

高压液相色谱法测定纸质食品接触材料中 亚甲基双硫氰酸酯的迁移量

丁岚, 马强*, 李文涛, 马会娟, 李晶瑞, 孟宪双, 陈云霞, 白桦

(中国检验检疫科学研究院, 北京 100123)

摘要: **目的** 建立纸质食品接触材料中亚甲基双硫氰酸酯迁移量的高压液相色谱测定方法。**方法** 食品模拟物(水、3%乙酸水溶液、10%乙醇水溶液和橄榄油)中的亚甲基双硫氰酸酯通过高压液相色谱进行分离, 采用二极管阵列检测器进行测定。水基食品模拟物直接进样, 油基食品模拟物经乙腈萃取后进样, 外标法定量。**结果** 3种水基食品模拟物中, 亚甲基双硫氰酸酯在 0.5~50 mg/L 范围内线性关系良好, 定量下限为 0.5 mg/L, 平均回收率为 88.2%~97.4%, 相对标准偏差为 0.44%~6.54%; 油基食品模拟物中, 亚甲基双硫氰酸酯在 1.0~20 mg/kg 范围内线性关系良好, 定量下限为 1.0 mg/kg, 平均回收率为 99.3%~104.7%, 相对标准偏差为 0.75%~3.15%。**结论** 该方法准确、简便、快速, 可用于纸质食品接触材料中亚甲基双硫氰酸酯迁移量的实际检验工作。

关键词: 纸质食品接触材料; 亚甲基双硫氰酸酯; 迁移量; 高压液相色谱法

Determination of methylene dithiocyanate migration from food contact paper materials by high pressure liquid chromatography

DING Lan, MA Qiang*, LI Wen-Tao, MA Hui-Juan, LI Jing-Rui, MENG Xian-Shuang,
CHEN Yun-Xia, BAI Hua

(Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, China)

ABSTRACT: Objective An analytical method for the detection of methylene dithiocyanate migration from food contact paper materials by high pressure liquid chromatography was established. **Methods** Methylene dithiocyanate migrated into the food simulants (water, 3% aqueous acetic acid solution, 10% aqueous ethanol solution and refined olive oil) was separated and detected by high pressure liquid chromatography coupled with diode array detector. The water-based food simulants were subjected to instrumental analysis directly and the oil-based food simulant was extracted by acetonitrile and then analyzed and quantitated with external standard method. **Results** This method showed a good linearity for methylene dithiocyanate in the range of 0.5~50 mg/L in the 3 water-based food simulants with the limit of quantification of 0.5 mg/L. The mean recoveries at three spiked levels were in the range of 88.2%~97.4% with relative standard deviations of 0.44%~6.54%. Me-

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2013BAK04B03)、国家质检总局科技计划项目(2013IK024)、中国检验检疫科学研究院基本科研业务费专项基金项目(2012JK021)

Fund: Supported by the National Key Technology Research and Development Program of China (2013BAK04B03), Science Research Program of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China (2013IK024), and Science Research Program of Chinese Academy of Inspection and Quarantine (2012JK021)

*通讯作者: 马强, 副研究员, 主要研究方向为消费品中化学有害物质检测技术及风险评估。E-mail: maqiang1129@yahoo.com.cn

*Corresponding author: MA Qiang, Associate Professor, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, No. A3, Gaobeidian North Road, Chaoyang District, Beijing 100123, China. E-mail: maqiang1129@yahoo.com.cn

thylene dithiocyanate exhibited a good linearity in the range of 1.0~20 mg/kg with the limit of quantification of 1.0 mg/kg. The mean recoveries at 3 spiked levels were between 99.3% and 104.7% with relative standard deviations of 0.75%~3.15%. **Conclusion** The method is accurate, simple, and rapid, and it can be used for the determination of methylene dithiocyanate in food contact paper materials.

KEY WORDS: food contact paper materials; methylene dithiocyanate; migration; high pressure liquid chromatography

食品接触材料泛指与食品直接或间接接触的材料和制品,通常包括食品容器、食品器具和食品包装材料。近年来,我国发生多起由于食品接触材料卫生安全问题引发的突发性食品安全事件,如苏泊尔不锈钢炊具中“锰”超标、“双酚A”毒奶瓶事件等。与食品接触的包装容器及材料的安全、卫生、健康、环保等问题已引起各国管理部门和广大消费者的普遍关注。美国、欧盟、日本等发达国家都对食品接触材料制定了相应的法律法规和限量标准,并实施了严格的市场准入管理制度。食品接触材料的卫生安全标准已成为发达国家设立技术壁垒的新领域。食品包装又被称为“特殊食品添加剂”,是现代食品工业中最后一道重要的工序,纸质包装材料可以制成袋、盒、罐等容器,在食品行业中被广泛应用。但是,在纸的生产过程中常常需要添加一些化学物质,随着与食品长时间的接触,化学物质很容易转移至食品中,从而对人体健康构成一定的潜在危害^[1-2]。同时,随着回收纸被用于食品接触材料,纸上残留的化学物质也会发生迁移,国内外均有文献报道原浆纸和回收纸中检出抗氧化剂^[3]、增塑剂^[4-5]等。

亚甲基双硫氰酸酯属有机硫杀菌防腐剂类,灭菌谱较广,对细菌、真菌、藻类均有明显杀灭作用^[6],可用于纸浆和涂料的防腐。我国《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》(GB 9685-2008)^[7]中规定,在纸质包装材料中,亚甲基双硫氰酸酯不得检出。由于食品接触材料中亚甲基双硫氰酸酯的迁移溶出是影响其卫生安全的重要方面,但目前国内外尚未见食品接触材料中亚甲基双硫氰酸酯迁移量检测方法的文献报道。本文参照欧盟食品接触材料迁移检测标准方法,分别以水、3%乙酸水溶液、10%乙醇水溶液和橄榄油作为食品模拟物^[8],开展了食品接触材料中亚甲基双硫氰酸酯迁移量的测定方法研究。本文所研究建立的纸质食品接触材料中亚甲基双硫氰酸酯的检测方法将应用于相关行业的产品检验工作中,特别是对于进出口食品接触材料的质量把关具有重要

作用。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 1200型高压液相色谱仪(美国Agilent公司); Milli-Q超纯水制备系统(美国Millipore公司); MS2型涡旋振荡器(德国IKA公司); CR21G型高速冷冻离心机(日本Hitachi公司)。

亚甲基双硫氰酸酯(纯度 $\geq 99\%$,美国Sigma-Aldrich公司); 甲醇、乙腈为色谱纯; 无水乙醇、冰乙酸、精制橄榄油为分析纯; 实验用水为超纯水系统制备的超纯水; 4种食品模拟物包括: 水、3%乙酸水溶液、10%乙醇水溶液和精制橄榄油。

样品全部来源于市售食品接触纸质材料。

1.2 实验方法

1.2.1 标准储备溶液的配制

称取亚甲基双硫氰酸酯标准物质 40 mg(精确至 0.1 mg)于 50 mL 容量瓶中,用乙腈-水溶液(2:1, v:v)溶解并稀释至刻度,配制成浓度为 800 mg/L 的标准储备溶液,于 4 °C 密闭保存。

1.2.2 标准工作溶液的配制

1.2.2.1 水基食品模拟物标准工作溶液

移取适量亚甲基双硫氰酸酯标准储备溶液用水逐级稀释成浓度分别为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50 mg/L 的亚甲基双硫氰酸酯标准工作溶液。采用同样的方式,分别用 3%乙酸水溶液和 10%乙醇水溶液配制相同浓度系列的标准工作溶液,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后供高压液相色谱进样分析。

1.2.2.2 油基食品模拟物标准工作溶液

移取适量的亚甲基双硫氰酸酯标准储备液用橄榄油逐级稀释成浓度分别为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50 mg/L 的亚甲基双硫氰酸酯标准工作溶液。分别称取 2 g(精确至 0.1 mg)亚甲基双硫氰酸酯标准工作溶液于 10 mL 具塞离心管中,共 6 份,向每个离心管中

加入 2 mL 乙腈, 涡旋混合 5 min 后, 静置 2 min, 以 5000 r/min 离心 6 min, 取上清液, 经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤后供高压液相色谱进样分析。

1.2.3 液相色谱测定条件

色谱柱: Waters Symmetry C₁₈ 柱(4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m); 流动相: 甲醇-水(25:75, v/v); 流速: 1.0 mL/min; 检测波长: 254 nm; 进样量: 20 μ L; 柱温: 30 $^{\circ}$ C。亚甲基双硫氰酸酯标准溶液的高压液相色谱图见图 1。

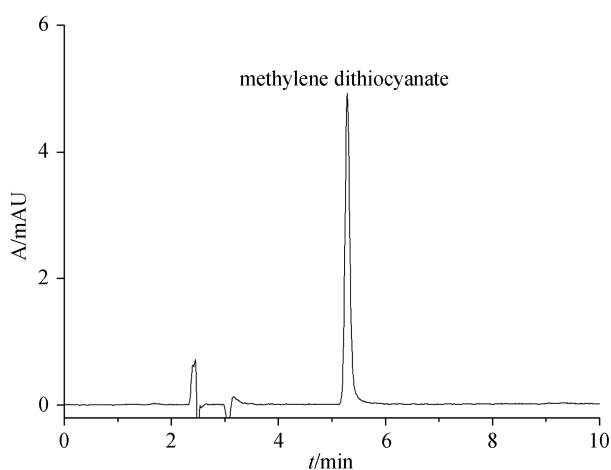


图 1 亚甲基双硫氰酸酯标准溶液的高压液相色谱图

Fig. 1 HPLC chromatogram of methylene dithiocyanate standard solution

1.2.4 样品处理

将未接触食品的纸质包装袋常温下水洗净, 晾干。基于 6 dm² 食品接触材料表面积与 1 kg 食品或 1 L 食品接触的条件下^[9], 分别取 6 dm² 纸张浸泡在 1 L 水、3%乙酸水溶液、10%乙醇水溶液和橄榄油中。浸泡温度和浸泡时间的选择原则是模拟食品包装容器实际使用过程中最苛刻的使用条件, 即最高使用温度和最长使用时间, 将其置于 40 $^{\circ}$ C 恒温箱中浸泡 240 h, 分别得到水基食品模拟物和油基食品模拟物。对于水基食品模拟物(水、3%乙酸水溶液和 10%乙醇水溶液), 经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤后直接进样测定; 对于油基食品模拟物, 参照油基食品模拟物标准工作溶液配制步骤进行处理。

2 结果与分析

2.1 食品模拟物的选择

由于食品接触材料可能接触各种不同类型的食

品, 不可能针对所有可能与之接触的食品开展特定迁移量的测定, 因此有必要选择不同类型的溶剂(即食品模拟物)来模拟可能接触的不同食品。本方法在参照欧盟理事会指令 82/711 /EEC 和 85/572 /EEC 的相关规定基础上, 确定采用水代表水性食品, 用 3% 乙酸水溶液代表酸性食品, 用 10%乙醇水溶液代表醇类食品, 用精制橄榄油代表脂肪食品。在迁移实验中, 应根据食品接触材料所接触的实际食品情况, 选择不同的模拟溶剂、接触温度和接触时间, 一般选择与之接触的食品实际环境中最为苛刻的条件作为迁移实验条件, 因此本方法确定实验条件为在 40 $^{\circ}$ C 恒温箱中浸泡 10 天^[10-11]。

2.2 检测波长的选择

对浓度为 10 mg/L 的亚甲基双硫氰酸酯标准溶液进行紫外光谱扫描, 亚甲基双硫氰酸酯的紫外最大吸收波长在 254 nm, 因此为了提高分析方法的灵敏度, 本方法选择波长 254 nm 为检测波长。

2.3 流动相的选择

分别考察了在不同流动相条件下, Waters Symmetry C₁₈ 柱对亚甲基双硫氰酸酯的色谱分离情况。结果表明, 随着流动相极性增大, 亚甲基双硫氰酸酯在色谱柱上的保留时间延长。当水和甲醇的比例为 75:25 时, 目标化合物的出峰时间在 5.35 min 左右, 出峰时间较合适, 且能与杂质峰得到很好的分离, 再增加流动相极性, 目标物出峰时间延后, 分析时间延长, 最终本方法选择流动相为甲醇-水(25:75, v/v)。

2.4 橄榄油模拟物前处理方法的优化

2.4.1 萃取溶剂的选择

称取 2 g (精确至 0.1 mg)浓度为 10 mg/kg 的亚甲基双硫氰酸酯橄榄油标准工作溶液于 10 mL 具塞离心管中, 共 3 份, 向每个离心管中分别加入 2 mL 乙腈、丙酮和 *N,N*-二甲基甲酰胺, 涡旋混合 5 min 后, 静置 2 min, 以 5000 r/min 离心 6 min, 取上层溶液, 经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤后供高压液相色谱测定。结果表明, 乙腈、丙酮和二甲基甲酰胺对亚甲基双硫氰酸酯的提取率分别为 97.9%、56.4%和 6.2%, 乙腈对亚甲基双硫氰酸酯的萃取效率最高, 故选择乙腈作为萃取溶剂。

2.4.2 萃取次数的选择

称取 2 g (精确至 0.1 mg)浓度为 10 mg/kg 的亚甲

基双硫氰酸酯橄榄油标准工作溶液于 10 mL 具塞离心管中, 共 3 份, 向每个离心管中分别加入 2 mL 乙腈, 室温下涡旋混合 5 min 后, 静置 2 min, 以 5000 r/min 离心 6 min, 取上层溶液, 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后供高压液相色谱测定。剩余的下层溶液继续用乙腈萃取 2 次, 每次 2 mL, 收集每次得到的萃取液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后测定。结果表明, 用乙腈萃取 1 次基本可保证萃取完全。

2.5 方法学评价

2.5.1 方法的线性关系和测定低限

将水基食品模拟物标准工作溶液和油基食品模拟物标准工作溶液在最佳实验条件下分别进样分析。以标准工作溶液的浓度(mg/L 或 mg/kg)为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线。实验结果

表明, 3 种水基食品模拟物标准溶液在 0.5~50 mg/L 范围内线性关系良好, 油基食品模拟物标准溶液在 1.0~20 mg/kg 范围内线性关系良好。以 10 倍信噪比($S/N=10$)确定方法的测定低限。亚甲基双硫氰酸酯在 4 种食品模拟物中的线性方程、相关系数和测定低限见表 1。

2.5.2 方法的回收率和精密度

采用经测定不含有亚甲基双硫氰酸酯的纸杯为空白样品, 对 4 种食品模拟物分别进行低、中、高 3 个浓度水平的添加回收率和精密度实验, 每个水平重复 6 次。测得水基食品模拟物的平均回收率为 88.2%~97.4%, 相对标准偏差为 0.44%~6.54%; 油基食品模拟物的平均回收率为 99.3%~104.7%, 相对标准偏差为 0.75%~3.15%。

表 1 亚甲基双硫氰酸酯在 4 种食品模拟物中的线性方程、相关系数和测定低限
Table 1 Linear equations, correlation coefficients and limits of quantitation of methylene dithiocyanate in the four water-based food simulants

食品模拟物	线性方程	相关系数	测定低限
水	$Y=3.065X-0.0585$	0.9999	0.5 mg/L
3%乙酸水溶液	$Y=3.243X+0.0256$	0.9999	0.5 mg/L
10%乙醇水溶液	$Y=3.176X-0.1945$	0.9999	0.5 mg/L
橄榄油	$Y=3.220X-0.7679$	0.9997	1.0 mg/kg

2.6 实际样品的测定

应用本方法对市场上软包装纸、牛皮纸、食品包装纸盒、防油纸等 8 种纸质食品接触材料样品进行亚甲基双硫氰酸酯迁移量的分析测定, 结果表明未检出亚甲基双硫氰酸酯。

3 结 论

本文研究建立了纸质食品接触材料中亚甲基双硫氰酸酯迁移量的高压液相色谱测定方法, 该方法准确、快速、简单、准确度高、精密度好, 可应用于纸质食品接触材料的检测工作中, 为我国突破国外技术壁垒和促进外贸出口提供了理论及技术支持。

参考文献

[1] 廉慧锋, 杜利君, 刘国红, 等. 气相色谱法同时测定食品接触

材料纸制品中 6 种抗氧化剂的研究[J]. 农产品加工(学刊), 2013, 3: 36-39.

Lian HF, Du LJ, Liu GH, *et al.* Research for antioxidants in food contact paper using gas chromatography [J]. Acad Period Farm Prod Proces, 2013, 3: 36-39.

[2] 寇海娟, 商贵芹, 邵晨杰. 我国和欧盟食品接触材料迁移试验方法的分析比较[J]. 包装工程, 2012, 33(3): 35-38.

Kou HJ, Shang GQ, Shao CJ. Analysis and comparison of migration test method of food contact material in our country and European Union [J]. Packag Eng, 2012, 33(3): 35-38.

[3] Garcia RS, Silva AS, Cooper I, *et al.* Revision of analytical strategies to evaluate different migrants from food packaging materials [J]. Trends Food Sci Technol, 2006, 17: 354-366.

[4] Monica B, Fernando T. Identification of disobutyl phthalate (DIBP) suspected as possible contaminant in recycled cellulose for take-away pizza boxes [J]. Packag Technol Sci, 2009, 22(1): 53-58.

- [5] Zhang K, Noonan GO, Begley TH. Determination of 2,6-diisopropyl-naphthalene (DIPN) and n-dibutylphthalate (DBP) in food and paper packaging materials from US marketplaces [J]. *Food Addit Contam*, 2008, 25(11): 1416–1423.
- [6] 朱勇, 葛涌涛, 陈晓峰. 对杀菌剂二硫氰基甲烷分解的测定[J]. *净水技术*, 1994, 49(3): 29–32.
Zhu Y, Ge YT, Chen XF. Determination of the decomposition of methylene dithiocyanate [J]. *Water Purif Technol*, 1994, 49(3): 29–32.
- [7] 陈志锋, 刘晓华, 孙利. 食品接触材料中双酚类物质迁移检测方法研究[J]. *包装工程*, 2009, 30(12): 40–43.
Chen ZF, Liu XH, Sun L. Determination of bisphenol-type contaminants from food contacting materials [J]. *Packag Eng*, 2009, 30(12): 40–43.
- [8] 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].
- [9] GB/T 23296.1-2009 食品接触材料 塑料中受限物质 塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南[S].
GB/T 23296.1-2009 Materials and articles in contact with foodstuffs—Plastics substances subject to limitation—Guide to test methods for the specific migration of substances from plastics to foods and food stimulants and the determination of substances in plastics and the selection of conditions of exposure to food stimulants [S].
- [10] 孙利, 陈志锋, 储晓刚. 浅析食品接触材料中的芳香胺问题[J]. *食品与机械*, 2006, 22(6): 121–125.
Sun L, Chen ZF, Chu XG. Analysis of primary aromatic amines in food contact materials [J]. *Food Mach*, 2006, 22(6): 121–125.
- [11] 唐伟, 叶磊, 杨冠瑜, 等. 食品接触材料检测分析要求[J]. *食品安全导刊*, 2009, 9: 52–53.
Tang W, Ye L, Yang GY, *et al.* Requirements of the determination and analysis of food contact materials [J]. *Food Safe Guide*, 2009, 9: 52–53.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



丁岚, 研究实习员, 主要研究方向为消费品中化学有害物质检测技术研究。
E-mail: nickdinglan@gmail.com



马强, 副研究员, 主要研究方向为消费品中化学有害物质检测技术及风险评估研究。
E-mail: maqiang@caiq.gov.cn