

单滴微萃取—气相色谱—质谱联用法检测食品中 5 种邻苯二甲酸酯类塑化剂

Determination of 5 kinds of phthalate acid esters in food by single drop microextraction combined with gas chromatography—mass spectrometry

秦 菲 米生权

QIN Fei MI Sheng-quan

(北京联合大学生物化学工程学院食品科学系,北京 100191)

(Department of Food Science, College of Biochemical Engineering, Beijing Union University, Beijing 100191, China)

摘要:建立酱油、醋和果汁样品中 5 种邻苯二甲酸酯类 (PAEs) 塑化剂的单滴微萃取结合气相色谱—质谱联用检测方法。采用气相色谱—质谱仪进行测定。结果表明:5 种邻苯二甲酸酯类塑化剂在 1~10 mg/mL 范围内线性关系良好 ($r \geq 0.995$); 5 种 PAEs 在 3 种样品基质中 3 个添加水平的平均回收率在 75.4%~113.0%, 日内精密度和日间精密度分别为 2.4%~7.3% 和 1.9%~8.5%。5 种 PAEs 中 DBP 检出率最大为 100%, 且检出量均超出 GB 9685—2008 规定的限值 0.3 mg/kg。塑料袋、塑料瓶和纸盒包装样品中 PAEs 的量高于玻璃瓶包装的样品。该方法操作简单, 快速, 灵敏度高, 可以满足酱油、醋和果汁等类样品中 PAEs 的检测要求。

关键词:单滴微萃取; 邻苯二甲酸酯; 气相色谱—质谱联用法

Abstract: To develop a rapid and simple method for the determination of five phthalate acid esters (PAEs) in soy sauce, vinegar, and juice by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) after single drop microextraction. The five PAEs was analyzed by GC-MS. Good linearity was obtained for five PAEs at the concentration of 1~10 mg/mL, $r \geq 0.995$. At three different spiked concentration levels, the average recoveries of 5 PAEs in three different samples were between 75.4% and 113.0%. The intra-day and inter-day precisions (relative standard deviation, RSD) were 2.4%~7.3% and 1.9%~8.5%, respectively. Among 5 PAEs, the detection rate of DBP was 100% utmost. The DBP of all the samples was more

than the limited standard of 0.3 mg/kg, according to the national standards of GB 9685—2008. 5 PAEs in samples packed in plastic bags, plastic bottles and packaging cartons were more than those in samples packed in glass bottles. The method, which is simple, rapid, and high sensitive, is suitable for the determination of 5 PAEs in soy sauce, vinegar, and juice.

Keywords: single drop microextraction; phthalate acid esters (PAEs); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

邻苯二甲酸酯 (phthalate acid esters, PAEs) 是目前应用非常广泛的一类增塑剂, 其消耗量约占增塑剂总消耗量的 80% 左右^[1], 在塑料中的含量仅次于高聚物, 在食品包装材料中应用尤其广泛。PAEs 与产品基质间以氢键或范德华力连接, 故容易受到温度、使用时间等外在因素影响而从产品中释放到周围环境中, 因此 PAEs 在土壤、水体等自然环境中广泛存在^[2]。目前中国多数食品采用塑料制品包装, 因此 PAEs 容易通过食品包装材料而迁移到各类食品中, 导致食品污染, 危害人类健康。PAEs 是环境内分泌干扰物质, 具有影响生物体内分泌系统、生殖系统、导致癌细胞增殖等作用^[3]。为了避免 PAEs 类增塑剂通过各种途径进入人体而造成危害, 多年来许多国家对增塑剂的使用制定了严格规定^[4-5]。

2011 年台湾“起云剂”事件和 2012 年酒鬼酒塑化剂事件, 使得塑化剂引起公众的关注, 因此进一步加强食品中 PAEs 类塑化剂的检测十分重要。从 1970 年开始, 科学家就开始了 PAEs 类化合物的研究, 发展到现在, 食品中 PAEs 类塑化剂常用的检测方法主要有气相色谱法^[6]、液相色谱法^[7-8]、气相色谱—质谱联用法^[9-10]、液相色谱—质谱联用法^[11]等, 其中气相色谱—质谱联用法灵敏度和选择性高, 且适合痕量分析, 目前应用较多。美国环保局所使用的标准检测方法就是气相色谱—质谱法, 中国相关标准^[12-13]也是参

基金项目:北京市属高校人才强教深化计划培训项目 (编号: 067135300100)

作者简介:秦菲, 女, 北京联合大学副教授, 博士。

通信作者:米生权 (1975—), 男, 北京联合大学副教授, 博士。

E-mail: msq65 @ buu.edu.cn

收稿日期:2016-11-27

考美国环保局的方法。

样品的前处理过程对 PAEs 的检测非常重要,目前主要有液液萃取法、固相萃取法和固相微萃取法等,其中液液萃取法和固相萃取法都需要消耗大量的溶剂,后续需要浓缩,因此不仅浪费资源,污染环境,而且费时费力;固相微萃取,虽不使用萃取溶剂,但设备较贵,且萃取头容易损坏,维护成本也高^[14]。单滴微萃取是液相微萃取中最简单的一种,它是将一个溶剂液滴暴露于稀溶液中,从而使目标物质进入溶剂液滴里的方法,该法萃取效率高,具有萃取溶剂选择范围广,样品和试剂消耗少,操作简单便捷等优点^[15]。

目前对食品中 PAEs 的研究主要集中在食用油^[7-8]、酒类^[16]、动物源食品^[11]等,有关果汁、酱油^[17]和醋^[18]中 PAEs 检测的研究较少,且均采用传统的液液萃取方法进行前处理后,采用 GC—MS 或 HPLC—MS 进行检测。本研究拟采取单滴微萃取进行样品前处理,结合气相色谱—质谱法测定不同包装果汁、酱油和醋样品中的 5 种 PAEs,以期能为政府决策、部门监管以及消费者理性消费等提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

塑料袋、塑料瓶和玻璃瓶包装的酱油、醋和果汁以及纸盒包装果汁:市售;

邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二正戊酯(DAP)、邻苯二甲酸二正己酯(DHXP)、邻苯二甲酸二正庚酯(DHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP):纯度 $\geq 99\%$,美国 AccuStandard 公司;

乙腈:HPLC 级,美国 Fisher 公司;

二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、甲苯、二甲苯:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

试验用水均为超纯水;

色谱柱:DB-5MS 型,30 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μ m,J. & W. Scientific, Folsom, CA, USA;

气相色谱—质谱联用仪:GCMS-QP2010 型,日本岛津公司;

恒温磁力搅拌器:H01-1B 型,上海梅颖浦仪器仪表制造厂;

橄榄球型聚四氟乙烯磁力搅拌子:3 cm \times 0.5 cm,上海麦尚科学仪器有限公司;

超声波清洗器:KQ-600DV 型,昆山市超声仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 标准溶液的配制 取浓度为 1 mg/mL 5 种 PAEs 混合标准的乙腈溶液,用水稀释,配制成浓度分别为 0.01, 0.05, 0.10, 1.00, 10.00 mg/L 的标准系列溶液。

1.2.2 单滴微萃取条件优化

(1) 萃取溶剂优化:选择甲苯、二甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯甲烷作为备选有机溶剂。先将 3 μ L 有机溶剂吸入 GC 进样针,将针尖插入水中,推出 1 滴液滴悬在针尖上,

以 200 r/min 的速度搅拌。然后在甲苯、二甲苯、三氯甲烷和四氯甲烷中分别溶解少量固体的苏丹 IV 染料使其呈红色,并将经过染色的液滴放入水中,观察液滴是否分层。

将 1 mg/mL 标准品母液稀释到 1 mg/L,再依据稳定性试验结果选出的稳定性好的试剂作为萃取溶剂分别进行单滴微萃取。萃取时,有机溶剂的用量为 3 μ L,稀溶液的用量为 3 mL,萃取时间为 10 min。萃取完成后将有机溶剂注入 GC—MS,用 SIM 模式进行分析。

(2) 萃取溶剂用量:分别将 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 μ L 的三氯甲烷吸入 GC 进样针,将针尖插入水中,推出 1 滴液滴悬在针尖上,以 200 r/min 的速度搅拌,稀溶液用量为 3 mL,萃取时间为 10 min。萃取后将有机溶剂注入 GC—MS,用 SIM 模式,进行分析。

(3) 搅拌子的搅拌速度:将 3.0 μ L 三氯甲烷吸入 GC 进样针,将针尖插入水中,推出 1 滴液滴悬在针尖上,分别以 150, 200, 250 r/min 速度进行搅拌,观察不同搅拌速度下液滴的稳定性。

(4) 萃取时间的影响:将 1 mg/mL 的标准品母液用水稀释到 1 mg/L,用 3 μ L 三氯甲烷进行单滴微萃取。萃取时,稀溶液用量为 3 mL,搅拌速度为 200 r/min,萃取时间分别为 5, 10, 15, 20, 25 min。萃取后将有机溶剂注入 GC—MS,用 SIM 模式,进行分析。

1.2.3 样品前处理——单滴微萃取 准确移取 3 mL 待测溶液置于萃取小瓶内,加入聚四氟乙烯搅拌子,调整搅拌速度不超过 200 r/min。吸取 3 μ L 有机溶剂于 5 μ L GC 进样针内,将进样针竖直插入溶液中。将进样针内的有机溶剂推出,使其形成一个小液滴悬浮在针尖上。萃取完成后,吸取 2.5 μ L 有机溶剂进入针管,将注射针从溶液中取出,推出 1.5 μ L 针内的溶液,将剩余 1 μ L 溶液注入 GC—MS 进行分析。

1.2.4 GC—MS 仪器条件

(1) 气相色谱条件:色谱柱:DB-5MS, 30 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μ m;GC 进样口温度为 280 $^{\circ}$ C;程序升温:初始温度为 60 $^{\circ}$ C,保持时间为 1 min,以 20 $^{\circ}$ C/min 速度升温至 220 $^{\circ}$ C,在 220 $^{\circ}$ C 下保持 1 min,以 5 $^{\circ}$ C/min 速度升温至 280 $^{\circ}$ C,在 280 $^{\circ}$ C 下保持 2 min;进样体积:1 μ L;载气:氦气(99.999%);流速:1 mL/min;进样方式:不分流。

(2) 质谱工作条件:电子电离(EI)能量为 70 eV;离子源温度为 250 $^{\circ}$ C;接口温度为 280 $^{\circ}$ C;溶剂延迟时间为 7 min;扫描方式:先以荷质比 50~500 范围的扫描(scan)模式进行定性,再用选择离子扫描(SIM)模式进行定量。5 种 PAEs 定量定性离子见表 1。

1.2.5 所用仪器的清洗 PAEs 类物质属于环境污染物质,因此所使用试剂等试验用品均有可能存在干扰,空白的控制是本试验的关键步骤。5 μ L 的 GC 进样针在使用前用乙醇清洗 3 次并自然晾干,以彻底消除杂质残留。试验中使用到的烧杯、萃取瓶、锥形瓶、色谱样品瓶和聚四氟乙烯磁力搅拌子等,使用前先在 5% 的硝酸中浸泡过夜,再在去离子水中超声 10 min,最后用去离子水洗净,在烘箱里烘干,以彻底消除

邻苯二甲酸酯残留。试验中避免使用塑料制品,每次试验带空白样品和加标回收样品。

2 结果与讨论

2.1 离子色谱图、标准曲线及检出限

5 种 PAEs 类物质的混合标准溶液采用 1.2.4 的条件进

表 1 PAEs 的定性和定量离子

Table 1 Qualitative and quantitative ions of PAEs

PAEs	保留时间/min	定性离子 (m/z)		定量离子 (m/z)	
DBP	11.651	223.00	205.00	150.00	149.00
DAP	13.590	150.00	237.00	219.00	149.00
DHXP	15.913	150.00	251.00	55.00	149.00
DHP	18.484	150.00	265.00	57.00	149.00
DNOP	21.049	150.00	261.00	279.00	149.00

表 2 5 种 PAEs 标准物质的线性方程、线性范围、相关系数及检出限

Table 2 Linear equations, linear range, correlation coefficients(r), and detection limits for five PAEs standards

PAEs	线性范围/ ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	标准曲线方程	r	检出限/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	定量限/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
DBP	0.01~10.00	$y=6.13 \times 10^5 x + 9.66 \times 10^5$	0.995 3	0.06	0.20
DAP	0.01~10.00	$y=1.24 \times 10^6 x - 7.16 \times 10^5$	0.998 1	1.55	5.17
DHXP	0.01~10.00	$y=1.43 \times 10^6 x - 2.25 \times 10^6$	0.996 1	0.06	0.20
DHP	0.01~10.00	$y=8.31 \times 10^5 x + 5.16 \times 10^5$	0.996 7	0.28	0.93
DNOP	0.01~10.00	$y=1.60 \times 10^6 x + 4.45 \times 10^5$	0.997 6	0.03	0.10

由表 2 可知,5 种 PAEs 回归方程的线性相关系数都大于 0.995,线性关系良好,可以满足测定的要求。以信噪比(S/N)为 3 计算方法的检出限,5 种 PAEs 的检出限为 0.03~1.55 mg/kg。以信噪比(S/N)为 10 计算方法的定量限,5 种 PAEs 的定量限为 0.10~5.17 mg/kg。

2.2 单滴微萃取条件优化

2.2.1 萃取溶剂优化 甲苯、二甲苯、三氯甲烷和四氯化碳液滴在水中能稳定 1 h 以上,稳定性很好;而二氯甲烷液滴在水中稳定性非常差,仅能稳定 5 min 左右。经过染色的甲苯、二甲苯、三氯甲烷和四氯化碳液滴在水中始终呈红色,没有出现分层现象,证明液滴中没有掺入水,故选用甲苯、二甲

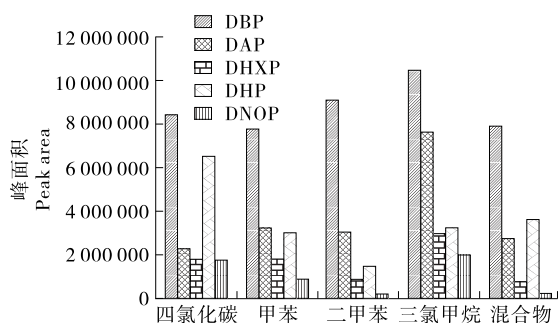


图 2 不同萃取溶剂萃取 5 种 PAEs 的结果

Figure 2 Effect of different solvents on the extraction efficiency of 5 PAEs

苯进行检测,每个浓度梯度平行测定 3 次,所得标准曲线的线性方程、相关系数和仪器检出限见表 2。10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准品谱图见图 1。

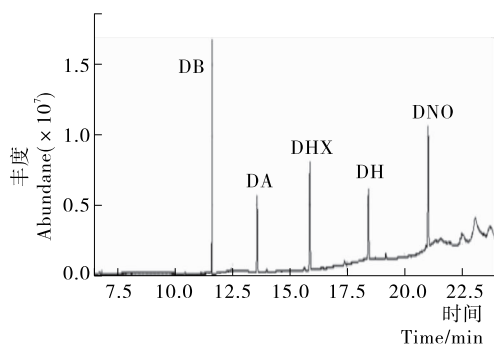


图 1 5 种 PAEs 标准物质(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)的 GC-MS 总离子流图
Figure 1 Typical SIM chromatogram of 5 types of PAEs at 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$

苯、三氯甲烷、四氯化碳以及四氯化碳和三氯甲烷(1:1)混合物探索其萃取效率。

由图 2 可知,5 种溶剂中,三氯甲烷对 DBP、DAP、DHXP 和 DNOP 4 种 PAEs 的萃取效率均最好,但对 DHP 的萃取效率弱于四氯化碳以及四氯化碳和三氯甲烷的混合物。但这两种萃取溶剂对其余 4 种 PAEs 的萃取效率均弱于三氯甲烷,因此综合考虑后续试验中选择三氯甲烷作为萃取溶剂。

2.2.2 萃取溶剂用量 三氯甲烷液滴体积与 PAEs 之间的关系见图 3,随着液滴体积增大,5 种 PAEs 的峰面积增大,故后续试验选择萃取溶剂用量为 3 μL 。

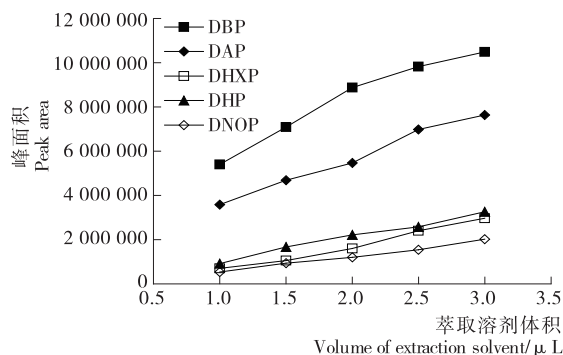


图 3 萃取溶剂体积对萃取效率的影响

Figure 3 Effect of the volume of extraction solvent on extraction efficiency

2.2.3 搅拌子的搅拌速度 搅拌速度是影响单滴萃取速率的重要因素,有效的搅拌可以加速目标物的扩散速率并减小扩散层厚度,进而大大缩短平衡时间。但是当搅拌速度达到250 r/min时,液滴不够稳定,故后续试验采用的搅拌速度为200 r/min。

2.2.4 萃取时间的影响 由图4可知,随着萃取时间延长,5种PAEs峰面积先增加后降低,可能是当萃取达到平衡后,继续增加萃取时间会导致液滴的损失,进而使测定结果下降。在萃取时间为10 min时,峰面积最高,萃取效率最高,所以在后续试验中萃取时间选为10 min。

2.3 回收率及精密度的考察

按照2.2确定的最佳萃取条件,采取1.2.3的前处理方法,选择塑料瓶包装的果汁、酱油和醋样品进行添加回收率试验,添加高、中、低浓度分别为0.5,1.0,2.5 mg/kg的混合

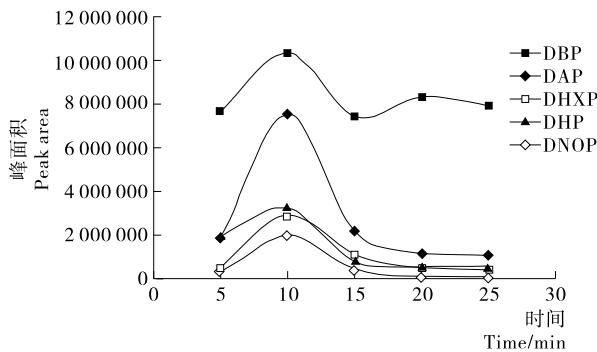


图4 萃取时间对萃取效率的影响

Figure 4 Effect of extraction time on extraction efficiency

标准品溶液后,对3个水平加标的样品,连续进样6 d,每个浓度水平样品进样6 d,其结果见表3。果汁样品中3个添加水平的平均回收率在78.3%~113.0%,日内精密度与日间精密度分别为3.2%~6.6%和3.3%~7.2%。酱油样品中3个添加水平的平均回收率在75.4%~104.0%,日内精密度与日间精密度分别为2.4%~6.7%和1.9%~8.5%。醋样品中3个添加水平的平均回收率在76.8%~109.2%,日内精密度与日间精密度分别为3.4%~7.3%和2.3%~8.2%。以上结果表明均具有较好的准确度和精密度。

2.4 实际样品检测结果

对果汁、酱油、醋三类样品进行检测,每种样品均购买不同类型包装,每种包装购买2个,检测结果见表4。由表4可知,5种PAEs中,DBP检出率最高为100%,含量范围为0.43~3.38 mg/L;其次是DHXP和DAP,检出率分别为70%和60%;DNOP和DHP检出率最低,分别为40%和20%。这与毛伟峰等^[19]在动物源性食品中、李琳等^[20]在饮料中均检出DIBP、DBP和DEHP这3种塑化剂的结论相符,也和中国目前食品接触塑料包装材料中主要采用DBP作为增塑剂的现状吻合。

所测PAEs在塑料袋、塑料瓶、纸盒包装的样品中含量范围高于玻璃瓶包装样品,说明PAEs与塑料聚合物结合不牢固,容易迁移到接触物中,与樊继彩等^[7]的研究结果一致,其研究发现玻璃瓶装食用油中20种PAEs的检出率和含量范围均高于塑料瓶/桶装的食用油。但李康雄等^[21]在检测11种油茶籽油中PAEs的含量时,发现塑料瓶包装油茶籽油的3种PAEs含量并没有明显大于玻璃瓶包装油茶籽油的,

表3 5种PAEs的回收率和精密度结果

Table 3 Recovery results and precision of 5 types of PAEs (n=6)

PAEs	基质	添加水平								
		0.5 mg/kg			1.0 mg/kg			2.5 mg/kg		
		平均回收率/%	日内精密度/%	日间精密度/%	平均回收率/%	日内精密度/%	日间精密度/%	平均回收率/%	日内精密度/%	日间精密度/%
DBP	果汁	85.1	4.5	5.7	98.5	3.2	6.3	87.3	4.6	5.6
	酱油	88.4	4.6	7.6	97.6	3.8	7.1	93.2	5.1	7.8
	醋	86.2	3.4	6.3	97.5	3.6	8.2	99.3	4.8	2.9
DAP	果汁	83.1	6.6	6.9	113.0	4.5	7.2	89.3	6.2	3.3
	酱油	80.4	4.3	5.4	103.0	4.1	6.5	90.2	4.7	4.3
	醋	84.2	5.5	6.3	98.5	4.6	6.2	98.9	5.3	7.9
DHXP	果汁	89.1	3.4	4.9	101.0	3.6	5.1	89.3	3.2	6.3
	酱油	93.4	4.7	6.1	104.0	4.8	5.3	90.2	2.4	4.6
	醋	92.2	4.5	5.4	109.0	4.9	5.7	98.9	6.7	8.2
DHP	果汁	81.3	5.7	6.5	95.6	5.2	6.1	99.4	4.5	5.3
	酱油	85.6	6.7	7.5	96.9	5.8	7.1	97.6	6.2	8.5
	醋	90.3	7.3	7.2	102.0	6.5	7.8	98.9	5.8	8.3
DNOP	果汁	98.4	5.5	6.3	92.4	5.6	6.6	101.5	4.9	5.8
	酱油	103.5	6.3	6.2	101.0	6.2	7.2	96.4	5.7	1.9
	醋	106.5	6.5	6.7	97.2	6.1	6.9	109.2	5.4	2.3

表 4 实际样品中 5 种 PAEs 的检测结果[†]

Table 4 Concentration of five kinds of PAEs in samples

		mg/kg				
样品	包装材料	DBP	DAP	DHXP	DHP	DNOP
果汁	玻璃瓶	0.58	ND	1.02	ND	ND
	塑料瓶	3.38	1.03	2.15	1.07	0.58
	金属罐	0.87	ND	ND	ND	0.21
	纸盒	1.58	0.45	1.67	ND	0.38
酱油	玻璃瓶	0.57	ND	0.42	ND	ND
	塑料瓶	1.25	0.87	ND	ND	ND
	塑料袋	0.85	0.48	0.52	0.22	ND
醋	玻璃瓶	0.48	ND	ND	ND	ND
	塑料瓶	0.86	0.23	0.14	ND	0.19
	塑料袋	0.43	1.75	0.22	ND	ND

† ND 表示未检出(检出限见表 2)。

且所测玻璃包装样品中仍能检测出一定量的 PAEs。说明样品中的 PAEs 并非全来源于包装,也可能来源于原材料,还可能是在生产中使用的塑料配件中的 PAEs 迁移融入产品中^[22]。另外不同样品品种和不同厂家品牌的样品也存在很大差异。

根据 GB 9685—2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》规定,食品中 DBP 最大残留量为 0.30 mg/kg。所测样品中 DBP 检测结果均超过了这一限量标准,周菊峰等^[23]研究也发现 20 个酱油样品中的 DBP 均超出了限量标准,与本试验结果一致。说明样品中 DBP 污染水平较高,且其是普遍存在的塑化剂。而研究^[24]表明 DBP 具有明显的内分泌干扰作用和生殖发育毒性,因此应该引起相关部门重视。

3 结论

本试验建立了单滴微萃取结合气相色谱—质谱法测定酱油、果汁和醋等样品中 5 种 PAEs 类塑化剂的检测方法。该法前处理方法操作简单,快速,只需 10 min,具有良好的重复性,回收率和方法检出限均满足要求。利用所建立的方法检测了不同包装的果汁、酱油和醋样品,为这几类样品的安全监管提供数据支持。但本研究在单滴萃取条件的探索时也存在一些不足,如没有探索温度、盐度等的影响,另外也没有通过试验证实所测样品中 PAEs 的来源。今后可以进一步对单因素萃取条件探索,并通过正交试验确定最佳萃取条件;还可通过检测所测样品包装中 PAEs 的含量来验证对样品中的 PAEs 来源的推测。

参考文献

[1] 石万聪, 石志博, 蒋平平. 增塑剂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 19.

[2] 胡雄星, 韩中豪, 刘必寅, 等. 邻苯二甲酸酯的毒性及其在环境中的分布[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(1): 37-40.

[3] 王民生. 邻苯二甲酸酯(塑化剂)的毒性及对人体健康的危害[J]. 江苏预防医学, 2011, 22(4): 68-70.

[4] 石万聪. 增塑剂的毒性及相关限制法规[J]. 塑料助剂, 2010, 81(3): 43-47.

[5] 赵戩. 餐饮用塑料制品中邻苯二甲酸酯的分析研究[J]. 化工管理, 2016(1): 221-222.

[6] 宋新平. 气相色谱法同时测定聚氯乙烯中的八种增塑剂[J]. 色谱, 2004, 22(3): 286.

[7] 樊继彩, 王姝婷, 黄希汇, 等. 食用油中 20 种邻苯二甲酸酯的超高效液相色谱-质谱联用法测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(5): 1 063-1 067.

[8] 张明明, 孙远明, 杨艺超, 等. 高效液相色谱法测定食用油中邻苯二甲酸酯类污染物总量[J]. 中国油脂, 2012, 37(7): 46-50.

[9] LI Lin, SUN Qiu-ju, XIN Shi-gang, 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.

[10] 李娜, 王兴宁, 刘康书, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法同时测定植物油中 7 种邻苯二甲酸酯[J]. 理化检验: 化学分册, 2015(6): 778-781.

[11] 李拥军, 熊文明, 陈坚文, 等. 固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法测定罗非鱼中 9 种邻苯二甲酸酯[J]. 分析测试学报, 2012, 31(3): 278-283.

[12] 国家认证认可监督管理委员会. SN/T 2037—2007 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]. 北京: 国家认证认可监督管理委员会, 2007.

[13] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 21911—2008 食品中邻苯二甲酸酯的测定 气相色谱质谱联用法[S]. 北京: 中国国家标准化管理委员会, 2008.

[14] 胡国栋. 固相微萃取技术的进展及其在食品分析中应用的现状[J]. 色谱, 2009, 27(1): 1-8.

[15] 王雨堃, 李超, 马晶军, 等. 单滴微萃取技术的研究及应用进展[J]. 化学通报, 2012, 75(7): 628-636.

[16] 刘秀峰, 陈东宛, 吕金昌, 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.

[17] 周菊峰, 刘文奇, 李河冰. 气相色谱-质谱法测定市售酱油中塑化剂[J]. 粮食科技与经济, 2015, 40(3): 40-43.

[18] 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]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(18): 3 063-3 066.

[19] 毛伟峰, 刘飒娜, 刘兆平, 等. 动物源性食品邻苯二甲酸酯类物质含量分析[J]. 中国食品学报, 2016, 16(5): 161-166.

[20] 李琳, 孙秋菊, 辛士刚, 等. 气相色谱/质谱法测定饮料中的 10 种邻苯二甲酸酯类塑化剂[J]. 沈阳市师范大学学报: 自然科学版, 2014, 32(1): 21-24.

[21] 李康雄, 钟海雁, 罗凡, 等. 油茶籽油中邻苯二甲酸酯的气相色谱分析方法建立及应用[J]. 中国油脂, 2016, 41(1): 56-59.

[22] 周菊峰, 刘文奇, 李河冰. 气相色谱-质谱法测定市售酱油中的塑化剂[J]. 粮食科技与经济, 2015, 40(3): 40-46.

[23] 周菊峰, 刘文奇, 李河冰. 气相色谱-质谱法测定市售酱油中塑化剂[J]. 粮食科技与经济, 2015, 40(3): 40-42, 52.

[24] European Food Safety Authority. Opinion of the scientific panel on food additives flavourings, processing aids and material in contact with food (AFC) on a request from the commission related to di-butylphthalate (DBP) for use in food contact materials[J]. Efsa J, 2005(242): 1-17.