

GCMS 法测定食品接触材料及制品中 9 种柠檬酸酯和癸二酸酯类化合物迁移量

GCMS-604

摘要：本文参考食品安全国家标准《食品接触材料及制品中柠檬酸酯和癸二酸酯类化合物迁移量测定》的送审稿，采用岛津气质联用仪 GCMS-QP2050 建立了食品接触材料及制品中 9 种柠檬酸酯和癸二酸酯类化合物的检测方法。在 0.1~5.0 mg/L 浓度范围内建立基质标准曲线，各目标化合物线性相关系数 R 均大于 0.999 且线性关系良好；取各目标化合物浓度 0.1 mg/L 混合基质标准工作溶液连续进样 6 次，9 个目标化合物峰面积的相对标准偏差 (RSD) 均小于 5%；加标回收率实验中，各目标物的回收率在 85.3%~94.2% 之间，满足《食品接触材料及制品中柠檬酸酯和癸二酸酯类化合物迁移量测定》送审稿中各项指标的要求，适用于食品包装材料非邻苯型塑化剂迁移量的测定。

关键词：气相色谱质谱联用仪 食品包装材料 迁移量 柠檬酸酯类 癸二酸酯类

技术特点：

- ❖ 采用 SIM 的采集方式，9 种目标组分在 SH-Rtx-50 色谱柱上分离良好，可以实现同时测定。
- ❖ 使用岛津 GCMS-QP2050 仪器，各目标物测定的灵敏度均可达到 0.1 mg/L，优于参考标准。

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。非邻苯类塑化剂的出现主要是作为邻苯类塑化剂的替代品来满足塑料生产加工过程中的需要。此类塑化剂包括生物源类塑化剂和传统化学类塑化剂，其中化学类塑化剂使用更为广泛。化学类塑化剂又分为柠檬酸盐类、己二酸类、偏苯三酸酯类、磷酸盐类、苯酸盐类等。生活和生产中非邻苯类型塑化剂的毒性不亚于邻苯类型塑

化剂，因此近年来的安全风险依然不容忽视。

本文采用岛津 GCMS-QP2050 气相色谱质谱联用仪，参考《食品接触材料及制品中柠檬酸酯和癸二酸酯类化合物迁移量测定》的送审稿中前处理方法，建立了食品包装材料中 9 种非邻苯型塑化剂含量的测定方法。该方法灵敏度高，重复性好，满足食品接触材料及制品中柠檬酸酯类和癸二酸酯类化合物迁移量测定标准的分析要求。能有效监控食品接触材料及制品中 9 种柠檬酸酯和癸二酸酯类化合物的迁移量。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2050 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

色 谱 柱 : SH-Rtx-50, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱 温 程 序 : 150°C_10°C /min_300°C (10 min)

进 样 口 温 度 : 280°C

进 样 方 式 : 分流进样

分 流 比 : 5:1

进 样 量 : 1 μL

流 速 控 制 方 式 : 恒流方式

流 速 : 1.5 mL/min

离 子 化 方 式 : EI

离 子 源 温 度 : 250°C

色 谱 质 谱 接 口 温 度 : 280°C

检 测 器 电 压 : 调谐电压 +0.1 kV

采 集 模 式 : SIM, 离子信息见表 1

■ 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，可以得到对应的食品模拟物试液。

2.1 水基类食品模拟物试液制备

对于水基类食品模拟物试液（4% 乙酸溶液）的处理：准确吸取 10.0 mL 水基类食品模拟物（4% 乙酸）溶液于试管中，添加 0.95 mL 25% 氨水溶液，再用 4% 乙酸溶液定容至 10.0 mL 混匀，再加入 10.0 mL 正己烷涡旋振荡萃取 5 min，4000 r/min 转速下离心 5 min，取上清液并用正己烷定容至 10.0 mL，取 1 mL 上清液经 0.45 μm 有机相滤膜过滤，待上机测定。

2.2 含乙醇类食品模拟物试液制备

对于含乙醇类食品模拟物试液（50% 乙醇溶液）的处理：准确吸取 10.0 mL 含乙醇类食品模拟物（50% 乙醇）溶液于试管中，加入 0.1 mL 25% 氨水和 10.0 mL 正己烷，涡旋振荡萃取 5 min，4000 r/min 转速下离心 5 min，取上层溶液并用正己烷定容至 10.0 mL，取 1 mL 上清液经 0.45 μm 有机相滤膜过滤，待上机测定。

■ 结果与讨论

3.1 标准品溶液色谱图

9 种柠檬酸酯类和癸二酸酯类标准品溶液色谱图如图 1 所示。

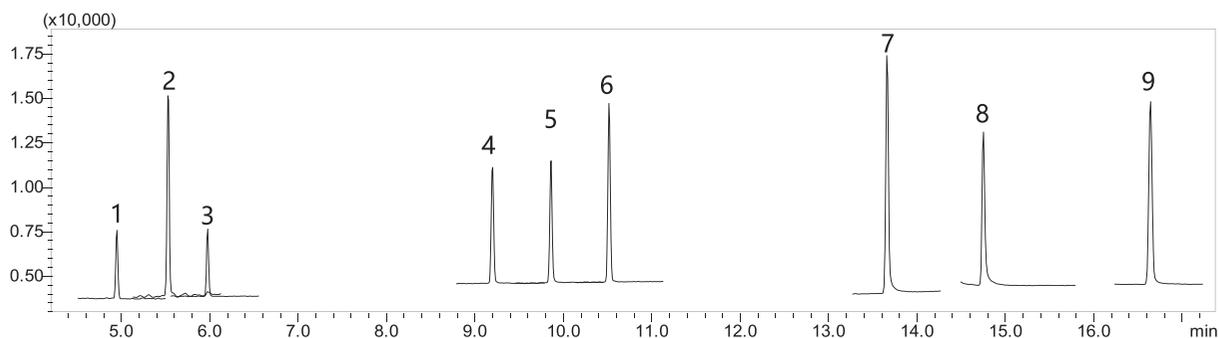


图 1 9 种柠檬酸酯类和癸二酸酯类标准品溶液（4% 乙酸食品模拟物试液）色谱图（0.2 mg/L）

表 1 目标化合物信息

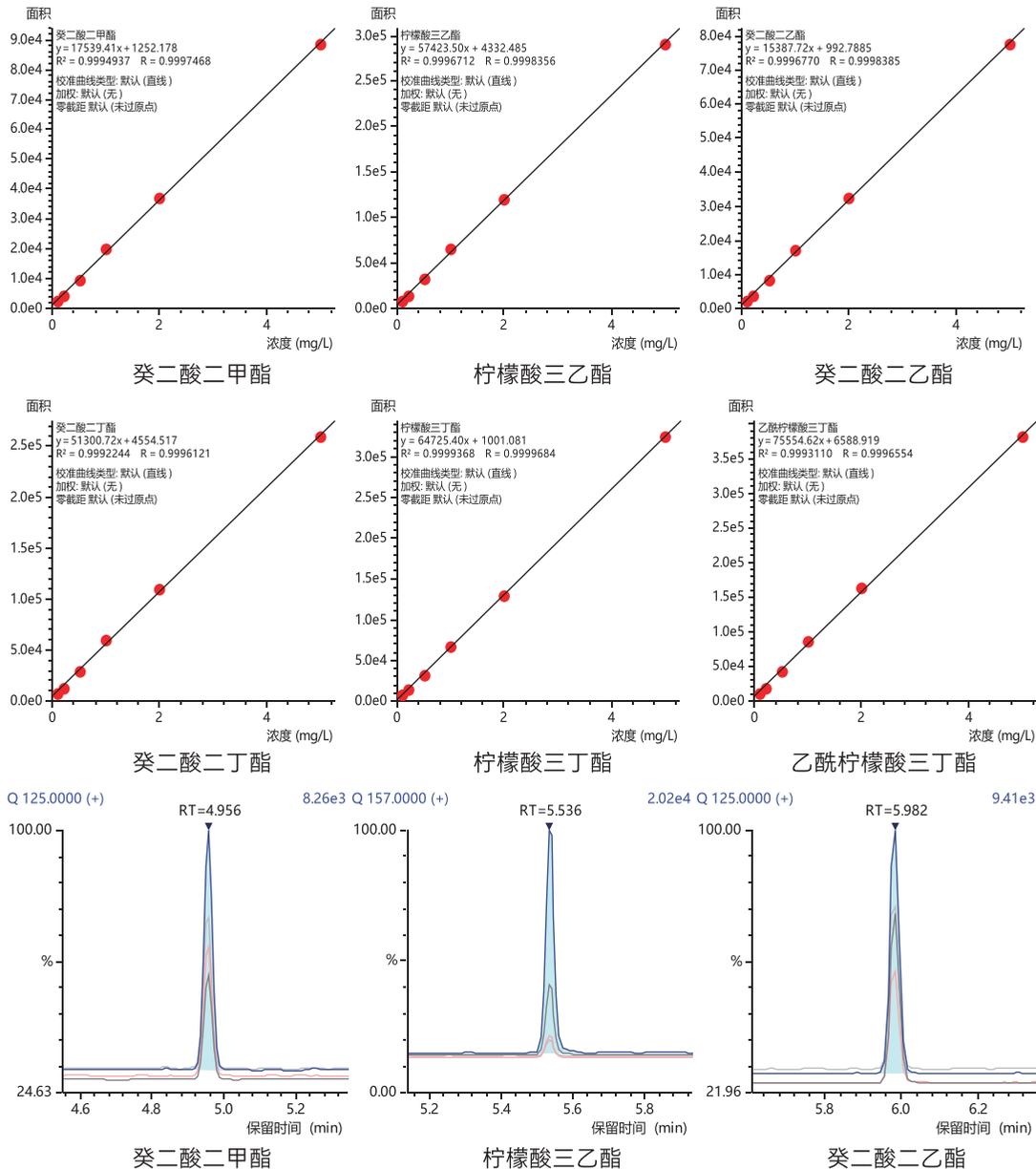
No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	癸二酸二甲酯	Dimethyl sebacate	106-79-6	4.956	125	199, 138, 98
2	柠檬酸三乙酯	Triethyl citrate	77-93-0	5.536	157	115, 203, 111
3	癸二酸二乙酯	Diethyl sebacate	110-40-7	5.982	125	213, 171, 97
4	癸二酸二丁酯	Dibutyl sebacate	109-43-3	9.206	185	241, 143, 125
5	柠檬酸三丁酯	Tributyl citrate	77-94-1	9.868	185	129, 259, 186
6	乙酰柠檬酸三丁酯	Acetyl tributyl citrate	77-90-7	10.525	185	259, 129, 157
7	癸二酸二(2-乙基己基)酯	Di(2-ethylhexyl) sebacate	122-62-3	13.669	185	71, 112, 186
8	癸二酸二异辛酯	Diisooctyl sebacate	27214-90-0	14.759	185	297, 143, 139
9	癸二酸二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶)酯	Di(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate	52829-07-9	16.651	124	58, 342, 125

3.2 标准曲线

针对不同食品模拟物，水基类食品模拟物需要使用迁移实验后的 4% 体积分数乙酸溶液配制标准工作溶液，并上机分析。含乙醇类食品模拟物需要使用迁移实验后的 50% 体积分数乙醇溶液配制标准工作溶液，并上机分析。本文分别以水基类食品模拟物和含乙醇类食品模拟物为例进行标准曲线制作，具体情况如下。

针对水基类的食品模拟物，参照 (2.1) 制备出 4% 体积分数乙酸食品模拟物的空白基质溶液，针对含乙醇类的食品模拟物，参照 (2.2) 制备出 50% 体积分数乙醇食品模拟物的空白基质溶液，再使用对应的空白基质溶液配制浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mg/L 的基质标准工作溶液，部分化合物标准曲线和质量色谱图如图 2、3 所示。

根据 0.1 mg/L 标样数据，以 3 倍信噪比计算各化合物的仪器检出限。各化合物的标准曲线相关系数及检出限见表 2。



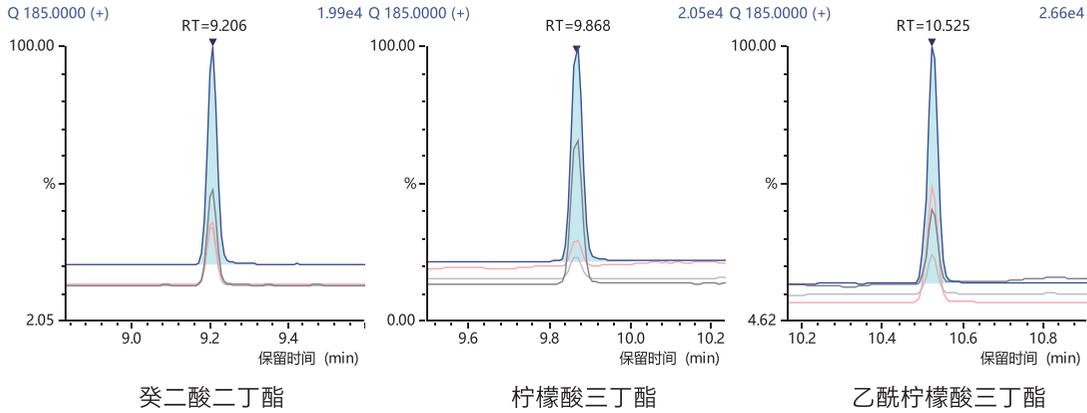
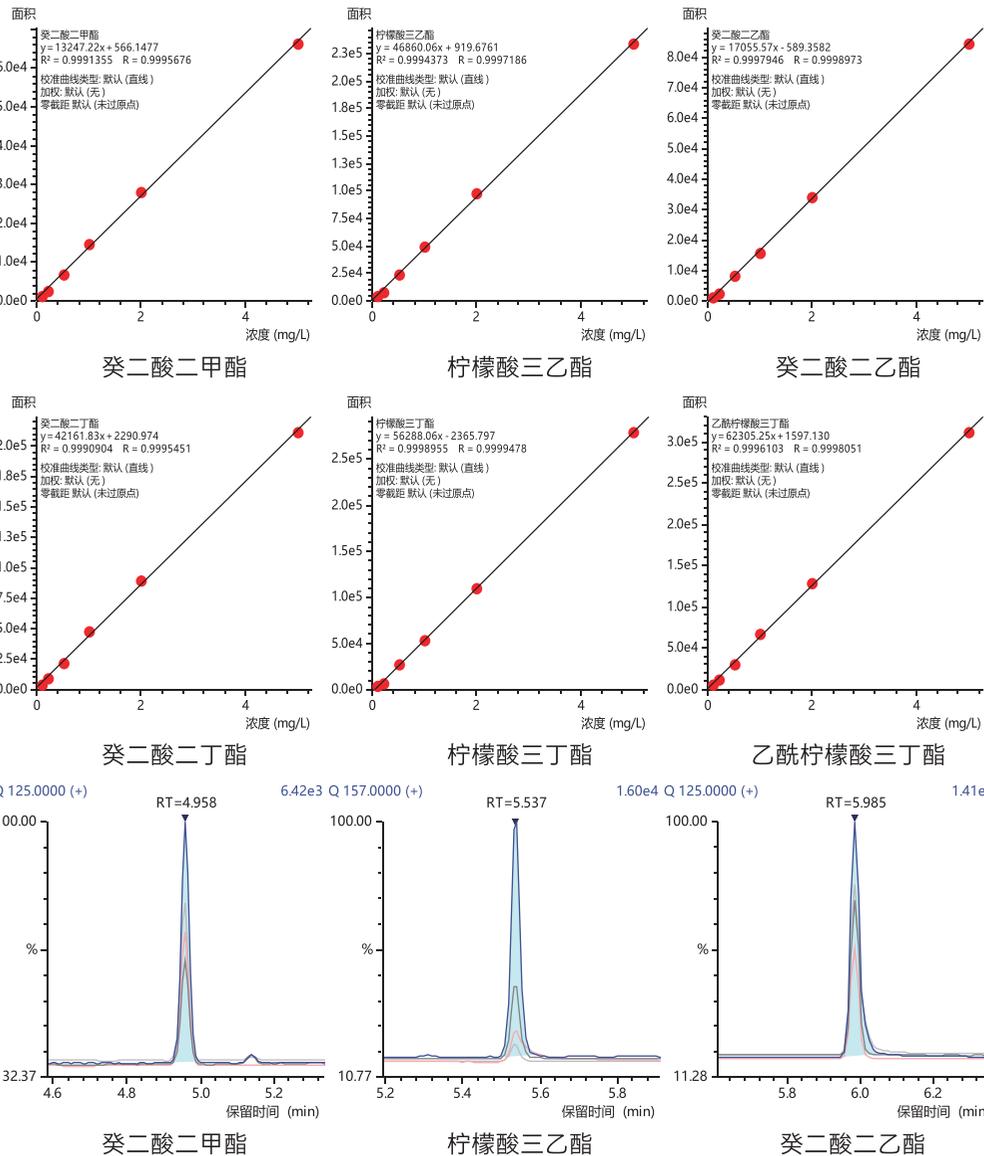


图 2 部分化合物标准曲线和质量色谱图 (4% 乙酸食品模拟物溶液)



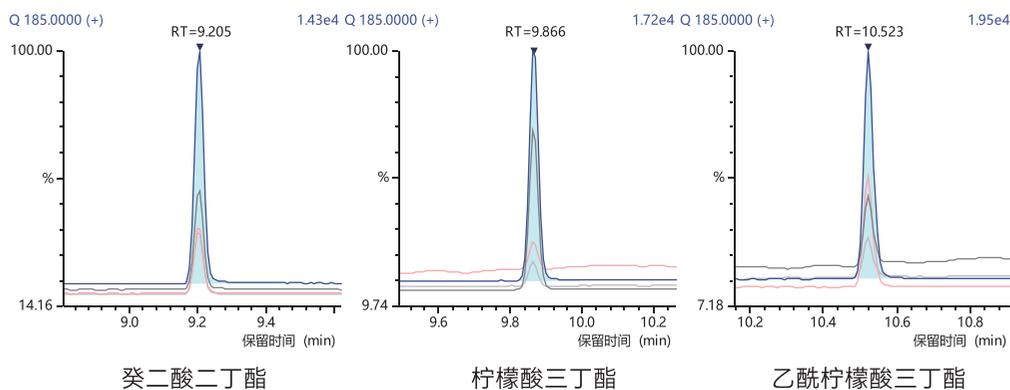


图3 部分化合物标准曲线和质量色谱图(50%乙醇食品模拟物溶液)

表2 9种柠檬酸酯和癸二酸酯类化合物的标准曲线相关系数以及仪器检出限结果

No.	化合物名称	4% (体积分数) 乙酸溶液		50% (体积分数) 乙醇溶液	
		相关系数 (R)	检出限 (mg/L)	相关系数 (R)	检出限 (mg/L)
1	癸二酸二甲酯	0.9997	0.004	0.9995	0.005
2	柠檬酸三乙酯	0.9998	0.002	0.9997	0.004
3	癸二酸二乙酯	0.9998	0.007	0.9998	0.003
4	癸二酸二丁酯	0.9996	0.004	0.9995	0.007
5	柠檬酸三丁酯	0.9999	0.011	0.9999	0.009
6	乙酰柠檬酸三丁酯	0.9996	0.009	0.9998	0.006
7	癸二酸二(2-乙基己基)酯	0.9996	0.005	0.9995	0.008
8	癸二酸二异辛酯	0.9995	0.007	0.9997	0.003
9	癸二酸二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-吡啶)酯	0.9997	0.015	0.9994	0.013

3.3 重复性测试

以4% (体积分数) 乙酸食品模拟物的空白基质为溶剂, 配制浓度为0.1 mg/L的基质标准溶液, 重复进样6次, 考察仪器重复性, 具体结果见表3。

以50% (体积分数) 乙醇食品模拟物的空白基质为溶剂, 配制浓度为0.1 mg/L的基质标准溶液, 重复进样6次, 考察仪器重复性, 具体结果见表4。

表3 4% (体积分数) 乙酸食品模拟物的基质标准溶液 (0.1 mg/L) 重复性结果

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	癸二酸二甲酯	3571	3529	3505	3475	3452	3452	1.86
2	柠檬酸三乙酯	11395	10702	10933	10633	10256	9891	4.92
3	癸二酸二乙酯	2847	2777	2852	2728	2772	2685	2.36
4	癸二酸二丁酯	9621	9482	9483	9207	9114	8599	4.02
5	柠檬酸三丁酯	10550	9804	10014	9519	9341	9740	4.31

6	乙酰柠檬酸三丁酯	14378	13769	13762	13010	12743	13084	4.57
7	癸二酸二(2-乙基己基)酯	87442	83721	87797	91003	81336	88479	4.03
8	癸二酸二异辛酯	15338	15406	16683	17125	15771	15534	4.68
9	癸二酸二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶)酯	23145	24672	24199	23418	22995	21930	4.12

表 4 50% (体积分数) 乙醇食品模拟物的基质标准溶液 (0.1 mg/L) 重复性结果

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	癸二酸二甲酯	2078	2038	2108	2082	2008	2082	1.75
2	柠檬酸三乙酯	5771	5586	5506	5206	5053	5346	4.84
3	癸二酸二乙酯	1712	1663	1719	1684	1607	1664	2.43
4	癸二酸二丁酯	5726	5797	5967	5718	5588	5498	2.86
5	柠檬酸三丁酯	5209	5165	5297	5169	4932	5016	2.60
6	乙酰柠檬酸三丁酯	14378	13769	13762	13010	12743	13084	4.57
7	癸二酸二(2-乙基己基)酯	7928	7726	7831	7735	7411	7277	3.30
8	癸二酸二异辛酯	11120	11421	10890	11375	11047	10058	4.52
9	癸二酸二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶)酯	15853	16459	15047	16000	15299	14548	4.50

3.4 样品及加标回收率测试

取市售 PET 饮料瓶, 浸泡液为 4% (体积分数) 乙酸溶液, 按照 GB 31604.1-2015 和 GB 5009.156-2016 的要求确定试验条件, 得到 4% (体积分数) 乙酸食品模拟物溶液, 再经过 (2.1) 前处理后得到待测溶液进行上机分析。

取市售 PP 食品盒, 浸泡液为 50% (体积分数) 乙醇溶液, 按照 GB 31604.1-2015 和 GB 5009.156-2016 的要求确定试验条件, 得到 50% (体积分数) 乙醇食品模拟物溶液, 再经过 (2.2) 前处理后得到待测溶液进行上机分析。

试验结束后, 按照样品前处理 (2.1) 和 (2.2) 所述分别对 4% (体积分数) 乙酸食品模拟物溶液和 50% (体积分数) 乙醇食品模拟物溶液进行加标回收率测定, 混标溶液加标浓度分别为 0.2 mg/L、2 mg/L, 每个样品平行处理 3 份, 考察方法回收率, 测定结果见表 5。

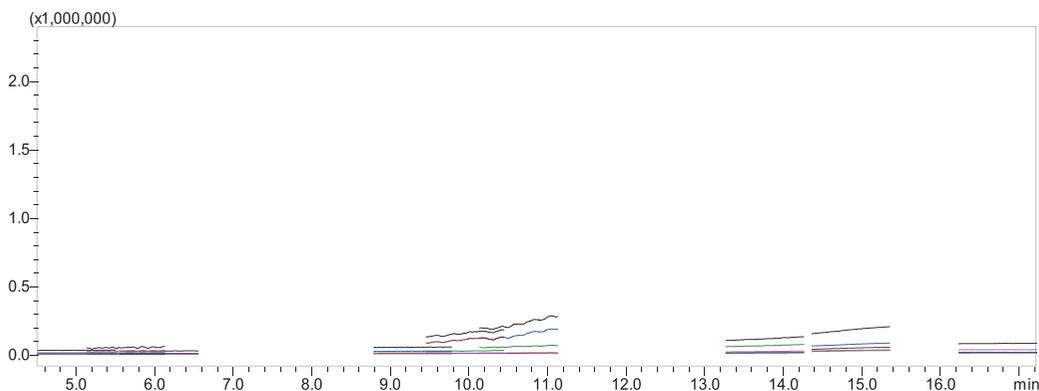


图 4 PET 饮料瓶色谱图

表 5 样品及加标回收率结果 (n=3)

No.	化合物名称	PET 饮料瓶			PP 食品盒		
		样品测定值 (mg/L)	平均回收率 (%)	RSD (%)	样品测定值 (mg/L)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	癸二酸二甲酯	N.D.	90.4	5.21	N.D.	90.1	3.07
2	柠檬酸三乙酯	N.D.	92.1	4.85	N.D.	88.9	3.45
3	癸二酸二乙酯	N.D.	88.6	3.75	N.D.	93.2	2.79
4	癸二酸二丁酯	N.D.	85.5	2.39	N.D.	94.0	3.38
5	柠檬酸三丁酯	N.D.	93.7	5.29	N.D.	87.2	4.65
6	乙酰柠檬酸三丁酯	N.D.	85.3	6.04	N.D.	89.7	6.41
7	癸二酸二(2-乙基己基)酯	N.D.	93.4	4.43	N.D.	93.3	5.54
8	癸二酸二异辛酯	N.D.	88.8	3.08	N.D.	91.3	2.98
9	癸二酸二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶)酯	N.D.	91.4	4.54	N.D.	94.2	4.63

注: N.D. 表示未检出

■ 结论

本文参考食品安全国家标准《食品接触材料及制品中柠檬酸酯和癸二酸酯类化合物迁移量测定》的送审稿, 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 9 种柠檬酸酯和癸二酸酯类化合物迁移量的检测方法。该方法在 0.1~5.0 mg/L 范围内, 各组分线性关系良好, 相关系数均达到 0.999 以上。取最低点的基质标准工作溶液连续进样 6 次, 各组分的峰面积 RSD% 均小于 5%, 重复性结果良好。样品加标浓度在 0.2 mg/L 和 2.0 mg/L 的水平下平行处理 3 次, 各组分的平均回收率在 85.3%~93.7% 和 87.2%~94.2% 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 9 种柠檬酸酯和癸二酸酯类化合物迁移量的分析检测。

岛津应用云

