

食品包装材料中邻苯二甲酸酯类塑化剂迁移研究进展

高文超, 曹进*, 丁宏

(中国食品药品检定研究院, 北京 100050)

摘要: 随着人们生活节奏的加快, 包装食品越来越受到消费者的青睐。塑料包装材料因来源充足、价格低廉被广泛应用于食品包装材料上。塑化剂中目前以邻苯二甲酸酯类较为常用。塑化剂通过增加塑料大分子链间的距离, 降低塑料分子间的作用力来增加塑料的延展性和韧性。但塑化剂分子的游离性, 使其易于迁移入接触物中。本文介绍了邻苯二甲酸酯类塑化剂的理化性质, 对白酒、食用油等不同类型食品的包装材料中塑化剂的迁移情况以及邻苯二甲酸酯类塑化剂检测方法的相关文献进行梳理总结, 对目前我国塑化剂超标准案屡禁不止的原因进行分析, 为今后食品塑料包装材料发展方向提出建议, 同时为塑化剂的深入研究及食品监管部门制定相关法规、标准提供理论参考。

关键词: 食品包装材料; 邻苯二甲酸酯类塑化剂; 迁移

Research progress on the migration of phthalate esters plasticizers in food packaging materials

GAO Wen-Chao, CAO Jin*, DING Hong

(National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China)

ABSTRACT: With the acceleration of people's living pace, the packaged foods are becoming more and more popular with consumers. Plastic packaging materials are widely used in food packaging materials due to their abundant sources and low cost. Phthalate esters (PAEs) are the more commonly used plastic plasticizer. Plasticizers can increase plastic ductility and toughness by increasing the distance between the plastic macromolecular chain and reducing plastic intermolecular forces. But the dissociation of plasticizer molecular makes it easy to migrate into the contactant. This paper introduced the physic-chemical characteristics of PAEs, and summarized the migration of plasticizers in different types of food packaging materials such as liquor and edible oil and the detection methods of PAEs in literatures, analyzed the reasons for the large number of cases of plasticizer exceeding the standard in China, and made some recommendations for the development direction of food plastic packaging materials in the future. At the same time, it provided theoretical references for the further research of plasticizers and development of regulations and standards of food supervision departments.

KEY WORDS: food packaging material; phthalate esters plasticizers; migration

*通讯作者: 曹进, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: caojin@gmail.com

*Corresponding author: CAO Jin, Researcher, National Institutes for Food and Drug Control, No.2, Tiantanxili, Dongcheng District, Beijing 100050, China. E-mail: caojin@gmail.com

1 引言

塑化剂也称为“增塑剂”，主要分布于塑料大分子链之间^[1]，通过共价键或者氢键与大分子键合^[2]。塑化剂的加入可以增强塑料的柔韧性，使其更易加工。塑化剂与塑料分子结合力较弱，塑料制品作为食品包装时很容易迁移到食品中，污染食物^[3,4]。邻苯二甲酸酯类化合物(phthalates, PAEs)，又称酞酸酯，是目前塑料工业中使用最普遍的一种塑化剂。常用的包括邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(diethylhexyl phthalate, DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(butyl benzyl phthalate, BBP)等。PAEs 是脂溶性化合物，在生产、盛装高脂肪含量或者酒类等食品时，更易从包装材料中迁移到食物中^[5]。由于 PAEs 存在的广泛性和难降解性，已经对全球的生态环境造成了不可逆的危害。它可以通过食物链的传递，最终在人体内富集，影响人体的生殖系统等^[6]。

2 PAEs 的理化性质

邻苯二甲酸酯结构如图 1 所示。其中 R 和 R' 可以为烷烃也可以为芳烃。在工业上是主要的增塑材料，约占整个增塑剂份额的 80%^[7]。PAEs 的增塑原理为利用工业上特殊的插入工艺，将小分子的塑化剂分子插进塑料高分子聚合物分子链中，扩大聚合物分子之间的距离，削弱分子间作用力，降低聚合物分子链间的结晶度，增加塑料等聚合物分子之间的移动性^[8]。

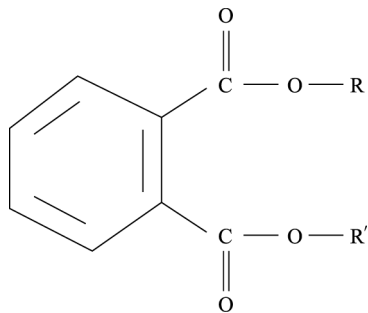


图 1 PAEs 的分子结构式
Fig. 1 Structural formula of PAEs

3 PAEs 在食品包装材料中的迁移规律

食品包装中塑料制品的大量使用，从食品途径增加了人类接触 PAEs 的途径和风险。我国国家标准 GB 9685-2008^[9]和欧盟标准 No 10/2011^[10]对食品中塑化剂的残留量和特定迁移限量均作了明确的限值规定。PAEs 在食品中的迁移规律，国外已经有了较多研究，Coltro 等^[11]对聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)保鲜膜中塑化剂在食品

模拟物中迁移规律进行比较发现，食品模拟物的酸碱性、温度、脂肪含量对塑化剂的迁移量均有影响。我国对此方面的研究还较少。杜珍妮等^[12]通过建立迁移规律数学模型的方式，分别研究了 4 种不同的食品模拟溶液、2 个温度条件对 PVC 塑料中 4 种塑化剂在食品溶液中的迁移规律。该项工作对 PVC 中的塑化剂迁移入食品中的情况预测具有重要的意义，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 食品包装中 PAEs 的迁移污染情况

近年来，检测人员对各类食品包装在食品中的迁移研究较多，下面就以下几种类型的食品对 PAEs 在食品中的迁移作简要介绍。

4.1 白酒中塑化剂的迁移

2011 年一则“中国知名白酒品牌酒鬼酒塑化剂严重超标”的新闻给中国的白酒行业造成重创。白酒在生产酿造过程中不会产生塑化剂，在白酒中检测到的塑化剂很大的原因是来自生产运输环节的特定迁移。例如：在生产环节涉及的塑料接酒桶，塑料接酒管，连接酒泵所用的乳胶管等。有人对企业生产的各个环节进行跟踪检测表明：连接酒泵的乳胶管引入的塑化剂量最大。其中白酒每通过 10 m 乳胶管，就会迁移入白酒 0.1 mg/kg 的塑化剂^[1]。

郭云剑等^[13]对山东省济南市市售 38 批次品牌白酒，11 批次散装白酒中含有的 DEP、DBP、DEHP 含量进行分析，结果证明 DBP 检出率为 100%，DEP 检出率为 94%，DEHP 检出率为 94%。

刘秀峰等^[14]对北京部分区县市售的 80 件白酒中 DBP、DEP 等 18 种塑化剂含量进行检测。采样地点包括商场、大型超市、农贸市场、厂家直销店等各层次销售点。6 种塑化剂在白酒样品中被检出，其中 26 件样品中均检出邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)，检出率高达 32.5%。80 件样品中有 10 件样品 DBP 含量超过卫办监督函[2011]551 号通告《卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂中邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函》规定的 0.3 mg/kg，超标率为 12.5%。

杨光等^[15]对 102 批白酒样品中的 16 种塑化剂进行检测统计，检出 4 种塑化剂。102 批样品中有 33 批含量超出国家的限值，不合格率为 32.4%。其中一批样品中 DBP 含量高达 29.3 mg/kg，高出国家规定限值 98 倍。

4.2 食用油中塑化剂的迁移

目前我国的食用油在生产环节、流通环节多使用塑料容器盛装。PAEs 属于脂溶性物质，塑化剂分子与塑料分子间的作用力相对较弱，很容易就从塑料制品中迁移进油脂制品中，从而造成油脂的塑化剂污染。食用油在生产环节中使用的化学助剂也会引入塑化剂。熊金龙等^[16]

研究发现用于食用油脱色的凹凸棒土中含有少量的 PAEs, 在使用凹凸棒土对油脂脱色时会将塑化剂迁移进入食用油脂中。

刘玉兰等^[17]分别研究了用聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 和聚乙烯 (polyethylene, PE) 为材料的塑料瓶盛装大豆油时, 不同的储存温度、储存时间、光照对塑化剂迁移入油脂的特点。结果表明, 相同储存温度、储存时间, PE 塑料瓶装的大豆油中 DBP 和 DEHP 含量明显高于 PET 塑料瓶装的, 在储存 20 d, 储存温度为 50 °C 条件下, DBP 含量为 49.8 μg/kg。

崔彩虹等^[18]对超临界 CO₂ 萃取法制得的五味子油进行 DBP、DEHP 含量分析, 结果显示, DBP 和 DEHP 在五味子中药材中含量分别为 0.14 mg/kg 和 0.11 mg/kg, 经过超临界萃取后, 这 2 种污染组分含量分别为 0.22 mg/kg 和 4.33 mg/kg。说明在超临界萃取生产环节引入了塑化剂, 尤其是乳胶密封组件带来的影响。

王颖等^[19]对烟台市售的成品油和散装油中 16 种常见 PAEs 进行分析。结果表明, 散装油塑化剂检出率高达 95%, 远远高于成品油的 26.7%。其中 35.7% 的散装油中 DEHP 超过国家标准, 58.3% 的散装油中 DBP 超过国家标准。作者推测此结果与某些黑心商家用非食品级别塑料瓶盛装散装油有很大关联。

4.3 散装食品一次性塑料包装材料(保鲜膜、餐盒等)塑化剂的迁移

超市或者农贸市场多用塑料材质的餐盒或者保鲜膜盛装散装熟食、蔬菜、水果等食品。由于 PAEs 的物理特性, 对于盛装油性较大的或者温度较高的食物, 塑化剂迁移入食物的量会大大增加。市面上常见的保鲜膜材料主要为 PE 自粘保鲜膜、PVC 自粘保鲜膜、聚偏二氯乙烯 [poly(vinylidene chloride), PVDC] 自粘保鲜膜 3 类。其可塑性大小为 PE > PVDC > PVC, 因此这 3 种材料中塑化剂含量 PVC > PVDC > PE, 应优先选择 PE 作为包装材料^[20]。

张磊等^[21]在超市抽取了直接包装食品的包装袋, 保鲜膜、保鲜袋、一次性塑料杯等包装材料, 对其进行 8 种塑化剂的筛查。这些包装材料涵盖了聚丙烯 (polypropylene, PP)、PE、高密度聚乙烯 (high density polyethylene, HDPE) 等市面常见的 7 种塑料。实验结果表明, 这 7 种材料均检出塑化剂, PET 和 HDPE 中含有较高含量的 DEHP, 较为安全的 PP、PE 2 种塑料中 DEHP 含量均较低。

陈进等^[22]对 82 批次吸管进行了最常添加的 DEHP、DBP、邻苯二甲酸二异壬酯 (diisononyl phthalate, DINP) 塑化剂分析。吸管分别采购于网络、实体店及餐饮店, 为了客观反映吸管质量, 选购了 9 批没有生产厂家信息的产品。其中有 52.4% 的吸管检出 DEHP, 11.0% 的吸管检出 DBP,

82 批吸管均未检出 DINP。

5 目前检测方法

目前文献中对 PAEs 的检测主要集中在气相色谱-质谱法、液相色谱-质谱法、气相色谱^[23]、液相色谱^[24]、其他方法等方法。气相色谱-质谱法、液相色谱-质谱法由于兼备色谱和质谱的优势, 逐渐将气相、液相色谱法代替, 本文在此不做赘述。

5.1 气相色谱-质谱法 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)

GC-MS 是目前较为常用的一种塑化剂检测方法^[25-27]。GB 21911 中规定对食品中 16 种邻苯二甲酸酯测定即采用的 GC-MS 法^[28]。针对不同的食品基质, 科研人员不断开发出新的前处理方法, 以降低基质干扰, 提高分离效果^[29-31]。莱伯泰科公司^[32]利用凝胶色谱大分子空间位阻分离塑化剂分子和油脂大分子, 将分离出的溶液接入 GC-MS 中分析, 提高了检测的灵敏度和准确性, 通过净化进样溶液, 也起到保护仪器的作用。石金娥等^[33]用固相萃取-气相色谱-质谱法对食用油中 17 种塑化剂进行检测。方法采用中等极性 HP-5MS 气相色谱柱, 进样口温度 250 °C, 采取程序升温的方式, 17 种组分在 220~280 °C 区间分离, 线性关系均良好, 方法检出限范围为 0.01~0.5 mg/kg, 平均回收率在 76.5%~105.2%。

5.2 液相色谱-质谱法 (liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)

LC-MS 与 GC-MS 原理基本相似, LC-MS 的优势在于可以检测沸点高、不易挥发、不稳定的塑化剂分子^[34-36]。刘杰等^[37]利用 150 mm C₁₈ 液相色谱柱对饮料中 16 种塑化剂进行分析。采用含 0.1% 甲酸的甲醇溶液 + 0.1% 甲酸溶液作为流动相, 梯度洗脱, 方法检出限达到 0.005~0.051 mg/kg, 回收率在 89.1%~105.1%。杜珍妮等^[38]利用固相萃取-超高效液相色谱-质谱法 (ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry, UPLC-MS) 对含乳食品中 17 种塑化剂进行分析。含乳食品基质一般较为复杂, 作者在前处理增加 OASIS Prime HLB 固相萃取净化, 能够很好地去除样品溶液中的蛋白质及脂肪大分子。质谱采用电喷雾 (electron spray ionization, ESI) 电离串联质谱多反应检测 (multiple reaction monitoring, MRM) 模式进行监测。线性在 0.5~500 μg/L 范围内线性关系良好, 检出限为 0.01~0.5 mg/kg, 线性范围较宽, 检测限较低可以一次满足各类样品需求。

5.3 其他方法

彭丽英等^[39]利用离子迁移谱法对白酒中 5 种典型塑化剂进行系统研究。离子迁移谱是利用分子离子在大气压

条件下,在迁移管中特征的迁移时间实现不同物质的分离和检测。该方法不需要前处理,直接进样;单个样品检测周期小于 95 s,大大缩短了检测时间。可用于大量样品的快筛工作。曹必溥等^[40]比较了 ELISA 试剂盒法对红酒中 16 种塑化剂进行检测,并比较了 ELISA 试剂盒法与 GC-MS 法在塑化剂检测方面的优劣。结果显示,这 2 种方法的前处理对于塑化剂的萃取效果基本相同,GC-MS 具有更高的灵敏度和回收率,试剂盒的检测值比 GC-MS 的检测值高 3.4~5.5 倍。试剂盒法可用于塑化剂抽检的初步快筛定性检测。

6 总结与建议

尽管在各文献中,研究者对食品包装材料中塑化剂检测种类涵盖的比较全面,一般会同时检测十几种、二十几种,但是检出物比较集中:DEHP 和 DBP 的检出率最高,它们最常被添加到塑料分子中。实验结果显示,消费者购买的食物中塑化剂的迁移问题还是较为严峻的。为了减少塑化剂对人民身体健康的危害,可以从以下几个方面着手:

6.1 完善法律监管体系,加强违法行为处罚力度

近年来,塑化剂事件层出不穷,政府屡禁不止。仅靠道德约束无法阻止不良商家不顾食品安全的违法行为,必须加强食品法制建设,提高不法分子的违法成本,各执法部门责任明晰,出现问题后有关部门能及时跟进查处,真正起到法制社会用法律手段约束生产经营过程的作用。

6.2 开发简易、快速的 PAEs 快速筛查法

现阶段实验室及各检测机构多采用气相色谱、液相色谱、质谱等手段进行塑化剂检测,前处理较复杂,对仪器设备要求较高。对于有些不具备检测能力的小型生产企业,对自身生产的塑料制品中塑化剂的含量不能做到质量控制,流通到市场后易对消费者造成潜在的危害。因此研究开发一种价格低廉、简单易行的检测方法,也是控制塑化剂的一种有效手段。

6.3 建立健全塑化剂的评价机制,完善国家标准,使得生产企业、检测部门有法可依

目前,中国、美国、欧盟、日本等国对于 PAEs 允许使用的种类及限值要求均不相同。刘晓毅等^[41]对 22 种常见的塑化剂在各国不同的限值标准进行梳理比较发现,中国有 8 种塑化剂禁止使用于食品包装材料中,欧盟有 7 种,美国有 5 种。美国和欧盟对 DEHP、DBP、DINP、BBP、DIDP 给出较权威的风险评估结论,其余塑化剂还有待进一步的进行风险评估,从而制定相应准确的负责任的限值规定。

6.4 寻找低毒甚至无毒无害的塑化剂替代物,替代 DEHP、DBP 等现阶段最常用的塑化剂

世界各国科学家都在探索可食性^[42,43]、可降解、无毒材料替代塑料材料。目前应用于无毒可食性保鲜膜的基质主要有:壳聚糖^[44-46]、魔芋葡甘聚糖^[47,48]、淀粉^[49,50]、明胶^[51,52]、羧甲基纤维素^[53]等。我国在这方面也有较多的研究,但目前还仅局限于实验室小规模生产,没有达到量产。未来还需要科学家将实验室成果运用到实际生产中,从源头遏制塑化剂的引入。

参考文献

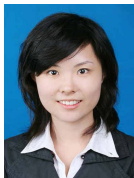
- [1] 郑校先,俞剑葵,冉宇舟,等.白酒“塑化剂”食品安全风波分析及白酒包装材料问题[J].酿酒科技,2013,(10):62-64.
Zheng XX, Yu JS, Ran YZ, et al. Analysis of liquor plasticizer incident and discussion on liquor packaging materials [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2013, (10): 62-64.
- [2] 刘洋,马保华,王兆梅,等.食品塑料包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂的调查分析[J].现代食品科技,2013,29(1):181-185.
Liu Y, Ma BH, Wang ZM, et al. Investigation of phthalates contamination in the market-sold plastic food packages [J]. Mod Food Sci Technol, 2013, 29(1): 181-185.
- [3] Badeka AB, Pappa K, Kontominas MG. Effect of microwave versus conventional heating on the migration of dioctyladipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food grade PVC and P(VDC/VC) films into fatty foodstuffs [J]. Z Lebensm Unters Forsch A, 1999, 208(5): 429-433.
- [4] Ozen BF, Floros JD. Effects of emerging food processing techniques on the packaging materials [J]. Trend Food Sci Technol, 2001, 12(2): 60-67.
- [5] Yano K, Hirosawa N, Sakamoto Y, et al. Phthalate levels in baby milk powders sold in several countries [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2005, 74(2): 373-379.
- [6] 徐毅,薛山,贺雅非,等.食品包装中增塑剂 DEHP 毒性特点及迁移研究进展[J].食品工业科技,2013,34(21):385-389.
Xu Y, Xue S, He ZF, et al. Toxicity characteristics and migration studies on plasticizer DEHP in food packaging [J]. Mod Food Sci Technol Food Ind, 2013, 34(21): 385-389.
- [7] 姚卫蓉.食品包装污染物研究进展[J].包装,2005,(1):47-48.
Yao WR. Research of pollution in food package [J]. Packaging, 2005, (1): 47-48.
- [8] 李金平,唐蓉,徐国刚,等.浅谈食品中塑化剂的危害与应对措施[J].中国新技术新产品,2013,(7):180-181.
Li JP, Tang R, Xu GG, et al. Analysis on harm and countermeasures of plasticizer in food [J]. China New Technol Prod, 2013, (7): 180-181.
- [9] GB 9685-2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].
GB 9685-2008 Hygienic standards for uses of additives in food containers and packaging materials [S].
- [10] Official Journal of the European Union. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S].
- [11] Coltro L, Pitta BJ, da Costa PA, et al. Migration of conventional and new plasticizers from PVC films into food stimulants: A comparative study [J]. Food Control, 2014, 44(1): 118-129.

- [12] 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.
- [13] 郭云剑, 陈永久, 李惠文, 等. 济南市售白酒中邻苯二甲酸酯类塑化剂含量检测分析[J]. 山东化工, 2015, 44(9): 98-100.
Guo YJ, Chen YJ, Li HW, *et al.* Detection and analysis of phthalic acid esters contented in liquor in Ji'nan area [J]. *Shandong Chem Ind*, 2015, 44(9): 98-100.
- [14] 刘秀峰, 陈东宛, 吕昌昌, 等. 北京部分市售白酒中 18 种邻苯二甲酸酯类塑化剂含量的检测[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(3): 347-349.
Liu XF, Chen DW, Lv JC, *et al.* Determination of the 18 types of phthalates plasticizer in part whiter spirits in Beijing [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2016, 26(3): 347-349.
- [15] 杨光, 孙长华, 丁松乔, 等. 白酒中塑化剂的检测与分析[J]. 酿酒, 2015, 42(3): 78-80.
Yang G, Sun CH, Ding SQ, *et al.* Detection and analysis of plasticizer in liquor [J]. *Liquor Mak*, 2015, 42(3): 78-80.
- [16] 熊金龙, 任静, 王未鲜, 等. 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[J]. 中国化工贸易, 2012, 1(1): 157-159.
Xiong JL, Ren J, Wang WX, *et al.* Determination of sixteen kinds of phthalate plasticizers in attapulgite by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) [J]. *China Chem Trade*, 2012, 1(1): 157-159.
- [17] 刘玉兰, 张明明, 朱远坤, 等. 储存条件对塑料瓶装大豆油中塑化剂含量影响的研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(6): 43-48.
Liu YL, Zhang MM, Zhu YK, *et al.* Influence of storage condition on the contents of plasticizers in soybean oil packaged in plastic bottle [J]. *China Oils Fats*, 2015, 40(6): 43-48.
- [18] 崔彩红, 孙思颖, 崔升森. 五味子油中两种塑化剂污染来源的研究[J]. 今日药学, 2016, 26(10): 717-720.
Cui CH, Sun SY, Cui SM. Determination of plasticizers in Schisandra chinensis oil [J]. *Pharm Today*, 2016, 26(10): 717-720.
- [19] 王颖, 刘海韵, 张桂芳, 等. 烟台市成品及散装食用油中塑化剂含量的调查[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(10): 4267-4271.
Wang Y, Liu HY, Zhang GF, *et al.* Determination of plasticizers in finished and bulk oil in Yantai [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(10): 4267-4271.
- [20] 蒋建科, 朱虹, 白剑峰. 求证保鲜膜危害人体健康? 专家解惑三大疑虑[J]. 中国食品报, 2013, (3): 1-2.
Jiang JK, Zhu H, Bai JF. Proof of preservation of human health hazards [J]. *China Food Newspaper*, 2013, (3): 1-2.
- [21] 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, 33(20): 184-188.
Zhang L, Wu Q, 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.
- [22] 陈进, 周静, 陈梦, 等. 塑料饮用吸管中塑化剂迁移量的气相色谱-质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2016, 33(8): 744-746.
Chen J, Zhou J, Chen M, *et al.* Determination of migration of plasticizer in plastic drinking straw with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Environ Health*, 2016, 33(8): 744-746.
- [23] 张晓敏, 杨玉珍, 王耀, 等. 气相色谱法定量检测白酒中的两种塑化剂[J]. 酿酒, 2015, 42(5): 87-90.
Zhang XM, Yang YZ, Wang Y, *et al.* Quantitative determination of the two plasticizers of liquor by gas chromatography [J]. *Liquor Mak*, 2015, 42(5): 87-90.
- [24] 万文博, 李劭彤, 李巧玲. 高效液相色谱法测定食用油中塑化剂的含量[J]. 中国食品添加剂, 2014, (2): 220-224.
Wan WB, Li ST, Li QL. Determination of plasticizers content in edible oil by high performance liquid chromatography [J]. *China Food Addit*, 2014, (2): 220-224.
- [25] 徐皓, 唐莹, 司冠儒, 等. 白酒中塑化剂检测方法的分析研究[J]. 酿酒, 2015, 42(1): 111-114.
Xu H, Tang Y, Si GR, *et al.* Study on the detecting methods of plasticizer in liquor [J]. *Liquor Mak*, 2015, 42(1): 111-114.
- [26] 湛社霞, 卢佑演, 刘钢, 等. 饮料中 6 种塑化剂的 GC-MS 和 HPLC 测定方法比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(4): 496-511.
Zhan SX, Lu YY, Liu G, *et al.* Comparison of GC-MS and HPLC in determination of 6 kinds of PAEs in beverage [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2014, 24(4): 496-511.
- [27] 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 Ass*, 2014, 29(2): 94-99.
- [28] 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].
- [29] 徐忠, 陆步诗, 李新社, 等. GC-MS 法测定白酒塑化剂样品前处理方法的选择与优化[J]. 中国酿造, 2015, 34(1): 137-142.
Xu Z, Lu BS, Li XS, *et al.* Selection and optimization of pretreatment method for phthalates detection in Chinese liquor by GC-MS [J]. *China Brew*, 2015, 34(1): 137-142.
- [30] 邢英豪, 伍军. SPE-GC/MS 法测定油脂类食品中的塑化剂残留[C]. 中国食品包装学术会议论文摘要集, 2013, 174-175.
Xing YH, Wu J. Determination of plasticizer residue in fatty food by SPE-GC/MS [C]. *Abstract Sets of Chinese Food Packaging Academic Meeting*, 2013, 174-175.
- [31] 李羽翥, 祖新, 刘煜. GPC-GC-MS 法测定冰淇淋、果冻中的塑化剂[J]. 中国酿造, 2013, 32(6): 150-153.
Li YF, Zu X, Liu Y. Determination of phthalic acid esters in ice cream and fruit jelly by GPC-GC-MS [J]. *China Brew*, 2013, 32(6): 150-153.
- [32] 莱伯泰科有限公司. 含油食品中塑化剂的 GPC 净化分析[J]. 食品安全导刊, 2011, (7): 32-33.
Lab Tech Co., Ltd. Analysis of GPC purification of plasticizer in oily food [J]. *China Food Saf Mag*, 2011, (7): 32-33.
- [33] 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(5): 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(5): 538-542.
- [34] 彭凡立, 吉文亮, 彭丹红, 等. 超高效液相色谱串联质谱检测尿液中 6 种环境内分泌干扰物方法的建立与应用[J]. 环境与职业医学, 2016, 33(5): 499-503.
Peng FL, Ji WL, Peng DH, *et al.* Establishment and application of ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for

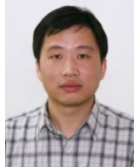
- detecting six environmental endocrine disruptors in urine [J]. *J Environ Occup Med*, 2016, 33(5): 499–503.
- [35] 和佳鹭, 蒲彦利, 闻向梅, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定醋和黄酒中的邻苯二甲酸酯类塑化剂[J]. *食品与药品检验*, 2015, 25(18): 3063–3066.
- He JY, Pu YL, Wen XM, *et al.* Determination of phthalic acid esters (PAEs) plasticizer in vinegar and yellow rice wine by UPLC-MS/MS method [J]. *Food Drug Inspect*, 2015, 25(18): 3063–3066.
- [36] 李婕, 李勇, 张红, 等. 超高效液相色谱紫外串联质谱法检测药品中非法添加的邻苯二甲酸二异癸酯[J]. *中国药师*, 2013, 16(11): 1624–1626.
- Li J, Li Y, Zhang H, *et al.* Detection of illegally added DIDP by ultra-high performance liquid chromatographic ultraviolet series mass spectrometry [J]. *Chin Pharm*, 2013, 16(11): 1624–1626.
- [37] 刘杰, 郁宏燕, 鲍立杰, 等. 液相色谱-串联质谱法测定饮料中 16 种邻苯二甲酸酯[J]. *食品科学*, 2012, 33(18): 211–215.
- Liu J, Yu HY, Bao LJ, *et al.* Determination of 16 phthalate esters in drinks by HPLC-ESI-MS/MS [J]. *Food Sci*, 2012, 33(18): 211–215.
- [38] 杜珍妮, 苗宏健, 吴永宁. 含乳食品中 17 种塑化剂的检测[J]. *卫生研究*, 2016, 45(3): 465–469.
- Du ZN, Miao HJ, Wu YN. Determination of 17 plasticizers in dairy food [J]. *J Hyg Res*, 2016, 45(3): 465–469.
- [39] 彭丽英, 王卫国, 王新, 等. 离子迁移谱快速筛查白酒中痕量邻苯二甲酸酯的研究[J]. *分析化学*, 2014, 42(2): 278–282.
- Peng LY, Wang WG, Wang X, *et al.* Rapid screening of trace phthalate esters in wine using ion mobility spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2014, 42(2): 278–282.
- [40] 曹必溥, 曹庸, 苗建银, 等. ELISA 试剂盒法与 GC-MS 法检测红酒中塑化剂的比较研究[J]. *食品与机械*, 2015, 31(1): 82–115.
- Cao BF, Cao Y, Miao JY, *et al.* Comparative analysis of plasticizers in red wine by GC-MS and ELISA [J]. *Food Mach*, 2015, 31(1): 82–115.
- [41] 刘晓毅, 蒋可心, 石维妮. 国内外食品接触材料中邻苯二甲酸酯类塑化剂迁移限量对比分析[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(10): 397–446.
- Liu XY, Jiang KX, Shi WN. Comparative analysis of specific migration limits of phthalate plasticizer in food contact materials [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2011, 32(10): 397–446.
- [42] 李丽杰, 王越男, 李艳辉. 可食性复合膜的制备及其在羊肉保鲜中的应用[J]. *食品科学*, 2013, 34(2): 317–320.
- Li LJ, Wang YN, Li YH. Preparation of edible composite film and its application to preserve mutton [J]. *Food Sci*, 2013, 34(2): 317–320.
- [43] 周三九, 李月明, 韩德权, 等. 可食性降解抗菌保鲜膜的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(11): 3542–3547.
- Zhou SJ, Li YM, Han DQ, *et al.* The research progress of edible preservative films with biodegradable and antimicrobial features [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(11): 3542–3547.
- [44] 董泽义, 谭丽菊, 王江涛. 壳聚糖保鲜膜研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2014, 40(6): 147–151.
- Dong ZY, Tan LJ, Wang JT. The present situation of chitosan film [J]. *Food Ferment Ind*, 2014, 40(6): 147–151.
- [45] 姜燕, 鲍慧娟, 柳佳齐, 等. 壳聚糖-PE 双层抗菌保鲜膜的制备及抑菌性的研究[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(22): 257–261.
- Jiang Y, Bao HJ, Liu JQ, *et al.* Preparation of chitosan-PE antimicrobial bi-layer films and antibacterial activity [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2013, 34(22): 257–261.
- [46] 袁志, 王明力, 陈万明, 等. 纳米 TiO₂ 壳聚糖复合保鲜膜性能及抑菌研究[J]. *中国农学通报*, 2014, 30(34): 218–225.
- Yuan Z, Wang ML, Chen WM, *et al.* Research on properties and antibacterial function of nano-tio₂ chitosan composite membrane in preservation of fruit and vegetable [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2014, 30(34): 218–225.
- [47] 薛琼, 赵德坚, 邓靖, 等. 不同保鲜膜对香蕉贮藏效果影响的研究[J]. *食品科技*, 2015, 40(6): 28–31.
- Xue Q, Zhao DJ, Deng J, *et al.* Effect of different preservative films on banana storage [J]. *Food Sci Technol*, 2015, 40(6): 28–31.
- [48] 吴晓霞, 李建科, 余朝舟. 魔芋葡甘聚糖-壳聚糖-羧甲基纤维素钠复合可食性保鲜膜研究[J]. *食品工业科技*, 2008, 29(2): 236–242.
- Wu XX, Li JK, Yu CZ. Study on edible blend films made of konjac glucomannan, chitosan and carboxy methylcellulose sodium [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2008, 29(2): 236–242.
- [49] 钟秋平, 夏文水. 壳聚糖木薯淀粉明胶复合可食抗菌保鲜膜性能的研究[J]. *食品科学*, 2006, 27(6): 59–64.
- Zhong QP, Xia WS. Study on properties of edible preservative compound films made of chitosan/cassavastarch/gelatin [J]. *Food Sci*, 2006, 27(6): 59–64.
- [50] 陈琼, 邱礼平. 交联酯化淀粉的成膜性能及其膜保鲜特性的研究[J]. *现代食品科技*, 2012, 28(7): 753–824.
- Chen Q, Qiu LP. Film-forming ability of the cross-linked esterified corn starch and the preservation properties of the film [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2012, 28(7): 753–824.
- [51] 李爱珍. 明胶-壳聚糖复合膜对鲜肉保鲜效果的研究[J]. *肉类工业*, 2013, (8): 31–32.
- Li AZ. Study on effect of gelatin-chitosan complex film in fresh meat preservation [J]. *Meat Ind*, 2013, (8): 31–32.
- [52] 张希斌, 罗欣, 梁荣蓉. Nisin-明胶可食性涂层对冷却鸡胸肉综合保鲜效果[J]. *食品与发酵工业*, 2016, 36(7): 173–177.
- Zhang XB, Luo X, Liang RR. The application of gelatin based edible coating with Nisin on the preservation of fresh chicken breasts [J]. *Food Ferment Ind*, 2016, 36(7): 173–177.
- [53] 刘莹, 谢峰, 刘义武, 等. 果胶/羧甲基纤维素钠复合涂膜液在冷鲜肉保鲜中的应用效果[J]. *保鲜与加工*, 2015, 15(2): 25–28.
- Liu Y, Xie F, Liu YW, *et al.* Preservation effects of pectin/CMC-Na complex coating solution on chilled fresh meat [J]. *Stor Proc*, 2015, 15(2): 25–28.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



高文超, 硕士, 主管药师, 主要研究方向为分析化学。
E-mail: anishehe@sina.com



曹进, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: caojin@gmail.com