱法检测,平均回收率可达92.5%。RSDs < 5.8%,此方法成功应用于土壤中4种PAEs的测定。

1.2 固相萃取技术

固相萃取(SPE)是近年发展起来的一种样品预处理技术,主要用于样品的分离、纯化和浓缩,与传统的液液萃取法相比,可更有效地将分析物与干扰组分分离。胡银川等^[11]采用弗罗里硅土为填料自制固相萃取柱,在单因素试验的基础上,利用Box-Behnken试验设计对食用油中的2种PAEs的固相萃取条件进行优化。此方法在5、10、15 mg/kg的添加水平时,PAEs的加标回收率在94.67%~101.83%,RSDs在1.78%~2.77%;LUO等^[12]利用磁性多壁碳纳米管快速萃取水样中16种PAEs,采用气相色谱法检测,LODs为4.9~38 ng/L, r^2 为0.9821~0.9993,日内和日间的RSDs分别小于11.7%和14.6%。此种方法成功地应用于饮料、自来水以及香水中16种PAEs的检测,回收率在64.6%~125.6%,RSDs < 16.5%。此方法的优势在于更简单的吸附剂制作及更少的吸附剂使用量;王力清^[13]采用ProElut PLS玻璃固相萃取柱,建立了SPE-GC-MS法快速测定食用油中PAEs含量的高通量分析方法。16种PAEs在10~10000 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,平均加标回收率为70.0%~110.1%,RSDs为2.68%~11.83%,LODs为10~15 $\mu\text{g/L}$ 。与GB/T 21911—2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[14]相比,样品前处理简单、方法简便易行、节省分析时间、减少试验成本,精密度高、平均回收率高,适用于质检部门对食用植物油进行大批量的检测。

目前固相膜萃取技术在样品前处理中很受重

视。固相萃取膜以纤维膜为骨架,纤维之间有固相萃取吸附剂颗粒。萃取膜片中约90%是固相萃取吸附剂,由于吸附剂的颗粒很小,颗粒在膜片中聚集在一起。与传统固相萃取相比,其制作成本低、吸附容量大、使用方便。李碧芳等^[15]采用湿法制膜技术制备了聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯新型固相萃取膜,以气相色谱法检测了江湖水中5种PAEs的含量,回收率为79.6%~112.4%,RSDs为12.5%~23.8%,结果准确可靠,重现性好。

1.3 固相微萃取技术

固相微萃取(SPME)是在固相萃取的基础上发展起来的萃取分离技术,固相微萃取不仅具有固相萃取的优点,而且集采样、萃取、浓缩、进样于一体,是一种快速、简便的样品前处理方法。其装置类似于一支气相色谱的微量进样器,在顶部石英纤维上涂布固相微萃取涂层作为萃取头,萃取方式可分为顶空固相微萃取(HS-SPME)和浸入式固相微萃取(DI-SPME),使用时将纤维头置于顶空气体中或浸入样品溶液中以吸附待测物质。被萃取物在汽化室内解吸后,靠流动相将其导入色谱柱。

Rios等^[16]分别观察了3种萃取头:聚丙烯酸酯(polyacrylates,PA)、二乙烯苯/碳分子筛吸附树脂/聚二甲基硅烷(divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane,DVB/CAR/PDMS)和聚二甲基硅烷(polydimethylsiloxane,PDMS)对橄榄油中17种PAEs的萃取效果,指出PA和PDMS萃取头不适合低极性PAEs的萃取,而DVB/CAR/PDMS萃取头适合大多数PAEs的萃取;YE等^[17]采用溶胶-凝胶技术,自制了以benzoxy-C[6]/OH-TSO为涂层的萃取头,采用正交试验对影响萃取的因素进行优化,并与已有报道的C[4]/OH-TSO萃取头进行比较,建立了HS-SPME-GC-MS检测啤酒中8种PAEs的方法,结果表明此种萃取头萃取PAEs的效果最佳。该方法显示,8种PAEs的 $r^2 > 0.995$,RSDs为1.69%~13.51%,LODs为0.003~3.429 $\mu\text{g/L}$,回收率为86.3%~109.3%;ZHOU等^[18]采用溶胶-凝胶技术,自制了基于离子液体的[AMIM][N(SO₂CF₃)₂]-OH-TSO萃取头,相对于3种商业化的PDMS,PDMS-DVB和PA萃取头,解决了超载问题,在0.125~1250 $\mu\text{g/L}$ 之间显示良好的线性关系,并成功地应用到农业塑料薄膜中8种PAEs的检测之中。

在HS-SPME中,高温可以提高待测物的传质速率,但同时也会使干扰物质扩散到萃取头上,产生二次污染。Lee等^[19]指出DI-SPME在对于大多数PAEs的检测上优于HS-SPME。因此,灵敏度高的DI-SPME通常用来测定痕量的PAEs。Lee等^[19]采用

PDMS 萃取头,建立了以 DI-SPME-GC-MS 方式检测水样及尿液中 7 种 PAEs 的方法,7 种 PAEs 在水样中的 LODs 为 2~8 ng/L,LOQs 为 7~27 ng/L,在尿液中的 LODs 为 4~70 ng/L,LOQs 为 13~233 ng/L,水样及尿液中的 RSDs 均小于 15%,此方法在检测痕量 PAEs 上具有可行性。

SPME 技术与传统的样品预处理相比,具有不使用有机溶剂、无污染、可直接进样、操作简便、灵敏度高、易于自动化等优点,实现了与色谱仪进行联用分析,是一种有利于环保的很有应用前景的预处理方法。

1.4 凝胶渗透色谱及固相萃取-凝胶渗透色谱联机系统

凝胶渗透色谱(GPC)作为样品的净化手段之一,尤其在样品富含脂肪、色素等大分子物质时,采用 GPC 净化样品可获得较高的回收率,保证分析结果的准确性^[20-21]。GB/T 21911—2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[14]采用 GPC 对油脂类食品试样进行净化。WANG 等^[22]比较了 NH₂-Carb、Al₂O₃+NH₂-Carb、ENVITM-18+NH₂-Carb 3 种萃取柱与 GPC 对猪脂肪组织中 3 种 PAEs 的萃取效果,结果显示 GPC 萃取效果最佳;张春雨等^[23]建立了油脂食品中 5 种 PAEs 的凝胶渗透色谱-高效液相色谱法(GPC-HPLC),方法的 r^2 皆在 0.997 以上,LODs 为 3.25~13.4 μg/L,在 50 mg/L 添加水平时,加标回收率为 70.4%~113.6%,RSDs 为 0.3%~5.8%。该方法简便、快捷、实用,可用于油脂食品中 PAEs 的分析测定;针对样品提取物中不仅有高分子杂质还有小分子杂质的情况,德国 LC-Tech 公司生产的 Freestyle Series 全自动 SPE-GPC 联机系统提供的固相萃取净化模式,能很好地去除样品中的小分子杂质,同时完成样品的定量浓缩,为后续仪器检测数据的可靠性提供有力保障,大大提高了分析的灵敏度和可靠性^[24]。但是采用 GPC 作为样品净化手段时,应注意样品中检出低含量的 PAEs 时应慎下结论;杨欣等^[25]的试验结果表明,GPC 使用的流动相乙酸乙酯-环己烷对 PAEs 空白值的贡献率最大。流动相在系统中的滞留有可能导致 PAEs 的迁入,使空白值增高,从而产生假阳性结果。

1.5 液液萃取及以其为基础的新萃取方法

1.5.1 传统液液萃取

液液萃取(LLE)大部分情况下用于液体样品基质中被测物质与基质的分离,在两种不相溶液体之间通过分配对样品进行分离而达到被测物质纯化和消除干扰物质的目的,具有设备简单、操作快速、适合大批量样品的前处理等优点。由于 PAEs 具有较强脂溶性的特点,邵栋梁^[26]采用正己烷提取白酒

中的 16 种 PAEs,采用气相质谱法建立了测定白酒中 PAEs 的检测方法。该方法对白酒中 16 种 PAEs 的 LODs 为 0.05 mg/kg,方法的检测浓度线性范围为 0.5~5.0 mg/L,样品的加标回收率为 80.0%~95.0%,RSDs 为 2.1%~7.0%;李春扬等^[27]在此基础上对前处理的干扰因素进行探讨,优化了操作参数,采用气相质谱法建立了一种测定白酒中 16 种 PAEs 的分析方法。两种方法均可满足对白酒中 16 种 PAEs 检测的需要。

1.5.2 溶剂浮选

溶剂浮选技术是一种将分离与富集同时完成的新型分离技术,可连续处理大批量水样,因而引起从事分析化学及废水处理等学者的关注。其原理是当惰性气体(如 N₂)通过被测物质时,在气泡和水溶液之间形成两相界面,具有两性端基物质的极性端在水溶液中,而非极性端在气泡内定向排列,借助于气泡的浮力将待测物携入有机溶剂中。在溶剂浮选过程中被测物质可以完全进入有机相中,通过加大浮选池体积,减少有机溶剂用量,获得较高的富集倍数,使检出限大大降低。溶剂浮选技术选择性好,灵敏度高,适合于低含量成分分析。GUO 等^[28]采用溶剂浮选技术进行水样中 8 种 PAEs 的分离富集,在优化影响富集浮选的一些条件的基础上,采用高效液相色谱法进行检测,回收率为 76.9%~120.4%,RSDs 为 2.63%~9.71%,LODs 为 0.001~0.225 mg/L。该方法适合于水中痕量 PAEs 的检测。

1.5.3 凝聚萃取

凝聚萃取是一种浊点萃取法,是近年来将表面活性剂应用于分析化学领域的一种重要而实用的技术,也称为胶束介质萃取法,是一种利用表面活性剂水溶液的增溶和分相行为而实现溶质富集的分离技术,该技术能够提供非常高的富集倍数和萃取效率。由于在分离过程中很少使用挥发性有机溶剂,因而对环境影响较小。Hadjmohammadi 等^[29]利用癸酸产生反向胶团,萃取水样中的 4 种 PAEs,在优化其他萃取参数的基础上,采用高效液相色谱法,成功地应用到自来水、河水以及海水中 PAEs 的检测。该方法的回收率为 87%~94%,富集因子为 187~202,LODs 为 0.22~0.30 μg/L,RSDs 为 2%~5%。鉴于凝聚萃取具有简单、高效、低毒、经济、快捷的特点,有必要拓展其在 PAEs 检测分析中的应用。

1.5.4 液相微萃取

液相微萃取是最近发展起来的一种新型的样品前处理技术。该方法用微量进样器抽取一定体积的有机萃取溶剂,浸入到待测溶液中,推出溶剂,使之以小液滴的形式挂在针尖上。待测溶液中的目标物通

过扩散作用分配到有机溶剂中,一定时间后回收悬挂的小液滴到进样针头中,再进色谱仪器进样口直接分析。李敏霞等^[30]采用液相微萃取-气相色谱法测定某江水、湖水、自来水和饮用纯净水试样中的5种PAEs,该方法通过对有机溶剂的选择以及对萃取时间、萃取温度和搅拌速度的优化,有效地提高了萃取率,回收率为90.8%~107.0%,LODs为0.0037~0.23 μg/L,RSDs为1.4%~14.0%,但有时溶剂峰容易掩盖分析物的色谱峰。

1.5.5 分散液液微萃取

分散液液微萃取(DLLME)是2006年问世的一种新型微萃取技术。目前主要用于水样中痕量物质的萃取富集。进行分散液液微萃取时,用微量注射器将微升级萃取剂快速注入样液内,在分散剂-水相内形成萃取剂微珠,极大地扩展了萃取剂和水样之间的接触面,使目标化合物迅速萃入萃取剂微珠内,提高了萃取效率和富集倍数。CHEN等^[31]采用离子液体作为DLLME的萃取剂,对离子液体的类型和用量以及分散剂、萃取时间、离心时间和离子强度等进行研究优化,建立了基于离子液体的DLLME-HPLC法。在优化条件下,4种PAEs的回收率为83.0%~91.7%,RSDs为7.8%~15%,LODs为10.6~28.5 μg/L,该方法成功应用于自来水、湖水以及废水中PAEs的检测。DLLME的优势和创新点在于:以离子液体为萃取剂,对环境友好;相对于其他前处理方法提取时间更短,样品使用量更低。但该方法的定量限要高于液相微萃取和固相微萃取,可能的原因是离子液体中一些杂质影响检测。

2 邻苯二甲酸酯的仪器分析技术

目前,多种仪器检测方法在测定塑料制品及包装材料中PAEs的含量、食品和环境样品中PAEs的残留量以及迁移试验中PAEs在模拟样品中迁移量的测定已经有一定的应用。下面介绍目前常用的以及新兴的仪器分析技术在PAEs的分析检测中的应用。

2.1 光谱法

陈锦凤等^[32]通过简单的一锅法合成了水溶性环糊精修饰的金量子点,对水体中邻苯二甲酸二正辛酯(di-n-octylphthalate, DOP)和邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)进行了定量测定和抗干扰试验。对DOP和DBP的LODs分别达到 34.4×10^{-5} 和 8.4×10^{-5} mol/L。试验结果表明,该金量子点对DOP和DBP均具有良好的选择性,能够满足实时监控的要求,弥补了其他方法耗时、成本高的不足;王成云等^[33]使用傅里叶变换红外光谱法中的衰减全反射技术测定PVC样品中4种PAEs,采用

分辨率为 4 cm^{-1} 的衰减全反射多功能采样器,设定光谱范围为 $675 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,利用偏最小二乘法对所测红外光谱进行分析,建立了一种定量测定PVC中多种PAEs含量的方法。该方法可在无损条件下对PVC中4种PAEs进行快速分析,不受基体干扰,适合流水线的质量控制。但此方法不适合邻苯二甲酸二异壬酯(diisononyl phthalate, DINP)和邻苯二甲酸二异癸酯(didecyl phthalate, DIDP)这类同分异构体的同时测定,且对于不同基体,需要事先建立不同的校准信息。

2.2 色谱及联用技术

色谱法可将复杂混合物中的各个组分分离开,气相色谱法及高效液相色谱法在PAEs的检测上有许多应用^[10,17-18,21,23]。YAN等^[34]建立了一种检测瓶装牛奶中6种PAEs的USE-DLLME-GC法,回收率为93.2%~105.7%,LODs为0.64~0.79 ng/g,日内和日间的RSDs均小于4.0%。6种PAEs在0.8~51 μg/L的 $r^2 > 0.9992$;陈再洁等^[35]建立并验证了用高效液相色谱法测定各种PVC制品中欧盟限用6种PAEs的方法。该方法以乙醚为溶剂,采用索氏萃取法提取PVC制品中6种限用PAEs,平均回收率为91.03%~101.01%,RSDs为0.094%~4.17%,LODs为0.014~0.92 mg/L,对于DINP、DIDP这类同分异构体的PAEs也具有良好的分离度,显示了液相色谱法相对于气相色谱法的优越性。该方法可满足对出口欧盟的部分PVC制品进行检验的需要;张春雨等^[23]建立了油脂食品中5种PAEs的GPC-HPLC分析方法,该方法的 r^2 均在0.997以上,目标物的检出限为3.25~13.4 μg/L,回收率为70.4%~113.6%,RSDs为0.3%~5.8%,该方法可用于油脂食品中PAEs的分析测定。

随着质谱技术的发展,将色谱的分离能力与质谱的定性功能结合起来,形成色谱-质谱的在线联用技术,实现了对复杂混合物更准确的定量和定性分析。

GB/T 21911—2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[14]中采用的气相质谱法测定食品中的PAEs含量是目前PAEs检测的主要方法,许多检验工作者在此基础上做了大量工作,尤其在定量方法方面。当采用质谱作为色谱方法的检测器时,可以选择同位素标记的内标物进行定量,但采用同位素标记的内标物获取困难并价格昂贵,不利于推广应用。谭君等^[36]采用苯甲酸苄基酯作为内标物,建立了同时分析17种PAEs的USE-GC-MS方法,此方法应用于水生植物海白菜样品的分析,采用样品中含量较少的PAEs作为内标物定量;李英等^[37]以邻苯二甲酸

二丙烯酯(diallyl phthalate, DAP)作为内标,建立了一种简单、快速、准确测定PVC制品中7种PAEs的USE-GC-MS法, LODs为0.05~10.0 mg/L,平均回收率为93.08%~104.1%, RSDs为0.5%~5.4%。

液相质谱法(LC-MS)在PAEs的检测上也有许多应用。安捷伦及沃特世公司开发了针对白酒中塑化剂的超高相液相串联质谱(UPLC-MS-MS)检测方法^[38-39],此方法适合于实验室拥有质谱系统并对灵敏度要求较高的检测机构;Pérez等^[40-41]建立了LC-MS-MS测定生理盐水中4种PAEs的方法,将其应用于商业化塑料包装的生理盐水中PAEs的检测,并采用该方法研究了隐形眼镜及护理液中4种PAEs迁移到人眼的含量;杨荣静等^[42]建立了一种USE-HPLC-MS快速测定食品接触材料中17种PAEs的分析方法,该方法能够在15 min内完成17种PAEs的检测,定量限为0.5 μg/L。不但节省测试时间,而且测试精度、灵敏度也完全符合定量分析的要求。

2.3 新仪器检测方法

2.3.1 毛细管胶束电动色谱法及微乳电动色谱法

毛细管胶束电动色谱法(MECC)是一种基于胶束增溶和电动移动的新型色谱法。陈惠等^[43]应用MECC建立了对塑料食品袋中PAEs的测定方法。MECC兼备电泳技术与色谱技术的优点,适于分离中性物质,它不仅具有高的柱效和选择性,而且分析速度快、进样量少、高效低耗,有较好的发展前景。

微乳电动色谱法(MEEKC)是在MECC的基础上发展起来的一种新型电动色谱分离技术。MEEKC的分离机制与MECC相似,其主要区别是微乳液中有一种与水不相混溶的亲脂性有机溶剂,这种有机溶剂通过表面活性剂将其自身包裹在胶束中心形成微乳液,由于目标化合物容易渗透到微乳液表面,从而实现大量物质的快速迁移。MEEKC较好的分离效果使其在分析领域得到广泛应用。LIN等^[44]建立了一种加速溶剂萃取-微乳电动色谱法(ASE-MEEKC),检测土样中的6种PAEs,该方法在0.5~30 μg/ml范围内呈良好线性关系, $r^2 > 0.9929$, LODs为0.2~0.4 μg/ml, RSDs < 4.47%。文献^[44]采用气相质谱法检测土壤样品,结果显示此方法稳定可靠,适合样品中PAEs的分析。

将MEEKC与高灵敏的激光诱导荧光检测和质谱检测技术联用,可提高分析检测系统的检测能力,有望成为环境中PAEs分析的又一个重要技术平台。离子液体是近年来出现的一类“绿色溶剂”,受到了广泛的关注和认可,相关的离子液体微乳液研究已取得了一定进展,将其用于MEEKC是检测PAEs很有价值的研究方向。

2.3.2 新兴快速型电离技术

近年来,有研究在现有技术的基础上,对离子源进行改进、创新、完善,在复杂基体样品的快速质谱分析中取得了重要进展,例如表面解吸常压化学电离源^[45](SDAPCI)及实时直接分析^[46](DART)等新兴快速电离技术在无需样品预处理的情况下,可以对各种不同基体中痕量组分实现快速分析,现已广泛应用于固体、粉末、液体、气体等各种样品的直接测定。Ackerman等^[47]采用DART-MS-MS技术对食品接触材料中3种PAEs进行检测,结果显示该项技术适合食品接触材料中PAEs的快速分析检测,但此方法在灵敏度及定量方面还需进一步研究和提高。

3 展望

综上所述,对于PAEs的分析检测已经取得了初步成果,但目前的检测技术大都需在实验室进行。开发现场检测技术,进行实时分析监测无疑很有价值。电化学分析方法快速、准确,无需繁琐的前处理步骤,适于微量和痕量分析,且仪器装置简单、易实现自动化。Hiromi等^[48]研制出一种自制单层巯基环糊精修饰的金电极,对电极的各种参数做了详细研究,分析了电极用于水体中5种PAEs快速检测的可行性;梁漱玉^[49]在将电化学方法用于DBP检测的可行性上做了一些工作;酶联免疫吸附法(ELISA)具有特异性强、灵敏度高、方便快捷、分析容量大、检测成本低、安全可靠等优点。自2000年,Toyoda等^[50]采用单克隆抗体首次将人工抗原包被间接竞争ELISA用于检测DBP以来,Yanaiharu等^[51]和张明翠等^[52-53]的研究使得ELISA在PAEs的检测上也取得了一定进展。此外,研究开发制备高通量PAEs检测试剂盒更适合科学研究和市场需求,也是目前的研发热点和发展趋势之一。

参考文献

- [1] 郭春海,薄海波,段文仲,等.气相色谱质谱法测定聚氯乙烯包装材料及食品模拟物中的46种增塑剂[J].色谱,2011,29(1):42-48.
- [2] 李妍.直击台湾塑化剂危机[N].中国经济周刊,2011-06-06.
- [3] 洪鸿.台湾塑化剂污染30年来最严重事件[N].西部时报,2011-06-21.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 21928—2008 食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [5] US-EPA. EPA Method 8270D Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)[S].2007.
- [6] 周相娟,许华,江改青,等.气相色谱-质谱法检测PVC保鲜膜中35种增塑剂[J].食品工业科技,2012,33(13):315-318.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 2078—2008 PVC玩具和儿童用品中6种邻苯二甲酸酯的测定 气相色谱-质谱法[S].北京:中国标准出版社,2008.

- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 2249—2009 塑料及其制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [9] 王成云,张绍文,张伟亚. PVC玩具和儿童用品中6种限用邻苯二甲酸酯类增塑剂的同时测定[J]. 聚氯乙烯,2008,36(2):30-33.
- [10] 黄卫红,杨岚钦,黄婷婷,等. 超声微波协同萃取-气相色谱法测定土壤中邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 分析科学学报,2010,26(3):305-308.
- [11] 胡银川,李明元,谢晖,等. 塑料桶装食用油中邻苯二甲酸酯固相萃取方法研究[J]. 食品工业科技,2011,32(3):404-407.
- [12] LUO Y B, WEI Q, FENG Y B, et al. Fast microextraction of phthalate acid esters from beverage, environmental water and perfume samples by magnetic multi-walled carbonnanotubes[J]. Talanta,2012(90):123-131.
- [13] 王力清,黄翠莉,陈洪涛,等. 食用油中邻苯二甲酸酯类高通量检测方法的研究[J]. 中国油脂,2012,37(6):43-46.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 21911—2008 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [15] 李碧芳,胡玉玲,赖丛芳,等. 自制聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯固相微萃取膜富集水样中邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 中山大学学报:自然科学版,2004,43(6):121-123.
- [16] RIOS J J, Morales A, Múrquez-Ruiz G. Headspace solid-phase microextraction of oil matrices heated at high temperature and phthalate esters determination by gas chromatography multistage mass spectrometry[J]. Talanta,2010(80):2076-2082.
- [17] YE C W, GAO J, YANG C. Development and application of an SPME/GC method for the determination of trace phthalates in beer using a calix[5]arene fiber[J]. Analytica Chimica Acta,2009(641):64-74.
- [18] ZHOU X, SHAO X, SHU J. Thermally stable ionic liquid-based sol-gel coating for ultrasonic extraction-solid-phase microextraction-gas chromatography determination of phthalate esters in agricultural plastic films[J]. Talanta,2012(89):129-135.
- [19] Lee M R, LAI F Y, DOU J P. Determination of trace leaching phthalate esters in water and urine from plastic containers by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analytical Letters,2011(44):676-686.
- [20] 李强,蔡立鹏,张岩. 在线 GPC/GC/MS 高通量检测肉制品中的邻苯二甲酸酯类物质[J]. 肉类研究,2012,26(7):21-24.
- [21] 张会军,张敬轩,李挥,等. 凝胶渗透色谱-高效液相色谱法对辣椒酱中14种邻苯二甲酸酯的同时检测[J]. 食品科学,2011,32(4):152-154.
- [22] WANG N, KONG D Y, SHAN Z J, et al. Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and phthalate esters in human adipose tissue by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B,2012,898:38-52.
- [23] 张春雨,王辉,张晓辉,等. 凝胶渗透色谱净化-高效液相色谱法测定油脂食品中的邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 色谱,2011,29(12):1236-1239.
- [24] 上海盘和电子科技有限公司. 食品中塑化剂样品前处理 GPC/SPE 全解决方案——适用于 GC/MS, LC/MS 检测方法[J]. 分析与检测,2011(11):32-33.
- [25] 杨欣,刘卿,苗虹,等. 国标法检测食品中邻苯二甲酸酯空白值的分析探讨[J]. 中国食品卫生杂志,2012,24(3):226-230.
- [26] 邵栋梁. GC-MS 法测定白酒中邻苯二甲酸酯残留量[J]. 化学分析计量,2010,19(6):33-35.
- [27] 李春扬,张晓磊,饶静,等. 白酒中邻苯二甲酸酯检测方法的选择和优化[J]. 酿酒科技,2013(2):102-106.
- [28] GUO L, DONG H R. Trace determination of phthalate esters in river water by solvent sublation followed by high-performance liquid chromatography-ultraviolet detection[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry,2009,89(5):357-365.
- [29] Hadjmohammadi M R, Fatemi M H, Taneh T. Coacervative extraction of phthalates from water and their determination by high performance liquid chromatography[J]. Journal of the Iranian Chemical Society,2011,8(1):100-106.
- [30] 李敏霞,吴京洪,曾玮,等. 液相微萃取-气相色谱法测定水样中邻苯二甲酸酯[J]. 分析化学,2006,34(8):1172-1174.
- [31] CHEN S, ZHONG Y S, CHENG S Y, et al. Development of an ionic liquid-based dispersive liquid-liquid micro-extraction method for the determination of phthalate esters in water samples[J]. Journal of Separation Science,2011,34:1503-1507.
- [32] 陈锦凤,易欢. β -环糊精修饰的金量子点对邻苯二甲酸酯类的检测[J]. 武汉理工大学学报,2011,33(6):107-110.
- [33] 王成云,杨左军,张伟亚,等. 聚氯乙烯塑料中多种邻苯二甲酸酯类增塑剂的同时测定[J]. 聚氯乙烯,2006,1(1):24-27.
- [34] YAN H Y, CHENG X L, LIU B M. Simultaneous determination of six phthalate esters in bottled milks using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography[J]. Journal of Chromatography B,2011(879):2507-2512.
- [35] 陈再洁,杨晓燕,王智,等. HPLC 同时测定欧盟限用6种增塑剂的含量[J]. 广州化工,2010,38(1):151-153.
- [36] 谭君,林竹光. 17种酞酸酯类环境激素 GC-EI-MS 分析方法的建立[J]. 分析实验室,2008,27(9):5-8.
- [37] 李英,刘丽,吴景武,等. 气相色谱-质谱联用法测定聚氯乙烯塑料中7种增塑剂[J]. 理化检验,2008,44:843-845.
- [38] CHAN J, 冯爽,安捷伦科技有限公司. 安捷伦塑化剂分析整体解决方案[J]. 分析与检测,2013(1):38-39.
- [39] 沃特世科技(上海)有限公司. 沃特世针对白酒中塑化剂的分析解决方案[J]. 分析与检测,2013(1):42-43.
- [40] Pérez F C, Barciela-Alonso M C, Bermejo-Barrera P. Direct LC-ES-MS/MS determination of phthalates in physiological saline solutions[J]. Journal of Chromatography B,2011(879):231-235.
- [41] Pérez F C, Barciela-Alonso M C, Bermejo-Barrera P. Presence of phthalates in contact lens and cleaning solutions[J]. Microchemical Journal,2011(99):108-113.
- [42] 杨荣静,卫碧文,高欢,等. 高效液相色谱-串联质谱法检测食品接触材料中的17种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 环境化学,2012,31(6):925-928.
- [43] 陈惠,贾蕊,贾丽,等. 胶束电动毛细管色谱测定塑料食品包装袋中邻苯二甲酸酯类化合物的研究[J]. 分析科学学报,2007,23(1):21-24.
- [44] LIN Z A, ZHANG J H, CUI H M, et al. Determination of phthalate esters in soil by microemulsion electrokinetic chromatography coupled with accelerated solvent extraction[J]. Journal of Separation Science,2010,33:3717-3725.
- [45] CHEN H W, LAI J H, ZHOU Y F, et al. Instrumentation and characterization of surface desorption atmospheric pressure

- chemical ionization mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(8):1233-1240.
- [46] Ákos K, Lajos N, Miklós Z, et al. Fast identification of phthalic acid esters in poly(vinyl chloride) samples by direct analysis in real time (DART) tandem mass spectrometry [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2011, 303:225-228.
- [47] Ackerman L K, Noonan G O, Begley T H. Assessing direct analysis in real-time-mass spectrometry (DART-MS) for the rapid identification of additives in food packaging [J]. Food Additives and Contaminants, 2009, 26(12):1611-1618.
- [48] Hiromi K, Yoshiko T, Hiroyuki Y. Inclusion of phthalate esters by a self assembled monolayer of thiolated cyclodextrin on a gold electrode [J]. Analytical chemistry, 2000, 72:2976-2980.
- [49] 梁漱玉. 电化学快速检测 PAEs 方法的初步研究 [D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2012.
- [50] Toyoda Y, Fujita M, Goda Y, et al. Monoclonal antibody for immunologically analyzing or concentrating endocrine disrupting substance or its degradation product and utilization of the same; *European Patent Application* EP 1057890 [P]. 2000.
- [51] Yanaihara N, Kato L, Nagasawa S, et al. Immunoassay for phthalic acid esters; *United States Patent* 6399318 [P]. 2002.
- [52] 张明翠. 邻苯二甲酸酯类环境激素的荧光免疫分析研究及应用 [D]. 上海: 东华大学, 2006.
- [53] ZHANG M C, LIU S H, ZHUANG H S, et al. Determination of dimethyl phthalate in environment water samples by a highly sensitive indirect competitive ELISA [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2012, 166:436-445.

《食品安全国家标准汇编》丛书征订启事

各有关单位:

《食品安全国家标准汇编》丛书由国家食品安全风险评估中心编选, 中国人口出版社出版。该丛书首次按标准类别囊括了除兽药残留检验方法以外已发布且现行有效的 374 项食品安全国家标准, 同时编入了国家卫生和计划生育委员会及原卫生部公布的部分标准问答, 有助于对相关标准的理解和执行。

这套标准汇编将为食品安全管理者、食品安全监管者、食品生产单位或其他相关机构和个人在食品安全国家标准的使用上提供极大的便利, 也为国家食品安全标准工作提供了一个极好的展示机会。

预计该套丛书将于 2014 年上半年发行, 全套丛书共六册, 按类别包括通用标准、食品产品、特殊膳食用食品、食品生产经营规范、食品相关产品、检验方法及食品添加剂类食品安全国家标准标准, 各册具体内容介绍见附件。欢迎各相关单位组织征订。

联系人: 中国人口出版社发行部

康凤双电话: 010-83519390 传真: 010-83519401

冯惠然电话: 010-83530809 传真: 010-83519401

征订回执

序号	书号	书名	定价	开本 装帧	出版 时间	包册	订数
1	978-7-5101-2254-5	食品安全国家标准汇编通用标准	150.0 元	16 开	2014 年 3 月		
2	978-7-5101-2252-1	食品安全国家标准汇编食品产品、特殊膳食用食品、 食品生产经营规范、食品相关产品	70.0 元	16 开	2014 年 3 月		
3	978-7-5101-2245-3	食品安全国家标准汇编检验方法	180.0 元	16 开	2014 年 3 月		
4	978-7-5101-2253-8	食品安全国家标准汇编食品添加剂(一)	130.0 元	16 开	2014 年 3 月		
5	978-7-5101-2253-8	食品安全国家标准汇编食品添加剂(二)	130.0 元	16 开	2014 年 3 月		
6	978-7-5101-2253-8	食品安全国家标准汇编食品添加剂(三)	130.0 元	16 开	2014 年 3 月		

全套书共六册, 总定价 790.0 元