# 热裂解-气相色谱-质谱法快速筛查和定量 分析乳与乳制品中的4种微塑料

王 燕<sup>1</sup>,朱谷焕<sup>1</sup>,保琦蓓<sup>2</sup>,袁丽凤<sup>1</sup>,陈先锋<sup>1</sup>,朱晓艳<sup>1</sup>,钟莺莺<sup>1\*</sup> (1. 宁波海关技术中心,宁波 315012; 2. 宁波卫生职业技术学院,宁波 315100)

**摘要:目的**建立热裂解-气相色谱-质谱法(pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry, PY-GC-MS)快速筛查和定量分析乳与乳制品中的 4 种微塑料(microplastics, MPs)的方法。方法 以聚碳酸酯(polycarbonate, PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)、聚酰胺 6 (polyamide 6, PA6)和聚酰胺 66 (polyamide 66, PA66) 4 种微塑料粒子为例,采用红外光谱和粒度分析对微塑料形貌进行表征。考察进样模式、裂解温度对裂解效果的影响,并对 4 种微塑料的特征定量峰进行比较,最终选择单击式裂解模式,裂解温度 600℃,4 种微塑料的特征物质分别为双酚 A、对苯二甲酸-2-苯甲酰氧基乙酯乙烯酯、己内酰胺和环戊酮。验证裂解方法的稳定性和特异性,利用高温裂解产生的特征碎片离子进行定量分析。结果 本方法对 4 种微塑料检测的线性范围为 2~64 µg (PET),检出限为 0.1~1.2 µg,定量限为 0.3~4.0 µg,平均加标回收率为 79.5%~96.0%,精密度为 1.74%~10.80%。结论 本方法适用于乳与乳制品中微塑料的检测,也可以进一步优化条件应用到其他类型的微塑料检测过程,作为微塑料浓度检测标准制定的参考方法。

关键词: 热裂解-气相色谱-质谱法; 乳与乳制品; 微塑料

# Rapid screening and quantitative analysis of 4 kinds of microplastics in milk and dairy products by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry

WANG Yan<sup>1</sup>, ZHU Gu-Huan<sup>1</sup>, BAO Qi-Bei<sup>2</sup>, YUAN Li-Feng<sup>1</sup>, CHEN Xian-Feng<sup>1</sup>, ZHU Xiao-Yan<sup>1</sup>, ZHONG Ying-Ying<sup>1\*</sup>

(1. Ningbo Customs Technology Center, Ningbo 315012, China; 2. Ningbo Health Vocational and Technical College, Ningbo 315100, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the rapid screening and quantitative analysis of microplastics (MPs) in milk and dairy products by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (PY-GC-MS). **Methods** Taking polycarbonate (PC), polyethylene terephthalate (PET), polyamide 6 (PA6) and polyamide 66 (PA66) as examples, the morphology of the MPs was characterized by infrared spectrometer and laser particle size analyzer. The effects of injection mode and pyrolysis temperature on the pyrolysis effect were investigated, and the characteristic quantitative

基金项目: 宁波市自然科学基金项目(202003N4189)、海关总署科研项目(2020HK207)、宁波市公益项目(202002N3114)、浙江省教育厅科 研项目(Y202045000)、宁波卫生职业技术学院校级科研项目(2020Z06)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Ningbo (202003N4189), the Scientific Research Project of the General Administration of Customs (2020HK207), the Ningbo Public Welfare Project (202002N3114), the Scientific Research Project of Zhejiang Provincial Department of Education (Y202045000), and the School Level Scientific Research Project of Ningbo Vocational and Technical College of Health (2020Z06) \*通信作者: 钟莺莺,博士,高级工程师,主要研究方向为食品质量与安全分析。E-mail: farfarocean@126.com

<sup>\*</sup>Corresponding author: ZHONG Ying-Ying, Ph.D, Senior Engineer, Ningbo Customs Technology Center, No.66, Qingyi Road, Yinzhou District, Ningbo 315012, China. E-mail: farfarocean@126.com

peaks of 4 kinds of MPs were compared. Finally, the one-click cracking mode was selected. The cracking temperature was 600°C, and the characteristic substances of the 4 kinds of MPs were bisphenol A, terephthalic acid-2-dibenzoyloxyethyl ester, caprolactam and cyclopentanone, respectively. The stability and specificity of the thermal decomposition method were verified. The characteristic fragment ions produced by the thermal decomposition were separated by chromatography and identified by mass spectrometry for quantitative analysis. **Results** There were good linearities for the 4 kinds of MPs in the range of 2–64  $\mu$ g and 4-64  $\mu$ g (PET). The limits of detection of the 4 kinds of MPs were in the range of 0.1–1.2  $\mu$ g and the limits of quantitation were in the range of 0.3–4.0  $\mu$ g. The average spiked recoveries of the 4 kinds of MPs were ranged from 79.5% to 96.0%, with relative standard deviations of 1.74%–10.80%. **Conclusion** This method is applicable to the detection of microplastics in milk and dairy products, and can also be used to further optimize the conditions for other types of microplastics detection processes, as a reference method for formulating microplastics concentration detection standards. **KEY WORDS:** pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry; milk and dairy products; microplastics

# 0 引 言

自从 Science 杂志上发表了海水和海洋沉积物中发现 塑料碎片的论文<sup>[1]</sup>, "微塑料"(microplastics, MPs)概念被首 次提出后, 该领域的研究开始受到重视[2-4]。全球的塑料产 量在 2018 年达到 3.68 亿 t, 据估计每年有 800 万 t 塑料流 入海洋, 给海洋造成极大污染<sup>[5]</sup>。随着研究的深入, 除了环 境样品<sup>[6]</sup>,目前已经在贝类<sup>[7]</sup>、鱼<sup>[8-9]</sup>、虾<sup>[10]</sup>、食盐、瓶装 水[11]、罐头[12]、茶包[13]和白葡萄酒[14]等样品中发现有微 塑料存在,最近还有报道在母乳<sup>[15]</sup>中亦发现有微塑料的 存在。食品中的微塑料除了来源于环境污染、农业生产 和食品加工过程外,很大可能来源于食品包装材料的磨 损和包装过程带入<sup>[16-18]</sup>。据估计,通过食品摄入的 MPs 每 人年均可达 3.9~5.2 万个[11], 给健康造成很大危害。同时研 究发现,除了微塑料本身的危害,微塑料表面更容易吸附有 毒的化学物质, 如持久性有机污染物和重金属, 也容易富集 各类微生物[19-20]。考虑到微塑料可能存在的危害,食品及相 关产品中的微塑料检测方法受到广泛关注。为了有效地防止 婴幼儿产品中微塑料的危害,非常有必要建立乳与乳制品 中微塑料的快速筛查和定量检测方法。

目前主流的微塑料检测和表征方法是目检法,利用 显微镜观察粒子的形状、颜色和粒径等形貌特征,化学成 分分析采用傅里叶变换显微红外光谱法、显微拉曼光谱法 及扫描电镜-X射线能量色散谱法<sup>[21-24]</sup>等。傅里叶变换显微 红外光谱法通过样品微区的特征红外光谱进行聚合物组分 鉴定;显微拉曼光谱法利用高聚物表面官能团信息进行成 分分析;扫描电镜-能谱技术通过观测高聚物表面的形貌 特征,分析元素组成来识别微塑料。但是这些样品的分离 采用目检法,利用人工计数方式计算微塑料的丰度<sup>[25-27]</sup>, 耗时、费力且误差大,不适用于准确的定量测定。

针对乳与乳制品中可能存在的微塑料种类,考虑到 聚碳酸酯(polycarbonate, PC)是常见的奶瓶材料,聚对苯二 甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)常用作水瓶 等包装材料,聚酰胺 6 (polyamide 6, PA6)和聚酰胺 66 (polyamide 66, PA66)常被制成薄膜后与铝箔等形成复合膜用 于食品包装。因此本研究应用热裂解-气相色谱-质谱法 (pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, PY-GC-MS), 以 PC、PET、PA6 和 PA66 作为 4 种代表性微塑料,采用 婴幼儿配方乳粉与液态奶作为代表性样品,建立乳与乳制 品中 PC、PET、PA6 和 PA66 的检测方法,考察了热裂解 条件对微塑料检测的影响,通过前处理方法和仪器条件的 优化,实现了乳与乳制品中微塑料的筛查与定量检测,为 标准检测方法的制定提供参考依据。

# 1 材料与方法

#### 1.1 材料与试剂

六氟异丙醇(CAS: 920-66-1, 纯度 99.5%, 上海阿拉丁 生化科技公司); 尼龙 6 粉末(nylon 6, PA6, 150 目)、尼龙 66 粉末(nylon 66, PA66, 150 目, 美国杜邦公司)、聚碳酸酯 粉末(polycarbonate, PC, 150 目)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethyleneterephthalate, PET, 150 目)(美国杜邦公司); 不 锈钢筛网(1800 目, 上海言锦滤网制造厂)。

乳粉 4 款, 液态奶 2 款, 购于宁波本地市场。考虑到 包装材料的代表性, 乳粉选择了两款复合软包装, 一款多 层复合纸包装和一款马口铁带塑料盖包装样品, 液态奶选 择了一款复合材料包装和一款复合纸包装样品。

#### 1.2 仪器与设备

PC1ANRXM1 超纯水系统(英国 ELGA 公司); XS205DU 电子天平(精度 0.0001 g, 瑞士梅特勒-托利多公 司); DGG-9053AD 电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪 器有限公司); C-MAG HP 10 电热板(德国 IKA 公司); N816.3KT.18 真空泵(德国 KNF 公司); LC-DCY-24GP 干式 氮吹仪(上海力辰仪器科技有限公司); PY-2020iD 热裂解仪 (日本 Frontier 公司); TGA209F1 热重分析仪(德国 Netzsch 公司); HELOS-OASIS 粒度分析仪(德国 Sympatec 公司); 6890N-5975B 气相色谱-质谱联用仪、Cary660+620 红外光 谱仪、色谱柱 DB-5HT (30 m×0.25 mm, 0.10 μm)(美国安捷 伦公司)。

#### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品前处理

准确称取 50 g 乳粉样品,加入 500 mL 40°C±2°C水, 溶解待用。或移取液态奶样品 500 mL 待用。随后将样品 用 1800 目不锈钢筛网过滤,用去离子水冲洗筛上物。抽滤 至近干后将筛网转移到玻璃培养皿中,用 15 mL 六氟异丙 醇分 3 次彻底冲洗筛网表面,确保微塑料粒子全部溶解。 洗脱液彻底转移至玻璃试管中,加热浓缩至近干,用六氟 异丙醇 1 mL 溶解,根据样品中微塑料含量高低取适量体 积样液于样品杯中,待溶剂挥发后进样,用热裂解-气相色 谱质谱仪分析。

#### 1.3.2 标准溶液的配制

分别准确称取 50 mg PC、PET、PA6 和 PA66 粉末,用 六氟异丙醇准确定容至 25 mL,得到 2 mg/mL 混合溶液。 移取 2.50 mL 上述溶液于 25 mL 容量瓶中,用六氟异丙醇 定容,得到 0.2 mg/mL 标准使用液。准确移取标准使用液 10、20、40、80、160、320 μL 于样品杯中,如果溶液体积 超过热裂解样品杯的容积需要将样品杯置于电热板上 60℃挥发溶剂,分次加入。得到 2、4、8、16、32、64 μg 的标准系列。

1.3.3 仪器分析条件

热裂解仪条件: 炉温 600℃, 裂解时间 1 min, 接口温 度 300℃。

气相色谱条件: 色谱柱 DB-5HT (30 m×0.25 mm, 0.10 μm); 升温程序: 起始温度 50°C, 保持 5 min 后以 20°C/min 的速 率升到 270°C, 保持 14 min; 进样口 300°C; 分流比 20:1; 溶剂 延迟时间: 0.10 min; 载气: 高纯氦气(He), 流速 1.0 mL/min。

质谱条件: 离子源: 电子轰击离子源(electron impact ionization, EI); 接口温度: 280℃; 源温: 230℃; 四极杆温 度: 150℃; 定性: 全扫模式, 扫描范围 29~600 *m/z*; 定量: 选择离子监测模式(selected ion monitoring, SIM), 特征离 子信息见表 1。 1.3.4 质量控制

为避免环境中带来的本底污染,整个实验使用的器 皿设备尽量不接触塑料,称量好的样品用铝箔纸覆盖。不 锈钢筛网用超纯水超声清洗后烘干,碘量瓶、烧杯、玻璃 培养皿、玻璃试管、玻璃滴管等使用前都用超纯水冲洗 3 次并烘干。热裂解仪的样品杯使用前需要高温灼烧,同时 进行空白实验,防止实验过程中带入污染。

## 1.4 数据处理

所有统计分析均使用 SPSS 19.0 软件进行, 所有数据 均使用 Origin 8 软件绘制, 实验重复 3 次以保证数据的可 靠性。

#### 2 结果与分析

#### 2.1 微塑料颗粒表征

实验中采用市售的塑料粒子,为了确保这4种塑料粒子的类型和粒径等形貌特征符合微塑料的范畴,通过测定 红外光谱和粒径分布对这几种颗粒表征。图1是4种颗粒 的红外光谱,由图1可见,聚酰胺PA6、PA66的红外特征 峰都是酰胺峰,1520~1630 cm<sup>-1</sup>是酰胺键的吸收,3300 cm<sup>-1</sup> 是胺基的振动,2900 cm<sup>-1</sup>是亚甲基的振动。PC 的谱图中, 1768 cm<sup>-1</sup>是羰基的伸缩振动,1504 cm<sup>-1</sup>是苯环上双键 的弯曲振动,1200 cm<sup>-1</sup>附近是碳氧键的伸缩振动。PET 中1710 cm<sup>-1</sup>是羰基的伸缩振动,1410 cm<sup>-1</sup>是亚甲基的弯 曲振动,1236 cm<sup>-1</sup>是碳氧键的伸缩振动,717 cm<sup>-1</sup>是苯环的 吸收峰。

采用激光粒度仪利用压缩空气作为分散介质进行干法分散,图2是测得的4种微塑料粒径的累积分布,从图2 中可知,PA6、PA66和PET3种微塑料的粒径基本都在50 ~300 μm之间,PC的粒径在5~25 μm之间,一般微塑料指的是直径小于5 mm的塑料粒子,因此这4种颗粒都符合 微塑料的范畴。

在实际样品检测过程中,对于体积较大的颗粒(如粒径>5 mm),在过滤后肉眼就可以发现,按照现在乳与乳制品的生产工艺,出现这么大粒径的异物概率微乎其微。因此本研究中重点关注肉眼难以分辨的颗粒,通过微孔滤膜过滤得到,这些样品的粒径符合"微塑料"范畴。

Table 1Characteristic ion informations of microplastics								
微塑料	特征物质	保留时间/min	定性离子(m/z)	丰度比	定量离子(m/z)			
PA6	己内酰胺	11.932	55:113:85	100:50:40	113			
PA66	环戊酮	2.750	55:41:84	100:50:40	84			
PC	双酚 A	17.857	213:228:119	100:20:20	213			
PET	对苯二甲酸-2-二苯甲氧基乙酯	18.245	297:105:149	100:50:50	297			

表 1 微塑料的特征离子信息 Table 1 Characteristic ion informations of microplastic



图 2 4 种微塑料的粒径分布 Fig.2 Particle size distribution of 4 kinds of MPs

# 2.2 进样模式

本研究中采用双击式裂解器,因此有释放气体、单击 式裂解和双击式裂解3种进样模式<sup>[28]</sup>。以4种微塑料混合 物为例,进行进样模式比较。在释放气体模式中,炉温按 照程序升温,试样非一次性裂解,而是随炉温升高逐渐裂 解,如图3所示两次重复的裂解过程,裂解器从100℃开始, 以50℃/min的速度升温到600℃并保持30min。由于裂解 产物非同一瞬间得到,色谱分离非同时进行,因此重现性 和稳定性不佳,如图3的1区和II区色谱峰型不一致,因 此不采用该模式。

单击式裂解和双击式裂解的区别在于单击式仅有一 个较高的裂解温度,该温度下试样瞬间裂解,一次性进样 分离;而双击式裂解需要设定两个炉温,先通过低温让小 分子挥发,再用高温让剩余试样裂解,因此需要两次进样, 耗时长。这两种裂解模式重现性均较好,同时特征峰灵敏 度也高(图 4)。但是双击式裂解耗时是单击式裂解的两倍, 它适用于含有低沸点物质的样品,以减少对后续测试的干 扰。本研究使用六氟异丙醇作为溶剂,溶剂加入样品杯后 需加热去除才进样,不会干扰后续测试,因此本研究采用 单击式裂解模式。









图 4 单击式裂解和双击式裂解模式下 4 种微塑料混合物的 总离子流图

Fig.4 Total ion chromatograms of 4 kinds of MPs under single-shot and double-shot pyrolysis mode

# 2.3 裂解温度选择

微塑料在高温下的裂解产物类型和比例会受裂解温度的影响,要获得稳定且高灵敏度的特征离子峰,需要对裂解温度进行优化<sup>[29]</sup>。为确保微塑料颗粒在热裂解仪中能够快速彻底地裂解,首先对4种塑料粒子进行热重分析(图5)。N<sub>2</sub>氛围,25~810℃,10.0℃/min分析。由图5可见,单独的4种塑料粒子在400~500℃基本实现分解,4种微塑料的混合物在400℃不到就开始分解,到500℃实现彻底分解。因此研究中的裂解温度高于该温度,能够保证微塑料颗粒的快速裂解,减少色谱峰拖尾。



图 5 微塑料粒子的热重分析图 Fig.5 Thermogravimetric diagram of microplastic particles

进一步考察不同裂解温度对4种微塑料的影响,将裂解温度按照450~650°C进行比较实验,得到的裂解色谱图见图6。由图6可知,4种微塑料的特征峰随着裂解温度的升高逐渐明显,并且强度开始增加。450°C下,4种微塑料

都没有彻底裂解,样品杯中有较多积碳,裂解色谱图中, 有部分特征色谱峰还未裂解产生,如 PA66 在 D 区的特征 峰环戊酮, PC在I区的特征峰双酚A, PET在L区的特征峰 也不是很明显。500℃下, PA6 和 PC 的样品杯中仍旧有积 碳,但是随着高聚物的彻底裂解,特征峰响应开始逐渐增 强。在 550~600℃之间, 裂解产物的特征峰逐渐趋于稳定, 如 PA6 位于 B 区的特征峰己内酰胺,随着温度升高,峰分 叉情况减少; PA66 的特征峰环戊酮响应也逐渐稳定。随着 温度继续升高, 部分特征产物开始出现重排和分解, 如 PA6的C区,是各类酰胺,随着温度升高,峰面积变小,种 类变少, 而在 A 区的小分子碎片相应增加。PA66 的 E 区 主要是己胺和己二胺,随着温度升高减少,可能重排为 F 区的各类酰胺。PC和 PET 也是如此, H 区是各种酚类, 包 括苯酚、对甲酚等, 随着温度升高, 数量增多; J 区域生产 了苯环,K区的苯甲酸乙烯酯类物质增多。温度继续升高, 聚合物的碎片离子过多,反而造成特征峰响应降低,影 响方法灵敏度。因此,综合考虑 4 种微塑料的裂解情况, 选择 600℃作为裂解温度, 能够保证 4 种微塑料的彻底完 全裂解。



Fig.6 Pyrolysis chromatography of 4 kinds of MPs at different pyrolysis temperatures

#### 2.4 特征定量峰的选择

热裂解仪将高聚物在瞬间裂解成小分子并导入分离 柱,聚合物的裂解产物通常包含非常复杂的组分,可反映 样品的原始结构<sup>[30]</sup>。但是在混合样品中,太多的组分信息 会造成干扰,为了准确地定性和定量,需要找到每种高聚 物的对应特征小分子。

PA6 由己内酰胺通过酰胺键聚合而成,由于酰胺键中 碳原子和氮原子的结合力弱于碳碳单键,因此在裂解的时 候酰胺键容易断裂, 生成己内酰胺。由图 6 可知, 最主要的 特征产物是己内酰胺,此外还有烯腈类、含氰基二聚体等, 但是特征性不如己内酰胺,因此选择己内酰胺作为特征峰。

PA66 由己二酸和己二胺通过酰胺键缩聚而成,根据 相关文献报道<sup>[31-32]</sup>, PA66 中酰胺键发生断裂, 生成羰基自 由基,该自由基环化后产生环戊酮,此外还裂解生成己二 腈及含氰基的二聚体等,从图 6 中发现干扰最少的特征峰 是环戊酮,因此洗择环戊酮作为定量物质。

PC 主要采用界面缩聚法或熔融酯交换法合成, 两种 方法都要用到双酚 A 作为原料, 由图 6 可以看出在 PC 的 裂解产物中, 双酚 A 占据最大比例, 同时双酚 A 的质谱特 征明显(图 7),除了温度过高发生重排和分解,很少有干扰, 因此选择双酚 A 作为特征定量物质。

PET 的裂解产物除了低沸点的烃类外会有多组苯甲 酸乙烯酯类的特征峰(图6的K区),在定量过程中,这些特 征峰容易受到其他聚合物裂解峰的干扰,给准确定量造成

a 6.0×10<sup>2</sup>

4.0×107

影响。通过比较各个裂解峰,最终选择对苯二甲酸-2-苯甲 酰氧基乙酯乙烯酯作为特征峰(图 6 的 L 区),离子 m/z 297 的干扰少,适合用于该物质的定量。

聚合物的特征峰由聚合物的单体结构和聚合方式决 定,不受聚合度或者后期的挤注工艺影响。聚合物裂解过 程中产生的色谱峰很多, 通过比较实验结果, 研究中选择 的是代表性的,极少会出现干扰的特征物质,这些特征裂 解物质可以很好地排除其他物质的干扰,同时稳定性和重 现性均较好,在该类塑料结构鉴定中具有普遍性。在 1.3 的热裂解条件下,将4种颗粒混合加入样品杯中检测,得 到总离子流图和特征裂解产物的质谱图(图 7)。

#### 2.5 裂解稳定性验证

由上述结果可知, 微塑料热裂解产物的峰面积和保 留时间会受到热裂解条件和色谱分离条件的影响。为了确 保检测方法稳定可靠,按照 1.3 的实验条件,取 1.3.2 中配 制的 0.2 mg/mL 标准使用液 120 uL 于样品杯中, 平行测定 5次,将4种微塑料粒子的特征裂解产物的峰面积和保留 时间进行比较。结果发现5次进样的特征峰出峰时间和峰 型保持一致, 根据特征峰峰面积大小计算样品杯中 4 种微 塑料的质量,以4种微塑料的质量作为纵坐标,比较5次 平行测定的结果,得到相对标准偏差如下: PA6 为 6.11%, PA66 为 7.62%, PET 为 4.29%, PC 为 2.86%。4 种微塑料的 5 次重复测定结果的相对标准偏差范围为 2.86%~7.62%, 重复性良好,裂解方法稳定。

55.0

113.0

2.0×10<sup>6</sup>

1.0×10<sup>6</sup>



55.0

41.0

8 0×10

4.0×10<sup>5</sup>

对丰度

苯二甲酸-2-二苯甲氧基乙酯质谱图; e. PC 特征物质双酚 A 质谱图。

图 7 4 种混合微塑料的热裂解-气相色谱质谱总离子流图和特征物质质谱图

Fig.7 Total ion chromatograms of 4 kinds of mixed MPs and mass spectrums of characteristic ions

#### 2.6 方法学验证

按照 1.3.2 方法制作标准曲线, 以定量离子峰面积(Y)为 纵坐标, 待测物质量(X, μg)为横坐标, 建立线性回归方程。按 照定量离子信噪比(S/N)的 3 倍和 10 倍计算检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantitation, LOQ), 方法的 线性方程和线性范围等结果见表 2。要注意的是, PY-GC-MS 测量时, 通常的样品量为 10~100 μg, 通过实验发现, 如果标 准曲线的最高点提高到 128 μg, 则部分标准曲线的线性变差, 证明在 128 μg 的进样量下,超出了仪器的检测容量。因此,本 方法中确定线性范围上限为 64 μg (表 2)。样品检测过程中, 固体乳粉称取 50 g,液态奶量取 500 mL,计算 4 种微塑料的 方法检出限和定量限,固体样品的检出限为 0.002~0.024 μg/g, 定量限为 0.006~0.080 μg/g;液态样品的检出限为 0.0002~ 0.0024 μg/mL,定量限为 0.0006~0.008 μg/mL。由于方法采用 抽滤富集的方法,前处理简单,样品处理量大,因此可以进 一步增加样品量来降低方法检出限和定量限。

表 2 方法学参数 Table 2 Calibration parameters

分析物	回归方程	线性范围/µg	相关系数/r	检出限/µg	定量限/µg			
PA6	<i>Y</i> =2.18E6 <i>X</i> -6.49E6	2~64	0.997	0.2	0.6			
PA66	<i>Y</i> =1.31E4 <i>X</i> +1.43E4	2~64	0.998	0.6	2.0			
РС	<i>Y</i> =1.05E7 <i>X</i> -3.26E7	2~64	0.998	0.1	0.3			
PET	<i>Y</i> =4.68E4 <i>X</i> +9.88E4	4~64	0.999	1.2	4.0			

## 2.7 实际样品检测

取市售空白乳粉样品进行检测,并在3个浓度水平 下进行加标回收实验(图8),每个水平进行6次测定。加 标实验中添加的微塑料为粉末,由于受到天平精密度的 限制,实验中最低添加量为1 mg。最终定容的样品中, 需要根据浓度移取合适体积的样品进行检测,以避免结 果超出设备的线性范围,还要注意由于微塑料颗粒非常 细小,在转移过程中注意避免损失,尽量减少环境空气 对流。

乳与乳制品中的杂质一般为无机物,如焦炭等,这些物质在有机溶剂中不易溶解。微塑料颗粒可以溶解在选用 的溶剂中,通过溶剂选择性溶解将微塑料与杂质进行有效 分离。另外,在热裂解-气相色谱-质谱分离过程中,微塑料 与杂质的特征峰不同,也可以避免干扰。

从研究结果可知,样品的平均加标回收率在 79.5%~ 96.0%,相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 1.74%~10.80%(表 3)。检测结果表明本方法对乳与乳制品 中微塑料的检测有较高的回收率和精密度。

本研究选择超市销售乳粉4款,液态奶2款进行4种

微塑料检测,均未检出。考虑到实际检测样本数较少,针 对的微塑料粒子种类较少,后期需要进一步扩大采样,并 加大检测样品量来对市售乳与乳制品中微塑料污染情况进 行调研。



图 8 空白乳粉和加标的选择离子流图(添加 4 种微塑料, 每种塑料加标浓度 20 μg/g)

Fig.8 Selective ion flow diagrams of milk powder and spiked (4 kinds of MPs added with a spiked concentration of 20 µg/g for each group)

Table 3Average recovery rate and precision of samples (n=6)									
分析物	低浓度加标		中浓度加标		高浓度加标				
	加标量/(µg/g)	回收率/%	RSDs/%	加标量/(µg/g)	回收率/%	RSDs/%	加标量/(µg/g)	回收率/%	RSDs/%
尼龙6	20	92.5	3.84	40	89.2	5.79	100	93.3	5.04
尼龙 66	20	88.0	7.95	40	79.5	10.80	100	83.8	4.24
聚碳酸酯	20	96.0	1.74	40	87.2	8.48	100	92.8	3.96
聚对苯二甲 酸乙二醇酯	20	89.5	4.33	40	83.1	10.20	100	89.2	4.61

表 3 样品平均加标回收率及精密度(n=6) able 3 Average recovery rate and precision of samples (n=6)

目前为止,我国在食品以及食品接触材料的相关标 准中尚未引入微塑料概念。微塑料不同于小分子污染物或 添加剂,本质上是一种外源性大分子有害物质,对人体的 毒害和在人体内的代谢尚未明确,因此亟需制定相应的检 测方法和标准规范进行监测。

# 3 结 论

本研究建立了一种针对乳与乳制品中微塑料定性定 量检测的 PY-GC-MS, 相较于目检法对微塑料颗粒数量的 测定, PY-GC-MS 基于准确的质量浓度和特征分子的定性, 更有利于数据之间的分析比较,同时也能够避免目检过程 中样品颗粒的遗漏造成结果不准确。研究中采用红外光谱 和粒径分析确定微塑料的类型和尺寸,将研究范畴限定于 "微塑料"。对热裂解仪的进样模式和裂解温度进行了比较 和优化, 在色谱分离条件比较过程中, 考察了不同的特征 离子峰,最终建立起稳定可靠的分析方法并用于乳与乳制 品的检测。采用金属滤网过滤的方法大量富集样品中的微 塑料,能够避免样品基质的干扰,无需复杂的前处理过程, 同时实现目标微塑料的提取和富集。本研究中针对4种微 塑料颗粒建立的定性定量检测方法可以进一步通过更改检 测条件推广到其他类型的微塑料,作为乳与乳制品中微塑 料浓度检测标准制定的参考依据,同时本方法也为其他液 态样品中微塑料检测方法的建立提供参考。

#### 参考文献

- THOMPSON RC, OLSEN Y, MITCHELL RP, et al. Lost at sea: Where is all the plastic? [J]. Science, 2004, 304: 838.
- [2] 钟莺莺,赵海英,王涛,等. 贻贝中微塑料检测的消解方法比较[J]. 食品安全质量检测学报,2022,13(22):7357-7366.
  ZHONG YY, ZHAO HY, WANG T, *et al.* Comparison of digestion methods for the detection of microplastics in *Mytilus eduli* [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(22):7357-7366.
- [3] 时逸之,陈芮,易靓,等.分子光谱成像对玉米粉中微塑料的深度无损 表征[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(17): 5534–5539.
  SHI YZ, CHEN R, YI L, *et al.* In-depth nondestructive characterization of microplastics in corn flour by molecular spectral imaging [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(17): 5534–5539.
- [4] 王超, 张德钧, 黄慧, 等. 海洋生物中微塑料的检测与危害研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(11): 2678–2683.
  WANG C, ZHANG DJ, HUANG H, *et al.* Review of microplastics detection from marine organisms and their harms [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(11): 2678–2683.
- [5] 王小红,梁春来,杨辉,等. 食品中微塑料的研究现状[J]. 中国食品卫 生杂志, 2021, 33(4): 517–523.
   WANG XH, LIANG CL, YANG H, *et al.* Microplastic in food [J]. Chin J Food Hyg, 2021, 33(4): 517–523.
- [6] 汤庆峰, 李琴梅, 魏晓晓, 等. 环境样品中微塑料分析技术研究进展

[J]. 分析测试学报, 2019, 38(8): 1009-1019.

TANG QF, LI QM, WEI XX, *et al.* Progress on research of analysis techniques for microplastics in environmental samples [J]. J Instrum Anal, 2019, 38(8): 1009–1019.

- [7] COLE M, GALLOWAY TS. Ingestion of nanoplastics and microplastics by pacific oyster larvae [J]. Environ Sci Technol, 2015, 49: 14625–14632.
- [8] COLLARD F, GASPERI J, GABRIELSEN GW, et al. Plastic particle ingestion by wild freshwater fish: A critical review [J]. Environ Sci Technol, 2019, 53: 12974–12988.
- [9] GRIGORAKIS S, DROUILLARD KG. Effect of microplastic amendment to food on diet assimilation efficiencies of PCBs by fish [J]. Environ Sci Technol, 2018, 52: 10796–10802.
- [10] DIEPENS NJ, KOELMANS AA. Accumulation of plastic debris and associated contaminants in aquatic food webs [J]. Environ Sci Technol, 2018, 52: 8510–8520.
- [11] COX KD, COVERNTON GA, DAVIES HL, et al. Human consumption of microplastics [J]. Environ Sci Technol, 2019, 53: 7068–7074.
- [12] KARAMI A, GOLIESKARDI A, CHOO CK, et al. Microplastic and mesoplastic contamination in canned sardines and sprats [J]. Sci Total Environ, 2018, 612: 1380–1386.
- [13] HERNANDEZ LM, XU EG, LARSSON HCE, et al. Plastic teabags release billions of microparticles and nanoparticles into tea [J]. Environ Sci Technol, 2019, 53: 12300–12310.
- [14] PRATA JC, PAÇO A, REIS V, et al. Identification of microplastics in white wines capped with polyethylene stoppers using micro-Raman spectroscopy [J]. Food Chem, 2020, 331: 127323.
- [15] RAGUSA A, NOTARSTEFANO V, SVELATO A, et al. Raman microspectroscopy detection and characterization of microplastics in human breastmilk [J]. Polymers, 2022, 14: 2700.
- [16] 胡佳玲, 张天龙, 陈杰, 等. 微塑料在食品中的来源及其检测技术研究 进展[J]. 分析测试学报, 2021, 40(11): 1672–1680.
  HU JL, ZHANG TL, CHEN J, *et al.* Research progresses on source of microplastics in food and their identification technology [J]. J Instrum Anal, 2021, 40(11): 1672–1680.
- [17] LI DZ, SHI YH, YANG LM, et al. Microplastic release from the degradation of polypropylene feeding bottles during infant formula preparation [J]. J Nat Food, 2020, 1: 746–754.
- [18] RANJAN VP, JOSEPH A, GOEL S. Microplastics and other harmful substances released from disposable paper cups into hot water [J]. J Hazard Mater, 2021, 404: 124118.
- [19] YU H, ZHANG Y, TAN WB. The "neighbor avoidance effect" of microplastic on bacterial and fungal diversity and communities in different soil horizons [J]. Environ Sci Ecotechnol, 2021, 8: 100121
- [20] VON HELLFELD R, ZARZUELO M, ZALDIBAR B, et al. Accumulation, depuration, and biological effects of polystyrene microplastic spheres and adsorbed cadmium and benzo (a) pyrene on the mussel *Mytilus* galloprovincialis [J]. Toxics, 2022, 10: 18.
- [21] HENDRICKSON E, MINOR EC, SCHREINER K. Microplastic abundance and composition in western lake superior as determined via

microscopy, Pyr-GC/MS, and FTIR [J]. Environ Sci Technol, 2018, 52: 1787-1796.

- [22] ABBASI S, KESHAVARZI B, MOORE F, et al. Investigation of microrubbers, microplastics and heavy metals in street dust: A study in Bushehr city, Iran [J]. Environ Earth Sci, 2017, 76: 798.
- [23] MENDOZA LMR, JONES PR. Characterisation of microplastics and toxic chemicals extracted from microplastic samples from the North Pacific Gyre [J]. Environ Chem, 2015, 12: 611–617.
- [24] 贺雨田,杨颉,隋海霞,等. 基于显微光谱法的双壳类海洋生物中微塑料的检测方法研究[J]. 分析测试学报, 2021, 40(7): 1055–1061.
  HE YT, YANG J, SUI HX, *et al.* Research on detection methods for microplastics in bivalve marine organisms based on microspectroscopy [J]. J Instrum Anal, 2021, 40(7): 1055–1061.
- [25] CAUWENBERGHE L, DEVRIESE L, GALGANI F, et al. Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects [J]. Mar Environ Res, 2015, 111: 5–17.
- [26] KAYA AT, YURTSEVER M, BAYRAKTAR SÇ. Ubiquitous exposure to microfiber pollution in the air [J]. Eur Phys J Plus, 2018, 133: 488.
- [27] SETÄLÄ O, FLEMING-LEHTINEN V, LEHTINIEMI M. Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web [J]. Environ Pollut, 2014, 185: 77–83.
- [28] 林振兴,袁丽凤,张樱,等.裂解气相色谱-质谱联用快速鉴别进口橡胶固体废物属性[J]. 橡胶工业, 2019, 66(12): 939–943.
  LIN ZX, YUAN LF, ZHANG Y, *et al.* Rapid identification of solid waste property of imported rubber by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin Rubber Ind, 2019, 66(12): 939–943.
- [29] 袁丽凤,罗川,徐善浩,等. 基于固体分散剂制样的裂解/气相色谱-质 谱联用定量测定 PC/ABS 共混物比例[J]. 分析测试学报, 2020, 39(6): 769-773.

YUAN LF, LUO C, XU SH, et al. Quantitative analysis of blend ratio of

polycarbonate to acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry using solid dispersant for sample preparation [J]. J Instrum Anal, 2020, 39(6): 769–773.

[30] 李文武. 基于热裂解色谱的 PA6 和 PA66 纤维鉴别及定量分析研究[D]. 杭州:浙江理工大学, 2016.

LI WW. Study on identification and determination of PA6, PA66 fibers based on pyrolysis chromatography [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2016.

- [31] OHTANI H, NAGAYA T, SUGIMURA Y, et al. Studies on thermal degradation of aliphatic polyamides by pyrolysis-glass capillary gas chromatography [J]. J Anal Appl Pyrol, 1982, 4: 117–131.
- [32] 柘植新,大谷肇,渡边忠一.聚合物的裂解气相色谱-质谱图集[M].北 京:化学工业出版社,2016.
  - TSUGE S, OHTANI H, WATANABE C. Pyrolysis-GC/MS data book of synthetic polymers [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)





王 燕,高级工程师,主要研究方向 为进出口食品质量与安全检测。 E-mail: 13857899058@qq.com



钟莺莺,博士,高级工程师,主要研究 方向为食品质量与安全分析。 E-mail: farfarocean@126.com