

GC-MS 检测食品包装用 PET 中 6 种潜在添加的小分子化合物

黄湛艳^{1,2,3}, 王志伟^{2,3}

(1. 暨南大学理工学院食品科学与工程系, 广东广州 510632) (2. 暨南大学包装工程研究所, 广东珠海 519070)
(3. 产品包装与物流广东普通高校重点实验室, 暨南大学, 广东珠海 519070)

摘要: 本文建立了气相色谱-质谱串联 (GC-MS) 同步检测 PET 食品包装中 6 种小分子化合物的方法。对二氯甲烷超声波辅助提取法和苯酚/四氯乙烷混合溶液溶解法进行了对比和优化, 萃取液经 HP-5MS 色谱柱分离, 质谱检测器检测, 标准品保留时间定性, 峰面积定量。结果表明二氯甲烷超声波辅助提取法在料液比 ($m:V$) 为 1:15, 萃取时长为 30 min, 次数为 1 次时萃取效果较好, 6 种小分子化合物在 0.05~2 mg/L 的浓度范围内呈良好线性, 判定系数 R^2 均大于 0.9980, 检出限为 0.1~20 $\mu\text{g/L}$, 定量限为 1~25 $\mu\text{g/L}$, 加标浓度为 200、500、1000 $\mu\text{g/L}$ 的回收率为 71.99%~109.99%, 相对标准偏差 (RSD) 为 0.01~8.20%, 日内精密密度均 \leq 4.74%, 日间精密密度均 \leq 5.86%。用该方法对市售的 25 种 PET 食品包装进行了检测, 共有 5 个样品被检出目标物质甲苯、BHT 或 DEHP, 最高含量分别为 308.11 mg/kg、500.31 mg/kg 和 482.57 mg/kg。该方法前处理简便, 分离度好, 分析灵敏度高, 适用于 PET 中 6 种小分子化合物的日常检测。

关键词: PET; GC-MS; 小分子化合物; 超声波辅助提取法

文章编号: 1673-9078(2016)1-297-303

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.1.047

Determination of Six Small-molecule Compounds in Polyethylene Terephthalate (PET) Used for Food Packaging by GC-MS

HUANG Zhan-yan^{1,2,3}, WANG Zhi-wei^{2,3}

(1. Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China) (2. Packaging Engineering Institute, Jinan University, Zhuhai 519070, China) (3. Key Laboratory of Product Packaging and Logistics for Guangdong Higher Education Institutes, Jinan University, Zhuhai 519070, China)

Abstract: A method for determination of six small-molecule compounds in food packaging material polyethylene terephthalate (PET) was developed in this study, using gas chromatography coupled with mass spectrometry. Methylene chloride ultrasonic-assisted extraction and dissolution methods in a mixed solvent of phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane were compared and optimized. The extract was separated using a HP-5MS column, the analytes were detected by mass spectrometer, and retention time and peak area were used for qualitative and quantitative analyses, respectively. The results showed that the optimum conditions for methylene chloride ultrasonic extraction were as follows: solid to liquid ratio ($m:V$) 1:15, extraction time 30 min, and extraction cycle one time. A good linearity was found for six small-molecule compounds in the range of 0.05~2 mg/L, with the coefficients of determination greater than 0.9980. The limit of detection and the limit of quantitation were 0.1~25 $\mu\text{g/L}$ and 1~25 $\mu\text{g/L}$, respectively. The recovery rates of spike concentrations of 200, 500, and 1000 $\mu\text{g/L}$ were between 71.99% and 109.99%, relative standard deviations (RSDs) were between 0.01~8.20%; the intra-day and inter-day precisions were less than 4.74% and 5.86%, respectively. This method was used for the determination of six small-molecule compounds in 25 different types of commercial PET materials used for food packaging. Toluene, butylated hydroxy toluene (BHT), or di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) were detected in five samples, and the highest contents of toluene, BHT, and DEHP found, were 308.11 mg/kg, 500.31 mg/kg and 482.57 mg/kg, respectively. The advantages of this method include simple pre-treatment procedure, good separation, and high sensitivity, and this method can be used for routine determination of six small-molecule compounds found in PET materials.

Key words: polyethylene terephthalate; gas chromatography mass spectrometry; small molecule compound; ultrasonic-assisted extraction

收稿日期: 2015-03-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21277061); 作者简介: 黄湛艳 (1988-), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品包装与安全; 通讯作者: 王志伟教授

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是由对苯二甲酸和乙二醇通过缩聚反应生成的一种含芳环的饱和聚酯, 是一种结晶性好、无色透明、极为坚韧的塑料, 无臭、无味, 气密性良好, 回收性强^[1]。近年来 PET 瓶生产发展迅速, 耐热 PET 瓶广泛应用于茶饮料、果汁饮料等需要热罐装的饮料, 人们日常饮用的瓶装可乐及茶饮料瓶均为此类材质。

但由于工业生产聚酯 PET 原料和工艺的复杂性, 成品 PET 瓶中会含有一些小分子化合物, 包括加工助剂、添加剂、单体、低聚物、分解产物、污染物等。这些小分子化合物由于分子质量小, 扩散力强, 在 PET 包装与食品接触过程中会发生迁移而进入食品, 从而对人体健康产生潜在的危害^[2], 尤其是再生 PET 材料的广泛应用, 更给食品安全带来挑战^[3,4]。甲苯、氯苯和苯甲醛作为生产 PET 和色油可使用的原料和溶剂, 可能在部分成品 PET 中有残留, 而这些苯类物质会不同程度的引发人体患癌症或血液系统疾病^[5]; 增塑剂 (尤其是邻苯二甲酸酯类增塑剂) 和抗氧化剂也是塑料加工中常见助剂, 其中 DBP、DEHP 和 BHT 均曾在 PET 食品包装材料中被检出^[2]。邻苯二甲酸酯类增塑剂在增加 PET 可塑性的同时, 还有潜在的致癌性, 并可能减弱人体的生育能力; 抗氧化剂 BHT 有抑制人体呼吸酶活性、使肝脏微粒体酶活性增加的可能。目前, 我国《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》GB 9685-2008^[6]规定甲苯、氯苯、苯甲醛等不

得作为食品用包装容器的添加剂, DBP 的最大添加限量为 10% (质量比率), DEHP 可视生产需要适量添加。欧盟塑料食品接触材料法规 EC 10/2011^[7]对食品用包装材料中添加增塑剂和抗氧化剂也有明确的添加限量和迁移限量, 其中 BHT、DBP、DEHP 的最大添加限量分别 0.10%、0.05% 和 0.13% (质量比率)。

国内外对于 PET 尤其是再生 PET 中小分子化合物的检测和迁移已有研究^[8-12], 但缺乏同步、快速检测 PET 中多种化合物的研究方法。本文选取 PET 包装中曾被检出的甲苯、氯苯、苯甲醛、DBP、DEHP 和 BHT 等 6 种挥发性相差较大的化合物, 通过优化前处理方法, 建立一种简单快捷、结果准确的 GC-MS 同步检测方法, 并对市售的 25 种样品进行了检测。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

PET 空白样品和添加了 6 种小分子化合物的阳性样品, 委托珠海中富实业股份有限公司制作, 市售 PET 食品包装瓶, 购自当地沃尔玛超市, 具体信息见表 1。

甲醇 (色谱纯), 购自 Merck KGaA (Darmstadt, Germany); 二氯甲烷 (色谱纯), 购自天津市科密欧化学试剂有限公司 (天津市); 苯酚, 四氯乙烷, 均为购自天津市大茂化学试剂厂的分析纯; 6 种标准品信息见表 2。

表 1 25 种市售 PET 食品包装瓶信息

Table 1 Information about 25 types of commercially available PET bottles, used for food packaging

包装物类别	编号	容积/mL	生产日期	包装物类别	编号	容积/mL	生产日期
纯水包装	1	330	2015-01-23	脂性食品包装	13	350	2014-12-09
	2	350	2014-07-20		14	900	2014-04-17
	3	550	2014-06-14		15	900	2014-09-29
	4	550	2014-08-21		16	900	2014-11-06
	5	550	2014-09-24		17	1918	2014-10-08
	6	570	2014-10-19		18	5000	2014-11-02
	7	318	2014-10-20		19	450	2014-09-12
酸性饮料包装	8	500	2014-09-27	有色包装	20	500	2014-08-18
	9	500	2014-10-07		21	500	2014-08-30
	10	500	2014-11-05		22	500	2014-11-16
	11	600	2014-09-16		23	600	2014-06-29
	12	600	2014-10-12		24	330	2014-09-21
				酒精饮料包装	25	420	2014-09-20

Agilent 7890A-5975C 型气相色谱-质谱仪, 美国安捷伦有限公司 (Santa Clara, CA, USA); AL204 电子分析天平梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司 (上海市); 1000 μ L、100 μ L 微量移液枪 德国 Brand 公司

(Wertheim, Germany); 超声波清洗器 杭州莱博仪器设备有限公司 (浙江省杭州市); 0.45 μ m 有机滤膜 天津市恒奥科技发展有限公司 (天津市); 一次性使用无菌注射器 (带针) 浙江欧健医用器材有限公司 (浙

江省温州市)。

表 2 6 种小分子化合物标准品信息

Table 2 Information about the selected small-molecule standards

中文名称	英文名称	CAS 号	纯度	分子式	厂家	产地
甲苯	Toluene	108-88-3	≥99.0%	C ₇ H ₈	Accustandard	New Haven, CT, USA
氯苯	chlorobenzene	108-90-7	100%	C ₆ H ₅ Cl	Accustandard	New Haven, CT, USA
苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	≥99.7%	C ₆ H ₅ CHO	中国药品生物 制品检定所	中国北京市
2,6-二叔丁基-4- 甲基苯酚	Butylated hydroxytoluene (BHT)	128-37-0	≥99.5%	C ₁₅ H ₂₄ O	Accustandard	New Haven, CT, USA
邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate (DBP)	84-74-2	≥99.5%	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	国药集团化学 试剂有限公司	中国上海市
邻苯二甲酸二 (2-乙基)己酯	Di-2-ethylhexylphthalat (DEHP)	117-81-7	≥99.0%	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	国药集团化学 试剂有限公司	中国上海市

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的配制

分别准确称取各化学物标准品 10.0 mg (精确到 0.1mg), 用甲醇溶解定容至 10 mL 容量瓶中, 配成 1000 mg/L 的标准储备溶液; 置于 4 °C 冰箱冷藏保存, 使用时根据需要用甲醇稀释成不同浓度的标准工作液。

1.2.2 样品预处理

样品用纯水洗净, 自然风干, 剪碎成约 0.5 cm×0.5 cm 片状后, 分别用苯酚/四氯乙烷混合溶液溶解法和二氯甲烷超声波辅助提取法对同一阳性样品进行了预处理, 并选择其中萃取效果最佳的方法用于实际样品的检测。

1.2.2.1 苯酚/四氯乙烷混合溶液溶解法

按照国标 GB/T 14190-2008^[13]的方法, 将苯酚和四氯乙烷以 1:1 (*m:m*) 的比例混合 (称量精确至少为 1%), 将混合好的溶液遮光保存待用。

准确称取 1 g 样品 (精确到 0.1 mg) 于三角瓶中, 加入 10 mL 苯酚/四氯乙烷混合溶液, 盖紧加铝箔密封, 待样品完全溶解后 (肉眼观察无颗粒状样品, 溶液呈澄清液态), 取 1 mL 溶解液用甲醇定容至 10 mL, 手动振荡并静置 5 min, 用注射器吸取上层清液, 过 0.45 μm 有机滤膜, 上机待测。

1.2.2.2 二氯甲烷超声辅助提取法

准确称取 0.5 g 样品 (精确到 0.1 mg) 于带盖试管中, 加入 7.5 mL 二氯甲烷溶液, 盖紧加铝箔密封, 置于超声波清洗器中萃取 30 min, 萃取液经 0.45 μm 有机滤膜过滤, 上机待测。

1.2.3 仪器检测方法

气相色谱法条件: Agilent 19091S-433HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox (30.0 m×250 μm×0.25 μm) 色谱柱; 升温程序, 起始温度 40 °C, 保持 2 min, 以 20 °C/min 的速率升温至 130 °C, 再以 30 °C/min 的速率升温至 300 °C, 保持 2 min; 进样方式为分流进样, 分流比 20:1, 进样量为 1 μL; 进样口温度为 280 °C; 载气为氦气 (纯度≥99.99%), 流速为 1.1 ml/min; 溶剂延迟为 4.0 min。

质谱条件: 离子源温度 230 °C; 四级杆温度 150 °C; 电离方式为电子轰击离子化 (EI 源); 电子能量为 70 V; 全扫描模式 (*m/z* 范围为 50-550) 用于色谱条件优化, 选择离子扫描模式进行定量, 定量离子见表 4。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

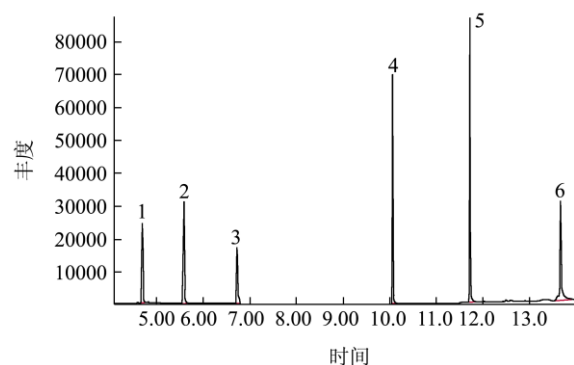


图 1 浓度为 2000 μg/L 的混合标样选择离子流色谱图

Fig.1 SIM chromatogram of mixed small-molecule standards with concentrations of 2000 μg/L

注: 1.甲苯、2.氯苯、3.苯甲醛、4.BHT、5.DBP、6.DEHP。

以6种小分子化合物的混合标准溶液为试样,探索不同升温程序对分离效果的影响。待测的6种小分子化合物沸点相差大(110℃~387℃),为将色谱分析时间尽可能缩短,先选择了20℃/min的升温速率,待苯甲醛被检出后,随即改用30℃/min的升温速率。DEHP沸点最高,探索发现其在300℃下保持2min时方可出峰。综上,最终确定如1.2.3所述的升温程序,所得的色谱图显示6种物质得到较好的分离,且峰型良好,6种物质的标准样品色谱图见图1。

2.2 前处理方法的优化

2.2.1 提取方法的比较

二氯甲烷超声波辅助提取法和苯酚/四氯乙烷混合溶液溶解法对中富公司制作的阳性样品的检测结果见表3。结果经SPSS 17.0配对T检验分析表明,二氯甲烷超声辅助提取法检得甲苯、氯苯、苯甲醛和BHT的含量值在95%的置信水平下,均明显优于苯酚/二氯甲烷超声辅助提取法,且二氯甲烷超声辅助提取法操作较混合溶液溶解法更为简便和经济,故选用二氯甲烷超声辅助提取法用于实际样品的检测。

将塑料溶解的前处理方法曾在前人的研究中展现良好的提取效果^[14],本文将苯酚/四氯乙烷混合溶液溶解法将PET直接溶解并将目标物质释放,但在用甲醇定容的过程中析出凝胶物质,目标物质被包裹于凝胶物质中,未能收到满意的提取结果。

表3 2种前处理方法对PET阳性样品的检测结果(n=3)

Table 3 The results of the measurements of PET positive samples treated with two different methods (n = 3)

物质 名称	二氯甲烷超声辅 助提取法	苯酚/四氯乙烷混合 溶液溶解法
	含量/(mg/kg)/RSD/%	含量/(mg/kg)/RSD/%
甲苯	87.30 (4.97)	50.80 (3.53)
氯苯	1501.99 (3.58)	882.00 (1.91)
苯甲醛	2922.43 (2.66)	873.16 (1.93)
BHT	2302.29 (2.21)	2033.67 (3.20)
DBP	2374.96 (1.50)	2437.06 (3.73)
DEHP	4178.50 (3.25)	4424.55 (3.10)

2.2.2 二氯甲烷超声波辅助提取法的优化

在其他条件相同的情况下,对比了不同萃取时间对6种化合物的萃取率的影响,分别用10mL二氯甲烷溶液超声波辅助萃取0.5g样品20min、30min、40min。结果显示,BHT、DBP、DEHP的提取率随萃取时间的延长而增高,甲苯、氯苯和苯甲醛的含量却随之降低。对比20min和30min的萃取结果,甲苯、氯苯和苯甲醛萃取率分别下降了3.8%、4.0%和3.1%,而BHT、

DBP、DEHP的萃取率则分别提高了12.0%、11.8%和18.6%;对比40min和30min的萃取结果,甲苯、氯苯和苯甲醛萃取率分别下降了15.1%、14.2%和13.9%,BHT、DBP和DEHP的萃取率分别增加了3.3%、4.8%和3.0%。推测这一现象跟甲苯、氯苯和苯甲醛的沸点较低有关系,超声波强烈的空化效应和热效应随超声时间的延长而增加,可能导致这三种物质在萃取过程中的挥发。综合考虑选择萃取时长为30min。

在其他条件相同的情况下,对比了不同萃取剂体积对6种化合物的萃取率的影响,分别对料液比(m:V)为1:10、1:15、1:20的溶液超声辅助萃取30min。结果表明,6种化合物的萃取率均随萃取剂体积的增加而提高,但经SPSS17.0的配对T检验分析,1:10和1:15料液比的萃取率在95%的置信水平下P=0.003<0.05,萃取结果差异极明显,而1:15和1:20料液比的萃取率在95%的置信水平下P=0.154>0.05,萃取结果差异不明显。对比萃取结果,同时考虑节省溶剂,降低成本,本文中萃取料液比选为1:15。

在其他条件相同的情况下,对比了不同萃取次数对6种化合物的萃取率的影响,分别用7.5mL的二氯甲烷超声辅助萃取0.5g样品30min 1次,30min 2次,30min 3次。结果表明,除甲苯是萃取一次时萃取率最高,其余物质的萃取率均随萃取次数的增多而有所增加,但增加不明显,推测为甲苯的沸点过低,在等待前处理完成的过程中挥发较快导致这一现象。综合考虑确定萃取次数为1次即可。

最终确定前处理方法为料液比1:15,萃取时长为30min,萃取次数为1次。

2.3 线性方程、检出限和定量限

采用峰面积外标法定量,以浓度(50、100、200、500、1000、2000μg/L)为横坐标,以各化合物的定量离子峰面积为纵坐标建立标准曲线。依次进样6种化合物的混合标准溶液,根据S/N=3和S/N=10得到各物质仪器的检出限(LOD)和定量限(LOQ);样品经1.2.2.2方法处理后进样,得到各物质方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ)。6种化学物的保留时间、线性方程、判定系数(R²)、检出限、定量限和定量离子见表4。

2.4 回收率与精密度

准确量取PET空白样品0.5g(精确至0.1mg)于三角瓶中,添加标准中间工作液,添加浓度分别为200、500、1000μg/L,经1.2.2方法处理后进行GC-MS测定。6种小分子化合物的平均回收率在71.99%~

109.99%之间, 相对标准偏差在 0.01%~8.20%之间, 测定结果见表 5。

表 4 6 种物质的保留时间、线性方程、判定系数、线性范围、检出限以及定量限 (n=6)

Table 4 Retention time, linear equations, R², linear range, LOD and LOQ of six small-molecule compounds (n = 6)

化合物	保留时间/min (RSD/×10 ⁻³)	线性方程 (50 µg/L~2000 µg/L)	判定系 数/R ²	检出限/(µg/L)		定量限/(µg/L)		定量离子
				仪器	方法	仪器	方法	
甲苯	4.695 (3)	y = 238.07x + 5339.28	0.9998	5	7	15	20	91, 65
氯苯	5.587 (2)	y = 276.11x - 315.60	0.9999	7	7	20	20	77, 112
苯甲醛	6.729 (3)	y = 136.68x - 1957.95	0.9999	7	10	20	25	77, 105
BHT	10.070 (2)	y = 315.70x + 1815.63	0.9999	0.1	1	0.5	3	205.1, 220.2
DBP	11.726 (2)	y = 425.60x + 7928.26	0.9999	1	1	4	4	149, 223
DEHP	13.671 (2)	y = 198.25x - 3041.79	0.9981	1	7	4	20	149, 167

表 5 6 种小分子化合物的加标回收率和相对标准偏差 (n=6)

Table 5 Recovery rates and RSDs of six small-molecule compounds (n = 6)

化合物	200/(µg/L)		500/(µg/L)		1000/(µg/L)	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
甲苯	77.47	2.72	93.06	5.78	102.84	5.82
氯苯	82.60	3.48	94.12	5.98	100.51	6.16
苯甲醛	71.99	8.20	78.98	0.01	79.75	6.03
BHT	90.06	0.71	100.54	5.78	109.99	5.13
DBP	78.77	5.60	94.44	7.79	108.54	4.57
DEHP	86.24	7.93	103.73	3.42	96.02	1.30

2.5 日内精密度和日间精密度的

取浓度为 200、500、1000 µg/L 的混合标准溶液, 每个浓度每天进样 3 次, 连续进样 3 d, 用同一天的进样结果计算日内精密度的, 3 d 的进样结果计算日间精密度的, 结果见表 6。结果显示日内精密度的均≤4.74%, 日

间精密度的均≤5.76%, 表明日内和日间精密度的良好。

2.6 实际样品的检测

应用所建立的方法对市售的 25 种食品包装用 PET 瓶进行了检测, 检测结果见表 7, 19 号样品色谱图见图 2。

表 6 日内精密度和日间精密度的 (n=3)

Table 6 Intra-day and inter-day precisions (n = 3)

化合物	200/(µg/L)		500/(µg/L)		1000/(µg/L)	
	日内 RSD/%	日间 RSD/%	日内 RSD/%	日间 RSD/%	日内 RSD/%	日间 RSD/%
甲苯	2.13	2.22	0.28	1.91	1.95	4.18
氯苯	0.66	4.01	0.47	1.96	1.99	4.84
苯甲醛	1.47	1.68	0.09	1.84	1.12	2.60
BHT	1.49	1.83	1.82	2.91	0.56	1.95
DBP	1.58	0.26	0.45	4.18	3.49	5.42
DEHP	4.12	2.34	1.56	5.76	4.74	4.55

表 7 6 种小分子化合物在市售 PET 食品包装瓶中的含量

Table 7 Concentrations of six small-molecule compounds in commercial PET bottles used for food packaging

样品类型	样品编号	含量/(mg/kg)/RSD/%					
		甲苯	氯苯	苯甲醛	BHT	DBP	DEHP
纯水类包装用 PET	1	ND	ND	ND	139.07*(2.44)	ND	ND
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND

转下页

接上页							
	4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	6	ND	ND	ND	77.93* (7.22)	ND	243.30* (4.02)
酸性饮料包装用 PET	7	308.11 (12.17)	ND	ND	ND	ND	ND
	8	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	9	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	11	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	12	ND	ND	ND	ND	ND	ND
油脂性食品包装用 PET	13	ND	ND	ND	194.27 *(4.41)	ND	74.22 *(8.64)
	14	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	15	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	16	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	17	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	18	ND	ND	ND	ND	ND	ND
食品包装用 有色 PET	19	ND	ND	ND	500.31 *(2.53)	ND	482.57*(9.64)
	20	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	21	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	22	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	23	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酒精饮料包装用 PET	24	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	25	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注: ND表示含量低于本方法检出限, 即未检出; 带*表示可以定量但未超过国家规定的添加限量

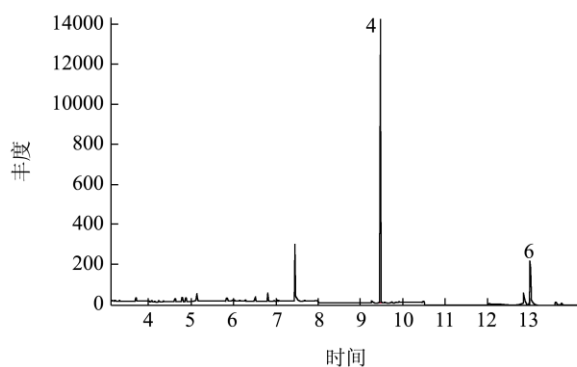


图2 19号样品的选择离子流色谱图

Fig.2 SIM chromatogram of sample No.19

注: 4.BHT 6.DEHP.

检测结果表明, 25种市售PET中均无检出氯苯、苯甲醛和DBP, 其中有6种样品检出甲苯、BHT或DEHP。

BHT分别在1号、6号、13号、19号样品瓶中检出, 但均未超过欧盟规定的最大添加限量0.1% (质量比率)。DEHP分别在6号、13号、19号样品瓶中检出, 浓度也均未超过欧盟规定的最大添加限量0.13%。

仅7号样品检出甲苯, 该样品为苹果醋饮料包装, 由于甲苯在GB9685-2008中被规定为不得添加

的物质, 因此需特别关注该类产品的安全性。

综上所述, 针对该6种小分子化合物, 目前国内的PET食品包装瓶的安全性较好, 25种市售PET食品包装瓶中仅检出甲苯、BHT和DEHP, 且BHT和DEHP的检出量均未超过GB9685-2008和欧盟EC10/2011对该两种物质的添加限量。甲苯在酸性饮料包装用PET瓶中被检出, 需关注酸性饮料包装中甲苯的含量。

3 结论

本文建立了GC-MS同步、快速检测PET中6种小分子化合物含量的方法, 对二氯甲烷超声辅助提取法和苯酚/四氯乙烷混合溶液溶解法两种前处理方法进行了对比, 得出二氯甲烷超声辅助提取法萃取效果更佳的结论, 并由此优化二氯甲烷超声辅助提取法对PET中6中小分子化合物的提取条件。应用所建立的方法对市售的25种PET食品包装瓶进行了检测, 结果表明市售食品包装用PET瓶中个别存在检出BHT和DEHP的情况, 但含量未超过欧盟规定的添加限量; 同时个别产品发现有溶剂残余甲苯的存在。由于这些小分子物质存在向食品迁移而给消费者的食品安全带

来隐患的可能,因此本课题组将在后面的工作中继续深入研究这6种小分子物质向食品迁移的规律。

参考文献

- [1] 孟晖.聚对苯二甲酸乙二醇酯生产与改性应用[J].化工文摘, 2004,6:25-26
MENG Hui. The production and modified application of polyethylene terephthalate (PET) [J]. China Chemicals, 2004, 6: 25-26
- [2] Bach C, Dauchy X, Chagnon M C, et al. Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed [J]. Water Research, 2012, 46(3): 571-583
- [3] Nerin C, Alfaro P, Aznar M, et al. The challenge of identifying non-intentionally added substances from food packaging materials: A Review [J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 775: 14-24
- [4] Arvanitoyannis I S, Kotsanopoulos K V. Migration phenomenon in food packaging. Food-package interactions, mechanisms, types of migrants, testing and relative legislation-A Review [J]. Food and Bioprocess Technology, 2013, 7(1): 21-36
- [5] Seo I, Shin H-S. Determination of toluene and other residual solvents in various food packaging materials by Gas chromatography/Mass spectrometry (GC/MS) [J]. Food Science and Biotechnology, 2010, 19(6): 1429-1434
- [6] GB 9685-2008, 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S]
GB 9685-2008, Hygienic standards for uses of additives in food containers and packaging materials [S]
- [7] European Commission. Commission regulation No.10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S]
- [8] Schmid P, Kohler M, Meierhofer R, et al. Does the reuse of pet bottles during solar water disinfection pose a health risk due to the migration of plasticisers and other chemicals into the water [J]. Water Research, 2008, 42(20): 5054-5060
- [9] Dimitrov N, Kratofil Krehula L, Ptiček Siročić A, et al. Analysis of recycled PET bottles products by Pyrolysis-Gas chromatography [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(5): 972-979
- [10] Kassouf A, Maalouly J, Chebib H, et al. Chemometric tools to highlight non-intentionally added substances (NIAS) in polyethylene terephthalate (PET) [J]. Talanta, 2013, 115: 928-937
- [11] 闫杨娟,黄亮,赖芳超.液态食品包装用PET和PE瓶的迁移研究[J].包装工程,2012,17:30-33
YAN Yang-juan, HUANG Liang, LAI Fang-chao. Study of migration in PET and PE bottle for liquid food packaging [J]. Packaging Engineering, 2012, 17: 30-33
- [12] Oliveira E C, Echegoyen Y, Cruz S A, et al. Comparison between Solid Phase Microextraction (SPME) and Hollow Fiber Liquid Phase Microextraction (HFLPME) for determination of extractables from post-consumer recycled PET into food simulants [J]. Talanta, 2014, 127: 59-67
- [13] GB/T 14190-2008,纤维级聚酯切片(PET)试验方法[S]
GB/T 14190-2008, Testing methods of fiber grade polyester chip [S]
- [14] Triantafyllou V, Karamani A, Akrida-Demertzi K, et al. Studies on the usability of recycled PET for food packaging applications [J]. European Food Research and Technology, 2002, 215(3): 243-248