

气相色谱-质谱法同时测定肉制品中 6 种 新型柠檬酸酯类物质残留

陈克云, 鞠 香, 李芳芳, 王艳丽, 李海霞, 李 霞, 申中兰, 刘艳明*, 胡 梅

[山东省食品药品检验研究院, 国家市场监管重点实验室(肉及肉制品监管技术), 济南 250101]

摘 要: **目的** 建立气相色谱-质谱法同时测定肉制品中 6 种新型柠檬酸酯类物质残留量的分析方法。**方法** 样品经乙腈提取, 提取液用乙二胺-N-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA)/硅胶(silica)复合固相萃取柱净化, 选择离子监测(selected ion monitoring, SIM)模式进行检测, 基质匹配曲线外标法定量。**结果** 采用基质匹配标准曲线定量的方法降低了基质效应, 满足定量要求。该方法线性关系良好, 6 种柠檬酸酯类物质的线性范围为 0.05~2.00 mg/L, 相关系数(r^2)均大于 0.999。在 0.1、0.2、0.5 mg/kg 3 个不同加标浓度水平下 6 种柠檬酸酯类物质的回收率为 93.0%~115.3%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs) ($n=6$) 为 1.3%~9.4%。方法检出限为 0.01~0.02 mg/kg, 方法定量限为 0.03~0.05 mg/kg。**结论** 该方法前处理操作简便, 灵敏度高、准确度高、抗干扰能力强, 实现了肉制品中 6 种新型柠檬酸酯类物质残留的同时测定。

关键词: 气相色谱-质谱法; 柠檬酸酯类物质; 肉制品

Simultaneous determination of 6 kinds of new citrate esters residues in meat products by gas chromatography-mass spectrometry

CHEN Ke-Yun, JU Xiang, LI Fang-Fang, WANG Yan-Li, LI Hai-Xia, LI Xia,
SHEN Zhong-Lan, LIU Yan-Ming*, HU Mei

(Shandong Institute for Food and Drug Control, Key Laboratory of Supervising Technology for Meat and Meat Products for State Market Regulation, Jinan 250101, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for simultaneous determination of 6 kinds of new citrate esters residues in meat products by gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted with acetonitrile, and the extract was purified using a primary secondary amine (PSA)/silica gel composite solid-phase extraction column, detected under selected ion monitoring mode, and quantified by the matrix matching curve external standard method. **Results** The matrix effect was reduced by the matrix matching standard curve quantification method, which met the quantitative requirements. The linear relationship of the method was good. The linear ranges of the 6 kinds of citrate esters were 0.05–2.00 mg/L, and the correlation coefficients (r^2) were greater than 0.999. The recoveries of the 6 kinds of citrate esters at the 3 spiked concentrations of 0.1, 0.2, and 0.5 mg/kg were 93.0%–115.3%, and the relative standard deviations (RSDs) ($n=6$) were 1.3%–9.4%. The limits of detection were 0.01–0.02 mg/kg, and the limits of quantitation were 0.03–0.05 mg/kg. **Conclusion** The method has the advantages of simple pretreatment, high sensitivity, high accuracy and strong anti-interference ability, and can

*通信作者: 刘艳明, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测与科研。E-mail: msymliu@163.com

*Corresponding author: LIU Yan-Ming, Ph.D, Professor, Shandong Institute of Food and Drug Control, No.99, Tianluo Road, Gaoxin District, Jinan 250101, China. E-mail: msymliu@163.com

simultaneously determine the residues of 6 kinds of citrate esters in meat products.

KEY WORDS: gas chromatography-mass spectrometry; citrate esters; meat products

0 引言

邻苯二甲酸酯类物质因其生殖毒性、内分泌干扰效应等危害对人类和环境构成了严重的威胁^[1-3],国内外出台多项法律法规限制其使用。柠檬酸酯类物质具有较低的迁移率和毒性^[4-5],成为邻苯二甲酸酯类物质的新型替代产品^[6]。美国食品药品监督管理局批准柠檬酸三丁酯等部分物质可作为食品接触材料的添加剂^[7],我国 GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》规定乙酰柠檬酸三丁酯可在食品包装材料中使用。此外,欧盟执行条例(EU) No 872/2012 规定柠檬酸三乙酯和乙酰柠檬酸三丁酯可作为调味料添加到食品中。柠檬酸酯类物质已广泛应用于肉制品及乳制品包装、饮料的瓶塞和密封圈等食品接触材料中^[8],然而,有报道称柠檬酸酯类物质具有胚胎发育毒性、细胞毒性、激素干扰效应等危害^[9-13]。

柠檬酸酯类物质可通过浸出的方式从包装材料迁移至食品中,在一定的温湿度、压力等条件下还可释放到空气、水中造成环境污染,并进一步富集至食品中^[14]。有研究表明,柠檬酸酯类物质在肉类、蔬菜、谷物、清酒等食品中均有检出,VERONICA 等^[15]从西班牙食品中检测到乙酰柠檬酸三丁酯及柠檬酸三乙酯和柠檬酸三丁酯;ZHANG 等^[16]研究发现肉类、蔬菜和谷物中柠檬酸酯类物质的浓度和检出频率较高;TSUMURA 等^[17]在瓶装清酒等食品中发现了乙酰柠檬酸三丁酯污染,清酒中的含量高达 7.30 $\mu\text{g/g}$ 。

目前,国内外相继出台法规限制食品包装材料中柠檬酸酯类物质的使用,规定其在食品中的特定迁移限量总量[total specific migration limits, SML(T)]。欧盟法规(EU) No 10/2011 规定柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯的 SML(T)分别为 32、60 mg/kg ;我国 GB 9685—2016 规定乙酰柠檬酸三丁酯的 SML(T)为 60 mg/kg 。而食品中的柠檬酸酯类物质国内外均尚未制定相关残留限量。柠檬酸酯类物质的主要检测技术有气相色谱-质谱法^[17-18]和液相色谱-质谱法^[19-20],研究领域多集中在食品及烟用包装材料、香精香料、室内灰尘和空气污染物等^[21-25],在食品领域的检测研究较少,往往只检测乙酰柠檬酸三丁酯这一种的残留量^[17,26],对其他检出频率较高的潜在柠檬酸酯类物质未作研究,而且食品基质复杂,检测中常存在共提取物多、定量准确度差等问题,因此,亟需开展食品中典型柠檬酸酯类物质的精准分析检测技术。

本研究拟针对肉制品这类高油脂、易受迁移污染的高风险食品,利用气相色谱-质谱法,建立柠檬酸三甲酯(trimethyl citrate, TMC)、柠檬酸三乙酯(triethyl citrate, TEC)、柠檬酸三丁酯(tributyl citrate, TBC)、乙酰柠檬酸三乙酯(acetyl triethyl citrate, ATEC)、乙酰柠檬酸三丁酯(acetyl tributyl citrate, ATBC)、乙酰柠檬酸三正己酯(butyryl trihexyl citrate, BTHC) 6 种典型柠檬酸酯类物质的高灵敏度、高选择性的检测方法,解决食品中柠檬酸酯类物质定量准确度差的问题,为我国食品中柠檬酸酯类物质检测标准的制定与风险监管提供有力技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

GCMS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司); SQP 型电子天平(精度 0.01 g, 北京赛多利斯天平有限公司); MS3 涡旋混合器(德国 IKA 公司); KQ-800DE 超声清洗机(昆山市超声仪器有限公司); N-EVAP116 氮吹仪(美国 Organomation 公司); 3-18KS 离心机(德国 Sigma 公司); HP-5MS 色谱柱(30 $\text{m} \times 250 \mu\text{m}$, 0.25 μm , 美国 Agilent Technologies 公司)。

1.2 试剂与材料

乙腈、正己烷、二氯甲烷(色谱纯, 德国默克有限公司); 氯化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); Cleanert PSA/Silica 固相萃取柱(规格 1 g/6 mL, 天津博纳艾杰尔科技有限公司); 6 种柠檬酸酯类物质标准品(纯度 $\geq 96\%$, 广州佳途科技股份有限公司); 肉制品(火腿肠 12 份、扒鸡, 市售)。

1.3 标准溶液的配制

1.3.1 标准储备溶液

准确称取 6 种柠檬酸酯类物质标准品各 10 mg 至 10 mL 容量瓶中,用正己烷溶解并定容至刻度,配制成质量浓度为 1000 mg/L 的标准储备液,置于 4℃冰箱中保存。

1.3.2 标准工作溶液

准确移取适量标准储备溶液,用正己烷分别稀释成质量浓度为 0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 mg/L 的系列标准工作溶液。

1.4 前处理方法

称取 1 g(精确至 0.01 g)试样于 15 mL 离心管中,加入 5 mL 乙腈、0.5 g 氯化钠,涡旋混匀 2 min,超声提取 10 min, 4000 r/min 离心 5 min,上清液待净化。

将 Cleanert PSA/silica 小柱依次用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 乙腈活化, 弃去流出液。将上述上清液上样于 Cleanert PSA/Silica 小柱上, 收集流出液, 用 5 mL 乙腈洗脱目标物并收集。流出液于 40℃氮吹至近干, 用 1 mL 正己烷复溶, 涡旋混匀, 供气相色谱-质谱检测。

选取空白样品, 按上述方法处理至氮吹浓缩近干, 分别加入 1 mL 1.3.2 系列标准工作溶液, 配制成基质匹配工作溶液, 临用时现配。

1.5 仪器条件

1.5.1 气相色谱条件

色谱柱: HP-5MS 毛细管柱(30 m×250 μm, 0.25 μm); 进样口温度: 280℃; 进样模式: 不分流; 载气: 氮气, 流速: 1 mL/min; 程序温度: 100℃保持 1 min, 20℃/min 升温至 290℃保持 6 min。

1.5.2 质谱条件

离子化模式: 电子轰击离子源(electron ionization, EI); 采集模式: 选择离子监测(selected ion monitoring, SIM)扫描。离子源温度: 230℃; 四极杆温度: 150℃; 传输线温度: 280℃; 溶剂延迟: 5 min。化合物信息及质谱参数见表 1。

1.6 基质效应评价方法

采用基质匹配标准曲线的斜率与溶剂标准曲线的斜

率的比值(matrix effect, ME), 来定量评价柠檬酸酯类塑化剂的基质效应。公式为 $ME/\%=[\text{基质匹配标准曲线的斜率}/\text{溶剂标准曲线的斜率}-1]\times 100\%$ 。ME 为 0 表示无基质效应, 绝对值越大表明基质效应越强, 在-15%~15%之间, 表示基质效应影响不明显。

1.7 数据处理

定性、定量使用日本岛津公司 Lab Solutions GC-MS SolutionVer 5 软件进行相关数据处理和分析。

2 结果与分析

2.1 气相色谱与质谱条件选择

根据柠檬酸酯类物质的极性和沸点, 选用 HP-5MS 色谱柱(固定相为 5%苯基+95%聚二甲基硅氧烷)进行分析, 通过全扫描模式对 6 种柠檬酸酯物质的标准溶液进行定性分析, 优化确定仪器分析参数、定量离子和定性离子, 采用 SIM 模式对 6 种柠檬酸酯物质进行定量。6 种柠檬酸酯类物质的保留时间、定量离子和定性离子见表 1, 基质匹配混合标准溶液的色谱图见图 1。由图 1 可以看出, 通过采用程序升温, 6 种柠檬酸酯物质具有良好的响应和分离度, 色谱峰满足检测要求。

表 1 6 种柠檬酸酯类物质信息及质谱参数
Table 1 Information and MS parameters of 6 kinds of citrate esters

化合物	简称	CAS 号	定量离子(<i>m/z</i>)	定性离子(<i>m/z</i>)	保留时间/min
柠檬酸三甲酯	TMC	1587-20-8	143	101, 175, 144	5.530
柠檬酸三乙酯	TEC	77-93-0	157	115, 203, 129	6.730
乙酰柠檬酸三乙酯	ATEC	77-89-4	157	115, 203, 213	7.240
柠檬酸三丁酯	TBC	77-94-1	185	129, 259, 111	9.425
乙酰柠檬酸三丁酯	ATBC	77-90-7	185	129, 259, 157	9.750
乙酰柠檬酸三正己酯	BTHC	82469-79-2	213	315, 129, 157	13.130

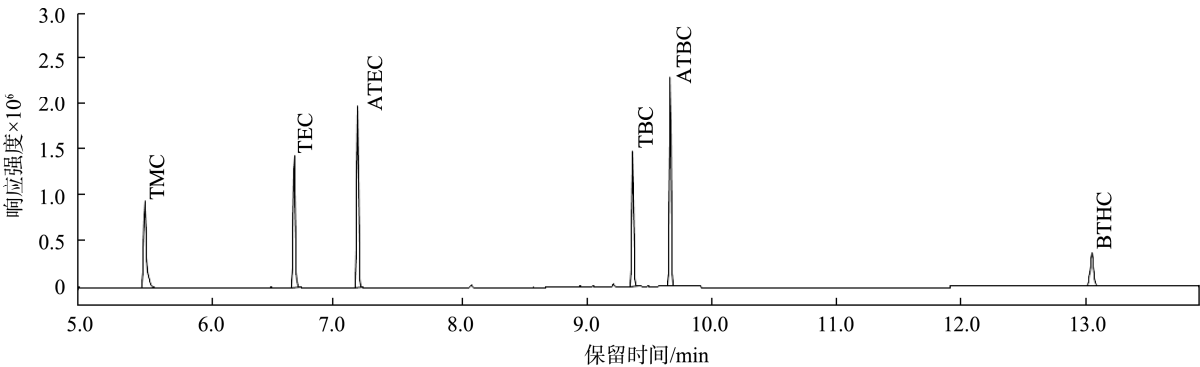


图 1 6 种柠檬酸酯类物质的色谱图(1.0 mg/L)
Fig.1 Chromatograms of 6 kinds of citrate esters (1.0 mg/L)

2.2 前处理条件的优化

2.2.1 提取溶剂的选择

本研究考察了正己烷、乙酸乙酯、乙腈 3 种提取溶剂对 6 种柠檬酸酯类物质的提取效率, 结果表明: 正己烷作为提取溶剂时, TMC 的回收率较低为 51%~70%, 推测是由于不同柠檬酸酯类物质的正辛醇水分配系数不同, 导致其在正己烷中的溶解度不同。乙酸乙酯和乙腈作为提取溶剂时, 6 种柠檬酸酯类物质的回收率结果均满足要求, 考虑到肉制品基质富含油脂及蛋白质的特点, 乙酸乙酯作为提取溶剂时, 会提取出较多的油脂, 对色谱柱造成损害。乙腈作为提取溶剂, 蛋白质沉淀效果较好, 在高效提取的同时能较少的提取到油脂。因此, 最终选择乙腈为提取溶剂。

2.2.2 提取体积的考察

本研究考察了不同提取溶剂体积对 6 种柠檬酸酯类物质提取效率的影响。在空白火腿肠样品中添加 0.2 mg/kg 的柠檬酸酯类物质, 分别用 1、2、5、10 mL 乙腈对 6 种柠檬酸酯类物质进行提取。结果显示, 随着提取体积的增大, 6 种柠檬酸酯类物质的回收率也在提高, 当提取体积为 5 mL 时就能达到较好的提取效果, 结果见图 2。因此选择提取体积为 5 mL。

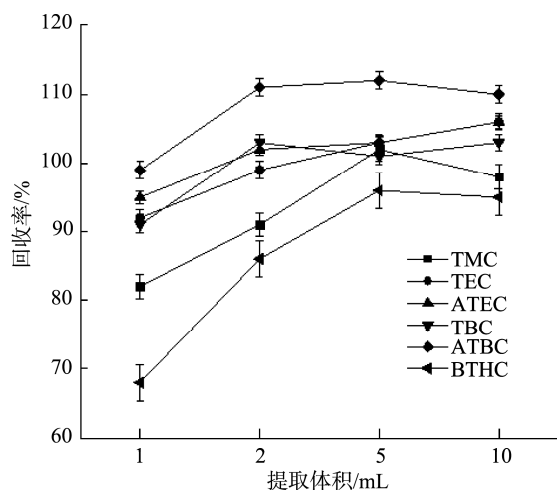


图 2 不同溶剂提取体积对提取效率的影响(n=6)

Fig.2 Effects of different solvent extraction volumes on extraction efficiencies (n=6)

2.2.3 超声提取时间的考察

超声提取时间是影响提取过程的重要因素之一。在空白火腿肠样品中添加 0.2 mg/kg 的柠檬酸酯类物质, 考察了不超声、超声 5、10、20 min 时的回收率。结果见图 3, 随着超声时间的增加, ATEC、ATBC 和 BTHC 的回收率逐渐增加, TMC、TEC、TBC 的回收率变化不明显, 综合考虑提取效率和时间成本, 选择超声时间为 10 min。

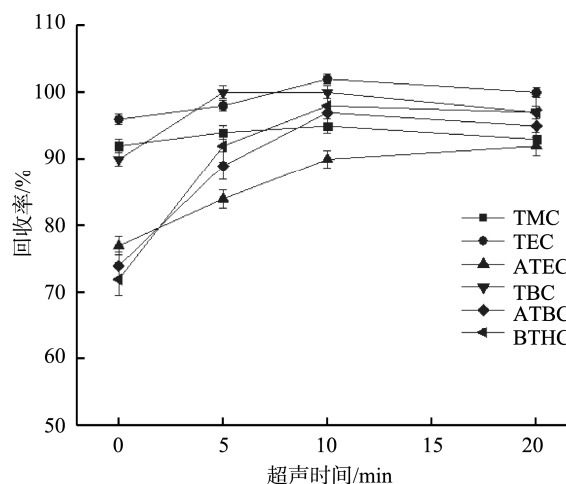


图 3 不同超声时间对提取效率的影响(n=6)

Fig.3 Effects of different ultrasonic times on extraction efficiencies (n=6)

2.2.4 净化方式的选择

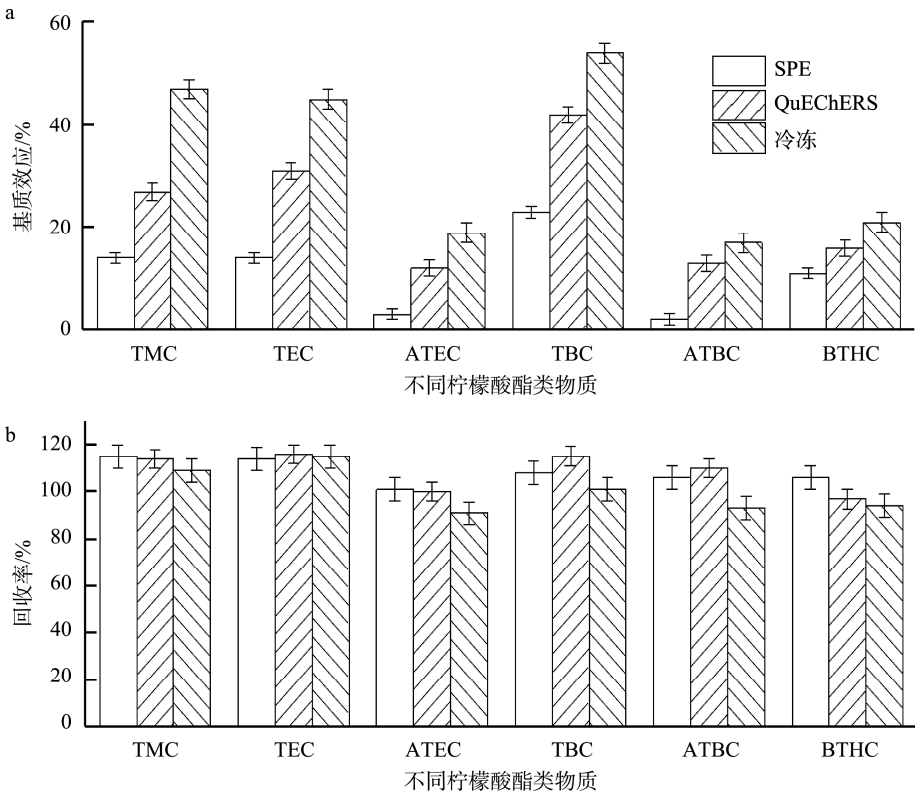
肉制品基质复杂, 含有大量的蛋白质和脂溶性成分, 乙腈在提取目标物时会提取出很多杂质, 如果不净化会影响目标物的准确定量并对色谱系统产生污染, 因此如何高效去除提取液中的蛋白质、脂溶性成分等杂质是前处理的关键步骤。本研究考察了冷冻除脂、QuEChERS 净化和固相萃取柱净化 3 种方式的净化效果。

冷冻除脂虽然操作简便、成本低, 但常需-20℃冷冻至少 2 h 以上^[27], 该方法耗时长、效率较低, 且提取液脱离冷冻环境后部分油脂很快又溶解在溶剂中、净化效果差。QuEChERS 净化具有简便、快速、经济等优势, 广泛应用于农药残留、污染物检测等领域^[28-30], 其填料含 PSA、C₁₈, 能有效去除有机酸、脂肪等杂质, 但该净化管为塑料材质可能会引入实验本底。PSA/silica 复合固相萃取柱以 PSA 和未键合硅胶为吸附剂, 能有效分离非极性、弱极性化合物、油脂等, 且为玻璃材质, 能有效降低样品的空白本底值。

图 4 中回收率实验结果显示, 3 种净化方式下 6 种柠檬酸酯类物质的回收率均在 91%~116% 之间, 均满足实验要求。基质效应结果显示, 冷冻除脂时基质效应最强, 为 17%~54%, QuEChERS 净化后的基质效应比冷冻除脂有所降低, PSA/silica 固相萃取柱净化的基质效应最弱, 除 TBC 为 23%, 其他 5 种柠檬酸酯类物质的基质效应均小于 15%。故本研究选择 PSA/silica 固相萃取柱作为净化除脂方式。

2.3 基质效应的考察

基质效应的存在影响质谱方法定量的准确性, 因此有必要对建立的质谱方法进行基质效应考察。本研究考察了肉制品中 6 种柠檬酸酯类物质的基质效应, 结果表明, TBC 的 ME 为 23%, 存在基质增强效应, 其他 5 种柠檬酸酯类物质的基质效应均小于 15%, 无显著影响。基质匹配标准工作溶液定量, 是质谱技术中消除基质干扰、提高定量准确度最有效的方法。因此, 本研究采用基质匹配标准工作溶液定量。



注: a: 基质效应; b: 回收率。

图 4 不同净化方式的回收率和基质效应(n=6)

Fig.4 Recovery rates and matrix effects of different purification methods (n=6)

2.4 方法学参数

2.4.1 标准曲线及方法检出限与定量限

6 种基质匹配的柠檬酸酯类物质标准系列溶液按照 1.5 进行分析,以目标化合物的质量浓度为横坐标(X, mg/L),峰面积为纵坐标(Y)绘制标准曲线,得出线性方程。同时以 3 倍基线噪音(S/N=3)确定方法检出限(limits of detection, LODs),以 10 倍基线噪音(S/N=10)确定方法定量限(limits of quantification, LOQs),具体结果见表 2。结果表明,在 0.05~2.00 mg/L 范围内柠檬酸酯类物质线性关系良好,相关系数均大于 0.999,检出限的范围为 0.01~0.02 mg/kg,定量限范围为 0.03~0.05 mg/kg,说明本方法灵敏度高。

2.4.2 精密度及准确度

按照本研究建立的方法,对火腿肠、扒鸡空白样品进行加标回收实验。分别添加 3 个不同浓度的水平,每个加标水平做 6 个平行,考察方法的回收率和精密度。结果表明,在 0.1、0.2、0.5 mg/kg 3 个加标水平下,平均加标回收率在 93.0%~115.3% 之间,相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)在 1.3%~9.4%之间。结果表明,本研究建立的方法回收率高、精密度好,能满足肉制品中 6 种柠檬酸酯

类物质的检测要求。结果见表 3、4。

2.5 实际样品的测定

应用本研究建立的方法,对 16 份肉制品中的 6 种柠檬酸酯类物质含量进行检测分析,结果显示,有 7 份样品检出柠檬酸酯类物质,其中 3 份火腿肠检出 TEC,含量为 0.069~0.144 mg/kg,4 份火腿肠检出 ATBC,含量为 4.47~6.25 mg/kg。在检出的目标物中,TEC 含量较低,ATBC 的含量远低于 GB 9685—2016 中的规定值。

3 结 论

本研究首次建立了气相色谱-质谱法准确、高效检测肉制品中 6 种柠檬酸酯类物质的分析方法。本研究考察了色谱条件、质谱条件和前处理条件,考察了基质效应,使用基质匹配法配制标准曲线,有效减弱基质效应的影响,确保定量的准确性。本方法检出限为 0.01~0.02 mg/kg,定量限为 0.03~0.05 mg/kg,灵敏度高,操作特异性好、精密度高,能准确、高效地监测肉制品中柠檬酸酯类物质的迁移情况,为肉制品中柠檬酸酯类物质的风险监测和风险评估提供技术支持。

表 2 6 种柠檬酸酯物质的线性方程、相关系数及方法检出限和定量限
Table 2 Linear equations and correlation coefficients, LODs and LOQs of 6 kinds of citrate esters

化合物	线性方程	相关系数	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
TMC	$Y=988965X-41905$	0.9992	0.01	0.03
TEC	$Y=1180757X-48584$	0.9993	0.02	0.05
ATEC	$Y=1173646X-29292$	0.9991	0.01	0.03
TBC	$Y=988219X-35875$	0.9994	0.01	0.03
ATBC	$Y=1020792X-18194$	0.9995	0.01	0.03
BTHC	$Y=405494X-63918$	0.9996	0.02	0.05

表 3 火腿肠中 6 种柠檬酸酯类物质的添加回收率和精密度(n=6)
Table 3 Average recoveries and RSDs of 6 kinds of citrate esters in meat sample matrices (n=6)

化合物	0.1 mg/kg		0.2 mg/kg		0.5 mg/kg	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
TMC	111.8	5.4	106.9	7.2	95.6	7.3
TEC	114.8	3.8	110.6	4.9	98.2	3.6
ATEC	98.2	8.2	97.1	3.9	93.0	4.0
TBC	113.2	1.9	115.3	3.1	101.4	4.1
ATBC	104.5	5.6	102.3	2.1	96.0	4.6
BTHC	94.7	7.8	101.6	1.4	95.4	4.1

表 4 扒鸡中 6 种柠檬酸酯类物质的添加回收率和精密度(n=6)
Table 4 Average recoveries and RSDs of 6 kinds of citrate esters in meat sample matrices (n=6)

化合物	0.1 mg/kg		0.2 mg/kg		0.5 mg/kg	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
TMC	107.8	7.0	105.8	7.3	96.3	7.1
TEC	109.2	4.4	110.5	5.8	98.8	4.0
ATEC	100.2	9.3	98.4	4.8	93.3	4.5
TBC	109.2	5.4	113.1	4.4	101.6	3.6
ATBC	104.3	5.7	102.3	1.3	97.6	2.8
BTHC	96.5	9.4	101.9	2.5	97.1	3.3

参考文献

[1] ZAREAN M, KEIKHA M, POURSAFA P, *et al.* A systematic review on the adverse health effects of di-2-ethylhexyl phthalate [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23(24): 24642–24693.

[2] 张悦, 袁骐, 蒋玫, 等. 邻苯二甲酸酯类毒性及检测方法研究进展[J]. *环境化学*, 2019, 38(5): 1035–1046.

ZHANG Y, YUAN Q, JIANG M, *et al.* Research progress in toxicity and detection methods of phthalic acid esters [J]. *Environ Chem*, 2019, 38(5): 1035–1046.

[3] HWANG YH, PAIK MJ, YEE ST. Diisononyl phthalate induces asthma via modulation of Th1/Th2 equilibrium [J]. *Toxicol Lett*, 2017, 272: 49–59.

[4] LEDA C, JOYCE BP, PAULO AC, *et al.* Migration of conventional and new plasticizers from PVC films into food simulants: A comparative study [J]. *Food Control*, 2014, 44: 118–129.

[5] SUDHEER K. Recent developments of biobased plasticizers and their effect on mechanical and thermal properties of poly(vinyl chloride): A review [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 11659–11672.

[6] 王成, 万婷婷, 徐日炜. 生物基环保 PVC 增塑剂研究进展[J]. *现代化工*, 2021, 41(8): 72–79.

WANG C, WAN TT, XU RW. Progress on bio-based environmentally benign PVC plasticizers [J]. *Mod Chem Ind*, 2021, 41(8): 72–79.

[7] YANG Y, ZHANG L, XIONG Z, *et al.* Research progress in the heat resistance, toughening and filling modification of PLA [J]. *Sci China Chem*, 2016, 59(11): 1355–1368.

- [8] 刘佳玺. 食品包装材料中柠檬酸酯类塑化剂对细胞毒性效应的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2021.
LIU JX. Study on the toxic effects of citrate plasticizers in food packaging materials on cells [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2021.
- [9] SHEIKH IA, BEG MA. Structural characterization of potential endocrine disrupting activity of alternate plasticizers di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA), acetyl tributyl citrate (ATBC) and 2,2, 4-trimethyl 1,3-pentanediol diisobutyrate (TPIB) with human sex hormone-binding globulin [J]. *Reprod Toxicol*, 2018, 83: 46–53.
- [10] TAKESHITA A, IGARASHI MJ, NISHIYAMA K, *et al.* Acetyl tributyl citrate, the most widely used phthalate substitute plasticizer, induces cytochrome p450 3a through steroid and xenobiotic receptor [J]. *Toxicol Sci*, 2011, 123(2): 460–470.
- [11] XU Y, PARK SH, YOON KN, *et al.* Effects of citrate ester plasticizers and bis(2-ethylhexyl) phthalate in the OECD 28-day repeated-dose toxicity test (OECD TG 407) [J]. *Environ Res*, 2019, 172: 675–683.
- [12] SUNG CR, KANG HG, HONG JY, *et al.* Citrate ester substitutes for di-2-ethylhexyl phthalate: *In vivo* reproductive and *in vitro* cytotoxicity assessments [J]. *J Toxicol Environ Health A*, 2020, 83(17–18): 1–7.
- [13] ZUGHAI BI TA, SHEIKH IA, BEG MA. Insights into the endocrine disrupting activity of emerging non-phthalate alternate plasticizers against thyroid hormone receptor: A structural perspective [J]. *Toxics*, 2022, 10(5): 263.
- [14] 王滢. 食品复合塑料包装材料中残留有害物迁移行为的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2015.
WANG Y. Research on migration regularity of hazardous substances in composite plastic materials for food packaging [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2015.
- [15] VERONICA GI, RAQUEL S, JUANA B, *et al.* Estimates of dietary exposure of Spanish population to packaging contaminants from cereal based foods contained in plastic materials [J]. *Food Chem Toxicol*, 2019, 128: 180–192.
- [16] ZHANG YY, LI JH, SU GY. Comprehensively screening of citric acid ester (CAE) plasticizers in Chinese foodstuffs, and the food-based assessment of human exposure risk of CAEs [J]. *Sci Total Environ*, 2022, 817: 152933.
- [17] TSUMURA Y, ISHIMITSU S, KAIHARA A, *et al.* Phthalates, adipates, citrate and some of the other plasticizers detected in Japanese retail foods: A survey [J]. *J Health Sci*, 2002, 48(6): 493–502.
- [18] 赵海娟, 董振山, 李文伟, 等. 食品包装材料中柠檬酸酯类增塑剂 GC/MS/SIM 分析[J]. *食品工业*, 2018, 39(4): 268–271.
ZHAO HJ, DONG ZS, LI WW, *et al.* Analysis of citrate ester plasticizer in plastic food packaging by GC/MS/SIM [J]. *Food Ind*, 2018, 39(4): 268–271.
- [19] HYEON K, GI BK, MIN SC, *et al.* Liquid chromatography-tandem mass spectrometric analysis of acetyl tributyl citrate for migration testing of food contact materials [J]. *Microchem J*, 2018, 139: 475–479.
- [20] KIM H, JI YS, REHMAN SU, *et al.* Pharmacokinetics and metabolism of acetyl triethylcitrate, a water-soluble plasticizer for pharmaceutical polymers in rats [J]. *Pharmaceutics*, 2019, 11(4): 162.
- [21] 赵真真, 武金朋, 刘芳卫, 等. 环保型增塑剂的研究进展[J]. *绿色包装*, 2020, (12): 21–24.
ZHAO ZZ, WU JP, LIU FW, *et al.* Research progress of environmentally friendly plasticizers [J]. *Green Packag*, 2020, (12): 21–24.
- [22] 赵海娟, 李文伟, 赵琪, 等. 一种烟用纸质包装材料中柠檬酸酯类塑化剂含量的检测方法: 中国, CN108152424A[P]. 2018-06-12.
ZHAO HJ, LI WW, ZHAO Q, *et al.* The invention relates to a method for determining the content of citric acid ester plasticizer in paper packaging material for tobacco: China, CN108152424A [P]. 2018-06-12.
- [23] 李文伟, 赵海娟, 李庆祥, 等. 一种烟用香精香料中柠檬酸酯类塑化剂含量的检测方法: 中国, CN108426952A[P]. 2018-08-21.
LI WW, ZHAO HJ, LI QX, *et al.* The invention relates to a method for determining the content of citric acid ester plasticizer in tobacco flavor: China, CN108426952A [P]. 2018-08-21.
- [24] CHRISTIA C, POMA G, CABALLERO N, *et al.* Suspect screening analysis in house dust from Belgium using high resolution mass spectrometry; prioritization list and newly identified chemicals [J]. *Chemosphere*, 2020, 263: 127817.
- [25] ZHANG YY, LI JH, SU GY. Identifying citric acid esters, a class of phthalate substitute plasticizers, in Indoor dust via an Integrated target, suspect, and characteristic fragment-dependent screening strategy [J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(20): 13961–13970.
- [26] GARCIA IV, SENDON R, GARCIA F, *et al.* Migration studies of butylated hydroxytoluene, tributylacetyl citrate and dibutyl phthalate into food stimulants [J]. *J Sci Food Agric*, 2019, 99(4): 1586–1595.
- [27] 侯靖, 刘梦婷, 李首道, 等. 气相色谱-串联质谱法测定食用油中两种非邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. *色谱*, 2019, 37(12): 1368–1372.
HOU J, LIU MT, LI SD, *et al.* Determination of two non-phthalates plasticizers in edible oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(12): 1368–1372.
- [28] TSOCHATZIS E, BEGOU O, KALOGIANNIS S, *et al.* Development, validation and application of an ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method after QuEChERS cleanup for selected dichloroanilines and phthalates in rice samples [J]. *Foods*, 2022, 11(10): 1482.
- [29] ZHANG Q, BI S, WU Y, *et al.* Rapid screening of 84 pesticide residues in dendrobium by sin-QuEChERS nano purification column with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2022, 40(6): 565–575.
- [30] QI P, WANG J, LIU Z, *et al.* Integrated QuEChERS strategy for high-throughput multi-pesticide residues analysis of vegetables [J]. *J Chromatogr A*, 2021, 1659: 462589.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



陈克云, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测与科研。
E-mail: keyun2000@163.com



刘艳明, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测与科研。
E-mail: msymliu@163.com