

自热火锅包装内盒中邻苯二甲酸酯类塑化剂的GC-MS法测定

郭添荣^{1,2}, 寇璐², 肖全伟², 叶梅², 柯欢¹, 马坚², 张崑¹, 吴文林²

(1. 成都大学肉类加工四川省重点实验室, 四川成都 610106)(2. 成都市食品药品检验研究院, 四川成都 610100)

摘要: 为了探究市售自热火锅包装内盒中邻苯二甲酸酯类(Phthalic Acid Esters, PAEs)塑化剂在加热条件下的迁移状况, 本文采用气相色谱-质谱仪(GC-MS)建立了18种PAEs塑化剂的检测方法, 并对四种不同材质的182个自热火锅包装内盒中塑化剂的迁移量进行了测定。在采用标准品建立PAEs的GC-MS检测方法基础上, 参照国家标准对自热火锅包装内盒进行前处理, 并测定了其中的PAEs含量。结果表明, 以HP-5MS石英毛细管柱为分离柱, 18种PAEs的分离效果良好, 方法检出限为0.005~0.02 μg/mL, 线性范围0.05~5.14 μg/mL, 相关系数(R)均大于0.999, 相对标准偏差均小于10%, 回收率为92.0%~99.6%; 对四种不同材质的182个自热火锅包装内盒中的PAEs含量进行测定, 均未检出。总之, 本文建立的PAEs塑化剂的GC-MS测定方法, 具有简单高效, 实用性强, 检出限低、精密度及回收率高等特点, 适用于自热火锅包装内盒中PAEs的快速检测。

关键词: 气相色谱-质谱法; 自热火锅包装盒; 邻苯二甲酸酯; 迁移量

文章编号: 1673-9078(2020)09-293-299

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.9.0279

Determination of Phthalic Acid Esters in the Inner Boxes of Self-Heating Hot Pots by GC-MS

GUO Tian-rong^{1,2}, KOU Lu², XIAO Quan-wei², YE Mei², KE Huan¹, MA Jian², ZHANG Yin¹, WU Wen-lin²

(1. Key Laboratory for Meat Processing of Sichuan Province, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

(2. Chengdu Institute for Food and Drug Control, Chengdu 610100, China)

Abstract: To investigate the migration of phthalic acid ester (PAE) plasticizers in the inner boxes of self-heating hot pots on the market under heating conditions, a gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) was used to establish the method for detecting 18 types of PAE plasticizers, and the migration amounts of PAEs in 182 self-heating hot pot inner boxes made of four different materials were tested. Based on establishing the PAE determination method with standard PAE samples, the inner boxes of self-heating hot pot packages were pre-treated with reference to the related national standard of China, and then, the content of PAEs was detected. The results showed that when using the HP-5MS quartz capillary column as the separation column, the 18 types of PAEs were separated effectively. The detection limits were 0.005~0.02 μg/mL, the linear range was 0.05~5.14 μg/mL, the correlation coefficients (R) were all greater than 0.999, the relative standard deviations were less than 10%, and the recovery rates were 92.0%~99.6%. No PAEs were detected in any of the 182 self-heating hot pot inner boxes. In summary, the established GC-MS method for PAE determination can be characterized by its simplicity, high efficiency, strong practicality, low detection limit, high precision, and high recovery rate. It is suitable for the rapid detection of PAEs in the inner boxes of self-heating hot pots.

引文格式:

郭添荣, 寇璐, 肖全伟, 等. 自热火锅包装内盒中邻苯二甲酸酯类塑化剂的GC-MS法测定[J]. 现代食品科技, 2020, 36(9): 293-299

GUO Tian-rong, KOU Lu, XIAO Quan-wei, et al. Determination of phthalic acid esters in the inner boxes of self-heating hot pots by GC-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(9): 293-299

收稿日期: 2020-03-24

基金项目: 国家市场监督管理总局科技计划(2019MK097); 四川省科技计划重点研发项目(19ZDYF1036; 2019YFN0172); 国家现代农业产业技术体系四川创新团队项目(sccxt-d-2020-15); 成都市技术创新研发项目(2019-YFYF-00023-SN)

作者简介: 郭添荣(1992-), 男, 硕士研究生, 助理工程师, 研究方向: 食品加工与质量安全控制。

通讯作者: 张崑(1981-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品加工与质量安全控制; 共同通讯作者: 吴文林(1986-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 食品药品安全检测技术研究

Key words: gas chromatography-mass spectrometer; self-heating hot pot packaging box; phthalic acid ester; migration amount

邻苯二甲酸酯类(Phthalic Acid Esters, PAEs)化合物是一种高分子塑化剂,常用于食品包装材料中,可使材料的可塑性、延展性等性能得到极大改善^[1,2]。尽管PAEs在改善塑料的材料性能方面具有突出效果,但是PAEs却是一种环境激素类污染物^[3],如果人体超安全水平摄入,不仅会导致体内代谢紊乱^[4],损伤内脏和生殖器官^[5,6],甚至会产生三致毒性^[7,8]。PAEs在塑料成形过程中与塑料单体间无法形成稳定化合物,当环境温度、pH等发生变化,或者在食品中的极性基团、酸性或碱性物质的作用下,容易使PAEs从塑料包装材料中迁移至食品中。当消费者食用这类食品后,PAEs会进入人体而影响健康^[9-12]。因此,世界各国对食品包装材料中PAEs的含量进行了严格监控^[13-15]。

自热火锅因其同时兼顾方便食品的快捷性和火锅的美味,自2015年问世以来,其销量呈现几何倍数增长。现已由川渝地区走向全国市场,成为了一款深受广大消费者喜爱的畅销食品。自热火锅中含有大量油脂,而且会在70℃以上与塑料包装内盒直接接触^[16],存在塑料中PAEs在加热过程中向食品中迁移的可能性。目前对于自热火锅包装内盒中的塑化剂在加热条

件下的迁移相关研究较少,已报道的PAEs检测方法主要有气相色谱法(GC)^[17]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[18,19]、气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)^[20,21]等。由于自热火锅内盒不同于一般塑料,所以直接将现有的检测方法用于自热火锅内盒中PAEs的检测可能会导致测定结果不准确。为此,本文参照国家标准GB 5009.156-2016和GB 31604.1-2015中的样品处理方法,在建立GC-MS测定PAEs方法基础上,对自热火锅包装内盒中的PAEs迁移量进行了测定。

1 实验部分

1.1 实验材料

采集市售自热火锅类产品共计182批,大部分为聚丙烯(Polypropylene,以下简称PP),其中有PP白色106批、PP透色26批、PP橙色8批,另有内盒为铝箔产品42批;17种邻苯二甲酸酯类化合物标准品购于Dikma公司;邻苯二甲酸二烯丙酯标准物质购于自MANHAGE公司;正己烷(色谱纯)购于德国Merck公司。18种PAEs化合物的基本信息见表1。

表1 18种PAEs化合物的基本信息与检测参数

Table 1 Basic information and monitoring parameters of 18 phthalate compounds

编号	化合物名称	英文缩写	分子式	定量离子/(m/z)	定性离子/(m/z)	保留时间/s
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	163	194, 133, 77	7.8
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	149	222, 177, 121	8.7
3	邻苯二甲酸二烯丙酯	DAP	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	149	189, 132, 76	9.7
4	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	149	223, 205, 167	10.5
5	邻苯二甲酸二正丁酯	DBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	149	223, 205, 121	11.3
6	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	59	167, 104, 59	11.6
7	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	149	167, 104, 85	12.3
8	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	C ₁₆ H ₂₂ O ₆	72	176, 149, 104	12.7
9	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	149	237, 219, 104	13.2
10	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	149	251, 104, 76	15.4
11	邻苯二甲酸丁基苜酯	BBP	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	149	206, 104, 91	15.5
12	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	C ₂₀ H ₃₀ O ₆	149	193, 101, 85	17.0
13	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	149	249, 167, 104	17.7
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	167	279, 149, 104	17.8
15	邻苯二甲酸二苯酯	DPHP	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	225	153, 104, 77	18.0
16	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	279	261, 167, 149	20.1
17	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	293	167, 149, 127	21.5
18	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	293	167, 149, 85	22.0

气相色谱/质谱联用仪(Agilent 7890B/5977A),美国安捷伦公司;电子天平(ME204E),瑞士

METTLER TOLEDO公司;色谱柱HP-5MS(30 m×250 μm×0.25 μm),Agilent;涡旋搅拌器,德国IKA公司;

高速冷冻离心机, 美国 Sigma 公司; 超纯水机 (Milli-Q), 美国 Millipore 公司。

仪器以氦气为载气, 线流速为 1 mL/min, 进样口温度、接口温度和离子源温度均为 280 °C, 四级杆温度为 150 °C, 溶剂切除时间为 7 min, 升温程序设置为初始温度 60 °C, 保持 1 min, 以 20 °C/min 升温至 220 °C, 保持 1 min, 再以 5 °C/min 升温至 260 °C, 保持 0 min。最后以 10 °C/min 的速度升至 300 °C, 保持 3 min。采用选择离子监测 (SIM) 模式进行数据的采集。监测离子(m/z)见表 1。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制

邻苯二甲酸二烯丙酯标准储备液 (3.425 mg/mL): 准确称取邻苯二甲酸二烯丙酯标准物质 0.03491 g 于 10 mL 容量瓶中, 用正己烷溶解定容。

邻苯二甲酸二烯丙酯标准中间液 (10.275 μ g/mL): 准确移取邻苯二甲酸二烯丙酯标准储备液 (3.425 mg/mL) 150 μ L, 正己烷定容至 50 mL, 振荡混匀。

17 种邻苯二甲酸酯混标中间液 (10 μ g/mL): 准确移取 17 种邻苯二甲酸酯混标标准品 1.0 mL, 正己烷定容至 100 mL, 振荡混匀。

1.2.2 PAEs 标准曲线的建立

分别准确移取 5、20、100、200、400 和 500 μ L 17 种邻苯二甲酸酯混标中间液 (10 μ g/mL) 和邻苯二甲酸二烯丙酯标准中间液 (10.275 μ g/mL), 并用正己烷定容至 1.0 mL, 配制成其中 17 种邻苯二甲酸酯混标浓度分别为: 0.05、0.2、1.0、2.0、4.0 和 5.0 μ g/mL, 以及邻苯二甲酸二烯丙酯浓度分别为: 0.05138、0.2055、1.028、2.055、4.11 和 5.138 μ g/mL 的混合标准曲线。

1.2.3 包装内盒前处理

参照 GB 5009.156-2016 和 GB 31604.1-2015 的相关规定以及自热火锅的理化特征, 对 182 组样品进行迁移试验, 分别得到 10%乙醇和 100%异辛烷的食品模拟溶液。称取 1 g (精确至 0.1 mg) 10%乙醇溶液于 10 mL 比色管中, 准确加入 2 mL 正己烷, 涡旋振荡 10 min, 超声 10 min, 以 4000 r/min 离心 5 min, 收集上清液过 0.22 μ m Nylon 滤膜, 供 GC-MS 分析; 将 100%异辛烷溶液过 0.22 μ m Nylon 滤膜, 准确移取 1.0 mL 经 GC-MS 分析。

1.2.4 GC-MS 条件

色谱条件: 色谱柱: Agilent HP-5MS (30 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m), 线流速为 1 mL/min, 进样口温度为

280 °C, 溶剂切除时间为 7 min, 升温程序设置为初始温度 60 °C, 保持 1 min, 以 20 °C/min 升温至 220 °C, 保持 1 min, 再以 5 °C/min 升温至 260 °C, 保持 0 min。最后以 10 °C/min 的速度升至 300 °C, 保持 3 min。不分流进样, 进样量为 1 μ L。

质谱条件: 离子源类型 EI, 70 eV; 离子源温度和接口温度均为 280 °C; 四级杆温度 150 °C; 扫描方式为 SIM。

1.2.5 数据分析

利用 Agilent 7890B/5977A 气相色谱/质谱联用系统配套的 MassHunter GC/MS Acquisition Software (B.07.00) 和 MSD ChemStation Data Analysis (F.01.00) 数据分析软件, 在数据采集结束后, 根据 Data Analysis 图谱中得到的各谱峰的定性结果和结构式, 进行整理分类和分析研究。

2 结果与讨论

2.1 GC-MS 测定 PAEs 方法的建立

2.1.1 样品前处理和仪器条件的优化

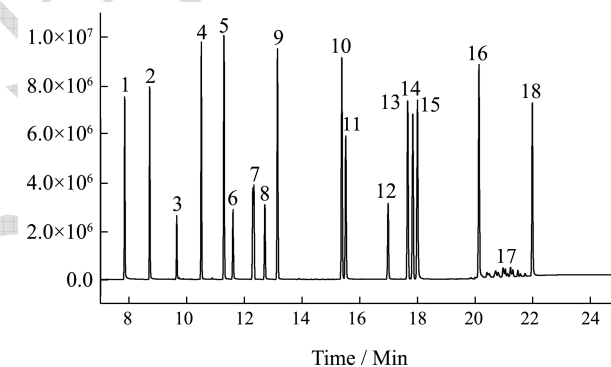


图 1 18 种 PAEs 的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatograms of 18 PAEs

注: 图中各个峰的数字代表的 PAEs 同表 1。

市售的自热火锅包装内盒大多为 PP 材质, 极少数高端品牌为铝箔材质。本实验根据自热火锅食品特性, 参照国标 GB 31604.1-2015《食品安全国家标准食品接触材料及制品迁移试验通则》, 针对性选取 10%乙醇水溶液作为食品模拟测试液。同时根据目标物化合物 PAEs 的亲脂低挥发性, 运用相似相溶的原理, 对乙腈、异辛烷、石油醚 3 种萃取溶剂进行提取并考察提取效果, 发现石油醚中 DBP 的本底值高于方法的定量限, 乙腈萃取样品的杂质峰会影响后续实验准确度, 而异辛烷水溶性杂质的溶解性较差, 样品基质干扰少, 符合本实验需求。因此, 最终选择 10%乙醇水溶液和 100%异辛烷为萃取和 PAEs 标准品的溶剂。

PAEs 具有同分异构结构和高沸点易挥发的特点,

并且本实验中待分离的 18 种 PAEs 分子量相差较大,升温程序所需的温度较高,而色谱柱能达到的温度与极性成反比。因此,本实验选取弱极性色谱柱 HP-5MS 进行分离,同时,选择离子监测扫描方式以提高灵敏度和排除大部分基质干扰。通过优化 GC-MS 条件,所得 18 种 PAEs 的总离子流色谱图见图 1。由图 1 可知,18 种 PAEs 均实现了良好的分离,这为定量分析奠定定量基础。

2.1.2 基质效应与试验本底值的控制

共流出物会对目标化合物的分析造成干扰,并且影响定量结果准确性。本实验采用标准曲线法考察基质效应,试验结果表明,基质匹配标准曲线斜率小于标准曲线斜率,即存在基质效应。本方法采用空白基质匹配标准曲线进行定量,可以有效减小基质干扰。

PAEs 除了广泛应用于塑料产品中,还有少部分实验器材中也可能含有,因此可能存在试验环境中本底

值较高的风险。为了防止实验过程中样品被污染,实验过程对本底值进行了控制,如使用色谱级试剂,玻璃器皿经超纯水清洗后高温烘烤并进行多次空白实验。

2.1.3 线性关系和方法检出限

在优化的实验条件下,用 GC-MS 分析的 18 种 PAEs 标准溶液,以外标法定量。以各化合物的质量浓度为横坐标,对应的定量离子峰面积为纵坐标制作标准曲线,得到 18 种 PAEs 的线性方程(表 2)。表中数据显示,18 种 PAEs 的线性关系良好,相关系数(R)均大于 0.999。线性范围为 0.05~5.14 $\mu\text{g/mL}$ 。以响应信号大于 3 倍噪声时对应的物质含量作为检出限,以响应信号大于 10 倍噪声时对应的物质含量作为定量限,各物质方法检出限在 0.005~0.02 $\mu\text{g/L}$ 之间,定量限在 0.02~0.04 $\mu\text{g/L}$ 之间。由此可见,所建立的实验方法具有较高的灵敏度。

表 2 18 种 PAEs 的线性关系和方法检出限

Table 2 Linear relationships and method detection limits of 18 PAEs

编号	化合物	线性方程	相关系数/R	线性范围/ $(\mu\text{g/mL})$	方法检出限/ $(\mu\text{g/mL})$	方法定量限/ $(\mu\text{g/mL})$
1	DMP	$Y=354144.02 \cdot X$	0.99937	0.05~5.0	0.01	0.03
2	DEP	$Y=440031.24 \cdot X$	0.99956	0.05~5.0	0.01	0.03
3	DAP	$Y=116125.15 \cdot X$	0.99917	0.0514~5.14	0.01	0.03
4	DIBP	$Y=686497.36 \cdot X$	0.99913	0.05~5.0	0.005	0.02
5	DBP	$Y=741868.06 \cdot X$	0.99909	0.05~5.0	0.005	0.02
6	DMEP	$Y=36135.83 \cdot X$	0.99962	0.05~5.0	0.01	0.03
7	BMPP	$Y=362775.90 \cdot X$	0.9992	0.05~5.0	0.01	0.04
8	DEEP	$Y=76757.39 \cdot X$	0.9993	0.05~5.0	0.01	0.03
9	DPP	$Y=746754.53 \cdot X$	0.99934	0.05~5.0	0.01	0.03
10	DHXP	$Y=568189.78 \cdot X$	0.99913	0.05~5.0	0.01	0.03
11	BBP	$Y=240133.71 \cdot X$	0.99909	0.05~5.0	0.01	0.03
12	DBEP	$Y=71215.32 \cdot X$	0.99922	0.05~5.0	0.02	0.04
13	DCHP	$Y=443985.66 \cdot X$	0.99907	0.05~5.0	0.01	0.03
14	DEHP	$Y=412615.74 \cdot X$	0.99907	0.05~5.0	0.01	0.03
15	DPHP	$Y=248367.11 \cdot X$	0.99991	0.05~5.0	0.01	0.03
16	DNOP	$Y=433493.48 \cdot X$	0.99943	0.05~5.0	0.005	0.02
17	DINP	$Y=19386.94 \cdot X$	0.9992	0.05~5.0	0.02	0.04
18	DNP	$Y=311886.23 \cdot X$	0.99959	0.05~5.0	0.02	0.04

2.1.4 回收率与精密度

在 10%乙醇和 100%异辛烷两种食品模拟溶液中,分别添加 3 个不同浓度水平的 18 种 PAEs,每个浓度水平下重复 6 次实验,得到方法回收率和精密度(表 3)。表 3 中的数据显示,该方法对于 10%乙醇溶液中

18 种物质的回收率在 92.0%~99.5%之间,相对标准偏差(RSD)在 0.32%~0.99%之间;对于 100%异辛烷溶液中 18 种物质的回收率 95.9%~99.6%,相对标准偏差(RSD) 0.77%~2.23%。表明该方法符合痕量分析要求。

表 3 18 种 PAEs 的加标回收率与精密度

Table 3 Spiked recoveries and precisions of 18 PAEs (n=6)

化合物	模拟液	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
		添加水平: 0.05 μg		添加水平: 0.5 μg		添加水平: 1 μg	
DMP	10%乙醇	98.6	0.71	98.2	0.89	99.3	0.32
	100%异辛烷	97.3	2.01	98.4	1.10	99.6	0.84
DEP	10%乙醇	98.5	0.87	96.8	0.78	98.3	0.48
	100%异辛烷	97.3	1.99	97.5	1.43	97.9	0.86
DAP	10%乙醇	94.5	0.82	96.7	0.84	98.7	0.38
	100%异辛烷	97.6	1.98	97.8	1.21	99.4	0.85
DIBP	10%乙醇	99.2	0.97	99.4	0.84	99.3	0.50
	100%异辛烷	98.1	1.87	98.2	1.05	98.6	0.79
DBP	10%乙醇	99.3	0.92	98.7	0.94	99.5	0.39
	100%异辛烷	98.3	1.96	97.6	1.02	99.1	0.80
DMEP	10%乙醇	96.9	0.92	97.4	0.79	98.6	0.42
	100%异辛烷	98.1	1.87	98.3	0.98	99.3	0.79
BMPP	10%乙醇	94.9	0.84	95.9	0.79	98.4	0.35
	100%异辛烷	97.4	2.13	98.4	1.24	97.9	0.82
DEEP	10%乙醇	95.8	0.85	98.9	0.86	97.9	0.38
	100%异辛烷	96.9	2.06	98.4	1.22	98.9	0.88
DPP	10%乙醇	99.2	0.87	99.4	0.96	97.5	0.41
	100%异辛烷	97.5	2.02	98.1	1.36	97.8	0.79
DHXP	10%乙醇	98.8	0.72	98.9	0.78	98.6	0.49
	100%异辛烷	98.0	2.14	98.0	1.29	98.8	0.85
BBP	10%乙醇	98.2	0.74	97.4	0.92	98.9	0.44
	100%异辛烷	96.8	1.96	97.2	1.30	99.0	0.79
DBEP	10%乙醇	95.8	0.76	97.3	0.89	99.0	0.47
	100%异辛烷	97.9	2.23	98.6	1.09	98.2	0.77
DCHP	10%乙醇	98.6	0.88	97.9	0.92	99.3	0.56
	100%异辛烷	98.2	1.79	98.4	1.14	99.1	0.86
DEHP	10%乙醇	98.1	0.83	98.6	0.88	99.4	0.39
	100%异辛烷	98.0	1.86	98.9	1.26	98.7	0.88
DPHP	10%乙醇	97.8	0.79	98.2	0.72	99.0	0.42
	100%异辛烷	98.6	1.96	99.0	1.34	99.1	0.79
DNOP	10%乙醇	98.1	0.94	98.1	0.76	98.2	0.41
	100%异辛烷	97.8	2.01	97.8	1.45	98.6	0.77
DINP	10%乙醇	92.0	0.96	96.9	0.93	97.4	0.33
	100%异辛烷	95.9	1.89	97.9	1.45	98.7	0.78
DNP	10%乙醇	97.2	0.99	97.8	0.98	97.7	0.37
	100%异辛烷	97.2	2.11	98.2	1.62	98.2	0.81

2.2 自热火锅内盒中 PAEs 的测定

采用以上已建立的 PAEs 的 GC-MS 测定方法, 对市售不同品种和材质的 182 批次自热火锅内盒在受热条件下的 PAEs 迁移量进行检测, 发现所测试的 182

批次样品中, 均未检出 PAEs 类化合物。

本实验所用的自热火锅内盒均为 PP 材料, 这种材料可耐受温度达 110 $^{\circ}\text{C}$ 以上^[22], 而自热火锅通常的最高温度不高于 100 $^{\circ}\text{C}$ 。这可能是导致内盒未发生 PAEs 迁移的主要原因。由此可以推测, 在抽样检测塑

料中的 PAEs 时,如果是正规的 PP 材料,可初步判定为在低于 100 °C 条件使用不会发生 PAEs 迁移。

3 结论

本文建立了气相色谱-质谱法快速测定自热火锅包装内盒中 18 种邻苯二甲酸酯类塑化剂的检测方法。通过优化仪器分析条件,采用 HP-5MS 石英毛细管柱,实现了两类溶剂中 18 种 PAEs 目标化合物的有效分离,18 种邻苯二甲酸酯类化合物在 0.05~5.14 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性良好,定量限在 0.02~0.04 $\mu\text{g/L}$ 之间,相对标准偏差(RSD)均小于 10%。在采用 10%乙醇水溶液和 100%异辛烷为萃取和 PAEs 标准品的溶剂建立 GC-MS 检测方法基础上,根据自热火锅食品类型及特点,对市售 182 批次样品参照国家标准 GB 5009.156-2016 和 GB 31604.1-2015 进行样品处理并测定其中的 PAEs 含量,182 批次样品均未检出 PAEs 类化合物,可见在低于 100 °C 条件下正规包装材质的自热火锅无 PAEs 迁移风险。总之,本文建立的 PAEs 塑化剂的 GC-MS 测定方法,具有简单高效,实用性强,检出限低、精密度及回收率高等特点,适用于自热火锅包装内盒中 PAEs 的快速检测。

参考文献

- [1] Fasano E, Bono-Blay F, Cirillo T, et al. Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl)adipate from food packaging [J]. Food Control, 2012, 27(1): 132-138
- [2] 侯靖,刘梦婷,李首道,等.气相色谱-串联质谱法测定食用油中两种非邻苯二甲酸酯类增塑剂[J].色谱,2019,37(12): 1368-1372
HOU Jing, LIU Meng-ting, LI Shou-dao, et al. Determination of two non-phthalate plasticizers in cooking oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(12): 1368-1372
- [3] Zarean M, Keikha M, Poursafa P, et al. A systematic review on the adverse health effects of di-2-ethylhexylphthalate [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(24): 24642-24693
- [4] Czernych R, Chraniuk M, Zagodzón P, et al. Characterization of estrogenic and androgenic activity of phthalates by the XenoScreen YES /YAS *in vitro* assay [J]. Environmental Toxicology & Pharmacology, 2017, 53: 95-104
- [5] GAO Hai-tao, XU Run, CAO Wei-xin, et al. Effects of six priority controlled phthalate esters with long-term low-dose integrated exposure on male reproductive toxicity in rats [J]. Food & Chemical Toxicology An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association, 2017, 101: 94
- [6] Giribabu N, Reddy P S. Protection of male reproductive toxicity in rats exposed to di-n-butyl phthalate during embryonic development by testosterone [J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2017, 87: 355-365
- [7] 沈思,王晓瑜,王海霞,等.细菌降解邻苯二甲酸酯的研究进展[J].生物工程学报,2019,35(11):2104-2120
SHEN Si, WANG Xiao-yu, WANG Hai-xia, et al. Bacteria explain the research progress of phthalates [J]. Chinese Journal of Bioengineering, 2019, 35(11): 2104-2120
- [8] 张悦,袁骐,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 Yue, YUAN Qi, JIANG Mei, et al. Research progress on phthalate toxicity and detection methods [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(5): 1035-1046
- [9] WANG Wen-long, WU Qian-yuan, WANG Chao, et al. Health risk assessment of phthalate esters (PAEs) in drinking water sources of China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(5): 3620-3630
- [10] HE Li-zhi, Gielen G, Bolan V S, et al. Contamination and remediation of phthalic acid esters in agricultural soils in China: a review [J]. Agronomy for Sustainable Development, 2015, 35(2): 519-534
- [11] DU Li-ping, MA Li-juan, QIAO Yang, et al. Determination of phthalate esters in teas and tea infusions by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2016, 197: 1200-1206
- [12] 李锦,张占恩,陈鑫,等.超声提取-分散液相微萃取-气相色谱质谱法测定大气 PM 2.5 中 15 种邻苯二甲酸酯[J].环境化学,2017,36(1):183-189
LI Jin, ZHANG Zhan-en, CHEN Xin, et al. Determination of 15 phthalates in atmospheric PM 2.5 by ultrasonic extraction-dispersed liquid microextraction-gas chromatography mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 183-189
- [13] 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[S]
GB 9685-2016, National Food Safety Standard, Standard for Use of Additives for Food Contact Materials and Products [S]
- [14] GB 31604.30-2016,食品安全国家标准食品接触材料及制品邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定[S]
GB 31604.30-2016, National Food Safety Standard

- Determination of Phthalates in Food Contact Materials and Products and Determination of Migration [S]
- [15] 菁菁. 欧盟修订 RoHS 指令又有 4 种物质列入禁止使用清单[J]. 中国质量技术监督, 2015, 7: 82
- JING Jing. The EU revised the RoHS directive and 4 more substances have been included in the list of prohibited use [J]. China Quality and Technical Supervision, 2015, 7: 82
- [16] 郭思亚, 熊伟, 张龙翼, 等. 自热烤鱼制品的加热效果分析[J]. 中国调味品, 2018, 7: 91-94, 113
- GUO Si-ya, XING Wei, ZHANG Long-yi, et al. Analysis of heating effect of self-heating grilled fish products [J]. China Condiment, 2018, 7: 91-94, 113
- [17] 杨莹莹. 气相色谱法测定食醋中邻苯二甲酸二丁酯及其不确定度评定[J]. 中国酿造, 2017, 36(1): 171-175
- YANG Ying-ying. Determination of dibutyl phthalate in vinegar by Gas Chromatography and evaluation of its uncertainty [J]. China Brewing, 2017, 36(1): 171-175
- [18] SHEN Chen, WU Tong, ZANG Xiao-hua. Hollow fiber stir bar sorptive extraction combined with GC-MS for the determination of Phthalate esters from children's food [J]. Chromatographia, 2019, 82(3): 683-693
- [19] 孙啸涛, 刘淼, 曾凤鸣, 等. QuEChERS 结合 GC-MS 法快速检测酿酒玉米中 14 种邻苯二甲酸酯类塑化剂[J]. 食品工业科技, 2018, 39(22): 235-246
- SUN Xiao-tao, LIU Miao, ZENG Feng-ming, et al. QuEChERS combined with GC-MS for rapid detection of 14 phthalate plasticizers in wine corn [J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(22): 235-246
- [20] 阮小娇, 黄海智, 盛华栋, 等. 气相色谱-三重四级杆串联质谱同时测定香精中 22 种邻苯二甲酸酯[J]. 食品工业科技, 2018, 39(22): 1287-1295
- RUAN Xiao-jiao, HUANG Hai-zhi, SHENG Hua-dong, et al. Simultaneous determination of 22 phthalates in flavors by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(22): 1287-1295
- [21] Bárbara Socas-Rodríguez, Javier González-Sálamo, Herrera-Herrera A V, et al. Determination of phthalic acid esters in different baby food samples by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2018, 410(22): 5617-5628
- [22] 李涛. 聚丙烯耐高温改性研究及异相粒子对聚丁烯-1 结晶性能的影响[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012
- LI Tao. Study on the high temperature resistance modification of polypropylene and the effect of heterogeneous particles on the crystallization properties of polybutene-1 [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2012

(上接第 269 页)

- [32] Rosazza JPN, Huang Z, Dostal L, et al. Review: biocatalytic transformations of ferulic acid: an abundant aromatic natural product [J]. Journal of Industrial Microbiology, 1995, 15(6): 457-471
- [33] 方祥, 陈栋, 李晶晶, 等. 普洱茶不同贮藏时期微生物种群的鉴定[J]. 现代食品科技, 2008, 24(2): 105-108
- FANG Xiang, CHEN Dong, LI Jing-jing, et al. Identification of microbial species in Pu-erh tea with different storage time [J]. Modern Food Science and Technology, 2008, 24(2): 105-108
- [34] 彭喜春, 于淼. 一款 10 年陈熟普洱茶中可培养微生物的分离鉴定[J]. 食品科学, 2011, 32(15): 196-199
- PENG Xi-chun, YU Miao. Isolation and identification of culturable microorganisms in a 10-year-old fermented Pu-erh tea [J]. Food Science, 2011, 32(15): 196-199
- [35] Xie G X, Ye M, Wang Y G, et al. Characterization of Pu-erh tea using chemical and metabolic profiling approaches [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2009, 57(8): 3046-3054
- [36] 高林, 秦子涵, 赵文婷, 等. 电子鼻区分不同品质的普洱茶[J]. 中国食品学报, 2017, 17(6): 206-212
- GAO Lin, QIN Zi-han, ZHAO Wen-ting, et al. The application of electronic nose for distinction on different varieties of Pu-erh [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017, 17(6): 206-212