

气相色谱-质谱法测定食品包装中的柠檬酸脂

贾芳, 陈意光, 席绍峰, 李慧勇, 王继才, 谭建华, 赵田甜

(广州质量监督检测研究院, 广州 510110)

摘要: **目的** 采用气相色谱-质谱法测定食品包装材料中柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、柠檬酸三辛酯的增塑剂。**方法** 采用正己烷超声萃取处理待测样品, 全扫描定性目标物, 选择离子扫描定量。**结果** 4 种增塑剂的线性相关系数 $r > 0.997$, 回收率为 92.7% ~ 102.3%, 相对标准偏差为 3.2% ~ 7.3%。**结论** 该方法操作简单, 结果准确, 灵敏度高, 稳定性好, 适用于食品包装材料中 4 种柠檬酸酯增塑剂的同时测定。

关键词: 增塑剂; 柠檬酸酯; 气相色谱-质谱(GC-MS)法

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1001-3563(2014)09-0010-04

Determination of Citrate Plasticizers in Food Packages by GC-MS

JIA Fang, CHEN Yi-guang, XI Shao-feng, LI Hui-yong, WANG Ji-cai, TAN Jian-hua, ZHAO Tian-tian

(Guangzhou Institute of Quality Supervision and Testing, Guangzhou 510110, China)

ABSTRACT: **Objective** To develop a GC-MS method for the simultaneous determination of TEC, TBC, ATBC, and TOC in food packaging materials. **Methods** N-hexane ultrasonic extraction was used to process samples, the targets were qualitatively characterized by full scan, and ion scanning was selected for quantification. **Results** All the correlation coefficients (r) of the 4 kinds of plasticizer were above 0.997, the recoveries were 92.7% ~ 102.3%, and the relative standard deviations (RSD) of the method were 3.2% ~ 7.3%. **Conclusion** The method is rapid, sensitive, highly precise and reproducible, and is suitable for monitoring the four citrate plasticizers in food packages.

KEY WORDS: plasticizers; citrate; GC-MS

增塑剂的品种繁多,目前常用的主要包括邻苯二甲酸酯类、脂肪酸酯类,柠檬酸之类等。邻苯二甲酸酯类增塑剂由于可能存在潜在的致癌危险^[1],很多国家已采取了相应的限制措施,美国食品与药物管理局(FDA)、欧盟等已禁止邻苯二甲酸酯类增塑剂应用于食品包装、化妆品与儿童玩具等塑料制品^[2],我国亦规定邻苯二甲酸酯类增塑剂不能用于接触油脂食品的包装材料中^[3]。最近的研究成果表明,脂肪酸酯类增塑剂是生物内分泌干扰素,国家质检总局于 2005 年 10 月 25 日发布 155 号公告,禁止在 PVC 食品保鲜膜中使用脂肪酸酯类增塑剂 DEHA^[4-6]。

柠檬酸酯类产品作为一种新型绿色环保塑料增塑剂,具有无毒无味、防霉、阻燃、可降解等优良性能^[7-9],已被 FDA 批准为无毒增塑剂^[10],在国内及国际上均有着非常广阔的应用前景^[11-13]。目前关于塑料包装中柠檬酸酯类增塑剂的测定方法相对缺失,或只对某一种柠檬酸酯增塑剂的检测研究^[14]。文中建立了气相色谱-质谱(GC-MS)法同时测定食品包装材料中柠檬酸三乙酯(TEC)、柠檬酸三丁酯(TBC)、乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)、柠檬酸三辛酯(TOC)的检测方法,以期通过对产品中柠檬酸酯类增塑剂的检测,来指导食品包装材料生产工艺的确立与优化。

收稿日期: 2014-03-08

基金项目: 广州市质监局 2013 年科技项目(2013kj36)

作者简介: 贾芳(1982—),女,山东人,硕士,质量工程师,主要研究方向为食品包装材料中添加剂的检测。

1 实验

1.1 试剂和仪器

实验试剂:正己烷,色谱纯;柠檬酸三乙酯,瑞士 Fluka Analytical;柠檬酸三丁酯,瑞士 Fluka Analytical;乙酰柠檬酸三丁酯,瑞士 Fluka Analytical;柠檬酸三辛酯(AR),拓目科技。

实验仪器:Agilent 气相色谱-质谱联用仪 7890A-5975C,分析天平 BP221S。

1.2 方法

1.2.1 色谱条件

色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),升温程序为 100 ℃ 保持 1 min,20 ℃/min 升温至 280 ℃,保持 12 min,载气流速为 1 mL/min,不分流进样,进样口温度为 270 ℃。

1.2.2 质谱条件

EI 离子源温度为 230 ℃,传输线温度为 280 ℃;溶剂延迟时间为 5 min;柠檬酸三乙酯的定性离子为 157,203,115,定量离子为 157;柠檬酸三丁酯的定性离子为 185,129,259,定量离子为 185;乙酰柠檬酸三丁酯的定性离子为 185,129,259,定量离子为 185;柠檬酸三辛酯的定性离子为 175,259,371,定量离子为 175。

1.2.3 样品处理^[15]

称取剪碎的食品包装塑料样品 1.00 g,加入色谱纯正己烷 25 mL,超声提取 60 min,取上清液经 0.45 μm 膜过滤后,直接(或稀释一定倍数后)上气相色谱-质谱联用仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 质谱分析

在该实验的色谱条件下,4 种增塑剂分离良好。全扫描谱图见图 1,柠檬酸三乙酯的总离子流图见图 2,柠檬酸三丁酯的总离子流图见图 3,乙酰柠檬酸三丁酯的总离子流图见图 4,柠檬酸三辛酯的总离子流图见图 5。

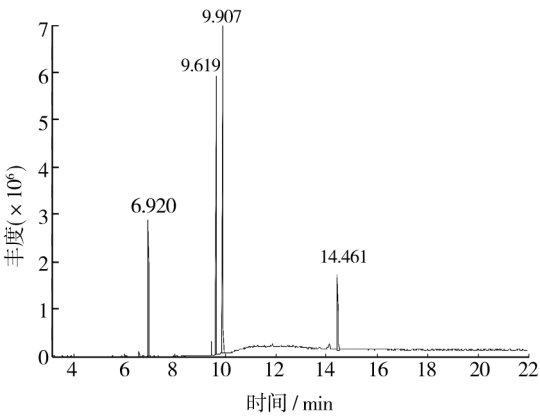


图 1 混合标准溶液全扫描谱图
Fig. 1 Full scan chromatogram of mixed standards solution

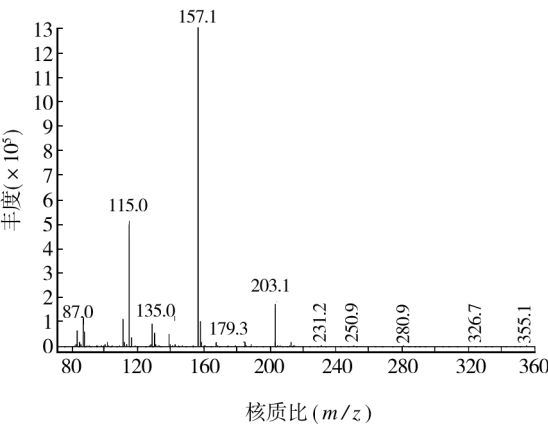


图 2 柠檬酸三乙酯的质谱图
Fig. 2 SIM chromatogram of TEC

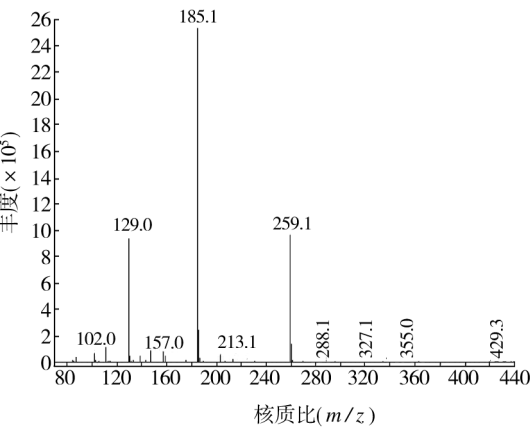


图 3 柠檬酸三丁酯的质谱图
Fig. 3 SIM chromatogram of TBC

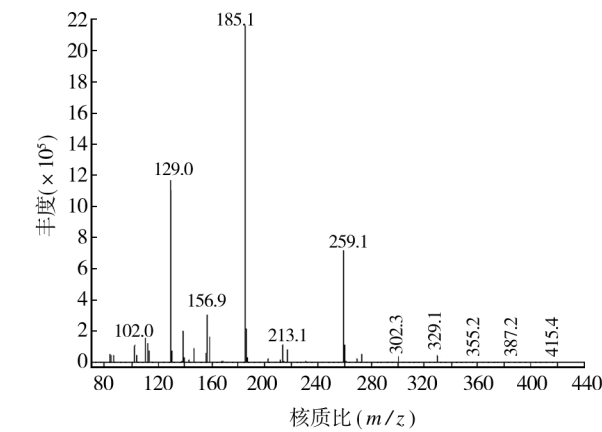


图4 乙酰柠檬酸三丁酯的质谱图
Fig. 4 SIM chromatogram of ATBC

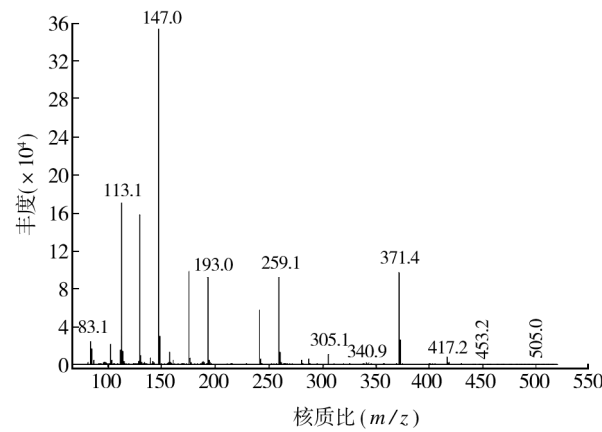


图5 柠檬酸三辛酯的质谱图
Fig. 5 SIM chromatogram of TOC

2.2 线性关系及检出限

在设定的检测条件下,测定不同浓度的混合标准溶液,其浓度与峰面积相关。检出限以噪音的 3 倍计算。各种物质的线性回归方程、相关系数、线性范围及方法检出限见表 1。由表 1 可见,柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯和乙酰柠檬酸三丁酯在 0.2 ~ 50 mg/L 范围内线性关系良好,柠檬酸三辛酯在 2 ~ 100 mg/L 范围内线性关系良好,符合定量要求。

2.3 精密度和回收率实验

在样品中分别添加 10 μg/mL 和 40 μg/mL 的柠檬酸酯增塑剂标准品,同样品一起经正己烷萃取后测定,得出回收率和精密度的结果见表 2。柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯和柠檬酸三辛酯等 4 种增塑剂的回收率为 92.7% ~ 102.3%,相对标准偏差 RSD 为 3.2% ~ 7.3%,说明该方法回收率高,重复性良好。

表 1 标准曲线的回归方程、相关系数及检出限

Tab.1 Regression equations, correlation coefficients of calibration curves and detection limits

组分	回归方程	相关系数 <i>R</i>	检出限/(mg · L ⁻¹)	线性范围/(mg · L ⁻¹)
柠檬酸三乙酯	$y = 1875.2x - 415.04$	0.9994	0.05	0.2 ~ 50
柠檬酸三丁酯	$y = 999.83x - 6.7241$	0.9998	0.10	0.2 ~ 50
乙酰柠檬酸三丁酯	$y = 1022.4x - 377.93$	0.9978	0.10	0.2 ~ 50
柠檬酸三辛酯	$y = 234.84x + 93.218$	0.9971	1.00	2.0 ~ 100

表 2 回收率和相对标准偏差实验结果

Tab.2 Recoveries and RSD

组分	加标浓度 10 μg/mL		加标浓度 40 μg/mL	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
柠檬酸三乙酯	93.5	5.0	94.4	4.3
柠檬酸三丁酯	97.3	4.5	99.5	3.2
乙酰柠檬酸三丁酯	92.7	6.2	102.3	5.5
柠檬酸三辛酯	100.0	7.3	94.0	5.6

3 结语

采用正己烷超声提取,处理方法简单,提取效果良好,利用色谱-质谱(GC-MS)法同时对食品包装材料中的柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯和柠檬酸三辛酯等 4 种增塑剂进行检测,目标物分离良好,线性相关系数 $r > 0.997$,回收率为 92.7% ~ 102.3%,相对标准偏差 RSD 为 3.2% ~ 7.3%。此方法操作简单,重复性好,灵敏度高,可为柠檬酸酯类增

塑剂的检测和应用提供有力的技术支撑。

参考文献:

- [1] 肖乃玉,陆杏春,郭清兵,等. 塑料食品包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移研究进展[J]. 包装工程,2010,31(11):123—127.
XIAO Nai-yu, LU Xing-chun, GUO Qing-bing, et al. Research Progress of Phthalate Plasticizer Migration in Plastic Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(11): 123—127.
- [2] GIL N, SASKA M, NEGULESCU I. Evaluation of the Effects of Biobased Plasticizers on the Thermal and Mechanical Properties of Polyvinyl Chloride [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 102: 1366—1373.
- [3] GB 9685—2008, 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].
GB 9685—2008, Hygienic Standards for Uses of Additives in Food Containers and Packaging Materials[S].
- [4] 贾芳,李慧勇,王继才,等. 食品包装用PVC瓶盖垫片中增塑剂DEHP的迁移研究[J]. 包装工程,2011,32(1):60—62.
JIA Fang, LI Hui-yong, WANG Ji-cai, et al. Study on Migration of DEHP in PVC Gasket Applied in Food Packaging [J]. Packaging Engineering, 2011, 32(1): 60—62.
- [5] 龚丽雯,王成云,李京会,等. PVC包装膜中己二酸酯类增塑剂在水中的迁移行为研究[J]. 聚氯乙烯,2006(9):31—33.
GONG Li-wen, WANG Chen-yun, LI Jing-hui, et al. Research on the Migration Behavior of Adipates Contained in PVC Packaging Films in Water [J]. Polyvinyl Chloride, 2006(9): 31—33.
- [6] 石万聪,赵晨阳. PVC食品保鲜膜禁用“DEHA”的质疑[J]. 塑料助剂,2006(1):10—12.
SHI Wan-cong, ZHAO Chen-yang. Question the Validity about Prohibit to add Plasticizer DEHA to PVC Food Preservative Film[J]. Plastic Additives, 2006(1): 10—12.
- [7] 魏亚魁,韩相恩,魏贤勇,等. 新型环保型增塑剂柠檬酸三丁酯合成的研究进展[J]. 化工新型材料,2011,39(2):23—25.
WEI Ya-kui, HAN Xiang-en, WEI Xian-yong, et al. Reach Progress of Catalytic Synthesis of New Green Plasticizer Tributyl Citrate[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(2): 23—25.
- [8] 汪多仁. 乙酰柠檬酸三丁酯的开发与应用进展[J]. 甘肃石油和化工,2010,12(4):17—19.
WANG Duo-ren. Development and Application Progress of Acetyl Tributyl Citrate Esters [J]. Gansu Petroleum and Chemical Industry, 2010, 12(4): 17—19.
- [9] 岑兰,孙鸣剑,王雪晶. 环境友好无毒柠檬酸酯增塑剂的应用研究进展[J]. 弹性体,2007,17(6):69—73.
CEN Lan, SUN Ming-jian, WANG Xue-jing. Recent Advance on Application of Non-toxic Citrate Esters Plasticizer [J]. China Elastomerics, 2007, 17(6): 69—73.
- [10] ANJA F N, KONI G. Migration of Plasticizers from PVC Gaskets of Lids for Glass Jars into Oily Foods: Amount of Gasket Material in Food Contact, Proportion of Plasticizer Migrating into Food and Compliance Testing by Simulation [J]. Trends in Food Science & Technology, 2006, 17(3): 105—112.
- [11] LIN Shan-Yang, CHENB Ko-shao, LIANG Run-chu. Organic Eaters of Plasticizers Affecting the Water Absorption, Adhesive Property, Glass Transition Temperature and Plasticizer Permanence of Eudragit Acrylic Films[J]. Journal of Controlled Release, 2000, 68: 343—350.
- [12] LJUNGBERG N, WESSLN B. The Effects of Plasticizers on the Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Poly (Lactic Acid) [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 1227—1234.
- [13] MATKO E, TONKA K, IVKA K. Thermal Degradation of Poly(3-hydroxybutyrate) Plasticized with Acetyl Tributyl Citrate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90: 313—318.
- [14] 姚李,吴纛. 气相色谱-质谱法对柠檬酸三丁酯的检测研究[J]. 合肥学院学报,2008,18(1):49—51.
YAO Li, WU Ying. Research on Tributyl Citrate by Gas Chromatography-mass Spectrometry [J]. Journal of Hefei University, 2008, 18(1): 49—51.
- [15] 周相娟,赵玉琪,李伟,等. 气相色谱/质谱法测定塑料食品包装中柠檬酸酯[J]. 食品与机械,2010,26(5):65—67.
ZHOU Xiang-juan, ZHAO Yu-qi, LI Wei, et al. Determination of Citrate Plasticizers in Food Package by GC/MS[J]. Food & Machinery, 2010, 26(5): 65—67.