

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017062903

王志娟, 李海玉, 王婉, 等. 气相色谱-串联质谱法测定家用搅拌机中 21 种邻苯二甲酸酯迁移量[J]. 环境化学, 2018, 37(1): 60-66.

WANG Zhijuan, LI Haiyu, WANG Wan, et al. Determination of the migration of the 21 phthalate esters in food blenders by GC-MS/MS[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(1): 60-66.

气相色谱-串联质谱法测定家用搅拌机中 21 种邻苯二甲酸酯迁移量*

王志娟 李海玉 王 婉 张 庆 白 桦 肖海清 吕 庆**

(中国检验检疫科学研究院, 工业与消费品安全研究所, 北京, 100176)

摘 要 本文基于固相萃取-气相色谱串联质谱, 建立了家用搅拌机中 21 种邻苯二甲酸酯(PAEs)迁移量的测定方法. 基于搅拌机在运行过程中与食品接触特性, 参照相关迁移实验标准, 采用 0.8 L 10% 乙醇水溶液和 4% 乙酸水溶液两种模拟液在搅拌机正常工作下迁移 30 min, 以 Oasis-HLB 玻璃固相萃取柱对迁移溶液中待测物进行萃取浓缩, 气相色谱-串联质谱检测, 外标法定量. 方法对于不同物质的定量限(LOQ)在 0.05—0.8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 具有较高的灵敏度. 在 10% 乙醇和 4% 乙酸两种模拟液中, 低、中、高 3 个添加水平的平均回收率分别在 78.5%—115.3% 和 78.8%—116.8% 之间, 相对标准偏差(RSD)分别在 3.6%—12.5% 和 3.9%—11.2% 之间. 邻苯二甲酸酯在 9 款搅拌机实际样品中具有不同程度检出, 迁移量 0.08—2.26 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 该方法准确、灵敏, 适用于家用搅拌机中邻苯二甲酸酯的迁移量检测.

关键词 邻苯二甲酸酯, 迁移量, 搅拌机, 气相色谱串联质谱.

Determination of the migration of the 21 phthalate esters in food blenders by GC-MS/MS

WANG Zhijuan LI Haiyu WANG Wan ZHANG Qing BAI Hua
XIAO Haiqing LYU Qing**

(Institute of Industrial and Consumer Product Safety, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing, 100176, China)

Abstract: A method was developed for the determination of the migration of 21 phthalate esters in food blenders using solid phase extraction (SPE) with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). Based on the contact characteristics of blenders during food processing, 0.8 L of food simulants were selected referring to relevant standards of migration experiment. Migration time was 30 min under the normal operation, then a HLB glass SPE column was used for extraction and enrichment of the analytes. The analytes were determined by GC-MS/MS and quantified by external standard method. The limits of quantification (LOQ) ranged from 0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to 0.8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The average recoveries of 21 phthalate esters at three spiked levels ranged from 78.5% to 115.3% in 10% ethanol simulation, and from 78.8% to 116.8% in 4% acetic acid simulation. The corresponding RSDs were from 3.6% to 12.5% and from 3.9% to 11.2% ($n=6$), respectively. Finally, the method was applied to detect the phthalate esters in nine blenders, and the migration amount ranged from 0.08 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to 2.26 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The method is accurate, sensitive and

2017 年 6 月 29 日收稿(Received: June 29, 2017).

* 国家质检公益性行业科研专项(201510031)资助.

Supported by the Quality Inspection Public Welfare Scientific Research Foundation (201510031).

** 通讯联系人, E-mail: lvqing2009@126.com

Corresponding author, E-mail: lvqing2009@126.com

suitable for the analysis of 21 phthalate esters in food blenders.

Keywords: phthalate esters, migration amount, blenders, GC-MS/MS.

具有榨汁、研磨等功能的家用搅拌机作为常用食品加工电器,其安全性与消费者的健康息息相关.搅拌机除旋转刀片外其他部件大部分是塑料及橡胶材质,部分搅拌机采用不合格的电线^[1],轴承、电机等零部件需要使用润滑油,其中都可能存在邻苯二甲酸酯(PAEs)残留,当与食品接触后 PAEs 会迁移到食品中进而危害人体健康^[2-3].针对食品包装材料中 PAEs 的残留限量、迁移限量及测定方法,各国均已出台相关标准和法规^[4-6],欧盟 RoHS 指令的最新修订中,增加了 DEHP、DBP、BBP 和 DIBP 到 RoHS 2.0 限制物质列表,并从 2019 年起实施^[7].当前对 PAEs 迁移量的研究主要是将包装材料剪碎或将其一部分浸泡至食品模拟液中^[8-10].而对于搅拌机等食品加工电器,PAEs 的迁移发生在食品加工过程中,是伴有搅拌、摩擦等强烈机械运动的动态迁移,发生迁移的部位可能是与食品接触的任何部件,如底座、杯体及杯盖等.对于食品加工电器在工作状态下塑化剂的迁移研究至今还鲜见报道.

本文参照新国标 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》^[11]和 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》^[12],根据搅拌机加工食品的类型及特点,有针对性地选取 10%乙醇水溶液和 4%乙酸水溶液作为食品模拟液,模拟实际工作场景,开发搅拌机中 PAEs 迁移量的测定方法.可为我国制定相关标准和监管措施提供技术支撑,最终保障食品加工电器产品质量安全.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

气相色谱串联质谱仪:TRACE 1310/TSQ8000 Evo(美国 Thermo Fisher 公司);Oasis HLB 玻璃固相萃取柱(5 mL,200 mg,美国 Waters 公司);玻璃上样管(30 mL,宁波和平注射器厂).

邻苯二甲酸酯标准品:邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二异丙酯(DIPrP)、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)(TCI,纯度均大于 96%);邻苯二甲酸二丙酯(DPrP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)(Aladdin,纯度均大于 97%);邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)(Dr.Ehrensterfer,纯度均大于 99%).正己烷、二氯甲烷、丙酮、甲醇、乙酸乙酯、无水乙醇(色谱纯,美国 Sigma 公司);乙酸(分析纯);实验用水为经 Milli-Q 制备的超纯水.

1.2 溶液的配制

标准溶液:称取标准品 100 mg(精确至 0.1 mg),用乙酸乙酯溶解并定容于 50 mL 容量瓶,配制成 2000 mg·L⁻¹的单标储备液,于 4℃避光保存;分别准确吸取单标储备液 1 mL,用乙酸乙酯溶解并定容于 100 mL 容量瓶中,配制成 20 mg·L⁻¹混标储备液,于 4℃避光保存.使用时,根据需要用乙酸乙酯稀释为相应浓度的标准工作溶液.

食品模拟液:参照 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》^[12],对于乙醇含量≤10%的水性食品和不含乙醇的非酸性水性食品(pH≥5)首选 10%(体积分数)乙醇溶液作为模拟物;对于酸性水性食品(pH<5)选用 4%(体积分数)乙酸溶液作为模拟物.

1.3 实验方法

1.3.1 模拟迁移实验

家用搅拌机的榨汁杯容量通常为 1.0—1.5 L,为便于统一,均加入 0.8 L 食品模拟液(10%的乙醇溶液或 4%的乙酸溶液),将搅拌机组装好后插电运行,设定仪器参数进行搅拌,在室温下运行时间约

2 min,待运行停止后保持现状至迁移 30 min(参考 GB 31604.1—2015, $t\leq 0.5$ h 时取 0.5 h).迁移实验结束后,将迁移溶液转移至玻璃溶剂瓶,进行固相萃取.

1.3.2 固相萃取条件

将 HLB 玻璃固相萃取柱用 10 mL 二氯甲烷分两次预洗(每次 5 mL),10 mL 甲醇活化,再用 10 mL 模拟液平衡.在固相萃取柱上端联接 30 mL 玻璃上样管,使迁移溶液以 $6\text{--}8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速过柱,上样完成后用 5 mL 水淋洗,真空抽干 5 min.最后用 8 mL 乙酸乙酯以 $3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度洗脱目标物,收集洗脱液,加入适量无水 Na_2SO_4 干燥后上机测定.

1.3.3 仪器条件

色谱条件:Agilent DB-5 MS 色谱柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);进样口温度为 $280\text{ }^\circ\text{C}$;载气流速 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;不分流进样,进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$;程序升温:初始温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ (保持 1 min),以 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $220\text{ }^\circ\text{C}$ (保持 1 min),以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $265\text{ }^\circ\text{C}$ (保持 8 min),以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $290\text{ }^\circ\text{C}$ (保持 2 min).

质谱条件:EI 电离;电离能量 70 eV ;碰撞气氦气;传输线温度 $290\text{ }^\circ\text{C}$;离子源温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$;采用 Acquisition-Time 方法,SRM 扫描.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 色谱及质谱条件的优化

邻苯二甲酸酯为低挥发性化合物,根据目标物的结构和沸点,选用常规的弱极性柱 DB-5MS 进行分离,得到 21 种 PAEs 的总离子流色谱图见图 1.由图 1 可见,21 种物质在优化的色谱条件下能实现基线分离.通过串联质谱 SRM 扫描方式能够较好地排除基质干扰,对目标物质进行定性定量分析.各物质的色谱及质谱分析参数见表 1.

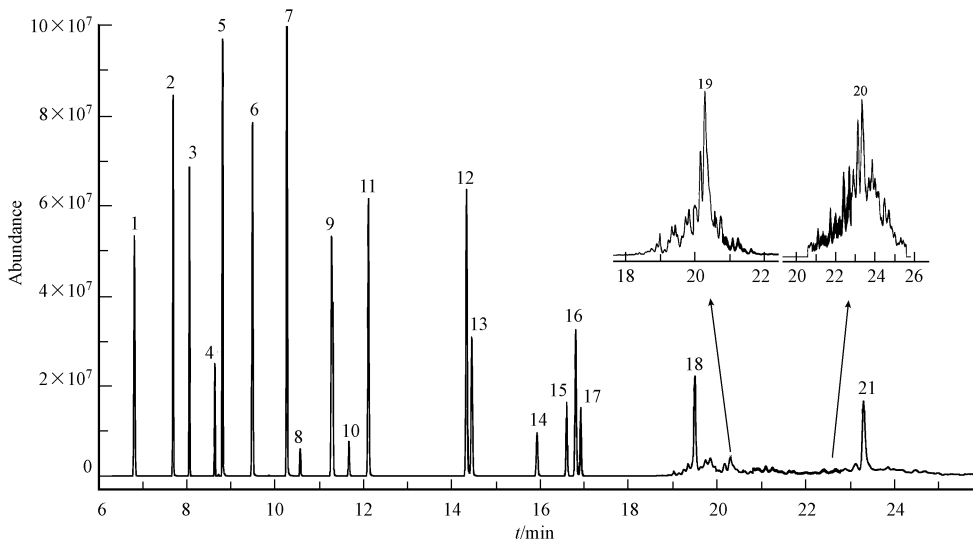


图 1 21 种 PAEs 的总离子流色谱图
(1. DMP,2. DEP,3. DIPrP,4. DAP,5. DPPrP,6. DIBP,7. DBP,8. DMEP,9. BMPP,10. DEEP,11. DPP,12. DHXP,
13. BBP,14. DBEP,15. DCHP,16. DEHP,17. DPhP,18. DNOP,19. DINP,20. DIDP,21. DNP. $C=0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.1 Total ion chromatograms of 21 PAEs

2.2 系统本底的控制

由于 PAEs 在环境中普遍存在,实验室试剂及器皿等都有可能含有,因此在实验过程中应加强对系统本底的控制,如采用农残级色谱纯试剂,实验过程中避免接触、使用塑料制品,所用玻璃器皿经超纯水清洗后在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘烤 2 h,同时每个批次做 3 个空白,并在结果中扣除.

2.3 固相萃取条件的优化

由于搅拌机最常被用于制作果蔬汁,其中非酸性果蔬对应 10%乙醇溶液食品模拟物,对于橘子、柠

檬等酸性食品可选用 4% 乙酸溶液作为模拟物,需对两种模拟液的固相萃取条件进行优化。

表 1 21 种 PAEs 的色谱质谱分析参数
Table 1 GC-MS/MS parameters of the 21 PAEs

序号 No.	化合物 Compound	CAS 号	保留时间 Retention time/min	定量离子对(碰撞能量) Quantitative ion pair(m/z) (Collision energy/eV)	定性离子对(碰撞能量) Qualitative ion pair(m/z) (Collision energy/eV)
1	DMP	131-11-3	6.81	163>77 (26)	163>133 (20)
2	DEP	84-66-2	7.69	177>149 (18)	149>93 (22)
3	DIPrP	605-45-8	8.05	149>93 (26)	149>65 (20)
4	DAP	131-17-9	8.63	149>93 (16)	149>121 (10)
5	DPrP	131-16-8	8.81	149>65 (34)	149>93 (24)
6	DIBP	84-69-5	9.48	149>93 (26)	149>65 (36)
7	DBP	84-74-2	10.26	149>93 (24)	149>65 (28)
8	DMEP	117-82-8	10.57	149>65 (26)	149>93 (18)
9	BMPP	146-50-9	11.27	167>149 (10)	167>121 (20)
10	DEEP	605-54-9	11.67	149>65 (24)	149>93 (16)
11	DPP	131-18-0	12.11	149>65 (34)	149>93 (14)
12	DHXP	84-75-3	14.34	149>65 (32)	149>93 (22)
13	BBP	85-68-7	14.46	149>65 (30)	149>93 (22)
14	DBEP	117-83-9	15.93	101>57 (8)	149>65 (26)
15	DCHP	84-61-7	16.60	167>149 (16)	167>93 (28)
16	DEHP	117-81-7	16.78	279>149 (22)	279>167 (6)
17	DPhP	84-62-8	16.93	225>77 (38)	225>141 (22)
18	DNOP	117-84-0	19.48	149>93 (24)	149>65 (36)
19	DINP	68515-48-0	18.99—21.62	293>71 (20)	293>149 (22)
20	DIDP	26761-40-0	20.75—25.30	307>85 (6)	307>149 (18)
21	DNP	84-76-4	23.29	149>93 (22)	149>65 (28)

重点优化了以 10% 乙醇溶液作为模拟物的萃取条件.将 0.1 mL 21 种 PAEs 的乙酸乙酯溶液 (10 mg·L⁻¹) 加入到 100 mL 模拟液中,作为迁移溶液用于优化固相萃取条件.首先考察了 Cleanert DEHP-C18、Waters-HLB、CNW-PS/DVB、CNW-C18、ProElut-C18 等 5 种玻璃固相萃取柱对 21 种 PAEs 的保留效果.将迁移溶液经过上述活化好的固相萃取柱,然后以 10 mL 乙酸乙酯洗脱,收集洗脱液上机测定,计算回收率.选取 9 种代表性的物质作图,结果如图 2A 所示,Waters-HLB 萃取柱具有较好的保留能力,各物质回收率均在 80% 以上,因此选定其作为后续应用。

接下来对洗脱溶剂进行优化,分别考察了 10 mL 正己烷、甲醇、乙酸乙酯、二氯甲烷和丙酮的洗脱效果.由图 2B 可见,乙酸乙酯、正己烷、丙酮均有较好的回收率,考虑到丙酮沸点较低、乙酸乙酯对邻苯二甲酸酯溶解性较好等因素,选用乙酸乙酯作为洗脱溶剂。

对乙酸乙酯洗脱溶剂的体积进行优化,分别考察了 3、5、8、10、15 mL 乙酸乙酯对洗脱效果的影响.由图 2C 可见,8 mL 乙酸乙酯已可以将目标物洗脱下来,回收率均在 85% 以上,综合考虑方法的重复性、稳定性及灵敏度要求以及对应 0.8 L 模拟物的计算方便,选定 8 mL 乙酸乙酯进行洗脱。

然后将 0.1 mL 21 种 PAEs 的乙酸乙酯溶液 (10 mg·L⁻¹) 加入到 100 mL 4% 的乙酸模拟液中,参照上述优化好的萃取条件,对乙酸模拟液中 21 种 PAEs 进行萃取,结果如 2D 所示,各物质的回收率在 85% 以上.而且聚合物材质的 HLB 小柱 pH 值耐受范围为 0—14,对两种模拟液均适用.最终选取了 Waters-HLB 作为萃取柱,8 mL 乙酸乙酯作为洗脱溶剂。

2.4 方法的线性范围和定量限

将 21 种 PAEs 的标准工作溶液按浓度从低到高依次进行测定,以定量离子对的峰面积为纵坐标,对应各物质的浓度为横坐标作图,绘制标准工作曲线.结果表明,21 种 PAEs 均具有较好的线性,线性范围 0.05—50 μg·L⁻¹,R²均大于 0.9980.以响应信号大于噪声 10 倍时对应的物质含量作为定量限,各物质方法定量限在 0.05—0.8 μg·L⁻¹之间,方法具有较高的灵敏度,具体见表 2。

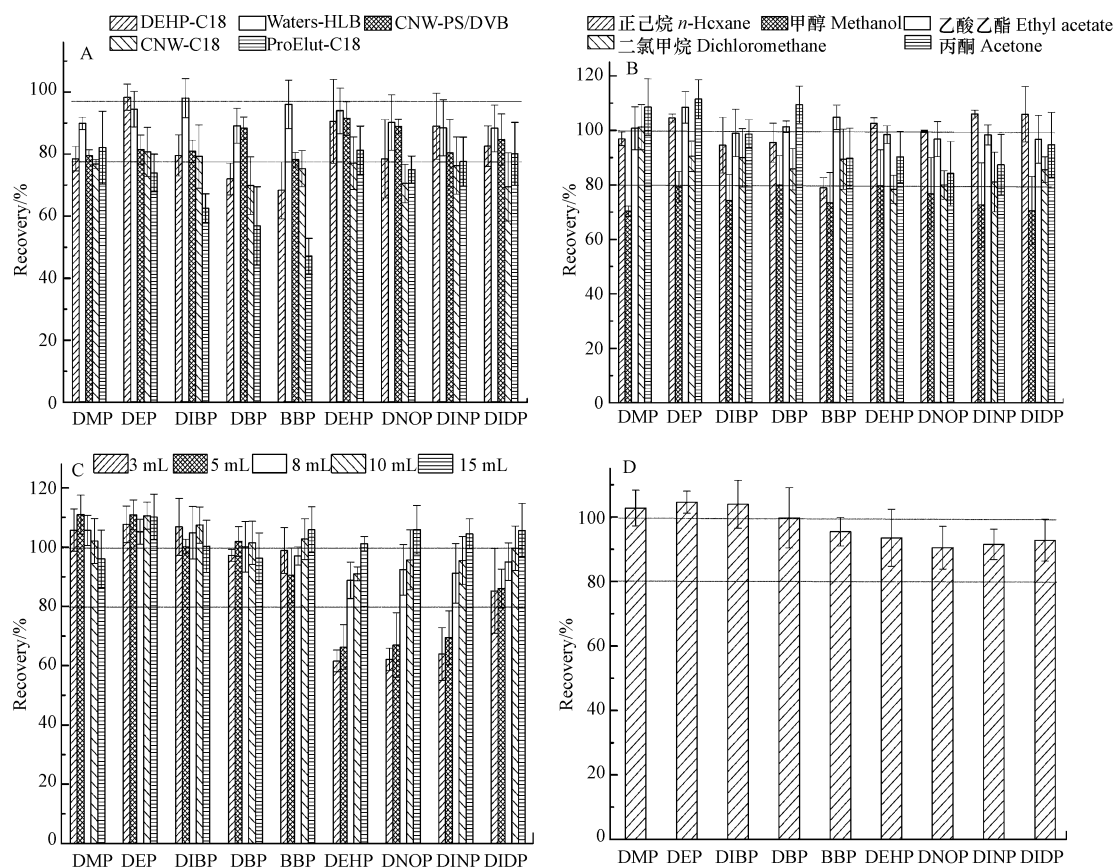


图 2 固相萃取条件优化 ($n=3$)
(A) 固相萃取柱的优化; (B) 洗脱溶剂种类优化; (C) 洗脱溶剂体积优化;
(D) PAEs 在 4% 乙酸模拟液中回收率 (Waters-HLB 柱, 8 mL 乙酸乙酯洗脱)

Fig.2 The optimization of SPE ($n=3$)
(A) Effect of SPE column; (B) Effect of elution solvent; (C) Effect of the volume of elution solvent;
(D) The recovery of PAEs in 4% acetic acid simulant

表 2 21 种 PAEs 的线性范围、相关系数及定量限

Table 2 Linear ranges, correlation coefficients and LOQs of 21 PAEs

化合物 Compound	线性范围 Linear range/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	相关系数 Correlation coefficient (R^2)	定量限 LOQ/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	化合物 Compound	线性范围 Linear range/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	相关系数 Correlation coefficient (R^2)	定量限 LOQ/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
DMP	0.08—50	0.9991	0.08	DHXP	0.08—50	0.9991	0.08
DEP	0.05—50	0.9995	0.05	BBP	0.1—50	0.9999	0.1
DIPrP	0.05—50	0.9989	0.05	DBEP	0.1—50	0.9990	0.1
DAP	0.1—50	0.9998	0.1	DCHP	0.1—50	0.9985	0.1
DPtP	0.05—50	0.9997	0.05	DEHP	0.1—50	0.9992	0.1
DIBP	0.05—50	0.9993	0.05	DPhP	0.1—50	0.9997	0.1
DBP	0.05—50	0.9980	0.05	DNOP	0.1—50	0.9995	0.1
DMEP	0.5—50	0.9999	0.5	DINP	0.8—50	0.9980	0.8
BMPP	0.08—50	0.9997	0.08	DIDP	0.8—50	0.9989	0.8
DEEP	0.5—50	0.9991	0.5	DNP	0.1—50	0.9995	0.1
DPP	0.08—50	0.9985	0.08				

2.5 方法的回收率和精密度

按本方法所确定的实验条件,在 0.8 L 模拟液中添加 3 个不同浓度水平的 21 种 PAEs,对每个添加浓度重复进行 6 次实验,计算方法的回收率和精密度.由表 3 可知,方法对于 10%乙醇溶液中 21 种物质

的回收率在 78.5%—115.3%之间,相对标准偏差(RSD)在 3.6%—12.5%之间,对于 4%乙酸溶液中 21 种物质的回收率 78.8%—116.8%,相对标准偏差(RSD)3.9%—11.2%.

表 3 21 种 PAEs 的加标回收率及精密度($n=6$)
Table 3 Spiked recoveries and precisions of 21 PAEs($n=6$)

化合物 Compound	加标水平 Spiked level $\rho / (\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率(相对标准偏差) Recovery/% (RSD/%)		化合物 Compound	加标水平 Spiked level $\rho / (\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率(相对标准偏差) Recovery/% (RSD/%)	
		10%乙醇 10% Ethanol	4%乙酸 4% Acetic acid			10%乙醇 10% Ethanol	4%乙酸 4% Acetic acid
DMP	0.08	87.2 (11.8)	86.1 (8.0)	DHXP	0.08	89.1 (7.1)	90.5 (4.9)
	0.2	96.6 (3.6)	90.7 (5.6)		0.2	90.8 (4.5)	92.3 (5.8)
	5	95.3 (7.7)	92.1 (8.2)		5	98.7 (8.4)	97.8 (6.8)
DEP	0.05	103.1 (8.3)	110.4 (7.6)	BBP	0.1	112.7 (7.5)	98.8 (8.4)
	0.1	95.1 (8.6)	95.7 (5.0)		0.5	107.1 (7.8)	104.2 (9.0)
	5	95.2 (9.3)	100.4 (5.3)		5	101.1 (8.7)	96.5 (6.5)
DIPrP	0.05	109.2 (9.4)	105.2 (7.0)	DBEP	0.1	108.4 (7.6)	105.8 (5.1)
	0.1	110.9 (6.3)	97.0 (6.5)		0.5	104.7 (7.3)	95.7 (3.9)
	5	97.6 (7.6)	103.5 (5.8)		5	96.8 (6.4)	100.5 (7.2)
DAP	0.1	104.6 (7.4)	93.3 (9.5)	DCHP	0.1	114.0 (7.7)	116.8 (5.5)
	0.5	110.8 (6.7)	95.7 (5.8)		0.5	107.0 (7.3)	103.4 (5.6)
	5	101.8 (5.7)	101.2 (6.2)		5	98.9 (8.7)	96.2 (6.4)
DPiP	0.05	106.5 (9.4)	96.5 (8.5)	DEHP	0.1	100.7 (7.5)	95.2 (5.3)
	0.1	106.8 (9.8)	108.9 (4.9)		0.5	92.8 (4.9)	92.3 (7.4)
	5	96.5 (6.4)	96.4 (7.4)		5	91.6 (8.3)	95.4 (7.6)
DIBP	0.05	115.3 (7.4)	83.6 (5.8)	DPhP	0.1	110.1 (6.4)	106.1 (8.2)
	0.1	107.1 (7.1)	102.1 (10.0)		0.5	92.1 (5.2)	94.1 (7.5)
	5	106.6 (8.2)	99.2 (6.9)		5	92.8 (7.3)	92.1 (5.3)
DBP	0.05	87.7 (12.5)	78.8 (8.1)	DNOP	0.1	78.5 (8.1)	82.5 (9.6)
	0.1	84.2 (7.5)	87.4 (5.9)		0.5	82.5 (7.5)	100.5 (6.5)
	5	92.6 (8.8)	91.7 (6.8)		5	95.8 (6.1)	96.7 (7.1)
DMEP	0.5	78.9 (7.9)	85.2 (7.5)	DINP	0.8	84.5 (5.1)	90.2 (6.2)
	1	80.5 (8.7)	86.6 (6.5)		2	85.9 (5.8)	83.6 (8.4)
	10	104.4 (6.2)	91.5 (7.6)		20	93.5 (6.2)	87.5 (5.9)
BMPP	0.08	99.8 (6.4)	89.2 (4.5)	DIDP	0.8	89.2 (5.9)	80.9 (6.2)
	0.2	90.7 (8.6)	91.5 (7.6)		2	90.6 (7.9)	82.5 (6.2)
	5	105.5 (7.1)	90.9 (6.1)		20	96.5 (5.7)	89.4 (5.5)
DEEP	0.5	110.1 (4.2)	103.0 (4.6)	DNP	0.1	80.9 (4.7)	89.7 (8.2)
	1	111.8 (6.8)	89.6 (11.2)		0.5	83.6 (8.4)	90.3 (7.4)
	10	101.4 (6.5)	93.6 (5.2)		5	92.6 (5.6)	94.1 (6.8)
DPP	0.08	108.5 (7.6)	93.4 (7.3)				
	0.2	100.4 (6.5)	102.5 (5.3)				
	5	98.8 (9.5)	92.4 (5.9)				

2.6 实际样品测定

对从市场上随机采购的 9 款不同品牌搅拌机进行测定.由表 4 检测结果可见,9 个样品在两种模拟液中均有不同程度的 PAEs 检出,迁移量在 0.08—2.26 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,且在酸性模拟液中检出量略高于中性模拟液.采用空白对照实验以及纯乙酸乙酯溶剂进样则未检出,进而排除环境干扰及仪器残留的可能性.由此可见,在搅拌机工作过程中,确实存在 PAEs 迁移风险,尽管含量很低但还是应当引起注意.

表 4 搅拌机样品中邻苯二甲酸酯检出情况(μg·L⁻¹)
Table 4 Determination results of PAEs in blenders(μg·L⁻¹)

化合物 Compound	10%乙醇模拟物 10% Ethanol simulation								
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
DMP	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DIBP	0.15	0.20	0.36	—	—	0.13	0.15	0.43	0.30
DCHP	—	0.12	—	—	—	—	—	0.29	—
DEHP	—	0.15	—	—	—	—	0.11	0.23	0.10

化合物 Compound	4%乙酸模拟物 4% Acetic acid simulation								
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
DMP	—	—	—	0.08	—	0.11	0.08	0.13	0.11
DIBP	0.64	0.53	0.71	0.11	0.70	0.16	0.78	2.15	1.38
DCHP	0.10	0.17	—	0.13	0.16	—	—	0.32	0.22
DEHP	0.10	0.20	—	0.15	0.21	—	2.26	—	—

3 结论(Conclusion)

本文根据家用搅拌机加工食品类型及特点,有针对性地选取两种食品模拟液,模拟其实际工作场景.基于固相萃取-气相色谱串联质谱,建立了搅拌机中 21 种邻苯二甲酸酯迁移量准确灵敏稳定的测定方法,21 种目标物在 0.05—50 μg·L⁻¹ 范围内线性良好,相关系数在 0.9980 以上,方法定量限在 0.05—0.8 μg·L⁻¹ 之间.10%乙醇和 4%乙酸模拟液中加标回收率分别在 78.5%—115.3%、78.8%—116.8% 之间,平行分析($n=6$)的相对标准偏差均在 15% 以内.对实际样品检测结果发现,目标化合物在 9 款搅拌机实际样品中具有不同程度检出,迁移量在 0.08—2.26 μg·L⁻¹ 之间.本方法的建立不仅为研究常用食品加工电器在工作状态下化学物质的迁移提供思路,还有助于进一步研究其暴露评估,为我国制定相关标准和监管措施提供技术支撑.

参考文献(References)

[1] 王婉红. 广东新宝电器股份有限公司“东菱”搅拌机抽查不合格危及安全[J]. 商品与质量,2010(22):6.
WANG W H. The “Dongling” blender disqualification and endanger the safety on selectiving examination of Guangdong Xinbao Electrical Appliances Holdings Co., Ltd[J]. The Merchandise and Quality, 2010(22): 6(in Chinese).

[2] DU L P, MA L J, QIAO Y, et al. Determination of phthalate esters in teas and tea infusions by gas chromatography-mass pectrometry[J]. Food Chemistry, 2016, 197: 1200-1206.

[3] 李锦,张占恩,陈鑫,等. 超声提取-分散液相微萃取-气相色谱质谱法测定大气 PM_{2.5} 中 15 种邻苯二甲酸酯[J]. 环境化学,2017,36(1):183-189.
LI J, ZHANG Z E, CHEN X, et al. Determination of fifteen phthalate esters in air particulate matter (PM_{2.5}) by ultrasonic extraction-dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 183-189(in Chinese).

[4] 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 standards-Standard of additives for food contact materials and products[S](in Chinese).

[5] Commission Regulation (EU) No. 10/2011, Plastic materials and articles intended to come into contact with food[S].

[6] GB 31604.30—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定[S].
GB 31604.30—2016, National food safety standards-The determination and migration determination of phthalates in packaging materials and their products[S](in Chinese).

[7] 菁菁. 欧盟修订 RoHS 指令又有 4 种物质列入禁止使用清单[J]. 中国质量技术监督,2015,7:82.
JING J. The revision directive of RoHS; There are four substances listed in the banned list[J]. China Quality Supervision, 2015, 7: 82(in Chinese).

[8] 杨博锋,汤志旭,高昕,等. 高效液相色谱法测定纸制食品接触材料中邻苯二甲酸酯的迁移量[J]. 分析测试学报,2012,31(10):1272-1276.
YANG B F, TANG Z X, GAO X, et al. Determination of phthalic acid esters released from food paper packaging materials by high performance liquid chromatography[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2012, 31(10): 1272-1276(in Chinese).

[9] YANG J L, LI Y X, WU X, et al. Gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry for successive single- surface migration study of phthalate esters from polythene film[J]. Food Control, 2017, 73: 1134-1143.

[10] 马明,清江,周韵,等. 气相色谱-串联质谱法测定塑料食品接触材料中 DBP 及 DEHP 迁移量[J]. 环境化学,2013,32(4):708-710.
MA M, QING J, ZHOU Y, et al. Determination of DBP and DEHP migration amount in food contact materials by GC-MS/MS[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(4): 708-710(in Chinese).

[11] 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 standards-General principle for the migration tset of packaging materials and their products[S](in Chinese).

[13] 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 standards-General principle for the pretreatment method of migration tset of packaging materials and their products[S](in Chinese).