GC-MS 法测定烟用包装材料中非邻苯酯类增塑剂

赵海娟[1]，张文洁[2]，郑美玲[2]，朱远洋[2]，张峻松[2]，李文伟[1]
（1.河南中烟工业有限责任公司安阳卷烟厂，安阳 455000；
2.郑州轻工业大学 食品与生物工程学院，郑州 450001）

摘要：目的 为测定烟用包装材料中非邻苯二甲酸酯类增塑剂的含量，建立气相色谱-质谱-离子扫描（GC/MS-SIM）技术同时测定烟用包装材料中 12 种非邻苯酯类增塑剂含量的检测分析方法。**方法** 采用二氯甲烷溶液为溶剂，振荡萃取烟用包装材料中的目标物，经 GC-MS-SIM 分析后，以苯甲酸苄酯为内标进行定量。**结果** 该方法在 0.001~0.200 mg/g 范围内线性良好，决定系数 R^2>0.999，检出限范围为 1.2~7.2 μg/g，12 种非邻苯二甲酸酯类增塑剂的回收率在 90.63%~102.99%之间（RSD 为 0.71%~5.37%，n=5）。运用该方法测定采集到的 12 种烟用包装材料，检测到了 5 种非邻苯二甲酸酯类增塑剂，其含量范围分别为己二酸二乙酯（0~0.0200 mg/g）、磷酸三丁酯（0.1699~0.1783 mg/g）、磷酸三苯酯（0~0.0231 mg/g）、乙酰柠檬酸三丁酯（0.0062~9.0358 mg/g）、柠檬酸三丁酯（0~0.0198 mg/g）。**结论** 该方法便于操作，有较高的灵敏度，可满足快速准确分析的要求，适用于烟用包装材料中非邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的检测分析。

关键词：增塑剂；非邻苯二甲酸酯类；烟用包装材料；GC/MS-SIM
中图分类号：TS41+1；TS47 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2019)09-0059-07
DOI：10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.09.010

Determination of Non-Phenyl Ester Plasticizers in Packaging Materials for Cigarettes by GC-MS

ZHAO Hai-juan[1], *ZHANG Wen-jie*[2], *ZHENG Mei-ling*[2], *ZHU Yuan-yang*[2], *ZHANG Jun-song*[2], *LI Wen-wei*[1]
(1.Anyang Cigarette Factory, China Tobacco Henan Industrial Co., Ltd., Anyang 455000, China;
2.College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: The paper aims to establish a method for simultaneous determination of 12 non-phenyl ester plasticizers in cigarette packaging materials by GC-MS-SIM to determine the content of non-phenyl ester plasticizers in cigarette packaging materials. The target substance in the cigarette packaging material was extracted by shaking with dichloromethane solution as the solvent, and analyzed by GC-MS-SIM, and then quantified with benzyl benzoate as the internal standard. The results showed that the method had good linearity in the range of 0.001~0.200 mg/g, the determination coefficient R^2>0.999, the detection limit range was 1.2~7.2 μg/g, the recovery rate of 12 non-phenyl ester plasticizers was between 90.63% and 102.99% (RSD=0.71% to 5.37%, n=5). This method was used to determine the 12 kinds of cigarette packaging materials collected, five kinds of non-phenyl ester plasticizers were detected, and their content ranges were DEA (0~0.0200 mg/g), TBP (0.1699~0.1783 mg/g), TPP (0~0.021 mg/g), ATBC (0.0062~9.0358 mg/g), TBC (0~0.0198 mg/g). The method is easy to operate, has high sensitivity, can meet the requirements of fast and accurate analysis, and is suitable

收稿日期：2019-01-12
基金项目：河南中烟工业有限责任公司科技项目（ZW2015035）
作者简介：朱海娟（1981—），女，硕士，河南中烟工业有限责任公司工程师，主要研究方向为烟草化学分析。
通信作者：李文伟（1970—），男，河南中烟工业有限责任公司工程师，主要研究方向为卷烟技术管理、卷烟产品质量监督。

for detection and analysis of non-phthalate plasticizer content in packaging materials for cigarettes.

KEY WORDS: plasticizer; non-phenyl ester; cigarette packaging material; GC/MS-SIM

增塑剂作为一种高分子材料，常应用于食品包装、医用、装修、个人护理用品等产品中[1—3]，以达到改善产品柔韧性和可塑性的目的。增塑剂按化学结构可分为邻苯二甲酸酯、脂肪族二元酸酯、苯甲酸酯、柠檬酸酯、环氧化合物等[4—8]，目前使用最多的是邻苯二甲酸酯类。邻苯二甲酸酯类是一种环境激素，会干扰人体正常激素的分泌，进而对其生殖系统、免疫系统以及消化系统等造成一定的伤害[9—15]，在体内长时间积累可能导致畸形、癌变和基因突变[16—17]。综上所述，许多国家已经限制了邻苯二甲酸酯类增塑剂在食品接触材料中的使用，也严格控制了其他行业中邻苯二甲酸酯类增塑剂的含量范围[18—20]，开始转向非邻苯二甲酸酯类增塑剂的开发和使用。在烟草行业也有部分厂家开始采用非邻苯二甲酸酯类作为增塑剂制备烟用包装材料，但由于非邻苯二甲酸酯类增塑剂出现的时间较短，目前还没有关于烟用包装材料中非邻苯二甲酸酯类增塑剂的定量检测方法。

文中拟采用摇床振荡辅助二氯甲烷萃取的前处理方法，建立一种 GC/MS-SIM 技术同时测定烟用包装材料中 12 种非邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的检测分析方法，为烟用包装材料中非邻苯二甲酸酯类增塑剂的定量检测提供科学依据和技术手段。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料有二氯甲烷，色谱级，迪马科技；正己烷、异丙醇、乙酸乙酯，色谱级，天津大茂化工试剂厂；苯甲酸苄酯，纯度≥98%，百灵威科技有限公司；12 种非邻苯二甲酸酯类物质标准品（见表 1），百灵威科技有限公司；烟用包装材料（内衬纸、卷烟纸、接装纸、框架纸、盒包装纸、条包装纸），河南中烟工业有限责任公司安阳卷烟厂。

主要仪器有超声萃取仪（SB-3200DT），宁波新芝生物科技有限公司；气相色谱-质谱联用仪（7890B/5977A），美国 Agilent 公司；高速离心机（TG16-WS），湖南沪康离心机有限公司；电子天平（EL204），梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司；全温振荡仪（HZQ-F160），大仓市实验设备厂。

1.2 方法

1.2.1 GC-MS 仪器条件

1.2.1.1 气相色谱条件

色谱柱为 HP-5MS 高温毛细管柱（60 m×0.25 mm×0.25 μm）；进样口温度为 250 ℃；载气为高纯度氦气（1.0 mL/min）；分流比为 5∶1，进样量为 1.0 μL；升温程序是在 100 ℃下保持 2 min，然后以 20 ℃/min 的速率升到 200 ℃，保持 5 min，再以 5 ℃/min 的速率升至 280 ℃，保持 10 min。

表 1 12 种非邻苯二甲酸酯类标准品的相关信息

Tab.1 Information on 12 kinds of non-phenyl ester

试剂名称	CAS 号	纯度
己二酸二乙酯（DEA）	141-28-6	≥98%
磷酸三丁酯（TBP）	126-73-8	≥98%
柠檬酸三乙酯（TEC）	77-93-0	≥98%
己二酸二异丁酯（DIBA）	141-04-8	≥98%
己二酸二丁酯（DBA）	105-99-7	≥98%
柠檬酸三丁酯（TBC）	77-94-1	≥98%
乙酰柠檬酸三丁酯（ATBC）	77-90-7	≥98%
己二酸双(2-丁氧基乙)酯（BXA）	141-18-4	≥98%
己二酸二异辛酯（DEHA）	103-23-1	≥98%
磷酸三苯酯（TPP）	115-86-6	≥98%
磷酸三辛酯（TOP）	78-42-2	≥98%
二苯甲酸二甘醇酯（DEDB）	120-55-8	≥98%

1.2.1.2 质谱条件

电离方式为电子轰击离子源（EI），电离能量为 70 eV，离子源温度为 230 ℃，四级杆温度为 150 ℃，传输线温度为 280 ℃；监测方式为离子监测模式（SIM），12 种非邻苯二甲酸酯类增塑剂和内标的保留时间、定量及定性离子见表 2。

1.2.2 溶液的配制

1.2.2.1 二氯甲烷萃取溶液的配制

准确称取 0.015 g 内标物苯甲酸苄酯置于 500 mL 容量瓶中，用二氯甲烷定容至刻度线，摇匀后得到 0.0300 mg/mL 的内标溶液。

1.2.2.2 标准工作溶液的配制

准确称取 12 种非邻苯二甲酸酯类标准品各 0.025 g 置于 25 mL 容量瓶中，用内标溶液定容至刻度，摇匀后得到各目标化合物质量浓度均为 1 mg/mL 的混合标准储备溶液。分别移取混合标准储备液 0.01，0.03，0.05，0.1，0.3，0.5，0.7，1，2 mL 于 10 mL 容量瓶中，加入内标溶液定容至刻度并摇匀，得到质量浓度为 1，3，5，10，30，50，70，100，200 μg/mL 的 1—9 级标准工作溶液。

1.2.3 样品前处理

内衬纸、接装纸、卷烟纸：裁取一定面积的样品（应包含一个单边），将裁取的样品剪碎（5 mm×5 mm），并准确称量 0.25 g 置入 50 mL 具塞三角瓶中，

表 2　12 种非邻苯二甲酸酯类增塑剂和内标的保留时间、定量及定性离子

Tab.2 Retention time, quantitative and qualifier ions of 12 kinds of non-phenyl ester plasticizers and internal standard

保留时间/min	中文名称（英文缩写）	质荷比（*m*/*z*）	
		定量离子	定性离子
9.63	己二酸二乙酯（DEA）	111	128，157
12.08	磷酸三丁酯（TBP）	99	155，211
12.22	柠檬酸三乙酯（TEC）	157	115，203
12.44	己二酸二异丁酯（DIBA）	129	111，185
13.38	己二酸二丁酯（DBA）	129	111，185
13.83	苯甲酸苄酯（IS）	105	91，212
19.32	柠檬酸三丁酯（TBC）	185	129，259
20.33	乙酰柠檬酸三丁酯（ATBC）	185	129，259
20.71	己二酸双(2-丁氧基乙)酯（BXA）	57	85，155
22.39	己二酸二异辛酯（DEHA）	129	57，112
22.92	磷酸三苯酯（TPP）	326	77，170
23.47	磷酸三辛酯（TOP）	99	57，113
24.00	二苯甲酸二甘醇酯（DEDB）	105	77，149

准确加入 15 mL 二氯甲烷萃取液，振荡萃取 20 min (150 r/min)，取适量萃取液于离心管中，离心 10 min (4000 r/min)，取适量清液过 0.45 μm 有机膜，进行 GC-MS 分析。

框架纸、盒包装纸、条包装纸：按照 YQ/T-2013 的规定进行裁取，将裁取的样品剪碎（5 mm×5 mm），准确称取 2 g 置入 50 mL 具塞三角瓶中，准确加入 30 mL 二氯甲烷萃取液，振荡萃取 20 min (150 r/min)，取适量萃取液于离心管中，离心 10 min (4000 r/min)，取适量清液过 0.45 μm 有机膜，进行 GC-MS 分析。

2　结果与讨论

2.1　前处理条件的优化

2.1.1　萃取溶剂的选择

在保持萃取方式、萃取时间、萃取液体积一致的条件下，分别用 4 种不同极性溶剂（正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、异丙醇）萃取同一接装纸样品，测定结果见表 3。结果表明，二氯甲烷作为萃取剂时萃取效果最佳，TBC 和 ATBC 的测定值分别为 0.563，3.667 mg/g，因此萃取溶剂选用二氯甲烷。

表 3　不同萃取溶剂对萃取效果的影响

Tab.3 Extraction efficiency by different extraction solvents

溶剂种类	TBC 含量/(mg·g^{-1})	ATBC 含量/(mg·g^{-1})
正己烷	0.559	3.634
异丙醇	0.562	3.587
二氯甲烷	0.563	3.667
乙酸乙酯	0.536	3.535

2.1.2　萃取方式的选择

在保持萃取溶剂、萃取时间、萃取液体积一致的条件下，选择超声和摇床振荡等 2 种萃取方式进行比较，测定结果见表 4。结果表明，使用摇床振荡萃取时萃取效果较好，TBC 和 ATBC 的测定值分别为 0.621，4.484 mg/g，因此选定摇床振荡作为萃取方式。

表 4　不同萃取方式对萃取效果的影响

Tab.4 Extraction efficiency by different extraction methods

萃取方式	TBC 含量/(mg·g^{-1})	ATBC 含量/(mg·g^{-1})
超声	0.607	4.328
摇床	0.621	4.484

2.1.3　萃取时间的选择

在保持萃取溶剂、萃取方式、萃取液体积一致的条件下，以接装纸为研究对象，萃取时间分别设定为 10，20，30，40，50 min，考察不同萃取时间对萃取效果的影响，测定结果见图 1。结果表明，从 20 min 开始测定值趋于平稳，因此萃取时间选定为 20 min。

2.1.4　萃取液体积的优化

在保持萃取溶剂、萃取方式、萃取时间一致的条件下，考察不同体积萃取液对接装纸和框架纸萃取效果的影响。

对于接装纸样品，分别选择 10，15，20，25，30 mL 二氯甲烷萃取同一样品，测定结果见图 2。结果表明，15 mL 的二氯甲烷即可保证将非邻苯二甲酸酯类增塑剂萃取完全。

对于框架纸样品，分别用 20，25，30，35，40 mL 二氯甲烷萃取同一样品，测定结果见图 3。结果表明，30 mL 的二氯甲烷即可保证将非邻苯二甲酸酯类增塑剂萃取完全。

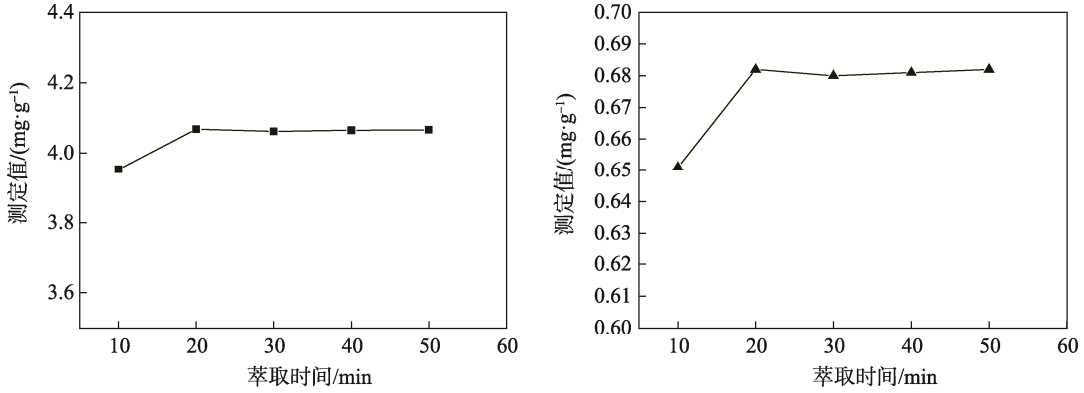

图 1　不同萃取时间对萃取效果的影响

Fig.1 Extraction efficiency by different extraction time

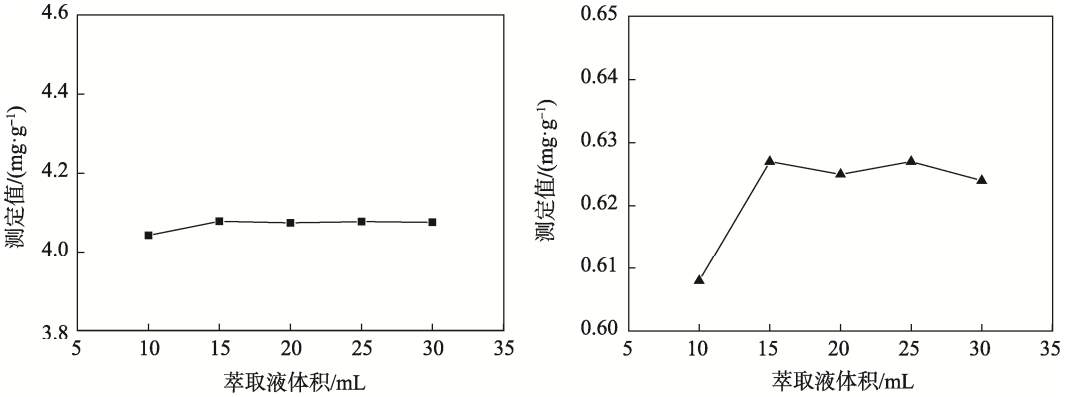

图 2　不同体积萃取液对接装纸萃取效果的影响

Fig.2 Extraction efficiency by different volume extracts in pickup paper

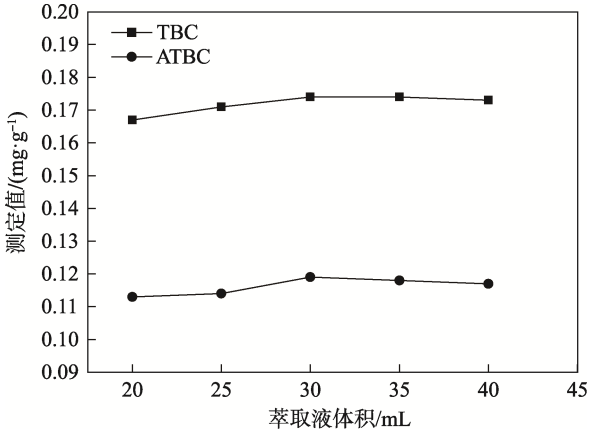

图 3　不同体积萃取液对框架纸萃取效果的影响

Fig.3 Extraction efficiency by different volume extracts in frame paper

2.2　标准曲线、检出限与定量限

分别取系列标准工作溶液按照 1.2.1 的条件对其进行分析测定，以各非邻苯二甲酸酯峰面积与内标物峰面积的比值和各非邻苯二甲酸酯浓度与内标物浓度的比值分别为 x 轴和 y 轴，建立线性回归方程；取标准工作溶液最低浓度重复进样 10 次，求其标准差，以 3 倍标准差为检出限，以 10 倍标准差为定量限。标线方程、决定系数、检出限及定量限见表 5，由表 5 可知，各非邻苯二甲酸酯类增塑剂工作曲线的决定系数 R^2 均大于 0.999，各非邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测限和定量限分别为 1.2~7.2 μg/g 和 4.3~24.1 μg/g。

2.3　加标回收率与精密度

准确称取已知非邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的同一卷烟纸样品 3 份，分别加入低、中、高 3 个浓度水平的 12 种非邻苯二甲酸酯类增塑剂的标准样品，随后按照 1.2.1 的条件进行测定，测定 3 个加标水平下各非邻苯二甲酸酯类增塑剂的回收率，每个加标水平平行测定 5 次。密度与回收率见表 6，可知 12 种非邻苯二甲酸酯类增塑剂的回收率在 90.63%~102.99%之间（RSD（相对标准偏差）=0.71%~5.37%，n（平行实验次数）=5）。

2.4　样品测定

对收集到的河南中烟常用烟用包装材料按照 1.2.3 进行前处理，按照 1.2.1 进行分析检测，结果见表 7。检测到了 5 种非邻苯二甲酸酯类增塑剂：己二酸二乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、乙酰柠檬酸三丁酯、柠檬酸三丁酯。

表 5　标线方程、决定系数、检出限及定量限

Tab.5 Marking line equation, decision coefficient, detection limit and limit of quantification

序号	名称	标线方程	决定系数	检出限/(μg·g^{-1})	定量限/(μg·g^{-1})
1	己二酸二乙酯（DEA）	y=2.4578x+0.0338	0.9999	3.1	10.3
2	磷酸三丁酯（TBP）	y=1.0555x+0.0122	1	3.3	11.0
3	柠檬酸三乙酯（TEC）	y=1.3298x+0.0108	1	1.2	4.3
4	己二酸二异丁酯（DIBA）	y=1.5661x+0.0003	1	1.4	4.7
5	已二酸二丁酯（DBA）	y=1.6926x+0.0034	1	1.8	6.0
6	柠檬酸三丁酯（TBC）	y=1.1059x+0.0397	0.9997	3.7	12.3
7	乙酰柠檬酸三丁酯（ATBC）	y=1.6156x+0.006	1	2.4	8.0
8	己二酸双(2-丁氧基乙)酯（BXA）	y=1.9779x+0.0079	0.9998	5.6	18.7
9	己二酸二异辛酯（DEHA）	y=1.3168x−0.0216	0.9998	2.1	7.2
10	磷酸三苯酯（TPP）	y=2.2961x+0.0071	0.9999	1.3	4.3
11	磷酸三辛酯（TOP）	y=0.8537x+0.0096	0.9998	6.3	21.0
12	二苯甲酸二甘醇酯（DEDB）	y=0.7602x+0.0314	0.9998	7.2	24.1

表 6　密度与回收率

Tab.6 Precision and recovery

化合物名称	样品含量/(mg·g^{-1})	加标量/(mg·g^{-1})	测定值/(mg·g^{-1})	回收率/%	RSD/%
己二酸二乙酯（DEA）	0	0.96	0.86	90.63	2.59
		4.69	4.83	102.99	1.42
		23.73	23.47	98.90	5.37
磷酸三丁酯（TBP）	0	0.70	0.64	91.43	1.43
		3.45	3.51	101.74	1.40
		17.46	17.52	100.34	5.04
柠檬酸三乙酯（TEC）	0	0.72	0.69	95.83	1.06
		3.53	3.59	101.70	1.53
		17.86	17.77	99.50	5.17
己二酸二异丁酯（DIBA）	0	0.75	0.72	96.00	1.03
		3.67	3.76	102.45	1.44
		18.57	18.75	100.97	5.21
已二酸二丁酯（DBA）	0	0.73	0.67	91.78	0.71
		3.58	3.60	100.56	1.44
		18.10	18.17	100.39	5.26
柠檬酸三丁酯（TBC）	0	0.88	0.83	94.32	0.84
		4.30	4.21	97.91	1.83
		21.75	21.92	100.78	5.19
乙酰柠檬酸三丁酯（ATBC）	0	0.73	0.72	98.63	0.99
		3.56	3.61	101.40	1.85
		18.02	18.17	100.83	5.09
己二酸双(2-丁氧基乙)酯（BXA）	0	0.84	0.73	97.62	1.39
		4.11	3.97	96.59	1.96
		20.79	20.94	100.72	5.32
己二酸二异辛酯（DEHA）	0	0.75	0.71	94.67	1.09
		3.69	3.75	101.63	1.87
		18.65	18.87	101.18	5.10
磷酸三苯酯（TPP）	0	0.78	0.74	94.87	0.90
		3.84	3.85	100.26	1.94
		19.44	19.25	99.02	5.09
磷酸三辛酯（TOP）	0	0.83	0.76	91.57	0.74
		4.09	3.97	97.07	2.13
		20.71	20.62	99.57	5.36
二苯甲酸二甘醇酯（DEDB）	0	0.78	0.67	94.87	3.51
		3.83	3.41	90.34	2.69
		19.37	18.62	96.13	5.29

表 7 烟用包装材料非邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的测定结果

Tab.7 Determination of non-phenyl ester plasticizers content of cigarette packaging materials

样品名称	己二酸二乙酯/(mg·g^{-1})	磷酸三丁酯/(mg·g^{-1})	磷酸三苯酯/(mg·g^{-1})	乙酰柠檬酸三丁酯/(mg·g^{-1})	柠檬酸三丁酯/(mg·g^{-1})
接装纸-1	—	—	—	7.5898	—
接装纸-2	—	—	—	9.0358	—
卷烟纸-1	—	0.1699	—	—	—
卷烟纸-2	—	0.1783	—	—	—
内衬纸-1	—	—	—	—	—
内衬纸-2	—	—	—	—	—
框架纸-1	—	—	—	—	—
框架纸-2	0.0200	—	—	—	—
盒包装纸-1	—	—	—	—	—
盒包装纸-2	0.0175	—	—	0.0062	—
条包装纸-1	—	—	0.0231	0.0106	—
条包装纸-2	0.0171	—	—	0.5114	0.0198

3 结语

文中建立了一种 GC/MS-SIM 技术同时测定烟用包装材料中 12 种非邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的检测分析方法。所检测的 12 种非邻苯二甲酸酯类增塑剂在 0.001~0.200 mg/g 范围内的决定系数均达到了 0.999 以上，检出限和定量限分别为分别为 1.2~7.2 μg/g 和 4.3~24.1 μg/g。在高、中、低 3 个浓度的加标水平下，12 种非邻苯二甲酸酯类增塑剂的回收率在 90.63%~102.99%之间（RSD=0.71%~5.37%，n=5）。该方法便于操作，有较高的灵敏度，可满足快速准确分析的要求，适用于烟用包装材料中非邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的检测分析。

对收集到的河南中烟常用烟用包装材料样品进行检测，从中检测到了 5 种非邻苯二甲酸酯类增塑剂，为己二酸二乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、乙酰柠檬酸三丁酯及柠檬酸三丁酯，其含量范围分别为 0~0.0200，0.1699~0.1783，0~0.0231，0.0062~9.0358，0~0.0198 mg/g。

参考文献：

[1] 闫茗. 气相色谱-质谱法检测食品中增塑剂[J]. 现代食品, 2018(11): 121—122.
YAN Ming. The Plasticizer in Food Was Detected by Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Modern Food, 2018(11): 121—122.

[2] 陈旻, 来雷, 李荣寨, 等. 新型环保增塑剂的研究进展[J]. 塑料科技, 2011, 39(9): 110—115.
CHEN Min, LAI Lei, LI Rong-zhai, et al. Research Progress on the Novel Environmentally Friendly Plasticizers[J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(9): 110—115.

[3] 洪锦清, 费桂琴, 陈山丹, 等. 碱水解-高效液相色谱法筛查塑料中的邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 塑料工业, 2015, 43(11): 97—100.
HONG Jin-qing, FEI Gui-qin, CHEN Shan-dan, et al. Screening of Phthalate Ester Plasticizers in Plastics by Alkaline Hydrolysis-high Performance Liquid Chromatography[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(11): 97—100.

[4] 高松, 王志伟, 胡长鹰. 微波条件下纸包装油墨中增塑剂向食品(模拟物)的迁移[J]. 食品科学, 2014, 35(3): 6—9.
GAO Song, WANG Zhi-wei, HU Chang-ying. Migration of Plasticizers from Paper Packaging Inks to Food (Simulant) under Microwave Heating[J]. Food Science, 2014, 35(3): 6—9.

[5] FU Z, BEMILLER J N. Effect of Hydrocolloids and Salts on Retrogradation of Native and Modified Maize Starch[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69: 36—48.

[6] 杨斌, 陈超英, 吴达, 等. 气相色谱/质谱联用法测定烟用水基型乳胶中的邻苯二甲酸酯[J]. 烟草科技, 2011(7): 50—53.
YANG Bin, CHEN Chao-ying, WU Da, et al. Determination of Phthalates in Water-based Emulsion Adhesives for Tobacco with Gas Chromatography/Mass Spectrometry[J]. Tobacco Science & Technology, 2011(7): 50—53.

[7] WANG W, HUI Z, DAI Y, et al. Effects of Various Nanomaterials on the Properties of Starch/Poly(Vinyl Alcohol) Composite Films Formed by Blow Extrusion Process[J]. Iranian Polymer Journal, 2015, 24(8): 687—696.

[8] 刘钰馨, 范丽兰, 莫羡忠, 等. 热塑性木薯淀粉/聚乙烯醇复合材料的制备、结构与性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2018, 32(1): 221—228.

LIU Yu-xin, FAN Li-lan, MO Xian-zhong, et al. Preparation, Structure and Properties of Thermoplastic Cassava Starch/Polyvinyl Alcohol Composites[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2018, 32(1): 221—228.

[9] 李志莹, 蒋平平, 黄元旦, 等. 环保增塑剂环己烷1,2-二甲酸二(2-丙基庚)酯的合成及性能[J]. 精细化工, 2015, 32(7): 794—798.
LI Zhi-ying, JIANG Ping-ping, HUANG Yuan-dan, et al. Preparation and Evaluation of the Environment-friendly Plasticizer Di (2-propylheptyl)-1,2-cyclohexane Dicarboxylate[J]. Fine Chemicals, 2015, 32(7): 794—798.

[10] 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, 2002.
SHI Wan-cong, SHI Zhi-bo, JIANG Ping-ping. Plasticizers and Their Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.

[11] 田敏. 食品接触 PVDC 材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂在食品中迁移特性研究[D]. 济南: 山东科技大学, 2017.
TIAN Min. Study on Migration Characteristics of Phthalate Plasticizer in Food Contact PVDC Materials in Food[D]. Jinan: Shandong University of Science and Technology, 2017.

[12] 贾普友, 周永红, 胡立红, 等. 绿色增塑剂的研究进展[J]. 中国塑料, 2014, 28(7): 6—10.
JIA Pu-you, ZHOU Yong-hong, HU Li-hong, et al. Application and Progress of Green Plasticizer[J]. China Plastics, 2014, 28(7): 6—10.

[13] CHEN L, REN F, ZHANG Z, et al. Effect of Pullulan on the Short-term and Long-term Retrogradation of Rice Starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 415—421.

[14] CHEN Y H, FU S C, HUANG J K, et al. A Review on the Response and Management of the Plasticizer-tainted Food Incident in Taiwan[J]. Journal of Food & Drug Analysis, 2013, 21(3): 242—246.

[15] OU Y, DING X, ZHANG L. Synthesis and Application of an Alternative Plasticizer Di (2-Ethylhexyl)-1,2-cyclohexane Dicarboxylate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(2): 39763.

[16] LIU R, XU C, CONG X, et al. Effects of Oligomeric Procyanidins on the Retrogradation Properties of Maize Starch with Different Amylose/Amylopectin Ratios[J]. Food Chemistry, 2016, 221: 2010—2017.

[17] 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.
YANG You-you, XIE Yun-feng, TIAN Fei-fei, et al. Determination of Phthalate Plasticizers in Daily Foods and Their Migration from Food Packages[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2013, 31(7): 674—678.

[18] 赵雨薇, 马明, 马腾洲. 超声提取-气相色谱-质谱法测定肥料中邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 现代化工, 2016(6): 187—190.
ZHAO Yu-wei, MA Ming, MA Teng-zhou. Determination of Phthalic Acid Esters and Their Distributions in Fertilizer by Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Modern Chemical Industry, 2016(6): 187—190.

[19] 贾廷辰. 食品中常见的 16 种邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移规律的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2014.
JIA Ting-chen. Study on the Migration of 16 Kinds of Phthalate Plasticizers Commonly Found in Foods[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2014.

[20] 杨潇, 芮光伟, 陈祥贵. 气相色谱-质谱联用法测定塑料食品包装材料中非邻苯二甲酸酯类增塑剂 DINCH 迁移量[J]. 食品科学, 2013, 34(24): 213—216.
YANG Xiao, RUI Guang-wei, CHEN Xiang-gui. Determination of the Migration of Non-phthalate Plasticizer DINCH in Plastic Food Packaging Materials by GC-MS[J]. Food Science, 2013, 34(24): 213—216.