

食品接触用再生塑料

不同地区 rPET 样品中半挥发性有机物的筛查识别及差异分析

吴思亮, 李丹*, 谭智毅, 吴学峰, 李函珂, 苏启枝, 钟怀宁*, 郑建国
(广州海关技术中心, 广州 510623)

摘要: **目的** 探究回收聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Recycled Polyethylene Terephthalate, rPET) 的半挥发性污染物分布和地域差异性。 **方法** 本文利用全二维气相色谱-四极杆飞行时间高分辨质谱 (GC×GC-QTOF-MS) 非靶向筛查不同区域 rPET 中的半挥发性有机物质 (SVOC), 结合正交偏最小二乘法判别分析 (OPLS-DA) 探索区域间的差异、关键差异物质和影响因素。 **结果** 北方地区和广东地区的 rPET 分别检出 260 和 90 种 SVOCs; 1,1'-[1,2-乙二酰双(氧基)]双苯和壬醛二甲基缩醛均是检出频率最高的物质; OPLS-DA 结果证明广东地区和北方地区的 rPET 之间存在显著差异 (R_{CUM}^{2Y} 为 0.98, Q_{CUM}^{2Y} 为 0.932)。关键差异物质主要包括邻苯二甲酸二丁酯、十一烷和对苯二甲酸二乙二醇酯。 **结论** 添加剂、其他废塑料的降解产物以及香精香料残留等因素是导致 rPET 区域差异的主要原因, 不同区域间 rPET 中的半挥发性污染物存在显著差异, 因此可以通过半挥发性有机物质结合化学计量学方法对 rPET 的来源进行溯源分析。

关键词: 回收聚对苯二甲酸乙二醇酯; 半挥发性有机物质; 全二维气相色谱-飞行时间质谱; 正交偏最小二乘法判别分析; 溯源分析

中图分类号: O657.63; O741.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)19-0001-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.19.001

Quantitative Identification and Difference Analysis of Semi-volatile Organic Compounds in rPET Samples from Different Regions

WU Si-liang, LI Dan*, TAN Zhi-yi, WU Xue-feng, LI Han-ke, SU Qi-zhi,
ZHONG Huai-ning*, ZHENG Jian-guo

(Guangzhou Customs District Technology Center, Guangzhou 510623, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the distribution and regional difference of the semi-volatile contaminants of recycled PET (rPET). Comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-QTOF-MS) was used to tentatively identify the semi-volatile organic compounds (SVOCs) from different regions, after which OPLS-DA was performed to investigate the regional difference, key different compounds and their affecting factors. A total of 90 and 260 semi-volatile organic compounds were tentatively identified in rPET from Guangdong region and north region, respectively. In the meantime, 1,1'-[1,2-oxalylbis(oxy)]bisphenyl and nonanal dimethyl acetal were the most frequently detected semi-volatile organic compounds. Furthermore, OPLS-DA revealed that R_{CUM}^{2Y} and Q_{CUM}^{2Y} accounted for 0.98 and 0.932, proving that significant differences were observed in the semi-volatile organic compounds of rPET from Guangdong region and north region. Herein, dibutyl phthalate, undecane, 2-hydroxyethyl me-

thyl terephthalate were the key different compounds. The regional difference of rPET is attributed to the additives, degradation of other plastics, and residuals of fragrances. The semi-volatile organic compounds in rPET differ significantly between regions and regional traceability of rPET can be achieved by combining semi-volatile organic compounds with chemometrics.

KEY WORDS: recycled polyethylene terephthalate; semi-volatile organic compounds; comprehensive two-dimensional gas chromatograph-tandem quadrupole-time-of-flight mass spectrometry; orthogonal partial least squares discriminant analysis; traceability analysis

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene Terephthalate, PET) 是广泛应用于食品包装的塑料之一, 具有透气性良好、价格低廉、轻量化和耐用性高等特点^[1], 因此广泛应用于生产饮料瓶、薄膜和纤维等产品^[2]。然而, 由于 PET 具有较强的化学惰性, 在自然环境中难以降解。因此, 大规模生产、大范围使用和不恰当弃置的 PET 会对生态环境造成破坏。据统计, 每年约有 480 万~1 270 万 t 的 PET 塑料垃圾进入水生系统, 造成严重的资源浪费和塑料污染^[3-4]。此外, 废弃塑料在光照、自然风化、生物反应下缓慢降解为纳米型和微型塑料, 并受到病原体、重金属等污染物的污染^[5-6]。这些塑料会通过水生系统进入食物链, 对消费者的健康安全构成威胁。因此, 基于双碳理念和国家可持续发展理念, 国家发改委在 2020 年通过了《关于扎实推进塑料污染治理工作的通知》和《关于进一步加强塑料污染治理的意见》等政策文件, 强调回收技术是减少塑料污染的有效措施^[7]。

物理回收是塑料回收技术中最重要的方法之一, 它通过分选、多次清洗、熔融挤出、固相增黏等技术手段, 将消费后的塑料垃圾转化为新的塑料产品。回收的塑料产品与原产品的化学结构一致, 物理性能相近, 实现了塑料瓶对瓶的回收再使用^[8-9]。与原生 PET 塑料瓶相比, 回收 PET (rPET) 中残留的化学成分更为复杂^[10], 因为 PET 在收集和回收过程中与其他材料接触, 导致非 PET 的成分、添加剂、香精和香料等有机物质交叉污染 PET 瓶子^[11]。一些污染物在清洗后仍然残留在 rPET 中^[12], 因此, 使用含有污染物的 rPET 可能会对消费者的使用体验和健康安全造成影响。在这些污染物中, 半挥发性有机物质 (Semi-Volatile Organic Compounds, SVOCs) 是一个重要的关注点^[13], 因为 SVOCs 可以从回收塑料中迁移到食品基质中。Su 等^[3]在回收聚烯烃中检测到了 2,4-二叔丁基苯酚 (CAS: 96-76-4) 和对苯二甲酸二乙酯 (CAS: 636-09-9) 等半挥发性有机物质, 并通过毒性分级说明这些物质存在潜在风险, 这证明需要关注半挥发性污染物的种类和浓度。在 21 世纪, 欧美国家相继进行了相关的 rPET 污染物水平调查, 重点考察了浓度高、极性不同、挥发性不同等性质的有机物质, 并且根据这类研究制定了相关法规, 例如, 欧洲的 EC NO

282/2008 和美国的 FDA21CFR174.5。这些法规规定了 rPET 在重新使用之前需要满足安全要求^[10]。然而, 中国尚未建立允许 rPET 用作食品接触材料的法规, 因为缺乏相关的 rPET 污染物水平分布调查。中国不同区域的人民具有不同的生活习惯和饮食习惯, 因此, 亟须开展我国不同区域 rPET 中半挥发性污染物分布情况的研究工作。

本文采用溶解沉淀法提取 rPET 中的 SVOCs, 运用全二维气相色谱-四极杆飞行时间高分辨质谱 (GC×GC-QTOF-MS) 技术筛查和分析不同区域的 rPET 中的 SVOCs。同时, 结合正交偏最小二乘法判别分析 (OPLS-DA), 探究不同区域之间的差异, 并鉴定关键的差异物质, 以揭示导致 rPET 地区差异的影响因素。通过研究结果, 可以为 rPET 再利用的风险评估、地区差异分析、物质溯源分析以及相关标准的制定提供重要的理论依据。

1 实验

1.1 材料与试剂

主要材料: rPET 片状材料由广东省和北方地区不同的公司提供, 样品裁剪成 $(1.0 \pm 0.1) \text{ cm} \times (1.0 \pm 0.1) \text{ cm}$ 的尺寸, 样品瓶片的外观透明干净, 无明显的颜色和污渍, 样品收集和清洗时间在 1 d 以内。不同公司均采用物理回收技术, 但并未涉及固相增黏技术, 如表 1 所示, 共收集 40 批样品 (北方 20 批、广东 20 批) 用于检测和鉴定。

主要试剂: $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ 正构烷烃, 美国 sigma 公司; 庚醛 (纯度 > 99%)、十三烷 (纯度 > 99%) 和水杨酸甲酯 (纯度 > 98%), 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司; 甲醇 (色谱纯) 和六氟异丙醇 (HFIP, 纯度 > 99%), 麦克林公司。

1.2 仪器与设备

主要仪器和设备: 7890 GC/5975C 全二维气相色谱-四极杆飞行时间高分辨质谱 (GC×GC-QTOF-MS), 美国 Agilent 公司; 固态热调制器, 雪景科技公司; AS 7240BT 超声波发生器, 中国奥特赛恩斯公司; Milli-Q 超纯水发生器, 美国 Millipore 公司; ME204 电子天平, 瑞士 Mettler Toledo 仪器公司。

表 1 样品收集地分布 Tab.1 Distribution map for collection regions of samples			
序号	北方地区	序号	广东地区
1	雄安新区	21	广东广州
2	河北石家庄	22	广东广州
3	河北石家庄	23	广东广州
4	河北石家庄	24	广东广州
5	天津	25	广东佛山
6	河北保定	26	广东茂名
7	河北保定	27	广东佛山
8	河北廊坊	28	广东佛山
9	天津	29	广东茂名
10	黑龙江	30	广东佛山
11	黑龙江	31	广东茂名
12	天津	32	广东佛山
13	黑龙江	33	广东佛山
14	燕郊	34	广东茂名
15	黑龙江	35	广东
16	河北燕郊	36	广东
17	吉林长春	37	广东东莞
18	吉林长春	38	广东东莞
19	吉林	39	广东
20	吉林长白山	40	广东东莞

1.3 方法

1.3.1 样品的溶解

首先精准称取(0.2±0.01) g rPET 于干净的 250 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL 的 HFIP 后振荡, 用铝箔纸密封后静置过夜溶解, 完全溶解后, 逐滴加入 20 mL 甲醇使聚合物以沉淀方式析出; 然后超声 10 min, 将超声后的溶液转移到 50 mL 离心管中, 分别用 1 mL 的甲醇润洗试管壁 3 次, 合并溶液, 在 9 000 r/min 的速率下离心 10 min, 取上清液于试管中, 并在 35 °C 下用温和的氮气流吹至剩余约 5 mL 溶液, 用 1 mL 甲醇多次清洗试管壁; 最后继续在相同条件下氮吹至 1 mL, 将所得溶液转移到 1.5 mL 离心管中, 并以 10 000 r/min 速率离心 10 min, 收集上清液, 得到待测样品。

1.3.2 SVOCs 的测定

SVOCs 的测定采用 GC×GC-QTOF-MS, 具体参数: 一维色谱柱, 弱极性 HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm) 柱; 二维色谱柱, 中等极性 DB-17MS(1.1 m×0.18mm×0.18 μm) 柱; 进样口温度为 260 °C; 柱箱升温程序为以初始温度 40 °C 保持 4 min 后, 以 8 °C/min 的升

温速率升至 280 °C, 保持 9 min; 调制柱为 SV 调制柱; 调制周期为 4 s; 调制程序与 GC×GC-QTOF-MS 的升温程序一致; 进样模式为不分流模式; 进样体积为 1 μL; 载气为氦气; 流速为 1.2 mL/min。

质谱条件: EI 电离能量为 70 eV; 离子源温度为 200 °C; 四极杆温度为 150 °C; 检测器电压为 450 V; 采集模式为全扫描; 质荷比(*m/z*) 范围为 35 ~ 400 *u*; 溶剂延迟时间为 5 min。

定性定量分析: 定性采用 NIST2020 数据库结合质谱图和保留指数(RI), RI 通过测定正构烷烃 C₇-C₄₀ 在 GC×GC-QTOF-MS 中的响应, 采用 Canvas 软件(W1.8.0.29165, 中国雪景科技公司) 进行定性分析, 物质定性正反匹配度均大于 700, 实验 RI 与谱库 RI 的误差范围在 20 以内; 物质的定量分析采用半定量, 定量标准品选用戊醛、正十三烷和水杨酸甲酯, 浓度梯度为 0.05、0.1、1、5、10 和 20 mg/kg, 样品平行测定 3 次。

1.4 数据统计分析

GC×GC-QTOF-MS 数据采用手动峰对齐排除定性误差; 采用 SIMCA14.1 进行 OPLS-DA 分析; 采用 origin2018 和 Hiplot (<https://hiplot.com.cn>) 作图; 采用 pubchem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>)、化学品和产品数据库(Chemical and Products Database, CPDat, <https://comptox.epa.gov/dashboard>) 进行物质溯源分析; 采用 Toxtree 软件对物质进行 Cramer 分类。

2 结果与讨论

2.1 不同地区 rPET 中 SVOCs 的分布特征及差异

与气相色谱-质谱联用(GC-MS) 相比, GC×GC-QTOF-MS 具有更高的检测灵敏度和分辨率, 能够更有效地分离和定性待测物质^[14], 因此, 本文采用 GC×GC-QTOF-MS 对 40 批次 rPET 瓶片的半挥发性有机物质进行非靶向筛查(北方地区 20 批次, 广东地区 20 批次)。结果如图 1 所示, 北方地区的 rPET 样品共检出 260 种物质。其中, 主要检出的物质包括不饱和脂肪烃(21 种)、饱和脂肪烃(43 种)、丙醇酯类(12 种)、有机氧化合物(52 种)、脂肪酰基类物质(54 种)、羧酸和其衍生物(15 种)、苯和取代衍生物(47 种)。广东地区的 rPET 样品中检出 90 种物质, 主要包括不饱和脂肪烃(8 种)、饱和脂肪烃(19 种)、有机氧化合物(16 种)、脂肪酰基类物质(16 种)、羧酸及其衍生物(4 种)、苯和取代衍生物(10 种)。为了评估北方地区和广东地区的特征物质, 本文对检出频率高于 40% 的物质进行解析, 如图 2 所示, 北方地区中检出频次高于 40%(8 次) 的物质主要包括 1,1'-[1,2-

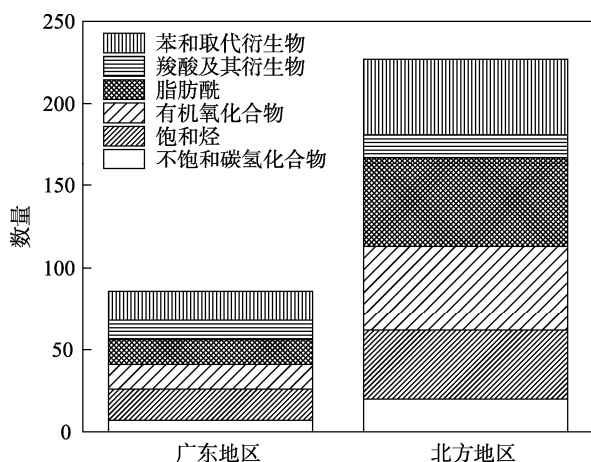


图1 基于Classyfire分类下主要检出物质的种类

Fig.1 Types of detected compounds based on Classyfire taxonomy

乙二酰双(氧基)]双苯 (CAS:104-66-5)、(Z)-9-十八烯酰胺 (CAS:301-02-0)、1,4-苯二甲酸双(2-羟乙基)酯 (CAS:959-26-2)、十八酸 (CAS:57-11-4)、正十六酸 (CAS:57-10-3)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (CAS:117-81-7) 和十五烷 (CAS:629-62-9)。其中, 1,1'-[1,2-乙二酰双(氧基)]双苯的浓度为 0.036 9~0.906 mg/kg, 这是在聚烯烃加工过程中的添加剂导致的。在 rPET 中检测到该物质的原因是在回收过程中没有完全去除非 PET 塑料杂质, 导致发生交叉污染。此外, (Z)-9-十八烯酰胺的浓度为 0.046 4~0.977 mg/kg, 主要是聚乙烯润滑剂的成分, 因此也属于非 PET 塑料杂质污染^[15]; 而十八酸和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的浓度分别为 0.032 7~4.38 mg/kg 和 2.16~27.4 mg/kg, 主要来源于 PET 增塑剂^[16]。广东省 rPET 样品中主要的检出物质 (检出频次 > 8) 是壬醛二甲基缩醛 (CAS:18824-63-0), 其浓度为 0.029 5~0.226 mg/kg, 主要来源于香精香料的残留; 同时, 1,1'-[1,2-乙二酰双(氧基)]双苯 (CAS:104-66-5) 和 6-乙基-2-甲基癸烷 (CAS:62108-21-8) 也是检出频率较高 (> 8 次) 的物质, 浓度分别为 0.019 1~0.465 mg/kg 和 0.028 8~0.147 mg/kg。上述结果表明, 北方地区 rPET 检出更广泛的 SVOCs, 主要与塑料的添加剂和非 PET 塑料污染相关, 这是由于北方地区的 rPET 来源更广泛。综上所述, 以上结果表明 rPET 来源地越多, 塑料混合程度的复杂性越大, 检测的 SVOCs 的物质和浓度分布也越广泛, 因此, 区域差异显著影响 rPET 中的 SVOCs。

1,1'-[1,2-乙二酰双(氧基)]双苯 (北方检出次数为 13 次、广东检出次数为 8 次)、1,4-苯二甲酸双(2-羟乙基)酯 (北方检出次数为 11 次、广东检出次数为 7 次)、十八酸 (北方检出次数为 9 次、广东检出次数为 6 次)、7,9-二叔丁基-1-氧杂螺[4.5]癸-6,9-二烯-2,8-二酮 (北方检出次数为 9 次、广东检出次数为 6 次)、2-[(乙酰氨基)羰基]苯甲酸 (北方检出次数为 7

次、广东检出次数为 6 次) 均是检出频率高的物质。由于 PET 样品均采用物理回收 (二次回收)^[17], 并且在循环利用过程中受到热、光和微生物等因素的影响^[18], 因此树脂和添加剂降解产物会残留其中。广东地区和北方地区的 rPET 样品在高检出频率 ($n \geq 6$) SOVCs 中存在显著差异, 例如北方地区的 rPET 样品检出 (Z)-9-十八烯酰胺、正十六酸、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 和丁基基甲苯等物质。广东地区的 rPET 样品检出壬醛二甲基缩醛、6-乙基-2-甲基癸烷和 2,5,6-三甲基癸烷等物质。这些物质的差异与消费后 PET 的收集地区相关, 受到消费者饮食等习惯的影响, 导致 PET 瓶中残留物质的差异, 进而影响了 PET 回收后物质的特性^[19]。然而, 不同地区 rPET 的关键差异 SVOCs 仍需要进一步研究探讨。

2.2 不同地区 rPET 关键差异物质的鉴定

本研究采用 OPLS-DA 对不同地区 rPET 样品中的关键差异 SVOCs 进行鉴定。OPLS-DA 采用有监督模式对数据进行降维处理和判别分析, 以确定数据组间的差异性^[20]。建立的 OPLS-DA 模型的 y 轴累积解释率 (R_{CUM}^{2Y}) 和模型累积预测率 (Q_{CUM}^{2Y}) 越接近 1 则差异越小, 代表模型能够覆盖更多的信息和更好地解释信息。本文建立模型的 R_{CUM}^{2Y} 和 Q_{CUM}^{2Y} 别为 0.98 和 0.932, 表明该 OPLS-DA 模型能够代表不同地区 rPET 的 SVOCs 信息。由图 3a 载荷图可知, 相同地区的 rPET 样品点欧氏距离较近, 证明相同地区 rPET 的 SVOCs 具有相似性。广东地区和北方地区 rPET 样品点的欧氏距离较远, 证明不同地区 rPET 样品的 SVOCs 具有显著差异^[21]。董犇等^[19]通过液相色谱-飞行时间质谱检测不同地区 rPET 中的难挥发性物质, 利用主成分分析 (PCA) 和 OPLS-DA 鉴定出 15 种关键差异物质, 证明不同区域 rPET 的物质种类和含量有显著差异, 与本文的结论相一致。

基于以上建立的 OPLS-DA 模型, 利用变量重要性投影 (Variable Importance in Project, VIP) 值鉴定有重要贡献作用的 SVOCs, 当 VIP 值 > 1, 表示物质对不同地区 rPET 的差异有显著贡献^[22]。如图 3b 所示, 总共鉴定出 23 种 SVOCs (VIP 值大于 1), 其中, 邻苯二甲酸二丁酯的 VIP 值达到 10.195 9, 是贡献程度最大的物质, 其他的物质 VIP 值的范围主要为 1.006 99~5.097 9, 对地区差异也起到了较大的贡献。

2.3 关键差异物质的来源分布和地区差异影响因素的探索

如图 4 所示, VIP 值 > 1 的 SVOCs 分子质量分布在 150~275 u, 原因是在 rPET 回收过程中, 小于 150 u 的低相对分子质量的 SVOCs 的消除效率较高^[23], 高分

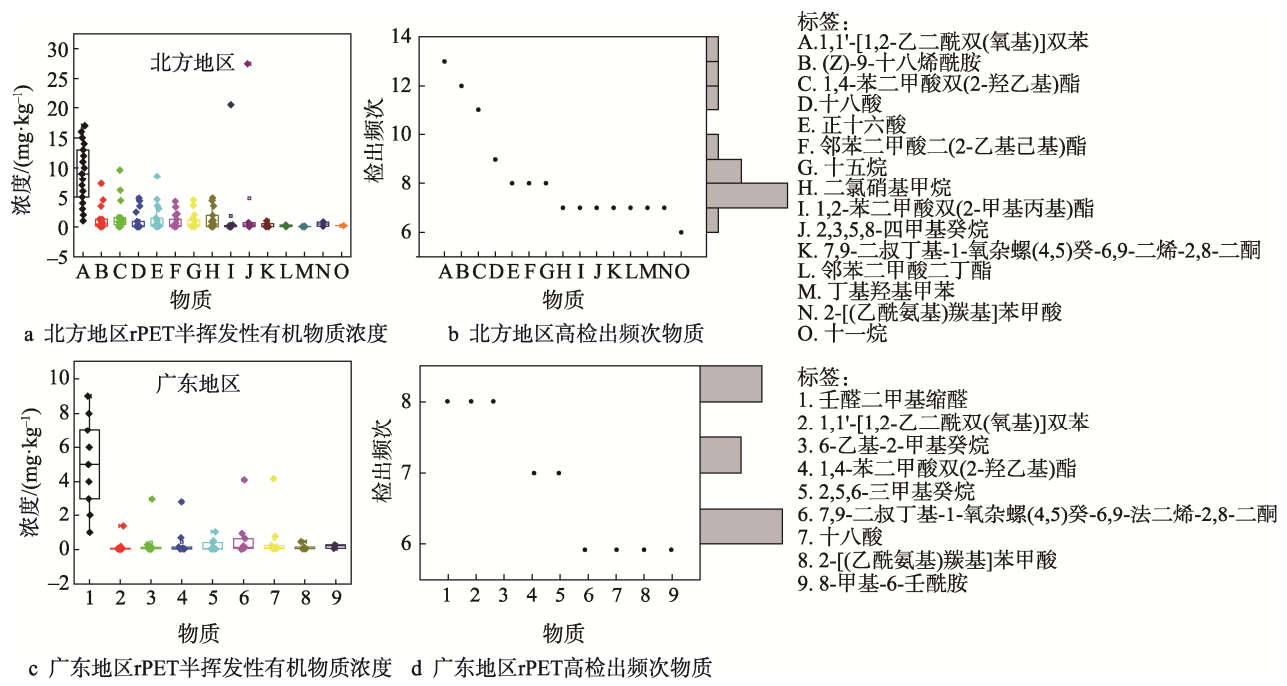


图 2 高频次半挥发性有机物质的分布特征

Fig.2 Distribution characteristic of high frequently identified semi-volatile organic compound

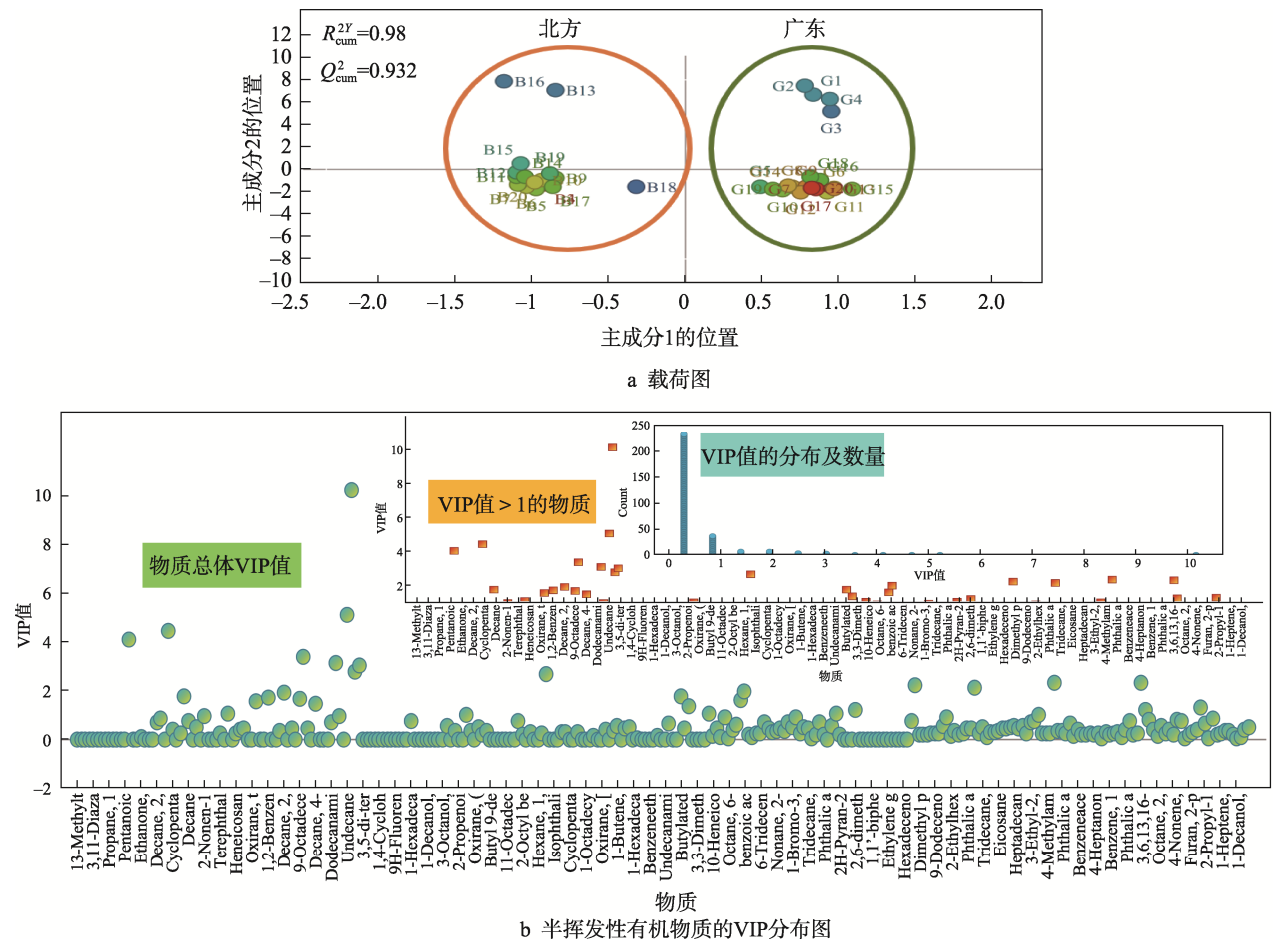


图 3 不同地区 rPET 半挥发性有机物质的 OPLS-DA

Fig.3 OPLS-DA of semi-volatile organic compounds of rPET from different regions

子 SVOCs 在高温下降解生成低分子化合物。在鉴定的关键差异 SVOCs 中, 差异贡献程度最高的是 DBP (VIP 值为 10.18), 它和对苯二甲酸二辛酯 (VIP 值为 2.14) 是聚氯乙烯塑料的增塑剂, 用于增强合成塑料的塑性和强度。DBP 和塑料发生物理结合, 随后在使用过程中从塑料中释放^[24]。rPET 中检测出 DBP 的原因主要有 2 点: 在 rPET 中在废塑料收集过程中, 消费后 PET 与聚氯乙烯接触, 进而被 DBP 污染; 在清洗过程中, 人工筛选阶段不能完全移除 PVC, 使 PVC 与 PET 一同进入清洗系统, 最终导致 DBP 污染 rPET。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》对 DBP 进行规定, 其特定迁移限量 (SML) 为 0.3 mg/kg, 因此对其安全性需要特别关注。此外, 其他对苯二甲酸酯类物质, 例如对苯二甲酸二乙二醇酯 (VIP 值为 4.52) 和双 (2-羟基乙基) 对苯二甲酸酯 (VIP 值为 4.17) 可能是 PET 的降解产物, 而邻苯二甲酸二 (2-乙基己) 酯 (VIP 值为 3.02) 是 PET 制造过程中使用的增塑剂。这类物质的定量结果证明, PET 瓶子材质的降解程度与增塑剂的用量的差异和地域差异有显著关系, 相近区域内的 PET 的材质降解产物 (种类、浓度) 与增塑剂用量更为相近, 地域距离较远的 PET 的材质降解产物差异程度较大。因此, PET 降解产物、非 PET 材质污染和增塑剂的用量可作为日后考察不同区域半挥发性有机物质差异的标志性指标。除了上述的邻苯类物质, 烷烃也是差异贡献程度较大的物质, 例如十一烷 (VIP 值为 5.10)、1,2-二苯氧基乙烷 (VIP 值为 3.62) 和 1,3,3-三甲氧基丁烷 (VIP 值为 2.26) 等。虽然烷烃类物质的 VIP 值高, 但是其来源广泛, 被认为是不可预测的非有意添加物^[25], 因此不能通过烷烃的种类和含量判定 rPET 的差异性。此外, 棕榈酸 (VIP 值为 2.79)、油酸酰胺 (VIP 值为 1.72) 和抗氧化剂 264 (VIP 值为 1.69) 等物质可以用于判断广东地区和北方地区 rPET 的差异。其中, 棕榈酸是塑料表面活性剂的原料之一、油酸酰胺是塑料润滑剂的原料之一^[26]、抗氧化剂 264 被用于抑制或延缓塑料的氧化降解^[27]。GB 9685—2016 也规定了抗氧化剂 264 的 SML (3 mg/kg), 因此需要对其迁移风险进行更加深入的评估。上述 SOVCs 属于 PET 中的有意添加物, 是 PET 塑料中添加剂的残留和降解产物, 结果证明通过上述的有意添加物可以有效区分不同区域间的 rPET。

为了判断检出物质是否对人体的健康安全有潜在危害, 采用 Cramer 结构归类决策树对地区差异贡献程度大的物质进行评估^[28]。Cramer 决策树是根据化合物分子结构反映的毒性大小将化合物分成 3 类: Cramer I 类物质具有简单结构, 可有效代谢成为无毒物质; Cramer II 类物质毒性居中, 无明显的潜在毒性; Cramer III 类物质毒性最大, 具有复杂结构, 代谢物到反应产物具有潜在毒性。如图 4 可知, rPET 中共

发现 3 个 Cramer III 的 SVOCs, 分别是 1,2-二苯氧基乙烷、8-甲基-6-壬酰胺和油酸酰胺, 它们来源于塑料催化剂、添加剂和润滑剂中, 说明不同地区差异物质可能对人体的安全带来潜在风险。因此, 通过半挥发性有机物质判别地区差异显得尤为关键。

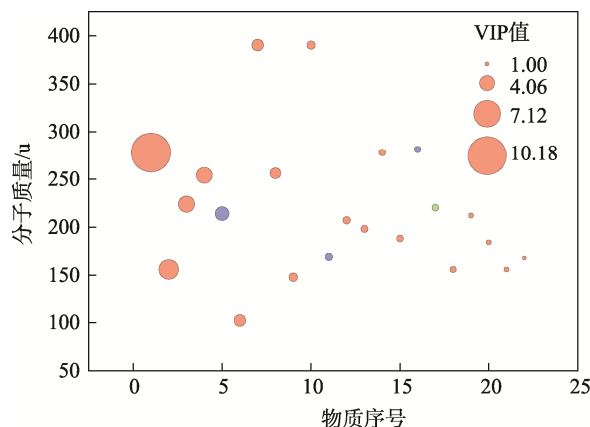


图4 VIP 值 > 1 的半挥发性有机物质的分布特征和 Cramer 决策树分级

Fig.4 Distribution characteristics and Cramer decision tree of semi-volatile organic compounds with VIP value greater than 1

3 结语

本研究利用 GC×GC-QTOF-MS 非靶向筛查广东地区和北方地区 rPET 中的 SVOCs, 分别检出 93 种和 260 种 SVOCs, 其高频检出物质和浓度范围均具有显著差异。OPLS-DA 结果表明, 基于半挥发性有机物质结合化学计量学能有效区别不同地区 rPET; 通过 VIP 值证明了邻苯二甲酸二丁酯、十一烷和对苯二甲酸二乙二醇酯等是区域差异的关键物质, 而 PET 降解产物、非 PET 材质污染和增塑剂是可用于 rPET 区域溯源分析的重要因素。在关键差异物质中, 共鉴定出 3 种 Cramer III 物质, 证明 rPET 中差异物质的安全风险需要关注。本研究表明了, 基于半挥发性有机物质结合化学计量学能够有效地鉴别 rPET 的区域差异, 为 rPET 投入市场使用以及其地区溯源提供理论支持和依据。

参考文献:

- [1] FRANZ R, WELLE F. Recycled Poly (Ethylene Terephthalate) for Direct Food Contact Applications: Challenge Test of an Inline Recycling Process[J]. Food Additives & Contaminants, 2002, 19(5): 502-511.
- [2] OSORIO J, ÚBEDA S, AZNAR M, et al. Analysis of Isophthalaldehyde in Migration Samples from Polyethylene Terephthalate Packaging[J]. Food Additives &

- Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2018, 35(8): 1645-1652.
- [3] SU Q-Z, VERA P, SALAFRANCA J, et al. Decontamination Efficiencies of Post-Consumer High-Density Polyethylene Milk Bottles and Prioritization of High Concern Volatile Migrants[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 171: 105640.
- [4] JAMBECK J R, GEYER R, WILCOX C, et al. Marine Pollution. Plastic Waste Inputs from Land into the Ocean[J]. Science, 2015, 347(6223): 768-771.
- [5] VOLLMER I, JENKS M J F, ROELANDS M C P, et al. Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2020, 59(36): 15402-15423.
- [6] 董犇, 黎梓城, 郑建国, 等. 食品接触用再生 PET 制品中非有意/有意添加物迁移量的筛查及安全评估[J]. 食品工业科技, 2021, 42(18): 252-260.
- DONG Ben, LI Zi-cheng, ZHENG Jian-guo, et al. Identification and Safety Assessment of the Migration of Intentionally and Non-Intentionally Added Substances in Food Contact Recycled PET Product[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(18): 252-260.
- [7] 陈欢, 万坤, 牛波, 等. 废弃塑料化学回收及升级再造研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1453-1469.
- CHEN Huan, WAN Kun, NIU Bo, et al. Recent Progresses in Chemical Recycling and Upcycling of Waste Plastics[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(3): 1453-1469.
- [8] STRANGL M, ORTNER E, BUETTNER A. Evaluation of the Efficiency of Odor Removal from Recycled HDPE Using a Modified Recycling Process[J]. Resources Conservation and Recycling, 2019, 146(1): 89-97.
- [9] SARDA P, HANAN J C, LAWRENCE J G, et al. Sustainability Performance of Polyethylene Terephthalate, Clarifying Challenges and Opportunities[J]. Journal of Polymer Science, 2022, 60(1): 7-31.
- [10] FRANZ R, MAUER A, WELLE F. European Survey on Post-Consumer Poly(ethylene terephthalate) (PET) Materials to Determine Contamination Levels and Maximum Consumer Exposure from Food Packages Made from Recycled PET[J]. Food Additives and Contaminants, 2004, 21(3): 265-286.
- [11] LI H, WU X, WU S, et al. Machine Learning Directed Discrimination of Virgin and Recycled Poly (Ethylene Terephthalate) Based on Non-Targeted Analysis of Volatile Organic Compounds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 436: 129116.
- [12] CARRERO-CARRALERO C, ESCOBAR-ARNANZ J, ROS M, et al. An Untargeted Evaluation of the Volatile and Semi-Volatile Compounds Migrating into Food Simulants from Polypropylene Food Containers by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography-Time-of-Flight Mass Spectrometry[J]. Talanta, 2019, 195: 800-806.
- [13] WU S, WU X, LI H, et al. The Characterization and Influence Factors of Semi-Volatile Compounds from Mechanically Recycled Polyethylene Terephthalate (rPET) by Combining GC×GC-TOFMS and Chemometrics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 439: 129583.
- [14] 苏启枝, 董犇, 李丹, 等. 食品接触材料中化合物的非靶向筛查技术研究进展[J]. 分析测试学报, 2022, 41(10): 1558-1567.
- SU Qi-zhi, DONG Ben, LI Dan, et al. Research Progress on Untargeted Screening of Compounds in Food Contact Materials[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2022, 41(10): 1558-1567.
- [15] 吴贵岚. 油酸酰胺在塑料中的应用[J]. 塑料助剂, 2000(1): 22-24.
- WU Gui-lan. Application of Oleic Acid Amide in Plastics[J]. Plastic Additives, 2000(1): 22-24.
- [16] NERIN C, ALFARO P, AZNAR M, et al. The Challenge of Identifying Non-Intentionally Added Substances from Food Packaging Materials: A Review[J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 775: 14-24.
- [17] SEIER M, ARCHODOULAKI V-M, KOCH T, et al. Polyethylene Terephthalate Based Multilayer Food Packaging: Deterioration Effects During Mechanical Recycling[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 33: 100890.
- [18] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, Use, and Fate of all Plastics ever Made[J]. Science Advances, 2017, 3(7): 1700782.
- [19] 董犇, 吴学峰, 郝天英, 等. 基于 UPLC-QTOF MS 的食品接触用回收 PET 中非挥发性有机物的非靶向筛

- 查[J]. 分析测试学报, 2021, 40(11): 1545-1552.
- DONG Ben, WU Xue-feng, HAO Tian-ying, et al. Untargeted Screening of Nonvolatile Organic Compounds in Recycled PET Flakes for Food Contact Applications by Ultra-Performance Liquid Chromatography-Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(11): 1545-1552.
- [20] KANG Chao-di, ZHANG Ying-ying, ZHANG Ming-yue, et al. Screening of Specific Quantitative Peptides of Beef by LC-MS/MS Coupled with OPLS-DA[J]. Food Chemistry, 2022, 387: 132932.
- [21] CHEN Jia, ZHENG Qi, ZHENG Zhen-xing, et al. Analysis of the Differences in the Chemical Composition of *monascus* Rice and Highland Barley *monascus*[J]. Food & Function, 2022, 13(13): 7000-7019.
- [22] UTTL L, BECHYNSKA K, EHLERS M, et al. Critical Assessment of Chemometric Models Employed for Varietal Authentication of Wine Based on UHPLC-HRMS Data[J]. Food Control, 2022: 109336.
- [23] 叶智康, 曾莹, 林勤保, 等. 基于 SPME/GC×GC-QTOF MS 法测定回收 PET 中的挥发性有机物[J]. 分析测试学报, 2021, 40(11): 1596-1603.
- YE Zhi-kang, ZENG Ying, LIN Qin-bao, et al. Determination of Volatile Organic Compounds in Recycled Polyethylene Terephthalate by SPME/GC × GC-QTOF MS[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(11): 1596-1603.
- [24] SUN X, ZHOU L, ZHAO W. A Novel Electrochemical Immunosensor for Dibutyl Phthalate Based on Au@Pt/PEI-rGO and DNA Hybridization Chain Reaction Signal Amplification Strategy[J]. Bioelectrochemistry, 2022, 145: 108104.
- [25] JING Xiao-dong, ZHAO Yue-hong, XU Zhi-hong. High Olefin Yield in Pyrolysis of Heavier Hydrocarbon Liquids Using Microwave as Heat Supplier[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(2): 2052-2062.
- [26] SAPOZHNIKOVA Y, NUÑEZ A, JOHNSTON J. Screening of Chemicals Migrating from Plastic Food Contact Materials for Oven and Microwave Applications by Liquid and Gas Chromatography-Orbitrap Mass Spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2021, 1651: 462261.
- [27] JANG M, SHIM W J, HAN G M, et al. Plastic Debris as a Mobile Source of Additive Chemicals in Marine Environments: In-Situ Evidence[J]. Science of The Total Environment, 2022, 856: 158893.
- [28] CRAMER G M, FORD R A, HALL R L. Estimation of Toxic Hazard—a Decision Tree Approach[J]. Food and Cosmetics Toxicology, 1978, 16(3): 255-276.

责任编辑: 曾钰婵