

# 高压液相色谱法测定食品接触材料水性模拟液中 2,4-二羟基二苯甲酮

郝成婷<sup>1</sup>, 王红松<sup>2\*</sup>, 王文辉<sup>3</sup>, 孙文文<sup>3</sup>, 汤礼军<sup>2</sup>, 韩品新<sup>3</sup>

(1. 常州大学, 常州 213022; 2. 常州出入境检验检疫局, 常州 213003;  
3. 常州进出口工业及消费品安全检测中心, 常州 213022)

**摘要:** **目的** 探讨高压液相色谱法测定食品接触材料水性模拟液中 2,4-二羟基二苯甲酮的方法。**方法** 食品接触材料经水、10%乙醇(v/v)、20%乙醇(v/v)、50%乙醇(v/v)以及 3%乙酸(w/v)5 种不同水性模拟液提取后, 以 Agilent HC-CN 为分析柱, 甲醇:水(55:45, v/v)为流动相, 经 UV 检测器( $\lambda=290$  nm)进行定量分析。**结果** 5 种不同水性模拟液中 2,4-二羟基二苯甲酮在 0.5~10.0 mg/L 浓度范围内线性关系均良好( $r=0.9999$ ), 检测限( $S/N=3$ )均为 0.02 mg/L。在低、中、高 3 个不同添加水平下进行加标回收率实验, 2,4-二羟基二苯甲酮的平均回收率为 84.0%~96.9%, RSD( $n=6$ )为 0.85%~4.60%。**结论** 本方法简单、快速、准确, 完全能够满足食品接触材料日常检验的需要。

**关键词:** 2,4-二羟基二苯甲酮; 食品接触材料; 水性模拟液; 高压液相色谱

## Determination of 2,4-dihydroxy benzophenone in aqueous food simulants of food contact materials by high-pressure liquid chromatography

HAO Cheng-Ting<sup>1</sup>, WANG Hong-Song<sup>2\*</sup>, WANG Wen-Hui<sup>3</sup>, SUN Wen-Wen<sup>3</sup>,  
TANG Li-Jun<sup>2</sup>, HAN Pin-Xin<sup>3</sup>

(1. Changzhou University, Changzhou 213022, China; 2. Changzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine, Changzhou 213003, China; 3. Changzhou Safety Testing Center for Import-Export Industrial and Consumable Products, Changzhou 213022, China)

**ABSTRACT: Objective** To develop a method for determination of 2,4-dihydroxy benzophenone in aqueous food simulants of food contact materials by high-pressure liquid chromatography. **Methods** Samples were extracted by distilled water, 10%(v/v) ethanol aqueous solution, 20% (v/v) ethanol aqueous solution, 50% (v/v) ethanol aqueous solution and 3% (w/v) acetic acid aqueous solution. The extracts were separated on an Agilent HC-CN analytical column with a mixture of methanol-water (55: 45, v/v) as mobile phase and detected by an ultraviolet detector at a wavelength of 290 nm. **Results** The limit of detection ( $S/N=3$ ) for 2,4-dihydroxy benzophenone in 5 aqueous food simulants was 0.02 mg/L with a good linear correlation ( $r=0.9999$ ) in the range of 0.5~10.0 mg/L. The mean recovery of the compound at 3 different spiked levels was 84.0%~96.9%, with the relative standard deviation ( $n=6$ ) 0.85%~4.60%. **Conclusion** The method is simple, rapid and accu-

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2012IK207)

**Fund:** Supported by Science Foundation of State Administration for Quality Supervision and Inspection and Quarantine (2012IK207)

\*通讯作者: 王红松, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料检测。E-mail: wanghs@jsciq.gov.cn

\*Corresponding author: WANG Hong-Song, Engineer, Changzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine, No. 1268, Longjin Road, Xinbei District, Changzhou 213022, China. E-mail: wanghs@jsciq.gov.cn

rate, which could be used in the detection of 2,4-dihydroxy benzophenone in food contact materials.

**KEY WORDS:** 2,4-dihydroxy benzophenone; food contact materials; aqueous food simulant; high pressure liquid chromatography

## 1 引言

近年来,在食品包装的印刷工艺中,环保高效的UV型油墨,由于其不含有机溶剂,且具有瞬时干燥、低能耗、少污染、印刷质量好、生产效率高的特点,而被广泛使用<sup>[1-3]</sup>。在UV型油墨的固化过程中,需要加入一定量的紫外光引发剂,以引发整个固化化学反应过程。目前,二苯甲酮类物质(如2,4-二羟基二苯甲酮)是性价比较高的一大类紫外光引发剂,它被人们广泛使用<sup>[4]</sup>。

但最近研究发现,UV油墨固化完成后,其中残留的紫外光引发剂在一定的条件下可以发生化学迁移或者通过物理接触污染包装内食品,从而对人体健康造成潜在危害<sup>[5-8]</sup>。2009年4月,欧盟食品和饲料快速预警系统(RASFF)通报了在早餐燕麦片中首次检测出紫外光引发剂4-甲基二苯甲酮<sup>[9-10]</sup>。为此,欧洲(EU) No 10/2011法规<sup>[11]</sup>和我国新颁布的GB 9685-2008<sup>[12]</sup>明确规定食品包装材料中2,4-二羟基二苯甲酮的特定迁移量(SML)不得超过6.0 μg/g。

目前,以合适的模拟物代替食品,建立食品接触材料水性模拟物中2,4-二羟基二苯甲酮的测定方法尚未见文献报道。因此,本文采用高压液相色谱法,对食品接触材料在水、10%乙醇(v/v)、20%乙醇(v/v)、50%乙醇(v/v)以及3%乙酸(w/v)5种水性食品模拟液中2,4-二羟基二苯甲酮进行定量测定,以满足检验部门日常监管的需要。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器

高压液相色谱仪(美国 Agilent 1200 Series,配有紫外检测器及化学工作站);超纯水器(美国 Millipore 公司);分析天平(AG 285,德国梅特勒托利多公司);津腾微空滤膜过滤器(天津市津腾实验设备有限公司)。

### 2.2 试剂

甲醇(色谱纯,德国 GmbH 公司);实验用水为三

级水(美国 Millipore 公司超纯水器制备);乙醇(分析纯,上海国药集团);冰醋酸(分析纯,上海国药集团);2,4-二羟基二苯甲酮(纯度≥99%,Alfa Aesar 公司)。

### 2.3 高压液相色谱条件

色谱柱:Agilent HC-CN 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相:甲醇-水(55:45, v/v)混合溶液;流速:1.0 mL/min;进样量:20 μL;柱温:35 °C;紫外检测波长:290 nm。

### 2.4 标准工作溶液的制备

#### 2.4.1 标准储备液的制备

称取2,4-二羟基二苯甲酮标准品0.1 g于100 mL容量瓶中(精确至0.1 mg),用甲醇定容至刻度,摇匀配成1000 mg/L的标准储备溶液,4 °C避光保存。

#### 2.4.2 标准工作液的制备

准确移取适量的标准储备液用水逐级稀释成浓度分别为0.5、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mg/L的2,4-二羟基二苯甲酮标准工作溶液。采用同样的方式,分别用10%乙醇(v/v)、20%乙醇(v/v)、50%乙醇(v/v)和3%乙酸(w/v)配制同样浓度系列的标准工作溶液。

### 2.5 样品的处理及测定

按照欧盟82/711/EEC<sup>[13]</sup>的要求,根据食品接触材料样品的实际使用条件和拟装食品的性质,选择合适的水性模拟液、浸泡时间以及浸泡温度。按照1 dm<sup>2</sup>内表面积浸泡100 mL水性模拟液,经适当密封后直接浸泡。如果样品的内表面无法直接放置浸泡液,可以用测试池的方式进行浸泡。浸泡完成后取2 mL浸泡液,过0.45 μm滤膜,上机测定。

## 3 结果与分析

### 3.1 紫外检测波长的选择

配制10 mg/L的2,4-二羟基二苯甲酮水溶液进行紫外扫描。如图1所示,2,4-二羟基二苯甲酮的紫外最大吸收在290 nm,因此本方法选择的紫外检测波长为290 nm。

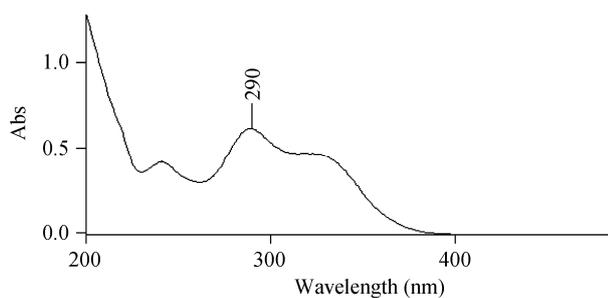


图1 2,4-二羟基二苯甲酮标准溶液的紫外光谱图  
Fig. 1 UV spectrum of 2,4-dihydroxy benzophenone standard solution

### 3.2 流动相的选择

考察了在不同流动相极性条件下, Agilent HC-CN 柱对 2,4-二羟基二苯甲酮的色谱分离情况, 结果如图 2 所示。由于 2,4-二羟基二苯甲酮属于弱极性物质, 随着流动相极性增大, 2,4-二羟基二苯甲酮在 CN 色谱柱上的保留时间延长。当流动性为甲醇:水(55:45)时, 目标物峰型良好, 完全满足色谱分析的要求; 当再增加流动相的极性时, 保留时间进一步延

长, 目标物的色谱峰出现拖尾, 半峰宽变大, 因此本方法选择甲醇:水(55:45)为最佳流动相。

### 3.3 线性关系和检出限

将 5 种模拟物标准工作溶液(浓度分别为 0.5、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mg/L)依次从低浓度到高浓度, 按照 2.3 高压液相色谱条件进行 HPLC 分析。以标准工作液的浓度(mg/L)为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线。结果如表 1 所示, 5 种水性模拟液在 0.5~10.0 mg/L 范围内线性良好, 将 5 种模拟物的标准工作溶液逐级稀释, 以 3 倍信噪比( $S/N=3$ )确定仪器的检出限。

### 3.4 方法的回收率和精密度

采用经测定不含 2,4-二羟基二苯甲酮的塑料复合包装袋为空白样, 对 5 种模拟液分别进行添加回收率和精密度实验, 样品添加不同浓度的标准溶液, 在本方法的条件下进行高压液相色谱测定。结果见表 2 所示, 在低、中、高 3 个添加水平下(每个添加浓度平行测定 6 次), 2,4-二羟基二苯甲酮回收率在 84.0%~96.9%,  $RSD(n=6)$ 为 0.85%~4.60%。

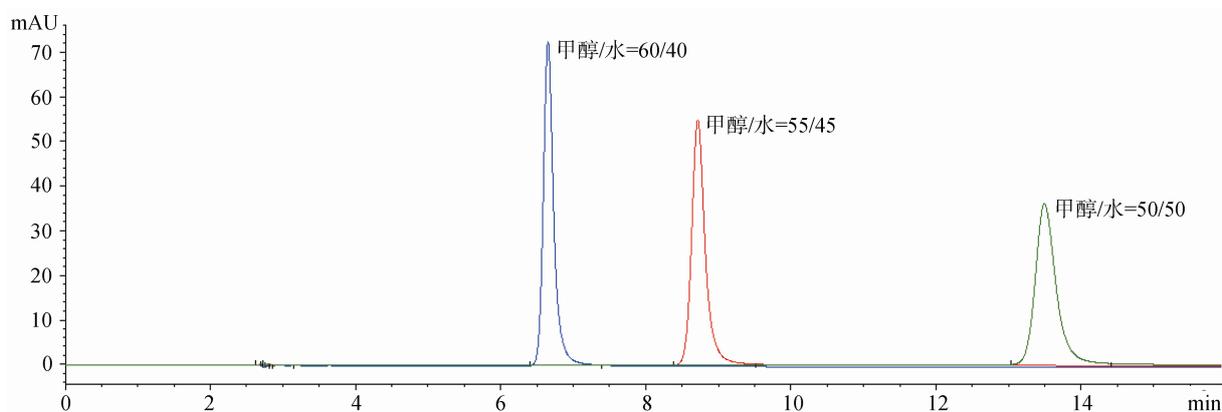


图2 2,4-二羟基二苯甲酮标准溶液在不同极性流动相下的色谱图

Fig. 2 Liquid chromatogram of 2,4-dihydroxy benzophenone standard solution in different polar mobile phase

表1 2,4-二羟基二苯甲酮 5 种模拟物标准溶液的线性方程、相关系数及检出限

Table 1 Linear equations, correlation coefficients and detection limit of 2,4-dihydroxy benzophenone in 5 food stimulates

模拟物	线性方程	相关系数( $r$ )	检测限(mg/L)
水	$Y=70.55X+0.21$	0.9999	0.02
10%乙醇水溶液	$Y=74.29X-0.34$	0.9999	0.02
20%乙醇水溶液	$Y=74.78X-0.22$	0.9999	0.02
50%乙醇水溶液	$Y=74.33X-0.40$	0.9999	0.02
3%乙酸水溶液	$Y=75.38X-0.92$	0.9999	0.02

表 2 方法的回收率及精密度实验( $n=6$ )  
Table 2 Recovery and precision of this method ( $n=6$ )

模拟物	添加水平(mg/L)	平均测定值(mg/L)	RSD (%)	平均回收率(%)
水	0.050	0.043	3.30	86.0
	0.600	0.540	3.90	90.0
	10.000	9.680	0.85	96.8
3% (w/v) 乙酸溶液	0.050	0.043	4.60	86.0
	0.600	0.530	1.90	88.3
	10.000	9.630	0.92	96.3
10% (v/v) 乙醇溶液	0.050	0.042	4.60	84.0
	0.600	0.540	3.10	90.0
	10.000	9.670	1.10	96.7
20% (v/v) 乙醇溶液	0.050	0.043	2.90	86.0
	0.600	0.530	2.70	88.3
	10.000	9.690	1.00	96.9
50% (v/v) 乙醇溶液	0.050	0.043	3.40	86.0
	0.600	0.520	3.30	86.7
	10.000	9.690	1.00	96.9

## 4 结 论

本文建立了用高压液相色谱法测定食品接触材料水性模拟液中 2,4-二羟基二苯甲酮的方法。通过实验发现, 本方法操作简便, 线性关系良好, 检测限低, 加标回收率好, 精密度高, 可以满足食品接触材料的日常检验要求。

### 参考文献

- [1] 王红松, 陈明, 汤礼军. 高效液相色谱法同时测定食品包装水性模拟液中二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(2): 272-273.  
Wang HS, Chen M, Tang LJ. Simultaneous determination of benzophenone and 4-methyl benzophenone in aqueous food simulants of food packaging by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2011, 21(2): 272-273.
- [2] 李中皓, 唐纲岭, 王庆华, 等. 超高效液相色谱法测定卷烟包装纸中的二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮[J]. 现代食品科技, 2011, 27(10): 1276-1280.  
Li ZH, Tang GL, Wang QH, *et al.* Determination of benzophenone and 4-methylbenzophenone residual content in cigarette Packing Paper [J]. Mod Food Sci Technol, 2011, 27(10): 1276-1280.
- [3] 李中皓, 李雪, 王庆华, 等. 顶空-气质联用内标法检测印刷墨中的苯及苯系物[J]. 现代食品科技, 2011, 27(5): 587-690.  
Li ZH, Li X, Wang QH, *et al.* Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (btx) in printing ink by head-space-GC/MS with internal standard [J]. Mod Food Sci Technol, 2011, 27(5): 587-690.
- [4] 陈月霞. 紫外光固化胶印油墨固化速度研究[J]. 信息记录材料, 2006, 7(5): 12-18.  
Chen YX. The curing rate of UV-cured offset ink [J]. Inform Rec Mater, 2006, 7(5): 12-18.
- [5] 刘春波, 陆舍铭, 李希强, 等. 吹扫捕集-气相色谱检测卷烟包装材料中的苯系物[J]. 光谱实验室, 2008, 25(5): 801-803.  
Liu CB, Lu SM, Li XQ, *et al.* Determination of benzene series, benzaldehyde and phenol in cigarette packing material by Purge, Trap and Gas Chromatography [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2008, 25(5): 801-803.
- [6] Sagritini G, Manes J, Giardina D. Determination of isopropyl thioxanthone (ITX) in fruit juices by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-mass spectrometry [J]. J Agr Food Chem, 2006, 54(20): 7947-7952.
- [7] Anderson WA, Castle L. Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food [J]. Food Addit Contam, 2003, 20(6): 607-618.
- [8] 杜黎明, 许庆琴. 气相色谱法同时测定塑料食品包装袋中 4 种有机残留物[J]. 分析化学, 1999, 27(3): 372-372.  
Du LM, Xu QQ. Determination of 4 kinds of solvent residues in

- plastic food packaging material by gas chromatography[J]. Chin J Anal Chem, 1999, 27(3): 372-372.
- [9] RASFF Weekly Overview Reports, 2009. [http://ec.europa.eu/food/food/rapidalert/archive\\_en.htm](http://ec.europa.eu/food/food/rapidalert/archive_en.htm)
- [10] Standing Committee on the Food Chain and Animal Health Section Toxicological Safety. Conclusions of the meeting, 2009.
- [11] (EU) No 10/2011 关于预期与食品接触的塑料材料和制品的委员会法规[S].  
(EU) No. 10/2011 Plastic materials and articles intended to come into contact with food [S].
- [12] GB 9685-2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].  
GB 9685-2008 Hygienic standards for uses of additives in food containers and packaging materials [S].
- [13] (EU) 82/711/EC 关于与食品接触的塑料材料和制品中组分迁移检测的基本规定[S].  
(EU) 82/711/EC Basic rules for testing migration of the consti-

tents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs [S].

(责任编辑:赵静)

### 作者简介



郝成婷, 工程师, 硕士研究生, 主要研究为食品接触材料检测。

E-mail: HCT823118@163.com



王红松, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料检测。

E-mail: wanghs@jsciq.gov.cn