

# Research Progress on the Determination Methods for the Phthalic Acid Ester Compounds in Food

Ping Wang, Xiaoyan Wang, Ameng Zhou, Zhejun Wang, Junliang Chen, Haoyu Shen\*

School of Biological and Chemical Engineering, Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo  
Email: [hyshen@nit.zju.edu.cn](mailto:hyshen@nit.zju.edu.cn)

Received: Feb. 10<sup>th</sup>, 2014; revised: Feb. 17<sup>th</sup>, 2014; accepted: Feb. 26<sup>th</sup>, 2014

Copyright © 2014 Ping Wang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. In accordance of the Creative Commons Attribution License all Copyrights © 2014 are reserved for Hans and the owner of the intellectual property Ping Wang et al. All Copyright © 2014 are guarded by law and by Hans as a guardian.

**Abstract:** Phthalic acid esters (PAEs), widely used as plasticizers in toys, food packaging materials, medical bags, hose products, and hundreds of polymer products, are inevitably retained in and shifted to various packaging materials, even into foods. Their chemical toxicities are increasingly attracting public attention in recent years. To develop rapid and accurate analytic methods for the determination of phthalic acid esters (PAEs) in various matrices has become one of the hot topics nowadays. This paper summarized the properties and harmfulness of PAEs, the recent progress on the pre-preparation techniques and the analytic methods for PAEs in food. Some existing problems and challenges in current analytic methods, as well as the research trends, have been discussed.

**Keywords:** Food; Phthalic Acid Esters (PAEs); Pre-Preparation Techniques; Analytic Methods; Research Progress

## 食品中邻苯二甲酸酯类化合物的检测方法研究进展

王 萍, 王晓燕, 周阿蒙, 王哲君, 陈君良, 沈昊宇\*

浙江大学宁波理工学院生物与化学工程学院, 宁波  
Email: [hyshen@nit.zju.edu.cn](mailto:hyshen@nit.zju.edu.cn)

收稿日期: 2014 年 2 月 10 日; 修回日期: 2014 年 2 月 17 日; 录用日期: 2014 年 2 月 26 日

**摘 要:** 邻苯二甲酸酯类化合物作为塑化剂被广泛应用于玩具、食品包装材料、医用血袋和胶管制品、高分子塑胶产品等数百种产品中。不可避免残留和迁移至各种包装材料甚至是食品中, 其化学毒性日益引起社会的广泛关注。建立有关邻苯二甲酸酯类化合物快速准确的检测方法已成为当今的研究热点之一。本文概述了邻苯二甲酸酯类化合物的性质、危害, 综述了食品中邻苯二甲酸酯类化合物的前处理技术与检测方法, 并分析了现有检测方法中存在的问题、挑战及发展方向。

**关键词:** 食品; 邻苯二甲酸酯类化合物; 前处理技术; 检测方法; 研究进展

### 1. 引言

邻苯二甲酸酯类化合物(Phthalic acid esters, PAEs)是一类重要的内分泌干扰物。痕量的 PAEs 会在水体、土壤、动植物中富集, 在环境中难以降解, 对人体的

\*通讯作者。

内分泌系统造成干扰, 直接影响人体的新陈代谢。2011 年 6 月, 台湾地区发生塑化剂风波曾引起内地食品行业的警戒。台湾大学食品研究所孙璐西教授在台湾塑化剂安全事件后直言, 塑化剂邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)毒性比三聚氰胺大 20 倍。有研究

表明, 塑化剂还会增加肝肾负担, 对免疫系统、消化系统造成慢性伤害, 甚至导致肝癌<sup>[1]</sup>。2012 年白酒风波中, 样品中被检出的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)最高检出值达 1.04 mg/kg<sup>[2]</sup>。随着塑料包装制品的大量使用, PAEs 在环境中残留与迁移, 甚至在食品中的污染也日益严重。对食品中邻苯二甲酸酯类化合物的分析、检测与控制已是食品行业面临新问题和新的挑战。本文在概述 PAEs 的性质、危害的基础上, 综述了近年来国内外食品中 PAEs 的主要检测方法, 并就现有检测方法中存在的问题与挑战及其发展方向作了简要分析和评述。

## 2. 邻苯二甲酸酯类化合物的理化性质

邻苯二甲酸酯类化合物(Phthalic acid esters, PAEs), 又称酞酸酯类化合物, 其化学结构一般由 1 个刚性平面芳烃和 2 个可塑的非线性脂肪侧链组成<sup>[1]</sup>(通式如图 1 所示), 是使用最为广泛的塑化剂之一。主要包括: 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丙酯(DPP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DiBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸苄基丁酯(BBP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二壬酯(DiNP)等。

PAEs 一般为无色透明液体, 难溶于水, 易溶于甲醇、乙醇、乙醚等有机溶剂, 属于难挥发、中等极性、高脂溶性物质, 可通过呼吸、饮食、皮肤接触直接进入人体和动物体内, 往往以吸附态附着在固体颗粒物上并在生物体内积累<sup>[3]</sup>。表 1 汇总了几种常见的 PAEs 的主要性质。

## 3. 邻苯二甲酸酯类化合物的危害

过去一直认为 PAEs 的毒性低, 毫无限制地进行生产和使用。近年来发现 PAEs 对生殖系统有一定损害, 甚至影响胚胎发育, 具有“三致作用”(致癌、致畸、致突变)及干扰内分泌作用, 可直接影响人和动物的生殖繁育<sup>[4,5]</sup>。1982 年, 美国国家毒理规划署(National toxicology program, NTP)的试验报告确证大白鼠和小白鼠能通过食物长期吸收邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)而引起肝癌<sup>[6]</sup>。小鼠接触 5000 mg/kg 剂量的 DOP, 精子畸形率明显增加, 说明 DOP 对生殖细胞有诱变作用<sup>[7]</sup>。PAEs 对肾脏、肺部、免疫系统、神

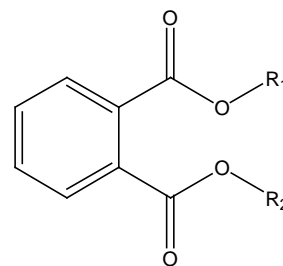


Figure 1. Chemical formula of phthalic acid esters (PAEs)

图 1. 邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)结构通式

经系统也会产生一定影响。张焯坚等<sup>[8]</sup>研究了采用 DBP 和 DEHP 单独和联合作用雄性 SD 大鼠, 分析了雄性 SD 大鼠的尿液中超氧化物歧化酶活力和丙二醛含量, 结果表明, 无论是单独还是联合作用均能在短期内对大鼠肾脏造成显著的氧化损伤。长期接触 PAEs 的可引起哮喘、多发性神经炎、感觉迟钝麻木、病灶性肾囊肿数量增加、肾小管色素沉着等<sup>[9]</sup>。

## 4. 食品中邻苯二甲酸酯类化合物的来源

已有报道表明, 许多食品, 包括果汁、矿泉水、茶饮料、各类点心、食用油、牛奶、果酱等, 均可能含有 PAEs。食品中的 PAEs “塑化剂”主要有以下几个来源:









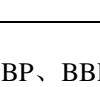
### 4.1. 通过环境污染迁移至食品

由于 PAEs 是通过分子间作用力而非化学键在塑料的成型过程中与高分子结合, 其作用力较弱, 因此可以迁移至环境中, 进而通过食物链进入动物和人体<sup>[10]</sup>。Nanni<sup>[11]</sup>等在研究橄榄油被塑化剂污染状况时发现, 橄榄油的污染情况比其他植物油更严重, 推测原因可能是由于橄榄代谢吸收了空气、土壤或水中的 PAEs 所致。

### 4.2. 通过食品包装迁移至食品

鉴于 PAEs 在聚氯乙烯(PVC)中用量大, 及 PAEs 本身易迁移的特性, 因而常用的食品包装, 如塑料盒、塑料袋及铝箔袋等往往都含有 PAEs<sup>[12]</sup>, PAEs 往往容易通过食品包装迁移到食品中。如白酒“塑化剂”风波中, 有报道表明其原因是白酒接触可能含有塑化剂的器具、运输管线和包装材料所致<sup>[13]</sup>。目前, 欧盟、美国以及中国台湾、香港、大陆等国家和地区对食品包装材料中部分邻苯二甲酸酯类增塑剂的特定迁移限

Table 1. Basic properties of phthalic acid esters  
表 1. 邻苯二甲酸酯类化合物的基本性质

邻苯二甲酸酯	物理状态、外观	CAS 编号	化学式	结构式	密度 (g/mL)	沸点(°C)	熔点(°C)	25°C 的水溶性 (mg/L)	25°C LogKow
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	无色油状液体	131-11-3	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>		1.191	284	2	5220	1.61
邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	无色油状液体	84-66-2	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>		1.232	295	-40.5	591	2.54
邻苯二甲酸二丙酯 (DPP)	无色液体	131-16-8	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>		1.078	317.5	-55	77	3.40
邻苯二甲酸二异丁酯 (DiBP)	无色粘稠液体	84-69-5	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>		1.039	320	-37	9.9	4.27
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	无色至黄色粘稠液体, 有气味	84-74-2	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>		1.043	340	-35	9.9	4.27
邻苯二甲酸丁基苄酯 (BBP)	无色油状液体	85-68-7	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>		1.119	370	<-35	3.8	4.70
邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)	白色结晶粉末	84-61-7	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>		1.383	222 - 228 (0.5 kpa)	66	4.0 (24 °C)	3 - 4
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	无色至浅黄色粘稠液体, 有特殊气味	117-81-7	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>		0.985	385	-47	2.49 × 10 <sup>-3</sup>	7.73
邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)	淡黄色油状液体, 稍有气味	117-84-0	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>		0.985	390	-25	2.49 × 10 <sup>-3</sup>	7.73

量(SML)均有限定。如欧盟规定 DEHP、DBP、BBP 的 SML 分别为 1.5、0.3、30 mg/kg, 且不得接触油脂类食品及婴幼儿食品<sup>[14]</sup>。

#### 4.3. 通过加工过程迁移至食品

食品在加工过程中不可避免地会接触到一些塑料设备, 接触过程中塑料中的塑化剂会溶入食品中, 使食品被塑化剂污染。熊金龙等<sup>[15]</sup>研究发现凹凸棒土中也含有少量的 PAEs。凹凸棒土可用于油脂的脱色, 因此采用凹凸棒土进行油脂脱色时也可造成食用油等油脂食品的污染。

可见从作物的生长到食品的生产、包装, 每个环节都有可能接触到塑化剂。为了确保食品安全, 除了科学的食品安全风险评估、良好的风险管理和监督外, 有效的检测技术也是必不可少的重要手段之一, 下文重点就目前食品中 PAEs 常见的样品前处理与检测技术进行综述。

## 5. 食品中邻苯二甲酸酯类化合物的检测方法

目前, PAEs 的仪器分析方法主要采用气相色谱 (GC) 和液相色谱 (LC) 方法<sup>[16-39]</sup>。Cao<sup>[1]</sup>指出样品前处理是决定食品中 PAEs 检测灵敏度的关键。PAEs 的样品前处理方法随样品基质不同而存在差异。液液萃取法 (LLE) 是果汁饮料等简单基质液态样品中 PAEs 常用的前处理方法, 常采用正己烷和二氯甲烷为萃取溶剂<sup>[19,20]</sup>。其优点是操作简单, 但也存在有机溶剂消耗量大, 对环境造成二次污染, 耗时较长, 回收率较低, 乳化现象严重, 难于实现自动操作等不足。对于牛奶、动物肉类及组织、蔬菜、水果等复杂基质样品, 其前处理则往往需结合超声协助萃取 (UAE)、微波协助萃取 (MAE)、固相萃取 (SPE) 等样品提取与净化技术<sup>[21]</sup>。SPE 具有溶剂用量少、富集与净化效果好、操作简单等特点<sup>[22]</sup>, 但不同批次吸附剂的效率不同, 会影响到

分析结果的重复性,若发生不可逆的吸附会导致样品中目标物的损失,有时会发生表面降解反应、吸附剂堵塞孔道等现象。近年来,固相微萃取(SPME)、分散液液微萃取(DLLME)、分散液液微萃取-上浮溶剂固化(DLLME-SFO)、浊点萃取法(CPE)等新兴萃取与净化技术由于具有操作简便萃取速度快等特点,也被应用于水、化妆品、食品等样品中的 PAEs 的提取与净

化<sup>[13,23,24]</sup>。由于各种 PAEs 在结构上存在着高度相似性,且通常样品中含量较低,定性和定量能力较差的分光光度法基本没有实用价值,不适合于食品等复杂样品中 PAEs 的测定<sup>[25]</sup>。食品中 PAEs 的测定方法主要有气相色谱法(GC)<sup>[23,26,28]</sup>,高效液相色谱法(HPLC)<sup>[29,30]</sup>,色谱质谱联用法(GC-MS)<sup>[31-37]</sup>、液相质谱联用法(LC-MS)<sup>[38,39]</sup>等。表2中汇总了主要检测方法的实例。

**Table 2. Analytic methods of phthalic acid ester compounds in food**  
**表 2. 食品中邻苯二甲酸酯类化合物的检测方法**

序号	基体	样品前处理	检测方法	分析物	检出限	Ref
1	水	SPME: 选用 100 $\mu\text{m}$ 聚二甲基硅烷(PDMS) 萃取纤维,在磁力搅拌条件下,对水样中的 PAEs 萃取富集 60 min	GC-FID: HP-5 毛细管柱	13 种 PAEs	0.02~0.83 $\mu\text{g/L}$	[23]
2	饮料	顶空-SPME	GC-FID: SE-54 毛细管柱	6 种 PAEs	0.015~0.298 $\mu\text{g/L}$	[26]
3	塑料薄膜	SPME: 离子液体修饰固相微萃取	GC-FID: SE-54 石英毛细管柱	8 种 PAEs	0.003~0.063 $\mu\text{g/L}$	[27]
4	食品塑料包装	LLE: 正己烷超声提取,氮吹浓缩	GC-FID: HP-5 石英毛细管柱	DMP、DEP、DBP、DEHP、DOP	2.0~8.6 $\mu\text{g/kg}$	[28]
5	水	六种前处理技术包括: LLE、UAE、MAE、HPLC: C18 柱,流动相为乙腈与水梯度洗脱,多波长检测器		10 种 PAEs	0.02~0.17 $\mu\text{g/mL}$	[29]
6	白酒	LLE: 乙腈超声提取,置于离心机中离心,微孔滤膜过滤	HPLC: C8 柱,流动相为甲醇-乙腈溶液,梯度洗脱,检测波长为 225 nm	16 种 PAEs	150~250 mg/kg	[30]
7	白酒	顶空-SPME	GC-MS: CP8843-WCOT 色谱柱, EI 离子源,选择离子存储模式(SIS)	6 种 PAEs	15~35 ng/L	[31]
8	食用油	SPME: 100 $\mu\text{m}$ 聚二甲基硅烷(PDMS)萃取纤维,顶空固相微萃取	GC-MS: Zebtron ZB-5ms 毛细管气相色谱柱, EI 离子源,全扫描模式(fullscan)和 MS/MS 模式	16 种 PAEs	0.02~0.05 mg/kg	[32]
9	牛奶	DLLME: 乙腈提取,二氯甲烷分散微萃取	GC-MS: HP5-MS 毛细管气相色谱柱, EI 离子源,全扫描模式(Scan)	5 种 PAEs	2.5~11 ng/mL	[33]
10	牛奶	SPME: 100 $\mu\text{m}$ 聚二甲基硅烷(PDMS)萃取纤维,顶空固相微萃取	GC-MS: DB-17MS 毛细管气相色谱柱, EI 离子源,选择离子扫描模式(SIM)	6 种 PAEs	0.31~3.3 ng/g	[34]
11	果汁、饮料	磁性碳纳米管微萃取	GC-MS: Rxi-5ms 石英毛细管柱, EI 离子源,选择离子扫描模式(SIM)	16 种 PAEs	4.9~38 ng/L	[35]
12	调味包	LLE-分散固相萃取: GPC 正己烷(乙腈饱和)溶解,乙腈(正己烷饱和)-(甲基叔丁基醚(19:1, v/v)提取,提取液倒入 MAS-PAEC 净化瓶中,涡旋振荡	GC-MS: Rxi-5MS 色谱柱, EI 离子源,选择离子扫描模式(SIM)	调味包中 17 种 PAEs	400~800 $\mu\text{g/L}$	[36]
13	塑料包装	SPE: Oasis HLB 小柱净化后,氮气吹干,乙酸乙酯定容	GC-MS: DB-5MS 毛细管气相色谱柱, EI 离子源,全扫描模式(Scan)	5 种 PAEs	0.01~0.46 $\mu\text{g/L}$	[37]
14	水	LLE: 甲醇饱和和正己烷超声萃取	LC-MS: C18 色谱柱,流动相为甲醇-水,含 0.1% 的甲酸,ESI 离子源,多反应监测(MRM)	DMP、DEP、DBP、DEHP、DOP、DNP、DHXP	0.2 $\mu\text{g/L}$	[38]
15	饮料	LLE: 甲醇超声提取,离心,取上清液待测	LC-MS: C18 色谱柱,流动相为 0.1% 甲酸的甲醇溶液,梯度洗脱,ESI 离子源,多反应监测(MRM)	16 种 PAEs	0.005~0.051 mg/kg	[39]
16	罐装食品	LLE: THF 提取,离心,取上清液待测	GC-FID: HP-5 毛细管柱	DEHP、DiBP	5 mg/kg	[40]
17	动物内脏、鱼肉、奶酪、水果等	LLE: 甲醇超声提取,离心,取上清液待测	GC-FID: HP-5 毛细管柱; LC-MS: C18 色谱柱,流动相为 0.1% 甲酸的甲醇溶液,梯度洗脱,ESI 离子源,多反应监测(MRM)	DEP、DBP、DEHP	0.04~0.73 $\mu\text{g/g}$	[41]
18	肉、火腿、面粉、水果等	LLE: 甲醇超声提取,离心,取上清液待测; SPE: Oasis HLB 小柱净化后,氮气吹干,乙酸乙酯定容; GPC 净化	GC-MS: Rxi-5ms 石英毛细管柱, EI 离子源,选择离子扫描模式(SIM); LC-MS: C18 色谱柱,流动相为 0.1% 甲酸的甲醇溶液,梯度洗脱,ESI 离子源,多反应监测(MRM)	9 种 PAEs	0.01~0.5 $\mu\text{g/g}$	[42]

## 6. 结论

综上所述,食品中 PAEs 的检测方法已比较成熟,但就研究现状而言,以下几个方面的问题仍有待进一步完善和提高。

1) PAEs 前处理技术依然是阻碍 PAEs 检测技术发展的瓶颈之一,已有的前处理技术仍存在操作步骤繁琐、耗时长、回收率较低等弊端。需要开发如纳米技术、膜处理技术等新型前处理技术,提高对样品中靶标物 PAEs 的富集能力。探索更为简单、快速、高效的前处理方法将是今后的研究重点和方向。

2) PAEs 化合物中碳原子数较多的异构体化合物分离仍是目前检测中的难点。传统的气相色谱、液相色谱对结构相近的化合物及异构体的分离效果较差,从而影响准确的定性和定量。色谱-高分辨质谱、串联质谱联用、电喷雾离子化质谱等技术的引入将是食品中 PAEs 检测最有力的手段之一。

3) 我国食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂检验限量缺少判定根据,如 GB9685-2008 中只给出 DBP, DEHP 和 DINP 的迁移限量; GB/T 21911-2008 中只适用于食品中 16 种 PAEs 的测定,其它 PAEs 的限量还有待于确定。我国的检测标准还需要不断完善,限量标准还存在很多空白,与发达国家相比存在较大差距,应学习国外先进标准并有选择性地吸收。

纵观国内外市场,由于经济条件和发展状况的限制,邻苯二甲酸酯类作为增塑剂在其他产品甚至于食品中将会继续被大量使用。我国应尽快解决相关标准法规滞后的问题,完善标准法规,对现有标准中的不足进行改进。有关科研部门应增强责任感,加强检测方法的改进研究,保证检测准确性,健全现有的标准体系。有关行政执法部门应该加强这方面的监督管理,以执法的手段对市场进行监管,遏制此类增塑剂的不规范使用,将用量控制在安全范围内,保证产品的安全和对外贸易的顺利进行。此外,应该努力寻找质优价廉无毒的替代品,保证食品市场的安全。

## 参考文献 (References)

[1] Cao, X.L. (2010) Phthalate esters in foods: Sources, occurrence, and analytical methods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **9**, 21-43.  
 [2] 宋首屹 (2013) 塑化剂疑云. *中国包装报道*, **1**, 56-59.  
 [3] Castillo, M. and Barcelo, D. (1997) Analysis of industrial efflu-

ents to determine endocrine-disrupting chemicals. *Trends in Analytical Chemistry*, **16**, 574-583.  
 [4] US Environmental Protection Agency (2009) Phthalates action plan. [http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/phthalates\\_ap\\_2009\\_1230\\_final.pdf](http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/phthalates_ap_2009_1230_final.pdf)  
 [5] Fukuwatari, T., Suzuki, Y., Sugimoto, E. and Shibata, K. (2002) Elucidation of the toxic mechanism of the plasticizers, phthalic acid esters, putative endocrine disruptors: Effects of dietary di(2-ethylhexyl) phthalate on the metabolism of tryptophan to niacin in rats. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, **66**, 705-710.  
 [6] Lorz, P.M., Towae, F.K., Enke, W., et al. (2007) Phthalic acid and derivatives. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim.  
 [7] 雄星, 韩中豪, 刘必寅, 等 (2007) 邻苯二甲酸酯的毒性及其在环境中的分布环境. *科学与管理*, **1**, 37-40.  
 [8] 张焯坚, 张明明, 孙远明, 等 (2012) 邻苯二甲酸二丁酯和二(2-乙基己基)酯对大鼠尿液中超氧化物歧化酶活力和丙二醛含量的影响. *南方医科大学学报*, **2**, 160-164.  
 [9] Colacino, J.A., Harris, T.R. and Scheter, A. (2010) Dietary intake is associated with phthalate body burden in a nationally representative sample. *Environmental Health Perspectives*, **118**, 998-1003.  
 [10] Li, C., Zhao, Y. and Li, L.X. (2012) Exposure assessment of phthalates in non-occupational populations in China. *Science of the Total Environment*, **428**, 60-69.  
 [11] Nanni, N., Fiselier, K. and Grob, K. (2011) Contamination of vegetable oils marketed in Italy by phthalic acid esters. *Food Control*, **22**, 209-214.  
 [12] Shen, H.Y. (2005) Simultaneous screening and determination eight phthalates in plastic products for food use by sonication-assisted extraction/GC-MS methods. *Talanta*, **66**, 734-739.  
 [13] Mario, V.R., Ivan, N., Giuseppe, C., et al. (2012) Evaluation of an analytical method for determining phthalate esters in wine samples by solid-phase extraction and gas chromatography coupled with ion-trap mass spectrometer detector. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **402**, 1373-1381.  
 [14] Shen, H.Y., Jiang, H.L., Mao, H.L., et al. (2007) Simultaneous determination of seven phthalates and four parabens in cosmetic products using HPLC-DAD and GC-MS methods. *Journal of Separation Science*, **30**, 48-54.  
 [15] 熊金龙, 任静, 王未鲜 (2012) 气质联用法检测凹凸棒土中 16 种邻苯二甲酸酯类塑化剂的研究. *中国化工贸易*, **1**, 157-159.  
 [16] Cavaliere, B., Macchione, B. and Sindona, G. (2008) Tandem mass spectrometry in food safety assessment: The determination of phthalates in olive oil. *Journal of Chromatography A*, **1205**, 137-143.  
 [17] Dugo, G., Fotia, V. and Turco, V.L. (2011) Phthalate, adipate and sebacate residues by HRGC-MS in olive oils from Sicily and Molise (Italy). *Food Control*, **22**, 982-988.  
 [18] Ye, C.W., Gao, J., Yang, C., et al. (2009) Development and application of an SPME/GC method for the determination of trace phthalates in beer using a calix[6]arene fiber. *Analytica Chimica Acta*, **641**, 64-74.  
 [19] Silvia, L.F., Rafael, L., Soledad, C., et al. (2009) Surfactant-coated carbon nanotubes for the liquid-liquid extraction of phthalates and other migrants in virgin olive oils. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **395**, 737-746.  
 [20] Ma, Y.W., Hashi, Y., Ji, F., et al. (2010) Determination of phthalates in fruit jellies by dispersive SPE coupled with HPLC-MS. *Journal of Separation Science*, **33**, 251-257.  
 [21] 沈昊宇, 应丽艳, 潘刚, 等 (2007) 固相萃取-气相色谱-质谱法同时测定化妆品中的邻苯二甲酸酯和对羟基苯甲酸酯. *色谱*, **2**, 272-275.  
 [22] 贾宁, 许恒智, 胡亚丽, 等 (2005) 固相萃取-气相色谱法测定北京市水样中的邻苯二甲酸酯. *分析实验室*, **11**, 18-21.

- [23] 刘芑岩, 高丽, 申杰, 等 (2010) 固相微萃取 - 气相色谱法测定白洋淀水样中的邻苯二甲酸酯类化合物. *色谱*, **5**, 517-520.
- [24] 张璇, 陈大周, 汤桦, 等 (2012) 顶空固相微萃取/气相色谱-质谱法测定液态化妆品中 8 种增塑剂. *分析测试学报*, **3**, 317.
- [25] Heaven, M.W. and Nash, D. (2012) Recent analyses using solid phase microextraction in industries related to food made into or from liquids. *Food Control*, **27**, 214-227.
- [26] Chen, H., Liu, X.J., Yang, C., et al. (2009) Determination of phthalates in beverages by headspace SPME-GC using Calix[6] arene fiber. *Chromatography*, **70**, 883-890.
- [27] Zhou, X., Shao, X., Shu, J.J., et al. (2012) Thermally stable ionic liquid-based sol-gel coating for ultrasonic extraction-solid-phase microextraction-gas chromatography determination of phthalate esters in agricultural plastic films. *Talanta*, **89**, 129-135.
- [28] 张前龙, 王宇, 曹云, 等 (2009) 食品塑料包装中酞酸酯类环境污染物质气相色谱测定方法的研究. *中国卫生检验杂志*, **12**, 2833-2913.
- [29] Feng, C.H. and Jiang, S.R. (2012) Micro-scale quantitation of ten phthalate esters in water samples and cosmetics using capillary liquid chromatography coupled to UV detection: effective strategies to reduce the production of organic waste. *Microchimica Acta*, **177**, 167-175.
- [30] 黄明元, 罗越文, 戴娟秀, 等 (2013) HPLC 法测定白酒中十六种邻苯二甲酸酯. *中国卫生检验杂志*, **13**, 2724-2729.
- [31] Carrillo, J.D., Martinez, M.P. and Tena, M.T. (2008) Determination of phthalates in wine by headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry use of deuterated phthalates as internal standards. *Journal of Chromatography A*, **1181**, 125-130.
- [32] Riosa, J.J., Morales, A. and Márquez-Ruiz, G. (2010) Headspace solid-phase microextraction of oil matrices heated at high temperature and phthalate esters determination by gas chromatography multistage mass spectrometry. *Talanta*, **80**, 2076-2082.
- [33] Farajzadeh, M.A., Djozan, D., Afshar, M.R., et al. (2012) Determination of phthalate esters in cow milk samples using dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography followed by flame ionization and mass spectrometric detection. *Journal of Separation Science*, **35**, 742-749.
- [34] Feng, Y.L., Zhu, J.P. and Sensenstein, R. (2005) Development of a headspace solid-phase microextraction method combined with gas chromatography mass spectrometry for the determination of phthalate esters in cow milk. *Analytica Chimica Acta*, **538**, 41-48.
- [35] Luo, Y.B., Yu, Q.W., Yuan, B.F., et al. (2012) Fast microextraction of phthalate acid esters from beverage, environmental water and perfume samples by magnetic multi-walled carbon nanotubes. *Talanta*, **90**, 123-131.
- [36] 李婷, 汤智, 洪武兴 (2012) 分散固相萃取 - 气相色谱 - 质谱法测定含油脂食品中 17 种邻苯二甲酸酯. *分析化学*, **3**, 391-396.
- [37] Guart, A., Bono-Blay, F., Borrell, A., et al. (2011) Migration of plasticizers phthalates, bisphenol A and alkylphenols from plastic containers and evaluation of risk. *Food Additives & Contaminants*, **28**, 676-685.
- [38] 黄珂, 赵东豪, 黎智广, 等 (2011) 高效液相色谱 - 串联质谱法测定水中邻苯二甲酸酯. *海洋环境科学*, **4**, 591-593.
- [39] 刘杰, 郁宏燕, 鲍立杰, 等 (2012) 液相色谱 - 串联质谱法测定饮料中 16 种邻苯二甲酸酯. *食品科学*, **18**, 211-215.
- [40] Fankhauser-Noti, A. and Grob, K. (2006) Migration of plasticizers from PVC gaskets of lids for glass jars into oily foods: Amount of gasket material in food contact, proportion of plasticizer migrating into food and compliance testing by simulation. *Trends in Food Science & Technology*, **17**, 105-112.
- [41] Page, B.D. and Lacroix, G.M. (1995) The occurrence of phthalate ester and di-2-ethylhexyl adipate plasticizers in Canadian packaging and food sampled in 1985-1989: A survey. *Food Additives & Contaminants*, **12**, 129-151.
- [42] Guo, Y. and Kannan, K. (2012) Challenges encountered in the analysis of phthalate esters in foodstuffs and other biological matrices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **404**, 2539-2554.