

## 实验技术与方法

## 气相色谱-质谱法测定食品接触材料润滑剂在脂类食品模拟物中迁移量

房宁,王子剑,赵劲松,王海云,郭晓宇

(北京市大兴区疾病预防控制中心,北京 102600)

**摘要:**目的 建立气相色谱-质谱法测定食品接触材料中润滑剂(油酸酰胺、硬脂酰胺、芥酸酰胺、山嵛酰胺)在脂类食品模拟物中迁移量的方法。方法 采用异辛烷、95%乙醇、改性聚苯醚3种试验介质替代脂类食品试验,用三氟乙酸酐衍生后,采用气相色谱-质谱法测定。结果 油酸酰胺、硬脂酰胺在0.2~20 mg/L范围内线性良好,芥酸酰胺、山嵛酰胺在1.0~30 mg/L范围内线性良好,方法定量限为0.026~0.14 mg/L,加标回收率为76.2%~97.3%,相对标准偏差(RSD)为1.2%~6.3%。结论 本法简便、快速、准确,灵敏度及精密度较高,适用于食品接触材料中润滑剂在脂类食品模拟物中迁移量的测定。

**关键词:**气相色谱-质谱法;食品接触材料;润滑剂;食品模拟物;迁移;食品安全

中图分类号:R155 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2016)03-0319-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2016.03.009

### Determination of lubricant migration from food contact materials to the lipid food simulant by chromatography-mass spectrometry

FANG Ning, WANG Zi-jian, ZHAO Jin-song, WANG Hai-yun, GUO Xiao-yu

(Daxing Center for Disease Control and Prevention, Beijing 102600, China)

**Abstract: Objective** To establish a gas chromatography-mass spectrometry determination method for lubricant migration from food contact materials. **Methods** Using iooctane, 95% ethanol and MPPO as three kinds of lipids alternatives for food contact materials, the gas chromatography-mass spectrometry detection was conducted after trifluoroacetic anhydride derivation. **Results** The oleic acid amide and stearic acid amide had good linear relationship within 0.2-20 mg/L, erucic acid amide and behenamide had good linear relationship within 1.0-30 mg/L. The limits of detection ranged from 0.026 to 0.14 mg/L. The recoveries were in the range of 76.2%-97.3% with the relative standard deviation of 1.2%-6.3%. **Conclusion** The method was simple, rapid and accurate, and suitable for the detection of lubricants migration from food contact materials in lipid food stimulants.

**Key words:** Gas chromatography-mass spectrometry; food contact materials; lubricant; food simulation; migration; food safety

食品包装安全是一个全球性的重要话题,随着食品相关产业的迅猛发展,食品接触材料种类也益加丰富,其中塑料类产品因种类多、使用方便等特点而得到广泛应用。目前,塑料加工过程中普遍使用油酸酰胺、芥酸酰胺作为润滑剂,硬脂酰胺及山嵛酰胺也有类似用途,但国内外少有相关研究,也无明确限量要求及相应的检测方法。由于食品接触材料在存放食品或加热过程中,因溶解或分子热运动可能使该类润滑剂向食品中迁移而导致一定的食品安全隐患,因此,该类润滑剂对于人们身体健康的不利影响应引起密切关注。

对于与脂类食品接触的食品包装材料,在进行

特定迁移量试验时按照标准 SN/T 2280—2009《食品接触材料 塑料中受限物质塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验方法和含量测定以及食品模拟物暴露条件选择的指南》<sup>[1]</sup>规定需采用精炼橄榄油、向日葵油等作为食品模拟物,但由于在现有的技术条件下采用油脂作为食品模拟物将对后续工作带来不利影响,如干扰、检测限等不能满足要求,在此情况下标准建议可采用替代脂类试验进行脂类食品模拟物迁移量分析<sup>[1]</sup>。本文在查阅文献的基础上,通过试验优化,筛选出合适的提取、富集、净化及衍生方法,建立了4种润滑剂在脂类食品模拟物中迁移量的检测方法。

收稿日期:2016-02-22

基金项目:国家科技支撑计划(2011BAK10B05-04)

作者简介:房宁 男 副主任技师 研究方向为食品理化检测技术

E-mail:13683050199@163.com

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品来源

20种成型食品接触材料(保鲜袋、密封袋、保鲜盒、保鲜膜、微波饭煲、手提饭盒、餐具、炊具、塑料瓶等),购于超市及农贸市场。

### 1.1.2 主要仪器与试剂

GCMS-QP 2010 Plus 气相色谱-质谱仪(日本岛津)、氮吹仪、电子天平、旋转蒸发仪、恒温培养箱、超纯水机、玻璃培养皿(外盖直径160 mm,内盖直径150 mm)、具塞三角烧瓶。

油酸酰胺(2061039)、硬脂酰胺(1242165)、芥酸酰胺(2040092)、山嵛酰胺(3061754)标准物质均购自美国Sigma(纯度均大于99%),三氯甲烷、三氟乙酸酐、甲醇、异辛烷、乙醇(使用前配成95%乙醇水溶液)均为色谱级,Tenax-TA 改性聚苯醚(MPPO,60~80目,使用前用纯净水洗净晾干,再用三氯甲烷提取6 h后,平铺在表面皿上,置于通风柜中用玻璃棒搅拌挥干溶剂,再置于160℃恒温箱烘干6 h,密封储存备用<sup>[2]</sup>)。

## 1.2 方法

### 1.2.1 标准溶液的制备

分别准确称取油酸酰胺、硬脂酰胺、芥酸酰胺、山嵛酰胺标准物质,三氯甲烷为溶剂,分别配制成500 mg/L的单标储备液,密封贮于4℃冰箱,使用前用三氯甲烷-甲醇溶液(1:9, V/V)稀释成含油酸酰胺、硬脂酰胺各50 mg/L的混合标准使用液A,含芥酸酰胺、山嵛酰胺各100 mg/L的混合标准使用液B。

### 1.2.2 样品清洗<sup>[3]</sup>

表面沾有污物的样品用自来水冲洗后再用餐具洗涤剂清洗,用自来水反复冲洗后,再用超纯水冲3次,置洁净室晾干,应注意洁净的内表面不应再直接用手触摸。

### 1.2.3 样品与脂类食品模拟物的接触

异辛烷、95%乙醇接触试验:分别采用异辛烷、95%乙醇水溶液作为浸泡液。按照相关标准推荐的方法在恒温箱浸泡样品<sup>[1]</sup>,然后取出冷至室温,观察浸泡液体积,若有损失补充至原体积并混匀<sup>[3]</sup>。准确移取100 ml浸泡液于150 ml旋蒸瓶。同方法做空白试验。

MPPO接触试验:对于适宜裁剪成圆形的样品,将样品置于洁净玻璃板上,用培养皿外盖扣住,用裁纸刀沿外盖边缘切割,同时制备3份,分别平铺放置在3个培养皿外盖内,以内盖表面积计算样品表面积。按4 g/dm<sup>2</sup>取MPPO均匀覆盖样品表面,并用内盖扣在样品上,注意不要将MPPO洒落在内盖外部<sup>[2]</sup>;对于不便裁剪的样品,按标准方法计算其面积<sup>[1,3]</sup>并置于洁净的密闭玻

璃容器中,按4 g/dm<sup>2</sup>取MPPO均匀覆盖<sup>[4]</sup>。将上述样品移入已达测试温度的恒温箱中,按照相关标准方法推荐条件处理<sup>[1]</sup>。达到规定的时间后将容器取出置于干燥器中冷却至室温。将覆盖在样品表面的MPPO经玻璃漏斗全部转移至具塞三角瓶中,分别用50、25、25 ml三氯甲烷提取,每次提取时应盖上玻璃塞,手摇振荡2 min后开塞放气,再静置2 min后开塞放气。将三次提取液经定量滤纸(用前经三氯甲烷洗涤)过滤收集于150 ml旋蒸瓶中,再用10 ml三氯甲烷淋洗滤纸,合并淋洗液于旋蒸瓶中<sup>[2,4]</sup>。同方法做空白试验。

### 1.2.4 浸泡液处理

将盛装浸泡液及MPPO提取液的旋蒸瓶于旋转蒸发仪浓缩至2 ml左右,将其转移入具准确刻度的玻璃离心管中,再用8 ml三氯甲烷分次洗涤旋蒸瓶,洗液并入具准确刻度的玻璃离心管,氮吹至干,加入三氯甲烷和三氟醋酸酐各0.5 ml,漩涡混匀1 min后在室温下静置30 min,氮吹至近干,进行衍生化处理。同条件做试剂空白。

### 1.2.5 样品测定和结果计算

向上述样品管中加入三氯甲烷至1 ml准确刻度并混匀,转入样品瓶中在与测定标准系列相同的Sim方法下测定,与标准系列比较定量。

计算替代介质中待测物质含量并按标准计算迁移量,取最高值作为结果数据<sup>[1]</sup>。

### 1.2.6 仪器条件

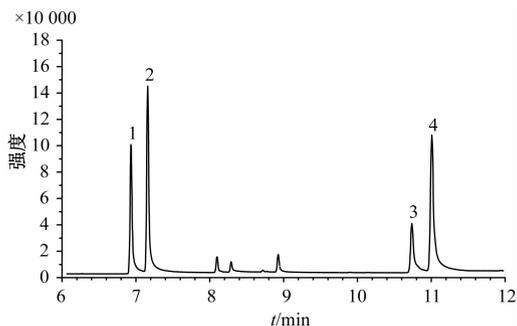
色谱:色谱柱:DB-5MS(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm);柱温:初始温度100℃,以20℃/min的速度上升到280℃后,保持5 min;柱流量1.00 ml/min;进样模式:进样量为1 μl;汽化室温度290℃。

质谱:离子源温度210℃;接口温度260℃;Scan扫描方式时溶剂延迟时间2 min。在此条件下采用Scan扫描方式检测较高浓度标准液,以确定各目标化合物保留时间、定量及定性离子等相关信息,以建立Sim方法。待测组分相关参数及图谱见表1和图1。

表1 衍生后混标中各离子峰信息

Table 1 Each ion peak information from mixed standard after derived

名称	保留时间 /min	含量 /(mg/L)	定量 离子	定性 离子
油酸酰胺衍生物	6.96	5	55	41,69
硬脂酰胺衍生物	7.22	5	57	43,41
芥酸酰胺衍生物	10.75	10	55	41,83
山嵛酰胺衍生物	11.04	10	57	43,55



注:1. 油酸酰胺衍生物;2. 硬脂酰胺衍生物;  
3. 芥酸酰胺衍生物;4. 山嵛酰胺衍生物

图1 4种润滑剂的总离子流图

Figure 1 Total ion flow diagram of four kinds of lubricant in the sample

## 2 结果与分析

### 2.1 仪器条件的优化

经试验考察,柱流量为 1.00 ml/min,汽化室温度为 290 ℃,色谱柱初温 100 ℃,以 20 ℃/min 的速度上升到 280 ℃,保持 5 min 的条件下,各组分间有较好的分离度;设定离子源温度 210 ℃,接口温度 260 ℃时有较高的灵敏度。

### 2.2 MPPO 相关条件的优化

采用粒径为 60~80 目的 MPPO<sup>[1]</sup>。考虑到待测物质在三氯甲烷中有较好的溶解度,在进行热稳定性、提取效率、MPPO 饱和程度的测试后,决定选用三氯甲烷作为提取液。由于 MPPO 自身含有改性剂等杂质,为避免其干扰,在使用前使用三氯甲烷对其进行索氏提取以净化,提取后高速搅拌挥发残留的三氯甲烷,高温干燥后待用,经过净化效率试验得出 6 h 以上为最佳净化时间<sup>[2]</sup>。

### 2.3 衍生条件的优化

文献报道采用三氟醋酸酐作为衍生剂衍生后测定待测组份,分离度好,峰形改善,峰面积增加,避免了采用直接测定法时因目标化合物热稳定性较差而出现分解的现象<sup>[5-7]</sup>。因此本法采用三氟醋酸酐衍生后测定。比较塑料及玻璃离心管,发现在塑料离心管衍生后有少量杂峰,而玻璃离心管无此现象,应是塑料中部分成份溶于衍生溶剂所致,因此选择在玻璃离心管中衍生。

### 2.4 样品净化浓缩方法的优化

部分浸泡液呈浑浊状,选择在 20 ℃条件下不低于 4 000 r/min 离心 5 min,取上清液备用。基于 4 种组分均具有较高熔点及沸点,而乙醇、异辛烷、三氯甲烷沸点均不高于 100 ℃的理化特性,选择旋转蒸发仪浓缩至近干后,再加入适量三氯甲烷洗涤、转移、氮吹的方式进行浓缩。测试结果准确度、

精密性及灵敏度均较好。

## 2.5 方法性能指标

### 2.5.1 方法线性范围及检测限<sup>[8]</sup>

在 1 ml 准确刻度的具塞玻璃离心管中加入适量体积的 A、B 标准使用液,再加入三氯甲烷使总体积约为 0.5 ml。向上述标准系列管中分别加入 0.5 ml 三氟醋酸酐,漩涡混匀 1 min 后在室温下静置 30 min,氮吹至近干,加三氯甲烷至 1 ml 准确刻度并混匀,配制成混合标准溶液,转入样品瓶中上机测定。在本试验条件下,各组分标准曲线线性范围、回归方程、相关系数及检出限(以 100 ml 浸泡液计算)见表 2。

表2 方法参数

Table 2 Performance parameters of the method

组分	线性范围 / (mg/L)	线性方程	相关系数 $r$	检测限 / (mg/L)
油酸酰胺	0.2~20	$y = 10917x - 3\ 469$	0.999	0.031
硬脂酰胺	0.2~20	$y = 15864x - 6\ 983$	0.999	0.026
芥酸酰胺	1~30	$y = 13505x - 5\ 672$	0.999	0.14
山嵛酰胺	1~30	$y = 14639x - 6\ 627$	0.999	0.084

### 2.5.2 方法精密性及添加回收率试验<sup>[8]</sup>

在 20 种样品的 3 种替代介质中分别加入 4 种润滑剂的标准液,其 3 个浓度水平如表 3 所示,进行 6 次平行测定,计算测定结果的变异系数,表示精密性;再计算加标回收率,表示其准确度。结果表明该法具有较高的准确度及较好的精密性,符合实验室质量控制规范相关标准的要求<sup>[8]</sup>。

表3 方法精密性及回收率试验结果( $n=6$ )

Table 3 Results of method precision and recoveries

组分	添加水平 / (mg/L)	异辛烷		95%乙醇		MPPO	
		回收率 / %	RSD / %	回收率 / %	RSD / %	回收率 / %	RSD / %
油酸酰胺	0.3	84.3	4.9	81.9	3.6	76.2	5.4
	5.0	92.4	1.9	95.7	2.5	88.2	4.2
	18.0	92.3	3.6	94.7	2.4	90.8	3.1
硬脂酰胺	0.3	82.6	3.2	85.1	2.8	86.4	6.2
	5.0	94.6	2.8	93.1	1.4	88.4	4.2
	18.0	89.3	1.7	96.2	1.3	92.8	2.7
芥酸酰胺	1.0	88.2	3.7	92.6	2.4	91.1	3.6
	10.0	94.2	3.8	96.5	1.9	88.7	2.5
	25.0	91.4	2.1	97.3	1.8	92.1	2.7
山嵛酰胺	1.0	93.5	4.1	86.9	2.2	90.2	6.3
	10.0	92.8	2.8	90.4	2.4	93.2	3.7
	25.0	93.6	1.7	95.3	1.2	93.1	3.4

## 2.6 实际样品的测定

分别进行了 20 种样品在 3 种替代介质中润滑剂含量的检测试验,在 95%乙醇及异辛烷中检出了部分样品含芥酸酰胺,且集中在保鲜盒及密封袋类样品,最高值达 0.086 mg/L,在 MPPO 中未检出。按标准以最高值计算润滑剂在脂类食品模拟物中的迁移量。经查询,绝大多数厂家在生产过程中均

使用芥酸酰胺作为润滑剂,且芥酸酰胺在乙醇介质中有相对较好的溶解性。

### 3 小结

本法基于气相色谱-质谱法可有效测定芥酸酰胺类化合物与三氟醋酸酐的衍生产物,通过脂类替代试验达到测定食品接触材料中润滑剂在脂类食品模拟物中迁移量的目的。本方法操作简便,有较好的线性、准确度和重现性。

### 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 2280—2009 食品接触材料 塑料中受限物质 塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验方法和含量测定以及食品模拟物暴露条件选择的指南[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [2] 宋帝,万杰,程刚,等. 改性聚苯醚吸收法测定高分子食品接触材料高温下全迁移物析出量[J]. 检验检疫学刊,2011,21

(3):26-28.

- [3] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.156—2003 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [4] 刘珊珊,李中皓,杨飞,等. LC-MS/MS法测定纸质包装材料中15种光引发剂向改性聚苯醚模拟物的迁移量[J]. 质谱学报,2015,36(2):168-176.
- [5] 房宁,巩俐彤,李倩,等. 气相色谱-质谱法测定食品接触材料中4种润滑剂的迁移量[J]. 中国食品卫生杂志,2014,26(6):562-565.
- [6] 于文涛,金明杰,李艳,等. GC-MS直接测定芥酸酰胺[J]. 分析实验室,2009,28(2):120-122.
- [7] LV G, WANG L, LIU J, et al. Method for determination of fatty acid amides in polyethylene packaging materials-gas chromatography/mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(48):8545-8548.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S]. 北京:中国标准出版社,2009.

## 实验技术与方法

# 高效液相色谱-串联质谱法测定保健食品中的维生素 A、D、E

张鹏,朱姜,周元元,邹勇平,卢伟,张林

(扬州市产品质量监督检验所,江苏扬州 225000)

**摘要:**目的 建立高效液相色谱-串联质谱法同时测定保健食品中维生素 A、D、E 的分析方法。方法 样品中的维生素在氮气保护下进行皂化反应,经正己烷提取,旋蒸至近干后用流动相定容至一定体积,采用高效液相色谱-串联质谱法选择反应监测(SRM)正离子模式进行测定。结果 维生素 A、维生素 D<sub>2</sub>、维生素 D<sub>3</sub>、 $\alpha$ -维生素 E、 $\beta$ -维生素 E、 $\gamma$ -维生素 E 和  $\delta$ -维生素 E 的线性范围分别为 10~1 000、2~100、1~100、25~2 000、5~500、5~500、5~500  $\mu\text{g/L}$ ,且浓度范围内线性关系良好。方法的相对标准偏差范围为 1.3%~5.5% ( $n=6$ ),保健食品中维生素 A、D、E 的平均回收率范围为 90.4%~105.0%,7 种维生素检出限分别为:维生素 A 2.0  $\mu\text{g/kg}$ 、维生素 D<sub>2</sub> 2.0  $\mu\text{g/kg}$ 、维生素 D<sub>3</sub> 0.2  $\mu\text{g/kg}$ 、 $\alpha$ -维生素 E 0.2  $\mu\text{g/kg}$ 、 $\beta$ -维生素 E 0.5  $\mu\text{g/kg}$ 、 $\gamma$ -维生素 E 0.5  $\mu\text{g/kg}$ 、 $\delta$ -维生素 E 1.0  $\mu\text{g/kg}$ 。结论 本法可同时对保健食品中维生素 A、D、E 进行定性和定量分析,方法的精密性、回收率和检出限能满足实际检测要求,可用于保健食品中维生素 A、D、E 含量的日常监测。

**关键词:**高效液相色谱-串联质谱;维生素 A;维生素 D;维生素 E;保健食品;脂溶性维生素

中图分类号:R155 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2016)03-0322-05

DOI:10.13590/j.cjfh.2016.03.010

## Determination of vitamin A, D and E in function foods by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Peng, ZHU Jiang, ZHOU Yuan-yuan, ZOU Yong-ping, LU Wei, ZHANG Lin  
(Yangzhou Product Quality Inspection Institute, Jiangsu Yangzhou 225000, China)

**Abstract: Objective** A method for simultaneous determination of vitamin A, D and E in function foods by a high