

高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品接触材料中 11 种双酚 A 类和 3 种烷基酚类化合物迁移量

毛丽莎^{1*}, 周 鑫², 黄世权³, 陈慧玲¹, 康 莉¹, 许欣欣¹

(1. 深圳市疾病预防控制中心, 深圳 518055; 2. 南华大学公共卫生学院, 衡阳 421001;
3. 桂林医学院生物技术学院, 桂林 541000)

摘 要: **目的** 建立高效液相色谱-串联质谱(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)法同时测定食品接触材料中 11 种双酚类及 3 种烷基酚类化合物。**方法** 14 种目标化合物在塑料制品中通过与食品模拟物在一定温度、时间接触的状态下迁移到食品模拟物中, 以 T₃ 色谱柱进行分离, 甲醇: 乙腈(1:1, V/V)-5 mmol/L 乙酸铵水为流动相洗脱, 采用电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI), 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM) 负离子模式进行扫描测定。**结果** 14 种酚类化合物的色谱分离良好, 1~200 µg/L 质量浓度范围内与其峰面积均呈线性关系(双酚 S 为 0.2~40.0 µg/L), 且线性关系良好($r^2 \geq 0.995$)。方法检出限为 0.01~0.78 µg/L; 加标回收率范围为 84.5%~99.2%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.7%~12.4%。**结论** 该方法快速可靠、准确简便, 适用于食品接触材料中双酚 A 类化合物和烷基酚类化合物的检测。

关键词: 高效液相色谱-串联质谱; 食品接触材料; 酚类物质; 迁移量

Determination of migration amount of 11 bisphenol A and 3 alkyl phenol compounds in food contact materials by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

MAO Li-Sha^{1*}, ZHOU Xin², HUANG Shi-Quan³, CHEN Hui-Ling¹, KANG Li¹, XU Xin-Xin¹

(1. Shenzhen Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen 518055, China; 2. College of Public Health, University of South China, Hengyang 421001, China; 3. Guilin Medical University, Guilin 541000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) method for the determination of migration amount of 11 bisphenol and 3 alkyl phenol compounds in food contact materials. **Methods** 11 bisphenol and 3 alkyl phenol compounds transferred into food simulants in plastic products through contacting with the food simulants at a certain temperature and time. The separation was performed using a T₃ chromatographic column with methanol: acetonitrile (1:1, V/V)-5 mmol/L ammonium acetate

基金项目: 深圳市科技计划项目(JCYJ20170306160638441)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Shenzhen (JCYJ20170306160638441)

*通讯作者: 毛丽莎, 主任技师, 主要研究方向为食品及环境污染物检测。E-mail: maolsh@sina.com

*Corresponding author: MAO Li-Sha, Chief Technician, Shenzhen Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen 518055, China. E-mail: maolsh@sina.com

solution as mobile phase. Under the electrospray ionization (ESI) mode, 11 bisphenol analogues and 3 alkyl phenol compounds were detected in a multiple reaction monitoring(MRM) mode. **Results** The method indicated a perfect performance in chromatographic separation. The calibration curves of 11 bisphenol and 3 alkyl phenol compounds were linear in the range of 1–200 µg/L(0.2–40.0 µg/L for bisphenol S) with a good linear relationship ($r^2 \geq 0.995$) and the limits of detection was 0.01–0.78 µg/L. The recoveries ranged from 84.5% to 99.2%, with relative standard deviation(RSD) 0.7%~12.4%. **Conclusion** This method is rapid, accurate, precise and convenient, and is appropriate for the determination of bisphenol A and alkyl phenol compounds in food contact materials.

KEY WORDS: high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry; food contact materials; phenolics; migration amount

1 引言

双酚类和烷基酚类化合物, 由于具有和天然雌激素相似的结构, 具有类雌激素活性, 可干扰人体内分泌系统而引起多系统疾病, 因而被称为酚类环境内分泌干扰物(environmental endocrine disrupting chemicals, EDCs)^[1]。

双酚 A 作为典型的环境内分泌干扰物, 因为其明确的雌激素活性、毒理学效应以及严重的污染情况, 而被很多国家在众多领域限制使用^[2], 监管也日渐严厉, 因而很多商家转而寻找替代品, 据目前的报道及市场销售情况来看, 双酚 S 和双酚 F 等被广泛用于禁止或限制双酚 A 使用的日常用具的制造。此类化合物同样具有雌激素效应, 若其在食品接触材料的生产中使用, 则成品在油脂、酸或外界环境的影响下, 可能会迁移到食品或饮料中, 然后被人体吸收, 从而对人体健康造成危害。我国目前规定在婴幼儿使用的产品中不得添加检出双酚 A, 在其他食品接触材料中不得高于 0.6 mg/kg, 对食品接触材料中双酚 S 的迁移量要求不得超过 0.05 mg/kg^[3,4], 但其他类似化合物尚未有相关规定。

目前, 国内外关于双酚 A 的检测方法主要有高效液相色谱法^[5-7]、电化学分析法^[8]、气相色谱-质谱法^[9]、液相色谱-串联质谱法^[10]等, 这些方法大多针对少量 3~5 种类似物进行检测, 同时测定食品接触材料中多种双酚类化合物和烷基酚类化合物迁移的方法报道较少。本研究采用液相色谱-串联质谱法对食品接触材料中的 11 种双酚类和 3 种烷基酚类化合物进行研究, 建立的方法快速灵敏、选择性好, 无需复杂的样品前处理, 有较好的实用性, 可以比较全面反映目前食品接触材料中是否添加非严管替代物, 为食品安全监督管理提供依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与材料

LC-20A 高效液相色谱(日本 Shimadzu 公司); API 6500+ QTRAP 三重四极杆串联质谱仪(配有 Analyst 1.6.3

数据分析系统, 美国 AB SCIEX 公司); Atlantis T₃ 色谱柱(2.1 mm×150 mm, 3 µm, 美国 Waters 公司); Milli-Q IQ7000 超纯水系统(美国 Millipore 公司); Multi reax 振荡器(德国 Heidolph 公司)。

乙醇(色谱纯, 德国 EMD Millipore 公司); 乙酸(色谱纯, 美国默克公司); 正己烷乙腈、甲醇、乙腈(色谱纯, 美国 Fisher Chemical 公司); 实验用水均为超纯水; 实验所用橄榄油为原产西班牙精炼橄榄油。

14 种标准品: 双酚 A(bisphenol A, BPA)、双酚 B(bisphenol B, BPB)、双酚 E(bisphenol E, BPE)、双酚 F(bisphenol F, BPF)、双酚 S(bisphenol S, BPS)、双酚 Z(bisphenol Z, BPZ)、双酚 Q(bisphenol Q, BPQ)、四氯双酚 A(tetrachlorobisphenol A, TCBPA)、四溴双酚 A(tetrabromobisphenol A, TBBPA)、辛基酚(octylphenol, OP)、4-壬基酚(4-nonylphenol, 4-NP)(纯度 > 97%, 美国 Sigma 公司)。双酚 AF(bisphenol AF, BPAF)、4-正壬基酚(4-n-nonylphenol, 4-n-NP)、双酚 AP(bisphenol AP, BPAP)(纯度为 ≥ 98.0%, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

2.2 样品来源

食用塑料制品 30 份分别来自超市购买的不同品牌的塑料饭盒、保鲜盒共 10 个、不同品牌的塑料水杯 10 个、餐厅及市场购买的一次性塑料餐盒 10 个。

2.3 实验方法

2.3.1 溶液的配制

(1) 试剂配制

按 GB 5009.156-2016 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则^[11]要求, 选择 5 种食品模拟物, 即选择 4%(体积分数, 下文同)乙酸为酸性食品模拟物, 选择 10% 乙醇为非酸性食品模拟物, 20%乙醇、50%乙醇为酒精类食品模拟物, 选择橄榄油为油基食品模拟物。

(2) 标准储备溶液与标准使用液

双酚类及烷基酚标准储备液的配置: 准确称量 BPA、BPB、BPE、BPF、BPS、BPZ、TBBPA、TCBPA、4-NP、4-n-NP、BPQ、OP、BPAF、BPAP 适量, 用甲醇溶解, 配

成 10 mg/L 单一标准储备液, 于-20 °C 冰箱保存。混合标准工作液: 分别准确吸取各标准品储备液于同一容量瓶中配成 1 mg/L(其中 BPS 为 0.2 mg/L)的混合标准品使用液。

(3)水基食品模拟物标准工作曲线绘制

准确吸取混合标准使用液 0、0.1、0.2、0.3、0.5、1.0、2.0 mL 于 10 mL 容量瓶中, 分别用 4%(体积分数, 下同)乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇水基食品模拟物定容至刻度。得到浓度分别为 0.00、0.01、0.02、0.03、0.05、0.10、0.20 mg/L(其中 BPS 为 0.00、0.002、0.004、0.06、0.01、0.02、0.04 mg/L)的标准工作溶液, 上机检测。以浓度为横坐标 X , 峰面积为纵坐标 Y , 绘制标准曲线。

(4) 油基食品模拟物标准工作曲线绘制

称取 1 g(精确至 0.01 g)橄榄油至 8 个具塞试管中, 分别加入一定量 14 种酚类化合物的混合标准使用液, 得到 14 种酚类化合物质量浓度均为 0.00、0.01、0.02、0.03、0.05、0.10、0.20 mg/kg(其中 BPS 为 0.000、0.002、0.004、0.060、0.010、0.020、0.040 mg/kg)的标准工作溶液, 分别加入 1.5 mL 正己烷, 混合均匀后, 加入 1 mL 甲醇-水混合液(1: 1, $V:V$), 涡旋混匀 2 min, 4000 r/min 离心 5 min, 用玻璃吸管吸取下层水溶液, 上机检测。以浓度为横坐标 X , 峰面积为纵坐标 Y , 绘制标准曲线。

2.3.2 样品前处理

样品在浸泡前, 先用超纯水洗净样品表面, 使其表面不带灰尘。根据 GB 31604.1-2015 食品接触材料及制品迁移试验通则^[12]规定, 塑料饭盒和一次性餐盒分别选择 4%乙酸溶液、10%乙醇溶液、20%乙醇溶液、50%乙醇溶液、橄榄油作为食品模拟物; 塑料饮水杯分别选择 4%乙酸溶液、10%乙醇溶液作为食品模拟物^[11-13]。迁移实验条件应尽可能反映实际使用条件, 在可预见的使用情形下应选择最严苛的实验条件; 在尚无法确定使用时间和温度的情形下应选择有科学证据支持的最严苛的测试温度和时间。各样品完成浸泡实验后, 取浸泡液按仪器工作条件进行分析。同时做食品模拟物空白实验。

2.3.3 样品浸泡液的处理方法

(1) 水基食品浸泡液处理

吸取上述迁移实验得到的酸性、非酸性食品、酒精类食品模拟物, 14000 r/min 离心 10 min, 取上清液上机检测。

(2) 油基食品模拟物

称取 1 g(精确至 0.01 g)迁移试验得到的橄榄油食品模拟物于具塞试管中, 再加入 1.5 mL 正己烷, 混合均匀后, 加入 1 mL 甲醇-水混合液(1:1, $V:V$), 涡旋混匀 2 min, 14000 r/min 离心 10 min, 用玻璃吸管吸取下层水溶液, 上机检测。

2.3.4 色谱条件

色谱柱为 Atlantis T₃ 柱(2.1 mm × 150 mm, 3 μm); 流动相 A 为 5 mmol/L 乙酸铵-水, 流动相 B 为甲醇-乙腈(1:1, $V:V$, 下文同); 流速为 0.40 mL/min; 柱温为 40 °C; 进样

体积为 10 μL; 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 液相色谱梯度洗脱程序
Table 1 Gradient conditions of liquid chromatography

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
2.00	70	30
4.00	10	90
7.00	10	90
9.00	70	30
13.00	70	30

2.3.5 质谱条件

采用电喷雾负离子模式(electrospray negative ionization minus, ESI⁻)与多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM), 喷雾电压-4500 V, 气帘气压力 40 psi, 雾化气 50 psi, 辅助气 50 psi, 碰撞气压力 10 psi, 离子源温度 600 °C, 驻留时间 20 ms, 质谱参数见表 2。

表 2 MRM 模式下的质谱参数
Table 2 Mass spectrometry parameters at MRM mode

物质名称	母离子/(m/z)	子离子/(m/z)	去簇电压/V	碰撞电压/V
BPA	227.1	133.0*	-80	-35
		211.1	-80	-42
BPF	199.0	93*	-92	-29
		104.9	-92	-27
BPB	241.1	211.0*	-70	-39
		137.0	-70	-31
BPS	249.0	108.0*	-100	-33
		155.9	-100	-29
BPE	213.0	197.0*	-70	-40
		119.0	-70	-31
BPQ	379.0	209.2*	-100	-45
		363.2	-100	-51
BPZ	267.0	173.0*	-80	-37
		222.9	-200	-38
TCBPA	364.9	314.0*	-90	-37
		286.0	-90	-44
TBBPA	542.7	419.8*	-100	-55
		447.8	-100	-44
BPAF	334.8	265.0*	-80	-27
		197.0	-80	-50
BPAP	289.0	273.0*	-100	-43
		195.0	-100	-35
4-NP	219.1	133.2*	-80	-43
		147.0	-80	-38
OP	205.2	132.9*	-80	-30
		134.0	-80	-24
4-n-NP	219.1	106	-70	-28
		119	-70	-45

注: *为定量离子

3 结果与分析

3.1 色谱和质谱条件的优化

3.1.1 色谱柱选择

本法选用 Waters 公司的 Atlantis[®] T₃(2.1 mm×150 mm, 3 μm)色谱柱,与一般反相 C₁₈柱相比,采用高纯度硅胶和三官能团 C₁₈ 烷基键合相,色谱柱对所有化合物均具有良好峰形和合适的保留效率,并且在很宽的 pH 值范围内具有卓越的化学稳定性。

3.1.2 流动相的选择

本实验对甲醇-水、乙腈-水、甲醇:乙腈(1:1)-水3种流动相体系进行了梯度洗脱的条件实验。最后选择甲醇:乙腈(1:1)-水作为流动相进行梯度洗脱,此体系可以提供合适的有机极性,使得双酚A等化合物出峰时间能稍微往后延,从而避免溶剂效应对目标待测物造成影响,并且又保证各化学目标物也能较好分离。实验进一步考察了在甲醇:乙腈(1:1)-水中分别加入0.1%氨水、5 mmol/L 甲酸铵、5 mmol/L 乙酸铵的影响。结果表明,以甲醇:乙腈(1:1)-5 mmol/L 乙酸铵作为流动相可获得最优的色谱分离效果和质谱信号响应。因为本研究采用的是负离子扫描模式,在此种电离模式下溶液中能够电离出 H⁺,当流动相中呈碱性时,将促进目标化合物的电离,从而提高其离子化效率,本实验采用乙酸铵作为改良剂来调节流动相离子强度,既能促进化合物电离,又具有一定的缓冲能力,更加能保证检测结果的稳定性。因此本文采用甲醇:乙腈(1:1)和5 mmol/L 乙酸铵-水组成流动相进行梯度洗脱以分离待测组分及改善峰型,具体条件见表1。

3.1.3 质谱条件优化

根据目标化合物的分子特性和结构特点,选择ESI⁻为电离模式,用流动注射针泵连续进样,确定母离子和子离子,并最终确定定量离子和辅助定性离子。通过优化去簇电压、入口电压、碰撞气能量、碰撞池电压、聚焦电压等质谱参数,使14种目标化合物的准分子离子与特征碎片离子产生的离子对强度达到最大。将高效液相色谱和三重四极杆质谱仪联用,对气流温度、鞘气温度及流量、锥孔气流量进行优化,使样液中待测物质的离子化效率达到最

佳提高了灵敏度及专一性。最终确定的质谱参数详见表2,优化后条件下14种标准物质的色谱图见图1。由图可知,14种物质分离情况好,利于准确测量。

3.2 方法线性范围与检出限

用5种食品模拟物制作工作曲线,考察14种化合物的线性参数,在食品模拟物中添加低浓度标准品,以3倍信噪比计算各物质检出限。14种化合物在5种食品模拟介质中线性方程和相关系数、检出限详见表3。

3.3 回收率与精密度

在5种空白食品模拟物溶液中分别加入高、中、低3个浓度的14种酚类化合物的标准溶液,使其在溶液中的加标质量浓度分别为10、20、40 μg/kg(其中双酚S添加水平为2、4、8 μg/kg),按照样品迁移实验进行处理上机,每个添加水平平行测试6次,见表4。结果表明,14种化合物加标回收率为84.5%~98.7%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为0.7%~12.4%,方法准确性好。

3.4 实际样品的测试

按照上述色谱、质谱条件调试仪器,将2.2购得的各类食品接触用塑料制品根据实际使用情况按照GB 31604.1-2015要求采用2.3.5进行前处理及上机检测,结果表明,在检出情况下,BPA的迁移量在0.46~60.8 μg/kg之间;BPS的迁移量在0.66~20.2 μg/kg;BPAF的迁移量在0.16~3.31 μg/kg之间,4-NP的迁移量在0.22~16.4 μg/kg之间,其余项目均未检出。此外,根据不同食品模拟物的迁移实验发现,BPA在乙醇溶液类食品模拟物中迁移量较高,且随之乙醇浓度增加迁移量增加,可能与双酚A的结构容易在高浓度乙醇中溶解性增加有关,这与现有报道结果相符^[14];BPAF在一次性餐盒中检出率高,且在低浓度的乙醇食品模拟物中迁移量较高,随着乙醇浓度的增加,迁移量有所减少,可能是因为低浓度乙醇溶液达到沸水状态实际温度会更高;BPS在油基模拟物中迁移量高,在其他食品模拟物中高,可能是因为其对称的稳定结构在极性较弱的橄榄油中较强容易溶出。

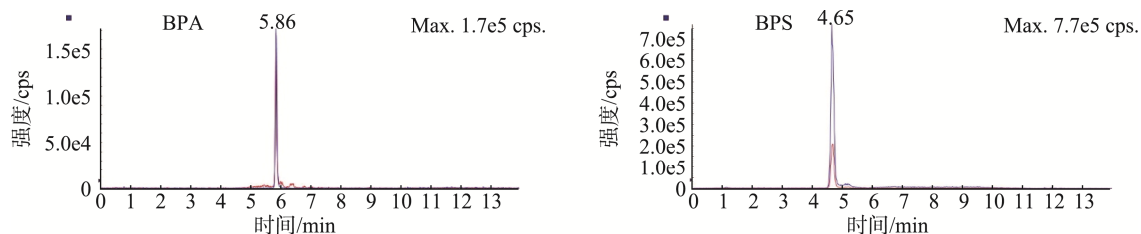
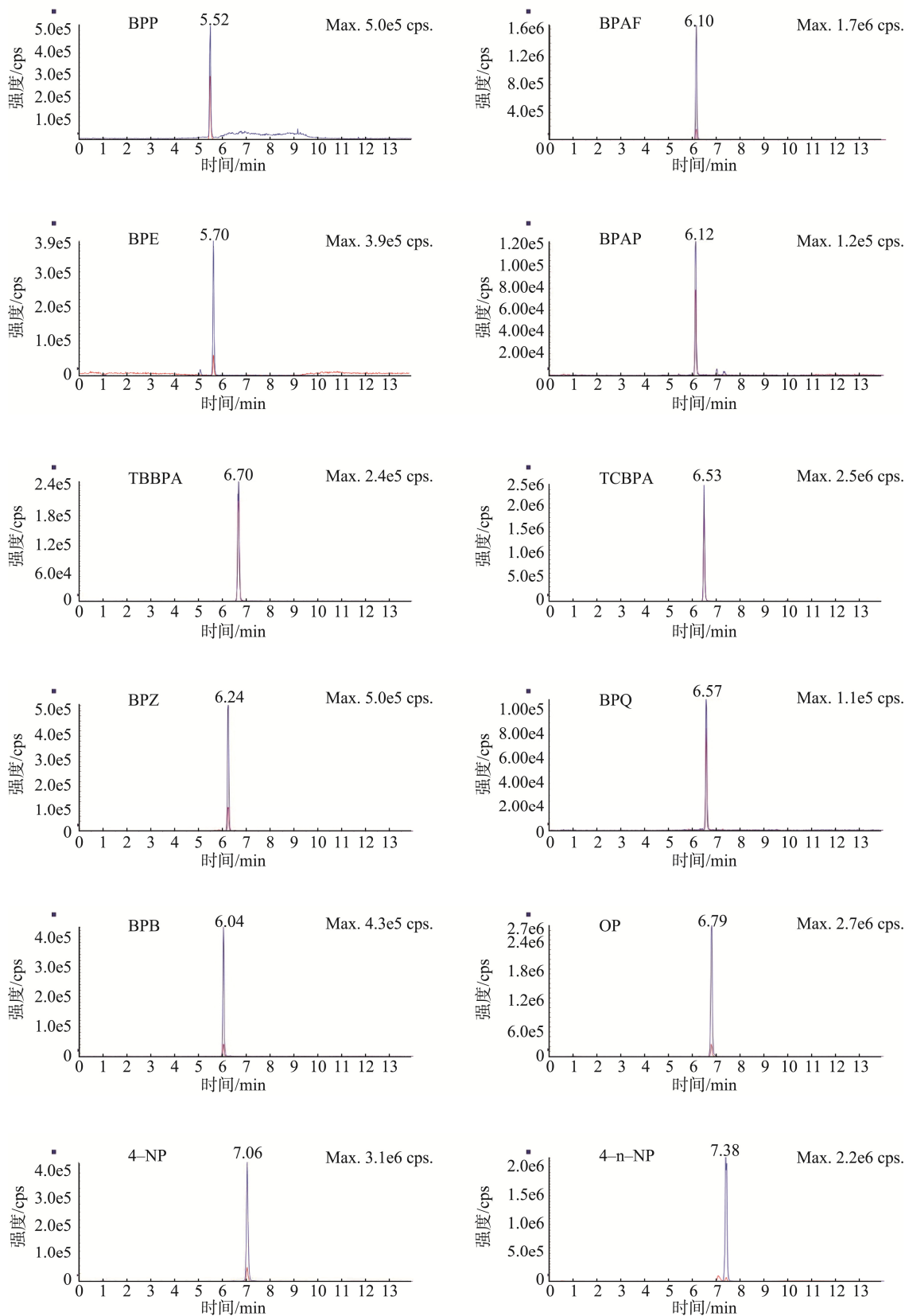


图1 优化后14种物质的色谱图(20%(V/V)乙醇溶液中)

Fig.1 Chromatogram of 14 substances (in 20% (V/V) ethanol solution) after optimization



续图 1 优化后 14 种物质的色谱图(20%(V:V)乙醇溶液中)
Fig.1 Chromatogram of 14 substances (in 20% (V: V) ethanol solution) after optimization

表 3 线性参数和检出限
Table 3 Linearity parameters and detection limit

食品模拟物	化合物	线性范围/(μg/L)	线性回归方程	相关系数	检出限/(μg/L)
4%乙酸	BPA	1~200	$Y=5530.6X-1365.6$	0.9991	0.28
	BPB	1~200	$Y=9530.9X-1465$	0.9991	0.30
	BPF	1~200	$Y=20876X-7439.9$	0.9980	0.10
	BPS	0.2~40	$Y=290830X+36661$	0.9996	0.08
	BPE	1~200	$Y=23933X-51766$	0.9992	0.40
	BPQ	1~200	$Y=1916.3X+385.23$	0.9994	0.78
	BPZ	1~200	$Y=11461X-7467.1$	0.9980	0.14
	TCBPA	1~200	$Y=84292X-132497$	0.9992	0.02
	TBBPA	1~200	$Y=8422.9X-10719$	0.9980	0.08
	BPAF	1~200	$Y=111519X-166618$	0.9994	0.10
	BPAP	1~200	$Y=3130.5X-343.5$	0.9980	0.38
	4-NP	1~200	$Y=88122X-61635$	0.9994	0.28
	OP	1~200	$Y=53290X-46192$	0.9999	0.70
	4-n-NP	1~200	$Y=52887X-110781$	0.9992	0.07
	BPA	1~200	$Y=43833X-64986$	0.9990	0.17
	BPB	1~200	$Y=89898X-225735$	0.9970	0.09
10%乙醇	BPF	1~200	$Y=63175X-166630$	0.9980	0.09
	BPS	0.2~40	$Y=330642X-516845$	0.9994	0.08
	BPE	1~200	$Y=85723X-160571$	0.9980	0.10
	BPQ	1~200	$Y=23330X-55012$	0.9980	0.28
	BPZ	1~200	$Y=125133X-240318$	0.9992	0.05
	TCBPA	1~200	$Y=375024X-136989$	0.9993	0.01
	TBBPA	1~200	$Y=55191X-96980$	0.9990	0.05
	BPAF	1~200	$Y=329553X-501485$	0.9980	0.06
	BPAP	1~200	$Y=27138X-75012$	0.9980	0.17
	4-NP	1~200	$Y=727153X-771998$	0.9990	0.20
	OP	1~200	$Y=594065X-151147$	0.9990	0.19
	4-n-NP	1~200	$Y=506779X-200000$	0.9970	0.02
	BPA	1~200	$Y=44776X-33417$	0.9991	0.20
	BPB	1~200	$Y=85849X-76185$	0.9992	0.09
	BPF	1~200	$Y=59069X-35164$	0.9993	0.09
	BPS	0.2~40.0	$Y=336335X-259108$	0.9995	0.05
20%乙醇	BPE	1~200	$Y=86937X-121246$	0.9980	0.10
	BPQ	1~200	$Y=19482X-7839$	0.9992	0.20
	BPZ	1~200	$Y=131200X-263759$	0.9980	0.05
	TCBPA	1~200	$Y=358664X+837232$	0.9980	0.01
	TBBPA	1~200	$Y=59602X-16883$	0.9980	0.05
	BPAF	1~200	$Y=328381X-220241$	0.9990	0.06
	BPAP	1~200	$Y=23744X-3924.6$	0.9992	0.18
	4-NP	1~200	$Y=775223X+208982$	0.9992	0.20
	OP	1~200	$Y=678144X+204613$	0.9980	0.19
	4-n-NP	1~200	$Y=513338X-425121$	0.9993	0.02

续表 3

食品模拟物	化合物	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	线性回归方程	相关系数	检出限/($\mu\text{g/L}$)
50%乙醇	BPA	1~200	$Y=39842X+16585$	0.9993	0.20
	BPB	1~200	$Y=87784X+23121$	0.9993	0.09
	BPF	1~200	$Y=62871X-40487$	0.9996	0.09
	BPS	0.2~40	$Y=352297X86451$	0.9980	0.05
	BPE	1~200	$Y=80338X+2836$	0.9996	0.10
	BPQ	1~200	$Y=19669X5247.8$	0.9997	0.20
	BPZ	1~200	$Y=116559X+22069$	0.9995	0.05
	TCBPA	1~200	$Y=358618X+100000$	0.9980	0.01
	TBBPA	1~200	$Y=58964X+111907$	0.9980	0.05
	BPAF	1~200	$Y=292864X+174526$	0.9998	0.06
	BPAP	1~200	$Y=23378X+30648$	0.9996	0.19
	4-NP	1~200	$Y=776768X+200000$	0.9980	0.18
	OP	1~200	$Y=702737X+578743$	0.9980	0.18
	4-n-NP	1~200	$Y=526464X-200000$	0.9991	0.02
	BPA	1~200	$Y=10274X+17045$	0.9990	0.30
橄榄油	BPB	1~200	$Y=10274X+17045$	0.9990	0.38
	BPF	1~200	$Y=8764.9X-24432$	0.9980	0.19
	BPS	0.2~40	$Y=173599X+1998$	0.9997	0.10
	BPE	1~200	$Y=17787X-31021$	0.9980	0.28
	BPQ	1~200	$Y=182.49X+42.769$	0.9999	0.40
	BPZ	1~200	$Y=10926X-5193.1$	0.9997	0.48
	TCBPA	1~200	$Y=6854X-2116.4$	0.9995	0.21
	TBBPA	1~200	$Y=4389.4X+6959.9$	0.9993	0.20
	BPAF	1~200	$Y=105005X-322797$	0.9970	0.28
	BPAP	1~200	$Y=2498.7X-6655.1$	0.9993	0.30
	4-NP	1~200	$Y=3221.1X+337153$	0.9950	0.19
	OP	1~200	$Y=2777.6X-2476.5$	0.9970	0.40
	4-n-NP	1~200	$Y=782.9X-1411.4$	0.9990	0.30

表 4 精密度和回收实验结果($n=6$)

Table 4 Results of tests for precision and recovery ($n=6$)

化合物	加标量 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	4%乙酸		10%乙醇		20%乙醇		50%乙醇		橄榄油	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
BPA	10	97.3	1.4	94.4	1.6	93.8	1.4	94.1	1.8	93.7	1.9
	20	97.2	1.5	93.6	1.6	94.1	1.6	94.3	2.7	92.8	2.3
	40	97.6	1.6	93.7	4.9	93.2	4.5	95.4	2.8	94.0	4.7
BPB	10	96.0	2.5	95.6	1.2	95.4	2.8	94.8	2.8	95.0	1.6
	20	97.9	2.3	94.5	1.6	93.4	2.6	96.5	2.0	94.5	1.7
	40	95.8	3.3	94.5	4.9	94.1	5.2	95.8	3.4	95.6	4.5
BPF	10	95.3	3.3	95.0	3.2	95.7	2.8	95.5	3.4	93.9	2.8
	20	98.5	3.3	96.7	2.4	95.5	3.7	96.2	3.0	96.5	2.1
	40	97.0	1.3	95.0	4.6	94.8	4.4	93.4	2.8	95.9	3.7

续表 4

化合物	加标量 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	4%乙酸		10%乙醇		20%乙醇		50%乙醇		橄榄油	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
BPS	2	98.7	1.0	96.2	2.8	95.3	3.2	92.8	3.0	96.3	1.6
	4	95.6	2.8	95.3	2.9	96.2	3.8	94.8	3.2	95.0	2.4
	8	95.2	2.6	94.7	3.7	93.9	4.3	94.8	3.2	94.6	3.6
	10	93.5	3.7	94.6	3.2	94.4	2.5	95.8	3.3	95.7	2.9
BPE	20	94.3	2.6	95.9	2.3	96.0	2.5	95.1	2.1	97.6	2.2
	40	94.6	2.3	94.1	4.5	93.7	3.1	94.1	3.2	96.6	3.5
	10	92.5	3.9	92.9	3.1	92.4	2.5	94.0	3.4	93.4	3.0
BPQ	20	95.6	1.8	95.6	2.2	95.4	2.2	96.4	2.7	93.0	2.7
	40	94.5	2.6	94.8	3.1	94.8	3.0	93.3	2.9	95.7	2.7
	10	94.5	2.8	94.0	1.8	94.4	2.3	94.1	3.6	94.4	1.5
BPZ	20	95.3	2.6	94.5	2.5	94.4	2.7	94.3	2.4	94.2	2.0
	40	95.1	2.5	95.2	2.8	96.0	2.6	96.2	2.7	95.6	1.8
	10	94.1	2.1	94.3	2.9	92.6	2.0	95.0	2.3	95.4	3.5
TCBPA	20	94.3	3.1	95.8	2.6	94.3	1.8	95.5	2.9	94.6	3.3
	40	93.8	2.8	95.5	2.0	95.4	1.9	94.4	2.0	95.5	2.4
	10	99.2	2.2	94.5	2.3	95.0	2.9	94.3	2.9	94.2	2.3
TBBPA	20	96.4	1.8	93.9	2.7	95.1	2.8	92.1	0.9	93.1	3.0
	40	95.7	2.6	95.5	1.7	95.8	1.6	94.4	2.8	94.7	0.7
	10	95.7	1.5	95.1	2.9	94.5	2.4	94.2	2.8	95.1	3.5
BPAF	20	95.8	3.6	95.7	3.5	96.9	2.0	96.4	3.9	94.1	4.0
	40	96.2	3.4	93.6	2.6	93.5	2.6	94.4	4.1	95.1	2.2
	10	95.2	3.9	96.1	3.1	95.4	2.9	95.1	2.7	94.7	3.3
BPAP	20	96.1	1.8	95.5	3.5	93.7	2.9	95.2	3.5	93.6	2.7
	40	96.6	2.2	94.5	1.0	95.9	1.5	94.7	1.6	94.5	2.1
	10	84.5	7.0	87.8	5.6	86.8	3.6	90.8	2.6	84.5	12.4
4-NP	20	87.7	6.8	88.7	2.6	88.5	6.6	87.4	6.7	88.7	5.4
	40	90.0	4.6	88.4	2.7	87.6	4.5	89.7	5.8	90.6	6.1
	10	86.1	2.6	89.6	4.5	89.8	4.8	89.6	7.7	92.6	5.7
OP	20	89.2	4.9	84.9	4.6	90.3	4.0	90.1	6.9	89.6	5.7
	40	89.0	4.3	91.8	2.2	91.9	3.8	89.8	4.8	91.0	6.5
	10	89.2	10.3	90.1	3.1	90.5	8.0	90.2	5.9	87.4	4.1
4-n-NP	20	90.7	9.5	88.3	7.6	92.0	4.3	89.7	6.1	91.2	7.0
	40	91.5	7.3	94.4	3.0	89.4	7.3	89.8	5.0	89.6	7.0

另外,本研究针对有溶出的样品做了温度(4、20、50、70 °C水浴)对样品迁移量影响的实验,发现随着温度的升高,BPA、BPAF、BPS 的迁移量均有所增加,结果提示保存及使用温度对这几化合物迁移量有影响。

4 结 论

本文采用高效液相色谱-串联质谱建立了食品接触

用塑料制品中 11 种双酚类化合物和 3 种烷基酚类化合物的分析方法。14 种化合物在 1~200 μg/L (双酚 S 为 0.2~40.0 μg/L)浓度范围内线性关系良好,检出限在 0.01~0.78 μg/L 之间,回收率实验中回收范围为 84.5%~99.2%,相对标准偏差为 0.7%~12.4%,方法具有操作简便、灵敏度和准确度高、抗干扰能力强的特点,能够满足食品接触用塑料制品中 11 种双酚类化合物和 3 种

烷基酚类化合物的检测需求。

本研究通过迁移温度影响试验,提示加热能使得部分化合物迁移量增加,因此在日常生活中应尽量避免食用塑料制品高温保存或者加热食品,另外方法的研制,也为有关部门开展更广泛项目的调查提供技术手段和工具,适应监管工作发展的需要。

参考文献

- [1] 袁琳媛. 食品接触包装材料中双酚 S 的研究进展[J]. 上海包装, 2017, 14(2): 58–60.
- Yuan LY. Research progress of bisphenol S in food contact packaging materials [J]. Shanghai Packag, 2017, 14(2): 58–60.
- [2] Schechter A, Malik N, Haffner D, *et al.* Bisphenol A(BPA) in US food [J]. Environ Sci Technol, 2010, (44): 9425–9430.
- [3] Commission Regulation(EU) No.10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S].
- [4] GB 9685 -2016 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S].
- GB 9685-2016 Standard for use of additives for food contact materials and products [S].
- [5] 田泉, 刘英丽, 王静, 等. 高效液相色谱法测定 PC 奶瓶中双酚 A 的含量及其迁移量[J]. 食品科学, 2012, 33(22): 255–258.
- Tian Q, Liu YL, Wang J, *et al.* Determination of bisphenol residues and migration in baby milk bottles A by HPLC [J]. Food Sci, 2012, 33(22): 255–258.
- [6] 缪佳铮, 薛鸣, 张虹. 高效液相色谱分析食品罐内涂料中双酚 A 和双酚 F 环氧衍生物残留[J]. 分析化学, 2009, 37(6): 911–914.
- Miao JZ, Xue M, Zhang H. Analysis of residual bisphenol A, bisphenol F and their epoxy derivatives in food cans coating by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Chem, 2009, 37(6): 911–914.
- [7] 刘忠瑞, 孙立文, 李洋洋, 等. 塑料食品包装材料中双酚 A 的迁移量检测[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(10): 2350–2355.
- Liu ZR, Sun LW, Li YY, *et al.* Determination of migration quantity of bisphenol A from plastic packaging materials of food [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(10): 2350–2355.
- [8] 张彦丽. 双酚 A 电化学快速检测方法的初步研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2011.
- Zhang YL. Preliminary study on rapid determination of bisphenol A by electrochemical method [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2011.
- [9] 高永刚, 张艳艳, 高建国, 等. 衍生化气相色谱-质谱法测定玩具和食品接触材料中双酚 A[J]. 色谱, 2012, 30(10): 1017–1020.
- Gao YG, Zhang YY, Gao JG, *et al.* Determination of bisphenol A from toys and food contact materials by derivatization and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2012, 30(10): 1017–1020.
- [10] 张旭龙, 田延河, 金小盾, 等. 超高压液相色谱-串联质谱法对马口铁罐内涂层中双酚 A 及其模拟迁移的测定[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(4): 999–1004.
- Zhang XL, Tian YH, Jin XD, *et al.* Determination of bisphenol A migration from inside coating of tinplate can by ultra pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2013, 4(4): 999–1004.
- [11] GB 5009.156-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S].
- GB 5009.156-2016 National food safety standard-General principle of pretreatment methods for migration test of food contact materials [S].
- [12] GB 31604.1-2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S].
- GB 31604.1-2015 National food safety standard- General principle for the determination of migration of food contact materials [S].
- [13] SN/T 2282-2009 食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中双酚 A 的测定 高效液相色谱法[S].
- SN/T 2282-2009 Food contact materials-Polymer materials-Determination of bisphenol A in food simulants-High performance liquid chromatography [S].
- [14] 梁锡镇, 隋海霞, 李丹, 等. 液相色谱-三重四级杆质谱同时测定食品接触材料中双酚 A、双酚 F 与双酚 S 的迁移量[J]. 分析测试学报, 2018, 37(1): 87–91.
- Liang XZ, Sui HX, Li D, *et al.* Determination on migration of bisphenol A, bisphenol F and bisphenol S in food contact materials by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2018, 37(1): 87–91.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



毛丽莎, 主任技师, 主要研究方向为食品及环境污染物检测。
E-mail: 43141320@qq.com