

顶空-气相色谱/质谱法测定与食品接触的聚苯乙烯塑料成型品中苯乙烯迁移量

俞 晔^{1*}, 陈朝方², 刘海珍¹, 陈晶红²

(1. 张家港出入境检验检疫局, 张家港 215600;
2. 珠海出入境检验检疫局综合技术中心, 珠海 519015)

摘要: **目的** 建立与食品接触的聚苯乙烯(PS)塑料成型品中苯乙烯迁移量的测定方法。**方法** 以水和大豆油为食品模拟液, 建立了顶空-色谱质谱(HS-GC/MS)联用法直接测定食品模拟物中的苯乙烯。**结果** 在两种不同的食品模拟物中, 方法的回收率为 87.5~99.6%, 相对标准偏差在 2.5~6.4%, 检测限小于 0.01 μg/mL。**结论** 该方法灵敏度高、定量准确、重现性好, 测定低限能够满足国际限量要求。

关键词: 顶空-色谱质谱联用; 苯乙烯; 食品模拟物

Determination of migration of styrene of polystyrene plastic moldings in directly contact with foodstuffs by HS-GC/MS

YU Ye^{1*}, CHEN Cao-Fang², LIU Hai-Zhen¹, CHEN Jin-Hong²

(1. Zhangjiagang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Zhangjiagang 215600, China;
2. Zhuhai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Zhuhai 519015, China)

ABSTRACT: Objective To establish a new method for determination of styrene from polystyrene plastic moldings in food simulants. **Methods** A method was developed for the determination of styrene in food simulants (water and soyabean oil) by headspace gas chromatography-mass spectrometry directly. **Results** In two simulants, average recoveries ranged from 87.5 to 99.6% with relative standard deviations (RSD) between 2.5 and 6.4%. The detection limit was less than 0.01 μg/mL. **Conclusion** This method has good sensitivity, accuracy and reproducibility. The limit of quantitation of this method can meet the international standard.

KEY WORDS: HS-GC/MS; food simulants; styrene

1 引言

塑料在食品包装领域得到了广泛的应用, 主要是由于其良好的性能和低廉的价格。然而塑料内常含有单体、添加剂、加工助剂、低聚体、分解产物等物质, 这些物质会在与食品接触过程中透过包装, 向食品内发生迁移而污染食品, 其中一些迁移物具有毒

性甚至是致癌作用, 对消费者的健康构成危害, 这就引发了国内外对包装材料物质迁移安全性的关注与研究。

苯乙烯(styrene)是重要的聚合物单体, 主要用于生产聚苯乙烯塑料、丁苯橡胶, 制造泡沫塑料, 还可与多种单体共同聚合, 产品用途极为广泛, 其中就包括食品接触材料方面的应用。在此类塑料制品与食品

基金项目: 国家质检总局项目(2007IK173)

*通讯作者: 俞晔, 高级工程师, 主要从事食品安全检测工作。Email: yuyeci@sina.com

长期接触过程中, 苯乙烯单体会通过不同途径迁移进入食品, 进而危及消费者的健康。然而我国在食品包装安全方面的基础研究, 特别是在食品包装材料迁移的研究方面, 尚处于起步阶段。因此, 建立食品模拟物中苯乙烯残留检测方法, 进行研究与食品接触的 PS 塑料成型品中苯乙烯迁移量迫在眉睫。

苯乙烯单体的检测, 尤其是聚苯乙烯制品的检测, 以气相色谱法居多。如朱生慧^[1]用二甲基甲酰胺提取苯乙烯后进行 GC 检测; 袁丽凤等^[2]用溶解沉淀-气相色谱法测定对丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)塑料中的残留单体; 林洪等^[3]对苯乙烯的快速气相色谱测定方法进行了研究; 许德珍等^[4]用乙醇-水做提取剂, 对聚苯乙烯日用品中的苯乙烯进行顶空气相测定; 日本国立医药仪器食品卫生研究所河村叶子等^[5,6]对食品包装用聚苯乙烯成型制品中的苯乙烯低聚物进行了详细的研究。但是食品模拟物中苯乙烯残留的检测, 尚未见报道。本文采用 HS-GC/MS 技术, 建立了与食品接触的 PS 塑料成型品中苯乙烯迁移量的测定方法, 能够满足苯乙烯迁移研究要求。

2 材料和方法

2.1 试剂与材料

N, N-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯); 氯化钠(分析纯); 蒸馏水: 煮沸冷却至室温待用; 苯乙烯标准品(含量>99.5%, GC)。

2.2 仪器与设备

DSQ II/TRACE GC ULTRA 气质联用仪(美国菲尼根质谱公司), 配 Triplus 自动进样器的; Agilent 5975C/7890A 气质联用仪(美国安捷伦科技有限公司), 配 7694E 顶空进样器; 690 DAE 型超声波清洗器(Crest Ultrasonics Co.); Milli-Q 超纯水制备系统(Millipore Co.); AG204 型分析天平(METTLER TOL-EDO Co.)。

2.3 HS-GC/MS 分析条件

色谱条件: DB-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); Triplus 三合一顶空自动进样器; 载气: 高纯氦气(99.999%); 柱温升温程序: 35 °C, 保持 1min, 以 10 °C/min 升温速率升温至 150 °C, 以 25 °C/min 升温至 280 °C; 进样口温度: 250 °C; 分流进样: 进样量 1 mL, 分流比为 60 : 1。

质谱条件: 采用选择离子模式(SIM)检测: 特征

离子 91, 92, 104, 定量离子 104; 溶剂延时 2.5 min。

顶空条件: 7694E 顶空进样器: 炉温 70 °C, 传输线温度 100 °C, 定量环温度 110 °C; 平衡时间 30 min, 加压时间 0.4 min, 压力 20 psi, 定量管填充时间 0.05 min, 定量管体积 1 mL; GERSTEL MPS2, Triplus 顶空进样器: 炉温 70 °C, 顶空进样针温度 80 °C; 平衡时间 30 min。

2.4 标准溶液

2.4.1 苯乙烯标准储备溶液: 准确称取苯乙烯标准品 0.100 g, 用 DMF 溶解并定容于 100 mL 容量瓶中, 配制成浓度为 1000 μg/mL 的标准储备溶液, 保存于 4 °C 冰箱中备用。

2.4.2 水系列标准工作液: 分别准确移取一定体积的苯乙烯标准储备溶液, 用水稀释成适用浓度的标准中间工作液, 保存于 4 °C 冰箱中备用。

2.4.3 植物油系列标准工作液: 分别准确移取一定体积的苯乙烯标准储备溶液, 用精炼大豆油稀释成适用浓度的标准中间工作液, 保存于 4 °C 冰箱中备用。

2.5 样品处理

将聚苯乙烯(PS)包装材料进行剪裁, 剪成 1 cm×1 cm×1.303 mm 的小片, 表面积约为 2.5 cm², 称取 2 g PS 碎片分别置于 200 mL 水和大豆油中, 浸泡不同时间(5 min-240 min)后, 直接移取 1 mL 食品模拟物于含有 0.5 g NaCl 的 10 mL 顶空瓶中, 用含有聚四氟乙烯膜隔垫的盖子密封, 待测。

3 结果与讨论

3.1 模拟介质的确定

由于塑料食品包装材料可能与各种不同类型食品接触, 不可能针对所有可能与之接触的食品开展迁移量检测, 因此有必要选择不同类型的溶剂(即食品模拟物)来模拟可能包裹的不同食品。本方法在参照欧盟指令 82/711/EEC “与食品接触的塑料材料和制品中的组分迁移检测使用的模拟物清单”基础上确定了苯乙烯迁移的食品模拟物, 实验选择蒸馏水和精炼植物(大豆)油两种介质进行苯乙烯的模拟迁移试验。

3.2 标准曲线

用系列浓度(0.01、0.05、0.10、0.50、1.0、5.0 μg/mL)

的苯乙烯单体标准水溶液或植物油溶液制作标准曲线。以标准溶液浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标 X, GC/MS 测定苯乙烯单体的响应面积为纵坐标 Y, 绘制标准曲线。标准曲线分别见图 1 和图 2。

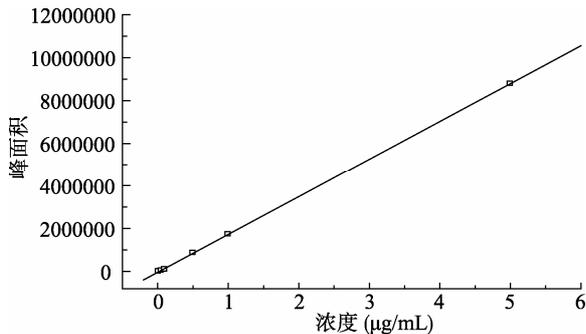


图 1 蒸馏水中苯乙烯单体迁移量的标准曲线
(GC/MS 分流比为 10 : 1)

Fig. 1 Calibration curve of styrene in water
(split ratio: 10 : 1)

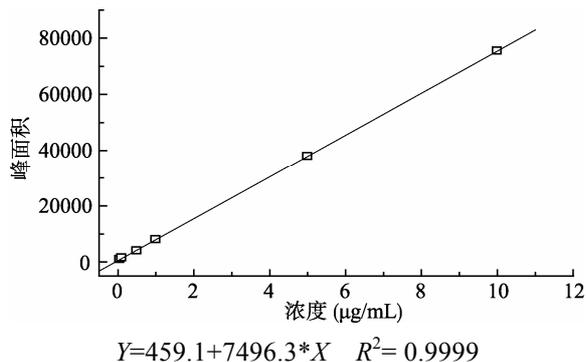


图 2 植物油中苯乙烯单体迁移量的标准曲线
(GC/MS 分流比为 60 : 1)

Fig. 2 Calibration curve of styrene in vegetable oil
(split ratio: 60 : 1)

3.3 结果计算

采用气质外标法定量, 按照一定浓度配置标准工作溶液, 用标准溶液的浓度和相应苯乙烯单体峰

面积信号作标准曲线, 根据待测样品中苯乙烯单体的响应峰面积和样品量, 利用公式(1)进行计算。

包装材料和食品模拟物中苯乙烯单体的含量计算公式:

$$X = \frac{(C_S - C_O) \times V}{m} \times 200 \quad (\text{公式 1})$$

式中:

X —— 试样中苯乙烯单体的含量(mg/kg)。

C_S —— 从标准曲线计算得到样品的苯乙烯浓度($\mu\text{g/mL}$)。

C_O —— 从标准曲线计算得到空白的苯乙烯浓度($\mu\text{g/mL}$)。

V —— 顶空瓶试液的体积(mL)。

m —— 试样质量(g)。

3.4 回收率和精密度

蒸馏水中分别添加 0.05、0.10 和 1.00 mg/kg 3 个水平的苯乙烯迁移量, 植物油中分别添加 0.10、1.00 和 5.00 mg/mL 3 个水平的苯乙烯迁移量, 方法精密度和准确度数据见表 1。

表 1 食品模拟物中苯乙烯单体的加标回收率及精密度 ($n=5$)

Table 1 Spike recovery of styrene in food simulants			
食品模拟物	添加水平 (mg/kg)	回收率 %	RSD %
水	0.05	87.5	6.4
	0.10	97.2	2.5
	1.00	90.6	4.8
大豆油	0.10	93.5	3.4
	1.00	98.4	4.1
	5.00	99.6	5.9

3.5 方法检测限

从图 3、4 的信噪比数据可知, 蒸馏水和植物油中苯乙烯迁移量的测定下限 $< 0.01 \text{ mg/mL}$ 。因此, 本

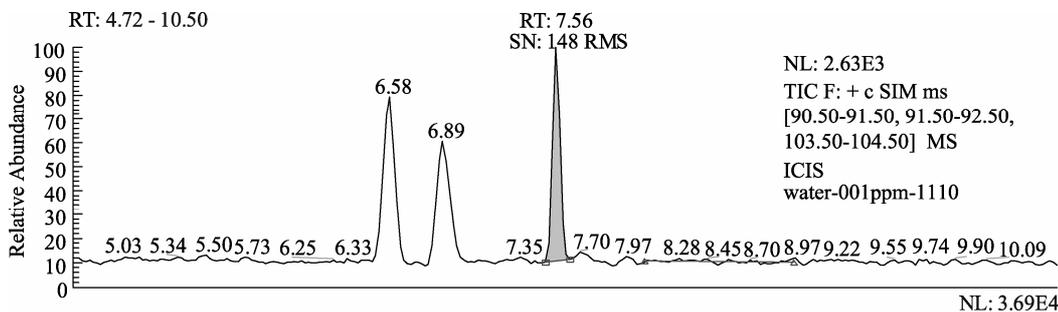


图 3 水中苯乙烯标样的质谱图
Fig. 3 GC/MS chromatogram of styrene in water

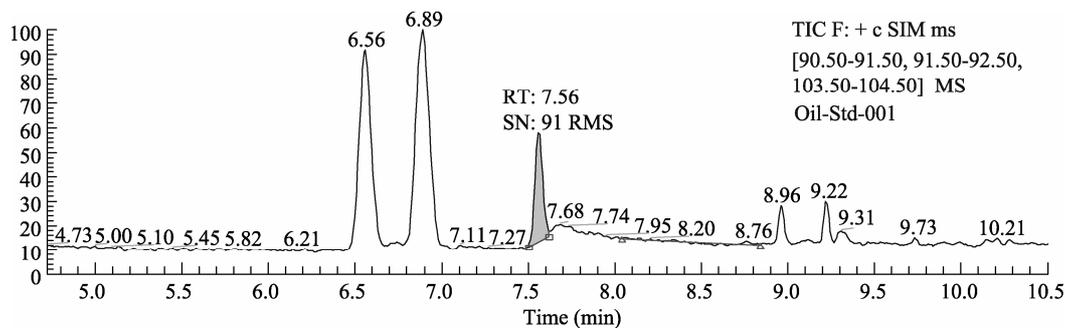


图 4 油中苯乙烯标样的质谱图(苯乙烯浓度为 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

Fig. 4 GC/MS chromatogram of styrene in oil

研究食品包装材料中苯乙烯残留量和蒸馏水及植物油中苯乙烯迁移量的测定下限均能满足国内外标准和法规的要求。

参考文献

- [1] 朱生慧. 气相色谱法测定聚苯乙烯中残留单体苯乙烯[J]. 现代科学仪器, 2008, (2): 83-85.
- [2] 袁丽凤, 邹蓓蕾, 崔家玲, 等. 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)塑料中残留单体的溶解沉淀-气相色谱法测定[J]. 分析测试学报, 2008, (10): 1095-1098.
- [3] 林洪, 胡平, 吴献花, 等. 苯乙烯的快速气相色谱测定[J]. 玉溪师范学院学报, 2005, 21(3): 17-18.
- [4] Date K, Ohno K, Azuma Y, *et al.* Endocrine-disrupting effects of styrene oligomers that migrated from polystyrene containers into food [J]. *Food Chem Toxicol*, 2002, (40): 65-75.
- [5] Jin OK Choi, Fumihiko Jitsunari, Fumiyuki Asakawa, *et al.* Migration of styrene monomer, dimers and trimers from polystyrene to food stimulant s[J]. *Food Addit Contam: Part A*, 2005, 22(7): 693-699.
- [6] Piver WT. Diffusion of Residual Monomer in Polymer Resins [J]. *Environ Health Perspect*, 1976, (17): 227-236.
- [7] Withey JR. Quantitative analysis of styrene monomer in polystyrene and food including some preliminary studies of the uptake and pharmacodynamic of the monomer in rats [J]. *Environ Health Perspect*, 1976, (17): 125-133.
- [8] Chiesa LM, Soncin S, Panseri S, *et al.* Release of ethylbenzene and styrene from plastic cheese containers [J]. *Vet Res Commun*, 2008, 32 (Suppl 1): S319-S321.
- [9] Garrig'os MC, Mar'in ML, Cant'o A, *et al.* Determination of residual styrene monomer in polystyrene granules by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2004, (1061): 211-216.

(责任编辑: 孙媛媛)

作者简介

俞晔, 高级工程师, 主要从事食品安全检测工作。
E-mail: yuyeci@sina.com