

食品接触材料中邻苯二甲酸酯类物质迁移的研究进展

易守福*, 徐文泱, 梁 锋, 廖燕芝, 张继红

(湖南省食品质量监督检验研究院, 长沙 410017)

摘 要: 邻苯二甲酸酯类物质是食品接触材料中广泛使用的增塑剂, 具有神经毒性和生殖发育毒性。接触材料中添加的邻苯二甲酸酯类物质在与食品的长期接触过程中会向食品中迁移, 其安全性直接影响食品安全和消费者的健康。因此, 研究食品接触材料中邻苯二甲酸酯的迁移对保障食品安全具有十分重要的意义。本文介绍了食品中邻苯二甲酸酯的污染情况, 综述了国内外食品接触材料中邻苯二甲酸酯类物质的迁移试验研究方法、模拟物选择、分析检测方法及近年来的迁移研究现状, 提出了目前研究存在的主要问题, 同时对今后的研究趋势和方向进行了展望。建议进一步加强对脂肪性模拟液、检测方法、迁移模型及迁移机制的研究, 以期为准评估食品接触材料的安全性、保障食品质量安全提供理论基础。

关键词: 食品接触材料; 邻苯二甲酸酯; 增塑剂; 迁移; 食品安全

Research progress of migration of phthalic acid esters in food contact materials

YI Shou-Fu*, XU Wen-Yang, LIANG Feng, LIAO Yan-Zhi, ZHANG Ji-Hong

(Hunan Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Changsha 410017, China)

ABSTRACT: Phthalic acid esters (PAEs) are widely used in food contact materials as plasticizers with neural toxicity, reproductive and developmental toxicity. PAEs added in food contact materials will migrate into the food in the long-term contact and affect food safety and consumers' health directly. Therefore, it is very important to study the migration of PAEs in food contact materials for ensuring food safety. In this paper, the pollution situation of PAEs in food was introduced, and the progress on research methods, selection of food simulants, analytical methods and research status on the migration of PAEs in food contact materials in recently years were reviewed. In addition, major problems of the current researches were pointed out. On this basis, it is suggested that the selection of fatty simulation solution, detection method, migration model and migration mechanism should be further investigated, so as to provide a theoretical basic for accurate assessment of the safety of food contact materials and ensure the food quality and safety.

KEY WORDS: food contact materials; phthalic acid esters; plasticizer; migration; food safety

基金项目: 湖南省食品药品监督管理局食品药品安全科技项目(R201521)

Fund: Supported by Food and Drug Safety Science and Technology Projects of Hunan Province Food and Drug Administration (R201521)

*通讯作者: 易守福, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检验与研究. E-mail: yishoufu609@163.com

*Corresponding author: YI Shou-Fu, Master, Engineer, Hunan Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, No.238, Shidaiyangguang Road, Yuhua District, Changsha 410017, China. E-mail: yishoufu609@163.com

1 引言

随着食品安全事件的不断曝光,食品安全问题已成为世界各国最关注的热点问题之一。食品安全问题不仅仅指食品本身的安全性,食品接触材料的安全性也成为食品安全的重要隐患。食品接触材料中的有害化学物质,在与食品长期接触过程及加工处理过程中会向食品中迁移,从而对食品的质量安全产生影响,进而影响消费者的身体健康。

邻苯二甲酸酯类(phthalic acid esters, PAEs)物质作为最常用的增塑剂,被广泛应用于食品接触材料生产中。食品接触材料中的PAEs游离在其表面,在食品的加工、加热、包装、存储过程中会溶出、渗入到食品中,造成食品污染。摄入过量的PAEs会引起人体内分泌失调、生殖系统病变、肝肾功能紊乱等,甚至可致癌、致畸、致突变^[1-3]。因此,研究食品接触材料中PAEs的迁移行为及规律,对准确评价食品接触材料的安全性及对人体健康潜在的危害程度、制定相关的风险控制措施、解决食品接触材料相关的食品安全问题具有非常紧迫的现实意义。本文介绍了食品接触材料中邻苯二甲酸酯类物质带来的食品污染情况,综述了近年来邻苯二甲酸酯类物质迁移试验的研究方法、分析测定方法及迁移研究进展。

2 食品中邻苯二甲酸酯的污染情况

邻苯二甲酸酯类物质从食品接触材料中向食品中迁移是食品中PAEs污染的主要来源。由于PAEs与食品接触材料的结合是范德华力和氢键相结合的一种物理结合^[4],因此,PAEs在与食品接触过程中,容易从食品接触材料向与食品接触的内表面扩散,从而被溶剂化或溶解进而迁移到食品中造成食品污染,并对消费者的健康造成威胁。近年来,PAEs的污染问题引起了国内外研究者的广泛关注,有关邻苯二甲酸酯类物质迁移引起食品污染问题的研究报告也不断增多。

Jarošová等^[5]研究了菜籽油存储过程中邻苯二甲酸酯的迁移情况,发现样品在塑料容器中贮存21 d,其中邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(diethylhexyl phthalate, DEHP)的含量由2.93~10.10 mg升高到22.73~61.55 mg,表明贮存过程中出现了PAEs的迁移,引起了菜籽油的污染。Cacho等^[6]建立了气相色谱-质谱联用法测定4种灌装蔬菜中的6种邻苯二甲酸酯含量,研究发现在被测的5个蔬菜样品中均存在邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、DBP和DEHP。张明明等^[7]对方便面和方便米线中邻苯二甲酸酯类物质的污染情况进行调查,发现在市售的56袋方便面、25袋方便米粉中,均存在不同程度的PAEs污染。褚玥等^[8]建立了气相色谱-质谱联用分析方法同时测定不同类别食品中的16

种邻苯二甲酸酯类增塑剂,结果发现所采集的8种食品样品中均存在不同程度的PAEs污染,包括邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)、邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(diethylhexyl phthalate, DEHP)。其中油类、肉类、蛋类和水产类等动物性食品中DBP、DIBP、DEHP的污染程度较高,这是由于PAEs是脂溶性化合物,在含油脂的基质中更容易从食品接触材料迁移到食品中。

食品中PAEs污染程度与食品接触材料中塑化剂含量息息相关。据报道,我国约60%聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)瓶盖内垫中含有邻苯二甲酸酯类塑化剂,其用量高达40%~60%。张磊等^[9]采用高效液相色谱法检测7种不同材质食品塑料包装中的PAEs含量,结果发现,被检的27个样品中均检出DBP,且44%的样品中检出DEHP,结果与目前我国食品塑料包装材料中主要使用DBP和DEHP作增塑剂的现状相符合。祝慧慧等^[10]对42批次快餐和早点包装中的邻苯二甲酸酯类塑化剂含量进行了调查,发现有26批次样品中检出PAEs,其中24批次含量在0~10 mg/kg之间,最高检出含量为93.5 mg/kg。因此,政府、企业、消费者需加强对食品接触材料中PAEs增塑剂安全问题的重视,应加强关注如何减少PAEs对食品的污染。

3 邻苯二甲酸酯的迁移研究

食品接触材料中PAEs的迁移试验是指在模拟实际加工保存的环境条件下,食品接触材料与食品或食品模拟液接触一段时间后,测定PAEs迁移到食品或食品模拟液中的总量,分析迁移规律,从而评估其安全性、确定极限量。迁移研究的过程一般分为:(1)对食品进行分类,根据食品类别选择合适的模拟液。(2)根据实际加工保存环境设定实验条件,在所选定的实验条件下开展迁移实验,同时对样品前处理方法和检测方法进行优化,对迁移实验测定的结果进行整理与分析,总结迁移规律。(3)在分析初步迁移实验结果的基础上,运用相关分析方法建立数学模型,对目标物在食品中的迁移情况进行预测评估。

3.1 食品模拟物选择

由于食品种类繁多、性状差别大以及食品-食品接触材料系统的复杂性,直接研究PAEs向食品中的迁移工作比较繁琐且难度较大,因此为了简便规范迁移试验,通常选择能反映食品在真实条件下与食品接触材料接触过程中所表现的迁移特性的食品模拟液来代替真实食品进行迁移试验。

选择代替食品进行迁移试验的食品模拟物时,首先需要将食品进行分类。美国食品和药物管理局(Food And Drug Administration, FDA)将食品分为水性、酸性、酒精类

和脂肪类食品 4 类^[11], 这 4 类食品对应的模拟物分别为蒸馏水、3% 醋酸水溶液(V:V)、15% 乙醇水溶液(V:V)和精炼橄榄油; 欧盟对食品的划分更为详尽, 将食品分为 10 类, 而且有一整套完整的食品模拟物选择原则。对于水性、含乙醇食品、酸性食品的模拟物选择与 FDA 的规定相似, 脂肪性食品的模拟物通常选用精炼橄榄油或玉米油、向日葵籽油; 阐述了替代物试验法则, 可使用异辛烷、95% 乙醇或聚亚苯基氧化物等介质替代橄榄油等植物油作为模拟液进行脂肪性食品中的模拟试验。我国标准 SN/T 2037-2007^[12]将食品分为 4 类, 即水性食品、酸性食品、酒精食品、脂肪食品, 分别采用蒸馏水、3% 乙酸、15% 乙醇和异辛烷作为模拟液, 并对时间和温度迁移条件作了明确规定。

各国在脂肪性食品模拟液的选择上具有多样性, 由于脂肪性食品的组成复杂, 脂肪性食品模拟液中的迁移分析也比较复杂, 现有的脂肪性食品模拟物往往不能很好地反映真实食品中的迁移行为。脂肪性食品模拟物的研究还需进一步深化, 尤其是我国的食物接触材料中化学物迁移研究才刚刚起步, 对模拟物方面的研究经验和数据有限, 面对这种现状, 需借鉴国外的先进经验和数据, 深入开展脂肪性模拟物适用性及新品种模拟物开发的研究。

3.2 PAEs 常用检测方法

食品接触材料中 PAEs 向食品中的迁移一般都是痕量的, 且通常检测的 PAEs 种类繁多、结构类似, 这对前处理及测定技术都提出了较高的要求。近年来, 研究者针对样品的高效提取和净化, 提高检测的灵敏度、准确度、重现性等技术难点, 开展了新型 PAEs 检测方法的研究。PAEs 检测的前处理过程通常包括提取和净化, 以有效提取目标物并去除蛋白质、脂肪、色素等干扰仪器分析的因素。样品前处理方法是影响检测结果灵敏度和准确度的关键因素。目前, 检测 PAEs 的前处理方法主要包括液-液萃取^[13]、超声提取^[14]、索氏提取^[15]、微波辅助萃取^[16,17]、固相萃取(solid-phase extraction, SPE)^[18,19]、固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)^[20,21]、凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)^[22]等。

PAEs 的前处理过程可根据样品基质不同选择适当的方法。对于基质简单的果汁饮料等液态样品, 一般采用甲醇、正己烷等有机溶剂进行液-液萃取。对于基质相对复杂的液态样品及固态类样品, 提取后还需结合凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)、固相萃取技术、分散固相萃取和 QuEChERS 等技术^[23-28]进一步净化, 减小或消除基质干扰。对于食品接触材料中 PAEs 的测定, 除上述方法外, 还可以采用溶解-沉淀法进行样品前处理^[29]。

目前, 测定 PAEs 的分析方法包括薄层色谱法、红外光谱法、紫外分光光度法、荧光光度法、液相色谱法、气相色谱法、液相色谱-质谱联用法和气相色谱-质谱联用法

等^[30-41]。由于薄层色谱分析法、红外光谱法、紫外分光光度法、荧光光度法选择性和定性定量能力较差, 实际分析中使用很少; 色谱法是 PAEs 检测的主要方法, 其中气相色谱-质谱联用法因其具有较高准确性和灵敏度, 而且样品用量较少, 可以实现多种邻苯二甲酸酯类物质的同时测定等优点, 是目前研究者测定食品及食品接触材料中 PAEs 含量使用最多的方法^[42,43]。目前我国现行国家标准 GB/T 21911-2008^[44]和 GB/T 21928-2008^[45]中均采用气相色谱-质谱联用法。近年来测定食品、食品模拟物及食品接触材料中 PAEs 常用的前处理及分析方法、各种前处理方法的适用基质及技术优势见表 1。

3.3 迁移研究现状

Boussoum 等^[46]分别用橄榄油、酒精浸泡 PVC 试样, 并分析了模拟物和试样质量随时间变化的规律。发现在橄榄油中的 PVC 质量逐渐减少, 而酒精中质量增加, 表明 PVC 材料中的化学物迁移到橄榄油中, 而酒精渗透到 PVC 材料中。谢利等^[47]研究了食品级塑料内垫中 DEHP 在蒸馏水、20% 乙醇、4% 乙酸、异辛烷 4 种食品模拟液中, 迁移特性随温度、时间的变化。研究发现, 在不同模拟液中迁移率的大小顺序为: 异辛烷 > 20% 乙醇 > 蒸馏水 > 4% 乙酸, DEHP 在异辛烷中的迁移率最高值为 22.0%, 4% 乙酸对 DEHP 的溶出作用最小, 检出率仅有 8.3%。说明酸性体系对 DEHP 的吸附能力最低, 不同的溶剂会对迁移行为有较大的影响。模拟液虽能很好地确定迁移量, 但模拟液中的迁移量要高于实际样品, 所以当准确性要求较高时, 需进行真实食品中的迁移实验。真实食品的迁移实验研究中发现食品的性状会对 PAEs 的迁移行为有一定的影响, Goulas 等^[48]研究了食品级 PVC 膜中增塑剂 DEHA 向软、硬奶酪中的迁移情况, 研究发现奶酪脂肪含量越高, 迁移量越大。由于 PAEs 是脂溶性物质, 根据“相似相容”原理, 脂肪类介质中的迁移量较大, 且随着脂肪含量的升高, 迁移量增大。

温度和时间是影响邻苯二甲酸酯迁移行为的主要因素。柴超^[49]等以鲜肉和食用油为研究对象, 分别设置 80 °C 和 4 °C(鲜肉)、25 °C 和 4 °C(食用油), 研究了 16 种 PAEs 从塑料包装中向肉、油类食品的迁移量与温度、接触时间的关系, 发现接触温度升高, 迁移总量显著升高, 且迁移量随接触时间的延长而增大。Farhoodi 等^[50]利用气相色谱法研究了聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)瓶中的 DEHP 向爱尔兰酸奶中的迁移, 将样品在不同温度下存储 4 个月, 定期取样由气相色谱仪测定, 测定结果发现存储温度对 DEHP 迁移量有显著影响, 且随存储时间延长, 导致样品中迁移的 DEHP 浓度升高。这些研究表明, 贮藏温度、时间等保存条件对增塑剂在食品中的迁移量有很大的影响。通过研究 PAEs 随时间温度变化的迁移行为, 可有助于寻找减少 PAEs 迁移的食品贮存条件。

表 1 食品、食品模拟物及食品接触材料中邻苯二甲酸酯的前处理及分析方法
Table 1 Pretreatment and analytical methods for phthalate esters in food, food simulans and food contact materials

样品基质	塑化剂种数	前处理方法	分析方法	检出限	回收率	优势	参考文献
不同类别食品	15	超声提取-固相萃取净化	GC-MS	0.50-3.20 µg/kg (含油脂); 0.02-0.50 µg/kg (不含油脂)	84%~115%	处理过程简单、溶剂用量小、净化效果好	[14]
食品包装瓶塑料垫圈	5	索氏提取	GC-FID	0.9-2.9 µg/mL	86.9%~103.1%	提取效率高, 稳定性好, 准确度高	[15]
食用植物油	20	微波辅助萃取-GPC 净化	GC-MS/MS	0.218-1.367 µg/kg	93.04%~104.6%	灵敏、准确, 适合于高脂肪和复杂基质中 PAEs 的检测	[16]
不同基质食品	23	正己烷/乙醚提取-玻璃 PSA 固相萃取	GC-MS	0.005-0.05 mg/kg	77%~112%	快速、灵敏度高	[18]
塑料瓶装饮料	5	分子印迹固相萃取	GC-FID	5.0~750.0 µg/L	84.3%~96.2%	高选择性	[19]
饮料、环境水样	16	磁性多壁碳纳米管微萃取	GC-MS	4.9-38 ng/L	64.6%~125.6%	吸附能力强, 快速、灵敏, 适合复杂基质中 PAEs 测定	[20]
环境水样	6	TiO ₂ 纳米管微萃取	HPLC-DAD	0.04-0.2 µg/L	-	适合于微量 PAEs 测定	[21]
辣椒酱	14	石油醚超声提取-GPC 净化	HPLC-DAD	0.25-2.0 mg/kg	85.7%~100.8%	灵敏、快速、高通量, 准确度高	[22]
食用油	16	Pro Elut PLS 玻璃固相萃取净化	GC-MS	10-15 µg/L	70.0%~110.1%	简单、快速、实验成本低, 适用批量检测	[24]
白酒	6	非离子型表面活性剂/涡旋-液液微萃取	GC-MS	0.05-5 µg/L	90.4%~116.7%	有效降低基质效应, 前处理时间短, 准确、高效、灵敏度高	[25]
油脂类食品	15	PSA 分散固相萃取	GC-MS	0.03-0.5 mg/L	78%~113%	操作简单、省时、经济、溶剂消耗少、环境友好	[26]
黄瓜	19	QuEChERS (MgSO ₄ 和 NaCl)	GC-MS	0.2~3.5 µg/kg	63.3%~127.8%	操作简单快速, 经济安全, 环境友好型前处理技术	[27]
食品包装材料	46	溶解-沉淀法	GC-MS	0.005-0.05 mg/kg	69.51%~107.21%	提取速度快、效率高	[29]
饮料、牛奶、白酒、食品包装材料	16	液液萃取- QuEChERS(PSA 和 MgSO ₄)	GC-MS	0.005-0.025 mg/L	60%~110%	快速、简便、净化效率高, 灵敏、准确, 适合痕量测定	[30]
食用植物油	17	PAE 30006-G 固相萃取柱净化	GC-MS	0.01-0.5 mg/kg	76.5%~105.2%	操作简单、溶剂用量小、净化效果好、灵敏度高	[31]
环境水样	5	Nylon6 纳米纤维固相萃取	HPLC-DAD	3-33 pg/L	86.9%~101.9%	灵敏度高, 适合于微量 PAEs 测定	[34]
茶叶	16	QuEChERS(PSA, GCB 和 MgSO ₄)	GC-MS/MS	0.6-36.0 µg/kg	84.7%~112.7%	前处理简单、快速、净化效率高、消耗有机溶剂少、成本低	[36]
食品模拟物	4	C ₁₈ 固相萃取	GC-FID	0.010-0.055 µg/mL	80.63%~95.50%	前处理简便, 测定方法灵敏、可靠	[39]
不同种类食品	23	液液萃取(液体) QuEChERS/玻璃 SPE(固体)	HPLC-MS/MS	0.8-15 µg/kg	75.5%~115.2%	快速、灵敏、准确, 适合多种食品中 PAEs 测定	[40]

张晗等^[51]考察了不同材质包装材料对迁移量的影响。研究发现,在0.5~48 h和20~60 °C的实验条件下采用正己烷模拟液浸泡PET包装材料,DBP和DEHP检出率均为19.0%,而在浸泡聚丙烯(polypropylene,PP)材质正己烷模拟液中,DBP和DEHP的迁移检出率较高,分别为71.4%和66.7%。祝华明^[52]对聚乙烯(polyethylene,PE)、PP、PET 3种塑料材质包装的山茶油中PAEs迁移进行了监测,模拟商品货架摆放条件贮存,贮存35 d后监测结果发现,3种材质包装山茶油中检出DBP和DEHP,迁移总量顺序为PET>PE>PP,说明包装材料的材质及包装材料中PAEs含量高低会对迁移量有一定的影响。为了食用安全性,建议采用玻璃容器包装油脂类产品。

食品经预包装后,往往连同包装物经加热、微波、紫外照射、 γ -辐射等方式进行杀菌,其安全性也成为关注的热点。经过这些杀菌方式处理后,包装材料的结构和性能发生改变,影响其中PAEs的迁移特性。张双灵^[53]研究了PVC膜中DEHP向猪肉中迁移特性在紫外照射、微波辐射作用下的变化,研究发现紫外照射和微波处理均使得PVC中DEHP向猪肉的迁移量增加。原因分析可能是,紫外照射、微波加热会引起包装材料内部分子链的断裂,增塑剂-高分子之间的部分结合键破坏导致增塑剂迁移量的加大。付善良等^[54]采用气相色谱-串联质谱联用法研究了微波条件下PVC塑料中3种增塑剂在橄榄油中的迁移规律,研究发现微波功率和加热时间都对增塑剂的迁移有影响,而且微波加热条件下的迁移量显著高于常规加热方式。

邻苯二甲酸酯向食品中迁移是极微量的,迁移试验费时费力,需要昂贵的分析仪器,往往检测难度较大,因此在试验基础上建立能够广泛应用的数学模型成为探讨邻苯二甲酸酯类物质迁移的新方向。杜珍妮等^[55]研究了PVC中4种塑化剂在不同食品模拟溶液、温度条件下的迁移情况,研究不同食品模拟液下PVC中塑化剂的迁移规律,并以Fick第二扩散定律为依据,建立了PVC中塑化剂的迁移规律数学模型。Poças等^[56]应用Weibull分布函数拟合纸质材料的迁移规律,并与Fick定律迁移模型进行结果对比与参数分析,拟合效果优于Fick定律迁移模型。模拟结果显示,迁移量主要与迁移物分子大小和温度有关。与实验方法相比,模型预测更为方便、节约,有效数学模型的建立不仅可以避免复杂、费时、昂贵的实验,还可以为预测和评估食品接触材料中有害物质的食品安全问题提供方法学依据。

4 问题与展望

国内外研究者针对食品接触材料中邻苯二甲酸酯类物质迁移问题开展了大量的研究,取得了一定的科研成果。但目前还存在着一些问题:(1)虽然快速发展的现代分析仪器分析技术已经使邻苯二甲酸酯类物质的检出限降低

至pg级,满足了对食品及食品接触材料中微量PAEs分析检测的要求,但由于PAEs存在范围广,样品基质复杂多样,使得样品的前处理存在一定的困难。因此,在今后的研究中逐步形成更为简便高效、快速、绿色、自动化程度高的前处理方法仍是工作的重点之一。(2)碳原子数较多的异构体混合物的分离仍是PAEs检测难点,传统的低分辨率色谱及色谱联用技术不能满足多种结构相近的异构体化合物的同时监测。而多级质谱联用仪能够获得更好的选择性、更高的灵敏度,因此,色谱与多级质谱联用技术将是未来PAEs分析和检测的重要手段之一。(3)各国对于模拟液的使用及条件的规定仍有较大的差距,尤其在脂肪性模拟液的选择上,规定了几种适用的模拟物,但对使用条件缺乏明确规定。应该根据试验的结果规定具体模拟物适用于具体某种食品或食品接触材料中的迁移试验,为今后的迁移实验提供规范的指导,使迁移实验的结果更具有可比性。(4)迁移预测模型有待进一步深入研究。近年来,数学模型越来越多地被用来研究邻苯二甲酸酯迁移量和预测迁移规律,但由于各种数学模型相对复杂且具有一定的局限性,目前在邻苯二甲酸酯类物质的迁移评估方面仍未被广泛推广。合理的数学模型和迁移实验的结合将是未来邻苯二甲酸酯迁移研究的发展方向。

在今后的研究工作中,通过不断地探索和研究,建立更为规范统一的迁移试验方法,开发更为优化的前处理方法和检验方法,将模拟实验与迁移模型有机结合,深入研究邻苯二甲酸酯类增塑剂的迁移行为及迁移机理。为准确评估食品接触材料的安全性、制定相关的风险控制措施、减小邻苯二甲酸酯类的迁移量以及解决食品接触材料相关的食品安全问题提供技术支撑。

参考文献

- [1] Blystone CR, Kissling GE, Bishop JB, *et al.* Determination of the di-(2-ethylhexyl) phthalate NOAEL for reproductive development in the rat: importance of the retention of extra animals to adulthood [J]. *Toxicol Sci*, 2010, 116(2): 640-646.
- [2] 陈洪涛,王力清,黄翠莉,等.邻苯二甲酸酯毒理学研究进展[J].*食品与机械*,2012,28(5):251-254.
Chen HT, Wang LQ, Huang CL, *et al.* Research advances on toxicology of phthalate esters [J]. *Food Mach*, 2012, 28(5): 251-254.
- [3] Mendiola J, Jørgensen N, Andersson AM, *et al.* Associations between urinary metabolites of di(2-ethylhexyl) phthalate and reproductive hormones in fertile men [J]. *Int J Androl*, 2011, 34(4): 369-378.
- [4] 莫玲,胡银川,蔡小先,等.塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的LC/MS/MS测定方法研究[J].*中国酿造*,2013,32(09):135-138.
Mo L, Hu YC, Cai XX, *et al.* Determination method of phthalic acid esters in plastic packaging materials by LC/MS/MS [J]. *Chin Brew*, 2013, 32(09): 135-138.
- [5] Jarošová A, Stancová V, Harazim J, *et al.* Migration of phthalates from plastic tank to vegetable oil as a part of feeding mixtures used for chicken broilers fattening [J]. *Potravinárstvo: Sci J Food Ind*, 2010, 4(2).

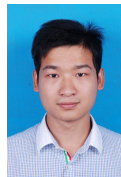
- [6] Cacho JI, Campillo N, Viñas P, *et al.* Determination of alkylphenols and phthalate esters in vegetables and migration studies from their packages by means of stir bar sorptive extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1241(11): 21–27.
- [7] 张明明, 孙远明, 朱晓欣, 等. 方便面和方便米线中酞酸酯的污染现状研究[J]. *食品科学*, 2012, (2): 185–188.
Zhang MM, Sun YM, Zhu XX, *et al.* Analysis of phthalate ester contamination in instant noodles and instant rice by gas chromatography [J]. *Food Sci*, 2012, 33(2): 185–188.
- [8] 褚玥, 梁德沛, 孙远明, 等. 食品中 16 种邻苯二甲酸酯类塑化剂的 GC-MS 检测方法研究[J]. *中国粮油学报*, 2014, 29(2): 94–99.
Chu Y, Liang DP, Sun YM, *et al.* Determination of 16 phthalate acid esters in foods by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J. Chin Cereal Oil Assoc*, 2014, 29(2): 94–99.
- [9] 张磊, 吴青, 梁健华, 等. 高效液相色谱法同时测定食品塑料包装材料中 8 种邻苯二甲酸酯的含量[J]. *食品科学*, 2012, (20): 184–188.
Zhang L, Qing WU, Liang JH, *et al.* Simultaneous determination of 8 kinds of phthalic acid esters in plastic food packaging materials by high performance liquid chromatography [J]. *Food Sci*, 2012, 33(20): 184–188.
- [10] 祝惠惠, 罗世鹏, 刘君峰, 等. 快餐和早点包装中邻苯二甲酸酯类塑化剂迁移风险的研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(11): 3571–3575.
Zhu HH, Luo SP, Liu JF, *et al.* Studies on migration risk of phthalic acid esters in packaging of fast food and breakfast [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5 (11): 3571–3575.
- [11] 刘宇飞, 李忠海, 黎继烈, 等. 塑料食品包装材料中常用抗氧化剂迁移研究进展[J]. *食品与机械*, 2012, 28(6): 251–255.
Liu YF, Li ZH, Li JL, *et al.* Analysis of research status on common antioxidants migration from food plastic packaging materials [J]. *Food Mach*, 2012, 28(6): 251–255.
- [12] SN/T 2037-2007 与食品接触的塑料成型品中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定-气相色谱质谱联用法[S].
SN/T 2037-2007 Determination the migration of phthalates in plastic articles intended to come into contact with foodstuffs-GC/MS [S].
- [13] 李一尘, 徐静, 董伟峰, 等. 气相色谱及气相色谱-质谱法检测食品中增塑剂[J]. *检验检疫学刊*, 2012, 22(5): 40–43. .
Li YC, Xu J, Dong W, *et al.* Determination of phthalates in foods by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Inspect Quarant*, 2012, 22(5): 40–43, 57 .
- [14] 卢春山, 李玮, 屠海云, 等. 气相色谱-质谱联用测定食品中的邻苯二甲酸酯[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(10): 1036–1040.
Lu CS, Li W, Tu HY, *et al.* Determination of phthalate esters in food samples by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2010, 29(10): 1036–1040.
- [15] 谢利, 于江, 李霞, 等. GC-FID 法测定食品级瓶盖垫圈中五种邻苯二甲酸酯类增塑剂的含量[J]. *西安理工大学学报*, 2011, 27(03): 290–294.
Xie L, Yu J, Li X, *et al.* Determination of five phthalic acid esters plasticizers in food-grade lid gasket by GC-FID [J]. *J Xi'an Univ Technol*, 2011, 27(03): 290–294.
- [16] Sun H, Yang Y, Li H, *et al.* Development of multiresidue analysis for twenty phthalate esters in edible vegetable oils by microwave-assisted extraction-gel permeation chromatography-solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(22): 5532–5539.
- [17] 慕敬帅, 宋吉英, 史衍玺, 等. 微波辅助萃取-气相色谱法测定农用地膜中的邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(1): 289–294.
Qi JH, Song JY, Shi YX, *et al.* Determination of phthalic acid esters in pvc pipe by soxhlet extraction-gas chromatography [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2014, 35(1): 289–294, 298.
- [18] 郑向华, 林立毅, 方恩华, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定食品中 23 种邻苯二甲酸酯[J]. *色谱*, 2012, 30(1): 27–32.
Zheng XH, Lin LY, Fang EH, *et al.* Determination of 23 phthalate esters in food by solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(1): 27–32.
- [19] Yan H, Cheng X, Yang G. Dummy molecularly imprinted solid-phase extraction for selective determination of five phthalate esters in plastic bottled functional beverages [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(22): 5524–31.
- [20] Luo YB, Yu QW, Yuan BF, *et al.* Fast microextraction of phthalate acid esters from beverage, environmental water and perfume samples by magnetic multi-walled carbon nanotubes [J]. *Talanta*, 2012, 90(1): 123–31.
- [21] Zhou Q, Fang Z, Liao X. Determination of phthalate esters from environmental water samples by micro-solid-phase extraction using TiO₂ nanotube arrays before high-performance liquid chromatography [J]. *J Sep Sci*, 2015, 38(14): 2526–2531.
- [22] 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.
Zhang HJ, Zhang JX, Li H, *et al.* Simultaneous determination of 14 phthalate esters in chili sauce by GPC-HPLC [J]. *Food Sci*, 2011, 32(4): 152–154.
- [23] 张春雨, 王辉, 张晓辉, 等. 凝胶渗透色谱-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.
Zhang CY, Wang H, Zhang XH, *et al.* Determination of phthalate plasticizers in foods by high performance liquid chromatography with gel permeation chromatographic clean-up [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(12): 1236–1239.
- [24] 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.
Wang LQ, Huang CL, Chen HT, *et al.* High throughput method for detecting phthalates in edible oils [J]. *China Oils Fats*, 2012, 37(6): 43–46.
- [25] 董蔚, 赵东瑞, 孙啸涛, 等. 非离子型表面活性剂/涡旋-液液微萃取结合气相色谱/质谱联用法检测白酒中邻苯二甲酸酯类塑化剂[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(7): 2639–2650.
Dong W, Zhao DR, Sun XT, *et al.* Determination of plasticizer of phthalate esters in Chinese liquor by nonionic surfactant/vortex liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(7): 2639–2650.
- [26] 邓莉, 郝学财. 分散固相萃取技术分析油脂类食品中塑化剂含量[J]. *分析化学*, 2013, 41(07): 1037–1043.
Deng L, Hao XC. Determination of phthalic acid esters in fat-containing foods by dispersive solid phase extraction [J]. *Chin J Anal Chem*, 2013, 41(7): 1037–1043.
- [27] 孙欣, 齐莉, 秦廷亭, 等. QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱法检测黄瓜中的 19 种邻苯二甲酸酯[J]. *色谱*, 2014, 32(11): 1260–1265.

- Sun X, Qi L, Qin TT, *et al.* Determination of 19 phthalate esters in cucumbers using QuEChERS coupled with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2014, 32(11): 1260–1265.
- [28] 许蓉蓉, 覃兴俊. 固相分散萃取-气相色谱-质谱法测定药酒中 15 种邻苯二甲酸酯的含量[J]. *食品安全质量检测学报* 2016, 7(7): 2956–2962.
- Xu RR, Qin XN. Determination of 15 phthalate acid ester in medicinal liquor by dispersive solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(7): 2956–2962.
- [29] 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食品模拟物中的 46 种增塑剂[J]. *色谱*, 2011, 29(1): 42–48.
- Guo CH, Bo HB, Duan WZ, *et al.* Determination of 46 plasticizers in food contact polyvinyl chloride packaging materials and their migration into food simulants by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(1): 42–48.
- [30] 杨悠悠, 谢云峰, 田菲菲, 等. 常见食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量及食品包装材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定[J]. *色谱*, 2013, 31(07): 674–678.
- 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.
- [31] 石金娥, 刘斌, 邵秋荣, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定食用植物油中 17 种塑化剂[J]. *中国食品卫生杂志*, 2015, 27(05): 538–542.
- Shi JE, Liu B, Shao QR, *et al.* Determination of 17 kinds of plasticizer in edible vegetable oils by solid-phase extraction and chromatography mass spectrometry [J]. *Chin J Food Hyg*, 2015, 27(05): 538–542.
- [32] 蔡其洪, 武园园, 林江伟. 荧光法快速测定邻苯二甲酸酯的总量[J]. *应用化学*, 2015, 32(01): 118–122.
- Cai QH, Wu YY, Lin JW. Rapid determination of total phthalic acid esters by fluorescence spectrometry [J]. *Chin J Appl Chem*, 2015, 32(01): 118–122.
- [33] 迟建, 于志彬, 郝庆红. 食品及食品包装中邻苯二甲酸酯类化合物的测定分析[J]. *包装工程*, 2012, 33(15): 25–28.
- Chi J, Yu ZB, Hao QH. Determination of phthalate acid esters in food and food packaging materials [J]. *Packag Eng*, 2012, 33(15): 25–28.
- [34] Xu Q, Yin X, Wu S, *et al.* Determination of phthalate esters in water samples using Nylon6 nanofibers mat-based solid-phase extraction coupled to liquid chromatography [J]. *Microchim Acta*, 2010, 168(3–4): 267–275.
- [35] Fan JC, Jin Q, Zhang L, *et al.* Simultaneous determination of 20 phthalate esters in oil-free food by UPLC/MS/MS [J]. *J AOAC Int*, 2014, 97(4): 1151–1158(8).
- [36] Yin P, Liu X, Chen H, *et al.* Determination of 16 phthalate esters in tea samples using a modified QuEChERS sample preparation method combined with GC-MS/MS [J]. *Food Add Contam*, 2014, 31(8): 1406–1413.
- [37] Zhou X, Shao X, Shu JJ, *et al.* 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(2): 129–135.
- [38] Na W, Kong D, Shan Z, *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]. *J Chromatogr B*, 2012, 898(8): 38–52.
- [39] 曹小妹, 吴晓燕, 李挥, 等. 固相萃取-气相色谱法测定食品包装材料中邻苯二甲酸酯类物质[J]. *食品科学*, 2012, 33(10): 251–254.
- Cao XM, Wu XY, Li H, *et al.* Determination of phthalate esters in plastic food packing materials by solid phase extraction-gas chromatography [J]. *Food Sci*, 2012, 33(10): 251–254.
- [40] Xu D, Deng X, Fang E, *et al.* Determination of 23 phthalic acid esters in food by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1324(1): 49–56.
- [41] 张子豪, 张海峰, 麦晓霞, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定塑料食品接触材料中 20 种邻苯二甲酸酯迁移量[J]. *化学分析计量*, 2015, 24(06): 6–10.
- Zhang ZH, Zhang HF, Mai XX, *et al.* Simultaneous determination of the migration of 20 phthalates in plastic food contact materials by HPLC-MS-MS [J]. *Chem Anal Meter*, 2015, 24(06): 6–10.
- [42] 宫俊杰, 孙欣, 王明林, 等. 改进 QuEChERS 方法结合气相色谱串联质谱检测黄瓜中的邻苯二甲酸酯类[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(1): 338–344.
- Gong JJ, Sun X, Wang ML, *et al.* Determination of 15 kinds of phthalate esters in cucumber using gas chromatography-tandem mass spectrometry with QuEChERS method [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(01): 338–344.
- [43] 吴惠勤, 朱志鑫, 黄晓兰, 等. 不同类别食品中 21 种邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱测定及其分布情况研究[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(10): 1079–1087.
- Wu HQ, Zhu ZX, Huang XL, *et al.* Study on determination of 21 phthalate acid esters and their distributions in different types of foods by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2011, 30(10): 1079–1087.
- [44] GB/T 21911-2008 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S].
- GB/T 21911-2008 Determination of phthalate esters in foods [S].
- [45] GB/T 21928-2008 食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定[S].
- GB/T 21928-2008 Determination of phthalate esters in food plastic packaging materials [S].
- [46] Boussoum MO, Atek D, Belhaneche-Bensemra N. Interactions between poly(vinyl chloride) stabilised with epoxidised sunflower oil and food stimulants [J]. *Polym Deg Stab*, 2006, 91(3): 579–584.
- [47] 谢利, 李霞, 张国柱, 等. 食品级塑料内垫材料中增塑剂 DEHP 向食品模拟物的迁移特性研究[J]. *西安理工大学学报*, 2011, 27(1): 83–87.
- Xie L, Li X, Zhang GZ, *et al.* Research on plasticizer dehp migration from food-grade plastic inner materials into food simulants [J]. *J Xi'an University Technol*, 2011, 27(1): 83–87.
- [48] Goulas AE, Zygoura P, Karatapanis A, *et al.* Migration of di(2-ethylhexyl) adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food-grade PVC film into sweetened sesame paste (halawa tehineh): Kinetic and penetration study [J]. *Food Chem Toxicol*, 2007, 45(4): 585–591.
- [49] 柴超, 葛蔚, 鞠婷, 等. 不同温度下邻苯二甲酸酯从塑料包装向鲜肉和食用油中的迁移[J]. *食品科学*, 2014, 35(10): 297–303.
- Chai C, Ge W, Ju T, *et al.* Migration of phthalic acid esters from plastic packaging to meat and edible oil at different temperatures [J]. *Food Sci*, 2014, 35(10): 297–303.
- [50] Farhoodi M, Eman-Djomeh Z, Ehsani MR, *et al.* Effect of environmental conditions on the migration of di(2-ethylhexyl)phthalate from pet bottles into yogurt drinks: influence of time, temperature, and food stimulant [J].

- Arabian J Fore Eng, 2008, 33(2): 279–288.
- [51] 张晗, 张梅如, 吴岷, 等. 食品包装材料中邻苯二甲酸酯迁移的影响因素[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(23): 3994–3997.
Zhang H, Zhang MR, Wu M, *et al.* Influence factors of phthalates migration from food packaging materials [J]. Chin J Heal Lab Technol, 2015, 25(23): 3994–3997
- [52] 祝华明. 塑包山茶油中邻苯二甲酸酯类增塑剂危害安全水平及迁移规律的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(4): 1415–1420.
Zhu HM. Research on safety level and migration law of phthalic acid esters in camellia oil packaged with different plastics [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(4): 1415–1420.
- [53] 张双灵. 食品级 PVC 膜中增塑剂邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯迁移特性研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2008.
Zhang SL. Study on plasticizer di-2-ethylhexyl phthalate migration from food grade pvc film [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2008.
- [54] 付善良, 丁利, 焦艳娜, 等. GC-MS/MS 用于微波条件下 PVC 塑料中增塑剂向橄榄油迁移行为的研究[J]. 分析测试学报, 2013, 32(5): 630–633.
Fu SL, Ding L, Jiao YN, *et al.* Study on the migration of plasticizers in pvc plastics into olive oil under microwave heating using GC-MS/MS [J]. J Instrum Anal, 2013, 32(5): 630–633.
- [55] 杜珍妮, 苗宏健, 李敬光, 等. 食品接触材料 PVC 中塑化剂迁移规律研究及迁移模型建立[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(11): 4627–4634.
Du ZN, Miao HJ, Li JG, *et al.* Research on the migration regularity and the modeling building of plasticizers in food contact material PVC [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(11): 4627–4634.
- [56] Poças MDF, Oliveira JC, Pereira JR, *et al.* Modelling migration from paper into a food stimulant [J]. Food Control, 2011, 22(2): 303–312.

(责任编辑: 姚菲)

作者简介



易守福, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检验与研究。
E-mail: yishoufu609@163.com