

气相色谱-质谱法测定自热食品接触用塑料制品所用着色剂中 14 种多氯联苯

薛平, 薛颖, 王丽静, 康杰, 高媛惠, 刘晓琳, 高浩, 杜利君*

(太原海关技术中心, 山西太原 030000)

摘要: 该文建立了同时测定自热食品接触用塑料制品所用着色剂中的 14 种多氯联苯的气相色谱-串联质谱法。样品中的多氯联苯经有机溶剂超声提取, 用浓硫酸磺化, 气相色谱-串联质谱法分析, 外标法定量。结果表明, 14 种多氯联苯在质量浓度为 0.5~5 $\mu\text{g/L}$ 的范围内均线性良好, 相关系数(R^2)均大于 0.99。14 种多氯联苯的检出限均为 5 $\mu\text{g/kg}$, 定量限均为 25 $\mu\text{g/kg}$ 。当添加量为 5、10、25 $\mu\text{g/kg}$ 时, 14 种多氯联苯在荧光红中的回收率为 81.03%~105.72%之间, 相对标准偏差(RSD)在 1.51~10.52 之间; 在荧光黄中的回收率为 80.11%~108.44%之间, RSD 在 0.69~11.10 之间; 在荧光蓝中的回收率为 81.07%~102.56%之间, RSD 在 0.72~10.80 之间; 在荧光绿中的回收率为 80.26%~109.37%之间, RSD 在 1.12~11.41 之间; 在荧光紫中的回收率为 80.15%~105.80%之间, RSD 在 1.21~10.89 之间。该方法快速准确, 能够为自热食品接触材料着色剂安全性评价作技术参考。

关键词: 自热食品; 接触材料; 塑料制品; 着色剂; 多氯联苯; 气相色谱-质谱法

文章编号: 1673-9078(2023)11-286-294

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.11.1389

Determination of 14 Polychlorinated Biphenyls in Colorants for the Plastics Used in Self-heating Food Contact Materials by GC-MS

XUE Ping, XUE Ying, WANG Lijing, KANG Jie, GAO Yuanhui, LIU Xiaolin, GAO Hao, DU Lijun*

(Taiyuan Customs Technology Center, Taiyuan 030000, China)

Abstract: A gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method was developed for simultaneous determination of 14 polychlorinated biphenyls (PCBs) in colorants for plastics used in self-heating food for food contact products. The PCBs in the sample were extracted by ultrasound-assisted extraction with organic solvent, sulfonated with concentrated sulphuric acid, determined by GC-MS, and quantified with external standards. The results showed that 14 PCBs exhibited good linear relationships in the concentration range of 0.5~5 $\mu\text{g/L}$, with the correlation coefficients (R^2) all higher than 0.99, the limits of detection (LODs) all being 0.1 mg/kg, and the limits of quantification (LOQs) all being 0.25 mg/kg. When the spiking concentration was 5 $\mu\text{g/kg}$, 10 $\mu\text{g/kg}$ or 25 $\mu\text{g/kg}$, the recoveries of 14 PCBs in fluorescent red ranged from 81.03% to 105.72%, with the relative standard deviations (RSDs) ranging from 1.51 to 10.52; the recoveries of 14 PCBs in fluorescent yellow ranged from 80.11% to 108.44%, with the RSDs ranging from 0.69 to 11.10; the recoveries of 14 PCBs in fluorescent blue ranged from 81.07% to 102.56%, with the RSDs ranging from 0.72 to 10.80; the recoveries of 14 PCBs in fluorescent green ranged from 80.26% to 109.37%, with the RSDs ranging from 1.12 to 11.41; the recoveries of 14 PCBs in fluorescent violet ranged from 80.15% to 105.80%, with the RSDs ranging from 1.21 to 10.89. This method is rapid and accurate, and can be used as a technical reference for safety evaluation of colorants used in self-heating food contact materials.

引文格式:

薛平, 薛颖, 王丽静, 等. 气相色谱-质谱法测定自热食品接触用塑料制品所用着色剂中 14 种多氯联苯[J]. 现代食品科技, 2023, 39(11): 286-294

XUE Ping, XUE Ying, WANG Lijing, et al. Determination of 14 polychlorinated biphenyls in colorants for the plastics used in self-heating food contact materials by GC-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(11): 286-294

收稿日期: 2022-11-02

基金项目: 山西省重点研发计划项目 (201803D31223)

作者简介: 薛平 (1967-), 女, 硕士研究生, 研究员, 研究方向: 食品安全, E-mail: xuexueping@163.com

通讯作者: 杜利君 (1979-), 男, 研究员, 研究方向: 食品安全, E-mail: 125486995@qq.com

Key words: self-heating food; contact materials; plastics; coloring agents; polychlorinated biphenyls; gas chromatography-mass spectrometer

自热食品起初是我军最新研制的新一代野战食品。随着社会经济发展节奏的加快,生活节奏也进一步加快,快餐市场越来越大,自热食品日渐风靡,特别是自热火锅、自热米饭^[1]等,以其便捷、速食的特点备受青睐。2020年疫情以来,人们外出受限,自热食品更是成为消费者们使用频率很高的食物。自热食品是自身能够加热的预包装食品,不需要采用传统的电、火等进行加热^[2]。自热食品包装盒常使用的包装材料为塑料制品,属于食品接触材料的范畴。由于市场竞争的逐步扩大,生产商改变传统包装的生产方法,在食品接触材料中加入添加剂-着色剂,使其更加美观、有档次,进而在竞争中脱颖而出^[3,4]。

但着色剂中有一些有毒有害物质。据报道,某些有机颜料在合成过程中会形成多氯联苯,它们会迁移到食品中,对人体产生危害^[5]。多氯联苯(Polychlorinated Biphenyls, PCBs)是氯原子取代联苯后生成的209种同系物的总称。多氯联苯有良好的惰性、耐热性、不易挥发性和绝缘性等,在工业、加工业等多个领域应用广泛。它极为稳定,难以降解,并且会通过食物链富集,因此,人要是吃了含有多氯联苯的食物,会在人体中不断蓄积,对人体免疫系统、生殖系统、神经系统和内分泌系统产生危害,甚至诱发癌症。多氯联苯已于2001年5月被列入联合国环境规划署12种持久性有机污染物之列^[6-17]。我国已有对于塑料着色剂的相关标准和要求,GB 9685-2016《食品接触材料及制品用添加剂使用标准》中规定多氯联苯 $\leq 0.002\%$ 。尽管我国《食品安全法》明确规定“储存、运输和装卸食品的容器包装、工具、设备和条件必须无害,保持清洁,防止食品污染;直接入口的食品应当有小包装或者使用无毒、清洁的食品接触材料”,然而我国食品接触材料卫生标准体系与国外发达国家相比较为滞后。

经查阅相关资料,我国有GB 31604.39-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 食品接触用纸中多氯联苯的测定》、GB/T 25001-2010《纸、纸板和纸浆 7种多氯联苯含量的测定》等食品接触材料方面的相关标准。车凯等^[18]采用超声波萃取技术对土壤中多氯联苯进行检测;张炜等^[19]对小麦中多氯联苯的检测方法进行研究;苏晓明^[20]采用GC-MS/MS技术测定茶叶中多氯联苯;Tsutsumi等^[21]采用简单快速的净化,然后用GC-MS/MS测定鱼和贝类中总多氯联苯浓度;Reiko等^[22]对日本海湾及其近缘种中209种同系物多

氯联苯(PCBs)分析研究;杨金辉等^[23]对污水中多氯联苯有机污染物的检测方法进行研究等。但相关报道大多属于土壤、食品、环境等领域;虽然邓乐乐等^[24]对纸质食品接触材料中7种多氯联苯测定方法的研究报道,但对食品接触材料领域中多氯联苯的研究报道还是较少,对自热食品领域中多氯联苯的研究报道几乎没有。因此,为了给自热食品接触材料添加剂安全性评价作技术参考,本文建立了自热食品接触材料用塑料制品用着色剂中多氯联苯的检测方法。

目前,国内外对多氯联苯的分析主要有高效液相色谱-紫外荧光检测法^[25]、气相色谱法^[26]和气相色谱-质谱法^[27]。本文以自热食品接触用塑料制品用着色剂为原料,探究多种多氯联苯的最佳提取方式和净化方式,建立气相-串联质谱联用仪检测着色剂中多氯联苯的方法,为自热食品接触用塑料制品用着色剂中多氯联苯的检测提供更多的技术保障。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

塑料用塑胶注塑荧光色粉染料,由深圳市广虹塑胶颜料有限公司提供,共五种,编号分别为:28501 荧光红、36587 荧光黄、46568 荧光蓝、56072 荧光绿、61917 荧光紫;正己烷(色谱纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;乙腈(色谱纯),霍尼韦尔公司;乙酸乙酯(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;浓硫酸(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;14种多氯联苯标准品(质量浓度均为10 mg/L),上海安谱实验科技股份有限公司;实验室用水为Milli-Q超纯水。

气相色谱质谱联用仪,赛默飞公司;高速离心机,科大创新中佳;涡旋混匀器,美国Henry Troemner有限公司;超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;电子天平,METTLER TOLEDO;Milli-Q型超纯水系统,美国Millipore公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准工作溶液的配制

多氯联苯标准溶液:各取10 mg/L PCB 18、PCB 28、PCB 44、PCB 52、PCB 101、PCB 105、PCB 118、PCB 128、PCB 138、PCB 153、PCB 170、PCB 180、PCB 194、PCB 195标准溶液100 μ L于10 mL玻璃试管中,用正己烷配制成100 μ g/L的混合标准工作溶液。

密封后 4℃冰箱中避光保存，有效期 6 个月。

以 100 μg/L 的多氯联苯混合标准工作溶液为母液，取一定量的正己烷进行稀释，分别配制成 0.5、1、2、3、4、5 μg/L 的标准工作溶液。临用前配制。

1.2.2 样品前处理

1.2.2.1 样品的提取

称取匀质的着色剂（荧光色粉染料）试样 1 g（精确到 0.001 g），置于 10 mL 容量瓶中，用正己烷定容至 10 mL，在涡旋混匀器上充分涡旋混匀 1 min 后，在超声波清洗器中超声 15 min，静置 15 min，待净化。

1.2.2.2 样品的净化

取上述溶液 5 mL 于 10 mL 玻璃试管中，加入 0.5 mL 浓硫酸，涡旋混匀 2 min，静置分层后弃去下

层硫酸，如果硫酸层中仍有颜色则需重复上述操作至硫酸层无色为止。将 0.5 mL 超纯水加入试管中，涡流混合，液体以 3 000 r/min 的速度离心 5 min，过 0.22 μm 有机滤膜，取上清液进行检测。

1.2.3 仪器分析条件

气相色谱条件：进样口温度：300℃；载气：高纯氦气，纯度≥99.999%；载气流量：1.0 mL/min，进样方式：不分流进样；色谱柱：ZB-5MS plus（30.0 m×0.25 mm×0.25 μm）；升温程序：初始温度 60℃保持 1 min，20℃/min 升至 200℃，保持 5 min。

质谱条件：电子轰击离子源（EI）；离子源温度：250℃；进样量：1 μL；检测方式：选择离子扫描（SRM），14 种多氯联苯的具体质谱条件如表 1。

表 1 14 种多氯联苯质谱条件

Table 1 MS parameters for 14 PCBs

序号	名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量/V	保留时间/min
1	PCB18	186.10	151.10*	18	9.85
		256.00	186.10	22	
2	PCB28	186.1	151.10*	18	10.55
		256.00	185.90	22	
3	PCB44	290.00	220.00*	26	11.30
		255.00	220.00	14	
4	PCB52	220.00	150.00*	30	11.04
		289.90	220.00	26	
5	PCB101	326.00	254.00*	22	12.40
		325.80	255.90	24	
6	PCB105	323.90	254.00*	22	13.87
		325.90	256.00	22	
7	PCB118	323.90	253.90*	22	13.40
		325.90	255.90	24	
8	PCB128	292.00	220.00*	24	14.67
		359.90	220.00	24	
9	PCB138	289.80	219.90*	24	14.20
		359.90	289.90	24	
10	PCB153	289.90	219.90*	24	13.78
		359.80	289.90	24	
11	PCB170	395.90	323.80*	26	15.80
		395.90	325.80	22	
12	PCB180	395.90	323.80*	26	15.30
		395.90	325.80	22	
13	PCB194	427.77	357.80*	25	13.20
		429.76	357.80	25	
14	PCB195	429.80	358.10*	26	16.50
		429.80	359.80	24	

注：*为定量离子。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂的选择

由于多氯联苯极难溶于水而易溶于脂肪和有机溶剂,因此选择有机溶剂来进行提取。按照 1.2 的方法,将提取液正己烷分别换成甲醇、乙腈、乙酸乙酯,其他前处理和仪器方法不变,将着色剂 28501 荧光红添加 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 多氯联苯标品,作为加标样品,通过测定同样浓度的加标样品中 14 种多氯联苯的含量,考察不同溶剂甲醇、乙腈、正己烷、乙酸乙酯对 14 种多氯联苯回收率的影响。试验结果如表 2。

表 2 不同提取溶剂得到的 14 种多氯联苯的回收率

Table 2 Recoveries of 14 PCBs by different solvent

序号	名称	回收率/%			
		甲醇	乙腈	正己烷	乙酸乙酯
1	PCB18	67.13	81.45	80.47	75.56
2	PCB28	64.32	80.66	81.34	75.88
3	PCB44	66.21	79.50	81.94	76.45
4	PCB52	70.93	80.11	81.55	77.02
5	PCB101	69.79	80.46	83.23	72.26
6	PCB105	71.27	84.58	85.42	76.11
7	PCB118	70.20	80.08	83.69	77.04
8	PCB128	71.52	92.53	90.51	76.46
9	PCB138	71.46	91.78	90.69	79.53
10	PCB153	62.45	84.02	82.57	69.49
11	PCB170	65.50	83.91	86.51	67.48
12	PCB180	66.86	84.57	86.72	68.61
13	PCB194	70.03	90.98	92.55	72.87
14	PCB195	71.32	90.25	91.66	75.78

结果表明,正己烷和乙腈对于多氯联苯的提取效果较为理想,但正己烷与乙腈相比毒性较弱,因此,从实验安全的角度以及实验装置的成本考虑,选用正己烷作为多氯联苯的提取溶剂。

2.2 净化方法的确定

多氯联苯常用的净化方式有柱层析净化、凝胶渗透色谱、浓硫酸磺化等。柱层析净化法一般需要固相萃取柱。固相萃取柱价格昂贵,且操作人员也要具备一定的理论基础和操作技巧。凝胶渗透色谱法则需要相关的仪器,仪器消耗溶剂较多,且对操作人员也有一定的要求。因此,这两种方法相比浓硫酸磺化法既费钱又对人有要求。而且当样品中杂质较少时,待净化的试样可直接在浓硫酸磺化后进行气相色谱-质谱

联用仪检测,当样品中杂质过多时,才要通过组合柱的净化系统进行净化。本试验样品杂质较少,所以预先考虑用浓硫酸磺化的方式进行净化。

浓硫酸磺化的预实验过程中,未使用浓硫酸净化直接用正己烷溶解提取得到的液体有颜色,使用浓硫酸进行净化后的正己烷提取液为无色,由此可见,使用浓硫酸磺化后,提取液中一些杂质被去除,所以本文选用浓硫酸磺化的方式进行样品的净化。

2.3 线性范围、定量限和检出限

按照 1.2.1 的方法配制 0.5、1、2、3、4、5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准工作溶液,进行气相色谱-质谱分析。图 1 是 14 种 PCBs 混合标准溶液的气相色谱-串联质谱图。图 2 是 14 种多氯联苯离子流色谱峰图。

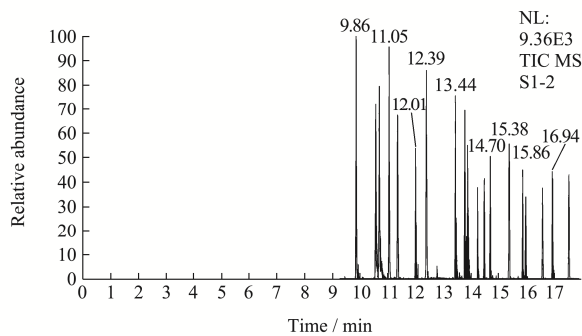
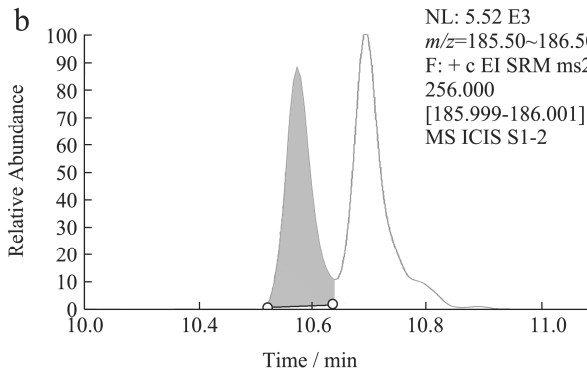
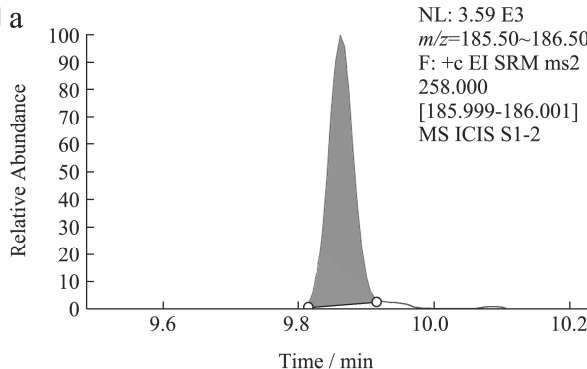
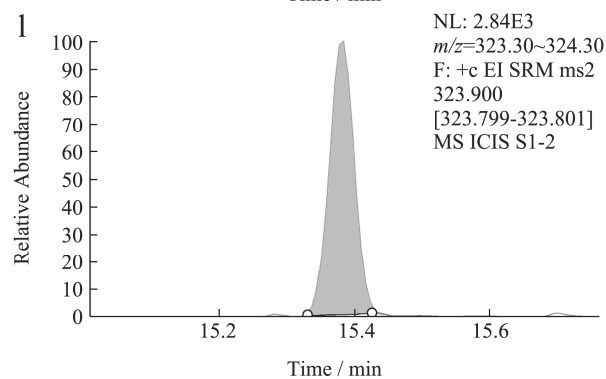
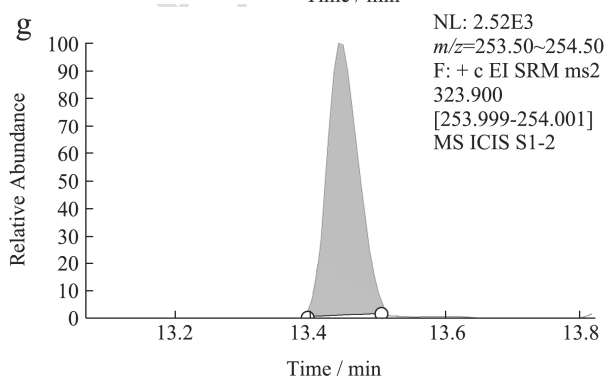
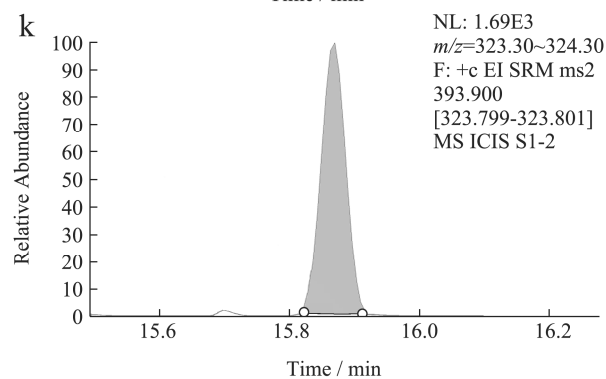
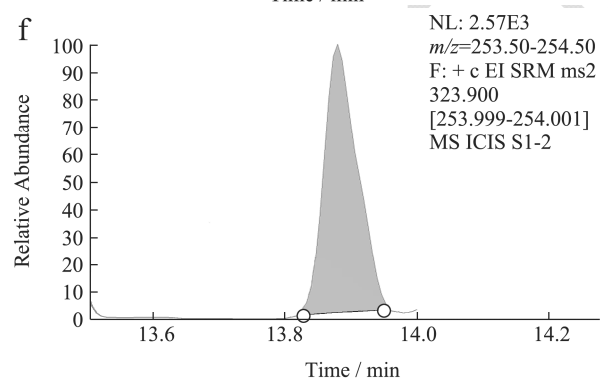
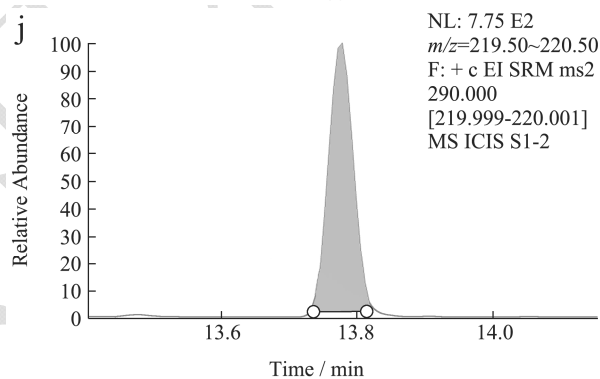
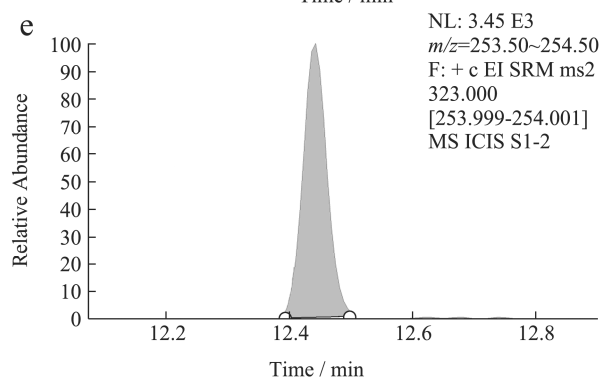
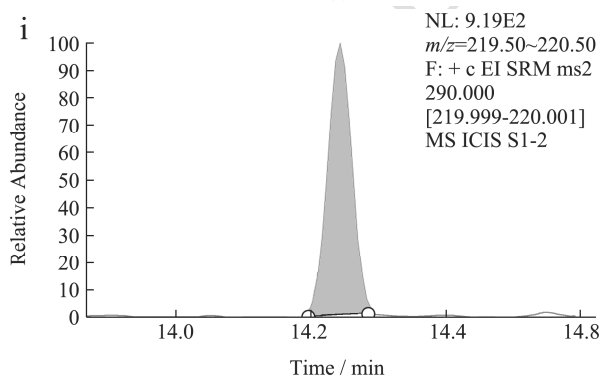
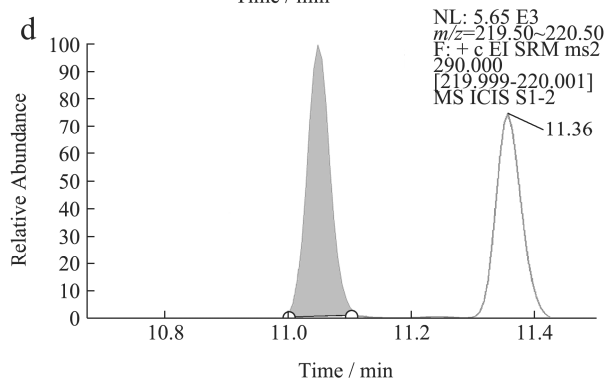
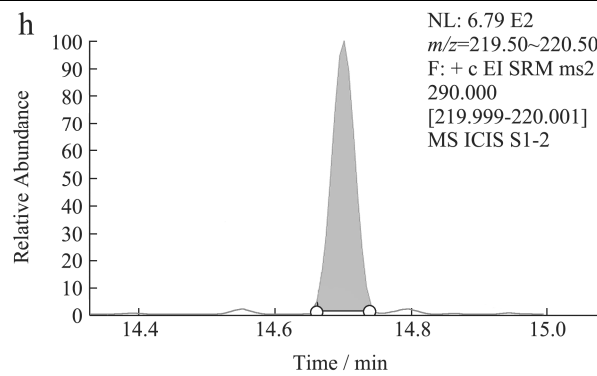
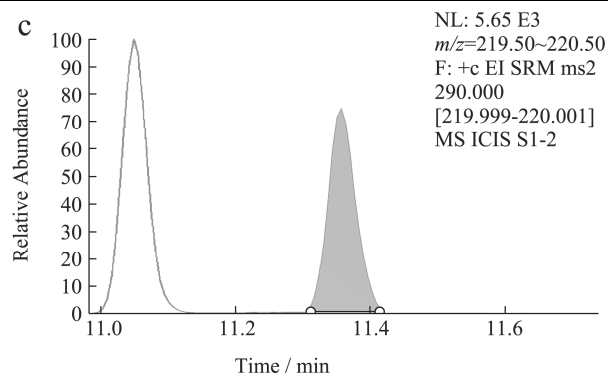


图 1 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的多氯联苯总离子流图

Fig.1 Total ion chromatograms of 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ PCBs





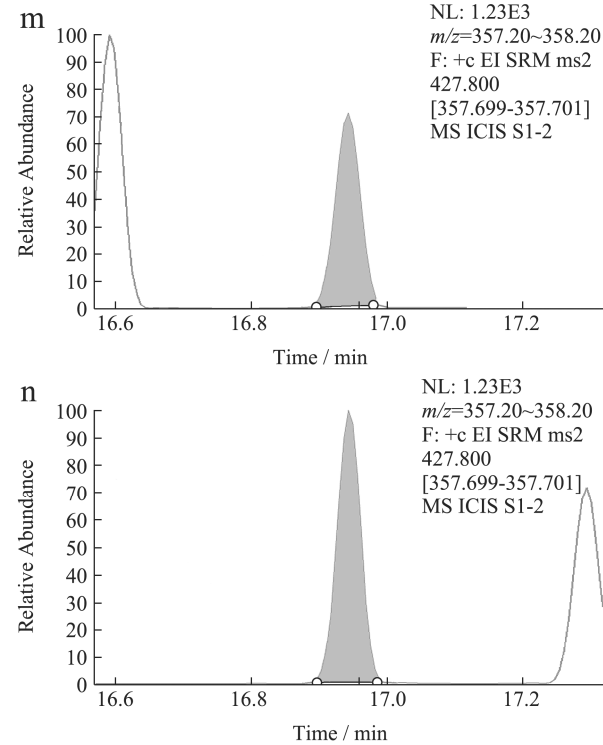


图2 14种多氯联苯离子流色谱峰

Fig.2 Ion flow chromatographic peak of 14 PCBs

注: a: PCB18; b: PCB28; c: PCB44; d: PCB52; e: PCB101; f: PCB105; g: PCB118; h: PCB128; i: PCB138; j: PCB153; k: PCB170; l: PCB180; m: PCB194; n: PCB195。

以多氯联苯标准溶液浓度为横坐标 X，定量离子对的色谱峰面积为纵坐标 Y，绘制标准曲线。

表3 14种多氯联苯的回归方程和相关系数

Table 3 Regression equation and correlation coefficient of 14

PCBs		
Analyte	Regression Equation	Coefficient of Determination (R^2)
PCB18	$y=7\ 831.26x$	0.992 5
PCB28	$y=10\ 812.9x$	0.998 0
PCB44	$y=10\ 435.2x$	0.996 7
PCB52	$y=13\ 018.5x$	0.998 7
PCB101	$y=9\ 563.8x$	0.993 6
PCB105	$y=7\ 445.84x$	0.995 8
PCB118	$y=8\ 724.79x$	0.992 1
PCB128	$y=2\ 066.88x$	0.990 5
PCB138	$y=2\ 462.51x$	0.992 3
PCB153	$y=2\ 224.02x$	0.995 6
PCB170	$y=5\ 629.8x$	0.993 5
PCB180	$y=7\ 000.12x$	0.998 9
PCB194	$y=4\ 315.69x$	0.990 6
PCB195	$y=4\ 011.39x$	0.990 7

由表3可知，14种PCBs在0.5~5 μg/L范围内均线性良好，相关系数均在0.99以上。以信噪比(S/N)

≥3为标准，确定方法的检出限(LOD)，以信噪比(S/N)≥10为标准，确定方法的定量限(LOQ)。当14种多氯联苯在5 μg/kg时，信噪比(S/N)均≥3；在浓度为25 μg/kg时，信噪比(S/N)均≥10，因此，确定25 μg/kg为定量限，5 μg/kg为检出限。

2.4 样品中14种多氯联苯含量的测定

将5种着色剂28501 荧光红、36587 荧光黄、46568 荧光蓝、56072 荧光绿、61917 荧光紫添加多氯联苯样品，作为加标样品，测定14种多氯联苯的含量；并将未添加的5种着色剂作为空白样品，测定14种多氯联苯的含量。试验表明，28501 荧光红、36587 荧光黄、46568 荧光蓝、56072 荧光绿、61917 荧光紫的空白样品中14种多氯联苯的含量均为未检出。图3和图4分别是61917 荧光紫空白样品和加标样品后的总离子流图。

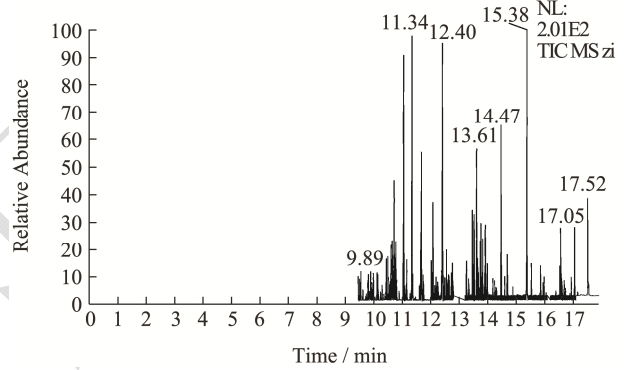


图3 荧光紫色着色剂中多氯联苯总离子流图

Fig.3 Total ion chromatograms of PCBs of fluorescent purple in coloring agents

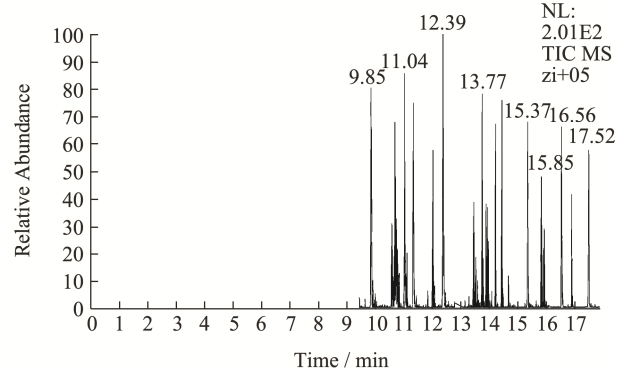


图4 添加标品后荧光紫色着色剂中多氯联苯总离子流图

Fig.4 Total ion chromatograms of PCBs of fluorescent purple in coloring agents added standards

2.5 回收率、精密度和准确度

对28501 荧光红、36587 荧光黄、46568 荧光蓝、56072 荧光绿、61917 荧光紫分别添加三水平进行实验，按一倍方法检出限、二倍方法检出限及五倍方法检出限进行添加。14种PCBs的平均回收率和精密度结果见表4。

表4 14种多氯联苯的平均回收率和精密度 ($n=6$)Table 4 Average recoveries and relative standard deviation of 14 PCBs ($n=6$)

名称	添加量 ($\mu\text{g/kg}$)	荧光红		荧光黄		荧光蓝		荧光绿		荧光紫	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
PCB18	5	82.53	6.85	80.11	9.92	83.34	2.28	80.39	7.81	84.54	1.77
	10	83.56	8.38	81.20	1.31	85.08	1.83	80.68	5.17	86.22	3.73
	25	86.21	6.33	83.26	6.07	87.04	5.43	80.86	5.19	88.25	6.65
PCB28	5	82.02	10.17	83.03	8.50	85.45	8.87	88.93	1.72	92.50	5.29
	10	81.21	9.65	82.95	8.51	85.43	8.93	88.87	1.66	92.47	5.31
	25	87.70	6.82	86.41	3.84	89.46	6.08	90.75	2.16	85.88	6.56
PCB44	5	86.41	3.30	84.07	8.09	83.21	1.71	80.26	7.14	81.85	8.38
	10	83.12	2.13	85.07	2.22	84.43	6.37	80.83	5.20	83.89	4.26
	25	90.65	5.77	89.34	4.57	87.86	5.47	96.73	2.62	86.49	1.21
PCB52	5	90.72	5.87	80.74	4.89	93.71	0.72	105.33	1.45	86.22	10.67
	10	100.28	7.49	80.30	5.71	96.55	1.43	109.37	1.75	89.12	8.47
	25	87.11	4.86	88.31	0.69	91.92	5.94	92.77	6.68	92.54	7.73
PCB101	5	81.72	2.46	85.38	2.53	90.82	5.75	96.60	7.52	81.49	6.37
	10	81.03	6.42	86.17	3.37	91.94	5.01	100.95	7.32	81.80	6.85
	25	89.02	9.55	82.41	3.32	84.64	8.87	83.70	9.13	88.22	10.89
PCB105	5	87.33	1.51	80.26	7.63	87.27	8.47	87.36	8.87	89.12	1.83
	10	89.12	2.05	80.24	8.27	90.58	4.07	89.49	9.71	80.15	1.42
	25	83.33	7.65	80.13	10.91	92.53	2.36	83.38	8.43	81.12	6.04
PCB118	5	85.71	9.77	88.23	10.27	95.13	3.77	86.47	1.20	85.04	3.54
	10	86.43	10.32	86.76	6.78	98.55	10.14	91.73	10.77	86.56	10.38
	25	101.81	10.23	91.53	6.66	82.53	0.93	94.58	3.86	91.06	8.76
PCB128	5	102.43	6.80	92.46	2.59	81.78	4.47	92.67	7.28	93.83	8.59
	10	105.41	9.53	100.70	3.76	85.59	3.62	95.57	7.86	97.92	5.41
	25	87.65	3.49	88.83	4.25	89.10	8.63	83.68	8.53	85.07	5.29
PCB138	5	94.53	6.42	91.24	2.47	95.69	8.36	98.28	8.12	94.24	10.46
	10	96.43	6.79	91.93	6.37	98.06	9.62	98.34	9.16	96.59	10.66
	25	90.44	10.52	90.67	8.13	102.56	6.07	99.53	8.67	86.43	10.47
PCB153	5	86.32	6.14	81.32	9.59	81.07	10.66	83.63	1.12	86.46	8.55
	10	96.42	5.31	85.67	10.73	82.49	5.20	85.88	2.11	96.74	7.32
	25	103.83	4.21	92.23	1.90	92.37	6.76	91.03	4.41	102.46	5.03
PCB170	5	101.20	9.14	91.68	10.62	91.31	10.80	101.32	3.38	101.07	5.92
	10	105.72	8.63	95.20	9.31	95.78	6.43	105.54	4.48	105.80	4.26
	25	91.52	4.18	97.33	5.47	99.02	8.80	90.91	3.42	90.47	8.59
PCB180	5	88.33	5.40	84.66	4.79	86.91	6.69	88.74	8.58	88.33	8.11
	10	89.40	2.27	85.31	10.80	86.86	9.14	89.79	5.62	89.47	3.58
	25	102.03	5.54	82.49	11.10	86.24	8.33	86.49	6.13	101.90	9.81
PCB194	5	104.22	7.63	108.17	6.08	94.23	6.74	88.72	8.55	104.72	4.53
	10	104.87	8.92	108.44	5.30	94.37	2.28	96.11	8.45	104.08	2.34
	25	95.65	7.43	106.55	1.63	95.57	3.88	93.52	11.41	100.76	5.42
PCB195	5	98.71	3.69	94.10	6.08	93.32	8.65	93.50	8.33	98.21	7.29
	10	99.30	8.07	95.77	5.87	92.27	4.57	99.46	7.89	99.79	9.66
	25	98.62	8.87	95.47	8.18	96.12	3.53	100.63	7.14	98.03	5.72

结果表明, 14 种 PCBs 在荧光红中的回收率为 81.03%~105.72%之间, RSD 在 1.51~10.52 之间; 在荧光黄中的回收率为 80.11%~108.44%之间, RSD 在 0.69~11.10 之间; 在荧光蓝中的回收率为 81.07%~102.56%之间, RSD 在 0.72~10.80 之间; 在荧光绿中的回收率为 80.26%~109.37%之间, RSD 在 1.12~11.41 之间; 在荧光紫中的回收率为 80.15%~105.80%之间, RSD 在 1.21~10.89 之间。

2.6 实际样品的检测

采用本方法对市场随机购买的 30 份不同品牌不同批次的着色剂荧光红、荧光黄、荧光蓝、荧光绿、荧光紫进行检测, 14 种 PCBs 的检测结果均为未检出, 符合我国相关法规的限量要求。

3 结论

本文建立了自热食品接触用塑料制品用着色剂中的 14 种多氯联苯的气相色谱-质谱联用检测法, 确定了 14 种多氯联苯的定量限均为 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 检出限均为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。该方法前处理过程简单, 分析速度快, 线性关系好, 灵敏度高, 可满足检测要求, 其精密度与回收率都满足《GB/T 27404-2008, 实验室质量控制规范 食品理化检测》的相关要求, 因此该方法对于自热食品接触用塑料制品用着色剂中的 14 种多氯联苯的检测提供了技术参考, 为自热食品接触材料添加剂安全性评价提供了技术支持。

参考文献

- [1] 徐秀义,何余堂,马玉芯,等.自热方便米饭的产业现状与发展对策[J].食品与发酵科技,2018,54(5):71-74.
- [2] 刘英娟,何天宇,赵靓,等.自热食品及自热包装研究进展[J].包装工程,2020,41(15):155-162.
- [3] 赵付文,孙卓军,高国庆,等.食品接触塑料材料中有害重金属迁移量测定方法综述[J].化学分析计量,2015,24(1):101-105.
- [4] 王钰,宁欢,卢笑雨,等.食品着色剂研究进展[J].农业科学研究,2019,40(2):52-56.
- [5] 邱静.包装材料中有害有毒元素的分析与检测方法的研究[D].合肥:安徽大学,2012.
- [6] Mol N M, Sørensen N, Weihe P, et al. Spermaturation and serum hormone concentrations at the age of puberty in boys prenatally exposed to polychlorinated biphenyls [J]. Eur J Endocrinol, 2002, 146: 357-363.
- [7] Silvana A Andric, Tatjana S Kostic, Stanko S Stojiljkovic, et al. Inhibition of rat testicular androgenesis by a polychlorinated biphenyl mixture aroclor 1248 [J]. Biology of Reproduction, 2000, 62(6): 1882-1888.
- [8] M L Yu, Y L Guo, C C Hsu, et al. Menstruation and reproduction in women with polychlorinated biphenyl (PCB) poisoning: long-term follow-up interviews of the women from the Taiwan Yucheng cohort [J]. International Journal of Epidemiology, 2000, 29(4): 672-677.
- [9] 黄智峰,郑丙辉,尹大强,等.洞庭湖及入湖河流中 209 种多氯联苯同类物分布特征与风险评估[J].环境科学,2022,43(1):363-368.
- [10] LI Yanan, LI Jing, SHAO Zhiwei, et al. Quantitative analysis of 209 polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in sediments of the Raritan River estuary, USA [J]. Water Supply, 2020, 20(6): 2400-2414.
- [11] Shouliang Huo, Chaocan Li, Beidou Xi, et al. Historical record of polychlorinated biphenyls (PCBs) and special occurrence of PCB 209 in a shallow fresh-water lake from eastern China [J]. Chemosphere, 2017, 184: 832-840.
- [12] Zenon B Batang, Nabeel Alikunhi, Michael Gochfeld, et al. Congener-specific levels and patterns of polychlorinated biphenyls in edible fish tissue from the central Red Sea coast of Saudi Arabia [J]. Science of the Total Environment, 2016, 572: 915-925.
- [13] LI J. How to explain the increasing trends of air concentration of PCBs: May the unintentional produced PCBs become the main sources? [C]//持久性有机污染物论坛 2012 暨第七届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集,2012:124-125.
- [14] Fernandez P, Grimalt J O. On the global distribution of persistent organic pollutants [J]. Chimia, 2003, 57: 1-13.
- [15] Fernandez-Gonzalez R I, Yebra-Pimentel E, Martinez C, et al. A critical review about human exposure to polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) through foods [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2015, 55(11): 1590-1617.
- [16] Fromme H, Becher G, Hilger B, et al. Brominated flame retardants-exposure and risk assessment for the general population [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2016, 219(1): 1-23.
- [17] Carpenter D O. Polychlorinated biphenyls (PCBs): Routes of exposure and effects on human health [J]. Reviews on Environmental Health, 2006, 21(1): 1-23.
- [18] 车凯,郑宇超,范辉,等.超声波萃取-气相色谱-质谱法同时测定土壤中 16 种多环芳烃和 18 种多氯联苯[J].中国测试, 2021,47(5):68-75.
- [19] 张炜,杨永坛,王松雪,等.小麦中多氯联苯、有机氯农药和多

- 溴联苯醚检测方法研究[J].粮油食品科技,2022,30(2):148-160.
- [20] 苏晓明.基于 GC-MS/MS 技术测定茶叶中 18 种多氯联苯[J].福建轻纺,2021(12):11-16,20.
- [21] Tsutsumi Tomoaki, Kawashima Ayato, Hamada Noriaki, et al. A novel analytical method for determining total polychlorinated biphenyl concentrations in fish and shellfish using a simple and rapid clean-up followed by GC-MS/MS [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021, 96: 103725.
- [22] Reiko Matsumoto, Nguyen Phuc Cam Tu, Shinsuke Haruta, et al. Analysis of all 209 polychlorinated biphenyl (PCB) congeners (with special reference to dioxin-like PCB congeners) in Japanese seabass and related species by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS) [J]. Regional Studies in Marine Science, 2016, 3: 119-130.
- [23] 杨金辉,张小毅,唐军.气相色谱-串联质谱法同时测定污水中 18 种多氯联苯有机污染物[J].应用化工,2020,49(S2): 302-304.
- [24] 邓乐乐,蒋佳芮,许力,等.纸质食品接触材料中 7 种多氯联苯的气相色谱-串联质谱法测定[J].分析实验室,2019,38(3): 351-354.
- [25] 李锦花,张安,郭蓓霖,等.超声波辅助提取-高效液相色谱法测定再生纸中的多氯联苯残留[J].广东化工,2018,45(3): 173-175.
- [26] 郑兴宝,曲健,李哲,等.气相色谱法测定环境空气和颗粒物中的多氯联苯[J].科学技术创新,2021,8:57-59.
- [27] 段立红,张霏,齐翠翠.气质联用法测定地表水中 8 种多氯联苯[J].质量安全与检验检测,2022,32(2):28-31.