

## 顶空-气质法测定食品包装材料中的4种有害物

朱昊浩<sup>1,2</sup>, 姜方方<sup>1,2</sup>, 邵卫卫<sup>1,2</sup>, 李航钧<sup>3</sup>, 邢伟齐<sup>1,2</sup>, 汪仕韬<sup>3</sup>, 姚卫蓉<sup>4</sup>

(1. 江阴市产品质量监督检验所, 江苏 江阴 214431;

2. 江阴市检验检测认证有限公司, 江苏 江阴 214431;

3. 江阴市食品安全检测中心, 江苏 江阴 214431; 4. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** **目的** 研究食品用塑料包装材料中4种有害单体(1,3-丁二烯、丙烯腈、乙苯、苯乙烯)的顶空-气质联用检测方法。**方法** 塑料包装材料经液氮粉碎、顶空加热后, 采用质谱检测器对顶空气体进行检测, 通过标准物质扫描获得目标物定性、定量离子, 通过标准曲线绘制对目标物进行定性定量。**结果** 1,3-丁二烯、丙烯腈在0.02~2 mg/mL, 乙苯、苯乙烯在0.1~10 mg/mL范围内线性良好, 方法检出限分别为0.05, 0.05, 0.02, 0.02 mg/kg。对4种单体进行了加标回收试验, 平均回收率在94.42%~106.07%之间, 相对标准偏差为2.76%~5.91%。**结论** 建立了食品用塑料包装材料中4种有害单体的顶空-气质联用检测方法, 该方法检出限更低, 节省了样品的前处理时间, 为食品包装用塑料材料中有害单体的快速检测提供了方法指导。

**关键词:** 顶空-气质联用; 食品用塑料包装材料; 1,3-丁二烯; 丙烯腈; 乙苯; 苯乙烯

中图分类号: TS206.4; TS201.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)23-0064-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.23.010

## Determination of 4 Kinds of Harmful Substance in Food Packaging Materials by Headspace Gas Chromatography-mass Spectrometry

ZHU Hao-hao<sup>1,2</sup>, JIANG Fang-fang<sup>1,2</sup>, SHAO Wei-wei<sup>1,2</sup>, LI Hang-jun<sup>3</sup>,  
XING Wei-qi<sup>1,2</sup>, WANG Shi-tao<sup>3</sup>, YAO Wei-rong<sup>4</sup>

(1. Jiangyin Product Quality Supervision and Inspection Institute, Jiangyin 214431, China;

2. Jiangyin Inspection and Testing Certification Co., Ltd., Jiangyin 214431, China;

3. Jiangyin Food Safety Testing Center, Jiangyin 214431, China;

4. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214422, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the HS-GC/MS for 4 kinds of harmful monomers (1,3-butadiene, acrylonitrile, ethylbenzene, styrene) in plastic packaging materials for food. After crushed with liquid nitrogen and heated by headspace, the plastic packaging materials were tested by mass spectrometer detector with the headspace air. The qualitative and quantitative ions of the target were obtained by scanning the reference material, and the target was qualitatively and quantitatively determined by the standard curve. The calibration curve of each monomer showed good linear relationship in the following concentrations: 1,3-butadiene, acrylonitrile: 0.02~2 mg/mL; ethylbenzene, styrene: 0.1~10 mg/mL. The detection limit of the method was 0.05, 0.05, 0.02 and 0.02 mg/kg, respectively. The recovery test of 4 monomers was conducted. The recovery rates of this method varied from 94.42% to 106.07% with relative standard deviations (RSDs) ranging from 2.76%~5.91%. The HS-GC/MS for 4 kinds of harmful monomers in plastic packaging materials for food is established. The proposed method has lower detection limit and less time in sample pretreatment, and it can serve as a guidance for rapid detection of harmful monomer in plastic materials for food packaging.

收稿日期: 2019-05-22

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1602300); 江阴市社会发展科技示范项目(JYKJ3203)

作者简介: 朱昊浩(1978—), 男, 工程师, 主要研究方向为食品及食品包装材料检测。

通信作者: 汪仕韬(1986—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为食品及食品包装材料检测。

**KEY WORDS:** HS-GC/MS, plastic packaging materials for food; 1,3-Butadiene; acrylonitrile; ethylbenzene; styrene

1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯、乙苯作为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS)、丙烯腈-苯乙烯 (AS)、聚苯乙烯 (PS) 等食品用塑料包装材料的单体材料, 其安全性一直备受关注。20 世纪 80 年代美国消费者产品安全委员会 (CPSC) 对丙烯腈的毒性及暴露源进行了报导研究, 指出残留的丙烯腈单体可从包装材料中迁移到食物, 从而对人体产生危害<sup>[1]</sup>。在 2017 年 10 月 27 日世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单中, 1,3-丁二烯属于一类致癌物, 丙烯腈、苯乙烯、乙苯都属于二类致癌物<sup>[2]</sup>。GB 4806.6—2016《食品安全国家标准 食品接触用塑料树脂》和 GB 4806.7—2016《食品安全国家标准食品接触用塑料材料及制品》对 ABS, AS, PS 树脂原料及制品中这 4 种单体中的最大残留量 (QM) 或特定迁移限量 (SML) 进行了规定。欧盟 10/2011 法规《关于预期接触食品的塑料材料和制品》也规定了丙烯腈和丁二烯在塑料材料和制品中的特定迁移限量 (SML) 为不得检出, 丁二烯在成品中残留量不得超过 1 mg/kg<sup>[3]</sup>。国标中 1,3-丁二烯、丙烯腈、乙苯与苯乙烯的检测方法分别依据 GB 31604.12—2016, GB 31604.17—2016 及 GB 31604.16—2016<sup>[4-6]</sup>, 其中 1,3-丁二烯、丙烯腈的测定是将样品溶解在 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂中, 顶空加热后测试; 乙苯与苯乙烯的测定是将样品溶解在二硫化碳溶剂中, 液体进样测试。由于在试验过程中, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 对一些 ABS, AS 塑料材料的溶解能力有限, 材料并不能完全溶解, 影响试验效果; 二硫化碳溶解 PS 材料后样液粘度较大, 进样针吸取样液后容易造成进样针中溶剂残留及进样针堵塞, 因此给试验工作带来困扰。

目前, 国内外学者对高分子材料中 1,3-丁二烯、丙烯腈、苯乙烯、乙苯检测方法主要采用气相色谱检测方法<sup>[7-10]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[11-15]</sup>, 试样的前处理操作则主要是将试样溶解在二硫化碳、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 或 N,N-二甲基乙酰胺 (DMA) 中, 故存在上述缺陷, 且未发现能同时对 4 种单体进行检测的研究。文中使用液氮粉碎机粉碎包装材料, 通过顶空加热试样、质谱法对试样中的 1,3-丁二烯、丙烯腈、乙苯与苯乙烯含量进行同步测定。该方法操作简便、检测迅速、方法检出限低, 可为食品包装材料产品的质量控制在提供技术支撑。

## 1 实验

### 1.1 主要仪器与试剂

主要仪器有 Agilent 7890A/5975C 气相色谱-质谱

联用仪 (安捷伦, 美国); PerkinElmer 顶空加热装置 (珀金埃尔默, 美国); 22 mL 顶空玻璃瓶 (珀金埃尔默, 美国); 电子天平 XS205U (梅特勒-托利多, 瑞士); 液氮粉碎机 (江阴鼎浩机械设备有限公司)。

主要试剂有 1,3-丁二烯标准母液 (2.0 mg/mL 溶于甲醇)、丙烯腈标准母液 (2.0 mg/mL 溶于甲醇), 上海安谱; 乙苯 (99%)、苯乙烯 (99.5%), 北京百灵威; 甲醇, 色谱级, 上海安谱。

分别称取 2.0 g 乙苯、苯乙烯于 100 mL 容量瓶中, 用色谱级甲醇定容至刻度, 制备乙苯、苯乙烯标准混合母液 (20 mg/mL)。

以色谱级甲醇为溶剂, 配置系列标准工作混合液, 其中系列混合液中丙烯腈、1,3-丁二烯的质量浓度分别为 1.0, 0.2, 0.1, 0.02 mg/mL, 母液质量浓度为 2.0 mg/mL; 乙苯、苯乙烯的质量浓度分别为 10, 5, 1, 0.5, 0.1 mg/mL。

### 1.2 色谱条件

顶空进样器条件: 平衡温度为 80 °C, 进样温度为 90 °C, 传输线温度为 100 °C, 样品平衡时间为 40 min, 标准品平衡时间为 10 min, 加压时间平衡时间为 2 min, 顶空进样压力为 137.9 kPa, 进样时间为 0.06 min。

气相色谱条件: 色谱柱为 vocol 毛细管柱 (尺寸为 60 m×0.32 mm×1.8 μm); 柱流速为 1.6 mL/min; 载气为 BIP 氦气 (纯度≥99.999%); 柱温为 40 °C, 并保持 4 min; 以 10 °C/min 的速度升至 150 °C, 保持 5 min; 进样口温度为 150 °C, 分流比为 5:1。

质谱条件: EI 离子源, 离子源温度为 230 °C, 电子能量为 70 eV; 质谱端与气相端的连接口温度为 280 °C; 溶剂延迟时间为 4 min; 采用全扫描模式 (SCAN) 及离子扫描监测模式 (SIM)。

### 1.3 标准曲线制作

用 100 μL 取样针各吸取 1.1 节中的标准工作混合液及母液 100 μL 于顶空进样瓶中, 及时密封, 按 1.2 节中的设置条件平衡加热 10 min, 取顶空气进行测试, 以标准物质的浓度-峰面积绘制曲线, 得到标准曲线图。

### 1.4 样品处理

将食品用塑料制品剪碎至较小颗粒 (单个质量≤0.02 g), 混合均匀后于液氮罐中冷却一段时间后进行粉碎, 因塑料制品在粉碎过程中易产热, 会加速单体的挥发, 因此粉碎过程中需不断补充液氮。粉碎完成后将样品取出并恢复至室温, 准确称取 0.5 g 样品置于顶空瓶中, 及时密封后进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱柱的选择

试验选取了3种极性不同的气相色谱柱(HP-5MS(30 m×0.32 mm×0.25 μm)、DB-35MS(15 m×0.25 mm×0.25 μm)和vocol(60 m×0.32 mm×1.8 μm))研究4种有害物的分离效果。检测发现1,3-丁二烯沸点低,与空气峰的保留时间接近,通过控制载气流速和升温程序,强极性的vocol毛细管柱较另外2种柱子更能有效分离4种目标物。

### 2.2 顶空条件的选择

顶空平衡温度会影响4种有害物在顶空瓶中的分配系数。试验发现,在80,90,100,110,120,130℃的温度下加热ABS,AS,PS材质的包装材料,4种有害物检出量逐渐增加,乙苯与苯乙烯增加较为明显,这可能是高温状态下塑料材质受热分解,故试验最终参照GB 31604.17—2016中丙烯腈和迁移量的测定方法,选取顶空平衡温度为80℃。顶空平衡时间取决于被测组分分子从样品基质扩散到顶空瓶中的速度。试验选取ABS材质包装材料,在80℃平衡温度下,分别经20,30,40,50 min平衡后对样品进行测定,以各目标物峰面积为评价指标。试验结果见图1,可知加热时间越长,有害物检出量逐渐增多,其中1,3-丁二烯、丙烯腈等2种物质在平衡30 min后扩散达到平衡;苯乙烯、乙苯等2种物质在平衡40 min后扩散达到平衡,因此,后续试验选取平衡时间为40 min。

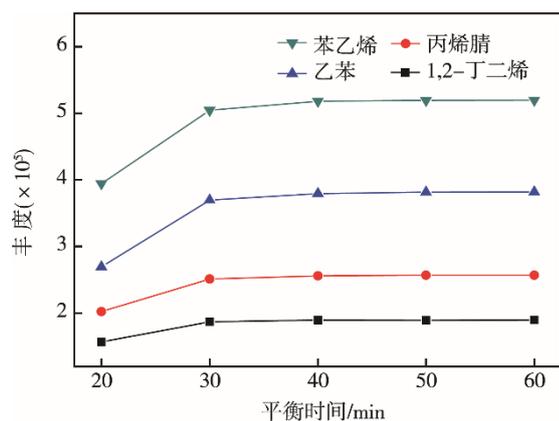


图1 顶空平衡时间的选择

Fig.1 Selection of headspace equilibrium time

### 2.3 质谱定性、定量离子的选择

选取一定浓度的单标物质,按1.2中色谱条件进行SCAN扫描,扫描范围为20~400 Da。根据标准物质的离子质谱图,参考仪器自带的NIST标准谱库,得到4种单体物质的定性、定量离子信息,见表1。

其中,定量离子对应的峰为基峰。

表1 目标物定性、定量离子  
Tab.1 Qualitative and quantitative ion of target

序号	目标物	定量离子	定性离子
1	1,3-丁二烯	39	5427
2	丙烯腈	53	5256
3	乙苯	104	5178
4	苯乙烯	91	77 106

### 2.4 标准曲线的绘制及检出限

吸取100 μL不同浓度的混合标准工作溶液,置于22 mL顶空瓶中,迅速密封,在80℃下平衡10 min后取顶空气进行仪器分析,得其色谱图。4种目标物分离效果见图2( $c_{1,3-丁二烯}=0.2$  mg/mL,  $c_{丙烯腈}=0.2$  mg/mL,  $c_{乙苯}=1$  mg/mL,  $c_{苯乙烯}=1$  mg/mL)。以目标物的浓度为横坐标,峰面积(A)为纵坐标,制作标准曲线;根据3倍信噪比得出仪器检出限;按取样量0.5 g计算得到的方法检出限(LOD)结果见表2。

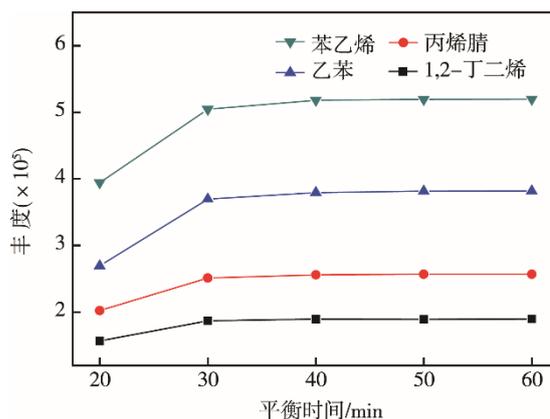


图2 1,3-丁二烯、丙烯腈、乙苯、苯乙烯的标准样品色谱

Fig.2 Chromatogram of 1,3-butadiene, acrylonitrile, ethylbenzene, styrene

表2 1,3-丁二烯、丙烯腈、乙苯、苯乙烯的线性回归及检出限

Tab.2 Linear regression equations and detection limits of 1,3-butadiene, acrylonitrile, ethylbenzene, styrene

化合物	线性回归	相关系数	方法检出限/(mg·kg <sup>-1</sup> )
1,3-丁二烯	$Y=103.0x+344.6$	0.9984	0.05
丙烯腈	$Y=837.0x+2877$	0.9991	0.05
乙苯	$Y=582.5x+5830$	0.9988	0.02
苯乙烯	$Y=516.1x+3448$	0.9995	0.02

从表2可以看出,1,3-丁二烯、丙烯腈的质量浓度在0.02~2 mg/mL范围内,乙苯、苯乙烯的质量浓度在0.1~10 mg/mL范围内时,线性较好。相关系数( $R^2$ )均达到0.995以上,方法检出限分别为0.05,

0.05, 0.02, 0.02 mg/kg。

## 2.5 回收率试验

回收率是方法适用性的一个重要指标。试验选取已测得含量的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物包装材料, 将其剪碎, 于液氮中放置 10 min 进行冷却后粉碎。称取试样, 添加不同质量 (10, 50 μg) 的标准溶液, 每一添加浓度各做 6 个平行样, 测试后得到回收率和标准偏差, 结果见表 3, 样品平均加标回收率在 94.42%~106.07% 之间, 相对标准偏差在 2.76%~5.91% 之间。

## 2.6 样品检测

根据上述方法, 对 6 种不同材质的塑料材料进行 1,3-丁二烯、丙烯腈、乙苯和苯乙烯含量测定, 结果

见表 4。其中, 苯乙烯、乙苯在不同材质中均被检出。

## 2.7 重复性试验

取上述 ABS 材质样品, 按照上述方法进行重复性测定 ( $n=6$ ), 计算 6 次结果的相对标准偏差 (RSD), 考察方法的重复性, 结果见表 5。测试发现 6 次测量结果接近, 相对标准偏差在 1.62%~2.96% 之间, 方法重现性较好。

## 2.8 稳定性试验

取上述 ABS 材质样品, 将其液氮粉碎后冷藏 (2~8 °C) 放置, 每间隔 5 d 测定一次 4 种有害物的含量, 结果见表 6。测试发现, 15 d 内测试结果的相对标准偏差在 1.01%~2.01% 之间, 表明样品在 15 d 内有较好的稳定性。

表 3 加标回收试验  
Tab.3 Sample recovery test

化合物	添加质量/μg		测试后质量/μg		平均回收率/%		RSD/%	
	1	2	1	2	1	2	1	2
1,3-丁二烯	10	50	10.17	53.03	101.73	106.07	5.85	4.73
丙烯腈	10	50	9.44	52.43	94.42	104.87	4.69	5.78
乙苯	50	250	51.17	254.78	102.33	101.91	5.91	4.80
苯乙烯	50	250	47.87	246.96	95.73	98.79	2.76	3.76

表 4 6 种包装材料中 1,3 丁二烯、丙烯腈、乙苯、苯乙烯的测定结果  
Tab.4 Detection results of 1,3-butadiene, acrylonitrile, ethylbenzene, styrene in 6 kinds of packaging materials  
mg/kg

序号	1,3-丁二烯	丙烯腈	乙苯	苯乙烯
1(ABS材质)	167.5	389.8	320.6	505.6
2(ABS材质)	58.8	302.5	270.4	300.8
3(AS材质)	ND	96.8	340.0	550.8
4(AS材质)	ND	56.0	258.2	480.8
5(PS材质)	0.5	ND	288.5	1060.7
6(PS材质)	0.8	ND	320.8	1920.4

表 5 重复性试验  
Tab.5 Repetitive test

名称	测试后质量/(mg·kg <sup>-1</sup> )						平均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	RSD/%
	1	2	3	4	5	6		
1,3-丁二烯	167.5	162.8	161.9	165.3	175.4	169.2	167.0	2.96
丙烯腈	389.8	381.5	378.1	388.9	395.7	386.5	386.8	1.62
乙苯	320.6	309.5	310.9	322.1	334.7	316.4	319.0	2.88
苯乙烯	505.6	492.9	493.1	498.7	518.5	507.4	502.7	1.96

表6 稳定性试验  
Tab.6 Stability test

名称	测试后质量/(mg·kg <sup>-1</sup> )				平均值/(mg·kg <sup>-1</sup> )	RSD/%
	第1天	第5天	第10天	第15天		
1,3-丁二烯	167.5	160.0	166.4	165.2	164.8	2.01
丙烯腈	389.8	379.5	375.1	386.9	382.8	1.76
乙苯	320.6	309.4	311.4	318.1	314.9	1.69
苯乙烯	505.6	493.4	501.1	499.3	499.9	1.01

### 3 结语

文中通过液氮粉碎法对塑料包装材料进行低温粉碎处理,建立了塑料包装材料中1,3-丁二烯、丙烯腈、乙苯和苯乙烯的气相色谱-质谱联用检测方法,该方法与国标常用方法相比,操作简便、检出限低,能够准确地对包装材料中4种有害单体进行定性、定量分析;1,3-丁二烯、丙烯腈方法检出限均为0.05 mg/kg;乙苯、苯乙烯方法检出限均为0.02 mg/kg;此外,建立的方法重现性、稳定性较好。该方法弥补了目前国标检测方法中前处理较难操作的问题,可用于相关产品的质量的控制。

#### 参考文献:

- [1] Us Consumer Product Safety Commission. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food[C]// Industrial and Environmental Sources and Levels of Exposure In: UNEP, ILO and WHO, Environmental Health Criteria 28 Acrylonitrile, Geneva: WHO, 1983: 32.
- [2] 国家市场监督管理总局(原国家食品药品监督管理局). 世界卫生组织国际癌症研究机构致癌物清单[EB/OL]. (2017-10-30). <http://samr.cfda.gov.cn/WS01/CL1991/215896.html>.  
State Administration for Market Regulation (Formerly State Administration of Food and Drug Administration). List of Carcinogens of the World Health Organization International Agency for Research on Cancer[EB/OL]. (2017-10-30). <http://samr.cfda.gov.cn/WS01/CL1991/215896.html>.2017.10.30.
- [3] (EU)No10/2011, Plastic Materials and Products in Contact with Food[S].
- [4] GB 31604.12—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 1,3-丁二烯的测定和迁移量的测定[S].  
GB 31604.12—2016, National Food Safety Standard Food Contact Materials and Products Determination of 1,3-Butadiene and Its Migration[S].
- [5] GB 31604.17—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 丙烯腈的测定和迁移量的测定[S].  
GB 31604.17—2016, National Food Safety Standard Food Contact Materials and Products Determination of Acrylonitrile and Its Migration[S].
- [6] GB 31604.16—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 苯乙烯和乙苯的测定[S].  
GB 31604.16—2016, National Food Safety Standard Food Contact Materials and Products Determination of Styrene and Ethylbenzene[S].
- [7] 朱文亮,周勇,陈晓鹏,等. 顶空气相色谱法测定丙烯腈-苯乙烯(AS)塑料中残留的7种单体[J]. 食品工业科技, 2012, 33(13): 322—324.  
ZHU Wen-liang, ZHOU Yong, CHEN Xiao-peng, et al. Determination of 7 Residual Monomers in Acrylonitrile-styrene Plastic by Gas Chromatography with Head Space Sampler[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(13): 322—324.
- [8] 黄丹,陈莉,颜林平,等. 顶空气相色谱法测定食品级AS和ABS色母粒中丙烯腈残留量[J]. 塑料科技, 2016, 44(4): 86—89.  
HUANG Dan, CHEN Li, YAN Lin-ping, et al. Determination of Acrylonitrile in AS and ABS Masterbatches for Foods by Headspace Gas Chromatography[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(4): 86—89.
- [9] 汪仕韬,周敏,胡建,等. 包装材料中丙烯腈、乙苯和苯乙烯的顶空-气相色谱检测研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(11): 101—104.  
WANG Shi-tao, ZHOU Min, HU Jian, et al. Determination of Acrylonitrile, Ethylbenzene, Styrene in Packaging Materials by Headspace Gas Chromatography[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(11): 101—104.
- [10] WAN Q, GUILANGAO, ZHANG L. Determination of Acrylonitrile in Solid Waste by Automatic Headspace Gas Chromatography[J]. Procedia Environmental Sciences, 2016, 31: 241—246.
- [11] 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.
- [12] 张秋菊,樊珠凤,曹林波,等. SPME-GC-MS测定塑料食品包装材料中的苯系物[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(7): 923—926.  
ZHANG Qiu-ju, FAN Zhu-feng, CAO Lin-bo, et al. Determination of Benzene Series in Plastic Food

- Packaging Materials by SPME-GC-MS[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2014, 24(7): 923—926.
- [13] PASTOR-BELDA M, VIÑAS P, CAMPILLO N, et al. Headspace Sorptive Extraction Coupled to Gas Chromatography-mass Spectrometry for the Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes in Finger Paints[J]. Microchemical Journal, 2019, 145: 406—411.
- [14] 邵秋荣, 丁晓, 邵劲勤, 等. GC-MS 法测定 ABS, SAN 中残留苯乙烯和丙烯腈单体[J]. 化学分析计量, 2015, 24(1): 80—82.
- SHAO Qiu-rong, DING Xiao, SHAO Jing-qin, et al. Determination of Residual Acrylonitrile and Styrene Monomer in ABS and SAN by GC-MS[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2015, 24(1): 80—82.
- [15] 周瑜, 湛权, 杨欣卉, 等. 热解吸-气质联用法测定纺织品中有机挥发物的含量[J]. 中国纤检, 2015(2): 80—82.
- ZHOU Yu, ZHAN Quan, YANG Xin-hui, et al. Thermal Desorptio-GC/MS Determination of Volatile Organic Compounds in Textiles[J]. China Fiber Inspection, 2015(2): 80—82.