

实验技术与方法

分散固相萃取结合稳定同位素内标-气相色谱-串联质谱法
快速测定牛奶中7种多溴二苯醚

李晓晶,甘平胜,黄聪,于鸿,罗晓燕,潘心红
(广州市疾病预防控制中心,广东 广州 510440)

摘要:目的 建立同时测定牛奶中7种多溴二苯醚(PBDEs)的分散固相萃取结合 ^{13}C 稳定同位素内标-气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法。方法 样品添加 $^{13}\text{C}_{12}$ 同位素内标后,以1%乙酸乙腈提取,采用新型Z-Sep+C18为吸附剂净化,DB-5色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm)分离,选择电子轰击源(EI)多反应监测模式(MRM)气相色谱-串联质谱进行测定,基质匹配标准曲线同位素内标法定量。结果 7种PBDEs在0.500~100 ng/mL范围内均呈良好的线性关系,相关系数 r 均大于0.999;在0.1、1.0、10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3个加标水平下的平均回收率为89.7%~102.9%,相对标准偏差($n=6$)为3.8%~8.3%;检出限和定量下限分别为2.4~9.8和7.5~30 ng/kg。结论 该方法简单、快速、重现性好、灵敏度高,可满足牛奶中7种多溴二苯醚的检测要求。

关键词:气相色谱-串联质谱;稳定同位素内标;分散固相萃取;多溴二苯醚;牛奶

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2020)06-0641-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2020.06.010

Fast determination of polybrominated diphenyl ethers residues in milk by dispersive solid phase extraction and isotope labeled internal standard-gas chromatography-tandem mass spectrometry

LI Xiaojing, GAN Pingsheng, HUANG Cong, YU Hong, LUO Xiaoyan, PAN Xinhong

(Guangzhou Center for Disease Control and Prevention, Guangdong Guangzhou 510440, China)

Abstract: Objective A ^{13}C isotope labeled internal standard-gas chromatography-tandem mass spectrometric (GC-MS/MS) with dispersive solid phase extraction (d-SPE) method was developed for the simultaneous determination of 7 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) residues in milk. **Methods** After adding $^{13}\text{C}_{12}$ isotope internal standard and extracted with 1% acetic acid acetonitrile, purified with the new Z-Sep+C18 dispersive agent, the analytes in the sample solutions were separated by DB-5 column (30 m×0.25 mm, 0.25 μm). Operated by electron impact ion source (EI) with multiple reactions monitoring (MRM) mode, the samples were analyzed by gas chromatography-tandem mass spectrometer. The quantifications were performed by the isotope internal standard method with matrix-matched calibration standards. **Results** Good linearity was obtained for 7 PBDEs in the concentration range of 0.500-100 ng/mL with correlation coefficients (r) above 0.999. Recoveries for 7 PBDEs at three spiked levels of 0.1, 1.0, and 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ were in the range of 89.7%-102.9% with relative standard deviations (RSDs, $n=6$) of 3.8%-8.3%. The limits of detection and the limits of quantification were in the ranges of 2.4-9.8 and 7.5-30 ng/kg, respectively. **Conclusion** The established method was simple, efficient and sensitive, and could be applied in the determination of 7 PBDEs in milk.

Key words: Gas chromatography-tandem mass spectrometry; isotope labeled internal standard; dispersive solid phase extraction; polybrominated diphenyl ethers; milk

多溴二苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是一类含溴阻燃剂(brominated flame retardants, BFRs)的统称,用于在产品制造过程中添加到复合材料中,以提高产品的防火性能,由于其阻燃效率高、热稳定性好、成本低等特点,近半个世

纪以来被广泛应用于电子电气产品、汽车材料、家具及低可燃性地毯和窗帘等诸多日常生活用品中。由于PBDEs是一类添加型阻燃剂,与材料基体间仅为物理性混合,因此其在生产、使用和拆解过程中均会不断释放到周围环境中,并通过生物富集作用随食物链逐渐放大^[1-2],从而给人们带来潜在危害。PBDEs已成为环境中广泛存在的全球性有机污染物,具有环境持久性、远距离传输能力、生物可累积性等多种持久性有机污染物的特性,已被证明对生

收稿日期:2020-09-15

基金项目:广州市科技计划项目(201707010196)

作者简介:李晓晶 女 副主任技师 研究方向为食品安全与理化检验 E-mail:saiint@163.com

物和人体具有干扰内分泌(干扰甲状腺激素功能、性激素功能)、生殖毒性、肝脏毒性、神经毒性、免疫毒性、发育毒性以及可能的致癌作用等多种毒害效应^[3-5]。

目前,PBDEs检测技术主要有气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)法^[6]、气相色谱-单四级杆质谱(GC-EL/MS)法^[7]、气相色谱-负化学源质谱(GC-NCI-MS)法^[8]、气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法^[9]、气相色谱-高分辨率质谱(GC-HRMS)法^[10]。ECD对含卤素的有机物响应灵敏,但定性能力差易出现假阳性;NCI源质谱易受基质干扰;高分辨质谱价格昂贵,推广使用受限。GC-MS/MS具有抗基质干扰能力强且价格适中等优势,近年来常用于复杂基质中有机污染物的分析。

PBDEs暴露主要来源于食物摄入,牛奶是当前消费量快速增长的一大类食品,因此,牛奶中PBDEs污染水平需持续监测。由于牛奶样品的基质较为复杂,其中含有大量脂肪、蛋白质、糖类等物质,在前处理过程中要尽量去除,以防污染仪器影响检测结果。但目前报道的食品中PBDEs的前处理方法复杂繁琐、耗时,主要采用酸性硅胶层析柱净化^[11]或凝胶渗透色谱(GPC)法^[12]。近年来,分散固相萃取法^[13]因其简便、快速、成本低等优势得到了迅速推广。氧化锆键合硅胶(zirconia-coated silica, Z-Sep)和碳十八键合锆胶(bonded C18 zirconia-coated silica, Z-Sep+)是一种新型的固相吸附剂,能有效吸附脂肪,在食品检测领域具有较好的应用前景。国内已报道^[14-15]的分散固相萃取法,吸附剂多采用C18、N-丙基二乙胺(PSA)、石墨炭黑,检测PBDEs的前处理方法多为固相萃取法^[15],分散固相萃取法的报道较少,而对于新型吸附剂Z-Sep应用于样品中PBDEs的净化报道鲜见,基于此,本试验建立了采用新型的Z-Sep和C18作为吸附剂的分散固相萃取结合GC-MS/MS法对牛奶中PBDEs进行检测的方法。另外,针对牛奶基质的复杂性,本试验采用同位素内标法定量,可有效地减少基质效应及样品前处理和仪器引起的误差,从而使定量结果更加准确可靠。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

Agilent7890B-7000C气相色谱-质谱联用仪[配有电子轰击源(EI),美国安捷伦]、氮吹仪、高速离心机、Milli-Q超纯水机、电子分析天平。

7种多溴联苯醚混合标准溶液(编号:BDE-CSM):2,4,4'-三溴联苯醚(99.2%,BDE-28)、2,2',

4,4'-四溴联苯醚(98%,BDE-47)、2,2',4,4',5-五溴联苯醚'(98.3%,BDE-99)、2,2',4,4',6-五溴联苯醚(100%,BDE-100)、2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚(100%,BDE-153)、2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚(97%,BDE-154)、2,2',3,4,4',5',6-七溴联苯醚(98.8%,BDE-183)浓度均为20.0 mg/L,均购自美国AccuStandard,Inc;7种内标混合标准溶液(编号:EO-5277):2,4,4'-TriBDE(99%,¹³C₁₂BDE-28)、2,2',4,4'-TetraBDE(99%,¹³C₁₂BDE-47)、2,2',4,4',5-PentaBDE(99%,¹³C₁₂BDE-99)、2,2',4,4',6-PentaBDE(99%,¹³C₁₂BDE-100)、2,2',4,4',5,5'-HexaBDE(99%,¹³C₁₂BDE-153)、2,2',4,4',5,6'-HexaBDE(99%,¹³C₁₂BDE-154)、2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE(99%,¹³C₁₂BDE-183)浓度均为1.00 mg/L,均购自美国Cambridge isotope laboratories;正己烷、乙腈、甲醇均为色谱纯,NaCl、无水MgSO₄(使用前于650℃下灼烧4h,备用)均为分析纯,试验用水为超纯水,PSA及C18吸附剂、EMR-Lipid净化包均购自美国Agilent,Supel™QuE Z-Sep+及Z-Sep分散吸附剂(美国Supelco)。

1.2 方 法

1.2.1 标准溶液配制

标准储备溶液:将7种PBDEs混合标准溶液用异辛烷稀释配制成500 μg/L的混合标准储备液,使用时用异辛烷稀释配成0.500、1.00、5.00、10.0、20.0、50.0、100 μg/L的系列基质标准曲线工作液,现用现配。

内标使用液:将7种内标混合储备液以异辛烷稀释为500 μg/L的内标使用液。

1.2.2 样品前处理

称取5.00 g牛奶样品,加入20 μL混合内标使用液,充分混匀后,用10.0 mL 1%乙酸-乙腈提取,涡旋震荡1 min,加入3.0 g无水MgSO₄和2.0 g NaCl,振荡15 min,以8 000 r/min于-10℃冷冻离心5 min(离心半径13.5 cm)。

吸取5.00 mL乙腈提取液转移至15 mL离心管中,加入200 mg Z-Sep和200 mg C18并加入500 mg无水MgSO₄,涡旋震荡5 min,以8 000 r/min于-20℃冷冻离心5 min(离心半径13.5 cm),取上清液于氮气流中吹干,异辛烷定容至0.5 mL,进GC-MS/MS测定。

1.2.3 仪器条件

色谱:色谱柱:DB-5色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm);升温程序:初始温度180℃,保持2 min,以10℃/min升至320℃,保持10 min。载气及流速:高纯氦气,流速1.0 mL/min;进样口温度:

280 ℃;进样方式:不分流进样。

质谱:电离方式:EI源;电离能量:70 eV;离子源温度:300 ℃;传输线温度:280 ℃,四级杆温度:180 ℃;检测方式:多反应监测(MRM),溶剂延迟:7 min;各物质的特征选择母离子、子离子及碰撞能量参数见表1。

2 结果与分析

2.1 样品前处理条件的优化

2.1.1 提取溶剂的选择

考虑到后续将采用分散固相萃取方式净化样品提取液,因此,一般选择乙腈为提取溶剂,并且乙腈可沉淀样品中的蛋白质。牛奶中主要干扰物质为蛋白质和脂肪,高速冷冻离心能分离沉淀部分脂肪。本试验分别考察了乙腈、1%甲酸-乙腈、1%乙酸-乙腈做提取剂时对牛奶中PBDEs提取效率的影响,每种提取剂平行提取3次,结果1%乙酸-乙腈提取效率稍高于其他提取溶剂,因此选择1%乙酸-乙腈为提取溶剂,见图1。

2.1.2 盐加入量的考察

前处理加入提取剂乙腈后与水互溶,需要加入

表1 7种多溴联苯醚及内标的保留时间及其MRM参数
Table 1 Retention time and parameters of MRM of 7 PBDEs and internal standards

| 化合物 | 时间/min | 离子对/(<i>m/z</i>) | 碰撞能量/eV |
|---------------------------------------|--------|---------------------------|---------|
| BDE-28 | 10.572 | 247.4/139.0*, 405.4/245.9 | 35,30 |
| ¹³ C ₁₂ BDE-28 | 10.571 | 258.0/150.0*, 418.0/258.0 | 35,25 |
| BDE-47 | 12.688 | 325.4/138.0*, 325.4/216.9 | 60,30 |
| ¹³ C ₁₂ BDE-47 | 12.681 | 498.0/338.0*, 338.0/228.0 | 25,35 |
| BDE-100 | 14.200 | 563.5/403.8*, 403.4/296.9 | 30,45 |
| ¹³ C ₁₂ BDE-100 | 14.194 | 576.0/416.0*, 418.0/308.0 | 30,35 |
| BDE-99 | 14.682 | 563.5/403.8*, 403.4/296.8 | 30,45 |
| ¹³ C ₁₂ BDE-99 | 14.676 | 576.0/416.0*, 416.0/308.0 | 25,35 |
| BDE-154 | 15.839 | 643.5/483.8*, 483.4/376.8 | 35,45 |
| ¹³ C ₁₂ BDE-154 | 15.833 | 656.0/496.0*, 496.0/388.0 | 30,40 |
| BDE-153 | 16.501 | 483.4/323.8*, 483.4/374.8 | 45,45 |
| ¹³ C ₁₂ BDE-153 | 16.493 | 656.0/496.0*, 496.0/336.0 | 25,40 |
| BDE-183 | 18.671 | 563.4/454.8*, 563.4/403.8 | 45,55 |
| ¹³ C ₁₂ BDE-183 | 18.667 | 736.0/576.0*, 576.0/466.0 | 30,40 |

注:*为定量离子

盐析剂使有机相乙腈和水相分层,使待测物进入有机相,从而提高萃取效率。目前常用的盐析剂主要有无水MgSO₄和NaCl。本试验分别考察了当无水MgSO₄为2.0 g时NaCl的加入量(0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 g)对提取效率的影响,每种考察对象平行试验3次,结果显示,当NaCl加入量为2.0 g时,7种PBDEs的回收率最高,见图2。

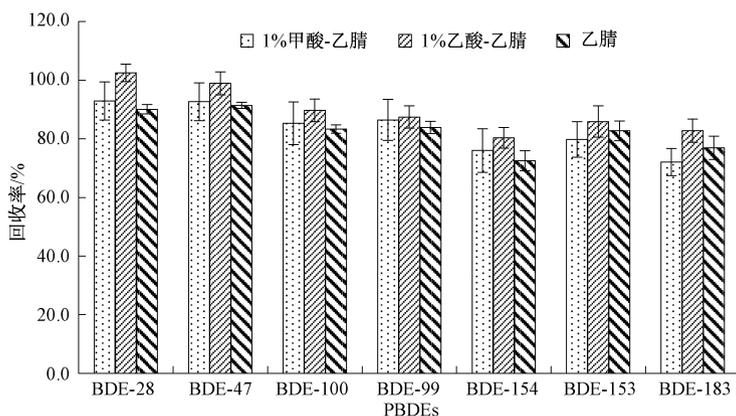


图1 不同提取溶剂对PBDEs提取效率的影响($n=3$)

Figure 1 Effects of different extraction solvents on extraction efficiencies of PBDEs

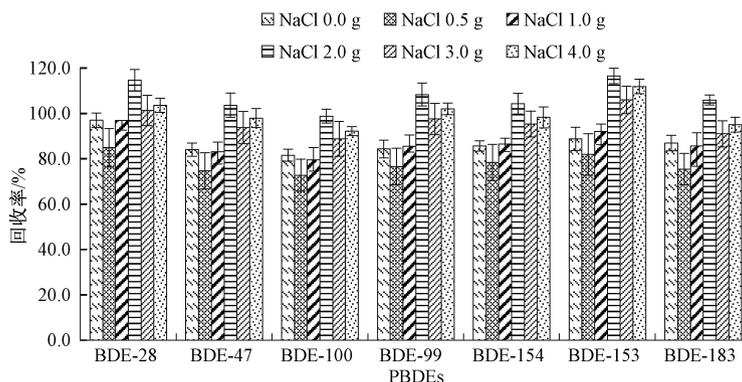


图2 不同NaCl用量对PBDEs回收率的影响($n=3$)

Figure 2 Effect of different NaCl amount on the recoveries of PBDEs

另外,又考察了当 NaCl 为 2.0 g 时无水 $MgSO_4$ 的加入量对提取效率的影响。试验发现当无水 $MgSO_4$ 增加到 4.0 g 以上后,会严重吸附提取溶剂从而导致离心后的溶剂量非常少,无法准确定量。因此最后只考察了无水 $MgSO_4$ 的加入量为 0.0、1.0、2.0、3.0 g 时的提取效率,每种考察对象平行试验 3 次。结果显示当无水 $MgSO_4$ 为 3.0 g 时, PBDEs 回收率最高,见图 3。因此,选择 NaCl 和无水 $MgSO_4$ 的加入量分别为 2.0 和 3.0 g。

2.1.3 吸附剂的选择

牛奶样品的基质较为复杂,其中含有大量脂肪、蛋白质、糖类物质等,在前处理过程中要尽量去除。分散固相萃取利用固体吸附剂选择吸附杂质从而达到净化样品的目的,吸附剂的选择是一个重要的考察因素。常用的吸附剂有 PSA、C18、

Z-Sep、Z-Sep+以及商品化的 EMR-Lipid,其中 PSA 去除基质中的脂肪酸、有机酸、糖、酚类以及部分极性色素;C18 可去除脂肪、类脂等非极性物质;Z-Sep、Z-Sep+和 EMR-lipid 可有效去除样品中的脂肪。本试验分别考察了吸附剂 200 mg PSA+200 mg C18、400 mg Z-Sep、400 mg Z-Sep+和 200 mg Z-Sep+200 mg C18 以及 EMR-Lipid 净化包对净化效果和提取回收率的影响,每种吸附剂平行考察 3 次。结果显示(见图 4),PSA+C18 和 EMR-Lipid 净化效果最差,净化后溶液呈淡黄色且氮气吹干后残渣较多,Z-Sep+和 Z-Sep+C18 净化效果较好,净化液几乎无色且氮气吹干后残渣较少。但 Z-Sep+回收率较 Z-Sep+C18 稍低,可能是目标物与吸附剂产生吸附所致。因此,本试验采用 Z-Sep+C18 作为吸附剂。

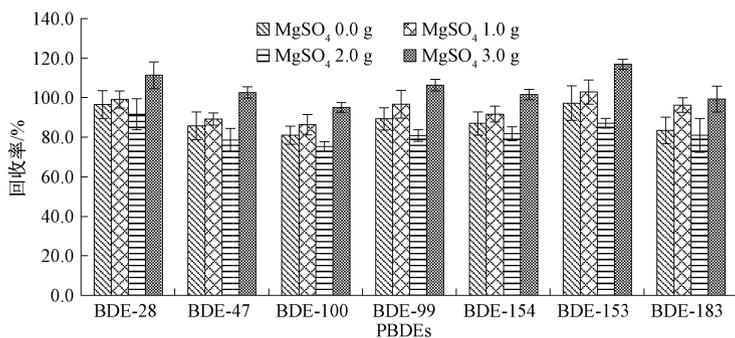


图3 不同 $MgSO_4$ 用量对 PBDEs 回收率的影响 ($n=3$)

Figure 3 Effect of different $MgSO_4$ amount on the recoveries of PBDEs

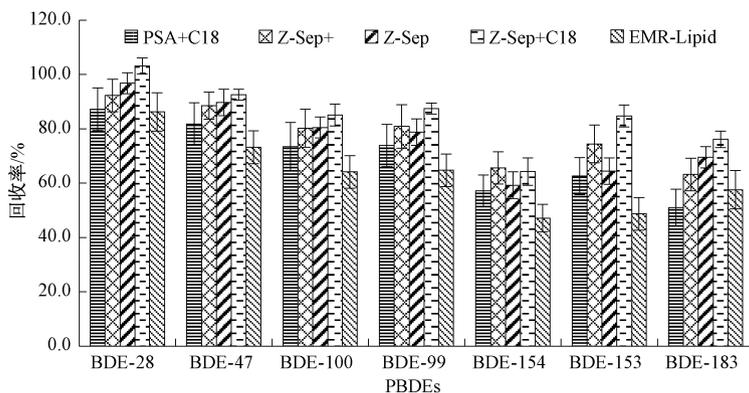


图4 不同吸附剂对 PBDEs 提取效率的影响 ($n=3$)

Figure 4 Effects of different dispersive agent on extraction efficiencies of PBDEs

吸附剂用量:本试验分别考察了吸附剂(Z-Sep 和 C18)用量对净化效果的影响,Z-Sep 和 C18 总量为 400 mg,比较了 0 mg C18+400 mg Z-Sep、100 mg C18+300 mg Z-Sep、200 mg C18+200 mg Z-Sep、300 mg C18+100 mg Z-Sep、400 mg C18+0 mg Z-Sep 5 种吸附剂用量的净化效果,每种吸附剂平行考察 3 次。结果显示,200 mg C18+200 mg Z-Sep 净化时 PBDEs 的回收率最优,净化效果最好,见图 5。

2.2 基质效应的评价

取空白基质牛奶样品,按 1.2.2 进行样品前处理后,加入一定量混合标准溶液,配成 0.1、1、10 $\mu\text{g/L}$ 3 个浓度水平空白基质标准溶液,另外用异辛烷有机溶剂直接稀释标准储备液成 0.1、1、10 $\mu\text{g/L}$ 3 个浓度水平标准溶液直接进样分析,计算两者目标物峰面积的比值 $ME=B/A$,其中 A 和 B 分别表示分析物在纯溶剂和空白基质溶液中的峰面积。

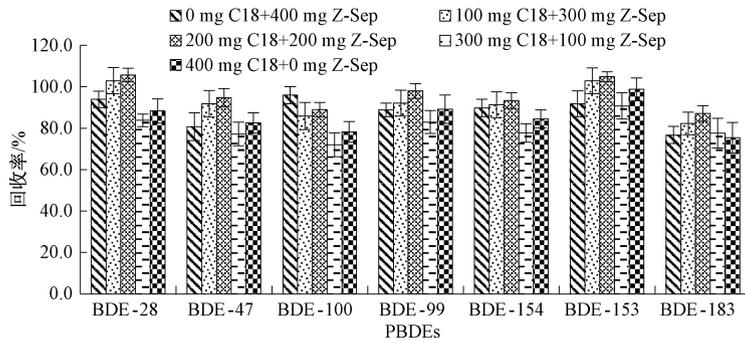
图5 吸附剂用量对 PBDEs 回收率的影响 ($n=3$)

Figure 5 Effect of different dispersive agent amount on the recoveries of PBDEs

若 $ME > 1$, 则表示基质使分析物的响应增强; 若 $ME < 1$ 则表示基质对分析物的响应抑制; 若 $ME = 1$, 则表示不存在基质效应。计算结果表明 7 种 PBDEs 的响应比值 ME 为 1.022 ~ 1.792, 牛奶基质对 7 种 PBDEs 的响应均存在不同程度的基质增强效应。因此, 为消除基质效应, 提高定量的准确度, 采用加入同位素内标法进行定量。

2.3 线性范围、检出限与定量下限

配制 7 种 PBDEs 混合标准溶液的系列工作曲线, 每个浓度的溶液中加入 20 μL 7 种内标混合溶液

(浓度为 0.5 mg/L) 使其成为含内标为 10 ng/mL 的混合工作曲线, 在优化条件下进行 GC-MS/MS 测定, 以待测目标物峰面积与内标峰面积之比 (y) 对目标物浓度与相应内标物质的浓度之比 (x) 绘制标准曲线。结果表明: 7 种 PBDEs 在 0.5 ~ 100 ng/mL 浓度范围内呈良好的线性关系, 相关系数 (r) 均 > 0.999 , 分别以 3 倍信噪比 ($S/N=3$) 和 10 倍信噪比 ($S/N=10$) 计算, 得 7 种 PBDEs 的检出限 (LOD) 和定量下限 (LOQ) 分别为 2.4 ~ 9.8 和 7.5 ~ 30 ng/kg, 见表 2。7 种 PBDEs 和其内标的提取离子色谱图见图 6。

表 2 7 种 PBDEs 的基质效应、线性方程、相关系数、检出限及定量下限

Table 2 Matrix effect, linear ranges, regression equations, correlation coefficients, LODs and LOQs of 7 PBDEs

| 化合物 | 基质效应 | 线性范围/(ng/mL) | 回归方程 | 相关系数 r | LOD/(ng/kg) | LOQ/(ng/kg) |
|---------|---------------|--------------|----------------------|----------|-------------|-------------|
| BDE-28 | 1.022 ~ 1.097 | 0.5 ~ 100 | $y = 43.7x - 0.0064$ | 0.999 6 | 4.4 | 14 |
| BDE-47 | 1.037 ~ 1.126 | 0.5 ~ 100 | $y = 127.1x - 0.068$ | 0.999 1 | 4.8 | 15 |
| BDE-100 | 1.054 ~ 1.151 | 0.5 ~ 100 | $y = 21.3x - 0.022$ | 0.999 8 | 3.2 | 10 |
| BDE-99 | 1.062 ~ 1.219 | 0.5 ~ 100 | $y = 19.4x - 0.0093$ | 0.999 5 | 2.4 | 7.5 |
| BDE-154 | 1.156 ~ 1.386 | 0.5 ~ 100 | $y = 22.2x + 0.037$ | 0.999 0 | 5.2 | 16 |
| BDE-153 | 1.134 ~ 1.497 | 0.5 ~ 100 | $y = 28.7x + 0.010$ | 0.999 2 | 4.6 | 14 |
| BDE-183 | 1.452 ~ 1.792 | 0.5 ~ 100 | $y = 28.7x - 0.079$ | 0.999 3 | 9.8 | 30 |

2.4 精密度与回收率

在空白牛奶样品中添加高、中、低三个浓度水平进行加标回收试验, 按照 1.2.3 仪器条件测定, 每个浓度水平平行试验 6 次, 计算加标回收率和相对标准偏差 (RSD)。7 种 PBDEs 的平均回收率为 89.7% ~ 102.9%, RSD 为 3.8% ~ 8.3%, 见表 3。

2.5 实际样品分析

在优化的条件下, 采用本试验方法对超市采集的不同品牌的 26 份牛奶进行测定, 共有 10 份样品检出 PBDEs, 其中检出 BDE-28 浓度范围为 13 ~ 19 ng/kg (0.41 ~ 0.59 ng/g lw), 检出 BDE-47 浓度范围为 22 ~ 67 ng/kg, 检出 BDE-100 浓度范围为 12 ~ 15 ng/kg, 检出 BDE-154 浓度范围为 18 ~ 23 ng/kg。

3 小结

本试验建立了牛奶中 7 种 PBDEs 的分散固相

萃取结合 GC-MS/MS 同位素内标法。由于牛奶样品中含有大量脂肪, 本试验前处理采用低温离心的方式, 可有效去除样品中油脂和脂肪等杂质的干扰。与传统的固相萃取法比较, 本试验样品前处理采用了简便快速的分散固相萃取法并选用了新型 Z-Sep+C18 作为吸附剂, 能有效去除牛奶中的脂肪, 保证净化效果的同时还具有快速、操作简便等特点。另外, 定量采用内标法, 运用了 $^{13}\text{C}_{12}$ 作为稳定性同位素内标, 有效地解决了基质效应问题, 提高了定量的准确性。因此, 该方法可有效去除牛奶样品中的杂质干扰, 具有净化效果好、准确、简单快速、灵敏、环保等特点, 适用于大批量牛奶样品中 PBDEs 的快速检测。

参考文献

- [1] 张娟, 高亚杰, 颜昌宇. 多溴联苯醚环境中迁移转化的研究进展[J]. 生态环境学报, 2009, 18(2): 761-770.

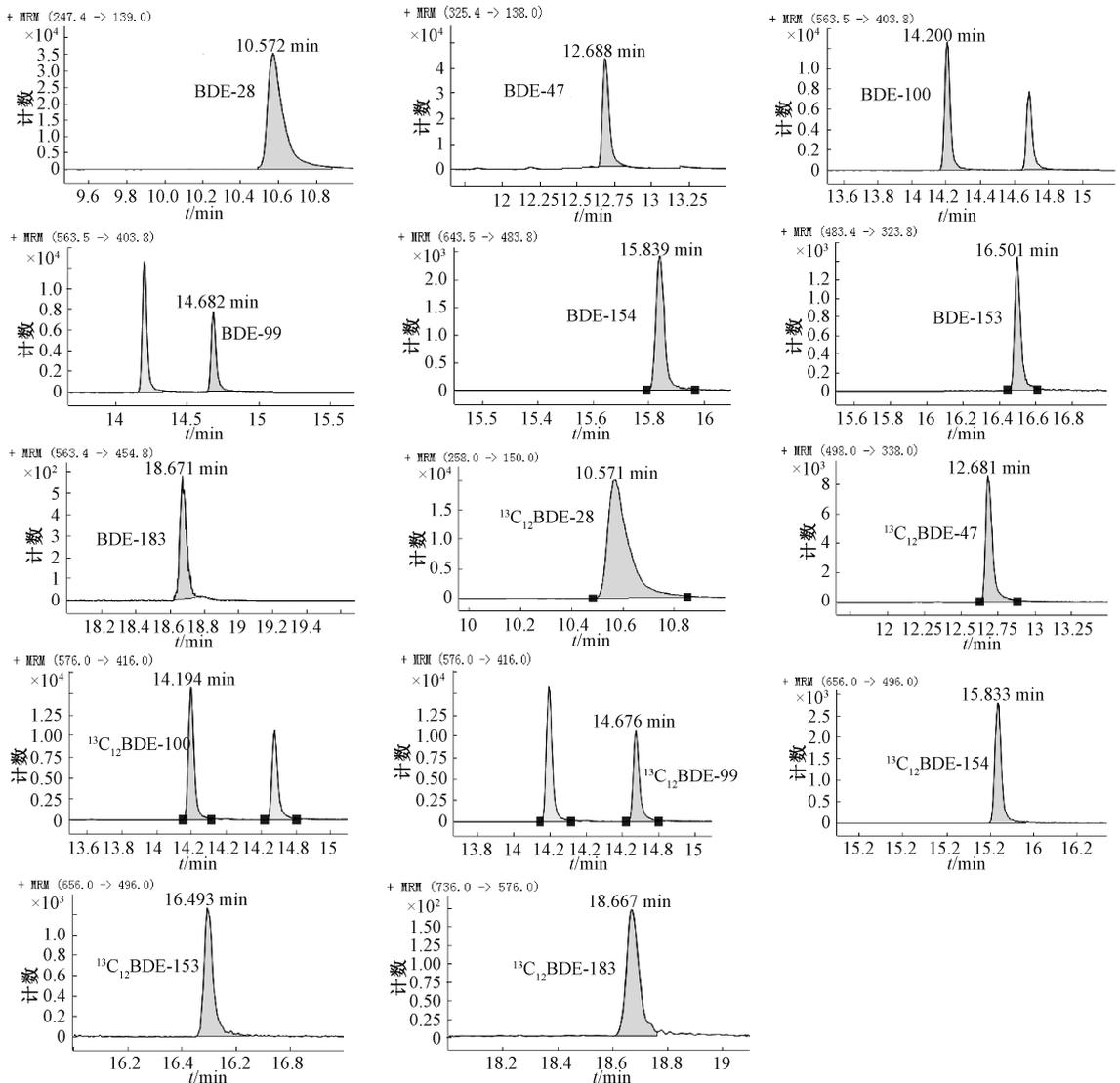


图6 7种PBDEs和7种内标的提取离子色谱图

Figure 6 Ion extracted chromatograms of 7 PBDEs and internal standards

表3 7种PBDEs的加标回收率和相对标准偏差($n=6$)

Table 3 Spiked recoveries and relative standard deviations(RSDs) of milk

| 化合物 | 回收率/% | | | RSD/% | | |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ | 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ |
| BDE-28 | 102.9 | 102.4 | 98.5 | 6.7 | 5.8 | 6.2 |
| BDE-47 | 94.1 | 95.6 | 96.3 | 6.2 | 4.7 | 3.8 |
| BDE-100 | 93.7 | 97.9 | 98.4 | 4.7 | 5.3 | 4.1 |
| BDE-99 | 92.9 | 97.2 | 97.9 | 6.9 | 6.2 | 5.3 |
| BDE-154 | 93.5 | 98.4 | 99.1 | 7.2 | 4.2 | 4.8 |
| BDE-153 | 96.2 | 99.1 | 96.8 | 6.5 | 3.9 | 4.6 |
| BDE-183 | 89.7 | 90.7 | 91.8 | 8.3 | 6.3 | 7.2 |

[2] HU G C, DAI J Y, XU Z C, et al. Bioaccumulation behavior of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the freshwater food chain of Baiyangdian Lake, North China [J]. Environment International, 2010, 36(4) : 309-315.

[3] ALM H, KULTIMA K, SCHOLZ B, et al. Exposure to brominated flame retardant PBDE-99 affects cytoskeletal protein expression in the neonatal mouse cerebral cortex [J]. NeuroToxicology, 2008, 29(4) : 628-637.

[4] HUANG F F, WEN S, LI J G, et al. The human body burden of polybrominated diphenyl ethers and their relationships with thyroid

hormones in the general population in Northern China [J]. Science of the Total Environment, 2014, 466-467(7) : 609-615.

[5] VIBERG H. Exposure to polybrominated diphenyl ethers 203 and 206 during the neonatal brain growth spurt affects proteins important for normal neurodevelopment in mice [J]. Toxicological Sciences, 2009, 109(2) : 306-311.

[6] KOMOLAFE O, BOWLER B, DOLFING J, et al. Quantification of polybrominated diphenyl ether (PBDE) congeners in wastewater by gas chromatography with electron capture detector (GC-ECD) [J]. Analytical Methods, 2019, 11(27) : 3474-3482.

- [7] SOUZA M C O, ROCHA B A, SOUZA J M O, et al. Microextraction by packed sorbent (MEPS) for the determination of polybrominated diphenyl ether (PBDE) in eggs by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) [J]. Toxicology Letters, 2018, 295: S257-S258.
- [8] YU M, LIU J Y, WANG T, et al. Structure prediction of methoxy-polybrominated diphenyl ethers (MeO-PBDEs) through GC-MS analysis of their corresponding PBDEs [J]. Talanta, 2016, 152(15): 9-14.
- [9] TAVOLONI T, STRAMENGA A, STECCONI T, et al. Single sample preparation for brominated flame retardants in fish and shellfish with dual detection; GC-MS/MS (PBDEs) and LC-MS/MS (HBCDs) [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2020, 412(2): 397-411.
- [10] CLOUTIER P L, FORTIN F, GROLEAU P E, et al. QuEChERS extraction for multi-residue analysis of PCBs, PAHs, PBDEs and PCDD/Fs in biological samples [J]. Talanta, 2017, 165(12): 332-338.
- [11] PIETRON W, PAJUREK M, MIKOLAJCZYK S, et al. Exposure to PBDEs associated with farm animal meat consumption [J]. Chemosphere, 2019, 224(2): 58-64.
- [12] MACKINTOSH S A, PÉREZ-FUENTETAJA A, ZIMMERMAN L R, et al. Analytical performance of a triple quadrupole mass spectrometer compared to a high resolution mass spectrometer for the analysis of polybrominated diphenyl ethers in fish [J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 747(8): 67-75.
- [13] CRUZ R, MARQUES A, CASAL S, et al. Fast and environmental-friendly methods for the determination of polybrominated diphenyl ethers and their metabolites in fish tissues and feed [J]. The Science of the Total Environment, 2019, 646(7): 1503-1515.
- [14] HUANG Y D, ZHANG D N, YANG Y, et al. Distribution and partitioning of polybrominated diphenyl ethers in sediments from the Pearl River Delta and Guiyu, South China [J]. Environmental Pollution, 2018, 235(12): 104-112.
- [15] 李健, 王翼飞, 周显青, 等. 凝胶渗透色谱-固相萃取结合色谱-质谱法测定乳制品中18种溴系阻燃剂 [J]. 分析化学, 2016, 44(11): 1742-1747.

· 资讯 ·

解读《关于红曲红等6种“三新食品”的公告》(2020年第8号)

一、食品添加剂新品种

(一) 红曲红

1. 背景资料。红曲红作为着色剂已列入《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760), 允许用于调制乳、糕点、饼干、熟肉制品等食品类别。本次申请扩大使用范围至新型豆制品(大豆蛋白及其膨化食品、大豆素肉等)(食品类别 04.04.01.05)。日本厚生劳动省允许其作为着色剂用于豆类制品。

2. 工艺必要性。该物质作为着色剂用于新型豆制品(大豆蛋白及其膨化食品、大豆素肉等)(食品类别 04.04.01.05), 调节产品色泽。其质量规格执行《食品安全国家标准 食品添加剂 红曲红》(GB 1886.181)。

(二) 柠檬酸

1. 背景资料。柠檬酸作为酸度调节剂已列入《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760)表 A.2 中, 允许用于除表 A.3 中食品类别以外的各类食品。本次申请扩大使用范围至去皮、切块或切丝的蔬菜(食品类别 04.02.01.03)。国际食品法典委员会、欧盟委员会、澳大利亚和新西兰食品标准局允许其作为酸度调节剂用于去皮、切块或切丝的蔬菜。根据联合国粮农组织/世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会评估结果, 该物质的每日允许摄入量不需要限定。

2. 工艺必要性。该物质作为酸度调节剂用于去皮、切块或切丝的蔬菜(食品类别 04.02.01.03), 防止产品褐变。其质量规格执行《食品安全国家标准 食品添加剂 柠檬酸》(GB 1886.235)。

(三) 三氯蔗糖

1. 背景资料。三氯蔗糖作为甜味剂已列入《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760), 允许用于调制乳、焙烤食品等食品类别。本次申请扩大使用范围至肉灌肠类(食品类别 08.03.05)。美国食品药品监督管理局、日本厚生劳动省允许其作为甜味剂用于肉制品。根据联合国粮农组织/世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会评估结果, 该物质的每日允许摄入量为 15 mg/kg bw。

2. 工艺必要性。该物质作为甜味剂用于肉灌肠类(食品类别 08.03.05), 调节产品口味。其质量规格执行《食品安全国家标准 食品添加剂 三氯蔗糖》(GB 25531)。

https://news.online.sh.cn/news/gb/content/2018-09/14/content_9044163.htm.

- [3] 刘兴艳,陈安均,蒲彪.国内外冷冻冷藏预制食品产业现状及发展前景[J].食品科学,2011,32(15):323-328.
- [4] 嘉峪关市统计局.统计上大中小微型企业划分办法(2017)[EB/OL].(2018-04-09)[2020-11-02].http://tj.jyg.gov.cn/pczl/pczs/201804/t20180409_336418.html.
- [5] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局.食品安全国家标准 食品微生物学检验 总则:GB 4789.1—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [6] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局.食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定:GB 4789.2—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [7] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局.食品安全国家标准 食品微生物学检验 大肠菌群计数:GB 4789.3—2016[S].北京:中国标准出版

社,2016.

- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.医药工业洁净室(区)沉降菌的测试方法:GB/T 16294—2010[S].北京:中国标准出版社,2010.
- [9] 朱琳.食品生产加工环节安全问题研究[J].中国新技术新产品,2019(16):142-143.
- [10] 王嘉.2019年上半年市场监管总局共公布不合格食品256批次,这七大类问题企业要关注[N].中国质量报,2019-06-28(6).
- [11] 喻芳,陈琼,黄永勇,等.食品生产中微生物的控制[J].食品安全导刊,2016(3):110.
- [12] 梁雪微.食品安全与卫生领域监管问题研究[J].智库时代,2020(12):30-31.
- [13] 周国光.新冠肺炎疫情防控对交通运输行业的影响及其对策研究[J].交通财会,2020(3):4-7,12.
- [14] 邓云,杨宏顺,李红梅.冷冻食品的质量控制与品质优化[M].北京:化学工业出版社,2008:6.

(上接 647 页)

(四)六偏磷酸钠

1. 背景资料。六偏磷酸钠作为食品添加剂已列入《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760),允许用于多种食品类别。本次申请扩大使用范围作为食品工业用加工助剂用于乳糖加工工艺。澳大利亚和新西兰食品标准局允许其作为食品工业用加工助剂用于各类食品。根据联合国粮农组织/世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会评估结果,磷酸盐类物质的每日最大容许摄入量为 70 mg/kg bw(以 P 计)。

2. 工艺必要性。该物质作为食品工业用加工助剂用于乳糖加工工艺,螯合钙离子、降低钙的沉积。其质量规格执行《食品安全国家标准 食品添加剂 六偏磷酸钠》(GB 1886.4)。

二、食品相关产品新品种

(一)聚乙烯

1. 背景资料。该物质在常温下为白色或乳白色固体。《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》(GB 9685—2016)已批准该物质作为添加剂用于聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)等多种塑料材料及制品。本次申请将其使用范围扩大至聚甲醛(POM)塑料材料及制品。美国食品药品监督管理局和欧盟委员会均允许该物质用于食品接触用聚甲醛(POM)塑料材料及制品。

2. 工艺必要性。该物质用作食品接触材料及制品用添加剂,有助于抑制 POM 塑料材料及制品中白芯的产生,提高成型品的均一性。

(二)丙烯酸与 1,3-丁二烯和苯乙烯的共聚物

1. 背景资料。该物质为白色乳状液体,分解温度在 400℃ 以上。GB 9685—2016 已批准该物质作为添加剂用于食品接触用纸和纸板材料及制品。本次申请用作食品接触材料及制品用基础树脂,使用范围扩大至粘合剂。美国食品药品监督管理局和欧盟委员会均允许该物质用于间接接触食品用粘合剂。

2. 工艺必要性。该物质作为基础树脂用于间接接触食品的水性粘合剂,用于复合包装和标签时,有助于发挥良好的粘结性能。

(相关链接:<http://www.nhc.gov.cn/sps/spgg/202011/9dada7c0b3c64876be87a9a2c3a2ee90.shtml>)