

气相色谱-质谱法测定儿童餐具中芳香胺迁移量

王国军¹, 黄丹², 陈莉², 洪瑜隆¹, 林铿¹, 颜林平¹

(1.台州方圆质检有限公司, 浙江 台州 318000;

2.台州市产品质量安全检测研究院, 浙江 台州 318000)

摘要: **目的** 建立气相色谱-质谱法测定新型儿童餐具中23种初级芳香胺(Primary aromatic amines, 简称PPAs)在模拟唾液中的迁移量的分析方法。**方法** 试样经模拟唾液振荡提取, 二氯甲烷萃取后浓缩, 甲醇定容后经气质联用仪分析, 外标法定量。**结果** 该法在0.001~0.15 mg/dm²范围内具有良好的线性关系, 相关系数(*r*)均大于0.998。方法的检出限为0.0001~0.0005 mg/dm², 加标回收率为85%~108%, 相对标准偏差(RSD)为1.5%~8.7%, 可满足测试要求。按照建立的方法, 对10个实际样品进行测定, 其中有9个样品检出了芳香胺。**结论** 该方法操作简便, 灵敏度高, 结果准确可靠, 重现性好, 贴近样品实际使用状态, 能够满足新型儿童餐具中芳香胺迁移量的测定, 并可为儿童餐具相关标准的制定及安全性评价提供数据支持和方法指导。

关键词: 儿童餐具; 芳香胺; 模拟唾液; 气相色谱-质谱法

中图分类号: TB487 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)21-0145-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.21.020

Determination of Migration of Aromatic Amines in Children's Tableware by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WANG Guo-jun¹, HUANG Dan², CHEN Li², HONG Yu-long¹, LIN Keng¹, YAN Lin-ping¹

(1.Taizhou Fangyuan Test Co., Ltd., Taizhou 318000, China;

2.Taizhou Institute of Product Quality and Safety Inspection, Taizhou 318000, China)

ABSTRACT: The work aims to establish a gas chromatography-mass spectrometry method to determine the migration of 23 primary aromatic amines (PPAs) of new children's tableware in simulated saliva. The sample was extracted by simulated saliva shaking and the dichloromethane was extracted and then concentrated. The methanol with volume metered was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry and quantified by external standard method. The method had a good linear relationship in the range of 0.001-0.15 mg/dm², and the correlation coefficients (*r*) were all greater than 0.998. The detection limit of the method was 0.0001-0.0005 mg/dm², the spiked recovery was 85%-108%, and the RSD was 1.5%-8.7%, which met the test requirements. According to the method established above, 10 actual samples were measured, and 9 of them had aromatic amines. The method is simple and accurate, with high sensitivity and good reproducibility and can be close to the actual use state of sample, so it can meet the determination of aromatic amine migration in new children's tableware, and provide data support and method guidance for the development of safety standards and evaluation of children's tableware.

收稿日期: 2020-03-24

基金项目: 浙江省质量技术监督局计划(20140274); 台州市211人才工程项目

作者简介: 王国军(1981—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为食品及相关产品、化工产品等。

通信作者: 黄丹(1986—), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向食品及相关产品、化工产品等。

KEY WORDS: children's tableware; aromatic amine; simulant saliva; gas chromatography-mass spectrometry method

市面上在售的新型儿童餐具色彩艳丽、样式新颖,深得婴幼儿和家长们的青睐,而这些色彩鲜艳的餐具往往存在初级芳香胺(PPAs)析出的风险^[1]。PPAs是指具有一个芳香性取代基的胺,具有较大的毒性,有的还具有一定的致癌性。PPAs通过活化作用改变人体的DNA结构,引起病变和诱发恶性肿瘤物质,导致膀胱癌、输尿管癌、肾盂癌等恶性疾病^[2-4]。儿童餐具中潜在的PPAs在孩子吮吸过程中迁移到唾液中,从而进入体内,危害孩子的身体健康。目前我国尚无针对儿童餐具中PPAs在唾液中迁移量的限值和检测方法,开展儿童餐具中PPAs在模拟唾液中迁移量的研究显得尤为重要。

芳香胺的检测方法常见的有高效液相色谱法^[5-7]、气相色谱法^[8]、液相色谱/质谱法^[9-11]、气相色谱/质谱法^[12-14]等。上述方法主要集中在塑料制品、食品接触材料等方面,但由于使用对象、接触介质的不同,现有方法不能直接用于儿童餐具中PPAs迁移量的检测,另外现有检测方法主要是检测常规介质中的PPAs迁移量,未专门针对唾液介质。文中选取了23种常见的PPAs,采用气相色谱-质谱法,通过优化样品处理条件和分析条件,建立儿童餐具中23种PPAs在模拟唾液中的迁移量检测方法,并按照建立的方法,对实际样品进行检测分析,取得了满意的结果,可为儿童餐具相关标准的制定及安全性评价提供数据支持和方法指导。

1 实验

1.1 试剂

甲醇,色谱纯,默克;二氯甲烷,色谱纯,Tedia公司;碳酸氢钠、氯化钠、碳酸钾、亚硝酸钠、盐酸、氢氧化钠,均为分析纯;人工唾液的配制:将4.20 g碳酸氢钠,0.50 g氯化钠,0.20 g碳酸钾,0.0030 g亚硝酸钠溶于水并稀释至约900 mL。用浓度为0.1 mol/L盐酸溶液或浓度为0.1 mol/L氢氧化钠溶液调节pH至9.00。转移至1 L容量瓶中,定容至刻度^[15];芳香胺标准溶液质量浓度为300 mg/L,美国o2si smart solutions。

1.2 仪器与设备

主要仪器:电子天平(JJ2000B,感量0.01g,德国赛多利斯股份公司);电子天平(CPA224S,感量0.0001g,德国赛多利斯股份公司);恒温水浴锅(HWS26,上海一恒科学仪器有限公司);旋转蒸发仪(Hei-VAP Precision ML/G3,德国Heidolph);气质联用仪(Agilent 7890B/5977N,美国Agilent

公司)。

1.3 气相色谱-质谱分析

1.3.1 气相色谱条件

色谱柱为DB-5MS毛细管柱,固定相为(质量分数为5%的苯基)-甲基聚硅氧烷(30 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口温度为250 °C;载气为氦气(纯度≥99.999%),流速为恒速1.0 mL/min;进样量为1 μL,进样方式为不分流进样;升温程序为初始温度60 °C,保持1 min,先以12 °C/min升至210 °C,然后以15 °C/min升至230 °C,再以3 °C/min升至250 °C,最后以25 °C/min升至280 °C,保持10 min。

1.3.2 质谱条件

电离方式为电子轰击源(EI),质谱接口温度为270 °C,离化电压为70 eV,溶剂延迟为3.0 min,质量扫描范围为35~350 kg/C,采用全扫描模式,选择离子及保留时间详见表1。

1.4 样品的制备

样品的处理结合实际情况,参照GB 31604.1—2015选择迁移条件^[16]。文中选取学习筷作为该次实验的试样,先用纯净水清洗晾干,再参照GB 5009.156—2016^[17]计算接触面积,并按照2 mL/cm²的比例加入模拟唾液,采用恒温水浴40 °C,并以70 r/min振荡提取来模拟婴幼儿吮吸接触的情况,浸泡时间为4 h,提取结束后,取出试样,浸泡液用50 mL二氯甲烷分3次萃取,合并萃取液于圆底烧瓶中,旋转蒸发至近干状态,最后用1.0 mL甲醇定容,涡旋1 min,过0.22 μm滤膜,待测。

1.5 标准曲线的绘制

取适量PPAs标准原液,用甲醇稀释配制成质量浓度分别为0.2, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0 mg/L的标准工作溶液,置于-18 °C避光保存。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的选择

该实验对比了乙醚(34.6 °C)、二氯甲烷(39.8 °C)、甲醇(64.7 °C)、正己烷(69 °C)和乙腈(81~82 °C)5种不同沸点的萃取溶剂对目标物萃取率的影响,以23种PPAs的回收率总和作为评价指标,由图1可看出,当用二氯甲烷作为萃取溶剂时,PPAs的总回收率最高,因此最终选择二氯甲烷作为萃取溶剂。

表 1 23 种初级芳香胺的定量、定性离子和保留时间
Tab.1 Qualitative ions, quantitative ions and retention time of 23 aromatic amines

序号	组分	CAS 号	保留时间 t/min	定性离子(m/z)	定量离子(m/z)
1	苯胺	62-53-3	5.145	100	93
2	邻甲苯胺	95-53-4	6.278	77	107
3	2,4-二甲基苯胺	95-68-1	7.456	106	121
4	2,6-二甲基苯胺	87-62-7	7.480	106	121
5	邻氨基苯甲醚	90-04-0	7.576	108	123
6	对氯苯胺	106-47-8	7.905	92	127
7	1,4-苯二胺	106-50-3	8.556	100	108
8	2-甲氧基-5-甲基苯胺	120-71-8	8.747	122	137
9	2,4,5-三甲基苯胺	137-17-7	8.963	100	135
10	4-氯邻甲苯胺	95-69-2	9.075	106	141
11	2,4-二氨基甲苯	95-80-7	10.013	94	122
12	2,4-二氨基苯甲醚	615-05-4	10.975	123	138
13	2-萘胺	91-59-8	11.841	115	143
14	4-氨基联苯	92-67-1	13.749	141	169
15	4,4'-二氨基二苯醚	101-80-4	16.891	108	200
16	联苯胺	92-87-5	16.996	92	184
17	4,4'-二氨基二苯甲烷	101-77-9	17.076	106	198
18	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	838-88-0	18.976	211	226
19	3,3'-二甲基联苯胺	119-93-7	19.288	106	212
20	4,4'-二氨基二苯硫醚	139-65-1	19.978	184	216
21	3,3'-二氯联苯胺	91-94-1	21.332	126	252
22	4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)	101-14-4	21.381	231	266
23	3,3'-二甲氧基联苯胺	119-90-4	21.485	201	244

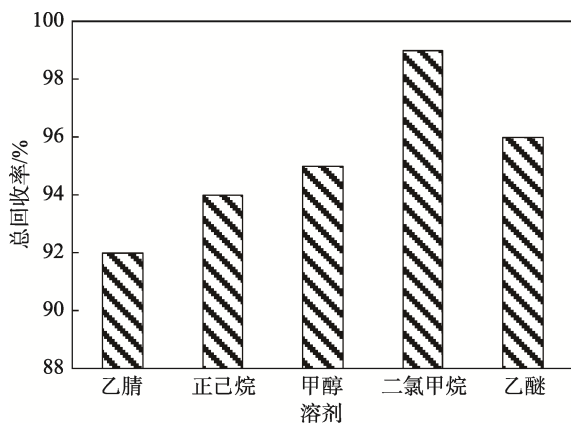


图 1 不同萃取溶剂的影响

Fig.1 Influence of different extraction solvents

2.2 分析条件的选择

文中选择 DB-5MS, HP-5MS 这 2 种色谱柱进行比较, 发现 HP-5MS 对 4,4'-二氨基二苯醚、联苯胺、

4,4'-二氨基二苯甲烷以及 3,3'-二氯联苯胺、4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)、3,3'-二甲氧基联苯胺的分离效果较差, 而 DB-5MS 对 23 种 PPAs 具有更好的分离度和峰型, 能够将 23 种芳香胺较好地分离。通过全扫描模式, 得到的色谱图见图 2。

2.3 方法评价

按 1.5 节配制 5 个不同浓度的芳香胺标准工作溶液, 在 1.3 节条件下按浓度从低到高依次进行测定, 以各组峰面积为纵坐标 (y), 浓度为横坐标 (x) 绘制出芳香胺各组分的标准工作曲线, 得出线性方程及相关系数。

将空白模拟唾液按上述方法测定 7 次, 以 3 倍信噪比 ($S/N=3$) 计算其仪器检出限, 再依据称样量和定容体积计算方法检出限 (LOD); 量取空白模拟液 200 mL, 加入质量浓度 (C) 为 10 mg/L 的混标, 体积 (V) 分别 0.50, 5.00, 10.00 mL 标准溶液, 再用 50 mL 二

氯甲烷分3次萃取,合并萃取液于圆底烧瓶中,旋转蒸发至近干,最后用1.0 mL甲醇定容,涡旋1 min,过0.22 μm 滤膜,得到加标量分别为0.005, 0.05, 0.1 mg/dm^2 的待测液,对空白样品进行3个加标浓度水平的加标回收实验;在上述的分析条件下,对每个加标浓度平行测定7次,以7次平行样测定的峰面积计

算相对标准偏差(RSD)。

结果表明,23种芳香胺浓度在0.001~0.15 mg/dm^2 范围内具有良好的线性关系,相关系数(r)均大于0.998。方法的检出限为0.0001~0.0005 mg/dm^2 ,加标回收率为85%~108%,RSD为1.5%~8.7%,可满足测试要求。结果详见表2。

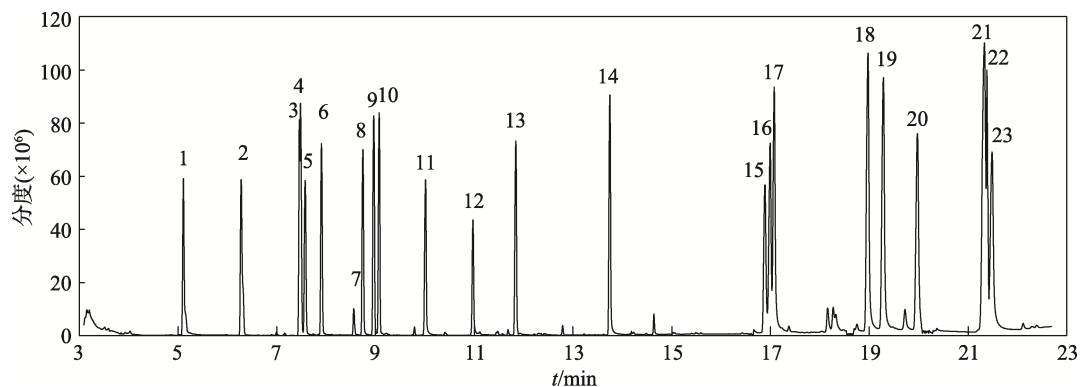


图2 23种PPAs的色谱图
Fig.2 Chromatogram of 23 PPAs

表2 方法检出限、加标回收率及相对标准偏差
Tab.2 LOD, recovery and RSD of the method ($n=7$)

组分	加标量/ $(\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2})$	RSD($n=7$)/%	平均回收率/%	检出限/ $(\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2})$	线性范围/ $(\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2})$	相关系数
苯胺	0.005	6.8	105	0.0003	0.001~0.15	0.9987
	0.05	1.6	92			
	0.1	7.5	100			
邻甲苯胺	0.005	5.7	106	0.0001	0.001~0.15	0.9984
	0.05	2.8	95			
	0.1	5.2	87			
2,4-二甲基苯胺	0.005	2.3	100	0.0002	0.001~0.15	0.9982
	0.05	8.2	98			
	0.1	5.6	89			
2,6-二甲基苯胺	0.005	1.9	99	0.0001	0.001~0.15	0.9983
	0.05	2.4	101			
	0.1	6.8	102			
邻氨基苯甲醚	0.005	3.3	86	0.0004	0.001~0.15	0.9988
	0.05	5.4	106			
	0.1	3.0	101			
对氯苯胺	0.005	2.0	99	0.0002	0.001~0.15	0.9993
	0.05	3.1	87			
	0.1	2.5	88			
1,4-苯二胺	0.005	3.0	95	0.0003	0.001~0.15	0.9989
	0.05	7.1	100			
	0.1	1.6	101			
2-甲氧基-5-甲基苯胺	0.005	5.0	85	0.0001	0.001~0.15	0.9992
	0.05	2.7	106			
	0.1	3.0	88			

续表

组分	加标量/(mg·dm ⁻²)	RSD(n=7)/%	平均回收率/%	检出限/(mg·dm ⁻²)	线性范围/(mg·dm ⁻²)	相关系数
2,4,5-三甲基苯胺	0.005	5.7	104	0.0005	0.001~0.15	0.9997
	0.05	7.9	90			
	0.1	7.3	103			
4-氯邻甲苯胺	0.005	4.5	93	0.0002	0.001~0.15	0.9993
	0.05	2.0	95			
	0.1	6.0	90			
2,4-二氨基甲苯	0.005	7.1	104	0.0002	0.001~0.15	0.9980
	0.05	5.7	101			
	0.1	1.7	91			
2,4-二氨基苯甲醚	0.005	2.5	105	0.0002	0.001~0.15	0.9990
	0.05	3.0	99			
	0.1	5.7	108			
2-萘胺	0.005	6.3	96	0.0001	0.001~0.15	0.9995
	0.05	3.4	95			
	0.1	5.9	106			
4-氨基联苯	0.005	4.4	87	0.0003	0.001~0.15	0.9990
	0.05	8.3	107			
	0.1	3.2	93			
4,4'-二氨基二苯醚	0.005	1.6	103	0.0002	0.001~0.15	0.9990
	0.05	3.3	108			
	0.1	3.8	108			
联苯胺	0.005	3.9	93	0.0001	0.001~0.15	0.9996
	0.05	5.5	106			
	0.1	4.9	86			
4,4'-二氨基二苯甲烷	0.005	6.9	93	0.0002	0.001~0.15	0.9988
	0.05	5.7	88			
	0.1	5.6	91			
3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	0.005	4.9	88	0.0003	0.001~0.15	0.9980
	0.05	2.7	103			
	0.1	6.4	89			
3,3'-二甲基联苯胺	0.005	8.6	102	0.0001	0.001~0.15	0.9996
	0.05	5.3	96			
	0.1	8.7	94			
4,4'-二氨基二苯硫醚	0.005	5.6	100	0.0002	0.001~0.15	0.9998
	0.05	3.8	103			
	0.1	5.2	98			
3,3'-二氯联苯胺	0.005	7.2	88	0.0002	0.001~0.15	0.9998
	0.05	5.5	87			
	0.1	6.6	104			
4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)	0.005	2.8	98	0.0003	0.001~0.15	0.9996
	0.05	1.5	100			
	0.1	1.9	94			
3,3'-二甲氧基联苯胺	0.005	8.7	94	0.0002	0.001~0.15	0.9998
	0.05	7.9	99			
	0.1	4.3	103			

3 结语

选用更接近实际环境的唾液模拟液为浸泡液,建立了气相色谱-质谱联用法测定新型儿童餐具中23种初级芳香胺迁移量的方法。结果显示,在0.001~0.015 mg/dm²范围内,23种初级芳香胺具有良好的线性关系, $R^2 \geq 0.998$;检出限为0.0001~0.0005 mg/dm²,加标回收率在85%~108%之间。该方法操作简便,灵敏度高,结果准确可靠,重现性好,能够满足新型儿童餐具中芳香胺迁移量的测定。可为新型儿童餐具安全指标数据库的构建提供有效的技术支持。通过对10个实际样品的测定,结果显示样品中存在不同水平的芳香胺。建议家长在给婴幼儿选购时尽量选择浅色甚至无色透明的餐具,降低因析出的芳香胺被人体吸收而造成伤害的风险。

参考文献:

- [1] 黄丹,陈莉,王国军,等.食品用有色塑料容器工具及其原料色母粒中主要有害物质检测研究进展[J].应用化工,2017,46(1):175—179.
HUANG Dan, CHEN Li, WANG Guo-jun, et al. Research Progress of Detection Methods for Harmful Substances in Colored Plastic Containers' Utensils and Masterbatches for Food[J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(1): 175—179.
- [2] 孙利,陈志锋,储晓刚.浅析食品接触材料中的芳香胺问题[J].食品与机械,2006,22(6):121—126.
SUN Li, CHEN Zhi-feng, CHU Xiao-gang. Analysis of Primary Aromatic Amines in Food Contact Materials[J]. Food & Machinery, 2006, 22(6): 121—126.
- [3] 胡晓云,王磊,甘蓓,等.食品接触材料及制品中芳香胺毒性与检测方法研究进展[J].包装与食品机械,2018,36(3):54—58.
HU Xiao-yun, WANG Lei, GAN Bei, et al. Advances in Researches on Toxicity and Detection Methods of Aromatic Amines in Food Contact Materials and Products[J]. Packaging and Food Machinery, 2018, 36(3): 54—58.
- [4] 李天宝,刘炜,王春利,等.食品塑料包装材料中有害芳香胺迁移量的研究进展[J].轻工科技,2013,29(9):23—24.
LI Tian-bao, LIU Wei, WANG Chun-li, et al. Research Progress of Migration of Harmful Aromatic Amines in Food Plastic Packaging Materials[J]. Light Industry Science and Technology, 2013, 29(9): 23—24.
- [5] 王成云,谢堂堂,吴透明,等.超高效液相色谱法测定塑料制品中的禁用芳香胺[J].塑料助剂,2010(5):51—55.
WANG Cheng-yun, XIE Tang-tang, WU Tou-ming, et al. Determination of Banned Aromatic Amines in Plastic Products by UPLC[J]. Plastic Additives, 2010(5): 51—55.
- [6] 陈志锋,刘晓华,孙利.高效液相色谱法测定复合塑料食品包装中初级芳香胺的迁移量[J].包装工程,2010,31(3):48—51.
CHEN Zhi-feng, LIU Xiao-hua, SUN Li. Determination of the Migration of Primary Aromatic Amines from Composite Plastic Food Packaging by High Performance Liquid Chromatography[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(3): 48—51.
- [7] 朱晓艳,曹国洲,肖道清,等.离子液体萃取-高效液相色谱法测定食品接触材料中6种芳香胺的迁移量[J].理化检验(化学分册),2013,49(10):1188—1192.
ZHU Xiao-yan, CAO Guo-zhou, XIAO Dao-qing, et al. HPLC Determination of 6 Aromatic Amines Migrated from Food Contacting Materials with Extraction by Ionic Liquid[J]. PTCA(PART B: CHEM ANAL), 2013, 49(10): 1188—1192.
- [8] SCHMIDT T C, LESS M, HAAS R, et al. Gas Chromatographic Determination of Aromatic Amines in Water Samples after Solid-phase Extraction and Derivatization with Iodine I Derivatization[J]. J Chromatogr A, 1998, 810(1/2): 161—172.
- [9] 李全忠,周明辉,刘莹峰,等.液相色谱-串联质谱法测定食品接触材料中28种初级芳香胺的迁移量[J].分析化学,2013,41(1):25—30.
LI Quan-zhong, ZHOU Ming-hui, LIU Ying-feng, et al. Determination of Migration of 28 Primary Aromatic Amines from Food Contact Materials by Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(1): 25—30.
- [10] 满正印,王全林,李和生,等.超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品级聚苯乙烯和聚乙烯色母粒中33种初级芳香胺[J].色谱,2015,33(3):267—274.
MAN Zheng-yin, WANG Quan-lin, LI He-sheng, et al. Simultaneous Determination of 33 Primary Aromatic Amines in Polystyrene and Polyethylene Masterbatches for Foods by Ultra-performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(3): 267—274.
- [11] LAMBERTINI F, DI LALLO V, CATELLANI D, et al. Reliable Liquid Chromatography-mass Spectrometry Method for Investigation of Primary Aromatic Amines Migration from Food Packaging and During Industrial Curing of Multilayer Plastic Laminates[J]. J Mass Spectrom, 2014, 49(9): 870—877.
- [12] 李英,李成发,肖道清,等.气相色谱-质谱法同时

- 测定塑料食品接触材料中 25 种芳香族伯胺的迁移量[J]. 色谱, 2013, 31(1): 46—52.
- LI Ying, LI Cheng-fa, XIAO Dao-qing, et al. Determination of Migration of 25 Primary Aromatic Amines from Food Contact Plastic Materials by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2013, 31(1): 46—52.
- [13] 马洁清, 丁枫芸, 洪苑, 等. 气相色谱-串联质谱法测定不同材质菜板中可分解芳香胺的迁移量[J]. 塑料科技, 2019, 47(12): 137—140.
- MA Jie-qing, DING Feng-yun, HONG Yuan, et al. Determination of the Migration of Decomposable Aromatic Amines in Different Material Cutting Boards by GC-MS/MS[J]. Plastics Technology, 2019, 47(12): 137—140.
- [14] 周培琛, 梁晖, 邓其馨, 等. 分散固相萃取/气相色谱-三重四极杆串联质谱法检测纸张中的 20 种芳香胺[J]. 分析测试学报, 2019, 38(6): 718—723.
- ZHOU Pei-chen, LIANG Hui, DENG Qi-xin, et al. Determination of 20 Aromatic Amines in Paper by Dispersive Solid Phase Extraction/Gas Chromatography-triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2019, 38(6): 718—723.
- [15] GB 28482—2012, 婴幼儿安抚奶嘴安全要求[S].
- GB 28482—2012, Safety Requirements of Soothers for Babies and Young Children[S].
- [16] GB 31604.1—2015, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S].
- GB 31604.1—2015, National Food Safety Standard General Rules for Migration Test of Food Contact Materials and Products[S].
- [17] GB 5009.156—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S].
- GB 5009.156—2016, General Principle for the Determination of Migration of Packaging Materials and their Products[S].