

# GC-MS同时测定食醋中的16种增塑剂和7种抗氧化剂

李 河<sup>1</sup>, 林勤保<sup>1,2,\*</sup>, 田海娇<sup>1</sup>

(1.山西大学应用化学研究所, 山西 太原 030006;

2.暨南大学 广东普通高校产品包装与物流重点实验室, 广东 珠海 519070)

**摘 要:** 建立气相色谱-质谱联用法同时测定食醋中16种增塑剂和7种抗氧化剂的方法。方法以23种物质的特征离子进行定性定量, 效果良好。23种物质标准曲线的 $R^2$ 均在0.99以上, 方法的检出限在0.38~21.0 $\mu\text{g/L}$ 之间, 回收率和精密度分别在51.0%~123.6%和0.4%~28.3%之间。该方法简单快捷, 灵敏度高, 适用于食醋样品的检测, 应用该方法对市售28种食醋样品进行了检测。

**关键词:** 食醋; 增塑剂; 抗氧化剂; 气相色谱-质谱联用

## Simultaneous Determination of 16 Plasticizers and 7 Antioxidants in Vinegar by GC-MS

LI He<sup>1</sup>, LIN Qin-bao<sup>1,2,\*</sup>, TIAN Hai-jiao<sup>1</sup>

(1. Institute of Applied Chemistry, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. Key Laboratory of Product Packaging and Logistics, Jinan University, Zhuhai 519070, China)

**Abstract:** A method for simultaneous determination of 16 plasticizers and 7 antioxidants in vinegar was established by GC-MS. Desired results were achieved in quantitative and qualitative analysis of the 23 food additives based on their characteristic ions. All the established standard curves were characterized by a correlation coefficient above 0.99. The limits of detection of the method were 0.38 – 21.0  $\mu\text{g/L}$ , and the recoveries and precision (RSD) were 51.0% – 123.6% and 0.4% – 28.3%, respectively. This method proved to be simple, fast and sensitive, and was successfully applied to determine 28 marketed vinegar samples.

**Key words:** vinegar; plasticizers; antioxidants; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)16-0143-06

doi:10.7506/spkx1002-6630-201316029

食品包装安全是食品安全的一个重要方面, 塑料包装是最常用的包装种类之一, 为了提高包装的性能, 通常会在包装的加工过程中, 加入一定的化学物质, 邻苯二甲酸酯类增塑剂和抗氧化剂就是两类比较常用的物质。邻苯二甲酸酯类(phthalates, PAEs)主要包括邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)等数十种。它是一类能起到软化作用的化学品, 被广泛用于食品包装材料、玩具、医用血袋和胶管、清洁剂、化妆品等数百种产品中<sup>[1]</sup>。增塑剂迁移是指含有增塑剂的聚乙烯、聚丙烯以及聚氯乙烯等塑料与其他物体接触时, 增塑剂会从塑料制品内部向表面移动, 再向接触的物质由表到里渗透、扩散的现象。食品包装材料中增塑剂对人体产生直接危害的是迁移到食品中的那一部分。研究

表明<sup>[2]</sup>, 增塑剂对动物机体具有生殖发育毒性和内分泌干扰作用, 并具有致突变性和致癌性。鉴于此, 欧盟最新颁布了关于禁止在玩具和食品等敏感商品中添加邻苯二甲酸酯类增塑剂的禁令<sup>[3-4]</sup>, 我国对该类增塑剂的添加也做出了相应的规定和限制<sup>[5-6]</sup>, 并且已经对增塑剂<sup>[7]</sup>和聚乙烯、聚丙烯等包装材料<sup>[8]</sup>制定了相应的技术标准。卫生部公布的关于增塑剂限量通知-卫生监督函[2011]551号<sup>[9]</sup>中规定DBP、DINP和DEHP的特定迁移限量分别是0.3、9.0mg/kg和1.5mg/kg。

抗氧化剂通常用于食品、饲料、油脂、塑料、橡胶、纤维等。它可以作为塑料、橡胶等多种材料的防老剂, 在延缓高分子材料褪色、泛黄、硬化、丧失光泽或透明的同时提升材料抗冲击强度、抗张强度及伸长率等

收稿日期: 2012-10-15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21277085); 山西省社会发展科技攻关计划项目(20120313030-3)

作者简介: 李河(1987—), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品科学。E-mail: qiaofu110@126.com

\*通信作者: 林勤保(1968—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为食品科学、食品包装。E-mail: qblin@sxu.edu.cn

物理性能<sup>[10]</sup>。同时,它对人体也存在极大危害,一些食品包装、药用材料中,抗氧化剂的迁移会危害人体健康,目前化妆品、食品及其包装材料(塑料、橡胶等)中抗氧化剂的含量已受到严格的控制。我国GB 9685—2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》<sup>[11]</sup>规定抗氧化剂BHA在塑料中最大使用量为0.1%,特定迁移限量为30mg/kg。

目前,关于塑料制品中增塑剂的检测主要采用气相色谱-质谱联用(gas chromatograph-mass spectrometry, GC-MS)<sup>[12-15]</sup>,食品中抗氧化剂的检测集中在BHT、BHA等添加剂上,主要采用高效液相色谱法(high-performance liquid chromatography, HPLC)<sup>[16]</sup>、超高效液相色谱质谱法(ultra high-performance liquid chromatography-mass spectrometry, UHPLC-MS)<sup>[17]</sup>、GC<sup>[18-19]</sup>、GC-MS<sup>[20-22]</sup>等;食品包装中的抗氧化剂检测主要采用UHPLC<sup>[23-25]</sup>、HPLC<sup>[26-28]</sup>、GC<sup>[29]</sup>、核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)光谱<sup>[30]</sup>等。目前对这两类物质的检测存在方法比较单一、缺乏同时检测方法、对抗氧化剂检测的种类较少等问题。

食醋是一种重要的调味品,食醋包装中塑料居多,塑料包装中的增塑剂和抗氧化剂有可能迁移到食醋中,进而危害消费者健康。本实验拟建立的方法可以同时检测16种增塑剂和7种抗氧化剂,简单快捷,并将其应用于实际食醋样品的检测。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

食醋均是塑料包装,购自本地商场以及超市,具体信息见表1。

表1 28个塑料包装醋的基本信息  
Table 1 Details of 28 plastic-packaged vinegars

序号	品名 编号	容积/mL	厂家 编号	生产 日期	序号	品名 编号	容积/mL	厂家 编号	生产 日期
1	SXCC	800	A	2011-11-21	15	LFBC	360	B	2011-12-19
2	LFLCC	1000	B	2011-12-07	16	NHFMC	300	D	2011-12-25
3	SXLCC	450	C	2011-12-08	17	ZLCC	350	C	2011-12-22
4	NHFSXLCC	850	D	2011-11-27	18	SXLCC	400	C	2011-12-22
5	SSJCC	800	D	2011-12-01	19	GDCC	300	H	2011-12-17
6	SXLCC	820	B	2011-12-16	20	ZLCC	300	C	2011-12-26
7	SXCC	1750	B	2011-10-28	21	DHNZBC	350	F	2011-12-08
8	SXLCC	1800	E	2011-11-19	22	NHFMC	300	D	2011-12-30
9	SXLCC	2200	E	2011-10-24	23	ZLCC	350	C	2011-11-29
10	LFXC	820	B	2011-12-07	24	SXLCC	360	B	2011-11-17
11	DHBC	800	F	2011-12-08	25	STCC	350	G	2011-12-09
12	ZLBC	1280	C	2011-11-22	26	DHCC	300	F	2011-11-16
13	DHCC	300	F	2012-01-05	27	SXLCC	360	B	2011-08-30
14	STBC	350	G	2011-10-20	28	LFBC	360	B	2011-11-28

注:样品1~12的包装类型是塑料桶;13~28的包装类型是塑料袋。

增塑剂标准品(表2) 上海安普科学仪器有限公司;抗氧化剂信息及其来源见表3;正己烷(色谱纯)、正己烷(分析纯)、冰醋酸(纯度99.5%) 天津市光复精细化工研究所;高纯氮(纯度99.999%);超纯水。

表2 16种增塑剂标品信息  
Table 2 16 plasticizers tested in this study

英文缩写	中文名称	英文名称	CAS号	分子式
DMP	邻苯二甲酸二甲酯	dimeyl phthalatet	131-11-3	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
DEP	邻苯二甲酸二乙酯	diethyl pathalate	84-66-2	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
DIBP	邻苯二甲酸二异丁酯	diisobutyl phthalate	84-69-5	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
DBP	邻苯二甲酸二丁酯	dibutyl phthalate	84-74-2	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
DMEP	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	bis (2-methoxyethyl) phthalate	117-82-8	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>
BMPP	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)乙酯	bis (4-methyl-2-pentyl) phthalate	146-50-9	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>
DEEP	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	bis (2-ethoxyethyl) phthalate	605-54-9	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>
DPP	邻苯二甲酸二戊酯	dipentyl phthalate	131-18-0	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>
DHXP	邻苯二甲酸二己酯	dihexyl phthalate	84-75-3	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>
BBP	邻苯二甲酸丁基苄酯	benzyl butyl phthalate	85-68-7	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>
DBEP	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	bis (2-n-butoxyethyl) phthalate	117-83-9	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>
DCHP	邻苯二甲酸二环己酯	dicyclohexyl phthalate	84-61-7	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>
DEHP	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	bis (2-ethylhexyl) pathalate	117-81-7	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>
	邻苯二甲酸二苯酯	diphenyl phthalate	84-62-8	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
DNOP	邻苯二甲酸二正辛酯	di-n-octyl phthalate	117-84-0	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>
DNP	邻苯二甲酸二壬酯	dinonyl phthalate	84-76-4	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>

1.2 仪器与设备

Trace 2000 Polaris Q GC-MS仪 美国Thermo Finnigan公司;TG-5MS毛细管柱(30m×0.25mm, 0.25μm) 美国Thermo Scientific公司;FA1004N电子天平 上海精密科学仪器有限公司;玻璃离心管(10mL);KD200氮吹仪 杭州奥盛仪器有限公司;101-IES电热鼓风干燥箱 北京市永光明医疗仪器厂;BCD-235D海尔冰箱 青岛海尔电冰箱股份有限公司。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配制

7种抗氧化剂为固体标品,配制时分别准确称取各化学物标准品10.0mg,用正己烷溶解定容至10mL容量瓶中,配成1000mg/L的标准储备溶液;16种增塑剂为1mL 1000mg/L混合标准溶液;都置于4℃冰箱冷藏保存,使用时根据需要用正己烷稀释成不同质量浓度的标准工作液。

1.3.2 玻璃器皿处理方法

由于增塑剂是环境污染物,实验过程中应尽量使用玻璃器皿,并且所有玻璃器皿需要经过超声洗净,经丙酮洗涤后,使用超纯水淋洗3次,100℃烘干,冷却至室温备用。为降低邻苯二甲酸酯的污染,实验过程中避免使用塑料制品。

1.3.3 样品预处理

将食醋样品混匀,用移液管量取2.0mL于10.0mL玻璃试管中,加入2.0mL正己烷,再向其中加入少量氯化钠,涡旋振荡2min,静置分层(如果分层不明显,则在1500r/min离心5min),取上清液进行检测。

## 1.3.4 气相色谱质谱条件

检测条件参照GB/T 21911—2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》<sup>[7]</sup>, 根据仪器条件及被检测物质有所修改。

## 1.3.4.1 色谱条件

色谱柱: TG-5MS毛细管柱(30m×0.25mm, 0.25μm); 载气: 氦气, 流速为1mL/min; 升温程序: 初始柱温60℃, 然后以20℃/min的速率上升到220℃, 保持1min, 之后以8℃/min的速率上升到280℃, 保持2min; 进样口温度: 250℃; 进样体积: 1μL; 进样方式: 不分流; 传输线温度: 260℃。

## 1.3.4.2 质谱条件

电离方式: 电子电离(electron ionization, EI)源; 监测方式: 选择离子扫描模式; 离子源温度: 220℃; 溶剂延迟时间: 7min。

## 2 结果与分析

## 2.1 色谱-质谱条件的优化

本方法中的色谱条件在国家推荐标准的基础上有所修改和优化, 该条件下, 23种化学物在19min内全部出峰, 且分离效果良好, 灵敏度高, 相比标准方法更加简单准确快捷。与采用GC-MS检测食品或食品包装中增塑剂与抗氧化剂的同类文献[20-21, 29]比较来看, 本方法的创新之处在于可以同时检测增塑剂和抗氧化剂, 并且多数文献只同时对3种左右的抗氧化剂检测, 本方法可以同时检测7种。

## 2.2 线性范围与检出限

采用峰面积外标法定量, 以质量浓度(100、200、500、1000、2000μg/L)为横坐标, 峰面积为纵坐标建立

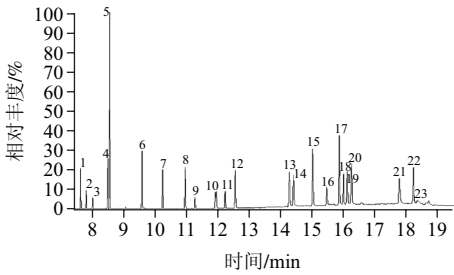
表3 7种抗氧化剂基本信息  
Table 3 7 antioxidant tested in this study

英文缩写	中文名称	相对分子质量	CAS号	样品来源
BHA	丁基羟基茴香醚(tert-butyl-4-hydroxyanisole)	180.25	25013-16-5	Dr.Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany)
BHT	2,6-二叔丁基对甲酚(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol)	220.18	128-37-0	Dr.Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany)
TTBP	2,4,6-三叔丁基苯酚(2,4,6-tri-tert-butylphenol)	262.42	732-26-3	Tokyo TIC (Tokyo, Japan)
AO300	4,4'-硫代双(6-特丁基间甲酚)(4,4'-thiobis(6-tert-butyl-m-cresol))	358.54	96-69-5	Tokyo chemical industry Co., Ltd. (Tokyo, Japan)
AO425	2,2'-亚甲基双-(1,1-二甲基乙基)-4-乙基苯酚(2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)]-4-ethyl-phenol)	368.55	88-24-4	Tokyo chemical industry Co., Ltd. (Tokyo, Japan)
AO2246	2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenol))	340.50	119-47-1	Tokyo chemical industry Co., Ltd. (Tokyo, Japan)
Ionox100	2,6-二叔丁基-4-羟甲基苯酚(2,6-di-tert-butyl-4-p-cresol)	236.35	88-26-6	Tokyo TIC (Tokyo, Japan)

表4 16种增塑剂和7种抗氧化剂的保留时间、线性方程、相关系数、线性范围、检出限以及定量限(n=6)  
Table 4 Retention times, linear equations, correlation coefficient ( $R^2$ ), linear ranges, LODs and LOQs of 16 plasticizers and 7 antioxidants (n=6)

样品类型	名称	保留时间/min (SD/10 <sup>3</sup> min)	线性方程 (0.1~2.0mg/L)	$R^2$	检出限/(μg/L)		定量限/(μg/L)		特征离子
					仪器	方法	仪器	方法	
增塑剂	DMP	7.64(6)	y=2993690x+399909	0.9948	1.34	1.65	4.45	5.49	163,164,135
	DEP	8.50(10)	y=3388190x+335334	0.9918	1.35	1.47	4.49	4.91	149,177,150
	DIBP	10.24(10)	y=3619990x+301835	0.9908	1.59	1.66	5.31	5.53	149,150,223
	DBP	10.95(10)	y=3978860x+571557	0.9931	1.34	1.47	4.91	4.47	149,150,76
	DMEP	11.27(6)	y=1236680x+31684.1	0.9982	6.41	12.7	21.4	42.3	59,149,104
	BMPP	11.96(10)	y=3848320x+54195.7	0.9951	3.77	4.16	12.6	13.9	149,150,251
	DEEP	12.22(6)	y=1972500x+115706	0.9924	4.32	5.14	14.4	17.1	72,149,104
	DPP	12.55(0)	y=4593620x+57443.4	0.9963	1.81	2.02	6.04	6.73	149,150,237
	DHXP	14.27(6)	y=4604190x-1427.4	0.9975	2.29	2.59	7.63	8.63	149,150,251
	BBP	14.41(6)	y=4446690x-2770.1	0.9983	2.42	2.65	8.08	8.84	149,206,65
	DBEP	15.46(0)	y=27207900x-120415	0.9909	4.58	5.23	15.3	17.4	149,56,101
	DCHP	15.99(6)	y=4532150x+436.4	0.9982	2.26	2.48	7.52	8.28	149,167,150
	DEHP	16.11(0)	y=53346000x-174602	0.9958	2.27	2.41	7.55	8.04	149,167,249
	邻苯二甲酸二苯酯	16.25(12)	y=6431730x-12221.9	0.9877	1.82	2.00	6.08	6.69	225,226,76
	DNOP	17.78(6)	y=4401290x-13153.3	0.9937	3.16	3.62	10.5	12.1	149,279,150
	DNP	18.34(15)	y=798991x-8682.87	0.9929	19.3	21.0	64.3	70	149,293,71
抗氧化剂	BHA	7.8(6)	y=1226220x+473265	0.9981	3.01	3.93	10	13.1	137,165,180
	BHT	8.02(6)	y=721976x+288603	0.9967	4.70	5.00	16.6	15.7	205,206,220
	TTBP	8.56(6)	y=12291000x+1045870	0.9938	0.37	0.38	1.26	1.24	247,248,262
	AO300	18.22(0)	y=5606010x-4685.7	0.9927	2.43	2.59	8.63	8.10	136,179,343,358
	AO425	15.86(0)	y=9262710x-8344.9	0.9977	1.21	1.47	4.02	4.91	191,178,312,368
	AO2246	15.01(6)	y=7101160x-5700.3	0.9985	1.52	1.78	5.07	5.93	177,164,161
	Ionox100	9.58(10)	y=4962240x-3261.18	0.9994	1.37	1.54	4.58	5.12	131,221,222,236

标准曲线。从高质量浓度到低质量浓度依次进样23种物质的混合标准溶液,根据 $R_{SN}=3$ 和 $R_{SN}=10$ 得到各物质仪器的检出限(LOD)和定量限(LOQ);再根据欧盟食品模拟物新标准<sup>[3]</sup>,以3%的醋酸代替食醋样品,经1.3.3节方法处理后进样,得到各物质方法的检出限和定量限。图1是23种物质的总离子流色谱图。23种化学物的保留时间、线性方程、相关系数( $R^2$ )、检出限以及定量限见表4。



1. DMP; 2. BHA; 3. BHT; 4. DEP; 5. TTBP; 6. Ionox100; 7. DIBP; 8. DBP; 9. DMEP; 10. BMPP; 11. DEEP; 12. DPP; 13. DHXP; 14. BBP; 15. AO2246; 16. DBEP; 17. AO425; 18. DCHP; 19. DEHP; 20. 邻苯二甲酸二苯酯; 21. DNOP; 22. AO300; 23. DNP。

图1 23种食品添加剂的2000µg/L标样色谱图

Fig.1 Chromatogram of mixed standard of 23 food additives (2000 µg/L)

2.3 回收率与精密度

表5 16种增塑剂和7种抗氧化剂的加标回收率和相对标准偏差 (加标200、500、1000µg/L)(n=3)

Table 5 Recoveries and RSDs of 16 plasticizers and 7 antioxidants at 3 spiked levels (n=3)		回收率(RSD)/%		
样品类型	名称	200µg/L	500µg/L	1000µg/L
增塑剂	DMP	77.1(7.5)	73.8(5.2)	66.0(1.5)
	DEP	68.2(6.0)	87.6(4.0)	69.6(0.5)
	DIBP	81.7(1.5)	103.1(19.8)	71.2(1.4)
	DBP	110.9(1.0)	82.1(10.4)	77.1(1.7)
	DMEP	87.3(28.3)	87.4(6.3)	71.0(3.3)
	BMPP	90.2(5.8)	98.1(7.6)	79.2(0.4)
	DEEP	52.0(24.0)	81.9(9.4)	68.7(1.0)
	DPP	95.5(15.2)	97.6(8.1)	78.4(0.9)
	DHXP	94.2(3.6)	95.6(5.2)	79.3(3.0)
	BBP	103.9(5.3)	91.7(4.8)	80.7(4.7)
	DBEP	96.8(4.8)	91.3(8.0)	90.4(4.3)
	DCHP	99.6(15.0)	88.8(4.7)	77.1(1.7)
	DEHP	123.6(1.4)	111.4(14.5)	107.2(2.7)
	邻苯二甲酸二苯酯	87.9(2.5)	92.1(4.6)	79.9(2.3)
	DNOP	97.4(2.2)	129.2(2.5)	89.6(5.5)
	DNP	96.7(6.3)	91.8(15.0)	84.7(2.8)
抗氧化剂	BHA	75.2(9.8)	58.0(4.6)	64.9(2.9)
	BHT	107.0(12.6)	99.6(17.2)	82.9(1.6)
	TTBP	62.7(2.7)	83.5(4.2)	67.6(2.2)
	AO300	96.8(6.3)	90.3(7.9)	70.7(4.9)
	AO425	98.1(2.7)	93.0(7.2)	79.7(1.8)
	AO2246	95.9(5.0)	92.1(6.5)	79.0(0.9)
	Ionox100	81.5(6.9)	85.7(6.1)	72.0(3.8)

准确量取2.0mL食醋样品于10.0mL玻璃试管中,添加标准中间工作液,添加水平分别为200、500、1000µg/L,加入2.0mL正己烷,经1.3.3节方法处理后进行GC-MS测定。23种物质的平均回收率在51.0%~123.6%之间,相对标准偏差(RSD)在0.4%~28.3%之间,测定结果见表5。

2.4 基质的影响

2.4.1 3%醋酸和食醋样品作为基质的比较

分别采用了3%的醋酸和食醋样品1进行了500µg/L加标回收实验,回收率和精密度见表6。

表6 23种物质在3%醋酸和食醋样品1中的加标回收率和精密度  
Table 6 Recoveries and RSD of 16 plasticizers and 7 antioxidants at spiked level of 500 µg/L in 3% acetic acid and vinegar sample 1

样品类型	名称	加标500µg/L回收率(RSD)/%	
		食醋样品1	3%醋酸
增塑剂	DMP	73.8(5.2)	75.3(1.2)
	DEP	87.6(4.0)	84.3(6.9)
	DIBP	103.1(19.8)	111.3(19.7)
	DBP	82.1(10.4)	80.8(13.9)
	DMEP	87.4(6.3)	88.9(13.4)
	BMPP	98.1(7.6)	95.6(0.8)
	DEEP	81.9(9.4)	82.6(0.9)
	DPP	97.6(8.1)	87.8(5.3)
	DHXP	95.6(5.2)	99.1(7.3)
	BBP	91.7(4.8)	93.7(4.9)
	DBEP	91.3(8.0)	95.1(2.9)
	DCHP	88.8(4.7)	86.2(3.6)
	DEHP	111.4(14.5)	104.1(6.0)
	邻苯二甲酸二苯酯	92.1(4.6)	92.3(2.8)
	DNOP	129.2(2.5)	116.5(1.6)
	DNP	91.8(15.0)	107.4(13.1)
抗氧化剂	BHA	58.0(4.6)	55.7(11.2)
	BHT	99.6(17.2)	84.9(10.9)
	TTBP	83.5(4.2)	74.6(2.2)
	AO300	90.3(7.9)	89.8(7.4)
	AO425	93.0(7.2)	90.6(8.0)
	AO2246	92.1(6.5)	98.8(8.0)
	Ionox100	85.7(6.1)	95.8(6.3)

采用Minitab软件对这两组回收率进行成对T检验, $P=0.677>0.01$ ,表明这两组数据在置信水平为99%时没有显著差异,因此可以认为3%醋酸和食醋样品作为基质对测定结果没有显著影响,为便于分析,采用3%醋酸作为空白对照。

2.4.2 空白对照的影响

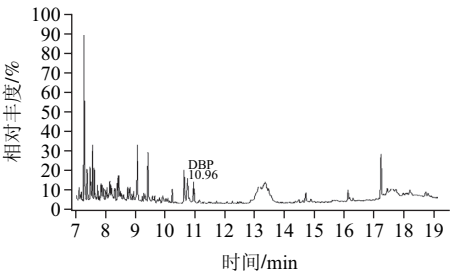


图2 3%醋酸空白样品的总离子流色谱图

Fig.2 Total ion chromatogram of blank sample of 3% acetic acid



表7 16种增塑剂和7种抗氧化剂在30种塑料包装醋中的含量(n=3)  
Table 7 Concentrations of 16 phthalates and 7 antioxidants in 30 plastic-packaged vinegars (n=3)

名称	含量(SD)/(μg/L)																											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
DMP	ND	ND	ND	119(19)	134(27)	ND	ND	1666(339)	457(78)	ND	154(54)	14*(7)	ND	100(22)	43(12)	ND	46(16)	58(14)	ND	ND	—	104(23)	ND	ND	ND	—	—	ND
DIBP	ND	ND	ND	115(14)	21*(11)	ND	ND	156(37)	ND	ND	ND	109(67)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	ND	ND	ND	ND	—	—	ND
DBP	—	—	116(9)	165(25)	125(22)	167(31)	114(8)	212(38)	173(10)	—	ND	360(9)	—	—	—	ND	—	241(59)	172(4)	224(40)	—	213(36)	ND	—	128(33)	140(17)	ND	—
DMEP	—	ND	25*(2)	—	—	22*(9)	19(5)	ND	21*(5)	22*(5)	—	15*(4)	ND	ND	ND	26*(2)	ND	ND	29*(6)	129(30)	33*(3)	17*(4)	—	ND	ND	—	—	ND
DEEP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	45*(4)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	ND
DPP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	14*(6)	15*(8)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	ND	—	—	—	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DHXP	—	ND	—	26*(2)	20*(9)	20*(6)	ND	12*(2)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	ND	—	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BBP	12*(2)	—	—	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	ND	—	—	ND	ND	ND	ND	ND
DBEP	—	—	—	—	ND	—	ND	ND	ND	71(2)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	ND	—	—	ND	ND	—	ND	ND	ND	ND	ND
DCHP	9*(3)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	ND	—	—	ND	—	—	ND	ND	ND	—	ND
DEHP	66(8)	—	57(7)	—	—	85(3)	—	121(7)	150(25)	ND	170(48)	ND	—	—	106(19)	ND	—	101(13)	108(22)	—	—	151(22)	98(7)	ND	—(9)	—	ND	—
邻苯二甲酸二苯酯	16*(7)	—	—	—	ND	ND	ND	ND	—	10*(3)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—	ND	—	ND	—	—	—	ND
DNOP	ND	ND	ND	—	—	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—	ND	—	ND	—	—	—	ND
DNP	ND	ND	ND	ND	ND	115(19)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—	ND	—	ND	ND	—	—	ND
BHT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	47(23)	91(33)	ND	21(10)	74(16)	ND	25(4)	37(3)	—	ND	—	—	—	460(43)	ND	50(5)	—	49(4)	ND	ND	40(11)	27(4)
AO300	71(7)	—	—	—	—	—	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	17(1)	ND	—	—	—	ND	ND	ND	ND	ND	—	ND	ND
AO425	—	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—	ND	ND	ND	ND	ND	—	ND	ND
AO2246	—	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—	—	—	ND	ND	ND	ND	—	—	ND
Ionox100	—	ND	25(11)	ND	28(6)	38(9)	24(2)	74(8)	64(23)	35(6)	—	ND	ND	ND	ND	14(3)	—	—	—	—	ND	35(1)	46(3)	—	52(5)	—	ND	ND

注：ND. 含量低于本方法检出限，即未检出；—. 可以检出但低于本方法定量限；\*. 可以定量但低于国家标准的检出限 50μg/L(只针对增塑剂)；DEP、BMPP、BHA、TTBP 在 28 个醋样中均未检出，故未在表中列出。

以3%醋酸作为空白对照，经过前处理，进样分析，其总离子流色谱图见图2。可以看出，空白对照3%醋酸在10.96min出现了DBP，但响应很小，可能为仪器进样垫中增塑剂的流失造成。在计算实际样品中增塑剂的含量时扣除了该空白对照的影响。

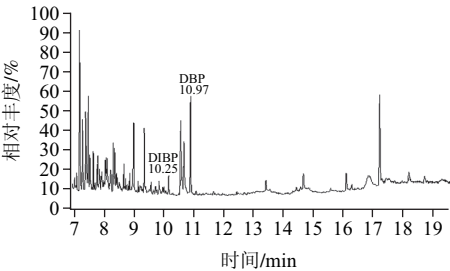
2.5 实际样品的检测与结果分析

应用所建立的方法对市售28种塑料包装食醋中上述23种添加剂进行了检测。检测结果见表7。结果显示，28个醋样中，2、13、16、21、24、27和28号样品中16种增塑剂含量小于国家标准<sup>[7]</sup>检出限50μg/L；其余21个食醋样品检出质量浓度大于检出限的增塑剂主要有DMP(含量在14~1666μg/L之间)、DIBP(含量在21~156μg/L之间)、DBP(含量在114~360μg/L之间)、DEHP(含量在57~170μg/L之间)；6号样品中DNP含量为115μg/L，20号样品中DMEP含量129μg/L；其余10种增塑剂在这28个食醋样品中的含量低于标准检出限。

7种抗氧化剂中，BHA、TTBP、AO425、AO2246四种抗氧化剂均未检出或低于方法定量限；28个醋样中，2、4、12、15、17、18、25和28号样品中抗氧化剂含量均未检出或低于定量限；其余20个食醋样品检出的抗氧化剂主要有BHT(含量在21~460μg/L之间)、AO300(含量在17~71μg/L之间)、Ionox100(含量在14~74μg/L之间)。

卫生部公布的关于增塑剂限量通知-卫生办监督函[2011]551号<sup>[9]</sup>中规定DBP和DEHP的特定迁移限量分别是0.3mg/kg和1.5mg/kg，对其他增塑剂并没有特定迁移量限

制。GB 9685—2008<sup>[11]</sup>规定抗氧化剂BHA在塑料中最大使用量为0.1%，特定迁移限量为30mg/kg。检测结果发现，16种增塑剂中，除了12号样品DBP超标(0.36mg/kg)外，其余均未超过限量；7种抗氧化剂中，BHA并未检出，其余6种无特定迁移量限制。由此可以看出，市售28种食醋，只有12号样品DBP超过标准限量，其余样品均小于相关限量。图3是食醋样品12(DBP超标)的总离子流色谱图。



食醋样品(12号)中检测出4种添加剂，图中标出两种，其余两种因含量较小图中未显出。其余较高峰为柱流失或杂质。

图3 食醋样品(12号)的总离子流色谱图  
Fig.3 Total ion chromatogram of vinegar sample 12

由于食醋样品是在市场上随机购买，无法考察包装时间对增塑剂迁移量的影响，随着保存时间的延长，23种化学物的含量应有所变化，对照各样品的生产日期比较发现，各化学物含量变化并无特定规律，总体比较，桶装食醋比袋装食醋的化学物迁移量略大一些。

由检测结果也可注意到,有一些迁移量较大的增塑剂和抗氧化剂,国家标准中并未规定特定迁移限量及其检测方法,这方面的标准还有待进一步完善。

### 3 结 论

基于气相色谱-质谱联用建立了食醋样品中16种增塑剂和7种抗氧化剂同时检测的方法,该方法的检出限在0.38~21.0 $\mu\text{g/L}$ 之间,回收率和精密度分别在51.0%~123.6%和0.4%~28.3%之间,在此基础上应用所建立的方法对市售食醋进行了检测。28个食醋样品中检出的增塑剂和抗氧化剂主要有DMP、DIBP、DBP、DEHP、BHT、AO300和Ionox100。其余16种添加剂均未检出或小于方法定量限。

### 参考文献:

- [1] 刘晓毅,蒋可心,石维妮.国内外食品接触材料中邻苯二甲酸酯类塑化剂迁移限量对比分析[J].食品工业科技,2011,32(10):397-399;446.
- [2] MUNCKE J. Endocrine disrupting chemicals and other substances of concern in food contact materials: an updated review of exposure, effect and risk assessment[J]. The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology, 2011, 127(1/2): 118-127.
- [3] European Commission. Commission Regulation No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food[S]. 2011: 1-15.
- [4] European Standard. British Standard Europäische Norm (EN) 1186-1: 2002 Materials and articles in contact with foodstuffs: plastics -Part 1: Guide to the selection of conditions and test methods for overall migration[S]. 2002.
- [5] 段玉静,李慧.塑化剂与食品包装安全最新动态[J].湖南包装,2011(4):10-14.
- [6] 向斌.食品包装中塑化剂问题解析[J].中国包装,2011(9):51-53.
- [7] GB/T 21911—2008 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S].
- [8] GB/T 5009.60—2003 食品包装用聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯成型品卫生标准的分析方法[S].
- [9] 中华人民共和国卫生部.五五一号卫生办监督函:卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂中邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函[S].
- [10] JAMSHIDIAN M, ARAB TEHRANY E, CLEYMAND F, et al. Effects of synthetic phenolic antioxidants on physical, structural, mechanical and barrier properties of poly lactic acid film[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 1763-1773.
- [11] GB 9685—2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].
- [12] 郭春海,薄海波,段文仲,等.气相色谱-质谱法测定聚氯乙烯包装材料和食品模拟物中的46种增塑剂[J].色谱,2011,29(1):42-48.
- [13] 黄永辉. GC-MS法同时测定塑料玩具中22种邻苯二甲酸酯增塑剂[J].塑料科技,2011,39(1):95-97.
- [14] CAMACHO W, KARLSSON S. Quality-determination of recycled plastic packaging waste by identification of contaminants by GC-MS after microwave assisted extraction (MAE)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 71(1): 123-134.
- [15] 奚晔,李宏亮,詹铭.气相色谱质谱法测定食品塑料保鲜袋中塑化剂[J].大家健康:学术版,2011,5(13):37-39.
- [16] BIPARVA P, EHSANI M, HADJMOHAMMADI M R. Dispersive liquid-liquid microextraction using extraction solvents lighter than water combined with high performance liquid chromatography for determination of synthetic antioxidants in fruit juice samples[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2012, 27(1): 87-94.
- [17] 李秀勇,牟峻,刘惠涛,等.超高效液相色谱-质谱法测定油脂中的10种抗氧化剂[J].分析化学,2008,36(3):369-372.
- [18] ŞERBETÇİ T, ÖZSOY N, DEMIRCI B, et al. Chemical composition of the essential oil and antioxidant activity of methanolic extracts from fruits and flowers of *Hypericum lydiu*m Boiss.[J]. Industrial Crops and Products, 2012, 36(1): 599-606.
- [19] 穆同娜,许华,李伟.凝胶渗透色谱-气相色谱法测定食用油脂中抗氧化剂BHA、BHT[J].食品工业科技,2007,28(1):228-230.
- [20] FRIES E, PÜTTMANN W. Analysis of the antioxidant butylated hydroxytoluene (BHT) in water by means of solid phase extraction combined with GC-MS[J]. Water Research, 2002, 36(9): 2319-2327.
- [21] RODIL R, QUINTANA J B, BASAGLIA G, et al. Determination of synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in water samples by downscaled solid-phase extraction, silylation and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(41): 6428-6435.
- [22] ZAFRA-GÓMEZ A, LUZÓN-TORO B, JIMÉNEZ-DÍAZ I, et al. Quantification of phenolic antioxidants in rat cerebrospinal fluid by GC-MS after oral administration of compounds[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2010, 53(1): 103-108.
- [23] 李小梅,宋欢,林勤保,等. UPLC研究塑料食品包装材料中的抗氧化剂及其迁移[J].化学研究与应用,2010,22(8):980-983.
- [24] 李小梅.塑料与纸质食品包装材料中抗氧化剂的测定及迁移研究[D].太原:山西大学,2010.
- [25] 郭春海,陈瑞春,马育松,等.食品接触材料聚乙烯和聚丙烯中9种抗氧化剂在食品模拟物中的迁移规律研究[J].包装工程,2011,32(17):20-24.
- [26] BURMAN L, ALBERTSSON A, HÖGLUND A. Solid-phase microextraction for qualitative and quantitative determination of migrated degradation products of antioxidants in an organic aqueous solution[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1080(2): 107-116.
- [27] DEMERTZIS P G, FRANZ R. A systematic study on the stability of selected polymer antioxidants in EU official aqueous and alternative food simulants using HPLC[J]. Food Additives and Contaminants, 1998, 15(1): 93-99.
- [28] DOPICO GARCIA M S, LÓPEZ V J M, BOUZA R, et al. Extraction and quantification of antioxidants from low-density polyethylene by microwave energy and liquid chromatography[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 521(2): 179-188.
- [29] 熊中强,王利兵,李宁涛,等.气相色谱法测定高分子食品包装材料中抗氧化剂的残留量[J].色谱,2011,29(3):273-276.
- [30] JAMSHIDIAN M, TEHRANY E A, DESOBRY S. Release of synthetic phenolic antioxidants from extruded poly lactic acid (PLA) film[J]. Food Control, 2012, 28(2): 445-455.