

## ASE-GC-NCI-MS 测定食品接触塑料及纸制品中的短链氯化石蜡

胡伟<sup>1,2</sup>, 马俊辉<sup>1,2</sup>, 张晓飞<sup>1,2</sup>, 徐文<sup>3</sup>, 周良春<sup>1,2</sup>, 李双琦<sup>1,2</sup>

(1.成都产品质量检验研究院有限责任公司, 成都 610100;

2.国家包装产品质量监督检验中心, 成都 610100; 3.成都市新都区石犀小学, 成都 610500)

**摘要:** **目的** 建立用于食品接触塑料及纸制品中短链氯化石蜡 (SCCPs) 含量测定的快速溶剂萃取-气相色谱-负化学电离源质谱法 (ASE-GC-NCI-MS)。**方法** 采用加速溶剂萃取法对食品接触塑料及纸制品中的 SCCPs 进行处理, 萃取溶剂为正己烷-二氯甲烷, 萃取温度为 80 °C, 静态萃取时间 10 min; 采用浓硫酸净化法对萃取溶液进行净化处理; 采用气相色谱-质谱法在负化学电离模式、全扫描模式、离子源温度为 180 °C 等条件下对样品中的 SCCPs 进行定性与定量测定。**结果** 氯的质量分数在 58.7%~64.3% 范围内时, SCCPs 的总体响应因子与实测氯含量呈良好的线性关系, 线性相关系数  $R^2$  为 0.9765, 检出限为 20 mg/kg, 加标回收率为 86.3%~95.3%, 相对标准偏差 (RSD) 为 3.3%~5.2% (日内), 4.8%~8.1% (日间)。**结论** 该方法操作简便、准确度高、灵敏度高、检出限低, 可用于食品接触塑料及纸制品中 SCCPs 的实际检测。

**关键词:** 短链氯化石蜡; 气相色谱-负化学电离源质谱法; 快速溶剂萃取; 总体响应因子; 食品接触塑料; 纸制品

中图分类号: TB487; TS206 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)13-0067-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.13.010

## Determination of Short Chain Chlorinated Paraffins in Food Contact Plastic and Paper Products by ASE-GC-NCI-MS

HU Wei<sup>1,2</sup>, MA Jun-hui<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiao-fei<sup>1,2</sup>, XU Wen<sup>3</sup>, ZHOU Liang-chun<sup>1,2</sup>, LI Shuang-qi<sup>1,2</sup>

(1.Chengdu Institute of Product Quality Inspection and Research Co., Ltd., Chengdu 610100, China;

2.National Center for Packaging Material Quality Supervision and Inspection, Chengdu 610100, China;

3.Xindu Shixi Primary School, Chengdu 610500, China)

**ABSTRACT:** The work aims to establish the accelerated solvent extraction-gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry (ASE-GC-NCI-MS) used to determine short chain chlorinated paraffins (SCCPs) in food contact plastic and paper products. Accelerated solvent extraction was used to extract SCCPs from food contact plastic and paper products. The extraction solvent was n-hexane-dichloromethane, the extraction temperature was 80 °C, and the static extraction time was 10 min. Then, concentrated sulfuric acid was adopted to purify the extracted solution. SCCPs in the sample were qualitatively and quantitatively detected by gas chromatography-mass spectrometry under negative chemical ionization mode, full scan mode, and at 180 °C (ionization source temperature). In the range of 58.7%~64.3% (mass fraction) chlorine, the total response factor of SCCPs and measured chlorine content had a good linear relationship, with a

收稿日期: 2019-03-18

作者简介: 胡伟 (1985—), 男, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料与食品安全。

linear correlation coefficient ( $R^2$ ) of 0.9765. The limit of detection was 20 mg/kg. The recoveries ranged from 86.3% to 95.3%, with relative standard deviations (RSD) of 3.3%~5.2% (intra-day) and 4.8%~8.1% (inter-day). Featured by convenient operation, good accuracy, high sensitivity and low detection limit, the proposed method can be used for the detection of SCCPs in food contact plastic and paper products.

**KEY WORDS:** short chain chlorinated paraffins; gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry; accelerated solvent extraction; total response factor; food contact plastic; paper products

食品接触材料是指在正常使用条件下,各种已经或预期可能与食品或食品添加剂接触、或其成分可能转移到食品中的材料和制品,包括食品生产加工、包装、运输、贮存、销售和使用过程中用于食品的包装材料、容器、工具和设备,及可能直接或间接接触食品的油墨、粘合剂、润滑油等;不包括洗涤剂、消毒剂和公共输水设备。食品接触材料的卫生质量是食品安全的重要保证<sup>[1-2]</sup>。短链氯化石蜡(Short Chain Chlorinated Paraffins, SCCPs)是指一类碳链长度为10~13、氯质量分数在30%~70%之间人工合成的直链烷烃氯代衍生物,通用分子式为 $C_nH_{2n+2-m}Cl_m$  ( $n=10\sim 13$ ),具有挥发性低、阻燃性高、电绝缘性好、成本低等特点,属于半挥发性有机物。SCCPs常作为增塑剂、润滑剂、阻燃剂、加工助剂(改良剂)被广泛应用于纺织品、皮革制品、胶粘剂、橡胶制品、日用消费品与食品包装材料<sup>[3-8]</sup>。SCCPs是一种持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs),具有远距离环境迁移能力、持久性、生物蓄积性与生态毒性等特点,被联合国环保署列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》禁用 POPs 清单<sup>[3-4]</sup>。国际癌症研究所将 SCCPs 列为致癌 2B 物质(即潜在致癌性物质);欧洲化学物质信息系统(ESIS)确认 SCCPs 属于可能致癌物质(第三类致癌 R40)<sup>[8-9]</sup>;欧盟 POPs 法规 EU 2015/2030 规定所有物品(非消费品)中 SCCPs 质量分数低于 1%,消费品中 SCCPs 质量分数应不高于 0.15%<sup>[10]</sup>。目前,我国尚无完善的食品接触塑料及纸制品中 SCCPs 的标准检测方法。

目前,SCCPs 分析主要利用气相色谱或液相色谱与不同检测器联用技术,主要检测方法有气相色谱-电子捕获检测器法(GC-ECD)<sup>[5-6,11]</sup>、气相色谱-电子轰击电离源质谱法(GC-EI-MS)<sup>[12]</sup>、气相色谱-电子轰击电离源串联质谱法(GC-EI-MS/MS)<sup>[6,11,13]</sup>、气相色谱-负化学电离源质谱法(GC-NCI-MS)<sup>[6,8,11,14-15]</sup>、液相色谱-大气压化学电离质谱法(LC-APCL-MS)<sup>[16]</sup>、电子捕获负化学电离源-四级杆飞行时间-高分辨率质谱法(NCI-qTOF-HRMS)<sup>[17]</sup>、全二维气相色谱-电子捕获负离子源-高分辨率飞行时间质谱法(GC×GC-ECNI-HRTOF-MS)<sup>[18]</sup>等。其中,GC-ECD,GC-EI-MS,GC-EI-MS/MS 与 LC-APCL-MS 无法避免中链氯化石蜡

的干扰,易出现假阳性,产生误判或错判。由于高分辨率质谱(HRMS)设备价格昂贵,不适于常规检测分析<sup>[3,19]</sup>,因此,针对食品接触材料建立一种快速、准确、可靠、灵敏度高、成本较低的 SCCPs 分析方法乃当务之急。GC-NCI-MS 对 SCCPs 的电离程度较弱,产生的碎片离子少,容易得到化合物相对分子质量;且 SCCPs 中含有强电负性元素(氯),具有较好的选择性与较高的灵敏度,文中拟基于 Reth 等推荐的总体响应因子校正法<sup>[8,11,15,20]</sup>,采用加速溶剂萃取(Accelerated Solvent Extraction, ASE)方式对样品进行提取,并对试样净化程序和仪器分析方法进行优化,建立食品接触塑料及纸制品中 SCCPs 的 ASE-GC-NCI-MS 分析方法。

## 1 实验

### 1.1 仪器、试剂与材料

气相色谱-质谱联用仪为 GC/MSD 7890B-5977B(配有化学离子源(CI)和电子轰击离子源(EI)),美国 Agilent 公司;色谱柱为 HP-5MS(30 m×250 μm×0.25 μm),美国 Agilent 公司;快速溶剂萃取仪为 SP-100QSE 型,上海光谱仪器有限公司;超声波提取仪为 EMMI 60HC 型,德国 EMAG 公司;冷冻研磨机为 IKA-A11 型,德国 IKA 公司;高速冷冻离心机为 3K15 型,德国 SIGMA 公司;电子天平为 ME204E/02 型,瑞士 METTLER TOLEDO 公司;涡旋振荡器为 Multi Reax 型,德国 Heidolph 公司;旋转蒸发仪为 Hei-VAP ML Adv 型,德国 Heidolph 公司;固相萃取装置为 GL-Science 型,日本 SHIMADZU 公司。

SCCPs(C10-C13)标准物质平均氯化度(质量分数)分别为 51.5%,55.5%和 63.0%,质量浓度均为 100 mg/L,纯度均大于 99.5%,德国 Dr.Ehrenstorfer 公司;正己烷、丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙腈、乙醇,均为 HPLC 级,美国 Thermo Fisher 公司;浓硫酸为优级纯,成都市科龙化工试剂厂;硅胶固相萃取柱(2000 mg/6 mL,月旭科技(上海)股份有限公司);C<sub>18</sub>键合硅胶固相萃取柱(500 mg/3 mL),上海安普科学仪器公司;弗罗里硅土固相萃取柱(500 mg/6 mL),艾杰尔飞诺美科技公司。食品接触塑料及纸制品样品由生产企业与某学校食堂提供。

## 1.2 SCCPs 标准曲线系列溶液的配制

参考总体响应因子校正法,建立的 SCCPs ( $n=10\sim 13, m=5\sim 10$ ) 总体响应因子 (Total Response Factor) 与实测氯含量 (质量分数, %) 呈线性关系, 随后根据不同氯含量配置 SCCPs 标准曲线系列溶液。以正己烷为溶剂, 将标准溶液混合稀释配置均为 20 mg/L, 氯的质量分数分别为 51.5%, 53.5%, 55.5%, 57.75%, 59.25%, 63.0% 的 SCCPs 标准溶液, 配置方法详见表 1。

## 1.3 样品前处理

### 1.3.1 试样制备

并将厚度大于 0.5 mm 的试样剪碎至 10 mm×10 mm 以下, 再用液氮冷冻粉碎机研磨, 选取粒径在 0.85~1.40 mm (20—14 目) 之间的颗粒作为检测试样; 用剪刀将厚度小于 0.5 mm 的试样剪成 5 mm×5 mm 大小。

### 1.3.2 提取

准确称取 1 g (精确至 0.1 mg) 试样, 放入快速溶剂萃取池 (体积为 22 mL, 池底部配专用滤膜) 中。提取溶剂为正己烷-二氯甲烷 (正己烷与二氯甲烷的体积比为 1:1) 其体积为不锈钢萃取池体积的 60%, 萃取温度为 80 °C, 系统压力为 10 MPa, 静态萃取 10 min, 重复 2 次。随后将萃取液放至室温, 氮气吹至约 0.5 mL, 再将浓缩液转至 10 mL 容量瓶中。用正己烷冲洗收集瓶 5 次, 合并清洗液至 10 mL 容量瓶中, 采用正己烷定容, 摇匀后待净化处理。

### 1.3.3 净化

取 5 mL 试样溶液于玻璃管中, 加入 5 mL 的 98% (质量分数) 浓硫酸, 在 800 r/min 的条件下涡旋 10 min。随后取 1.5 mL 上层有机溶液至离心管中, 在 10000 r/min 的条件下离心分离 10 min, 收集上层有机溶液, 并经 0.22 μm 的 Nylon 滤膜过滤, 进行 GC-NCI-MS 分析。

## 1.4 仪器条件

### 1.4.1 色谱条件

色谱柱为 HP-5MS 毛细管色谱柱 (30 m×250

μm×0.25 μm), 进样口温度为 300 °C, 载气为 He (体积分数为 99.999%), 流速为 2 mL/min, 进样量为 1.0 μL, 不分流进样。升温程序: 初始温度为 80 °C, 保留 1 min, 以 40 °C/min 程序升温至 300 °C, 保持 5 min。

### 1.4.2 质谱条件

电离方式为负化学电离 (NCI), 离子源温度为 200 °C, 四级杆温度为 150 °C, 电离能量为 239.9 eV, 反应气为 CH<sub>4</sub> (体积分数为 99.999%), 流速为 1.5 mL/min, 溶剂延迟 2.0 min, 扫描模式为全扫描模式, 质谱  $m/z$  扫描范围 50~550, 质谱接口温度为 280 °C。SCCPs 组成的定性离子和定量离子详见表 2。

## 1.5 定量分析方法

实验采用总体响应因子校正法对样品中的 SCCPs 进行定量分析。总体响应因子校正法是采用 GC-NCI-MS 分析一系列不同氯含量的 SCCPs 标准溶液, 通过计算总体响应因子和实测氯含量, 对二者进行线性回归分析统计, 获得回归方程, 在通过该方程定量计算试样中 SCCPs 含量的方法。该定量方法的准确度不依赖标准溶液的氯含量和同系物组成结构, 弥补了实际样品和标准溶液中氯含量差异引起的定量偏差<sup>[8,21]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子源选择

在电子轰击 (EI) 电离模式下, 由于其轰击能量高, SCCPs 将产生大量离子碎片, 无法排除样品中含有中链氯化石蜡等干扰, 假阳性现象非常普遍, 且灵敏度不高。化学电离 (CI) 是一种软电离技术, 通过在离子源中发生化学反应将被测物分子转化为离子, 其碎片离子较少, 容易得到相对分子质量等信息, 具有更好的选择性和更高的灵敏度。根据反应机理 CI 分为正化学电离 (PCI, 如质子转移、加成等) 和负化学电离 (NCI, 如电子捕获等)<sup>[22]</sup>。

采用气相色谱-质谱联用仪对 50 mg/L 的 SCCPs (CI 质量分数为 63.0%) 标准溶液进行全扫描分析, 比较 PCI 与 NCI 模式下 SCCPs 的总离子流 (TIC) 色谱图的峰面积与峰型差异。气相色谱条件与 1.4.1 节

表 1 不同氯含量的 SCCPs 混合标准溶液配置比例

Tab.1 SCCPs mixed standard solution configuration ratio with different chlorine content

Cl质量分数不同的SCCPs混合标准溶液/%	SCCPs标准溶液体积/mL					
	SCCPs-1	SCCPs-2	SCCPs-3	SCCPs-4	SCCPs-5	SCCPs-6
51.5	10					
55.5		5	10	7	5	0
63.0		5		3	5	10
各SCCPs标准溶液中氯质量分数/%	51.5	53.5	55.5	57.75	59.25	63.0

表2 SCCPs 组分、相对分子质量、理论氯含量、定性离子和定量离子  
 Tab.2 SCCPs composition, relative molecular weight, theoretical chlorine content, qualifier ions and quantitative ions

序号	分子式	相对分子质量	理论氯质量分数	特征离子碎片(amu)	
				定性离子	定量离子
1	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>5</sub>	314.5	0.56	279	277
2	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>6</sub>	349.0	0.61	315	313
3	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>7</sub>	383.5	0.65	349	347
4	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>8</sub>	418.0	0.68	383	381
5	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>9</sub>	452.5	0.71	417	415
6	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>10</sub>	487.0	0.73	451	449
7	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>5</sub>	328.5	0.54	291	293
8	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>6</sub>	363.0	0.59	329	327
9	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>7</sub>	397.5	0.63	363	361
10	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>8</sub>	432.0	0.66	397	395
11	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>9</sub>	466.5	0.68	429	431
12	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>10</sub>	501.0	0.71	465	463
13	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>5</sub>	342.5	0.52	305	307
14	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>6</sub>	377.0	0.56	341	343
15	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>7</sub>	411.5	0.60	377	375
16	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>8</sub>	446.0	0.64	411	409
17	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>9</sub>	480.5	0.66	443	445
18	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>10</sub>	515.0	0.69	477	479
19	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>5</sub>	356.5	0.50	319	321
20	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>6</sub>	391.0	0.54	355	357
21	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>7</sub>	425.5	0.58	391	389
22	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>8</sub>	460.0	0.62	425	423
23	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>9</sub>	494.5	0.65	457	459
24	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>10</sub>	529.0	0.67	491	493

一样；质谱条件：CI源类型为PCI时，离子源温度为300℃，四极杆温度为150℃；电离能量为139.9 eV，其余质谱条件同1.4.2节一样；CI源类型为NCI时，质谱条件同1.4.2节一样。结果表明，在NCI电离模式下，SCCPs的TIC色谱图峰面积为 $1.7 \times 10^7$ ，出现了典型的SCCPs“五指峰”；在PCI电离模式下，SCCPs的TIC色谱图峰面积为 $3.5 \times 10^4$ ，未出现典型的SCCPs“五指峰”，总体灵敏度与EI基本相当。此外，SCCPs分子结构式中均含有若干个氯原子，分子具有较强的电负性，有利于电子捕获，因此，采用NCI技术对多氯原子的SCCPs进行分析测定时，干扰较小、选择性好以及灵敏度高。

## 2.2 萃取方式

### 2.2.1 萃取方式的选择

塑料、纸制品等固体试样的常用萃取方式主要为索氏提取法、超声萃取法与加速溶剂萃取法<sup>[8,23]</sup>。其中，索氏提取法是一种传统的萃取方法，由于其试剂消耗大、提取时间长，不适于多批次食品接触材料的

前处理，因此，文中对比超声萃取和加速溶剂萃取对食品接触材料（实验阳性样品为食品接触用塑料盆，PVC材质）中SCCPs提取效果。加速溶剂萃取和超声萃取的动力学平衡曲线见图1，加速溶剂萃取在萃取时间为10 min时达到萃取最大值（459 mg/kg），之后随着萃取时间的增加，SCCPs萃取浓度略有下降；超声萃取在萃取时间为90 min时达到萃取最大值（438 mg/kg），之后随着萃取时间的增加，SCCPs萃取浓度略有下降。与超声萃取方式相比，加速溶剂萃取法具有萃取高效、快速的优点，平均萃取时间为10 min左右，已被美国国家环保局选为推荐的样品前处理标准方法。SCCPs属于半挥发性有机物，随着萃取时间的不断增加，由于目标物挥发等因素的影响，萃取浓度随时间的增加出现略微下降。此外，将第1次加速溶剂萃取后的样品进行第2次萃取，考察试样加速溶剂萃取的效率。结果表明，第2次萃取的SCCPs含量较少，低于第一次萃取结果的5%，萃取效率良好，因此，采用加速溶剂萃取方法对样品进行前处理，静态萃取时间为10 min。

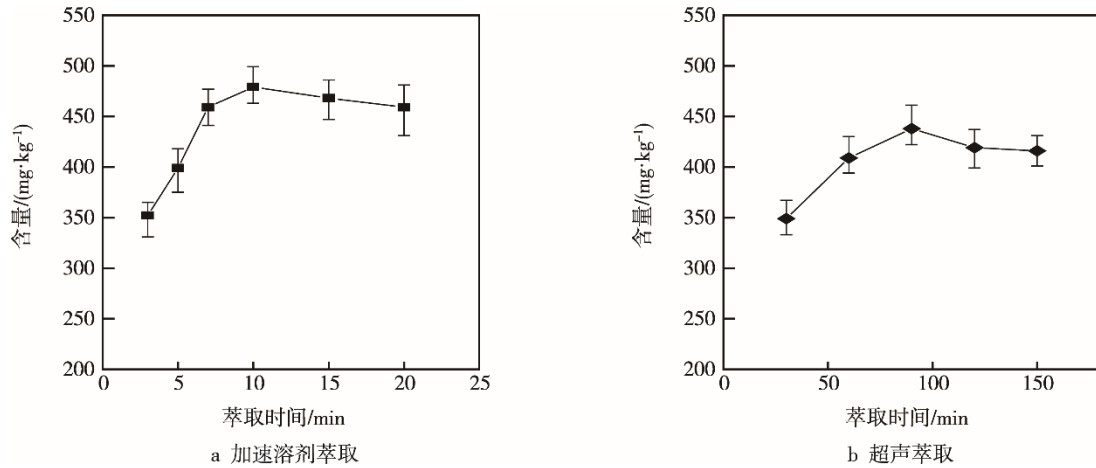


图 1 加速溶剂萃取和超声萃取的动力学平衡曲线 (n=3)

Fig.1 Dynamic equilibrium curves of accelerated solvent extraction and ultrasonic extraction (n=3)

### 2.2.2 萃取溶剂的选择

根据 SCCPs 的特性,实验研究了正己烷、丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙腈和乙醇等 6 种不同极性的溶剂对试样中 SCCPs 的提取效率。准确称取 7 份试样(实验阳性样品为食品接触用塑料盆,PVC 材质),分别采用正己烷-二氯甲烷、正己烷、丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙腈和乙醇进行加速溶剂萃取试样。不同提取溶剂的萃取效率见图 2,结果表明,正己烷-二氯甲烷对不同氯含量的 SCCPs 的萃取效果优于其余溶剂,因此,采用正己烷-二氯甲烷进行加速溶剂萃取。

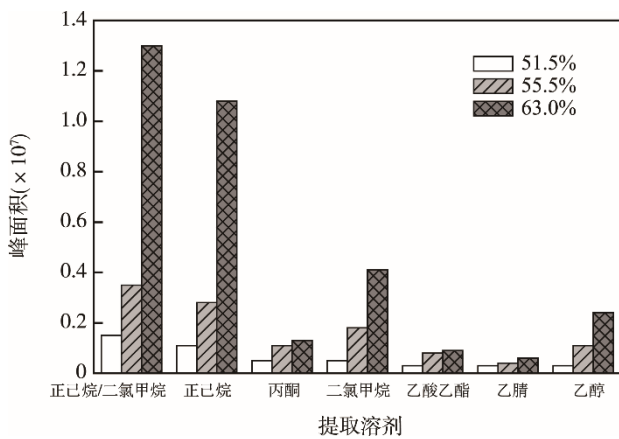


图 2 不同萃取溶剂的萃取效率

Fig.2 Extraction efficiency of different extraction solvents

### 2.2.3 萃取温度的选择

萃取温度是影响加速溶剂萃取效率的重要因素之一。温度升高可加快样品试样中 SCCPs 的挥发,提高 SCCPs 分子和溶剂分子的运动速率,促进 SCCPs 从试样向溶剂中迁移,提高萃取效率。文中研究了不同萃取温度下试样中 SCCPs 萃取效率。准确称取 5 份试样(实验阳性样品为食品接触用塑料盆,PVC 材质),采用正己烷-二氯甲烷进行萃取,萃取温度分别设定为 60,70,80,90,100 °C,其余的条件同 1.3.2

节一致,不同提取温度的萃取效率见图 3。结果表明,随着萃取温度的升高,不同氯含量的 SCCPs 萃取效率均增加,当萃取温度为 80~90 °C 时,萃取效率最佳;当温度高于 90 °C 时,萃取效率略微降低。由于 SCCPs 的沸点相对较高,且属于半挥发性有机物,过高的温度将导致 SCCPs 挥发,影响萃取效率,因此,采用 80 °C 进行加速溶剂萃取。

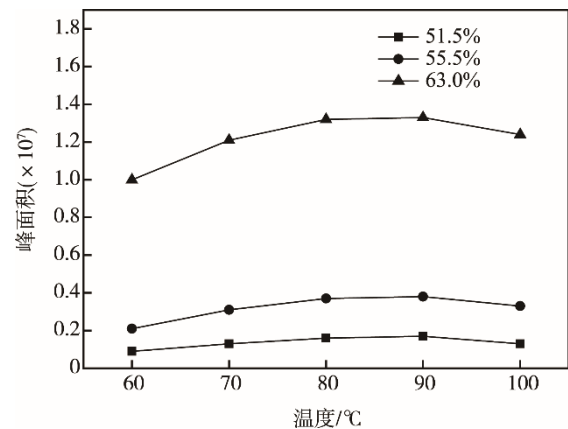


图 3 不同萃取温度的萃取效率

Fig.3 Extraction efficiency at different extraction temperatures

### 2.3 净化方式的选择

由于试样萃取过程中可能会有其他物质与 SCCPs 共同萃取出来,会干扰目标物分析,因此,需要对萃取液进行净化处理。文中研究了浓硫酸净化法与固相萃取(SPE)净化法对试样中 SCCPs 的净化回收效率。固相萃取净化法分别选择硅胶、弗罗里硅土和 C<sub>18</sub> 键合硅胶为固相萃取柱,正己烷-二氯甲烷混合液为洗脱溶剂。浓硫酸净化法同 1.3.3 节一样;固相萃取净化法是将样品萃取浓缩后,加入已活化的固相萃取小柱,用 10 mL 正己烷-二氯甲烷混合液洗脱,收集洗脱液,浓缩、定容、过滤后待分析。SCCPs 标

准溶液 (20 mg/L, Cl 质量分数为 55.5%) 采用 4 种净化方法处理的净化回收效率见表 3, 结果表明, 与固相萃取 (SPE) 净化法相比, 浓硫酸净化法具有操作简单、回收率高与重现性好等优点, 因此, 采用浓硫酸净化萃取液。

## 2.4 离子源温度的选择

SCCPs 在 NCI 离子源电离模式下主要产生  $[M-Cl]^-$ ,  $[M-HCl]^-$ ,  $[M+Cl]^-$ ,  $[Cl_2]^-$  和  $[HCl_2]^-$  离子, 离子源温度对其相对丰度具有一定影响<sup>[24-25]</sup>。文中研究了不同离子源温度对 SCCPs 灵敏度的影响。SCCPs 标准溶液 (5 mg/L, Cl 质量分数为 55.5%) 分别在离子源温度为 140 °C (图 4d)、160 °C (图 4b)、180 °C (图 4a) 与 200 °C (图 4c) 时的 TIC 见图 4。结果表

明, SCCPs 在离子源温度为 180 °C 时具有较高的仪器响应灵敏度, 各组分  $[M-Cl]^-$  的离子相对丰度较高; 此外, 在连续进样时, 离子源温度较低易造成离子源污染, 降低仪器灵敏度, 因此, 选择离子源温度为 180 °C 时进行 SCCPs 分析。

## 2.5 总体响应因子校正法

总体响应因子校正法即由氯含量不同的系列 SCCPs 标准溶液的总峰面积计算出总体响应因子, 并运用总体响应因子与实测氯含量的线性关系定量计算样品中 SCCPs 含量的方法。在 NCI 离子源模式下, SCCPs 测定主要依赖氯化程度与氯原子在分子碳链上的位置, 氯化程度高的 SCCPs 电负性较强, 响应因子高, 低氯化程度的 SCCPs 则响应因子低, 氯

表 3 不同净化方式回收率 ( $n=3$ )  
Tab.3 Recovery efficiency of different purification methods ( $n=3$ )

净化方式	洗脱溶剂	固定相	平均回收率/%	RSD/%
浓硫酸法			92.8	3.82
固相萃取法	正己烷-二氯甲烷	硅胶	73.9	7.63
	正己烷-二氯甲烷	弗罗里硅土	65.1	8.23
	正己烷-二氯甲烷	C <sub>18</sub> 键合硅胶	64.2	8.66

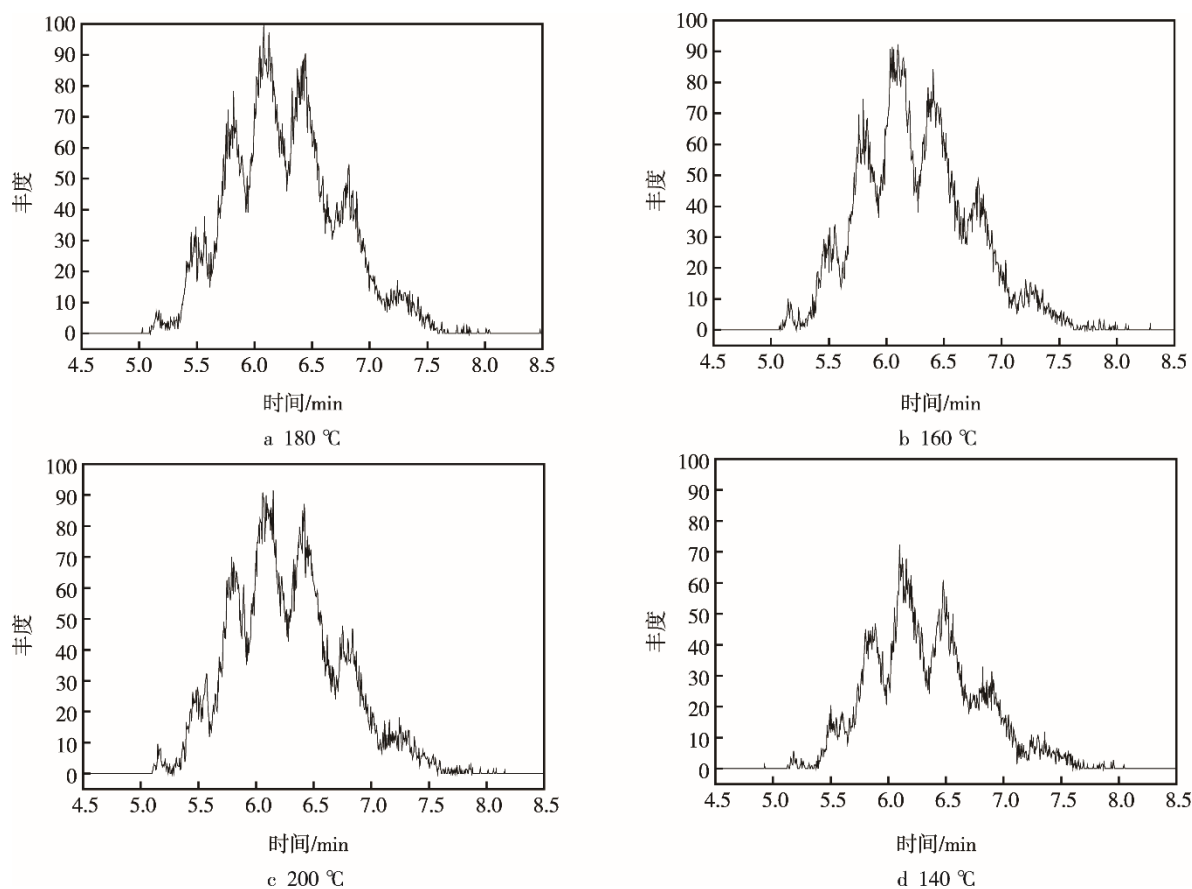


图 4 不同离子源温度下 SCCPs 标准溶液的 TIC  
Fig.4 TIC of SCCPs standard solution at different ion source temperatures

原子低于 5 的 SCCPs 无响应,因此,该方法适于氯原子不低于 5 的 SCCPs ( $C_nH_{2n+2-m}Cl_m$  ( $n=10\sim 13$ ,  $m=5\sim 10$ ))。当离子源温度为 180 °C 时,SCCPs 的电离主要获得  $[M-Cl]^-$  特征碎片离子,  $^{35}Cl$  与  $^{37}Cl$  的丰度分别为 75.8% 与 24.2%。对照 SCCPs 标准溶液质谱图,分别选取丰度第 1 和第 2 的分子碎片离子峰为 SCCPs 组成的定量离子与定性离子(见表 2)。此外,为避免待测试样中可能含有中链氯化石蜡,进而引起待测样品目标峰的拖尾现象,待测样品目标峰积分截止时间点应以标准样品目标峰的结束时间点为准。

## 2.6 方法评价

### 2.6.1 线性范围、检出限和定量限

采用总体响应因子校正法进行定量,研究了 SCCPs 的总体响应因子与实测氯含量的关系,采用六点校正获得线性回归方程,线性方程为  $y=1\ 552\ 060x-898\ 631.5$ ,其中, $y$  为 SCCPs 总体响应因子,单位为  $ng^{-1}$ ;  $x$  为实测氯含量 ( $x=(58.7\sim 64.3)\%$ ); 相关系数 ( $R^2$ ) 为 0.9765。结果表明,SCCPs 的总体响应因子与实测氯含量呈显著正相关,详见图 5。此外,由于标准曲线中 SCCPs 浓度对定量结果影响较大,因此应对样品中 SCCPs 浓度进行预判,将样品溶液稀释至标准曲线浓度相近的范围内进行分析。采用 GC-NCI-MS 技术分析 SCCPs 含量,随着 SCCPs 中氯含量的增加,其响应值增加。根据表 1 制备不同氯含量的 SCCPs 混合标准溶液,其中,SCCPs 质量浓度为 2 mg/L 的系列标准溶液各组分的仪器测试色谱峰响

应信噪比大于 3,即方法检出限为 20 mg/kg; SCCPs 质量浓度为 5 mg/L 的系列标准溶液各组分的仪器测试色谱峰响应信噪比大于 10,即方法定量限为 50 mg/kg。

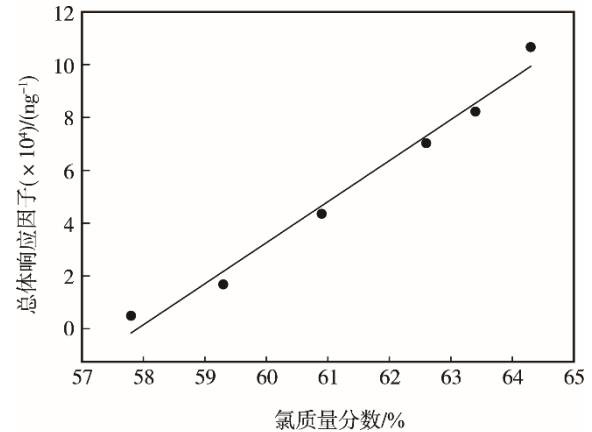


图 5 总体响应因子与实测氯质量分数之间的线性关系  
Fig.5 Linear relationship between total response factor and measured chlorine content

### 2.6.2 回收率与精密度

在优化后的实验条件下,分别对空白样品(食品接触塑料及纸制品样品)添加质量浓度为 100 mg/L (Cl 质量分数为 55.5%) 的 SCCPs 标准溶液,添加体积分别为 1, 2, 3 mL,采用 ASE-GC-NCI-MS 分析,并运用总体响应因子校正法定量分析。结果表明,该方法回收率为 86.3%~95.3%,相对标准偏差为 3.3%~5.2% (日内), 4.8%~8.1% (日间),见表 4。

表 4 食品接触塑料及纸制品中 SCCPs 的加标回收率和精密度 ( $n=6$ )  
Tab.4 RSDs and accuracy of SCCPs in food contact plastic and paper products ( $n=6$ )

样品	加标量		平均回收率/%	相对标准偏差/%	
	质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )		日内	日间
PP餐盒	10	100	89.3	4.5	6.9
PP餐盒	20	200	95.3	3.5	5.3
PP餐盒	30	300	88.5	3.3	4.8
淋膜纸杯	10	100	86.3	5.2	8.1
淋膜纸杯	20	200	91.6	4.3	6.3
淋膜纸杯	30	300	87.0	4.1	5.4

## 2.7 实际样品的分析

文中从某西南地区生产领域及学校收集食品接触塑料及纸制品各 20 批样品进行 SCCPs 风险分析。食品接触塑料制品材质涉及 PE, PP, PS, PET, PVC, PVDC 等,涵盖塑料瓶、杯、碗、吸管、膜袋、盆、餐盒及树脂原料等;食品接触纸制品涉及涂蜡纸、纸浆模塑产品和食品烹饪用纸,涵盖纸杯、纸碗、蛋糕盒、餐盒、烧烤纸、锡箔纸、冰淇淋盒等。食品接触塑料盆与盘样品中 SCCPs 的 TIC 见图 6。由图 6 可

知,SCCPs 峰型良好,无明显杂质干扰,建立的方法(ASE-GC-NCI-MS)可行,可以满足食品接触塑料及纸制品中 SCCPs 的定量分析要求。结果表明,在 40 批样品中,2 批样品检出 SCCPs,检出量分别为 459, 253 mg/kg,其余样品均未检出;SCCPs 检出样品分别为食品接触塑料盆与盘(均为 PVC 材质),且检出量低于欧盟法规限量(SCCPs 限量为 0.15% (质量分数))。由此可见,食品接触 PVC 制品中可能具有 SCCPs 污染风险,加强此类食品包装材料的风险监督将对食品安全监管大有裨益。

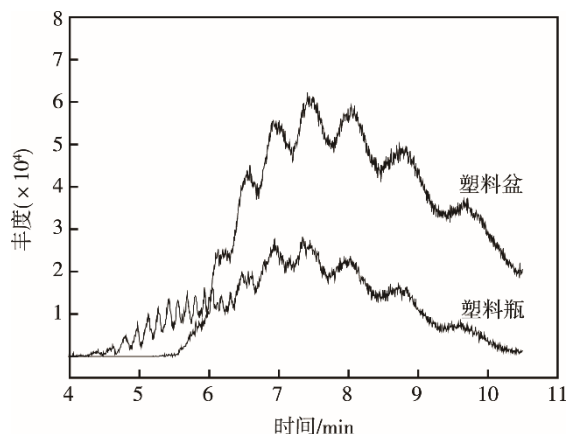


图6 食品接触塑料盆与盘样品中 SCCPs 的 TIC  
Fig.6 TIC of SCCPs in food contact plastic basin and tray samples

### 3 结语

采用正己烷-二氯甲烷混合溶液快速溶剂萃取食品接触塑料及纸制品中 SCCPs, 随后用浓硫酸净化萃取液, 在通过 NCI 电离技术, 获取具有 SCCPs 特征性的指纹图谱, 最后总体响应因子校正法进行 SCCPs 定量分析, 建立了快速溶剂萃取-气相色谱-负化学电离源质谱法测定食品接触塑料及纸制品中 SCCPs 的检测方法。通过优化离子源、萃取方式、净化方式, 提高 SCCPs 的响应值, 降低基质对检测的干扰, 从而提高分析灵敏度和准确度。通过实际样品的分析, 食品接触 PVC 制品可能被 SCCPs 污染。

#### 参考文献:

- [1] GB 4806.1—2016, 食品安全国家标准食品接触材料及制品通用安全要求[S].  
GB 4806.1—2016, National food safety standard, General Safety Requirements for Food Contact Materials and Products[S].
- [2] 朱蕾. 我国食品接触材料标准新体系构建[J]. 中国食品卫生杂志, 2017, 29(4): 385—392.  
ZHU Lei. Establishment of New Standard System on Food Contact Materials in China[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2017, 29(4): 385—392.
- [3] 张海军, 高媛, 马新东, 等. 短链氯化石蜡(SCCPs)的分析方法、环境行为及毒性效应研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2013, 43(3): 255—264.  
ZHANG Hai-jun, GAO Yuan, MA Xin-dong, et al. Research Advances in Analytical Methods, Environmental Behaviors and Toxic Effects of Short Chain Chlorinated Paraffins (SCCPs)[J]. Chinese Science: Chemistry, 2013, 43(3): 255—264.
- [4] 王亚韡, 王莹, 江桂斌. 短链氯化石蜡的分析方法、污染现状与毒性效应[J]. 化学进展, 2017, 29(9): 919—929.  
WANG Ya-wei, WANG Ying, JIANG Gui-bin. Analytical Methods, Environmental Pollutions and Toxicity of Short Chain Chlorinated Paraffins[J]. Progress in Chemistry, 2017, 29(9): 919—929.
- [5] 程淑艳. SPE-GC-ECD法测定塑料食品包装材料中的短链氯化石蜡[J]. 包装工程, 2018, 39(11): 148—152.  
CHENG Shu-yan. Determination of Short Chain Chlorinated Paraffins in Plastic Food Packaging Materials by SPE-GC-ECD[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(11): 148—152.
- [6] 袁博. 短链氯化石蜡研究方法及环境化学行为分析[D]. 北京: 中国科学院环境研究中心, 2012.  
YUAN Bo. Research Methods and Environmental Chemical Behavior Analysis of SCCPs[D]. Beijing: Center for Environmental Research, Chinese Academy of Sciences, 2012.
- [7] WEI G L, LIANG X L, LI D Q, et al. Occurrence, Fate and Ecological Risk of Chlorinated Paraffins in Asia: a Review[J]. Environment International, 2016, 92/93: 373—387.
- [8] 幸苑娜, 林志惠, 冯岸红, 等. 气相色谱-负化学离子源质谱法测定聚氯乙烯塑料中的短链氯化石蜡[J]. 色谱, 2015, 33(2): 182—187.  
XING Yuan-na, LING Zhi-hui, FENG An-hong, et al. Determination of Short Chain Chlorinated Paraffins in Polyvinyl Chloride Plastics by Gas Chromatography-Negative Chemical Ion/Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(2): 182—187.
- [9] 王菲迪, 张海军, 耿柠波, 等. 短链氯化石蜡(SCCPs)和多环芳烃(PAHs)联合暴露对 HepG2 细胞抗氧化系统的影响[J]. 生态毒理学报, 2018, 13(5): 218—225.  
WANG Fei-di, ZHANG Hai-jun, GENG Ning-bo, et al. Combined Effects of SCCPs and PAHs on the Antioxidant System in HepG2 Cells[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(5): 218—225.
- [10] European Commission. Commission Regulation (EU) 2015/2030 of 13 November 2015. amending Regulation (EC) No 850/2004 of the European Parliament and of the Council on Persistent Organic Pollutants as regards Annex I. Official Journal of the European Union, 2015, L298:1.
- [11] 袁博, 王亚韡, 傅建捷, 等. 氯化石蜡分析方法的现状及土壤样品中氯化石蜡的测定[J]. 科学通报, 2010, 55(19): 1879—1885.  
YUAN Bo, WANG Ya-wei, FU Jian-jie, et al. Research Advances in Analytical Methods, Environmental Behaviors and Toxic Effects of Short Chain Chlorinated Paraffins (SCCPs)[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(19): 1879—1885.
- [12] 张伟亚, 万昕, 李丽霞, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定皮革制品中短链氯化石蜡[J]. 色谱, 2014, 32(10): 1152—1156.  
ZHANG Wei-ya, WAN Xin, LI Li-xia, et al.



- Determination of Short Chain Chlorinated Paraffins in Leather Products by Solid Phase Extraction Coupled with Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(10): 1152—1156.
- [13] SN/T 3814—2014, 橡胶和塑料制品中短链氯化石蜡的测定气相色谱-串联质谱法[S].  
SN/T 3814—2014, Determination of Short Chain Chloroparaffin in Rubber and Plastic Products-Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry (GC-MS-MS) Method[S].
- [14] 黄绍军, 杜萍, 刘春侠, 等. 固相萃取-气相色谱-负化学离子源质谱法测定运动场所合成材料面层和稀释剂中的短链氯化石蜡[J]. 色谱, 2018, 36(10): 1022—1027.  
HUANG Shao-jun, DU Ping, LIU Chun-xia, et al. Determination of Short Chain Chloroparaffins in Synthetic Surface Layers Used in Sports and Diluents by Solid-phase Extraction Coupled with Gas Chromatography-negative Chemical Ionization-mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(10): 1022—1027.
- [15] RETH M, ZENCAK Z, OEHME M. New Quantification Procedure for the Analysis of Chlorinated Paraffins Using Electron Capture Negative Ionization Mass Spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1081(2): 225—231.
- [16] 马贺伟. 皮革中短链氯化石蜡的液相色谱-大气压化学电离质谱分析[J]. 皮革科学与工程, 2012, 22(6): 67—70.  
MA He-wei. Analysis of Short Chain Chlorinated Paraffins in Leather by Liquid Chromatography-atmosphere Pressure Ionization Mass Spectrometry[J]. Leather Science and Engineering, 2012, 22(6): 67—70.
- [17] GAO W, WU J, WANG Y W, et al. Quantification of Short-and Medium-chain Chlorinated Paraffins in Environmental Samples by Gas Chromatography Quadrupole Time-of-flight Mass Spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1452: 98—106.
- [18] XIA D, GAO L R, ZHENG M H, et al. A Novel Method for Profiling and Quantifying Short-and Medium-chain Chlorinated Paraffins in Environmental Samples Using Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography-electron Capture Negative Ionization High-resolution Time-of-flight Mass Spectrometry[J]. Environmental Science and Technology, 2016, 50(14): 7601—7609.
- [19] 王迎军, 王亚韡, 曾力希, 等. 短链氯化石蜡环境分析新方法新进展[J]. 环境化学, 2017, 36(8): 1700—1710.  
WANG Ying-jun, WANG Ya-wei, ZENG Li-xi, et al. New Developments in Environmental Analysis of Short Chain Chlorinated Paraffins[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(8): 1700—1710.
- [20] GB/T 33345—2016, 电子电气产品中短链氯化石蜡的测定气相色谱-质谱法[S].  
GB/T 33345—2016, Determination of Short Chain Chlorinated Paraffins in Electrical and Electronic Products-gas Chromatography-mass Spectrometry[S].
- [21] 史蕾蒙, 高媛, 侯晓虹, 等. 大体积采样结合高分辨气相色谱-电子捕获负化学源-低分辨质谱法测定空气中的短链氯化石蜡[J]. 色谱, 2016, 34(2): 202—208.  
SHI Lei-meng, GAO Yuan, HOU Xiao-hong, et al. Determination of Short-chain Chlorinated Paraffins in Ambient Air Using High-volume Sampling Combined with High Resolution Gas Chromatography-electron Capture Negative Ion-low Resolution Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(2): 202—208.
- [22] 沈伟健, 吴斌, 王红, 等. 气相色谱-负化学电离质谱法测定食用植物油中 5 种酰胺基吡啶类农药残留[J]. 色谱, 2019, 37(1): 27—31.  
SHEN Wei-jian, WU Bin, WANG Hong, et al. Determination of Five Acylpyrazole Pesticide Residues in Edible Vegetable Oils Using Gas Chromatography-negative Chemical Ionization-mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(1): 27—31.
- [23] 宋晓娟, 李海燕, 尹明明, 等. 快速溶剂萃取-气相色谱-串联质谱法分析海洋沉积物中 16 种多环芳烃[J]. 色谱, 2018, 36(1): 51—58.  
SONG Xiao-juan, LI Hai-yan, YIN Ming-ming, et al. Determination of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Marine Sediments by Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry with Accelerated Solvent Extraction[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(1): 51—58.
- [24] ZENCAK Z, OEHME M. Recent Developments in the Analysis of Chlorinated Paraffins[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2006, 25(4): 310—317.
- [25] TOMY G T, STERN G A, MUIR D C C, et al. Quantifying C10-C13 Polychloroalkanes in Environmental Samples by High-resolution Gas Chromatography/Electron Capture Negative Ion High-resolution Mass Spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 1997, 69(14): 2762—2771.