

doi: 10.19969/j.fxcxb.21072003

液相色谱-串联质谱法同时测定食品包装用复合膜袋中3种醇类物质迁移量

黄晓钢, 陈意光, 刘德云, 郭旭东, 宋梓峰, 熊小婷*, 谢文斌,
李泽荣, 凌光耀, 饶璞

(广州质量监督检测研究院, 国家包装产品质量监督检验中心(广州), 广东 广州 511447)

摘要: 采用液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)建立了同时测定食品包装用复合膜袋中三羟甲基丙烷、四氢-2-呋喃甲醇和1,6-己二醇的方法。按相关标准对样品进行迁移试验后, 对不同性质食品模拟液进行分类处理, 其中水基、酸性和醇类(10%)模拟液直接过滤, 醇类(10%以上)模拟液采用氮吹降低乙醇浓度, 橄榄油模拟液采用10%甲醇溶液萃取后, 上机测试。采用 C_{18} 色谱柱, 以0.01%甲酸-乙腈为流动相, 梯度洗脱的方式进行分离, 在电喷雾离子源正离子(ESI⁺)多反应监测(MRM)模式下进行检测, 外标法定量。结果表明, 3种醇类化合物的线性关系良好, 相关系数(r)大于0.999。在3个加标浓度水平下, 方法回收率为88.9%~116%, 相对标准偏差(RSD)为0.70%~5.0%。在橄榄油食品模拟物中, 三羟甲基丙烷的检出限(LOD, $S/N \geq 3$)和定量下限(LOQ, $S/N \geq 10$)分别为20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和40 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 四氢-2-呋喃甲醇和1,6-己二醇的LOD和LOQ分别为4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和10 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 在其他食品模拟物中, 3种化合物的LOD和LOQ分别为4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。该方法简便、可靠、灵敏、稳定, 涉及的食品模拟物基本覆盖相关法规和标准中规定的类型, 能满足食品包装用复合膜袋中3种醇类化合物迁移量的检测需求。

关键词: 液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS); 食品包装用复合膜袋; 三羟甲基丙烷; 四氢-2-呋喃甲醇; 1,6-己二醇; 迁移量

中图分类号: O657.72; O625.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2021)11-1651-06

Simultaneous Determination of Migration of Three Alcohols in Laminated Films and Pouches for Food Packaging

HUANG Xiao-gang, CHEN Yi-guang, LIU De-yun, GUO Xu-dong, SONG Zi-feng,
XIONG Xiao-ting*, XIE Wen-jian, LI Ze-rong, LING Guang-yao, RAO Pu

(National Packaging Product Quality Supervision and Inspection Center(Guangzhou), Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 511447, China)

Abstract: Trimethylolpropane, tetrahydrofurfuryl alcohol and 1,6-hexanediol are the raw materials or additives used in the production of laminated films and pouches for food packaging. These three substances may remain in products and migrate into food, thus affecting human health. Specific migration limits (SML) for the above three substances are clearly stipulated in the relevant standards of China. Therefore, it is extremely necessary to establish a targeted detection method for the migration of the above three alcohols in laminated films and pouches for food packaging. A liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) was established for the simultaneous determination of trimethylolpropane, tetrahydrofurfuryl alcohol and 1,6-hexanediol in laminated films and pouches for food packaging in this paper. Laminated films and pouches were treated with different simulants according to related regulations and standards. After soaking in food simulants, the simulated samples were pretreated with appropriate manners. Water-based, acid-based and part of alcohol-based (ethanol contents are equal to or less than 10% by volume) simulated samples were directly filtered. Other alcohol-based (ethanol contents are more than 10% by volume) simulated samples were adjusted to

收稿日期: 2021-07-30; 修回日期: 2021-09-10

基金项目: 广州市市场监督管理局科技项目(2020kj05)

* 通讯作者: 熊小婷, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 食品接触材料与制品检测及色谱、质谱分析, E-mail: xiongxiaoting86@163.com

their original volume with water after removing most of alcohol by nitrogen blowing. The olive oil simulated sample was detected after extraction with 10% methanol solution. The separation was performed on an C_{18} column by gradient elution with formic acid (0.01%) and acetonitrile as mobile phases. The detection was performed with electrospray ion source in positive ion (ESI^+) under multi reaction monitoring (MRM) mode. Meanwhile, external standard method was used for quantitative determination. Results indicated that this method exhibited perfect linear relationships for the 3 alcohols, with their correlation coefficients (r) more than 0.999. The recoveries at three spiked levels ranged from 88.9% to 116%, with relative standard deviations (RSD) of 0.70%–5.0%. The limits of detection (LODs, $S/N \geq 3$) and limits of quantitation (LOQs, $S/N \geq 10$) for trimethylolpropane in olive oil were 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively, and the LODs and LOQs for both tetrahydrofurfuryl alcohol and 1,6-hexanediol in olive oil were 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. Meanwhile, the LODs and LOQs for the 3 alcohols in other food simulants were 4 $\mu\text{g}/\text{L}$ and 10 $\mu\text{g}/\text{L}$, respectively. The method is simple, reliable, sensitive and stable. The food simulants included in the method basically covered the types specified in the regulations and standards. The LODs and LOQs of the method were lower than the specific migration limits (SML) specified in the regulations and standards. The method could meet the needs for migration determination of 3 alcohols in laminated films and pouches for food packaging.

Key words: liquid chromatography – tandem mass spectrometry (LC – MS/MS); laminated films and pouches for food packaging; trimethylolpropane; tetrahydrofurfuryl alcohol; 1,6-hexanediol; migration

复合膜具有良好的柔韧性、阻隔性和物理强度,且成本低,使用方便,印刷色彩艳丽,部分类型的产品具有很好的光泽和透明度,是一类十分重要的食品包装材料。复合膜一般由基材、层合胶粘剂、阻隔材料、热封材料、印刷材料等组成,生产工艺包括干法复合、挤出复合、无溶剂复合等,其中干法复合具有设备投资小、产品质量高、工艺简单、可应用材料组合形式多等特点,应用更为广泛。粘合剂的性能是干法复合生产复合膜的一大关键因素。目前复合膜材料中使用的粘合剂主要是溶剂型双组分聚氨酯粘合剂,该类粘合剂的生产需经过合成聚酯多元醇、合成端羟基聚氨酯、合成端异氰酸酯基聚胺酯等化学反应^[1-2],涉及各种反应起始物、催化剂、溶剂等,如果原料质量或生产工艺控制不严格,可能导致有害物质残留。

三羟甲基丙烷和1,6-己二醇是双组分聚氨酯胶粘剂的起始反应物^[3-4],1,6-己二醇和四氢-2-呋喃甲醇是食品接触材料及制品用粘合剂中允许使用的添加剂。上述3种醇类物质可能在复合膜袋用粘合剂的生产中使用,并残留在产品中,进而威胁人体健康。我国标准GB 9685-2016中明确规定三羟甲基丙烷的特定迁移限量(SML)为6 mg/kg,1,6-己二醇的SML为0.05 mg/kg,四氢-2-呋喃甲醇的SML为不得检出(检出限0.01 mg/kg)^[5]。因此,针对性建立食品包装用复合膜袋中上述3种醇类物质迁移量的检测方法极具必要性。对于上述3种醇类物质,目前报道的检测研究较少,检测方法主要为气相色谱法和气相色谱-质谱法^[6-7]。由于食品接触材料及制品中1,6-己二醇和四氢-2-呋喃甲醇的SML较低,采用气相色谱法或气相色谱-质谱法测定难以满足标准限值的判定要求。液相色谱-串联质谱法具有准确度和灵敏度高、选择性好、适用性强等优点,在食品接触材料及制品中可迁移有害物检测中的应用十分广泛^[8-15]。本文建立了同时测定食品包装用复合膜袋中三羟甲基丙烷、四氢-2-呋喃甲醇、1,6-己二醇3种醇类物质的液相色谱-串联质谱测定方法,所建方法适用于水、4%(体积分数,下同)乙酸溶液、乙醇溶液(体积分数分别为10%、20%、50%、95%)和橄榄油等7种食品模拟物中上述3种醇类物质的测定,检出限满足标准限值的判定要求,可为GB 9685-2016的有效实施提供技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TSQ Quantiva 高效液相色谱-串联质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司); Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore 公司); BSA224S、CPA225D 分析天平(瑞士 Satorius 公司,感量分别为0.1、0.01 mg)。

标准品: 三羟甲基丙烷(纯度 98%, 加拿大 TRC 公司), 四氢-2-呋喃甲醇(纯度 98.8%, 德国 Dr Ehrenstorfer 公司), 1,6-己二醇(纯度 97.6%, 德国 CNW 公司); 甲醇、乙腈、乙醇(色谱纯, 美国 Spectrum 公司); 甲酸(色谱纯, 上海安谱实验科技股份有限公司); 乙酸(分析纯, 广州化学试剂厂); 橄榄油(分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司); 实验用水为超纯水。

1.2 标准溶液的配制

1.2.1 标准储备溶液 分别准确称取适量各标准品(精确至 0.01 mg), 用甲醇配制成质量浓度约 1 000 mg/L 的单独标准储备溶液, 于 -20 °C 下保存。

1.2.2 标准中间溶液 准确移取适量各单标储备液, 用 10% 甲醇溶液配制成质量浓度为 1 mg/L 的标准中间液, 于 4 °C 下保存。

1.2.3 水基、酒精类食品模拟物标准工作溶液 准确移取适量标准中间溶液于 10 mL 容量瓶中, 用 10% 甲醇配制成质量浓度分别为 10、20、40、80、120 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作液。

1.2.4 酸性食品模拟物标准工作溶液 准确移取适量标准中间溶液于 10 mL 容量瓶中, 用 4% 乙酸配成质量浓度分别为 10、20、40、80、120 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作液。

1.2.5 油基食品模拟物标准工作溶液 分别称取(2.00 \pm 0.01) g 橄榄油于 8 个 10 mL 比色管中, 依次加入 0.00、0.02、0.04、0.08、0.16、0.24、0.32、0.40 mL 标准中间溶液, 涡旋混匀, 得到含量分别为 0、10、20、40、80、120、160、200 $\mu\text{g/kg}$ 的标准工作溶液。分别在上述比色管中加入 2.00、1.98、1.96、1.92、1.84、1.76、1.68、1.60 mL 10% 甲醇溶液, 涡旋混合 5 min, 以 1 000 r/min 离心 5 min, 取下层清液过 0.22 μm 水性滤膜后待测。

1.3 样品前处理

1.3.1 迁移试验 按照 GB 5009.156-2016^[16]及 GB 31604.1-2015^[17]的要求进行迁移试验, 得到模拟液。模拟液置于 4 °C 冰箱中避光保存, 进行下一步处理前将其恢复至室温。

1.3.2 模拟液前处理 对于水、4% 乙酸、10% 乙醇模拟液, 取约 1 mL 过 0.22 μm 水性滤膜后待测; 对于 20% 乙醇、50% 乙醇、95% 乙醇模拟液, 取 5 mL 于 10 mL 比色管中, 45 °C 氮吹至适宜体积(分别为 4.0、2.5、0.5 mL), 放至室温后用水重新定容至 5 mL, 涡旋混匀后取约 1 mL 过 0.22 μm 水性滤膜, 待测; 对于橄榄油模拟液, 称取(2.00 \pm 0.01) g 样品于比色管中, 加入 2 mL 10% 甲醇, 涡旋混合 5 min, 以 10 000 r/min 离心 5 min, 取水层约 1 mL 过 0.22 μm 水性滤膜, 待测。

1.4 实验条件

1.4.1 色谱条件 色谱柱: ACQUITY UPLCBEHC₁₈(50 mm \times 2.1 mm, 1.7 μm)。流动相: 0.01% 甲酸溶液(A) - 乙腈(B), 梯度洗脱程序: 0 min, 5% B; 0 ~ 2.0 min, 5% ~ 20% B; 2.0 ~ 4.5 min, 20% B; 4.5 ~ 5.0 min, 20% ~ 90% B; 5.0 ~ 8.0 min, 90% B; 8.0 ~ 8.1 min, 90% ~ 5% B; 8.1 ~ 12.0 min, 5% B。流速: 0.25 mL/min; 柱温: 室温; 进样量: 2 μL 。

1.4.2 质谱条件 离子源: 电喷雾离子源(ESI); 扫描模式: 正离子模式; 检测模式: 多反应监测(MRM); 喷雾电压: 4 500 V; 鞘气(N₂): 80 Arb; 辅助气(N₂): 20 Arb; 吹扫气(N₂): 3 Arb; 气化温度: 280 °C; 离子传输管温度: 325 °C; 质谱参数见表 1。

表 1 化合物质谱参数

Table 1 Mass spectral parameters of the analytes

No.	Compound	Retention time(min)	Precursor ion(<i>m/z</i>)	Product ion(<i>m/z</i>)	RF lens(V)	Collision energy(V)
1	Trimethylolpropane	0.92	135, 135	81.0 [*] , 43.2	30, 30	10, 15
2	Tetrahydrofurfuryl alcohol	1.20	85.0, 85.0	67.1 [*] , 57.1	30, 30	10, 10
3	1,6-Hexanediol	2.05	119, 119	55.1 [*] , 83.0	30, 30	14, 10

* quantitation ion

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的优化

迁移试验后, 水基、酸性、醇类模拟液均为澄清溶液, 直接过滤上机测试均未出现明显基质干扰情况, 因此拟对上述模拟液采用最简单的直接过滤处理方式。结果显示, 水、4% 乙酸、10%

乙醇模拟物直接上机, 3种化合物均可得到良好色谱峰, 峰形尖锐对称。但乙醇含量大于10%的醇类食品模拟物直接上机时, 三羟甲基丙烷和四氢-2-呋喃甲醇的色谱峰均有展宽, 峰形不对称, 对准确定量存在影响。考虑到四氢-2-呋喃甲醇的限值要求较低, 采用稀释的方式不易满足要求。因此对于乙醇含量大于10%的醇类食品模拟物, 通过氮吹后加水重新定容的方式, 去除食品模拟物中的乙醇, 以保持化合物色谱峰峰形尖锐对称。对于橄榄油模拟液, 结合上述实验结果, 考察了10%甲醇的提取效果, 发现可得到理想的提取结果, 因此采用10%甲醇溶液提取后测定。

为了进一步提高方法的简便性, 在满足方法准确可靠性的前提下, 尽量减少前处理(包括标准溶液配制)工作量, 考察和评估了不同食品模拟物(水、4%乙酸、10%乙醇、10%甲醇)作为溶剂时对同一标准溶液响应值的影响。分别用上述4种溶剂配制质量浓度为60 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液, 每种标准溶液进样4次, 取平均值。3种醇类化合物的响应值和标准偏差(SD)见表2。结果显示, 采用水、10%乙醇、10%甲醇配制的三羟甲基丙烷标准溶液的响应值无明显差别, 采用4%乙酸配制的三羟甲基丙烷标准溶液的响应值显著高于其他溶剂配制的标准溶液; 不同溶剂配制的四氢-2-呋喃甲醇和1,6-己二醇标准溶液的响应值差别不明显。因此, 对于4%乙酸食品模拟物采用4%乙酸配制的标准工作溶液作为校准溶液; 对于其他水基和醇类食品模拟物, 统一采用10%甲醇配制的标准工作溶液作为校准溶液; 对于橄榄油食品模拟物, 考虑到不同品牌、批次的橄榄油存在的杂质可能不同, 依然采用10%甲醇提取处理后的标准工作溶液作为校准溶液。

表2 化合物在不同定容液的响应和标准偏差(SD, $n = 4$)

Table 2 Responses and standard deviations(SD, $n = 4$) of the analytes in different solvents

Compound	H ₂ O		4% HAc		10% MeOH		10% EtOH	
	Peak area (10 ⁴ cps)	SD(%)	Peak area (10 ⁴ cps)	SD(%)	Peak area (10 ⁴ cps)	SD(%)	Peak area (10 ⁴ cps)	SD(%)
Trimethylolpropane	9.6	0.2	11.0	0.3	9.8	0.05	9.8	0.2
Tetrahydrofurfuryl alcohol	5.1	0.1	5.2	0.09	5.2	0.2	5.1	0.09
1,6-Hexanediol	18.1	0.1	18.2	0.3	18.4	0.2	18.4	0.3

2.2 色谱条件的优化

3种醇类化合物均属于极性小分子化合物, 在反相色谱柱上有一定保留。对比考察了Ultimate AQC₁₈(50 mm × 2.1 mm, 3 μm)、ACQUITY UPLC BEH C₁₈(50 mm × 2.1 mm, 1.7 μm)、ACQUITY UPLC HSST3(50 mm × 2.1 mm, 1.8 μm) 3种反相色谱柱的分离效果。结果显示, 目标物在3种色谱柱上均可实现良好分离, 各化合物在Ultimate AQC₁₈色谱柱上的保留时间与BEH C₁₈色谱柱偏差小于0.1 min, 在T3色谱柱上的保留时间比在BEH C₁₈色谱柱上长0.1~0.3 min, 3种色谱柱的分离效果相差不明显。本方法选择使用更普遍的BEH C₁₈柱进行分析, 并考察了甲醇和乙腈作为有机相的分离效果。结果显示, 采用甲醇和乙腈作为有机相均可实现良好分离, 信噪比差别不明显。在相同的有机相比例下, 采用乙腈作为流动相时三羟甲基丙烷、四氢-2-呋喃甲醇、1,6-己二醇的保留时间分别为0.92、1.20、2.04 min, 采用甲醇作为流动相时上述3种化合物的保留时间分别增加了0.3、0.7、1.6 min, 1,6-己二醇的出峰时间达到3.6 min。为提高检测效率, 本方法采用乙腈作为有机相。对比考察了采用0.01%甲酸和纯水作为水相时化合物的分离和响应效果, 发现三羟甲基丙烷、四氢-2-呋喃甲醇、1,6-己二醇(质量浓度均为60 $\mu\text{g/L}$)采用0.01%甲酸作为水相时的响应分别是纯水的4.4、10.3、17.7倍。故本方法采用0.01%甲酸作为水相。

2.3 质谱条件的优化

在ESI⁺电离条件下分别对3种化合物进行母离子扫描, 三羟甲基丙烷和1,6-己二醇可得到较高丰度的[M + H]⁺母离子, 四氢-2-呋喃甲醇可得到较高丰度的[M - H₂O + H]⁺母离子。再分别对母离子进行二级质谱分析, 选择丰度较高且质量数较大的两对子离子对作为检测离子对, 并优化了碰撞电压等质谱参数。此外, 考察发现3种醇类化合物的最佳气化温度不同, 其中四氢-2-呋喃甲醇在较低的气体温度下灵敏度更高, 考虑到四氢-2-呋喃甲醇的标准要求限值较低, 因此, 选择可获得更高四氢-2-呋喃甲醇离子对响应值的气化温度和气体流量等条件(见“1.4.2”所述)。在优化的质谱条件下, 3种醇类化合物的色谱图见图1。

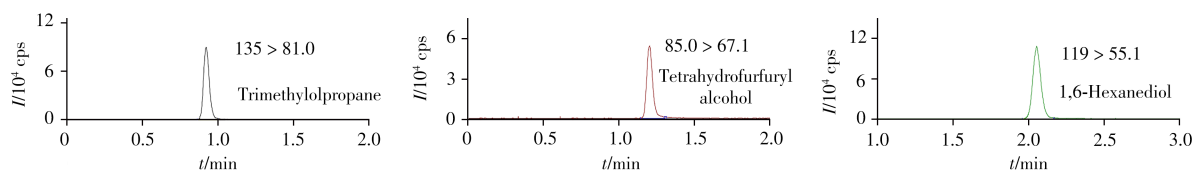


图 1 3 种化合物的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of three analytes

2.4 线性范围与检出限

将按“1.2.3”~“1.2.5”配制的水基、酒精类、酸性、油基类食品模拟物标准工作溶液在“1.4”实验条件下测定。以化合物的质量浓度(X)为横坐标,相应峰面积(Y)为纵坐标,绘制标准曲线,各化合物的线性范围、线性方程和相关系数(r)见表 3。结果表明,3 种化合物在一定质量浓度范围内,相关系数(r) > 0.999 。在水基、酸性食品模拟物和酒精类食品模拟物中的检出限(LOD, $S/N \geq 3$)可达 $4 \mu\text{g/L}$,定量下限(LOQ, $S/N \geq 10$)可达 $10 \mu\text{g/L}$;三羟甲基丙烷在油基食品模拟物中的 LOD 可达 $20 \mu\text{g/kg}$, LOQ 可达 $40 \mu\text{g/kg}$,其他两种化合物在油基食品模拟物中的 LOD 可达 $4 \mu\text{g/kg}$, LOQ 可达 $10 \mu\text{g/kg}$ 。3 种化合物在不同食品模拟物中的检出限均低于 GB 9685-2016 中规定的限量值,方法可满足检测需求。

表 3 3 种化合物的工作曲线、检出限及定量下限

Table 3 Calibration curves, LODs and LOQs of three analytes

Compound	Simulant ^a	Calibration curve	Linear range	r	LOD	LOQ
Trimethylolpropane	1	$Y = 1\ 811X - 1\ 873$	10 ~ 120 $\mu\text{g/L}$	0.999 9	4 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$
	2	$Y = 2\ 252X - 2\ 354$	10 ~ 120 $\mu\text{g/L}$	0.999 8	4 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$
	3	$Y = 1\ 873X + 20\ 960$	40 ~ 200 $\mu\text{g/kg}$	0.999 2	20 $\mu\text{g/kg}$	40 $\mu\text{g/kg}$
Tetrahydrofurfuryl alcohol	1	$Y = 1\ 285X - 2\ 391$	10 ~ 120 $\mu\text{g/L}$	0.999 7	4 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$
	2	$Y = 1\ 482X - 5\ 072$	10 ~ 120 $\mu\text{g/L}$	0.999 6	4 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$
	3	$Y = 1\ 401X - 2\ 849$	10 ~ 120 $\mu\text{g/kg}$	0.999 7	4 $\mu\text{g/kg}$	10 $\mu\text{g/kg}$
1,6-Hexanediol	1	$Y = 3\ 226X - 3\ 779$	10 ~ 120 $\mu\text{g/L}$	0.999 8	4 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$
	2	$Y = 3\ 318X - 5\ 492$	10 ~ 120 $\mu\text{g/L}$	0.999 8	4 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$
	3	$Y = 3\ 456X - 2\ 623$	10 ~ 120 $\mu\text{g/kg}$	0.999 8	4 $\mu\text{g/kg}$	10 $\mu\text{g/kg}$

a: 1 for H_2O , 10% EtOH, 20% EtOH, 50% EtOH, 95% EtOH; 2 for 4% HAc; 3 for olive oil

2.5 回收率与相对标准偏差

选取食品包装用复合膜袋空白样品,分别用水、4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇、95%乙醇和橄榄油作为食品模拟物,按照“1.3.1”进行迁移试验,分别向模拟液中添加低、中、高 3 个浓度水平的标准溶液,按“1.3.2”进行前处理后测定,每个加标浓度平行测定 6 次(见表 4),测得 3 种醇类化合物的加标回收率为 88.9%~116%,相对标准偏差(RSD)为 0.70%~5.0%。方法的准确度及精密度可满足 3 种醇类化合物迁移量的测定要求。

表 4 3 种化合物的回收率及相对标准偏差($n = 6$)Table 4 Recoveries and RSDs of three analytes($n = 6$)

Compound	Spiked mg/L(kg)	H_2O		4% HAc		10% EtOH		20% EtOH		50% EtOH		95% EtOH		Olive oil	
		Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
Trimethylolpropane	0.01/0.04*	90.5	3.7	93.3	2.9	98.5	2.5	93.7	1.6	94.2	4.2	106	3.3	108	5.0
	0.04/0.12*	93.5	1.7	96.0	1.5	93.2	1.6	101	2.0	105	2.8	104	3.5	99.3	2.5
	0.12/0.20*	99.7	0.7	97.9	1.5	100	1.3	97.9	1.8	102	2.4	100	1.8	96.9	2.4
Tetrahydrofurfuryl alcohol	0.01	105	3.3	116	1.8	104	3.6	112	2.7	109	3.6	97.3	3.4	112	1.9
	0.04	107	2.5	95.0	3.2	107	2.7	94.6	4.0	98.7	3.1	88.9	3.3	99.5	2.2
	0.12	102	2.7	104	2.2	100	3.3	98.1	3.1	99.7	3.5	93.9	2.7	96.4	2.9
1,6-Hexanediol	0.01	105	1.3	97.0	2.9	106	1.4	102	2.4	100	3.3	98.7	3.5	105	2.4
	0.04	99.1	0.90	96.0	0.90	99.6	1.1	98.3	2.6	100	1.6	96.4	1.1	97.6	0.70
	0.12	96.1	1.3	97.8	1.9	97.9	0.70	97.6	1.3	98.6	2.6	97.4	2.6	101	1.4

*the three spiked amounts for 4% HAc, 10% EtOH, 20% EtOH, 50% EtOH, 95% EtOH were 0.01, 0.04, 0.12 mg/L, respectively, and that for olive oil were 0.04, 0.12, 0.20 mg/kg, respectively

2.6 实际样品检测

采用本方法对11份食品包装用复合膜袋样品进行测试。结果显示,两份样品中检出三羟甲基丙烷,迁移量为0.023~0.124 mg/kg,其中采用4%乙酸在60℃下浸泡10 d后的检测结果分别为0.082、0.124 mg/kg,采用95%乙醇在60℃下浸泡10 d后的检测结果分别为0.023、0.051 mg/kg。另外两种化合物均未检出。图2为其中1份阳性样品的4%乙酸模拟液的色谱图。

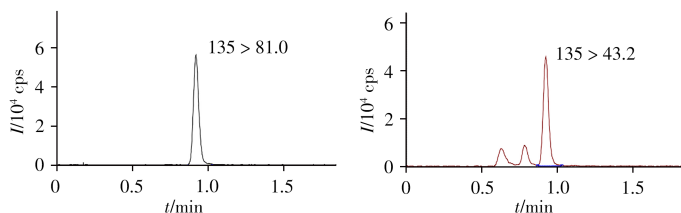


图2 阳性样品4%乙酸模拟液中三羟甲基丙烷的MRM色谱图
Fig. 2 MRM chromatograms of trimethylolpropane in 4% HAc simulated solution of a positive sample

3 结论

本文建立了一种同时测定食品包装用复合膜袋中三羟甲基丙烷、四氢-2-呋喃甲醇和1,6-己二醇三种醇类物质迁移量的液相色谱-串联质谱分析方法。3种物质在水基、酸性食品模拟物和酒精类食品模拟物的检出限可达4 μg/L,在油基食品模拟物中的检出限可达4 μg/kg或20 μg/kg,均低于相关标准的限值要求。此外,方法基本覆盖了标准规定的食品模拟物类型,具有较强适用性,可满足食品包装用复合膜袋中3种醇类化合物的检测需求。

参考文献:

- [1] Zhu W W. *Print. Technol.* (朱文玮. 印刷技术), **2019**, (6): 41–44.
- [2] Zhu Z G. *Plast. Packag.* (朱则刚. 塑料包装), **2016**, 26(6): 59–60, 50.
- [3] Cui X M. *Guizhou Chem. Ind.* (崔小明. 贵州化工), **2003**, 28(2): 11–15.
- [4] Yi F, Zhou C B, Wei H. *Shanxi Chem. Ind.* (伊帆, 周春兵, 魏浩. 山西化工), **2019**, (6): 21–22.
- [5] GB 9685–2016. National Food Safety Standard. Standard for the Use of Additives in Food Contact Materials and Articles (食品安全国家标准. 食品接触材料及制品用添加剂使用标准. 中华人民共和国国家标准).
- [6] Wu A Q, Li M X, Zhuang J, Yin P. *Chin. J. Chromatogr.* (吴爱芹, 李铭新, 庄健, 殷朋. 色谱), **2003**, 21(3): 298.
- [7] Liu S, Yu H, Chen C. *Drug Stand. China* (刘珊, 俞辉, 陈超. 中国药品标准), **2020**, 21(5): 418–423.
- [8] Dong B, Li Z C, Wang L F, Bao L, Chen Y F, Zhong H N, Li D, Zheng J G. *J. Instrum. Anal.* (董蕻, 黎梓城, 汪龙飞, 鲍蕾, 陈燕芬, 钟怀宁, 李丹, 郑建国. 分析测试学报), **2021**, 40(3): 377–382.
- [9] Li C M, Bo J G. *J. Food Saf. Qual.* (李灿明, 柏建国. 食品安全质量检测学报), **2021**, 12(10): 3984–3988.
- [10] Yuan L Y, Han C, Li J J. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (袁琳嫣, 韩陈, 李洁君. 理化检验-化学分册), **2020**, 56(7): 745–754.
- [11] Xiong X T, Wang J C, Wang H Y, Huang R L, Chen Y G, Li Y F, Tan J H, Li H Y, Xi S F. *Chin. Mass Spectrom. Soc.* (熊小婷, 王继才, 王海洋, 黄日林, 陈意光, 李燕飞, 谭建华, 李慧勇, 席绍峰. 质谱学报), **2019**, 40(2): 151–158.
- [12] Lin C M, Liu Y F, Zhang Z H, Li Q Z, Li D, Zhai C P, Xiao Q, Zheng J G. *J. Instrum. Anal.* (林春梅, 刘莹峰, 张子豪, 李全忠, 李丹, 翟翠萍, 肖前, 郑建国. 分析测试学报), **2019**, 38(3): 277–282.
- [13] Li H Y, Wang H Y, Xiong X T, Tan J H, Liao H M, Lai H X, Huang R L, Li Y F, Chen Y G. *J. Instrum. Anal.* (李慧勇, 王海洋, 熊小婷, 谭建华, 廖惠媚, 赖红霞, 黄日林, 李燕飞, 陈意光. 分析测试学报), **2018**, 37(8): 930–934.
- [14] Wang J, Zhang Z H, Mai X X, Xiao Q, Zhai C P, Liu Y F, Zheng J G, Li G K. *J. Instrum. Anal.* (王晶, 张子豪, 麦晓霞, 肖前, 翟翠萍, 刘莹峰, 郑建国, 李攻科. 分析测试学报), **2018**, 37(5): 570–575.
- [15] Lai H J, Wang H Y, Xiong X T, Kuang Y Y, Deng J W, Sun J. *Packag. Eng.* (赖红娟, 王海洋, 熊小婷, 邝雅怡, 邓金伟, 孙剑. 包装工程), **2017**, 38(19): 110–114.
- [16] GB 5009.156–2016. National Food Safety Standard. Guidelines for Pretreatment of Food Contact Materials and Products. National Standards of the People's Republic of China(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. 中华人民共和国国家标准).
- [17] GB 31604.1–2015. National Food Safety Standard General Rules for Food Contact Materials and Products. National Standards of the People's Republic of China(食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则. 中华人民共和国国家标准).