

食品接触纸中高关注度污染物的气质联用定量分析

摘要:近些年来,食品接触材料中的外来添加物正作为潜在的安全风险因子而日益受到关注。但是由于目前国内对于食品接触纸的研究资料相对匮乏,难以建立起完善的安全标准及管控措施。因此,本研究尝试通过三重四极杆气质联用方法对高关注度污染物质塑化剂邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯与油墨类物质二苯甲酮进行了检测,明确了其在真实食品接触纸样品中的存在情况,为纸质食品接触材料安全性的提高提供了一定的数据参考。

关键词: 食品接触纸, 塑化剂, 定量分析, 气质联用

1 前言

随着消费者对于食品安全越来越重视,一些由食品接触材料导致的食物安全问题也逐渐引起了社会的关注。在不同的食品包装材料中,纸张纸浆产品由于具有多种优良特性而被广泛使用。在 2021 年中国食品包装市场中,纸质产品就占据着四分之一的市场份额,是继塑料之后最常用的包装材料。

而纸质食品包装材料在其生产和加工过程中,可能会添加固化剂、抗氧化剂、荧光增白剂和消泡剂等多种化学物质,进而造成有害物质的产生和残留。而像纸和纸板这样的多孔材料对化合物的迁移并没有太大的抵抗力,因此这些化合物可能会通过纸张或纸板迁移到食品中进而成为潜在的安全风险来源。而塑化剂类和油墨类物质则是这其中需要重点关注的对象。

相比国内,国外针对食品接触材料的研究较早,因此相应的分析手段也更成熟,目前已经初步建立起相对完善的纸质材料检测体系。早在 20 世纪 90 年代,欧盟就开始对食品接触纸中所含的物质进行检测,尤其是在针对有害化学物质的定性检测与定量分析方面开展了大量的研究。而目前国内的研究重点主要集中在塑料制品,对于纸质材料的研究较为匮乏,因此亟需对常见的食品接触纸,如蛋糕纸和快餐纸进行检测。

邻苯二甲酸酯类化合物(Phthalates, PAEs)是一类常见的塑化剂类污染物,常用于加工塑料、树脂和橡胶等,目前也被普遍应用于食品包装材料。但是这类物质对人体有致癌作用,还可能导致女性不孕。而在此次针对食品接触纸外来添加物的非靶向筛查中也有初步检测到该类物质。虽然目前国内外学者也针对 PAEs 进行了大量的研究,但大部分仍然集中在对塑料包装材料的研究,对食品接触纸的研究相对较少。此外由于纸质包材多以复合形式呈现,因此其提取后杂质较多,这一点更增加了分析检测的难度,因此当前的处理和检测方法

还有很大的改进空间。

而二苯甲酮常在生产纸制品的过程中作为紫外光固化油墨和清漆的光引发剂。当其与食品接触时其中残留的二苯甲酮就可能迁移到食品中，进而危害食用者的健康。但是目前国内的研究重点仍集中在塑料制品，对于食品接触纸中的二苯甲酮的检测尚不完全。因此急需制定食品接触纸中二苯甲酮的检测标准，填补该领域的研究空白，这对于提高产品质量、保护人类健康和环境安全具有重要意义。因此，本研究通过气质联用方法实现对纸质食品包装材料中高关注度污染物塑化剂邻苯二甲酸二（2-乙基己）酯（DEHP）和油墨类物质二苯甲酮的定量分析，为之后食品接触纸中该类污染物质的快速分析和准确检测提供一定的参考。

2 材料与方法

2.1 仪器

- 岛津三重四级杆气质联用仪 GCMS-TQ8050（日本岛津公司）
- 办公用品碎纸机（北京迪士比科技有限公司）
- 高速粉碎机（10000 rpm，德国莱驰公司）
- 高速离心机（29,000 rpm，美国赛默飞世尔科技公司）
- DB-5MS UI 色谱柱（30 m × 0.25 mm × 0.25μm，美国安捷伦公司）
- GL224-1SCN 电子天平（德国赛多利斯公司）

2.2 试剂和材料

- 乙醇：色谱纯（纯度≥99.9%，德国默克股份有限公司）
 - 丙酮：色谱纯（纯度≥99.9%，德国默克股份有限公司）
- 本次实验所用材料为国家食品安全风险评估中心提供的不同厂家的送检样品。

表 2-1 本研究采用的食品接触纸纸样参数

Table 2-1 Food contact paper sample parameters of this study				
样品类别	品牌	型号	规格	性质
纸杯	展艺	ZY2717	上圆径 7*下圆径 5*高 5.5（cm）	PE 淋膜，有印刷
硅油纸	展艺	ZY2211	1000*30（cm）	PE 淋膜，无印刷
汉堡纸	麦当劳	--	38*28（cm）	PE 淋膜，有印刷

表注：汉堡纸的型号栏为“-”，表示未能查询到该信息。

2.3 标准品及标准溶液的配制

(1) 标准品

邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 (DEHP) (德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)

二苯甲酮 (德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)

(2) 标准溶液

称取各标准品 0.01 g，分别用 10 mL 丙酮溶解后定容，所得溶液为 1 mg/mL，之后再进行混样，用丙酮将其稀释成 1 µg/mL 的混标溶液，储存于 4℃冰箱中备用。使用时可直接用丙酮将其稀释到不同浓度的标准工作液后绘制标准曲线，浓度为 20 µg/L、50 µg/L、100 µg/L、200 µg/L 和 500 µg/L，储存于 4℃冰箱中备用。

2.4 仪器检测条件的设置 (参考相关文献将表格改为文字形式)

表 3-1 GC-MS 仪器条件设置

Table 3-1 GC-MS instrument condition Settings

气相条件	气相参数	质谱条件	质谱参数
柱箱温度	50.0℃	离子化方式	EI
进样口温度	250.0℃	离子源温度	250℃
进样方式	不分流	接口温度	280℃
柱流量	1.22 mL/min	采集模式	MRM 模式
色谱柱升温程序	50℃(2min)→(20℃/min)→250℃(3min) →(5℃/min)→300℃(5 min)	溶剂延迟时间	1.5 min
流量控制模式	线速度	检测器电压	相对于调谐 0.1kV
线速度	40.0 cm/sec	CID 气	不使用

2.5 样品前处理

首先将各类食品接触纸样品平铺，用办公用碎纸机进行粉碎，后转移至高速粉碎机 (10000 r/min) 进行二次粉碎，粉碎 5 次，每次粉碎时间 30 s，间隔 5~10 s，结束后将样品取出装入密封袋，密封待用错误!未找到引用源。。在提取样品时，每次称量上述样品 1 g 并用 40 mL 95%的乙醇溶液浸泡提取，于 40℃烘箱中密封放置 10 天。10 天后取出后以 10000

rpm 离心 5 分钟，转移上清液。取 1 μ L 左右转移至色谱进样瓶。

2.6 质谱方法的设置

本研究质谱分析采用多反应离子监测即 MRM 模式来对样品进行检测。MRM 模式在运行过程中会通过多次选择来限定离子质荷比，因此其在定量方面具有较高的准确性、选择性和灵敏度。首先通过对标品进行 Q3SCAN 扫描，对检测到的色谱峰进行积分并将从谱库识别到的组分注册到组分表中，之后通过 Wizard 向导确定前体离子。

在 Q3SCAN 的基础上创建产物离子扫描批处理表，输入 3~45V 的碰撞电压范围与 3V 的电压间隔，设置样品瓶的进样次数与进样体积后运行批处理表。之后通过“MRM Optimization”工作表对数据进行处理，设定定量离子、定性离子对数以及产物离子质量数范围后进行 MRM 优化。在得到各组分的最佳 CE 电压及离子丰度比值后，将信息注册到 Smart Database，并输入其他所需信息。

选择 Q3SCAN 方法加载 GC 及 MS 参数，直接选择需要测定的目标组分，即二苯甲酮及邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯便于后续分析，初步建立 MRM 方法。之后重新使用该 MRM 方法对标样进行分析，设定合适的定量参数和积分参数，创建化合物表并设定参比离子比率，至此完成 MRM 方法的建立。

表 3-2 为二苯甲酮及邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 MRM 方法定量的采集参数，之后可直接使用该参数建立新的 MRM 方法对样品进行含量的测定。

表 3-2 高关注度物质保留时间及 MRM 条件设置

Table 3-2 Retention time and MRM conditions of high-concern substances							
物质	保留时间 (min)	目标离子	CE (V)	参考离子 1	CE (V)	参考离子 2	CE (V)
二苯甲酮	10.35	105.00>77.10	15	105.00>51.00	30	105.00>95.10	15
DEHP	16.84	149.00>65.10	24	149.00>121.10	15	149.00>93.00	18

3 实验结果与分析

3.1 检出限与线性范围

利用标曲的最低出峰浓度，结合信噪比等于 3 和样品处理过程的稀释倍数计算得出检出限。结合信噪比等于 10 和样品处理过程的稀释倍数计算得出定量限，见表 4-3。

将标准品母液用丙酮进行稀释后，得到浓度为 20 μ g/L、50 μ g/L、100 μ g/L、200 μ g/L

和 500 μg/L 的溶液，上机分析，计算得到标准曲线及相关参数，见表 3-3 及图 3-1、3-2。

表 3-3 高关注度物质线性方程、检出限及定量限

Table 3-3 Standard curve equation, LOD and LOQ for substances of high concern				
物质	线性方程	相关系数	检出限 (μg/kg)	定量限 (μg/kg)
二苯甲酮	$Y = 293.02X - 3946.6$	0.9983	7.56	25.19
邻苯二甲酸二 (2-乙基己)酯	$Y = 117.33X - 2482.1$	0.9972	24.10	80.32

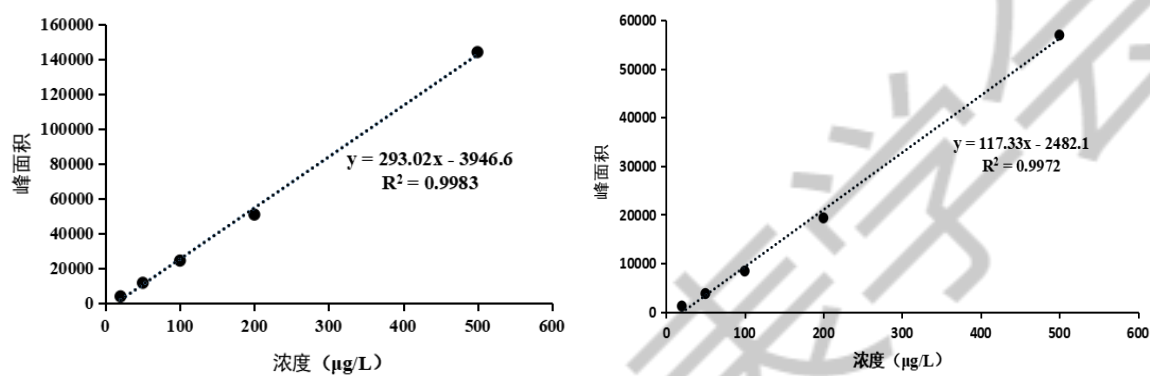


图 3-1 二苯甲酮标准曲线图 3-2 DEHP 标准曲线

Figure 3-1 Standard curve of benzophenone Figure 3-2 Standard curve of DEHP

3.2 实际样品检测与分析

采用 3.2.4 所建立的方法，对纸杯、硅油纸和汉堡纸这三种食品接触纸进行样品检测，结果发现三者均含有这两种物质，含量如表 3-4 所示。

表 3-4 高关注度物质含量测定

Table 3-4 Content determination of substances of high concern			
NIAS	纸杯	硅油纸	汉堡纸
二苯甲酮	538.76	547.91	538.76
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	1398.43	1552.52	1503.08

表注：图中数据单位均为 μg /kg

样品前处理采用的物质提取方法被认为是最严苛的迁移条件，因此所获得的数值可以认为是能从材料中迁移出来的最大迁移量。

欧盟委员会食物链和动物健康常务委员会(SCFCAH)规定食品接触材料用的印刷油墨中二苯甲酮的特定迁移限量为 0.6 mg/kg 错误!未找到引用源。。而在此次含量检测中，三类样品的二苯甲酮的最大迁移量均未超标，符合该要求。

我国《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》严格规定了 DEHP 从食品包装材料迁移到食品的迁移量为 1.5 mg/kg。由此可见纸杯样品满足该要求，而硅油纸和汉堡纸中 DEHP 迁移量略微超标，但是考虑到此处使用的迁移条件与国标不同，所以目前无法确定其是否存在不符合国标的问题，后续仍需进一步完善和分析。

4 总结

本研究采用三重四级杆气质联用方法对食品接触纸材料中存在的高关注度污染物邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 (DEHP) 以及油墨类物质二苯甲酮进行了定量检测。结果表明三类接触纸样品的二苯甲酮的最大迁移量均未超标，符合相关要求。而硅油纸和汉堡纸中 DEHP 迁移量略微超标。该法可对目标物质进行快速检测与含量分析，具备较高的准确性、选择性和灵敏度，也拥有较为广泛的应用场景。

目前我国关于食品接触纸的研究数据还很缺乏，因此无法全面了解材料所含的信息进而建立起统一的安全标准，针对其中污染物鉴定分析的经验也还需要进一步提高。因此下一步应更加关注非靶向筛查技术在食品接触纸及其他各类食品接触材料的应用，积极运用和开发专业数据处理软件，开展 NIAS 物质的风险调研，加快构建相关数据库，填补研究空白，最终形成食品接触材料中 NIAS 鉴定及安全评估的完整体系，确保食品接触材料的质量，为食品安全保驾护航。