

GCMS 法测定食品接触材料及制品中 18 种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类的迁移量

GCMS-578

摘要： 本文采用岛津 GCMS-QP2050 气质联用仪，建立了食品接触材料及制品中 18 种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类的迁移量的检测方法。18 种目标物在 0.050~0.50 mg/L（顶空进样）、0.25~3.0 mg/L（液体进样）的浓度范围内建立标准曲线，各组分线性良好，相关系数均达到 0.999。取标准曲线最低浓度连续进样 6 次，各组分峰面积 RSD 均小于 3.86%，精密度良好。对两个空白样品分别进行 0.02 mg/kg 和 0.27 mg/kg 的加标实验，各组分的平均回收率在 95.1~108.8% 和 71.1~99.6% 之间。本方法前处理操作简单，灵敏度高，结果准确，能有效监控食品接触材料及制品中 18 种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类的迁移量。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 丙烯酸酯 甲基丙烯酸酯 食品接触材料 迁移量

技术特点：

- ❖ 采用 SIM 的采集方式，18 种目标组分在 SH-Stabilwax 色谱柱上分离良好。
- ❖ 通过优化分析方法，提高了化合物信噪比，灵敏度远高于标准要求。

随着食品接触材料的迅速发展，其安全性问题也逐渐被关注，很多国家已经制定了相关标准和法规，把食品接触材料纳入食品安全监管范畴。我国国家标准 GB 31604.29-2023《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 丙烯酸和甲基丙烯酸及其酯类迁移量的测定》已于 2023 年 9 月 6 日发布，并于 2024 年 3 月 6 日正式实施。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类化合物是重要的有机化工原料，广泛应用于涂料、食品、胶粘剂、纺织等领域，是合成塑料的重要中间单体。这类物质挥发性强，长期接触会对眼睛、

皮肤、呼吸系统等产生强烈的刺激，导致慢性中毒，严重时还会致癌。

本文参考 GB 31604.29-2023《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 丙烯酸和甲基丙烯酸及其酯类迁移量的测定》第一部分，利用岛津气质联用仪 GCMS-QP2050 建立了食品接触材料及制品中 18 种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类的迁移量的检测方法，该方法前处理操作简单，灵敏度高，结果准确，能有效监控食品接触材料及制品中 18 种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类的迁移量。

实验部分

1.1 仪器

顶空进样器 HS-20 NX

气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2050

1.2 分析条件

根据标准要求，水基食品模拟物、油脂类食品模拟物采用顶空进样，95%（体积分数）乙醇、异辛烷模拟物经乙酸乙酯稀释后直接进样，因此分析条件分为顶空进样条件和液体进样条件。

1.2.1 顶空进样条件：

恒温炉温度：70℃

样品瓶恒温时间：20 min

样品流路温度：150℃

进样量：1.0 mL

传输线温度：150℃

色谱柱：SH-Stabilwax, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序：35°C (8 min)_5°C /min_60°C (3 min)_20°C /min_160°C (2 min)_40°C /min_220°C (3 min)
 进样方式：分流进样 (分流比 30:1) 控制模式：恒线速度, 36.0 cm/s
 离子源温度：230°C 检测器电压：调谐电压 +0.4 kV
 接口温度：250°C 采集方式：SIM, 化合物信息见表 1

1.2.2 液体进样条件:

色谱柱：SH-Stabilwax, 30 m×0.25 mm×0.25 μm
 柱温程序：35°C (8 min)_5°C /min_60°C (3 min)_20°C /min_160°C (2 min)_40°C /min_220°C (3 min)
 进样口温度：290°C 离子源温度：230°C
 进样方式：分流进样 (分流比 10:1) 接口温度：250°C
 控制模式：恒线速度, 36.0 cm/s 检测器电压：调谐电压 +0.3 kV
 进样量：1 μL 采集方式：SIM, 化合物信息见表 1

1.3 样品前处理

食品接触材料及制品按照 GB 5009.156 和 GB 31604.1 的要求进行迁移实验, 得到浸泡液。

对于水基食品模拟物试液的处理: 准确移取 10.0 mL 迁移试验所得浸泡液于已加入 3.0 g 氯化钠的 20 mL 顶空瓶中, 密封待测。

对于油脂类食品模拟物试液的处理: 准确称取 5.00 g 迁移试验所得浸泡液于 20 mL 顶空瓶中, 密封待测。

对于异辛烷试液和 95% (体积分数) 乙醇试液的处理: 准确移取 2.0 mL 迁移试验所得浸泡液于 10 mL 容量瓶中, 乙酸乙酯定容后经 0.22 μm 滤膜过滤后待测。

■ 结果与讨论

2.1 标准品溶液色谱图

18 种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类标准品溶液色谱图如图 1、2 所示。

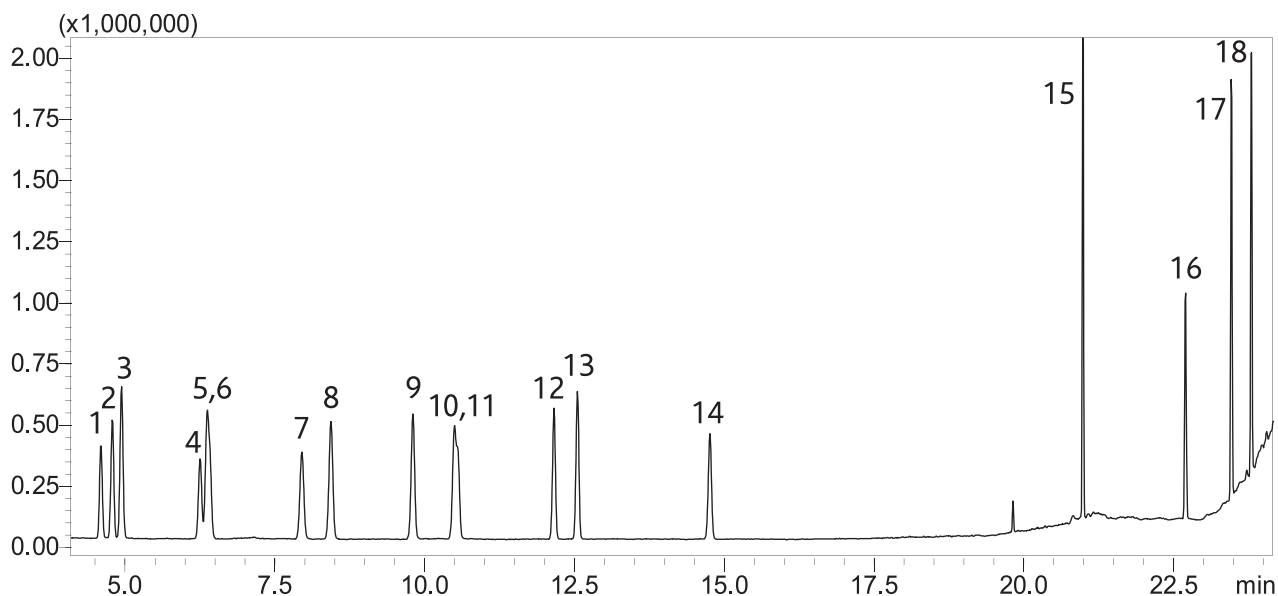


图 1 18 种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类标准品溶液色谱图 (顶空进样, 0.20 mg/L)

表 1 化合物信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	顶空进样 保留时间 (min)	液体进样 保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	丙烯酸乙酯	Ethyl acrylate	140-88-5	4.666	4.743	55	73, 99
2	丙烯酸异丙酯	Isopropyl acrylate	689-12-3	4.860	4.932	55	73, 99
3	2- 丙烯酸 -1,1- 二甲基乙基酯	tert-Butyl acrylate	1663-39-4	5.009	5.086	55	57, 73, 113
4	甲基丙烯酸异丙酯	Isopropyl methacrylate	4655-34-9	6.252	6.396	87	59, 113
5	2- 甲基 -2- 丙烯酸 -1, 1- 二甲基乙基酯	tert-Butyl methacrylate	585-07-9	6.377	6.512	57	69, 87
6	甲基丙烯酸乙酯	Ethyl methacrylate	97-63-2	6.398	6.563	86	69, 99, 114
7	丙烯酸正丙酯	1-Propyl acrylate	925-60-0	7.838	8.130	73	55, 85
8	丙烯酸仲丁酯	2-Butyl acrylate	2998-08-5	8.276	8.600	73	55, 99
9	2- 丙烯酸 -2- 甲基丙基酯	Isobutyl acrylate	106-63-8	9.606	9.934	73	55, 85
10	甲基丙烯酸仲丁酯	2-Butyl methacrylate	2998-18-7	10.281	10.613	56	69, 87
11	2- 甲基 -2- 丙烯酸丙基酯	Propyl methacrylate	2210-28-8	10.361	10.673	59	69, 87, 99
12	甲基丙烯酸异丁酯	Isobutyl methacrylate	97-86-9	11.972	12.255	69	56, 87
13	丙烯酸正丁酯	1-Butyl acrylate	141-32-2	12.389	12.642	55	73, 85, 56
14	甲基丙烯酸丁酯	Butyl methacrylate	97-88-1	14.541	14.859	87	56, 69
15	2- 丙烯酸辛酯	1-octyl acrylate	2499-59-4	20.928	21.031	55	70, 84, 112
16	甲基丙烯酸苯酯	Phenyl methacrylate	2177-70-0	22.623	22.769	94	69, 162
17	丙烯酸苯甲酯	Benzyl acrylate	2495-35-4	23.413	23.527	91	55, 117, 162
18	甲基丙烯酸苯甲酯	Benzyl methacrylate	2495-37-6	23.752	23.856	131	69, 91

2.2 标准曲线

针对不同食品模拟物，水基食品模拟物需要分别用水、4%（体积分数）乙酸、10%（体积分数）乙醇、20%（体积分数）乙醇、50%（体积分数）乙醇配制标准工作溶液，并采用顶空进样方式分析。油脂类食品模拟物需要用橄榄油模拟物配制标准工作溶液，并采用顶空进样方式分析。95%（体积分数）乙醇、异辛烷模拟物需要分别用 95% 乙醇 - 乙酸乙酯（1+4）、异辛烷 - 乙酸乙酯（1+4）配制标准工作溶液，并采用液体进样方式分析。本文以水基食品模拟物和异辛烷模拟物为例，分别用 50%（体积分数）乙醇、异辛烷 - 乙酸乙酯（1+4）配制标准曲线，具体如下。

以 50%（体积分数）乙醇为溶剂，配制浓度为 0.050、0.075、0.10、0.20 和 0.50 mg/L 的标准溶液，分别移取 10.0 mL 各浓度溶液于已加入 3.0 g 氯化钠的 20 mL 顶空瓶中。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合，部分化合物标准曲线和质量色谱图如图 3 所示。根据 0.050 mg/L 标样数据，以 3 倍信噪比计算各化合物仪器检出限。各化合物标准曲线相关系数及检出限见表 2。

以异辛烷 - 乙酸乙酯（1+4）为溶剂，配制浓度为 0.25、0.75、1.0、1.5 和 3 mg/L 的标准溶液，直接液体进样。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合，部分化合物标准曲线和质量色谱图如图 4 所示。根据 0.25 mg/L 标样数据，以 3 倍信噪比计算各化合物仪器检出限。各化合物标准曲线相关系数及检出限见表 2。

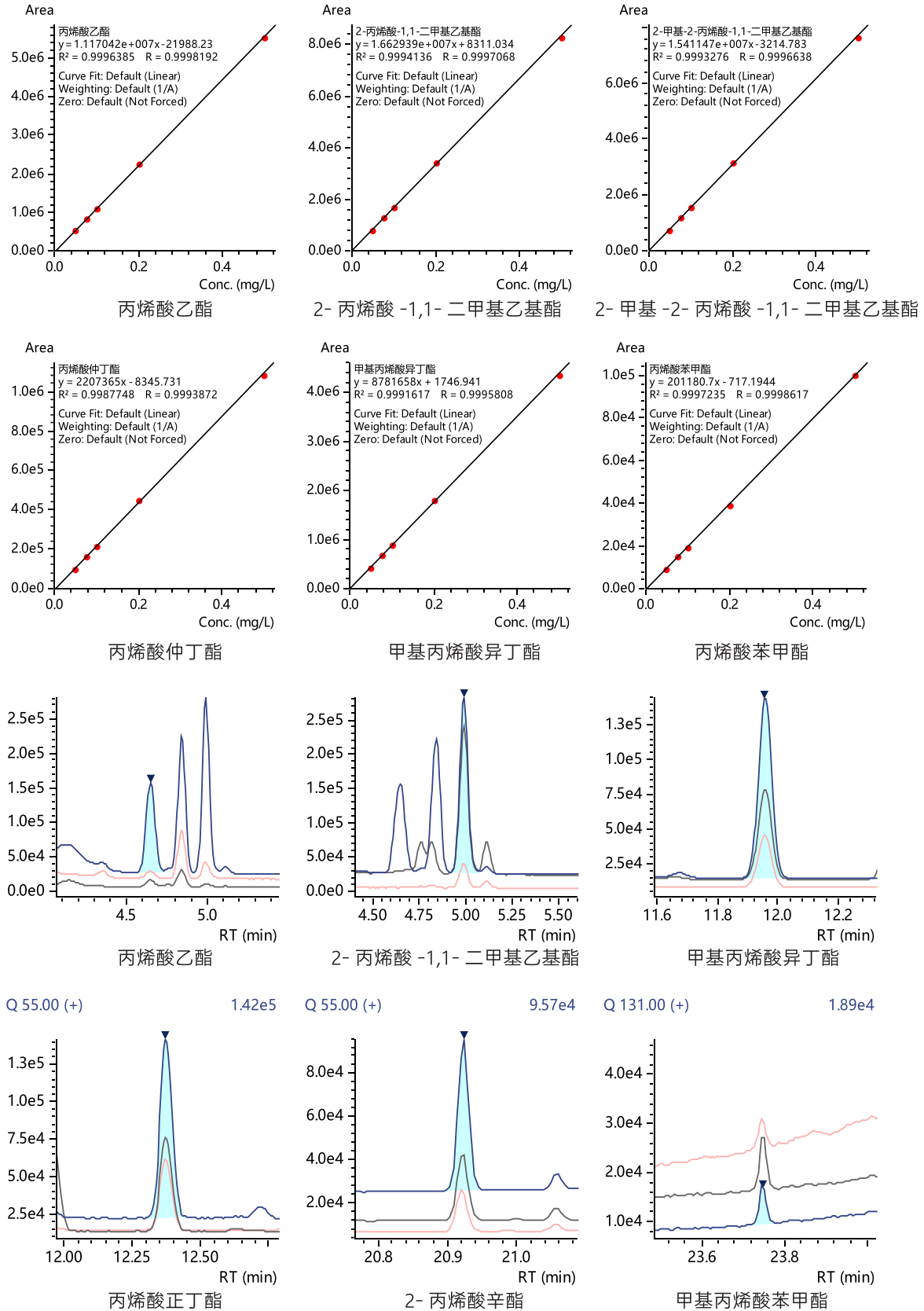
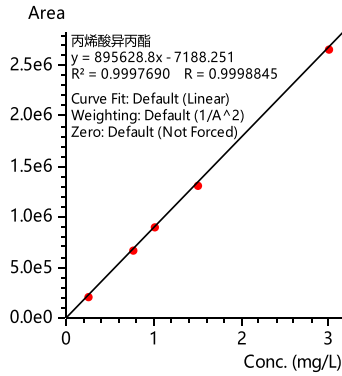
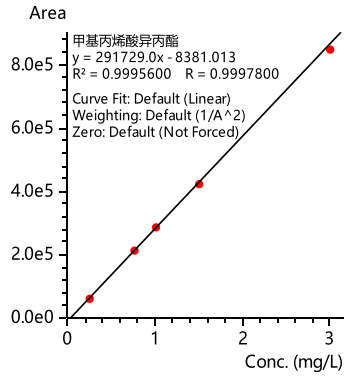


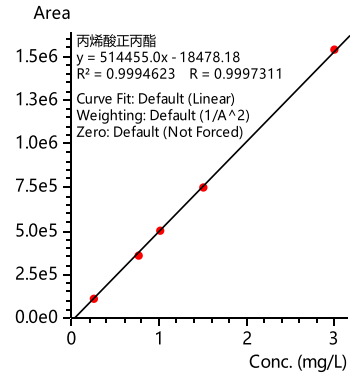
图2 部分化合物顶空进样标准曲线和质量色谱图(以50%(体积分数)乙醇为溶剂)



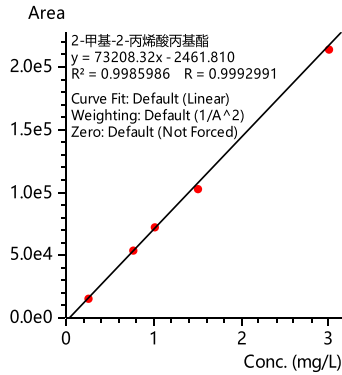
丙烯酸异丙酯



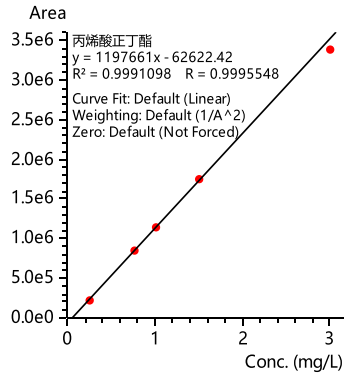
甲基丙烯酸异丙酯



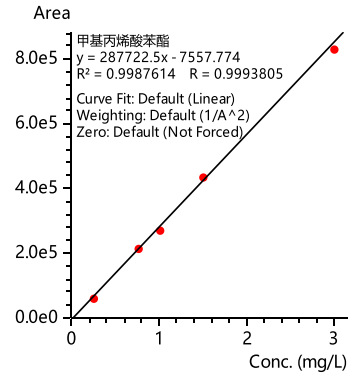
丙烯酸正丙酯



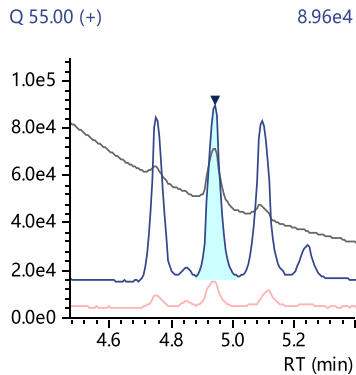
2-甲基-2-丙烯酸丙基酯



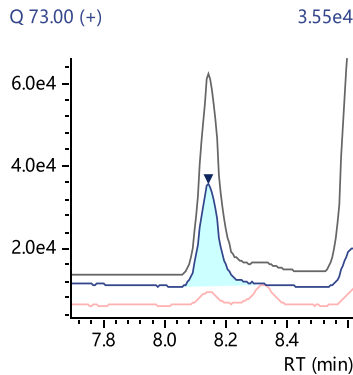
丙烯酸正丁酯



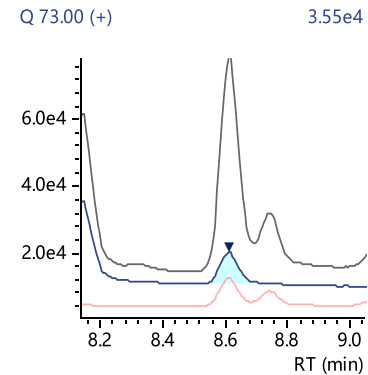
甲基丙烯酸苯酯



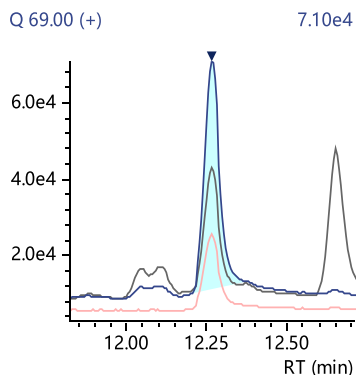
丙烯酸异丙酯



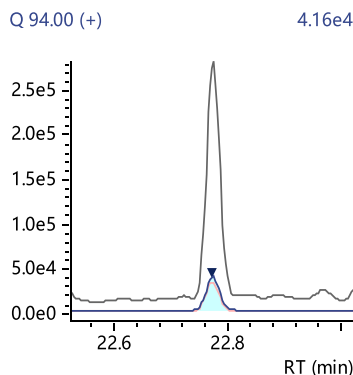
丙烯酸正丙酯



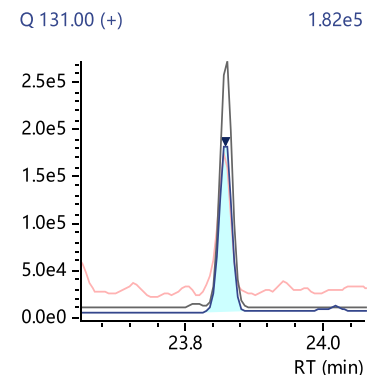
丙烯酸仲丁酯



甲基丙烯酸异丁酯



甲基丙烯酸苯酯



甲基丙烯酸苯甲酯

图3 部分化合物液体进样标准曲线和质量色谱图（以异辛烷-乙酸乙酯（1+4）为溶剂）

表2 18种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类的标准曲线相关系数和仪器检出限结果

No.	化合物名称	以50%（体积分数）乙醇为溶剂 顶空进样		以异辛烷-乙酸乙酯（1+4）为溶剂 液体进样	
		相关系数（R）	检出限（mg/L）	相关系数（R）	检出限（mg/L）
1	丙烯酸乙酯	0.9998	0.0004	0.9998	0.0054
2	丙烯酸异丙酯	0.9999	0.0001	0.9999	0.0046
3	2-丙烯酸-1,1-二甲基乙基酯	0.9997	0.0001	0.9997	0.0013
4	甲基丙烯酸异丙酯	0.9999	0.0002	0.9998	0.0017
5	2-甲基-2-丙烯酸-1,1-二甲基乙基酯	0.9997	0.0011	0.9996	0.0053
6	甲基丙烯酸乙酯	0.9991	0.0013	0.9999	0.0067
7	丙烯酸正丙酯	0.9996	0.0005	0.9997	0.0018
8	丙烯酸仲丁酯	0.9994	0.0015	0.9996	0.0033
9	2-丙烯酸-2-甲基丙基酯	0.9996	0.0007	0.9995	0.0019
10	甲基丙烯酸仲丁酯	0.9997	0.0004	0.9991	0.0025
11	2-甲基-2-丙烯酸丙基酯	0.9997	0.0021	0.9993	0.0090
12	甲基丙烯酸异丁酯	0.9996	0.0001	0.9994	0.0013
13	丙烯酸正丁酯	0.9996	0.0002	0.9996	0.0006
14	甲基丙烯酸丁酯	0.9995	0.0001	0.9989	0.0005
15	2-丙烯酸辛酯	0.9985	0.0003	0.9988	0.0040
16	甲基丙烯酸苯酯	0.9994	0.0011	0.9994	0.0002
17	丙烯酸苯甲酯	0.9999	0.0024	0.9994	0.0004
18	甲基丙烯酸苯甲酯	0.9992	0.0025	0.9993	0.0003

2.3 重复性测试

以50%（体积分数）乙醇为溶剂，配制浓度为0.050 mg/L的标准溶液，移取10.0 mL溶液于已加入3.0 g氯化钠的20 mL顶空瓶中，平行移取6份，连续进样，考察仪器重复性。各组分峰面积及RSD%见表3。

取以异辛烷-乙酸乙酯（1+4）为溶剂，浓度为0.25 mg/L的标准溶液，重复液体进样6次，考察仪器重复性，各组分峰面积及RSD%见表4。

表3 以50%（体积分数）乙醇为溶剂的标准溶液顶空进样重复性结果

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	丙烯酸乙酯	597570	585514	576010	581760	600317	589733	1.58
2	丙烯酸异丙酯	753216	735472	721345	729928	746480	736162	1.55
3	2-丙烯酸-1,1-二甲基乙基酯	926014	907981	884828	905569	928667	892412	1.93
4	甲基丙烯酸异丙酯	240103	239084	230205	233848	239404	232557	1.78

5	2-甲基-2-丙烯酸-11-二甲基乙基酯	857807	834500	820556	828051	841718	827678	1.59
6	甲基丙烯酸乙酯	56184	56702	53426	54879	57415	52793	3.36
7	丙烯酸正丙酯	306692	306401	294903	302670	305579	301316	1.48
8	丙烯酸仲丁酯	116474	114894	113523	117558	118151	113928	1.66
9	2-丙烯酸-2-甲基丙基酯	81828	81696	79268	82097	82132	78730	1.90
10	甲基丙烯酸仲丁酯	154279	150143	145828	150197	154126	151149	2.07
11	2-甲基-2-丙烯酸丙基酯	35333	34266	32543	33605	34017	34466	2.74
12	甲基丙烯酸异丁酯	496798	490789	470757	485080	493006	478262	2.02
13	丙烯酸正丁酯	432168	428052	413209	424969	432723	417763	1.86
14	甲基丙烯酸丁酯	190883	188989	181680	187142	189671	182232	2.10
15	2-丙烯酸辛酯	92808	92814	87852	91403	91470	87388	2.66
16	甲基丙烯酸苯酯	6435	6599	6373	6542	6354	6635	1.83
17	丙烯酸苯甲酯	10710	10591	10890	10634	11060	10065	3.18
18	甲基丙烯酸苯甲酯	11293	11429	11551	11476	12086	11309	2.54

表 4 以异辛烷-乙酸乙酯(1+4)为溶剂的标准溶液液体进样重复性结果

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	丙烯酸乙酯	186246	195053	187242	198358	196237	195983	2.65
2	丙烯酸异丙酯	235164	240424	238888	238931	238051	236834	0.77
3	2-丙烯酸-11-二甲基乙基酯	241847	234543	232912	245107	244599	239729	2.13
4	甲基丙烯酸异丙酯	65171	69390	66045	72007	69526	69372	3.69
5	2-甲基-2-丙烯酸-11-二甲基乙基酯	201527	197976	189139	204204	204239	198552	2.83
6	甲基丙烯酸乙酯	17948	18804	17508	18082	18617	17684	2.83
7	丙烯酸正丙酯	114526	119028	114692	119110	121299	117859	2.27
8	丙烯酸仲丁酯	38536	39131	39263	39195	38703	40420	1.69
9	2-丙烯酸-2-甲基丙基酯	30596	31010	30176	30504	30119	30669	1.08
10	甲基丙烯酸仲丁酯	58724	63591	62465	61266	62893	61443	2.78
11	2-甲基-2-丙烯酸丙基酯	17856	16532	17361	17800	17459	16777	3.11
12	甲基丙烯酸异丁酯	231410	241220	237258	251487	250814	249076	3.38
13	丙烯酸正丁酯	257845	276594	257417	270479	266656	264671	2.79
14	甲基丙烯酸丁酯	151788	156441	151677	157579	155397	154229	1.57
15	2-丙烯酸辛酯	468343	473326	474973	502820	501018	508980	3.66
16	甲基丙烯酸苯酯	68283	69468	69516	73267	73028	74820	3.70
17	丙烯酸苯甲酯	232184	232394	234424	245116	247107	252584	3.64
18	甲基丙烯酸苯甲酯	239125	243589	245094	256463	259548	262677	3.86

2.4 样品及加标回收率测试

取市售聚乳酸吸管（该吸管预期接触奶茶等混浊饮料，预期最极端使用条件为室温贮存 1 h 以上 2 h 以下），按照 GB 31604.1-2015 和 GB 5009.156-2016 的要求确定试验条件，浸泡液为 50%（体积分数）乙醇，浸泡温度为 20℃，浸泡时间为 2 h。

取市售聚丙烯塑料瓶（该塑料瓶预期接触植物油，预期最极端使用条件为室温贮存 30 d 以上 180 d 以下），按照 GB 31604.1-2015 和 GB 5009.156-2016 的要求确定试验条件，浸泡液为异辛烷，浸泡温度为 50℃，浸泡时间为 10 d。

试验结束后，按照 1.3 所述对所得浸泡液进行处理后检测，样品中均未检出目标物。对这两个空白样品分别进行加标，加标浓度分别为 0.02 mg/kg、0.27 mg/kg，平行处理 3 份，考察方法的回收率，测定结果见表 5。

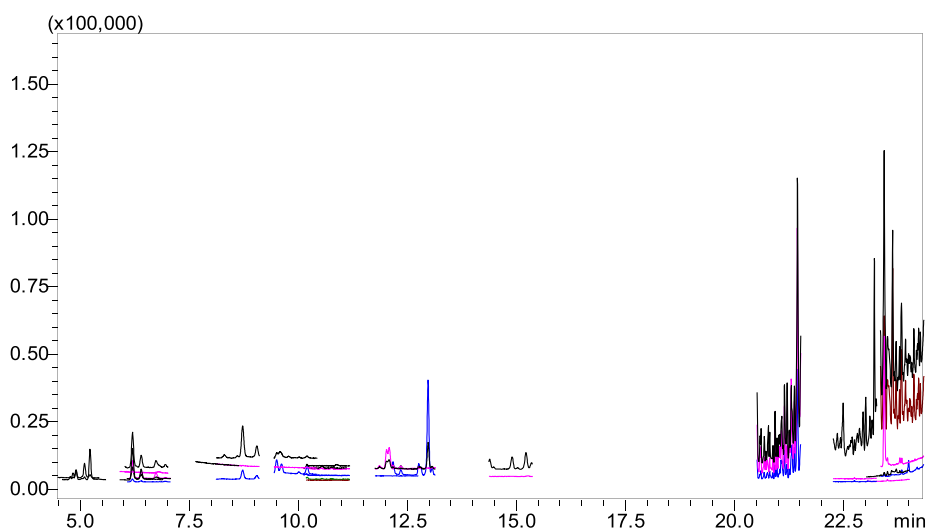


图 4 聚丙烯塑料瓶色谱图

表 5 样品及加标回收率结果

No.	中文名称	聚乳酸吸管			聚丙烯塑料瓶		
		样品测定值 (mg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)	样品测定值 (mg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	丙烯酸乙酯	N.D.	99.7	6.27	N.D.	71.1	3.47
2	丙烯酸异丙酯	N.D.	104.7	6.83	N.D.	81.9	3.63
3	2- 丙烯酸 -11- 二甲基乙基酯	N.D.	108.6	4.72	N.D.	92.2	2.90
4	甲基丙烯酸异丙酯	N.D.	100.5	6.34	N.D.	84.1	2.68
5	2- 甲基 -2- 丙烯酸 -11- 二甲 基乙基酯	N.D.	103.7	6.24	N.D.	97.8	2.65
6	甲基丙烯酸乙酯	N.D.	95.1	6.54	N.D.	80.7	1.48
7	丙烯酸正丙酯	N.D.	103.4	6.43	N.D.	83.3	1.54
8	丙烯酸仲丁酯	N.D.	108.8	6.01	N.D.	93.3	2.18
9	2- 丙烯酸 -2- 甲基丙基酯	N.D.	104.2	7.70	N.D.	94.1	1.98
10	甲基丙烯酸仲丁酯	N.D.	105.1	6.98	N.D.	99.6	3.12

11	2- 甲基 -2- 丙烯酸丙基酯	N.D.	95.4	6.94	N.D.	89.3	2.72
12	甲基丙烯酸异丁酯	N.D.	105.4	5.64	N.D.	97.0	3.03
13	丙烯酸正丁酯	N.D.	102.5	5.40	N.D.	89.3	3.62
14	甲基丙烯酸丁酯	N.D.	103.1	5.99	N.D.	89.6	1.56
15	2- 丙烯酸辛酯	N.D.	107.4	6.16	N.D.	87.8	1.29
16	甲基丙烯酸苯酯	N.D.	105.1	3.03	N.D.	87.0	1.30
17	丙烯酸苯甲酯	N.D.	105.9	4.76	N.D.	85.2	1.01
18	甲基丙烯酸苯甲酯	N.D.	109.1	6.54	N.D.	92.2	1.67

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2050 气相色谱质谱联用仪，建立了食品接触材料及制品中 18 种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类的迁移量的检测方法。该方法在 0.050~0.50 mg/L（顶空进样）、0.25~3.0 mg/L（液体进样）范围内，各组分线性关系良好，相关系数均达到 0.999。取最低点的标准溶液连续进样 6 次，各组分峰面积 RSD 均小于 3.86%，精密度良好。加标量在 0.02 mg/kg 和 0.27 mg/kg 的水平下平行处理 3 次，各组分的平均回收率在 95.1~108.8% 和 71.1~99.6% 之间。本方法简单方便，灵敏度高，具有良好的线性和重复性，适用于食品接触材料及制品中 18 种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类的迁移量的检测。

岛津应用云

