

高效液相色谱法测定食品接触材料中丙烯酸酯类单体的迁移量

李成发*, 李 英, 廖文忠, 陈旭辉, 孙小颖, 李泳涛, 白 爽
(深圳出入境检验检疫局, 深圳 518067)

摘要: **目的** 建立食品接触材料中 12 种丙烯酸酯单体迁移量的高效液相色谱检测方法。**方法** 依据欧盟指令(EU)No. 10/2011, 采用水性模拟物 3%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇和油性模拟物异辛烷浸泡食品接触材料, 将得到的模拟物通过 C₁₈ 色谱柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm)分离, 保留时间定性, 峰面积定量。**结果** 12 种单体在 0.3~60.0 mg/L(水性模拟物)及 0.6~120.0 mg/L(异辛烷模拟物)的浓度范围内呈良好线性, 相关系数 r^2 大于 0.9993。加标回收率在 88.2%~109.3%之间, 相对标准偏差为 1.19%~7.48%, 方法的检出限和定量限分别在 0.01~0.12 mg/L 和 0.03~0.24 mg/L 之间。**结论** 该方法前处理简便, 分离度好, 分析灵敏度高, 满足食品接触材料中 12 种丙烯酸酯单体迁移量的分析要求, 并用该方法测定了 6 批次食品接触材料中丙烯酸酯类单体的迁移水平, 甲基丙烯酸甲酯为主要检出。

关键词: 丙烯酸酯类单体; 迁移量; 食品接触材料; 高效液相色谱法

Determination of migration amounts of acrylate monomers by high performance liquid chromatography in food contact materials

LI Cheng-Fa*, LI Ying, LIAO Wen-Zhong, CHEN Xu-Hui, SUN Xiao-Ying,
LI Yong-Tao, BAI Shuang

(Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518067, China)

ABSTRACT: Objective To develop an effective analytical method for the simultaneous determination of migration amount of 12 kinds of acrylate monomers in food contact materials by high performance liquid chromatography (HPLC). **Methods** Aqueous food simulants (3% acetic acid, 10% ethanol, 20% ethanol, 50% ethanol) and fatty food simulant (isooctane) were used to soak food contact materials. The obtained simulants were separated on a C₁₈ column(150 mm×4.6 mm, 5 μm). The results were qualitatively analyzed by retention time and quantitatively analyzed by peak area. **Results** The results showed a good linear correlation in the range of 0.3~60.0 mg/L (aqueous food simulants) and 0.6~120.0 mg/L (isooctane simulant) with correlation coefficients r^2 above 0.9993. The recoveries of the ester compounds spiked in the sample and relative standard deviation were 88.2%~109.3% and 1.19%~7.48% respectively. The limit of detection and limit of quantity of the method were between 0.01~0.12 mg/L and 0.03~0.24 mg/L respectively. **Conclusion** The method is simple with good separation and high analysis sensitivity, and meets the analysis requirements of 12 kinds of

基金项目: 深圳出入境检验检疫局科研项目(SZ2014215)

Fund: Supported by the Reaserch Project of Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau (SZ2014215)

*通讯作者: 李成发, 工程师, 主要研究方向为色谱检测技术。E-mail: szlichengfa@163.com

*Corresponding author: LI Cheng-Fa, Engineer, Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.289, Gongye 8th Rd. Nanshan District, Shenzhen 518067, China. E-mail: szlichengfa@163.com

acrylate monomers migration in food contact materials. The method has been applied to determine the migration levels of acrylate monomers in different simulants from the migration tests of 6 batches of food contact material samples, and methyl methacrylate was found in the majority of the samples.

KEY WORDS: acrylate monomers; migration amount; food contact materials; high performance liquid chromatography

1 引言

丙烯酸酯类化合物因具有较好的耐紫外线、耐酸、耐碱性能等优点,而被广泛应用于塑料、涂料、胶黏剂、纺织品、食品、医疗等领域^[1-5]。此类化合物一般为无色透明液体,易挥发,对眼睛、皮肤、呼吸道等有强烈的刺激性和腐蚀性^[6],对人体的神经系统、中枢系统有损坏作用,严重者还具有一定的致癌性^[7]。丙烯酸酯类制品因具有良好的性能而广泛用于食品接触材料,常用于制作餐具、小家电配件(如存放果汁的容器)、水杯等。当此类制品与食品接触时,可能会使其中残留的丙烯酸酯类单体迁移到食品中,从而对人体造成极大的伤害。欧盟(EU) No.10/2011 法规^[8]和我国国家标准 GB 9685-2008^[9]及我国卫生部 2011 年第 23 号公告^[10]均对多种丙烯酸酯类特定迁移量做出了明确的规定。

目前,丙烯酸酯物质的测定主要集中于大气、纺织品、土壤、水、胶黏剂和医疗领域,测定方法主要是气相色谱法(GC)^[11]、气相色谱联用质谱法(GC-MS)^[12]和液相色谱法^[13]。食品接触材料中丙烯酸酯类单体迁移量的测定报道较少,如李英等采用气相色谱联用质谱法分别测定了 5 种和 12 种丙烯酸酯类单体的迁移量^[14,15]。目前,有关食品接触材料中多种丙烯酸酯类单体的高效液相色谱法(HPLC)还未见报道。本文中,我们采用液相色谱技术,建立了测定食品接触材料中丙烯酸酯类单体在不同食品模拟物中迁移量的 HPLC 检测方法。该方法操作简单、灵敏、准确,可同时测定 12 种丙烯酸酯类单体的迁移量,大大提高了检测效率。该方法对加强产品质量控制,提高产品稳定性,应对国外的贸易壁垒等方面具有重要意义。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

LC-20A 液相色谱仪(日本岛津公司); Milli-Q

超纯水纯化系统(美国 Millipore 公司)。

丙烯酸乙酯(纯度 99.5%, 美国 Chem Service 公司); 甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸正丁酯(纯度 99.0%, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 甲基丙烯酸乙酯(99.0%)、丙烯酸丁酯(99.0%)、甲基丙烯酸羟乙酯(99.0%)、丙烯酸丁酯(99.0%)、丙烯酸苄酯(97.0%)、甲基丙烯酸苯酯(95.0%)、甲基丙烯酸苄酯(98.0%)、甲基丙烯酸异丙酯(>98.0%)、甲基丙烯酸叔丁酯(>98.0%)(东京化成工业株式会社); 乙腈(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 无水乙醇、冰乙酸和异辛烷(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

2.2 分析条件

12 种目标化合物采用 Waters XTERRA PR18(150 mm×4.6 mm, 5 μm)色谱柱于 35 °C 条件下分离。流动相 A: 乙腈; 流动相 B: 水。梯度洗脱程序: 0.00 min, 16%A, 12.00 min, 33% A; 22.00 min, 70% A; 27.00 min, 70% A; 27.01 min, 16% A; 32.00 min, 16% A。检测波长为 210 nm, 进样体积为 20 μL。

2.3 标准溶液的配制

分别称取 0.1 g 的丙烯酸酯类单体标准品(精确至 0.1 mg) 至预装有 5 mL 乙腈的 10 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度并混匀,得到 10 mg/mL 的各丙烯酸酯类单体的单标准储备液,4 °C 冷藏保存。使用时,分别移取上述单标准储备液,用乙腈稀释成 300 mg/L 混合中间液,4 °C 冷藏保存。

2.4 特定迁移测试

食品模拟物试液按照 EN13130-1:2004^[16]的要求分别采用 10%乙醇、3%乙酸、20%乙醇、50%乙醇和异辛烷 5 种模拟物,根据待测样品的预期用途和使用条件从迁移试验中获取,于 4 °C 下保存。

得到的水性模拟物直接在 2.2 的分析条件下进行测定。准确移取异辛烷模拟物 5 mL 于 10 mL 容量瓶中,用异丙醇定容后在 2.2 的分析条件下进行测定。

3 结果与讨论

3.1 检测波长的选择

图1给出了12种丙烯酸酯类单体的光谱图,各化合物的吸收波长在192 nm到206 nm之间。当选用

波长在192 nm到206 nm之间时,3%乙酸溶液中乙酸的峰较大,对甲基丙烯酸羟乙酯的峰有较大的影响。为减少溶剂干扰对检测结果的影响,本实验选取210 nm做为检测波长。

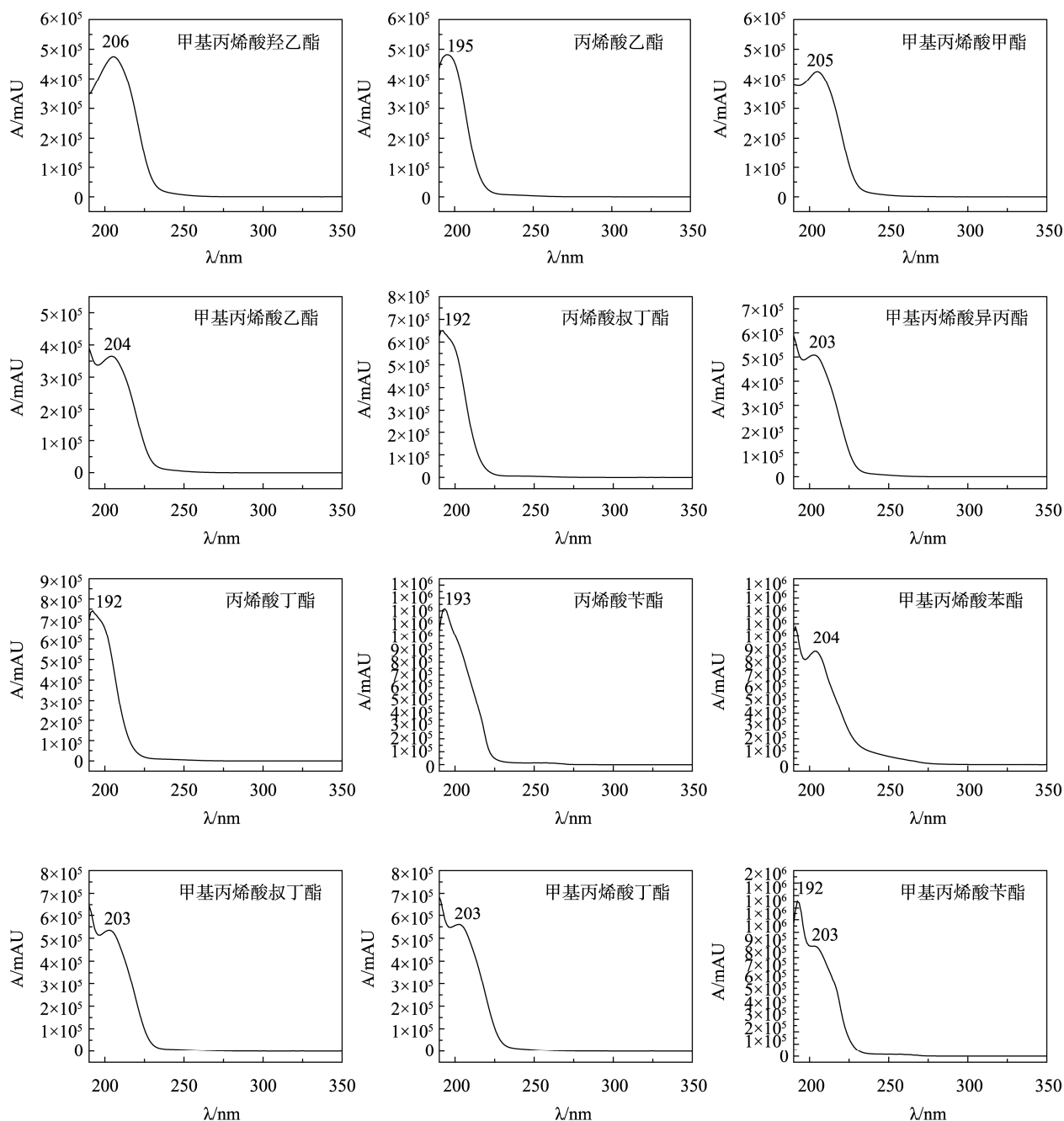


图1 12种丙烯酸酯类DAD全吸收波长扫描光谱图

Fig. 1 DAD chromatograms of the whole absorption of 12 kinds of acrylate monomers

3.2 方法的线性范围和检出限

3.2.1 水基食品模拟物标准工作溶液

分别移取一定量的 2.3 中混合中间液于 10 mL 容量瓶中, 用 10%乙醇定容至刻度, 得到丙烯酸酯类单体的 10%乙醇模拟物标准工作液。采用同样方式, 分别用 3%乙酸溶液和 20%乙醇溶液、50%乙醇溶液配制同样浓度系列的丙烯酸酯类单体标准工作溶液。

3.2.2 异辛烷标准工作溶液

分别移取一定量的 2.3 节的混合中间液于 10 mL 容量瓶中, 准确加入 5mL 异辛烷后用异丙醇定容至刻度, 得到丙烯酸酯类单体的异辛烷模拟物标准工

作液。

以标准样品的峰面积为纵坐标, 质量浓度为横坐标绘制标准工作曲线(包含至少 5 点)对分析物进行定量, 所有化合物均具有较好的线性关系(相关系数(r^2) 0.9993)。本实验选取不含有 12 种目标物的塑料作为空白样品, 分别用 10%乙醇、3%乙酸、20%乙醇、50%乙醇和异辛烷按 2.4 节进行前处理, 将得到的水性模拟物和油性模拟物稀释标准溶液至信噪比(S/N)=10 为定量限(LOQ), $S/N=3$ 为检出限(LOD)。详细的线性方程、线性范围、相关系数、LOD 和 LOQ 见表 1, 12 种丙烯酸酯类单体的液相色谱图见图 2。

表 1 12 种丙烯酸酯类单体的回归方程与线性范围
Table 1 The regression equations and linear range of 12 kinds of acrylate monomers

序号	化合物	模拟物	线性方程	相关系数(r^2)	线性范围(mg/L)	LOD(mg/L)	LOQ(mg/L)
1	甲基丙烯酸羟乙酯	10%乙醇	$Y = 62639X + 7118.5$	0.9999	0.30~60.75	0.02	0.06
		3% 乙酸	$Y = 65993X + 2676.6$	1.0000	0.30~60.75	0.02	0.06
		20%乙醇	$Y = 61500X + 1546.9$	1.0000	0.30~60.75	0.02	0.05
		50%乙醇	$Y = 62542X - 3099.2$	0.9999	0.30~60.75	0.02	0.06
		异辛烷	$Y = 32887X + 7223.6$	0.9998	0.61~121.51	0.06	0.2
2	丙烯酸乙酯	10%乙醇	$Y = 43050X - 1526.5$	1.0000	0.30~60.62	0.05	0.15
		3% 乙酸	$Y = 44509X - 2654.4$	0.9999	0.30~60.62	0.04	0.15
		20%乙醇	$Y = 42860X - 2473.5$	0.9999	0.30~60.62	0.05	0.15
		50%乙醇	$Y = 43057X - 2706.3$	1.0000	0.30~60.62	0.04	0.15
		异辛烷	$Y = 22455X - 1251.1$	1.0000	0.61~121.24	0.12	0.3
3	甲基丙烯酸甲酯	10%乙醇	$Y = 85263X - 10250$	1.0000	0.30~60.82	0.02	0.08
		3% 乙酸	$Y = 88033X - 14661$	0.9998	0.30~60.82	0.02	0.08
		20%乙醇	$Y = 84812X - 9824.6$	0.9999	0.30~60.82	0.02	0.06
		50%乙醇	$Y = 84231X - 10883$	1.0000	0.30~60.82	0.03	0.08
		异辛烷	$Y = 43712X - 9038.7$	0.9999	0.61~121.63	0.06	0.2
4	甲基丙烯酸乙酯	10%乙醇	$Y = 68996X - 4462.2$	1.0000	0.30~59.89	0.03	0.1
		3% 乙酸	$Y = 70929X - 8830.8$	0.9998	0.30~59.89	0.03	0.1
		20%乙醇	$Y = 69181X - 1409.6$	0.9999	0.30~59.89	0.03	0.1
		50%乙醇	$Y = 68512X + 385.1$	1.0000	0.30~59.89	0.03	0.1
		异辛烷	$Y = 35324X - 2290.9$	1.0000	0.60~119.77	0.08	0.24
5	丙烯酸叔丁酯	10%乙醇	$Y = 32048X + 356.07$	0.9999	0.30~59.96	0.04	0.1
		3% 乙酸	$Y = 33191X + 566.47$	0.9999	0.30~59.96	0.04	0.15
		20%乙醇	$Y = 31727X + 792.28$	0.9999	0.30~59.96	0.04	0.15
		50%乙醇	$Y = 31992X + 70.396$	1.0000	0.30~59.96	0.05	0.15
		异辛烷	$Y = 16437X + 1566.3$	1.0000	0.60~119.93	0.12	0.3

续表 1

序号	化合物	模拟物	线性方程	相关系数(r^2)	线性范围(mg/L)	LOD(mg/L)	LOQ(mg/L)
6	甲基丙烯酸异丙酯	10%乙醇	$Y = 60108X + 2213.4$	1.0000	0.30~59.66	0.03	0.08
		3% 乙酸	$Y = 62579X + 1366.6$	0.9999	0.30~59.66	0.03	0.08
		20%乙醇	$Y = 59576X + 3047.2$	0.9999	0.30~59.66	0.02	0.06
		50%乙醇	$Y = 59944X + 1205.6$	1.0000	0.30~59.66	0.02	0.06
		异辛烷	$Y = 30973X + 9347.5$	1.0000	0.60~119.32	0.06	0.2
7	丙烯酸丁酯	10%乙醇	$Y = 34692X - 212.21$	1.0000	0.30~59.58	0.03	0.1
		3% 乙酸	$Y = 37544X - 2504$	1.0000	0.30~59.58	0.04	0.12
		20%乙醇	$Y = 34073X - 425.95$	1.0000	0.30~59.58	0.03	0.1
		50%乙醇	$Y = 34461X - 2224.5$	1.0000	0.30~59.58	0.03	0.1
		异辛烷	$Y = 18092X - 2.1569$	1.0000	0.60~119.16	0.08	0.24
8	丙烯酸苄酯	10%乙醇	$Y = 76294X + 26778$	0.9994	0.29~58.97	0.01	0.04
		3% 乙酸	$Y = 81004X + 22290$	0.9996	0.29~58.97	0.01	0.04
		20%乙醇	$Y = 74387X + 19084$	0.9996	0.29~58.97	0.01	0.04
		50%乙醇	$Y = 75714X + 18012$	0.9994	0.29~58.97	0.01	0.04
		异辛烷	$Y = 40322X + 28864$	0.9993	0.59~119.74	0.02	0.08
9	甲基丙烯酸苯酯	10%乙醇	$Y = 86640X + 23674$	0.9998	0.29~58.74	0.01	0.03
		3% 乙酸	$Y = 93624X + 17590$	0.9998	0.29~58.74	0.01	0.03
		20%乙醇	$Y = 84075X + 9364.1$	0.9999	0.29~58.74	0.01	0.03
		50%乙醇	$Y = 88236X + 10662$	0.9997	0.29~58.74	0.01	0.04
		异辛烷	$Y = 47124X + 23076$	0.9997	0.59~117.47	0.02	0.08
10	甲基丙烯酸叔丁酯	10%乙醇	$Y = 53309X + 2200.6$	0.9999	0.30~59.28	0.02	0.06
		3% 乙酸	$Y = 57076X - 1849$	0.9998	0.30~59.28	0.02	0.08
		20%乙醇	$Y = 53536X + 1489.1$	0.9999	0.30~59.28	0.02	0.06
		50%乙醇	$Y = 54059X + 354.57$	0.9999	0.30~59.28	0.02	0.06
		异辛烷	$Y = 27230X + 1656.9$	0.9999	0.59~118.56	0.04	0.16
11	甲基丙烯酸丁酯	10%乙醇	$Y = 53773X + 4511.6$	1.0000	0.30~59.54	0.01	0.04
		3% 乙酸	$Y = 56224X - 2468.6$	0.9999	0.30~59.54	0.02	0.06
		20%乙醇	$Y = 53339X + 3854.2$	1.0000	0.30~59.54	0.01	0.04
		50%乙醇	$Y = 53569X + 2828.7$	1.0000	0.30~59.54	0.02	0.05
		异辛烷	$Y = 27768X + 3892.4$	1.0000	0.60~119.09	0.02	0.06
12	甲基丙烯酸苄酯	10%乙醇	$Y = 84537X + 26378$	0.9995	0.30~59.79	0.01	0.03
		3% 乙酸	$Y = 90217X + 21333$	0.9996	0.30~59.79	0.01	0.03
		20%乙醇	$Y = 83334X + 23087$	0.9996	0.30~59.79	0.01	0.03
		50%乙醇	$Y = 83535X + 24324$	0.9994	0.30~59.79	0.01	0.04
		异辛烷	$Y = 44035X + 28841$	0.9995	0.60~119.58	0.02	0.06

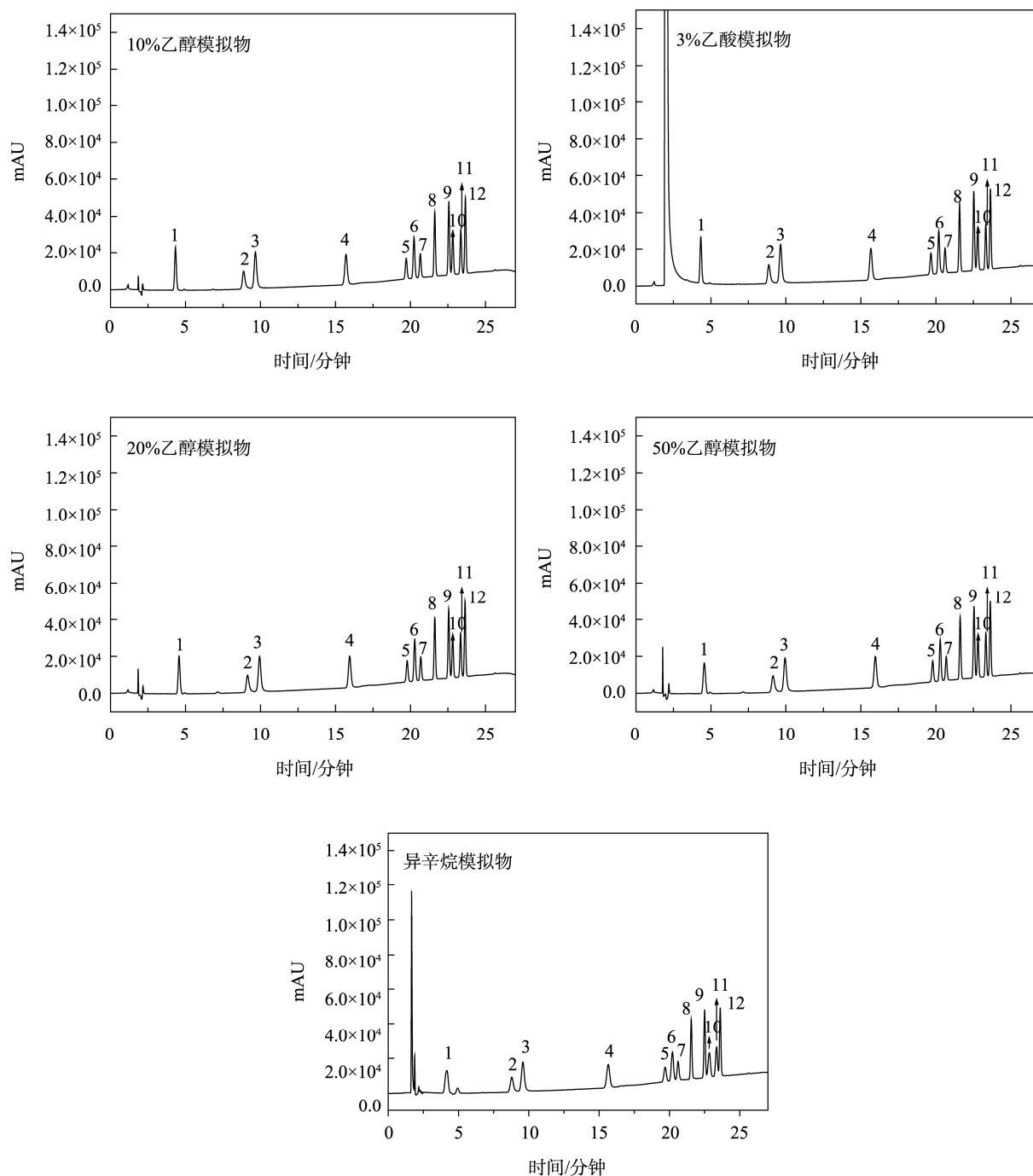


图 2 12 种丙烯酸酯类单体的液相色谱图

Fig. 2 High performance liquid chromatograms of 12 kinds of acrylate monomers

3.3 精密度及回收率实验

在空白样品模拟液中分别加入 4 个水平的混合标准溶液进行回收率和精密度实验。其中水性模拟液的加标浓度分别为 0.3、1.5、3.0 和 6.0 mg/L, 异辛烷模拟液的加标浓度分别为 0.6、3.0、6.0 和 12.0 mg/L。

每个加标水平制备 7 个平行样, 按 2.4 的实验方法进行处理后, 在 1.2 的分析条件下进行测定, 测定结果见表 2。由结果可知, 10%乙醇、3%乙酸、20%乙醇、50%乙醇及异辛烷模拟物中 12 种丙烯酸酯类单体的加标回收率分别在 89.2%~107.1%、90.4%~107.8%、

表2 12种丙烯酸酯类单体在不同模拟液中的回收率与精密度($n=7$)
Table 2 Recoveries and precisions of the 12 kinds of acrylate monomers in different food simulants ($n=7$)

化合物	加标/ (mg/L)	10%乙醇		3%乙酸		20%乙醇		50%乙醇		加标/ (mg/L)	异辛烷	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%		回收率/%	RSD/%
甲基丙烯酸羟乙酯	0.30	95.9	3.85	100.4	3.12	100.9	4.59	103.4	5.62	0.61	96.7	5.54
	1.52	98.4	2.88	104.7	2.06	104.2	2.86	104.7	4.54	3.04	97.2	4.18
	3.04	99.1	2.07	102.3	2.01	103.0	2.47	102.1	3.42	6.08	98.5	3.55
	6.08	102.6	2.87	104.3	1.19	104.0	2.36	100.9	2.93	12.15	100.1	2.87
丙烯酸乙酯	0.30	100.8	4.69	101.1	3.78	102.4	4.02	103.7	4.90	0.61	97.2	4.89
	1.52	102.3	3.42	100.4	2.67	101.3	3.59	99.4	3.47	3.03	97.0	3.57
	3.03	101.9	2.10	98.9	1.85	99.1	3.01	98.7	3.01	6.06	101.2	3.08
	6.06	107.1	2.27	103.5	1.53	105.4	1.88	103.4	2.71	12.12	102.0	2.96
甲基丙烯酸甲酯	0.30	102.4	2.89	103.4	3.50	104.0	5.44	106.6	5.31	0.61	109.3	4.93
	1.52	98.2	2.53	99.1	2.07	98.8	3.82	101.3	3.95	3.04	102.3	3.68
	3.04	98.9	2.42	100.3	1.83	100.3	2.72	103.6	3.16	6.08	101.8	3.22
	6.08	103.0	2.82	107.8	1.43	102.6	1.89	101.8	2.80	12.16	102.7	2.83
甲基丙烯酸乙酯	0.30	94.5	4.30	97.8	4.10	98.8	4.44	95.4	4.31	0.60	95.6	4.93
	1.50	96.8	3.08	103.5	3.07	103.8	2.82	98.0	3.95	2.99	98.1	4.68
	2.99	97.9	3.14	101.9	2.57	102.4	2.26	98.6	3.07	5.99	99.4	3.56
	5.99	102.2	2.99	103.8	1.43	104.8	1.93	102.8	2.19	11.98	101.7	3.23
丙烯酸叔丁酯	0.30	94.2	3.62	93.2	4.38	95.5	4.78	95.8	4.41	0.60	91.1	4.79
	1.50	98.0	2.85	95.0	3.80	93.7	3.71	97.6	3.11	3.00	93.0	3.29
	3.00	103.4	1.78	96.7	2.91	101.5	2.58	98.6	2.34	6.00	92.9	3.16
	6.00	102.6	2.06	104.3	1.26	105.3	2.00	102.5	1.93	11.99	91.1	2.61
甲基丙烯酸异丙酯	0.30	92.7	4.85	91.3	4.02	92.1	3.87	95.4	5.29	0.60	91.9	4.31
	1.49	92.5	3.29	96.5	3.22	96.8	3.03	96.8	3.25	2.98	92.4	3.43
	2.98	97.8	1.85	102.1	2.53	101.1	2.21	101.3	3.06	5.97	94.7	3.11
	5.97	100.5	2.90	102.3	1.84	102.8	2.74	97.0	2.66	11.93	97.4	2.85
丙烯酸丁酯	0.30	98.4	4.87	102.4	4.05	104.3	4.41	102.1	4.77	0.60	101.6	5.11
	1.49	101.7	4.21	107.1	3.03	102.5	3.44	103.6	3.60	2.98	102.5	3.94
	2.98	100.2	3.29	103.2	2.64	102.9	2.10	102.6	3.01	5.96	101.8	3.03
	5.96	100.9	2.82	102.6	1.52	104.0	1.93	102.0	2.79	11.92	100.9	2.77
丙烯酸苄酯	0.29	90.0	5.01	90.8	4.10	90.7	5.47	88.2	4.97	0.59	90.2	7.48
	1.47	91.8	3.39	91.4	3.11	92.4	4.78	92.4	3.04	2.95	92.4	5.22
	2.95	91.5	2.79	91.1	2.75	92.5	3.19	92.9	3.52	5.90	93.1	3.32
	5.90	93.1	3.15	92.2	2.09	92.2	2.91	95.7	2.18	11.79	96.9	3.64
甲基丙烯酸苯酯	0.29	89.2	4.15	90.6	4.19	90.7	6.21	91.6	6.56	0.59	91.1	5.77
	1.47	91.2	3.58	92.9	3.50	91.0	4.08	91.5	4.75	2.94	93.1	4.30
	2.94	91.6	2.57	92.4	2.54	92.6	3.62	92.0	3.36	5.87	93.3	3.43
	5.87	93.1	3.18	94.8	2.16	93.9	2.45	96.4	2.83	11.75	95.2	2.73

续表 2

化合物	加标/ (mg/L)	10%乙醇		3%乙酸		20%乙醇		50%乙醇		加标/ (mg/L)	异辛烷	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%		回收率/%	RSD/%
甲基丙烯酸叔丁酯	0.30	91.5	4.91	92.6	4.23	93.5	4.74	94.8	5.26	0.59	90.2	4.60
	1.48	95.0	3.60	99.8	3.15	94.8	3.47	98.3	4.69	2.96	94.7	4.26
	2.96	98.2	2.86	99.0	3.07	97.2	2.61	99.0	3.82	5.93	95.3	3.82
	5.93	100.6	2.46	101.0	1.83	103.4	2.03	104.1	2.65	11.86	97.2	3.25
甲基丙烯酸丁酯	0.30	94.0	3.27	91.3	3.94	96.1	4.86	92.3	4.65	0.60	90.0	5.49
	1.49	94.7	2.29	94.9	2.62	93.2	3.01	94.0	4.05	2.98	92.2	4.27
	2.98	96.8	2.06	97.3	1.83	97.5	2.14	96.8	3.31	5.95	92.8	3.35
	5.95	103.0	2.84	104.4	1.31	96.9	1.86	102.0	2.72	11.91	94.1	3.15
甲基丙烯酸苄酯	0.30	90.0	5.01	90.4	4.08	89.0	5.28	89.9	5.37	0.60	88.6	6.48
	1.49	90.6	3.81	93.2	3.72	91.2	4.37	94.0	3.97	2.99	90.1	4.15
	2.99	91.4	3.06	93.6	2.81	93.1	2.44	93.6	2.84	5.98	91.3	3.62
	5.98	89.5	2.01	94.4	2.31	94.6	2.09	91.3	1.95	11.96	98.1	2.77

89.0%~105.4%、88.2%~106.6%和 88.6%~109.3%的范围内, 相对标准偏差($n=7$)分别在 1.78%~5.01%、1.19%~4.38%、1.86%~6.21%、1.93%~6.56%、2.61%~7.48%之间, 表明所建立的方法重复性好, 回收率结果令人满意。

3.4 实际样品分析

根据各种样品的实际使用情况, 按照 2.4 前处理方法获得各种模拟液, 按 2.2 分析条件对榨汁器、调味瓶、胡椒磨等 6 批实际样品进行检测。检测结果发现, 6 批样品的 10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇和异辛烷 5 种模拟物均有检出, 有 4 批样品在 3%乙酸模拟物有检出, 检出的丙烯酸酯类单体的种类为甲基丙烯酸甲酯, 含量在 0.16~2.56 mg/L 之间, 实际样品的色谱图见图 3。

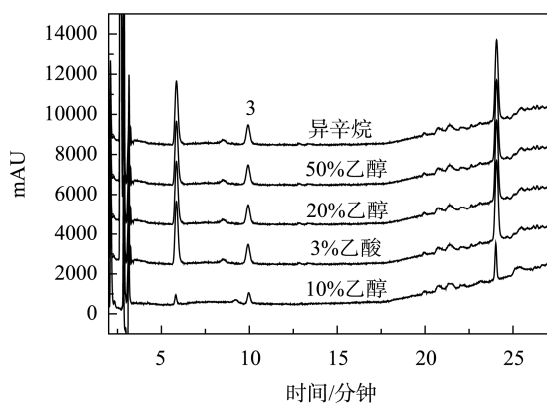


图 3 实际样品的色谱图

Fig. 3 Chromatogram of samples

4 结论

本文采用高效液相色谱技术建立了一种简单、快速、灵敏、准确地测定食品接触材料中多种丙烯酸酯类单体迁移量的方法。该方法具有较好的线性关系、精密度和回收率以及较低的检出限。依据欧盟指令 (EU)No 10/2011, 考察了 5 种食品模拟物包括 10%乙醇、3%乙酸、20%乙醇、50%乙醇及异辛烷中的迁移水平, 考察了 6 个批次的不同样品的迁移水平, 甲基丙烯酸甲酯为常检物。虽然 12 种丙烯酸酯类化合物仅甲基丙烯酸甲酯有检出, 但在其他市售的制品中仍有较大的风险。因此, 在今后的工作中, 本实验室将测定更多的样品, 考察不同的实验条件如时间、温度等因素对甲基丙烯酸酯类化合物的影响, 找出丙烯酸酯类单体的迁移规律, 为将来测定丙烯酸酯类单体提供理论基础和数据支持。

参考文献

- [1] 王昊, 王晓宁, 廖青. 静态顶空-气相色谱-质谱联用法同时检测涂层织物中的 6 种异味物质[J]. 北京服装学院学报, 2010, 30(2): 54-60.
Wang H, Wang XN, Liao Q. Detection of six kinds of odor substance in coating textile by using HS-GC-MS method [J]. Beijing Inst Cloth Tech, 2010, 340(2): 54-60.
- [2] 赵鸿雁, 曹国凡, 张晓玲, 等. 顶空气相色谱法测定骨水泥中甲基丙烯酸甲酯释放量[J]. 理化检验(化学分册), 2009, 45(6): 707-709.

- Zhao HY, Cao GF, Zhang XL, *et al.* Head-Space-Gas chromatographic determination of methyl methacrylate released from bone cement [J]. *Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal*, 2009, 45(6): 707–709.
- [3] 欧云付, 尹平河, 赵玲, 等. 有机玻璃雕刻过程中有害气体的3阶段预浓缩GC/MS分析[J]. *分析实验室*, 2006, 25(4): 68–71.
Ou YF, Yin PH, Zhao L, *et al.* Analysis of deleterious emission in sculpturing organic glass using GC/MS coupled with 3-step preconcentrator [J]. *Chin J Anal Lab*, 2006, 25(4): 68–71.
- [4] 魏争, 黄洪. 顶空进样法测定 MMA-CR 体系中的 MMA 单体残留量[J]. *化学与生物工程*, 2009, 26(8): 83–94.
Wei Z, Huang H. Determination of residual monomer MMA in MMA-CR system by headspace sampling method [J]. *Chem Bioeng*, 2009, 26(8): 83–84.
- [5] 申屠鲜艳, 张雯. 涂层中丙烯酸酯类残留单体的测定[J]. *印染*, 2008, (5): 33–35.
Sengtu XY, Zhang W. Determination of residual acrylate monomers in the coatings [J]. *Dye Finish*, 2008, 34(5): 33–35.
- [6] 龚淑果, 孔波, 虞苏行, 等. 液液萃取-气相色谱-质谱联用法同时检测烟用水基胶中的 23 种酯类化合物[J]. *色谱*, 2013, 31(10): 989–994.
Gong SG, Kong B, Tuo SX, *et al.* Simultaneous determination of 23 ester compounds in cigarette water-borne adhesives by liquid-liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2013, 31(10): 989–994.
- [7] 刘丹, 陈晓青, 吴名剑, 等. 顶空气相色谱-质谱联用法测定烟胶黏剂中的残余单体[J]. *色谱*, 2011, 29(12): 1179–1182.
Liu D, Chen XQ, Wu MJ, *et al.* Determination of residual acrylate monomers in adhesives by headspace gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(12): 1179–1182.
- [8] (EU) No 10/2011 Commission Regulation (EU) No 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S].
- [9] 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].
- [10] 中华人民共和国卫生部公告第 23 号 [EB/OL]. <http://www.moh.gov.cn/sps/s7891/201111/0ee62a149d474cef96debb86f1f8b105.shtml>.
Ministry of Health. No. 23 Bulletin of the Ministry of Health of the People's Republic of China [EB/OL]. <http://www.moh.gov.cn/sps/s7891/201111/0ee62a149d474cef96debb86f1f8b105.shtml>.
- [11] 胡文凌, 庞明, 李莉, 等. 顶空-气相色谱法测定土壤和沉积物中丙烯酸酯类化合物[J]. *理化检测(化学分册)*, 2013, 49(2): 196–201.
Hu WL, Pang M, Li L, *et al.* Determination of acrylates in soil and sediment by head-space gas chromatography [J]. *Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal*, 2013, 49(2): 196–198.
- [12] 戴玄吏, 李丹, 陈昕丽, 等. 吹扫捕集-气质联用法测定水中 9 种酯类物质[J]. *环境监测管理与技术*, 2012, 24(5): 55–57.
Dai XL, Li D, Chen XL, *et al.* Determination of nine esters compounds in water by chromatographic-mass spectrometry with purge and trap [J]. *Admin Tech Environ Monitor*, 2012, 24(5): 55–57.
- [13] 左茨, 孙多志, 罗婵, 等. 高效液相色谱法测定生活用纸中 13 种丙烯酸酯类化合物的残留量[J]. *理化检测(化学分册)*, 2015, 51(2): 168–171.
Zuo Y, Sun DZ, Luo C, *et al.* HPLC determination of residual amounts of 13 acrylic esters in living paper products [J]. *Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal*, 2015, 51(2): 168–171.
- [14] 李英, 李成发, 陈枝楠, 等. 气相色谱-质谱法同时测定食品模拟物中多种丙烯酸酯类单体[J]. *中国卫生检验杂志*, 2015, 25(14): 2272–2276.
Li Y, Li CF, Chen ZN, *et al.* Simultaneous determination of acrylate monomers in food simulants by GC-MS [J]. *Chin J Health Lab Tec*, 2015, 25(14): 2272–2276.
- [15] 李英, 李成发, 陈旭辉, 等. 固相微萃取-气相色谱/质谱法测定塑料食品接触材料中 5 种丙烯酸酯类单体迁移量[J]. *塑料科技*, 2014, 42(1): 115–119.
Li Y, Li CF, Chen XH, *et al.* Determination of five kinds of acrylate monomers migrated from plastic food-contacting materials by SPME with GC/MS [J]. *Plast Sci Technol*, 2014, 42(1): 115–119.
- [16] BS EN 13130-1: 2004 Materials and articles in contact with foodstuffs — Plastics substances subject to limitation —Part 1: Guide to test methods for the specific migration of substances from plastics to foods and food simulants and the determination of substances in plastics and the selection of conditions of exposure to food stimulants [S].

(责任编辑: 金延秋)

作者简介



李成发, 硕士, 工程师, 主要研究方向为色谱检测技术。
E-mail: szlichengfa@163.com