



doi: 10.19969/j.fxcsxb.21072707

# 塑料食品接触材料样品前处理与检测技术研究进展

夏禹<sup>1,2#</sup>, 郭项雨<sup>1#</sup>, 孔玉明<sup>2</sup>, 马强<sup>1\*</sup>

(1. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176; 2. 湖北省产品质量监督检验研究院荆州分院, 湖北 荆州 434000)

**摘要:** 塑料食品接触材料是食品接触材料类别中最常见的一种材料, 其本身可能含有的潜在化学有害物质在与食品接触过程中发生吸收、溶解、扩散等迁移行为, 进而造成食品污染, 危害食品质量安全。采用适宜的样品前处理和检测技术对迁移物进行鉴别分析是塑料食品接触材料安全所面临的巨大挑战。该文就塑料食品接触材料的样品前处理技术和仪器分析技术进行了综述, 并展望了其发展趋势和应用前景, 旨在为从事塑料食品接触材料质量安全研究和检测的技术人员提供技术参考。

**关键词:** 塑料食品接触材料; 样品前处理; 检测技术; 综述

中图分类号: O657.7; G353.11 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2021)11-1663-09

## Research Advances in Sample Pretreatment and Analytical Techniques for Plastic Food Contact Materials

XIA Yu<sup>1,2#</sup>, GUO Xiang-yu<sup>1#</sup>, KONG Yu-ming<sup>2</sup>, MA Qiang<sup>1\*</sup>

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China; 2. Hubei Institute of Quality Supervision and Inspection Jingzhou Branch, Jingzhou 434000, China)

**Abstract:** Plastic food contact materials are the most commonly used category of materials. The chemical hazardous substances potentially contained in plastic food contact materials may contaminate food and threaten food safety by absorption, dissolution, diffusion, and other migration behaviors. It has always been a great challenge for the analysis of plastic food contact materials to identify and quantify the migrants in plastic food contact materials with appropriate sample pretreatment and analytical techniques. In this paper, the sample pretreatment and instrumental analytical techniques for plastic food contact materials are reviewed. The development trend and application prospect are discussed, which may provide some technical instructions for the researchers engaged in the quality and safety control of plastic food contact materials.

**Key words:** plastic food contact materials; sample pretreatment; analytical techniques; review

食品接触材料(FCMs)是指在食品生产、加工、包装、运输、贮存、销售和使用过程中可能直接或间接接触食品的各种材料及制品<sup>[1]</sup>。自1963年Karl Ziegler和Giulio Natta发明了乙烯、丙烯聚合新型催化剂奠定了定向聚合的理论基础而获得诺贝尔化学奖<sup>[2]</sup>以来, 塑料的研究和应用便呈现出急速增长的态势。塑料因具有资源丰富且价格低廉的优势, 其在食品接触材料中的应用日趋广泛。随着检测技术手段的进步, 人们对塑料食品接触材料的认识也更加深入。研究表明, 塑料并不是完全惰性的, 其含有的有害或者未知毒性的小分子物质可能迁移至食品中, 进而危害人体健康<sup>[3]</sup>。

塑料食品接触材料的合成加工过程中需要加入各种添加剂或助剂, 以实现材料成型或者赋予某些特殊功能<sup>[4]</sup>。此外, 塑料食品接触材料还含有非人为添加的无功能性的副产物、分解产物和污染物, 即非故意添加物(NIAS), 这些非故意添加物也可能迁移到食品中<sup>[5]</sup>, 进而引发内分泌紊乱<sup>[6]</sup>、肠毒

收稿日期: 2021-07-27; 修回日期: 2021-09-14

基金项目: 北京市自然科学基金面上项目(8192049)

\* 通讯作者: 马强, 博士, 研究员, 研究方向: 产品质量安全检测技术研究, E-mail: maqiang@caiq.org.cn

# 共同第一作者

性<sup>[7]</sup>、DNA突变性<sup>[8]</sup>、脂肪细胞脂质堆积<sup>[9]</sup>、生殖系统毒性<sup>[10-11]</sup>等危害。与此同时,可能用于塑料制造的大量化学品,多数缺乏毒理学数据,无法进行危害评估<sup>[12]</sup>。因此,建立科学精准的检测方法成为评价塑料食品接触材料质量安全的重要手段。本文综述了近年来塑料食品接触材料样品前处理和检测技术的研究进展,以期为相关人员提供技术参考。

## 1 样品前处理技术

### 1.1 顶空萃取

静态顶空萃取是指通过加热的方式使目标物挥发,在顶空瓶中达到气-液或气-固两相平衡后,直接抽取顶部的气体进行色谱分析。静态顶空萃取避免了有机溶剂的干扰,是挥发性物质最常用、最简单的前处理方法。Jickells等<sup>[13]</sup>以2 mL二甲基乙酰胺在140 °C下提取热固性聚酯样品1 h,以氘代苯和氘代乙苯为内标物,采用顶空气相色谱-质谱联用仪对样品中的苯进行检测,测得2个用于塑料炊具的热固性聚酯样品中的苯浓度分别为29 mg/kg和64 mg/kg。Ozaki等<sup>[14]</sup>以1.0 mL N,N-二甲基甲酰胺在90 °C下提取苯乙烯样品1 h,建立了苯乙烯、甲苯、乙苯、异丙苯和丙苯的顶空气相色谱分析方法,方法的回收率为100.4%~102.8%,重复性为3.7%~6.3%。

动态顶空萃取采用连续的惰性气体吹扫被测样品,进而将目标物从样品中萃取出来,然后在吸附剂或者冷阱中捕集,再进行分析测定。相比静态顶空萃取,动态顶空萃取具有较高的灵敏度,并且待测物可具有较高的沸点上限;缺点是仪器复杂性高,残留的水分会干扰结果甚至污染设备,如引入除水步骤则有丢失部分挥发性和极性分析物的风险<sup>[15]</sup>。为了最大限度地提高灵敏度并保持基质特性,López等<sup>[16]</sup>采用石英玻璃棉为吸附剂,通过对预吹扫时间、预加热时间、吹扫时间、脱附时间、脱附温度、冷阱温度及冷冻温度等参数进行优化,建立了塑料包装容器在高温下释放的甲苯、正辛烯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯和1,4-二氯苯的动态顶空萃取方法,方法的回收率为69%~133%,重复性为3.4%~12%。

### 1.2 固(液)-液萃取

固-液萃取(SLE)是指采用食品模拟物或萃取能力较强的溶剂,选择合适的萃取温度和萃取时间,从食品接触材料中提取迁移物或残留物的前处理方法。固-液萃取技术操作简单,是萃取样品中难挥发及不挥发物质常用的前处理方法。Moreta等<sup>[17]</sup>在检测聚乙烯包装材料添加剂的前处理过程中比较了固-液萃取、聚焦超声固-液萃取和加速溶剂萃取3种方法。结果表明,固-液萃取方法成本低廉、操作简便、回收率高,为最佳选择。加速溶剂萃取(ASE)适宜在较高温度和压力下进行操作,具有有机溶剂用量少、萃取时间短、基体影响小、萃取效率高等优点。Li等<sup>[18]</sup>以乙腈为溶剂,在温度100 °C、压力10.3 MPa条件下对塑料食品接触材料进行加速溶剂萃取,然后采用高效液相色谱仪建立了4种抗氧化剂、9种紫外稳定剂、12种邻苯二甲酸酯增塑剂和2种光引发剂的定量分析方法。方法的检出限为0.03~0.30 μg/mL,定量限为0.10~1.00 μg/mL,除UV-9和Irganox 1010外,回收率均大于70.4%。Lopes等<sup>[19]</sup>检测了聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚苯乙烯材质的塑料杯中的6种荧光增白剂,分别采用索氏提取法和加速溶剂萃取法。结果表明,索氏提取法需用时92 h,残留量检出值普遍低于加速溶剂萃取法,且无法有效提取荧光增白剂KSN和4,4-双(5-甲基-2-苯并咪基)二苯乙烯;而加速溶剂萃取法用时只需21 min,以荧光增白剂OB-1为例,提取效率几乎是索氏提取法的8 000倍。

液-液萃取(LLE)是指两种不互溶或部分互溶的液相接触后,利用各组分在溶剂间分配系数差异而实现分离的技术。液-液萃取技术虽操作简单,但存在有机溶剂用量大、操作耗时长<sup>[20]</sup>等弊端,不符合绿色化学的发展需求。液相微萃取(LPME)是在液-液萃取的基础上发展出的一种操作简便、溶剂用量少、富集效率高的前处理技术。选择合适的萃取溶剂是液相微萃取的首要条件。闫萌萌等<sup>[21]</sup>采用1-己基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐离子液体为萃取溶剂,对3种食品模拟物中的全氟化合物进行分散液-液微萃取,并采用超高效液相色谱-串联质谱法进行测定。此外,低共熔溶剂比离子液体价格更低、更易于制备,也逐渐被应用于液相微萃取技术中。Li等<sup>[22]</sup>设计合成了8种低粘度疏水低共熔溶剂作为萃取溶剂,采用涡旋辅助液相微萃取用于塑料食品接触材料中邻苯二甲酸酯类化合物的提取。结

果表明, 采用正己醇和四丁基溴化铵摩尔比为 4:1 的低共熔溶剂进行萃取时效果较好, 且无需稀释即可直接以气相色谱进行分析。

微波辅助萃取(MAE)是指根据不同物质吸收微波能力的差异, 使萃取体系中的某些组分被选择性加热, 从而使得被萃取物从体系中分离<sup>[23]</sup>。萃取条件需要根据目标物的性质和基质复杂程度来确定。张宪臣等<sup>[24]</sup>采用微波辅助萃取法对塑料食品接触材料进行样品前处理, 考察了溶剂极性、萃取温度和萃取时间对萃取效果的影响, 并采用超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱质谱仪建立了包含邻苯二甲酸酯、荧光增白剂和分散染料等在内 48 种污染物的检测方法。方法的检出限为 0.1 ~ 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 定量限为 0.3 ~ 3.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 回收率为 71.2% ~ 108.8%。

超声辅助萃取(UAE)是指利用超声波辐射压强产生的空化效应、机械效应和热效应, 增大物质分子运动频率和速度, 增加溶剂穿透力, 从而加速目标物进入溶剂的萃取技术<sup>[25]</sup>。Rajbux 等<sup>[26]</sup>采用二氯甲烷为溶剂对婴儿塑料围涎样品进行超声辅助萃取, 经气相色谱-三重四极杆质谱联用仪分析后, 检出邻苯二甲酸酯、光稳定剂、阻燃剂和光引发剂等 30 种有害物质。由于塑料食品接触材料中的有害物质大部分属于小分子化合物, 而超声辅助萃取尚未展示出优于固-液萃取的提取效率<sup>[17,27]</sup>, 因此目前在塑料食品接触材料前处理中的应用较少。

### 1.3 超临界流体萃取

超临界流体萃取(SFE)是指利用处于温度、压力高于临界热力学状态的二氧化碳作为萃取剂, 从液体或固体中萃取出特定成分的前处理技术。在实际应用中需要添加萃取助剂来增强对分子量较大、极性基团较多的化合物的萃取效果。Garde 等<sup>[28]</sup>研究了不同实验条件对聚丙烯材料中 6 种抗氧化剂超临界流体萃取效率的影响。在静态萃取过程中, 通过引入正己烷和甲醇作为萃取助剂, 显著提高了萃取效率; 在动态萃取过程中, 萃取时间比萃取助剂对萃取效率的影响更加显著, 当萃取时间为 90 min 时, 各抗氧化剂的回收率可达到 75%。

### 1.4 固相(微)萃取

固相萃取(SPE)是利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物与样品基体和干扰物分离, 然后再用洗脱液洗脱或加热解吸附, 从而实现目标物分离富集的前处理技术。固相萃取具有样品用量少、溶剂消耗量小、回收率高、重复性好等诸多优点, 但也存在操作繁琐耗时、成本高、吸附剂种类有限等弊端。一些自制的吸附剂, 如聚合物树脂<sup>[29-30]</sup>、碳纳米材料<sup>[31]</sup>、磁性吸附剂<sup>[32-34]</sup>等也不断被开发和应用。固相微萃取(SPME)是 1989 年由 Arthur 等<sup>[35]</sup>提出的一种利用涂覆在萃取头表面的固定相提取、富集目标物, 再将目标物通过加热或溶剂解吸到仪器设备中进行分析, 集采样、萃取、浓缩和进样为一步完成的样品前处理技术。固相微萃取较固相萃取减少了操作步骤, 降低了溶剂使用量且吸附剂可重复使用, 缺点是机械性能差, 涂层易脱落, 不耐高温和有机溶剂等。常见的商品化固定相包括碳分子筛、二甲基硅氧烷、二乙烯基苯、聚丙烯酸酯、聚乙二醇等。虽然种类较多, 但针对性较差, 无法满足复杂样品中特定目标物的萃取需求。因此, 针对目标化合物的自制固定相涂层已成为热点研究方向, 目前主要的涂层材料包括共价有机骨架材料<sup>[36]</sup>、磁性多壁碳纳米管聚乙烯醇凝胶<sup>[37]</sup>、石墨烯/聚氯乙烯纳米复合涂层<sup>[38]</sup>、分子印迹材料<sup>[39]</sup>、氧化碳纳米管笼<sup>[40]</sup>等。涂层材料在塑料食品接触材料前处理中的典型应用实例见表 1。

## 2 仪器分析技术

### 2.1 色 谱

色谱利用混合物中各组分在两相中分配系数的差异, 在流动相驱动样品通过固定相时, 目标物在两相中进行多次分配, 从而形成差速移动而达到分离的技术<sup>[41]</sup>。色谱主要包括气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)、超临界流体色谱(SFC)和多维色谱等。气相色谱主要用于检测具有挥发性的目标物, 如 1,4-丁二醇<sup>[42]</sup>、丙烯酸酯单体<sup>[43]</sup>、矿物油<sup>[44]</sup>等。高效液相色谱由于不受样品挥发性和热稳定性限制, 因此其应用范围较广<sup>[45]</sup>。超临界流体色谱是在高压条件下压缩二氧化碳, 使其达到超临界状态, 替代液体作为流动相的色谱技术。由于超临界二氧化碳呈现非极性, 为了能够分析极性较强的目标物, 通常需在流动相中加入改性剂, 如甲醇<sup>[46-49]</sup>、异丙醇<sup>[50]</sup>等。多维色谱是一种采用切换阀或压力平衡装置

作为接口, 将具有不同分离性能或技术特点的色谱模式耦联起来的色谱联用技术<sup>[51]</sup>。多维色谱相对一维色谱具有更强的分离能力, 可以分析塑料食品接触材料中更复杂的物质。Zoccali 等<sup>[52]</sup>搭建了一套低成本的高效液相色谱串联气相色谱系统, 并对食品接触材料中矿物油饱和烃和矿物油芳香烃进行了分析。在少数样品中检出了含量为 1 ~ 153 mg/kg 的矿物油饱和烃和矿物油芳香烃。色谱技术在塑料食品接触材料检测中的典型应用实例见表 2。

表 1 涂层材料在塑料食品接触材料前处理中的典型应用实例

Table 1 Typical applications of coating materials in the pretreatment of plastic food contact materials

Pretreatment	Analyte	Adsorbent	Reference
SPE	9 Ultraviolet absorbers	Organic polymer	[29]
SPE	25 PAAs	Styrene – diethylbenzene polymer resin	[30]
SPE	9 PAEs	MWCNTs	[31]
SPE	6 EDCs	Graphite – Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs nanocomposite monolithic	[32]
SPE	5 PAEs	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GC submicrocubes	[33]
SPE	15 PAEs	COF – (TpBD)/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[34]
SPME	8 Per- and polyfluorinated alkyl substances	CF <sub>3</sub> – COF – coated fiber	[36]
SPME	2 PAEs	Magnetic – MWCNTs – PVA cryogel	[37]
SPME	4 PAEs	Graphene/polyvinylchloride nanocomposite coated fiber	[38]
SPME	BPA	MISPE sorbent	[39]
SPME	AAs	OCNTCs – coated fiber	[40]

PAAs: primary aromatic amines; PAEs: phthalic acid esters; MWCNTs: multi-walled carbon nanotubes; EDCs: endocrine disrupting chemicals; COF: covalent organic framework; BPA: bisphenol A; MISPE: molecularly imprinted solid – phase extraction; AAs: aromatic amines; OCNTCs: oxygenated carbon nanotubes cages

表 2 色谱技术在塑料食品接触材料检测中的典型应用实例

Table 2 Typical applications of chromatography in the analysis of plastic food contact materials

Chromatography	Analyte	Detector	Duration/min	LOD	Recovery/%	Reference
GC	1,4-Butanediol	FID	22	0.4 mg/kg	95.2 ~ 108.7	[42]
GC	12 Acrylate monomers	FID	33	0.05 ~ 2.0 μg	84.0 ~ 115.0	[43]
GC	Mineral oil hydrocarbons	FID	22.6	0.38 ~ 1.5 mg/L	77.7 ~ 103.6	[44]
HPLC	14 Photoinitiators and amine synergists	DAD	30	≤1.56 μg/dm <sup>2</sup>	–*	[53]
UHPLC	3 Antioxidants, 3 UV absorbers, and 2 PAEs	DAD	19	0.005%	63.5 ~ 118.5	[54]
UHPLC	<i>m</i> -Phthalic acid and <i>p</i> -phthalic acid	DAD	20	0.03 ~ 0.07 mg/L	92.4 ~ 106.0	[55]
HPLC	3 Hydroxylic acids	DAD	11	0.002 ~ 0.12 mg/kg	98.3 ~ 109.7	[56]
HPLC	7 PAEs	UVD	29	0.06 ~ 2.43 mg/kg	91.7 ~ 106.0	[57]
SFC	8 PAEs	UVD	6	7.5 ~ 15 μg/L	91.7 ~ 100.2	[46]
SFC	DEHP and 5 photoinitiators	UVD	7	0.021 ~ 0.150 μg/mL	91.2 ~ 108.3	[47]
SFC	11 Bisphenols	UVD	5.5	0.1 ~ 0.3 mg/kg	75.7 ~ 122.0	[48]
SFC	6 Antioxidants	UVD	15	0.025 ~ 0.035 μg/mL	76.2 ~ 103.0	[49]
SFC	13 UV absorbers	PDA	4	0.05 ~ 0.15 mg/kg	86.8 ~ 115.7	[50]
HPLC – HPLC – GC × GC	POH, POSH, and POMH	UVD and FID	48	0.1 mg/kg	–	[58]
HPLC – GC	POH	FID	16	0.1 mg/kg	–	[59]

DEHP: di (2-ethylhexyl) phthalate; POH: polyolefin oligomeric hydrocarbons; POSH: polyolefin oligomeric saturated hydrocarbons; POMH: polyolefin oligomeric monounsaturated hydrocarbons; FID: flame ionization detector; DAD: diode array detector; UVD: ultraviolet detector; PDA: photo diode array; \*: not mentioned

## 2.2 质谱

质谱(MS)是通过将样品转化为气态离子并按照质荷比( $m/z$ )不同而进行分离并记录其信息的分析技术, 其最重要的组成部分为电离源和质量分析器。在塑料食品接触材料检测中涉及的电离源主要有: 电子轰击电离源(EI)、电喷雾电离源(ESI)、大气压化学电离源(APCI)、电感耦合等离子体(ICP)和实时直接分析(DART)等。电子轰击电离源主要应用于气相色谱-质谱联用法(GC-MS)<sup>[60-61]</sup>。电喷雾电离源是液相色谱-质谱联用法(LC-MS)最常用的电离源, 通常用于极性或中等极性化合物电离<sup>[62-64]</sup>。大气压化学电离源通常用于弱极性和一些挥发性化合物电离<sup>[65-66]</sup>。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)在塑料食品接触材料方面的应用主要是检测重金属元素<sup>[67-68]</sup>或纳米颗粒抗菌剂<sup>[67,69]</sup>等。Martínez – Bueno 等<sup>[69]</sup>采用电感耦合等离子体质谱仪研究了聚乳酸膜中纳米氧化锌颗粒抗菌剂的迁移行为, 并考

察了聚柠檬烯对纳米氧化锌颗粒迁移的影响。实时直接分析质谱(DART-MS)主要用于塑料食品接触材料中有害物质的鉴别和筛选<sup>[70-71]</sup>。应用于塑料食品接触材料的质量分析器主要有四极杆(Quadrupole, Q)<sup>[60-61]</sup>、线形离子阱(Linear ion trap, LIT)<sup>[65]</sup>、静电场轨道阱(Orbitrap)<sup>[72]</sup>和飞行时间(Time of flight, TOF)<sup>[70]</sup>等。此外,质量分析器还能通过串联组合的方式应用,如三重四极杆(Triple quadrupole, QqQ)<sup>[62-64]</sup>、四极杆-飞行时间(Q-TOF)<sup>[73-77]</sup>、四极杆-线形离子阱(Q-LIT)<sup>[66]</sup>和四极杆-静电场轨道阱(Q-Orbitrap)等<sup>[78-79]</sup>。质谱联用技术方面有色谱-质谱、流动注射分析质谱(FIA-MS)<sup>[80]</sup>、离子淌度质谱(IM-MS)<sup>[81-82]</sup>等,且以色谱-质谱法在塑料食品接触材料检测中应用最为广泛。Carlos等<sup>[83]</sup>使用气相色谱-质谱联用法检测了塑料食品接触材料中的邻苯二甲酸酯,定量限为0.03%,回收率为82%~110%。流动注射分析质谱可以大大缩短分析时间,重复性优于高效液相色谱-质谱法。Yu等<sup>[80]</sup>建立了用于聚合物-粘土复合包装材料的长链季铵类分散助剂的流动注射分析质谱法,该方法的准确性和重现性好,定量限可达5 μg/L。离子淌度质谱既突破了离子迁移谱分辨率低且不能提供分子质量信息的局限性,又大大拓展了质谱的性能和应用范围<sup>[84]</sup>。Canellas等<sup>[85]</sup>利用离子淌度-四极杆-飞行时间质谱鉴别了用于食品接触材料的紫外线固化亮光油中的非故意添加物,检出限低至0.01 mg/kg。质谱技术在塑料食品接触材料检测中的典型应用实例见表3。

表3 质谱技术在塑料食品接触材料检测中的典型应用实例

Table 3 Typical applications of mass spectrometry in the analysis of plastic food contact materials

Analytical technique	Analyte	Mass resolving power	Recovery/%	Reference
GC-EI-Q-MS	81 Regulated substances and 3 NIAS	-*	70~115	[60]
GC-EI-Q-MS	2 Chlorinated benzenes	-	87.6~113.2	[61]
UHPLC-ESI-QqQ-MS/MS	19 PAAs	-	45~109	[62]
UHPLC-ESI-QqQ-MS/MS	9 Antioxidants	-	93.9~106	[63]
UPC <sup>2</sup> -ESI-QqQ-MS/MS	22 Phthalate esters	-	76.26~107.76	[64]
HPLC-APCI-LIT-MS	16 Plasticizers	-	80.7~123.5	[65]
HPLC-APCI-Q-LIT-MS/MS	13 N-nitrosamines	-	80~110	[66]
LA-ICP-MS	As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sr, and Zn	-	-	[68]
UHPLC-ESI-IMS-Q-TOF-MS	Oligomers from biopolymer	-	-	[81]
UHPLC-ESI-IMS-Q-TOF-MS	NIAS from polyethylene films	-	-	[82]
UHPLC-ESI-Orbitrap-MS	10 Photoinitiators and 8 PAAs	50 000	78~119	[72]
UHPLC-ESI-Q-TOF-MS	Non-volatile compounds	40 000	-	[73]
HPLC-ESI-Q-TOF-MS	7 Alkylamines	> 30 000	82.0~108.0	[74]
UHPLC-ESI-Q-TOF-MS	PET oligomers	> 30 000	-	[75]
UHPLC-ESI-Q-Orbitrap-MS	PC oligomers	17 500	-	[78]
UHPLC-ESI-Q-Orbitrap-MS	12 Organophosphate esters and 5 adipates plasticizers	17 500	63.2~117.1	[79]

EI: electron ionization; APCI: atmospheric pressure chemical ionization; ESI: electrospray ionization; IT: ion trap; LA: laser ablation; \*: not mentioned

## 2.3 光谱

光谱(Spectroscopy)是物质在光辐射作用下,通过测量由物质内部发生能级跃迁而产生发射、吸收或散射的波长和强度,来确定物质组成和相对含量的技术。根据产生光谱的粒子不同,可分为原子光谱和分子光谱<sup>[86]</sup>。原子光谱通常是气态自由原子所产生的发射、吸收及荧光信号进行元素分析的一类分析方法<sup>[87]</sup>。原子光谱在塑料食品接触材料中的应用主要涉及元素检测,特别是对人体健康影响较大的重金属元素,如镉、铅<sup>[88]</sup>、铜<sup>[89]</sup>、锑<sup>[90]</sup>等。Mutsuga等<sup>[88]</sup>使用原子吸收光谱(AAS)和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)对聚氯乙烯塑料颗粒中的镉和铅进行检测,回收率为86%~95%。分子光谱在塑料食品接触材料中的应用主要有分子吸收光谱(如红外吸收光谱<sup>[91-92]</sup>)、分子发射光谱(如分子荧光光谱<sup>[93]</sup>、化学发光<sup>[94]</sup>)和分子散射光谱(如拉曼光谱<sup>[95-99]</sup>、共振光散射<sup>[100]</sup>)。Andjelković等<sup>[91]</sup>使用傅里叶变换红外吸收光谱仪测定了44种塑料包装材料中5种邻苯二甲酸酯的总含量。何雨等<sup>[93]</sup>采用荧光分光光度计,利用设计合成的双发射比率型荧光探针检测了食品接触材料中的双酚A,检出限为0.13 nmol/L,回收率为96.5%~110.8%。Zhang等<sup>[95]</sup>采用1-丙硫醇修饰的银纳米颗粒对食品接触材料中的多环芳烃进行原位微萃取后使用便携式拉曼光谱仪检测,检出限可达0.27 ng/cm<sup>2</sup>。光谱技术在塑料食品接触材料检测中的典型应用实例见表4。

表4 光谱技术在塑料食品接触材料检测中的典型应用实例

Table 4 Typical applications of spectroscopy in the analysis of plastic food contact materials

Analyte	Instrument	LOD	Recovery/%	Reference
Cu	GF – AAS and ICP – OES	0.68 ~ 3.10 $\mu\text{g/L}$	–*	[89]
Sb	HG – AFS	0.377 $\mu\text{g/L}$	91.0 ~ 118.0	[90]
Melamine	FT – IR spectrophotometer	–	–	[92]
BPA	Ultra-weak luminescence analyzer	30 fmol/L	97.1 ~ 104.2	[94]
BPA	Raman microscope	1 $\mu\text{mol/L}$	–	[96]
Benzidine and 4-aminobiphenyl	Raman spectrometer	0.21 ~ 0.23 $\mu\text{g/L}$	80.6 ~ 118	[97]
Dibutyltin maleate and tributyltin chloride	Raman microscope	0.01 ~ 0.08 mg/L	–	[98]
DMP and DEHP	Electrochemical – Raman system	2.7 $\times 10^{-12}$ mol/L (DMP), 2.3 $\times 10^{-11}$ mol/L (DEHP)	–	[99]
BPA	Fluorescence spectrophotometer	3 $\times 10^{-4}$ mg/L	94.0 ~ 103.3	[100]

PAHs: polycyclic aromatic hydrocarbons; DMP: dimethyl phthalate; \*: not mentioned

### 3 总结与展望

塑料食品接触材料的质量安全与人民生命健康息息相关,也是我国经济高质量发展的重要助力。样品前处理技术和仪器分析技术是评价塑料食品接触材料质量安全的重要手段,现有的前处理技术和仪器分析技术各具优势,但也存在不足之处,大致可概括为:(1)在前处理技术方面,随着材料科学和绿色化学的发展,新型萃取材料以及高效、快速、经济、环保的前处理技术将不断被开发和应用。(2)在仪器分析技术方面,高效液相色谱和气相色谱是塑料食品包装材料靶向分析的主要技术手段,虽然价格低、普及广,但是无法满足低含量水平迁移物和非靶向分析的要求,很难有效识别潜在危害物,色谱-质谱联用技术已成为塑料食品接触材料痕量迁移物研究的首选。随着高分辨质谱技术日益广泛的应用,通过获取的精确质量数据结合鉴定数据库可解析化合物结构信息,将在塑料食品接触材料非靶向分析中发挥越来越重要的作用。(3)在各种新兴技术的催生下,品种繁多、功能各异的新材料、新工艺在塑料食品接触材料中不断应用,客观上加剧了潜在化学有害物质存在及迁移风险的不确定性,快速精准的识别侦测技术研究,也将成为本领域关注的热点。

#### 参考文献:

- [1] GB 4806.1-2016. National Standard for Food Safety – General Safety Requirements 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通用安全要求. 中华人民共和国国家标准).
- [2] NobelPrize.org. The Nobel Prize in Chemistry 1963. [2021-05-26]. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1963/summary/>.
- [3] Muncke J. *PLoS Biol.*, **2021**, 19(3): e3000961.
- [4] Weng Y X, Jin Y J. *Plastic Products for Food Packaging*. Beijing: Chemical Industry Press(翁云宣, 靳玉娟. 食品包装用塑料制品. 北京: 化学工业出版社), **2014**: 41 – 56.
- [5] Geueke B. Non-intentionally Added Substances(NIAS). [2021-05-26]. <https://www.foodpackagingforum.org/food-packaging-health/non-intentionally-added-substances-nias>.
- [6] Cwiek-Ludwicka K, Ludwicki J K. *Rocz. Panstw. Zakl. Hig.*, **2014**, 65(3): 169 – 177.
- [7] Groh K J, Geueke B, Muncke J. *Food Chem. Toxicol.*, **2017**, 109: 1 – 18.
- [8] Rainer B, Mayrhofer E, Redl M, Dolak I, Mislivecek D, Czerny T, Kirchnawy C, Marin – Kuan M, Schilter B, Tacker M. *Food Addit. Contam. A*, **2019**, 36(9): 1419 – 1432.
- [9] Pomatto V, Cottone E, Cocci P, Mozzicafreddo M, Mosconi G, Nelson E R, Palermo F A, Bovolin P. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, **2018**, 178: 322 – 332.
- [10] Wang E M, Chang B. *Mod. Prevent. Med.* (王珥梅, 常兵. 现代预防医学), **2008**, (3): 401 – 403, 408.
- [11] Krzastek S C, Farhi J, Gray M, Smith R P. *Transl. Androl. Urol.*, **2020**, 9(6): 2797 – 2813.
- [12] Groh K J, Backhaus T, Carney – Almroth B, Geueke B, Inostroza P A, Lennquist A, Leslie H A, Maffini M, Slunge D, Trasande L, Warhurst A M, Muncke J. *Sci. Total Environ.*, **2019**, 651: 3253 – 3268.
- [13] Jickells S M, Crews C, Castle L, Gilbert J. *Food Addit. Contam.*, **1990**, 7(2): 197 – 205.
- [14] Ozaki A, Kishi E, Kaneko R, Ooshima T, Shimizu M, Kawamura Y. *J. Food Hyg. Soc. Jpn.*, **2015**, 56(4): 166 – 172.

- [15] Wojnowski W, Majchrzak T, Dymerski T, Gębicki J, Namieśnik J. *J. AOAC Int.*, **2017**, 100(6): 1599 – 1606.
- [16] López P, Batlle R, Salafranca J, Nerín C. *J. Food Prot.*, **2008**, 71(9): 1889 – 1897.
- [17] Moreta C, Tena M T. *J. Chromatogr. A*, **2015**, 1414: 77 – 87.
- [18] Li B, Wang Z W, Lin Q B, Hu C Y, Su Q Z, Wu Y M. *J. Chromatogr. Sci.*, **2015**, 53(6): 1026 – 1035.
- [19] Lopes J F A, Tsochatzis E D, Emons H, Hoekstra E. *Food Addit. Contam. A*, **2018**, 35(7): 1438 – 1446.
- [20] Tsochatzis E D, Mieth A, Lopes J A, Simoneau C. *J. Chromatogr. B*, **2020**, 1156: 122301.
- [21] Yan M M, Chen M, Meng X S, Guo X Y, Bai H, Ma Q, Wang P L, Lei H M. *Chin. J. Chromatogr.* (闫萌萌, 陈萌, 孟宪双, 郭项雨, 白桦, 马强, 王鹏龙, 雷海民. 色谱), **2018**, 36(8): 738 – 744.
- [22] Li T M, Song Y F, Li J M, Zhang M G, Shi Y Y, Fan J. *Food Chem.*, **2020**, 309: 125752.
- [23] Xu C, Fan Y C. *Appl. Chem. Ind.* (徐晨, 范云场. 应用化工), **2018**, 47(2): 343 – 346.
- [24] Zhang X C, Zhang P J, Shi C Y, Hua H B, Rong Y T, Lu J W, Yang F. *Chin. J. Chromatogr.* (张宪臣, 张朋杰, 时成玉, 华洪波, 容裕棠, 卢俊文, 杨芳. 色谱), **2018**, 36(7): 634 – 642.
- [25] Vandenburg H J, Clifford A A, Bartle K D, Carroll J, Newton I, Garden L M, Dean J R, Costley C T. *Analyst*, **1997**, 122(9): 101R – 116R.
- [26] Rajbux C, Pereira J, Selbourne M D C, Costa – Pinto A R, Poças F. *Food Control*, **2020**, 109: 106951.
- [27] Lü G, Wang L B, Liu J, Li S F. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(48): 8545 – 8548.
- [28] Garde J A, Catalá R, Gavara R. *Food Addit. Contam.*, **1998**, 15(6): 701 – 708.
- [29] Wang J L, Xiao X F, Chen T, Liu T F, Tao H M, He J. *J. Chromatogr. A*, **2016**, 1451: 58 – 66.
- [30] Li Y, Li C F, Xiao D Q, Liang F, Chen Z N, Chen X H, Sun X Y, Li Y T. *Chin. J. Chromatogr.* (李英, 李成发, 肖道清, 梁烽, 陈枝楠, 陈旭辉, 孙小颖, 李泳涛. 色谱), **2013**, 31(1): 46 – 52.
- [31] González – Sálamo J, Hernández – Borges J, Afonso M D M, Rodríguez – Delgado M Á. *J. Sep. Sci.*, **2018**, 41(12): 2613 – 2622.
- [32] Gorji S, Biparva P, Bahram M, Nematzadeh G. *Talanta*, **2019**, 194: 859 – 869.
- [33] Tong Y, Liu X Y, Zhang L. *Food Chem.*, **2019**, 277: 579 – 585.
- [34] Pang Y H, Yue Q, Huang Y Y, Yang C, Shen X F. *Talanta*, **2020**, 206: 120194.
- [35] Arthur C L, Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, **1990**, 62(19): 2145 – 2148.
- [36] Sun X W, Ji W H, Hou S H, Wang X. *J. Chromatogr. A*, **2020**, 1623: 461197.
- [37] Makkliang F, Kanatharana P, Thavarungkul P, Thammakhet C. *Food Chem.*, **2015**, 166: 275 – 282.
- [38] Amanzadeh H, Yamini Y, Moradi M, Asl Y A. *J. Chromatogr. A*, **2016**, 1465: 38 – 46.
- [39] Maragou N C, Thomaidis N S, Theodoridis G A, Lampi E N, Koupparis M A. *J. Chromatogr. B*, **2020**, 1137: 121938.
- [40] Li Q Q, Zhang W M, Guo Y H, Chen H, Ding Q Q, Zhang L. *J. Chromatogr. A*, **2021**, 1646: 462031.
- [41] Nielsen S S. *Food Analysis*. 5th ed. Switzerland: Springer International Publishing, **2017**: 185 – 211.
- [42] Liu Z, Wang Z H, Du Y, Liu H. *Packag. Eng.*, (刘智, 王振华, 杜悦, 刘卉. 包装工程), **2021**, 42(9): 184 – 188.
- [43] Zhao J Y, Liu A F, Wan F, Wen M, Liu L. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (赵金尧, 柳阿芳, 万富, 文明, 刘梁. 理化检验 – 化学分册), **2021**, 57(6): 493 – 499.
- [44] Li B N, Liu L L, Yang M Q, Wu Y W. *J. Food Saf. Qual.* (李冰宁, 刘玲玲, 杨梦奇, 武彦文. 食品安全质量检测学报), **2021**, 12(10): 3894 – 3901.
- [45] Liu H W, Fu R N. *Chin. J. Chromatogr.* (刘虎威, 傅若农. 色谱), **2019**, 37(4): 348 – 357.
- [46] Wei J F, Jiang L, Lou C Y, Zhu Y. *Chin. J. Chromatogr.* (韦俊芳, 姜磊, 楼超艳, 朱岩. 色谱), **2018**, 36(7): 678 – 684.
- [47] Huang L, Lou C Y, Chen N, Wu S C, Gan L, Chen J P, Shou D, Zhu Y. *Anal. Methods*, **2020**, 12: 1720 – 1727.
- [48] Qiu Y, Li G R, Long M, Ruan Y, Tan C L, Zhang L, Xia Z N. *Chin. J. Anal. Chem.* (邱月, 李根容, 龙梅, 阮燕, 谭超兰, 张璐, 夏之宁. 分析化学), **2020**, 48(2): 255 – 261.
- [49] Huang L, Xiao L, Zhu Y, Shou D, Jin M C, Han X H. *Chin. J. Anal. Lab.* (黄琳, 肖磊, 朱岩, 寿旦, 金米聪, 韩兴昊. 分析实验室), **2021**, 40(7): 803 – 807.
- [50] Qiu Y, Li G R, Long M, Li Y F, Xia Z N. *Chin. J. Chromatogr.* (邱月, 李根容, 龙梅, 李沿飞, 夏之宁. 色谱), **2019**, 37(9): 990 – 995.
- [51] Liu Y J, Du F Y, Liu Z M, Si X X, Xu Z G. *Chin. J. Chromatogr.* (刘育坚, 杜甫佑, 刘智敏, 司小喜, 许志刚. 色谱), **2018**, 36(9): 842 – 849.

- [52] Zoccali M, Salerno T M G, Tranchida P Q, Mondello L. *J. Chromatogr. A*, **2021**, 1648: 462191.
- [53] Lago M A, Rodríguez – Bernaldo D Q A, Sendón R, Bustos J, Santillana M I, Paseiro P. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2014**, 406(17): 4251 – 4259.
- [54] Ling Y, Bi J B, Yong W, Yao M Y, Zhang Y J, Zhang F. *Chin. J. Chromatogr.* (凌云, 毕静波, 雍炜, 姚美伊, 张雨佳, 张峰. 色谱), **2021**, 39(5): 488 – 493.
- [55] Kang F, Zhao J Y, Liu Z, Zhou C, Wan F, Tan Y S, Wang L. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (康峰, 赵金尧, 刘钊, 周丛, 万富, 谭宇诗, 王莉. 理化检验 – 化学分册), **2021**, 57(5): 398 – 404.
- [56] Yang L, Zhou G H, Shen L X, Zhang Z L, Xu C. *China Plast.* (杨璐, 周国桁, 申丽霞, 张智力, 许超. 中国塑料), **2020**, 34(2): 79 – 84.
- [57] Xiao X F, Wang J L, Liu T F, He J, Chen T, Wang J. *Chin. J. Chromatogr.* (肖晓峰, 王建玲, 刘艇飞, 何军, 陈彤, 王吉. 色谱), **2019**, 37(12): 1383 – 1391.
- [58] Lommatzsch M, Biedermann M, Simat T J, Grob K. *J. Chromatogr. A*, **2015**, 1402: 94 – 101.
- [59] Conchione C, Lucci P, Moret S. *Foods*, **2020**, 9(10): 1365.
- [60] Tsochatzis E D, Lopes J A, Hoekstra E, Emons H. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2020**, 412: 5419 – 5434.
- [61] Zhu X Y, Tong J Q, Zhan H S, Ye Q, Liu J. *Packag. Eng.* (朱晓艳, 童嘉琦, 詹何珊, 叶晴, 刘江. 包装工程), **2020**, 41(5): 91 – 96.
- [62] Perez M Â F, Padula M, Moitinho D, Bottoli C B G. *J. Chromatogr. A*, **2019**, 1602: 217 – 227.
- [63] Dong B, Li Z C, Wang L F, Bao L, Chen Y F, Zhong H N, Li D, Zheng J G. *J. Instrum. Anal.* (董犇, 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.
- [64] Fan Y L, Ma M, Cui H Z, Liu S, Yang M L, Hou X F. *J. Sep. Sci.*, **2018**, 41(14): 2993 – 3002.
- [65] Lambertini F, Catellani D, Vindigni M, Suman M. *J. Mass Spectrom.*, **2016**, 51(9): 805 – 813.
- [66] Kühne F, Kappenstein O, Straßgütl S, Weese F, Weyer J, Pfaff K, Luch A. *Food Addit. Contam. A*, **2018**, 35(4): 792 – 805.
- [67] Ozaki A, Kishi E, Ooshima T, Hase A, Kawamura Y. *Food Addit. Contam. A*, **2016**, 33(9): 1490 – 1498.
- [68] Voss M, Nunes M A G, Corazza G, Flores E M M, Müller E I, Dressler V L. *Talanta*, **2017**, 170: 488 – 495.
- [69] Martínez – Bueno M J, Hernando M D, Uclés S, Rajski L, Cimmino S, Fernández – Alba A R. *Talanta*, **2017**, 172: 68 – 77.
- [70] Abe Y, Yamaguchi M, Mutsuga M, Hirahara Y, Kawamura M, Kikura – Hanajiri R, Goda Y, Kawamura Y. *J. Food Hyg. Soc. Jpn.*, **2010**, 51(4): 160 – 169.
- [71] Paseiro – Cerrato R, Ackerman L, Jager L D, Begley T. *Food Addit. Contam. A*, **2021**, 38(2): 350 – 359.
- [72] Sanchis Y, Coscollà C, Yusà V. *Talanta*, **2019**, 191: 109 – 118.
- [73] Hua Y J, Du Z X, Sun X C, Ma X, Song J D, Sui H X, Debrah A A. *Food Chem.*, **2020**, 345: 128625.
- [74] Ou S J, Cen J B, Liang J F, Li X Y, Guo X D, Xun Z Q, Luo M N, Zeng G F. *Chin. J. Anal. Chem.* (区硕俊, 岑建斌, 梁俊发, 李秀英, 郭新东, 寻知庆, 罗曼妮, 曾广丰. 分析化学), **2020**, 48(3): 413 – 422.
- [75] Hu Y J, Song J D, Du Z X. *Plastics* (胡雅静, 宋晶丹, 杜振霞. 塑料), **2021**, 50(1): 100 – 104, 122.
- [76] Liu H, Wang L, Chen S, Li D, Zhong H N, Ren Z F, Li Z C. *J. Food Saf. Qual.* (刘宏, 王亮, 陈胜, 李丹, 钟怀宁, 任照芳, 黎梓城. 食品安全质量检测学报), **2020**, 11(13): 4139 – 4149.
- [77] Ramos M J G, Lozano A, Fernández – Alba A R. *Talanta*, **2019**, 191: 180 – 192.
- [78] Cavazza A, Bignardi C, Grimaldi M, Salvadeo P, Corradini C. *Food Res. Int.*, **2021**, 139: 109959.
- [79] Nie Y, Zhao Z Y, Zeng W W, Liu S, Wang H Y. *China Brew.* (聂叶, 赵振宇, 曾稳稳, 刘松, 王和玉. 中国酿造), **2021**, 40(1): 164 – 168.
- [80] Yu L J, Malik S, Duncan T V, Jablonski J E. *J. AOAC Int.*, **2018**, 101(6): 1873 – 1880.
- [81] Ubeda S, Aznar M, Alfaro P, Nerín C. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2019**, 411(16): 3521 – 3532.
- [82] Vera P, Canellas E, Barknowitz G, Goshawk J, Nerín C. *Anal. Chem.*, **2019**, 91(20): 12741 – 12751.
- [83] Carlos K S, de Jager L S, Begley T H. *Food addit. Contam. A*, **2018**, 35(6): 1214 – 1222.
- [84] Wang Y N, Meng X S, Liu L J, Bai H, Ma Q. *J. Instrum. Anal.* (王玉娜, 孟宪双, 刘丽娟, 白桦, 马强. 分析测试学报), **2018**, 37(10): 1130 – 1138.
- [85] Canellas E, Vera P, Nerín C. *Talanta*, **2019**, 205: 120103.
- [86] Chen S Y, Li S Y, Chen C H, Kong J Y, Wang Q, Ma S Y, Fang Z. *Appl. Chem. Ind.* (陈思媛, 李姝彦, 陈春红, 孔佳莹, 王倩, 马思远, 方正. 应用化工), **2017**, 46(12): 2441 – 2446.



- [87] Qiu H O, Bao Y Q, Kong B B. *Chin. J. Anal. Lab.* (邱海鸥, 包娅琪, 孔贝贝. 分析实验室), **2018**, 37(1): 108 – 124.
- [88] Mutsuga M, Abe T, Abe Y, Ishii R, Itoh Y, Ohno H, Ohno Y, Ozaki A, Kakihara Y, Kaneko R, Kawamura Y, Shibata H, Sekido H, Sonobe H, Takasaka N, Tajima Y, Tanaka A, Nomura C, Hikida A, Matsuyama S, Murakami R, Yamaguchi M, Wada T, Watanabe K, Akiyama H. *J. Food Hyg. Soc. Jpn.*, **2014**, 55(6): 269 – 278.
- [89] Liu F, Hu C Y, Zhao Q, Shi Y J, Zhong H N. *Food Addit. Contam. A*, **2016**, 33(11): 1741 – 1749.
- [90] Chapa – Martínez C A, Hinojosa – Reyes L, Hernández – Ramírez A, Ruiz – Ruiz E, Maya – Treviño L, Guzmán – Mar J L. *Sci. Total Environ.*, **2016**, 565: 511 – 518.
- [91] Andjelković T, Bogdanović D, Kostić I, Kocić G, Nikolić G, Pavlović R. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2021**, 28: 31380 – 31390.
- [92] Chithambharan A, Pottail L, Sharma S C, Kumaraswamy B E. *J. Food Sci. Technol.*, **2021**, 58(3): 855 – 861.
- [93] He Y, Wang S, Wang J P. *Chin. J. Anal. Lab.* (何雨, 王硕, 王俊平. 分析实验室), **2020**, 39(8): 895 – 898.
- [94] Cao H X, Wang L, Pan C G, He Y S, Liang G X. *Mikrochim. Acta*, **2018**, 185(10): 463.
- [95] Zhang M, Zhang X L, Shi Y E, Liu Z, Zhan J H. *Talanta*, **2016**, 158: 322 – 329.
- [96] Lin P Y, Hsieh C W, Hsieh S. *Sci. Rep.*, **2017**, 7(1): 16698.
- [97] Cai G H, Ge K, Ouyang X Y, Hu Y L, Li G K. *J. Sep. Sci.*, **2020**, 43(14): 2834 – 2841.
- [98] Mandrile L, Vona M, Giovannozzi A M, Salafranca J, Martra G, Rossi A M. *Talanta*, **2020**, 220: 121408.
- [99] Yang Y Y, Li Y T, Zhai W L, Li X J, Li D, Lin H L, Han S. *Anal. Chem.*, **2021**, 93(2): 946 – 955.
- [100] Liang Q, Chen P L, Wu X D. *Chin. J. Anal. Lab.* (梁泉, 陈佩利, 吴小东. 分析实验室), **2021**, 40(6): 718 – 721.

(责任编辑: 龙秀芬)