

气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定肉制品中 7种己二酸酯类物质残留

陈克云, 鞠 香, 梁秀清, 王艳丽, 李海霞, 沈祥震, 刘艳明*

[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-三重四极杆串联质谱法同时测定7种己二酸酯类物质残留量的分析方法, 并对肉制品中7种己二酸酯类物质进行筛查。**方法** 样品经乙腈提取, 提取液用SinChERS-General柱净化, 多反应监测模式进行检测, 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, 满足定量分析要求。该方法线性关系良好, 7种己二酸酯类物质的线性范围为0.01~0.40 mg/L, 相关系数(r^2)均大于0.999。在0.04、0.10、0.20 mg/kg 3个不同加标浓度水平下, 7种己二酸酯类物质的回收率为73.5%~117.5%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为0.8%~8.2%。方法检出限为0.01 mg/kg, 方法定量限为0.03 mg/kg。对59份肉制品中的7种己二酸酯类物质含量进行检测分析, 结果显示, 有6份样品检出, 其中己二酸二(2-乙基己基)酯的检出浓度为0.071~5.930 mg/kg, 双(1-丁基戊基)己二酸酯的检出浓度为0.056~0.480 mg/kg, 其他己二酸酯类物质均未检出。**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7种己二酸酯类物质残留的同时测定。

关键词: 气相色谱-三重四极杆串联质谱法; 己二酸酯类物质; 肉制品

Determination of 7 kinds of adipate esters residues in meat products by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry

CHEN Ke-Yun, JU Xiang, LIANG Xiu-Qing, WANG Yan-Li, LI Hai-Xia,
SHEN Xiang-Zhen, LIU Yan-Ming*

(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 7 kinds of adipate esters residues in meat products by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted with acetonitrile, and the extract was purified by SinChERS-General solid-phase extraction column, detected under multi-reaction 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 analysis requirements. The linear relationship of the method was good. The linear ranges of the 7 kinds of adipate esters were 0.01–0.40 mg/L, and the correlation coefficients (r^2) were greater than 0.999.

基金项目: 山东省药品监督管理局科研项目(SDNMPAFZLS202202)

Fund: Supported by the Scientific Research Project of Shandong Provincial Drug Administration (SDNMPAFZLS202202)

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

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

The recoveries of the 7 kinds of adipate esters at the 3 spiked concentrations of 0.04, 0.10, and 0.20 mg/kg were 73.5%–117.5%, and the relative standard deviations (RSDs) were 0.8%–8.2%. The limits of detection were 0.01 mg/kg, and the limits of quantitation were 0.03 mg/kg. The content of 7 kinds of adipate esters in 59 meat products was detected. The results showed that 6 samples were detected, among which the concentration of diethylhexyl adipate was 0.071–5.930 mg/kg, and the concentration of bis(1-butylpentyl) adipate was 0.056–0.480 mg/kg. Other adipate esters were undetected. **Conclusion** The method has the advantages of simple pretreatment, high sensitivity, high accuracy and strong anti-interference ability, and can simultaneously determine the residue of 7 kinds of adipate esters in meat products.

KEY WORDS: gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry; adipate esters; meat products

0 引言

邻苯二甲酸酯类物质由于其毒理学效应,包括生物积累潜力、内分泌干扰、致癌性和发育缺陷等^[1-3],导致了对典型邻苯二甲酸酯类物质的全球监管和控制措施,替代品被引入并大规模生产。己二酸酯类物质(adipate esters, AEs)是常见的一类以直链亚甲基为主体的替代性产品,可赋予塑料制品突出的低温柔软性,被广泛应用于肉制品及乳制品等食品包装材料中^[4-5]。然而,有报道称 AEs 是一类生物内分泌干扰素,且使用较为广泛的己二酸二(2-乙基己基)酯(diethylhexyl adipate, DEHA)属于第三类致癌物,在体内长期积累会致畸、致癌和致突变^[6-7]。研究显示 AEs 在常温下可扩散到食品、水体、海洋等介质中^[8-9],特别是在接触脂肪含量较高的食品时会加速释放^[10]。

目前,国内外均有出台限制使用 AEs 的规定,GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》规定饮用水中 DEHA 的限量值为 0.4 mg/L; 欧盟法规(EU)No 10/2011 和 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》均规定 DEHA 在食品中的最大特定迁移量均不得超过 18.0 mg/kg。而国内外尚未制定食品中 AEs 的相关残留限量。目前,AEs 研究领域多集中在食品接触材料、纺织品等^[11-13],并只检测 DEHA 这一种物质的残留量^[14-15],在食品中的检测报道较少且还未形成国家标准。在肉制品的养殖、生产和贮藏过程中,AEs 可通过环境(水、空气和土壤)污染食物和/或从包装材料中迁移^[16],增加肉制品的食品安全风险。肉制品基质复杂,检测过程中存在共提取物多、定量准确性差等问题。因此,亟需开展肉制品中典型 AEs 的精准分析检测技术。

目前 AEs 分析的仪器方法主要有气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[17-19]和液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)^[20]。GC-MS 能分离同分异构体,具有标准谱库、定性能力强等优势,是目前 AEs 分析中应用最广的方法。而气相色谱-三重四极杆串联质谱法(gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry,

GC-MS/MS)的多反应监测模式极大提高检测灵敏度和定量准确性,抗干扰能力更强、化学专属性更高,将成为复杂食品基质中痕量 AEs 准确定量的发展方向。

本研究针对肉制品这类高油脂、易受迁移污染的高风险食品,利用 GC-MS/MS 建立己二酸二甲酯(dimethyl adipate, DMA)、己二酸二乙酯(diethyl adipate, DEA)、己二酸二异丁酯(diisobutyl adipate, DIBA)、己二酸二丁酯(dibutyl adipate, DBA)、己二酸二(2-丁氧基乙基)酯(bis[2-(2-butoxyethoxy)ethyl] adipate, BBOEA)、DEHA、双(1-丁基戊基)己二酸酯(bis(1-butylpentyl) adipate, BBPA)7种典型己二酸酯类物质的高灵敏度、高选择性的检测方法,以期对监测肉制品中 AEs 含量提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

乙腈、正己烷(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);7种己二酸酯类标准品(纯度≥96%,广州佳途科技股份有限公司)。

市售肉制品(熏煮香肠火腿、酱卤肉等59份)。

1.2 仪器与设备

8890-G7012B 气相色谱-三重四极杆质谱仪(美国安捷伦科技有限公司);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);前处理电动工具(天津安邦键合科技有限公司);HP-5MS 色谱柱(30 m×250 μm, 0.25 μm)(美国 Agilent Technologies 公司);6 mL 200 mg Oasis PRiME HLB 柱(美国 Waters 公司);SinCHERS-Lipid 柱(900 mg MgSO₄, 400 mg Poly, 400 mg C18, 10 mg GCB)、SinChERS-General 净化柱(1200 mg MgSO₄, 400 mg PSA, 400 mg C18)(天津安邦键合科技有限公司)。

1.3 标准溶液的配制

1.3.1 标准储备溶液

准确称取 7 种己二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 0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.40 mg/L 的系列标准工作溶液。

1.4 前处理方法

提取:称取 5 g(精确至 0.01 g)试样于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈、1 g 氯化钠,涡旋混匀 2 min,超声提取 10 min,4000 r/min 离心 5 min。

净化:取 SinChERS-General 净化管,插入到盛有提取液的 50 mL 离心管内,缓慢下压,提取液经净化后进入到净化管储液池内,吸取上清液 1 mL 于 40℃氮吹至近干,用 1 mL 正己烷复溶,涡旋混匀,供气相色谱-质谱仪检测。

基质匹配工作溶液:选取空白样品,按上述操作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;进样量:1 μL;载气:氦气,流速:1 mL/min;程序温度:60℃保持 1 min,20℃/min 升温至 280℃保持 2 min。

1.5.2 质谱条件

离子化模式:电子轰击(electron ionization, EI)离子源;采集模式:多反应动态监测模式(dynamic multiple reaction monitoring, dMRM)。离子源温度:280℃;四极杆温度:150℃;传输线温度:290℃;溶剂延迟:5 min。化合物信息及质谱参数见表 1。

表 1 7 种己二酸酯物质信息及质谱参数
Table 1 Information and MS parameters of 7 kinds of adipate esters

化合物	CAS 号	定量离子对 (碰撞电压/eV)	定性离子对 (碰撞电压/eV)	保留时间 /min
DMA	627-93-0	111.0>83.1(5)	111.0>55.1(15) 114.2>43.1(20)	6.45
DEA	141-28-6	111.0>83.1(5)	111.0>55.1(15) 128.0>71.0(10)	7.44
DIBA	141-04-8	129.0>55.2(15)	129.0>101.1(5) 129.0>83.1(10)	9.31
DBA	105-99-7	129.0>111.1(0)	129.0>55.1(20) 111.0>83.1(5)	9.77
BBOEA	141-17-3	155.1>83.0(15)	85.1>41.1(15) 155.1>55.0(25)	12.28
DEHA	103-23-1	129.0>55.0(20)	129.0>111.0(0) 129.0>101.0(5)	12.81
BBPA	77916-77-9	129.1>55.1(20)	129.1>101(5) 111.1>55.1(15)	13.03

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,来定量评价己二酸酯类物质的基质效应(matrix effect, ME)。按照 $ME/\%=[\text{基质匹配标准曲线的斜率}/\text{溶剂标准曲线的斜率}-1]\times 100\%$ 计算基质效应。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、定量使用美国安捷伦公司 Agilent MassHunter Quantitative Analysis 10.2 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-质谱方法的建立

根据己二酸酯类物质的极性和沸点,选用 HP-5MS 色谱柱进行分析,通过全扫描模式对 7 种己二酸酯物质进行定性分析,利用仪器自带的 GC/TQ 优化器,通过识别前级离子扫描、识别产物离子扫描、优化碰撞能量,建立了测定 7 种己二酸酯物质的 dMRM 方法。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,7 种己二酸酯物质有良好的响应和分离度,色谱峰满足检测要求。

2.2 气相色谱-质谱方法的优化

本研究在建立定量校准曲线时,发现出峰时间早的化合物(沸点相对较低)线性关系良好,出峰时间晚的化合物(沸点相对高)线性关系差,成二次曲线关系。分析其原因可能是进样口温度低导致化合物难气化,离子源温度低导致离子化程度低。因此,本研究考察了不同进样口温度、不同离子源温度对质谱响应及校准曲线的影响,进样口温度优化范围为 220~300℃,离子源温度优化范围为 230~320℃。

结果表明,提高进样口温度并不能明显改善化合物响应及校准曲线的线性关系,而离子源温度从 230℃依次提高至 280、300、320℃,对于后流出沸点相对较高的化合物的峰形得到了明显的改善,其校准曲线也具有较好的线性关系,但随着离子源温度的升高,先流出沸点相对较低的化合物的质谱响应有明显的降低。可见,离子源温度是影响 AEs 质谱响应、线性关系、实现准确定量的关键因素,因此,通过综合考虑质谱响应及线性关系将离子源设置为 280℃。

2.3 前处理条件的优化

2.3.1 提取溶剂的选择

本研究考察了正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、乙腈 4 种溶剂对肉制品中 7 种 AEs 的提取效率。结果表明,二氯甲烷由于密度较大,萃取液在下层不利于后期的净化操作,

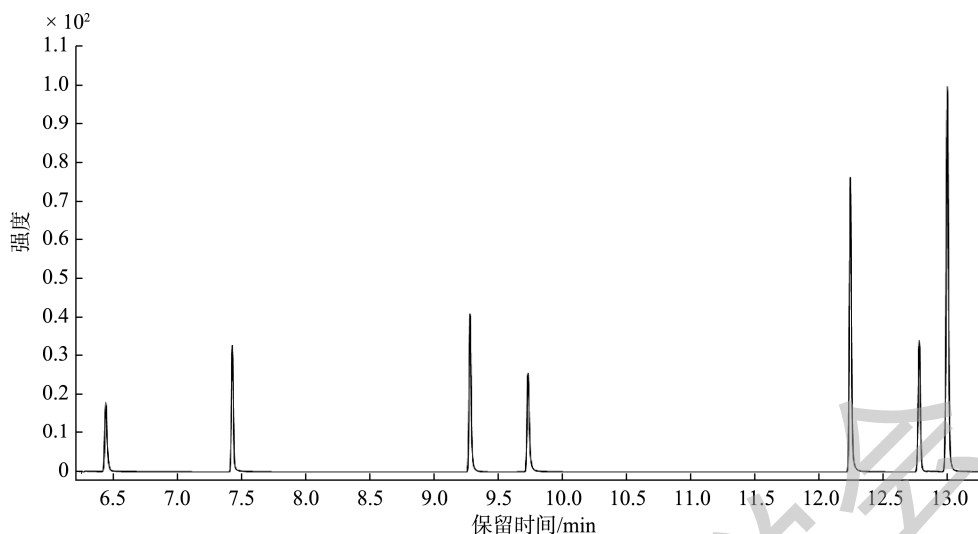


图1 7种己二酸酯物质的色谱图(0.2 mg/L)

Fig.1 Chromatogram of 7 kinds of adipate esters (0.2 mg/L)

且二氯甲烷提取时会产生严重的乳化现象;乙酸乙酯、正己烷作为提取溶剂会提取出较多的脂肪,对后续净化带来难度;而乙腈作为提取溶剂,蛋白质沉淀效果较好^[21],在高效提取的同时能较少的提取到油脂,而且7种 AEs 的回收率均满足要求,因此,最终选择乙腈为提取溶剂。

2.3.2 提取体积的考察

本研究考察了不同提取体积对7种 AEs 提取效率的影响。在空白火腿肠样品中添加0.1 mg/kg 的 AEs,分别用5、10、15、20 mL 乙腈对7种 AEs 进行提取。结果显示,随着提取体积的增大(5~15 mL 范围内),DEA、DEHA、BBPA 的回收率也在提高,其他4种回收率差异不大,在20 mL 时DMA 和 DEA 的回收率反而降低,结果见图2。综合考虑7种 AEs 的提取效率,最终选择提取体积为10 mL。

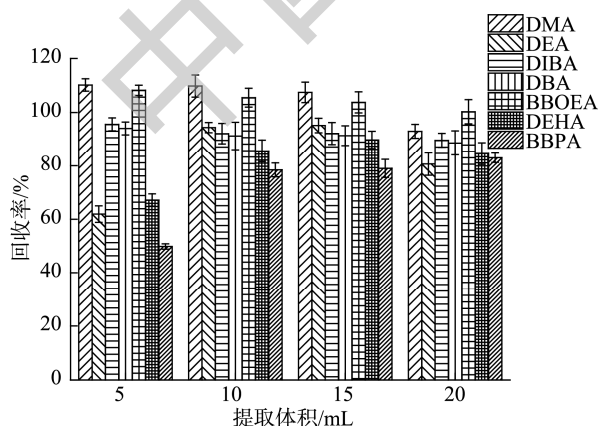


图2 不同溶剂提取体积对提取效率的影响(n=6)

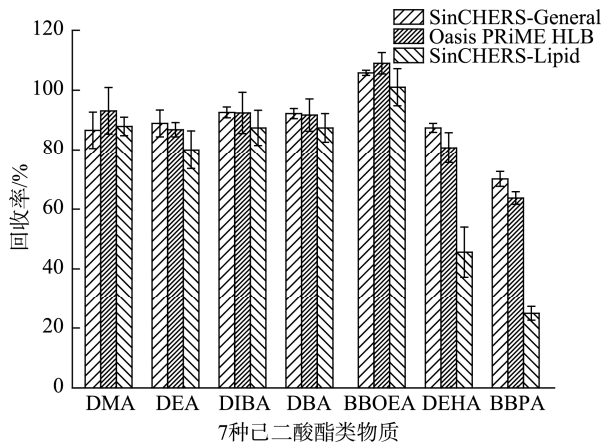
Fig.2 Effects of different solvent extraction volumes on extraction efficiencies (n=6)

2.3.3 固相萃取柱的选择

肉制品种类繁多,基质成分复杂,蛋白、脂肪含量较高,部分样品中还存在色素、甾醇等杂质,因此需要对提取溶液进行净化处理,以减少杂质对待测物的干扰,降低ME。固相萃取技术除杂效果好,具有良好的重现性和精密度,广泛应用于肉类食品中农药残留、污染物残留检测的净化^[22-24]。通过式固相萃取,无需柱活化、淋洗、洗脱等步骤,克服了常规固相萃取操作烦琐、费时的缺点,具有更简单、更高效、更洁净的优势^[25-26]。本研究比较了SinCHERS-General、Oasis PRiME HLB、SinCHERS-Lipid 3种通过式固相萃取柱对 AEs 的净化效果。

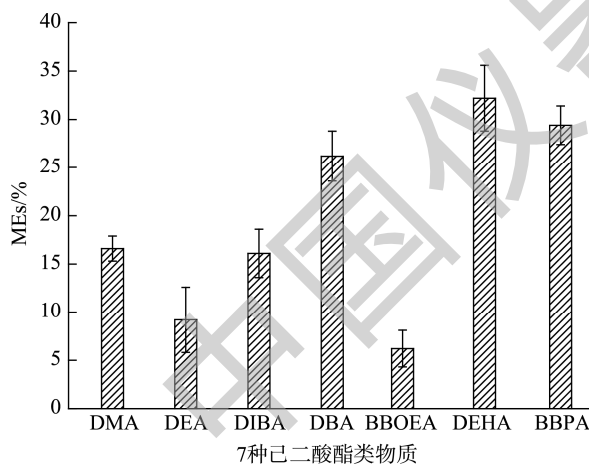
SinCHERS-General 柱的填料为PSA 和C18, PSA 的有效成分为其表面键合的氨基,可吸附多种色素、糖类和脂肪酸等;C18 属于非极性吸附剂,可从提取液中吸附长链脂肪类化合物、甾醇类和其他非极性干扰物质。Oasis PRiME HLB 柱的填料能有效吸附动物源性食品基质中的磷脂、脂肪、蛋白质等干扰物。SinCHERS-Lipid 柱是一种增强型脂质净化柱,将体积排阻和疏水相互作用进行结合,通过吸附脂类分子上长直链的脂肪链来选择性和高效性地去除脂质,目前这3种类型的小柱已被广泛应用到动物源食品中农兽药残留的检测^[27-30],本研究将其应用于肉制品中 AEs 的检测,考察其净化效果。

结果表明,采用SinCHERS-Lipid 柱净化后DEHA 和BBPA 回收率较低,分别为45.6%和24.9%,推测其聚合物填料对DEHA 和BBPA 产生吸附导致回收率较低。采用PRiME HLB 柱净化后7种 AEs 的回收率在63.7%~109.0%之间,回收率较好,但Oasis PRiME HLB 柱净化后DEA 的峰形较差,出现色谱峰分叉的现象。而采用SinCHERS-General 柱净化后的峰形得到明显改善,峰形尖锐对称,7种 AEs 的回收率在70.1%~105.8%之间,均满足实验要求,结果见图3。故本研究选择SinCHERS-General 柱作为净化除脂方式。

图 3 不同净化方式的回收率($n=6$)Fig.3 Recoveries of different purification methods ($n=6$)

2.4 基质效应的考察

ME 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 ME 考察。本研究考察了肉制品中 7 种己二酸酯类物质的 MEs,结果表明,DEA 和 BBOEA 的 MEs 分别为 9.2%和 6.2%,无显著影响,其他 5 种己二酸酯类物质的基质效应为 16.1%~32.2%,存在基质增强效应,见图 4。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,本方法采用基质匹配标准工作溶液定量。

图 4 7 种己二酸酯类物质的 MEs($n=6$)Fig.4 MEs of 7 kinds of adipate esters ($n=6$)

2.5 方法学考察

2.5.1 标准曲线、方法检出限与定量限

7 种基质匹配的己二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 0.01~0.40 mg/L 范围内己二酸酯类物质线性关系良好,相关系数均大于 0.999,LODs 为 0.01 mg/kg,LOQs 为 0.03 mg/kg。

表 2 7 种己二酸酯物质的线性方程、相关系数及方法 LODs 和 LOQs

Table 2 Linear equations and correlation coefficients, LODs and LOQs of 7 kinds of adipate esters

化合物	线性方程	相关系数	LODs/(mg/kg)	LOQs/(mg/kg)
DMA	$Y=885391X-324$	0.9996	0.01	0.03
DEA	$Y=1373202X+45670$	0.9999	0.01	0.03
DIBA	$Y=2187642X+4427$	0.9998	0.01	0.03
DBA	$Y=1489636X+3194$	0.9998	0.01	0.03
BBOEA	$Y=249034X+6108$	0.9993	0.01	0.03
DEHA	$Y=2215429X+35878$	0.9997	0.01	0.03
BBPA	$Y=3762357X+10628$	0.9999	0.01	0.03

2.5.2 回收率和精密度

按照本研究建立的方法,对火腿肠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 0.04、0.10、0.20 mg/kg 3 个加标水平下,平均加标回收率在 73.5%~117.5%之间,相对标准偏差(relative standard deviation, RSDs)在 0.8%~8.2%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 7 种己二酸酯类物质的检测要求。结果见表 3。

表 3 火腿肠中 7 种己二酸酯类物质的添加回收率和 RSDs ($n=6$)Table 3 Average recoveries and RSDs of 7 kinds of adipate esters in ham sausage ($n=6$)

化合物	加标浓度/(mg/kg)					
	0.04		0.10		0.20	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
DMA	96.2	4.5	88.3	7.1	91.5	6.7
DEA	84.7	8.2	91.7	2.5	97.5	2.7
DIBA	99.7	0.8	99.6	0.9	100.1	3.5
DBA	98.5	1.0	99.3	0.8	99.7	3.3
BBOEA	113.1	0.8	117.5	0.8	115.6	0.9
DEHA	77.6	1.8	76.3	1.4	74.9	1.2
BBPA	73.5	2.9	73.7	2.1	76.2	2.5

2.6 实际样品的测定

应用本研究建立的方法,对 59 份肉制品中的 7 种己二酸酯类物质含量进行检测分析,结果显示,有 6 份样品检出己二酸酯类物质,其中 DEHA 的检出浓度为 0.071~5.930 mg/kg, BBPA 的检出浓度为 0.056~0.480 mg/kg,其他己二酸酯类物质均未检出。在检出的目标物中,DEHA 的含量远低于 GB 9685—2016 中规定的特定迁移限量值 18 mg/kg。

表4 实际样品中己二酸酯类物质的检出情况($n=6$)
Table 4 Detection of adipate esters in actual samples ($n=6$)

样品名称	DEHA 含量/(mg/kg)	BBPA 含量/(mg/kg)
精肉老火腿	0.200	-
草鸡	0.260	0.056
猪头肉	5.930	0.480
五香肉干	0.071	0.240
广式腊肠	0.120	-
酱牛肉	0.110	-

注: -为未检出。

3 结论

本研究首次建立了气相色谱-三重四极杆串联质谱法准确、高效检测肉制品中7种己二酸酯类物质的分析方法。实验考察了色谱条件、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。本研究 LODs 为 0.01 mg/kg, LOQs 为 0.03 mg/kg, 灵敏度高,操作特异性好、精密度高,能准确、高效的监测肉制品中己二酸酯类物质的迁移情况,为肉制品中己二酸酯类物质的风险监测和风险评估提供技术支持。

参考文献

- 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.
- 张悦, 袁骥, 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.
- HWANG YH, PAIK MJ, YEE ST. Diisononyl phthalate induces asthma via modulation of Th1/Th2 equilibrium [J]. *Toxicol Lett*, 2017, 272: 49–59.
- CAO XL, ZHAO W, CHURCHILL R, *et al.* Occurrence of di-(2-ethylhexyl) adipate and phthalate plasticizers in samples of meat, fish, and cheese and their packaging films [J]. *Food Prot*, 2014, 77(4): 610–620.
- GHISARLI M, BONEFELD-JORGENSEN EC. Effects of plasticizers and their mixtures on estrogen receptor and thyroid hormone functions [J]. *Toxicol Lett*, 2009, 189(1): 67–77.
- CHAKRABORTY P, SAMPATH S, MUKHOPADHYAY M, *et al.* Baseline investigation on plasticizers, bisphenol A, polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in the surface soil of the informal electronic waste recycling workshops and nearby open dumpsites in Indian metropolitan cities [J]. *Environ Pollut*, 2019, 248: 1036–1045.
- NEHRING A, BURY D, RINGBECK B, *et al.* Metabolism and urinary excretion kinetics of di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) in four human volunteers after a single oral dose [J]. *Toxicol Lett*, 2020, 321: 95–102.
- JS A, GS A, VMA B, *et al.* Analysis of phthalic acid esters in sea water and sea sand using polymer-coated magnetic nanoparticles as extraction sorbent [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1611: 460–620.
- 杨惟喜. GC-MS 法同时测定食用油中多种己二酸酯类增塑剂[J]. *安徽农业科学*, 2021, 49(22): 196–199.
YANG WX. Simultaneous determination of several adipate plasticizers in edible oil by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2021, 49(22): 196–199.
- 张倬玮, 于茵, 吴昌永, 等. 二(2-乙基己基)己二酸酯检测方法研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(5): 951–961.
ZHANG ZW, YU Y, WU CY, *et al.* Research progress of the detection methods of di(2-ethyl hexyl) adipate [J]. *J Environ Eng Technol*, 2021, 11(5): 951–961.
- 聂叶, 赵振宇, 曾稳稳, 等. UPLC-Q/Orbitrap HRMS 同时测定塑料类食品接触材料及制品中增塑剂特定迁移量[J]. *中国酿造*, 2021, 40(1): 164–168.
NIE Y, ZHAO ZY, ZENG WW, *et al.* Simultaneous determination of specific migration of plasticizers in plastic food contact materials and products by UPLC-Q/Orbitrap HRMS [J]. *China Brew*, 2021, 40(1): 164–168.
- 肖亮, 薛芳, 宋业萍, 等. 气相色谱-串联质谱法同时测定纺织品中 21 种塑化剂[J]. *分析科学学报*, 2019, 35(5): 670–674.
XIAO L, XUE F, SONG YP, *et al.* Simultaneous determination of 21 kinds of plasticizers in textiles by GC-MS/MS [J]. *J Anal Sci*, 2019, 35(5): 670–674.
- QIAN S, JI H, WU X, *et al.* Detection and quantification analysis of chemical migrants in plastic food contact products [J]. *PLoS One*, 2018, 13(12): e0208467.
- DOMINGUEZ-HERNANDEZ C, ORTEGA-ZAMORA C, GONZALEZ-SALAMO J, *et al.* Determination of phthalic acid esters and di(2-ethylhexyl) adipate in coffee obtained from capsules [J]. *Food Chem*, 2022, 388: 132997.
- SAMBOLINO A, ORTEGA-ZAMORA C, GONZALEZ-SALAMO J, *et al.* Determination of phthalic acid esters and di(2-ethylhexyl) adipate in fish and squid using the ammonium formate version of the QuEChERS method combined with gas chromatography mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2022, 380: 132–174.
- CALDEIRO L, FERNANDES JO, OLIVEIRA WDS, *et al.* Phthalic acid esters and adipates in herbal-based soft drinks: An eco-friendly method [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2021, 413(11): 2903–2912.
- RUBIO L, VALVERDE SL, SARABIA LA, *et al.* The behaviour of tenax as food simulant in the migration of polymer additives from food contact materials by means of gas chromatography/mass spectrometry and PARAFAC [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1589: 18–29.
- 陶冬冰, 乌日娜, 武俊瑞, 等. 不同加热方式下香肠 PVDC 肠衣膜 DEHA 迁移量[J]. *食品工业*, 2019, 40(10): 60–63.
TAO DB, WU RN, WU JR, *et al.* The different heating methods on DEHA migration in PVDC casings [J]. *Food Ind*, 2019, 40(10): 60–63.

- [19] 王成云, 林君峰, 谢堂堂, 等. PVC 塑料中己二酸酯类增塑剂的快速筛查和半定量分析[J]. 聚氯乙烯, 2022, 50(1): 25–29, 35.
WANG CY, LIN JF, XIE TT, *et al.* Rapid screening and semi-quantitative analysis of adipate plasticizers in PVC plastics [J]. Polyvinyl Chloride, 2022, 50(1): 25–29, 35.
- [20] HERRERA-HERRERA AV, RODRIGUEZ -RAMOS R, SANTANA-MAYOR Á, *et al.* Application of a liquid-liquid microextraction method based on a natural hydrophobic deep eutectic solvent for the extraction of plastic migrants from kombuchas [J]. Molecules, 2021, 27(1): 178.
- [21] 肖泳, 邓航, 潘照, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定动物源性食品中矮壮素残留[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(10): 272–277.
XIAO Y, DENG H, PAN Z, *et al.* Rapid determination of chlormequat residues in animal derived food by QuEChERS-UPLC-MS/MS [J]. Food Ferment Ind, 2022, 48(10): 272–277.
- [22] EDWARDS L, MCCRAY NL, VANNOY BN, *et al.* Phthalate and novel plasticizer concentrations in food items from U.S. fast food chains: A preliminary analysis [J]. J Exp Sci Environ Epidemiol, 2022, 32(3): 366–373.
- [23] ZHANG Y, WU WJ, ZHOU WE, *et al.* Determination of 14 heterocyclic aromatic amines in meat products using solid-phase extraction and supercritical fluid chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry [J]. J Sep Sci, 2020, 43(7): 1372–1381.
- [24] ZHANG L, WU P, ZHOU H, *et al.* Determination of 15+1 european priority polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products by saponification/solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr Sci, 2022, 60(3): 298–307.
- [25] LEE SH, KWAK SY, SARKER A, *et al.* Optimization of a multi-residue analytical method during determination of pesticides in meat products by GC-MS/MS [J]. Foods, 2022, 11(19): 2930.
- [26] 章豪, 吴银良, 张宜文, 等. PRIME HLB 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定蜂产品中 10 种头孢类药物的残留量[J]. 食品科学, 2020, 41(22): 330–336.
ZHANG H, WU YL, ZHANG YW, *et al.* Determination of ten cephalosporin residues in bee products by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with PRIME HLB solid phase extraction [J]. Food Sci, 2020, 41(22): 330–336.
- [27] 郭添荣, 万渝平, 孙利, 等. 通过式固相萃取结合超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查畜禽肉中 108 种兽药残留[J]. 分析化学, 2022, 50(2): 271–289.
GUO TR, WAN YP, SUN L, *et al.* Rapid screening and confirmation of 108 kinds of veterinary drug residues in livestock and poultry meat by solid phase extraction purification and liquid chromatography coupled with quadrupole/orbitrap mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2022, 50(2): 271–289.
- [28] 孙程鹏, 许炳雯, 高娜, 等. Sin-QuEChERS 结合超高效液相色谱串联质谱法同时检测果蔬中 5 种双酰胺类杀虫剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(6): 1784–1791.
SUN CP, XU BW, GAO N, *et al.* Simultaneous determination of 5 kinds of diamide insecticides in fruits and vegetables by Sin-QuEChERS with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(6): 1784–1791.
- [29] 李建勋, 王玉珍, 吴翠玲, 等. 基于增强型脂质去除固相小柱净化结合液相色谱-串联质谱法测定猪肉和猪肝中的双甲脒农药及其代谢物[J]. 应用化学, 2020, 37(8): 969–976.
LI JX, WANG YZ, WU CL, *et al.* Simultaneous determination of amitraz and their metabolites in pork and porcine liver by enhanced matrix removal-lipid column purified/liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Appl Chem, 2020, 37(8): 969–976.
- [30] 郭添荣, 吴文林, 万渝平, 等. HLB 净化/高分辨液质联用法快速筛查动物肝脏中 45 种兽药残留[J]. 中国食品学报, 2022, 22(7): 287–299.
GUO TR, WU WL, WAN YP, *et al.* Rapid screening of 45 kinds of veterinary drugs residues in animal liver using prime HLB purification/UHPLC-Q-Orbitrap HRMS [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2022, 22(7): 287–299.

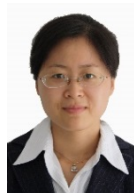
(责任编辑: 黄周梅 郑 丽)

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。

E-mail: keyun2000@163.com。



刘艳明, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: msymliu@163.com