

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240417003

# 基于自动质谱解卷积与识别系统-气相色谱质谱 技术筛查分析聚乳酸餐盒可迁移添加剂

王建凤<sup>1</sup>, 赵青原<sup>1,2</sup>, 殷佩珊<sup>3</sup>, 陈婷<sup>1</sup>, 王佳敏<sup>1</sup>, 史迎杰<sup>1</sup>, 刘艳<sup>1\*</sup>, 高峡<sup>1\*</sup>

[1. 北京市科学技术研究院分析测试研究所(北京市理化分析测试中心), 北京 100089;  
2. 北京农学院食品科学与工程学院, 北京 100096; 3. 北京城市学院生物医药学部, 北京 100191]

**摘要:** **目的** 基于自动质谱解卷积与识别系统-气相色谱质谱技术筛查聚乳酸餐盒中可迁移添加剂。**方法** 采用傅里叶变换红外光谱法(Fourier transform infrared, FTIR)结合热裂解/气相色谱-质谱法(pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry, Py-GC-MS)对餐盒材质鉴定, 并将餐盒置于不同模拟液和不同温度进行迁移实验, GC-MS 进行检测, 基于自动质谱解卷积与识别系统(automated mass spectral deconvolution and identification system, AMDIS)及自研数据处理程序 MSData 批量处理数据, 分析可迁移添加剂, 并利用标准品和保留指数验证。**结果** 所售餐盒的材质为聚乳酸, AMDIS、谱库检索和结果验证能够显著提高可迁移添加剂鉴定的准确性, MSData 可提升数据处理效率, 共筛查出 18 种可迁移添加剂, 其中 4°C 可以迁移出的添加剂只有 6 种, 随温度升高, 在 25°C 条件下新增 4 种, 70°C 条件下新增 8 种。经毒性预测, 9 种低毒, 8 种微毒, 1 种无毒; 其中 11 种呈现出微弱的发育毒性; 致畸性均为阴性。**结论** 该分析方法快速、方便, 可推广至其他聚乳酸餐盒中可迁移添加剂的快速筛查分析。

**关键词:** 聚乳酸; 添加剂; 迁移; 自动质谱解卷积与识别系统; 热裂解

## Screening of migratable additives in polylactic acid lunch box based on automated mass spectral deconvolution and identification system coupled to gas chromatography-mass spectrometry technology

WANG Jian-Feng<sup>1</sup>, ZHAO Qing-Yuan<sup>1,2</sup>, YIN Pei-Shan<sup>3</sup>, CHEN Ting<sup>1</sup>,  
WANG Jia-Min<sup>1</sup>, SHI Ying-Jie<sup>1</sup>, LIU Yan<sup>1\*</sup>, GAO Xia<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Analysis and Testing, Beijing Academy of Science and Technology (Beijing Center for Physical & Chemical Analysis, Beijing 100089, China); 2. College of Food Science and Engineering, Beijing University of Agriculture, Beijing 100096, China; 3. School of Biomedicine, Beijing City University, Beijing 100191, China)

**基金项目:** “国家市场监管重点实验室(降解材料质量安全评价与研究)开放研究课题”项目、北京市科学技术研究院财政资助项目(24CB003-09 和 24CB003-10)

**Fund:** Supported by the Key Laboratory of Quality Safe Evaluation and Research of Degradable Material for State Market Regulation, and the Financial Program of Beijing Academy of Science and Technology (24CB003-09 and 24CB003-10)

\*通信作者: 刘艳, 博士, 研究员, 主要研究方向为高风险物质筛查技术。E-mail: xgly36@163.com

高峡, 博士, 研究员, 主要研究方向为材料分析测试方法。E-mail: gaoxia@bcpeca.ac.cn

\*Corresponding author: LIU Yan, Ph.D, Professor, Institute of Analysis and Testing, Beijing Academy of Science and Technology (Beijing Center for Physical & Chemical Analysis), No.27 Xisanhuan Road, Haidian District, Beijing 100089, China. E-mail: xgly36@163.com  
GAO Xia, Ph.D, Professor, Institute of Analysis and Testing, Beijing Academy of Science and Technology (Beijing Center for Physical & Chemical Analysis), No.27 Xisanhuan Road, Haidian District, Beijing 100089, China. E-mail: gaoxia@bcpeca.ac.cn

**ABSTRACT:** To screen migrable additives in polylactic acid meal boxes based on automatic mass spectrometry deconvolution and identification system-gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** The material of lunch box was investigated by Fourier transform infrared (FTIR) and pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry (Py-GC-MS). The migration experiments were developed in different simulated liquids and different temperatures condition. The migrated additives were screened by GC-MS and the data was analyzed based on the automatic mass spectrometry deconvolution and identification system (AMDIS) and the self-developed data processing program MSData. Finally, the result was validated by standards and retention index. **Results** The main material of the lunch box was polylactic acid, and the qualitative ability of migrated additives was improved by using AMDIS, National Institute of Standards and Technology, standards and retention index. The MSData software can improve data processing efficiency. Eighteen kinds of additives were identified. Among them, only 6 kinds of compounds can migrate out at 4°C. As the temperature increases, four migrated additives were added at 25°C, and 8 kinds of migrated additives were added at 70°C. According to result of toxicity prediction, 9 kinds of compounds showed low toxicity, 8 kinds of showed slightly toxic, and only one of them showed non-toxic. Ten of them presented developmental toxicity. The teratogenicity of all of them was negative. **Conclusion** The method is fast and convenient, and can be extended to the rapid screening and analysis of migratable additives in other polylactic acid lunch box.

**KEY WORDS:** polylactic acid; additives; migrate; automated mass spectral deconvolution and identification system; pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry

## 0 引言

可生物降解塑料能够被环境微生物完全分解,而且不引起环境污染问题<sup>[1]</sup>,其保护环境的优点引起了人们的广泛关注<sup>[2]</sup>。在餐饮服务业中,规定禁止使用不可降解的一次性刀、叉、勺、塑料吸管等,故而不少商家选用生物可降解材料制备的一次性餐具来替代原有的一次性塑料餐具<sup>[3]</sup>。在市面上,一次性可降解餐具大多是由聚乳酸(polylactic acid, PLA)制成的。PLA 是一种非常有潜力的绿色包装材料,可由玉米、大米淀粉、甜菜等可再生多糖发酵后产生乳酸,乳酸再缩聚制备而成<sup>[1,4]</sup>。PLA 具有较高的机械强度、良好的透气性和生物相容性,且有可生物降解(降解为二氧化碳和水)、易加工、节约能源、无毒等优点,广泛用于食品包装材料<sup>[5-7]</sup>,也作为原料应用于日常所用的生活用品中,如吸管、碗、杯子等餐具或与食品接触的包装产品<sup>[8]</sup>。虽然我国 PLA 的生产较晚,但通过生产技术的进步和提升,PLA 在性能方面已经发展成为较安全、可靠的一类产品,PLA 餐具和食品包装材料的应用也越来越多。但 PLA 也存在一些缺点,如成本高<sup>[9]</sup>、热稳定性差、结晶度低、阻隔性能差、结晶速率慢、材料较脆、降解速度缓慢等限制了它在生产生活中的使用<sup>[10-13]</sup>。

为提高材料品质和特性,在塑料等高分子材料加工过程中会加入一些添加剂来改变或者增加性能以满足预期的需要<sup>[14-15]</sup>,而这些添加物可能会在与食品接

触过程中发生迁移,对人体健康造成安全隐患<sup>[16]</sup>。添加剂作为一类关键指标对于生物降解塑料绿色认证具有重要意义,开展 PLA 中可迁移添加剂筛查分析的研究有利于评价可生物降解材料。市场上目前也存在一些伪生物降解材料,因此材料材质的鉴定尤为重要,是研究开展的前提。另外对于生物降解材料中添加剂非靶向分析过程挑战较大<sup>[17]</sup>,如数据与谱库匹配度低、不同处理方式样品中存在成分交叉、造成重复分析、分析效率低、同时对于不明用途的化合物需结合开源网站搜索,筛选时间长。

鉴于此,本研究采用傅里叶变换红外光谱法(fourier transform infrared, FTIR)结合热裂解/气相色谱-质谱法(pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry, Py-GC-MS)鉴定材料材质,GC-MS 分析可迁移添加剂,同时采用自动质谱解卷积与识别系统(automated mass spectral deconvolution and identification system, AMDIS)分析质谱图,以提高匹配度,以期开发出可实现不同条件样品中峰整合及对应组分功能信息检索于一体的自研数据处理程序 MSData 来自动处理数据,实现对 PLA 中可迁移添加剂的快速筛查分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

餐盒购自淘宝;乙醇、乙酸、甲醇、正己烷(色谱纯,美国 Fisher Scientific 公司);氯仿、氯化钠(分析纯,国药集团

化学试剂有限公司); 邻苯二甲酸酯类混标 16 种标准品(纯度 1000 mg/L, 安诺论生物科技有限公司); 磷酸三苯酯标准品(纯度 99.5%, 阿尔塔科技有限公司); 抗氧化剂 2246 标准品(纯度 99.5%, 坛墨质检-标准物质中心); 正己烷中正构烷烃溶液(纯度 1000 mg/L, C10-C25, 英国 LGC 标准品公司); 实验室用水为 Milli-Q 超纯水制备系统制备。

## 1.2 仪器与设备

GR22GIII 高速冷冻离心机(日本 HITACHI 公司); N-EVAPTM 112 恒温水浴氮吹仪(美国 Organomation 公司); MS200 多管涡旋混匀仪(杭州瑞诚仪器有限公司); Vortex-genie 2 涡旋混合器(美国 Scientific Industries 公司); 7890B/MSD 5977A 气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司); EGA/PY-3030D/ QP2010 Ultra 热裂解/气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司); VERTEX 70v 傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克公司)。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 迁移实验

配制 4 种模拟液: 10%乙醇(模拟液 A), 3%乙酸水溶液(模拟液 B), 20%乙醇(模拟液 C), 50%乙醇(模拟液 D)。取 PLA 餐盒, 用剪子剪成 5 mm×5 mm 的小方片; 取 0.5 g 样品放入螺口玻璃管中, 加入 20 mL 对应模拟液, 分别在 4°C、25°C 浸泡 10 d, 70°C 浸泡 2 h。

### 1.3.2 样品前处理

取出样品, 将不同的食物模拟液氮吹至液面不再下降, 加入适量体积的乙酸和超纯水, 使所有模拟液的组成全部调节为含有 3% 乙酸的模拟液, 定容至 25 mL 容量瓶中。取 6 mL 模拟液加入 2 mL 氯仿, 振荡 10 min, 加入 0.5 g 氯化钠, 2000 r/min 离心 5 min。将下层溶液转移至另一个离心管中, 重复萃取 2 次, 合并两次萃取液, 40°C 氮吹至近干, 将残留物复溶至 500  $\mu$ L 正己烷中, 过 0.22  $\mu$ m PTFE 滤膜后 GC-MS 上机检测, 正构烷烃溶液同步进样。

### 1.3.3 GC-MS 分析条件

采用 HP-5MS (30 m×0.25 mm; 0.25  $\mu$ m) 色谱柱进行分离, 设置进样口温度为 260°C, 不分流进样, 进样体积为 1  $\mu$ L, 柱流量为 1.0 mL/min; 升温程序为 50°C 保持 1 min, 以 30°C/min 到 150°C, 之后以 5°C/min 到 250°C, 以 10°C/min 到 280°C 保持 5 min, 电子轰击电离源(electron ionization, EI)电离, 电离能量为 70 eV, 离子源温度为 230°C, 质量扫描范围为 45~500 Da。设定积分条件: 初始面积截除值为 3000, 初始峰宽为 0.020, 肩峰检测 OFF, 初始阈值为 19.8。

### 1.3.4 FTIR 分析条件

使用衰减全反射(attenuated total reflection, ATR), 扫描范围为 400~4000 cm<sup>-1</sup>, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。每个样本进行 32

次扫描。

### 1.3.5 Py-GC-MS 分析条件

取样品适量置于热裂解进样小杯中, 热裂解进样, 裂解方式采用单纯瞬间裂解, 裂解炉温度为 600°C, 接口温度为 300°C; 采用 Ultra ALLOY+-MP 色谱柱, 分流进样, 分流比为 50:1, 进样口温度为 300°C, 柱流量为 1.00 mL/min, 升温程序为 40°C 保持 3 min, 以 15°C/min 的速率升温至 300°C 保持 10 min, EI 电离, 离子源温度为 230°C, 传输线温度为 300°C; 扫描方式为 SCAN, 质量范围为 29~800  $m/z$ 。

## 1.4 数据处理

将 GC-MS 原始数据和美国国家标准与技术研究院标准质谱库(National Institute of Standards and Technology, NIST)匹配, 得到多个含有保留时间、峰面积、CAS 号、匹配度以及匹配物质名称等信息的 Excel 文件, 针对匹配度低的, 再利用 AMDIS 分析, 提高谱库匹配度。并核对不同 Excel 表中信息, 剔除相同保留时间重复组分, 整合数据文件。根据 CAS 号至 Chemicalbook 开源网站, 依次查询每个化合物功能, 在整合后的 Excel 文件中添加功能信息, 最后筛选出疑似添加剂的化合物。

## 2 结果与分析

### 2.1 餐盒结构鉴定

FTIR 结果如图 1 所示, 黑色为餐盒样品, 红色为纯 PLA, 匹配度为 666, 匹配度较高, 进一步利用 Py-GC-MS 分析, 出现了 PLA 的特征碎片丙交酯<sup>[18]</sup>, 如图 2 所示, 色谱峰 1 和色谱峰 2 分别为 L-丙交酯(CAS:4511-42-6)和丙交酯(CAS:95-96-5)。因此鉴定此餐盒的主体成分为 PLA。

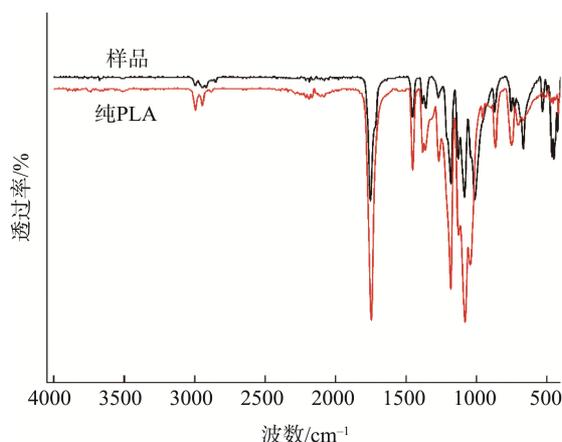


图1 PLA餐盒的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrum of PLA lunch box

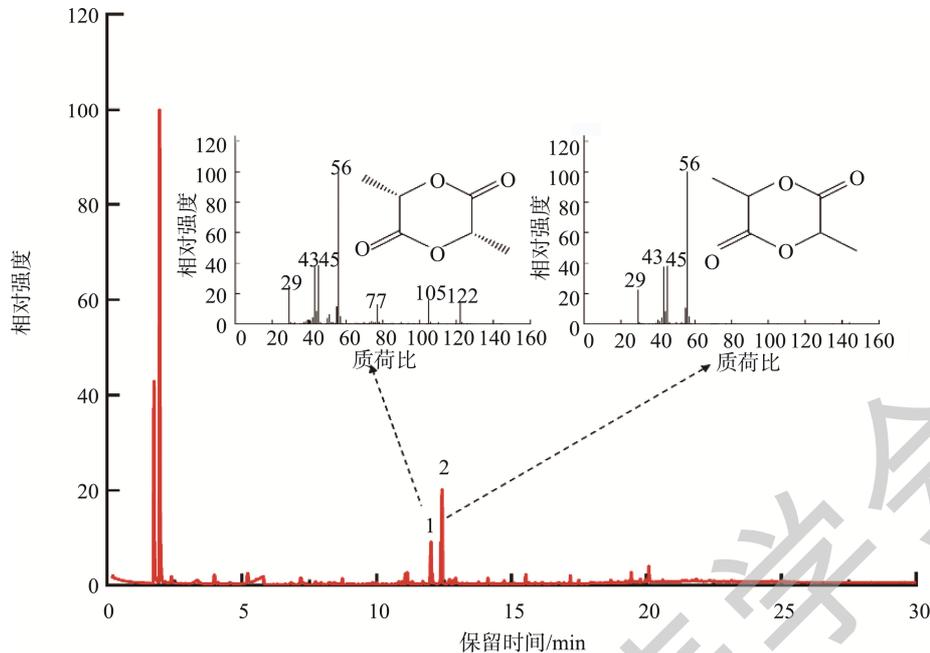


图2 PLA餐盒的Py-GC-MS图和特征裂解产物质谱图

Fig.2 Py-GC-MS chromatogram of PLA lunch box and mass spectrum of characteristic cracking products ion

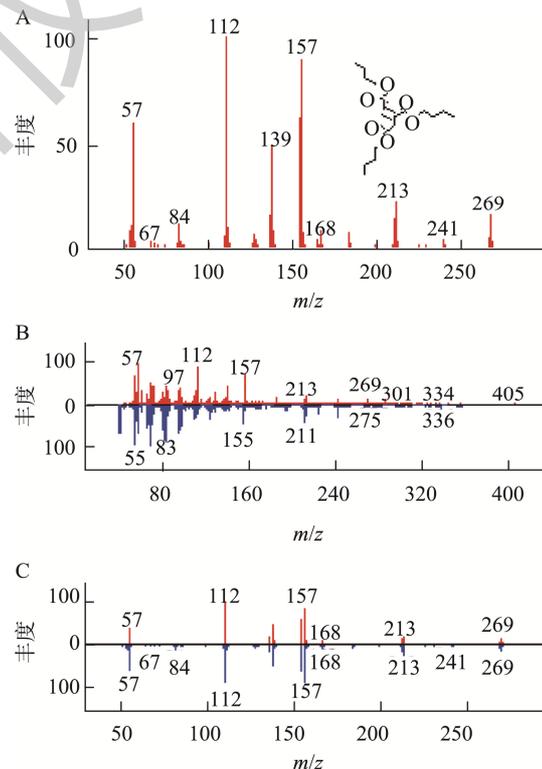
## 2.2 基于 AMDIS 的可迁移添加剂分析

分析不同模拟液中添加剂组分时,发现部分峰存在共流出现象。AMDIS 可以除去干扰峰,对重叠峰进行解卷积,得到每一种物质较纯净的谱图,在鉴定低浓度的挥发性物质、复杂背景的挥发性物质或重叠峰时具有优越性<sup>[19-22]</sup>,因此利用 AMDIS 技术继续将匹配度小于 85%的色谱峰进行解卷积并扣除背景。

如本研究中调用 70°C实验条件下模拟液 C 数据,选择 19.348 min 处对应化合物,经过背景扣除,再返回 NIST 库重新匹配,最佳匹配物是 1-丙烯-1,2,3-三羧酸三丁酯,匹配率达 98.2%。然而 GC-MS 软件数据分析该时间点的原始图谱,其直接与图谱库进行比对,最佳匹配物虽然也是 1-丙烯-1,2,3-三羧酸三丁酯,但匹配率仅为 49%。图 3 表明经过解卷积后,剔除了相应的干扰峰,相当于对原始图谱进行了拆分纯化,提升了对化合物的定性能力。

## 2.3 自研数据处理程序 MSData 快速整合数据

样品(不同模拟液种类、不同温度)经 GC-MS 分析后,观察总离子流图,如图 4 所示,70°C条件下 A、B、C、D 4 种模拟液总离子流图中存在相同保留时间重复组分。在可迁移组分数据分析过程中,剔除相同保留时间重复组分时,核对过程较慢,分析效率低;另外,在开源数据库检索匹配到的可迁移组分,查询其功能,是否可作为添加剂,因涉及的化合物较多,检索较慢。



注: A: 标准质谱图, B: AMDIS 处理前质谱图匹配图, C: AMDIS 处理后质谱图匹配图。

图3 1-丙烯-1,2,3-三羧酸三丁酯的质谱图

Fig.3 Mass spectrum of 1-propene-1,2,3-tricarboxylic acid, tributyl ester

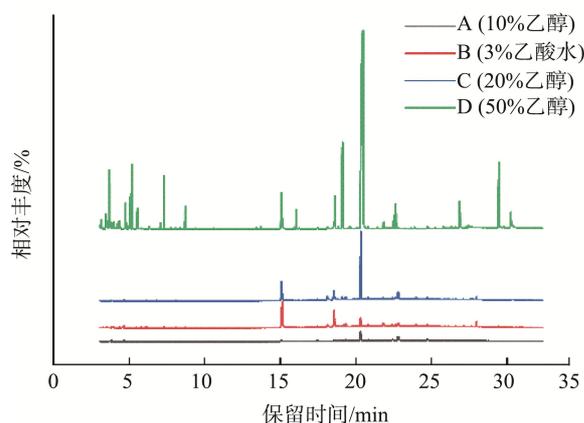


图4 70°C条件下PLA餐盒在4种模拟液中的GC-MS图

Fig.4 GC-MS chromatogram of PLA lunch box in 4 kinds of food simulated liquids at 70°C

因此课题组开发的数据处理程序 MSData, 主要实现 2 个功能, 第一, 提取不同 Excel 文件中的保留时间, 之后按照时间的先后顺序排序, 这样相同保留时间的组分只需分析一次, 节约分析时间; 第二, 将 NIST 质谱库识别后的可迁移组分进行功能检索, 直接链接至 Chemicalbook 开源网站, 通过 CAS 号查询化合物的功能, 将查询结果反馈到回表格, 省去人为一个个对化合物进行检索的时间, 为进一步考察是否是添加剂提供便利条件, 大大提高分析效率。自动化数据处理分析流程图见图 5。MSData 可实现不同条件样品中峰整合及对应组分功能信息检索于一体。

## 2.4 可迁移添加剂分析

样品经 GC-MS 分析后, 共得到 164 个色谱峰, 其中 51 个色谱峰匹配分数在 85% 以上, 进而利用 AMDIS 软件对匹配度较低的组分处理后, 共计有 9 个匹配率在 85% 以下的峰匹配至 85% 以上, 经整合结果共计 60 个峰, 疑似化合物共计 99 种, 大多组分属于正构烷烃类, 其余化合物经过功能信息筛选后, 共计 15 个峰, 涉及 18 个化合物(同分

异构体暂时无法确认, 后续暂定按照单独组分进行分析), 详细信息见表 1, 模拟液 A 匹配出 5 个添加剂, 模拟液 B 匹配出 7 个添加剂, 模拟液 C 匹配出 5 个添加剂, 模拟液 D 匹配出 15 个添加剂。其中增塑剂 5 种, 成核透明剂和抗氧化剂各 3 种、润滑剂为 2 种, 扩链剂、合成抗氧化剂中间体、抗静电剂、阻燃剂、强化剂各 1 种。4°C 可以迁移出的添加剂只有 6 种, 随温度升高, 在 25°C 条件下新增 4 种可迁移添加剂, 70°C 条件下新增 8 种。因此建议一次性餐盒用于食品贮藏时应放凉再装入餐盒, 以便更好的保护人类健康。

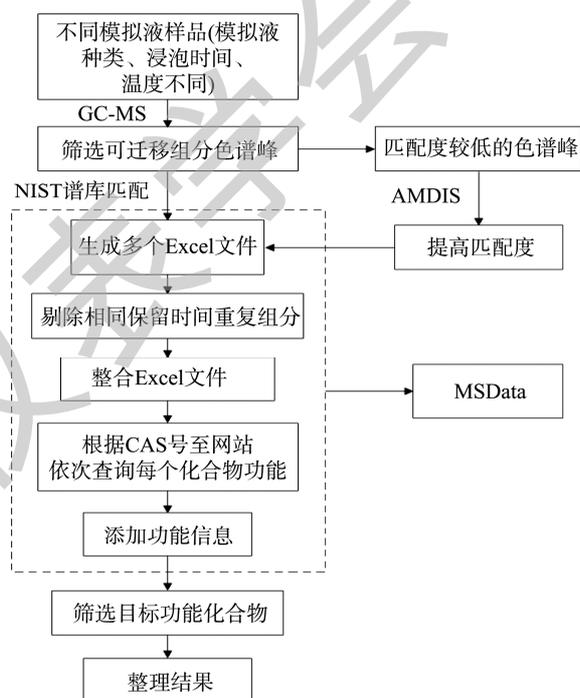


图5 MSData分析流程图

Fig.5 Analysis process of MSData

表 1 不同模拟液添加剂组分  
Table 1 The identified additives in different simulated liquids

序	中文名称	英文名称	CAS 号	R.T./min	匹配度	保留指数	模拟液	迁移物温度/°C	分类(按添加剂种类)
1	3,4-二甲基苯甲醛	3,4-dimethylbenzaldehyde	5973-71-7	5.692	91/90/91	1233.98	A/B/D	25	成核透明剂
2	3,5-二甲基苯甲醛	3,5-dimethylbenzaldehyde	5779-95-3		90	1233.98	A	70	成核透明剂
3	2,4-二甲基苯甲醛	2,4-dimethylbenzaldehyde	15764-16-6		90	1233.98	D	70	成核透明剂
4	2,6-二异丙基苯异氰酸酯	2,6-diisopropylphenyl isocyanate	28178-42-9	7.323	99	1411.58	D	25	扩链剂
5	2,6-二异丙基苯胺	2,6-diisopropylaniline	24544-04-5	7.611	94/96/96	1436.12	A/B/D	25	合成抗氧化剂中间体
6	2,5-二叔丁基酚	2,5-di-tert-butylphenol	5875-45-6	8.460	94/94	1509.00	A/D	4	抗氧化剂
7	2,4-二叔丁基酚	2,4-di-tert-butylphenol	96-76-4		96	1509.00	D	70	抗氧化剂

表 1(续)

序	中文名称	英文名称	CAS 号	R.T./min	匹配度	保留指数	模拟液	迁移物温度/°C	分类(按添加剂种类)
8	棕榈酸	palmitic acid	57-10-3	15.998	86	1965.38	D	4	润滑剂
9	邻苯二甲酸二丁酯*	dibutyl phthalate	84-74-2	15.765	95	1953.36	D	70	增塑剂
10	硬脂酸	octadecanoic acid	57-11-4	19.521	99/98/95	2164.84	B/C/D	4	润滑剂
11	1-丙烯-1,2,3-三羧酸三丁酯	1-propene-1,2,3-tricarboxylic acid, tributyl ester	7568-58-3	19.348	98/93	2154.83	C/D	4	增塑剂
12	柠檬酸三丁酯	tributyl citrate	77-94-1	19.804	88.1/92/96	2180.62	B/C/D	25	增塑剂
13	乙酰柠檬酸三丁酯	tributyl acetylcitrate	77-90-7	21.030	95/91	2246.62	B/D	4	增塑剂
14	油酸酰胺	oleamide	301-02-0	22.718	98	2382.33	D	70	抗静电剂、润滑剂
15	磷酸三苯酯*	triphenyl phosphate	115-86-6	23.253	95	2388.45	D	70	阻燃剂
16	抗氧剂 2246*	2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-3-methylphenol)	119-47-1	23.484	94/94/95	2403.67	A/B/C	4	抗氧化剂
17	1,2-环己烷二甲酸双(2-乙基己基)酯	bis(2-ethylhexyl) cyclohexane-1,2-dicarboxylate	84-71-9	24.584	91	2472.62	D	70	增塑剂
18	角鲨烯	squalene	7683-64-9	28.636	94/90	-	B/C	70	强化剂

注: \*为有标准品且通过验证。

识别的可迁移添加剂中增塑剂较多,包括邻苯二甲酸二丁酯、柠檬酸三丁酯和乙酰柠檬酸三丁酯等,可提高高分子材料的柔韧性和可加工性<sup>[23-24]</sup>。然而非邻苯类的环保增塑剂柠檬酸酯类具有增塑效率高、相容性好、不易挥发等特点,是可替代邻苯二甲酸酯类的增塑剂中较为适合的类型之一<sup>[25]</sup>,乙酰柠檬酸三丁酯耐水耐光性好,不变色热稳定性好,在低温下仍可保持良好的柔韧性,柠檬酸三丁酯相容性好,增塑效果显著,还具有抗菌和阻燃性能<sup>[26]</sup>,但柠檬酸酯类增塑剂易从 PLA 中迁移,增塑后的 PLA 强度降低,从而导致其应用性能变差<sup>[27]</sup>,所以,在选择增塑剂时,需要综合考虑材料本身的性质、增塑剂的性质、迁移量的大小、降解是否完全等一系列问题,最大限度保证人体健康安全的前提选择适合的物质。

## 2.5 可迁移添加剂验证

对于筛查到的添加剂通过对比保留指数进行验证,各待验证的可迁移添加剂的保留指数计算值见表 1,均与 NIST 标准质谱库中的文献保留指数值接近,如棕榈酸、乙酰柠檬酸三丁酯和硬脂酸的保留指数文献值分别为 1968、2250 和 2172,计算保留时间未知化合物保留指数为 1965.38、2246.62 和 2164.84,进一步验证了筛查结果的准确性。

另外选择代表性添加剂邻苯二甲酸二丁酯、磷酸三苯酯和抗氧化剂 2246,采用标准品进行验证,根据 NIST 谱库中化合物的质谱谱图,选择合适的碎片离子,标准品和样品中邻苯二甲酸二丁酯( $m/z=149$ 、205、223)、磷酸三苯酯( $m/z=326$ 、325、77)、抗氧化剂 2246 ( $m/z=177$ 、161、164)

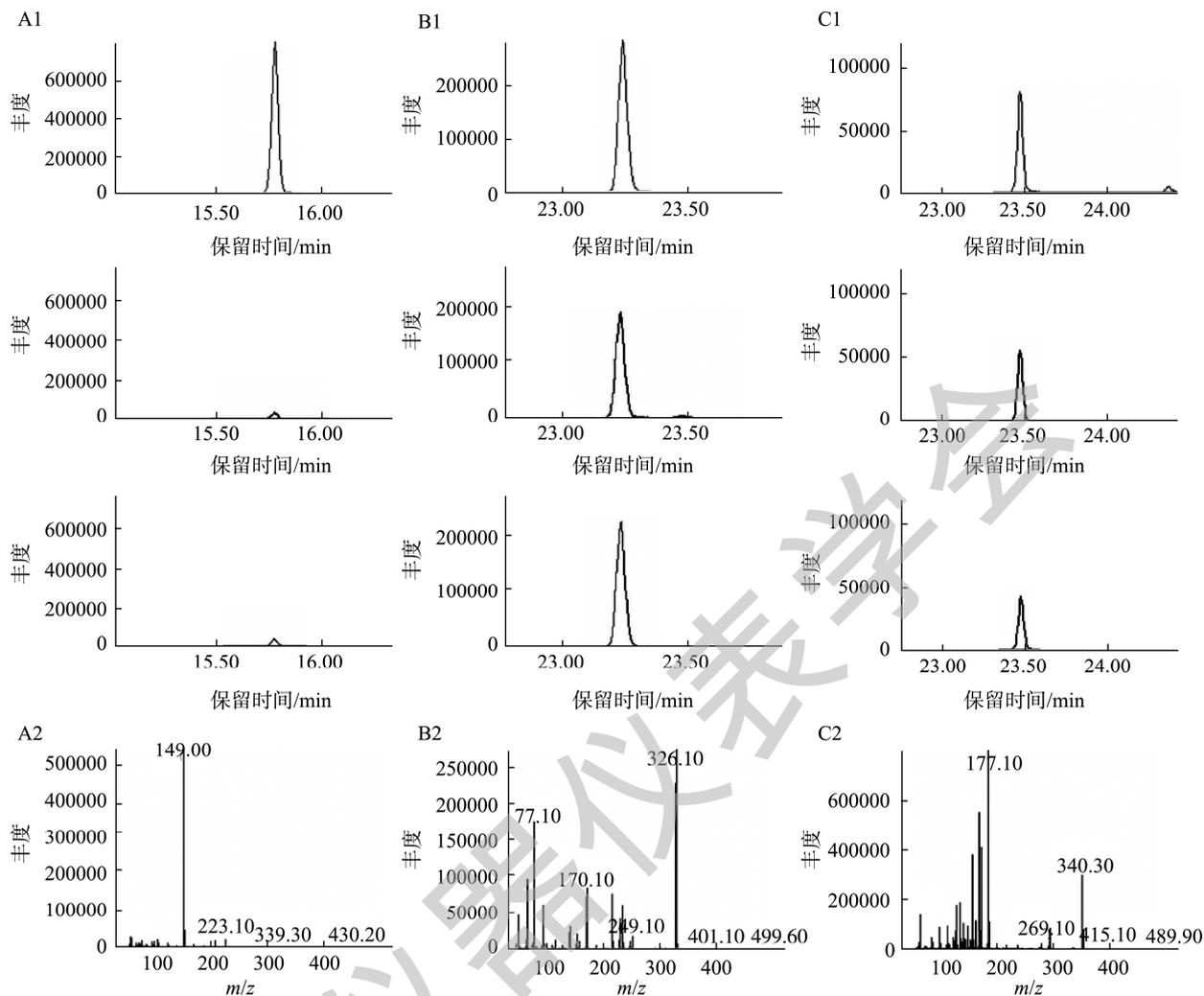
色谱质谱图分别见图 6 和图 7。经对比发现,样品中各物质的碎片离子均有检出,且与对应标准品的保留时间一致,进一步验证了筛查结果的准确性。

## 2.6 可迁移添加剂毒性分析

利用 T.E.S.T 软件中的共识方法,对大鼠的半数致死量(half lethal dose, LD<sub>50</sub>) (mg/kg)、生物富集系数、发育毒性系数、致畸性系数进行了评估,结果见表 2。在 18 个可迁移添加剂中,9 个低毒,8 个微毒,1 个无毒;其中 11 个有发育毒性;致畸性均为阴性。

美国食品药品监督管理局的检测证明 PLA 是十分安全的包装材料,但当 PLA 作为食品接触材料使用时,材料中部分有意或无意添加的添加剂会迁移到食物中,对人体健康带来潜在威胁<sup>[28]</sup>。对此,本研究对各个添加剂组预测的毒性进行分析,对一些综合评定较差的化合物,寻找更合适,毒性更小的替代物。经分析,2,6-二异丙基苯胺、2,5-二叔丁基酚、2,4-二叔丁基酚、抗氧化剂 2246 4 种物质应受到关注。

2,6-二异丙基苯胺 LD<sub>50</sub> 为 895.59 mg/kg,为此 PLA 餐盒中为 LD<sub>50</sub> 最高的物质。2,5-二叔丁基酚、2,4-二叔丁基酚虽然为低毒,但 2,4-二叔丁基酚生物富集系数较高,长期暴露下引起斑马鱼死亡<sup>[29]</sup>。抗氧化剂 2246 有较高的生物富集系数,暴露于抗氧化剂 2246(剂量  $\geq 2 \mu\text{mol/L}$ )会显著降低斑马鱼幼体的孵化率和存活率,显著减少中脑巨噬细胞/小胶质细胞数量,并影响其正常发育和总身长,即使在低剂量(0.8  $\mu\text{mol/L}$ )时虽然未观察到神经元电生理学的明显变化,但在光刺激阶段却引发了行为改变<sup>[30]</sup>。



注: A为邻苯二甲酸二丁酯, B为磷酸三苯酯, C为抗氧化剂2246, 下同。

图6 标准品的选择离子流图和对对应物质的质谱图

Fig.6 Selected ion flow diagram and mass spectrum diagram of corresponding substance of standard product

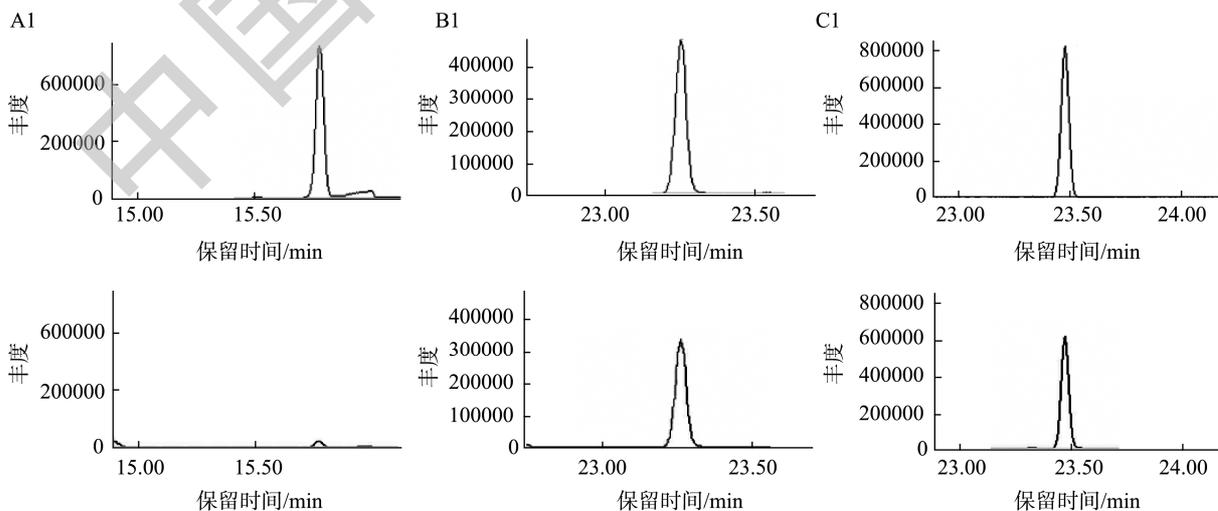


图7 样品中物质选择离子流图和对对应物质的质谱图

Fig.7 Ion flow diagram and mass spectrum diagram of corresponding substance in sample

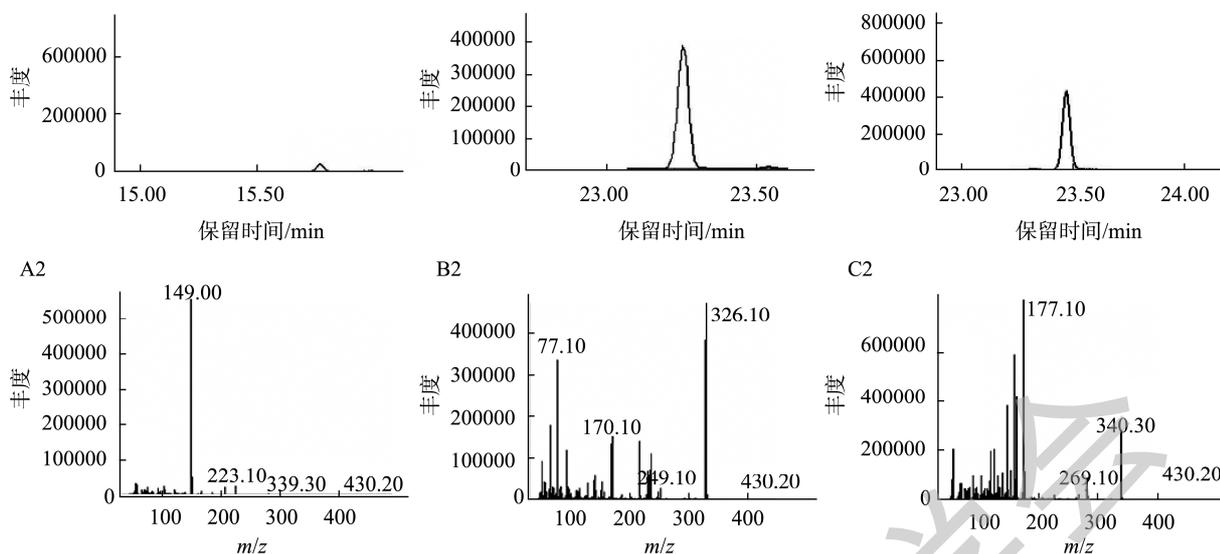


图7(续) 样品中物质选择离子流图和对对应物质的质谱图

Fig.7 Ion flow diagram and mass spectrum diagram of corresponding substance in sample

表 2 可迁移添加剂毒性分析

Table 2 Toxicity analysis of transferable components

序	化合物名称	LD <sub>50</sub> /(mg/kg)	生物富集系数	发育毒性系数	发育毒性	致畸性系数	致畸性	CAS 号
1	3,4-二甲基苯甲醛	1636.52	无	0.32	无	0.33	阴性	5973-71-7
2	3,5-二甲基苯甲醛	937.59	无	0.31	无	0.11	阴性	5779-95-3
3	2,4-二甲基苯甲醛	1707.38	无	0.45	无	0.27	阴性	15764-16-6
4	2,6-二异丙基苯异氰酸酯	5045.95	无	0.71	有	0.18	阴性	28178-42-9
5	2,6-二异丙基苯胺	895.59	64.43	0.70	有	0.14	阴性	24544-04-5
6	2,5-二叔丁基酚	1229.57	578.45	0.55	有	0.04	阴性	5875-45-6
7	2,4-二叔丁基酚	1496.19	1024.7	0.79	有	0.03	阴性	96-76-4
8	棕榈酸	13454.34	29.05	0.27	无	(-)0.04	阴性	57-10-3
9	邻苯二甲酸二丁酯	12637.73	12.12	0.49	无	0.01	阴性	84-74-2
10	硬脂酸	13973.13	12.02	0.70	有	(-)0.06	阴性	57-11-4
11	1-丙烯-1,2,3-三羧酸三丁酯	7514.97	无	0.38	无	0.28	阴性	7568-58-3
12	乙酰柠檬酸三丁酯	14277.33	6.91	0.53	有	0.34	阴性	77-90-7
13	柠檬酸三丁酯	6609.38	6.65	0.59	有	0.11	阴性	77-94-1
14	油酸酰胺	4029.88	21.82	0.52	有	0.04	阴性	301-02-0
15	磷酸三苯酯	2369.47	58.71	0.60	有	0.15	阴性	115-86-6
16	抗氧化剂 2246	5836.92	699.61	0.59	有	0	阴性	119-47-1
17	1,2-环己烷二甲酸双(2-乙基己基)酯	20140.96	49.86	0.49	无	0.19	阴性	84-71-9
18	角鲨烯	3937.67	52.2	0.83	有	0.22	阴性	7683-64-9

### 3 结论

所购买的餐盒经 FTIR 和 Py-GC-MS 鉴定后确实为 PLA 餐盒, AMDIS、谱库检索和结果验证能够显著提高可迁移添加剂鉴定的准确性, 自研 MSData 操作方便、提升

数据处理效率, 共筛查出 18 种具有明确功能的可迁移添加剂, 所建立的可迁移添加剂筛查鉴定分析方法快速、方便, 在其他高分子材料的材质鉴定及添加剂的快速筛查分析方面具有较高的应用推广价值。同时, 可迁移添加剂毒性分析结果表明更加绿色环保的 PLA 餐盒研制仍是未来

研究的重点方向。该研究对于 PLA 餐盒的绿色认证、绿色生产及合理使用有重要意义。

### 参考文献

- [1] SWETHA T, BORA A, MOHANRASU K, *et al.* A comprehensive review on polylactic acid (PLA)-synthesis, processing and application in food packaging [J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 234: 123715.
- [2] 陈韶辉, 李涛. 生物降解塑料的产业现状及其发展前景[J]. *现代塑料加工应用*, 2020, 32(2): 50-54.
- CHEN SH, LI T. Industry statue and development prospects of biodegradable plastics [J]. *Mod Plast Process Appl*, 2020, 32(2): 50-54.
- [3] 张株瑞, 胡长鹰. 食品接触用聚乳酸降解性及其中的化学物质迁移[J]. *包装工程*, 2021, 42(17): 47-54.
- ZHANG ZR, HU CY. Degradability of polylactic acid for food contact and the migration of its chemical substances [J]. *Pack Eng*, 2021, 42(17): 47-54.
- [4] HASANOGLU Z, SIVRI N, ALANALP MB, *et al.* Preparation of polylactic acid (PLA) films plasticized with a renewable and natural *Liquidambar Orientalis* oil [J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 257(1): 128631.
- [5] 阚丽虹, 刘开明, 宏万里. 生物降解材料 PLA 的制备和聚乳酸薄膜应用研究[J]. *农业技术与装备*, 2022, (10): 79-82.
- KAN LH, LIU KM, HONG WL. Preparation of biodegradable material PLA and application of polylactic acid film [J]. *Agric Technol Equip*, 2022, (10): 79-82.
- [6] 何金凤. 聚乳酸包装材料中添加剂的迁移研究及安全评估[D]. 广州: 暨南大学, 2019.
- HE JF. Study on migration of additives from polylactic acid packaging materials and its safety assessment [D]. Guangzhou: Jinan University, 2019.
- [7] TAIB NAB, RAHMAN MR, HUDA D, *et al.* A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer [J]. *Polym Bull*, 2023, 80(2): 1179-1213.
- [8] 陈夫志, 李晓, 赵毓郎, 等. 纤维原料聚乳酸用于食品接触产品的安全现状及监管风险控制[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(10): 287-294.
- CHEN FZ, LI X, ZHAO YL, *et al.* Safety status and regulatory risk control of fiber material polylactic acid used in food contact products [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(10): 287-294.
- [9] 明璐, 赵武学, 康凯尔, 等. 聚乳酸塑料耐热改性研究进展[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(S2): 97-100.
- MING L, ZHAO WX, KANG KER, *et al.* Research progress on heat resistance modification of polylactic acid plastics [J]. *New Chem Mater*, 2023, 51(S2): 97-100.
- [10] ARMENTANO I, PELTZER M, FORTUNATI E, *et al.* Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites [J]. *Carbohydr Polym*, 2012, 90(2): 948-956.
- [11] HENRICKS J, BOYUM M, ZHENG W. Crystallization kinetics and structure evolution of a polylactic acid during melt and cold crystallization [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2015, 120(3): 1765-1774.
- [12] SHI N, DOU Q. Non-isothermal cold crystallization kinetics of poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/treated calcium carbonate composites [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2015, 119(1): 635-642.
- [13] TRIVEDI AK, GUPTA MK, SINGH H. PLA based biocomposites for sustainable products: A review [J]. *Adv Ind Eng Polym Res*, 2023, 6(4): 382-395.
- [14] ASHTER SA. Additives and modifiers for biopolymers [M]. Oxford: William Andrew Publishing, 2016.
- [15] 唐红明. 聚乳酸复合材料增韧改性研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2023.
- TANG MH. Toughening and modification of polylactic acid composites [D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2023.
- [16] 李宁. 食品接触材料潜在风险物质关键检测技术研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2018.
- LI N. Study on key detection techniques of potential risk substances in food contact materials [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2018.
- [17] LIIGAND J, WANG TT, KELLOGG J, *et al.* Quantification for non-targeted LC/MS screening without standard substances [J]. *Sci Rep-UK*, 2020, 10(1): 5808.
- [18] 王利敏, 程森祥, 宋晓宇, 等. 热裂解-气相色谱-质谱法鉴别生物可降解塑料[J]. *理化检验-化学分册*, 2023, 59(3): 297-302.
- WANG LM, CHENG SX, SONG XY, *et al.* Identification of biodegradable plastics by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal*, 2023, 59(3): 297-302.
- [19] 金火珠. 基于 GC/MS-AMDIS 对绿茶陈气的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2020.
- JIN HZ. Investigating of green tea "stale odor" based on GC/MS-AMDIS [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2020.
- [20] DANA M, NITZAN T, ADVA B, *et al.* A multiple-method comparative study using GC-MS, AMDIS and in-house-built software for the detection and identification of unknown volatile organic compounds in breath [J]. *J Mass Spectrom*, 2021, 56(10): e4782.
- [21] 张明, 李春燕, 王道平, 等. SPME-GCMS 结合 AMDIS 及 Kováts 保留指数分析山茶籽原油中风味物质[J]. *食品科技*, 2019, 44(10): 346-351.
- ZHANG M, LI CY, WANG DP, *et al.* Analysis on flavor of the camellia crude oil by SPME-GCMS using AMDIS combining with Kováts retention index [J]. *Food Sci Technol*, 2019, 44(10): 346-351.
- [22] 徐洋洋, 蔡皓, 段煜, 等. GC-MS 结合 AMDIS 和保留指数法分析白术芍药散及其组方饮片挥发油的组成[J]. *南京中医药大学学报*, 2018, 34(4): 409-415.

- XU YY, CAI H, DUAN Y, *et al.* Comparative investigation on composition of essential oils of Baizhu Shaoyao San and medicinal herbs contained in Baizhu Shaoyao San by GC-MS combined with AMDIS and retention index [J]. *J Nanjing Univ Tradit Chin Med*, 2018, 34(4): 409–415.
- [23] MAZITOVA AK, AMINOVA GK, VIKHAREVA IN. Designing of green plasticizers and assessment of the effectiveness of their use [J]. *Polymers*, 2021, 13(11): 1761.
- [24] 郑雨欣, 黄兆阁. 聚乳酸及其共混物流变性能研究进展[J]. *上海塑料*, 2022, 50(6): 6–13.
- ZHENG YX, HUANG ZG. Research progress on rheological properties of polylactic acid and its blends [J]. *Shanghai Plast*, 2022, 50(6): 6–13.
- [25] 高静, 李红玉, 马瑾玮, 等. 国内外增塑剂的研究与发展趋势[J]. *化工技术与开发*, 2019, 48(12): 49–52, 57.
- GAO J, LI HY, MA JW, *et al.* Research and development trend of plasticizers in china and abroad [J]. *Technol Dev Chem Ind*, 2019, 48(12): 49–52, 57.
- [26] 朱浩霖, 康蕊子, 周文欣, 等. 不同种类生物基增塑剂的制备及增韧聚乳酸研究进展[J]. *河南科学*, 2023, 41(4): 503–510.
- ZHU HL, KANG HZ, ZHOU WX, *et al.* Research progress on preparation of different kinds of bio-based plasticizers and toughening of polylactic acid [J]. *Henan Sci*, 2023, 41(4): 503–510.
- [27] 杨晓宇, 任欢欢, 黄玉龙, 等. 聚乙二醇改性聚乳酸/乙酰柠檬酸三丁酯复合薄膜的结构及性能[J]. *中国塑料*, 2018, 32(7): 126–131.
- YANG XY, REN HH, HUANG YL, *et al.* Structure and properties of poly(lactic acid)/acetyl tributyl citrate blend films modified with poly(ethylene glycol) [J]. *China Plast*, 2018, 32(7): 126–131.
- [28] 姜方方. 聚乳酸材料迁移试验研究及未来发展趋势分析[J]. *塑料包装*, 2023, 33(6): 35–38.
- JIANG FF. Migration test research and future development trend analysis of polylactic acid materials [J]. *Plast Pack*, 2023, 33(6): 35–38.
- [29] 刘旺. 2,4-二叔丁基苯酚对斑马鱼的免疫毒性效应及其作用机制研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2021.
- LIU W. Immunotoxic effects of 2,4-ditert-butyl phenol and its mechanism on danio rerio [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2021.
- [30] CHAI Y, SHENG D, JI X, *et al.* Developmental and neurobehavioral toxicity of 2,2'-methylenebis (6-tert-butyl-4-methylphenol) (antioxidant AO2246) during the early life stage of zebrafish [J]. *Sci Total Environ*, 2023, 899: 166306.

(责任编辑: 蔡世佳 于梦娇)

### 作者简介



王建凤, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为高风险物质筛查技术。  
E-mail: wangjf871218@163.com



刘艳, 博士, 研究员, 主要研究方向为高风险物质筛查技术。  
E-mail: xgly36@163.com



高峡, 博士, 研究员, 主要研究方向为材料分析测试方法。  
E-mail: gaoxia@163.com