

葵花籽油模拟液中甲基丙烯酸甲酯迁移量的测定

董清木, 林睿*, 赖莺, 林海霞, 林伟靖, 黄龙, 葛秀秀, 赖添岳, 陈伟

(厦门出入境检验检疫局技术中心, 厦门 361026)

摘要: **目的** 建立葵花籽油模拟液中甲基丙烯酸甲酯迁移量的测定方法。**方法** 采用乙醇漩涡提取葵花籽油中甲基丙烯酸甲酯 2 min, 用 GC/MS 检测, 外标法定量。**结果** 本法的定量限(LOQ)为 0.75 mg/kg, 线性范围为 0.75~30.00 mg/kg, 线性相关系数为 0.9998。在 1 倍 LOQ、2 倍 LOQ、0.5 倍限量、1 倍限量及 2 倍限量 5 个添加水平下平均回收率在 86.71%~101.63%之间, 相对标准偏差($n=6$)均小于 5%。**结论** 方法的灵敏度、回收率高、选择性好, 能满足实际工作的要求。

关键词: 食品模拟液; 甲基丙烯酸甲酯; 葵花籽油; 气相色谱-质谱法

Determination of migration of methyl methacrylate in sunflower oil simulants

DONG Qing-Mu, LIN Rui*, LAI Ying, LIN Hai-Xia, LIN Wei-Jing, HUANG Long, GE Xiu-Xiu, LAI Tian-Yue, CHEN Wei

(Technology Center of Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361026, China)

ABSTRACT: Objective To develop a method for the determination of the migration of methyl methacrylate (MMA) in sunflower oil simulants. **Methods** MMA was extracted with ethanol under vortex assisted extraction for 2 min and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS).The external standard method was used for quantization. **Results** The quantification limit (LOQ) of MMA was 0.75 mg/kg. The calibration curve was linear within 0.75~30.00 mg/kg with 0.9998 as a typical correlation coefficient. The recoveries ranged from 86.71%~101.63%, and the relative standard deviation were less than 5% ($n=6$). **Conclusion** The sensitivity, recovery and selectivity of the method can meet the requirements of practical work.

KEY WORDS: food simulants; methyl methacrylate; sunflower oil; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

1 引言

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)俗称“有机玻璃”, 具有透光率高, 性能优良, 价格适宜等优点, 其制品广泛用于民用、军工、医疗等领域^[1]。在民用方面,

PMMA 制品由于美观耐用, 主要用于制作餐具、水杯等食品接触容器。当此类制品与食品接触物接触时, 可能迁移释放甲基丙烯酸甲酯(MMA)到食品中。甲基丙烯酸甲酯有一定的毒性, 可引起轻度皮炎和结膜炎, 并对人的神经系统有损害作用, 严重者可能引

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2012IK054)、福建省自然科学基金(2011J05030)、厦门市科技计划项目(3502Z20112015)

Fund: Supported by AQSIQ Science and Technology Projects (2011J05030), Natural Science Foundation of Fujian Province (2011J05030) and Xiamen Science and Technology Project (3502Z20112015)

*通讯作者: 林睿, 工程师; 主要研究方向为食品接触材料检测技术。E-mail: linrui@xmciq.gov.cn

*Corresponding author: LIN Rui, Engineer, Technology Center of Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.2165, Jiangang Road, Xiamen 361026, China. E-mail: jingdaping@gmail.com

起中毒性脑病^[1]。GB 9685-2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》规定了甲基丙烯酸甲酯的特定迁移量须低于 6 mg/kg。

目前, 国标与欧盟未出台食品接触材料中甲基丙烯酸甲酯迁移量相关检测方法。关于甲基丙烯酸甲酯的检测手段主要包括气相色谱法和气相色谱质谱法^[2-6]。甲基丙烯酸甲酯测定研究方向主要集中于空气质量和高分子合成中残留单体控制^[7]两大领域, 有关食品接触材料中残留单体迁移量的测定未见报道。由于食品的油脂类模拟液基体较为复杂, 采用气相色谱法存在假阳性干扰大、无法确证等缺点, 因此, 本文采用气相色谱-质谱法测定葵花籽油模拟液中甲基丙烯酸甲酯迁移量。

2 材料与amp;方法

2.1 仪器与试剂

美国 Agilent 7890N-5975B 气相色谱-质谱仪; 德国 ELMA OSTERREICH T890/H 超声波清洗器; 日本 IKA MS2 迷你振荡器; 湖南赛特湘 TDZ5-WS 离心机; 德国 Sartorius R200D 电子天平。

甲基丙烯酸甲酯, 纯度均 97%, 购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH; 无水乙醇为色谱纯, 购自美国 Fisher 试剂公司; 其余试剂均为分析纯。

甲基丙烯酸甲酯标准储备液(1000 mg/L): 准确称取甲基丙烯酸甲酯 0.1 g(精确至 0.1 mg)于 100 mL 容量瓶中, 用乙醇定容至刻度, 充分摇匀。

甲基丙烯酸甲酯标准中间液(200 mg/L): 准确移取 10 mL 甲基丙烯酸甲酯标准储备液于 50 mL 容量瓶中, 用乙醇定容至刻度, 充分摇匀。

葵花籽油模拟物中甲基丙烯酸甲酯标准工作溶液: 分别称取 2 g(精确至 0.1 mg)葵花籽油模拟物于 6 根 10 mL 的具塞离心管中, 用可调式移液器分别移取 7.5、10.0、20.0、50.0、100.0 和 300.0 μ L 甲基丙烯酸甲酯标准中间液加入至离心管中, 用漩涡混合仪混合均匀。葵花籽油模拟物标准工作溶液浓度为: 0.75、1.00、2.00、5.00、10.00、30.00 mg/kg。

2.2 气相色谱质谱测定参考条件

色谱柱: DB-WAX 30.0 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m 毛细管柱; 程序升温: 初始温度 45 $^{\circ}$ C, 保持 8 min, 40 $^{\circ}$ C/min 升至 100 $^{\circ}$ C, 保持 5 min, 40 $^{\circ}$ C/min 升至

180 $^{\circ}$ C, 保持 4 min; 进样口温度: 180 $^{\circ}$ C; 辅助温度: 250 $^{\circ}$ C; 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C; 四极杆温度: 150 $^{\circ}$ C; 载气: He(纯度>99.999%), 流速 1.0 mL/min; 进样量: 0.2 μ L; 进样方式: 分流进样, 分流比 10:1。

2.3 葵花籽油模拟液中甲基丙烯酸甲酯的提取

试样按照 GB/T 23296.1-2009 的要求进行迁移试验。称取 2 g(精确至 0.1 mg)从迁移试验获得的葵花籽油食品模拟物, 于 10 mL 的具塞离心管中, 向离心管中加入 2 mL 无水乙醇, 经漩涡提取 1 min 后, 静置 2 min, 离心机高速离心(4000 r/min)5 min, 立刻移取上层清液, 经 0.45 μ m 滤膜过滤后供气相色谱质谱测定。

3 结果与amp;讨论

3.1 气相色谱质谱条件的选择

3.1.1 色谱柱的选择

甲基丙烯酸甲酯具有一定的极性, 本文试验了 HP-5 柱与 DB-WAX 柱, 结果表明 DB-WAX 柱能够延长保留时间, 提高分离度, 获得良好的重现性。

3.1.2 分流比的选择

分流比对甲基丙烯酸甲酯检测的灵敏度及重现性具有较大的影响。当进样量一定时, 不分流, 会使色谱峰变宽、产生拖尾; 分流比过大, 会降低甲基丙烯酸甲酯的灵敏度。实验结果表明, 分流比为 10:1 时, 甲基丙烯酸甲酯能获得好的尖锐的色谱峰, 重现性好。

3.2 前处理条件

3.2.1 迁移实验条件的选择

本文根据 GB/T 23296.1-2009 的内容要求, 选择脂类模拟物(橄榄油、葵花籽油)对样品进行浸泡, 并对模拟液中的甲基丙烯酸甲酯进行测定。实验结果表明, 对于橄榄油模拟物, 由于橄榄油基体成分复杂, 经过有机溶剂提取后, 会对甲基丙烯酸甲酯的测定产生干扰(色谱图见图 1 和图 2)。根据 GB/T 23296.1-2009 中 6.3 的规定, 可以用葵花籽油代替橄榄油作为脂类模拟物进行实验。实验结果表明, 葵花籽油的基体不会对甲基丙烯酸甲酯的测定产生干扰(色谱图见图 3), 因此, 本文中 choice 葵花籽油作为脂类食品模拟物。

3.2.2 葵花籽油模拟物提取溶剂的选择

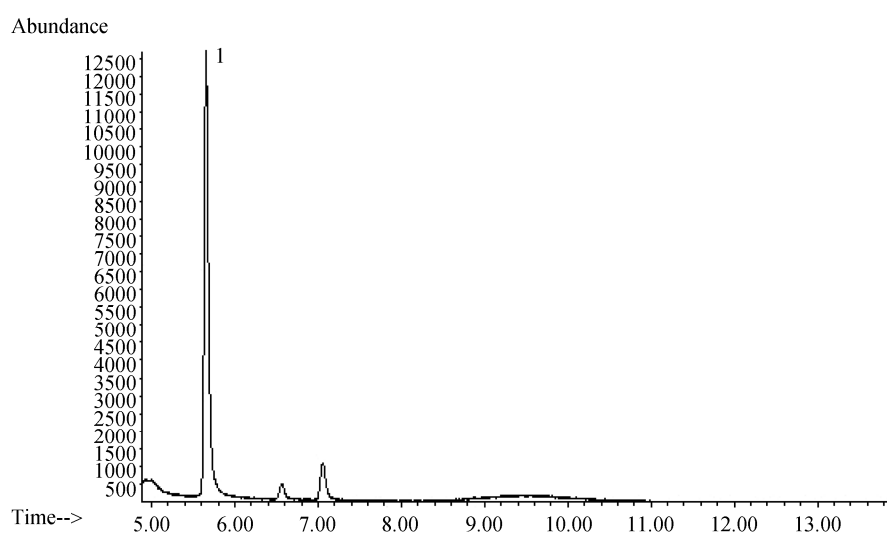
甲基丙烯酸甲酯具有一定的极性, 易溶于极性

溶剂; 葵花籽油模拟液的极性较弱, 因此本文选择用乙醇、甲醇和乙腈作为提取剂提取甲基丙烯酸甲酯。分别用三种提取剂按 2.3 方式提取 30 mg/kg 葵花籽油

标准工作溶液, 实验结果如表 1 所示: 乙醇、甲醇和乙腈三者提取效率较为接近, 由于考虑到提取剂的毒性, 最终选择乙醇作为提取剂。

表 1 不同溶剂的提取效率($n=3$)
Table 1 The extraction efficiency of different solvents ($n=3$)

模拟物	MMA 加标量 (mg/kg)	MMA 实际测定值 (mg/kg)		提取率 (%)	CV (%)	
乙醇	30.09	27.64	28.36	27.51	92.52	1.64
甲醇	30.05	27.71	27.58	27.99	92.38	0.76
乙腈	30.04	27.93	28.26	27.71	93.09	0.98



1-甲基丙烯酸甲酯

图 1 甲基丙烯酸甲酯标准品色谱图

Fig. 1 The chromatogram of MMA standard

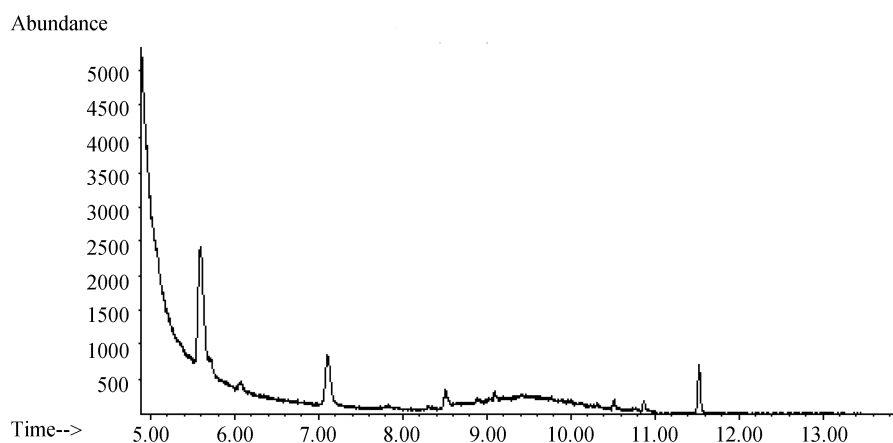


图 2 橄榄油空白色谱图

Fig. 2 The chromatogram of olive oil blank

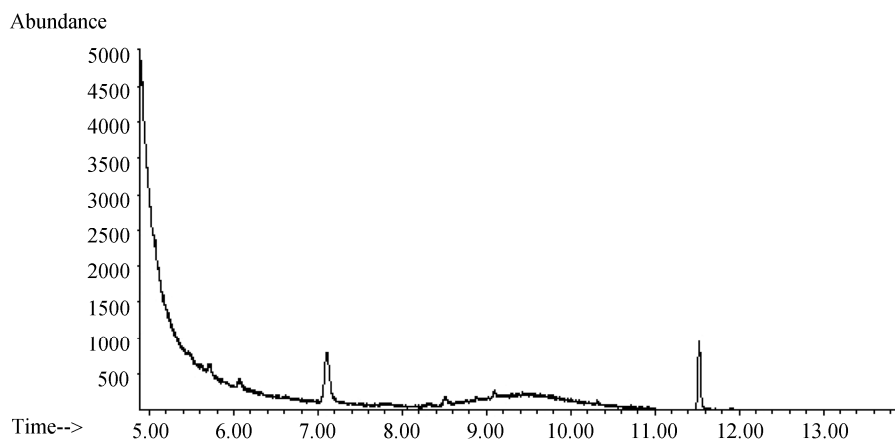


图3 葵花籽油空白色谱图

Fig. 3 The chromatogram of sunflower oil blank

表2 不同提取方式的提取效率

Table 2 The extraction efficiency of different extraction methods

提取方式	MMA 加标量 (mg/kg)	MMA 实际测定值 (mg/kg)		提取率(%)	CV(%)
漩涡	30.06	27.67	27.97 27.89	92.63	0.55
超声	30.08	16.23	16.13 16.50	54.14	1.20

3.2.3 葵花籽油模拟物提取方式的选择

本文研究漩涡混合和超声两种提取方式对甲基丙烯酸甲酯提取效率的影响,按2.3方式提取30 mg/kg 葵花籽油标准工作溶液,实验结果如表2所示。由表2可以得出,漩涡提取效率高于超声提取效率。因此,本文选择漩涡提取方式。

3.2.4 葵花籽油模拟物提取时间的选择

本文选择漩涡提取时间分别为0.5、1.0、1.5、2.0、5.0 min,按2.3方式提取30 mg/kg 葵花籽油标准工作溶液。实验结果如图4所示,当提取时间超过1 min,提取效率无显著变化。因此,本文选择葵花籽油模拟物提取时间为1.0 min。

3.2.5 葵花籽油模拟物提取次数的选择

按2.3方式对30 mg/kg 葵花籽油标准工作溶液提取2次,合并提取液,经0.45 μm 滤膜过滤后供气相色谱质谱测定。实验结果:提取效率为96.48%。

由上述实验结果可以得出,葵花籽油模拟物提取两次的效率略高于一次提取效率,但为了简化试验操作步骤,降低多次操作带来的误差,因此,本文中葵花籽油模拟物的提取次数为1次。

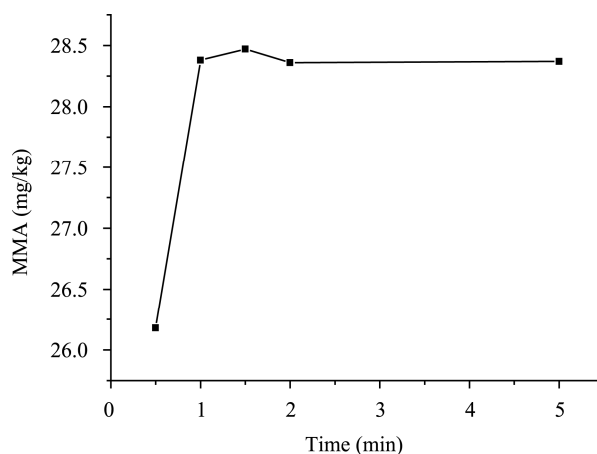


图4 不同时间的提取效率

Fig. 4 The extraction efficiency at different time

3.3 工作曲线、线性范围和定量限(LOQ)

研究了葵花籽油模拟液中甲基丙烯酸甲酯的检测线性范围和定量限,结果表明在0.75~30.00 mg/kg 浓度范围内,线性方程为 $Y=27202X+3457.7$,线性相关系数为0.9998,定量限(LOQ, $S/N=10$)为0.75 mg/kg,完全满足检测需要。

表 4 MMA 添加回收率实验($n=6$)
Table 4 The average recoveries of MMA ($n=6$)

模拟物	添加浓度 (mg/kg)		测得浓度 (mg/kg, $n=6$)				回收率平均值 (%)	CV (%)	
葵花籽油	0.74	0.65	0.62	0.65	0.64	0.63	0.66	86.71	2.29
	1.54	1.43	1.43	1.49	1.51	1.48	1.5	95.67	2.38
	3.06	3.16	3.06	3.15	3.18	3.09	3.02	101.63	2.03
	6.10	5.97	6.19	6.03	6.18	5.95	6.12	99.56	1.73
	12.28	12.26	12.48	12.27	12.23	12.42	12.35	100.45	0.81

3.4 回收率精密度实验

选择经测定不含甲基丙烯酸甲酯的塑料包装容器为空白试样, 进行添加回收率和精密度实验。样品按 1 倍 LOQ、2 倍 LOQ、0.5 倍限量、1 倍限量及 2 倍限量浓度添加; 实验结果如表 4 所示, 加标回收率在 86.71%~101.63% 范围内, 相对标准偏差均在 5% 以内, 完全满足分析要求。

4 结 论

本研究建立了食品模拟物中甲基丙烯酸甲酯的测定, 方法的测定低限小于欧盟限量要求, 回收率高、精密度好, 能满足实际工作的要求。

参考文献

- [1] 金党琴. 气相色谱法应急监测空气中甲基丙烯酸甲酯[J]. 分析仪器, 2009, 6: 18-20.
Jin DQ. Emergency monitoring of methyl methacrylate in air by gas chromatography [J]. Anal Instrum, 2009, 6: 18-20.
- [2] 吴鹏, 缪建洋. 气相色谱法同时测定空气、废气中 4 种丙烯酸酯[J]. 化学分析计量, 2006, 15(3): 57-58.
Wu P, Miu JY. Simultaneous determination of four kinds of acrylate in air and exhaust gas by GC [J]. Chem Anal Meter, 2006, 15(3): 57-58.
- [3] 张晓晖. 直接进样气相色谱法同时测定丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯[J]. 浙江预防医学, 2004, 16(8): 78-79.
Zhang XH. Simultaneous determination of methyl acrylate, butyl acrylate and methyl methacrylate by direct sampling gas chromatography [J]. Zhejiang J Prev Med, 2004, 16(8): 78-79.
- [4] 刘丹, 陈晓青, 吴名剑, 等. 顶空气相色谱-质谱联用法测定胶黏剂中的丙烯酸酯类残余单体[J]. 色谱, 2011, 29(12):

1179-1182.

Liu D, Chen XQ, Wu JM, *et al.* Determination of residual acrylate monomers in adhesives by headspace gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2011, 29(12): 1179-1182.

- [5] 尹鹏. 空气和废气中三种丙烯酸酯同时测定方法分析[J]. 中国新技术新产品, 2011, 19: 9.
Yin P. Simultaneous determination of three kinds of acrylate in air and exhaust gas [J]. New Technol Prod, 2011, 19: 9.
- [6] 卜伟, 李江. 气相色谱法测定环境空气中的丙烯酸酯类化合物[J]. 化工技术与开发, 2007, 36(6): 38-39.
Bu W, Li J. Determination of acrylic acid ester compound in ambient air by gc [J]. Technol Dev Chem Ind, 2007, 36(6): 38-39.
- [7] 魏争, 黄洪. 顶空进样法测定 MMA—CR 体系中的 MMA 单体残留量[J]. 分析测试, 2009, 8: 83-84.
Wei Z, Huang H. Determination of residual monomer mma in mma-cr system by headspace sampling method [J]. Chem Bioeng, 2009, 8: 83-84.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



董清木, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料及化工产品化学检测技术研究与应用。

E-mail: dongqm@xmciq.gov.cn



林睿, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料检测技术研究。

E-mail: linrui@xmciq.gov.cn