

气相色谱-质谱法测定食品接触材料及制品中 4 种癸二酸酯类化合物迁移量

陈湘颖, 曾 铭, 阿文伟, 范莹颖, 曾 莹,
陈燕芬, 李 丹, 钟怀宁, 郑建国

(广州海关技术中心, 广东 广州 510623)

摘要: 本研究建立了气相色谱-质谱(GC-MS)法同时测定食品接触材料及制品中癸二酸二正丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、癸二酸二异辛酯和癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯等 4 种癸二酸酯类化合物在食品模拟物及化学替代溶剂中的迁移量。对于化学替代溶剂 95%乙醇和异辛烷,采用直接液体进样法;对于橄榄油食品模拟物,用乙腈萃取后采用基质分散萃取净化后上机测试;对于其他食品模拟物(水、4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇和 50%乙醇),采用正己烷萃取后上机测试。在优化的实验条件下,4 种化合物的分离效果良好,在 0.30~5.0 mg/kg 和 0.50~5.0 mg/kg 浓度范围内分别呈良好的线性关系,相关系数(r^2)大于 0.995;4 种癸二酸酯类化合物迁移量的检出限和定量限分别为 0.1~0.2、0.3~0.5 mg/kg。对塑料样品水、4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇、95%乙醇和异辛烷浸泡液进行 0.30、2.0、4.0 mg/kg 3 个浓度水平的添加实验,对橄榄油浸泡液进行 0.50、2.0、4.0 mg/kg 3 个浓度水平的添加实验,测得加标回收率在 92.5%~108%之间,相对标准偏差(RSD)在 2.4%~8.8%之间。本方法灵敏度高、精密度和准确度高,能够满足食品接触材料及制品中 4 种癸二酸酯类化合物迁移量的检测需求。

关键词: 气相色谱-质谱(GC-MS); 食品接触材料及制品; 癸二酸酯; 迁移

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)04-0558-09

doi: 10.7538/zpxb.2024.0016

Determination of Migration of Four Sebacic Acid Esters in Food Contact Materials and Products by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

CHEN Xiang-ying, ZENG Ming, A Wen-wei, FAN Ying-ying, ZENG Ying,

CHEN Yan-fen, LI Dan, ZHONG Huai-ning, ZHENG Jian-guo

(Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510623, China)

Abstract: A method of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was established to determine the migration of dibutyl sebacate, dioctyl sebacate, diisooctyl sebacate, decanedioic acid bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)ester in water-based, acidic and alcoholic food simulants, and olive oil and chemical alternative solvents. The 95% ethanol and isooctane chemical substitution solutions were directly analyzed by GC-MS. The olive oil samples were extracted with acetonitrile followed by QuEChERS purification, and then analyzed by GC-MS. Other simulants (water, 4% acetic acid, 10% ethanol, 20% ethanol, and 50% ethanol) were extracted with *n*-hexane and then

determined by GC-MS. The results showed that the method is well performed under optimized conditions, with the correlation coefficient (r^2) greater than 0.995. The limits of detection and the limits of quantitation of the four sebacic acid ester compounds in water, 4% acetic acid, 10% ethanol, 20% ethanol, 50% ethanol, 95% ethanol, isooctane, and olive oil simulants are 0.1-0.2 mg/kg, 0.3-0.5 mg/kg, respectively. Migration experiments on plastic samples were conducted, and spiking experiments at three concentration levels of 0.30, 2.0, 4.0 mg/kg in water, 4% acetic acid, 10% ethanol, 20% ethanol, 50% ethanol, 95% ethanol, and isooctane food simulants, and three concentration levels of 0.50, 2.0, 4.0 mg/kg in olive oil food simulants were carried out. The spiking recoveries range from 92.5% to 108%, and the relative standard deviations (RSDs) are 2.4%-8.8%. The method solves the problem that decanedioic acid *bis*(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)ester cannot be extracted into *n*-hexane in 4% acetic acid by adjusting pH value using ammonium hydroxide, the optimal pH range was determined by comparing the responses of four targets at different pH values. QuEChERS was firstly used for migration experiments of sebacic acid esters in food contact materials to solve the turbidity and partial oil precipitation of olive oil simulants in the concentration process after extraction. By optimizing the QuEChERS filling material, the interference of organic acids, fatty acids, sugar and other impurities on the targets were reduced, producing greater separation effect of the targets. The separation efficiency of four chromatographic columns with different polarity was compared, and the DB-17HT column was selected to detect the four sebacic acid esters simultaneously. Plastics such as polypropylene, polyethylene terephthalic acid terephthalate, polyvinyl chloride, composite membranes, paper cups, recycled PET and recycled PVC were collected and migration experiments were carried out, the migration of sebacic acid esters in these plastics materials was investigated. This method is highly sensitive, precise, and accurate, fully meeting the requirement for determining the migration of the sebacic acid esters in food contact materials and their products.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); food contact materials and products; sebacic acid esters; migration

塑料是食品接触材料中最常见的材质, 增塑剂和光稳定剂是塑料类食品接触材料中普遍使用的添加剂。研究表明^[1-2], 邻苯二甲酸酯类增塑剂会影响人体免疫系统、生殖系统, 甚至会致癌, 很多国家已禁止将其用于食品包装材料。而新型非邻苯类增塑剂, 其中包括癸二酸酯类化合物, 如癸二酸二正丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、癸二酸二异辛酯等, 具有较好的增塑效果、耐寒性、耐热性和电绝缘性等, 且不影响橡胶类产品的硫化^[3-5], 已广泛用于食品接触材料中。光稳定剂能有效降低塑料的氧化分解速率, 延长使用寿命。癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯(又称“光稳定剂 770”)是一种最常用的受阻胺类光稳定剂^[6], 可通过捕捉自由基抑制聚合物降解链反应, 其效果是传统光稳定剂(如光屏蔽剂、紫外线吸收剂、猝灭剂)的2~4倍。

我国相关标准 GB 9685—2016^[7]允许在食品接触材料中使用上述4种癸二酸酯类添加剂, 且规定了其迁移量限值均不得超过 60 mg/kg, 但目前国内外尚未有这4种物质的标准检测方法。关于癸二酸二正丁酯和癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯迁移量的检测方法^[8-10]有气相色谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱-串联质谱法, 但这些研究所用的食品模拟物均未完全覆盖 GB 31604.1—2015^[11]的要求; 而关于癸二酸二(2-乙基己基)酯、癸二酸二异辛酯的检测方法则鲜有报道。

本文拟建立气相色谱-质谱(GC-MS)法同时测定食品接触材料及制品中癸二酸二正丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、癸二酸二异辛酯和癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯4种物质迁移量, 覆盖国家标准 GB 31604.1—2015^[11]中的水、4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇、95%乙

醇、异辛烷和橄榄油等全部8种食品模拟物和化学替代溶剂。此外,引入基质分散萃取前处理技术,以有效去除橄榄油中的干扰性物质。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7890A-5977B 气相色谱-质谱联用仪:美国 Agilent 公司产品;涡旋振荡器:德国 Heidolph 公司产品;鼓风干燥箱:三腾仪器公司产品;ME204 电子天平:瑞士梅特勒-托利仪器公司产品;Milli Q Q-POD 纯水机:德国 Merck 公司产品。

癸二酸二正丁酯(纯度 99.3%)、癸二酸二(2-乙基己基)酯(纯度 99.0%)标准品:安普瑞世公司产品;癸二酸二异辛酯(纯度 98.0%)、癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯(纯度 95.5%):坛墨质检公司产品。

正己烷、无水乙醇、乙腈、异辛烷:色谱纯,美国 Thermo Fisher 公司产品;冰醋酸、25%氨水:分析纯,广州化学试剂厂产品;橄榄油:分析纯,德国 Merck 公司产品。

实验所用样品部分由生产企业提供,部分购自网络购物平台。

1.2 标准溶液配制

分别准确称取各 50 mg 4 种癸二酸酯类化合物标准品,用正己烷溶解并定容至 50 mL,即得 1 000 mg/L 癸二酸酯类化合物标准储备液,于 -20 ℃ 避光保存。

准确移取 1.00 mL 癸二酸酯类化合物标准储备液于 2 个 10 mL 容量瓶中,分别用正己烷和无水乙醇定容后摇匀,即得到 100 mg/L 标准中间溶液 A 和标准中间溶液 B,于 -20 ℃ 避光保存。

用基质匹配法配制标准工作溶液,将标准中间溶液 B 添加至水、4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇、95%乙醇、异辛烷模拟液中,按 1.4、1.5、1.6 节方法配制成浓度为 0.20、1.0、2.0、4.0、5.0 mg/kg 的系列混合标准工作溶液;将标准中间溶液 A 添加至橄榄油模拟液中,按 1.7 节方法配制成浓度为 0.50、1.0、2.0、4.0、5.0 mg/kg 的系列混合标准工作溶液。

1.3 样品迁移实验

按照 GB 31604.1—2015^[1]和 GB 5009.156—2016^[2]的要求进行食品接触材料及制品迁移实验。将聚乳酸、聚氯乙烯塑料制成 0.6 dm² 的长

方形样品,加入 100 mL 食品模拟物浸泡。其中,水、4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇、橄榄油食品模拟物迁移实验条件为 70 ℃, 2 h; 95%乙醇食品模拟物迁移实验条件为 60 ℃, 2 h; 异辛烷食品模拟物迁移实验条件为 40 ℃, 0.5 h。得到的浸泡液若不能立即测试,应置于 4 ℃ 下避光保存;若进行下一步实验,需将浸泡液恢复至室温。

1.4 酸性食品模拟物(4%乙酸)浸泡后溶液的前处理

准确移取 10.0 mL 浸泡液于玻璃试管中,用 25%氨水将溶液调至 pH 7~8,加入 4.0 mL 正己烷,涡旋振荡萃取 10 min,静置分层,取上清液,转移至另一洁净的容量瓶中。按上述步骤重复提取 1 次,合并 2 次提取液,用正己烷准确定容至 10 mL。取 1.0 mL 溶液,过 0.45 μm 尼龙微孔滤膜,待上机测定。

1.5 水、乙醇类食品模拟物浸泡后溶液的前处理

准确移取 10.0 mL 浸泡液于玻璃试管中,加入 0.1 mL 25%氨水,摇匀,再加入 4.0 mL 正己烷,涡旋振荡萃取 10 min,静置分层,取上清液,转移至另一洁净的容量瓶中。按上述步骤重复提取 1 次,合并 2 次提取液,用正己烷准确定容至 10 mL。取 1.0 mL 溶液,过 0.45 μm 尼龙微孔滤膜,待上机测定。

1.6 化学替代溶剂(95%乙醇和异辛烷)浸泡后溶液的前处理

取约 1.0 mL 迁移实验后得到的浸泡液,过 0.45 μm 尼龙微孔滤膜,待上机测定。

1.7 油脂类食品模拟物(橄榄油)浸泡后溶液的前处理

准确称取 3.0 g(精确至 0.1 g)橄榄油浸泡液于 20 mL 玻璃试管中,加入 0.1 mL 25%氨水,振荡,再加入 3.0 mL 乙腈,涡旋振荡萃取 10 min,静置分层,取上清液,转移至另一洁净的容量瓶中。按照上述步骤重复提取 1 次,合并 2 次提取液到含有 900 mg 硫酸镁+150 mg 乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)+150 mg C18 的 15 mL 塑料离心管中,以 4 200 r/min 涡旋离心 5 min。取 4.0 mL 净化后的溶液,氮吹至近干,再用乙腈定容至 1.0 mL,过 0.45 μm 尼龙微孔滤膜,待上机测定。

1.8 仪器条件

DB-17HT 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气为氦气(纯度≥99.999%),流速 1.5 mL/min;

分流比 5 : 1; 进样口温度 280 ℃; 程序升温: 初始温度 150 ℃, 以 10 ℃/min 升温至 320 ℃, 保持 3 min; 色谱-质谱接口温度 330 ℃; 离子源温度 280 ℃; 电子轰击(EI)电离源; 电离能量 70 eV; 溶剂延迟 3 min; 选择离子扫描模式(SIM), 质量扫描范围 m/z 50~500。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理优化

2.1.1 萃取溶剂的选择 癸二酸酯类化合物的沸点较高, 挥发性不强, 因此, 采用液-液萃取的方式对浸泡液进行前处理。对于水基模拟物(水、4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇和 50%乙醇)

浸泡液, 比较了二氯甲烷、正己烷和乙酸乙酯等 3 种常用的萃取溶剂。其中, 乙酸乙酯与 50%乙醇浸泡液无法分层; 二氯甲烷和正己烷对这几种浸泡液均能实现较好分层, 但由于二氯甲烷毒性较大, 因此选择正己烷作为萃取溶剂, 且经过方法验证实验, 加标回收率能够满足 GB 31604.59—2023^[13]的相关要求。对于油脂类模拟物(橄榄油), 比较了能与橄榄油分层的甲醇和乙腈 2 种常用的有机溶剂, 发现甲醇试剂空白样品会在癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯的出峰位置出现干扰峰, 而乙腈试剂空白样品对 4 种目标物均无干扰现象, 示于图 1。因此, 选择乙腈作为油脂类模拟物(橄榄油)浸泡液的萃取剂。

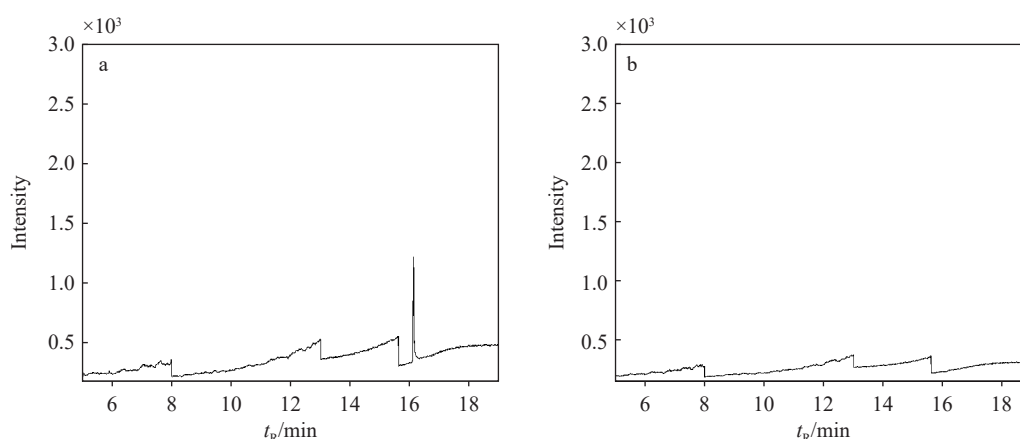
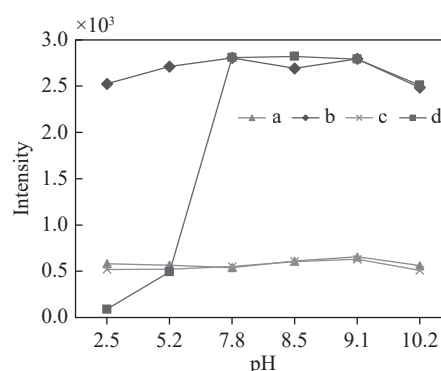


图 1 甲醇(a)和乙腈(b)试剂空白色谱图

Fig. 1 Blank chromatograms of methanol (a) and acetonitrile (b) reagents

2.1.2 水基食品模拟物浸泡液萃取时的 pH 值优化 利用基质匹配法对水、10%乙醇、20%乙醇和 50%乙醇模拟物绘制标准曲线时发现, 癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯的线性较差, 无法达到线性相关系数(r^2)不低于 0.995 的要求, 且仪器响应值明显偏低(尤其在 4%乙酸中的响应值几乎为 0), 向浸泡液中加入适量氨水后, 该物质响应值显著提高, 线性相关系数得到极大改善。这可能是因为该物质分子中的仲氨基(—NH—)呈弱碱性, 在水基食品模拟物(尤其是 4%乙酸)中可以离子形态存在, 难以被中性有机溶剂萃取, 因此需要将浸泡液 pH 值调至中性或弱碱性, 使该物质以分子形式存在, 从而提高萃取效率。利用氨水将食品模拟物(内含 4 种已知浓度的目标物)调至不同 pH 值, 然后用正己烷萃取, 考察 4 种目标物在不同 pH 值萃取后的响应, 示于图 2。结果表明, 当 pH 7~8 时, 正己烷对癸二酸二

(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯的萃取效果最好, 且该条件下 4 种目标物的线性相关系数和加标回收



注: a. 癸二酸二正丁酯; b. 癸二酸二(2-乙基己基)酯;
c. 癸二酸二异辛酯; d. 癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯

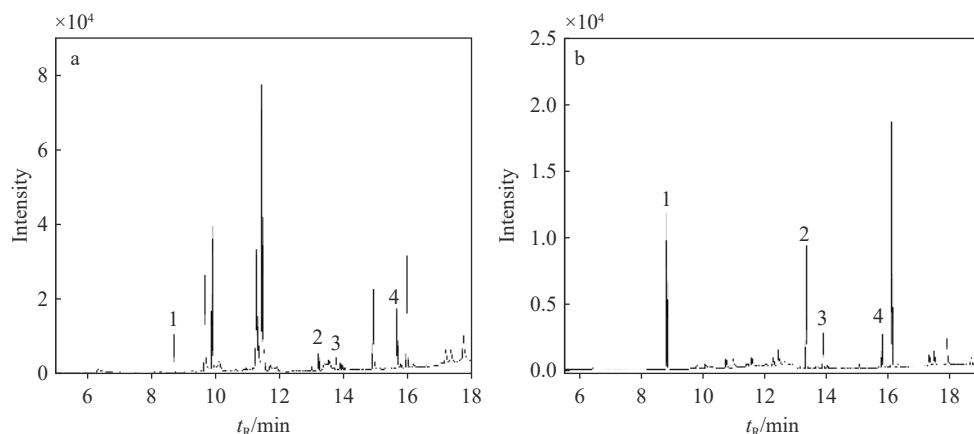
图 2 4 种癸二酸酯类化合物在不同 pH 值萃取后定量离子的响应值

Fig. 2 Relative responses of 4 kinds of sebacic acid ester compounds by GC-MS with different pH values

率均能满足 GB 31604.59—2023^[13]要求。

2.1.3 橄榄油浸泡液净化条件的优化 橄榄油浸泡液经乙腈萃取并浓缩后还残留较多杂质,对癸二酸二(2-乙基己基)酯和癸二酸二异辛酯的干扰较严重,因此,采用基质分散萃取方式进行净化。常用的净化材料有 PSA、石墨化炭黑(Carb-GCB)、C18、中性氧化铝、硫酸镁等。其中,PSA 可有效去除有机酸、脂肪酸、糖类等杂质;GCB 主要用于吸附色素;C18 对于油脂类物质具有较强的吸附力;中性氧化铝主要用于去除脂肪酸、色素和油脂等杂质;硫酸镁主要用于去除水。通常根据基质的复杂程度和杂质成分选择单一净化材料或多种材料组合对提取溶液进行净化^[14]。

橄榄油的主要成分为甘油三酯,还含有少量水、游离脂肪酸、叶绿素、过氧化物等杂质,因此,实验考察了 6 种净化方式: 1) 150 mg PSA; 2) 150 mg C18; 3) 100 mg PSA+100 mg C18+500 mg 硫酸镁; 4) 150 mg PSA+150 mg C18+900 mg 硫酸镁; 5) 200 mg PSA+200 mg C18+1 500 mg 硫酸镁; 6) 150 mg PSA+150 mg C18+200 mg Carb-GCB。结果表明, 1) 和 2) 均不能完全去除橄榄油中的杂质干扰; 在 3)~6) 中, 以组合 4) 的净化效果最好, 不仅能有效去除杂质干扰, 而且 4 种目标物的回收率均在 95% 以上。因此, 选择净化方式为 150 mg PSA+150 mg C18+900 mg 硫酸镁。橄榄油模拟物乙腈萃取液经 QuEChERS 净化前后的色谱图示于图 3。



注: 1. 癸二酸二正丁酯; 2. 癸二酸二(2-乙基己基)酯; 3. 癸二酸二异辛酯; 4. 癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯

图 3 橄榄油浸泡后溶液的乙腈萃取液经 QuEChERS 净化前(a)、后(b)的色谱图

Fig. 3 Chromatograms of acetonitrile extract of olive oil analog before (a) and after (b) QuEChERS purification

2.2 色谱柱的选择

本实验分别考察了 4 种目标物在强极性色谱柱(HP-INNOWax 柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm))、中等极性色谱柱(DB-624 柱(30 m×0.25 mm×0.14 μm)和 DB-17HT 柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm))和弱极性色谱柱(DB-5MS 柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm))上的分离情况。结果表明, 在 HP-INNOWax 和 DB-624 色谱柱上, 癸二酸酯类的出峰时间超过 30 min, 且癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯无法出峰, 可能是因为该物质的沸点高于这 2 种色谱柱的最高使用温度(260 ℃); 在 DB-5MS 色谱柱上, 4%乙酸模拟物中的癸二酸二正丁酯色谱峰受到明显干扰, 示于图 4; 而在 DB-17HT 色谱柱上, 4 种目标物相互之间以及与杂质峰之间都能达到较好的分离效果, 且整个分析

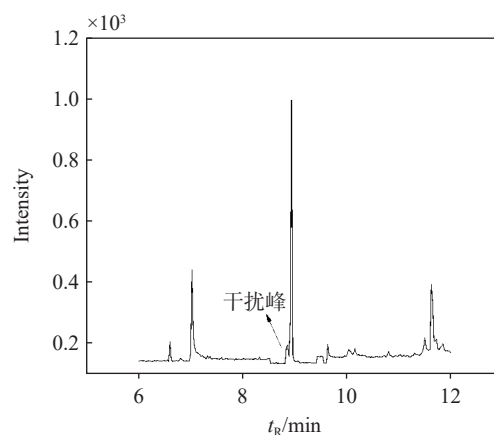


图 4 DB-5MS 色谱柱上, 癸二酸二正丁酯(4%乙酸溶液中)的色谱图

Fig. 4 Chromatogram of dibutyl sebacate (in 4% acetic acid) on DB-5MS column

时长不超过 16 min。因此,选择 DB-17HT 作为分析柱。

2.3 定性定量方式的选择

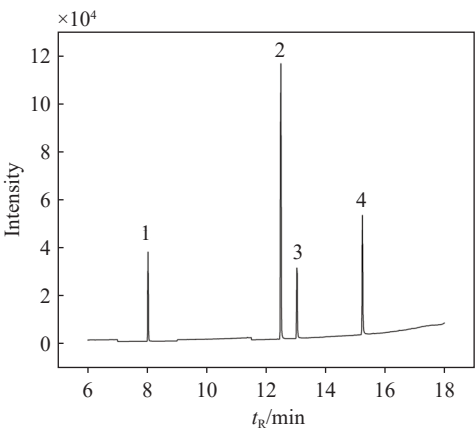
通过全扫描(Scan)方式得到各目标物的总离子流图(TIC),选择质谱图中丰度较高、离子质量较大、干扰较少的碎片离子作为定性和定量离子。各目标物的定性和定量离子列于表 1,标准溶液的总离子流图示于图 5。

表 1 4 种癸二酸酯类化合物的定性和定量离子
Table 1 Qualitative and quantitative ions of 4 kinds of sebacic acid ester compounds

序号 No.	化合物 Compound	定量离子 Quantitative ion(<i>m/z</i>)	定性离子 Qualitative ion(<i>m/z</i>)
1	癸二酸二正丁酯	241	185, 199
2	癸二酸二(2-乙基己基)酯	185	112, 297
3	癸二酸二异辛酯	185	255, 297
4	癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯	124	141, 342

2.4 标准工作曲线、检出限和定量限

以各目标物的质量浓度(*x*)为横坐标,峰面积响应值(*y*)为纵坐标绘制标准工作曲线,得到 4 种癸二酸酯类化合物在 4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇、95%乙醇、异辛烷食品模拟物的浓度范围为 0.3~5.0 mg/kg,在橄榄油食品



注: 1. 癸二酸二正丁酯; 2. 癸二酸二(2-乙基己基)酯;
3. 癸二酸二异辛酯; 4. 癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯

图 5 4 种癸二酸酯类化合物的标准溶液总离子流图

Fig. 5 TIC of 4 kinds of sebacic acid ester compounds standard solutions

模拟物的浓度范围为 0.5~5.0 mg/kg时,线性相关系数(r^2)均大于 0.995,表明方法的线性关系良好。对不含目标物的基质空白塑料样品在不同食品模拟物中进行迁移实验,向浸泡液中添加不同浓度水平的 4 种目标物,按 1.4~1.8 节方法进行样品前处理和上机测定,分别以 3 倍和 10 倍信噪比(*S/N*)计算各目标物的检出限(LOD)和定量限(LOQ),并按照 GB 31604.59—2023 相关要求,利用基质空白浸泡液的加标溶液进行验证,结果列于表 2。

表 2 癸二酸酯类化合物的线性方程、线性范围、检出限及定量限
Table 2 Linear equations, linear ranges, limits of detection (LODs) and limits of quantitation (LOQs) for 4 kinds of sebacic acid ester compounds

化合物 Compound	模拟物 Simulant	线性范围 Linear range/(mg/kg)	线性方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient (r^2)	检出限 LOD/(mg/kg)	定量限 LOQ/(mg/kg)
癸二酸二正丁酯	水	0.3~5.0	$y=32544x+1233$	0.9956	0.10	0.30
	4%乙酸	0.3~5.0	$y=183674x+5695$	0.9988	0.10	0.30
	10%乙醇	0.3~5.0	$y=179116x+8465$	0.9958	0.10	0.30
	20%乙醇	0.3~5.0	$y=118550x+7270$	0.9958	0.10	0.30
	50%乙醇	0.3~5.0	$y=97082x+1441$	0.9978	0.10	0.30
	95%乙醇	0.3~5.0	$y=45115x+1388$	0.9985	0.10	0.30
	异辛烷	0.3~5.0	$y=56626x+7613$	0.9976	0.10	0.30
	橄榄油	0.5~5.0	$y=41468x+9155$	0.9972	0.20	0.50
癸二酸二(2-乙基己基)酯	水	0.3~5.0	$y=83773x-5410$	0.9980	0.10	0.30
	4%乙酸	0.3~5.0	$y=1341808x-95675$	0.9969	0.10	0.30
	10%乙醇	0.3~5.0	$y=1242290x-81763$	0.9968	0.10	0.30
	20%乙醇	0.3~5.0	$y=319750x-16964$	0.9981	0.10	0.30

续表

化合物 Compound	模拟物 Simulant	线性范围 Linear range/(mg/kg)	线性方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient (r^2)	检出限 LOD/(mg/kg)	定量限 LOQ/(mg/kg)
	50%乙醇	0.3~5.0	$y=227207x-13945$	0.9985	0.10	0.30
	95%乙醇	0.3~5.0	$y=115932x-3373$	0.9995	0.10	0.30
	异辛烷	0.3~5.0	$y=152910x-52119$	0.9962	0.10	0.30
	橄榄油	0.5~5.0	$y=100964x-30159$	0.9978	0.20	0.50
癸二酸二异辛酯	水	0.3~5.0	$y=4249x+3879$	0.9992	0.10	0.30
	4%乙酸	0.3~5.0	$y=282975x+24658$	0.9968	0.10	0.30
	10%乙醇	0.3~5.0	$y=253326x+17962$	0.9975	0.10	0.30
	20%乙醇	0.3~5.0	$y=139256x+13918$	0.9978	0.10	0.30
	50%乙醇	0.3~5.0	$y=91775x+12327$	0.9959	0.10	0.30
	95%乙醇	0.3~5.0	$y=63479x+2883$	0.9991	0.10	0.30
	异辛烷	0.3~5.0	$y=86586x+9312$	0.9971	0.10	0.30
	橄榄油	0.5~5.0	$y=53204x+17354$	0.9979	0.20	0.50
癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯	水	0.3~5.0	$y=213106x-35594$	0.9960	0.10	0.30
	4%乙酸	0.3~5.0	$y=2584374x-263123$	0.9964	0.10	0.30
	10%乙醇	0.3~5.0	$y=1427113x-183382$	0.9962	0.10	0.30
	20%乙醇	0.3~5.0	$y=797565x-39679$	0.9996	0.10	0.30
	50%乙醇	0.3~5.0	$y=459559x-29447$	0.9973	0.10	0.30
	95%乙醇	0.3~5.0	$y=287951x-5013$	0.9976	0.10	0.30
	异辛烷	0.3~5.0	$y=387042x-70577$	0.9976	0.10	0.30
	橄榄油	0.5~5.0	$y=238498x-56177$	0.9978	0.20	0.50

注: 橄榄油模拟物的检出限和定量限分别为0.20、0.50 mg/kg; 其余模拟物的检出限和定量限分别为0.10、0.30 mg/kg

2.5 加标回收率和相对标准偏差

对基质空白塑料样品的 4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇、95%乙醇、异辛烷浸泡液进行加标实验,加标水平分别为 0.30、1.0、4.0 mg/kg,对橄榄油浸泡液加标水平为 0.50、1.0、4.0 mg/kg,平行测定 6 次,计算平均回收率和相对标准偏差(RSD),结果列于表 3。

2.6 实际样品测试

采用本方法分析 16 批次食品接触材料(包括聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚乳酸、聚氯乙烯(PVC)、复合膜、纸杯、再生 PET、再生 PVC 等材质)在 4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇、95%乙醇、异辛烷和橄榄油等 7 种食品模拟物中的迁移量,在其中 1 种再生 PVC

表 3 不同食品模拟物中 4 种癸二酸酯类化合物的加标回收率和相对标准偏差($n=6$)

Table 3 Recoveries and RSDs of 4 kinds of sebacic acid ester compounds in different food simulants ($n=6$)

化合物 Compound	加标浓度 Spiked/ (mg/kg)	加标回收率(相对标准偏差)Recovery (RSD)/%							
		水 Water	4%乙酸 4%HAc	10%乙醇 10%EtOH	20%乙醇 20%EtOH	50%乙醇 50%EtOH	95%乙醇 95%EtOH	异辛烷 Isooctane	橄榄油 Olive oil
癸二酸二正丁酯	0.30、0.50	101 (7.3)	107 (5.7)	101 (6.7)	97.5 (6.4)	97.5 (2.8)	108 (2.5)	94.2 (8.5)	100 (4.6)
	1.0	99.0 (8.5)	100 (6.5)	98.5 (6.1)	97.7 (2.5)	103 (5.9)	102 (6.0)	101 (7.1)	102 (8.0)
	4.0	98.9 (5.4)	97.8 (4.6)	102 (7.1)	103 (6.1)	99.2 (5.0)	100 (5.4)	99.2 (6.3)	100 (5.8)
癸二酸二(2-乙基己基)酯	0.30、0.50	103 (4.1)	98.3 (6.4)	99.0 (5.0)	96.4 (5.0)	99.2 (6.7)	92.5 (4.5)	102 (5.5)	101 (4.3)
	1.0	99.0 (7.8)	104 (6.2)	104 (6.5)	101 (5.4)	98.3 (8.0)	103 (5.0)	101 (6.3)	105 (5.2)
	4.0	101 (6.5)	98.3 (7.1)	95.0 (4.5)	97.5 (6.5)	103 (4.9)	98.8 (8.2)	97.1 (3.9)	95.4 (5.6)

续表

化合物 Compound	加标浓度 Spiked/ (mg/kg)	加标回收率(相对标准偏差)Recovery (RSD)/%							
		水 Water	4%乙酸 4%HAc	10%乙醇 10%EtOH	20%乙醇 20%EtOH	50%乙醇 50%EtOH	95%乙醇 95%EtOH	异辛烷 Isooctane	橄榄油 Olive oil
癸二酸二异辛酯	0.30、0.50	100 (8.4)	106 (7.6)	96.4 (3.3)	100 (7.8)	101 (4.9)	102 (6.0)	108 (4.4)	97.7 (6.0)
	1.0	101 (6.0)	99.8 (8.8)	101 (6.9)	103 (8.4)	100 (6.3)	101 (5.8)	98.3 (6.2)	96.7 (4.2)
	4.0	98.5 (7.2)	101 (3.9)	98.0 (5.1)	99.2 (7.1)	99.6 (7.2)	99.6 (6.4)	101 (5.1)	100 (6.7)
癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯	0.30、0.50	98.3 (5.3)	101 (7.9)	100 (8.5)	106 (7.4)	103 (5.0)	103 (6.7)	103 (6.3)	96.0 (8.2)
	1.0	93.4 (2.4)	104 (3.3)	101 (6.0)	104 (2.5)	100 (6.3)	102 (8.0)	105 (4.7)	103 (7.4)
	4.0	98.1 (5.0)	99.5 (6.1)	101 (7.8)	97.5 (5.6)	95.8 (5.9)	101 (2.5)	96.3 (2.8)	105 (4.5)

注：橄榄油模拟物加标水平为0.50、1.0、4.0 mg/kg；其余模拟物加标水平分别为0.30、1.0、4.0 mg/kg

传输带中检出了癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯，其在不同食品模拟物中的迁移量为 7.6~12.2 mg/kg，典型的色谱图示于图 6。

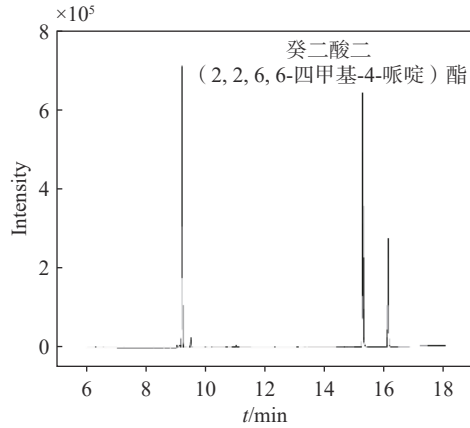


图 6 再生 PVC 传输带在异辛烷模拟液中的色谱图
Fig. 6 Chromatogram of recycled PVC conveyor belt sample in isooctane

3 结论

本文建立了气相色谱-质谱法同时测定食品接触材料及制品中癸二酸二正丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、癸二酸二异辛酯、癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯 4 种癸二酸酯类化合物迁移量。在样品前处理过程中，通过将 4%乙酸浸泡液的 pH 值调至弱碱性，提高对癸二酸二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯的提取效率；在橄榄油浸泡液的净化中引入 QuEChERS 技术，可以有效降低对目标物色谱峰的杂质干扰。结果表明，该方法操作简便、灵敏度高、精密度和准确度好，可用于食品接触材料及制品迁移量的测定与安全评估。

参考文献：

[1] 陈玮华, 贾福怀, 陈婧司, 张梅如, 周小锋, 吴岷, 陈波, 厉曙光. 上海市 300 名中老年 2 型糖尿病患者邻苯二甲酸酯暴露的肝脏受损风险评估[J]. 环境与职业医学, 2019, 36(4): 306-312.
CHEN Weihua, JIA Fuhuai, CHEN Jingsi, ZHANG Meiru, ZHOU Xiaofeng, WU Min, CHEN Bo, LI Shuguang. Risk assessment of liver damage related to phthalates exposure in 300 elder diabetics from Shanghai[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2019, 36(4): 306-312(in Chinese).

[2] 邱竞逸, 吴昊, 毛斌, 唐传喜, 陈波. 上海某社区婴儿邻苯二甲酸酯暴露与神经行为发育的关系[J]. 环境与职业医学, 2019, 36(4): 300-305.
QIU Jingyi, WU Hao, MAO Bin, TANG Chuanxi, CHEN Bo. Correlation between phthalates exposure and neurobehavioral development in infants from a community of Shanghai[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2019, 36(4): 300-305(in Chinese).

[3] 邢亚博. 增塑剂癸二酸二丁酯的合成[J]. 安徽化工, 2005, 31(3): 37-38.
XING Yabo. Synthesis of dibutyl sebacate[J]. Anhui Chemical Industry, 2005, 31(3): 37-38(in Chinese).

[4] 马雪琴, 丁辰元. 低温增塑剂癸二酸二异辛酯的合成研究[J]. 塑料工业, 1997(6): 2.
MA Xueqin, DING Chenyuan. Synthesis of low-temperature plasticizer diethylhexyl sebacate[J]. China Plastics Industry, 1997(6): 2(in Chinese).

[5] 舒学军, 周光培, 桑晓燕, 李欣, 刘华龙, 李贞. 增塑剂癸二酸二(2-乙基己基)酯的合成[J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2003, 27(4): 301-303.
SHU Xuejun, ZHOU Guangpei, SANG Xiaoyan, LI Xin, LIU Hualong, LI Zhen. Synthesis of diisooctyl sebacate plastifier[J]. Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science Edition), 2003, 27(4): 301-303.

- ral Sciences Edition), 2003, 27(4): 301-303(in Chinese).
- [6] 李坤泉, 柴生勇, 李积德, 李岩, 陈林, 刘勤, 刘振峰, 汪廷洪. 受阻胺光稳定剂 770 的合成与应用研究[J]. 合成材料老化与应用, 2019, 48(5): 1-5, 58.
- LI Kunquan, CHAI Shengyong, LI Jide, LI Yan, CHEN Lin, LIU Qin, LIU Zhenfeng, WANG Tinghong. Study on the preparation and application of the hindered amine light stabilizer 770[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2019, 48(5): 1-5, 58(in Chinese).
- [7] 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]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [8] 张智力, 高勇, 唐孔科, 王微山. 气相色谱法测定 PVDC 薄膜中的癸二酸二正丁酯和乙酰柠檬酸三丁酯[J]. 塑料科技, 2019, 47(7): 107-110.
- ZHANG Zhili, GAO Yong, TANG Kongke, WANG Weishan. Determination of DBS and TBAC in PVDC film by gas chromatography[J]. *Plastics Science and Technology*, 2019, 47(7): 107-110(in Chinese).
- [9] 田光耀. 770 光稳定剂的气相色谱分析[J]. 化学推进剂与高分子材料, 1992(2): 49-50, 53.
- TIAN Guangyao. Gas chromatography analysis of 770 light stabilizers[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 1992(2): 49-50, 53(in Chinese).
- [10] 蒋小良, 曾铭, 郭敏, 喻零春, 刘敏慧, 胡业明, 许瀛丹, 吴瑞茹. 食品塑料包装材料中光稳定剂 HS-770 迁移量测定及迁移规律研究[J]. 中国口岸科学技术, 2021, 3(6): 60-64.
- JIANG Xiaoliang, ZENG Ming, GUO Min, YU Lingchun, LIU Minhui, HU Yeming, XU Yingdan, WU Ruiru. Study on migration amount determination and migration law of light stabilizers HS-770 in food plastic packaging materials[J]. *China Port Science and Technology*, 2021, 3(6): 60-64(in Chinese).
- [11] GB 31604.1—2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 迁移实验通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [12] GB5009.156—2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 迁移试验预处理方法通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [13] GB31604.59—2023 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 化学分析方法验证通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- [14] 王丹, 董林沛, 任昕昕, 姜红, 王爱华, 常靖, 张云峰, 张曦. Simple-QuEChERS nano 结合 GC-MS/MS 同时检测全血中的 97 种农药[J]. 分析测试学报, 2021, 40(3): 347-355.
- WANG Dan, DONG Linpei, REN Xinxin, JIANG Hong, WANG Aihua, CHANG Jing, ZHANG Yunfeng, ZHANG Xi. Simultaneous determination of 97 pesticides in human blood by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry with simple-QuEChERS nano[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2021, 40(3): 347-355(in Chinese).

(收稿日期: 2024-03-04; 修回日期: 2024-04-19)