

液相色谱-串联质谱法测定食品接触材料中 双酚 F 和双酚 S 的迁移量

谢景千, 杨俊, 黎永乐*

(深圳市计量质量检测研究院, 深圳 518055)

摘要: **目的** 建立液相色谱-串联质谱法测定食品接触材料中双酚 F 和双酚 S 迁移量的分析方法。**方法** 样品经水、4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇、95%乙醇和橄榄油等 7 种食品模拟液浸泡实验后, 浸泡液经过滤后进样, 以甲醇-水为流动相, 经过 T₃ 色谱柱分离, 用外标法在负离子模式下以电喷雾电离多反应模式监测进行定量分析。**结果** 6 种食品模拟物(除橄榄油外)中双酚 F 和双酚 S 分别在 10~200 μg/L 和 0.5~10.0 μg/L 浓度范围内有好的线性, 相关系数 *r* 均大于 0.9995, 方法检出限分别为 0.002、0.0001 mg/kg, 定量限分别为 0.01、0.0005 mg/kg, 在食品模拟物橄榄油中双酚 F 和双酚 S 分别 50.0~750、2.50~37.5 μg/kg 浓度范围内线性很好, 相关系数 *r* 均为 0.9999, 检出限分别为 0.01、0.0005 mg/kg, 定量限分别为 0.05、0.0025 mg/kg。双酚 F 的加标回收率为 90.4%~108%, 相对标准偏差为 0%~5.27%, 双酚 S 加标回收率为 84.4%~107%, 相对标准偏差为 0%~4.60%。**结论** 该方法操作简便、灵敏度高、准确性好, 能满足食品接触材料中双酚 F 和双酚 S 的迁移量的检测。

关键词: 液相色谱-串联质谱法; 食品接触材料; 双酚 F; 双酚 S; 迁移

Determination on migration of bisphenol F and bisphenol S in food contact materials by liquid chromatography-tandem mass spectrometry

XIE Jing-Qian, YANG Jun, LI Yong-Le*

(Shenzhen Academy of Metrology and Quality Inspection, Shenzhen 518055, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of bisphenol F and bisphenol S migration from food contact materials by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** After immersion of samples in 7 kinds of food stimulants, including water, 4% acetic acid solution, 10% ethanol solution, 20% ethanol solution, 50% ethanol solution, 95% ethanol solution and olive oil, the immersion solutions were filtrated. The separation was performed by using a T₃ chromatographic column with methanol-water as mobile phase. The eluent was quantitatively determined by external reference method of liquid chromatography-tandem mass spectrometry using multiple reaction monitoring under the negative-ion mode. **Results** The calibration curves of bisphenol F and bisphenol S in 6 kinds of food simulations (except for olive oil) were linear in the range of 10–200 μg/L and 0.5–

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1603201、2018YFC1603200)、广东省市场监督管理局科技项目(2020CS05)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2018YFC16032101, 2018YFC1603200), and Guangdong Provincial Market Regulation Administration Technology Project (2020CS05)

*通讯作者: 黎永乐, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料及制品质量安全检测技术与开发。E-mail: 58745259@qq.com

*Corresponding author: LI Yong-Le, Master, Senior Engineer, Shenzhen Academy of Metrology and Quality Institute, Shenzhen 518055, China. E-mail: 58745259@qq.com

10.0 µg/L with correlation coefficients more than 0.9995, the limits of detection of the method for bisphenol F and bisphenol S were 0.002 mg/kg and 0.0001 mg/kg, and the limits of quantification were 0.01 mg/kg and 0.0005 mg/kg. The calibration curves of bisphenol F and bisphenol S in food simulation of olive oil were linear in the range of 50.0–750 µg/kg and 2.50–37.5 µg/kg, the correlation coefficients of bisphenol F and bisphenol S were 0.9999, the limits of detection of bisphenol F and bisphenol S in olive oil were 0.01mg/kg and 0.0005mg/kg, and the limits of quantification were 0.05 mg/kg and 0.0025 mg/kg. The recoveries of bisphenol F were 90.4%–108%, with relative standard deviations of 0%–5.27%, and the recoveries of bisphenol S were 84.4%–107%, with relative standard deviations of 0%–4.6%. **Conclusion** This method is convenient, sensitive and accreted, which is suitable for quantitative analysis of bisphenol F and bisphenol S migration in food contact materials.

KEY WORDS: liquid chromatography-tandem mass spectrometry; food contact materials; bisphenol F; bisphenol S; migration

1 引言

双酚 A 作为一种工业化合物, 广泛应用于食品包装材料 and 容器内壁涂装中^[1]。随着双酚 A 的危害研究深入, 很多国家对双酚 A 在食品接触材料中的使用进行了严格限制^[2]。双酚 F(bisphenol F, BPF)和双酚 S(bisphenol S, BPS)与双酚 A 一样, 都具有双酚结构, 性质相似被广泛应用于食品接触材料中^[3]。研究表明, 双酚 F 和双酚 S 同样具有内分泌干扰活性^[4]。在我国, 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》^[5]已对双酚 S 在食品接触用涂料和涂层中进行了限制, 最大的迁移限量不能超过 0.05 mg/kg, 双酚 F 尚未被纳入正面清单。欧盟标准规定塑料中双酚 S 的特定迁移量不能超过 0.05 mg/kg^[6]。

目前在食品接触材料及制品中双酚 F 和双酚 S 迁移量的检测方法有分光光度法^[7]、液相色谱法^[8,9]、气相色谱-质谱法^[10,11]和液相色谱-串联质谱法^[2,12-14]等, 但同时测定双酚 F 和双酚 S 迁移量的方法较少, 且食品接触材料的类型不全。刘萍等^[13]建立了液相色谱-串联质谱法对饮用水塑料接触制品中双酚 F 和双酚 S 的迁移量进行检测。梁锡镇等^[2]建立了食品接触材料的类型的液相色谱-串联质谱法, 但采用同位素内标法。国外有学者建立了纸制品中双酚 F 和双酚 S 的液相质谱法^[14]和气相质谱法^[11]。目前我国国家标准中对接触材料及制品中双酚 F 和双酚 S 迁移量的标准方法还未建立。为解决行业对 GB 9685-2016 中添加剂测试标准的迫切需求, 推动食品安全监管工作进行顺利。本研究采用液相色谱-串联质谱外标法对食品接触材料及制品中双酚 F 和双酚 S 迁移量进行研究, 为食品接触材料及制品中双酚 F 和双酚 S 迁移量的国家标准方法的建立提供依据。

2 材料与方 法

2.1 试剂、仪器与材料

双酚 F、双酚 S 标准物质(纯度>99.7%, 美国 CATO 公

司); 甲醇、正己烷、乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); 乙醇、乙酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 氨水(优级纯, 广州试剂厂); 乙酸铵、甲酸铵(分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 橄榄油(分析纯, 日本 Wako 公司)

Waters Xevo TQ-S 液相色谱-串联质谱仪(美国 Waters 公司); 电热恒温鼓风干燥箱(德国 BINDER 公司); Millipore 超纯水系统(德国 Merck 公司)。

食品接触用塑料制品、食品接触用纸制品、食品接触用涂层制品和食品接触用橡胶制品为实验室抽检样品。

2.2 实验方法

2.2.1 迁移试验

食品模拟物按基质可分为水基、酸性、酒精类和油脂类, 其中水基食品模拟物为水, 酸性为 4%乙酸, 酒精类为 10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇和 95%乙醇, 油脂类为橄榄油, 制备方法按国家标准^[15,16], 依据 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》^[15]选择食品模拟物和迁移实验条件, 依据 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》^[16]进行迁移实验的预处理。

2.2.2 食品模拟物的处理

取迁移试验中得到的水基、酸性、酒精类食品模拟物约 2 mL, 采用 0.22 µm 聚四氟乙烯微孔滤膜后供测定用。

准确称取迁移试验中得到的油脂类食品模拟物 2.00 g 于 10 mL 试管中, 加入 3 mL 正己烷, 混匀, 加入 3 mL 甲醇-水混合液, 涡旋振荡 2 min, 静置分层。用注射器吸取下层溶液, 采用 0.22 µm 聚四氟乙烯微孔滤膜后供测定用。

2.2.3 液相色谱-质谱条件配制

(1) 色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC® HSS T₃ 柱(50 mm×2.1 mm, 1.8 µm); 流动相为水(A)和甲醇(B); 流速: 0.4 mL/min; 进样体积: 2.0 µL; 柱温: 30 °C; 流动相梯度洗脱程序见表 1。

表 1 洗脱程序

Table 1 Gradient elution program of liquid chromatography

时间/min	流速/(mL/min)	流动相 A/%	流动相 B/%
0	0.400	90.0	10.0
0.50	0.400	90.0	10.0
2.50	0.400	30.0	70.0
3.00	0.400	10.0	90.0
4.00	0.400	10.0	90.0
6.00	0.400	90.0	10.0

(2) 质谱条件

质谱采用电喷雾电离负离子模式, 监测模式为多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM), 喷雾电压为 2.5 kV, 离子源温度 150 °C; 脱溶剂温度 500 °C; 脱溶剂气流速 1000 L/h。质谱 MRM 模式参数见表 2。

表 2 双酚 F 和双酚 S 的质谱采集参数

Table 2 Mass spectrometry parameters for BPF and BPS

化合物	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	保留时间/ min	碎裂电压 /V	碰撞电压 /V
双酚 F	199.1	77.0/93.0*	2.82	20	22/22
双酚 S	249.1	92.0/108.0*	2.33	30	34/27

注: *离子为定量离子。

2.2.4 标准溶液的配制

(1) 标准中间溶液的配制

双酚 F 标准储备溶液(1000 mg/L): 准确称取双酚 F 标准品 50 mg, 用甲醇溶解后定容至 50 mL。双酚 S 标准储备溶液(50.0 mg/L): 准确称取双酚 S 标准品 10 mg, 用甲醇溶解后定容至 200 mL, 于 4 °C 冰箱避光保存。

双酚 F、双酚 S 标准中间溶液(10.0、0.500 mg/L): 分别吸取 1.00 mL 双酚 F 标准储备溶液和双酚 S 标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中, 用甲醇定容, 得到双酚 F、双酚 S 标准中间溶液, 于 4 °C 冰箱避光保存。

(2) 水基、酸性、酒精类食品模拟物标准工作溶液

准确吸取双酚 F、双酚 S 标准中间溶液 0.050、0.25、0.50、0.75、1.00 mL 于 5 个 50 mL 容量瓶中, 用水、4% 乙酸、10%、20%、50%、95%(体积分数, V:V) 乙醇溶液定容, 得到浓度为 10.0、50.0、100、150、200 μg/L 的双酚 F 标准工作液和浓度为 0.500、2.50、5.00、7.50、10.0 μg/L 的双酚 S 标准工作液。

(3) 油脂类食品模拟物标准工作溶液

分别准确称取 2.00 g 橄榄油至 5 个 10.0 mL 具塞试管中, 分别加入双酚 F、双酚 S 标准中间溶液 10、25、50、100、150 μL, 得到浓度为 50.0、125、250、500、750 μg/kg

的双酚 F 标准工作液和浓度为 2.50、6.25、12.5、25.0、37.5 μg/kg 的双酚 S 标准工作液, 临用时配制。分别在每个试管中再加入 3 mL 正己烷, 混匀。在 5 个 10 mL 具塞试管中分别加入 2.99、2.985、2.95、2.90、2.85 mL 甲醇-水混合液, 涡旋振荡 2 min, 静置分层。用注射器吸取下层溶液, 通过 0.22 μm 聚四氟乙烯微孔滤膜后供测定用。

3 结果与分析

3.1 液相色谱条件的优化

根据文献报道, 双酚 F 和双酚 S 用液相色谱柱分离时, 常用 C₁₈^[2,14]和 T₃^[17]这 2 种色谱柱。

实验对比了 ACQUITY UPLC® HSS T₃(2.1 mm×50 mm, 1.8 μm)、ACQUITY UPLC® BEH C₁₈(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm)和 Hypersil GOLD C₁₈(2.1 mm×100 mm, 1.9 μm)3 种色谱柱, 实验发现, 这 3 种色谱柱对双酚 F 和双酚 S 均具有一定的保留, 且出峰快, 峰形好, 具有良好的分离效果, 本研究使用 ACQUITY UPLC® HSS T₃(2.1 mm×50 mm, 1.8 μm)色谱柱。

不同流动相条件下, 双酚 F 和双酚 S 的分离效果和响应值不同, 有研究表明^[2], 用 C₁₈ 柱分析, 双酚 F 和双酚 S 在水-甲醇流动相体系下仪器响应值高于水-乙腈。本研究条件下, 得到水-甲醇的仪器响应值高于水-乙腈相同的结果。同时比较了水-甲醇、0.1% 氨水-甲醇、5 mmol/L 甲酸铵-甲醇和 5 mmol/L 乙酸铵-甲醇 4 种流动相的差异。当使用 0.1% 氨水作为流动相时, 双酚 S 不保留。当使用 5 mmol/L 甲酸铵-甲醇和 5 mmol/L 乙酸铵-甲醇作为流动相时, 双酚 S、双酚 F 的响应值显著低于水-甲醇。

在使用等度洗脱时, 样液可能会存在一些保留较强的极性基质富集于色谱柱中, 故洗脱程序采用梯度的洗脱方式, 可最大限度避免和基质干扰物一起流出。因此, 选用水-甲醇为流动相, 按表 1 程序梯度洗脱, 双酚 F 和双酚 S 在 6 min 内完成分析。

3.2 质谱条件的优化

双酚 F 和双酚 S 均含有酚羟基, 它易失去一个 H⁺ 产生 [M-H]⁻, 因此选用负离子化模式。分别用 100 μg/L 的双酚 F 和 5.00 μg/L 的双酚 S 标准溶液, 采用流动注射泵连续进样方式进行质谱条件的优化。在负离子化模式全扫描方式下, 分别获得双酚 F 较高丰度的 [M-H]⁻ 准分子离子峰 *m/z* 199.1 和双酚 S 较高丰度的 [M-H]⁻ 准分子离子峰 *m/z* 249.1。在确定母离子的基础上选择 2 个子离子, 双酚 F 产生碎片离子 *m/z* 77.0 和 *m/z* 93.0, 双酚 S 产生碎片离子 92.0 和 108.0。采用子离子扫描方式对子离子的碰撞能进行优化, 选择丰度较高的碎片离子为定量离子, 其中双酚 F *m/z* 199.1→93.0 响应较强, 双酚 F 的 *m/z* 249.1→108.0 响应较强。

3.3 前处理的优化

3.3.1 油脂类食品前处理优化

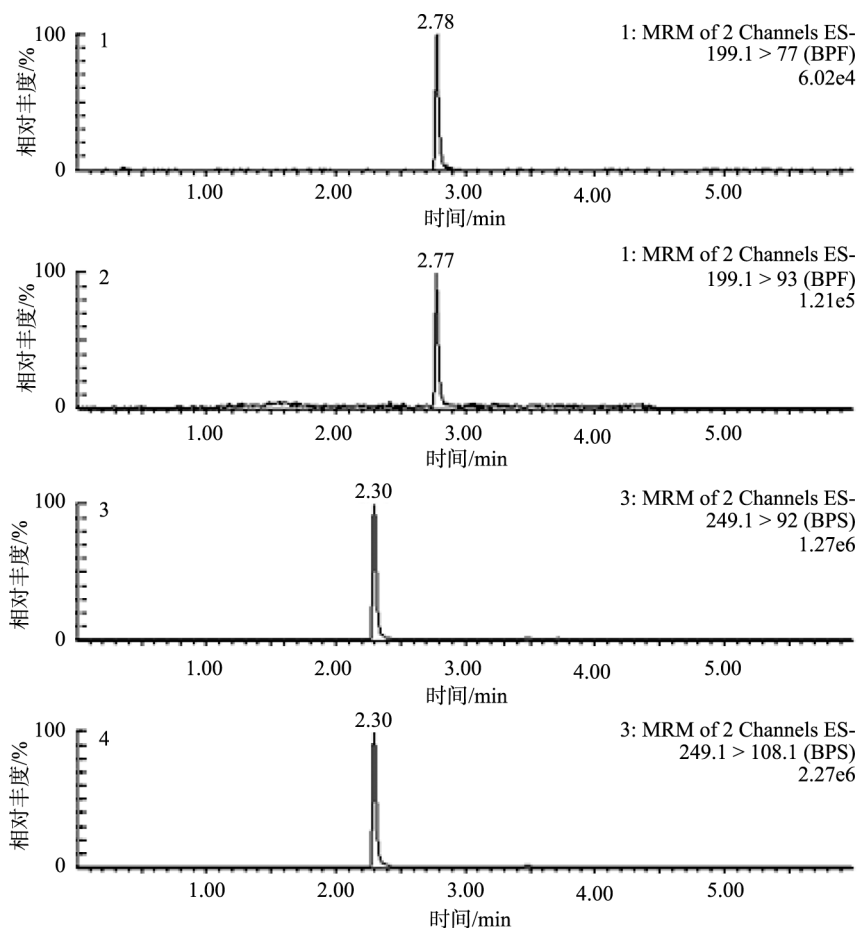
对于水基、酸性、酒精类的食品接触模拟物进行过滤后直接进样, 前处理过程简单、易操作。但油脂类食品模拟物在液相色谱-质谱/质谱联用仪上不能直接进样, 需要通过经液萃取, 将油脂类食品模拟物中的双酚 F 和双酚 S 萃取到水相后才能测定。

考虑到双酚 F、双酚 S 与双酚 A 的分子结构和化学性质相似, 参考食品接触材料中双酚 A 测定的国家标准^[18]中前处理方法, 对正己烷的加入量、甲醇水混合液的浓度配比、甲醇水混合液的加入量、涡旋振荡时间、静置分层时间等参数进行优化, 结果表明, 涡旋振荡时间和静置分层时间对实验结果影响很小, 所选择的涡旋振荡时间, 只需满足正己烷相(油脂层)和水相混合完全即可, 因此选择涡旋振荡 2 min。静置分层时间, 也只需满足正己烷相(油脂层)和水相完全分层即可。当在 2 g 油脂类食品模拟物中加入正己烷的量以及加入甲醇-水混合液的量过少, 或者甲醇-水混合液中甲醇体积占比少于 1:1(V:V)时, 经涡旋振荡后, 在原本形成

的正己烷相(油脂层)和水相之间产生了乳化层, 导致目标萃取物双酚 F 和双酚 S 部分留在乳化层, 萃取不完全, 萃取效率下降。因此, 为了油脂食品模拟液中目标萃取物双酚 F 和双酚 S 能够萃取完全并提高萃取效率, 本试验采用准确称取迁移试验中得到的 2 g 油脂类食品模拟物加入 3 mL 正己烷, 混匀, 加入 3 mL 甲醇-水混合液(1:1, V:V), 涡旋振荡 2 min。静置分层后, 去除上层溶液, 用注射器吸取下层溶液, 过滤膜后供测定。样品溶液进样后, 在双酚 F 和双酚 S 出峰处附近未发现干扰色谱峰, 如图 1 所示。

3.3.2 滤膜的选择

样品前处理后, 需要用到滤膜进行过滤处理后才能上机, 而滤膜材质中双酚 F 和双酚 S 的本底值, 以及滤膜对双酚 F 和双酚 S 吸附作用的影响需要进行验证, 本研究以 0.22 μm 聚四氟乙烯膜针式过滤器、0.22 μm 尼龙滤膜针式过滤器和 0.45 μm 聚醚砜膜针式过滤器 3 种不同材质滤膜为材料, 以双酚 F 和双酚 S 在仪器中的峰面积作为指标, 比较 3 种不同材质的滤膜在水、4%乙酸、10%乙醇、50%乙醇、95%乙醇、橄榄油中双酚 F 和双酚 S 的溶出和吸附特性。



注: 1 为双酚 F 定性离子, 2 为双酚 F 定量离子, 3 为双酚 S 定性离子, 4 为双酚 S 定量离子。

图 1 油脂类食品模拟物中标准溶液多反应监测模式色谱图

Fig.1 Multi-reaction monitoring chromatograms of standard solution in oil food simulation

实验发现,各材质的滤膜在各类模拟物中,均未有双酚 F 和双酚 S 的溶出。在水、4%乙酸和 10%乙醇食品模拟物下,尼龙材质和聚醚砜材质的滤膜对双酚 F、双酚 S 均有一定的吸附作用,其中,0.22 μm 尼龙滤膜针式过滤器对其的吸附影响最大,在浓度较低时甚至完全吸附;0.45 μm 聚醚砜膜针式过滤器对双酚 F、双酚 S 的也有一定的吸附作用,过膜后标液响应会下降 20%~30%;0.22 μm 聚四氟乙烯膜针式过滤器对双酚 F、双酚 S 没有显著的吸附作用。在 50%乙醇、95%乙醇和橄榄油食品模拟物下,尼龙材质和聚醚砜材质对双酚 F、双酚 S 和吸附影响较小,0.22 μm 聚四氟乙烯膜针式过滤器对双酚 F、双酚 S 没有吸附作用。因此,确定采用 0.22 μm 聚四氟乙烯膜针式过滤器过滤食品模拟液。

3.4 线性范围与定量限

按仪器工作条件,对双酚 F 和双酚 S 标准工作溶液进行测试,以 2 种物质的质量浓度为横坐标,对应的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,选取食品接触用塑料制品、食品接触用纸制品、食品接触用涂层制品、食品接触用橡胶制品按照本标准制备空白基质样品,对不同空白基质样品

进行加标试验,确定检出限和定量限。在水、4%乙酸溶液、10%乙醇溶液、20%乙醇溶液、50%乙醇溶液和 95%乙醇溶液食品模拟物中,双酚 F 和双酚 S 分别在 10~200、0.5~10.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内有好的线性,相关系数 r 均大于 0.9995,检出限分别为 0.002、0.0001 mg/kg,定量限为 0.01、0.0005 mg/kg,在食品模拟物橄榄油中双酚 F 和双酚 S 分别 50.0~750、2.50~37.5 $\mu\text{g/kg}$ 浓度范围内线性很好,相关系数 r 均为 0.9999,检出限分别为 0.01、0.0005 mg/kg,定量限为 0.05、0.0025 mg/kg(见表 3)。

3.5 回收率与精密度

按实验方法对 PP 材质样品分别按水基、酸性、酒精类、油脂类食品模拟物进行前处理,并测定其中双酚 F 和双酚 S 的迁移量,均未检出。对该实际样品进行双酚 F、双酚 S 的加标回收实验,在 4 种食品模拟物中分别添加不同浓度的标准溶液,每个浓度水平平行测定 6 次,计算平均加标回收率和测定值的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD),结果见下表 4。双酚 F 的加标回收率为 90.4%~108%,RSD 值为 0%~5.27%,双酚 S 加标回收率为 84.4%~107%,RSD 值为 0%~4.60%。

表 3 双酚 F 和双酚 S 在食品模拟物中线性回归方程、相关系数、检出限和定量限

Table 3 Regression equations, correlation coefficients (r), limits of detection (LODs) and limits of quantitation (LOQs) of BPF and BPS in food simulants

化合物	食品模拟物	线性回归方程	线性范围/ $(\mu\text{g/L})$	相关系数 r	检出限/ (mg/kg)	定量限/ (mg/kg)
双酚 F	水	$Y=439.4X-856.3$	10~200	1.0000	0.002	0.01
	4%乙酸溶液	$Y=509.8X+849.9$	10~200	0.9999	0.002	0.01
	10%乙醇溶液	$Y=620.0X+417.3$	10~200	0.9995	0.002	0.01
	20%乙醇溶液	$Y=620.0X+893.6$	10~200	1.0000	0.002	0.01
	50%乙醇溶液	$Y=1363.6X-1582.2$	10~200	0.9998	0.002	0.01
	95%乙醇溶液	$Y=1555.7X+1819.9$	10~200	0.9998	0.002	0.01
	橄榄油	$Y=388.7X-330.2$	50.0~750*	0.9999	0.01	0.05
双酚 S	水	$Y=10830.8X-761.7$	0.5~10.0	0.9999	0.0001	0.0005
	4%乙酸溶液	$Y=13090.6X+1102.3$	0.5~10.0	0.9999	0.0001	0.0005
	10%乙醇溶液	$Y=12686.0X+7763.3$	0.5~10.0	0.9998	0.0001	0.0005
	20%乙醇溶液	$Y=12809.2X+933.0$	0.5~10.0	0.9999	0.0001	0.0005
	50%乙醇溶液	$Y=21925.5X+733.4$	0.5~10.0	1.0000	0.0001	0.0005
	95%乙醇溶液	$Y=22242.0X+1848.8$	0.5~10.0	1.0000	0.0001	0.0005
	橄榄油	$Y=6062.6X+394.5$	2.50~37.5*	0.9999	0.0005	0.0025

注: *标注浓度范围的单位为 $\mu\text{g/kg}$ 。

3.6 实际样品检测

选择具有代表性的样品包括食品接触用塑料制品、食品接触用纸制品、食品接触用涂层制品和食品接触用橡胶制品 4 大类实际样品 17 个, 及阳性样品采用聚丙烯材料为基体, 分别加入不同浓度的双酚 S、双酚 F 通过注塑机制成片材, 样品 2 个, 编号分别为 PP1 和 PP2。依据不同材质样品

实际接触的食品不同, 选择不同的食品模拟物、迁移条件和迁移次数, 采用建立的液相色谱-串联质谱检测方法, 测定结果见表 5。结果显示, 实际样品的双酚 F 和双酚 S 迁移量均低于方法的定量限(见表 4), 阳性样品中双酚 F 在两种不同模拟物中的迁移量相当, 但双酚 S 在 10%乙醇中的迁移量较 4%乙酸中大, 这可能与双酚 S 易溶于醇的特性有关。

表 4 4 种食品模拟物中双酚 F 和双酚 S 的加标回收率和相对标准偏差($n=6$)
Table 4 Recoveries and RSDs of BPF and BPS in 4 kinds of food simulations ($n=6$)

食品模拟物	加标量/(mg/kg)	水		4%乙酸		95%乙醇		橄榄油	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
双酚 F	0.0100	90.4	4.26	95	3.16	92	5.27	-	-
	0.0500	101	3.01	108	3.03	103	3.52	97.2	3.12
	0.150	100	4.71	107	0	97.3	3.75	-	-
	0.125	-	-	-	-	-	-	107	4.09
	0.500	-	-	-	-	-	-	101	2.66
双酚 S	0.0005	93.2	1.18	92	3.44	84.4	1.98	-	-
	0.0025	107	3.37	98.4	2.21	102	4.60	96.8	1.85
	0.0075	103	2.97	101	0	100	1.11	-	-
	0.00625	-	-	-	-	-	-	95.7	3.99
	0.025	-	-	-	-	-	-	91.2	3.67

注: -为未做此浓度。

表 5 双酚 F 和双酚 S 实际样品测定结果
Table 5 Contents of BPA and BPS in food simulations

样品类型	样品名称	模拟物	迁移条件	迁移次数	迁移量结果/(mg/kg)				
					双酚 F		双酚 S		
食品接触用橡胶制品	奶嘴	水			ND	ND	ND	ND	
		4%乙酸	40 °C, 24 h	3	ND	ND	ND	ND	
		50%乙醇			ND	ND	ND	ND	
	硅胶折叠马克杯	水	70 °C, 2 h	3	ND	ND	ND	ND	
	标口 PP 储奶瓶	50%乙醇	70 °C, 2 h	3	ND	ND	ND	ND	
	PP 宽口径奶瓶	50%乙醇	70 °C, 2 h	3	ND	ND	ND	ND	
食品接触用塑料制品	鸡翅木料理铲	4%乙酸	100 °C, 0.5 h	3	ND	ND	ND	ND	
		橄榄油			ND	ND	ND	ND	
	时尚磨砂水杯	水	70 °C, 2 h	3	ND	ND	ND	ND	
		休闲运动杯	水	70 °C, 2 h	3	ND	ND	ND	ND
	保鲜膜	4%乙酸				ND	ND	ND	ND
		10%乙醇	70 °C, 2 h	1	ND	ND	ND	ND	
95%乙醇					ND	ND	ND	ND	

续表 5

样品类型	样品名称	模拟物	迁移条件	迁移次数	迁移量结果/(mg/kg)			
					双酚 F		双酚 S	
食品接触用塑料制品	小螺纹碗(密胺)	4%乙酸	70 °C, 1 h	3	ND	ND	ND	ND
		10%乙醇			ND	ND	ND	ND
		95%乙醇			ND	ND	ND	ND
	PE 淋膜纸桶	4%乙酸	70 °C, 1 h	1	ND	ND	ND	ND
		95%乙醇			ND	ND	ND	ND
	玉米淀粉碗	4%乙酸	70 °C, 1 h	1	ND	ND	ND	ND
		95%乙醇			ND	ND	ND	ND
		4%乙酸			ND	ND	ND	ND
	艺术吸管	10%乙醇	70 °C, 2 h	1	ND	ND	ND	ND
		50%乙醇			ND	ND	ND	ND
4%乙酸		70 °C, 0.5 h			3	ND	ND	ND
橄榄油	ND		ND	ND		ND		
食品接触用纸制品	一次性纸杯	4%乙酸	70 °C, 0.5 h	1	ND	ND	ND	ND
		10%乙醇			ND	ND	ND	ND
	蒸笼纸	95%乙醇	100 °C, 1 h	1	ND	ND	ND	ND
		20%乙醇			ND	ND	ND	ND
食品接触用涂层制品	铝制煎盘 20 厘米	50%乙醇	100 °C, 1 h	3	ND	ND	ND	ND
		95%乙醇			ND	ND	ND	ND
	煎锅	橄榄油	100 °C, 1 h	3	ND	ND	ND	ND
		橄榄油			ND	ND	ND	ND
阳性样品	PP1 片材	4%乙酸	70 °C, 2 h	1	0.43	0.46	0.02	0.02
		10%乙醇			0.41	0.40	0.03	0.03
	PP2 片材	4%乙酸	70 °C, 2 h	1	1.5	1.5	2.3	2.1
		10%乙醇			1.4	1.5	2.5	2.4

注: ND 为未检出。

4 结 论

本研究采用不同类型食品模拟物浸泡样品, 用液相色谱-串联质谱外标法进行定量分析, 建立了食品接触材料及制品中双酚 F 和双酚 S 迁移量的检测方法。该方法操作简便、快速、灵敏度高、准确性好, 在不同的模拟物中都良好的回收率和精密度, 方法的线性和定量限均能满足食品接触材料中双酚 F 和双酚 S 的迁移量的检测。

参考文献

- [1] 杨金泉, 贺小敏, 施敏芳, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定饮用水中双酚 A 和双酚 S[J]. 食品科学, 2019, 40(20): 332-337.
 - [2] 梁锡镇, 隋海霞, 李丹, 等. 液相色谱-三重四极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, (1): 87-91.
 - [3] 沈杰, 刘建超, 陆光华, 等. 双酚 S 和双酚 F 在水环境中的分布、毒理效应及其生态风险研究进展[J]. 生态毒理学报, 2018, (5): 37-48.
- Yang JQ, He XM, Shi MF, *et al.* Determination of bisphenol a and bisphenol S in drinking water by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with solid-phase extraction [J]. Food Sci, 2019, 40(20): 332-337.
- 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, (1): 87-91.
- Shen J, Liu JC, Lu GH, *et al.* A review of the occurrence, toxicology and

- ecological risk assessment of bisphenol S and F in aquatic environment [J]. *Asian J Ecotoxicol*, 2018, (5): 37–48.
- [4] Rochester JR, Bolden AL. Bisphenol S and F: A systematic review and comparison of the hormonal activity of bisphenol a substitutes [J]. *Environ Health Perspect*, 2015, 123(7): 643–650.
- [5] 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[S].
GB 9685-2016 National food safety standard-Application standard for additives used in Food-contact materials and articles [S].
- [6] Commission regulation(EU) No10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S].
- [7] 贾聪聪, 刘丽艳, 王亚文, 等. 紫外分光光度法测定热敏纸中的双酚 S[J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2020, 40(2): 144–150.
Jia CC, Liu LY, Wang YW, *et al.* Determination of bisphenol S in thermal paper by ultraviolet spectrophotometry [J]. *J Hebei Univ (Nat Sci Ed)*, 2020, 40(2): 144–150.
- [8] 刘丽艳, 白洁, 王亚文, 等. 高效液相色谱法测定厨房用纸中双酚 S[J]. *理化检验-化学分册*, 2019, 55(5): 584–590.
Liu LY, Bai J, Wang YW, *et al.* HPLC determination of bisphenol S in kitchen papers [J]. *Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal*, 2019, 55(5): 584–590.
- [9] 冯文燕, 全亚男, 王淞, 等. 高效液相色谱法测定热敏纸中的双酚 S 含量[J]. *造纸科学与技术*, 2018, 37(2): 76–78.
Feng WY, Tong YN, Wang S, *et al.* Determination of bisphenol S in thermal paper by HPLC method [J]. *Paper Sci Technol*, 2018, 37(2): 76–78.
- [10] 焦艳娜, 丁利, 李晖, 等. 加速溶剂萃取-GC-MS/MS 法测定食品接触材料中双酚 A、双酚 F 及其衍生物的残留量[J]. *包装工程*, 2011, 32(15): 53–57.
Jiao YN, Ding L, Li H, *et al.* Determination of bisphenol A, bisphenol F and their derivatives residues in food contact materials by accelerated solvent [J]. *Packag Eng*, 2011, 32(15): 53–57.
- [11] Jurek A, Leitner E. Analytical determination of bisphenol A (BPA) and bisphenol analogues in paper products by GC-MS/MS [J]. *Food Addit Contam: Part A*, 2017, 34(7): 1225–1238.
- [12] 廖勤俭, 安明哲, 李杨华, 等. 高效液相色谱飞行时间质谱联用法检测食品包装材料迁移物双酚 S[J]. *酿酒科技*, 2017, (7): 121–123.
Liao QJ, An MZ, Li YH, *et al.* Determination of the migration of bisphenol S in food packaging materials by LC-QTOF [J]. *Liquor-Mak Sci Technol*, 2017, (7): 121–123.
- [13] 刘萍, 臧珊珊, 金晶, 等. 液质法测定塑料包装饮用水和饮用水塑料接触制品中双酚 A、双酚 F 和双酚 S 的迁移量[J]. *塑料科技*, 2020, (3): 103–107.
Liu P, Zang SS, Jin J, *et al.* Determination of specific migration of bisphenol A, bisphenol F and bisphenol S in drinking water with plastic package and aqueous food simulant by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Plast Sci Technol*, 2020, (3): 103–107.
- [14] Jurek A, Leitner E. Analytical determination of bisphenol A (BPA) and bisphenol analogues in paper products by LC-MS/MS [J]. *Food Addit Contam: Part A*, 2018, 35(11): 2256–2269.
- [15] 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 migration test of food contact materials and their products [S].
- [16] 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 migration test pre-treatment method of food contact materials and their products [S].
- [17] 潘胜东, 何仟, 陈晓红, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-高分辨质谱法快速测定食用油中 4 种酚类环境雌激素残留[J]. *色谱*, 2017, 35(9): 980–986.
Pan SD, He Q, Chen XH, *et al.* Rapid determination of four phenolic environmental estrogen residues in cooking oil by ultra-performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry coupled with solid-phase extraction [J]. *Chin J Chromatogr*, 2017, 35(9): 980–986.
- [18] GB 31604.10-2016 食品安全国家标准食品接触材料及制品 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)迁移量的测定[S].
GB 31604.10-2016 National food safety standard food contact materials and articles determination of migration amount of 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl) propane (biphenyl A) [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



谢景千, 助理研究员, 主要研究方向为食品接触材料及制品质量安全检测技术研究及开发。

E-mail: jah82466724@163.com



黎永乐, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料及制品质量安全检测技术研究及开发。

E-mail: 58745259@qq.com