

基于超分子溶剂分散液液微萃取技术测定食品接触材料中 8 种邻苯二甲酸酯的迁移量

王 春^{1,2}, 翟俊峰¹, 黄雪梅^{1,3}, 连显会^{1,4},
王长海², 雷海民³, 白 桦¹, 马 强¹

(1. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176; 2. 南京农业大学资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095;

3. 北京中医药大学中药学院, 北京 102488; 4. 大连理工大学生命与医药学院, 辽宁 盘锦 124221)

摘要:建立了食品接触材料中 8 种邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的同位素稀释超高效液相色谱-串联质谱测定方法。以正辛醇、四氢呋喃和水形成的超分子溶剂为萃取剂, 对食品接触材料迁移溶液中的邻苯二甲酸酯类增塑剂进行分散液液微萃取。分别考察了烷基醇的种类与用量、四氢呋喃用量、涡旋时间等因素对萃取效率的影响。采用 Waters Acquity UPLC BEH C18 色谱柱(2.1 mm×50 mm×1.7 μm), 以甲醇-水为流动相进行梯度洗脱, 在电喷雾正离子模式下, 采用多反应监测模式进行定性及定量分析。结果表明, 8 种邻苯二甲酸酯在各自的浓度范围内线性关系良好, 线性相关系数 $r^2 > 0.99$, 检出限为 0.1~1.0 μg/L, 定量限为 0.5~2.0 μg/L。在低、中、高 3 个添加水平下, 8 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的平均回收率为 84.8%~117.5%, 相对标准偏差为 2.1%~18.7% ($n=6$)。该方法准确可靠、操作简便, 适用于食品接触材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的检测。

关键词:超分子溶剂; 分散液液微萃取; 同位素稀释; 超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS); 食品接触材料; 邻苯二甲酸酯

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2019)01-0021-11

doi: 10.7538/zpxb.2018.0084

Migration of 8 Phthalic Acid Esters from Food Contact Materials by Supramolecular Solvents-Based Dispersive Liquid-Liquid Microextraction

WANG Chun^{1,2}, ZHAI Jun-feng¹, HUANG Xue-mei^{1,3}, LIAN Xian-hui^{1,4},
WANG Chang-hai², LEI Hai-min³, BAI Hua¹, MA Qiang¹

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China;

2. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China;

3. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 102488, China;

4. School of Life Science and Medicine, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China)

收稿日期: 2018-07-02; 修回日期: 2018-09-20

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFF0203701)资助

作者简介: 王 春(1992—), 男(汉族), 安徽人, 硕士研究生, 海洋科学专业。E-mail: wangchun217@126.com

通信作者: 马 强(1979—), 男(回族), 吉林人, 研究员, 从事产品质量安全检测技术研究。E-mail: maqiang@caiq.gov.cn

白 桦(1964—), 女(汉族), 山西人, 研究员, 从事产品质量安全检测技术研究。E-mail: baih@caiq.gov.cn

Abstract: Supramolecular solvents (SUPRASs) are nanostructured liquids produced in colloidal solutions of amphiphilic compounds by spontaneous, sequential phenomena of self-assembly and coacervation, which have been already proved as effective extractants of various analytes with different polar ranges in a variety of samples. SUPRASs have intrinsic properties derived from the amphiphilic character of the molecules making up them and their high concentration that render them very attractive for extraction process. In most instances, SUPRASs are reversed micelles formed by mixing an alkyl alcohol or an acid with tetrahydrofuran and water. The size of reverse micelle center pore can be adjusted by changing the ratio of tetrahydrofuran and the macromolecular substances are kept from entering the extraction phase, thereby facilitating the extraction and purification. Their adaption to different microextraction formats, compatibility with separation and detection techniques, low cost, simplicity and quickness make SUPRASs a powerful alternative to traditional organic solvents in analytical extractions. SUPRASs were mainly used in combination with high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled to ultraviolet-visible, fluorescence and mass spectrometric detection. Extracts containing the analytes are usually injected directly into the HPLC system where the nanostructures disassemble in the hydro-organic mobile phase and produce surfactant monomers that do not influence the chromatographic behavior of solutes. In this study, a novel method was developed for the determination of the migration of 8 phthalic acid esters (PAEs) from food contact materials using SUPRAS-based dispersive liquid liquid microextraction (DLLME) coupled with isotope dilution ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The analytes in food simulants were extracted by a SUPRAS consisted of octanol, tetrahydrofuran and aqueous solution. The key parameters in terms of the type and volume of extractant, amounts of tetrahydrofuran, and vortex time were investigated. The analytes were separated on a Waters Acquity UPLC BEH C18 column (2.1 mm $\times$ 50 mm $\times$ 1.7 μ m) with gradient elution by methanol and water. The qualitative and quantitative analysis was conducted by ESI-MS in positive ion mode under multiple reaction monitoring (MRM) mode. The experimental results demonstrated that good linearity ($r^2 > 0.99$) is observed in their respective concentration ranges. The limits of detection (LODs) are 0.1-1.0 μ g/L, and the limits of quantitation (LOQs) are 0.5-2.0 μ g/L, respectively. The recoveries of PAEs range from 84.8% to 117.5% at three spiked levels with the relative standard deviations (RSDs) between 2.1% and 18.7% ($n=6$). The proposed method is accurate, reliable, simple and convenient, and is suitable for the determination of migration of PAEs from food contact materials.

Key words: supramolecular solvent; dispersive liquid-liquid microextraction; isotope dilution; ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); food contact materials; phthalic acid esters

食品安全不仅限于食材本身的安全,食品接触材料的安全性也是食品安全的重要组成部分。为了追求更好的包装性能,食品接触材料中会加入种类繁多、功能各异的添加剂、加工助

剂等化学成分,这些化学物质在一定的介质环境和温度条件下会溶出和释放,并通过或透过食品接触材料迁移到食品中而被人体摄入,从而对消费者的身体健康造成危害。邻苯二甲酸

酯(phthalic acid esters, PAEs)是工程塑料行业中普遍使用的增塑剂,已被广泛应用于食品接触材料、玩具、化妆品、涂料、医疗器械等产品中^[1]。有研究表明,邻苯二甲酸酯属于环境雌激素类物质,具有生殖毒性及致癌作用,会造成人体内分泌失调、生殖系统病变和致畸致癌等不良后果^[2-4]。世界各国都强化了对于邻苯二甲酸酯的安全使用与管理,并颁布了一系列有关限制增塑剂使用的政策和法规。

研究和控制食品接触材料中所含化学危害物质的迁移行为,对于保护消费者的健康安全具有重要意义。为了测试和评估食品接触材料的安全性,通常采用迁移实验,即通过食品模拟物在一定的实验条件下与材料接触,模拟实际使用时材料与食品接触的过程,然后对食品模拟物进行分析以确定其中化学迁移物的含量水平是否符合安全限量的要求。目前,关于食品接触材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定方法主要有气相色谱(GC)法^[5]、气相色谱-质谱(GC-MS)法^[6-11]、高效液相色谱(HPLC)法^[12-14]和高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)法^[15]等。

在食品接触材料迁移实验中,往往会涉及到大体积食品模拟物试液,特别是水性模拟物试液。由于微量目标组分在迁移溶液中的含量较低,需要采用前处理技术对样品溶液进行浓缩富集,以提高检测灵敏度。目前常用的前处理方法有液-液萃取法^[16-18]、固相萃取法^[19-22]等。液-液萃取法操作繁琐,耗时,需要使用大量挥发性有机溶剂;而固相萃取法成本较高,且在目标化合物的回收率和精密度方面存在不足。

超分子溶剂(supramolecular solvents, SUPRASs)是指由两亲性化合物通过两相或分子间有序自组装过程形成的一种具有纳米结构的胶束聚集体^[23]。超分子溶剂萃取是一种以超分子溶剂作为萃取剂的新型萃取技术,多用烷基醇或酸与四氢呋喃和水混合,形成不溶于水的反相胶束,适用于天然水、地下水、废水、红酒、啤酒、牛奶、尿液等液体样品中多环芳烃、农药、内分泌干扰物、酚类化合物等不同极性范围分析物的萃取,具有成本低廉、操作简单、绿色环保等优势,可替代传统萃取过程中使用的挥

发性强、毒性较大的有机溶剂^[24-26]。

本研究拟采用超分子溶剂分散液微萃取技术,对食品接触材料迁移溶液中的8种邻苯二甲酸酯类增塑剂进行富集,并对烷基醇的种类与用量、四氢呋喃用量、涡旋时间等条件进行优化。采用超高效液相色谱-串联质谱结合同位素稀释技术,测定食品接触材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂的迁移量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Acquity 超高效液相色谱仪、XEVO TQ 三重四级杆质谱仪:美国 Waters 公司产品,配有 MassLynx 数据处理系统;MS-H-Pro 数显型磁力搅拌器:北京大龙兴创实验仪器有限公司产品;Milli-Q 超纯水器:美国 Millipore 公司产品;AB204-S 型电子天平:瑞士 Mettler Toledo 公司产品;CR 21N 型高速冷冻离心机:日本 Hitachi 公司产品;MS3 型涡旋振荡器:德国 IKA 公司产品。

甲醇、乙腈、四氢呋喃:均为色谱纯,美国 Fisher 公司产品;正己醇、正辛醇、正癸醇、正十一醇和正十二醇:百灵威科技有限公司产品;正庚醇和正壬醇:日本 TCI 公司产品;邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二戊酯(dipentyl phthalate, DPP)、邻苯二甲酸丁苄酯(benzyl butyl phthalate, BBP)、邻苯二甲酸二环己酯(dicyclohexyl phthalate, DCHP)、邻苯二甲酸二己酯(dihexyl phthalate, DHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)、邻苯二甲酸二壬酯(dinonyl phthalate, DNP)及其对应的氘代同位素内标等标准品:均为德国 Dr. Ehrenstorfer 公司产品。8种邻苯二甲酸酯及其同位素内标的基本信息列于表1。

1.2 标准储备溶液及标准工作溶液的配制

分别准确称取10 mg(精确至0.1 mg)8种邻苯二甲酸酯及其对应的内标标准品至10 mL 容量瓶,用甲醇溶解并定容至10 mL,配制成1 000 mg/L标准储备溶液,于4 °C保存。使用时,用甲醇逐级稀释成系列质量浓度的标准工作溶液,现用现配。

表 1 8 种邻苯二甲酸酯及其同位素内标的基本信息

Table 1 Basic information of the eight PAEs and their isotopic internal standards

化合物 Compounds	名称缩写 Abbreviation	分子式 Formulas	相对分子质量 Relative molecular mass	CAS 号 CAS	纯度 Purity/ %
邻苯二甲酸二甲酯	DMP	$C_6H_4(COOCH_3)_2$	194.18	131-11-3	99.9
氘代邻苯二甲酸二甲酯	DMP-d ₄	$C_6D_4(COOCH_3)_2$	198.21	93951-89-4	97.9
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	$C_6H_4(COOC_2H_5)_2$	222.24	84-66-2	99.5
氘代邻苯二甲酸二乙酯	DEP-d ₄	$C_6D_4(COOC_2H_5)_2$	226.26	93952-12-6	98.0
邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	$1,2-C_6H_4(COOCH_2C_6H_5)(COOC_4H_9)$	312.37	85-68-7	98.5
氘代邻苯二甲酸丁苄酯	BBP-d ₄	$1,2-C_6D_4(COOCH_2C_6H_5)(COOC_4H_9)$	316.39	93951-88-3	98.5
邻苯二甲酸二戊酯	DPP	$C_6H_4(COOC_5H_{11})_2$	306.40	131-18-0	99.2
氘代邻苯二甲酸二戊酯	DPP-d ₄	$C_6D_4(COOC_5H_{11})_2$	310.43	358730-89-9	98.0
邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	$C_6H_4(COOC_6H_{11})_2$	330.42	84-61-7	99.9
氘代邻苯二甲酸二环己酯	DCHP-d ₄	$C_6D_4(COOC_6H_{11})_2$	334.45	358731-25-6	98.0
邻苯二甲酸二己酯	DHP	$C_6H_4(COOC_6H_{13})_2$	334.46	84-75-3	97.9
氘代邻苯二甲酸二己酯	DHP-d ₄	$C_6D_4(COOC_6H_{13})_2$	338.48	1015854-55-3	94.2
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	$C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$	390.56	117-81-7	99.3
氘代邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP-d ₄	$C_6D_4(COOC_8H_{17})_2$	394.59	93951-87-2	97.6
邻苯二甲酸二壬酯	DNP	$C_6H_4(COOC_9H_{19})_2$	418.62	84-76-4	97.9
氘代邻苯二甲酸二壬酯	DNP-d ₄	$C_6D_4(COOC_9H_{19})_2$	422.64	1202865-43-7	98.4

1.3 超分子溶剂的制备

准确量取 1.5 mL 正辛醇和 4 mL 四氢呋喃,迅速注入 50 mL 玻璃离心管中,加入 34.5 mL 超纯水,磁力搅拌 5 min 后,以 3 000 r/min 离心 10 min。用玻璃注射器移取上层有机相于玻璃瓶中,于 4 ℃下密封保存。

1.4 迁移实验

将食品接触材料试样剪碎至 5 mm×5 mm 以下,按照食品安全国家标准 GB 5009.156—2016 和 GB 31604.1—2015 的要求进行迁移实验。向水、10%乙醇溶液(体积百分含量,下同)、20%乙醇溶液和 4%乙酸溶液 4 种水性食品模拟物试液中分别加入 0.5 g 食品接触材料试样。于 70 ℃恒温水浴中浸泡 12 h 后,移取 5 mL 迁移液至 15 mL 具塞玻璃离心管中,向离心管中加入 400 μL 超分子溶剂,涡旋振荡提取 3 min 后,以 3 000 r/min 离心 10 min,移取 150 μL 上层液体,用甲醇稀释至 0.5 mL,供超高效

液相色谱-串联质谱测定。

1.5 分析条件

1.5.1 色谱条件 色谱柱:Acquity UPLC BEH C18 柱(2.1 mm×50 mm×1.7 μm);流速:0.3 mL/min;流动相:A 为水,B 为甲醇;梯度洗脱程序:0~1.0 min(35% B),1.0~2.0 min(35%~95% B),2.0~4.0 min(95% B);4.0~4.5 min(95%~35% B),4.5~6.0 min(35% B);柱温:30 ℃;进样量:2 μL。

1.5.2 质谱条件 电喷雾离子源,正离子扫描模式;毛细管电压:4.0 kV;射频透镜电压:0.5 V;离子源温度:120 ℃;脱溶剂气温度:350 ℃;脱溶剂气流量:800 L/h;锥孔气流量:50 L/h;碰撞气:氦气;碰撞压强:0.32 Pa;数据采集模式:多反应监测(multiple reaction monitoring,MRM)。8 种邻苯二甲酸酯及其对应内标的质谱分析参数列于表 2,多反应监测色谱图示于图 1。

表 2 8 种邻苯二甲酸酯及其同位素内标的质谱分析参数

Table 2 Mass spectrometric parameters of the eight PAEs and their isotopic internal standards

化合物 Compounds	保留时间 Retention times/min	前体离子 Precursor ions (<i>m/z</i>)	碎片离子 Product ions (<i>m/z</i>)	元素组成 Elemental composition	锥孔电压 Cone voltage/V	碰撞能量 Collision energy/eV	相对丰度 Relative abundance/%	最大允许偏差 Acceptable tolerance/%
DMP	2. 21	195. 1	163. 1	C ₉ H ₇ O ₃	11	11	100	± 25
			77. 1	C ₆ H ₅	11	31	49	
DMP-d ₄	2. 21	199. 1	167. 1	C ₉ H ₃ D ₄ O ₃	11	11	100	± 25
			81. 1	C ₆ HD ₄	11	31	49	
DEP	2. 48	223. 1	149. 1	C ₉ H ₉ O ₂	11	16	100	± 25
			177. 1	C ₁₀ H ₉ O ₃	11	8	43	
DEP-d ₄	2. 49	227. 1	153. 1	C ₉ H ₅ D ₄ O ₂	10	18	100	± 25
			181. 1	C ₁₀ H ₅ D ₄ O ₃	10	7	33	
BBP	2. 83	313. 1	149. 1	C ₈ H ₅ O ₃	14	12	100	± 25
			205. 1	C ₁₂ H ₁₃ O ₃	14	7	45	
BBP-d ₄	2. 83	317. 1	153. 1	C ₈ HD ₄ O ₃	14	12	100	± 25
			209. 1	C ₁₂ H ₉ D ₄ O ₃	14	7	28	
DPP	2. 99	307. 2	149. 1	C ₈ H ₅ O ₃	11	16	100	± 25
			219. 2	C ₁₃ H ₁₅ O ₃	11	7	22	
DPP-d ₄	2. 99	311. 2	153. 1	C ₈ HD ₄ O ₃	11	16	100	± 30
			223. 1	C ₁₃ H ₁₁ D ₄ O ₃	11	7	18	
DCHP	3. 01	331. 2	167. 1	C ₈ H ₇ O ₄	15	14	100	± 25
			249. 1	C ₁₄ H ₁₇ O ₄	15	9	32	
DCHP-d ₄	3. 01	335. 1	171. 1	C ₈ H ₃ D ₄ O ₄	15	14	100	± 25
			253. 1	C ₁₄ H ₁₃ D ₄ O ₄	15	9	26	
DHP	3. 15	335. 1	149. 1	C ₈ H ₅ O ₃	13	15	100	± 30
			233. 1	C ₁₄ H ₁₇ O ₃	13	7	11	
DHP-d ₄	3. 16	339. 2	153. 1	C ₈ HD ₄ O ₃	14	15	100	± 30
			237. 1	C ₁₄ H ₁₃ D ₄ O ₃	14	7	14	
DEHP	3. 58	391. 2	149. 1	C ₈ H ₅ O ₃	18	24	100	± 30
			167. 1	C ₈ H ₇ O ₄	18	14	12	
DEHP-d ₄	3. 58	395. 1	153. 1	C ₈ HD ₄ O ₃	18	24	100	± 30
			171. 1	C ₈ H ₃ D ₄ O ₄	18	14	14	
DNP	4. 23	419. 3	149. 1	C ₈ H ₅ O ₃	16	15	100	± 50
			275. 2	C ₁₇ H ₂₃ O ₃	16	8	10	
DNP-d ₄	4. 24	423. 3	153. 2	C ₈ HD ₄ O ₃	16	15	100	± 50
			279. 2	C ₁₇ H ₁₉ D ₄ O ₃	16	7	8	

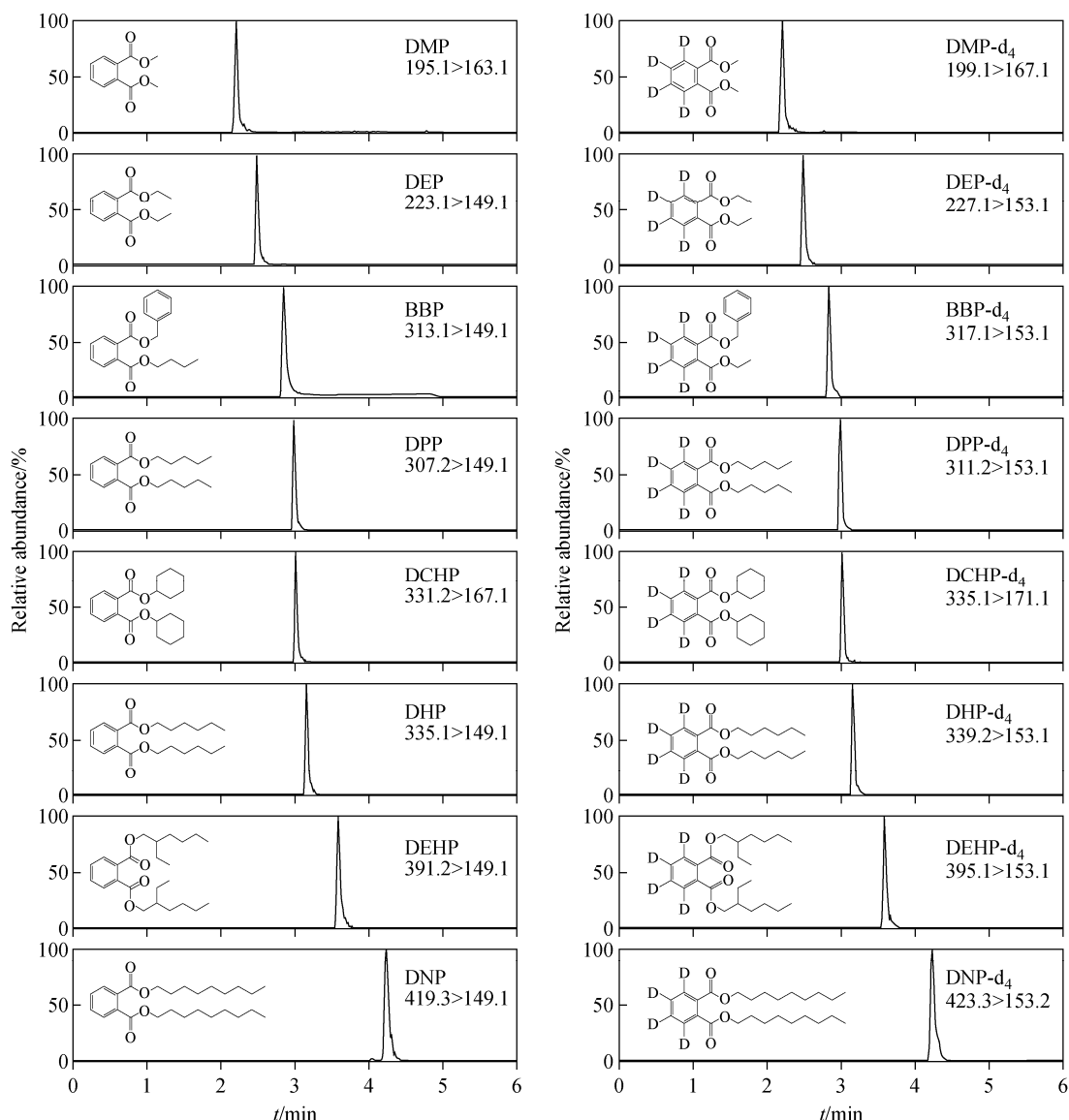


图 1 8 种邻苯二甲酸酯标准溶液的多反应监测色谱图

Fig. 1 MRM chromatograms of the eight PAE standard solutions

2 结果与讨论

2.1 烷基醇种类的选择

选择具有两亲性质的四氢呋喃, 分别与一系列不同碳原子数的烷基醇(正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇、正十一醇和正十二醇)组合形成超分子溶剂, 对邻苯二甲酸酯进行萃取, 结果示于图 2a。超分子溶剂的萃取作用力主要体现在烷基链提供的疏水相互作用和亲水基提供的氢键作用。正辛醇-四氢呋喃-水超分子溶剂体系对 8 种邻苯二甲酸酯的萃取回收率为 96.5%~116.4%, 且回收稳定; 其他烷基醇, 如庚醇等, 虽然对邻苯二甲

酸酯的萃取效果较好, 但萃取回收率波动较大。因此, 本实验选择正辛醇-四氢呋喃-水体系作为超分子溶剂。

2.2 烷基醇用量的优化

烷基醇与四氢呋喃组合形成的超分子溶剂属于反相胶束类型超分子溶剂。实验考察了正辛醇用量分别为 0.5、1、1.5、2、2.5 和 3 mL(保持超分子溶剂总体积为 40 mL)时样品的回收率, 结果示于图 2b。随着正辛醇用量的增加, 回收率呈先上升后下降的趋势, 当正辛醇用量大于或等于 1.5 mL 时, 样品回收率较高且稳定。因此, 选择正辛醇的用量为 1.5 mL。

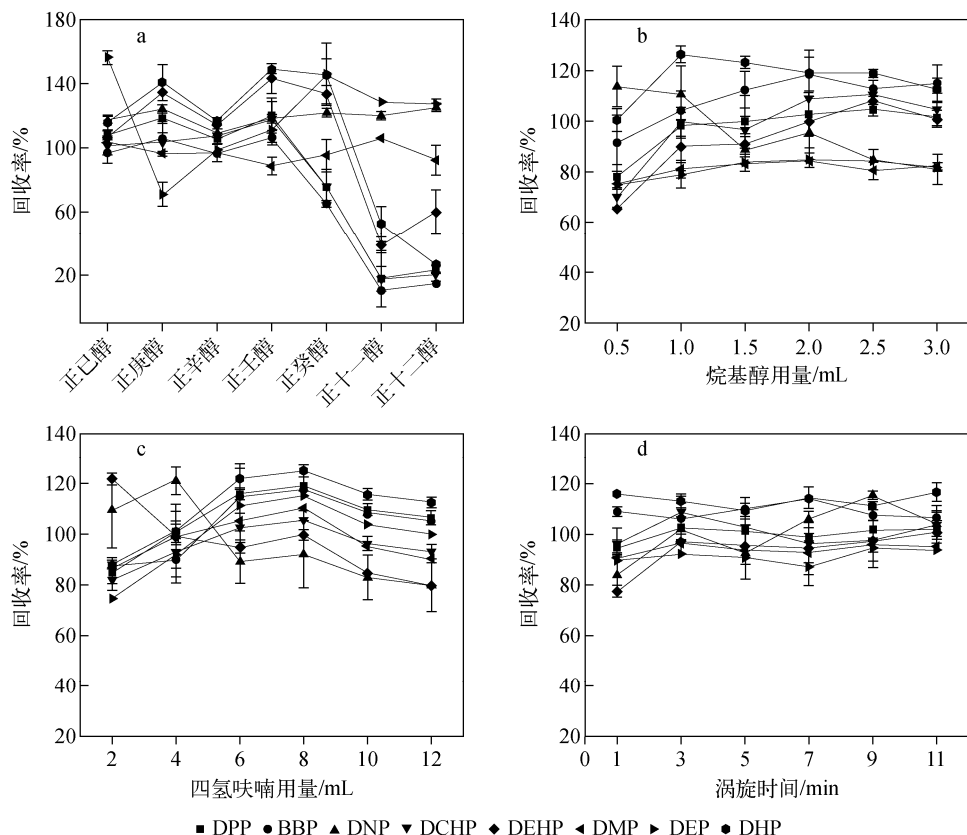


图2 萃取溶剂(a)、烷基醇用量(b)、四氢呋喃用量(c)和涡旋时间(d)对萃取效率的影响($n=3$)

Fig. 2 Effect of extraction solvents (a), amounts of alkyl alcohol (b), amounts of tetrahydrofuran (c) and vortex time (d) on the extraction efficiencies ($n=3$)

2.3 四氢呋喃用量的优化

作为超分子溶剂的重要成分,四氢呋喃是该体系中影响萃取效率的重要因素。实验考察了四氢呋喃用量分别为2、4、6、8、10和12 mL(保持超分子溶剂总体积为40 mL)时样品的回收率,结果示于图2c。当四氢呋喃用量为4 mL时,各样品回收率均接近100%,且回收率稳定;当四氢呋喃用量小于4 mL时,样品的回收率偏低且波动较大;而当四氢呋喃用量大于4 mL时,虽然样品的回收率有所提高,但呈现出偏高的趋势。与此同时,随着四氢呋喃用量的增加,会出现超分子溶剂与样品互溶的现象,使上清液体积变少,甚至达不到检测所需的体积。因此,本实验选择四氢呋喃的用量为4 mL。

2.4 涡旋时间的优化

在超分子溶剂分散液微萃取中,分析物通过萃取剂和样品溶液之间的充分接触可迅速达到分配平衡,引入涡旋振荡可以促进超分子

溶剂与食品模拟物中目标物的充分混合,以形成良好的乳浊液状态,促进传质过程。实验考察了涡旋时间分别为1、3、5、7、9、11 min时样品的回收率,结果示于图2d。随着涡旋时间的增加,回收率呈先上升后稳定的趋势,当涡旋时间大于或等于3 min时,样品的回收率较高且趋于平稳。因此,选择涡旋时间为3 min。

2.5 方法学考察

2.5.1 线性范围、检出限及定量限 在优化的实验条件下,测定一系列不同加标水平的样品,以 $\log y$ (目标物峰面积/对应同位素内标峰面积)对 x (目标物质量浓度)进行线性回归,绘制8种邻苯二甲酸酯的标准工作曲线。结果表明,8种邻苯二甲酸酯在各自的浓度范围内线性关系良好,线性相关系数 $r^2 > 0.99$ 。分别以3倍和10倍信噪比计算方法的检出限和定量限,结果列于表3。

2.5.2 回收率与精密度 以经测定不含待测物的饮料瓶样品为空白基质,分别在2~200

$\mu\text{g/L}$ 范围内添加低、中、高三个水平的混合标准溶液,按照上述优化的方法进行分析测定,每个添加水平平行操作 6 次,计算加标回收率。

结果表明,8 种邻苯二甲酸酯的平均回收率为 $84.8\%\sim 117.5\%$,相对标准偏差为 $2.1\%\sim 18.7\%$,详细结果列于表 4。

表 3 8 种邻苯二甲酸酯的线性范围、线性方程、检出限及定量限

Table 3 Linear ranges, linear equations, limits of detection (LODs) and limits of quantitation (LOQs) of the eight PAEs

化合物 Compounds	线性范围 Linear ranges/ $(\mu\text{g/L})$	线性方程 Linear equations	相关系数 Correlation coefficients(r^2)	检出限 LODs/ $(\mu\text{g/L})$	定量限 LOQs/ $(\mu\text{g/L})$
DMP	1~500	$y=0.2968x-1.6148$	0.9956	0.5	1.0
DEP	1~500	$y=0.2826x-1.488$	0.9964	0.2	1.0
BBP	1~500	$y=0.2847x-1.6182$	0.9943	0.1	0.5
DPP	1~500	$y=0.3169x-1.7921$	0.9952	0.2	1.0
DCHP	1~500	$y=0.3284x-1.5445$	0.9905	0.1	0.5
DHP	2~500	$y=0.2787x-1.0607$	0.9920	1.0	2.0
DEHP	2~500	$y=0.2773x-1.5782$	0.9932	0.5	1.0
DNP	2~500	$y=0.4014x-1.6191$	0.9964	1.0	2.0

表 4 8 种邻苯二甲酸酯的加标回收率和相对标准偏差 ($n=6$)

Table 4 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) of the eight PAEs ($n=6$)

化合物 Compounds	加标水平 Spiked levels/ $(\mu\text{g/L})$	水 Water		10%乙醇溶液 10% Aqueous ethanol solution		20%乙醇溶液 20% Aqueous ethanol solution		4%乙酸溶液 4% Aqueous acetic acid solution	
		回收率	相对	回收率	相对	回收率	相对	回收率	相对
		Recoveries/ %	标准偏差 RSDs/%	Recoveries/ %	标准偏差 RSDs/%	Recoveries/ %	标准偏差 RSDs/%	Recoveries/ %	标准偏差 RSDs/%
DMP	2	109.3	7.1	105.0	13.1	88.6	6.8	114.3	10.2
	20	97.9	6.0	91.0	9.2	86.0	6.0	115.7	4.7
	200	90.9	6.1	93.4	5.2	85.6	3.2	108.0	4.4
DEP	2	103.3	7.9	99.6	7.9	87.1	5.1	116.0	10.6
	20	100.1	3.3	88.9	3.5	86.1	4.1	107.4	5.6
	200	115.9	3.9	110.0	3.2	97.5	3.5	111.9	4.9
BBP	2	112.7	13.4	93.1	15.7	95.2	8.8	116.1	11.5
	20	99.5	16.0	99.2	18.7	90.8	6.3	92.8	10.1
	200	99.1	13.5	93.6	14.9	88.4	7.4	96.0	14.9
DPP	2	113.0	10.6	97.4	14.3	99.9	12.4	115.2	14.5
	20	94.9	4.9	89.9	8.5	87.4	6.5	116.8	5.4
	200	98.7	12.1	100.8	12.9	101.1	13.8	116.0	11.9
DCHP	2	103.2	17.7	98.1	15.4	109.3	17.4	111.4	10.9
	20	98.8	15.8	99.5	10.0	93.5	12.1	104.5	13.2
	200	87.8	9.6	91.0	11.6	88.0	7.5	114.5	10.2
DHP	2	114.2	16.6	88.6	5.8	99.3	5.8	108.1	11.0
	20	102.5	8.9	91.4	11.6	93.3	4.4	93.2	7.8
	200	117.5	4.3	113.1	6.1	106.0	4.0	114.1	5.1

续表 4

化合物 Compounds	加标水平 Spiked levels/ (μg/L)	水 Water		10%乙醇溶液 10% Aqueous ethanol solution		20%乙醇溶液 20% Aqueous ethanol solution		4%乙酸溶液 4% Aqueous acetic acid solution	
		回收率	相对	回收率	相对	回收率	相对	回收率	相对
		Recoveries/ %	标准偏差 RSDs/%	Recoveries/ %	标准偏差 RSDs/%	Recoveries/ %	标准偏差 RSDs/%	Recoveries/ %	标准偏差 RSDs/%
DEHP	2	98.3	10.1	86.1	4.3	92.2	9.2	100.2	8.6
	20	101.5	6.4	88.4	2.1	86.6	6.1	84.8	9.3
	200	94.1	8.7	104.4	6.3	107.6	11.6	115.9	6.2
DNP	2	93.1	10.4	106.9	11.0	112.8	12.0	103.1	4.4
	20	100.6	13.4	105.4	10.7	106.9	10.0	98.2	10.9
	200	98.2	8.1	99.1	5.4	108.0	6.4	110.2	7.6

2.6 实际样品分析

选取市场销售的一次性纸杯、饮料瓶、酸奶瓶等 3 类共 10 件食品接触材料样品进行测定。结果发现,1 件食品接触材料样品在水、10%乙醇水溶液和 20%乙醇水溶液模拟物中检测出邻苯二甲酸二环己酯,其迁移量分别为 76.63、89.91、108.03 μg/L;1 件食品接触材料在 20%乙醇水溶液模拟物中检测出邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯,其迁移量为 191.67 μg/L;2 件食品接触材料在水模拟物中检测出邻苯二甲酸二戊酯,其迁移量分别为 17.23、11.95 μg/L。其余食品接触材料的迁移液中均未检出邻苯二甲酸酯类增塑剂。

3 结论

本研究建立了超分子溶剂分散液微萃取,结合同位素稀释-超高效液相色谱-串联质谱测定食品接触材料中邻苯二甲酸酯迁移量的分析方法。实验分别对烷基醇的种类与用量、四氢呋喃用量、涡旋时间等因素进行了优化考察。在优化的实验条件下,8 种邻苯二甲酸酯在各自的浓度范围内线性关系良好,线性相关系数 $r^2>0.99$,检出限为 0.1~1.0 μg/L,定量限为 0.5~2.0 μg/L。在低、中、高 3 个添加水平下,8 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的平均回收率为 84.8%~117.5%,相对标准偏差为 2.1%~18.7%($n=6$)。通过检测市场销售的实际样品,证明该方法准确可靠、操作简便、有机溶剂消耗量少,适用于测定食品接触材料中邻苯二

甲酸酯类增塑剂的迁移量。

参考文献:

[1] FASANO E, BONO-BLAY F, CIRILLO T, MONTUORI P, LACORTE S. Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl) adipate from food packaging[J]. Food Control, 2012, 27(1): 132-138.

[2] MARTINO-ANDRADE A J, CHAHOUD I. Reproductive toxicity of phthalate esters[J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2010, 54(1): 148-157.

[3] 王玉邦,王心如. 邻苯二甲酸酯类生殖内分泌毒性[J]. 环境与职业医学,2003,20(6):457-460. WANG Yubang, WANG Xinru. Toxicity of phthalic acid esters (PAEs) on reproductive endocrine[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2003, 20(6): 457-460 (in Chinese).

[4] KARAĆONJI I B, JURICA S A, LASIĆ D, JURICA K. Facts about phthalate toxicity in humans and their occurrence in alcoholic beverages [J]. Archives of Industrial Hygiene and Toxicology, 2017, 68: 81-92.

[5] 熊平,张洁,周密,钱欣. 生物降解聚乳酸薄膜中己二酸二丁基二甘酯增塑剂迁移量的测定[J]. 塑料,2014,43(4):54-56. XIONG Ping, ZHANG Jie, ZHOU Mi, QIAN Xin. Migration measure of bis (2-2-butoxyethoxy) ethyl hexanedioate in biodegradable polylactic acid film[J]. Plastics, 2014, 43(4):

- 54-56(in Chinese).
- [6] 易守福,李莎,陈同强,李灿,廖燕芝,孙桂芳. 食品包装材料中邻苯二甲酸酯的迁移规律研究[J]. 食品安全质量检测学报,2017,8(2):500-505.
- YI Shoufu, LI Sha, CHEN Tongqiang, LI Can, LIAO Yanzhi, SUN Guifang. Migration of phthalate esters in food packaging materials[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(2): 500-505(in Chinese).
- [7] 彭碧宁,李忠,林加燕,蔡德玲,黄世强. 食品中22种邻苯二甲酸酯类的测定及包装材料中邻苯二甲酸酯类迁移量的研究[J]. 口岸卫生控制,2014,19(4):17-25.
- PENG Bi'ning, LI Zhong, LIN Jiayan, CAI Deling, HUANG Shiqiang. Determination of 22 kinds of phthalate esters in foods and research for their migration from packages[J]. Port Health Control, 2014, 19(4): 17-25(in Chinese).
- [8] 杨悠悠,谢云峰,田菲菲,杨永坛. 常见食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量及食品包装材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定[J]. 色谱,2013,31(7):674-678.
- YANG Youyou, XIE Yunfeng, TIAN Feifei, YANG Yongtan. Determination of phthalate their migration plasticizers in daily foods and from food packages[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2013, 31(7): 674-678(in Chinese).
- [9] CACHO J I, CAMPILLO N, VINAS P, HERNÁNDEZ-CÓRDOBA M. Determination of alkylphenols and phthalate esters in vegetables and migration studies from their packages by means of stir bar sorptive extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1 241: 21-27.
- [10] MOREIRA M, ANDRÉ L, CARDEAL Z. Analysis of phthalate migration to food simulants in plastic containers during microwave operations[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2014, 11(1): 507-526.
- [11] 陈进,周静,陈梦,郭瑛,杨维英. 塑料饮用吸管中塑化剂迁移量的气相色谱-质谱测定法[J]. 环境与健康杂志,2016,33(8):744-746.
- CHEN Jin, ZHOU Jing, CHEN Meng, GUO Ying, YANG Weiyang. Determination of migration of plasticizer in plastic drinking straw with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Environment and Health, 2016, 33(8): 744-746(in Chinese).
- [12] 杨博锋,汤志旭,高昕,牛增元,罗忻,王凤美,简慧敏. 高效液相色谱法测定纸制食品接触材料中邻苯二甲酸酯的迁移量[J]. 分析测试学报,2012,31(10):1 272-1 276.
- YANG Bofeng, TANG Zhixu, GAO Xin, NIU Zengyuan, LUO Xin, WANG Fengmei, JIAN Huimin. Determination of phthalic acid esters released from food paper packaging paterials by high performance liquid chromatography[J]. Journal of Instrmmantal Analysis, 2012, 31(10): 1 272-1 276(in Chinese).
- [13] GARCÍA IBARRA V, SENDÓN R, GARCÍA-FONTE X-X, PASEIRO LOSADA P, RODRIGUEZ BERNALDO DE QUIROS A. Migration studies of butylated hydroxytoluene, tributyl acetylcitrate and dibutyl phthalate into food simulants[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, doi: 10.1002/sfa.9337.
- [14] XU Q, YIN X, WANG M, WANG H, ZHANG N, SHEN Y, XU S, ZHANG L, GU Z. Analysis of phthalate migration from plastic containers to packaged cooking oil and mineral water[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(21): 11 311-11 317.
- [15] 张子豪,张海峰,麦晓霞,李全忠,李丹,刘莹峰,蚁乐洲,钟志光,郑建国. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定塑料食品接触材料中20种邻苯二甲酸酯迁移量[J]. 化学分析计量,2015,24(6): 6-10.
- ZHANG Zihao, ZHANG Haifeng, MAI Xiaoxia, LI Quanzhong, LI Dan, LIU Yingfeng, YI Lezhou, ZHONG Zhiguang, ZHENG Jianguo. Simultaneous determination of the migration of 20 phthalates in plastic food contact materials by HPLC-MS-MS[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2015, 24(6): 6-10(in Chinese).
- [16] 林野,方志青. 塑料餐饮具中酞酸酯向不同食品模拟物迁移效果研究[J]. 食品研究与开发,2015,(7):88-90.
- LIN Ye, FANG Zhiqing. Study of different food simulants on phthalate esters leaching from plastics tableware[J]. Food Research and Development, 2015, (7): 88-90(in Chinese).
- [17] 孙岩,王振华,杜悦,崔洁,高昂. 食品包装材料中

- 邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定[J]. 塑料科技, 2014, 42(7): 110-113.
- SUN Yan, WANG Zhenhua, DU Yue, CUI Jie, GAO Ang. Determination on migration amount of paes in food package materials[J]. *Plastics Science and Technology*, 2014, 42(7): 110-113 (in Chinese).
- [18] 李成发, 李英, 陈枝楠, 梁烽, 陈旭辉, 吴绍精, 李泳涛, 孙小颖. 高效液相色谱法同时测定食品接触材料中抗氧化剂和紫外吸收剂的迁移量[J]. 色谱, 2014, 32(6): 616-622.
- LI Chengfa, LI Ying, CHEN Zhinan, LIANG Feng, CHEN Xuhui, WU Shaojing, LI Yongtao, SUN Xiaoying. Simultaneous determination of migration amounts of antioxidants and ultraviolet absorbents by high performance liquid chromatography in food contact materials[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(6): 616-622(in Chinese).
- [19] 芦春梅, 胡婷婷, 刘韬, 张晓燕, 李墨浠. 气相色谱-串联质谱法测定塑料食品接触材料中的短链氯化石蜡[J]. 分析试验室, 2014, 33(3): 312-314.
- LU Chunmei, HU Tingting, LIU Tao, ZHANG Xiaoyan, LI Moxi. Determination of short chain chloroparaffin in rubber and plastic products by gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS)[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2014, 33(3): 312-314(in Chinese).
- [20] 龚强, 丁利, 肖家勇, 吴新华, 成婧, 朱绍华, 焦艳娜, 付善良, 王利兵. 石墨烯固相萃取-液相色谱-质谱联用法测定食品接触材料中9种双酚-二环氧甘油醚的迁移量[J]. 食品与生物技术学报, 2014, 33(12): 1 264-1 271.
- GONG Qiang, DING Li, XIAO Jiayong, WU Xinhua, CHEN Jing, ZHU Shaohua, JIAO Yanna, FU Shanliang, WANG Libing. Using graphene as solid phase extraction adsorbent to determinate 9 bisphenol diglycidyl ethers in food contact materials[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2014, 33(12): 1 264-1 271 (in Chinese).
- [21] 李英, 李成发, 肖道清, 梁烽, 陈枝楠, 陈旭辉, 孙小颖, 李泳涛. 气相色谱-质谱法同时测定塑料食品接触材料中25种芳香族伯胺的迁移量[J]. 色谱, 2013, 31(1): 46-52.
- LI Ying, LI Chengfa, XIAO Daoqing, LIANG Feng, CHEN Zhinan, CHEN Xuhui, SUN Xiaoying, LI Yongtao. Determination of migration of 25 primary aromatic amines from food contact plastic materials by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2013, 31(1): 46-52(in Chinese).
- [22] 吴新华, 丁利, 李忠海, 张彦丽, 刘晓霞, 王利兵. 多壁碳纳米管固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定食品接触材料中双酚-二环氧甘油醚的迁移量[J]. 色谱, 2010, 28(11): 1 094-1 098.
- WU Xinhua, DING Li, LI Zhonghai, ZHANG Yanli, LIU Xiaoxia, WANG Libing. Determination of the migration of bisphenol diglycidyl ethers from food contact materials by high performance chromatography tandem mass spectrometry coupled with multi-walled carbon nanotubes solid phase extraction[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2010, 28(11): 1 094-1 098 (in Chinese).
- [23] BALLESTEROS-GÓMEZ A, RUBIO S, PÉREZ-BENDITO D. Potential of supramolecular solvents for the extraction of contaminants in liquid foods[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1 216(3): 530-539.
- [24] BALLESTEROS-GÓMEZ A, SICILIA M D, RUBIO S. Supramolecular solvents in the extraction of organic compounds. A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 677(2): 108-130.
- [25] LÓPEZ-JIMÉNEZ F J, LUNAR M L, SICILIA M D, RUBIO S. Supramolecular solvents in the analytical process[M]. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2014: 1-16.
- [26] CABALLO C, SICILIA M D, RUBIO S. Chapter 5-Supramolecular solvents for green chemistry[J]. *Application of Green Solvents in Separation Processes*, 2017: 111-137.