

doi: 10.19969/j.fxcxb.22012503

高效液相色谱-串联质谱法测定食品接触用橡胶奶衬制品中5种化合物的迁移量

陈银卿¹, 黎梓城², 童星³, 陈杰², 葛丹阳¹, 彭绮珊²,
李丹², 胡长鹰^{1*}

(1. 暨南大学 食品科学与工程系, 广东 广州 510632; 2. 广州海关技术中心 国家食品接触材料检测重点实验室 (广东), 广东 广州 510623; 3. 暨南大学 包装工程学院, 广东省普通高校产品包装与物流重点实验室, 广东 珠海 519070)

摘要:建立了食品接触用橡胶奶衬中5种化合物(苯胺、N-甲基苯胺、二苯胍、2-巯基苯并噻唑和苯并噻唑)的高效液相色谱-串联质谱检测方法。采用Agilent Poroshell 120EC-C₁₈(3 mm × 50 mm, 2.7 μm)色谱柱进行分离,以0.1%(体积分数)甲酸水溶液和乙腈为流动相梯度洗脱分离,在电喷雾离子源的正离子多反应监测(MRM)模式下检测,外标法定量。结果表明,在优化条件下,5种化合物在对应的质量浓度范围内线性关系良好,相关系数(r^2)均不小于0.996 6,检出限(LOD, $S/N=3$)和定量下限(LOQ, $S/N=10$)分别为0.8~20 μg/L和3~50 μg/L。在3~500 μg/L加标水平下的平均回收率为93.4%~112%,相对标准偏差(RSD)为0.70%~4.3%。利用该方法检测市售10种奶衬在3个模拟迁移条件(40 °C 10 min, 40 °C 30 min和40 °C 120 min)下5种化合物的迁移量,奶衬中5种化合物均有迁出,二苯胍和2-巯基苯并噻唑的迁移量在限量范围内;苯并噻唑的检出需引起关注;苯胺和N-甲基苯胺的迁移量高于其迁移限量(0.01 mg/kg),有必要改进配方或工艺以控制苯胺和N-甲基苯胺物质的生成。该方法具有操作简单、灵敏度高等优点,可为食品接触用橡胶奶衬制品中5种化合物迁移量的分析提供技术支持。

关键词:食品接触用橡胶奶衬;高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS);食品模拟物;迁移

中图分类号: O657.7; TS201.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2022)06-0865-08

Determination of Migration Amounts of 5 Compounds in Food Contact Rubber Liners by High Performance Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry

CHEN Yin-qing¹, LI Zi-cheng², TONG Xing³, CHEN Jie², GE Dan-yang¹,
PENG Qi-shan², LI Dan², HU Chang-ying^{1*}

(1. Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. National Reference Laboratory of Food Contact Material (Guangdong), Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510623, China; 3. Key Laboratory of Product Packaging and Logistics of Guangdong Higher Education Institutes, College of Packaging Engineering, Jinan University, Zhuhai 519070, China)

Abstract: A method was developed for the determination of the migration amounts of 5 compounds, i. e. aniline, N-methylaniline, 1,3-diphenylguanidine, 2-mercaptobenzothiazole and benzothiazole in food contact rubber liners by high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry (HPLC – MS/MS). The separation of target compounds was performed with an Agilent Poroshell 120EC – C₁₈ column (3 mm × 50 mm, 2.7 μm), using 0.1% (volume fraction) formic acid and acetonitrile solution as mobile phases by gradient elution. The detection on the analytes was performed with positive electrospray ionization source under multiple reaction monitoring (MRM) mode, and the quantitation was carried out by the external standard method. Under the optimized conditions, the calibration curves were linear in the respective mass concentration ranges, with correlation coefficients (r^2) not less than 0.996 6. The limits

收稿日期: 2022-01-25; 修回日期: 2022-03-03

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1603205); 广东省重点领域研发计划项目(2019B020212002); 2018年度食品安全国家标准立项计划(spaq-2018-031)

* 通讯作者: 胡长鹰, 博士, 教授, 研究方向: 食品包装技术与安全、功能性食品, E-mail: hucy0000@sina.com

网络出版时间: 2022年3月11日

of detection (LODs, $S/N = 3$) and quantitation (LOQs, $S/N = 10$) were in the ranges of 0.8–20 $\mu\text{g/L}$ and 3–50 $\mu\text{g/L}$, respectively. The average recoveries for 5 compounds at the spiked levels of 3–500 $\mu\text{g/L}$ were in the range of 93.4%–112%, with relative standard deviations (RSDs) of 0.70%–4.3%. This method was used to detect the migration amounts of 5 compounds in 10 kinds of food contact rubber liners under the three conditions (40 °C for 10 min, 40 °C for 30 min and 40 °C for 120 min). According to the migration results, 5 compounds in all liners were detected, and the migration amounts of 1,3-diphenylguanidine and 2-mercaptobenzothiazole were within the limit range. The detection of benzothiazole needs attention. The migration amounts of aniline and N-methylaniline were higher than its migration limit (0.01 mg/kg), and the generation of aniline and N-methylaniline must be controlled by improving the formulation or the process. This method has the advantages of simple operation and high sensitivity, and it is suitable for the determination of 5 compounds in food contact rubber liners.

Key words: food contact rubber liners; high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry (HPLC – MS/MS); food simulants; migration

牧场挤奶环节是乳制品生产链的第一个环节,而食品接触用橡胶奶衬是挤奶环节所需的部件,奶衬既直接接触奶牛乳头又直接接触原料乳,因此奶衬的安全性值得关注。奶衬通常由丁腈橡胶或丁腈橡胶和天然橡胶混合制成,其使用寿命为2 500挤奶头次或4~6个月^[1-2]。因此,对于奶衬的弹性及防老化性能要求较高。为提高橡胶奶衬的性能,一般在其生产过程中会加入各种橡胶助剂,如硫化剂、填充剂、抗氧化剂、增塑剂和防老剂等^[3-7]。

在挤奶过程中,奶衬与原料乳直接接触时材料中的有害物质可能向原料乳迁移,这些物质可能是奶衬加工过程中使用的添加剂;也可能是非有意添加物(NIAS),主要包括聚合物的降解产物、单体的残留杂质和副反应产物等^[8-9]。工业生产中常用的橡胶促进剂有N-甲基苯胺(N-Methylaniline, NMA)^[10-11]、二苯胍(1,3-Diphenylguanidine, DPG)^[12]和2-巯基苯并噻唑(2-Mercaptobenzothiazole, MBT)^[5]。研究表明,N-甲基苯胺是致癌物N-亚硝胺的前体物^[13];苯胺(Aniline, ANI)^[14]和苯并噻唑(Benzothiazole, BT)^[15]分别由二苯胍和2-巯基苯并噻唑等噻唑类硫化促进剂在橡胶硫化过程中分解产生并残留在橡胶材料中。因上述5种化合物具有一定的毒性、致癌性和生殖毒性^[16-19],欧盟ResAP(2004)4决议^[20]规定MBT的特定迁移限量(SML)为8 mg/kg;ANI和NMA为不得检出,检出限(即迁移限量)为0.01 mg/kg。德国联邦风险评估研究所(BfR)针对橡胶制品制定的风险评估建议书^[21-23]规定,MBT和DPG的SML分别为2、60 mg/kg。目前,分别测定上述5种化合物的方法主要有液相色谱法^[14,24-27]和液相色谱-质谱法^[28-30]等,这些方法仅针对一种或一类化合物,且存在检出限偏高和检测时间长等不足,相关文献报道中以检测DPG、MBT和BT的残留量为主,而同时测定上述5种化合物迁移量的方法未见报道。

本研究应用高效液相色谱-串联质谱技术,建立了同时测定食品接触用橡胶奶衬中苯胺、N-甲基苯胺、二苯胍、2-巯基苯并噻唑和苯并噻唑迁移量的方法。采用该方法对市售的10种奶衬进行迁移实验,并依据测定结果进行了合规性判定和安全性评价。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

从企业征集和市场采购10种常用的食品接触用橡胶奶衬制品(R1~R10)。

标准品:苯胺(纯度>99.73%,德国Dr. Ehrenstorfer公司);二苯胍(纯度>98.8%,东莞元佳实验科技有限公司);苯并噻唑、N-甲基苯胺、2-巯基苯并噻唑(纯度>99.0%,北京百灵威科技有限公司)。甲醇、乙醇、甲酸和乙腈(色谱纯,美国Fisher Chemical公司);NaOH、磷酸(分析纯,广州化学试剂厂);实验用水为超纯水。

1.2 仪器与设备

Agilent 1200–6460型高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪(美国Agilent公司);Milli-Q超纯水发生器(美国Millipore公司);AL204电子分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);UF110plus型电热恒温鼓风干燥箱(德国Mettler公司);针筒注射器(聚民生物科技有限公司);尼龙滤膜(孔径0.45 μm ,天津市津腾实验设备有限公司);移液器(20~200 μL , 100~1 000 μL , 5 mL,德国Brand Transferrpette公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理 根据厂家提供的奶衬清洗信息,对每根奶衬在迁移实验前进行5步清洗:用温度为35~46℃的500 mL自来水清洗样品;用温度为75~85℃的500 mL NaOH溶液(pH 2~14)清洗样品;用常温的500 mL自来水清洗样品;用温度为35~46℃的500 mL磷酸溶液(pH 2~3)清洗样品;最后用常温的500 mL自来水清洗样品。奶衬需在清洗后静置晾干1 h再进行迁移实验。

1.3.2 标准溶液配制 混合标准工作溶液:准确称取5种标准品约0.01 g,以甲醇配制成质量浓度为1 000 mg/L的标准储备液;用50%乙醇逐级稀释得到5种化合物质量浓度分别为3、5、10、20、50、80、100、200、500 μg/L的混合标准工作溶液,于4℃冰箱冷藏,待测。

1.3.3 仪器工作条件 色谱条件:色谱柱:Agilent Poroshell 120EC-C₁₈(3 mm×50 mm, 2.7 μm);流速:0.4 mL/min;柱温:40℃;进样量:1 μL;流动相:0.1%甲酸水溶液(A)-乙腈(B)。梯度洗脱条件为:0~0.5 min, 90% A;0.5~1.0 min, 90%~10% A;1.0~4.5 min, 10% A;4.5~6.5 min, 10%~90% A。

质谱条件:离子源:电喷雾离子源(ESI);扫描方式:正离子模式;检测方式:多反应监测(MRM);干燥气温度290℃;干燥气流速5 L/min;雾化气压力241 316.5 Pa(35 psi);鞘气温度250℃;鞘气流速11 L/min;毛细管电压3 500 V。其他主要质谱条件见表1。

表1 5种化合物的质谱参数

Table 1 Mass spectrometric parameters of 5 compounds

Compound	Retention time(min)	Precursor ion(<i>m/z</i>)	Product ion(<i>m/z</i>)	Residence time(ms)	DP(V)	CE(eV)
ANI(苯胺)	2.23	94.1	77.1, 51.0*	20	80	21, 37
NMA(N-甲基苯胺)	2.68	108.1	93.1*, 66.1	20	80	17, 33
DPG(二苯胍)	3.46	212.1	119.0*, 77.1	20	108	21, 40
MBT(2-巯基苯并噻唑)	3.99	168.0	135.0*, 124.0	20	136	25, 25
BT(苯并噻唑)	4.06	136.0	109.0, 65.0*	20	80	30, 40

*quantitative ion

1.3.4 迁移实验 按照欧盟 ResAP(2004)4 决议^[20]和 GB 4806.11-2016^[31],重复进行3次迁移实验,且每次迁移实验均使用1份新的模拟物依次进行,并以第3次迁移实验结果为依据进行合规性判定;对于SML为不得检出的化合物,以第1次迁移实验结果为依据进行合规性判定。根据奶衬的预期用途和可预见的最严厉接触条件(预期接触温度不超过37℃,一般挤奶时间为4~7 min^[32]),以及各国关于奶衬的相关迁移实验条件规定,选择50%(体积分数)乙醇溶液作为食品模拟物,迁移时间根据各国的规定分别是40℃ 10 min^[21-23]、40℃ 30 min^[20, 31]和40℃ 120 min^[33]。同时,对同一根奶衬进行重复使用60次的实验来模拟使用3 d且每天重复使用20次的实际情况,每次的迁移条件为40℃ 10 min。

1.3.5 迁移量的计算 迁移量按公式(1)计算。

$$M_i = \frac{(c - c_0) \times N \times V}{S \times 1\,000} \times \frac{S_0}{m_1} \quad (1)$$

式中: M_i 为食品模拟物中5种化合物的特定迁移量(mg/kg); c 为迁移实验取样点测得的化合物质量浓度(μg/L); c_0 为空白的质量浓度(μg/L); N 为稀释倍数; V 为迁移实验浸泡液总体积(L); S 为奶衬与食品模拟物的接触面积(dm²); S_0 为奶衬实际接触原料乳的面积(dm²); m_1 为奶衬实际接触原料乳的体积所对应的原料乳质量(kg),按密度为1 kg/L将其体积换算为相应的质量;1 000为单位换算。

1.4 安全评估

1.4.1 合规性评估方法 在各国法规建立的被授权用于橡胶配方和制造的化合物肯定列表中查询相应化合物的管控规定,若有法规管控则将迁移量与法规管控的SML进行比较,判断是否合规。

1.4.2 安全性评估方法 若化合物未出现在各国法规的肯定列表,使用毒理学关注阈值法(TTC)进行安全评估^[34-35]。利用Toxtree软件(v2.6.13)对化合物进行Cramer结构分类,Cramer I、II、III类物质对应的安全阈值分别为1.8、0.54、0.09 mg/(person·day)。根据美国食品药品监督管理局(FDA)对食品接触材料的风险评估方法对其进行安全评估。

$$EDI = M_a \times m \times CF \quad (2)$$

式中： $EDI(\text{mg}/(\text{person}\cdot\text{day}))$ 为化合物估算的每人每日摄入量； $M_a(\text{mg}/\text{kg})$ 为奶衬中的化合物迁移到食品模拟物中的迁移量； m 为每人每天的食物摄入量； CF 指与特定包装材料接触的食品占食品总摄入量的百分数，本文的 CF 值为1。

1.5 数据处理

使用Excel软件和Origin 2018软件对数据结果进行统计分析和作图，结果以“均值 $\pm$ 标准差”的形式表示。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化

根据5种化合物的结构特点，分别考察了甲醇-水、乙腈-水、甲醇-0.1%甲酸水、乙腈-0.1%甲酸水作为流动相时5种化合物的分离效果及灵敏度。结果发现，流动相为乙腈-0.1%甲酸水时，5种化合物的保留时间适中且峰形较好，因此选择乙腈-0.1%甲酸水为流动相。使用“1.3.3”的梯度洗脱条件可保证5种化合物有较好的保留时间和峰形，同时使其他不被关注的组分能及时流出色谱柱，缩短检测时间，提高检测效率。

2.2 质谱条件优化

分别考察了5种化合物在大气压化学电离源(APCI)和ESI源的正离子与负离子扫描模式下的响应，发现ESI源的响应更好，故采用流动注射泵连续进样方式优化质谱参数。以0.1 mL/min流速注入0.5 mg/L的5种化合物混合标准溶液，在ESI⁺、ESI⁻扫描模式下，进行一级质谱扫描确定母离子Q1；随后，进行二级质谱扫描确定子离子，选取丰度最大的两个离子作为子离子，其中丰度较大的作为定量离子，丰度相对较小的作为定性离子；最后，在MRM模式下对碎裂电压、碰撞能量等参数进行优化，优化后5种化合物的MRM图见图1。

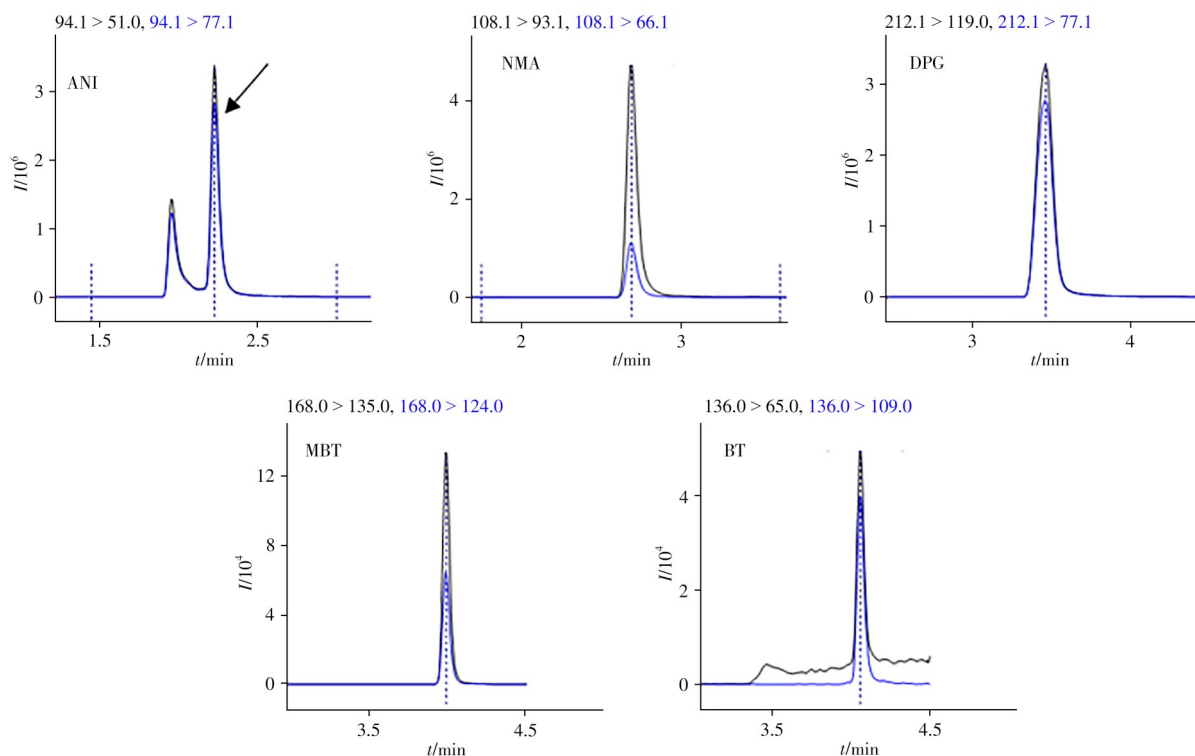


图1 5种化合物的多反应监测色谱图

Fig. 1 Multiple reaction monitoring chromatograms of 5 compounds

2.3 线性方程、检出限及定量下限

按照“1.3.2”配制5种化合物的系列混合标准工作溶液，在优化条件下进行检测，以定量离子峰面积(y)为纵坐标，对应的质量浓度(x , $\mu\text{g}/\text{L}$)为横坐标，绘制标准曲线，外标法定量。以信噪比 $S/N \geq 3$ 计算检出限(LOD)，以 $S/N \geq 10$ 计算定量下限(LOQ)，结果如表2所示。5种化合物的定量离子峰面积与

其质量浓度在一定范围内呈良好的线性关系，相关系数(r^2)均不小于 0.996 6，检出限和定量下限分别为 0.8 ~ 20 $\mu\text{g/L}$ 和 3 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ ，均满足检测要求。

表 2 5 种化合物的线性参数、检出限与定量下限
Table 2 Linear parameters, detection limits and quantitation limits of 5 compounds

Compound	Linear equation	Linear range($\mu\text{g/L}$)	Correlation coefficient(r^2)	LOD($\mu\text{g/L}$)	LOQ($\mu\text{g/L}$)
ANI	$y = 46\,147.47x - 37\,033.43$	3 ~ 100	0.999 9	0.8	3
NMA	$y = 47\,921.44x - 128\,320.30$	10 ~ 200	0.999 8	1	10
DPG	$y = 47\,255.72x - 104\,413.30$	10 ~ 200	0.999 4	1	10
MBT	$y = 890.27x - 3\,204.97$	20 ~ 500	0.999 8	10	20
BT	$y = 297.59x - 62.99$	50 ~ 500	0.996 6	20	50

2.4 回收率及相对标准偏差

采用标准加入法对本方法的可靠性进行验证，以食品模拟物(50%乙醇)为空白样品，分别添加不同浓度水平的混合标准工作溶液并按照迁移条件(40 $^{\circ}\text{C}$ 120 min)进行加标回收实验。由表 3 可知，5 种化合物在 3 个加标水平下的平均回收率为 93.4% ~ 112%，相对标准偏差(RSD, $n = 6$)为 0.70% ~ 4.3%，满足定量分析方法的相关要求。

表 3 5 种化合物的加标回收率和相对标准偏差($n = 6$)
Table 3 Recoveries and relative standard deviations($n = 6$) of 5 compounds standard solution

Compound	Spiked($\mu\text{g/L}$)	Recovery(%)	RSD(%)
ANI	3, 10, 100	102, 97.5, 101	1.6, 1.7, 1.5
NMA	10, 20, 200	111, 103, 102	0.70, 1.2, 1.4
DPG	10, 20, 200	112, 99.8, 101	0.95, 1.0, 0.86
MBT	20, 200, 500	100, 102, 103	2.7, 0.77, 0.75
BT	50, 200, 500	100, 93.4, 101	2.8, 4.3, 0.74

2.5 迁移实验结果

按照“1.3.4”条件进行迁移实验，并采用建立的方法对 10 种奶衬进行测定。由图 2A 可知，10 个样品中的 ANI 在 3 个迁移条件下均有检出，且均高于迁移限量(0.01 mg/kg)，最大迁移值在 40 $^{\circ}\text{C}$ 120 min 迁移条件下，达 0.34 mg/kg ；由图 2B 可知，8 个样品中的 NMA 在 3 个迁移条件下均超标，在 40 $^{\circ}\text{C}$ 120 min 迁移条件下达 0.03 ~ 2.18 mg/kg ，而仅有 R4 和 R10 未检出。根据相关法规要求，ANI 和 NMA 的检出对人体存在健康风险，应引起高度关注，有必要改进配方或工艺来控制 ANI 和 NMA 的生成。

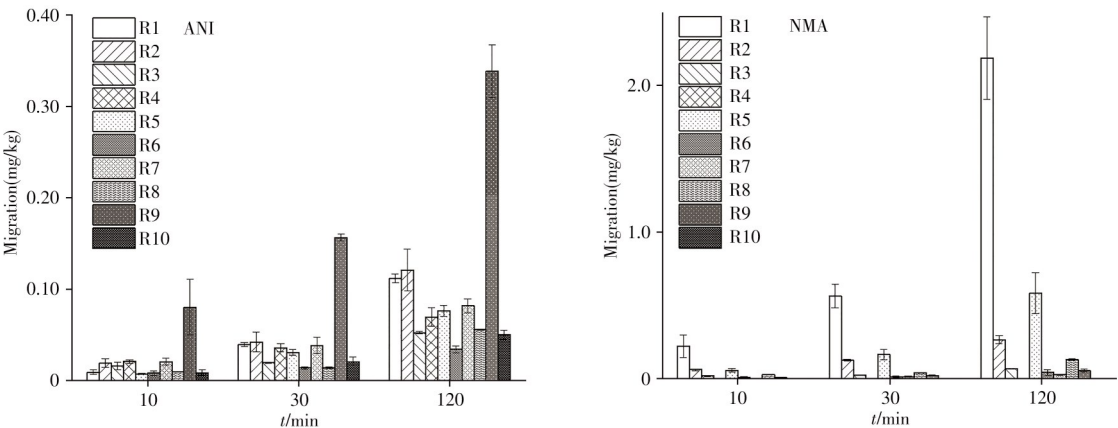


图 2 橡胶奶衬(R1 ~ R10)中苯胺和 N-甲基苯胺向 50%乙醇中的迁移量
Fig. 2 Migration amounts of ANI and NMA from rubber liners(R1 – R10) to 50% ethanol

对于有 SML 规定的 DPG 和 MBT 则根据第 3 次迁移实验结果来评判(图 3)。由图 3A 可知，DPG 仅在 R1 中检出，且在 3 个迁移条件下均未超标。可能是奶衬生产企业在配方设计时对该类物质的使用量较低。由图 3B 可知，MBT 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 10 min 迁移条件下均未超过 2 mg/kg 的限值；MBT 向 50%乙醇的迁移量随着迁移时间的延长而增加，在 40 $^{\circ}\text{C}$ 30 min 和 40 $^{\circ}\text{C}$ 120 min 迁移条件下 10 个样品的迁移量均未超过 8 mg/kg 的限值。由此可见，MBT 在合成橡胶材料及其制品中普遍使用，虽有检出，但远小于法规的限量要求。

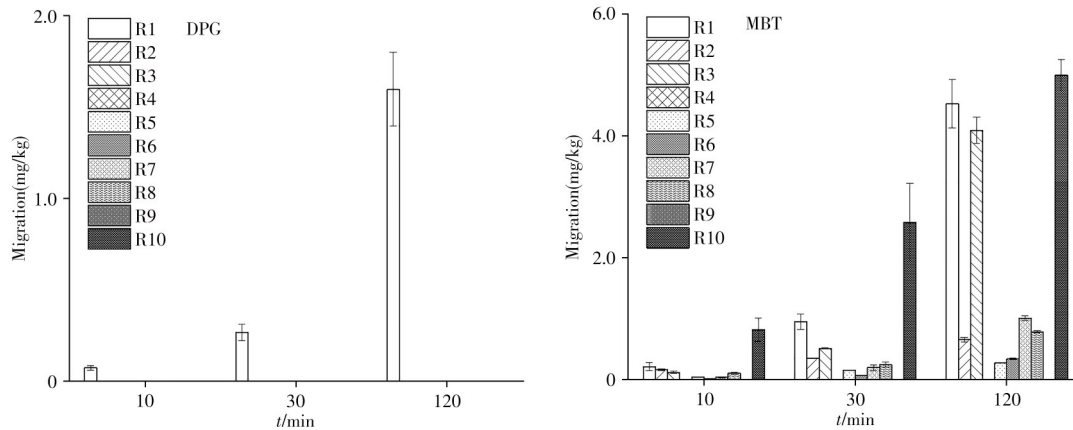


图3 橡胶奶衬(R1~R10)中二苯胍和2-巯基苯并噻唑向50%乙醇中的迁移量
Fig. 3 Migration amounts of DPG and MBT from rubber liners(R1 – R10) to 50% ethanol

BT向50%乙醇的迁移量随着迁移时间的延长而增加(图4)。奶衬预期接触的食品是原料奶,根据中国居民膳食指南(2016)^[36],推荐人均每日奶类食物的摄入量为0.30 kg。由式(2),上述10种奶衬中BT迁移到50%乙醇的最大迁移量的安全评估结果如表4。结果表明,有8种奶衬制品迁出BT,相应的EDI均超过安全阈值(0.09 mg/(person·day)),对人体健康产生危害的可能性较高,需引起关注。

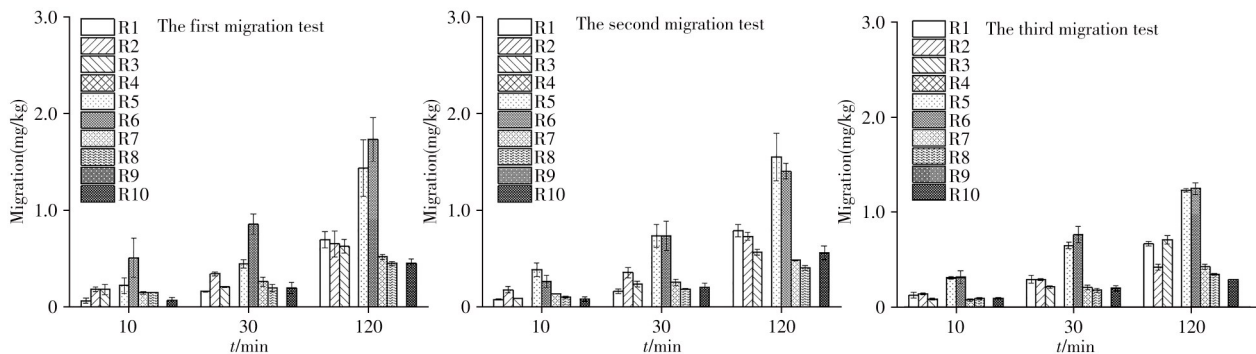


图4 不同迁移时间下橡胶奶衬(R1~R10)中苯并噻唑向50%乙醇中的迁移量
Fig. 4 Migration amounts of BT from rubber liners(R1 – R10) to 50% ethanol at different migration test

表4 苯并噻唑的安全评估结果
Table 4 The safe assessment results of BT

Sample	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
Max migration amount(mg/kg)	0.79	0.73	0.71	— [*]	1.44	1.73	0.52	0.45	—	0.56
EDI(mg/(person·day))	0.24	0.22	0.21	—	0.43	0.52	0.16	0.14	—	0.17

^{*}no detected

对同一根奶衬通过多次重复使用实验研究奶衬中5种化合物向50%乙醇的迁移规律。结果表明,随着使用次数的增加,奶衬中5种化合物的迁移量变化不稳定,总体呈减少趋势。对于SML为不得检出的ANI和NMA,使用60次均有检出;DPG和MBT使用60次均有检出,但在限量范围内,安全可控。

3 结 论

本文建立了高效液相色谱-串联质谱同时测定食品接触用橡胶奶衬中5种化合物的方法。该方法具有操作简单、灵敏度高、重复性好等优点,检出限低于法规和标准中的特定迁移限量要求,具有较强的适用性,可为奶衬等相关产品质量监控提供科学依据和技术支持。利用该方法对市售10种奶衬进行了模拟迁移实验,发现奶衬中5种化合物均有迁出,二苯胍和2-巯基苯并噻唑的迁移量在限量范围内且安全可控;苯并噻唑的检出需引起关注;苯胺、N-甲基苯胺的迁移量高于迁移限量,有必要改进配方或工艺来控制其生成。

参考文献:

[1] Mein G, Reinemann D, Ohnstad I, Ocallaghan E. *Bull. Int. Dairy Fed.*, **2004**, 388: 28 – 34.

- [2] Boast D, Hale M, Turner D, Hillerton J E. *J. Dairy Sci.*, **2008**, 91(6): 2247–2256.
- [3] Cheng C, Lu L X, Pan L, Lu L J, Chen X. *J. Instrum. Anal.* (程畅, 卢立新, 潘嘹, 卢莉璟, 陈曦. 分析测试学报), **2021**, 40(7): 1074–1079.
- [4] Rong J F, Mao S L, Zhong J H, Li J F, Huang Q L, Zou Q, Zhang Y J, Chen X C. *J. Instrum. Anal.* (荣杰峰, 毛树禄, 钟坚海, 李军法, 黄秋兰, 邹强, 张元金, 陈学灿. 分析测试学报), **2016**, 35(4): 438–442.
- [5] Fang X Q. *China Dairy Cattle*(方雪强. 中国奶牛), **2014**, (Z2): 64–67.
- [6] Xing Y N, Wang X, Chen Z Y, Huang J M. *J. Instrum. Anal.* (幸苑娜, 王欣, 陈泽勇, 黄锦敏. 分析测试学报), **2011**, 30(5): 503–508.
- [7] Ruuska R M, Korkeala H, Liukkonen–Lilja H, Suortti T, Salminen K. *J. Food Protect.*, **1987**, 50(4): 316–320.
- [8] Feng D, Zhang X R, Wang W J, Li Z Z, Cao X L. *Polym. Test.*, **2019**, 73: 94–103.
- [9] Wrona M, Nerin C. *Molecules*, **2020**, 25(3): 752.
- [10] Xu H. *Guizhou Chem. Ind.* (徐华. 贵州化工), **1997**, (1): 53–55.
- [11] Li L, Xu F, Sun G, Sun M R, Jia S S, Li H M, Xu T, Zhang H L, Wang Y, Guo Y, Liu T H. *Spectrochim. Acta*, **2021**. DOI: 10.1016/j.saa.2021.119490.
- [12] Xu Q H, Xue X J. *China Rubber*(徐清华, 薛香菊. 中国橡胶), **2017**, 33(7): 44–45.
- [13] Feng D, Yang H M, Qi D L, Li Z Z. *Polym. Test.*, **2016**, 56: 91–98.
- [14] Yu G S, Ou Q M, Huang Y K, Ye Z W. *J. Instrum. Anal.* (余国枢, 区棋铭, 黄雨锟, 叶志武. 分析测试学报), **2018**, 37(7): 830–833.
- [15] Barnes K A, Castle L, Damant A P, Read W A, Speck D R. *Food Addit. Contam.*, **2003**, 20(2): 196–205.
- [16] Chipinda I, Zhang X, Simoyi R H, Siegel P D. *Cutaneous Ocul. Toxicol.*, **2008**, 27(2): 103–116.
- [17] Hornung M W, Kosian P A, Haselman J T, Korte J J, Challis K, Macherla C, Nevalainen E, Degitz S J. *Toxicol. Sci.*, **2015**, 146(2): 254–264.
- [18] Holm J B, Mazaud–Guittot S, Danneskiold–Samsoe N B, Chalmey C, Jensen B, Norregard M M, Hansen C H, Styrisshave B, Svingen T, Vinggaard A M, Koch H M, Bowles J, Koopman P, Jegou B, Kristiansen K, Kristensen D M. *Toxicol. Sci.*, **2016**, 150(1): 178–189.
- [19] Sitarek K, Gromadzinska J, Stetkiewicz J, Lutz P, Krol M, Domeradzka–Gajda K, Wasowicz W. *Int. J. Occup. Med. Environ. Health*, **2016**, 29(3): 479–492.
- [20] European Parliament and the Council. Resolution ResAP (2004) 4. Regulation (EC) No.1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 on Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food.
- [21] BfR Bundesinstitut Für Risikobewertung German Federal Institute for Risk Assessment. Recommendation No.XXI of 01 July **2021**. Commodities Based on Natural and Synthetic Rubber.
- [22] BfR Bundesinstitut Für Risikobewertung German Federal Institute for Risk Assessment. Recommendation No. XXI/1 of 01 July 2021. Commodities Based on Natural and Synthetic Rubber in Contact with Food.
- [23] BfR Bundesinstitut Für Risikobewertung German Federal Institute for Risk Assessment. Recommendation No.XXI/2 of 01 July 2021. Special Consumer Goods Made of Natural and Synthetic Rubber and of Latices Made of Natural and Synthetic Rubber(Formerly Special Category).
- [24] Mao S L, Lü P Q, Zhang Y J, Li X Y, Chen J H. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (毛树禄, 吕培其, 张元金, 李小娅, 陈敬华. 理化检验–化学分册), **2014**, 50(10): 1242–1244.
- [25] Zhao J H, Zhang M M, Cheng X L, Wang J S, Wang L C, Song C Y, Zhang J L. *J. Zhengzhou Univ.: Eng. Sci.* (赵建宏, 张梅梅, 程相林, 王建设, 王留成, 宋成盈, 张家丽. 郑州大学学报: 工学版), **2015**, 36(1): 37–40.
- [26] Li S Y, Feng Y J, Wu X M, Lan H J. *Chin. J. Health Lab. Technol.* (黎少映, 冯耀基, 吴雪梅, 兰红军. 中国卫生检验杂志), **2019**, 29(12): 1434–1436, 1443.
- [27] Zhai X Y, Wu Y, Zhang Y L. *Chin. J. Pharm.* (翟小语, 吴莹, 张毅兰. 中国医药工业杂志), **2020**, 51(9): 1202–1207.
- [28] Gries W, Kuepper K, Leng G. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2015**, 407(12): 3417–3423.
- [29] Tao Y F, Lu L. *Guangzhou Chem.* (陶云锋, 陆亮. 广州化学), **2019**, 44(6): 9–15.
- [30] Luo R J, Lin Q B, Yan J W, Ma J J, Li Z. *Food Ferment. Ind.* (罗任杰, 林勤保, 颜建伟, 马俊杰, 李忠. 食品与发酵工业), **2021**, 47(15): 120–128.
- [31] GB 4806.11–2016. National Standard for Food Safety Food Contact Rubber Materials and Products. National Standards of the People's Republic of China(食品安全国家标准 食品接触用橡胶材料及制品. 中华人民共和国国家标准).
- [32] Wang G L, Zhang X L, Xiao J G. *China Dairy Cattle*(王国梁, 张晓亮, 肖建国. 中国奶牛), **2014**, (Z2): 54–57.

- [33] French DGCCRF. French DGCCRF Arrêté du 5 août 2020. Arrêté du 5 août 2020 Relatif aux Matériaux et Objets en Caoutchouc Destinés à Entrer en Contact avec des Denrées Alimentaires et Aux Sucettes Pour Nourrissons et Enfants en Bas - âge.
- [34] Yang Y P, Hu C Y, Li K Y, Chen Y F, Zhong H N. *Food Sci.* (杨岳平, 胡长鹰, 李克亚, 陈燕芬, 钟怀宁. 食品科学), **2015**, 36(23): 334 - 339.
- [35] Yang Y P, Hu C Y, Zhong H N, Chen X, Chen R J, Yam K L. *J. Agric. Food Chem.*, **2016**, 64(41): 7866 - 7873.
- [36] Yang Y X, Zhang H M. *Acta Nutr. Sin.* (杨月欣, 张环美. 营养学报), **2016**, 38(3): 209 - 217.

(责任编辑: 丁 岩)

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《分析测试学报》



国内刊号: CN 44 - 1318/TH

国际刊名化代码 CODEN: FCEXES

国外代号: BM 6013

国际标准刊号: ISSN 1004 - 4957

邮发代号: 46 - 104

广告经营许可证: 440000100186

《分析测试学报》是由中国广州分析测试中心、中国分析测试协会共同主办的全国性学术刊物, 中文核心期刊。刊登质谱学、光谱学、色谱学、波谱学、电化学、电子显微学等方面的分析测试新理论、新方法、新技术的研究成果, 介绍新仪器装置及在生物、医药、化学化工、商检、食品检验等方面实用性强的实验技术。适合科研院所、高等院校、检测机构、医药、卫生以及厂矿企业分析测试工作和管理人员阅读。

经过四十年的发展, 本刊已发展成为国内知名的化学类核心期刊。2020版《中国科技期刊引证报告(核心版) 自然科学卷》中, 本刊的影响因子为1.255, 在中国化学类39种核心期刊中的排名第3名; 总被引频次为2375次, 在化学类期刊中排第5名。稿源丰富, 基金论文比超过70%。

本刊被Scopus数据库、CA(美国化学文摘, 收录率达95%以上)、日本科技文献速报、俄罗斯文摘、英国分析文摘(AA)、英国《质谱公报》、中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)、中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)、《中国科学引文数据库》、中国期刊全文数据库(CJFD)、《中国核心期刊(遴选)数据库》、《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》、《中国学术期刊文摘(中、英文版)》等国内外二十几种数据库收录; 入选《中文核心期刊要目总览》; 进入由全国8000余种期刊遴选出的科技期刊500强组成的“中国科技期刊精品数据库”; 入选《2020中国学术期刊影响因子年报(自然科学与工程技术版)》中国学术期刊影响力指数Q1区。

本刊2012年获“中国国际影响力优秀学术期刊”奖; 2017年获“第四届中国精品科技期刊”称号; 2020年获“第五届中国精品科技期刊”称号。曾获广东省第1~4届(1992、1996、2001、2010)优秀科技期刊奖; 2007年度获“广东省科技期刊优秀编辑部”称号; 2015年获“第五届广东省精品科技期刊”荣誉称号; 2018年获“广东省品牌期刊奖”。

本刊为月刊, 国内外公开发行。大16开, 单价: 60.00元/册, 全年720元。请在全国各地邮局订阅。未在邮局订到者可直接向本编辑部补订。补订办法: 请从邮局汇款至广州市先烈中路100号《分析测试学报》编辑部, 邮编: 510070, 写明订户单位、详细地址、收刊人姓名、邮编及补订份数(全年或某期), 电话: (020) 87684776或37656606, <http://www.fxcsxb.com> (可在线投稿), E-mail: fxcsxb@china.com。