

热脱附气相色谱质谱法测定医用分子筛制氧机中的挥发性有机物

赵丹妹, 薛彬, 魏聪凯, 康海华, 黄元礼, 柯林楠

引用本文:

赵丹妹, 薛彬, 魏聪凯, 等. 热脱附气相色谱质谱法测定医用分子筛制氧机中的挥发性有机物[J]. 中国医疗器械杂志, 2025, 49(5): 585-590.

ZHAO Danmei, XUE Bin, WEI Congkai, et al. Determination of Volatile Organic Compounds in Medical Molecular Sieve Oxygen Concentrators by Thermal Desorption-Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. *Chinese Journal of Medical Instrumentation*, 2025, 49(5): 585-590.

<https://doi.org/10.12455/j.issn.1671-7104.250134>

收稿日期: 2025-02-27

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

我国临床质谱注册产品现状及其质量评价要求概览

Overview of Status of Medical Device Registration and Quality Evaluation Requirements for Clinical Mass Spectrometry
中国医疗器械杂志. 2023, 47(2): 190-196 <http://doi.org/10.3969/j.issn.1671-7104.2023.02.014>

基于ZigBee的医用高压氧舱氧气浓度自动控制系统

Automatic Control System of Oxygen Concentration in Medical Hyperbaric Oxygen Chamber Based on ZigBee
中国医疗器械杂志. 2022, 46(1): 47-51,75 <http://doi.org/10.3969/j.issn.1671-7104.2022.01.010>

医用制氧设备研制及发展趋势

Research and Development Trend of Medical Oxygen Production Equipment
中国医疗器械杂志. 2023, 47(3): 294-297,303 <http://doi.org/10.3969/j.issn.1671-7104.2023.03.012>

医疗器械毒理学风险评估中QSAR的应用

Applications of QSAR in Toxicological Risk Assessment of Medical Devices
中国医疗器械杂志. 2022, 46(2): 200-205 <http://doi.org/10.3969/j.issn.1671-7104.2022.02.018>

流式液相蛋白定量技术测定生物医用材料产品体液免疫评价中免疫球蛋白含量

Determination of Immunoglobulin Content in Humoral Immunity Evaluation of Biomedical Material Products by Cytometric Beads Array
中国医疗器械杂志. 2021, 45(1): 96-99 <http://doi.org/10.3969/j.issn.1671-7104.2021.01.020>

微流控技术在分子诊断上的应用

Application of Microfluidics in Molecular Diagnostics
中国医疗器械杂志. 2020, 44(6): 520-524 <http://doi.org/10.3969/j.issn.1671-7104.2020.06.011>



微信公众号



网站二维码

文章编号: 1671-7104(2025)05-0585-06

热脱附-气相色谱-质谱法测定医用分子筛制氧机中的挥发性有机物

【作者】 赵丹妹¹, 薛彬², 魏聪凯¹, 康海华¹, 黄元礼¹, 柯林楠¹

1 中国食品药品检定研究院, 北京市, 102629

2 国家药品监督管理局信息中心, 北京市, 100044

【摘要】 该研究采用热脱附-气相色谱-质谱法测定医用分子筛制氧机产生的挥发性有机物 (VOCs)。对制氧机采用分支采样的方式以0.5 L/min的流速用Tenax GR/carbopack B吸附管采集气体。将吸附管进行解析并通过程序升温进样系统进样, 用SH-I-624Sil MS柱进行色谱分离。采用该方法在医用分子筛制氧机中共检出4种VOCs (BHT-Q、PTBP、BHT-quinol、EHB)。4种VOCs在3~100 ng范围内线性关系良好 ($R^2 > 0.99$), 当采样体积为20 L时, 方法检出限为0.003 9~0.022 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 4种VOCs加标回收率在95%~115%, 相对标准偏差小于5% ($n=6$)。该方法操作简单快捷、灵敏度高、准确度高, 能够满足对医用分子筛制氧机中VOCs的检测需求。

【关键词】 热脱附-气相色谱-质谱法; 医用分子筛制氧机; 挥发性有机物

【中图分类号】 R318.6; TH77

【文献标志码】 A

doi: 10.12455/j.issn.1671-7104.250134

Determination of Volatile Organic Compounds in Medical Molecular Sieve Oxygen Concentrators by Thermal Desorption-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

【 Authors 】 ZHAO Danmei¹, XUE Bin², WEI Congkai¹, KANG Haihua¹, HUANG Yuanli¹, KE Linnan¹

1 National Institutes for Food and Drug Control, Beijing, 102629

2 Center for Informations, NMPA, Beijing, 100044

【 Abstract 】 A method for determining volatile organic compounds (VOCs) emitted from medical molecular sieve oxygen concentrators was developed using thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC-MS). The oxygen concentrator gas was sampled at a flow rate of 0.5 L/min through a branched sampling system onto Tenax GR/carbopack B adsorption tubes. The adsorbed compounds were desorbed and introduced using a programmed temperature vaporization inlet system, followed by chromatographic separation on an SH-I-624Sil MS column. Four VOCs (BHT-Q, PTBP, BHT-quinol, and EHB) were detected in the medical oxygen concentrator using this method. Calibration curves for these compounds exhibited excellent linearity ($R^2 > 0.99$) within the range of 3~100 ng. With a sampling volume of 20 L, the detection limit of the four VOCs ranged from 0.003 9 to 0.022 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Spike recovery rates for the four VOCs were between 95% and 115%, with relative standard deviations (RSDs) below 5% ($n=6$). The method is simple, rapid, highly sensitive, and accurate, making it suitable for VOCs detection in medical molecular sieve oxygen concentrators.

【 Key words 】 thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC-MS), medical molecular sieve oxygen concentrator, volatile organic compounds (VOCs)

0 引言

医用分子筛制氧机是一种基于分子筛吸附技术的医疗设备, 其工作原理是采用沸石分子筛作为吸

附剂, 通过加压吸附、降压解吸的作用将氮气从空气中吸附和释放, 进而达到分离出富氧空气的效果^[1]。相较于传统的氧气瓶供氧, 分子筛制氧机具有持续供氧、无需频繁更换的优势, 且分子筛制氧机体积小、便于移动, 适合家庭和医院使用, 长期使用成本低, 被广泛用于慢性阻塞性肺疾病

收稿日期: 2025-02-27

作者简介: 赵丹妹, E-mail: danmei_zhao@126.com

通信作者: 柯林楠, E-mail: kelinnan@sina.com

(chronic obstructive pulmonary disease, COPD)、呼吸衰竭、新冠感染等疾病的治疗中^[2]。

医用分子筛制氧机在使用过程中可能释放出挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs), 其主要来源于分子筛材料、吸附剂或设备制造过程中残留的化学物质。这些VOCs可能刺激呼吸道, 引发咳嗽、气喘等症状。长期暴露在这种环境下可能加重慢性呼吸系统疾病, 如哮喘和COPD等。此外, VOCs还可能影响神经系统, 导致头痛、头晕、疲劳等症状。对于免疫力低下或重症患者, VOCs的暴露可能延缓康复进程, 甚至引发并发症^[3-4], 目前常用的VOCs测试方法有顶空-气相色谱-质谱法^[5]、快速溶剂萃取-固相萃取净化/气相色谱-质谱法^[6]、热脱附-气相色谱-质谱法^[7]等, 其中顶空法和快速溶剂萃取法适用于液体或固体样品产生的VOCs的采集, 采用吸附管直接富集更适用于气体样品的收集, 所以本次研究选择采用吸附管收集制氧机制备的气体样本, 并采用热脱附-气相色谱-质谱法进行分析。目前标准方面, ISO 18562-3:2024^[8]是呼吸气体通路类产品挥发性有机物测试的通用标准, 尚未有对制氧机产生VOCs情况的特定研究。本研究建立热脱附-气相色谱-质谱法测定医用分子筛制氧机产生的4种VOCs的检测方法, 该方法操作简单、灵敏度高、准确度高, 为完善呼吸管路类医疗器械产品中VOCs的检测方法提供技术支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

仪器: 热脱附仪 (岛津TD-30); 串联四极杆气质联用仪 (岛津TQ8050NX); 分析天平 (Sartorius CP225D); 吸附管 (岛津 Tenax GR/carbopack B); 医用分子筛制氧机 (某国产企业); 微型采样泵 (日本柴田科学MP-W5P)。

试剂: 甲醇 (Fisher Chemical, LC/MS级); 2,6-二叔丁基-1, 4-苯醌 (TM standard, 纯度: 98.0%, 简称BHT-Q); 4-叔丁基苯酚 (TM standard, 纯度: 99.9%, 简称PTBP); 2,6-二(叔丁基)-4-羟基-4-甲基-2,5-环己二烯-1-酮 (TM standard, 纯度: 99.7%, 简称BHT-quinol); 苯甲酸2-乙基己酯 (东京化成工业株式会社, 纯度>99.0%, 简称EHB)。

高纯氮气: 纯度不低于 99.999%。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 热脱附仪

吸附管干吹扫: 20 mL/min; 吹扫时间: 1 min;

脱附温度: 270 °C; 热脱附流量: 60 mL/min; 脱附时间: 5 min; 聚焦管冷却温度: -20 °C; 聚焦管加热温度: 270 °C; 聚焦管脱附时间: 3 min; 阀温度: 270 °C; 传输线温度: 270 °C。

1.2.2 GC-MS 仪

色谱柱: SH-I-624Sil MS (60 m×0.32 mm×1.8 μm); 柱温程序: 35 °C保持8 min, 以5 °C/min升温至290 °C保持7 min; 流速控制方式: 恒流方式; 色谱柱流量: 2.0 mL/min; 进样方式: 分流进样; 分流比: 10:1; 离子化方式: EI; 离子源温度: 240 °C; 色谱质谱接口温度: 285 °C; 检测器电压: 调谐电压+0.1 kV; 采集模式: Q3 Scan; m/z扫描范围: 35~400 Da。

1.3 样品采集与分析

在某实验室洁净间中, 将制氧机设定为流速1.0 L/min, 开机预热30 min后采用分支取样, 取样流速为0.5 L/min, 采集40 min, 采样体积为20 L。同步不连接制氧机平行采集背景空气样品, 平行制备2份样品和背景空气。采样后应立即用密封帽将两端密封, 在24 h内测试分析, 制氧机制备样品流程如图1所示。

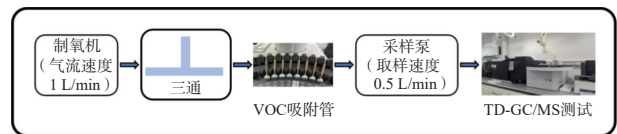


图1 制氧机制备样品流程

Fig.1 Flowchart of sample preparation by oxygen generator

2 结果

2.1 VOCs定性鉴别

分子筛制氧机是以沸石分子筛作为吸附剂, 通过变压吸附制备富氧气体。沸石分子筛具有良好的孔隙结构和较高的比表面积, 能够有效吸附环境中的VOCs。但其吸附效率并不能达到100%, 不能完全满足特定VOCs的吸附要求^[9], 对环境空气中的某些物质具有吸附衰减的作用, 也可能对某些VOCs具有富集的作用。这可能会对患者产生安全隐患, 在使用过程中应重视使用环境的空气质量, 确保使用安全。

通过样品谱图和背景空气谱图 (见图2、图3) 比较, 发现在保留时间43.00 min、46.69 min、47.03 min、52.22 min分别存在制氧机产生的VOCs未知物A、B、C、D待分析, 通过谱库检索, 可得未知物与SI评分最高的组分的质谱图 (见图4) 与具体信息 (见表1)。

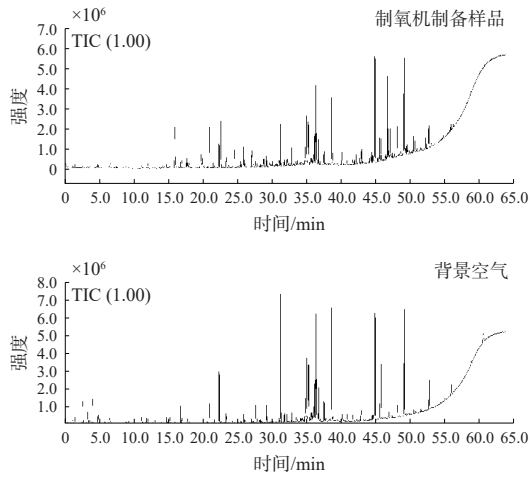


图2 制氧机制备样品与背景空气全扫描色谱图
Fig.2 Full scan chromatogram of sample and background air prepared by oxygen concentrator

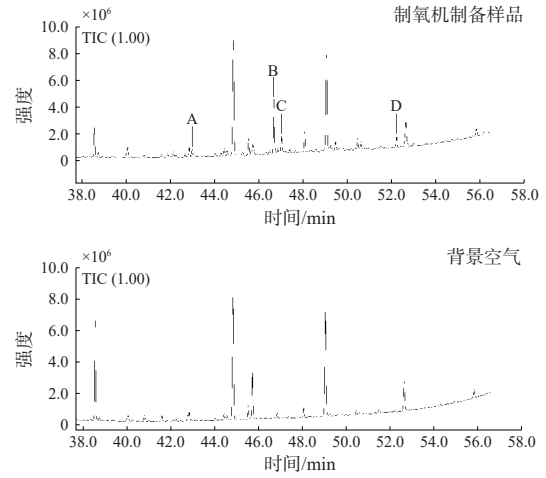
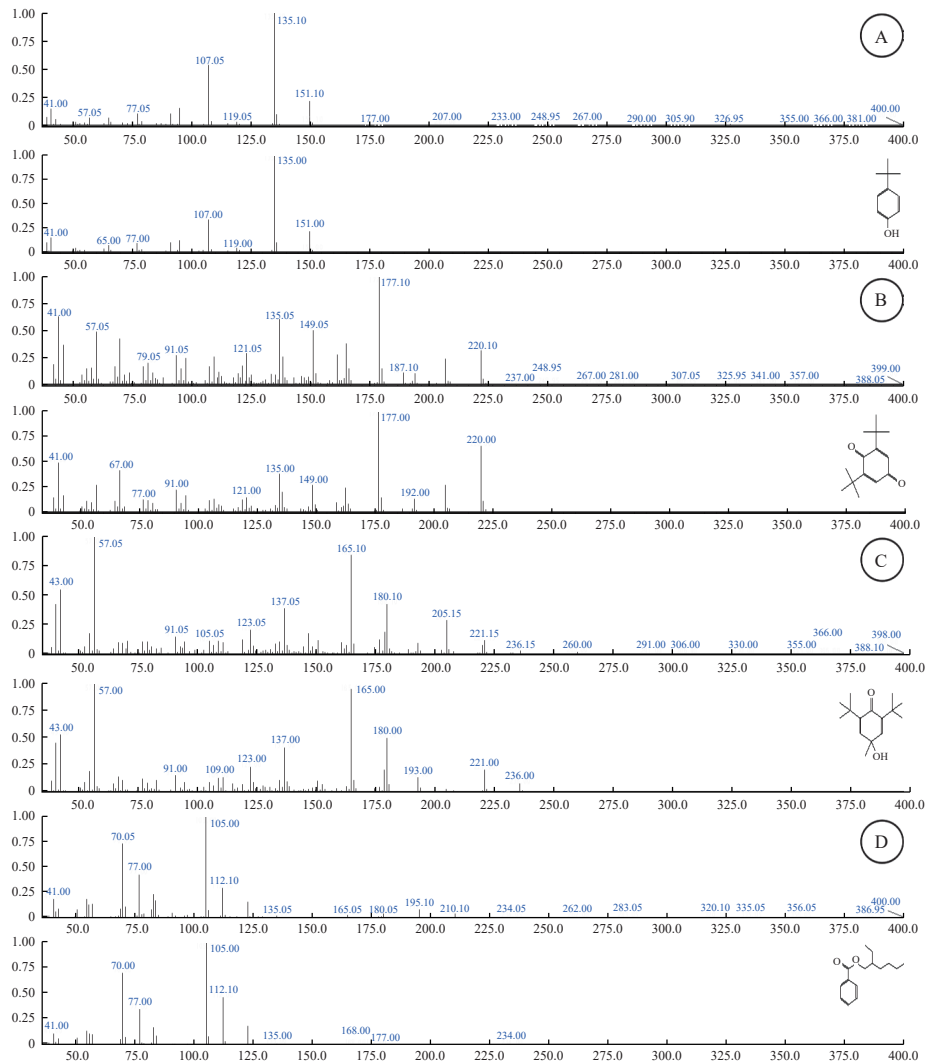


图3 制氧机制备样品与背景空气38~57 min色谱图
Fig.3 Chromatogram of sample and background air prepared by oxygen concentrator in 38~57 min



注：横坐标为m/z，纵坐标为强度。

图4 制氧机VOCs未知物鉴别结果
Fig.4 Identification results of unknown VOCs of oxygen concentrator

表1 VOCs鉴别结果
Tab.1 VOCs identification results

编号	保留时间/min	CAS号	名称	结构式
A	43.00	98-54-4	4-叔丁基苯酚 (PTBP)	
B	46.69	719-22-2	2,6-二叔丁基苯醌 (BHT-Q)	
C	47.03	10396-80-2	2,6-二(叔丁基)-4-羟基-4-甲基-2,5-环己二烯-1-酮 (BHT-quinol)	
D	52.22	5444-75-7	苯甲酸2-乙基己酯 (EHB)	

2.2 4种VOCs的标准谱图

将混合标准溶液制备的吸附管进样后, 经过分析检测获得4种挥发性有机物标准品总离子流图如图5所示。

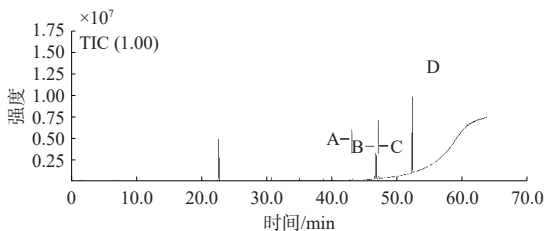


图5 4种挥发性有机物标准品总离子流图
Fig.5 Total Ion chromatograms of four volatile organic compound standard substances

2.3 标准工作曲线、方法检出限与定量限

待未知物定性后, 用甲醇溶解并稀释BHT-Q、PTBP、BHT-quinol、EHB, 配制成质量浓度为3、5、10、30、50、75、100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列浓度。用10 μL 的玻璃注射器分别取1 μL 的各混合对照品系列溶液注入吸附管后, 用流速为40 mL/min 的氮气吹3 min富集在吸附管, 甲醇同法制备空白对照管, 按设定条件进样。由表2可知, 4种VOCs目标物在3~100 ng 范围内具有良好的线性关系, 相

关系数 (R^2) > 0.99, 4种VOCs的检出限为0.079~0.443 ng , 定量限为0.262~1.477 ng (当采样体积为20 L时, 4种VOCs的检出限为0.003 9~0.022 2 $\mu\text{g/m}^3$, 定量限为0.013 1~0.073 8 $\mu\text{g/m}^3$, 具体计算见2.5节, 该结果满足试验方法灵敏度的要求)。

表2 4种VOCs标准工作曲线、方法检出限和定量限
Tab.2 Working curves, detection limits and quantitative limits of four VOCs standards

名称	标准曲线 ($y=mx+b$)	R^2	检出限/ ng	定量限/ ng
PTBP	$y=1.29 \times 10^5 x - 3.58 \times 10^5$	0.999 4	0.090	0.300
BHT-Q	$y=3.85 \times 10^4 x - 2.06 \times 10^5$	0.991 8	0.443	1.477
BHT-quinol	$y=4.27 \times 10^4 x - 1.66 \times 10^5$	0.997 4	0.422	1.406
EHB	$y=2.03 \times 10^5 x - 3.85 \times 10^5$	0.999 8	0.079	0.262

2.4 加标回收及精密度试验

对老化后的空白吸附管分别进行加标回收及精密度试验, 每个样品测定6次, 分别计算加标回收率及精密度, 结果如表3所示。由表3可知, 在相应加标水平下, 样品加标回收率在95%~115%范围内, 测定结果的相对标准偏差为2%~4%。这表明本方法测量精密度和准确度均较高。

表3 4种VOCs加标回收结果
Tab.3 Results of four VOCs labeling recovery

名称	加标量/ ng		回收量/ ng					均值/ ng	RSD/%	平均回收率/%
PTBP	11.49	12.60	13.17	12.88	12.51	13.44	12.64	12.87	2.84	112.04
BHT-Q	30.73	31.54	31.08	31.05	29.64	32.13	30.50	30.99	2.77	100.85
BHT-quinol	9.85	9.79	9.33	10.01	9.81	9.82	10.18	9.82	2.90	99.73
EHB	6.53	6.91	7.10	7.20	6.66	7.34	7.22	7.07	3.51	108.30

2.5 实际样品分析

在某实验室洁净间中，将制氧机设定为流速1.0 L/min，开机预热30 min后采用分支取样，取样流速为0.5 L/min，采集40 min，采样体积为20 L。再分别于制氧机运行1 d、29 d后进行第2次和第3次采样，采样流速均为0.5 L/min，时间均为40 min。每个采集样品的时间点，同步采集背景空气样品，进行分析。根据式(1)计算制氧机样品VOCs释放量，结果如表4所示。本次测试每个时间点检出新增的VOCs浓度均低于2 μg/m³，无需对其毒理学风险进行评估^[8]。

$$\text{VOCs 释放量}(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{\text{测得量}(\text{ng}) \times 10^{-3}}{\text{采样体积}(\text{L}) \times 10^{-3}} \quad (1)$$

表4 制氧机 VOCs测试结果
Tab.4 VOCs test results of oxygen concentrator

名称	采样点	40 min	1 d	29 d
PTBP	测得量/ng	6.591	6.325	4.610
	样品产生量/ (μg/m ³)	0.330	0.316	0.230
BHT-Q	测得量/ng	21.939	15.355	17.059
	样品产生量/ (μg/m ³)	1.097	0.768	0.853
BHT-quinol	测得量/ng	7.632	9.182	7.959
	样品产生量/ (μg/m ³)	0.382	0.459	0.398
EHB	测得量/ng	3.780	3.411	3.239
	样品产生量/ (μg/m ³)	0.189	0.171	0.162

3 讨论

3.1 吸附管和试验溶剂选择

本研究中采用Tenax Ta、Tenax GR/carbopack B、Carbopack B/carbosieve SIII、Carbopack C/carbopack B这4种不同填料的吸附管采集环境空白和样品。通过图6和图7对比发现，扣除背景后4种吸附管制备的样品结果中制氧机产生的未知VOCs的数量和位置一致，Tenax Ta和Tenax GR/carbopack B吸附管的灵敏度最高，捕集效果最好。吸附管采样时要求吸附剂对目标化合物吸附效果好、容量大、效率高，化学性质稳定且易脱附，Tenax GR/carbopack B吸附剂的比表面积比Tenax Ta更大，故本研究选择Tenax GR/carbopack B吸附管。通过样品未知物定性后查询溶解度，选择甲醇作为本次标准物质的溶剂。

3.2 实验环境与色谱柱的选择

本研究在洁净间中进行采样。在2个月内分别于第0、2、4、6、8周采集洁净间环境空气进行测试，通过结果对比发现洁净间内的气体组成比较稳

定，未对样品测试结果产生影响。SH-I-624Sil MS (60 m×0.32 mm×1.8 μm) 色谱柱是中等极性柱，适合分离和分析多种有机化合物，常用于分析挥发性有机物和半挥发性有机物，如VOC烃类、苯系物、醇类和酮类、酯类和醚类、醛类等，故本研究选择SH-I-624Sil MS (60 m×0.32 mm×1.8 μm) 色谱柱。

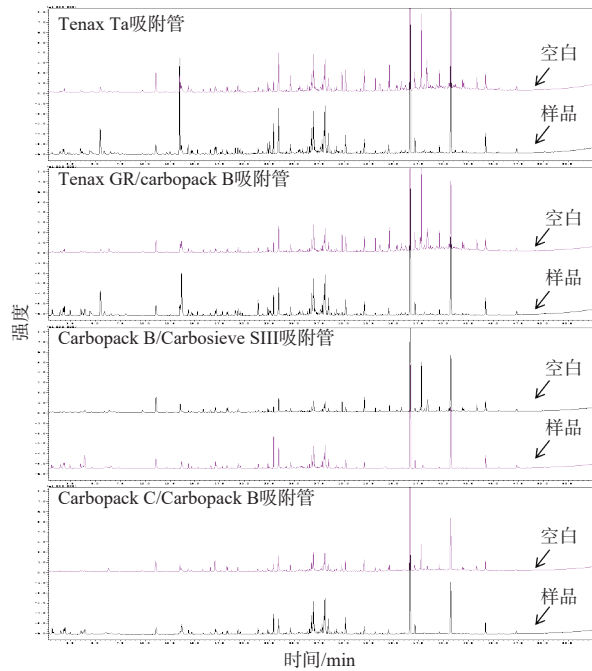


图6 4种吸附管样品与背景空白总离子流图

Fig.6 Total Ion chromatograms of four types of adsorption tube samples and background blank

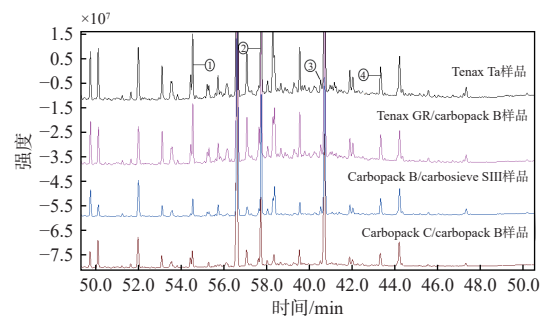


图7 4种吸附管样品在30~50 min总离子流图

Fig.7 Total Ion chromatograms of four types of adsorption tube samples at 30~50 min

3.3 采样流速与体积的选择

高流速气体会持续冲刷分子筛，导致分子筛破碎，进而影响分子筛寿命^[10]。制氧机属于中长期使用的医疗器械，根据ISO 18562-3:2024^[8]要求，其流速取决于患者自主呼吸量，建议流速选择参考ISO 18562-1:2024^[11]中默认日呼吸量对应的流速，且使用最小预期人群的对对应参数。故本次试验选

择0.5 L/min作为采样流速,并分别选择在开机后30 min、运行1 d和29 d后进行采样。由于分子筛制氧机的气体流速通常设置允差为 $\pm 5\%$,故选择分支采样的方式用微型采样泵固定制氧机采样流速,确保实验的平行性和稳定性。在使用热脱附-气相色谱-质谱联用分析VOCs时,气体采集体积的选择至关重要,直接影响检测灵敏度、方法可靠性和标准合规性。每种VOCs在特定吸附剂上有最大吸附容量,超量采样会导致化合物穿透而未被吸附,造成结果低估。在本研究中,采集20 L气体体积识别的VOCs的加标回收率在95%~115%范围内,未发生目标化合物穿透现象,且检测样品中的VOCs浓度高于方法检测限(如总VOCs $\leq 1 \text{ mg/m}^3$),满足实验需求。

4 结论

医用分子筛制氧机作为常备家用及医用器械,其安全性尤为重要。如儿童免疫系统尚未发育完善对VOCs更敏感,老人代谢能力下降,对富集在体内的VOCs的清除能力减弱,更易受到影响。即使VOCs浓度较低,长期累积暴露也可能导致慢性健康问题。本实验检出的VOCs中PTBP、BHT-Q、BHT-quinol属于合成酚类抗氧化剂,常用于包装材料、塑料、橡胶等产品中^[12-13],EHB作为增塑剂常用于塑料和橡胶中来提高柔韧性。在分子筛制氧机的塑料和橡胶部分、电器元件上的树脂或绝缘材料等可能含有抗氧化剂,在高温或氧化环境下可以释放相关物质,增塑剂(如邻苯二甲酸酯类)可能会释放类似EHB的酯类化合物。目前在自然环境、动物、人体样本中也发现有合成酚类抗氧化剂的存在^[14],说明这些成分具有明显的生物富集性,且已有相关证明证实相关成分具有毒性^[15-16]。而增塑剂也在人体样本中有检出,影响着人类的身体健康^[17]。本研究证实了医用分子筛制氧机制备的气体中存在一些有害成分,需要对此类产品的VOCs进行质量控制和安全风险评估。

参考文献

- [1] 周琴. 对医用分子筛制氧机设计中的重点和难点研究[J]. *医用气体工程*, 2024, 4(2): 43-46.
- [2] ACKLEY M W. Medical oxygen concentrators: a review of progress in air separation technology[J]. *Adsorption*, 2019, 25(8): 1437-1474.
- [3] KUIPER J R, BEMBEA M, GAYNOR J W, et al. Exposed and vulnerable: sources and health implications of chemical exposures in neonatal, pediatric, and cardiac intensive care units[J]. *Curr Environ Health Rep*, 2025, 12(1): 11.
- [4] ZHOU J, YOU Y, BAI Z P, et al. Health risk assessment of personal exposure to volatile organic compounds in Tianjin, China[J]. *Sci Total Environ*, 2011, 409(3): 452-459.
- [5] 田姝, 丁友超, 蒋洁蓉, 等. 彩色口罩中挥发性有机物的测定[J]. *印染助剂*, 2023, 40(5): 52-56.
- [6] 王霞. 快速溶剂萃取-固相萃取净化/气相色谱-质谱法测定土壤和沉积物样品中65种半挥发性有机物[J]. *广东化工*, 2023, 50(19): 156-159, 202.
- [7] SANDTEN C S, KREYENSCHMIDT M, ALBACH R, et al. The thermo-oxidative degradation of polyurethane open-cell soft foam investigated through gas chromatography and mass spectrometry of volatile organic compounds[J]. *Polymers (Basel)*, 2024, 16(23): 3342.
- [8] Biocompatibility evaluation of breathing gas pathways in healthcare applications—Part 3: Tests for emissions of volatile organic substances: ISO 18562—3: 2024[S/OL]. <https://www.iso.org/es/contents/data/standard/08/34/83411.html>.
- [9] 山东新景环境科技股份有限公司. 一种VOCs治理用沸石分子筛制备方法: CN202410628227.4[P]. 2024-08-16.
- [10] 上海先普气体技术有限公司. 一种分子筛纯化器: CN202122693752.9[P]. 2022-04-05.
- [11] Biocompatibility evaluation of breathing gas pathways in healthcare applications—Part 1: Evaluation and testing within a risk management process: ISO 18562-1: 2024[S/OL]. <https://www.iso.org/ru/standard/83409.html>.
- [12] 张瑞琦, 张笑, 武栅杏, 等. 合成酚类抗氧化剂在我国室内灰尘中的污染特征及人体暴露风险[J]. *中国环境科学*, 2024, 44(4): 2320-2326.
- [13] WANG W Y, XIONG P, ZHANG H, et al. Analysis, occurrence, toxicity and environmental health risks of synthetic phenolic antioxidants: a review[J]. *Environ Res*, 2021, 201: 111531.
- [14] LIU R Z, MABURY S A, et al. Synthetic phenolic antioxidants and transformation products in human sera from United States donors[J]. *Environ Sci Tech Let*, 2018, 5(7): 419-423.
- [15] WANG M X, QIN T, CHEN G L, et al. The toxicity of 4-tert-butylphenol in early development of zebrafish: morphological abnormality, cardiotoxicity, and hypopigmentation[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2023, 30(16): 45781-45795.
- [16] ESAZADEH K, DOLATABADI J E N, ANDISHMAND H, et al. Cytotoxic and genotoxic effects of tert-butylhydroquinone, butylated hydroxyanisole and propyl gallate as synthetic food antioxidants[J]. *Food Sci Nutr*, 2024, 12(10): 7004-7016.
- [17] 乔丽丽, 郑力行, 蔡德培. 上海市女童血清中邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸-2-乙基己酯水平与性早熟关系研究[J]. *卫生研究*, 2007(1): 93-95.