

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240328005

聚丙烯餐盒复用过程中邻苯二甲酸酯类塑化剂和合成酚类抗氧化剂的检测及迁移规律研究

牛建娜, 徐慧静*, 闫茗, 何秋菊, 王轩

(天津市食品安全检测技术研究院, 天津市食品安全监测技术重点实验室, 天津 300308)

摘要: **目的** 建立气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)同时测定聚丙烯(polypropylene, PP)餐盒中邻苯二甲酸酯类塑化剂和合成酚类抗氧化剂含量的分析方法, 并研究其在复用过程中向酸性食品模拟物(4%乙酸)、非酸性食品模拟物(10%乙醇、水)以及油脂类食品模拟物(异辛烷、橄榄油)的迁移量。**方法** PP餐盒经正己烷超声提取, 食品模拟物根据其不同的性质选择不同萃取液, 液液萃取辅以超声提取, 经SH-Rxi-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)石英毛细管柱分离, 单离子监测(single ion monitoring, SIM)模式扫描, 外标法定量。**结果** 20种化合物的线性关系在0.01~1.00 mg/L范围内表现良好, 其相关系数均大于0.99, 检出限和定量限分别是0.01~0.02 mg/L和0.03~0.06 mg/L。5种食品模拟物在0.05、0.10和0.50 mg/L 3个水平下加标回收率为80.4%~108.4%, 相对标准偏差为1.3%~10.6% (n=6)。**结论** 该方法实验过程简便, 灵敏度、精密度、回收率高, 适用于PP餐盒中邻苯二甲酸酯类塑化剂和合成酚类抗氧化剂含量和迁移量的测定。实验结果可知, PP餐盒在热接触和微波加热的复用过程中均有一定程度的迁移, 需要引起重视。

关键词: 聚丙烯餐盒; 邻苯二甲酸酯类塑化剂; 合成酚类抗氧化剂; 复用过程迁移规律; 气相色谱质谱法

Study on determination and migration rule of phthalate ester plasticizers and synthetic phenolic antioxidants during the reuse of polypropylene lunch boxes

NIU Jian-Na, XU Hui-Jing*, YAN Ming, HE Qiu-Ju, WANG Xuan

(Tianjin Institute for Food Safety Inspection Technology, Tianjin Key Laboratory of Food Safety Monitoring Technology, Tianjin 300308, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of the content of phthalate ester plasticizers and synthetic phenolic antioxidants in polypropylene (PP) lunch boxes by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method, and study their migration to acidic food simulants (4% acetic acid), non acidic food simulants (10% ethanol, water), and lipid food simulants (isooctane, olive oil) during reuse. **Methods** The sample of PP lunch boxes ultrasonically extracted by n-hexane, different food simulants according to their different properties choose extraction liquid, liquid-liquid extraction with ultrasonic extraction, compounds separated by SH-Rxi-5MS

基金项目: 天津市市场监督管理委员会科技项目(2022-W17)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Tianjin Administration for Market Regulation (2022-W17)

*通信作者: 徐慧静, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。E-mail: huijingxu99@126.com

*Corresponding author: XU Hui-Jing, Senior Engineer, Tianjin Institute for Food Safety Inspection Technology, Tianjin 300308, China. E-mail: huijingxu99@126.com

(30 m×0.25 mm, 0.25 μm) quartz capillary column, was scanned using single ion monitoring (SIM) mode and quantified through an external standard technique. **Results** The linear relationships of 20 kinds of compounds were good in the range of 0.01–1.00 mg/L, and the correlation coefficients were all greater than 0.99. The limits of detection and limits of quantitative of the method were 0.01–0.02 mg/L and 0.03–0.06 mg/L, the recoveries of 5 kinds of food simulants, at 0.05, 0.10 and 0.50 mg/L, were spiked, ranging from 80.4% to 108.4%, with a relative standard deviation of 1.3% to 10.6% ($n=6$). **Conclusion** This method has the advantages of simple experimental process, high sensitivity, precision and recovery, is apt for ascertaining the determination and migration amount of phthalate ester plasticizers and synthetic phenolic antioxidants in PP lunch box. The experimental results show that, PP lunch boxes have a certain degree of migration during the reuse process of thermal contact and microwave heating, which requires attention.

KEY WORDS: polypropylene lunch boxes; phthalate ester plasticizers; synthetic phenolic antioxidants; migration rule of reuse process; gas chromatography-mass spectrometry

0 引言

近年来,随着人们生活节奏越来越快,外卖和预制菜的飞速发展,食品行业对塑料餐盒的需求量也在急剧增加。其中聚丙烯(polypropylene, PP)餐盒因其耐低温、耐高温和可微波加热等性能成为食品包装行业中应用最广泛的塑料餐具^[1-2],其在使用过程中是否安全也就成为了消费者密切关注的问题。PP餐盒的安全问题主要体现在与食品接触过程中,餐盒材料成分的转移对食品质量和安全产生的影响^[3],尤其是微波炉加热食品时快速的升温,会加剧食品接触材料中化学组分的迁移^[4],因此,对于PP餐盒主要化学组分迁移规律的研究,特别是掌握其重复使用过程(即复用过程)中的迁移规律,可以帮助我们在生活中安全、科学、环保地使用PP餐盒。

邻苯二甲酸酯类(phthalic acid esters, PAEs)塑化剂可以提升产品的柔韧性和可塑性^[5],是目前为止产量和消费量最大的塑料助剂^[6],也是所有塑料接触材料都需要关注的迁移物质。研究表明,PAEs可能干扰人体内分泌系统,具有生殖毒性、发育毒性、神经毒性,甚至可以导致基因突变和癌症^[7-10]。除此之外,抗氧化剂能够有效地改善塑料产品的化学稳定性,降低产品被氧化的速度,延长产品使用寿命^[11],是另一种塑料产品的主要加工助剂^[12],也是塑料接触材料需要密切关注的迁移物质之一。应用于塑料产品中的抗氧化剂主要分为酚类、胺类、硫代酯类、亚磷酸酯类和复合型^[13],其中,酚类抗氧化剂是目前国内使用量最大、应用最广泛的一类抗氧化剂^[14]。研究表明,合成酚类抗氧化剂(synthetic phenolic antioxidants, SPAs)具有致癌性、生殖毒性和细胞毒性,摄入过多会干扰内分泌系统,造成DNA损坏以及影响肝脏代谢等问题^[15-17]。因此,研究PP餐盒中PAEs和SPAs的含量及迁移规律,对保障消费者的健康状况至关重要。

目前,对于塑料制品中PAEs和SPAs的检测方法多

是检测其中一类化合物,主要包括高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[18]、液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)^[19]、气相色谱法(gas chromatography, GC)^[20]、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[21]等^[22-25],其中,GC-MS在灵敏度、选择性、精确度以及本底干扰等方面表现出色^[26-27]。本研究选取市面中常见的PP餐盒,利用GC-MS对其中17种PAEs以及3种常见的SPAs [2,6-二叔丁基对甲基苯酚(2,6-dit-butyl-p-methy phenol, BHT)、叔丁基对羟基茴香醚(butylated hydroxyanisole, BHA)、叔丁基对苯二酚(tertiary butylhydroquinone, TBHQ)]的含量和迁移量同时进行测定,根据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》,选择水、10%乙醇(V:V)、4%乙酸(V:V)、异辛烷和橄榄油作为食品模拟物,进行食品热接触和微波加热模拟实验,总结其复用过程中的迁移规律,为PP餐盒的安全合理、科学环保使用提供一定的理论支持。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

PP餐盒(采购于市场);橄榄油(欧丽薇兰橄榄油)。

PAEs标准物质[邻苯二甲酸二正丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(diethoxyethyl phthalate, DEEP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯[di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(dimethylglycol phthalate, DMEP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯[bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate, BMPP]、邻苯二甲酸二正辛酯(di-n-octyl phthalate, DNOP)、邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸丁基苯基酯(benzyl butyl phthalate, BBP)、邻苯二甲酸二烯丙酯(diallyl phthalate,

DAP)、邻苯二甲酸二己酯(dihexyl phthalate, DHXP)、邻苯二甲酸二环己酯(dicyclohexyl phthalate, DCHP)、邻苯二甲酸二戊酯(diethyl phthalate, DPP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(di(butoxyethyl) phthalate, DBEP)、邻苯二甲酸二苯酯(didecylphthalate di-n-decyl phthalate, DPhP)、邻苯二甲酸二壬酯(dinonyl phthalate, DNP)](1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、BHT、BHA(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)(天津阿尔塔科技有限公司); TBHQ(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司); 正己烷、乙醇、乙酸乙酯(色谱纯, 德国 Merck KGaA 公司); 甲醇、乙腈、丙酮(色谱纯, 美国赛默飞世尔科技公司); 异辛烷、环己烷(色谱纯, 美国 Honeywell 公司); 冰乙酸(分析纯, 德国麦克林公司)。

1.2 仪器与设备

QP-2020 气相色谱质谱联用仪(日本岛津公司); P70F23P-G5(SO)微波炉(广东格兰仕电器制造有限公司); QUINTIX224-1CN 电子天平(感量 0.1 mg, 德国赛多利斯公司); H-2100R 高速冷冻离心机(湖南湘潭湘仪仪器有限公司); HHS-11-2 数显恒温水浴锅(上海博讯实业有限公司); Vortex-5 涡旋仪(江苏海门其林贝尔仪器制造有限公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司); N-EVAP-112 氮吹仪(美国 Organomation 公司); KQ-800DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); 石英毛细管柱 SH-Rxi-5MS(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm)(美国安捷伦科技有限公司)。

所有玻璃器皿清洗后用重蒸水冲洗 3 次, 丙酮浸泡 1 h, 200 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 2 h, 冷却到室温以备后用。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

准确移取 1 mL BHA 和 BHT 溶液, 0.1 mL TBHQ 和 PAEs 混合溶液置于容量瓶(10 mL)中, 加入丙酮溶液定容至刻度, 制成 10 mg/L 的混合标准工作液。

在 7 个 10 mL 的容量瓶中, 精确加入 10、20、40、100、200、500、1000 μL 的混合标准工作液, 然后用正己烷溶液定容到刻度, 制备出 0.01、0.02、0.04、0.10、0.20、0.50、1.00 mg/L 的混合标准溶液。

1.3.2 仪器条件

色谱条件: 色谱柱: 石英毛细管柱 SH-Rxi-5MS(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 程序升温: 60 $^{\circ}\text{C}$ 持续 1 min 后, 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$ (速率 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)持续 1 min, 升温到 280 $^{\circ}\text{C}$ (速率 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)持续 3 min; 载气: 高纯度氮气, 纯度 \geq 99.999%; 流速: 1 mL/min; 进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 1 μL ; 进样方式: 不分流进样。

质谱条件: 离子源: 电子轰击(electron impact, EI); 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 扫描方式: 单离子监测(single ion

monitoring, SIM)模式; 电离能量: 70 eV; 色谱与质谱接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 溶剂延迟: 7 min。

1.3.3 样品前处理

将实验所需的 PP 餐盒剪成小块, 每块边长都需小于 2 mm, 然后把它们混合均匀。

在 100 mL 的具塞锥形瓶内放入精确称取的 0.5 g 前述碎片, 向其中加入 20 mL 的正己烷溶液。超声萃取 30 min, 并对上层溶液进行过滤和转移。向滤渣中再次添加 20 mL 的正己烷重新进行一次提取。转移两次提取液到 50 mL 的容量瓶中, 以正己烷定容。准确移取 10 mL 上述溶液于玻璃试管中, 在 45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴环境下氮吹直到近干。1 mL 的正己烷溶解混匀后, 用 GC-MS 进行检验。

1.3.4 模拟食品热接触迁移实验

取全新 PP 餐盒样品, 向其中注入已加热至 70 $^{\circ}\text{C}$ 的 10%乙醇、4%乙酸、异辛烷溶液作为非酸性食品、酸性食品和油脂类食品模拟物于设置 70 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温设备中接触 2 h 进行迁移实验, 后将餐盒用洗涤剂清洗干净晾干作为一次模拟食品接触迁移实验, 转移第 5、10、20、30、40、50 次迁移实验得到的食品模拟物试液, 待进行迁移量的测定。

1.3.5 模拟微波加热迁移实验

取全新 PP 餐盒样品, 向其中注入水、4%乙酸溶液和橄榄油作为非酸性食品、酸性食品和油脂类食品模拟物, 将含有水、4%乙酸溶液的餐盒于微波炉中高火档位加热 10 min 进行迁移实验。含有橄榄油的餐盒于微波炉中高火档位加热 3 min 进行迁移实验, 后将餐盒用洗涤剂清洗干净晾干作为一次模拟食品接触迁移实验, 转移第 5、10、15、20、25、30 次迁移实验得到的食品模拟物试液, 待进行迁移量的测定。

1.3.6 迁移量的测定

将待测食品模拟物试液放置至室温, 对于异辛烷溶液, 准确移取 10 mL 溶液于玻璃试管中, 在 45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴环境下氮吹直至近干, 用 1 mL 正己烷将剩余物质溶解, 混合均匀后供 GC-MS 测定。

对于 10%乙醇、4%乙酸、水溶液, 分别准确移取 10 mL 溶液于玻璃试管中, 向其中加入 5 mL 正己烷溶液, 进行 1 min 的涡旋将其混匀, 超声萃取 30 min, 用 4000 r/min 的转速离心 3 min, 移取正己烷层, 对食品模拟物溶液再次进行提取, 合并两次提取液混匀, 在 45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴环境下氮吹直至近干, 用 1 mL 正己烷将剩余物质溶解, 混合均匀后供 GC-MS 测定。

对于橄榄油溶液, 准确移取 1 mL 橄榄油于玻璃试管中, 向试管中加入 5 mL 的乙腈溶液, 进行 1 min 涡旋将其混匀, 超声萃取 30 min, 用 4000 r/min 的转速离心 3 min, 移取乙腈层, 对剩余的橄榄油再次进行提取, 合并两次提

取液, 在 45°C 水浴环境下氮吹直至近干, 用 1 mL 正己烷将剩余物质溶解, 混合均匀后供 GC-MS 测定。

1.4 数据处理

实验数据均经 3 次重复实验所得, 采集的数据经仪器 GC-MS 再解析分析软件进行定量分析, 采用 Excel 97-2003 软件进行整理计算, 采用 Origin 2022 软件进行作图处理。

2 结果与分析

2.1 萃取试剂的选择

实验所测 17 种 PAEs 和 3 种 SPAs 均为弱极性化合物, 萃取溶剂的极性应与待测物质相近, 因此选取正己烷、环己烷、乙酸乙酯、异辛烷作为萃取溶剂进行实验, 选择水作为水系食品模拟物的代表, 待测物选择 BHA、BHT、DIBP、DBP 和 DEHP 作为待测物的代表进行分析。分别向水中添加 10 mg/L 混合标准溶液 50 μ L, 按照 1.3.6 进行实验测定, 通过分析主要待测物的回收率, 对 4 种萃取溶剂的效果进行比较。其中, 乙酸乙酯和异辛烷溶液对于 BHT 的提取率较低, 均小于 80%, 环己烷溶液对于 BHA 和 BHT 的提取率较高, 但对于 DIBP、DBP 和 DEHP 的提取率较正己烷低, 尤其是 DEHP 小于 80%, 5 种主要待测物的平均回收率为 86.5%, 而正己烷溶液的平均回收率为 94.6%, 高于其他萃取溶剂, 因此本研究选择正己烷作为水系食品模拟物萃取溶剂, 4 种萃取溶剂提取率效果见图 1。

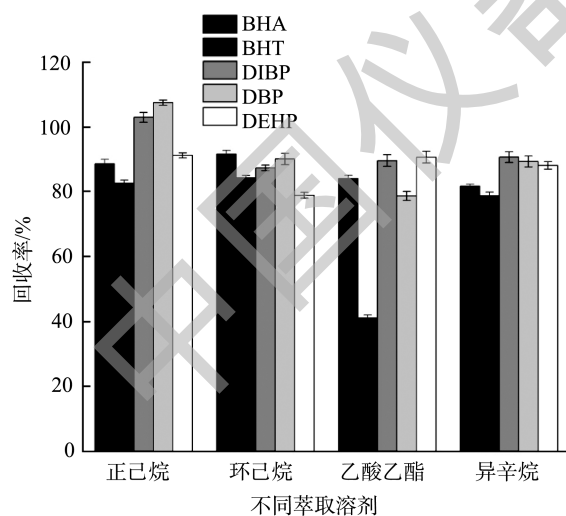


图1 不同萃取溶剂对水中5种待测物回收率的影响($n=3$)

Fig.1 Effects of different extraction solvents on the recovery of 5 kinds of compounds in water ($n=3$)

对于橄榄油这种食品模拟物的测定, 在选择萃取溶剂时综合考虑极性、溶解度且不得与橄榄油互溶, 因此选择甲醇、乙腈和乙醇作为萃取溶剂进行实验, 分别向橄榄油中添加 10 mg/L 混合标准溶液 50 μ L, 按照 1.3.6 对待测

物进行测定, 通过分析主要待测物的回收率, 对 3 种萃取溶剂的提取效果进行比较。其中, 甲醇溶液对 DIBP、DEHP 的提取率较低, 乙醇溶液对 BHA、DEHP 的提取率较低, 均小于 80%, 乙腈溶液对于 5 种待测物均有较好的回收率, 均大于 80%, 平均回收率为 92.8%, 大于另外两种萃取溶剂, 因此本研究选择乙腈作为橄榄油食品模拟物的萃取溶剂, 3 种萃取溶剂提取率效果见图 2。

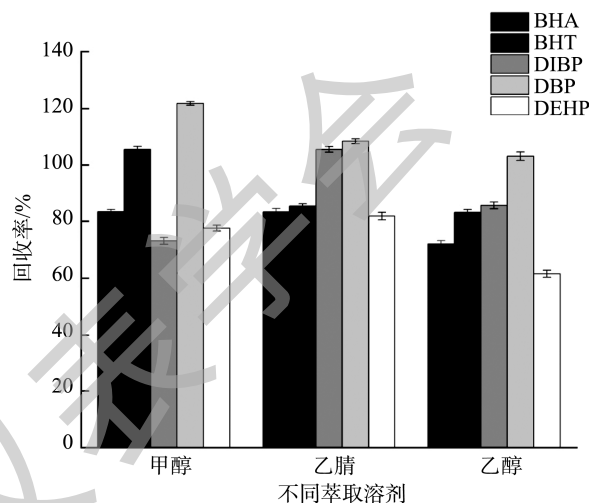


图2 不同萃取溶剂对橄榄油中5种待测物回收率的影响($n=3$)

Fig.2 Effects of different extraction solvents on the recovery of 5 kinds of compounds in olive oil ($n=3$)

2.2 迁移实验条件优化

2.2.1 提取液的选择

根据 GB 31604.1—2015, 对于非酸性食品($\text{pH} \geq 5$)可以选择 10%乙醇或水作为食品模拟物, 且优先选择 10%乙醇, 所以食品热接触迁移实验选择 10%乙醇作为非酸性食品模拟物, 但在微波加热迁移实验中考虑乙醇溶液微波加热有一定危险性, 故而选择水作为非酸性食品模拟物。对于油脂类食品, 可以选择植物油(精制玉米油、橄榄油)、正己烷、95% (V:V)乙醇、异辛烷和正庚烷作为食品模拟物, 综合考虑安全因素后, 在食品热接触迁移实验中, 选择了沸点和引燃温度较高的异辛烷, 在微波加热迁移实验中, 选择了橄榄油作为油脂类食品的模拟物。

2.2.2 微波加热迁移实验条件优化

微波炉加热档位分为中低火、中火、中高火、高火 4 个档位, 分别测定橄榄油在 4 个档位时微波加热 3 min 后食品模拟物中待测物的迁移量, 由于只有 DBP 和 DEHP 两种化合物在 4 个档位均有迁移, 所以选择这两种化合物作为代表, 对微波加热迁移实验的火力档位进行选择。结果如图 3 所示, 在中高火档位时待测物的迁移量最大, 因此选择中高火档位作为模拟实验的档位。

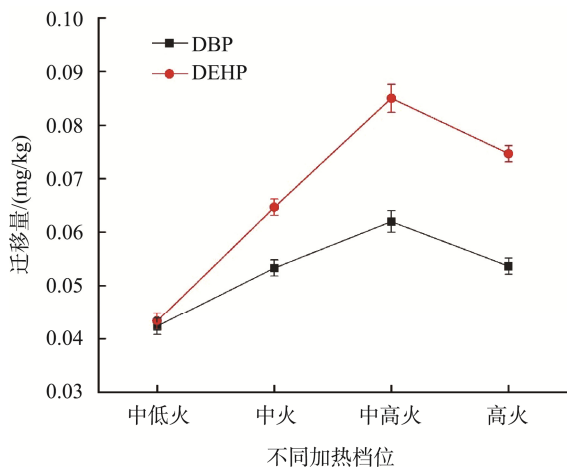


图3 微波炉不同加热档位对橄榄油中迁移量的影响($n=3$)
Fig.3 Effects of different heating power of microwave oven on migration in olive oil ($n=3$)

对于水系食品模拟物加热时间的选择,由于待测物不易向水中迁出,通过实验数据很难对加热时间进行优化,所以根据微波炉推荐加热时间可知,日常使用时所需加热时间均小于 10 min,同时遵循迁移实验应选择最严苛条件进行模拟原则,对于微波加热迁移实验中水及 4%乙酸溶液的加热时间选择为 10 min。

对于橄榄油加热时间的选择,可以通过实验数据的比较进行选择。选择中高火档位进行实验,分别加热 1、2、3、4、5 min 后,测定待测物的迁移量,选择 DBP 和 DEHP 作为代表,对微波加热迁移实验的加热时间进行优化。结果如图 4 所示,在相同档位进行微波实验时,待测物迁移量随着加热时间的增加逐渐变大,在 3 min 后趋于平稳,因此,选择 3 min 作为橄榄油微波加热迁移实验的加热时间。

2.3 色谱与质谱条件优化

参考 GB 31604.30—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定》中的

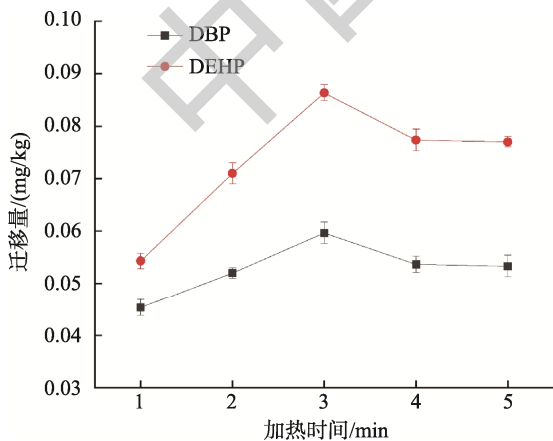


图4 微波炉不同加热时间对橄榄油中迁移量的影响($n=3$)
Fig.4 Effects of different heating time of microwave oven on migration in olive oil ($n=3$)

色谱、质谱条件和 PAEs 的定性和定量离子,以及 GB 5009.32—2016《食品安全国家标准 食品中 9 种抗氧化剂的测定》中 BHA、BHT 和 TBHQ 的定性和定量离子,优化色谱与质谱条件,将原本程序升温条件进行优化,在短时间内得到了较好的峰型和分离情况,通过 GC-MS 对混合标准物质的测定,得到的总离子流图如图 5 所示。

该仪器条件下待测物的定性、定量离子及保留时间见表 1。

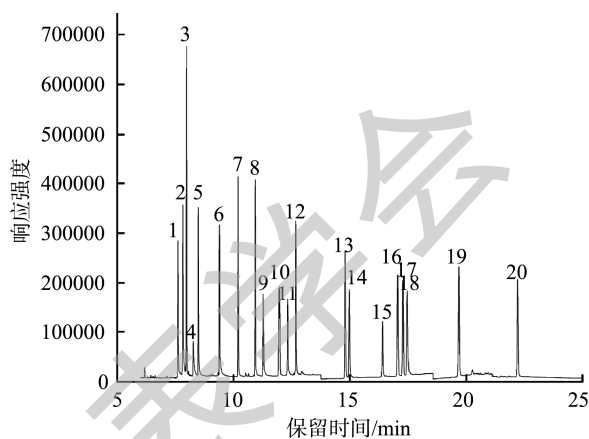


图5 20种化合物的总离子流图(0.5 mg/L)

Fig.5 Total ion chromatography of 20 kinds of compounds (0.5 mg/L)

表 1 20 种化合物采集参数

Table 1 Acquisition parameters of 20 kinds of compounds

序号	化合物名称	保留时间/min	定性离子 (m/z)	定量离子 (m/z)
1	DMP	7.61	163,77,194,133	163
2	BHA	7.82	165,137,180	165
3	BHT	7.98	205,145,220	205
4	TBHQ	8.26	123,151,166	123
5	DEP	8.48	149,177,105,222	149
6	DAP	9.40	41,132,149,189	41
7	DIBP	10.20	149,223,104,167	149
8	DBP	10.93	149,223,205,104	149
9	DMEP	11.27	59,149,104,176	59
10	BMPP	11.99	149,167,85,251	149
11	DEEP	12.32	72,149,104,193	72
12	DPP	12.68	149,237,219,104	149
13	DHXP	14.80	149,251,104,233	149
14	BBP	14.98	149,91,206,104	149
15	DBEP	16.41	149,101,85,193	149
16	DCHP	17.06	149,167,249,104	149
17	DEHP	17.28	149,167,279,113	149
18	DPhP	17.47	225,77,104,153	225
19	DNOP	19.69	149,279,104,261	149
20	DNP	22.22	149,293,167,275	149

2.4 标准曲线、检出限和定量限

通过 GC-MS 对混合标准曲线进行分析, 以标准溶液质量浓度(X , mg/L)作为横坐标, 以待测化合物定量离子峰面积(Y)作为纵坐标, 以此来建立标准曲线。利用 3 倍的信噪比和 10 倍的信噪比设定了检出限(limits of detection, LODs)与定量限(limits of quantification, LOQs), 详见表 2。结果显示, 20 种待测物的 LODs 为 0.01~0.02 mg/L, LOQs 为 0.03~0.06 mg/L, 且在 0.01~1.00 mg/L 区间中表现出良好的线性关系($r^2>0.99$), 表明该方法灵敏度较高, 能够满足实验要求。

2.5 回收率与精密度

对不含待测物的 5 种食品模拟物, 包括水、10%乙醇、4%乙酸、异辛烷和橄榄油, 分别进行 0.05、0.10 和 0.50 mg/L 3 个浓度的加标回收实验。每个浓度重复测定 6 次, 计算其平均回收率和精密度, 详见表 3。结果显示待测物在 5 种食品模拟物中均有较好的加标回收率和 RSDs, 平均回收率为 80.4%~108.4%, RSDs 为 1.3%~10.6%, 表明该方法具有较好的可靠性和重复性, 能够满足分析测试的要求。

表 2 标准曲线、LODs 和 LOQs
Table 2 Calibration curve, LODs, and LOQs

序号	化合物名称	标准曲线方程	相关系数(r^2)	LODs/(mg/L)	LOQs/(mg/L)
1	DMP	$Y=112005.902678X+585.280238$	0.9973	0.01	0.03
2	BHA	$Y=84551.4888694X-1111.794927$	0.9974	0.02	0.06
3	BHT	$Y=179612.7648054X-1694.695815$	0.9959	0.02	0.06
4	TBHQ	$Y=32499.2555874X-814.102582$	0.9919	0.02	0.06
5	DEP	$Y=130636.7108304X-2070.213759$	0.9958	0.01	0.03
6	DAP	$Y=149759.512029X-2843.282140$	0.9954	0.01	0.03
7	DIBP	$Y=208262.558680X-1552.059966$	0.9943	0.01	0.03
8	DBP	$Y=239518.596744X-2042.265116$	0.9935	0.01	0.03
9	DMEP	$Y=121186.366198X-1394.606918$	0.9938	0.01	0.03
10	BMPP	$Y=57916.749406X-231.359013$	0.9957	0.01	0.03
11	DEEP	$Y=66924.193574X-1147.000043$	0.9943	0.01	0.03
12	DPP	$Y=238100.455023X-1758.307848$	0.9953	0.01	0.03
13	DHXP	$Y=245450.317175X-2050.931786$	0.9943	0.01	0.03
14	BBP	$Y=104615.315732X-237.914598$	0.9972	0.01	0.03
15	DBEP	$Y=38018.224445X-588.649598$	0.9937	0.01	0.03
16	DCHP	$Y=179494.458318X-161.282172$	0.9952	0.01	0.03
17	DEHP	$Y=145389.771235X+508.504175$	0.9949	0.01	0.03
18	DPhP	$Y=195323.642213X-3004.495855$	0.9933	0.01	0.03
19	DNOP	$Y=270956.162232X-3656.743767$	0.9928	0.01	0.03
20	DNP	$Y=253792.307799X-2828.948884$	0.9948	0.01	0.03

表 3 20 种化合物的添加回收率和精密度($n=6$)
Table 3 Recoveries and precisions of 20 kinds of compounds ($n=6$)

化合物名称	添加质量浓度/(mg/L)	平均回收率(RSDs)/%				
		水	10%乙醇溶液	4%乙酸溶液	异辛烷	橄榄油
DMP	0.05	107.7(9.1)	104.8(9.4)	105.2(4.9)	85.1(4.5)	84.3(9.4)
	0.10	108.4(4.8)	103.5(3.4)	102.6(3.1)	85.8(3.9)	85.5(5.6)
	0.50	102.5(4.4)	101.2(2.3)	97.5(3.3)	88.9(4.0)	85.4(6.9)
BHA	0.05	105.5(5.3)	94.3(9.1)	88.4(6.2)	80.5(9.7)	81.1(10.4)
	0.10	102.0(3.2)	95.2(4.6)	90.8(2.5)	83.4(6.8)	81.8(8.4)
	0.50	100.3(4.7)	95.6(2.4)	94.7(2.1)	85.7(5.2)	86.0(6.7)
BHT	0.05	102.0(2.2)	94.6(8.9)	106.4(3.9)	88.6(4.9)	80.9(10.6)
	0.10	106.3(2.2)	95.4(3.5)	92.7(4.8)	85.1(5.9)	85.6(4.3)
	0.50	98.9(1.6)	97.2(2.1)	94.8(2.6)	86.2(4.1)	88.2(3.6)

表3(续)

化合物名称	添加质量浓度/ (mg/L)	平均回收率(RSDs)/%				
		水	10%乙醇溶液	4%乙酸溶液	异辛烷	橄榄油
TBHQ	0.05	106.5(2.0)	90.2(10.4)	86.1(6.4)	80.4(10.4)	83.9(9.7)
	0.10	87.3(7.5)	94.1(3.5)	88.5(5.0)	83.1(6.1)	88.6(4.1)
	0.50	91.5(8.8)	93.4(2.5)	92.9(2.9)	83.9(4.8)	85.2(2.9)
DEP	0.05	103.6(5.1)	89.4(3.9)	88.5(4.7)	90.4(6.8)	89.2(6.6)
	0.10	99.2(6.8)	92.5(6.7)	91.8(3.3)	92.7(4.1)	92.3(5.0)
	0.50	100.9(2.6)	94.1(1.5)	95.2(2.1)	95.6(4.8)	90.6(3.9)
DAP	0.05	105.7(3.6)	104.6(9.4)	86.7(6.7)	82.4(7.3)	106.7(8.2)
	0.10	100.1(8.3)	103.5(3.3)	90.8(3.9)	82.8(4.2)	108.3(4.9)
	0.50	81.2(4.5)	98.4(3.6)	91.2(2.9)	86.3(2.9)	105.2(4.1)
DIBP	0.05	92.3(6.2)	92.3(6.1)	90.5(3.6)	93.1(5.1)	85.3(7.7)
	0.10	92.6(1.7)	92.4(3.0)	92.2(2.9)	92.4(3.3)	86.2(7.6)
	0.50	104.1(5.4)	96.4(3.1)	96.8(1.7)	93.7(3.6)	90.6(4.2)
DBP	0.05	100.2(4.5)	106.3(8.2)	104.9(6.0)	90.7(3.8)	90.4(3.7)
	0.10	103.1(4.9)	97.2(8.0)	97.2(2.5)	92.4(4.7)	105.8(3.9)
	0.50	102.1(5.3)	101.2(3.7)	97.9(1.6)	100.7(3.4)	94.1(4.6)
DMEP	0.05	90.0(3.4)	85.2(6.7)	83.6(5.4)	88.2(4.1)	80.3(4.9)
	0.10	87.1(5.6)	88.4(6.4)	86.1(3.8)	87.9(4.5)	81.6(6.6)
	0.50	97.9(6.7)	93.1(2.6)	90.5(2.8)	93.1(2.0)	88.7(2.3)
BMPP	0.05	93.5(7.5)	84.1(9.1)	85.6(3.6)	89.4(4.1)	85.5(7.1)
	0.10	96.9(4.4)	85.7(7.6)	87.5(2.9)	92.7(3.9)	83.6(4.2)
	0.50	100.7(2.8)	90.7(2.0)	92.3(5.7)	93.1(1.8)	90.4(2.3)
DEEP	0.05	94.4(5.3)	90.1(5.4)	85.3(4.9)	84.5(6.8)	106.7(7.1)
	0.10	90.0(7.8)	92.6(3.5)	86.2(4.3)	85.6(6.4)	91.6(2.5)
	0.50	95.1(6.4)	91.9(4.1)	93.6(3.0)	89.7(5.2)	92.3(3.8)
DPP	0.05	85.9(6.7)	92.5(8.8)	90.3(5.7)	90.4(4.1)	84.6(8.1)
	0.10	85.3(2.9)	91.4(6.2)	94.2(6.9)	91.5(3.6)	85.3(4.9)
	0.50	100.0(5.7)	95.7(2.4)	92.8(1.9)	93.2(1.8)	90.4(3.6)
DHXP	0.05	92.1(5.5)	90.6(5.3)	93.1(8.4)	84.6(8.4)	85.3(7.6)
	0.10	90.3(2.4)	90.4(5.2)	88.3(3.4)	84.3(6.2)	84.2(6.7)
	0.50	98.8(5.4)	92.1(3.6)	92.6(2.4)	90.1(4.9)	88.5(3.5)
BBP	0.05	85.3(7.5)	85.7(4.7)	82.8(3.6)	83.8(4.4)	80.4(5.6)
	0.10	91.4(10.4)	88.4(5.1)	84.5(3.1)	85.9(4.9)	88.3(2.7)
	0.50	102.2(5.4)	90.3(2.1)	88.7(2.3)	88.3(2.7)	86.9(3.0)
DBEP	0.05	95.5(6.2)	85.3(4.7)	106.8(6.4)	82.7(3.1)	83.1(5.8)
	0.10	97.6(7.3)	90.5(4.0)	103.8(6.9)	86.4(3.3)	83.7(5.4)
	0.50	103.5(7.4)	90.2(3.4)	103.4(2.3)	86.9(3.4)	85.4(2.8)
DCHP	0.05	86.0(3.9)	88.1(6.8)	83.6(5.7)	81.1(6.8)	81.2(6.8)
	0.10	87.7(4.5)	85.6(5.3)	82.1(4.0)	83.0(2.7)	81.6(4.2)
	0.50	100.6(5.6)	91.3(2.1)	88.5(2.8)	89.3(3.6)	85.6(4.1)
DEHP	0.05	85.6(5.6)	92.6(5.7)	83.5(7.2)	85.9(3.0)	82.7(4.9)
	0.10	89.1(3.5)	91.6(2.5)	88.6(1.5)	88.7(2.5)	85.3(4.6)
	0.50	102.0(6.3)	93.4(2.6)	92.4(2.4)	94.6(2.9)	85.3(3.2)
DPhP	0.05	99.0(4.8)	90.2(6.8)	92.3(6.7)	105.4(3.8)	90.2(5.1)
	0.10	100.3(5.6)	95.8(5.4)	90.8(4.4)	94.5(3.1)	92.3(4.9)
	0.50	98.9(4.5)	96.4(3.5)	95.2(2.6)	95.6(2.9)	93.5(2.8)
DNOP	0.05	96.7(4.1)	89.9(6.4)	90.4(6.6)	90.4(5.9)	91.4(8.6)
	0.10	93.3(4.7)	90.4(5.1)	92.3(3.4)	91.1(2.8)	88.4(6.0)
	0.50	90.8(8.9)	92.5(1.3)	91.8(2.0)	93.9(2.4)	93.9(3.4)
DNP	0.05	101.7(9.6)	88.3(6.4)	90.6(6.4)	92.5(8.7)	88.8(5.3)
	0.10	94.9(3.7)	105.4(3.4)	92.7(2.8)	90.4(2.8)	91.4(3.3)
	0.50	97.0(5.5)	102.4(3.5)	96.4(4.5)	94.6(3.7)	92.5(3.6)

注: 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)。

2.6 样品分析检测

将所采购的 PP 餐盒按照 1.3.3 进行提取, 经本方法测定其中含有 BHT、DIBP、DBP 和 DEHP, 具体含量分别为 1.21、1.43、1.63、2.27 mg/kg。结果显示, 3 种 SPAs 只有 BHT 检出, PAEs 中 DIBP、DBP、DEHP 均有检出。根据 GB 9685—2016《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》的要求, 可用于食品接触材料的 PAEs 主要有 DEHP、DBP、DAP、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二烯丙酯与丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸的共聚物、邻苯二甲酸-二-C₈-C₁₀支链烷基酯(C₉富集), 且生产的材料或制品不得用于接触脂肪性食品、乙醇含量高于 20% 的食品和婴幼儿食品, 其中除了邻苯二甲酸二烯丙酯与丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸的共聚物以外的其他化合物仅可用于聚氯乙烯生产使用, SPAs 中 BHA 和 BHT 允许使用范围包括 PP, 最大使用量分别为 0.1% 和 0.5%, 该 PP 餐盒中检测出不应添加的 DIBP、DBP 和 DEHP, 不符合国家标准的要求, 应该引起重视。

2.7 迁移实验结果

2.7.1 食品热接触实验迁移规律

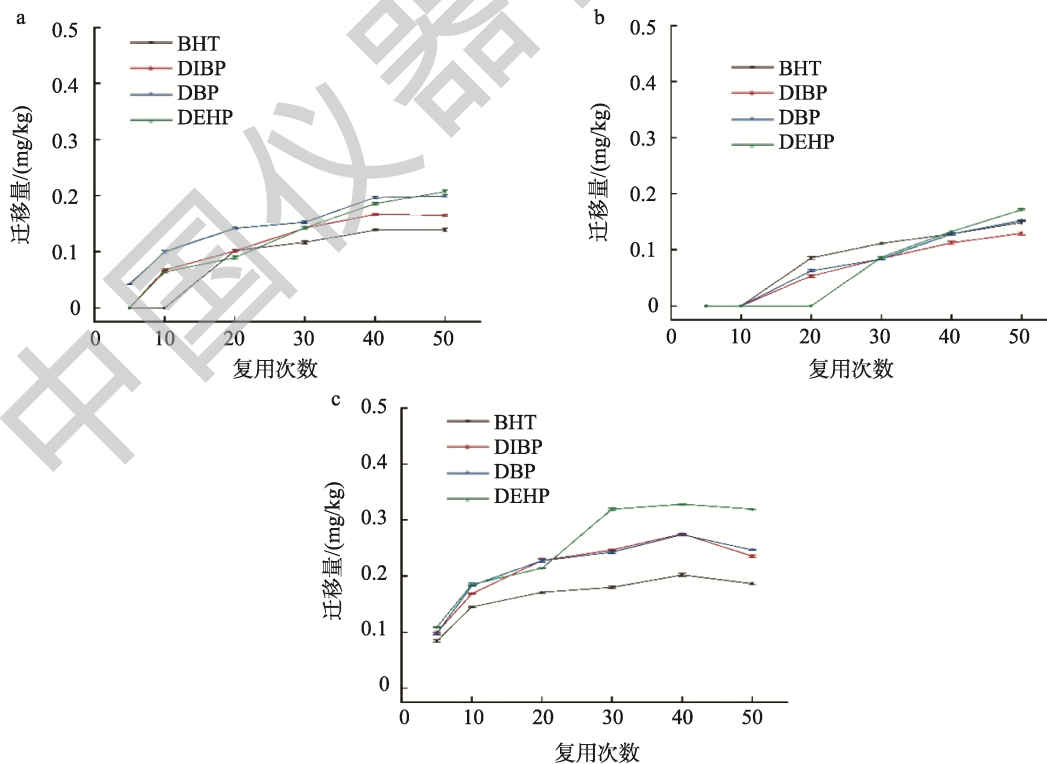
不同食品模拟液在模拟 PP 餐盒日常使用中较常用情况(即食品温度不大于 70°C, 接触持续时间不大于 2 h 或者食品温度不大于 100°C, 接触持续时间不大于 15 min 后不

再在室温或低于室温的条件下长期贮存), 各待测物随 PP 餐盒复用过程中清洁次数不同而变化的迁移如图 6 所示。

图 6 中显示, 在 3 种食品模拟物中, 各待测物均在异辛烷中迁移量最大, 这可能与待测物均为脂溶性和弱极性化合物, 难溶于水有关, 而 10%乙醇、4%乙酸溶液水含量较高, 待测物不易迁出。异辛烷中各待测物迁移量随 PP 餐盒使用次数的增加而增加, 在重复使用 40 次后迁移量开始下降, 这可能是因为 PP 餐盒在反复清洗过程中出现了老化现象, 使得迁移量逐渐增加, 随着迁移次数的增加, PP 餐盒剩余待测物含量降低, 迁移难度增加, 因此出现了迁移量先增加后降低的趋势。对于 10%乙醇、4%乙酸溶液这两种食品模拟物来说, 待测物复用初期较难迁出, 迁移量较异辛烷迁移量低, PP 餐盒中剩余待测物仍较多, 因此迁移量呈现逐渐增加趋势。

2.7.2 微波加热实验迁移规律

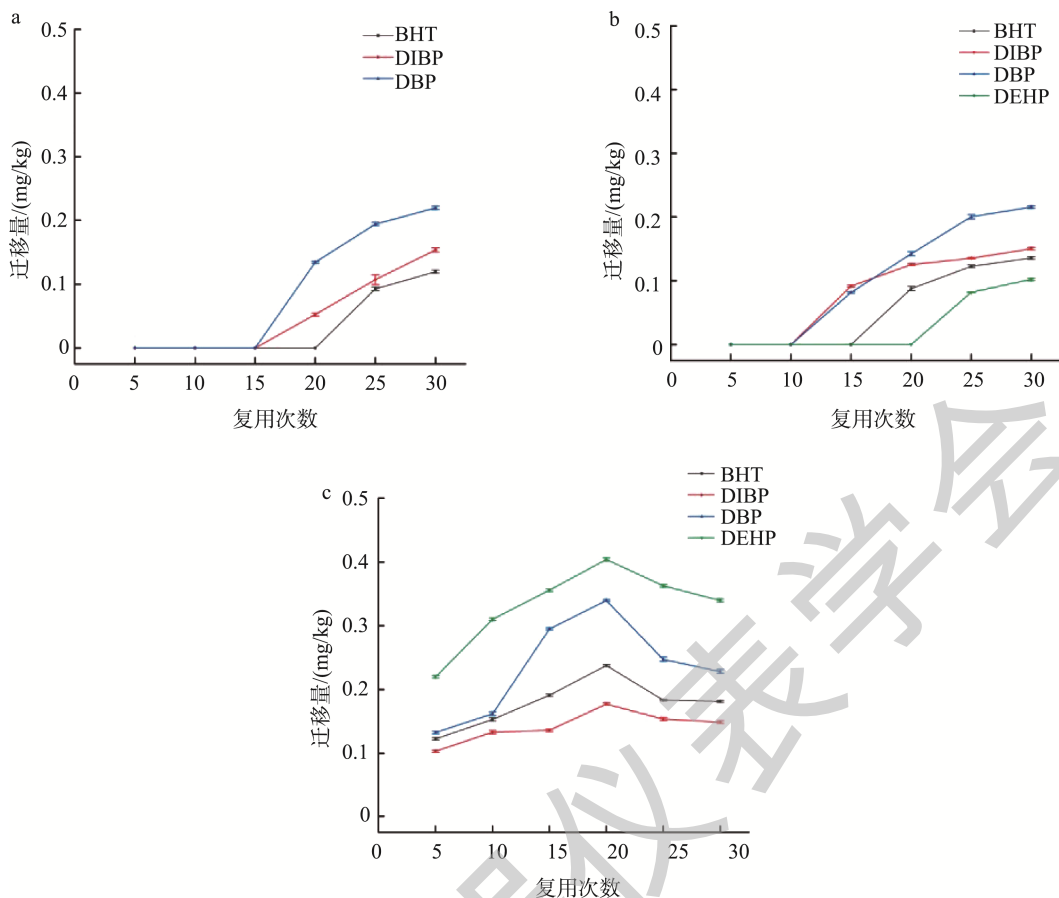
微波加热实验迁移规律和食品热接触实验迁移趋势大致相同, 各待测物迁移量随 PP 餐盒复用次数增加而变化的规律如图 7 所示, 其中橄榄油迁移量峰值出现较早, 在复用次数达到 20 次后逐渐降低。这可能是因为微波炉加热特点是穿透能力强、加热速度快, 导致加热时分子也在内外同时快速运动^[28], 所以迁移速度变快。另外, 由于 DEHP 相对分子质量大, 支链多, 以及水溶性较差, 导致其在水中几乎未迁出, 因此图中对于水中 DEHP 迁移量未作统计。



注: a食品模拟物为10%乙醇溶液; b食品模拟物为4%乙酸溶液; c食品模拟物为异辛烷。

图6 热接触条件下聚丙烯餐盒复用过程向不同食品模拟物中的迁移情况(n=3)

Fig.6 Migration of polypropylene lunch boxes to different food simulants during reuse under thermal contact (n=3)



注: a食品模拟物为水; b食品模拟物为4%乙酸溶液; c食品模拟物为橄榄油。

图7 微波加热条件下聚丙烯餐盒复用过程向不同食品模拟物中的迁移情况($n=3$)

Fig. 7 Migration of polypropylene lunch boxes to different food simulants during reuse under microwave heating ($n=3$)

GB 9685—2016 对于 BHA、BHT、DBP 和 DEHP 的特定迁移限量要求为 30、3、0.3 和 1.5 mg/kg, 该 PP 餐盒在微波加热复用 20 次时 DBP 迁移量为 0.34 mg/kg, 超过国家标准要求, 应当引起重视。

实验结果显示, DEHP 在油脂类食品模拟物中迁移量均较大, 可能是由于 PP 是丙烯通过加聚反应而成的线性聚合物, 在与油脂类食品模拟物接触时发生了溶胀作用, 增加了食品模拟物和 PP 餐盒之间的分子扩散运动, 加速了 DEHP 的迁移, 随着复用次数的增加, 扩散达到了平衡, DEHP 的迁移量也趋于平稳。实验表明, 影响 PAEs 和 SPAs 迁移的因素除了有食品模拟物的种类、迁移时间、温度、迁移物的分子量和结构外^[29], 还包括食品接触材料表面状态以及加热方式。食品接触材料表面老化、破损程度越大, 食品模拟物和接触材料之间的分子运动越快, 迁移量越多。此外, 快速的、穿透力强的加热方式也会导致迁移量增大。

3 结论

本研究针对食品市场上广泛应用的 PP 餐盒, 采用 GC-MS 同时测定其 17 种 PAEs 和 3 种 SPAs 含量, 并利用

不同食品模拟物进行模拟餐盒复用过程中多次热接触和微波加热的迁移实验, 总结迁移规律。本研究使用 GC-MS 同时测定两类化合物, 与先前仅测定塑化剂或抗氧化剂其中一类化合物的方法^[30-31]相比较, 更加简便、快捷、高效; 与高效液相色谱-三重四极杆质谱法同时测定食品接触材料中 12 种塑化剂和抗氧化剂^[32]的方法相比, 仪器干扰小, 测定的化合物种类更加全面。同时针对塑化剂和抗氧化剂在餐盒复用过程中的迁移规律进行总结, 较复用过程中化学物质总迁移规律的研究^[33]更具针对性。通过实验可知, PP 餐盒中含有 BHT、DIBP、DBP 和 DEHP, 并在复用过程中有一定程度的迁移, 尤其是盛放油脂类食品时迁移量较大, 消费者在使用时应注意复用次数不宜过多。

参考文献

- [1] 汪海, 成惠斌, 徐冲, 等. 玻纤增强再生餐盒聚丙烯性能研究[J]. 再生资源与循环经济, 2021, 14(10): 28-31.
- WANG H, CHENG HB, XU C, *et al.* Study on properties of recycled polypropylene lunch box reinforced by glass fiber [J]. *Recyclable Resour Circ Econ*, 2021, 14(10): 28-31.
- [2] 李权. 聚丙烯餐盒中迁移量测定与分析[J]. 绿色包装, 2021, (6): 27-31.

- LI Q. Determination and analysis of migration in polypropylene lunch box [J]. *Green Packag*, 2021, (06): 27–31.
- [3] 郝倩, 苏荣欣, 齐崑, 等. 食品包装材料中有害物质迁移行为的研究进展[J]. *食品科学*, 2014, 35(21): 279–286.
- HAO Q, SU RX, QI W, *et al.* Review of current knowledge on the migration of harmful substances from food packaging materials [J]. *Food Sci*, 2014, 35(21): 279–286.
- [4] 陈鑫兰, 项林敏, 李娜, 等. 食品接触材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量测定与微波条件下的迁移研究[J]. *农产品加工*, 2019, (23): 56–59, 63.
- CHEN XL, XIANG LM, LI N, *et al.* Detection of phthalate acid esters content in food contact materials and study on migration of microwave conditions [J]. *Farm Prod Process*, 2019, (23): 56–59, 63.
- [5] 王腾, 余逸飞, 王睿, 等. 食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂检测方法研究进展[J]. *生物技术进展*, 2023, 13(1): 11–21.
- WANG T, XU YF, WANG R, *et al.* Research progress on detection methods of phthalates plasticizers in food [J]. *Curr Biotechnol*, 2023, 13(1): 11–21.
- [6] 胡雪, 张志伟, 梁建英, 等. 食品接触材料中几种有害物质限量标准和检测方法的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(13): 4158–4164.
- HU X, ZHANG ZW, LIANG JY, *et al.* Research progress of limit standards and detection methods for several hazardous substances in food contact materials [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(13): 4158–4164.
- [7] ZHAO Y, CHANG YH, REN HR, *et al.* Phthalates induce neurotoxicity by disrupting the Mfn2-PERK axis-mediated endoplasmic reticulum-mitochondria interaction [Z]. 2024.
- [8] ZHANG Y, YANG Y, TAO Y, *et al.* Phthalates (PAEs) and reproductive toxicity: Hypothalamic-pituitary-gonadal (HPG) axis aspects [J]. *J Hazard Mater*, 2023, 459: 132182.
- [9] 白金阳. 邻苯二甲酸酯类塑化剂检测及生态和人群健康风险评估[D]. 海口: 海南医学院, 2023.
- BAI JY. Ecological and population health risk assessment of phthalate acidesters (PAEs) [D]. Haikou: Hainan Medical University, 2023.
- [10] GONG JM, YI XL, LIANG JH, *et al.* Inhibitory effects of phthalate esters (PAEs) and phthalate monoesters towards human carboxylesterases (CESs) [J]. *Toxicol Appl Pharm*, 2024, 482: 116785.
- [11] 刘德云, 邓金伟, 徐蕾, 等. 食品接触材料及制品中 4 种苯酚类抗氧化剂迁移风险分析[J]. *食品安全导刊*, 2021, (15): 110, 112.
- LIU DY, DENG JW, XU L, *et al.* Migration risk analysis of 4 phenol antioxidants in food contact materials and products [J]. *China Food Saf Magaz*, 2021, (15): 110, 112.
- [12] 蒲晨露, 李根. 食品接触材料中污染物分析技术的研究进展[J]. *中国塑料*, 2023, 37(2): 113–120.
- PU CL, LI G. Research progress in analytic technology of contaminants in food packaging [J]. *China Plast*, 2023, 37(2): 113–120.
- [13] 祝爱萍, 韩红, 张华, 等. 耐热塑料制品中抗氧化剂风险监测分析[J]. *中国标准化*, 2022, (21): 228–231.
- ZHU AIP, HAN H, ZHANG H, *et al.* Risk monitoring analysis of antioxidants in heat-resistant plastic products [J]. *Chin Stand*, 2022, (21): 228–231.
- [14] 刘泽, 王玮, 孙枫林, 等. 食品接触塑料中抗氧化剂迁移及潜在危害的研究进展[J]. *预防医学论坛*, 2023, 29(3): 233–240.
- LIU Z, WANG W, SUN FL, *et al.* Research progress on migration and potential hazards of antioxidants in food contact plastics [J]. *Prev Med Trib*, 2023, 29(3): 233–240.
- [15] XU XQ, LIU AM, HU SY, *et al.* Synthetic phenolic antioxidants: Metabolism, hazards and mechanism of action [J]. *Food Chem*, 2021, 353: 129488.
- [16] HAO YX, WANG YY, YAN LY, *et al.* Synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in follicular fluid and association with diminished ovarian reserve: A case-control study [J]. *Environ Health Persp*, 2023, 131(6): 67005.
- [17] LIU HN, SUN ZD, LIU Q, *et al.* Synthetic phenolic compounds perturb lipid metabolism and induce obesogenic effects [J]. *Chin J Chromatogr*, 2024, 42(2): 131–141.
- [18] 饶艳春, 熊马剑, 汪元亮, 等. 高效液相色谱法测定聚氯乙烯固体药用硬片中 17 种添加剂[J]. *塑料科技*, 2023, 51(6): 53–58.
- RAO YC, XIONG MJ, WANG YL, *et al.* Determination of 17 kinds of additives in PVC sheet for solid preparation by HPLC. [J]. *Plast Sci Technol*, 2023, 51(6): 53–58.
- [19] 王珊珊, 王佳祥, 宁月辉, 等. 液质联用测定塑料包装中塑化剂的含量[J]. *哈尔滨职业技术学院学报*, 2017, (6): 126–128.
- WANG SS, WANG JX, XING YH, *et al.* Determination of plasticizer in plastic packaging by LC-MS [J]. *J Harbin Vocat Tech Coll*, 2017, (6): 126–128.
- [20] MIN WS, BAEK YS, KIM J. Method optimization for accurate determination of thirteen phthalates in PVC via gas chromatography using D-labeled internal standard [J]. *한국분석과학회 학술대회*, 2022, (5): 171.
- [21] MIN SW, LIM DK, LEE S, *et al.* Accurate determination of 11 representative phthalates and di(2-ethylhexyl) terephthalate in polyvinyl chloride using isotope dilution-gas chromatography/mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2023, 1711: 464454.
- [22] WANG YW, LI YN, LIN QB, *et al.* Functional and antioxidant properties of plastic bottle caps incorporated with BHA or BHT [J]. *Materials*, 2021, 14(16): 4545.
- [23] 邹哲祥, 李耀平, 林艳, 等. 气相色谱法测定食品包装材料中五种抗氧化剂迁移量[J]. *分析实验室*, 2017, 36(9): 1067–1070.
- ZOU ZX, LI YP, LIN Y, *et al.* Determination of the migration of five antioxidants in food packaging materials by gas chromatography [J]. *Chin J Anal Lab*, 2017, 36(9): 1067–1070.
- [24] JOAQUIN HF, RODRIGO OT, JOHN R CS. Quantification of the synthetic phenolic antioxidant cyanox 1790 in bottled water with SPE-HPLC/MS/MS and determination of the impact of the use of recycled packaging on its generation [J]. *Water*, 2023, 15(5): 933.
- [25] VALVERDE SL, REGUERA C, HERRERO A, *et al.* Determination of polymer additive residues that migrate from coffee capsules by means of stir bar sorptive extraction-gas chromatography-mass spectrometry and PARAFAC decomposition [J]. *Food Packag Shelf*, 2021, 28: 100664.
- [26] 邵彪, 周小兰, 王琳琳, 等. 塑料类食品接触材料中邻苯二甲酸酯类化合物 GC-MS/MS 检测方法的建立及环境释放因素分析[J]. *塑料科技*, 2020, 48(8): 98–104.
- SHAO B, ZHOU XL, WANG LL, *et al.* Establishment of GC-MS/MS testing method for phthalate esters in plastic food contact material and analysis of environmental release factors [J]. *Plast Sci Technol*, 2020,

- 48(8): 98–104.
- [27] 唐玉红. 酚类抗氧化剂的检测研究进展[J]. 西部皮革, 2020, 42(23): 24–25.
TANG YH. Research progress in detection of phenolic antioxidants [J]. West Leath, 2020, 42(23): 24–25.
- [28] 张冬, 王强. 微波条件塑料包装化学物质迁移研究[J]. 当代化工, 2017, 46(6): 1207–1210.
ZHANG D, WANG Q. Study on the migration of chemical substances in plastic packaging under microwave irradiation [J]. Contemp Chem Ind, 2017, 46(6): 1207–1210.
- [29] LI B, WANG ZW, LIN QB, *et al.* Study of the migration of stabilizer and plasticizer from polyethylene terephthalate into food simulants [J]. J Chromatogr Sci, 2016, 54(6): 939–951.
- [30] 张琳, 王斯腾, 齐虹. GC-MS 测定食品包装材料中邻苯二甲酸酯类迁移量[J]. 化学工程师, 2023, 37(5): 29–33.
WANG L, WANG ST, QI H. Determination of PAEs migration in PE food packaging materials by GC-MC [J]. Chem Eng, 2023, 37(5): 29–33.
- [31] 付清, 王赵劼, 柯建杨, 等. 外卖餐具中 16 种合成酚类抗氧化剂的含量及迁移分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(6): 297–303.
FU Q, WANG ZJ, KE JY, *et al.* Content and migration analysis of 16 kinds of synthetic phenolic antioxidants in takeaway tableware [J]. J Food Saf Qual, 2024, 15(6): 297–303.
- [32] 张宁, 王彦, 王薇薇, 等. 高效液相色谱三重四级杆质谱联用法同时测定食品接触材料中 12 种塑化剂和抗氧化剂[J]. 现代生物医学进展, 2018, 18(14): 2623–2630, 2622.
ZHANG N, WANG Y, WANG WW, *et al.* Simultaneous determination of plasticizers and antioxidants in food contact materials by high performance liquid chromatography/triple quadrupole mass spectrometry [J]. Prog Mod Biomed, 2018, 18(14): 2623–2630, 2622.
- [33] 吴尔苗, 林嗣煜, 莫兰, 等. 聚丙烯餐盒服役过程化学物质总迁移规律研究[J]. 现代塑料加工应用, 2019, 31(6): 37–40.
WU ERM, LIN SY, MO L, *et al.* Total chemical migration of polypropylene lunch boxes during service [J]. Mod Plast Process Appl, 2019, 31(6): 37–40.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介



牛建娜, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: niujianna1992@163.com



徐慧静, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。

E-mail: huijingxu99@126.com