

# 顶空-气相色谱法测定聚丙烯腈类食品接触材料中 3种腈类化合物迁移量规律

韩陈\*, 袁琳嫣, 孙衍, 罗婵, 刘峻

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114)

**摘要:** **目的** 建立顶空-气相色谱法测定聚丙烯腈类食品接触材料中乙腈、丙烯腈和丙腈等3种腈类化合物迁移量的分析方法。**方法** 通过优化模拟物体积、水基模拟物中盐及其用量和分流比、载气流速、升温程序、平衡温度与时间等色谱条件, 实现了对3种腈类化合物迁移量的常规、快速分析, 研究丁腈橡胶、聚丙烯腈-苯乙烯、聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯3种材质阳性产品在不同模拟物、不同时间和不同温度条件下3种腈类化合物迁移量规律。**结果** 3种腈类化合物在0.005~0.100 mg/L浓度范围内, 线性相关系数均大于0.9960, 方法定量限为1.57~3.77  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 低、中、高浓度的回收率84.3%~108.9%, 相对标准偏差值为1.7%~9.7%。**结论** 丁腈橡胶在水模拟物中容易迁移出丙烯腈, 而聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯和聚丙烯腈-苯乙烯产品在50%乙醇模拟物中容易迁移出丙烯腈, 3种腈类化合物均随模拟时间的延长和温度的升高, 越容易迁移到食品模拟物中。

**关键词:** 顶空气相色谱法; 聚丙烯腈类食品接触材料; 腈类化合物; 迁移量

## Determination of migration of 3 kinds of nitrile compounds in polyacrylonitrile food contact materials by headspace-gas chromatography

HAN Chen\*, YUAN Lin-Yan, SUN Kan, LUO Chan, LIU Jun

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of a total of 3 kinds of nitrile compounds containing acrylonitrile, acetonitrile and propane nitrile in polyacrylonitrile food contact materials by headspace-gas chromatography. **Methods** The conventional rapid analysis of the migration of 3 kinds of nitrile compounds was achieved by optimizing the volume of the simulant, the salt and its amount in the water-based simulant and the split ratio, carrier gas flow rate, temperature program, equilibrium temperature and time, which could be analyzed regularly and fastly. The migration rules of 3 kinds of nitrile compounds in nitrile-butadiene rubber, polyacrylonitrile-styrene and polyacrylonitrile-butadiene-styrene under different simulants, different time and different temperature conditions were studied. **Results** The linear correlation coefficients of 3 kinds of nitrile compounds in the concentration range of 0.005-0.100 mg/L were greater than 0.9960, the limits of quantity were 1.57-3.77  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the recoveries of low, medium and high concentrations were 84.3%-108.9%, and the relative standard deviations were

**基金项目:** 上海市质量监督检验技术研究院科研项目(KY-2017-12-QH)、上海市科学技术委员会研发公共服务平台建设项目(14DZ2293000)

**Fund:** Supported by Research Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research (KY-2017-12-QH) and Shanghai Science and Technology Commission R & D Public Service Platform Construction Project (14DZ2293000)

\***通讯作者:** 韩陈, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料及产品质量安全。E-mail: shhanchen@163.com

\***Corresponding author:** HAN Chen, Engineer, Food Contact Materials and Product Quality Safety, No.900, Jiangyuelu Road, Minghang District, Shanghai 201114, China. E-mail: shhanchen@163.com

1.7%-9.7%。 **Conclusion** Nitrile rubber easily migrates out of acrylonitrile in water simulants, while polyacrylonitrile-butadiene-styrene and polyacrylonitrile-styrene products easily migrate out of acrylonitrile in 50% ethanol mimics. The longer the time and the higher the temperature, the easier it is for the nitrile compounds to migrate to food simulants.

**KEY WORDS:** headspace gas chromatography; polyacrylonitrile food contact materials; nitrile compounds; migration

## 1 引言

丙烯腈聚合物作为一种食品接触材料,包括丁腈橡胶(nitrile butadiene rubber, NBR)、丙烯腈-苯乙烯(acrylonitrile-styrene, AS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS)等,大多用于制造日用品,这些聚合物都由丙烯腈等共聚而成,可能有微量丙烯腈等腈类化合物残留<sup>[1]</sup>,腈类化合物主要会引起呼吸道刺激、呼吸加快、头痛甚至昏迷和呼吸心跳停止而死亡。国家标准 GB 9685-2016<sup>[2]</sup>对 NBR、AS、ABS 等产品中丙烯腈特定迁移量要求不得检出,GB 5749-2006<sup>[3]</sup>对饮用水中乙腈限量指标为 5.0 mg/L,欧盟食品接触塑料材料和塑料制品法规(EU)No.10/2011 规定致癌、致突变和生殖毒性的物质未取得授权不得用于生产食品接触材料<sup>[4]</sup>,美国环保局(environmental protection agency, EPA)有毒有害物质数据库 IRIS 中规定乙腈的呼吸非致癌风险指数为 0.06 mg/m<sup>3</sup>,这 3 种腈类化合物可能会迁移到食品中,因此有必要建立测定食品接触材料中腈类化合物特定迁移量的方法<sup>[5,6]</sup>。

目前文献中主要是测定食品接触材料中丙烯腈特定迁移量,方法主要有气相色谱法<sup>[7,8]</sup>以及气质联用法<sup>[9]</sup>等,国家标准 GB 31604.17-2016<sup>[10]</sup>规定了食品接触材料制品中丙烯腈含量和迁移量的测定方法。这些文献和标准中测定丙烯腈迁移量的方法检出限较高且模拟物种类较单一,很少有文献研究不同模拟条件下 NBR、AS、ABS 这 3 种腈类化合物的迁移规律。考虑到 NBR、AS、ABS 大部分用于接触水、酸性食品以及饮料等食品容器,本研究选择水、4%乙酸、10%~50%乙醇、异辛烷和橄榄油等不同的模拟物浸泡食品接触材料<sup>[11,12]</sup>,采用顶空进样,通过优化气相色谱仪的测定条件,研究在不同模拟条件下 NBR、AS、ABS 这 3 种腈类化合物迁移情况。本方法前处理操作简单,灵敏度高,可以快速定量,以期对食品接触材料产品研究和提高企业产品质量提供依据。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

#### 2.1.1 仪器

Agilent 7890A 气相色谱仪和顶空进样器(美国安捷伦

科技公司);电子天平(感量 0.1 mg,瑞士特勒-托利多公司);真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)。

#### 2.1.2 试剂

乙腈(纯度 > 99.0%,德国 Dr. Ennenstorfer GmbH 公司);丙烯腈和丙腈标准物质(纯度 > 99.0%,美国 AccuStandard, Inc 公司),纯度均大于 99.0%,上述均带证书。用 *N,N*-二甲基乙酰胺稀释定容,得到母液的浓度均为 1000 mg/L,分别取上述母液依次配制 0.25、0.5、1、2、3、4、5 mg/L 系列标准溶液。

*N,N*-二甲基乙酰胺、乙醇、橄榄油、异辛烷和冰乙酸(色谱纯,美国天地公司);氯化钠、氯化钡和硫酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

## 2.2 气相色谱条件

色谱柱: DB-WAX (30 m×0.25 μm×0.32 mm)毛细管柱;载气: N<sub>2</sub>;载气流速: 1.0 mL/min;进样口: 温度 200 °C,进样量 1 mL,分流比 5:1;柱温: 40 °C,保持 6 min,以 10 °C/min 升至 200 °C,保持 3 min,氮磷检测器温度: 250 °C;氢气流量 3 mL/min;空气流量: 60 mL/min。顶空条件: 样品平衡时间 30 min;顶空瓶温度 80 °C;传输线温度 100 °C;压力平衡时间 1 min,进样时间 1 min。

## 2.3 实验方法

根据食品接触材料预期使用条件,按照 GB 5009.156-2016<sup>[11]</sup>和 GB 31604.1-2015<sup>[12]</sup>的要求从迁移实验中获取,准确量取迁移实验中得到的食品模拟物 5.0 mL,准确称取其质量,于顶空瓶中,加入适量氯化钠,加入 100 μL 的 *N,N*-二甲基乙酰胺于顶空瓶中,加盖密封,混合均匀后,于气相色谱仪平行测定 2 次。

## 3 结果与分析

### 3.1 模拟物体积的选择

选取水基模拟物,配制相同浓度的 3 种腈类化合物,分别移取 1、3、5、7、10 mL 水于 20 mL 顶空瓶中,按照 2.2 和 2.3 实验方法测试。结果显示,1~5 mL 3 种腈类化合物色谱峰面积基本呈增加趋势,而 5~10 mL 峰面积呈增加趋缓甚至下降趋势,考虑到模拟物体积越大引起顶空瓶气密性和爆破等问题,且模拟物体积为 5.0 mL 时满足精密度

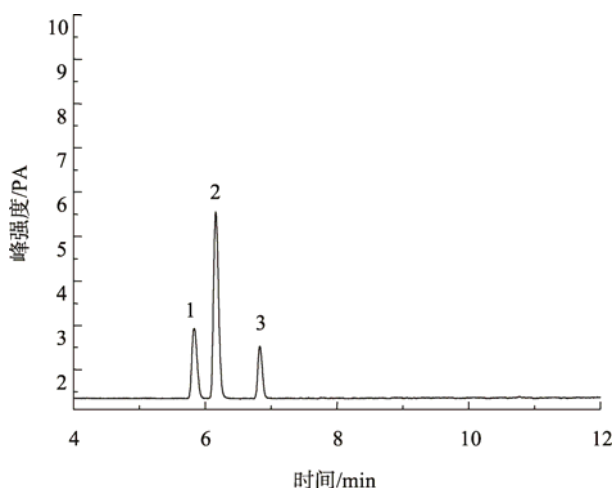
等要求,故本次实验水基模拟物体积选为 5.0 mL。

### 3.2 盐和用量的选择

根据文献<sup>[13-15]</sup>选取氯化钠提高灵敏度,分别对 0.5 g 盐(氯化钠、氯化钡和硫酸钠)进行测试。与不添加盐相比,3 种盐均能提高腈类化合物响应,这是由于溶液中含有非挥发性物质时,根据拉乌尔定律,溶液沸点升高,从而降低溶剂在气相中的浓度,提高腈类化合物在气相中的浓度;考虑氯化钠比硫酸钠和氯化钡响应高,本实验选择氯化钠。分别选择 0.1、0.3、0.5、1、2 g 氯化钠,结果显示,在水模拟物中,随着氯化钠质量增加,3 种腈类化合物峰面积增加,当氯化钠为 1 g 时,腈类化合物峰面积达到最大,这是由于随着氯化钠质量增加,抑制腈类化合物在水中的溶解度,从而腈类化合物浓度在气相中浓度升高,而氯化钠超过 1 g 时,由于溶液粘度增大,导致腈类化合物浓度在气相中浓度降低。综合考虑氯化钠不溶于乙醇,本实验在 50%乙醇模拟物中加 0.5 g 氯化钠,其他水基模拟物加 1.0 g 氯化钠。

### 3.3 色谱柱的选择

考虑模拟物本底以及腈系物为极性的特点,分别选择了 HP-5(30 m×0.25 μm×0.32 mm)、HP-INNOWAX(30 m×0.25 μm×0.32 mm)、DB-624(60 m×0.32 mm×1.8 μm)以及 DB-WAX(30 m×0.25 μm×0.32 mm)等毛细管柱,从 3 种腈类化合物分离结果显示,选用 HP-5 和 DB-624 色谱柱,3 种腈类化合物响应低,不能满足方法检出限要求。HP-INNOWAX 色谱柱,当乙醇模拟物高浓度时,杂质峰干扰丙烯腈的测定。DB-WAX 色谱柱,最能达到有效分离以及定量分析的要求。本实验选择 DB-WAX 柱为色谱柱,3 种腈类化合物的标准溶液色谱图见图 1。



注: 1. 丙烯腈; 2. 乙腈; 3. 丙烯腈

图 1 标准溶液的色谱图(DB-WAX 色谱柱)

Fig.1 Chromatogram of the standard solution on DB-WAX column

### 3.4 色谱条件的优化

#### 3.4.1 分流比

当不分流或分流比为 1:1 时,高浓度乙醇类模拟物与丙烯腈等色谱峰完全重叠;当分流比为 20:1 时,乙醇类模拟物中腈类化合物的色谱峰面积比较小,方法检出限得不到满足,这是因为分流比越大,腈类化合物进入检测器中浓度越小,其响应越小;当分流比为 5:1 时满足方法检出限等的要求。故本实验选择分流比为 5:1。

#### 3.4.2 载气流速

当载气流速为 0.5 mL/min 时,3 种腈类化合物浓度在 0.005 mg/L 时,色谱峰面积过低,检出限得不到满足;当载气流速大于 10.0 mL/min 时,腈类化合物色谱峰变宽,分离度得不到满足,这是因为流速越大,腈类化合物分子运动越快,色谱峰越不容易分离开;载气流速为 1.0 mL/min,完全满足 3 种腈类化合物色谱峰分离等的要求,故本实验选择载气流速为 1.0 mL/min。

#### 3.4.3 升温程序选择

本实验模拟物以及 3 种腈类化合物的沸点基本在 80 °C (丙烯腈接近)以上,当初始温度 40~80 °C,随着温度升高,3 种腈类化合物色谱峰变得越宽,80 °C 时乙醇模拟物与丙烯腈色谱峰完全重叠,这是因为初始温度越高,乙醇模拟物和腈类化合物活化能越大,分子运动越快,其色谱峰分离度越差,故本实验初始温度选择低温 40 °C,然后以升温速率 10 °C/min 升至 200 °C,有效避免样品杂质峰对其他样品影响。

### 3.5 顶空条件中平衡温度和时间的优化

根据 Raoult 定律,平衡温度和时间与模拟物种类相关,直接关系到方法检出下限,因此,分别选择平衡温度 40、50、60、70、80、90 °C,平衡时间 5、10、20、30、40、60 min 进行正交实验。平衡温度越高和平衡时间越长,3 种腈类化合物中峰面积增加越多,因为温度越高且时间越长,分子活化能越大,但平衡温度超过 90 °C,时间超过 40 min 时气相中水蒸气和乙醇模拟物增多会引起气密性等问题,从而影响导致气相中各目标化合物的峰面积有所降低;本实验选择平衡温度和时间均为 80 °C、30 min。

### 3.6 线性范围、检出限及精密度

在实验条件最优化基础上,向 20 mL 顶空瓶中分别加入 5 mL 空白模拟物,然后分别加入 100 μL 2.1.2 中的系列标准溶液,按照 2.2 和 2.3 实验方法测试,对 0.005 mg/L 混合标样重复进样 7 次,3 种腈类溶剂的线性方程、相关系数、方法的检出限[3 倍信噪比(S/N)]和定量限[10 倍信噪比(S/N)]、相对标准偏差见表 1。

3 种腈类化合物的线性相关系数均大于 0.9960,方法定量限为 1.57~3.77 μg/kg,相对标准偏差 3.0%~9.8%,满足化学分析方法的测试要求。

3.7 方法的回收率和精密度

选取食品接触材料作空白样品, 向 20 mL 顶空瓶中分别加入 5 mL 模拟物, 加入 3 种腈类化合物 0.01、0.04 和

0.08 mg/kg 3 种不同浓度水平的混合标准溶液后, 按照 2.2 和 2.3 实验方法测试, 平行测定 6 次, 计算其加标回收率以及相对标准偏差(见表 2)。

表 1 方法的线性方程、线性范围、相关系数和检出限  
Table 1 The linear equation, ranges, correlation coefficients and limits of detection and quantity of this method

化合物	模拟物种类	线性方程	线性范围 (mg/L)	相关系数 $r^2$	方法检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	方法定量限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	相对标准偏差 /%
丙烯腈	水	$Y=103.0X-0.155$	0.005~0.100	0.9990	0.744	2.48	8.5
	4%乙酸	$Y=79.7X-0.0217$	0.005~0.100	0.9990	1.101	3.67	9.7
	10%乙醇	$Y=43.0X+0.0316$	0.005~0.100	0.9980	0.882	2.94	9.1
	20%乙醇	$Y=46.4X-0.00254$	0.005~0.100	0.9980	0.969	3.23	7.6
	50%乙醇	$Y=27.5X+0.0202$	0.005~0.100	0.9970	0.771	2.57	9.3
	异辛烷	$Y=87.8X-0.0301$	0.005~0.100	0.9980	1.101	3.67	3.0
乙腈	橄榄油	$Y=102.0X-0.105$	0.005~0.100	0.9980	0.471	1.57	8.7
	水	$Y=42.1X+0.131$	0.005~0.100	0.9980	0.774	2.58	8.7
	4%乙酸	$Y=35.5X+0.100$	0.005~0.100	0.9980	1.131	3.77	9.3
	10%乙醇	$Y=21.8X+0.0983$	0.005~0.100	0.9970	0.888	2.96	9.8
	20%乙醇	$Y=22.1X+0.108$	0.005~0.100	0.9970	0.978	3.26	9.8
	50%乙醇	$Y=20.0X+0.128$	0.005~0.100	0.9960	0.774	2.58	9.0
丙腈	异辛烷	$Y=216.6X+0.927$	0.005~0.100	0.9960	1.104	3.68	5.0
	橄榄油	$Y=216.1X+0.652$	0.005~0.100	0.9980	0.477	1.59	9.4
	水	$Y=45.2X+0.0114$	0.005~0.100	0.9990	0.747	2.49	9.6
	4%乙酸	$Y=34.8X+0.0816$	0.005~0.100	0.9990	1.107	3.69	7.4
	10%乙醇	$Y=16.4X+0.0660$	0.005~0.100	0.9970	0.891	2.97	5.3
	20%乙醇	$Y=17.8X+0.0299$	0.005~0.100	0.9990	0.978	3.26	8.2
丙腈	50%乙醇	$Y=13.6X+0.0435$	0.005~0.100	0.9960	0.765	2.55	9.3
	异辛烷	$Y=55.0X+0.0863$	0.005~0.100	0.9990	1.092	3.64	8.4
	橄榄油	$Y=63.4X-0.0230$	0.005~0.100	0.9990	0.474	1.58	7.7

表 2 3 种腈类加标回收率和相对标准偏差( $n=6$ )  
Table 2 Spiked recoveries and relative standard deviations (RSDs) of 3 kinds of nitrile compounds ( $n=6$ )

化合物	加标理论值 (mg/kg)	水		4% (V/V) 乙酸		10% (V/V) 乙醇		20% (V/V) 乙醇		50% (V/V) 乙醇		橄榄油		异辛烷	
		回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
丙烯腈	0.01	86.2	8.0	84.3	6.3	106.4	8.7	107.3	6.0	95.9	9.4	90.5	5.6	104.2	4.6
	0.04	95.3	4.7	98.8	7.9	108.9	9.5	101.3	7.1	98.4	5.5	87.8	7.0	97.4	2.9
	0.08	90.5	8.3	96.4	6.7	97.9	9.7	95.0	6.7	90.7	8.3	91.0	7.1	94.2	0.8
乙腈	0.01	89.8	8.0	88.7	8.3	99.0	7.9	94.4	5.3	106.1	9.1	89.9	9.7	88.0	9.7
	0.04	91.9	6.4	94.5	8.5	99.8	7.3	100.3	8.1	104.9	3.2	89.3	5.4	89.7	3.1
	0.08	93.0	6.7	92.8	9.0	93.5	9.9	94.8	6.0	106.4	4.9	90.4	9.2	89.1	1.7
丙腈	0.01	91.6	6.5	90.7	8.6	93.0	8.5	100.6	9.4	96.7	9.6	89.7	5.3	96.4	9.3
	0.04	97.5	5.2	101.6	6.9	106.1	9.7	106.3	8.8	96.0	9.1	90.1	6.6	94.5	4.4
	0.08	92.3	8.6	95.2	7.6	96.4	6.0	96.6	9.1	95.4	7.7	92.0	9.3	94.8	1.7

3 种腈类化合物分别在 7 种不同食品模拟物中低、中、高 3 个浓度水平回收率及相对标准偏差如下: 在 0.01 mg/kg 浓度下, 回收率为 84.3%~107.3%, RSD 值为 5.6%~9.7%; 在 0.04 mg/kg 浓度下的回收率为 87.8%~108.9%, RSD 值为 2.9%~9.7%; 在 0.08 mg/kg 浓度下的回收率 89.1%~106.4%, RSD 值为 1.7%~9.7%; 满足不同浓度范围内的测试要求。

### 3.8 NBR、AS 和 ABS 等聚丙烯腈食品接触材料在不同食品模拟条件下迁移情况

根据 GB 5009.156-2016 和 GB 31604.1-2015 等标准选择不同模拟物、不同时间和不同温度条件下, 研究 3 种腈类化合物迁移量规律。

#### 3.8.1 不同食品模拟物条件下 3 种腈类化合物迁移情况

NBR、AS 和 ABS 阳性食品接触材料, 考虑到聚丙烯腈产品可能用于盛装水、酸、饮料以及油脂类食品, 故分别选取水、4%乙酸、乙醇模拟物(10%乙醇~50%乙醇)、异辛烷和橄榄油等作为模拟物, 按照 2.2 和 2.3 实验方法测试, 3 种腈类化合物迁移情况见图 2。

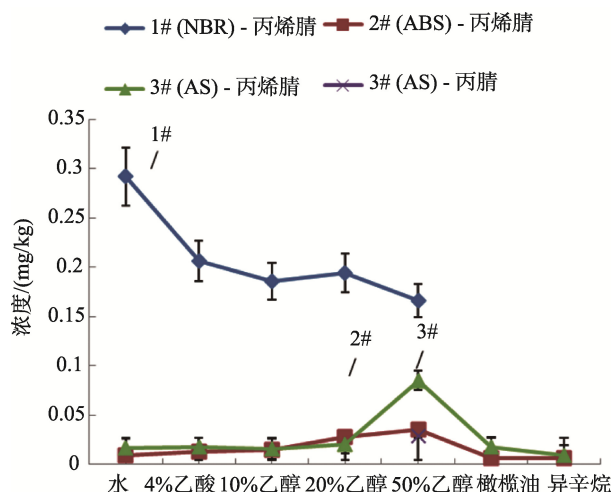


图 2 在不同食品模拟物对 3 种腈类化合物迁移量的影响( $n=2$ )

Fig.2 Effects of different food simulants on the migration of 3 kinds of nitrile compounds

ABS 和 AS 塑料食品接触材料中丙烯腈在不同食品模拟物中均有一定的迁出, 50%乙醇迁移最高, 这是因为腈类化合物更容易溶于乙醇模拟物, 故 ABS 和 AS 产品中丙烯腈在高醇食品中的迁移量较大, 甚至有丙腈析出; 而 NBR 在水的模拟物中丙烯腈迁移量最大, 而在橄榄油和异辛烷中未检出, 这是因为 NBR 生产工艺特殊, 耐油性比较好。由于 NBR、AS 和 ABS 等聚丙烯腈食品接触材料与水基模拟物接触最为广泛, 因此主要研究聚丙烯腈食品接触材料在不同模拟时间和温度下, 与水基模拟物接触的 3 种腈类化合物的迁移规律。

#### 3.8.2 不同模拟时间下的 3 种腈类化合物迁移情况

分别选择 NBR、AS 和 ABS 阳性食品接触材料模拟时间为 0.5、1、2、8、24、72、120 和 240 h, 考虑到丁腈产品大多为一次性, 短暂使用, 本次模拟时间 24 h, AS 和 ABS 产品可能长期使用, 模拟时间 240 h, 按照 2.2 和 2.3 实验方法测试, 3 种腈类化合物迁移情况见图 3。

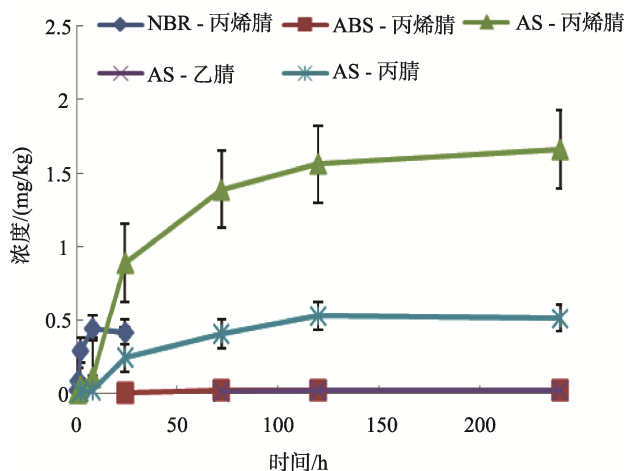


图 3 不同接触时间下 3 种腈类化合物迁移量( $n=2$ )

Fig.3 Migration of 3 kinds of nitrile compounds under different contact time

NBR 食品接触材料在 0.5~24 h 内丙烯腈迁移量逐渐升高, 8 h 时达到平衡, 这是由于 NBR 通常为一次性产品, 与模拟物接触面积大, 丙烯腈分子更快迁移到食品中去, 故在短时间丙腈便达到平衡; 而 AS 与 ABS 相比, 更容易迁移出丙腈, 甚至 120 h 以后, 还可能迁移出丙腈和乙腈, 可能由于 AS 产品相对于 ABS 丙腈残留量更高, 随着模拟时间的延长, 3 种腈类化合物迁移量呈现先增大, 后增幅逐渐减小, 最后趋于平衡的趋势。

#### 3.8.3 不同模拟温度下的 3 种腈类化合物迁移情况

由于 NBR、AS 和 ABS 均使用水基模拟物, 根据大部分聚丙烯腈食品接触产品在生活中使用情况, 故模拟温度分别为 5~100 °C, 按照 2.2 和 2.3 实验方法测试, 3 种腈类化合物迁移情况见图 4。

聚丙烯腈食品接触材料中 3 种腈类化合物均随着温度升高, 丙腈的迁移量增大, 这是由于模拟物温度越高, 根据阿伦尼乌斯理论, 分子活化能越高, 化学平衡所用时间越少。而 ABS 产品 70 °C 以上才迁移出丙腈, NBR 和 AS 产品 5 °C 时便迁移出丙腈, 而后丙烯腈迁移量急剧增加, AS 产品达到 0.205 mg/kg, 甚至有丙腈迁出。

## 4 结 论

本研究建立了顶空-气相色谱法测定聚丙烯腈食品接触产品中 3 种腈类化合物的检测方法, 采用 DB-WAX 色谱

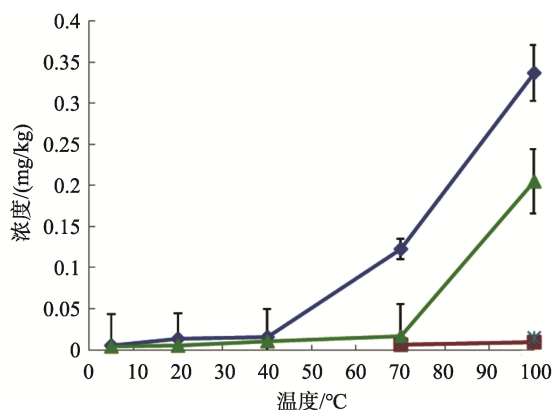


图4 不同接触温度下3种腈类化合物迁移量( $n=2$ )

Fig.4 Migration of 3 kinds of nitrile compounds under different contact temperatures

柱(30 m×0.25 μm×0.32 mm), 优化前处理水基模拟物中的盐和用量、模拟物体积、分流比、载气流速、升温程序、平衡温度和时间等色谱条件, 实现了在食品接触产品中的3种腈类化合物迁移量的常规、快速分析。通过对丁腈橡胶(NBR)、丙烯腈-苯乙烯(AS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)等聚丙烯腈食品接触产品在不同模拟物、不同温度、不同时间中3种腈类化合物的测定得出以下迁移规律: 温度越高、时间越长, 腈类化合物迁移量越高, 而AS和ABS材质在50%乙醇中迁移出腈类化合物最强, 水中最弱; 丁腈橡胶NBR材质迁移出腈类化合物情况, 在橄榄油和异辛烷中迁移能力最弱, 水中迁移能力最强, 这与普通聚丙烯腈产品不同; 研究发现聚丙烯腈食品接触产品除含有较高的丙烯腈特定迁移量外, 还含有一定量的乙腈和丙腈等化合物, 存在迁移到食品中的可能, 有待于进一步研究聚丙烯腈食品接触材料在实际食品中的迁移规律, 对食品接触材料产品研究和提高企业产品质量具有双重的意义。

#### 参考文献

- [1] 于志省. ABS树脂研究进展[J]. 高分子通报, 2012, (5): 40-46.  
Yu ZS. Research progress of ABS resin [J]. Polym Bull, 2012, (5): 40-46.
- [2] GB 9685-2016 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S].  
GB 9685-2016 Standards for the use of additives for food contact materials and products [S].
- [3] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].  
GB 5749-2006 Hygienic standard for drinking water [S].
- [4] Commission regulation (EU) No 10/2011 Plastic materials and articles intended to come into contact with food [S].
- [5] 王蕾, 翁云宣, 赵艳, 等. 食品接触用塑料制品安全国家标准与检验问题探讨[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(24): 6345-6354.  
Wang L, Weng YX, Zhao Y, *et al.* Interpretation of safety standard and inspection of plastic products for food contact [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(24): 6345-6354.
- [6] 陈明, 舒溢, 茅辰, 等. AS和ABS塑料类食品接触材料中丙烯腈的迁移研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, (11): 3564-3570.  
Chen M, Shu Y, Mao C, *et al.* Migration of acrylonitrile in AS and ABS plastic food contact materials [J]. J Food Saf Qual, 2014, (11): 3564-3570.
- [7] 仇维刚. 食品包装材料中丙烯腈的测定[J]. 食品研究与开发, 2004, 25(3): 119-120.  
Qiu WG. Determination of acrylonitrile in food packaging materials [J]. Food Res Dev, 2004, 25(3): 119-120.
- [8] 刘艇飞. 塑料制品中丙烯腈单体的控制及迁移研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.  
Liu TF. Control and migration of acrylonitrile monomers in plastic products [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016.
- [9] 马明, 沈康俊, 邵敏. 顶空-气相色谱-质谱法测定食品接触ABS, AS制品中丙烯腈[J]. 分析实验室, 2017, (6): 71-75.  
Ma M, Shen KJ, Shao M. Determination of acrylonitrile in food contact ABS and AS products by headspace gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2017, (6): 685-689.
- [10] GB 31604.17-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品丙烯腈的测定和迁移量的测定[S].  
GB 31604.17-2016 National food safety standard-Determination of acrylonitrile and its migration in food contact materials and products [S].
- [11] GB 5009.156-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S].  
GB 5009.156-2016 National food safety standards-General rules for pretreatment of food contact materials and products migration test [S].
- [12] GB 31604.1-2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S].  
GB 31604.1-2015 National food safety standards-Food contact materials and products migration tests [S].
- [13] 刘敬科, 张爱霞, 李少辉, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定小米黄酒风味成分[J]. 色谱, 2017, 35(11): 1184-1191.  
Liu JK, Zhai AX, Li SH, *et al.* Determination of flavor compounds in foxtail millet wine by gas chromatography-mass spectrometry coupled with headspace solid phase microextraction [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(8): 738-744.
- [14] Choi JO, Jitsunari F, Asakawa F, *et al.* Migration of styrene monomer, dimers and trimers from polystyrene to food simulants [J]. Food Addit Contam, 2005, 22(7): 693-699.
- [15] Onghena M, Negreira N, Hoeck EV, *et al.* Quantitative determination of migrating compounds from plastic baby bottles by validated GC-QqQ-MS and LC-QqQ-MS methods [J]. Food Anal Methods, 2016, 9(9): 2600-2612.

(责任编辑: 苏笑芳)

#### 作者简介



韩 陈, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料及产品质量安全。  
E-mail: shhanchen@163.com