

索氏提取-气相色谱/质谱法测定食品包装材料中羟基苯醚

熊中强, 杜宇, 张媛媛, 李宁涛*

(天津出入境检验检疫局工业品中心, 天津 300042)

摘要: **目的** 建立一种适用于食品包装材料中羟基苯醚的气相色谱/质谱检测方法。**方法** 采用索氏提取法, 以二丙醚萃取提取样品中二苯醚类物质, 经色谱分离后采用质谱检测, 保留时间、分子碎片峰定性, 外标法定量。**结果** 二苯醚类物质回收率为 88%~109%, 相对标准偏差<3.9%, 检测限 0.032~0.067 mg/L。**结论** 本方法便捷、重现性好, 适用于各类食品包装材料中二苯醚类物质检测。

关键词: 食品包装; 二苯醚; 气相色谱/质谱; 检测

Determination of diphenyl ether in food packing materials by gas chromatography/mass spectrometry with soxhlet extraction

XIONG Zhong-Qiang, DU Yu, ZHANG Yuan-Yuan, LI Ning-Tao*

(Technical Center for Safety of Industrial Products, Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300042, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of diphenyl ether in food packing materials using gas chromatography/mass spectrometry. **Methods** The diphenyl ether in food packing materials was extracted by soxhlet extraction with dipropyl ether, and then qualitatively analyzed using mass spectrometry detector. The diphenyl ether were qualitatively determined by retention time and molecular fragment peaks. The external standard method was applied for the quantification. **Results** The recoveries of typical diphenyl ether were between 88%~109% with RSD less than 3.9% and limit of detection was 0.032~0.067 mg/L. **Conclusion** The method is convenient and reproducible for determination of diphenyl ether from the food packing materials.

KEY WORDS: food packing; ether; gas chromatography/mass spectrometry; detection

目前以新型食品包装材料为代表, 由于追求高性能, 在生产制造过程中往往加入数量众多的添加剂, 如稳定剂、抗氧化剂、增塑剂、抗菌剂等, 在满足包装性能(运输、储存、销售、使用)的同时也造成了极大的安全隐患, 其中二苯醚类物质作为抗菌剂在抑菌包装材料等领域有较为广泛的应用, 但同时也存在着对人体健康的安全隐患^[1-4]。目前国外发达

国家如欧、美等已开始限制羟基二苯醚的使用, 而我国对于羟基二苯醚类物质的检测、使用安全在研究上存在空白。因此建立起一种检测食品包装材料中二苯醚类有机物的分析方法显得尤为重要^[5]。

有研究人员采用液相色谱法测定了塑料、电子电气产品中部分二苯醚类物质^[6], 但利用气相色谱法测定食品包装材料中二苯醚类物质尚未见报道。本文采

*通讯作者: 李宁涛, 研究员, 主要研究方向为食品接触材料、危险品及包装。E-mail: lint@tjciq.gov.cn

*Corresponding author: LI Ning-Tao, Researcher, Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.33, Youyi Road, Hexi District, Tianjin 300042, China. E-mail: lint@tjciq.gov.cn

用气相色谱法,结合萃取、浓缩、外标定量测定食品接触材料中典型二苯醚类物质^[7]。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

CLARUS600 GC/MS 气相色谱/质谱仪,购自 PE 公司。

三氯-羟基二苯醚(THE, CAS: 3380-34-5),二羟基二苯醚(DDE, CAS: 1965-09-9),二甲基二苯醚(DME, CAS: 51801-69-5),二苯基醚(DHE, CAS: 101-84-4),均为色谱纯。

1.2 实验条件

色谱条件: HP-5MS 色谱柱(60 m×0.25 mm);柱温采用程序升温模式,150 °C(5 min),3 °C/min 升至 250 °C(30 min);进样口温度 260 °C;载气为高纯氦气;流速 1 mL/min;分流比 20:1 分流进样 进样量 1 μL。

质谱条件: 电离方式 EI; 电离能量 70 eV; 传输线温度 280 °C, 离子源温度 230 °C, 扫描范围 50~512 u。

2 结果与分析

2.1 样品分析

待测样品中二苯醚采用浸泡迁移、色谱分析方法进行检测,对于浓度较低的浸泡液经过必要的蒸发、浓缩定容后进行检测。将 2.0 g 经粉碎样品经浸泡、过滤后,旋转蒸发至近干,以溶剂定容后进样分析,所得典型色谱图及对应物质质谱图如图 1 和图 2 所示。

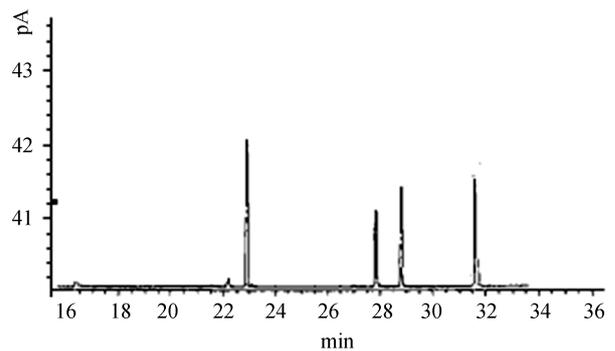


图 1 典型样品分析色谱图

Fig. 1 Chromatography of the typical sample

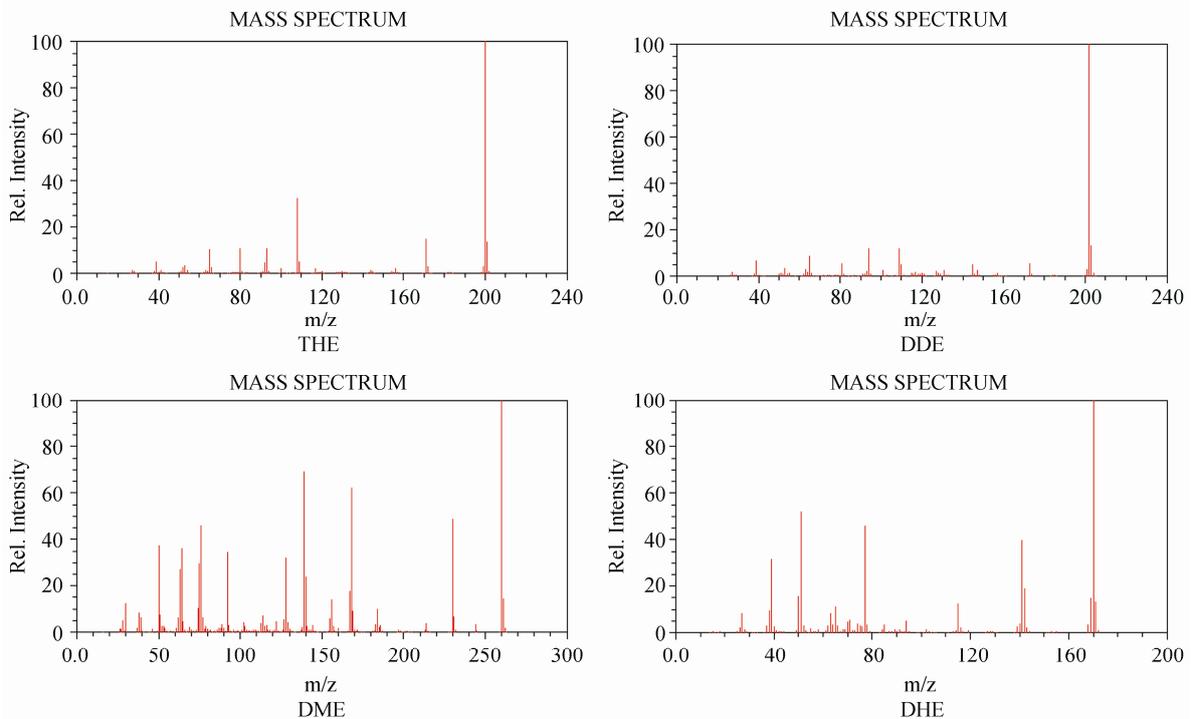


图 2 样品质谱图

Fig. 2 Mass spectrum of the typical sample

2.2 样品基质的影响

样品基质中的二苯醚类物质萃取迁移符合迁移过程模拟规律, 检测对象经历“基质内部-基质表面-迁移至浸泡液-浸泡液内扩散”四个步骤, 其中样品基质不同、浸泡迁移溶剂、浸泡迁移方式等对样品迁移浸泡量影响最为显著^[8]。

实验采用超声萃取, 萃取温度为 80 °C, 萃取剂用量为 100 mL 浸泡液/2 g 样品。浸泡液经浓缩至近干后, 以乙醚溶解、定容后进样分析。通过保留时间、典型碎片离子峰定性, 外标法定量。不同基质中浸泡迁移二苯醚检出结果如表 1 所示。

结果表明相同添加量条件下, 功能型、复合材料中的迁移量较单一材质样品偏高, 其原因可归结为复合型材料受其所含的其他添加剂协同效应影响, 二苯醚类物质更加容易迁移、逸出, 检出量较高。

2.3 迁移溶剂的影响

浸泡迁移过程同样属于样品介质中“溶质”溶解进入“溶剂”即浸泡液的过程^[9], 试验考察了乙醇、二正丙醚、橄榄油三种类型迁移溶剂的影响。浸泡温度 70 °C、萃取剂用量为 100 mL 浸泡液/2 g 样品, 浸泡液经浓缩、溶解定容后进样分析, 结果如表 2 所示。

结果表明, 由于醚类溶剂从结构上, 拥有同检测目标产物类似的分子结构, 因此采用醚类溶剂拥有最佳浸泡迁移效果, 常用食品接触材料检测浸泡液如乙醇、橄榄油浸泡迁移效果较差。

2.4 浸泡迁移方式的影响

试验考察了常规浸泡、超声浸泡、索氏提取三种方式条件下浸泡迁移物种二苯醚含量, 其中浸泡液为二正丙醚, 萃取剂用量为 100 mL 浸泡液/2 g 样品, 浸泡液经浓缩、溶解定容后进样分析, 结果如表 3 所示。结果表明, 超声浸泡方式与索氏提取效果相当, 均优于常规浸泡方式。

2.5 工作曲线、检测限及方法回收率

本研究采用峰面积对待测物质浓度作图, 绘制标准工作曲线, 利用最小二乘法进行线性拟合, 得到四种检测对象的回归方程及相关的系数, 通过逐步稀释测定各组分的最低检出限($S/N=5$), 方法精密度通过在相同色谱条件下测定 6 份标准样品计算得到, 以峰面积相对标准偏差考量, 通过不同浓度添加量测定方法回收率, 结果如表 4 所示。结果表明, 在试验条件范围内, 各检测对象回收率介于 88%~109%, 检出限及精密度满足分析检测需求。

表 1 不同介质中二苯醚类物质检出量
Table 1 Detection results of diphenyl ether in different kinds of materials

材质	PE	PP	复合包装	保鲜包装	功能包装
总检出量(mg/L)	62	59	107	79	96

注: 浸泡液二正丙醚, 浸泡时间 60 min

表 2 不同迁移溶剂中二苯醚类物质检出量
Table 2 Detection results of diphenyl ether in different kinds of solvents

浸泡液	乙醇	二正丙醚	橄榄油
总检出量(mg/L)	67	97	55

注: 样品基质为复合包装, 浸泡时间 60 min

表 3 不同浸泡方式二苯醚类物质检出量
Table 3 Detection results of diphenyl ether with different kinds of immersion methods

浸泡液	常规浸泡	超声浸泡	索氏提取
总检出量(mg/L)	89	103	119

注: 样品基质为复合包装, 浸泡时间 60 min

表4 工作曲线及其检测限、精密度、回收率
Table 4 Regression equations, detection limit, precision and recovery

组分	保留时间(min)	回归方程	相关系数	检测限(mg/L)	RSD% (n=6)	回收率(%)
三氯-羟基二苯醚(THE)	23.017	$Y=69652X-337$	0.9980	0.032	3.9	88~97
二羟基二苯醚(DDE)	27.878	$Y=121157X+109$	0.9961	0.028	2.5	90~109
二甲基二苯醚(DME)	28.991	$Y=25632X-228$	0.9931	0.067	2.0	92~98
二苯基醚(DHE)	31.703	$Y=32008X-101$	0.9898	0.055	3.3	89~101

3 结论

采用索氏提取,以二正丙醚为萃取剂,结合气相色谱/质谱方法检测食品包装材料中二苯醚类物质,方法重现性好,适用样品基质广泛,样品检出限低,方法快速、便捷,适用于食品包装材料中二苯醚类物质检测。

参考文献

- [1] 汪云. 国外在纸基复合包装、复合塑料包装技术的新进展[J]. 包装世界, 2005, 1: 67.
Wang Y. New progress abroad in paper-based composite plastic packaging technology [J]. Packag Word, 2005, 1: 67.
- [2] 周大纲, 许乾慰. 一种耐高温耐腐蚀增强塑料复合材料的研究[J]. 塑料助剂, 2010, 5: 40-42.
Zhou DG, Xu QW. Study on a heat-resisting and anti-corrosive reinforced plastics composite [J]. Plast Addit, 2010, 5: 40-42.
- [3] 朱丹阳, 王英, 张春华, 等. 引入不对称结构对聚酰亚胺模塑料加工性能的改善[J]. 应用化学, 2013, 2: 239-241.
Zhu DY, Wang Y, Zhang CH, *et al.* Processability improvement of polyimide by adding asymmetric structure in molecular chain [J]. Chin J Appl Chem, 2013, 2: 239-241.
- [4] 胡兴军. 国内外食品用塑料包装的市场和技术进展[J]. 中国包装, 2006, 3: 106-109.
Hu XJ. Market and technology progress of plastic food packaging [J]. China Packag, 2006, 3: 106-109.
- [5] 潘卫春, 吴义彪, 陈忠平, 等. 4,4-二氨基二苯醚的研究进展[J]. 化工时刊, 2012, 26(5): 43-48.
Pan WC, Wu YB, Chen ZP, *et al.* Progress in research of, 4,4-diaminodiphenyl ether [J]. Chem Ind Times, 2012, 26(5)43-48.
- [6] Anton B, Irina S, Ivan M, *et al.* Facilitation of electrical bain self stimulation behavior by abused solvents [J]. Pharmacol Biochem Behav, 2003, 75(1): 199.
- [7] 罗茜, 马立新, 夏传海, 等. 气相色谱/质谱与气相色谱/原子发射光谱联用分析多氯邻羟基二苯醚类化合物[J]. 分析化学, 2004, 32(7): 852-856.
Luo Q, Ma LX, Xia CH, *et al.* Analysis of polychlorinated phenoxyphe-nols by the combination of gas chromatography with mass spectrometry and gas chromatography with atomic emission detection [J]. Chin J Anal Chem, 2004, 32(7): 852-856.
- [8] 刘志刚, 王志伟. 塑料包装材料化学物向食品迁移的模型研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5): 19-23.
Liu ZG, Wang ZW. Study on mathematical model for predicting migration of chemical substances from plastic packaging materials [J]. Polym Mater Sci Eng, 2007, 23(5): 19-23.
- [9] 李丹, 李忠海, 袁列江, 等. 纸塑包装中 PCBs 的迁移模型及效果评价[J]. 食品与机械, 2012, 3: 162-166.
Li D, Li ZH, Yuan LJ, *et al.* Migration model and evaluation of PCBs in paper and plastic packaging [J]. Food Mach, 2012, 3: 162-166.

(责任编辑:赵静)

作者简介



熊中强, 高工, 主要研究方向为危险品及包装。
E-mail: xiongzq@tjciq.gov.cn



李宁涛, 研究员, 主要研究方向为危险品及包装。
E-mail: lint@tjciq.gov.cn