

顶空-气相色谱质谱法测定食品接触材料中 18种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类的迁移量

刘芸^{1*}, 曾广丰², 刘桂华³, 沈伟建¹, 朱文鑫³, 王志元², 商桂琴⁴, 丁涛¹

(1. 南京海关动植物与食品检测中心, 南京 210001; 2. 广州海关技术中心, 广州 510000; 3. 常州工业及消费品检测有限公司, 常州 213000; 4. 南京海关危险货物与包装检测中心, 常州 213000)

摘要: 目的 建立顶空-气相色谱质谱法同时测定食品接触材料中18种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体迁移量的分析方法。**方法** 采用水、乙酸(体积分数为4%)、乙醇(体积分数为10%、20%和50%)和橄榄油浸泡食品接触材料, 将得到水性模拟物和橄榄油模拟物通过DB-WAX毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)分离, 顶空进样分析, 质谱检测, 保留时间和碎片离子定性, 峰面积定量。**结果** 18种单体在0.05~0.5 mg/L(水性模拟物)及0.3~3.0 mg/L(橄榄油模拟物)的浓度范围内呈良好线性, 相关系数 r 大于0.99。本方法对水基模拟物的检出限均为0.02 mg/L, 定量限均为0.05 mg/L; 对油基食品模拟物的检出限均为0.1 mg/L, 定量限均为0.3 mg/L。加标回收率为81.1%~109%, 相对标准偏差为0.75%~9.4%。**结论** 该方法前处理简单、分离度好、灵敏度高, 能够满足食品接触材料中18种丙烯酸和甲基丙烯酸及其酯类单体迁移量的分析要求。

关键词: 迁移量; 顶空-气相色谱质谱法; 食品接触材料; 丙烯酸酯; 甲基丙烯酸酯

Determination of the migration amount of 18 kinds of acrylate and methacrylates in food contact materials by headspace-gas chromatography mass spectrometry

LIU Yun^{1*}, ZENG Guang-Feng², LIU Gui-Hua³, SHEN Wei-Jian¹, ZHU Wen-Xin³,
WANG Zhi-Yuan², SHANG Gui-Qin⁴, DING Tao¹

(1. Nanjing Customs Animal, Plant and Food Testing Center, Nanjing 210001, China; 2. Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510000, China; 3. Changzhou Industrial and Consumer Products Inspection Co., Ltd., Changzhou 213000, China; 4. Nanjing Customs Dangerous Goods and Packaging Inspection Center, Changzhou 213000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of monomer migration of 18 kinds of acrylate and methacrylate in food contact materials by headspace-gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** Water, acetic acid (volume fraction: 4%), ethanol (volume fraction: 10%, 20%, 50%) and olive oil were used to impregnate the food contact material. The aqueous and olive oil mimics were separated on a DB-WAX capillary column (30 m×0.25 mm, 0.25 μm), and analyzed by headspace injection and mass spectrometry. Retention

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1603501)、食品安全国家标准项目(SPAQ-2016-181)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Plan (2018YFC1603501), and the National Food Safety Standard Project (SPAQ-2016-181)

***通信作者:** 刘芸, 高级工程师, 主要研究方向为食品真伪鉴别、功能成分检测、食品包装材料和药品包装材料方法研究。E-mail: liuyun@customs.gov.cn

***Corresponding author:** LIU Yun, Senior Engineer, Animal Plant and Food Testing Center, Nanjing Customs, No.39 Chuangzhi Road, Jianye District, Nanjing 210001, China. E-mail: liuyun@customs.gov.cn

time and fragment ion were used for characterization, peak area were used for quantification. **Results** The 18 kinds of monomers showed good linearity in the concentration range of 0.05–0.5 mg/L (aqueous model) and 0.3–3.0 mg/L (olive oil model), and the correlation coefficient r was greater than 0.99. The limits of detection and limits of quantification were 0.02 mg/L and 0.05mg/L respectively for water-based analogs. The limits of detection and limits of quantification were 0.1 mg/L and 0.3 mg/L respectively for the oil-based food analogues. The recoveries were 81.1%–109%, and the relative standard deviations were 0.75%–9.4%. **Conclusion** This method has the advantages of simple pretreatment, good separation and high sensitivity, and can meet the requirements of the analysis of 18 kinds of acrylic acid and methacrylic acid and their ester monomers in food contact materials.

KEY WORDS: migration; headspace-gas chromatography mass spectrometry; food contact materials; acrylate; methacrylates

0 引言

丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类化合物属于重要的化工原料,具有良好的化学稳定性、耐高温、耐酸碱等优点,也是合成透明材料的优异原料,被广泛应用于塑料、胶黏剂、涂料、纺织、食品、光导纤维等领域^[1-6]。此类物质具有高挥发性,人长期接触可导致慢性中毒,对眼睛、皮肤、呼吸道等产生强烈的刺激性和腐蚀性^[7],严重者还具有一定的致癌性^[8]。日本食品接触材料法规规定20%乙醇模拟物中甲基丙烯酸甲酯单体迁移量不得超过15 μg/mL,韩国食品接触材料法规规定20%乙醇模拟物中甲基丙烯酸甲酯单体迁移量不得超过6 mg/L,同时2个法规均给出了气相色谱法测定甲基丙烯酸甲酯单体的方法。欧盟(EU)NO 10/2011^[9]附录1中列出了丙烯酸类和甲基丙烯酸类单体物质,法规规定这些物质均可用作生产食品接触材料塑料制品的单体或起始物,同时该法规还规定了总迁移限量SML(T)为6 mg/kg。但欧盟法规并未配套检测标准。我国国家标准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》及我国卫生部2011年第23号公告^[10]均对多种丙烯酸酯类特定迁移量做出了明确的规定。

目前,GB 9685—2016允许在食品接触材料及制品(包括塑料、涂料和涂层、橡胶、油墨、粘合剂、纸和纸板材料)中使用丙烯酸类添加剂,在附录中将这类受限物质分为两组,并对迁移总量做规定。有关对食品接触材料中丙烯酸酯类单体迁移量的标准较少,如SN/T 3183—2012《食品接触材料高分子材料聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)中甲基丙烯酸甲酯的测定》测定甲基丙烯酸甲酯的残留量和GB 31604.29—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品甲基丙烯酸甲酯迁移量的测定》测定甲基丙烯酸甲酯的迁移量。检测方法的报道也较少^[11-15],有研究采用气相色谱联用质谱法分别测定了5种和12种丙烯酸酯类单体的迁移量,其他目标物质尚无相关的检测方法标准。因此,建立同时测定食品接触材料中多种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类迁移量的方法具有重要意义。

顶空-气相色谱质谱法具有无需样品前处理,样品浸泡后直接进行顶空分析的优势^[16-20]。本研究通过对色谱柱、顶空时间、顶空温度和氯化钠用量等条件的优化,建立同时测定食品接触材料中18种丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类单体迁移量的顶空气相色谱质谱分析方法,以期补充GB 9685—2016中对丙烯酸类添加剂的使用要求。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

7890A型气相色谱仪、G1888A型顶空自动进样器[配质谱检测器,安捷伦科技(中国)有限公司生产的];所有实验用水均来自Milli-Q超纯水系统;XW-80A型涡旋混合器(上海医科大学仪器厂);高速离心机(德国Sigma公司);LP403分析天平(德国赛多利斯公司)。

2-丙烯酸-2-甲基丙基酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丙酯、2-丙烯酸-1,1-二甲基乙基酯、丙烯酸苯甲酯、2-丙烯酸辛酯、丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸丁酯、2-甲基-2-丙烯酸-1,1-二甲基乙基酯、甲基丙烯酸苯酯、2-甲基-2-丙烯酸丙基酯、甲基丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸异丙酯(纯度均大于99%,上海安谱实验科技公司);无水乙醇、无水乙酸、甲醇、乙酸乙酯(色谱纯,德国Merck公司)。

1.2 标准溶液的配制

分别称取上述18种标准品各25 mg于10 mL容量瓶中,用乙酸乙酯溶解,分别用乙酸乙酯溶解后转移至25 mL棕色容量瓶中,并用乙酸乙酯定容至刻度,将溶液于4 °C下避光保存。

水基食品模拟物混合标准中间液(50 mg/L):分别吸取0.5 mL标准储备溶液于10 mL容量瓶中,加甲醇定容至刻度,混匀,于4 °C下避光保存。油脂类食品模拟物混合标准中间液(50 mg/L):分别吸取0.5 mL标准储备溶液于10 mL容量瓶中,加乙酸乙酯定容至刻度,混匀,于4 °C下

避光保存。

1.3 实验条件

顶空条件: 顶空平衡温度测定水基模拟物为 70 °C, 测定橄榄油模拟物为 120 °C; 气液平衡时间为 20 min; 进样针温度为 70 °C; 振荡速度为 500 r/min。

色谱条件: DB-WAX 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气为氦气, 流速 1 mL/min; 分流进样, 测定水基食品模拟物时分流比 20:1, 测定油脂类食品模拟物时分流比 50:1, 测定替代溶剂试液时分流比 2:1; 进样口温度: 290 °C; 质谱接口温度: 280 °C; 程序升温: 初始温度 35 °C, 保持 8 min; 5 °C/min 升至 60 °C, 保持 3 min; 20 °C/min 升至 160 °C, 保持 2 min; 40 °C/min 升至 220 °C, 保持 3 min。进样量: 顶空进样 250 μL, 液体进样 1 μL。

质谱条件: 电子轰击离子源; 进样口温度 290 °C; 质谱接口温度 280 °C; 离子源温度 230 °C; 选择离子检测采集参数如表 1 所示。

1.4 试验方法

1.4.1 食品模拟物的选择

GB 5009.156—2016 和 GB/T 23296.1—2009 规定食品接触材料迁移实验中食品模拟液主要有 4% (体积分数)乙

酸溶液, 10% (体积分数)乙醇溶液、20% (体积分数)乙醇溶液、50% (体积分数)乙醇溶液和油脂类(橄榄油)模拟液。

1.4.2 常规浸泡

以 1 cm² 食品接触面添加 2 mL 的浸泡液比例, 在 80 °C 下浸泡样品 8 h。

1.4.3 进样方式

对于水基模拟液, 移取 10.0 mL 迁移实验所得食品模拟物试液于已加入 3.0 g 氯化钠的 20 mL 顶空瓶中, 立即用隔垫和铝盖密封, 待测。对于油脂类模拟液, 称取 5.00 g (精确至 0.01 g) 迁移实验所得食品模拟物试液于 20 mL 顶空瓶中, 立即用隔垫和铝盖密封, 待测。

2 结果与分析

2.1 色谱柱的优化

实验中比较了 DB-5MS 柱和 DB-WAX 柱 2 种类型色谱柱对靶标化合物分离的影响, 由于被分析物包括了极性化合物和非极性化合物, 普通的 DB-5MS 弱极性柱对化合物进行分析时, 个别物质峰形易拖尾且重现性差, 而采用 DB-WAX 柱时, 各物质均能保持良好峰形并实现分离, 结果如图 1 所示。

表 1 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯对应的保留时间、定量离子和定性离子
Table 1 Retention times, quantitative ions and qualitative ions corresponding to acrylate and methacrylate

编号	名称	保留时间/min	定量离子	定性离子 1	定性离子 2
1	丙烯酸乙酯	5.824	55	73	99
2	丙烯酸异丙酯	6.102	55	73	99
3	2-丙烯酸-1,1-二甲基乙基酯	6.332	55	57	73, 113
4	甲基丙烯酸异丙酯	8.037	113	87	59
5	2-甲基-2-丙烯酸-1,1-二甲基乙基酯	8.206	57	69	87
6	甲基丙烯酸乙酯	8.218	86	69	99, 114
7	丙烯酸正丙酯	9.762	55	73	85
8	丙烯酸仲丁酯	10.210	55	73	99
9	2-丙烯酸-2-甲基丙基酯	11.446	55	73	85
10	甲基丙烯酸仲丁酯	12.111	56	87	41
11	2-甲基-2-丙烯酸丙基酯	12.157	59	87	69
12	甲基丙烯酸异丁酯	13.688	69	56	87
13	丙烯酸正丁酯	14.094	55	73	85, 56
14	甲基丙烯酸丁酯	16.631	69	87	56
15	2-丙烯酸辛酯	21.141	55	70	84, 112
16	甲基丙烯酸苯酯	23.282	69	94	162
17	丙烯酸苯甲酯	23.911	55	91	117, 162
18	甲基丙烯酸苯甲酯	24.202	91	69	131

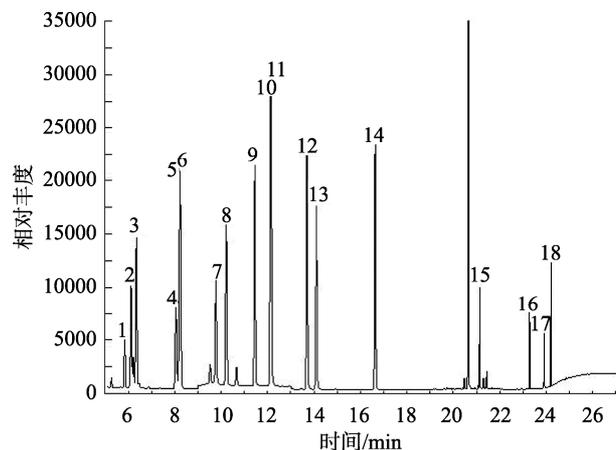


图1 10%乙醇模拟物中18种丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类标准溶液(100 µg/L)的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion current chromatograms of 18 kinds of acrylate and methacrylate standard solutions (100 µg/L) in 10% ethanol stimulant

2.2 顶空条件的优化

2.2.1 平衡温度和平衡时间的选择

以油脂类(橄榄油)模拟液为例,进行顶空平衡温度和平衡时间的优化。在2组化合物中分别选择一个代表性化合物优化顶空平衡温度。丙烯酸酯类选择丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸酯类选择甲基丙烯酸丁酯用于考察平衡温度和平衡时间的优化。

在40~90 °C考察2组目标物在仪器响应的的影响,平衡时间为20 min。结果如图2~3所示,当平衡温度从40 °C升高到70 °C,2组化合物的响应峰面积均提高,并在70 °C峰面积达到最大值。当平衡温度升高至80 °C和90 °C时,峰面积不再增加,且有所减小。可能的原因是当温度大于70 °C,顶空瓶内气相中水蒸气的比例较大,对目标物的响应产生影响。在5~30 min内考察2组目标物在仪器响应的的影响,平衡温度为70 °C。当平衡时间从5 min增大到30 min,2组化合物的响应峰面积均提高。如图4和图5所示,当平衡时间增大至20 min时,继续增大平衡时间峰面积不再增加。可能的原因是当平衡时间大于20 min,顶空瓶内已经达到气液平衡状态。

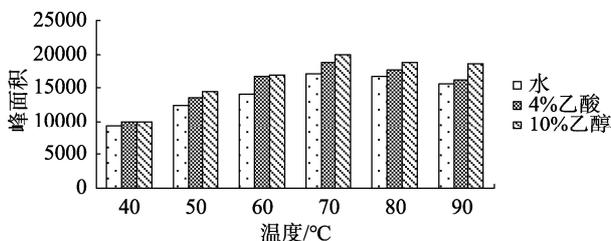


图2 平衡温度对丙烯酸丁酯响应的影响

Fig.2 Effects of equilibrium temperature on response of butyl acrylate

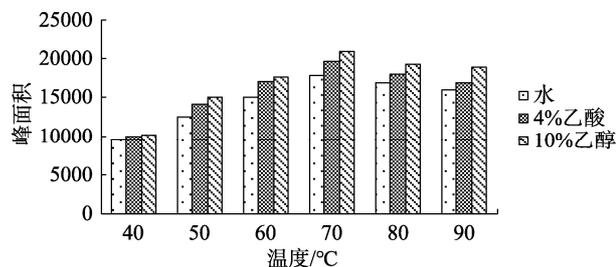


图3 平衡温度对甲基丙烯酸丁酯响应的影响

Fig.3 Effects of equilibrium temperature on the response of butyl methacrylate

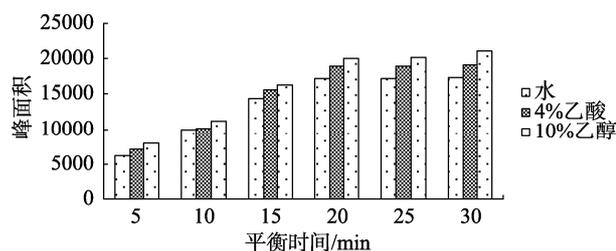


图4 平衡时间对丙烯酸丁酯响应的影响

Fig.4 Effects of equilibrium time on the response of butyl acrylate

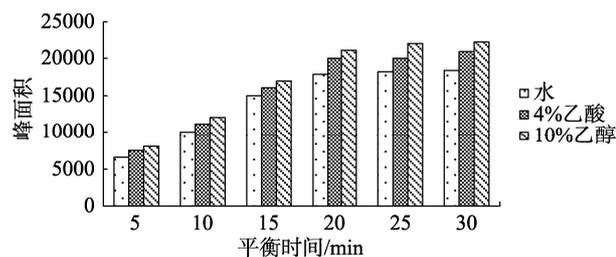


图5 平衡时间对甲基丙烯酸丁酯响应的影响

Fig.5 Effects of equilibration time on response of butyl methacrylate

2.2.2 氯化钠用量和模拟物体积优化

以油脂类(橄榄油)模拟液为例,进行顶空平衡时间的优化。实验中比较了氯化钠使用量和模拟物体积对测定的影响。丙烯酸类化合物分组中选取丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸类化合物分组中选取甲基丙烯酸丁酯作为考察对象。在顶空法中,氯化钠的加入量可使水相饱和,促进挥发物进入气相,加快气液平衡。实验用4%乙酸模拟物考察了氯化钠加入量对实验结果的影响,氯化钠的加入量分别为1、2、3、4、5 g,结果发现随着氯化钠的加入量增大,目标物的响应也增大,当氯化钠加入量大于3 g时,响应不再增大,此时水相基本饱和,因此本研究选取的氯化钠加入量为3 g。

在顶空法中,顶空瓶中样品量越大,则气液体积比越小,顶空气体中目标物的浓度越大。研究用4%乙酸模拟物考察了模拟物体积对实验结果的影响,模拟物的体积分别为4、6、8、10、12、14 mL,结果发现模拟物体积越大,目标物的响应也增大。但是由于本研究中涉及的模拟物含有

水, 当选取较大的模拟物体积时, 顶空中水蒸气的含量也越大。考虑到水蒸气太高会影响会本研究目标物的峰型、实验的重现性及毛细管柱的寿命, 本研究选取的模拟物体积为 10 mL。

2.3 方法学评价

2.3.1 线性范围及检出限

分别使用水、4% (V:V) 乙酸, 10% (V:V) 乙醇、20% (V:V) 乙醇、50% (V:V) 乙醇模拟物配制 18 种化合物标准曲线, 分别移取 40、100、150、200、400、1000 μL 混合标准中间液 (50 mg/L) 于 100 mL 容量瓶中, 用 50% (体积分数) 乙醇溶液定容, 分别移取 10 mL 各浓度溶液于 5 个顶空瓶中, 分别加入 3.0 g 氯化钠, 立即用隔垫和铝盖密封, 待测。所得标准工作溶液质量浓度分别为 0.02、0.05、0.075、0.1、0.2、0.5 mg/L。采取同样方式, 分别用其他水基食品模拟物配制同样浓度系列的标准工作溶液。以靶标物质的浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为横坐标, 以对应面积值为纵坐标, 作线性回归方程。采用空白样品加标方式进行测定检出限和定量限, 计

算目标峰的 S/N 值, 本方法对水基模拟物的检出限均为 0.02 mg/L, 定量限均为 0.05 mg/L; 在 0.05~0.5 线性范围内相关系数均大于 0.99。检出限能够满足信噪比 $S/N \geq 3$, 定量限能够满足 $S/N \geq 10$ 的要求。50%乙醇模拟液的线性回归范围如表 2 所示。

对于油基模拟物, 分别称取 5.00 g (精确至 0.01 g) 橄榄油模拟物于 6 个顶空瓶中, 用移液器分别移取 30、60、80、100、120、150 μL 混合标准中间液 (50 mg/L) 至顶空瓶中, 立即用隔垫和铝盖密封, 涡旋均匀后待测。所得标准工作溶液质量浓度分别为 0.30、0.60、0.80、1.0、1.2、3.0 mg/L。以靶标物质的浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为横坐标, 以对应面积值为纵坐标, 作线性回归方程。采用空白样品加标方式进行测定检出限和定量限, 计算目标峰的 S/N 值, 本方法对油基食品模拟物的检出限均为 0.1 mg/L, 定量限均为 0.3 mg/L, 在 0.3~3 mg/L 线性范围内相关系数均大于 0.99。检出限能够满足信噪比 $S/N \geq 3$, 定量限能够满足 $S/N \geq 10$ 的要求。

表 2 18 种物质的回归方程、线性范围及相关系数(50%乙醇食品模拟物)

Table 2 Regression equations, linear ranges and correlation coefficients of 18 kinds of substances (50% ethanol food simulant)

化合物名称	回归方程	相关系数	线性范围/(mg/L)	检出限/(mg/L)	定量限/(mg/L)
2-丙烯酸-2-甲基丙基酯	$Y=84.62X+1166$	0.999	0.05~0.5	0.02	0.05
丙烯酸乙酯	$Y=51.34X+7720$	0.996	0.05~0.5	0.02	0.05
丙烯酸正丁酯	$Y=60.93X+1634$	0.999	0.05~0.5	0.02	0.05
丙烯酸异丙酯	$Y=59.33X+771.9$	0.999	0.05~0.5	0.02	0.05
丙烯酸丙酯	$Y=54.27X+1411$	0.999	0.05~0.5	0.02	0.05
2-丙烯酸-1,1-二甲基乙基酯	$Y=50.60X+681.4$	0.998	0.05~0.5	0.02	0.05
丙烯酸苯甲酯	$Y=39.53X+169.8$	0.999	0.05~0.5	0.02	0.05
2-丙烯酸辛酯	$Y=10.01X+62.28$	1.000	0.05~0.5	0.02	0.05
丙烯酸仲丁酯	$Y=75.36X+1174$	0.999	0.05~0.5	0.02	0.05
甲基丙烯酸乙酯	$Y=6.152X+186.6$	0.997	0.05~0.5	0.02	0.05
甲基丙烯酸异丁酯	$Y=62.49X+1264$	0.999	0.05~0.5	0.02	0.05
甲基丙烯酸丁酯	$Y=40.10X+852.0$	0.998	0.05~0.5	0.02	0.05
甲基 2-丙烯酸-1,1-二甲基乙基酯	$Y=50.62X+1220$	1.000	0.05~0.5	0.02	0.05
甲基丙烯酸苯酯	$Y=69.97X+735.7$	1.000	0.05~0.5	0.02	0.05
甲基丙烯酸丙酯	$Y=3.77X+111.7$	0.998	0.05~0.5	0.02	0.05
甲基丙烯酸苯甲酯	$Y=69.30X+772.4$	1.000	0.05~0.5	0.02	0.05
甲基丙烯酸仲丁酯	$Y=13.66X+163.1$	1.000	0.05~0.5	0.02	0.05
甲基丙烯酸异丙酯	$Y=40.69X+247.5$	0.999	0.05~0.5	0.02	0.05

2.3.2 回收率

采用实际样品复合包装材料作为实验样品,按照 GB 31604.1—2015 的要求进行迁移实验。根据标准曲线范围,样品按 1 倍定量限、2 倍定量限和 5 倍定量限浓度添加,质量浓度水平即 50.0、100、250 $\mu\text{g/L}$ 进行加标回收实验,每个水平重复实验 6 次。实验结果表明,加标回收率在 81.1%~109% 范围内,相对偏差范围为 0.75%~9.4%,方法的准确度和精密度良好,完全满足 GB/T 27404—2008 中的分析要求,该方法能够用于日常分析的检测。

2.4 实际样品的测定

应用本方法对来自实验室 103 例样品进行分析,材质包括涂料、塑料、纸质、有印刷和粘结剂的复合膜、片材等,检测浸泡液中的丙烯酸和甲基丙烯酸及其酯类

的浓度水平。18 种化合物中有检出的样品为 9 个,未检出的样品为 94 个,检出率约为 8.7%,其中丙烯酸辛酯和丙烯酸仲丁酯的检出率较高。具体阳性样品检测信息如表 3 所示。

3 结论

本研究建立了顶空气相色谱质谱法对食品接触材料中丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类单体在水、乙酸、乙醇和橄榄油等 4 种模拟物中迁移量的测定方法。该方法具有灵敏度高、回收率高和准确度高的特点,可同时测定 18 种有毒有害单体。该方法的定量限能够满足国家限量要求,可以用于食品接触材料中丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类单体迁移量的实际检验工作。

表 3 实际样品测定结果
Table 3 Results of actual sample

编号	样品名称	材质	食品模拟物	迁移实验条件 (温度和时间)	检测结果
1	塑料片	离子型乙烯共聚物	10%乙醇	20 $^{\circ}\text{C}$, 10 d	甲基丙烯酸丙酯: 6.59 mg/L
2	包装膜	塑料	10%乙醇	60 $^{\circ}\text{C}$, 10 d	丙烯酸辛酯: 0.31 mg/L; 丙烯酸仲丁酯: 0.32 mg/L
3	防油纸	纸制品	4%乙酸	100 $^{\circ}\text{C}$, 1 h	丙烯酸辛酯: 0.05 mg/L; 丙烯酸仲丁酯: 0.07 mg/L
4	纸杯	纸制品	10%乙醇	60 $^{\circ}\text{C}$, 10 d	丙烯酸仲丁酯: 0.14 mg/L
5	纸杯	纸制品	10%乙醇	60 $^{\circ}\text{C}$, 10 d	丙烯酸仲丁酯: 0.12 mg/L
6	纸杯	纸制品	10%乙醇	100 $^{\circ}\text{C}$, 1 h	丙烯酸辛酯: 0.04 mg/L
7	防油纸	纸制品	4%乙酸	60 $^{\circ}\text{C}$, 10 d	丙烯酸辛酯: 0.22 mg/L
8	防油纸	纸制品	10%乙醇	60 $^{\circ}\text{C}$, 10 d	丙烯酸辛酯: 0.25 mg/L
9	纸盘	纸制品	4%乙酸	60 $^{\circ}\text{C}$, 10 d	丙烯酸辛酯: 0.34 mg/L

参考文献

- 王昊, 王晓宁, 廖青. 静态顶空-气相色谱-质谱联用法同时检测涂层织物中的 6 种异味物质[J]. 北京服装学院学报, 2010, 34(2): 54-60.
WANG H, WANG XN, LIAO Q. Static headspace-gas chromatography-mass spectrometry simultaneous detection of 6 kinds of odor substances in coated fabrics [J]. Beijing Inst Cloth Tech, 2010, 34(2): 54-60.
- 魏争, 黄洪. cR 体系中的 MMA 单体残留量[J]. 化学与生物工程, 2009, 26(8): 83-84.
WEI Z, HUANG H. Residual amount of MMA monomer in cR system [J]. Chem Biol Eng, 2009, 26(8): 83-84.
- 赵鸿雁, 曹国凡, 张晓玲, 等. 顶空气相色谱法测定骨水泥中甲基丙烯酸甲酯释放量[J]. 理化检验(化学分册), 2009, 45(6): 707-709.
ZHAO HY, CAO GF, ZHANG XL, et al. Determination of methyl methacrylate released from bone cement by headspace gas chromatography [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2009, 45(6): 707-709.
- 欧云付, 尹平河, 赵玲, 等. 有机玻璃雕刻过程中有害气体的 3 阶段预浓缩 GC/MS 分析[J]. 分析试验室, 2006, 25(4): 68-71.
OU YF, YIN PH, ZHAO L, et al. Three-stage pre-concentration GC/MS analysis of harmful gases in the plexiglass engraving process [J]. Chin J Anal Lab, 2006, 25(4): 68-71.
- 申屠鲜艳, 张雯. 涂层中丙烯酸酯类残留单体的测定[J]. 印染, 2008, (5): 33-35.
SENGTU XY, ZHANG W. Determination of acrylic residual monomers in coatings [J]. Dye Finish, 2008, (5): 33-35.
- 李英, 李成发, 孙小颖, 等. 气相色谱法测定食品接触材料中 12 种单体的迁移量[J]. 包装工程, 2015, 36(11): 36-41.
LI Y, LI CF, SUN XY, et al. Determination of the migration amount of 12 monomers in food contact materials by gas chromatography [J]. Packa Eng, 2015, 36(11): 36-41.
- 龚淑果, 孔波, 虞苏行, 等. 液液萃取-气相色谱-质谱联用法同时检测烟用水基胶中的 23 种酯类化合物 [J]. 色谱, 2013, 31(10): 989-994.
GONG SG, KONG B, TUO SX, et al. Simultaneous determination of 23 ester compounds in cigarette water-borne adhesives by liquid-liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(10): 989-994.
- 刘丹, 陈晓青, 吴名剑, 等. 顶空气相色谱-质谱联用法测定胶黏剂中的丙烯酸酯类残余单体[J]. 色谱, 2011, 29(12): 1179-1182.

- LIU D, CHEN XQ, WU MJ, *et al.* Determination of residual acrylic monomers in adhesives by headspace gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(12): 1179–1182.
- [9] (EU) No 10/2011 Commission Regulation (EU) No 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [Z].
- [10] 中华人民共和国卫生部公告第 23 号 [EB/OL]. [2002-03-28]. http://www.gov.cn/gongbao/content/2003/content_62573.htm [2021-04-06]
Ministry of Health. No. 23 Bulletin of the Ministry of Health of the People's Republic of China [EB/OL]. [2002-03-28]. http://www.gov.cn/gongbao/content/2003/content_62573.htm [2021-04-06]
- [11] 李英, 李成发, 陈枝楠, 等. 气相色谱-质谱法同时测定食品模拟物中多种丙烯酸酯类单体[J]. *中国卫生检验杂志*, 2015, 25(14): 2272–2276.
LI Y, LI CF, CHEN ZN, *et al.* Simultaneous determination of multiple acrylate monomers in food simulants by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2015, 25(14): 2272–2276.
- [12] 李英, 李成发, 陈旭辉, 等. 固相微萃取-气相色谱/质谱法测定塑料食品接触材料中 5 种丙烯酸酯类单体迁移量[J]. *塑料科技*, 2014, 42(1): 115–119.
LI Y, LI CF, CHEN XH, *et al.* Determination of migration of five acrylate monomers in plastic food contact materials by solid phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Plast Sci Technol*, 2014, 42(1): 115–119.
- [13] 陈国灿, 陈江, 王晶, 等. 顶空-气相色谱法测定化妆品中甲基丙烯酸甲酯含量[J]. *日用化学工业*, 2020, 50(8): 576–580.
CHEN GC, CHEN J, WANG J, *et al.* Determination of methyl methacrylate in cosmetics by headspace-gas chromatography [J]. *Daily Chem Ind*, 2020, 50(8): 576–580.
- [14] 李彦, 张雪雁. GC-MS 法测定人工晶状体中甲基丙烯酸甲酯单体残留量[J]. *化学工程师*, 2018, 32(3): 21–24.
LI Y, ZHANG XY. Determination of residual methyl methacrylate monomer in intraocular lens by GC-MS [J]. *Chem Eng*, 2018, 32(3): 21–24.
- [15] 盛培培, 陆龙飞. 气相色谱测定工作场所空气中的甲基丙烯酸甲酯[J]. *广州化工*, 2018, 46(2): 109–111.
SHENG PP, LU LF. Determination of methyl methacrylate in the air of workplace by gas chromatography [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2018, 46(2): 109–111.
- [16] HWANG YS, YANG JS, LEE HW, *et al.* Optimization and comparison of headspace hot injection and trapping, headspace solid-phase microextraction, and static headspace sampling techniques with gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of volatile compounds in Kimchi [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2020, 134: 1276–1283.
- [17] GUO MZH, SHAO LL, LI HJ, *et al.* Assay of dried blood spot from finger prick for sodium valproate via ink auxiliary headspace gas chromatography mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1601: 335–339.
- [18] LIM H, SHIN H. In-solution derivatization and detection of glyoxal and methylglyoxal in alcoholic beverages and fermented foods by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Compos Anal*, 2020, 92: 156–163.
- [19] YU M, YANG XQ, FAN R, *et al.* Non-target screening analysis of volatile organic compounds in drinking water by headspace-solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2020, 48(9): 1228–1235.
- [20] WANG Y, HE T, WANG J, *et al.* High performance liquid chromatography fingerprint and headspace gas chromatography-mass spectrometry combined with chemometrics for the species authentication of *Curcuma rhizome* [J]. *J Pharm Biom Anal*, 2021, 202: 115–119.

(责任编辑: 王 欣 于梦娇)

作者简介



刘 芸, 高级工程师, 主要研究方向为食品真伪鉴别、功能成分检测、食品包装材料和药品包装材料方法研究。

E-mail: liuyun@customs.gov.cn