

食品及食品包装材料中塑化剂的检测研究进展

陈满英^{1*}, 邹旭凤², 刘杏宜¹, 廖桂福¹

(1. 广东产品质量监督检验研究院, 广州 510330; 2. 广东华润顺峰药业有限公司, 佛山 528300)

摘 要: 食品和食品包装材料中塑化剂对人体的危害不可小觑。本文主要介绍了食品及食品包装材料中塑化剂国内外检测标准、样品前处理方法及主要的检测方法。欧盟法规(EU)No 10/2011 相对于以往的 2002/72/EC 对于迁移测试的要求整体趋于严格, 生产企业有必要改进生产工艺以应对更新的测试规则。国家现有的标准中对于食品和食品包装材料中塑化剂有一定的要求, 目前最常见的研究大部分为食品和食品包装材料中邻苯二甲酸酯类化合物, 但对于其他类型的塑化剂检测结果相对较少, 这也将是今后食品和食品包装材料中塑化剂检测研究的一个主要方向。

关键词: 塑化剂; 邻苯二甲酸酯; 食品; 食品包装材料; 检测标准

Research progress on determination of plasticizers in food and food packaging materials

CHEN Man-Ying^{1*}, ZOU Xu-Feng², LIU Xing-Yi¹, LIAO Gui-Fu¹

(1. Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Guangzhou 510330, China; 2. Guangdong CR Shunfeng Pharmaceutical Co., Ltd., Foshan 528300, China)

ABSTRACT: The dangers of plasticizers in food and food packaging materials on human body should not be overlooked. This study mainly introduced testing standards of plasticizers in food and food packaging materials, sample pretreatment methods as well as commonly used detection and analysis methods. The overall requirements for migration testing in EU regulation No 10/2011 tend to be stricter when compared to the previous 2002/72/EC. Improving the production process to meet the updated test rules should be concerned. The existing standards in the country have certain requirements for plasticizers in food and food packaging materials. Most common studies currently exist for phthalate esters in food and food packaging materials, but the existing literatures for testing results of other types of plasticizers are relatively rare, which will be a main direction for studying plasticizers in food and food packaging materials in the future.

KEY WORDS: plasticizer; phthalates; food; food packaging materials; testing standards

1 引言

近年来, 食品塑化剂污染事件引起社会高度关注。食

品中超标的添加剂或食品包装袋中的塑化剂易溶出迁移污染食品进而对人体造成危害^[1-3]。造成食品中塑化剂超标的主要原因包括: 加入添加剂存在随意性, 导致溶剂残留总

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2015A030310165)、国家质检总局科技计划项目(2013QK284)

Fund: Supported by Guangdong Provincial Natural Science Foundation Project (2015A030310165) and State Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine (2013QK284)

*通讯作者: 陈满英, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为化工和环保行业产品检测和科研标准化。E-mail: 103427809@qq.com

*Corresponding author: CHEN Man-Ying, Ph.D, Senior Engineer, Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Guangzhou 510330, China. E-mail: 103427809@qq.com

量、苯类溶剂残留量超标;选用的原材料不符合《中华人民共和国食品安全法》的要求。食品中塑化剂事件,不仅严重影响了食品质量安全,而且进一步引起公众对于食品安全的担忧。随着食品科技的不断发展及“塑化剂”食品安全事件的发生,邻苯二甲酸酯类在食品中的检测技术不断深入,不断向着处理方法更简单、分离能力更强、灵敏度更高、检测食品类样品范围更广的方向发展。本文主要综述了 2006~2017 年来国内外有关食品及食品包装中常用的塑化剂、国内外相关标准及其检测方法。

2 食品及食品包装中常用的增塑剂

塑化剂(plasticizers, PAEs)也称增塑剂或可塑剂,是一种通过降低高分子材料的转变温度而使其变得更加柔软或直接液化的塑料助剂,也是环境雌激素中的酞酸酯类,主要用于塑料及其制品的生产,用来增加塑料包装材料的柔韧性、耐用性和延展性等。

塑化剂种类很多,目前已多达百余种,大体可分为 10 大类:苯二甲酸酯类、脂肪族二元酸酯类、磷酸酯类、多

元醇酯类、苯多酸酯类、环氧类、含氯类、柠檬酸酯类、聚酯类和反应性增塑剂^[4]。其中苯二甲酸酯类又称酞酸酯,是邻苯二甲酸形成的酯的统称,是最常见的增塑剂。目前有 15 种邻苯二甲酸酯类化合物被认为是有害物质,被限制其使用。邻苯二甲酸酯主要用于聚氯乙烯材料,令聚氯乙烯由硬塑胶变为有弹性的塑胶起到增塑剂的作用,它被普遍作为食品包装材料的添加剂存在于包装材料(盛放容器)中。当塑料包装与食品表面直接接触时,邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(diethylhexyl phthalate, DEHP)能够渗透迁移到食品中,造成对食品的污染。目前检测出的受塑化剂污染的食品主要包括各种饮料和所用的淀粉胶产品。经研究发现,PAEs 具有一定的急性毒性、致畸性的胚胎毒性,会干扰人体激素的分泌,在体内长期积累可导致畸形、癌变和突变^[5-9]。

3 国内外相关标准

目前邻苯二甲酸酯的检测方法已非常成熟,国内外都发布了检测标准,见表 1。

表 1 国内外关于邻苯二甲酸酯类的检测标准
Table 1 Testing standards for phthalates at home and abroad

序号	标准名称	标准范围	前处理/检测方法
1	(EU)No 10/2011 管控塑料类食品接触材料的法规 ^[10]	欧洲标准	——
2	EN 14372 儿童产品安全要求及测试方法 ^[11]	欧洲标准	索氏提取法
	EN 15777 纺织品 邻苯二甲酸酯测试方法 ^[12]	欧洲标准	索氏提取法
3	CPSC-CH-C1001-09.3 邻苯二甲酸酯测试标准作业程序 ^[13]	美国标准	溶解凝固法
4	Health Canada Method C34 聚氯乙烯产品中邻苯二甲酸酯的测定 ^[14]	加拿大标准	溶出法
5	GB/T 22048 玩具及儿童用品聚氯乙烯塑料中邻苯二甲酸酯增塑剂的测定 ^[15]	国家标准(中国)	索氏提取法
6	GB/T 21911-2008 食品中邻苯二甲酸酯的测定 ^[16]	国家标准(中国)	凝胶渗透色谱分离法
7	GB 5009.271-2016 食品安全国家标准食品中邻苯二甲酸酯的测定 ^[17]	国家标准(中国)	——
8	GB 9685-2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准 ^[18]	国家标准(中国)	——
9	GB 31604.30-2016 食品安全国家标准食品接触材料及制品邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定 ^[19]	国家标准(中国)	气相色谱-质谱法
10	SNT 2249-2009 塑料及其制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的测定 ^[20]	行业标准(中国)	气相色谱-质谱法
11	SNT 4121-2015 食品接触材料高分子材料橄榄油模拟物中邻苯二甲酸酯的测定 ^[21]	行业标准(中国)	气相色谱-质谱法
12	DB13T 1081.30-2009 食品用包装材料及制品塑料第 30 部分: 6 种邻苯二甲酸酯特定迁移量的测定 ^[22]	地方标准(中国)	液相色谱测定方法及阳性验证方法

注: 1)表 1 中的检测标准主要针对食品 and 食品塑料包装中邻苯二甲酸酯的测定, 一般是用有机溶剂萃取后使用气相色谱-质谱联用仪进行检测。
2)在欧盟法规(EU)No 10/2011^[10]管控塑料类食品接触材料的法规中规定, 对塑料中邻苯二甲酯类物质的要求具体见表 2。相对于以往的 2002/72/EC, 新法规(EU)No 10/2011 中对于迁移测试的要求整体趋于严格, 生产企业有必要改进生产工艺以应对更新的测试规则。
3)中国 GB 9685-2008^[17]对增塑剂特定迁移量限值有严格规定, 含油脂样品中 PAEs 检测限为 1.5 mg/kg, 不含油脂样品的食品中 PAEs 检测限为 0.05 mg/kg。
4)欧盟愈发严厉的贸易壁垒和管控要求国内相关产品生产企业引起高度关注, 国家相关标准也将会趋向于更加严格的管理要求。

表 2 (EU)No 10/2011 中对塑料中邻苯二甲酸酯类物质的要求^[10]
Table 2 (EU) No 10/2011 Requirements for plastic phthalate esters in plastics^[10]

中文名称(英文缩写)	英文名称	SML(mg/kg)	备注
邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	dibutyl phthalate	0.3	聚烯烃类成型品中含量不超过 0.05%
邻苯二甲酸丁基苯基酯(BBP)	benzyl butyl phthalate	30	聚烯烃类成型品中含量不超过 0.1%
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)	bis (2-ethylhexyl) phthalate	1.5	聚烯烃类成型品中含量不超过 0.1%
邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	diisononyl phthalate	9	聚烯烃类成型品中含量不超过 0.1%
邻苯二甲酸二异癸(DIDP)	diisononyl phthalate		聚烯烃类成型品中含量不超过 0.1%
邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)	diallyl phthalate	ND	/

注: ND 表示未检出。

4 食品中塑化剂检测前处理方法的研究进展

一般的检测方法对复杂样品中有机物进行分析时,样品前处理方法是极其重要的一步,其主要目的是通过各种手段将预分析的物质从样品中净化、富集浓缩、萃取出来,减少样品中的杂质干扰,从而大大提高检测分析的灵敏度和可靠性。目前食品中塑化剂的检测方法常用的样品前处理方法有:固相萃取技术(solid-phase extraction, SPE)、固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)、液相微萃取(liquid phase microextraction, LPME)、超声波萃取(ultrasonic extraction, UE)、快速溶剂萃取法(accelerated solvent extraction, ASE)、基质固相分散法(matrix solid phase dispersion, MSPD)等^[23-28]。下面简单介绍几种测定食品中邻苯二甲酸酯类的样品前处理方法。

4.1 固相萃取法

SPE 是一种利用固体吸附剂对液体样品中的目标物进行吸附,从而使样品基体与干扰物质分离,然后用洗脱液洗脱等方法对样品进行纯化和富集的提取技术。王鑫等^[29]建立了固相萃取-气相色谱技术测定水中的邻苯二甲酸酯类环境激素。探讨了洗脱溶剂、水样流量、洗脱溶剂用量的影响。在最佳萃取条件下,在所有测定的水样中除邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)外,其余 3 种均被检测到,其中邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)质量浓度在 0.017~0.057 mg/L 之间,邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)质量浓度为 0.019~0.222 mg/L,邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP)质量浓度为 0.009~0.061 mg/L。该方法可以在很大程度上消除复杂基体的干扰,从而得到待分析物更纯净的萃取物。但仍存在不适于固体样品处理、顺序操作、程序不灵活等局限性。

4.2 固相微萃取法(SPME)

SPME 是 20 世纪 90 年代提出而后发展起来的一种吸

附并浓缩待测物质中目标组分的样品前处理技术。王若苹^[30]采用此方法结合毛细管气相色谱法快速测定水中邻苯二甲酸酯类,富集效率高达 4~255 倍,全过程只需 50 min,检出限可达 0.01~40.0 µg/L。该方法是在固相萃取的基础上发展起来的一种新型的萃取分离技术,集取样、萃取、富集和进样于一体,具有样品用量少、灵敏、操作简便、分析周期短、重现性好、自动化程度高和适合现场分析且不用或少用有机试剂等优点,避免对环境的二次污染,克服了传统前处理技术的一些缺点。近年来,SPME 与 GC-MS 联用检测待测样品中一些沸点较低的挥发性或半挥发性有机物的技术已广泛应用于环境、食品及生物分析等领域。

4.3 快速溶剂萃取法(ASE)

ASE 是在提高一定温度、压力条件下,用有机溶剂对固体或半固体样品进行萃取的一种预处理方法。在高温条件下,可加快待测物从基体上的解吸和溶解动力学过程,大大缩短提取时间。在萃取过程中保持一定的压力可提高溶剂的沸点,使其保持液体状态,从而保证萃取过程的安全性。李波平等^[31]建立了快速溶剂萃取-高效液相色谱法测定塑料包装袋中 PAEs 的方法。确定最佳快速溶剂萃取试验条件为:温度 120 ℃、静态时间 5 min、氮气吹扫时间 30 s、循环次数 3 次。该方法突出的优点为总测定时间短、简便易行、溶剂用量少、萃取效率高,并具有自动化程度高、安全性好、选择性好等特点。

4.4 基质固相分散萃取法(MSPD)

MSPD 是一种快速样品前处理方法,具有样品量少、快速简便等优点,一般可以分为研磨分散、转移、洗脱 3 个步骤。该方法不需要进行组织匀浆、沉淀、离心、pH 调节以及样品转移等操作步骤,避免了样品的损失。王明林等^[32]建立了基质固相分散-气相色谱-质谱法测定蔬菜中的 5 种邻苯二甲酸酯类在 0.05~10.00 mg/L 范围内具有良好的线性,样品添加回收率为 76%~90%,相对标准偏差为 2%~7%,5 种邻苯二甲酸酯的检出限为 0.01~0.024 mg/kg。

表 3 国内外食品和食品包装材料中邻苯二甲酸酯类检测相关研究
Table 3 Studies on detection of phthalates in food and packaging materials for food at home and abroad

序号	前处理/仪器分析方法	样品	检测物质	方法检出限	回收率	相对标准偏差	参考文献
1	GC-MS 法	食品	邻苯二甲酸酯类	含油脂为 1.5 mg/kg; 不含油脂为 0.05 mg/kg	—	—	GB/T 21911-2008 ^[16]
2	超声提取-固相萃取净化 /GC-MS 法	食品	邻苯二甲酸酯	含油脂为 0.5~3.2 µg/kg; 不含油脂为 0.02~0.050 µg/kg	84%~115%	5.3%~9.4%	卢春山等 ^[16]
3	GC-MS 法	水	邻苯二甲酸酯	2~10 µg/kg	94.2%~110%	0.4%~6.3%	颜慧等 ^[37]
4	固相萃取-GC/MS 法	食品	23 种邻苯二甲酸酯	检出限为 0.005~0.05 mg/kg; 定量限为 0.02~0.2 mg/kg	77%~112%	4.1%~12.5%	郑向华等 ^[38]
5	GC-MS 法	果汁	邻苯二甲酸酯类	0.001~0.1 mg/mL	96.5%~103.8%	1.1%~3.3%	陈美凤等 ^[39]
6	GC-MS 法	食品	21 种邻苯二甲酸酯	0.05~0.5 mg/kg	83%~106%	2.9%~5.5%	吴慧勤等 ^[40]
7	气相色谱-串联四级杆 质谱	纸质食品包装材料 (包装纸、纸杯、纸盒)	7 种增塑剂	检出邻苯二甲酸二甲酯含量为 0.006~7.02 mg/kg	94.3%	2.5%	付善良等 ^[41]
8	液相-电喷雾质谱联用法	纯净水、饮料	邻苯二甲酸酯	—	纯净水中 PAEs 为 94.0%~104.7%; 饮料样品中 PAEs 为 92.5%~102.9%	< 2.79%	刘超等 ^[42]
9	GC-MS 法	纯油脂食品、低油 脂食品	邻苯二甲酸酯	16 种 PAEs 检出限为 1.5 mg/kg; DIDP、 DINP 检出限为 9.0 mg/kg	纯油脂样品为 80%~110%; 低油脂样 品 90%~110%	< 5.2%	李晓芹等 ^[43]
序号	仪器分析方法	样品	检测物质	方法检出限	回收率	相对标准偏差	参考文献
10	GC-MS/MS	蔬菜	23 种邻苯二甲酸酯类 化合物	检出限为 0.01~0.05 mg/kg; 定量限为 0.02~0.1 mg/kg	81.3%~104.2%	3.2%~11.2%	王会锋等 ^[44]
11	GC-MS 法	水产品	24 种邻苯二甲酸酯类 化合物	0.1~100 µg/kg	73%~120%	2.0%~19.7%	李玉玉等 ^[45]
12	GC-MS 法	食用油	16 种邻苯二甲酸酯类	0.41~2.30 µg/L	83.75%~102.50%	2.16%~10.21%	历闫等 ^[46]
13	GC-MS 法	液体食品	邻苯二甲酸酯类	0.01~0.5 mg/kg	80%~116%	1.09%~2.40%	彭碧宁等 ^[47]
14	HPLC-MS/MS 法	焙烤食品	31 种邻苯二甲酸酯	检出限为 0.02~8.15 µg/kg; 定量限为 0.07~27.17 µg/kg	邻苯二甲酸二甲酯(DLP)为 70.9%~109.7%, 其余 30 种化合物为 80.1%~113.0%	1.0%~13.7%	薄艳娜等 ^[48]
15	GC-MS 法	香料和烤鸡肉	邻苯二甲酸酯	0.01~0.18 µg/kg	—	—	Miriany 等 ^[49]
16	HPLC-MS/MS 法	食品包装材料	10 种增塑剂	定量限为 3.0~0.5 µg/L	71.63%~118.33%	0.15%~17.68%	王宽强等 ^[50]
17	GC-MS/MS 法	食用植物油	17 种邻苯二甲酸酯类	0.001~0.02 mg/kg	65.9%~103.8%	1.08%~7.23%	杜鹏程等 ^[51]
18	GC-MS 法	一次性塑料杯、塑 料保鲜膜、塑料保 鲜袋	22 种邻苯二 甲酸酯类	除 DINP 和 DIDP 2 个杂峰检出限为 0.113 和 0.112 mg/kg,其余各项检出限 为 0.030~0.058 mg/kg	91.8%~105.6%	1.03%~4.59%	方丽等 ^[52]

MSPD 具有操作简单、便于自动化控制和提取效率高等特点。

5 检测邻苯二甲酸酯含量的主要方法

目前国内外检测邻苯二甲酸酯含量的方法有气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)和液相色谱质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS),其中最常用的为 GC-MS^[33-35]。国内外食品及食品包装材料中邻苯二甲酸酯类的检测研究见表3。

5.1 气相色谱法(gas chromatography, GC)

气相色谱法的原理是利用于食品中各种分子在仪器固定相和流动相之间溶解作用的不同从而将塑化剂分子从食品中分离出来。它可将易挥发性的塑化剂分子从食品中分离出来,但对于那些不稳定、不挥发的增塑剂分子却不能进行很好的分离测定。

5.2 高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)

HPLC 与 GC 原理基本相似。他们不同之处在于测定时流动相的选择上, HPLC 选用的是含有塑化剂的溶液,而 GC 选择的是含有塑化剂分子的气体溶液。HPLC 对 GC 不能分离的不稳定不挥发的塑化剂组分有很好的分离效果。

5.3 GC-MS

GC-MS 是结合 MS 的高灵敏度和 GC 的高分离性来对食品中的各组分进行更好地定性分析和定量测定的一种方法,它同 GC 一样适宜分析易挥发、及稳定的塑化剂小分子。目前 GC-MS 检测食品类样品的种类和范围更广,分析塑化剂种类更多,检测结果的准确性更高。邻苯二甲酸酯类增塑剂均是具有半挥发性弱极性或非极性、结构稳定的化合物, HPLC 法并不适合,而 GC-MS 法可同时进行定性定量分析^[33]。

5.4 HPLC-MS

HPLC-MS 的原理与 GC-MS 基本相似,但与 GC-MS 相反, HPLC-MS 适用于分析液体溶液。HPLC-MS 是较新型的检测技术^[34],但由于仪器昂贵,检测成本较 GC-MS 法高,还没有得到普遍应用。

5.5 新兴快速质谱分析法

近年来,研究人员不断地对离子源进行改进、创新、完善,在复杂集体样品的快速质谱分析中取得了重要进展,比如研制出电喷雾解析电离源、电喷雾萃取电离源和表面解吸常压化学电离源等多种新兴快速型电离技术,它们可以在无需样品预处理的情况下,对各种不同基体中痕量组分实现快速分析,具有灵敏度高、特异性好等特点,广泛用于固体、粉末、液体、气体等各种样品的直接测定^[35]。

查阅文献^[36-52]报道,表3为国内外食品及食品包装材料中邻苯二甲酸酯类的相关检测研究,从表3中可以得到国内外进行食品及食品包装材料中邻苯二甲酸酯类塑化剂的检测方法有 GC-MS 法、气相色谱-串联四级杆质谱法、液相-电喷雾质谱联用法、HPLC-MS/MS 法、LC-MS/MS 法等,其中最常用的为 GC-MS 法。采取 GC-MS 法检测不同样品中的邻苯二甲酸酯类化合物时,由于前处理或其他方面的原因造成检测结果也有所差异,文献中不同样品中检出邻苯二甲酸酯类的方法检出限、回收率和相对标准偏差也有所差异。但是对于食品及食品包装材料中有关的其他塑化剂(比如脂肪族二元酸酯类、磷酸酯类、多元醇酯类、苯多酸酯类、环氧类、含氯类、柠檬酸酯类、聚酯类等)研究比较少见,食品及食品包装材料中其他类型的塑化剂将是今后研究的方向。

6 总 结

本文主要介绍了食品及食品包装材料中塑化剂国内外检测标准以及样品前处理方法、常用的检测分析方法。国家现对食品及食品包装材料中的塑化剂制定了一些标准,欧盟法规(EU)No 10/2011 相对于以往的 2002/72/EC 对于迁移测试的要求整体趋于严格,生产企业有必要改进生产工艺以应对更新的测试规则。国家现有标准中对于食品及食品包装材料中塑化剂有一定的要求,目前最常见的研究大部分为食品及食品包装材料中邻苯二甲酸酯类化合物,但是现有文献对于其他类型的塑化剂检测结果相对较少。这也将是今后食品及食品包装材料中塑化剂检测研究的一个方向。

参考文献

- [1] Sher S, Steve SL. Phthalates: toxicogenomics and inferred human disease [J]. *Genomics*, 2011, 97(3): 148-157.
- [2] Hermann F, Ludwig G, Ralph S, et al. Phthalates and di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) intake by German infants based on the results of aduplicate diet study and biomonitoring data (INES 2) [J]. *Food Chem Toxicol*, 2013, 53: 272-280.
- [3] 李婷, 汤智, 洪武兴. 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[J]. *分析化学*, 2012, 40(3): 391-396.
Li T, Tang Z, Hong WX. Determination of 17 Phthalates in oil-containing food by dispersed solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2012, 40(3): 391-396.
- [4] 赵静, 徐方旭, 孟实, 等. 食品中“塑化剂”检测技术与应对策略[J]. *食品与发酵工业*, 2013, 39(06): 141-145.
Zhao J, Xu FX, Meng S, et al. Detection technology and countermeasure of "plasticizer" in food [J]. *Food Ferment Ind*, 2013, 39(06): 141-145.
- [5] Call DJ, Markee TP, Geiger DL, et al. An assessment of the toxicity of phthalate esters to fresh water benthos. 1. Aqueous exposures [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2001, 20(8): 1798-1804.
- [6] Anderson D, Yu TW, Hincal F. Effect of some phthalate esters in human cells in the comet assay [J]. *Teratog, Carcinog Mutag*, 1999, 19(4):

- 275–280.
- [7] 黄昕, 厉曙光. 酞酸酯毒性作用及其机制的研究进展[J]. 环境与职业医学, 2004, 21(3): 198–201.
Huang Q, Li SG. Phthalate toxicity and its mechanism [J]. Environ Occup Med, 2004, 21(3): 198–201.
- [8] 刘慧杰, 舒为群. 邻苯二甲酸酯类化合物的毒理学效应及对人群健康的危害[J]. 第三军医大学学报, 2004, 26(19): 1778–1781.
Liu HJ, Shu WQ. Toxicological effects of phthalate esters and their harmful effects on population health [J]. J Third Milit Med Univ, 2004, 26(19): 1778–1781.
- [9] Sonnenschein C, Soto AM. An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists [J]. J Steroid Biochem Mol Biol, 1998, 65(16): 143–150.
- [10] Commission Regulation (EU) No 10 /2011 of 14 January on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S].
- [11] EN 14372 Child use and care articles-Cutlery and feeding utensils-Safety requirements and tests [S].
- [12] EN 15777 Textiles-Test method for phthalates [S].
- [13] CPSC-CH-C1001-09.3 Standard operating procedure for determination of phthalates [S].
- [14] Health Canada Method C34 Determination of phthalates in polyvinyl chloride consumer products [S].
- [15] GB/T 22048-2015 食品安全国家标准 玩具及儿童用品中特定邻苯二甲酸酯增塑剂的测定[S].
GB/T 22048-2015 National food safety standard Determination of specific phthalate plasticizers in toys and children's products [S].
- [16] GB/T 21911-2008 食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S].
GB/T 21911-2008 National food safety standard Determination of phthalate esters in food [S].
- [17] GB 5009.271-2016 食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S].
GB 5009.271-2016 National food safety standard Determination of phthalate esters in food [S].
- [18] GB 9685-2008 食品安全国家标准 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].
GB 9685-2008 National food safety standard Food containers, packaging materials, the use of additives, health standards [S].
- [19] GB 31604.30-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定[S].
GB 31604.30-2016 National food safety standard Food contact materials and articles - Determination of phthalate and determination of migration [S].
- [20] SNT 2249-2009 塑料及其制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的测定[S].
SNT 2249-2009 Determination of phthalate-based plasticizers in plastics and their products [S].
- [21] SNT 4121-2015 食品接触材料 高分子材料橄榄油模拟物中邻苯二甲酸酯的测定[S].
SNT 4121-2015 Food contact materials-Determination of phthalates in olive oil mimetics [S].
- [22] DB13T 1081.30-2009 食品用包装材料及制品塑料第30部分: 6种邻苯二甲酸酯特定迁移量的测定[S].
DB13T 1081.30-2009 Packaging materials and articles for foodstuffs-Part 30: Determination of specific migration of six phthalates [S].
- [23] Arthur CL, Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers [J]. Anal Chem, 1990, 62(19): 2145–2148.
- [24] Poole CF, Gunatilleka AD, Sethuraman R. Contributions of theory to method development in solid-phase extraction [J]. J Chromatogr A, 2000, 885(1): 17–39.
- [25] Lord H, Pawliszyn J. Evolution of solid-phase microextraction technology [J]. J Chromatogr A, 2000, 885(1): 153–193.
- [26] 王炎, 张永梅. 液相微萃取研究与应用[J]. 化学进展, 2009, 04: 696–704.
Wang Y, Zhang YM. Research and application of liquid microextraction [J]. Chem Prog, 2009, 04: 696–704.
- [27] 李婷, 侯晓东, 陈文学, 等. 超声波萃取技术的研究现状及展望[J]. 安徽农业科学, 2006, 13: 3188–3190.
Li T, Hou XD, Chen XW, *et al.* Research status and prospect of ultrasonic extraction technology [J]. Anhui Agric Sci, 2006, 13: 3188–3190.
- [28] 王丽媛, 周灵辉. 快速溶剂萃取技术在环境监测中的应用[J]. 黑龙江环境通报, 2011, 04: 59–61.
Wang LY, Zhou LH. Application of rapid solvent extraction technology in environmental monitoring [J]. Environ Bull Heilongjiang Prov, 2011, 04: 59–61.
- [29] 王鑫, 许小苗, 俞晔, 等. 固相萃取-气相色谱法同时测定水中的酞酸酯类环境激素[J]. 食品工业科技, 2008, 29(4): 287–289.
Wang X, Xu XM, Yu H, *et al.* Simultaneous determination of phthalic acid esters in water by solid phase extraction and gas chromatography [J]. Food Sci Technol, 2008, 29(4): 287–289.
- [30] 王若苹. 固相微萃取-毛细管气相色谱法快速分析水中酞酸酯[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(4): 249–252.
Wang RP. Rapid analysis of phthalate esters in water by solid phase microextraction and capillary gas chromatography [J]. Environ Poll Prev, 2003, 25(4): 249–252.
- [31] 李波平, 林勤保, 宋欢, 等. 快速溶剂萃取-高效液相色谱测定塑料中邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 应用化学, 2008, 2(1): 63–66.
Li BP, Lin QB, Song H, *et al.* Determination of phthalate esters in plastics by rapid solvent extraction-high performance liquid chromatography [J]. Appl Chem, 2008, 2(1): 63–66.
- [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, 25(4): 577–580.
Wang ML, Kou LJ, Zhang YQ, *et al.* Determination of phthalates in vegetables by solid phase dispersion-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2007, 25(4): 577–580.
- [33] Cao XL. Phthalate esters in foods: sources, occurrence, and analytical methods [J]. Compr Rev Food Sci Food Saf, 2010, 9(1): 21–43.
- [34] 刘红河, 黄晓群, 李瑞园. 食品及塑料食品包装袋中邻苯二甲酸酯类的 HPLC-MS/MS 法测定结果分析[J]. 职业与健康, 2009, 25(18): 1915–1918.
Liu HH, Huang XQ, Li RY. Analysis of phthalic esters in food and plastic food packaging bags by HPLC-MS/MS [J]. Occup Health, 2009, 25(18): 1915–1918.
- [35] 张丽丽, 陈焕文, 李建强, 等. 邻苯二甲酸酯类化合物检测方法研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47(2): 241–247.
Zhang LL, Chen HW, Li JQ, *et al.* Advances in the detection of phthalate esters [J]. Phys Test Chem Anal Part B (Chem Anal), 2011, 47(2): 241–247.

- [36] 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, (10), 1036-1040, 1047.
Lu CS, Li W, Tu HY, *et al.* Determination of phthalates in food by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2010, (10), 1036-1040, 1047.
- [37] 颜慧, 张春雷. GC-MS 法测定水中邻苯二甲酸酯[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(1): 111-113.
Yan H, Zhang CL. Determination of phthalates in water by GC-MS [J]. Environ Sci Manag, 2009, 34(1): 111-113.
- [38] 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 phthalates in food by solid phase extraction-gas chromatography - mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2012, 30(1): 27-32.
- [39] 陈美凤, 孙章华. 果汁中邻苯二甲酸酯类增塑剂的测定[J]. 广州化工, 2012, 40(21): 98-100.
Chen MF, Sun ZH. Determination of phthalate-based plasticizers in fruit juices [J]. Guangzhou Chem Ind, 2012, 40(21): 98-100.
- [40] 吴慧勤, 朱志鑫. 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 ZJ. Determination of 21 phthalates in different kinds of food by gas chromatography and their distribution [J]. J Instrum Anal, 2011, 30(10): 1079-1087.
- [41] 付善良, 丁利, 焦艳娜, 等. 纸质食品包装材料中 26 种有机残留物的检测[J]. 包装工程, 2014, 35(03): 16-21.
Fu SL, Ding L, Jiao YN, *et al.* Detection of 26 organic residues in paper food packaging materials [J]. Packag Eng, 2014, 35(03): 16-21.
- [42] 刘超, 李来生, 王上文, 等. 液相色谱-电喷雾质谱联用法测定饮料中的邻苯二甲酸酯[J]. 色谱, 2007, 25(5): 766-767.
Liu C, Li LS, Wang SW, *et al.* Determination of phthalates in beverage by liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2007, 25(5): 766-767.
- [43] 李晓芹, 金尉, 王莉莉. 食品中邻苯二甲酸酯测定方法的优化[J]. 中国食品添加剂, 2017, 151: 178-183.
Li XQ, Jin W, Wang LL. Optimization of determination method of phthalate esters in food [J]. China Food Addit, 2017, 151: 178-183.
- [44] 王会锋, 董小海, 贾斌, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定大葱等蔬菜中 23 种邻苯二甲酸酯类化合物残留[J]. 色谱, 2015, 33(05): 545-550.
Wang HF, Dong XH, Jia B, *et al.* Determination of 23 phthalates residues in vegetables from green onion by solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2015, 33(05): 545-550.
- [45] 李玉玉, 凌云, 郭浩楠, 等. 气相色谱-质谱法测定水产品中 24 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 分析测试学报, 2013, 32(04): 408-413.
Li YY, Ling Y, Guo HN, *et al.* Determination of 24 phthalates in aquatic products by gas chromatography - mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2013, 32(04): 408-413.
- [46] 历闫, 伍军, 胡光辉. 气相色谱质谱法测定食用油中 16 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 食品工业科技, 2016, 37(08): 81-84.
Li Y, Wu J, Hu GH. Determination of 16 phthalate plasticizers in edible oil by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Sci Technol Food Ind, 2016, 37(08): 81-84.
- [47] 彭碧宁, 李忠, 林加燕, 等. 食品中 22 种邻苯二甲酸酯类的测定及包装材料中邻苯二甲酸酯类迁移量的研究[J]. 口岸卫生控制, 2014, 19(04): 17-25.
Peng BN, Li Z, Lin JY, *et al.* Determination of 22 phthalates in food and study on the migration of phthalates in packaging materials [J]. Port Health Control, 2014, 19(04): 17-25.
- [48] 薄艳娜, 李蓉, 张朋杰, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定焙烤食品及其塑料包装中 31 种邻苯二甲酸酯[J]. 色谱, 2016, 34(9): 868-879.
Bo YN, Li R, Zhang PJ, *et al.* Determination of 31 phthalates in bakery and its plastic packaging by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2016, 34(9): 868-879.
- [49] Miriany AM, Leiliane CA, Zenilda de LC. Analysis of plasticiser migration to meat roasted in plastic bags by SPME-GC-MS [J]. Food Chem, 2015, 178: 195-200.
- [50] 王宽强, 张旭龙, 马玲, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食品包装材料中 10 种增塑剂[J]. 分析科学学报, 2013, 29(5): 660-664.
Wang KQ, Zhang XL, Ma L, *et al.* Determination of 10 plasticizers in food packaging materials by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Anal Sci, 2013, 29(5): 660-664.
- [51] 杜鹏程, 姜童祥, 巩颢. GC-MS/MS 法测定食用植物油中 17 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(05): 620-623.
Du PC, Jiang TX, Gong B. Determination of 17 phthalates in edible vegetable oil by GC-MS/MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, 24(05): 620-623.
- [52] 方丽, 林泽鹏, 林晨, 等. 气质联用法测定食品包装材料中 22 种邻苯二甲酸酯残留方法的探讨[J]. 食品工业, 2015, 36(01): 291-296.
Fang L, Lin ZP, Lin C, *et al.* Determination of 22 phthalates residues in food packaging materials by gas chromatography - mass spectrometry [J]. Food Ind, 2015, 36(01): 291-296.

(责任编辑: 姚 菲)

作者简介



陈满英, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为化工和环保行业产品检测和科研标准化。

E-mail: 103427809@qq.com