

· 综 述 ·

邻苯二甲酸二甲酯测定方法研究进展

张彪^{1,2}, 邹薇², 李龙^{1,2}, 张志虎²

(1. 济南大学 山东省医学科学院医学与生命科学学院, 山东 济南 250062; 2. 山东省医学科学院 山东省职业卫生与职业病防治研究院, 山东 济南 250062)

摘要: 邻苯二甲酸二甲酯 (dimethyl phthalate, DMP) 常作为增塑剂使用, 在日常生活及工业生产中应用十分广泛。DMP 进入大气、土壤、河流中, 严重污染环境。我国尚未建立标准检测方法 & 职业接触限值。本文从 DMP 理化性质、代谢、用途、毒性作用及风险评估、测定方法等方面进行归纳与总结, 为 DMP 标准化检测方法 & 职业接触限值制定提供参考依据。

关键词: 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP); 内分泌干扰效应; 毒性; 萃取; 检测

中图分类号: X502 文献标识码: A 文章编号: 1002-221X(2018)01-0024-05 DOI: 10.13631/j.cnki.zggyyx.2018.01.009

Progress in detection methods of dimethyl phthalate

ZHANG Biao*, ZOU Wei, LI Long, ZHANG Zhi-hu

(*. School of Medicine and Life Sciences of Shandong Provincial Academy of Medical Sciences, University of Jinan, Jinan 250062, China)

Abstract: As a plasticizer, dimethyl phthalate (DMP) was widely used in daily life and industrial production, which once entered into atmosphere, soil and river would seriously pollute the environment. There was still no standard detection methods and occupational exposure limits. This article made a brief review on physical and chemical properties, metabolism, usage, toxic effect, risk assessment and detection methods of DMP, thereby provided some reference for the formulation of standard detection methods and occupational exposure limit of DMP.

Key words: dimethyl phthalate (DMP); endocrine interference effect; toxicity; extraction; detection

邻苯二甲酸二甲酯 (dimethyl phthalate, DMP), 化学式 $C_{10}H_{10}O_4$, 属于邻苯二甲酸酯中的一种, 能与多种纤维素树脂、橡胶、乙烯基树脂相溶, 常作为增塑剂使用。随着经济不断发展, 塑料产品在生活和工业生产中扮演着越来越重要的角色, DMP 也不断进入大气、土壤、食品、饮用水、灰尘、河流、化妆品以及固体废弃物中^[1], 成为一种重要的环境污染物。最近研究发现其具有一定的环境雌激素效应, 可干扰生物正常的内分泌生化及整体效应, 对肝脏、生殖系统等产生损伤^[2-5], 并且在环境中残留期较长, 不易降解, 在不同环境介质中均能检出, 以 $\mu\text{g/L}$ 的水平广泛存在。因此我国将 DMP 列入环境优先控制污染物黑名单, 美国环保总局 (EPA) 也已将包括 DMP 在内的 6 种邻苯二甲酸酯 (phthalates, PAEs) 物质列入优先控制污染物^[2], 但我国尚未建立其职业卫生检测方法 & 标准限值。本文针对 DMP 理化性质、代谢、用途, 尤其是其毒性 & 国内外常用检测方法进行总结 & 分析, 为其毒性研究 & 不同介质检测提供参考。

1 DMP 的理化性质

DMP 为无色透明油状液体, 沸点为 283.7°C , 能够与乙醇、乙醚等一般有机溶剂混溶, 稍有芳香味, 不溶于水和石

油醚。其对于多种树脂有着较强的溶解力, 具有良好的成膜性、粘着性以及防水性。较广的液态温度范围, 使其拥有较大的流动性 & 较小的挥发性和水溶性^[2]。作为一种增塑剂, 通常与聚烯烃分子之间以氢键或范德华力相连接, 随着时间的推移, 可由塑料产品缓慢释放至外环境中, 污染空气、水、土壤、食物等^[2,3]。

2 DMP 的代谢

DMP 在体内代谢较为迅速, 肾脏是主要的代谢器官, 经肾脏内的生物转化形成邻苯二甲酸单甲酯 (monomethyl phthalate, MMP), 经尿排出体外, 未经过第二阶段的转化代谢, 体内半衰期一般在 24 h 内^[1]。经食道进入体内的 DMP 经肠酯酶及小肠中的细胞外酶催化水解进一步代谢。对于经皮肤、呼吸道进入体内的 DMP, 可在皮肤、肝脏、肺脏、血清及其它组织器官中进一步代谢^[6]。

3 DMP 的用途

DMP 作为一种增塑剂, 可与邻苯二甲酸二乙酯配合用于制作醋酸纤维素薄膜、清漆、透明纸以及模塑粉, 少量可用于制作硝基纤维素。DMP 还可用作驱蚊油 (原油)、聚氟乙烯涂料以及滴滴涕的溶剂。在化妆品中如头发喷雾剂常添加 DMP, 可通过喷雾在头发上形成柔性膜避免硬度。

4 DMP 的毒性作用及风险评估

DMP 作为增塑剂, 广泛分布于大气、土壤、水、食品、化妆品中, 接触人群较广。张梅如等^[7]通过 HPLC-MS 对上海市 152 对乳母婴儿尿液中 PAEs 代谢物如 MMP、邻苯二甲酸单

收稿日期: 2017-06-18; 修回日期: 2017-10-26

基金项目: 山东省自然科学基金 (三院联合基金项目) (编号: ZR2016YL016)

作者简介: 张彪 (1994—), 男, 在读研究生, 主要从事劳动卫生与环境卫生学研究。

通信作者: 张志虎, 研究员, E-mail: 6804918@qq.com。

乙酯、邻苯二甲酸单正丁酯等浓度测定,进行累计暴露风险评估,发现母乳尿液中MMP的检出率达到100%,经肌酐校正后,浓度分布的中位数和几何均数MMP排在第4位;而婴儿尿液中MMP检出率达到94.1%,经肌酐校正后MMP浓度明显高于母乳水平。采用危害指数法HI进行风险评估,当 $HI \geq 1$ 时该个体的累计暴露可能会造成健康危害。这152对母乳婴儿DMP的 $HI < 1$,其个体累计暴露风险可被接受。

DMP一般可经皮肤、呼吸道、消化道进入体内,在体内经肾脏或肠酯酶及细胞外酶转化为MMP等初级代谢产物。经呼吸道吸入的DMP可造成鼻黏膜刺激,同时作为环境类雌激素可介导内分泌干扰效应发生,影响生殖系统发育。Gao HT等^[8]研究发现雄性大鼠暴露于DMP及PAEs时,低剂量慢性暴露导致其脾脏重量降低,睾丸和血清中睾酮水平降低,LH水平升高,star、P450scc、CYP17、17 β -HSD表达减弱,P53表达上调,Cdc2、Chk1、CKD6及Bcl-2/BAX比例下降,进而导致精子细胞周期紊乱或停滞。Wang Y等^[9]研究发现DMP于体外与胰蛋白酶经疏水相互作用,影响其表面形态及电化学信号造成 α 螺旋及不规则卷曲增加, β 折叠和 β 转弯减少,影响其稳定性,从而形成胰蛋白酶三联体结构抑制其活性,导致体内消化功能紊乱。周科等^[10]研究发现,DMP导致鲤鱼肝脏有关代谢酶ALT、AST、ALP、 γ -GT活性升高,SOD含量下降,MDA含量显著升高,体内氧化及抗氧化平衡被破坏。为研究DMP基因毒性分子机制,Chi Z等^[11]通过与鲑鱼精子DNA(hs-DNA)相互作用,发现DMP主要集中在富含A-T的区域与hs-DNA以沟槽模式相结合,破坏其氢键与范德华力,改变DNA双螺旋结构。Zhou J等^[12]以鲍鱼为海洋腹足动物代表,通过将鲍鱼卵及精子暴露于DMP溶液,研究其对海洋生物生殖发育的影响,结果发现精子ATP酶活性被抑制,线粒体形态异常,受精率及孵化成功率呈剂量依赖性减少,17 β -HSD-11、17 β -HSD-12等类固醇调节基因表达异常,胚胎发育出现不规则裂隙、卵黄囊水肿等异常情况。人类血清白蛋白HSA作为体内较为丰富的蛋白质,不仅能够保持胶体渗透压,而且还与脂肪酸、激素、药物结合运输息息相关,影响其体内浓度、分布、代谢。Xie X等^[13]研究发现DMP与HSA通过单一位点以疏水力及氢键作用相结合,经紫外可见光谱以及CD色谱确定其蛋白质二级结构变化,显示HSA的Trp残基是其主要的结合位点,从而以分子机制解释DMP等PAEs在体内的分布及代谢变化。

5 DMP的测定方法

5.1 不同介质中DMP的预处理

研究发现,在大气、土壤、水、血液、尿液等不同介质中,DMP以 $\mu\text{g/L}$ 水平广泛存在,而基质中其它杂质对其测定及准确定量的干扰,使样品预处理较为关键。国内外常采用固相萃取、液液萃取、索氏提取、基质固相分散法、整体式微萃取等方法。在固相萃取(SPE)活化、上样、淋洗、洗脱等环节中,固相萃取柱选择最为关键,需根据分析物进行选择。林兴桃等^[14-16]在测定水及尿液时,选择OASIS HLB柱,经过滤或酶解进样,二氯甲烷-环己烷、甲醇-甲基叔丁基醚洗

脱。对于食用植物油,吴平谷^[17]选择硅胶/PSA混合固相萃取柱,乙腈提取、正己烷定容待测。在此基础上,刘楚等^[18]选择ProElut C18柱,超声辅助萃取后甲醇淋洗,经无水 Na_2SO_4 柱吹干定容待测。Maryam等^[19]则以聚二甲基硅氧烷及多壁碳纳米管制备的磁性颗粒为吸附剂,丙酮洗脱,甲醇定容待测,表面活化的磁性颗粒使其快速吸附分析物,萃取效率较高。Zhou Q等^[20-22]以SPME纤维萃取,经甲醇及不同洗脱方式解析,进行固相萃取测定分析,该方法快速、有效,能够实现低于 $\mu\text{g/L}$ 水平的分析物萃取浓缩,但SPME纤维昂贵、脆弱、寿命有限未能广泛应用。总的来说,SPE溶剂用量较少,多组分定性准确,操作简便,并通过超声等辅助及不同吸附剂,萃取率不断提高,实现低水平分析物快速浓缩萃取,但SPE柱较为昂贵。美国OSHA所制定的标准检测方法中,采用液液萃取(LLE)法,利用OVS-Tenax采样管,经甲醇对玻璃纤维滤膜、Tenax、泡沫塞解析,在这过程中因分析物溶解度或分配系数不同萃取剂的选择最为重要。李玲等^[23,24]在测定饮用水时,选择正己烷萃取,并且发现一定量的氯化钠可防止乳化现象发生。传统LLE有机溶剂消耗大,空白值高,易造成污染,为克服这些缺点,李玫瑰等^[25]采用微滴液相微萃取SDME,经超声过滤搅拌后以微量进样器所形成的甲苯液滴进行萃取,该方法溶剂用量少,但长时间提取及萃取条件改变会使液滴不稳定。Farajzadeh MA等^[26]与Farahani H等^[27]采用空气辅助液液微萃取(AALLME)法,将甲苯、1,1,2,2-TCE等反复抽提离心进行萃取从而实现快速提取平衡,无需特殊仪器,但反复抽取会产生大量气泡影响萃取。梁春莹等^[28,29]则在LLE基础上通过超声辅助萃取,经浓缩吹干后加内标液待测,快速、简单、无任何分散剂,但分析物可在超声的某些条件下降解。Yilmaz等^[30]则选择涡旋辅助萃取USVADLLME,以MeOH和氯仿为分散剂和提取剂,并加1g氯化钠用于盐析,富集效果较好。中空纤维液相微萃取HF-LPME则是萃取至中空纤维孔隙的有机层,或进一步反萃取至悬浮的中空纤维,因接触面积较大,萃取效率高于SDME,但中空纤维遗留与污染可能是一个问题。总的来说,LLE因操作简单、方便、快捷,应用广泛;但溶剂用量大、易造成污染、空白值较高,使其在精端研究中受到限制。

目前国内外除常用的SPE、LLE及所衍生的萃取技术外,陶伟等^[31]在测定西安市室内环境中的PAEs时采用索氏提取,操作简单,能够根据极性进行多级选择,能耗较少。王明林等^[32]测定蔬菜中DMP时采用基质固相分散法,将蔬菜打碎并与弗罗里硅土和石墨化炭黑(基质分散剂)研磨均匀,与无水硫酸钠装柱、装实,加盖滤纸压实,以乙酸乙酯分四次淋洗、定容测定分析,适用于固相介质萃取浓缩。对于化妆品,Su等^[33]采用整体式微萃取PMME,以聚(甲基丙烯酸-共-乙二醇二甲基丙烯酸)(MAA-EGDMA)整体式毛细管柱为萃取柱,经甲醇和 Na_2SO_4 活化处理后, Na_2SO_4 和乙醇洗脱。该法几乎消除所有有毒有机溶剂,具有良好孔隙率及多种表面化学特性,简便灵活;但PMME毛细管柱几乎无玻璃结构,干扰DMP测定,需全程减去仪器空白或开发全玻璃结构毛细管

柱。Hadi等^[34]在测定水中DMP时,采用固定化浮选有机微液滴法(LPME),1-十二烷醇作为萃取剂,其液滴经搅拌保留在顶部中心,经冰浴冷却,取固化的微滴融化后立即测定,富集因子高,无溶剂残留,线性范围广,方便快捷,与GC-MS相结合,可得到较小的LOD。对于瓶装水,Guart^[35]选择搅拌棒吸附萃取SBSE,将涂有PDMS的搅拌棒浸入搅拌,经冲洗干燥,置于GC-MS MS测定分析,该方法操作简单样品污染少,将富集、萃取、纯化相结合,适合水中多种痕量有机化合物的同时测定。而对于土壤,Liang^[36]选择微波辅助提取,将干燥研磨过筛的土壤经乙腈于MAE容器在微波样品制备系统中提取,洗涤过滤器及残留物,与提取物吹干后溶解待测,无需任何清洁和预浓缩,减少时间和溶剂消耗,成功应用于不同基质中同时提取测定。

5.2 DMP的检测方法

国内外对于DMP的检测常采用气相色谱、气相色谱质谱、液相色谱、高效液相色谱及超高液相色谱等,对于不同介质,因色谱柱种类及前处理措施不同,其检测限、加标回收率、相对标准偏差以及精密度、准确度不同。目前GC-MS在不同介质中应用相对较多,曹艳平等^[37]在测定饮用水时,采用DB-5MS弹性石英毛细管柱,以SIM模式结合同位素内标法定量,LOD为0.1 μg/L,低、高两种浓度加标回收率为78.4%、85.8%,RSD分别为4.7%、4.2%。对于食品如食用植物油、火腿香肠等,吴平谷^[17]及Guo等^[38]选择乙腈提取离心,硅胶/PSA混合固相萃取柱萃取减少干扰,LOD较小,为0.05 μg/L,加标回收率为84.4%、98.3%,RSD为7.8%、6.4%,精密度较好。对于空气,陈剑刚等^[39]以硅胶管采样,甲醇解析,其检出浓度为0.080 mg/m³,解析率为98%。对于人体血清,梁春莹等^[28]选择高速冷冻离心及无水硫酸钠除去蛋白与水分,避免色谱柱损耗,简便快捷,检测限较低。为提高灵敏度,Al-Saleh等^[21,22]采用SPME-GC-MS,MDL为0.012 μg/L,RSD(日间)为1.89%,RSD(日内)为1.73%,但SPME纤维昂贵且脆弱,无法携带。大量应用表明,GC-MS测量种类多,检测范围广,不同组分分离及定性强,灵敏度高,但仪器昂贵,难以普及。气相色谱因不同色谱柱及检测器如FID、ECD、NPD、DID等,应用范围广,分离及分析效果好,操作简便、便宜等优点而受到欢迎。美国OSHA所制定的标准中,采用GC-FID结合HP-1柱,以内标法进行定量,LOD为90 μg/m³,MDL为27 μg/m³,精度为±13.4%,回收率为99.6%。近几年毛细管柱应用越来越多,如董小艳^[40]以活化的Tenax TA管采样,采用二次热解析毛细管气相色谱,以HP-5柱结合FID进行检测,LOD为5.94 ng/μl,定量下限为32.7×10⁻⁴ mg/m³,加标回收率为83.2%,低、中、高浓度的RSD分别为2.09%、3.91%、7.89%。检测器不同,其LOD、精密度、准确度等往往不同,例如Farajzadeh等^[26,41]在测定水样及水中沉积物时,经二氯甲烷、苯/乙酸乙酯提取FID检测,线性范围为3.00~10.00 ng/ml,定性和定量限较小,LOD为1.15 ng/ml、LOQ为3.00 ng/ml,RSD为3%,富集因子±标准偏差(n=3)为910±14。Mir等^[42]测定牛奶

时,采用DID/MSD检测,线性范围较广,为10~1 000 ng/L,LOD为1.5 ng/L、LOQ为5.0 ng/L,RSD为3%。

针对高沸点、热稳定性较差的介质,国内外常采用液相色谱,经流动相梯度洗脱,以不同色谱柱结合PDA等检测器分离测定。近几年因高压液流系统增加,分离效果提高,高效液相色谱(HPLC)受到欢迎。Su^[33]在测定化妆品时选择PMME萃取,经Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18柱分离于228 nm检测,富集因子为11.6,LOD为0.7 ng/ml、LOQ为2.3 ng/ml,日内精密度2.3%,日间精密度5.8%。杨艳伟^[43]和朱杰民^[44]选择甲醇-水为流动相,经ZORBAX C18柱分离以PDA在280 nm进行检测,LOD为0.1 mg/L,加标回收率为106.45%、103.07%,RSD为0.50%、0.15%,精密度较好。对于环境水样品,Zhou等^[20]以乙腈-水为流动相在226 nm处进行检测,因TiO₂纳米管阵列的疏水相互作用,线性范围较广,为0.3~200 μg/L,RSD为2.9%,LOD较小,为0.06 μg/L,富集因子为50。对于食品包装材料,Gao等^[45]则在对4种食品包装材料模拟迁移实验后,选择Eclipse XDB-C18柱,其线性范围较广,为50~1 000 ng/ml,LOD为1.8 ng/ml、LOQ为6.0 ng/ml,精密度较好,RSD 0.86%~4.52%。而对于非极性化合物,常以硅胶为基质的烷基键合相为固定相进行反向高效液相色谱RP-HPLC测定。李玲等^[23]在测定宁夏地区饮用水污染现状时,选择甲醇-0.05% H₃PO₄为流动相,经Zorbax SB型C18柱分离于228 nm检测。刘红河^[46]则选择Discovery C18柱,以二极管阵列检测器在224 nm检测,LOD和LOQ较小,为1.78 μg/L和5.94 μg/L,低、高浓度RSD为1.6%、1.7%,回收率80.9%~82.4%,该方法分离能力强,具有良好选择性,柱效高,适用于极性和非极性溶剂中有机物的分离。综上,HPLC应用广,分离效果好,但分析成本较高。为提高分析速度及灵敏度,刘红河等^[47]在测定食品时采用HPLC-MS,以ESI(+)为电离模式,保留时间和碎片信号定性,多反应检测方式定量,其RSD为1.2%~9.3%。Feás^[48]则选择Zorbax Eclipse XDB-C8柱,超纯水-乙腈为流动相,线性范围为0.5~50 μg/L,LOD及LOQ较小,为0.05和0.16 μg/L,可用于低浓度样品中微量有机物的测定。

在HPLC基础上,通过增加小颗粒、高性能固定相、超高压输液泵及低扩散、低交叉污染的自动进样器,产生分离及分析效果较高的超高液相色谱UPLC。柳玉红等^[49]在测定化妆品时选择UPLC,采用Waters ACQUITY™苯基柱,经PDA于275 nm检测,LOD较小为0.4 μg/L,高、低平均加标回收率为91.9%~101.3%和92.8%~105.4%,RSD为0.95%~5.23%和1.08%~4.33%。张秋萍^[50]在测定饮用水时,采用UPLC-MS,经玻璃纤维滤膜过滤后,选择Waters BEH C18柱,甲醇-0.1%甲酸溶液为流动相,并以多反应扫描模式进行检测,LOD较小,为0.005 mg/L,低、高浓度RSD为10%、5.2%。薄层色谱则是通过微粒硅胶制备的高效薄层板程序性多级展开,使灵敏度和分辨率大幅度增加。Khoobdel等^[51]在测定驱蚊剂时,将样品溶于乙酸乙酯,并在硅胶板上采用水平点样法点样,经脱色、显影、板扫描后,以CAMAG TLC模

式3, 在230 nm处以吸收/反射测量模式进行光密度法测定, LOD为50~100 ng/L, $MD \pm SD$ 为(56.7±0.66) mm。胶束电动力学谱法MEKC则是通过加入离子型表面活性剂形成胶束, 使其在水相和胶束相分配并随电渗流迁移, 从而达到分离的目的。Guo等^[52]在测定土壤时, 选择熔融石英毛细管柱, 将土壤样品于套管过滤器经己烷和二氯甲烷循环提取浓缩后进行MEKC测定, LOD为0.050 mg/kg, 与GC-FID分析相一致, 适用于土壤中DMP的分离测定。

目前国内外对于DMP毒理学研究较少, 大多集中于风险评估、基因毒性、生殖及发育毒性等方面。对于不同介质检测的研究相对较多, 其中国内外常采用液液萃取法, 但该方法溶剂用量大、操作繁琐、空白值较高, 在此基础上开发出液液微萃取等技术。固相萃取则是以不同萃取柱为基础, 经解析、吹干、定容测定分析, 该法萃取效果及重现性较高, 溶剂用量较少, 多组分定性准确, 在此基础上开发出SBSE、SPME、整体式微萃取、顶空固相微萃取等技术。国内外常采用多种检测方法, 如GC、GC-MS、HPLC、HPLC-MS, 每种检测方法具有不同的特点。GC-MS因不同组分分离及定性准确, 分析速度快等优点受到欢迎, 但价格相对昂贵使其应用受到一定限制。气相色谱法因分离效率高、分析速度快、应用范围广、样品用量少、操作简单、价格便宜等优点, 在研究中应用较多, 并且OSHA在制定DMP检测标准时采用GC-FID技术, 因此推荐在日常检测评价及实验研究中采用气相色谱法进行测定分析。针对DMP严重污染的现状, 今后应集中在人群调查以及内分泌干扰、生殖毒性等方面进行研究。

参考文献:

[1] 朱效宁. 尿中邻苯二甲酸酯代谢物检测方法的建立及应用 [D]. 复旦大学, 2013.

[2] 胡晓宇, 张克荣, 孙俊红, 等. 中国环境中邻苯二甲酸酯类化合物污染的研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13 (1): 9-14.

[3] 马金波. 环境空气中邻苯二甲酸酯类的测定国标方法建立及其在环境空气中含量的调查研究 [D]. 辽宁大学, 2013.

[4] 郭永梅. 邻苯二甲酸酯的毒性及相关限制法规 [J]. 广州化学, 2012, 37 (2): 75-79.

[5] 张东, 薛雅琳, 朱琳, 等. 邻苯二甲酸酯毒性及检测方法研究进展 [J]. 粮油食品科技, 2014, 22 (5): 70-75, 110.

[6] 赵雅辉, 王小逸, 林兴桃, 等. 邻苯二甲酸酯类化合物的体内代谢及毒性研究进展 [J]. 环境与健康杂志, 2010, 27 (2): 184-187.

[7] 张梅如, 邱竞逸, 王蕾, 等. 上海市152对乳母婴儿尿中邻苯二甲酸酯累积暴露的风险评估 [J]. 卫生研究, 2017, 46 (2): 237-243.

[8] Gao HT, Xu R, Cao WX, *et al.* Effects of six priority controlled phthalate esters with long-term low-dose integrated exposure on male reproductive toxicity in rats [J]. *Food Chem Toxicol*, 2017, 101 (3): 94-104.

[9] Wang Y, Zhang G, Wang L. Potential toxicity of phthalic acid esters plasticizer: interaction of dimethyl phthalate with trypsin in vitro [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 63 (1): 75-84.

[10] 周科, 宋树宿, 童希琼, 等. 邻苯二甲酸二甲酯对鲤鱼代谢酶

类及抗氧化活性影响 [J]. 安徽师范大学学报 (自然科学版), 2017, 61 (1): 64-68.

[11] Chi Z, Wang D, You H. Study on the mechanism of action between dimethyl phthalate and herring sperm DNA at molecular level [J]. *J Environ Sci Health B*, 2016, 51 (8): 553-557.

[12] Zhou J, Zhu XS, Cai ZH. Influences of DMP on the fertilization process and subsequent embryogenesis of abalone (*Haliotis diversicolor supertexta*) by gametes exposure [J]. *PLOS One*, 2011, 6 (10): e25951.

[13] Xie X, Wang Z, Zhou X, *et al.* Study on the interaction of phthalate esters to human serum albumin by steady-state and time-resolved fluorescence and circular dichroism spectroscopy [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 192 (3): 1291-1298.

[14] 迁君, 徐焯. 水中邻苯二甲酸酯的固相萃取-气相色谱-质谱测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2008, 25 (11): 1003-1005.

[15] 陈剑刚, 刘丹. 固相萃取-气质联用法测定水中邻苯二甲酸酯 [J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20 (12): 3171-3173.

[16] 林兴桃, 王小逸, 夏定国, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定人体尿液中邻苯二甲酸酯及其代谢物 [J]. 分析化学, 2011, 40 (6): 877-881.

[17] 吴平谷, 杨大进, 沈向红, 等. 气相色谱-质谱联用测定食用植物油中的邻苯二甲酸酯类化合物 [J]. 中华预防医学杂志, 2012, 46 (6): 561-566.

[18] 刘楚, 赵玉妍, 陈伟光. 土壤中邻苯二甲酸酯的固相萃取-毛细管气相色谱测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2015, 32 (5): 439-441.

[19] Maryam ZJ, Reza A, Masud Y, *et al.* Magnetic solid-phase extraction based on modified magnetic nanoparticles for the determination of phthalate diesters in watersamples [J]. *J Chromatogr Sci*, 2015, 53 (2): 385-391.

[20] Zhou Q, Fang Z, Liao X. Determination of phthalate esters from environmental water samples by micro-solidphase extraction using TiO₂ nanotube arrays before high-performance liquid chromatography [J]. *J Sep Sci*, 2015, 38 (14): 2526-2531.

[21] Al-Saleh I, Elkhatib R. Screening of phthalate esters in 47 branded perfumes [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2016, 23 (1): 455-468.

[22] Cao XL. Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1178 (1-2): 231-238.

[23] 李玲, 田晓梅, 张霞, 等. 宁夏地区饮用水中4种邻苯二甲酸酯类污染现状研究 [J]. 环境与健康杂志, 2010, 27 (11): 984-986.

[24] 杨润, 刘华良. 饮用水中16种邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2012, 29 (9): 825-827.

[25] 李玫瑰, 李元星, 毛丽秋. 液液微萃取技术用于气相色谱-质谱法测定食品中的酞酸酯 [J]. 色谱, 2007, 24 (1): 35-38.

[26] Farajzadeh MA, Mogaddam MR. Air-assisted liquid-liquid microextraction method as a novel microextraction technique; application in extraction and preconcentration of phthalate esters in aqueous sample followed by gas chromatography-flame ionization detection [J]. *Anal Chim Acta*, 2012, 728 (6): 31-38.

- [27] Farahani H, Norouzi P, Dinarvand R, *et al.* Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with aschromatography-mass sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1172 (2): 105-112.
- [28] 梁春营, 邓红梅, 陈永亨. 人体血清中6种邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱同时测定法 [J]. *环境与健康杂志*, 2009, 26 (11): 996-998.
- [29] Li S, Li T, Gao P, *et al.* Slow-injection ultrasound-assisted emulsification-microextraction for determination of phthalate esters in water [J]. *J Chromatogr Sci*, 2014, 52 (9): 1127-1134.
- [30] Yilmaz PK, Ertaş A, Kolak U. Simultaneous determination of seven phthalic acid esters in beverages using ultrasound and vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography [J]. *Journal of Separation Science*, 2014, 37 (16): 2111-2117.
- [31] 陶伟, 王新轲, 冯江涛. 室内环境邻苯二甲酸酯水平调查 [J]. *环境与健康杂志*, 2013, 30 (8): 735-736.
- [32] 王明林, 寇立娟, 张玉倩, 等. 基质固相分散-气相色谱/质谱法测定蔬菜中的邻苯二甲酸酯 [J]. *色谱*, 2007, 24 (4): 577-580.
- [33] Su R, Zhao X, Li Z, *et al.* Poly (methacry acid-co-ethylene glycol dimethacrylate) monolith microextraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of phthalate esters in cosmetics [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 676 (1-2): 103-108.
- [34] Hadi F, Mohammad RG, Rassoul D, *et al.* Screening method for phthalate esters in water using liquid-phase microextraction based on the solidification of a floating organic microdrop combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2008, 76 (4): 718-723.
- [35] Guart A, Calabuig I, Lacorte S, *et al.* Continental bottled water assessment by stir bar sorptive extraction followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry (SBSE-GC-MS/MS) [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2014, 21 (4): 2846-2855.
- [36] Liang P, Zhang L, Peng L, *et al.* Determination of phthalate esters in soil samples by microwave assisted extraction and high performance liquid chromatography [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2010, 85 (2): 147-151.
- [37] 曹艳平, 王大威, 张霞. 气相色谱-质谱联用法测定饮用水中邻苯二甲酸酯类物质 [J]. *预防医学论坛*, 2007, 13 (5): 441-442.
- [38] Guo Z, Wang S, Wei D, *et al.* Development and application of a method for analysis of phthalates in hamsausages by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Meat Sci*, 2010, 84 (3): 484-490.
- [39] 陈剑刚, 谭爱军, 张彩虹, 等. 车间空气中15种混合物的气质联用法快速测定 [J]. *中国职业医学*, 2008, 35 (4): 318-320.
- [40] 董小艳, 常君瑞, 李韵谱, 等. 二次热解吸毛细管气相色谱法同时测定装修居室空气中31种挥发性有机化合物 [J]. *卫生研究*, 2011, 40 (1): 115-119.
- [41] Adeniyi AA, Okedeyi OO, Yusuf KA. Flame ionization gas chromatographic determination of phthalate esters in water, surface sediments and fish species in the Ogun river catchments, Ketu, Lagos, Nigeria [J]. *Environ Monit Assess*, 2011, 172 (1-4): 561-569.
- [42] Mir AF, Djavanshir D, Mohammad RA, *et al.* 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 [J]. *Journal of Separation Science*, 2012, 35 (6): 742-749.
- [43] 杨艳伟, 朱英. 化妆品中10种邻苯二甲酸酯类化合物的高效液相色谱测定法 [J]. *环境与健康杂志*, 2006, 23 (4): 360-362.
- [44] 朱杰民, 吴西梅, 姚敬, 等. 高效液相色谱法测定化妆品中的邻苯二甲酸酯类化合物 [J]. *华南预防医学*, 2009, 50 (4): 57-58.
- [45] Gao X, Yang B, Tang Z. Determination of phthalates released from paper packaging materials by solid-phase extraction-high-performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr Sci*, 2014, 52 (5): 383-389.
- [46] 刘红河, 黄晓群, 王晖, 等. 食品中邻苯二甲酸酯的二极管阵列检测高效液相色谱测定法 [J]. *职业与健康*, 2006, 22 (11): 801-803.
- [47] 刘红河, 黄晓群, 王晖, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食品中邻苯二甲酸酯 [J]. *现代预防医学*, 2008, 35 (1): 119-121.
- [48] Feás CP, Barciela-Alonso MC, Bermejo B. Direct LC-ES-MS/MS determination of phthalates in physiological saline solutions [J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2011, 879 (3-4): 231-235.
- [49] 柳玉红, 王萍, 李洁. 超高效液相色谱法同时测定化妆品中9种邻苯二甲酸酯和双酚A [J]. *卫生研究*, 2012, 41 (5): 846-849.
- [50] 张秋萍, 李建, 王春民, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法分析生活饮用水中15种邻苯二甲酸酯方法探讨 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2013, 33 (11): 2420-2422.
- [51] Khoobdel M, Jonaidi N, Sharif B. Quantitative and qualitative determination of dimethyl phthalate and *N,N*-Diethyl-*m*-Toluamide in repellents commercial formulations by high performance thin layer chromatograph [J]. *Pak J Biol Sci*, 2007, 10 (20): 3678-3682.
- [52] Guo BY, Wen B, Shan XQ, *et al.* Separation and determination of phthalates by micellarelectrokinetic chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1095 (1-2): 189-192.

欢 迎 投 稿 、 订 阅 、 发 布 广 告