生物基可降解餐具中15种芳香胺迁移研究

孟恒立^{1,2},胡云³,姜水^{1,2},潘轶凡^{1,2},张维谊⁴,刘源^{1,2}

(1.上海交通大学 农业与生物学院, 上海 200240;

2.上海食品安全工程技术研究中心,上海 200240;

3.扬州市食品药品检验检测中心, 江苏 扬州 225000;

4.上海市农产品质量安全中心,上海 200335)

摘要:目的研究可生物降解餐具中15种初级芳香胺(Primary aromatic amines, PAAs)的迁移行为。 方法 制备4种不同的食品模拟液用于迁移实验,基于超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)技术 进行定性定量分析,检测 PAAs从可生物降解餐具到不同食品基质中的迁移量。结果 UPLC-MS/MS的 总运行时间为12 min,15种 PAAs可以在7 min内分离。不同 PAAs的检出限和定量限分别为0.2~3.0 µg/kg 和 0.5~9.9 µg/kg 范围内,符合标准要求(10 µg/kg)。除 1,5-二氨基萘和 2,4-二甲基苯胺外,从可生物 降解餐具迁移到不同食物基质的大多数 PAAs 的迁移浓度均小于最大残留限值。结论 在使用过程中, 可生物降解餐具内部的 PAAs 会迁移到食品基质中,对消费者的健康存在潜在危害。采用所建立的方法 对可生物降解餐具中的 PAAs 迁移量进行检测,为降低食品安全风险提供技术支撑。 关键词:芳香胺;可生物降解餐具;食品基质;迁移;超高效液相色谱-串联质谱 中图分类号:TB487 文献标识码:A 文章编号:1001-3563(2023)13-0166-09 DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.13.020

Migration of 15 Primary Aromatic Amines from Biodegradable Tableware

MENG Heng-li^{1,2}, HU Yun³, JIANG Shui^{1,2}, PAN Yi-fan^{1,2}, ZHANG Wei-yi⁴, LIU Yuan^{1,2}

 School of Agriculture & Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Shanghai Engineering Research Center of Food Safety, Shanghai 200240, China; 3. Yangzhou Center for Food and Drug Control, Jiangsu Yangzhou 225000, China; 4. Shanghai Center of Agri-products Quality and Safety, Shanghai 200335, China)

ABSTRACT: The work aims to study the migration behavior of 15 primary aromatic amines (PAAs) in biodegradable tableware. Four different food simulant solutions were prepared for migration experiments. Qualitative and quantitative analyses were performed based on ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) to detect the migration of PAAs from biodegradable tableware to different food matrices. The total run time of UPLC-MS/MS was 12 min, and 15 PAAs could be separated within 7 min. The LODs and LOQs of different PAAs were between 0.2-3.0 μ g/kg and 0.5-9.9 μ g/kg, respectively, which met the requirement of legislation (10 μ g/kg). The migration concentrations of most of PAAs migrated from the biode-gradable tableware to different food matrices were smaller than the required concentration except for the

收稿日期: 2022-11-22

基金项目:江苏省市场监督管理局科技计划(KJ207546);扬州市重点研发项目(现代农业)(YZ2020047)

作者简介:孟恒立(1999—),男,硕士生,主攻食品感知科学。

通信作者:姜水(1989—),男,博士,助理研究员,主要研究方向为食品感知科学。

1,5-diaminonaphthalene and 2,4-dimethylaniline. The PAAs in biodegradable tableware can migrate to food matrices during the usage, which is potentially harmful to consumers. The established method provides scientific support for reducing food safety risks by detecting PAAs migration amount in biodegradable tableware.

KEY WORDS: primary aromatic amine; biodegradable tableware; food matrices; migration; ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

近年来,随着生活节奏的加快,食品配送行业迅速崛起,新型冠状病毒(COVID-19)疫情也使得餐厅堂食概率变得更低^[1],越来越多的消费者养成了外卖或打包的饮食习惯。食品接触材料作为容器、包装或者餐具会与食品发生接触^[2],以前市场上大多使用不可降解或可降解率低的一次性塑料餐具,通常在使用后采用填埋和焚烧等方式处理^[3]。近年来,针对环保型一次性可降解餐具的研究逐渐增多^[4]。

由农副产品制成的可生物降解餐具成本低目可 生物降解,受到越来越多的关注^[5-6]。在众多有机化 合物中,淀粉含量仅次于纤维素含量,它在自然界中 的含量位居第二,广泛存在于大麦、小麦、马铃薯、 玉米等植物中。通常将淀粉作为一种食品接触材料, 用于可生物降解餐具的生产[7]。在食品接触材料加工 过程中,通常会添加一些工业添加剂(如黏合剂、增 塑剂和着色剂等),以控制最终材料的性能,达到满 足实际需要的目的^[8]。由于添加剂中可能含有某些成 分,如光引发剂、芳香胺(PAAs)、苯胺(ANL)、 间苯二胺(m-PDA)和 2,6-二氨基甲苯(2,6-TDA) 等,因此可能会危害人体健康^[9]。虽然可生物降解餐 具用天然材料加工而成,但加工过程中的印刷、涂层、 层压和整理等操作仍可能形成芳香胺,这主要是因聚 氨酯黏合剂固化不完全,产生了芳香族异氰酸酯残留 物^[8]。加工不当或在恶劣条件下使用的多层包装材料 可能导致 PAAs 迁移到食品基质中,从而对消费者的 健康产生危害[10]。

根据世界卫生组织国际癌症研究机构(IARC) 发布的信息,许多 PAAs 被列为人类致癌物,包括 1 级(对人类致癌)、2A 级(对人类很可能致癌)、2B 级(对人类可能致癌)和 3 级(对人类致癌性无法分 类)^[11-12]。考虑到 PAAs 存在影响人类健康的风险, 许多国家或组织都制定了相关标准来规范食品接触 材料的应用。中国国家食品安全标准(GB 9685—2016)^[13]和欧盟委员会法规(No. 10/2011)^[14] 都对芳香胺的迁移提出了具体要求,其中,欧盟的标 准是从食品接触材料中迁移到食品或食品模拟物中 的 PAAs 应不超过 0.01 mg/kg。近年来,一些地区对 PAAs 的要求越来越严格。根据欧盟委员会第 1245/2020号法规要求,在检出限为 0.002 mg/kg条件 下,单独一种 PAAs 在食品或食品模拟物中不得被检 出^[15]。PAAs 的鉴别和检测往往受到检测方法和仪器 精度的影响,为了满足日益严格的监管要求,应开展 更多测定迁移到食品基质中的 PAAs 的研究。

液相色谱串联质谱法(LC-MS/MS)是定性和定量分析食品基质中 PAAs 最常用的技术^[16-18]。 LC-MS/MS 具有良好的分离性能和较高的灵敏度,可以同时分析复合基质中的多种 PAAs^[11,19]。一般来说,在使用液相色谱的 PAAs 分析方法时,通常使用反相(RP)柱,柱子尺寸在 50~150 mm 之间,颗粒大小为 1.7~5 μm^[9,11,17-22]。由于超高效液相色谱(UPLC)的柱子颗粒尺寸更小(< 2.1 μm),分辨率更高,因此在分析 PAAs 时更受欢迎。

关于芳香胺迁移的研究大多只选择 1 种模拟食品基质,如水模拟物或者酸性水模拟物^[11, 20-22]。考虑到食品接触材料在食品行业实际应用时,通常会与水相、油相、含醇水和含酸水等多种食品基质接触。文中的研究目的是建立一种基于超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)的检测食品基质中 PAAs 的方法,研究不同 PAAs 从玉米淀粉制成的一次性可降解餐具向不同食品基质的迁移行为。

1 实验

1.1 试剂

主要试剂:1.3-二氨基苯(≥99%)、2.4-二甲基苯 胺(≥98%)、4-氯苯胺(≥98%)、o-tolidine(≥98%)、 间氯苯胺 (≥99%)、4-氨基联苯 (≥98%)、3,4-二 氯苯胺 (≥98%)、2-氨基联苯 (≥98%)、3.5-二氯 苯胺 (≥98%)、氨水 (25%),以上试剂购自上海迈 瑞尔化学技术有限公司; 2,6-二氨基甲苯 (≥98%)、 对甲苯胺 (≥99.7%)、甲醇 (色谱级)、正己烷 (色 谱级),以上试剂购自上海阿拉丁生化科技股份有限 公司; 1,5-二氨基萘(≥98%)、2-甲氧基-5-三氟甲基 苯胺 (≥98%)、4,4'-硫代苯胺 (≥98%), 以上芳香胺 试剂购自上海毕得医药科技有限公司; 2-氨基-4-硝基 甲苯标准品 (≥98%), 购自上海贤鼎生物科技有限 公司;乙醇(≥98%),购自上海凌峰化学试剂有限 公司。上述用于 LC 分析的试剂均为色谱纯级。15 种 PAAs 试剂的化合物名称、简称、分子式、分子量和 结构式等信息列于表1。

Tab.1 Information of primary aromatic amine samples									
序号	化合物名称	简称	分子式	相对分子质量	致癌等级	结构式			
1	间苯二胺	m-PDA	$C_6H_8N_2$	108.14	3	H ₂ N NH ₂			
2	2,6-二氨基甲苯	2,6-TDA	$C_{7}H_{10}N_{2}$	122.17	/	NH ₂			
3	对甲苯胺	p-TOL	C ₇ H ₉ N	107.15	/	NH ₂			
4	1,5-二氨基萘	DANP	$C_{10}H_{10}N_2$	158.2	1	NH ₂ NH ₂			
5	2,4-二甲基苯胺	2,4-DMA	$C_8H_{11}N$	121.18	3	NH ₂			
6	m-间氯苯胺	m-CA	C ₆ H ₆ ClN	127.57	/	H ₂ N Cl			
7	邻联甲苯胺	o-TLD	$C_{14}H_{16}N_2$	212.3	2B	H ₂ N			
8	2-甲氧基-5-三氟甲基苯胺	2-M-5-MA	C ₈ H ₈ F ₃ NO	191.15	2B	F F F			
9	4,4'-二氨基二苯硫醚	4,4'-THOA	$C_{12}H_{12}N_2S$	216.3	2B	H ₂ N S			
10	2-氨基-4-硝基甲苯	2-M-4-NT	$C_7H_8N_2O_2$	152.15	/	$\overset{O}{\to}\overset{\mathbb{N}^{+}}{\overset{\mathbb{N}^{+}}{\longrightarrow}}\overset{\mathrm{NH}_{2}}{\overset{\mathbb{N}^{+}}{\longrightarrow}}$			
11	4-氨基联苯	4-ABP	$C_{12}H_{11}N$	169.222	1	H ₂ N			
12	3,4-二氯苯苯胺	3,4-DCA	C ₆ H ₅ Cl ₂ N	162.01	/	H ₂ N Cl			
13	对氯苯胺	p-CA	C ₆ H ₆ ClN	127.57	2B	CI NH2			
14	2-氨基联苯	2-ABP	$C_{12}H_{11}N$	169.23	/				
15	3,5-二氯苯胺	3,5-DCA	C ₆ H ₅ Cl ₂ N	162.01	/	Cl NH ₂			

表 1 芳香胺样品信息

注: 致癌等级来自世界卫生组织国际癌症研究机构(IARC); "/"表示未被 IARC 列入致癌物。

1.2 仪器与设备

主要仪器与设备:二维超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪(ACQUITY UPLC H-class/Xevo TQ-XS),美国 Waters 公司; NW10VF 净水系统,成都浩康科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 溶液配制

在此研究中,所有PAAs标准储备溶液均为750 mg/L 的甲醇溶液,然后将这些储备溶液稀释成一系列标准 溶液。分别取 0.5、1.0、2.5、5.0、10.0 mL 储备溶液 用甲醇稀释至 25 mL,所制备的标准溶液的质量浓度 分别为 15、30、75、150 、300 mg/L。随后将这系列 标准溶液稀释成质量浓度分别为 0.10、0.20、0.50、 1.00、2.00、15.00、30.00、75.00、150.00、300.00 μg/L 的工作溶液。

1.3.2 样品制备

在此研究中,使用4种食品模拟液来模拟不同的 食物类型,即水、含酒精的水、含酸的水和油。食品 模拟液分别记为 A(蒸馏水)、B(体积分数 10%的 酒精/水,)、C(体积分数 3%的乙酸/水)和D(橄榄 油,购自当地超市)。

将以玉米淀粉制成的可生物降解餐具切成矩形块 (1.5 cm×4 cm),然后浸入不同的模拟食品溶液(20 mL) 中保持 2 h,以模拟实际使用条件,最后将浸泡后的 A 和 B 模拟溶液通过 0.22 μm 滤膜(聚四氟乙烯针头 过滤器)过滤,并将1mL过滤后的溶液放入进样瓶 中进行分析。取1mL浸泡后的模拟液C用氨水将其 pH值调至7,然后用水将溶液的体积调至2mL,用 于 UPL-CMS/MS分析。油模拟食品溶液的处理步 骤:将5mL溶液D放入分液漏斗中,然后加入5mL 正己烷;振荡10min后静置,得到萃取液;将萃取 液通过0.22 μ m滤膜,然后将1mL过滤后的溶液放 入进样瓶中进行分析。将样品重复处理5次。除非另 有说明,所有步骤均在室温(25℃±1℃)下进行。

1.3.3 仪器分析

采用 UPLC-MS/MS 实现对 PAAs 的定性和定量 分析。LC 条件:使用 BEH Phenyl 色谱柱(2.1 mm× 100 mm, 1.7 µm)分离 PAAs,柱温为 40 ℃,进样量 为 1 µL,流速为 0.30 mL/min。流动相分别为含有 0.07%(体积分数)甲酸的甲醇溶液(流动相 A)和 水(流动相 B)。梯度洗脱程序:0~1.0 min,流动相 A 99%; 1.0~3.0 min,流动相 A 从 99%降至 70%; 3.0~7.0 min,流动相 A 从 99%降至 70%; 3.0~7.0 min,流动相 A 从 99%降至 0%; 7.0~9.5 min, 流动相 A 0%;9.5~9.6 min,流动相 A 从 0%提高到 99%; 9.6~12.0 min,流动相 A 99%。总运行时间为 12 min。

MS 条件:正电喷雾离子源(ESI+),离子源温 度为 150 ℃;毛细管电压为 0.5 和 0.6 kV;脱溶剂的 温度为 500 ℃,脱溶剂的气体流量为 1 000 L/h;锥孔 电压为 20 V,锥孔气体流量为 150 L/h;碰撞气体流 量为 0.12 mL/min;采用多反应离子监测模式 (MRM)。PAAs 的保留时间、特征离子、碰撞能量、 锥孔电压、离子选择通道等见表 2。

它旦	枷舌笞夺	保留时	离	$\mathcal{F}(m/z)$	磁 協 他 具 M	雄孔中正八	离子选择
庁ち	初灰间你	间/min	母离子	特征离子	─ 1型1里1℃里/Ⅴ	拙1∟电压/▼	通道
1	m-PDA	0.54	109	$65, 92^*$	18, 14	20	2
2	2,6-TDA	0.59	123	106 [*] , 108	14, 16	20	2
3	p-TOL	0.74	108	91, 93 [*]	16, 15	20	2
4	DANP	0.82	159	115*, 142	20, 20	20	3
5	2,4-DMA	1.20	122	$105, 107^*$	17, 15	20	2
6	m-CA	2.41	213	180 [*] , 196	36, 19	20	3
7	o-TLD	2.67	128	$75, 93^{*}$	27, 17	20	2
8	2-M-5-MA	3.87	122	$77, 105^*$	20, 10	20	2
9	4,4'-THOA	4.42	217	124*, 139	20, 30	20	3
10	2-M-4-NT	4.89	128	75, 93 [*]	27, 17	20	2
11	4-ABP	5.37	170	152*, 153	26, 20	20	2
12	3,4-DCA	6.39	170	152*, 153	26, 20	20	2
13	p-CA	6.51	192	148, 177 [*]	20, 20	20	2
14	2-ABP	6.57	162	74, 127*	36, 18	20	2
15	3,5-DCA	6.83	162	74, 127*	36, 18	20	2

表 2 不同芳香胺的仪器分析参数 Tab.2 Instrumental analysis parameters of different PAAs

注: "*"表示用于定性定量分析的特征离子。

1.4 芳香胺迁移量计算

PAAs 的定量分析采用外标法。分别以 PAAs 的浓度和峰面积作为自变量和因变量,得到 PAAs 的标准曲线。拟合方程见式(1)。

$$y = a \times x + b \tag{1}$$

式中: y 为色谱图中每种 PAAs 的峰面积; x 为 每种 PAAs 的质量浓度, $\mu g/L$; a、b 分别为线性方程 的斜率和截距。

不同食品模拟物溶液中 PAAs 的浓度按式(2)计算。

$$C = \frac{y - b}{a} \tag{2}$$

式中: C 为模拟溶液中 PAAs 的质量浓度, μ g/L; y 为色谱图中每个 PAAs 的峰面积; a、b 分别为线性 方程的斜率和截距。

每种 PAAs 的迁移量按式(3)计算。

$$M = \frac{f \times n \times C \times V}{A \times 1\ 000} \tag{3}$$

式中: M 为 PAAs 的迁移量, $\mu g/kg$; f 为不同单 位的换算系数, 这里取 f=6 dm²/kg; n 为稀释倍数; C为模拟溶液中 PAAs 的质量浓度, $\mu g/L$; V 为所用模 拟液的体积, mL; A 为使用餐具的表面积, dm²。 这里将受试餐具完全浸入模拟溶液中,以双面计 算表面积。采用 SPSS v18.0 软件进行 ANOVA 和主成 分分析 (PCA)。

2 结果与分析

2.1 仪器分析条件优化

该方法旨在同时检测 15 种 PAAs,在食品接触材 料中通常可以检测到多种 PAAs^[9,17]。此外,不同样 品中 PAAs 的浓度各不相同,需要普适性更高的检测方 法^[23]。优化色谱条件的重要目的是增加不同化合物之 间的保留时间间隔,以鉴定不同的 PAAs。作为重要的 极性有机溶剂,甲醇和乙腈通常被用作反相液相色谱 的流动相^[21,24-25]。乙腈的洗脱效率强于甲醇,导致不 同 PAAs 之间的保留时间间隔相对较小。由此,这里 使用甲醇代替乙腈作为流动相来分离 PAAs。此外,由 于含有甲酸的水溶液不能很好地分离不同的 PAAs,所 以这里使用甲酸的甲醇溶液作为流动相。根据色谱柱 的特点,以含有体积分数 0.07%甲酸的甲醇溶液为有 机流动相(流动相 A),以水为流动相 B。15 种不同 PAAs 标准品的 UPLC-MS/MS 色谱图如图 1 所示。



图 1 15 种 PAAs 标准品的色谱图 Fig.1 Chromatograms of 15 PAAs standards

第44卷 第13期

2.2 检测方法性能评估

通过外标法验证了所用检测方法的性能。检测方法的检测限(LOD)和定量限(LOQ)分别根据信噪比 3 和 10 确定。列出了从可生物降解餐具迁移到食品模拟物中的 PAAs 的线性范围、线性拟合方程、LOD、LOQ 及回收率,见表 3。

由表 3 可知, 在 0.1~300 μg/L 内的回归系数(*R*²) 均在 0.9911(DANP)~0.9999(2,4-DMA)范围内, 说明标准曲线线性较好。部分 PAAs(o-TLD 和 4,4'-THOA等)回归曲线的回归系数比之前的研究结 果更好^[26]。此外, 采用文中方法可以通过保留时间实 现 15 种 PAAs 的分离。

15 种 PAAs 的 LOD 和 LOQ 分别在 0.2~3.0 μg/kg 和 0.5~9.9 μg/kg 范围内。DANP 的 LOD 和 LOQ 均 最高(分别为 3.0、9.9 μg/kg)。将单位从 μg/kg 转换 为 μg/L(0.50 μg/L 和 1.65 μg/L)后,这里 DANP 的 LOD 和 LOQ 约是已发表文献结果(1.38 μg/L 和 4.60 μg/L)的 1/3^[27]。通过比较其他 PAAs(如 2,6-TDA、 m-PDA、4-ABP)时也可获得类似结论,表明文中方 法的检测精度较高,检测性能可以接受。此外,该方法 中 15 种 PAAs 的 LOD 均符合中国食品安全国家标准 (10 μg/kg)的要求。

通过测得的浓度与加标样品的浓度之比来计算回 收率,在模拟物 A 中加入了 3 个质量浓度水平的 PAAs (15、75、150 μg/L),计算得到的平均回收率(*n*=3) 和相对标准偏差(RSD)如表 3 所示。所有 PAAs 的回 收率均在 74.1% (DANP) ~114.1% (2,6-TDA) 范围内, RSD 值均小于 5.7% (m-CA)。文中方法的 PAAs 回收 率与已发表文献中食品基质的 PAAs 检测结果相近^[28], 且远高于部分已发表文献的结果^[11, 26, 29]。

2.3 样品分析

使用 1.3 建立的方法,检测从可生物降解餐具中 迁移到 4 种食品模拟溶液中的 PAAs。为了模拟餐具 的实际使用情况,这里采用了 4 种食品模拟溶液(即 水、乙醇溶液、乙酸溶液和油),均为常用的食品模 拟物^[9, 30-31]。在 4 种模拟溶液中测得 PAAs 的质量浓 度和迁移量如表 4 所示。

考虑到致癌性, IARC 分类中具有更高致癌性的 PAAs(即4-ABP、o-TLD、2M-5-MA、4,4'-THOA、p-CA) 在油模拟液(50.305 µg/kg)、酸溶液(49.106 µg/kg)、 水(47.590 µg/kg)和乙醇溶液(45.542 µg/kg)中的 总迁移浓度均无显著差异。此外,包括 p-CA 在内的 一些化合物在乙醇溶液中的迁移行为会减弱,这与已 发表文献的结果—致^[32]。

为了进一步分析不同模拟溶液之间的差异,根据 PAAs的浓度进行主成分分析(PCA),PCA结果如图 2所示。根据PCA结果,前2个主成分(PC1和PC2) 占79.96%的变异度,这表明PAAs浓度中包含的信息 在PCA图中得到了较好体现。可以得出结论,PAAs 在溶液A中的迁移可以通过p-TOL、p-CA和3,5-DCA 来表征,表明这些PAAs在模拟液A中表现出不同的 迁移特征。同样,模拟液C和D中PAAs的迁移可以

它早	物质简称	线性范围/ (μg·L ⁻¹)	线性拟合方程	R^2	LOD/	LOQ/	平均回收率及 RSD/%		
厅与					$(\mu g \cdot k g^{-1})$	$(\mu g \cdot k g^{-1})$	15 μg/L	75 µg/L	150 µg/L
1	m-PDA	0.10~300	<i>y</i> =6 135.2 <i>x</i> -3 696.2	0.999 1	0.4	1.4	88.0 (2.5)	101.9 (0.03)	100.1 (2.4)
2	2,6-TDA	0.10~300	<i>y</i> =9 800.8 <i>x</i> +853.08	0.996 6	0.4	1.2	90.4 (2.0)	114.1 (1.5)	99.4 (2.1)
3	p-TOL	0.10~300	y=12 017x-18 640	0.9997	0.2	0.5	82.6 (2.5)	101.2 (3.7)	100.4 (0.5)
4	DANP	0.10~300	<i>y</i> =744.39 <i>x</i> -7 532.2	0.991 1	3.0	9.9	109.6 (3.9)	74.1 (4.0)	104.0 (1.4)
5	2,4-DMA	0.10~300	<i>y</i> =1 671.7 <i>x</i> -732.59	0.999 9	1.7	5.5	100.3 (4.8)	98.9 (1.9)	100.2 (0.8)
6	m-CA	0.10~300	<i>y</i> =3 517.2 <i>x</i> -30 839	0.994 5	1.6	5.2	100.2 (5.7)	80.0 (1.9)	103.3 (0.9)
7	o-TLD	0.10~300	<i>y</i> =28 136 <i>x</i> -170 282	0.997 5	2.6	8.7	96.1 (1.4)	87.3 (0.8)	102.3 (1.2)
8	2-M-5-MA	0.10~300	<i>y</i> =20 049 <i>x</i> -116 133	0.9974	1.0	3.4	93.9 (1.6)	88.5 (2.7)	102.1 (2.2)
9	4,4'-THOA	0.10~300	<i>y</i> =33 819 <i>x</i> -85 055	0.9997	1.1	3.7	91.1 (2.7)	96.5 (1.1)	100.9 (0.2)
10	2-M-4-NT	0.10~300	<i>y</i> =38 270 <i>x</i> -211 740	0.998	1.1	3.7	95.5 (0.2)	88.7 (2.2)	102.1 (0.9)
11	4-ABP	0.10~300	<i>y</i> =62 310 <i>x</i> -233 677	0.999 1	0.4	1.2	90.7 (2.7)	93.9 (2.0)	101.3 (1.4)
12	3,4-DCA	0.10~300	<i>y</i> =83 617 <i>x</i> -233 993	0.999 6	2.3	7.6	85.7 (2.1)	97.5 (1.7)	100.9 (1.0)
13	p-CA	0.10~300	<i>y</i> =155 029 <i>x</i> -387 053	0.999 7	0.2	0.7	85.1 (0.8)	98.4 (1.5)	100.8 (0.3)
14	2-ABP	0.10~300	<i>y</i> =69 441 <i>x</i> -307 363	0.998 9	0.3	0.9	90.3 (2.4)	92.6 (1.9)	101.6 (0.9)
15	3,5-DCA	0.10~300	<i>y</i> =40 358 <i>x</i> -262 653	0.996 4	0.5	1.5	98.5 (1.1)	85.6 (0.3)	102.5 (2.4)

表 3 文中方法检测 PAAs 的线性范围、线性拟合方程、LOD、LOQ 及回收率 Tab.3 Linearity ranges, linear fitting equations, LODs, LOQs and recoveries of PAAs detected with methods mentioned in the paper

表 4 4 种食品模拟液中的 PAAs 浓度和迁移量 Tab.4 Concentrations and migrations of PAAs obtained in four simulant solutions

它早	物质		浓度/($ug \cdot L^{-1}$)		迁移量/(µg·kg ⁻¹)			
厅与	简称	А	В	С	D	A	В	С	D
1	m-PDA	0.660±0.013 ^b	0.633±0.007 ^c	0.677±0.010 ^{ab}	0.685 ± 0.008^{a}	1.319±0.025 ^b	1.266±0.015°	1.354±0.021 ^{ab}	1.37±0.017 ^a
2	2,6-TDA	/	/	/	/	/	/	/	/
3	p-TOL	1.622±0.002 ^a	1.601 ± 0.005^{b}	1.600±0.005 ^b	1.603±0.007 ^b	3.245±0.004 ^a	3.203±0.01 ^b	3.199±0.01 ^b	3.206 ± 0.014^{b}
4	DANP	$10.643{\pm}0.038^{d}$	12.003±0.017 ^c	12.753±0.044 ^b	13.046±0.045 ^a	$21.285{\pm}0.076^{d}$	24.005±0.035 ^c	25.507 ± 0.087^{b}	26.093±0.09ª
5	2,4-DMA	30.552±0.374 ^a	3.199±0.175 ^d	19.873±0.365 ^c	$22.582{\pm}0.374^{b}$	61.103±0.748 ^a	6.397±0.351 ^d	39.745±0.73 ^c	45.164±0.748 ^b
6	m-CA	9.356±0.019 ^c	$8.861 {\pm} 0.014^d$	9.505±0.019 ^a	9.452±0.015 ^b	18.711±0.039 ^c	17.723 ± 0.029^{d}	19.009±0.039 ^a	18.905±0.031 ^b
7	o-TLD	$6.143{\pm}0.008^d$	6.168±0.004 ^c	6.203±0.005 ^b	6.246±0.004 ^a	12.287 ± 0.017^{d}	12.335±0.009 ^c	12.407±0.01 ^b	12.492±0.009 ^a
8	2-M-5-MA	6.014±0.016 ^c	5.860±0.013 ^d	6.187±0.015 ^a	6.113±0.016 ^b	12.028±0.031°	11.719±0.025 ^d	12.375±0.03 ^a	12.226±0.032 ^b
9	4,4'-THOA	3.923±0.118°	$3.395{\pm}0.044^{d}$	4.412±0.118 ^b	4.873±0.118 ^a	7.846±0.236°	6.79±0.088 ^d	8.823±0.235 ^b	9.745±0.236 ^a
10	2-M-4-NT	6.290±0.012 ^b	5.985 ± 0.010^{d}	6.138±0.011 ^c	6.371±0.011 ^a	12.58±0.025 ^b	11.97±0.021 ^d	12.276±0.022 ^c	12.742±0.022 ^a
11	4-ABP	5.010±0.056 ^b	4.697±0.057 ^c	5.098±0.056 ^b	5.234±0.056 ^a	10.02±0.113 ^b	9.395±0.113 ^c	10.195±0.113 ^b	10.468±0.112 ^a
12	3,4-DCA	3.206±0.041 ^a	3.120±0.039 ^b	3.225±0.039 ^a	3.219±0.039 ^a	6.412±0.082 ^a	6.24±0.078 ^b	6.45±0.078 ^a	6.438±0.078 ^a
13	p-CA	2.704±0.026 ^a	2.652±0.019 ^b	2.653±0.019 ^b	2.687±0.019 ^{ab}	5.409±0.052 ^a	5.303±0.037 ^b	5.306±0.037 ^b	5.374±0.037 ^{ab}
14	2-ABP	4.674±0.023 ^b	4.592±0.012 ^c	4.735±0.023 ^a	4.747±0.023 ^a	9.347±0.046 ^b	9.184±0.023 ^c	9.47±0.046 ^a	9.494±0.046 ^a
15	3,5-DCA	6.678±0.045 ^a	6.653±0.010 ^a	6.655±0.010 ^a	6.671±0.009 ^a	13.357±0.089 ^a	13.305±0.019 ^a	13.31±0.019 ^a	13.343±0.018 ^a

注:模拟溶液 A、B、C、D 分别为蒸馏水、酒精(10%)/水、醋酸(3%)/水、橄榄油;结果用平均值±标准差表示;"/"表示浓度低于 LOQ;同一行不同的上标(a、b、c、d)表示具有统计学差异(P<0.05)。



图 2 不同模拟液中 PAAs 浓度的主成分分析 Fig.2 PCA results of PAAs in different simulant solutions

通过 DANP、o-TLD 来表征。溶液 B 的样点分布与其 他模拟液相距较远,说明溶液 B 呈现出不同的迁移特 性。根据表 4 可知, 溶液 B 中 PAAs 的迁移量普遍低于 其他模拟物,溶液 B 中绝大部分 PAAs 的迁移量最低。 根据欧盟委员会的规定,在食品或食品模拟物中 PAAs的检出限为 0.01 mg/kg^[14]。这里除 DANP(1,5-二氨基萘)和 2,4-DMA(2,4-二甲基苯胺)外,其余 PAAs 从可生物降解餐具迁移到不同食品模拟物的浓 度均小于 0.01 mg/kg,符合欧盟委员会的规定。由于 4种食品模拟物中所有 15种 PAAs的迁移浓度之和均 大于浓度限值,因此这里使用的餐具并未完全达到标 准要求,需要进一步完善可生物降解餐具的加工工 艺。另一方面,消费者可以通过减少一次性餐具的使 用频率和使用时间,将食品安全风险降至最低。

3 结语

建立了基于 UPLC-MS/MS 的食品基质中 15 种 PAAs 的鉴定检测方法,并将此方法应用于 PAAs 从 可 生 物 降 解 餐 具 到 不 同 模 拟 物 的 迁 移 。 UPLC-MS/MS 的总运行时间为 12 min, 15 种 PAAs 可在 7 min 内被分离。15 种 PAAs 的 LOD 和 LOQ 分 別在 0.2~3.0 µg/kg 和 0.5~9.9 µg/kg 范围内,符合法 规要求(10 µg/kg)。结果表明,除 DANP(1,5-二氨 基萘)和 2,4-DMA(2,4-二甲基苯胺)外,大多数 的 PAAs 从可生物降解餐具迁移到不同食品基质的浓 度均小于规定浓度。在使用过程中,可生物降解餐具 内的 PAAs 能够迁移到食品基质中,具有潜在的食品 风险,因此应进一步加强市场上食品包装材料中芳香 胺迁移的检测与监管,从而降低包装材料对消费者健 康的风险。

参考文献:

- [1] MARTINO F, BROOKS R, BROWNE J, et al. The Nature and Extent of Online Marketing by Big Food and Big Alcohol during the COVID-19 Pandemic in Australia: Content Analysis Study[J]. JMIR Public Health and Surveillance, 2021, 7(3): e25202.
- [2] PAPAPANAGIOTOU E P. Serious Notifications on Food Contact Materials in the EU RASFF[J]. Veterinary Sciences, 2021, 8(4): 56.
- [3] SUN Qing, YI A-lan, NI Hong-gang. Evaluating Scenarios for Carbon Reduction Using Different Tableware in China[J]. Science of the Total Environment, 2021, 791: 148279.
- [4] OLT J, MAKSAROV V V, SOOTS K, et al. Technology for the Production of Environment Friendly Tableware[J]. Environmental and Climate Technologies, 2020, 24(2): 57-66.
- [5] LIU Chao, LUAN Peng-cheng, LI Qiang, et al. Biodegradable, Hygienic, and Compostable Tableware from Hybrid Sugarcane and Bamboo Fibers as Plastic Alter-

native[J]. Matter, 2020, 3(6): 2066-2079.

- [6] CAI Jia-fang, PAN Ao-dong, LI Yi-lin, et al. A Novel Strategy for Enhancing Anaerobic Biodegradation of an Anthraquinone Dye Reactive Blue 19 with Resuscitation-Promoting Factors[J]. Chemosphere, 2021, 263: 127922.
- [7] YU Xue-peng, CHEN Long, JIN Zheng-yu, et al. Research Progress of Starch-Based Biodegradable Materials: A Review[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(19): 11187-11208.
- [8] CAMPANELLA G, GHAANI M, QUETTI G, et al. On the Origin of Primary Aromatic Amines in Food Packaging Materials[J]. Trends in Food Science & Technology, 2015, 46(1): 137-143.
- [9] SANCHIS Y, COSCOLLÀ C, YUSÀ V. Comprehensive Analysis of Photoinitiators and Primary Aromatic Amines in Food Contact Materials Using Liquid Chromatography High-Resolution Mass Spectrometry[J]. Talanta, 2019, 191: 109-118.
- [10] CHMIELEWSKI J, CHMIELEWSKI J, GWOREK B, et al. Primary Aromatic Amines (Paas) as a Threat to the Health of Consumers[J]. Journal of Elementology, 2021, 26(2): 463-473.
- [11] PEREZ M Â F, PADULA M, MOITINHO D, et al. Primary Aromatic Amines in Kitchenware: Determination by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2019, 1602: 217-227.
- [12] IARC Monographs Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans[J]. World Health Organization, 2010, 99(6):1.
- [13] 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[S].
 GB 9685-2016, National Food Safety Standard - Standard for Uses of Additives in Food Contact Materials and Their Products[S].
- [14] EU No. 10/2011, Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food[S].
- [15] EU No. 2020/1245, Amending and Correcting Regulation (EU) No. 10/2011 on Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food[S].
- [16] SANCHIS Y, YUSÀ V, COSCOLLÀ C. Analytical Strategies for Organic Food Packaging Contaminants[J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1490: 22-46.
- [17] SANCHIS Y, COSCOLLÀ C, ROCA M, et al. Target Analysis of Primary Aromatic Amines Combined with a Comprehensive Screening of Migrating Substances in

Kitchen Utensils by Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry[J]. Talanta, 2015, 138: 290-297.

- [18] KHAN M R, NAUSHAD M, ALOTHMAN Z A, et al. Solid Phase Extraction and Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometric Identification of Carcinogenic/Mutagenic Heterocyclic Amines in Cooked Camel Meat[J]. RSC Advances, 2015, 5(4): 2479-2485.
- [19] CHINTHAKINDI S, KANNAN K. A Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method for the Analysis of Primary Aromatic Amines in Human Urine[J]. Journal of Chromatography B, 2021, 1180: 122888.
- [20] BREDE C, SKJEVRAK I, HERIKSTAD H. Determination of Primary Aromatic Amines in Water Food Simulant Using Solid-Phase Analytical Derivatization Followed by Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 983(1/2): 35-42.
- [21] CANALES R, GUIÑEZ M, BAZÁN C, et al. Determining Heterocyclic Aromatic Amines in Aqueous Samples: A Novel Dispersive Liquid-Liquid Micro-Extraction Method Based on Solidification of Floating Organic Drop and Ultrasound Assisted back Extraction Followed by UPLC-MS/MS[J]. Talanta, 2017, 174: 548-555.
- [22] DEVREUX V, COMBET S, CLABAUX E, et al. From Pigments to Coloured Napkins: Comparative Analyses of Primary Aromatic Amines in Cold Water Extracts of Printed Tissues by LC-HRMS and LC-MS/MS[J]. Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2020, 37(11): 1985-2010.
- [23] PEREZ M Â F, DANIEL D, PADULA M, et al. Determination of Primary Aromatic Amines from Cooking Utensils by Capillary Electrophoresis-Tandem Mass Spectrometry[J]. Food Chemistry, 2021, 362: 129902.
- [24] CHANG C C, KAO T H, ZHANG De-quan, et al. Application of QuEChERS Coupled with HPLC-DAD-ESI-MS/MS for Determination of Heterocyclic Amines in Commercial Meat Products[J]. Food Analytical Methods, 2018, 11(11): 3243-3256.
- [25] CHEN Jing, HE Zhi-yong, QIN Fang, et al. Formation

of Free and Protein-Bound Heterocyclic Amines in Roast Beef Patties Assessed by UPLC-MS/MS[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(22): 4493-4499.

- [26] LAMBERTINI F, DI LALLO V, CATELLANI D, et al. Reliable Liquid Chromatography-Mass Spectrometry Method for Investigation of Primary Aromatic Amines Migration from Food Packaging and during Industrial Curing of Multilayer Plastic Laminates[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2014, 49(9): 870-877.
- [27] YAVUZ O, VALZACCHI S, HOEKSTRA E, et al. Determination of Primary Aromatic Amines in Cold Water Extract of Coloured Paper Napkin Samples by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2016, 33(6): 1072-1079.
- [28] DONG Hao, XIAN Yan-ping, LI Hai-xia, et al. Analysis of Heterocyclic Aromatic Amine Profiles in Chinese Traditional Bacon and Sausage Based on Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography-Quadrupole-Orbitrap High-Resolution Mass Spectrometry (UHPLC-Q-Orbitrap-HRMS)[J]. Food Chemistry, 2020, 310: 125937.
- [29] LIN Qin-bao, CAI Long-fei, WU Shao-jing, et al. Determination of Four Types of Hazardous Chemicals in Food Contact Materials by UHPLC-MS/MS[J]. Packaging Technology and Science, 2015, 28(5): 461-474.
- [30] SZABÓ B S, JAKAB P P, HEGEDŰS J, et al. Determination of 24 Primary Aromatic Amines in Aqueous Food Simulants by Combining Solid Phase Extraction and Salting-out Assisted Liquid-Liquid Extraction with Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J]. Microchemical Journal, 2021, 164: 105927.
- [31] SANLLORENTE S, SARABIA L A, ORTIZ M C. Migration Kinetics of Primary Aromatic Amines from Polyamide Kitchenware: Easy and Fast Screening Procedure Using Fluorescence[J]. Talanta, 2016, 160: 46-55.
- [32] OUYANG Xiao-kun, LUO Yu-yang, WANG Yang-guang, et al. Validation a Solid-Phase Extraction-HPLC Method for Determining the Migration Behaviour of Five Aromatic Amines from Packaging Bags into Seafood Simulants[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2014, 31(9): 1598-1604.

责任编辑: 彭颋