

基于色谱-质谱联用技术的生物降解塑料成分 非靶向筛查分析

于惠敏^{1,2#}, 王建凤^{2#}, 刘艳², 王佳敏², 冯月超², 李亦桃², 史迎杰²,
高峡^{2*}, 宋福行^{1*}

(1. 北京工商大学 轻工科学与工程学院, 北京 100048; 2. 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)

摘要: 以农用地膜、购物袋和餐盒3类典型生物降解塑料制品为研究对象, 采用红外光谱法分析其聚合物类型及无机填料组成, 利用二氯甲烷溶解-甲醇反沉淀法提取样品中的有机小分子添加剂, 并通过气相色谱-质谱联用(GC-MS)与超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用(UPLC-Q-TOF MS)技术对提取液进行非靶向筛查。结果显示: 市售的8种生物降解塑料制品中, 地膜和购物袋的主要材质为聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT), 部分样品检出少量聚丁二酸丁二酯(PBS)或聚乳酸(PLA); 餐盒则以PLA为主, 个别样品同时检出PBAT。在无机填料方面, 样品中主要填充滑石粉和碳酸钙; 在小分子添加剂方面, 样品中共筛查出增塑剂、抗氧化剂、润滑剂及阻燃剂等各类添加剂34种。该方法可为生物降解塑料中痕量添加剂的筛查提供有效手段。

关键词: 生物降解塑料; 色谱; 质谱; 非靶向筛查; 组分特征

中图分类号: O657.7; O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)07-0001-11

Non-targeted Screening Analysis of Biodegradable Plastics Components Based on Chromatography-Mass Spectrometry

YU Hui-min^{1,2#}, WANG Jian-feng^{2#}, LIU Yan², WANG Jia-min², FENG Yue-chao², LI Yi-tao²,
SHI Ying-jie², GAO Xia^{2*}, SONG Fu-hang^{1*}

(1. School of Light Industry Science and Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 2. Institute of Analysis and Testing, Beijing Academy of Science and Technology (Beijing Center for Physical & Chemical Analysis), Beijing 100089, China)

Abstract: This study investigated the composition and additives in three typical types of biodegradable plastic products: mulch films, shopping bags, and meal boxes. Polymer types and inorganic fillers were identified using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Small-molecule additives were extracted via a dichloromethane dissolution-methanol antisolvent precipitation method, followed by non-targeted screening using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and ultra-performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF MS). The results showed that mulch films and shopping bags were predominantly made of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), while also containing poly(butylene succinate) (PBS) or polylactic acid (PLA). In contrast, meal boxes were primarily composed of PLA, with PBAT present in some samples. The predominant fillers identified in the samples were talc and calcium carbonate. A total of 34 additives were screened, spanning categories such as plasticizers, antioxidants, lubricants, and flame retardants. This method offers an effective approach for the screening of trace additives in biodegradable plastics.

Key words: biodegradable plastics; chromatography; mass spectrometry; non-targeted screening; composition characteristics

收稿日期: 2026-02-11; 修回日期: 2026-05-20

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFF0606702)

* 通讯作者: 高峡, 博士, 研究员, 研究方向: 材料物理与化学, E-mail: gaoxia@bepca.ac.cn
宋福行, 博士, 教授, 研究方向: 食品化学, E-mail: songfuhang@btbu.edu.cn

共同第一作者

随着全球塑料污染问题日益严峻,生物降解塑料被视为传统石油基塑料的潜在替代品,在包装、农业及医疗等领域得到广泛应用。然而,为改善其加工性能、机械强度与使用寿命,在加工过程中常引入各类添加剂^[1-2]。这些添加剂及其潜在的降解中间产物,在塑料制品使用和分解过程中释放进入环境,带来未知的生态与健康风险。目前,相关研究多集中于少数已知目标化合物分析^[3-5],难以系统识别生物降解塑料中复杂多样的有意或非有意添加物质。

目前全面筛查添加剂仍面临挑战,高效、通用的样品前处理是鉴定的关键。溶剂提取法往往步骤繁琐,且对不同极性物质的覆盖有限^[6-8];而基于溶解-沉淀原理的前处理技术,通过选择性去除高分子基质、保留小分子添加剂,展现出更好的通用性与回收潜力。同时,色谱-质谱联用技术凭借其高分离度、高灵敏度与强大的结构解析能力,已成为非靶向筛查的主流工具^[9],依赖多种数据资源的整合,例如通用质谱库(NIST)、开放化学品清单平台(NORMAN),可用于添加剂的鉴定分析。已有研究建立了涵盖上百至数千种添加剂的质谱数据库^[10-12],然而对于生物降解塑料这一特定体系,其添加剂组成及降解产物的系统筛查与鉴定仍需进一步深入。

本研究选取农用地膜、购物袋和食品餐盒 3 类典型生物降解塑料制品,首先采用红外光谱鉴定样品的聚合物与无机填料组成,继而采用基于溶解-沉淀原理的前处理步骤高通量提取小分子添加剂。并利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)与超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF MS)技术,结合自建与开源数据库,对提取物中的有机添加剂进行系统筛查与鉴定。本研究旨在揭示生物降解塑料中的有意及非有意添加成分,为该类材料的绿色认证提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

傅里叶变换红外光谱仪: VERTEX 70v 型,德国布鲁克公司;气相色谱-质谱联用仪: GCMS-QP2010,日本岛津公司;超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用仪: ExionLC™ AD UPLC 和 X500R 质谱,美国 SCIEX 公司;超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱仪: Acquity UPLC 和 Xevo TQ,美国 Waters 公司;数控超声波清洗器: KQ-500DE,昆山市超声仪器有限公司;水浴氮吹仪: N-EVAP,美国 Organomation 公司;涡旋仪: Vortex-Genie 2,美国 Scientific Industries 公司;电子天平: BSA224S,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司。

甲醇(MeOH)、正己烷、乙酸乙酯(色谱级):赛默飞世尔科技(中国)有限公司;二氯甲烷(分析纯):北京化工厂;甲酸铵、乙酸铵(色谱级):北京百灵威科技有限公司;磷酸三苯酯(TPP, CAS 号 115-86-6, 99.5%)、双(2, 4-二叔丁基苯基)磷酸酯(BDBPP, CAS 号 69284-93-1, 98.9%)、磷酸二苯酯(DPP, CAS 号 838-85-7, 98.0%):天津阿尔塔科技有限公司;三(2, 4-二叔丁基苯基)磷酸酯(AO168, CAS 号 31570-04-4, 99.9%)、2, 2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)(AO2246, CAS 号 119-47-1, 99.6%):坛墨质检标准物质中心。有机滤膜:天津津腾,材质为聚四氟乙烯,孔径 0.22 μm,上海安谱实验科技股份有限公司;实验样品为市售生物降解塑料制品(表 1)。超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm)由美国 Millipore 公司的 Milli-Q 超纯水系统制备。

表 1 市售 8 种生物降解塑料的标签信息
Table 1 Information of selected biodegradable plastics

Sample ID	Type	Biodegradability	Labeled material
S1	地膜	全生物降解	PBAT+滑石粉
S2	地膜	全生物降解	PBAT+淀粉
S3	地膜	全生物降解	PBAT+滑石粉
S4	购物袋	生物降解塑料袋	PBAT
S5	购物袋	生物降解塑料袋	PBAT
S6	购物袋	生物降解塑料袋	PBAT+St20
S7	餐盒	生物降解餐盒	PLA
S8	餐盒	生物降解餐盒	PLA

St20 denotes modified starch with a mass fraction of 20%

1.2 仪器条件

1.2.1 傅里叶变换红外光谱分析条件 采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 德国布鲁克 VERTEX 70v

型)对样品进行红外光谱分析以测定其组成。测试采用衰减全反射(ATR)模式,扫描范围设定为400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,每个样品累计扫描32次。

1.2.2 UPLC-Q-TOF MS 分析条件 采用ZORBAX Eclipse XDB-C₈色谱柱(1.8 μm , 3.0 mm×100 mm)进行分离,流动相为含5 mmol/L 甲酸铵的水溶液(A)与含5 mmol/L 甲酸铵的甲醇溶液(B)。柱温40 $^{\circ}\text{C}$,流速0.40 mL/min,进样体积5 μL 。梯度洗脱程序:0~3 min, 5%~70% B; 3~6 min, 70%~100% B; 6~12.5 min, 100% B; 12.5~13 min, 100%~5% B; 13~15 min, 5% B。电喷雾离子源(ESI),正模式采集,离子源温度550 $^{\circ}\text{C}$,喷雾电压5 500 V,质量扫描范围80~1 300 Da,累积时间0.2 s。帘气与碰撞活化解离气体分别设定为 2.41×10^5 Pa和 4.83×10^4 Pa。二级质谱采集质量范围为50~1 300 Da,碰撞能量设为30 V,能量浮动范围20 V。采用信息依赖采集技术,对符合触发条件(每个扫描周期内强度阈值超过1 000 cps的10个最强前体离子)的前体离子进行二级质谱采集。使用SCIEX OS软件(版本1.5.0.23389),将实验结果(质荷比、同位素分布、二级质谱图等)与食品接触材料数据库(IFA, database)进行匹配^[13],质量误差为10 ppm,响应阈值为1 000^[14]。

1.2.3 GC-MS 分析条件 采用DB-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)分离,进样口温度设为300 $^{\circ}\text{C}$,进样体积1.0 μL ,分流比20:1,柱流量为1.0 mL/min。升温程序起始温度为40 $^{\circ}\text{C}$,保持5 min,以15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至300 $^{\circ}\text{C}$ 保持20 min。电子轰击离子源(EI),电离能量为70 eV,离子源温度为230 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度280 $^{\circ}\text{C}$,采用全扫描模式,质量扫描范围 m/z 25~800。样品中的色谱峰经NIST谱库匹配,设置匹配度为85^[15]。

1.2.4 超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱(UPLC-MS/MS)条件 色谱柱为Waters Acquity BEH C₁₈(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm);流动相A为甲醇,流动相B为0.5 mmol/L 乙酸铵水溶液。梯度洗脱程序:0~1.0 min, 10%~70% A; 1.0~2.0 min, 70%~99% A; 2.0~11.5 min, 99% A; 11.5~12.0 min, 99%~10% A; 12.0~14.0 min, 10% A。洗脱流速为0.25 mL/min(ESI⁺), 0.20 mL/min(ESI⁻),进样体积5.0 μL 。离子源为ESI,毛细管电压3.0 kV,溶剂气温度450 $^{\circ}\text{C}$;雾化气流量650 L/h,多反应监测(MRM)方式。

1.3 样品前处理

实验前使用正己烷清洗剪刀及所有玻璃容器,晾干备用。采用溶解-沉淀法分离主体成分和无机填料,准确称取剪碎后的样品(剪成5 mm以下的小片)0.5 g(精确至0.01 g),装入带螺纹的玻璃离心管中,用移液管加入5.0 mL二氯甲烷,涡旋振荡1 min,以4 500 r/min离心10 min,用玻璃滴管转移上清液至另一玻璃管,残渣再加入2 mL二氯甲烷,涡旋,以4 500 r/min离心10 min,合并上清液,并用红外光谱仪测定残留物以分析样品无机填料的组成。将上述合并上清液逐滴加入盛有20 mL甲醇溶液的磨口玻璃瓶中使聚合物沉淀,用红外光谱仪测定沉淀以分析样品主体的聚合物成分。随后以4 500 r/min离心10 min,上清液转移至25 mL容量瓶中,加甲醇定容至25 mL,摇匀。准确移取10 mL,40 $^{\circ}\text{C}$ 下氮吹至近干,用1.0 mL甲醇-水混合溶液(1:1,体积比)复溶,0.22 μm 聚四氟乙烯(PTFE)滤膜过滤后,进行UPLC-Q-TOF MS分析。另准确移取10 mL,40 $^{\circ}\text{C}$ 下氮吹浓缩至0.5 mL,加入0.5 mL正己烷,0.22 μm 滤膜过滤,进行GC-MS分析。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 识别聚合物和无机添加剂

如图1A所示,S1~S6的红外光谱相近,1 712 cm^{-1} 处存在最显著、最强的特征吸收峰,是C=O的伸缩振动;1 268、1 101 cm^{-1} 处的峰是芳香酯中C—O伸缩振动,为芳香族对苯二甲酸单元的特征,表明结构中存在芳环酯键,727 cm^{-1} 处的峰是苯环上C—H面外弯曲振动,2 953、2 883 cm^{-1} 处的峰分别是—CH₂—的C—H不对称伸缩振动和对称伸缩振动,推测其主体成分为聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)^[16-17]。S7和S8主体成分的红外谱图相近,1 754 cm^{-1} 处的峰形尖锐且强度较大,为C=O的伸缩振动;1 182 cm^{-1} 和1 086 cm^{-1} 处的峰形尖锐,为酯键C—O—C伸缩振动,是聚酯的关键特征区;2 997、2 946 cm^{-1} 处的峰分别是—CH₃上的C—H对称伸缩振动和不对称伸缩振动,1 454、1 380 cm^{-1} 处的峰为—CH₃的C—H弯曲振动,推测其主体成分为聚乳酸(PLA)^[18-20]。此外,S2、S4~S8的红外光谱中,在

3 363、1 360、936 cm^{-1} 处有淀粉的特征峰, 其中 3 200~3 400 cm^{-1} 处的宽强峰属于氢键主导的 O—H 伸缩振动, 被认为是淀粉的标志性峰^[21-22]。

如图 1B 所示, S1~S8 的红外光谱中均出现 984 cm^{-1} , 1 017 cm^{-1} 附近出现极强且宽大的吸收带, 为硅氧四面体中 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动, 670 cm^{-1} 处的峰为 Si—O 的弯曲振动, 467 cm^{-1} 处的峰为 Si—O 的弯曲振动或 O—Si—O 的变形振动, 经分析, 分离出的成分是滑石粉, 其成分为硅酸盐。另外 S1、S3~S6 的红外谱图更为相近, 1 409 cm^{-1} 附近的极强且较宽的吸收带归属于碳酸根离子(CO_3^{2-})的不对称伸缩振动, 876 cm^{-1} 附近的尖锐吸收是 CO_3^{2-} 的面外弯曲振动, 712 cm^{-1} 附近的弱吸收是 CO_3^{2-} 的面内弯曲振动。1 796 cm^{-1} 处的峰是 CO_3^{2-} 的合频或倍频峰, 一般较弱, 因此推测, 在 S1、S3~S6 中除了滑石粉, 还有碳酸钙。

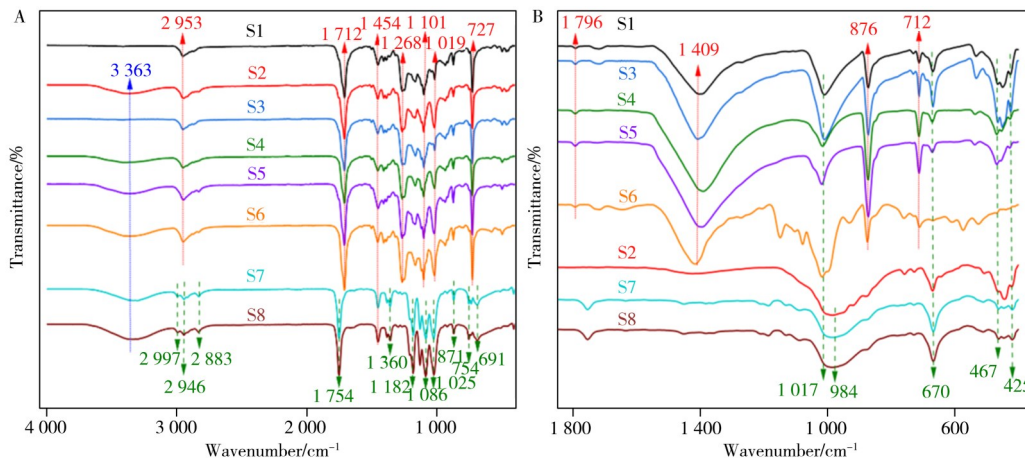


图 1 生物降解塑料的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of biodegradable plastics

A: primary components; B: inorganic fillers

8 种生物降解塑料中聚合物类型及无机填料的 FTIR 分析结果见表 2。综上所述, 与标签材质中标明的成分(表 1)对比, FTIR 也检出其他成分(表 2)。样品 S1、S3~S6 中额外检出了碳酸钙; S2、S4~S8 额外检出了滑石粉; S4、S5、S7 和 S8 中额外检出了淀粉。

表 2 所选生物降解塑料中聚合物类型及无机填料的 FTIR 分析结果

Table 2 FTIR results of polymer type and inorganic filler in the selected biodegradable plastics

Sample ID	Main polymer component	Inorganic filler	Sample type
S1	PBAT	碳酸钙+滑石粉	地膜
S2	PBAT+淀粉	滑石粉	地膜
S3	PBAT	碳酸钙+滑石粉	地膜
S4	PBAT+淀粉	碳酸钙+滑石粉	购物袋
S5	PBAT+淀粉	碳酸钙+滑石粉	购物袋
S6	PBAT+淀粉	碳酸钙+滑石粉+淀粉	购物袋
S7	PLA+淀粉	滑石粉	餐盒
S8	PLA+淀粉	滑石粉	餐盒

红外光谱法因灵敏度较低难以检测痕量物质, 质谱法则是一种良好的补充手段。图 2 为样品的 UPLC-Q-TOF MS 总离子流色谱图。样品中聚合物的 UPLC-Q-TOF MS 分析结果见表 3 和表 4。

在 S1、S2 和 S3 中鉴定出多种与 PBAT 相关的低聚物, 包括聚丁二醇己二酸酯(PBA)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等核心聚合物链段, 以及合成这些链段所必需的对苯二甲酸(TPA)、己二酸(HDA)、丁二醇(BG)、乙二醇(EG)等单体原料, 表明这 3 种样品的主要材料均为 PBAT, 此结果与红外光谱分析结果一致。然而, 在 S2 中筛查出 PLA 低聚物, 这可能是生产过程中有少量 PLA 材料混入导致。通过共混 PBAT 与 PLA 制备生物降解塑料薄膜主要有以下目的: 其一, 改善材料的物理机械性能, 例如提高拉伸强度和断裂伸长率^[23]; 其二, 改善材料的降解性能。当单独使用 PBAT 材料时, 由于其分子结构中存在刚性酯键, 水分子难以进入材料内部; 而 PLA 材料则易在水分子进入后发生内部降解。PLA 含量越高, 塑料降解速度越快^[24]。其三, PBAT 的成本远高于 PLA, 两种材料共混可有效降低成本^[23]。

此外, 还检测到六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和新戊二醇(NPG)等低聚物。HDI通常作为交联剂添加到PBAT中, 通过分子链间交联路径形成的网络结构, 增强材料的强度、耐磨性、耐热性等性能^[25]。将NPG引入PBAT可使材料表现出良好的热稳定性、耐酸碱性、耐水解性、耐候性以及软硬度的平衡^[26]。

在S4、S5和S6中, 鉴定出PBAT相关低聚物和HDI相关低聚物。在S5中筛查出聚丁二酸丁二醇酯(PBS)相关低聚物, 表明S5的材料中可能混入了PBS。PBS由丁二酸(BDA)与丁二醇(BG)缩聚而成, 具有良好的生物降解性。与其他生物降解塑料相比, PBS具有优异的机械性能, 与PBAT共混可改善材料的物理机械性能。此外, PBS具有良好的耐热性和加工性能, 可在现有聚合物加工设备上进行各种成型加工。

在S7和S8中均检出大量PLA相关低聚物, 在S7中还检测到少量PBAT相关低聚物, 该样品在制备过程中可能混入了少量PBAT。在所检测到的PLA相关低聚物中, 部分呈现出醇解产物的特征(如甲基封端等)。这可能与样品前处理阶段引入甲醇有关, PLA主链为酯键结构, 在甲醇存在下易发生醇解反应, 导致分子链断裂并生成甲氧基封端PLA链^[27]。

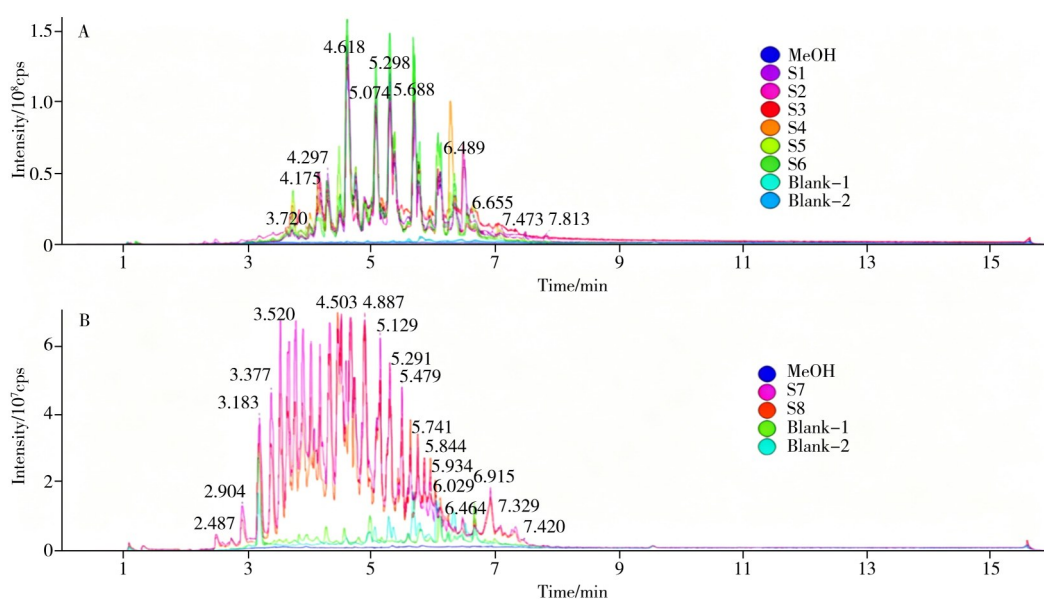


图2 样品经UPLC-Q-TOF MS分析的总离子流色谱图

Fig. 2 The total ion chromatograms of samples analyzed by UPLC-Q-TOF MS
A: S1-S6; B: S7-S8

表3 S1~S6中聚合物成分的UPLC-Q-TOF MS非靶向分析结果

Table 3 The non-targeted analysis results of oligomers by UPLC-Q-TOF MS in the S1-S6

No.	Compound	t_R /min	Formula	CAS#	S1	S2	S3	S4	S5	S6
1	PLA($n=6$)+H ₂ O	3.38	C ₁₈ H ₂₆ O ₁₃	N/A	-	√	-	-	-	-
2	PBS($n=2$)+H ₂ O	3.27	C ₁₆ H ₂₆ O ₉	N/A	-	-	-	-	√	-
3	PBA($n=1$)+HDA+H ₂ O	3.42	C ₁₆ H ₂₆ O ₈	54029652*	-	√	-	√	-	-
4	HDA+EG+EG, cyclic	3.43	C ₁₀ H ₁₆ O ₅	6607-34-7	√	√	√	√	√	√
5	PBS($n=3$)+H ₂ O	3.54	C ₂₄ H ₃₈ O ₁₃	101096925*	-	-	-	-	√	-
6	PBA($n=1$)+BG+H ₂ O	3.59	C ₁₄ H ₂₆ O ₆	20985-13-1	√	√	√	√	√	√
7	HDI+BG, cyclic	3.65	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₄	57902-04-2	√	√	√	-	√	√
8	PBA($n=2$)+H ₂ O	3.72	C ₂₀ H ₃₄ O ₉	101096924*	√	√	√	√	√	√
9	PBS($n=4$)+H ₂ O	3.72	C ₃₂ H ₅₀ O ₁₇	101096930*	-	-	-	-	√	-
10	PBT($n=1$)+PBA($n=1$)+HDA+H ₂ O	3.74	C ₂₈ H ₃₈ O ₁₂	N/A	-	√	-	√	-	-
11	PBS($n=2$), cyclic	3.74	C ₁₆ H ₂₄ O ₈	110365-01-0	-	-	-	-	√	√
12	PBA($n=1$), cyclic	3.78	C ₁₀ H ₁₆ O ₄	777-95-7	√	√	√	√	-	√
13	PBA($n=2$)+glycerol	3.78	C ₂₃ H ₄₀ O ₁₁	N/A	-	-	-	√	-	√
14	PBA($n=2$)+HDA+H ₂ O	3.83	C ₂₆ H ₄₂ O ₁₂	N/A	-	√	-	√	√	√
15	PBA($n=2$)+BG+H ₂ O	3.85	C ₂₄ H ₄₂ O ₁₀	10480731*	√	√	√	√	√	√
16	PBS($n=3$)+BG+H ₂ O	3.86	C ₂₈ H ₄₆ O ₁₄	N/A	-	-	-	-	√	-
17	PBS($n=5$)+H ₂ O	3.90	C ₄₀ H ₆₂ O ₂₁	N/A	-	-	-	-	√	-
18	PBT($n=2$)+PBA($n=1$)+HDA+H ₂ O	3.93	C ₄₀ H ₅₀ O ₁₆	N/A	-	-	-	√	-	-

(续表 3)

No.	Compound	t_R /min	Formula	CAS#	S1	S2	S3	S4	S5	S6
19	HDA+EG+EG+HDA+NPG, cyclic	3.97	C ₂₁ H ₃₄ O ₉	N/A	-	-	-	-	√	-
20	PLA(n=5)+methanol	3.93	C ₁₆ H ₂₄ O ₁₁	N/A	-	√	-	-	-	-
21	PBT(n=1)+PBA(n=1)+H ₂ O	4.00	C ₂₂ H ₃₀ O ₉	N/A	√	√	√	√	√	√
22	PBS(n=4)+BG+H ₂ O	4.07	C ₃₆ H ₅₈ O ₁₈	N/A	-	-	-	-	√	-
23	PBT(n=1)+PBA(n=1)+glycerol, cyclic	4.07	C ₂₅ H ₃₄ O ₁₀	N/A	-	-	-	-	-	√
24	PBT(n=1)+PBA(n=2)+HDA+H ₂ O	4.10	C ₃₈ H ₅₄ O ₁₆	N/A	-	√	-	√	√	√
25	PLA(n=6)+methanol	4.11	C ₁₉ H ₂₈ O ₁₃	140526908*	-	√	-	-	-	-
26	PBS(n=3), cyclic	4.15	C ₂₄ H ₃₆ O ₁₂	N/A	-	-	-	-	√	√
27	PBA(n=3)+H ₂ O	4.19	C ₃₀ H ₅₀ O ₁₃	N/A	√	√	√	√	√	√
28	PBS(n=2)+BG, cyclic	4.24	C ₂₀ H ₃₂ O ₉	N/A	-	-	-	-	√	-
29	HDI+BG+HDA+BG, cyclic	4.29	C ₂₂ H ₃₈ N ₂ O ₈	N/A	√	√	√	-	√	√
30	BDA+BG+BDA+BG+BDA+NPG, cyclic	4.38	C ₂₅ H ₃₈ O ₁₂	N/A	-	-	-	-	√	-
31	PLA(n=6), cyclic	4.34	C ₁₈ H ₂₄ O ₁₂	72835314*	-	√	-	-	-	-
32	PBT(n=1)+PBA(n=3)+H ₂ O	4.47	C ₄₂ H ₆₂ O ₁₇	N/A	√	√	√	√	√	√
33	PBS(n=4), cyclic	4.48	C ₃₂ H ₄₈ O ₁₆	N/A	-	-	-	-	√	-
34	PBT(n=1)+PBA(n=1)+BG+H ₂ O	4.49	C ₂₆ H ₃₈ O ₁₀	N/A	√	√	√	√	√	√
35	PLA(n=7), cyclic	4.52	C ₂₁ H ₂₈ O ₁₄	89756753*	-	√	-	-	-	-
36	PBT(n=1)+PBA(n=2)+H ₂ O	4.55	C ₃₂ H ₄₆ O ₁₃	N/A	√	√	√	√	√	√
37	HDI+BG+TPA+BG, cyclic	4.61	C ₂₄ H ₃₄ N ₂ O ₈	N/A	√	√	√	-	-	-
38	PBA(n=2), cyclic	4.62	C ₂₀ H ₃₂ O ₈	78837-87-3	√	√	√	√	√	√
39	PBA(n=3)+BG+H ₂ O	4.67	C ₃₄ H ₅₈ O ₁₄	N/A	√	√	√	√	√	√
40	TPA+NPG+HDA+BG+H ₂ O	4.75	C ₂₅ H ₃₄ O ₈	N/A	√	√	√	√	√	√
41	PBS(n=5), cyclic	4.76	C ₄₀ H ₆₀ O ₂₀	N/A	-	-	-	-	√	-
42	PBT(n=2)+PBA(n=2)+H ₂ O	4.83	C ₄₄ H ₅₈ O ₁₇	N/A	√	√	-	√	√	√
43	PBT(n=2)+BG+H ₂ O	4.90	C ₂₈ H ₃₄ O ₁₀	N/A	√	√	-	√	√	√
44	HDI+BG+HDA+BG+HDA+BG, cyclic	4.93	C ₃₂ H ₅₄ N ₂ O ₁₂	N/A	√	√	√	-	√	√
45	HDA+BG+HDA+NPG, cyclic	4.93	C ₂₁ H ₃₄ O ₈	N/A	√	√	√	√	-	√
46	PBS(n=6), cyclic	5.00	C ₄₈ H ₇₂ O ₂₄	N/A	-	-	-	-	√	-
47	PBT(n=1)+PBA(n=2)+BG+H ₂ O	5.01	C ₃₆ H ₅₄ O ₁₄	N/A	√	√	√	√	√	√
48	PBT(n=1)+PBA(n=1), cyclic	5.08	C ₂₂ H ₂₈ O ₈	N/A	√	√	√	√	√	√
49	PBA(n=4)+BG+H ₂ O	5.14	C ₄₄ H ₇₄ O ₁₈	N/A	√	√	√	-	√	√
50	PBT(n=1)+PBA(n=1)+glycerol, cyclic	5.16	C ₂₅ H ₃₄ O ₁₀	N/A	-	√	-	-	-	-
51	PBA(n=2)+BG, cyclic	5.17	C ₂₄ H ₄₀ O ₉	N/A	-	√	√	√	√	√
52	PBT(n=2)+PBA(n=3)+H ₂ O	5.18	C ₅₄ H ₇₄ O ₂₁	N/A	-	-	-	-	√	√
53	HDI+BG+TPA+BG+HDA+BG, cyclic	5.26	C ₃₄ H ₅₀ N ₂ O ₁₂	N/A	-	√	-	-	√	√
54	PBA(n=3), cyclic	5.30	C ₃₀ H ₄₈ O ₁₂	129850444*	√	√	√	√	√	√
55	PBT(n=2), cyclic	5.38	C ₂₄ H ₂₄ O ₈	63440-93-7	√	√	√	√	√	√
56	PBT(n=2)+PBA(n=1)+BG+H ₂ O	5.40	C ₃₈ H ₅₀ O ₁₄	N/A	-	-	-	√	-	-
57	PBT(n=1)+PBA(n=3)+BG+H ₂ O	5.42	C ₄₆ H ₇₀ O ₁₈	N/A	√	√	√	√	√	√
58	HDA+BG+HDA+BG+HDA+NPG, cyclic	5.55	C ₃₁ H ₅₀ O ₁₂	N/A	√	√	√	√	√	√
59	HDI+BG+TPA+BG+HDA+BG+HDA+BG, cyclic	5.72	C ₄₄ H ₆₆ N ₂ O ₁₆	N/A	-	√	-	-	-	-
60	PBT(n=2)+PBA(n=2)+BG+H ₂ O	5.64	C ₄₈ H ₆₆ O ₁₈	N/A	-	-	-	√	-	√
61	PBA(n=3)+BG, cyclic	5.74	C ₃₄ H ₅₆ O ₁₃	N/A	√	√	√	√	√	√
62	PBA(n=4), cyclic	5.77	C ₄₀ H ₆₄ O ₁₆	129850442*	√	√	√	√	√	√
63	TPA+NPG+HDA+BG+HDA+BG, cyclic	5.92	C ₃₃ H ₄₆ O ₁₂	N/A	-	√	-	√	-	√
64	HDI+BG+TPA+BG+TPA+BG+HDA+BG, cyclic	6.01	C ₄₆ H ₆₂ N ₂ O ₁₆	N/A	√	-	√	-	√	√
65	PBT(n=1)+PBA(n=3), cyclic	6.07	C ₄₂ H ₆₀ O ₁₆	N/A	√	√	√	√	√	√
66	PBA(n=5), cyclic	6.10	C ₅₀ H ₈₀ O ₂₀	129850430*	√	√	√	√	√	√
67	PBT(n=1)+PBA(n=2)+BG, cyclic	6.12	C ₃₆ H ₅₂ O ₁₃	N/A	√	√	-	-	-	-
68	PBT(n=2)+PBA(n=1), cyclic	6.12	C ₃₄ H ₄₀ O ₁₂	N/A	√	√	√	√	√	√
69	PBT(n=1)+PBA(n=4), cyclic	6.34	C ₅₂ H ₇₆ O ₂₀	N/A	√	√	√	√	√	√
70	PBT(n=2)+PBA(n=2), cyclic	6.36	C ₄₄ H ₅₆ O ₁₆	N/A	√	√	√	√	√	√
71	PBT(n=1)+PBA(n=3)+BG, cyclic	6.39	C ₄₆ H ₆₈ O ₁₇	N/A	-	-	-	√	√	√
72	PBT(n=2)+PBA(n=3), cyclic	6.57	C ₅₄ H ₇₂ O ₂₀	N/A	√	√	√	√	√	√
73	PBT(n=3)+PBA(n=1), cyclic	6.61	C ₄₆ H ₅₂ O ₁₆	N/A	-	√	-	√	√	√
74	PBT(n=1)+PBA(n=2), cyclic	6.72	C ₃₂ H ₄₄ O ₁₂	N/A	√	√	√	√	√	√
75	PBT(n=3)+PBA(n=2), cyclic	6.76	C ₅₆ H ₆₈ O ₂₀	N/A	√	-	-	-	-	-

*presents PubChem CID; N/A presents no CAS number or PubChem CID is available; "√" denotes the targeted compound was detected in the sample; "-" denotes the targeted compound was not detected in the sample

表4 S7与S8中聚合物成分的UPLC-Q-TOF MS非靶向分析结果
Table 4 The non-targeted analysis result of oligomers by UPLC-Q-TOF MS in S7-S8

Number	Compound	t_R /min	Formula	CAS#	S7	S8
1	PLA($n=6$)+H ₂ O	3.38	C ₁₈ H ₂₆ O ₁₃	N/A	√	√
2	PLA($n=7$)+H ₂ O	3.52	C ₂₁ H ₃₀ O ₁₅	153463927*	√	√
3	PLA($n=8$)+H ₂ O	3.64	C ₂₄ H ₃₄ O ₁₇	101747520*	√	√
4	PLA($n=9$)+H ₂ O	3.76	C ₂₇ H ₃₈ O ₁₉	101747521*	√	√
5	PLA($n=10$)+H ₂ O	3.88	C ₃₀ H ₄₂ O ₂₁	101747523*	√	√
6	PLA($n=5$)+methanol	3.93	C ₁₆ H ₂₄ O ₁₁	N/A	√	√
7	PLA($n=11$)+H ₂ O	4.02	C ₃₃ H ₄₆ O ₂₃	101747525*	√	√
8	PLA($n=5$), cyclic	4.08	C ₁₅ H ₂₀ O ₁₀	N/A	√	√
9	PLA($n=6$)+methanol	4.11	C ₁₉ H ₂₈ O ₁₃	140526908*	√	√
10	PLA($n=12$)+H ₂ O	4.16	C ₃₆ H ₅₀ O ₂₅	101747524*	√	√
11	PLA($n=5$)+ethanol	4.17	C ₁₇ H ₂₆ O ₁₁	N/A	√	√
12	PLA($n=7$)+methanol	4.29	C ₂₂ H ₃₂ O ₁₅	139239328*	√	√
13	PLA($n=13$)+H ₂ O	4.3	C ₃₉ H ₅₄ O ₂₇	N/A	√	√
14	PLA($n=6$), cyclic	4.33	C ₁₈ H ₂₄ O ₁₂	72835314*	√	√
15	PLA($n=6$)+ethanol	4.37	C ₂₀ H ₃₀ O ₁₃	142437804*	√	√
16	PLA($n=14$)+H ₂ O	4.44	C ₄₂ H ₅₈ O ₂₉	N/A	√	-
17	PLA($n=8$)+methanol	4.49	C ₂₅ H ₃₆ O ₁₇	N/A	√	√
18	PLA($n=7$), cyclic	4.51	C ₂₁ H ₂₈ O ₁₄	89756753*	√	√
19	PLA($n=7$)+ethanol	4.55	C ₂₃ H ₃₄ O ₁₅	N/A	-	√
20	PLA($n=15$)+H ₂ O	4.58	C ₄₅ H ₆₂ O ₃₁	N/A	√	√
21	PBA($n=2$), cyclic	4.61	C ₂₀ H ₃₂ O ₈	78837-87-3	√	-
22	PLA($n=8$), cyclic	4.66	C ₂₄ H ₃₂ O ₁₆	11238530*	√	√
23	PLA($n=9$)+methanol	4.68	C ₂₈ H ₄₀ O ₁₉	N/A	√	√
24	PLA($n=8$)+ethanol	4.75	C ₂₆ H ₃₈ O ₁₇	142437747*	√	-
25	PBA($n=1$)+PBS($n=1$)+H ₂ O	4.77	C ₁₈ H ₃₀ O ₉	101096923*	√	-
26	PLA($n=10$)+methanol	4.84	C ₃₁ H ₄₄ O ₂₁	N/A	√	√
27	PLA($n=9$), cyclic	4.89	C ₂₇ H ₃₆ O ₁₈	N/A	√	√
28	PLA($n=9$)+ethanol	4.93	C ₂₉ H ₄₂ O ₁₉	N/A	√	√
29	PBT($n=1$)+PBA($n=1$), cyclic	5.06	C ₂₂ H ₂₈ O ₈	N/A	√	-
30	PLA($n=10$)+ethanol	5.08	C ₃₂ H ₄₆ O ₂₁	N/A	√	√
31	PLA($n=10$), cyclic	5.13	C ₃₀ H ₄₀ O ₂₀	N/A	√	√
32	PLA($n=11$)+ethanol	5.22	C ₃₅ H ₅₀ O ₂₃	N/A	√	√
33	PBA($n=3$), cyclic	5.28	C ₃₀ H ₄₈ O ₁₂	129850444*	√	-
34	PLA($n=11$), cyclic	5.29	C ₃₃ H ₄₄ O ₂₂	N/A	√	√
35	PLA($n=12$)+C ₂ H ₆ O	5.35	C ₃₈ H ₅₄ O ₂₅	N/A	-	√
36	PLA($n=12$)+ethanol	5.36	C ₃₈ H ₅₄ O ₂₅	N/A	√	-
37	PBT($n=2$), cyclic	5.36	C ₂₄ H ₂₄ O ₈	63440-93-7	√	-
38	PLA($n=13$)+ethanol	5.46	C ₄₁ H ₅₈ O ₂₇	N/A	√	√
39	PLA($n=12$), cyclic	5.48	C ₃₆ H ₄₈ O ₂₄	102471295*	√	√
40	PLA($n=13$), cyclic	5.62	C ₃₉ H ₅₂ O ₂₆	N/A	√	√
41	PBT($n=1$)+PBA($n=2$), cyclic	5.68	C ₃₂ H ₄₄ O ₁₂	N/A	√	-
42	PLA($n=14$), cyclic	5.74	C ₄₂ H ₅₆ O ₂₈	N/A	√	√
43	PBA($n=4$), cyclic	5.76	C ₄₀ H ₆₄ O ₁₆	129850442*	√	-
44	PLA($n=16$), cyclic	5.94	C ₄₈ H ₆₄ O ₃₂	N/A	√	√
45	PLA($n=17$), cyclic	6.02	C ₅₁ H ₆₈ O ₃₄	N/A	√	√
46	PBT($n=1$)+PBA($n=3$), cyclic	6.05	C ₄₂ H ₆₀ O ₁₆	N/A	√	-
47	PBT($n=2$)+PBA($n=1$), cyclic	6.10	C ₃₄ H ₄₀ O ₁₂	N/A	√	-
48	PBT($n=2$)+PBA($n=2$), cyclic	6.35	C ₄₄ H ₅₆ O ₁₆	N/A	√	-

*presents PubChem CID; N/A presents no CAS number or PubChem CID is available; "√" denotes the target compound was detected in the sample; "-" denotes the targeted compound was not detected in the sample

2.2 GC-MS 识别挥发性/半挥发性有机添加剂

以匹配分数85%为标准,对S1~S8中的GC-MS色谱峰所对应的化合物进行NIST谱库数据匹配和分析,经过功能信息筛选后,检测到10种塑料添加剂。各物质信息及匹配度见表5。

2.3 UPLC-Q-TOF MS 识别不易挥发性有机添加剂

采用UPLC-Q-TOF MS对S1~S8中的物质进行分析并与数据库匹配,筛选出质量误差小于10 ppm、响应值大于3 000的化合物,经功能信息筛选后,能够用于塑料添加剂的共有27个化合物(见表6)。

表5 样品中添加剂的GC-MS分析结果

Table 5 GC-MS analysis results of additives in the samples

No.	Compound	CAS#	Retention time/min	Match score/%								Category
				S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	
1	2, 2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)(AO2246)	119-47-1	21.345	93	-	-	93	90	89	94	88	抗氧化剂
2	芥酸酰胺	112-84-5	22.095	90	92	93	93	93	-	-	-	润滑剂
3	油酰胺	301-02-0	23.215	89	92	92	90	90	88	-	-	润滑剂
4	乙酸硬脂酯	822-23-1	20.030	-	-	-	-	-	-	90	-	润滑剂
5	硬脂酸	57-11-4	19.755	90	90	90	-	88	91	-	-	润滑剂
6	棕榈酸	57-10-3	18.485	92	93	93	94	94	94	-	-	润滑剂
7	柠檬酸三丁酯	77-94-1	19.935	-	-	-	94	-	-	-	-	增塑剂
8	乙酰柠檬酸三丁酯	77-90-7	20.345	-	-	-	91	90	91	-	-	增塑剂
9	2-(2H-苯并三唑-2-基)-4, 6-二叔戊基苯酚	25973-55-1	22.670	-	89	-	-	-	-	-	-	紫外吸收剂
10	2, 6-二异丙基苯胺	24544-04-5	14.565	93	91	91	-	-	-	-	-	成膜剂

"-" denotes that the targeted compound was not detected in the sample

表6 样品中添加剂的UPLC-Q-TOF MS分析结果

Table 6 UPLC-Q-TOF MS analysis results of additives in the samples

No.	Compound	CAS#	Retention time/min	Adduct	Precursor mass(<i>m/z</i>)	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	Category
1	磷酸二苯酯(DPP)	838-85-7	3.62	[M+H] ⁺	251.047 3	√	-	-	-	-	-	-	-	增塑剂
2	柠檬酸三丁酯	77-94-1	5.43	[M+CH ₃ OH+H] ⁺	361.185 3	-	-	-	√	-	-	-	-	增塑剂
3	己二酸二丁酯	105-99-7	5.95	[M+H] ⁺	259.155 0	-	-	-	√	-	-	-	-	增塑剂
4	乙酰柠檬酸三丁酯	77-90-7	6.27	[M+H] ⁺	403.233 7	-	-	-	√	√	√	-	-	增塑剂
5	棕榈酸乙酯	628-97-7	6.59	[M+H] ⁺	285.241 3	-	-	-	√	-	-	-	-	增塑剂
6	邻苯二甲酸酐	85-44-9	5.82	[M+H] ⁺	149.023 8	√	-	√	√	√	√	√	√	增塑剂
7	单棕榈素	542-44-9	7.03	[M+H] ⁺	331.283 8	-	-	-	√	-	√	√	-	增塑剂
8	三丁基丙-1-烯-1, 2, 3-三羧酸酯	7568-58-3	6.04	[M+H] ⁺	343.211 2	-	-	-	√	-	-	-	-	增塑剂
9	磷酸三苯酯(TPP)	115-86-6	5.34	[M+H] ⁺	327.078 4	√	√	√	-	√	-	-	-	增塑/阻燃剂
10	三苯基氧化膦	791-28-6	4.46	[M+H] ⁺	279.096 2	-	-	-	-	-	-	√	√	阻燃剂
11	硬脂酰二乙醇胺	10213-78-2	6.97	[M+H] ⁺	358.365 9	-	-	√	-	-	-	-	-	润滑剂
12	油酰胺	301-02-0	7.10	[M+H] ⁺	282.280 4	√	√	√	√	√	√	-	-	润滑剂
13	芥酰胺	112-84-5	7.80	[M+H] ⁺	338.342 7	√	√	√	√	√	-	-	-	润滑剂
14	棕榈酰胺	629-54-9	6.94	[M+H] ⁺	256.263 4	√	-	-	√	√	√	√	√	润滑剂
15	N-苄基亚麻酰胺	18286-71-0	6.83	[M+H] ⁺	280.264 2	√	√	√	-	√	-	√	√	润滑剂
16	十八烷酰胺	124-26-5	7.35	[M+H] ⁺	284.296 0	-	√	√	√	-	-	√	√	润滑剂
17	二十烷酰胺	51360-63-5	6.91	[M+H] ⁺	312.288 9	-	-	-	-	-	-	√	√	润滑剂
18	双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(UV-770)	52829-07-9	3.51	[M+H] ⁺	481.399 7	-	-	√	-	-	-	-	-	紫外吸收剂
19	4-二异丙基氨基苯甲酸甲酯	20185-55-1	4.69	[M+H] ⁺	250.181 5	√	-	√	-	-	-	-	-	紫外吸收剂
20	2-(2H-苯并三唑-2-基)-4, 6-双(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚(UV-234)	70321-86-7	7.80	[M+H] ⁺	448.238 9	√	-	√	-	-	-	-	-	紫外吸收剂
21	3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛	1620-98-0	5.55	[M+H] ⁺	235.168 9	-	√	√	√	√	√	√	√	抗氧化剂
22	7, 9-二叔丁基-1-氧杂螺(4, 5)十碳-6, 9-二烯-2, 8-二酮	82304-66-3	5.57	[M+H] ⁺	277.177 8	-	-	-	-	-	-	-	√	抗氧化剂
23	双(2, 4-二叔丁基苯基)磷酸酯(BDB-PP)	69284-93-1	6.84	[M+H] ⁺	475.295 7	-	-	-	√	-	-	-	-	抗氧化剂
24	双(2, 4-二叔丁基苯基)甲基亚磷酸酯	89777833*	7.86	[M+H] ⁺	473.317 7	√	√	-	√	√	√	-	-	抗氧化剂
25	三(2, 4-二叔丁基苯基)磷酸酯(AO168)	31570-04-4	10.97	[M+H] ⁺	647.457 8	-	-	-	√	-	-	-	-	抗氧化剂

(续表6)

No.	Compound	CAS#	Retention time/min	Adduct	Precursor mass(<i>m/z</i>)	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	Category
26	N, N-二甲基-十八烷胺	124-28-7	7.48	[M+H] ⁺	298.3092	-	-	-	-	-	-	√	-	抗静电剂
27	双(3, 4-二甲苯基)山梨醇	135861-56-2	4.94	[M+H] ⁺	415.2271	-	√	-	√	-	-	√	√	成核剂

*presents PubChem CID; "√" denotes the targeted compound was detected in the sample; "-" denotes the targeted compound was not detected in the sample

其中, 添加剂柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯、芥酸酰胺、油酰胺在UPLC-Q-TOF MS和GC-MS中同时检出, UPLC-Q-TOF MS适用于中等至强极性、热不稳定化合物, 而GC-MS适用于挥发性、热稳定化合物, 上述4种添加剂是在基于不同分离机制与离子化原理的仪器上同时检出, 有力地排除了因单一仪器方法可能带来的假阳性干扰, 显著提升了化合物鉴定结果的准确性。

另外, 选择代表性组分AO168、BDBPP、AO2246、TPP和DPP的混合标准溶液, 利用UPLC-MS/MS分析, 标准品和样品中各物质的提取离子流见图3。对比发现, AO168(*m/z* 647.5>147.0, 647.5>235.0)、BDBPP(*m/z* 475.3>251.0, 475.3>363.1)、AO2246(*m/z* 339.2>147.0, 339.2>162.9)、TPP(*m/z* 327.0>77.0, 327.0>153.1)和DPP(*m/z* 251.0>77.0, 251.0>152.9)的保留时间和离子对均与对应的标准品一致, 进一步验证了筛查结果的准确性。

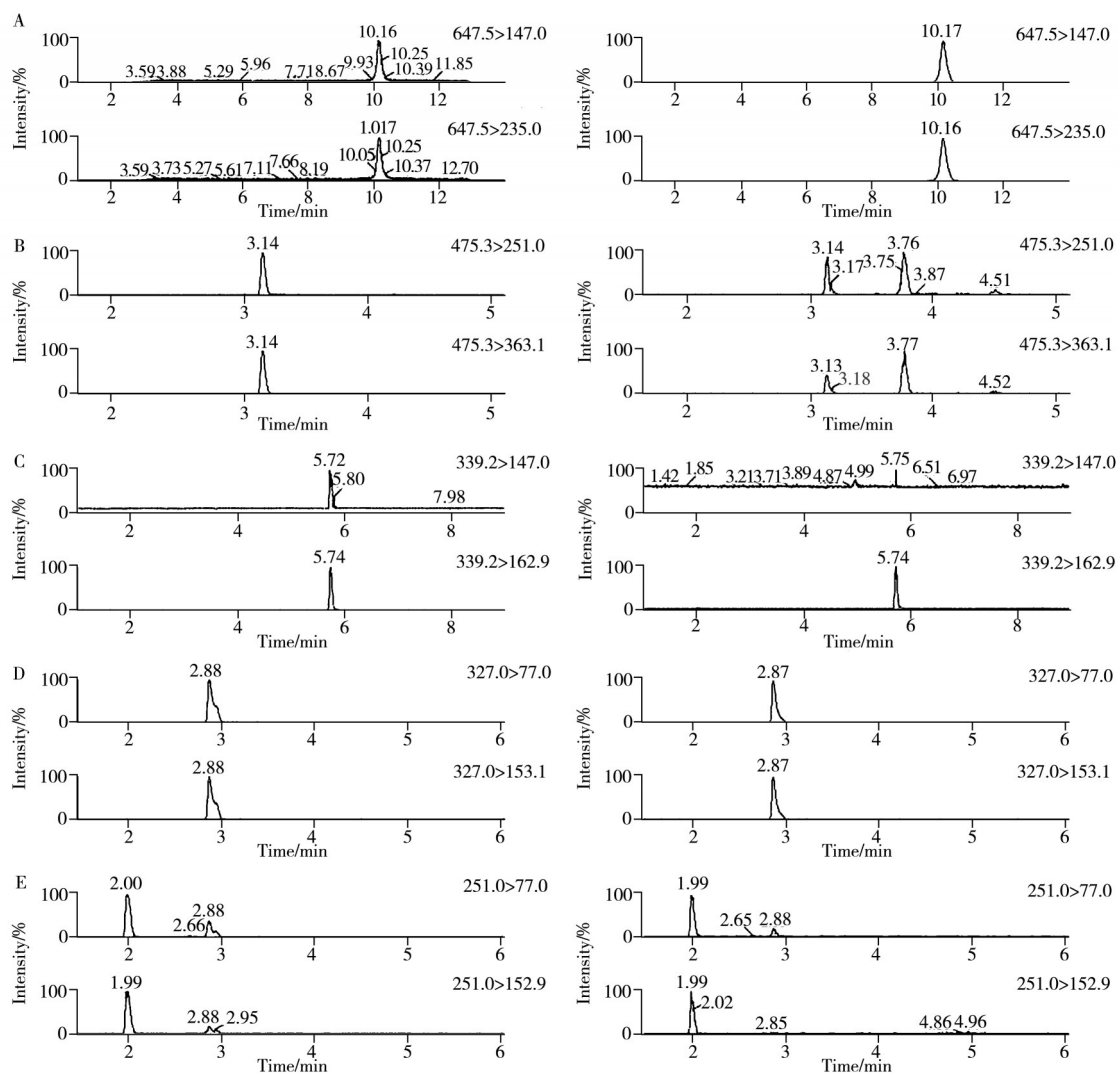


图3 标准品(左)和样品(右)中各物质的提取离子流图

Fig. 3 The extracted ion chromatograms(EICs) of the targeted substances in the standard(left) and the sample(right)

A: AO168; B: BDBPP; C: AO2246; D: TPP; E: DPP

2.4 生物降解塑料小分子添加剂分析

通过 UPLC-Q-TOF MS 和 GC-MS 共筛查出 34 种添加剂, 涵盖增塑剂、成核剂、抗氧化剂、抗静电剂、润滑剂、紫外吸收剂、阻燃剂及合成中间体九大类, 具体比例如图 4A 所示, 润滑剂、增塑剂和抗氧化剂检出数量居多, 其中磷酸三苯酯同时具备阻燃与增塑双重功能。各样品(S1~S8)中添加剂的检出数量(如图 4B), 分布在 10~20 种之间。添加剂在不同样品中的检出频率如图 4C 所示。其中, 有 2 种添加剂在 7 个样品中全部检出; 11 种添加剂的检出率为 50%~79%; 4 种添加剂的检出率为 30%~49%; 其余 17 种添加剂的检出率低于 30%。

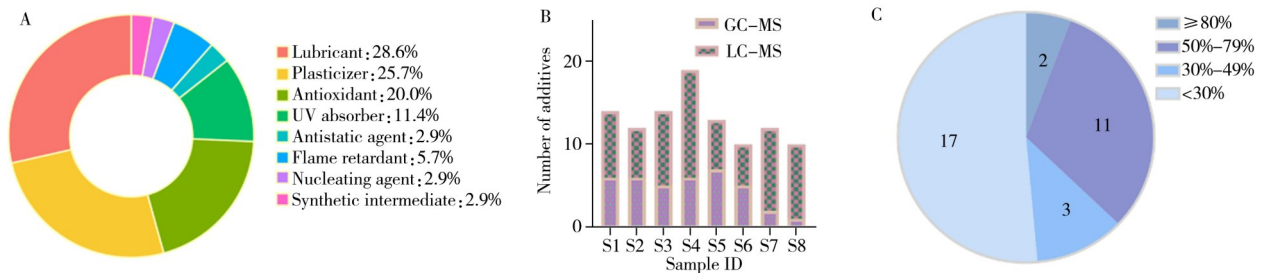


图 4 有机添加剂个数统计: 添加剂种类分布(A)、样品中添加剂的检出个数(B)、添加剂的检出频率(C)

Fig. 4 Statistics of organic additives: category distribution of additives(A), number of additives detected in each sample(B), detection frequency of each additive(C)

邻苯二甲酸酐在 7 个样品中均有检出, 《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)^[28]规定该物质可按生产需要适量添加。在 S4 购物袋中检出己二酸二丁酯, 该物质是一种低毒、综合性能优良的环保型增塑剂, 具有卓越的耐低温性能, 其综合危害远低于传统邻苯二甲酸酯类。柠檬酸酯类增塑剂则具有增塑效率高、相容性好、不易挥发等特点, 是替代邻苯二甲酸酯类的合适选择。本研究在购物袋中检出了柠檬酸三丁酯(TBC)和乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)。此外, 单棕榈素作为一种高效的表面活性剂和乳化剂, 也可归类为增塑剂。硬脂酸和棕榈酸是合成柠檬酸酯(如 ATBC)及环氧脂肪酸酯等环保增塑剂的关键原料, 它们可能来源于生物可降解原料本身或其加工过程, 相关风险较低。

抗氧化剂在塑料中的主要作用是延缓或抑制其在加工、储存、使用及回收过程中因氧化引起的降解, 从而防止材料老化, 延长使用寿命。本研究在 7 个样品中均检出 3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛。此外, 在 6 个样品中检出 AO2246, 该物质属于受阻酚类高效抗氧化剂, 常与辅助抗氧化剂(如 AO168)协同使用。例如, 在 S4 样品中同时检出 AO2246 和 AO168, 并检测到 AO168 的水解产物 BDBPP, 印证了二者在实际体系中的使用与转化^[29]。

在 3 个地膜样品中均检出磷酸三苯酯, 《消费品中重点化学物质使用控制指南》(GB/T 39498-2020)^[30]明确规定了该物质在材质为聚合物的玩具及玩具部件中的迁移量。在 2 个餐盒样品中均检出三苯基氧化膦, 该物质常用于食品包装盒的防伪。地膜和购物袋中检出较多的还有酰胺类润滑剂, 如油酰胺、芥酰胺, 在美国(FDA)、德国、日本等国许可其用于制作食品包装材料。

3 结论

本研究对农用地膜、购物袋和餐盒三类生物降解塑料制品进行成分筛查分析, FTIR 结果表明地膜与购物袋的主要成分为 PBAT, 餐盒的主要成分为 PLA。进一步借助 UPLC-Q-TOF MS 分析, 在地膜与购物袋中检出 PBS 或 PLA, 在餐盒中检出少量 PBAT。这表明对于样品中含量较低的聚合物组分, UPLC-Q-TOF MS 可作为 FTIR 方法的有效补充, 提升整体分析的覆盖范围。另外, 共筛查出 9 类 34 种添加剂, 邻苯二甲酸酐及抗氧化剂 3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛的检出频率较高; 亦检出了环保型增塑剂(如柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三丁酯)、磷系阻燃剂以及酰胺类润滑剂。该方法可为生物降解塑料中痕量成分的筛查提供分析路径。

参考文献:

- [1] Michaela K R, Martine G, Madelyn M, Gupeng L, Changrong Y, Mondira B, Henny O, Ji M, Wen C, Xiner S, Siyang R, Cui J X, Christopher C, Dave C, Davey L J, Richard P E, Charlotte E M L. *J. Hazard. Mater.*, **2025**, 488: 137147.
- [2] Sakshi S, Mehvish H, Eram S R, Yogesh K, Khalid B, Shumaila J, Kulsum J. *Discover Food*, **2025**, 5(1): 1-20.
- [3] An R Q, Wang J S, Cao L Z, Yue X H, Zheng S P, Zhao Y B, Dai J Y, Zhang K. *Environ. Sci. Technol.*, **2025**, 59(48): 26157-26170.
- [4] Chen W Z, Jolie M M, Darcy C B, Husein A, Robert C A, Peng H. *Environ. Sci. Technol.*, **2025**, 59(23): 11842-11852.
- [5] He M Y, Xu M X, Ling Y, Yong W, Yang M L, Guo W. *Analyst*, **2025**, 150(11): 2420-2429.
- [6] Miyake Y, Tokumura M, Nakayama H, Wang Q, Amagai T, Ogo S, Kume K, Kobayashi T, Takasu S, Ogawa K, Kannan K. *Sci. Total Environ.*, **2017**, 601/602: 1333-1339.
- [7] Liu Y H, Wang Z J, Zhang Q, Bai H, Cai Y Q, Yan Z, Lv Q. *J. Chromatogr. A*, **2019**, 1598: 1-12.
- [8] Garrigós M C, Marín M L, Cantó A, Sánchez A. *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1061(2): 211-216.
- [9] Paola R, Melania L, Marco R. *Mass Spectrom. Rev.*, **2025**, 44(6): 947-988.
- [10] Zhang Y, Sun S Q, Xing X B, Du Z X, Guo Q Z, Yu W L. *Anal. Chem.*, **2016**, 88(13): 6749-6757.
- [11] Li N, Xia Y I, Li Y, Jia Q, Qiu J, Xu Y Y, Wang Z, Liu Z, Qian Y Z. *Microchem. J.*, **2023**, 190: 108584.
- [12] Monclús L, Arp H P H, Groh K J, Faltynkova A, Loseth M E, Muncke J, Wang Z, Wolf R, Zimmermann L, Wagner M. *Nature*, **2025**, 643: 349-355.
- [13] Wu J J, Ye L, Zhi C H, Xia Y N. *J. Instrum. Anal.* (吴景杰, 叶蕾, 支朝晖, 夏伊宁. 分析测试学报), **2021**, 40(11): 1627-1632.
- [14] Moschet C, Lew B M, Hasenbein S, Anumol T, Young T M. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51(3): 1553-1561.
- [15] Stapleton H M, Sharma S, Getzinger G, Ferguson P L, Gabriel M, Webster T F, Blum A. *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, 46(24): 13432-13439.
- [16] Leroy A, Ribeiro S, Grossiord C, Alves A, Vestberg R H, Salles V, Brunon C, Gritsch K, Grosogeat B, Bayon Y. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **2017**, 28(6): 87.
- [17] Kijchavengkul T, Auras R, Rubino M. *Polym. Test.*, **2009**, 27(1): 55-60.
- [18] Yang S L, Wu Z H, Yang W, Yang M B. *Polym. Test.*, **2008**, 27(8): 957-963.
- [19] Zhang J M, Harumi S, Hideto T, Isao N, Yukihiko O. *Macromolecules*, **2005**, 38(5): 1822-1828.
- [20] Rimoli M G, Avallone L, de Caprariis D, Galeone A, Forni F, Vandelli M A. *J. Control. Release*, **1999**, 58(1): 61-68.
- [21] Pozo C, Rodríguez-Llamazares S, Bouza R. *J. Polym. Res.*, **2018**, 25(12): 1.
- [22] Warren F J, Gidley M J, Flanagan B M. *Carbohydr. Polym.*, **2016**, 139: 35-42.
- [23] Patil S, Chawla R, Krebs de Souza C, Ezati P, Kalita P, Roy S. *Food Packag. Shelf Life*, **2026**, 54: 101715.
- [24] Oyama H T, Tanaka Y, Hirai S, Shida S, Kadosaka A. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2011**, 49(5): 342-354.
- [25] Yan L, Lu G J, Abdalkarim S Y H, Wang L H, Chen Z M, Lu W D, Yu H Y. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 255: 128264.
- [26] Mao H I, Chan T H, Yen H C, Tsai W C, Lin S Y, Wang C Y, Lin Y K, Chen C W. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2025**, 142(37): e57447.
- [27] McKeown P, Jones M D. *Sustain. Chem.*, **2020**, 1(1): 1-22.
- [28] GB 9685-2016. National Food Safety Standard: Additives Used in Food Contact Materials and Articles. National Standards of the People's Republic of China(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. 中华人民共和国国家标准).
- [29] Ding Z Y, Liu Y, Cheng X Y, Feng Y C, Wang J F, Ye N S, Wang Y. *J. Food Compos. Anal.*, **2025**, 148: 108616.
- [30] GB/T 39498-2020. Guideline for Use and Control of Key Chemical Substances in Consumer Products. National Standards of the People's Republic of China(消费品中重点化学物质使用控制指南. 中华人民共和国国家标准).

(责任编辑: 丁 岩)