

食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测方法进展

刘小文, 王娇娇, 齐成媚, 刘 婷, 袁志辉, 骆 鹰, 张祖姣, 袁先友*
(湖南科技学院生命科学与化学工程系, 湖南永州 425199)

摘要:综述了近几年来食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂在分析测定方法的研究进展, 包括气相色谱法、气相色谱-质谱联用法、高效液相色谱法、高效液相色谱-串联质谱法、近红外光谱法、免疫分析方法。比较了各种方法的特点及应用情况, 并对其发展趋势进行了展望, 以期对邻苯二甲酸酯类增塑剂的分析提供参考依据。

关键词:食品; 增塑剂; 邻苯二甲酸酯类; 检测

Research advances on phthalate plasticizers detection methods in food

LIU Xiao-wen, WANG Jiao-jiao, QI Cheng-mei, LIU Ting, YUAN Zhi-hui, LUO Ying,
ZHANG Zu-jiao, YUAN Xian-you*

(Department of Life Science & Chemical Engineering, Hunan University of Science and Engineering,
Yongzhou 425199, China)

Abstract: Several phthalate plasticizers detection methods which applied widely, such as gas chromatography (GC), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), high performance liquid chromatography (HPLC), liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS), near infrared spectroscopic (NIR), immunological analysis (IA) were summarized. Characteristics and application conditions for each method were compared, and their trend of development were also prospected, expecting to provide several basis for phthalate plasticizers analysis.

Key words: food; plasticizers; phthalic acid esters; detection

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)16-0253-05

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2014.16.0069

增塑剂, 又名“塑化剂”, 常被添加到塑料食品包装材料中以增加塑料制品的可塑性及延展性^[1-2], 邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)是一类使用普遍的增塑剂, 又称酞酸酯, 是环境激素类物质中的一类化合物, 常用的邻苯二甲酸酯类化合物主要包括邻苯二甲酸二甲基酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙基酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁基酯(DBP)等。邻苯二甲酸酯一般为无色透明的油状粘稠液体, 是邻苯二甲酸的一类重要衍生物, 难溶于水, 易溶于甲醇、乙醇、乙醚等有机溶剂, 难挥发且具高脂溶性, 属于中等极性物质。邻苯二甲酸酯是亲脂性的有机污染物, 可通过呼吸、饮食、皮肤接触直接进入人体和动物体内, 以吸附态附着在固体颗粒物上并在生物体内积累。动物实验表明其对人类和动物有雌性激素效应, 可以引起内分泌失调, 使之出现生殖系统病变^[3]。当食品包装中含有此类增塑剂时便可通过迁移进入到食品中, 从而进入人体, 这将干扰人体内激素的分泌,

若此类化合物长期蓄积在人体内, 可损害人体的生殖系统、免疫系统以及神经系统等, 并导致癌变和畸变, 美国环境保护署和中国环境监测总站已先后将该类化合物列为优先控制的污染物^[4]。厦门出入境检验检疫局检验检疫2011年6月对来自厦门口岸的1500个样次的进出口食品进行了PAEs物质检测, 结果表明邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬基酯(DINP)、邻苯二甲酸二丁基酯(DBP)的检出率较高, 共检出不合格食品32样次, 涉及饮料、香精香料、糖果、饼干、油脂类食品、油脂等^[5]。卫生部2011年6月1日公布了17种邻苯二甲酸酯类物质为违法添加的非食用物质, GB/T 21928-2008各邻苯二甲酸酯化合物的检出限为0.05mg/kg, 而GB 9685-2008^[6]规定了DEHP从食品包装材料迁移到食品的最大允许迁移量为1.5mg/kg, DBP为0.3mg/kg, DINP为9mg/kg。PAEs的毒性比二噁英、多氯联苯、多环芳烃等有机污染物低, 在环境中的残留时间短一些, 但是它的生产量比有机污染物大得多, 使用范围也广得多^[7], 几乎所有的人每天要接受它, 呼吸的空气、喝的水、吃的蔬菜、水果、畜产品、水产品甚至熟食的包装袋中均可能含有PAEs。因此, 对PAEs的研究具有直接的现实意义。随着国内外对PAEs研究的深入, 我国食品安全性检测应不仅仅停留在农残、重

收稿日期: 2013-11-20 * 通讯联系人

作者简介: 刘小文(1983-), 男, 博士, 讲师, 主要从事食品安全与生物安全方面的研究。

基金项目: 湖南省自然科学基金(13JJ6080); 湖南省重点学科建设项目(2011-76); 湖南省高校科技创新团队支持计划(2012-318)。

金属这一层次,为保障国民食品安全,提供符合国际标准的优质、安全的产品,建立深入、细致、全面的PAEs检测方法是生产生活的迫切需要。

1 气相色谱法

PAEs在环境和食品中的浓度较低,往往以 $\mu\text{g/L}$ 浓度级存在,这就给检测技术提出了更高的要求。气相色谱法(GC)的氢火焰检测器(FID)是一种高灵敏度通用性检测器,几乎对所有的有机物都有响应,检测限(LOD)达 10^{-13}g/s ,可用于测定食品中多种增塑剂。李一尘等^[8]利用气相色谱对食品中4种邻苯二甲酸酯类化合物进行检测,非油脂类食品LOD为 1.5mg/kg ,平均回收率为67.4%~92.9%,相对标准偏差(RSD)为1.6%~4.7%;油脂类食品LOD为 30mg/kg ,平均回收率为73.4%~96.1%,RSD为1.6%~2.8%,该方法前处理简单,能够满足液体饮料、果冻类、油脂类食品中4种邻苯二甲酸酯检测的需要。柴丽月等^[9]检测了油脂类固体食品、油脂类液体、非油脂类蔬菜、水果三类14种食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂,样品经正己烷超声波辅助提取、固相萃取浓缩富集等预处理后气相色谱分析,对样品进行添加回收实验,结果表明,当邻苯二甲酸酯类增塑剂添加浓度为 $5\sim 50\text{mg/kg}$ 时,回收率在72.3%~101.5%之间,RSD为2.69%~5.84%,说明本方法准确可靠。杨琼等^[10]建立测定食品类油脂中的邻苯二甲酸酯类化合物含量的GC/FID内标法,6种邻苯二甲酸酯的线性范围均为 $10\sim 200\text{mg/kg}$,相关系数 ≥ 0.9995 ,RSD($n=5$)为1.55%~2.42%,回收率为92.7%~103.8%,其LOD为DMP 0.28mg/kg ,DEP 0.30mg/kg ,DBP 0.32mg/kg ,邻苯二甲酸二丙酯(BAP) 0.24mg/kg ,DEHP 0.19mg/kg ,邻苯二甲酸二辛酯(DOP) 0.13mg/kg ,该法操作简便、准确、快速,且其LOD较低,特别适合食用油和油酯类食品痕量或微量的6种邻苯二甲酸酯的分析测定。李艳松等^[11]建立食品中16种邻苯二甲酸酯类化合物同时测定法,优化了色谱分离条件,该方法测定16种邻苯二甲酸酯的线性范围均为 $5.0\sim 50.0\mu\text{g/mL}$,相对标准偏差为2.13%~3.24%,加标回收率为83.3%~90.4%,优于中国国家标准测定方法。

2 气相色谱-质谱联用法

气相色谱-质谱联用(GC-MS)充分发挥色谱的高分离效率和质谱的强定性能力,近年来得到了广泛应用,已成为分析PAEs最为成熟、应用最广泛的一种分析手段,尤其选择离子方式(SIM)更提高了灵敏度,降低了检出限。该方法具有选择性好、线性范围宽、重复性好、定量准确等特点,适用于对食品及食品包装材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂的常规监测。但GC-MS法对样品前处理要求较高,分离异构体混合物时分辨率较低。王连珠等^[12]采用乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)固相材料分散净化技术,以气相色谱-质谱(GC-MS)在选择离子监测模式下测定罐头食品中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸苄基丁基酯(BBP)等。该方法在 $0.1\sim 5.0\text{mg/L}$ (DBP、BBP、DEHP、DNOP)、 $0.5\sim 25.0\text{mg/L}$ (DINP、DIDP)范围内呈良好线性关系,相关系数 >0.995 ,本方法采用分散净化技术

能有效去除食品杂质的干扰,萃取液直接进测定,大大节约溶剂用量。杨悠悠等^[13]采用GC-MS-SIM模式,显著提高了检测的灵敏度与选择性,并结合液液萃取及基质分散固相萃取的样品处理方式,建立了测定饮料、牛奶、白酒3类食品中16种邻苯二甲酸酯类增塑剂的分析方法,结果表明16种邻苯二甲酸酯类增塑剂的LOD范围为 $0.005\sim 0.025\text{mg/L}$,该法通过优化液液萃取及基质分散固相萃取样品前处理,获得了较高的回收率,可满足样品中痕量邻苯二甲酸酯类增塑剂检测要求。郑向华等^[12]建立了同时检测食品中23种邻苯二甲酸酯类化合物的固相萃取(SPE)-GC-MS分析方法,方法检出限为 $0.005\sim 0.05\text{mg/kg}$,定量限为 $0.02\sim 0.2\text{mg/kg}$,10种食品基质中3个加标水平的平均回收率为77%~112%,RSD为4.1%~12.5%,该方法具有快速、灵敏度高的等特点,可同时测定食品中多种PAEs化合物。卢春山等^[13]建立了食品中15种邻苯二甲酸酯类增塑剂的超声提取-SPE-GC-MS分析方法,考察了不同类食品的提取、净化方法,并对检测的色谱条件进行优化,通过基质加标校准曲线补偿邻苯二甲酸酯的基体效应,净化后食品萃取液的基质去除率达到80%;15种邻苯二甲酸酯的方法线性范围为 $1\sim 800\mu\text{g/kg}$,相关系数 >0.998 ,加标回收率为84%~115%,RSD($n=6$)为5.3%~9.4%。Sannino等^[14]采用GC-MS方法同时测定植物油、香蒜酱、番茄酱样品中12种邻苯二甲酸酯和4种柠檬酸酯的含量,样品用乙腈提取,佛罗里硅土净化,样品的平均回收率为71%~106%,RSD为7%~12%。Sun H等^[15]采用微波辅助萃取凝胶渗透色谱-固相萃取-高分辨气相色谱-串联质谱法(MAE-GPC-SPE-HRGC-MS/MS)测定食用植物油中20种邻苯二甲酸酯,结果表明校准曲线呈良好的线性关系,线性范围为 $5\mu\text{g/kg}\sim 2.50\text{mg/kg}$,相关系数 >0.999 ,平均回收率为93.04%~104.6%,RSD($n=7$)为1.01%~5.26%。Sun QJ等^[16]建立了GC-MS法测定了瓶装饮料中邻苯二甲酸酯类增塑剂的方法,该法的线性范围为 $0.01\sim 5\mu\text{g/L}$,相关系数 >0.997 ,加标回收率在97.27%~105.05%之间,可同时测定瓶装饮料中的DBP和DEHP。Li L等^[17]利用GC-MS同时测定食用油中15种邻苯二甲酸酯,其线性范围在 $0.001\sim 1\text{mg/L}$ 范围良好,相关系数均大于0.999,定量限为 $0.001\sim 2\mu\text{g/L}$,方法回收率70.50%~112%,该方法具有灵敏度高、检测限低,可用于食用油的定量分析研究。

3 高效液相色谱法

高效液相色谱(HPLC)是基于可在常温下实现分离和监测,由于其分离速度快、分离效率高、检测灵敏度高、用样量少,柱可反复使用、安全、自动化程度高等优点而在PAEs研究中得以广泛的应用,适用于油脂食品中增塑剂的分析测定,缺点是流动相毒性较大,易污染环境。张春雨等^[18]建立了油脂食品(方便面、油炸糕点、沙琪玛、食用油等)中5种主要邻苯二甲酸酯类增塑剂的GPC-HPLC分析方法,样品经石油醚超声提取,GPC净化后,采用反相HPLC进行分析,该法的相关系数皆 >0.997 ,5种目标物的检出

限为3.25~13.4 $\mu\text{g/L}$, 50mg/L添加时回收率为70.4%~113.6%, RSD为0.3%~5.8% ($n=3$), 建立的GPC净化方法可快速、有效地将邻苯二甲酸酯类从样品基体中分离出来, 使后续的HPLC同时分析油脂性样品中5种主要邻苯二甲酸酯类环境激素物质的方法更加可靠。王美丽等^[19]建立了肉制食品中5种邻苯二甲酸酯类增塑剂(PAEs)含量的高效液相色谱检测方法, 样品经正己烷提取, C_{18} 柱分离, 乙腈-水为流动相梯度洗脱, 226nm下检测, 5种PAEs分离特异性好, 在0.02~10 $\mu\text{g/mL}$ 之间均具有较好的线性关系, 检出限为4.4~13.8ng/mL, 高、中、低3水平的回收率均在79.5%~102.0%, RSD均在1.1%~14%之间, 该法特别适用于肉制食品中邻苯二甲酸酯类的检测。王楠等^[20]研究了高效液相色谱检测瓶装饮料中两种邻苯二甲酸酯(DNOP、DBP)的方法, DNOP和DBP的加标回收率分别在83.4%~93.4%和80.4%~86.0%之间, 两者的检出限均为0.01 $\mu\text{g/mL}$, 是一种快速、可行的检测饮料食品中邻苯二甲酸酯类含量的方法。张会军等^[21]研究了辣椒酱中14种邻苯二甲酸酯类环境激素的高效液相色谱-二极管阵列检测器(HPLC-DAD)检测方法, 样品通过石油醚超声提取, GPC净化, 氮吹浓缩后, 以乙腈-水为流动相, 方法线性相关系数 $R>0.998$, 检出限为0.25~2.0mg/kg, 在10mg/kg添加水平时样品加标回收率为85.7%~100.8%, RSD为0.37%~4.57%, 该方法灵敏、快速、高通量, 可用于14种邻苯二甲酸酯类化合物的测定。Zhang等^[22]建立了食品(食用油, 油炸方便面, 点心, 沙琪玛等)中5种主要的增塑剂的同时测定方法, 样品经石油醚超声波提取, 通过GPC柱纯化, HPLC分析, 该方法检出限为3.25~13.4 $\mu\text{g/L}$, 添加回收率在70.4%~113.6%之间, RSD为0.3%~5.8%, 该法简便、快速、实用, 可用于油脂食品中PAEs的样品的同时测定。施雅梅等^[23]建立了同时检测调味精粉、葡萄果冻、凤梨酥、鸡蛋面、柚子酱5种样品中17种邻苯二甲酸酯类化合物的高效液相色谱分析方法, 优化色谱条件下, DINP及其余16种分析物分别在0.5~10、0.05~10mg/L范围内线性关系良好, 仪器的LOD为0.001~0.02mg/L, 5种食品中17种分析物的加标回收率为70%~120%, RSD小于15%。

4 高效液相色谱-串联质谱法

液相色谱-质谱联用技术(LC-MS)是对有机物进行定性定量的高效简便的方法, 具有良好的灵敏度和选择性, 多残留检测能力, 高效、环保等优点, 但其检查仪器昂贵, 成本相对GC-MS较高。刘红河等^[24]建立液相色谱-串联质谱联用同时测定食品中5种邻苯二甲酸酯类(PAEs)残留的方法, 5种PAEs线性相关系数 $R>0.997$, 变异系数在1.2%~9.3%之间, 不同水平的加标回收率在80.9%~119.8%之间, 256种食品样品PAEs的检出率为32.6%, 该方法能满足各种食品样品分析要求, 为样品中痕量邻苯二甲酸酯的确证提供了重要技术手段。袁永添等^[25]建立了牛奶中邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)等共9种邻苯二甲酸酯(PAEs)的高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)测定方法, 9种PAEs

在2~200ng/mL范围内均具有良好的线性关系, 相关系数 ≥ 0.9983 , 平均加标回收率为88.0%~103.1%, RSD均小于10%, 方法的线性、灵敏度、准确度和精密性均能满足残留分析要求。岳丽君等^[26]用甲醇作为萃取溶剂、超声辅助萃取法提取样品中增塑剂, 运用高效液相色谱-电喷雾三重四极杆串联质谱(HPLC-ESI-MS)技术同时测定提取液中的13种PAEs, 建立了同时检测13种PAEs的测定方法, 灵敏度高、分析时间短。卓黎阳^[27]利用超高效液相色谱-串联四极杆质谱技术建立了酒中15种邻苯二甲酸酯的快速检测方法, 酒样经氯化钠盐析及液液萃取后氮吹至干, 用流动相定容后测定。各目标物3个水平的日内重现性在82.6%~109.2%间, 相对标准偏差为2.2%~14%, 日间重现性在82.0%~109.6%间, 相对标准偏差为2.6%~12%。刘杰等^[28]用甲醇提取饮料中的邻苯二甲酸酯, 建立同时检测饮料中16种邻苯二甲酸酯的液相色谱-质谱联用检测方法, 方法检出限为0.005~0.051mg/kg, 回收率为89.1%~105.1%, 相对标准偏差为0.8%~4.1%, 可以满足饮料中邻苯二甲酸酯的检测要求。Xu等^[29]建立了一种食品中21种邻苯二甲酸化合物快速的液相色谱-串联质谱方法, 方法加标回收率均在75.5%~115.2%, RSD分别在3.2%~18.9%, 适用于乳制品、蒸馏酒、饮料、白酒类、粮食、肉类、油、饼干(饼干)、罐头等邻苯二甲酸化合物的检测。Chang等^[30]测定了18种邻苯二甲酸酯(PAEs)含油食品中的液相色谱-串联四极杆质谱法(LC-MS/MS), 样品用乙腈萃取, 在优化条件下, LOQ 18mg/kg, 添标回收率从53.4%~107.9%, RSD 7.2%~24.6%之间, 该方法简单, 特别适合于植物油、起酥油、辣椒酱、豆瓣酱、饼干等食品中邻苯二甲酸酯(PAEs)的检测。

5 近红外光谱法

李祥辉等^[31]借助近红外透射光谱技术得到香精样品的原始光谱, 用主成分分析(PCA)法定性识别其中是否添加邻苯二甲酸二乙基己酯(DEHP)或邻苯二甲酸二异壬酯(DINP), 正确率100%, 同时测定了DEHP和DINP在食用香精中的含量, DEHP和DINP的相对误差分别在-17.6%~15.8%和-7.6%~9.9%之间, 并以偏最小二乘法(PLS)建立定量分析模型。该技术具有检测速度快, 分析效率高, 样品无需前处理, 可同时检测多种组分, 实现非破坏性和无污染性, 能在线实时检测等优点^[32], 为检测食品加工工厂食用香精中的增塑剂含量提供了一种简便快捷的检测方法, 在实际应用中具有一定的参考价值。王运丽等^[33]测定了加入4种邻苯二甲酸酯类的红茶饮料的近红外光谱数据, 经过光谱预处理, 以偏最小二乘法(PLS)建立回归模型, 用于饮料中塑化剂总量以及单一塑化剂含量的定量分析。结果表明, 塑化剂总量、邻苯二甲酸甲酯、邻苯二甲酸乙酯、邻苯二甲酸丁酯、邻苯二甲酸辛酯定量模型的确定系数(R^2)分别为0.9923、0.9895、0.9927、0.9842、0.9879。预测集标准偏差(RMSEP)依次为0.1640、0.1470、0.0276、0.0258、0.0702, 近红外光谱技术对塑化剂的定量分析具有较高的准确度, 可将其作为食品、药品中塑化剂含量

的快速检测方法。

6 免疫分析方法

免疫分析技术 (Immunoassay, IA) 是基于抗原抗体的免疫反应, 利用抗体与抗原的特异性结合作用来选择性识别和测定可以作为抗体或抗原的待测物^[34], 免疫分析技术具有很多的优点, 选择性好、灵敏度高、需要的待测样品量少、特异性强、易于自动化操作和适合样品的高通量分析^[35-36], 特别是免疫分析技术无需大量的样品前处理过程, 节省了检测时间, 简单化了分析过程, 提高了工作效率, 减少了样品处理时的溶剂对测定结果的影响。胡玉蝶等^[37]通过重氮化法, 以牛血清白蛋白为载体蛋白合成了邻苯二甲酸二丙酯免疫原, 免疫新西兰大白兔, 制备了高特异性的DPpP抗体。采用改良的戊二醛标记法成功标记抗原。优化了dc-ELISA的实验条件, 在最优条件下, 建立了直接竞争酶联免疫分析的标准曲线, 并用该方法测定实际样品中的DPpP含量, 发现所建立的方法的LOD为0.01ng/mL, 样品回收率为85.9%~109.4%, 但该方法成本昂贵, 需要专业的操作人员, 不适合多种样品同时检测。Zhang等^[38-39]采用异硫氰酸荧光素 (FITC) 作为标记物, 建立了间接荧光免疫分析测定水样中的DBP, 该方法的线性范围为0.1~300μg/L, 检测限为0.02μg/L, 能满足实际水样的测定。

7 展望

目前建立食品中PAEs的检测方法的主要问题在于: 主要采用的检测方法以色谱为主, 自动化程度不够; 进一步提高前处理水平。目前各种前处理手段的效果尚不尽如人意, 操作步骤繁琐、耗时长, 因此探索更简单、快速、高效的前处理方法将是今后的研究重心之一。未来将侧重于开发前处理简单、操作简便、快速、灵敏度高的高新技术, 能够实现在线检验。质谱法能够弥补其他检测方法的不足, 可能成为酞酸酯类化合物快速检测方法研究的一个重要方向。同时, 积极开发新型环保增塑剂, 研发无害、价廉、助剂效果好的新型环保增塑剂作为替代材料, 如柠檬酸酯类和生物降解塑料用增塑剂等新品种。

参考文献

[1] Quintana J B, Rodil R, López-Mahía P, *et al.* Optimization of a selective method for the determination of organophosphorous triesters in outdoor particulate samples by pressurised liquid extraction and large-volume injection gas chromatography-positive chemical ionisation-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 388(5-6): 1283-1293.

[2] Fasano E, Bono-Blay F, Cirillo T, *et al.* Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl) adipate from food packaging[J]. *Food Control*, 2012, 27(1): 132-138.

[3] Skerra A, Pluckthurn A. Assembly of a functional immunoglobulin Fv fragment in Escherichia Coli[J]. *Science*, 1988, 240: 1038-1040.

[4] 肖乃玉, 陆杏春, 郭清兵, 等. 塑料食品包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移研究进展[J]. *包装工程*, 2010, 31(11): 123-

127.

[5] 叶雅真, 朱宝平, 洪华荣, 等. 2012年厦门市售婴幼儿配方奶粉及辅助食品中邻苯二甲酸酯类物质监测结果分析[J]. *中国卫生检验杂志*, 2013, 23(1): 218-219.

[6] GB 9685-2008食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].

[7] 赵俊虹. 气质联用法检测塑料包装西式火腿中邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. *粮油加工*, 2010(5): 131-133.

[8] 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): 40-57.

[7] 柴丽月, 辛志宏, 蔡晶, 等. 食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的测定[J]. *分析检测*, 2008, 29(7): 362-365.

[8] 杨琼, 张明时, 陈文生, 等. 气相色谱法测定食用油脂中6种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. *中国粮油学报*, 2008, 23(5): 171-174.

[9] 李艳松, 陈铁英, 黄宝临, 等. 食品中16种邻苯二甲酸酯类化合物的气相色谱测定方法[J]. *食品与机械*, 2012, 28(1): 105-107.

[10] 王连珠, 王瑞龙, 刘溢娜, 等. 分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定罐头食品中6种邻苯二甲酸酯[J]. *理化检验*, 2008, 44(6): 502-506.

[11] 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(7): 674-678.

[12] 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.

[13] 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.

[14] Sannino, Anna. Chromatographic/mass spectrometric method for determination of phthalates in oily foods[J]. *Journal of AOAC International*, 2010, 93(1): 315-322.

[15] Hanwen Sun, Yanlei Yang, Hui Li, *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]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(22): 5532-5539.

[16] Sun Q J, Li L, Jiang Z L, *et al.* Characterization of phthalate plasticizer from bottled beverages by GC-MS[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 401: 590-593.

[17] Li L, Sun Q J, Xin S G, *et al.* Detection of phthalate esters from plastic packaging materials into edible oil by gas chromatography-mass[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 395: 355-358.

[18] 张春雨, 王辉, 张晓辉, 等. 凝胶渗透色谱净化-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): 1236-1239.

[19] 王美丽, 陈海婷, 张会娜, 等. 高效液相色谱测定肉制食品中五种邻苯二甲酸酯[J]. *分析实验室*, 2009, 28(26): 49-52.

[20] 王楠, 王伟, 张玉, 等. 瓶装饮料中DNOP、DBP类增塑剂的液相色谱检测方法[J]. *中国食品学报*, 2012, 12(8): 179-185.

[21] 张会军, 张敬轩, 李挥, 等. 凝胶渗透色谱-高效液相色谱

