

婴幼儿乳粉中新兴持久性有机污染物的来源、检测技术及污染水平研究进展

Progress on source, detection technique and pollution level of the new persistent organic pollutant in infant milk powder

上官佳¹ 吴海智¹ 梁 军² 王淑霞¹

SHANGGUAN Jia¹ WU Hai-zhi¹ LIANG Jun² WANG Shu-xia¹

(1. 湖南省产商品质量检验研究院, 湖南 长沙 410007; 2. 广电计量检测[湖南]有限公司, 湖南 长沙 410007)

(1. Hunan Provincial Institute of Product and Goods Quality Inspection, Changsha, Hunan 410007, China;

2. GRG Metrology and Test [Hunan] Co., Ltd., Changsha, Hunan 410007, China)

摘要:综述了关于婴幼儿乳粉中氯丙醇酯和缩水甘油酯(GEs)、氯酸盐、高氯酸盐、多氯联苯(PCBs)、丙烯酰胺、矿物油、全氟及多氟烷基化合物(PFASs)的污染来源、分析方法、污染水平等方面的研究进展,指出现阶段婴幼儿乳粉新兴持久性有机污染物(POPs)国内外污染现状以及检测技术的优缺点,并对婴幼儿乳粉的新兴 POPs 检测技术发展种类进行了展望。

关键词:婴幼儿乳粉;持久性有机污染物(POPs);分析方法;污染水平

Abstract: This review summarized the research progress on the sources, analytical methods and levels of contamination of chloropropanol and glycidyl esters (GES), chlorates, perchlorate, polychlorinated biphenyls (PCBs), acrylamide, mineral oils, perfluorinated and polyfluoroalkyl compounds (PFASs) in infant milk powder, and the advantages and disadvantages of detection technology and the domestic and abroad pollution status at about new POPs of infant milk powder were also discussed. Moreover, the development and types of emerging POPs detection techniques for infant milk powder were also prospected.

Keywords: infant milk powder; persistent organic pollutants (POPs); analytical method; level of pollution

持久性有机污染物(POPs)是指人类合成或自然界本身存在的一类化学物质,其能长久存在于环境中并能

通过生物食物链(网)在生物体内累积、对人体造成一定的伤害。婴幼儿乳粉中新兴 POPs 是近年出现的结构、功能各不相同的能在自然环境中持久存在的一类天然或人工合成的有机污染物质,该类物质结构复杂,无法采用传统方法进行分离、提取、检验。它们具备高毒、持久、半挥发、生物积累、远距离迁移等特性^[1],长期体内积累轻则会引发一系列疾病,严重者还会威胁到生物体的生命。而对位于生物链顶端、体弱的婴幼儿来说,这些毒性作用比之最初放大了 7 万倍以上,因此开展婴幼儿乳粉中新兴 POPs 的研究是乳粉安全研究的迫切需求。为了更系统、更全面地了解婴幼儿乳粉中新兴 POPs 的检测技术及污染现状,研究拟对婴幼儿乳粉中新兴 POPs 的来源、分析方法及污染水平的研究成果进行综述。

1 婴幼儿乳粉中新兴 POPs 来源

根据《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称公约),全球已有 30 种化学物质被列入受控名单,这些化学物质其中就包括有 PCBs、多氯代二苯并-对-二噁英(PCDDs)、短链氯化石蜡(SCCPs)、PFASs 等^[2]。POPs 广泛分布,污染程度严重影响人类生活,需要对其进行有效控制。婴幼儿乳粉从原辅料到生产加工后经过包装供人类直接使用或摆放在货架上售卖的过程中均可能带来 POPs 污染。研究从原辅料、生产加工过程以及包装材料 3 个方面探讨婴幼儿乳粉中 POPs 的来源。

1.1 婴幼儿乳粉原辅料

1.1.1 婴幼儿乳粉原料 婴幼儿配方乳粉是指以牛、羊乳及其加工产品为主要原料,再加以一定量的矿物质、维生素等,经加工制成的婴幼儿配方食品。牛、羊乳作为主要的乳粉原料。POPs 容易以气体、接触迁移、溶出等方式释放到外界环境中,并通过长距离迁移造成空气、水环

基金项目:湖南省市场监督管理局科技计划(编号:2022KJJH41)

作者简介:上官佳,女,湖南省产商品质量检验研究院高级工程师,硕士。

通信作者:吴海智(1986—),男,湖南省产商品质量检验研究院工程师,硕士。E-mail:179581395@qq.com

收稿日期:2022-08-04 **改回日期:**2022-10-21

境、积累物、土质及生物环境的广泛残留^[3]。婴幼儿乳粉中新兴 POPs 主要来源于奶牛体内的蓄积。主要来源：① POPs 容易挥发的性质使其能够以气体的形式进入到环境大气中。而当环境大气中存在有大量悬浮颗粒物时，POPs 气体就容易被吸附在悬浮颗粒物中，进而伴随气流运动不断下沉^[4]，奶牛通过呼吸直接吸入体内。② 水体中 POPs 主要来源于生活污水和工业废水，奶牛饮用受污染的水源在体内富集 POPs。③ POPs 具有亲脂性的特点，易被有机质的土壤吸附，长时间残留在土壤中，难以降解。翟亚男^[5]研究发现在某钢铁集团附近土壤中富积有大量 PCBs。土壤中的 POPs 容易被植物根系吸收，而植物常作为饲料主要来源，奶牛食用含 POPs 的饲料可能导致 POPs 在体内蓄积^[6]。

1.1.2 婴幼儿乳粉辅料 为了满足婴儿的营养需要，婴幼儿配方乳粉在原料乳粉的基础上加以调制，加入了植物油、乳糖、维生素、微量元素、某些氨基酸或其他营养成分，使之营养丰富且更接近母乳，而辅料的添加可能引入 POPs 风险。例如在婴幼儿配方奶粉中广泛使用的棕榈油、大豆油、菜籽油、玉米油、葵花籽油等精炼植物油可能存在氯丙醇、氯丙醇酯、矿物油等新兴 POPs^[7-10]，随着配料的添加污染婴幼儿配方乳粉。

1.2 生产加工过程

婴幼儿乳粉在生产加工过程中可能引入新兴 POPs，如生产加工设备、杀虫剂、消毒剂、防污产品、工作服、皮革及大气环境中存在的 POPs 等；另外，在生产过程中也会因加热、化学反应等作用产生 POPs。如婴幼儿乳粉加工过程中使用食品级矿物油和生产设备中的润滑油、抛光剂等引入矿物油污染，原辅料在运输和贮藏过程中使用配料油处理过的黄麻袋等^[11]。Guo 等^[12]在食品接触材料纸制品中检出全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)和全氟辛酸(PFOA)，在生产过程中该类食品接触材料与食品接触从而迁移 PFASs 等污染食品。Still 等^[13]在经加工、包装后的乳制品中检出全氟辛酸(PFCA)和氟调聚乙醇(FTOH)，乳制品的生产加工需要原料乳的分离、加工、浓缩等，此过程中 PFASs 容易迁移残留。

1.3 包装材料

近年的研究^[14-16]发现，食品包装材料中 POPs 迁移与挥发也会给食品造成 POPs 污染，如邻苯二甲酸酯类、壬基酚、矿物油等。如婴幼儿配方奶粉的包材矿物油污染来源主要为油墨印刷的纸盒及马口铁包装材料。德国 Foodwatch 报告^[17]中，重点提及婴幼儿配方奶粉包装铁罐可能的污染来源，由于金属铁罐生产过程中可能会用到含有矿物油的轧制油，而这种轧制油可能会由于清理不干净而转移到奶粉中。

综上所述，从婴幼儿乳粉原辅料到生产加工过程以及包装材料，都可能是婴幼儿乳粉中新兴 POPs 的来源。但从目前的溯源和标准研究来看，有关从婴幼儿乳粉中 POPs 溯源

分析、指标限量以及检测方法的相关研究较为匮乏，对婴幼儿乳粉的风险研究应着重开展该方面的研究。

2 婴幼儿乳粉中 POPs 的检测技术及污染水平

目前，已在婴幼儿乳粉发现新兴 POPs 的包括氯丙醇酯和缩水甘油酯、氯酸盐、高氯酸盐、PCBs、丙烯酰胺、矿物油、PFASs 等。婴幼儿乳粉基质复杂，POPs 很容易隐藏于各种成分中。同时，乳粉中的营养成分会对检测仪器的信号造成干扰，降低检测准确性。为了避免出现上述不良现象，应根据 POPs 的种类选择合适分析方法，降低样品基质干扰。

2.1 氯丙醇酯和缩水甘油酯

氯丙醇酯是氯丙醇类化合物与脂肪酸的酯化产物，其在生物体内经脂肪酶水解会生成氯丙醇。按氯丙醇种类的不同分类，氯丙醇酯可分为 3-氯丙醇酯(3-MCPD 酯)、2-氯-1,3-丙二醇酯(2-MCPD 酯)、1,3-二氯-2-丙醇酯(1,3-DCP 酯)和 2,3-二氯-2-丙醇酯(2,3-DCP 酯)4 类，相关文献报道均显示食品中检出率较高为 3-MCPD 酯。缩水甘油酯(GEs)是脂肪酸与缩水甘油经过一系列酯反应后生成的产物，在油脂精炼过程中，GEs 通常与 3-MCPD 酯并存，3-MCPD 酯含量与 GEs 含量呈正相关。

近年来，关于婴幼儿乳粉中氯丙醇酯和缩水甘油酯分析方法的研究也多见报道。Wohrlin 等^[18]在提炼植物油脂的过程中发现了氯丙醇和缩水甘油酯，而这些油脂成分是婴儿配方奶粉的成分。该研究根据已建立的脂肪和油脂分析方法和气相色谱串联质谱(GC-MS)检测技术对提取的脂肪进行分析，利用建立的方法对 70 个婴儿配方奶粉进行氯丙醇酯和缩水甘油酯的含量分析，所有样本均检出氯丙醇和缩水甘油酯，且 3-MCPD 检出含量是 2-MCPD 的 1 倍，这与文献^[19]报道的食品中 3-MCPD 检出率高是一致的，氯丙醇和缩水甘油酯的整体浓度水平相对文献中早期研究都较低，说明近年对其风险控制有一定成效。刘园等^[20]建立了同位素内标一气相色谱—质谱法(GC-MS)测定婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯，该方法中 4 类氯丙醇酯在质量浓度 0.05~1.00 mg/L 范围内具有良好线性关系，方法的定量限(LOQ)为 0.015 mg/kg。4 类氯丙醇酯的加标回收率分别在 85.9%~102.1%，相对标准偏差(RSD)($n=6$)也在 2.4%~5.6%。采用该方法对 30 份婴幼儿配方乳粉进行了检测分析，结果显示 3-MCPD 酯检出率为 23%，其他 3 种氯丙醇酯未检出，通过查阅检出样品配料表，发现这些乳粉的植物油原料中几乎都含有棕榈油，因此 3-MCPD 酯检出的最大原因可能来源于棕榈油。张妮等^[21]采用 GC-MS 技术建立了能同时测定婴幼儿配方奶粉中 4 类氯丙醇酯含量的分析方法，方法检出限(LOD)为 0.005 mg/kg，LOQ 为 0.015 mg/kg。利用该方法对 50 份奶粉样品进行检测，其 3-MCPD 酯检出率

为 100.0%,含量为 0.037~0.208 mg/kg,2-MCPD 酯检出率为 42.0%,其他均未检出。婴幼儿配方奶粉中脂肪含量约 20%,辅料精炼植物油一般为氯丙醇酯污染的主要来源,且该研究表明配方奶粉氯丙醇酯的含量与其脂肪含量存在正相关性,因此 0~6 月龄(1 段)奶粉中的氯丙醇酯含量相对较高。胡守江等^[22]采用同位素内标和 GC-MS 法联用测定婴幼儿配方乳粉中 GEs 的含量,采用间接测定法通过酯交换反应将 GEs 水解为 3-MCPD 和 2-MCPD,再以差量法计算乳粉样品中缩水甘油的含量,并以缩水甘油的形式表征 GEs 的含量。GEs 的线性范围为 13.4~402 μg/L,LOD 为 0.015 mg/kg,测得回收率为 95.2%~103%,RSD($n=6$) 小于 4.0%,缩水甘油酯的检出率为 75.0%。乳粉中缩水甘油酯污染主要来源于植物

油配料,棕榈油是缩水甘油酯污染程度较高的品种之一,研究表明食用植物油中 GEs 的产生与油脂精炼过程有着密切的联系,相关研究表明植物油精炼过程中的脱臭工艺是产生 GEs 的主要原因之一。Beeckman 等^[23]分析了 2019 年从德国超市购买的 45 种婴儿配方奶粉中氯丙醇和 GEs 的含量,研究显示氯丙醇和 GEs 检出率为 100%,研究还将 2019 年的数据集与 2015 年德国配方奶粉检出数据进行比较显示,3-MCPD(从 0.094 μg/g 降至 0.054 μg/g)和 GEs(从 0.010 μg/g 降至 0.006 μg/g)平均浓度已经下降,表明这 4 年企业已经实施了相关控制与缓解措施,以降低婴儿配方奶粉中的污染物浓度,但是污染持续存在。以上研究表明,婴幼儿乳粉中普遍存在氯丙醇酯和 GEs 污染,污染水平见表 1,中国暂未制定婴幼

表 1 婴幼儿乳粉中新型 POPs 分析方法与污染水平

Table 1 Analysis methods and concentrations of emerging POPs in infant milk powder

POPS	同类物	产品种类	分析方法	污染水平	参考文献
氯丙醇酯(氯丙醇脂肪酸酯)和 GEs	3-MCPD 酯、2-MCPD 酯、3-DCP 酯、2,3-DCP 酯、GEs	1、婴幼儿乳粉	GC-MS	3-MCPD 酯检出量为 ND~0.19 mg/kg	[20]
				3-MCPDE、2-MCPDE 检出量分别为 0.037~0.208,ND~0.060 mg/kg	[21]
			GC-MS	缩水甘油酯检出量为 ND~0.334 mg/kg	[22]
氯酸盐、高氯酸盐	氯酸盐、高氯酸盐	奶粉	HPLC-MS/MS (ESI 源)	氯酸盐、高氯酸盐检出量分别为 ND~85.25,ND~28.79 μg/kg	[24]
		婴幼儿乳粉	UPLC-MS/MS	氯酸盐、高氯酸盐检出量分别为 ND~43,ND~33.0 μg/kg	[25]
		婴幼儿乳粉	LC-MS/MS	氯酸盐、高氯酸盐检出量为 ND~1 170.0,ND~74.2 μg/kg	[26]
PCBs	PCB28、PCB52、PCB101、PCB138、PCB153、PCB180	牛奶	HRGC-HRMS	PCBs 检出量为 107.2~4 311.2 pg/g 脂肪	[27]
丙烯酰胺	丙烯酰胺	婴幼儿乳粉	HPLC-MS/MS	丙烯酰胺检出量为 ND~11.7 μg/kg	[28]
			GC-MS/MS	丙烯酰胺检出量为 ND~6.7 μg/kg	[29]
			HPLC-MS/MS	丙烯酰胺检出量为 ND~8.64 μg/kg	[30]
			ME-GC-MS	丙烯酰胺检出量为 48~4 400 ng/g	[31]
矿物油	MOSH/POSH	乳粉	GC-MS/MS	MOSH/POSH 检出量为 ND~5.09 mg/kg	[9]
	MOSH	婴幼儿配方奶粉	HPLC-GC-FID	MOSH 检出量为 ND~1.30 mg/kg	[32]
PFASs	PFHxA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUdA、PFDaA、PFHxS、PFOS、4:2 FTS、6:2 FTS、8:2 FTS、FHUEA、FOUEA、FDUEA、FOSA、FOSAA、N-MeFOSAA、N-EtFOSAA、6:2 diPAP	牛奶	UPLC-MS/MS	PFOA、PFUNA、PFOS、4:2 FTS、6:2 FTS、6:2 diPAP 检出量分别为 ND~431.94,ND~15.95,ND~126.98,ND~3.75,ND~2.49,ND~24.56 pg/mL	[33]
	PFOA、PFOS	婴幼儿奶粉	HPLC-MS/MS	PFOA、PFOS 检出量分别为 ND~1.34,ND~7.79 μg/kg	[34]

儿乳粉中氯丙醇酯和 GE_s 的限量值,但是参照欧盟(EU) 2020/1322 条例氯丙醇酯 $\leq 125 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和(EU) 2020/1322 条例中 GE_s $\leq 50 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的限量,检测结果有部分超出该限量,因此氯丙醇酯和 GE_s 污染形势是不容乐观的,加快氯丙醇酯和 GE_s 方法和限量值研究是现阶段工作重点。

综上所述,婴幼儿乳粉中氯丙醇酯和 GE_s 污染来源均与乳粉配料植物油相关,解决氯丙醇酯及 GE_s 问题的关键在于植物油配料污染控制。婴幼儿乳粉中氯丙醇多组分测定通常采用间接测定法 GC-MS 分析方法,通过酯交换反应将氯丙醇酯及 GE_s 水解为氯丙醇,期间依次采用试剂水解、萃取溶剂、衍生等技术,并通过同位素内标法定量,最终以氯丙醇含量表征氯丙醇酯和 GE_s 总量。该技术具有定性能力,再结合稳定性同位素稀释技术,与其他技术相比提高了检测方法的准确度和精密度,能够对其多种化合物进行检测,现有文献多采用此技术,国家标准^[35]亦采用该方法。

2.2 氯酸盐和高氯酸盐

氯酸盐(ClO_3^-)是一种化学品,是一种盐类。常见的有氯酸钾(KClO_3)、氯酸钠(NaClO_3)、氯酸镁 $[\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2]$ 。高氯酸盐(ClO_4^-)是高氯酸形成的盐类物质,其具有四面体型的高氯酸根离子。

婴幼儿乳粉中氯酸盐、高氯酸盐检测的文献较常见。周晓晴等^[24]建立了一种测定奶粉中氯酸盐和高氯酸盐含量的高效液相色谱—串联质谱(HPLC-MS/MS)法(ESI)。该方法中氯酸盐和高氯酸盐分别在 $2.0 \sim 40.0$ 、 $1.0 \sim 20.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 的范围内线性好,方法的 LOQ 分别为 15.0 、 $7.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。采用该方法对 10 份奶粉样品进行检测分析,氯酸盐检出率 50%,高氯酸盐检出率 60%。婴幼儿乳粉生产过程中,氯酸盐和高氯酸盐可能作为中间生产的污染物残留在奶粉中,如设备清洗消毒剂清洗不彻底等。Hakme 等^[36]根据欧盟 2013 年的要求,对丹麦市场农产品中氯酸盐和高氯酸盐含量进行的调查,样本中包含有 10 个婴儿食品和 7 个婴儿配方奶粉。该研究采用气相色谱三重四极串联质谱(LC-MS/MS)技术。检测结果显示高氯酸盐和氯酸盐残留量相对较低,均低于欧盟 2020 年实施的最高残留限量。产品中氯酸盐和高氯酸盐含量普遍较低和频率较低的原因很可能与丹麦的供水有关,该地水源均为 100% 未氯化的地下水,因此婴幼儿乳粉中氯酸盐和高氯酸盐污染与水体消毒有较大关联。詹胜群等^[37]建立超高效液相色谱—串联质谱法(UPLC-MS/MS)(ESI)对婴幼儿配方乳粉中氯酸盐和高氯酸盐进行测定,该方法的氯酸盐和高氯酸盐分别在 $2 \sim 500$ 、 $1 \sim 250 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时 R^2 大于 0.999,LOD 为 $4.5 \mu\text{g}/\text{kg}$,LOQ 分别为 15.0 、 $7.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。张立佳等^[25]建立 UPLC-MS/MS 法(ESI)能同时对婴幼儿配方乳粉中氯酸盐和高氯酸

盐残留进行测定,高氯酸盐和氯酸盐分别在 $0.5 \sim 50.0$ 、 $1.0 \sim 100.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 的范围内线性关系良好,高氯酸盐和氯酸盐 LOQ 分别为 7.5 、 $15.0 \mu\text{g}/\text{kg}$,高氯酸盐和氯酸盐的加标回收率为 $82.5\% \sim 98.5\%$,RSD 为 $2.0\% \sim 8.7\%$,该方法具有稳定性好、准确性高、灵敏度高等特点。采用该方法对 10 批次婴幼儿配方奶粉进行检测,氯酸盐检出率 40%,高氯酸盐检出率 70%。刘卿等^[26]按照 BJS 201706 方法收集各地区 215 份婴幼儿配方乳粉检测结果,结果显示婴幼儿配方乳粉中高氯酸盐检出率为 86.0% ;氯酸盐检出率为 98.6% 。

综上,婴幼儿乳粉中广泛存在氯酸盐与高氯酸污染,具体污染水平见表 1,参照欧盟(EU) 2020/685 号条例婴幼儿配方奶粉中高氯酸盐 $\leq 0.01 \text{ mg}/\text{kg}$ 的限量值,中国有部分样品超出限量值,具有较高风险,氯酸盐检出比例和含量也较高,且研究中表明不同品牌和段位之间氯酸盐和高氯酸盐的含量存在较大差异,分析原因在于各个生产厂家的原辅料、生产工艺等原因导致高氯酸盐和氯酸盐污染持续,因此加快其标准方法与限量值研究有其必要性,保障乳粉食用安全。

婴幼儿乳粉中氯酸盐和高氯酸盐检测多采用 LC-MS/MS、HPLC-MS/MS 和 UPLC-MS/MS 法进行检测分析,婴幼儿配方奶粉基质较复杂,样品中存在高浓度的氯离子、硫酸根离子、硝酸根离子等干扰离子,分析时影响氯酸盐和高氯酸盐的含量测定,UPLC-MS/MS 法成本较高,不适用于常规定量分析,主要应用于筛查和定性分析;国外有部分关于 LC-MS/MS 法测定的文献,但国内方面只采用该技术对水体进行检测,考虑奶粉成分复杂,一般很少采用该技术。HPLC-MS/MS 法能同时对氯酸盐和高氯酸盐进行测定,具有较强的抗基质干扰能力,其前处理简单、灵敏度高、抗干扰能力强、定性准确,具有明显优越性,现阶段将越来越广泛地应用在了婴幼儿乳粉中氯酸盐、高氯酸盐的日常检测分析中。

2.3 多氯联苯

多氯联苯(PCBs)是一类合成化合物,PCBs 包含 209 种化合物,被分为二噁英类多氯联苯(DL-PCBs)和非二噁英类多氯联苯(NDLPCBs)。

近年来,国内外关于食品中(如水产品、茶叶、小麦粉等)多氯联苯有研究,但研究婴幼儿乳粉中多氯联苯检测方法的很少。喻德忠等^[27]采用同位素稀释—高分辨气相—高分辨质谱(HRGC-HRMS)技术测定湖北省部分地区牛奶样品中 6 种指示性 PCBs 的含量,该研究在湖北省部分地区共采集了 30 份本地牛奶样品,牛奶样品中指示性 PCBs 总含量为 $107.2 \sim 4311.2 \text{ pg}/\text{g}$ 脂肪,PCB-28 检出量最高,其次是 PCB-153 和 PCB-138。研究显示 PCBs 总量低于欧盟生乳以及乳制品 $\leq 40 \text{ ng}/\text{g}$ 脂肪的要求,且该地区居民牛奶中指示性 PCBs 的膳食摄入量水平

也均低于其他发达国家,可能在于中国 PCBs 发展年限较短,但不能排除随着时间推移其将会进一步持续污染乳粉,因此应加快 PCBs 研究防范于未然。

目前国内外有关婴幼儿乳粉中 PCBs 检测方法的研究几乎没有,其他食品主要采用 GC-MS 法进行检测。GC-MS 具有较高的准确度、精密度和灵敏度,前处理简单且快速,试剂消耗少,对检测条件要求较低,而且仪器设备相对 HRGC-HRMS(一般作为定性和筛查技术)较便宜,是测定 PCBs 较常用的方法,食品安全检验标准亦采用该技术进行检测分析^[38]。

2.4 丙烯酰胺

丙烯酰胺是一种不饱和酰胺,为人造化合物,在自然环境中并不存在。食品中常采用稳定性同位素稀释技术,联用液相色谱串联质谱(LC-MS/MS)中的多反应离子监测(MRM)或选择反应监测(SRM)进行检测^[39]。目前食品中丙烯酰胺的国标检测方法针对热加工(油炸)食品较多,作为婴幼儿乳粉丙烯酰胺的检测方法存在局限性,因此对其检测技术研究有其必要性。于晓瑾等^[28]采用 HPLC-MS/MS 技术测定婴幼儿乳粉中丙烯酰胺。该方法的 LOD 为 5 $\mu\text{g/kg}$, LOQ 为 10 $\mu\text{g/kg}$, 线性范围为 10.0~200.0 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率为 86.7%~106.8%, RSD 为 3.07%~9.61% ($n=6$)。采用该方法对 50 份婴幼儿乳粉进行检测分析,丙烯酰胺检出率为 18%, 检出浓度范围为 5.60~11.7 $\mu\text{g/kg}$ 。在 2000 年世界卫生组织公布的人均每日丙烯酰胺摄入量为 0.3~0.8 $\mu\text{g/kg}$ 体重,根据以上研究检测结果,以乳粉作为婴幼儿主要食物,丙烯酰胺对其具有一定风险。陈克云等^[29]建立 GC-MS/MS 测定婴幼儿配方乳粉中丙烯酰胺,该方法中丙烯酰胺在 5~500 ng/mL 的范围内线性良好,在 10, 20, 40 $\mu\text{g/kg}$ 加标回收率为 89.4%~107.2%, RSD 为 3.3%~7.1% ($n=6$), LOD 为 0.25 $\mu\text{g/kg}$, LOQ 为 0.75 $\mu\text{g/kg}$, 采用该方法对 28 份婴幼儿配方乳粉检测,样品丙烯酰胺检出率 7.14%。王梦颖等^[30]建立 HPLC-MS/MS 法对婴儿配方乳粉中丙烯酰胺残留量进行测定,并以电喷雾串联质谱进行定性定量测定。丙烯酰胺标准品质量浓度为 1~200 ng/mL 时线性好,在 10~100 ng/mL 水平的加标回收率为 90%~110%, RSD 为 0.30%~6.20%, LOD 为 4.0 $\mu\text{g/kg}$ 。采用该方法对 28 份婴儿配方乳粉样品进行检测,丙烯酰胺检出率为 3.6%。Ghiasi 等^[31]建立了基于 CCD 的微波萃取气相色谱质谱(ME-GC-MS)法测定婴幼儿配方奶粉中丙烯酰胺含量的方法,该方法 LOD 为 0.6 ng/g , LOQ 为 1.98 ng/g , RSD 为 2.9%, 研究中显示所有婴儿配方奶粉均受丙烯酰胺严重污染,3 个年龄段(0~6, 6~12, 12~24 个月)丙烯酰胺浓度范围分别为 48~3 191, 918~5 835, 1 290~4 400 ng/g 。丙烯酰胺是一种致癌化合物,常存在于富含碳水化合物的食物中,婴

儿配方奶粉容易形成丙烯酰胺,研究显示其对 2 岁以下儿童易造成高风险。

中国丙烯酰胺检出数据均低于欧盟建议的丙烯酰胺在婴儿食品中的基准水平值和韩国食品药品安全部公布的限量值,从一定程度上表明现阶段中国婴幼儿配方乳粉丙烯酰胺污染程度处于相对安全数据范围之内,但持续污染状况要求相关部门应继续对丙烯酰胺进行风险监测与评估。国外方面的丙烯酰胺检出含量部分超出了限量值,加强监控与管理是关键,而且二段和三段的污染水平高,显示奶粉配方成分对丙烯酰胺形成具有显著影响。

综上所述,婴幼儿乳粉存在丙烯酰胺污染,常用测定方法主要有 GC-MS/MS 法、LC-MS/MS 法和 HPLC-MS/MS 法。由于 GC-MS/MS 法前期需要长时间衍生处理,导致前处理耗时较长,溶剂消耗量大,而 LC-MS/MS 法灵敏度较低,检测结果有时出现假阳性现象,因此采用 HPLC-MS/MS 法对婴幼儿乳粉中丙烯酰胺进行检测,同时采用同位素内标定量,其方法前处理简单,灵敏度和准确度均满足国家标准方法的检测要求,适合于大量样品的快速筛查和日常检测工作。

2.5 矿物油

矿物油是一类来源于石油和合成油 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{50}$ 烷烃和芳烃物质的总称,分为由直链、支链及环状烷烃组成的饱和烃矿物油(MOSH)和由聚芳烃化合物组成的芳香烃矿物油(MOAH),以及含有部分无烷基取代的多环芳烃以及少量含硫、含氮化合物。目前,关于食品中的矿物油含量还没有统一的限值规定,且食品中的矿物油的标准方法也暂未出台^[11]。

孙姗姗等^[9]基于 GC-MS 基础上建立新检测方法,对乳粉和巧克力中 25 种矿物油残留物进行鉴定、检测与分析。采用该方法检测 25 种指标成分在各自浓度范围内具有良好线性关系,矿物油指标成分的 LOD 为 0.025~1.5 mg/kg , 加标回收率为 25%~56%, RSD 为 2.2%~9.4%;对国内外 40 份乳粉和 25 份巧克力产品中的矿物油进行测定,结果显示乳粉的矿物油检出率为 12.5%,而巧克力的检出率达到 100%。该方法为一种简单快速的测定乳粉中矿物油指标成分的方法,可用于矿物油成分半定量的分析研究,从研究中显示乳粉中矿物油污染情况较轻,但是污染存在,而巧克力由于其包装材料和生产过程样品状态问题,导致污染情况很是严重。包装材料矿物油的迁移导致食品污染,另食品机械中使用润滑剂(食用级矿物油作)也会挥发到乳粉中。刘玲玲等^[32]建立婴儿配方奶粉中饱和烃类矿物油(MOSH)的离线固相萃取(SPE)结合大体积进样—气相色谱—氢火焰离子化检测器(LVI-GC-FID)的分析方法。该方法显示 MOSH 在 2~500 mg/kg 的范围内线性良好,方法的 LOQ 为 0.05 mg/kg , 加标回收率为 92.62%~102.86%, RSD 为

0.85%~2.57%，该方法适合婴儿配方乳粉中 MOSH 的定量检测分析。采用该方法对 10 份婴儿配方奶粉中的 MOSH 含量进行检测分析，检出量为 0.24~1.30 mg/kg，其中 MOSH(C₁₆~C₃₅)含量为 0.12~0.85 mg/kg。综上所述，鉴于矿物油对人体的危害性，对婴幼儿乳粉中矿物油的监测必须引起高度重视，应采取相应的风险监控措施，保障婴幼儿乳粉的安全性。

国内外已有文献报道主要是对食用植物油、饼干、谷物、面包、蛋糕和巧克力等预包装食品中 MOSH 残留量进行检测分析，而婴儿配方乳粉中的矿物油检测分析报道相对较少。由于矿物油具有复杂成分，检测中干扰成分较多，因此，不同食品样品中矿物油和不同矿物的分析方法也不完全相同。目前 GC-MS/MS 法是较常用的婴幼儿乳粉矿物油检测技术，其方法检出限和回收率均符合国家标准要求，操作简便、试验操作要求相对简单，能对婴幼儿乳粉中矿物油进行定性定量测定与分析，可暂作为现阶段乳粉中 MOSH 含量的日常快速检测。

2.6 全氟及多氟烷基化合物

全氟及多氟烷基化合物(PFASs)是指烷烃分子链上碳原子上的氢原子全部或部分被氟原子取代而形成的一类有机化学物质。按照碳链末端取代基的不同，PFASs 可分为全氟羧酸(PFCAs)、全氟磺酸(PFSAs)、全氟烷酸(PFAAs)、全氟磷酸(PFPAs)、全氟丁磺酸(PFBS)、全氟辛基磺酰氟(POSF)、全氟丁烷羧酸(PFBA)、多氟烷基和全氟烷基类(PFAS)等。

杨琳等^[40]采用 UPLC-MS/MS 法和同位素稀释技术联用对中国 12 个省份母乳中全氟化合物及其前体物质进行检测分析，该方法中 11 种目标化合物呈良好的线性范围，LOD 为 0.5~10 pg/nL，LOQ 为 1~20 pg/mL。在已知加标范围内回收率和 RSD 也符合相应要求，该研究检测出 3 种全氟化合物前体物质，检出率达 88%，分别为 1H,1H,2H,2H-全氟辛基磺酸(6:2 FTS)、2H 全氟-2-辛烯酸(FHUEA)和 1H,1H,2H,2H 全氟辛基-2-磷酸盐(6:2 diPAP)，含量范围分别为 ND~47.46，ND~70.68，ND~35.08 pg/mL。研究显示全氟化合物及其前体物质在母乳样本(生物样本)中检出，母乳中污染物暴露对婴幼儿的生长发育的影响是巨大的，婴幼儿配方乳粉以牛、羊乳为原料，必定也会有来自环境和生物样本的全氟化合物及其前体物质污染。杨琳等^[33]应用 UPLC-MS/MS 法和同位素稀释技术对乳制品中 8 类全氟化合物和 11 类全氟化合物前体物质进行检测分析，并对其膳食暴露进行评估分析。研究中 8 种全氟化合物 LOD 为 1.60~5.00 pg/mL，LOQ 为 5.50~13.50 pg/mL，11 种目标化合物 LOD 为 0.50~10.00 pg/mL，LOQ 为 1.00~20.00 pg/mL。结果显示在 18 份乳制品样品中，PFOA、PFUdA 和 PFOS 检出率分别为 28%，43%，50%，样品中还检测出 3 种全

氟化合物前体物质，分别为 1H,1H,2H,2H-全氟己基磺酸(4:2 FTS)、6:2 FTS 和 6:2 diPAP，检出率分别为 6%，67%，17%。该研究表明中国市售牛奶普遍存在全氟化合物的污染问题，对比国外检测结果，乳制品中 PFASs 污染水平暂处在较低范围内，其原因可能在于现阶段中国 PFASs 的生产规模还处于初级阶段，但随着工业发展后，应用越来越广泛，其造成的环境排放将不但增加，污染形势不断严峻。王浩等^[34]建立了婴幼儿配方乳粉中全氟辛酸(PFOA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)高效液相色谱—串联四极杆质谱联用(HPLC-MS/MS)测定方法。PFOA 和 PFOS 的 LOQ 分别为 10.0, 5.0 μg/kg，方法回收率为 86.1%~106.8%，RSD 为 2.87%~9.53%。采用该方法对 50 份婴幼儿乳粉进行检测分析，PFOA 检出率 12.0% (检出量为 0.51~1.34 μg/kg)，PFOS 检出率为 8.0% (检出量为 1.06~7.79 μg/kg)。婴幼儿营养乳粉中广泛存在全氟辛酸和全氟辛烷磺酸残留，虽然目前国家还未制定相应的限量标准，但相关监管部门已将其作为乳粉质量安全风险因子进行监控，下一步计划制定标准检测方法和限量值。Macheka 等^[41]采用超高效液相色谱—串联质谱法(UPLC-MS/MS)测定了 23 份零售奶粉和 7 份婴幼儿配方奶粉中 15 种 PFAS 的含量。15 种 PFAS 在乳制品和婴儿配方奶粉中的质量浓度分别为 0.08~15.51, 0.42~5.74 ng/mL。全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟正十三烷酸(PFTrDA)和全氟十二烷酸(PFDoA)是最普遍的 PFAS，检测率>96%。婴幼儿配方奶粉和乳制品中 PFDoA 的最高质量浓度分别为 2.02, 2.76 ng/mL。残留 PFOA 和 PFOS 的浓度与全球数据相似，但长链 C₉~C₁₄ 的 PFAS 浓度升高。该研究还显示全脂乳中 PFAS 含量较高，但各类乳中 PFAS 含量差异无统计学意义(P=0.546)，通过婴儿配方奶粉和乳制品摄入的 PFAS 的 EDI 暂低于每日可耐受限度，但长期接触和多种接触途径的累积效应是不容忽视的。

目前，关于婴配乳粉中 PFASs 的报道甚少，食品行业常采用 LC-MS/MS 法(SN/T 4588—2016)进行检测分析，但婴幼儿乳粉基质成分复杂，该方法具有检出灵敏度低、重现性局限等缺陷；UPLC-MS/MS 法，灵敏度高、准确性好，但其设备昂贵，对样品前处理的要求也很高；因此采用 HPLC-MS/MS 测定婴幼儿乳粉中 PFASs，同时采用同位素内标技术，该方法前处理简单，具有高灵敏度和高选择性，能够精确地定性和定量分析，方法重现性好，适用于婴幼儿配方乳粉中日常 PFASs 快速检测。

3 展望

婴幼儿乳粉中存在氯丙醇酯和 GEAs、氯酸盐、高氯酸盐、PCBs、丙烯酰胺、矿物油、PFASs 等新兴 POPs 的污染，原辅料、生产加工过程污染、包装材料迁移是婴幼儿

乳粉中新兴 POPs 的主要污染来源,现有关于婴幼儿乳粉中 POPs 的研究相对较少,并未形成规范的检测技术,且中国尚缺少对婴幼儿乳粉中这些新型 POPs 检测的标准方法与限量要求。同时,婴幼儿乳粉的生产与加工过程是一个不断工业化、机械化和智能化的发展过程,随着检测行业的仪器灵敏度越来越高,发现以前未检出的污染成分也是平常之事。未来关于婴幼儿乳粉中 POPs 的研究还将继续开展。

参考文献

- [1] 穆季平. 持久性有机污染物(POPs)研究进展[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(8): 140-143.
MU J P. Research progress on persistent organic pollutant substances (POPs) [J]. Environmental Science, 2006, 29(8): 140-143.
- [2] Stockholm Convention. All POPs listed in the stockholm convention [EB/OL]. (2019-08-30) [2019-08-30]. <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx>.
- [3] 朱帅, 沈亚婷, 路国惠, 等. 环境介质中典型新型有机污染物分析技术研究进展[J]. 岩矿测试, 2017, 36(6): 563-579.
ZHU S, SHENG Y T, LU G H, et al. Review on the analytical methods of typical emerging organic pollutants in the environment [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(6): 563-579.
- [4] 何瑞瑞. 探究持久性有机污染物在中国的环境监测现状[J]. 资源节约与环保, 2020(1): 40-42.
HE R R. Explore the environmental monitoring of persistent organic pollutant in China [J]. Resource Conservation and Environmental Protection, 2020(1): 40-42.
- [5] 翟亚男. 土壤有机污染治理研究[J]. 资源节约与环保, 2020(11): 95-96.
ZHAI Y N. Study on remediation of soil organic pollution [J]. Resource Conservation and Environmental Protection, 2020(11): 95-96.
- [6] 董姝君, 李晓敏, 李桐, 等. 饲料中新型持久性有机污染物分析方法与污染特征研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(1): 132-140.
DONG S J, LI X M, LI T, et al. Progress on analysis methods and characteristics of emerging persistent organic pollutants in animal feed [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(1): 132-140.
- [7] SVEJKOVSKA B, NOVOTNY O, DIVINOVA V, et al. Esters of 3-chloropropane-1,2-diol in foodstuffs [J]. Czech Journal of Food Sciences, 2004, 22(5): 190-196.
- [8] 李珊. 食品中氯丙醇酯的污染水平调查分析[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2015: 24-44.
LI S. Investigation and analysis on contamination level of chloropropanols esters in food [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2015: 24-44.
- [9] 孙姗姗, 覃玲, 张会亮, 等. 气相色谱串联质谱法快速筛查乳粉及巧克力中矿物油指标成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(10): 4 018-4 030.
SUN S S, QIN L, ZHANG H L, et al. Fast screening method of mineral oil index components in milk powder and chocolate by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(10): 4 018-4 030.
- [10] ZELINKOVA Z, DOLEZAL M, VELISEK J. Occurrence of 3-chloropropane-1, 2-diol fatty acid esters in infant and baby foods [J]. European Food Research & Technology, 2009, 228(4): 571-578.
- [11] 张书畅. 奶粉和固体饮料中矿物油污染的定量分析[D]. 北京: 北京林业大学, 2020: 1-2.
ZHANG S C. Quantitative analysis of mineral oil in powdered milk and solid Beverages [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020: 1-2.
- [12] GUO Z, LIU X, KREBS K A. Perfluorocarboxylic acid content in 116 articles of commerce [R]. Durham: Durham, NC U S Environmental Protection Agency, 2009.
- [13] STILL M, SCHLUMMER M, GRUBER L, et al. Impact of industrial production and packaging processes on the concentration of per- and polyfluorinated compounds in milk and dairy products [J]. Agr Food Chem, 2013, 61: 9 052-9 062.
- [14] 朱文亮. 食品塑料包装材料中有机污染物的高通量检测与迁移研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013: 47-54.
ZHU W L. The migration research and detection of organic contaminants in food packing plastic material [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013: 47-54.
- [15] 薛美贵, 田乐园, 王双飞. 纸质包装材料中有机污染物向固体食品模拟物的迁移行为分析[J]. 包装与食品机械, 2016, 34(3): 10-14.
XUE M G, TIAN L Y, WANG S F. Study on the migration of organic contaminants from paper packaging to solid food [J]. Packaging and Food Machinery, 2016, 34(3): 10-14.
- [16] 李婷, 柏建国, 刘志刚, 等. 食品金属包装材料中化学物的迁移研究进展[J]. 食品工业科技, 2013(15): 380-389.
LI T, BAI J G, LIU Z G, et al. Development of the migration of chemicals in metal packaging materials for food [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013(15): 380-389.
- [17] 婴儿奶粉检出矿物油会致癌吗? 欧盟最新评估结果来了! [EB/OL]. (2019-12-19) [2019-10-24]. <http://finance.sina.com.cn/wm/2019-12-19/doc-iihnzahi8620603.shtml>.
Can mineral oil cause cancer in baby milk powder? Here comes the latest EU assessment! [EB/OL]. (2019-12-19) [2019-10-24]. <http://finance.sina.com.cn/wm/2019-12-19/doc-iihnzahi8620603.shtml>.
- [18] WOHLIN F, FRY H, LAHREEN-WIEDERKOLT M, et al. Occurrence of fatty acid esters of 3-MCPD, 2-MCPD and glycidol in infant formula [J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2015, 32(11): 1 810-1 822.
- [19] 易青, 苗虹, 吴永宁. 在线凝胶渗透色谱—气相色谱—串联质谱非衍生化法测定食品中氯丙醇[J]. 分析化学研究报告, 2015, 40(5): 678-684.

- YI Q, MIAO H, WU Y L. Determination of chloropropanols in food by on-line gel permeat chromatography-gas chromatography-tandem mass spectrometry without derivatization [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 40(5): 678-684.
- [20] 刘园, 卢剑. 同位素内标—气相色谱—质谱法测定婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯类化合物[J]. 乳业科学与技术, 2017, 40(3): 11-15.
- LIU Y, LU J. Simultaneous determination of chloropropanols esters in infant formula milk powder by isotope internal standard coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Dairy Science and Technology, 2017, 40(3): 11-15.
- [21] 张妮, 周静, 胡守江, 等. 婴幼儿配方奶粉中氯丙醇脂肪酸酯的检测方法优化与污染暴露[J]. 食品科学, 2019, 40(10): 311-317.
- ZHANG N, ZHOU J, HU S J, et al. Optimized detection and pollution exposure of chloropropanols fatty acid esters in infant formula[J]. Food Science, 2019, 40(10): 311-317.
- [22] 胡守江, 周静, 张妮, 等. 同位素内标—气相色谱—质谱法测定婴幼儿配方乳粉中缩水甘油脂肪酸酯的含量[J]. 理化检验: 化学分册, 2018, 54(7): 745-751.
- HU S J, ZHOU J, ZHANG N, et al. Determination of glycidic fatty esters in infant formula milk powder by isotopic internal standard gas chromatography mass spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2018, 54(7): 745-751.
- [23] BEECKMAN J K, POPOLA S, GRANVOGL M, et al. Occurrence of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) esters and glycidyl esters in infant formulas from Germany [J]. Food Additives & Contaminants: Part A. 2021, 38(10): 1 656-1 671.
- [24] 周晓晴, 吕小丽, 万建春, 等. 高效液相色谱—串联质谱法测定奶粉中氯酸盐和高氯酸盐[J]. 色谱, 2019, 37(10): 1 064-1 070.
- ZHOU X Q, LU X L, WAN J C, et al. Determination of chlorate and perchlorate in milk power by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(10): 1 064-1 070.
- [25] 张立佳, 胡雪, 文静, 等. UPLC-MS/MS 同时检测婴幼儿配方乳粉中氯酸盐和高氯酸盐残留[J]. 中国酿造, 2021, 40(6): 162-166.
- ZHANG L J, HU X, WEN J, et al. Simultaneous determination of chlorate and perchlorate residues in infant milk powder by UPLC-MS/MS[J]. China Brewing, 2021, 40(6): 162-166.
- [26] 刘卿, 毛伟峰, 蒋定国, 等. 2018 年中国婴幼儿配方乳粉高氯酸盐和氯酸盐含量[J]. 卫生研究, 2022, 51(1): 124-127.
- LIU Q, MAO W F, JIANG D G, et al. Content of perchlorate and chlorate in Chinese infant formula in 2018[J]. Journal of Hygiene Research, 2022, 51(1): 124-127.
- [27] 喻德忠, 刘小方, 刘潇, 等. 湖北省部分地区牛奶中多氯联苯的污染水平和暴露分析[J]. 中国食品卫生杂志, 2018, 30(2): 172-176.
- YU D Z, LIU X F, LIU X, et al. The study on pollution levels and exposure of polychlorinated biphenyls in milk in some areas of hubei province[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2018, 30(2): 172-176.
- [28] 于晓瑾, 王浩, 张杉. 液相色谱—质谱联用技术检测婴幼儿乳粉中的丙烯酰胺[J]. 中国乳品工业, 2019, 47(5): 50-64.
- YU X J, WANG H, ZHANG S, et al. Determination of acrylamide in infant milk powder by liquid chromatography-mass spectrometry[J]. China Dairy Industry, 2019, 47(5): 50-64.
- [29] 陈克云, 李海霞, 鞠香, 等. 气相色谱—串联质谱法测定婴幼儿配方乳粉中的丙烯酰胺[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(17): 6 924-6 928.
- CHEN K Y, LI H X, JU X, et al. Determination of acrylamide in infant formula milk powder by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(17): 6 924-6 928.
- [30] 王梦颖, 卢跃鹏, 刘嵩, 等. 高效液相色谱—串联质谱法测定婴儿配方乳粉中丙烯酰胺的残留量[J]. 食品科技, 2019, 44(3): 309-312.
- WANG M Y, LU Y P, LIU H, et al. Determination of acrylamide residues in infant formula milk powder by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science and Technology, 2019, 44(3): 309-312.
- [31] GHIASI R, MOHAMMADI R, KAMANKESH M, et al. Risk evaluation of acrylamide in powder infant formula based on ingredient and formulation in three critical age groups of children below 2 years old: Efficient microextraction followed by GC-MS analysis based on CCD[J]. Food Analytical Methods, 2022, 15(1): 45-55.
- [32] 刘玲玲, 张贞霞, 李冰宁, 等. 离线 SPE-LVI-GC-FID 法分析婴儿配方奶粉中的饱和烃类矿物油[J]. 食品科学, 2017, 38(22): 303-308.
- LIU L L, ZHANG Z X, LI B N, et al. Off-line solid phase extraction-large volume injection-gas chromatography-flame ionization detection (SPE-LVI-GC-FID) for the analysis of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) in Infant formula[J]. Food Science, 2017, 38(22): 303-308.
- [33] 杨琳, 王梦, 李敬光, 等. 18 份市售牛奶中全氟化合物及其前体物质含量分析[J]. 中国预防医学杂志, 2015, 49(6): 524-528.
- YANG L, WANG M, LI J G, et al. Analysis of fluorocarbon and its precursors in 18 samples of milk[J]. Chinese Preventive Medicine, 2015, 49(6): 524-528.
- [34] 王浩, 邵明媛, 贾婧怡, 等. 液相色谱—串联质谱法同时测定婴幼儿配方乳粉中全氟辛酸、全氟辛烷磺酸、双酚 A 和壬基酚残留[J]. 色谱, 2018, 36(12): 1 279-1 283.
- WANG H, SHAO M Y, JIAO J Y, et al. Simultaneous determination of perfluoric acid, perfluorooctane sulfonic acid, bisphenol A, nonylphenol in infant milk powder by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(12): 1 279-1 283.

- [35] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中氯丙醇及其脂肪酯含量的测定: GB 5009.191—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, China Food and Drug Administration. National food safety standards determination of chloropropanols and its fatty acid esters in foods: GB 5009.191—2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [36] HAKME E, HERRMANN S S, POULSEN M E. Chlorate and perchlorate residues in food products on the Danish market[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2021, 39(3): 551-559.
- [37] 詹胜群, 张浩, 周钧, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法测定婴幼儿配方乳粉中氯酸盐和高氯酸盐[J]. 食品科技, 2022, 47(1): 312-318.
- ZHAN S Q, ZHANG H, ZHOU Y, et al. Determination of chlorate and perchlorate in infant formula milk powder by UPLC-MS/MS [J]. Food Science and Technology, 2022, 47(1): 312-318.
- [38] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中指示性多氯联苯含量的测定: GB 5009.190—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National Food Safety Standards determination of indicative polychlorinated biphenyls in foods: GB 5009.190—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.
- [39] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中丙烯酰胺的测定: GB 5009.204—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standards determination of acrylamide in food: GB 5009.204—2014 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.
- [40] 杨琳, 于欣平, 王梦, 等. 中国 12 个省份母乳中全氟化合物前体物质含量分析[J]. 中华预防医学杂志, 2015, 49(6): 529-535.
- YANG L, YU X P, WANG M, et al. Analysis of perfluoroalkyl substances precursors in human milk from 12 provinces of china [J]. Chinese Preventive Medicine, 2015, 49(6): 529-535.
- [41] MACHEKA L R, OLOWOYO J O, MUGIVHISA L L, et al. Determination and assessment of human dietary intake of per and polyfluoroalkyl substances in retail dairy milk and infant formula from South Africa[J]. Science of the Total Environment: Part 2, 2021, 755(10): 142697.

(上接第 220 页)

- [52] 冯佳雯, 郑云芳, 张芳, 等. 超声处理对鲈鱼肌原纤维蛋白结构和功能特性的影响[J]. 食品工业科技, 2022, 43(17): 95-103.
- FENG J W, ZHENG Y F, ZHANG F, et al. Effects of ultrasonic treatment on structural and functional properties of myofibrillar protein in sea bass[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(17): 95-103.
- [53] DENG S, LU L, YANG W, et al. Effect of electron irradiation on the gel properties of *Collichthys lucidus* surimi [J]. Radiation Physics & Chemistry, 2017, 130(1): 316-320.
- [54] 罗华彬, 林露, 高星, 等. 电子束辐照对带鱼鱼糜内源性蛋白酶活性及其构象单元的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(9): 23-28.
- LUO H B, LIN L, GAO X, et al. Effect of electron beam irradiation on the activity and conformational unit of endogenous proteases from hairtail surimi [J]. Food Science, 2019, 40(9): 23-28.
- [55] 张晗, 高星, 宣仕芬, 等. 电子束辐照对鲈鱼肉肌原纤维蛋白生化特性及其构象的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(13): 81-86.
- ZHANG H, GAO X, XUAN S F, et al. Effect of electron beam irradiation on biochemical properties and structure of myofibrillar protein from *Lateolabrax japonicus* meat[J]. Food Science, 2019, 40(13): 81-86.
- [56] 李钊, 秦荣, 袁孝瑞, 等. 超高压对鲤鱼肉糜-MgCl₂凝胶特性的影响[J]. 食品工业科技, 2021, 42(16): 53-58.
- LI Z, QIN R, YUAN X R, et al. Effects of high pressure processing on gel properties of carp surimi containing magnesium chloride[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(16): 53-58.

(上接第 226 页)

- [42] 杜耿记, 金珠, 吴小慧, 等. 流式细胞仪快速检测酸奶中乳酸菌含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(7): 2 810-2 814.
- DU G J, JIN Z, WU X H, et al. Determination the content of lactic acid bacteria in yogurt by flow cytometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(7): 2 810-2 814.
- [43] 王杰, 郑亦舟, 姜凯, 等. 乳酸菌计数结果的比较研究[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2018, 47(6): 713-718.
- WANG J, ZHENG Y Z, JIANG K, et al. Comparative study on counting results in *Lactobacillus* counting method [J]. Journal of Shanghai Normal University (Natural Sciences), 2018, 47(6): 713-718.
- [44] CHIRON C, TOMPKINS T A, BURGUIÈRE P. Flow cytometry: A versatile technology for specific quantification and viability assessment of microorganisms in multi-strain probiotic products[J]. Journal of Applied Microbiology, 2018, 124(2): 572-584.
- [45] BARROS C, FULAZ S, VITALE S, et al. Interactions between functionalised silica nanoparticles and *Pseudomonas fluorescens* biofilm matrix: A focus on the protein corona[J]. PLoS One, 2020, 15(7): e0236441.
- [46] 张云, 邓彬. 幽门螺杆菌生物膜的形成及其在抗生素耐药中的作用[J]. 国际医药卫生导报, 2020, 26(22): 3 375-3 378.
- ZHANG Y, DENG B. Biofilm formation by *Helicobacter pylori* and its role in antibiotic resistance[J]. International Medicine and Health Guidance News, 2020, 26(22): 3 375-3 378.