

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241113003

引用格式: 陈杰, 莫蔓, 魏坤, 等. 大体积进样-离子色谱法测定食品接触用塑料制品中高氯酸盐迁移量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(1): 15–21.

CHEN J, MO M, WEI K, *et al.* Determination of perchlorate migration in food contact plastic products by large volume injection-ion chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(1): 15–21. (in Chinese with English abstract).

大体积进样-离子色谱法测定食品接触用塑料制品中高氯酸盐迁移量

陈 杰, 莫 蔓, 魏 坤, 姚皓程, 李 丹*

(广州海关技术中心, 广州 510000)

摘 要: **目的** 建立并优化大体积进样-离子色谱法(ion chromatography, IC)测定食品接触用塑料制品中高氯酸盐(ClO_4^-)迁移量的检测方法。**方法** 选用水、3%乙酸($m:V$)、4%乙酸($V:V$)、10%乙醇($V:V$)、20%乙醇($V:V$)、50%乙醇($V:V$)、95%乙醇($V:V$)作为食品模拟物, 以 14.0 mmol/L 无水碳酸钠和 20%乙腈(体积分数)混合溶液作为流动相进行等度洗脱, 进样量 800 μL , 流速 1.0 mL/min, 采用 Metrosep A Supp 4 离子色谱柱(250 mm $\times$ 4.0 mm, 9.0 μm)和 Metrosep A Supp RP Guard 保护柱(50 mm $\times$ 4.0 mm, 9.0 μm), 柱温 30 $^\circ\text{C}$, 以电导检测器进行测定, 外标法定量。**结果** 方法验证结果表明, 该方法线性关系良好, 标准工作曲线的线性相关系数大于 0.995, 方法检出限为 0.15 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 0.50 $\mu\text{g/kg}$, 加标回收率为 83.2%~99.1%, 精密度为 2.7%~9.1% ($n=6$)。**结论** 该方法可靠、方便、灵敏, 分离效果好, 适用于食品接触用塑料制品中高氯酸盐迁移量的检测。

关键词: 高氯酸盐; 大体积进样-离子色谱法; 食品接触用塑料; 迁移量

Determination of perchlorate migration in food contact plastic products by large volume injection-ion chromatography

CHEN Jie, MO Man, WEI Kun, YAO Hao-Cheng, LI Dan*

(Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510000, China)

ABSTRACT: Objective To establish and optimize a method for the determination of perchlorate (ClO_4^-) migration in food contact plastic products by large volume injection-ion chromatography (IC). **Methods** Water, 3% acetic acid ($m:V$), 4% acetic acid ($V:V$), 10% ethanol ($V:V$), 20% ethanol ($V:V$), 50% ethanol ($V:V$), and 95% ethanol ($V:V$) were selected as food simulants, and the isocratic elution was performed with a mixture of 14 mmol/L anhydrous sodium carbonate and 20% acetonitrile (volume fraction) as mobile phases, with an injection volume of 800 μL and a flow rate of 1.0 mL/min. The separation was performed on a Metrosep A Supp 4 ion chromatography column (250 mm $\times$ 4.0 mm, 9.0 μm) and a Metrosep A Supp RP Guard guard column (50 mm $\times$ 4.0 mm, 9.0 μm) at a column temperature of 30 $^\circ\text{C}$ with a conductivity detector for the determination and the quantification of the extract by the external

收稿日期: 2024-11-13

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFF0607202)

第一作者: 陈杰(1996—), 男, 助理工程师, 主要研究方向为食品卫生学及食品相关产品检测研究。E-mail: milanchenjiest@163.com

*通信作者: 李丹(1973—), 男, 硕士, 研究员, 主要研究方向为食品接触材料检测及安全评估研究。E-mail: macroground@126.com

standard method. **Results** The method validation results showed that the method was linear with the linear correlation coefficient of the standard working curve greater than 0.995. The limit of detection was 0.15 $\mu\text{g/kg}$, the limit of quantification was 0.50 $\mu\text{g/kg}$, and the recoveries were 83.2%~99.1%, and the precision was 2.7%~9.1% ($n=6$).

Conclusion The method is reliable, convenient, sensitive, has good separation effects, and suitable for the determination of perchlorate migration in food contact plastic products.

KEY WORDS: perchlorate; large volume injection-ion chromatography; food contact plastics; migration

0 引言

食品接触材料的安全性与食品安全密切相关。高氯酸盐是塑料类食品接触材料中常见的添加剂,能起到提高塑料的耐高温性能,改善塑料的机械性能和耐化学性,促进塑料的发泡,提高产品的电性能和耐腐蚀性等作用^[1-4]。然而,有研究表明,高氯酸盐可能是一种内分泌干扰物,接触或摄入可能对人体造成损害^[5-7],会干扰甲状腺的正常功能^[8-9],妊娠期间导致母体甲状腺功能障碍可能会改变胎儿大脑发育^[10],包括刺激呼吸道、皮肤或引发中毒反应^[11-14]。GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》规定了高氯酸钠的特定迁移量限值(specific migration limit, SML)为 0.005 mg/kg。2023 年 7 月 12 日,欧盟委员会(Commission of European Union, EU)发布食品接触用塑料法规(EU) 10/2011 的修订案(EU) 2023/1442,确认了三乙醇胺-高氯酸盐、钠盐二聚体(编号为 FCM No.1080)在与水和酸性水性食品接触时的安全性^[15],将高氯酸盐(编号为 FCM No.822)的特定迁移限值设为 0.002 mg/kg (2.0 $\mu\text{g/kg}$)。

已报道的针对高氯酸盐的检测方法主要有高效液相色谱法^[16-17]、液相色谱-质谱法^[18-20]、红外光谱法^[21]、拉曼光谱法^[22]、电化学传感法^[23-25]、荧光检测法^[26]、离子色谱法^[27-30]和离子色谱-质谱法^[31-35]等,但这些检测方法主要涉及食品、化妆品、航天、环境等领域,针对食品接触用塑料制品中高氯酸盐迁移量的研究报道较少。由于高氯酸盐是高氯酸这种强酸形成的盐,在水溶液中基本上都以高氯酸根离子形式存在,因此适合用离子色谱法进行检测。本研究基于离子色谱法的高灵敏度和高选择性,结合大体积进样技术,通过优化色谱柱、流动相组成和柱温、固定剂等关键参数,开发了一种适用于食品接触材料中高氯酸盐迁移量测定的方法,以满足食品接触材料中高氯酸盐迁移量的日常检测和风险评估需求。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

塑料片材(包括聚乙烯 3 款、聚丙烯 2 款、聚碳酸酯 2 款、聚苯乙烯 3 款、聚氯乙烯 5 款、聚对苯二甲酸乙二醇酯 3 款、聚酰胺 2 款):部分由实验室日常检测样品中收集,部分购自电商平台。

高氯酸盐标准溶液(质量浓度 1000 mg/L,中国钢研纳克检测技术股份有限公司);乙腈、丙酮(色谱纯,德国 CNW 科技公司);乙酸(分析纯,广州化学试剂有限公司);无水碳酸钠(色谱纯,美国赛默飞世尔科技公司);实验用水为 Milli-Q 超纯水;微孔过滤膜(有机系,直径 50 mm/孔径 0.22 μm ,天津津腾实验设备有限公司);有机相尼龙针式滤膜(直径 13 mm/孔径 0.22 μm ,上海安谱实验科技股份有限公司)。

1.2 仪器与设备

930 Compact IC Flex 离子色谱仪(配 863 Compact Autosampler 自动进样模块、MSN-A Rotor 阴离子化学抑制器、电导检测器和 MagIC 色谱工作站)、Metrosep A Supp 4 色谱柱(250 mm $\times$ 4.0 mm, 9.0 μm)、Metrosep A Supp 4 Guard 保护柱(50 mm $\times$ 4.0 mm, 9.0 μm)(瑞士万通股份公司);Sartorius Quintix 分析天平(精度 0.1 mg,德国赛多利斯公司);101-3AB 型电热鼓风干燥箱(中国天津泰斯特仪器有限公司);SPH-110X12 型恒温震荡水浴锅(上海世平实验设备有限公司);HH-M8 型蒸发水浴锅(江苏新春兰科学仪器有限公司);Millipore Milli-Q Reference 超纯水系统(法国默克密理博公司);GM-0.33A 型真空抽滤泵(天津津腾实验设备有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

(1)标准储备溶液的配制

取 0.1 mL 高氯酸盐标准溶液(1000 mg/L)至 7 个 100 mL 容量瓶中,分别用水、3%乙酸、4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇、95%乙醇稀释并定容至刻度,配制成质量浓度均为 1.0 mg/L 的标准储备溶液,4 $^{\circ}\text{C}$ 下密闭保存。

(2)标准中间溶液的配制

取 1 mL 高氯酸盐标准储备溶液(1.0 mg/L)至 7 个 100 mL 容量瓶中,用相应的食品模拟物分别稀释定容至刻度,得到质量浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 的高氯酸盐标准中间溶液,4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。

(3)标准工作溶液的配制

分别取高氯酸盐标准中间溶液(10 $\mu\text{g/L}$) 0、0.5、1.0、1.5、2.0、3.5、5.0 mL 于 10 mL 容量瓶中,用相应的食品模拟物定容至 10 mL,配制成质量浓度为 0、0.5、1.0、1.5、2.0、3.5、5.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液,摇匀,现配现用。

1.3.2 流动相溶液配制

准确称取 2.968 g 无水碳酸钠,用超纯水溶解后转移

至 2 L 容量瓶中, 再分别加入 1 L 超纯水和 400 mL 乙腈, 轻微振荡摇匀后再用超纯水定容至刻度并混匀, 配成 14 mmol/L 碳酸钠+20%乙腈(体积分数)的流动相溶液, 现配现用, 使用前用真空泵脱气 10 min 以上。

1.3.3 抑制器再生液配制

量取 400 mL 超纯水至玻璃烧杯内, 沿杯壁缓慢加入 20 mL 硫酸, 边倒边搅拌均匀。待冷却至室温后, 将溶液转移至 1 L 容量瓶中, 再加入 50 mL 丙酮, 振荡摇匀。再用超纯水定容至刻度并混匀。配成 200 mmol/L 硫酸+5%丙酮(体积分数)的抑制器再生液, 现配现用。

1.3.4 离子色谱条件

色谱柱: Metrosep A Supp 4 色谱柱(250 mm×4.0 mm, 9.0 μm), Metrosep A Supp 4 Guard 保护柱(50 mm×4.0 mm, 9.0 μm); 流动相: 14 mmol/L 无水碳酸钠+20%乙腈(体积分数); 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 30 ℃; 进样体积: 800 μL; 检测器: 电导检测器; 化学抑制器: MSN-A; 抑制器再生液: 200 mmol/L 硫酸+5%丙酮; 等度洗脱。

1.3.5 样品处理

(1)迁移试验

参考欧盟(EU) 2023/1442、GB 31604.1—2023《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 迁移试验通则》和 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》的要求, 对几种不同用途的食品接触用塑料制品分别按照表 1 中的条件进行迁移试验。研究样品为塑料片材, 以 6:1 (dm²:L)为浸泡比例进行全浸泡迁移试验。独立测定 3 次, 并做空白试验。

表 1 7 种食品模拟物的迁移试验条件

Table 1 Migration test conditions for 7 kinds of food simulants

食品模拟物(基质)	迁移温度/℃	迁移时间/h
水	100	2
3%乙酸	100	2
4%乙酸	100	2
10%乙醇	回流温度	2
20%乙醇	回流温度	2
50%乙醇	回流温度	2
95%乙醇	60	2

注: 常压下, 10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇的回流温度分别约为: 90.0、86.0、81.2 ℃^[36]。

(2)食品模拟物的处理

水和含酒精食品模拟物浸泡液的处理。取 10 mL 迁移试验所得浸泡液, 经有机相尼龙针式滤膜过滤后待测。

酸性食品模拟物(3%乙酸或 4%乙酸)浸泡液的处理。准确移取 10 mL 迁移试验所得浸泡液于蒸发皿中, 准确加入 10 mL 14 mmol/L 无水碳酸钠溶液, 置于蒸发水浴锅上蒸发至干, 加入 10 mL 水复溶。复溶后所得溶液, 经有机相尼龙针式滤膜过滤后待测。

1.4 数据处理

用 Microsoft Office Excel 2016 分析数据及制表, 用 Origin 2018 作图。

2 结果与分析

2.1 色谱条件和前处理的优化

2.1.1 色谱柱的选择

分别考察 10 mg/L 的高氯酸盐标准溶液在 Metrosep A Supp 4 (250 mm×4 mm, 9.0 μm)、Metrosep A Supp 5 (250 mm×4 mm, 5.0 μm)和 Metrosep A Supp 7 (250 mm×4 mm, 5.0 μm) 3 款不同的色谱柱上的分离情况, 色谱分离条件见表 2。结果表明, 高氯酸盐在 3 款色谱柱上的保留时间分别均超过 40 min, 且存在明显的拖尾现象(见图 1)。但相较于 Metrosep A Supp 5 和 Metrosep A Supp 7 柱, 高氯酸盐在 Metrosep A Supp 4 柱上的保留时间最短, 这可能是因为 Metrosep A Supp 4 柱的填料粒径为 9.0 μm, 而 Metrosep A Supp 5 和 Metrosep A Supp 7 柱的填料粒径为 5.0 μm, 由于粒径越小, 颗粒比表面积越大, 会增强高氯酸根与固定相之间的相互作用, 因此保留时间变长; 且较小的粒径还会增加流动相在填料颗粒间的阻力, 导致柱压升高。因此, 初步选择采用 Metrosep A Supp 4 作为分析柱。

2.1.2 流动相的选择

从图 1 可看出, 高氯酸盐的保留时间较长, 不利于提升分析效率。因此尝试改变流动相的组分和配比, 以缩短高氯酸盐的保留时间。

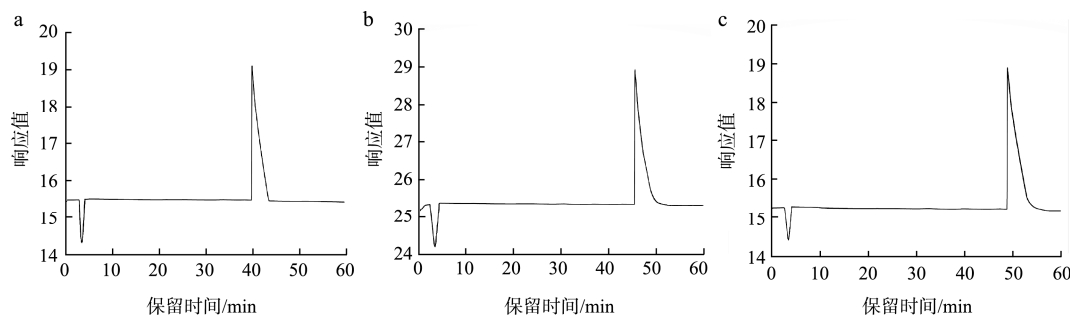
首先, 考察 1.7 mmol/L 碳酸氢钠+1.8 mmol/L 无水碳酸钠、3.4 mmol/L 碳酸氢钠+1.8 mmol/L 无水碳酸钠和 6.8 mmol/L 碳酸氢钠+1.8 mmol/L 无水碳酸钠这 3 种不同的流动相对保留时间的影响。结果发现, 当流动相中碳酸钠浓度保持不变, 碳酸氢钠的浓度升高时, 高氯酸盐的保留时间无明显变化。

随后, 考察流动相中不含碳酸氢钠, 无水碳酸钠浓度分别为 3.6、9.0 和 14.0 mmol/L 时的高氯酸盐的保留时间。结果发现, 当无水碳酸钠的浓度升高时, 高氯酸盐的保留时间会逐步缩短, 但均会出现明显的峰拖尾现象。

表 2 3 款色谱柱的色谱条件

Table 2 Chromatographic conditions of 3 kinds of columns

离子色谱柱	流动相	流速/(mL/min)	柱温/℃	定量环/μL
Metrosep A Supp 4	1.7 mmol/L 碳酸氢钠+1.8 mmol/L 无水碳酸钠	1.0	30	20
Metrosep A Supp 5	1.0 mmol/L 碳酸氢钠+3.2 mmol/L 无水碳酸钠	0.7	30	20
Metrosep A Supp 7	3.6 mmol/L 无水碳酸钠	0.8	45	20



注: a. Metrosep A supp 4; b. Metrosep A Supp 5; c. Metrosep A Supp 7。

图 1 高氯酸盐在不同离子色谱柱上的出峰情况

Fig.1 Peak appearance of perchlorate on different ion chromatographic columns

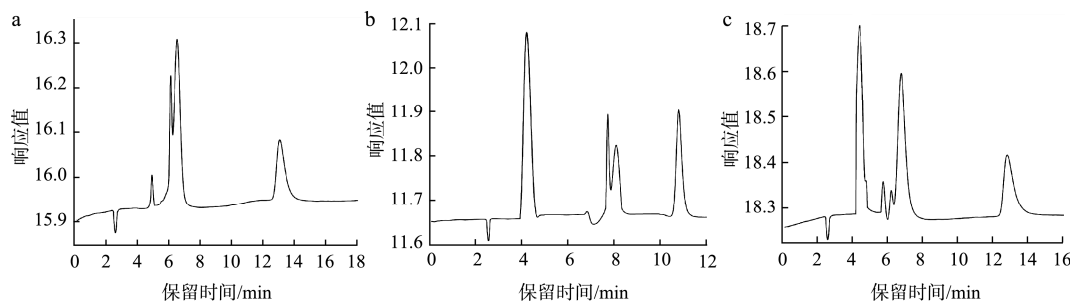
为了进一步改善峰型并缩短保留时间,进一步尝试在 14.0 mmol/L 无水碳酸钠流动相中加入有机改进剂。分别考察添加 10%甲醇、10%乙腈和 10%丙酮(均为体积分数)的效果,结果发现,3 种有机改进剂对于缩短高氯酸盐保留时间效果较为明显,高氯酸盐的保留时间分别约为 13、11 和 13 min,而 3 种有机溶剂中以乙腈对峰形的改善效果最为明显(见图 2)。

最后再考察加入乙腈的浓度对改善峰形的效果。分别比较流动相为 14.0 mmol/L 无水碳酸钠+10%乙腈、14.0 mmol/L 无水碳酸钠+20%乙腈和 14.0 mmol/L 无水碳酸钠+25%乙腈时的高氯酸盐峰形。由图 3 可见,3 种流动相下的高氯酸盐保留时间分别约为 11.0、8.2 和 7.2 min。当乙腈占比为 25%时,目标峰与溶剂峰较为接近;乙腈占比为 10%和 20%时,目标峰与溶剂峰分离效果良好。结果表明,在碳酸盐体系中加入 20%乙腈时,既能显著缩短高氯酸盐的保留时间,又

能显著改善峰形。因此确定流动相的组成为 14.0 mmol/L 无水碳酸钠+20%乙腈。

2.1.3 进样体积的选择

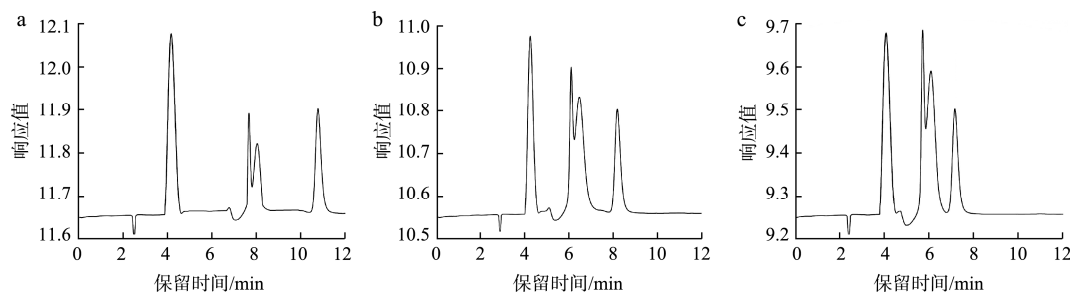
考察不同进样体积(20、50、100、200、400、600、800、1000 μL)对高氯酸盐离子峰形和保留时间的影响,结果发现:当进样体积 $\leq 200 \mu\text{L}$ 时,未观察到 50 $\mu\text{g/L}$ 高氯酸盐离子的色谱峰;随着进样体积增加,高氯酸盐离子的峰响应会逐渐增加。当进样体积为 400 μL 时,高氯酸盐离子的灵敏度无法满足欧盟法规(EU) 2023/1442 对高氯酸盐迁移量的限量要求(小于等于 0.002 mg/kg);当进样体积为 800 μL 时,高氯酸盐的色谱峰峰形最佳,而且与附近基质峰保持了较好的距离;当进样体积进一步增大到 1000 μL 时,高氯酸盐的色谱峰出现明显拖尾现象,并且与附近基质峰较为接近,容易受样品溶液基质干扰。因此选择 800 μL 作为进样体积。



注: a. 14.0 mmol/L 无水碳酸钠+10%甲醇; b. 14.0 mmol/L 无水碳酸钠+10%乙腈; c. 14.0 mmol/L 无水碳酸钠+10%丙酮。

图 2 不同有机助剂影响下高氯酸盐的离子色谱图

Fig.2 Ion chromatograms of perchlorate under the influence of different organic additives



注: a. 14.0 mmol/L 无水碳酸钠+10%乙腈; b. 14.0 mmol/L 无水碳酸钠+20%乙腈; c. 14.0 mmol/L 无水碳酸钠+25%乙腈。

图 3 不同乙腈浓度影响下高氯酸盐的离子色谱图

Fig.3 Ion chromatograms of perchlorate under the influence of different acetonitrile concentrations

2.1.4 流动相流速的选择

分别考察 0.5、1.0 和 1.5 mL/min 不同流速对高氯酸盐分离效果的影响。结果表明,当流速为 0.5 mL/min 时,高氯酸盐的分离效果较好,保留时间最长,且峰形拖尾明显;流速为 1.0 mL/min 时,高氯酸盐的保留时间适中,峰形较好,分离度和灵敏度都较为理想;流速为 1.5 mL/min 时,虽然出峰时间最短,但高氯酸盐的色谱峰和杂质峰的分度较差,且基线噪声增加。因此选择 1.0 mL/min 作为流动相的流速。

2.1.5 固定剂的选择

水和含乙醇食品模拟物(10%~95%乙醇)可以直接进样对高氯酸盐进行离子色谱分析,而酸性食品模拟物(3%乙酸和 4%乙酸)中的乙酸根保留较弱而响应较强,容易影响检测结果的准确性和重现性。因此需要考虑酸性模拟物中对乙酸根影响的消除。

由于 4%乙酸中的乙酸根浓度高于 3%乙酸,因此主要考察 4%乙酸模拟物中的乙酸根与目标物高氯酸根在色谱柱上的分离情况。结果发现,当高氯酸盐离子的质量浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 时,无法被检测到 4%乙酸模拟物中高氯酸盐的色谱峰(直接进样)。

考虑到乙酸的沸点较低(约 118 $^{\circ}\text{C}$)^[37],而高氯酸盐的分解温度高于 200 $^{\circ}\text{C}$ ^[38],因此尝试采用水浴蒸发去除溶液中的乙酸,对 4%乙酸为溶剂的高氯酸盐溶液水浴蒸干并用水进行复溶,然后上机检测。结果发现,当高氯酸盐质量浓度范围为 0.5~5.0 $\mu\text{g/L}$ 时,标准工作曲线的线性关系较差。这是因为 4%乙酸中的高氯酸盐在水浴蒸干的过程中发生了不同程度的损失。因此尝试在水浴蒸发前向高氯酸盐-4%乙酸溶液加入固定剂后,再进行水浴蒸发-复溶。分别考察了高氯酸盐质量浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 和 2.0 $\mu\text{g/L}$ 时,直接进样、蒸发复溶进样、无水碳酸钠(3.5、7.0、14.0 mmol/L)和氢氧化钠(3.5、7.0、14.0 mmol/L)不同固定剂的使用效果。由图 4 可见,当基质为水,直接进样时,2 个质量浓度的高氯酸盐的峰面积都是最大,效果最好,这是因为基质相对简单,直接进样可得到良好的分析结果;当基质为 4%乙酸时,采用 14.0 mmol/L 无水碳酸钠作为固定剂,4%乙酸中 0.5 $\mu\text{g/L}$ 和 2.0 $\mu\text{g/L}$ 高氯酸盐的峰面积最大,与水基质直接进样的效果接近,且优于其他条件,重复进样时的峰面积也相当稳定。当向高氯酸盐-4%乙酸溶液和向高氯酸盐-3%乙酸溶液中添加 10 mL 14.0 mmol/L 无水碳酸钠作为固定剂时,以 3%乙酸和 4%乙酸为溶剂的标准工作曲线线性关系良好,因此在 3%乙酸和 4%乙酸模拟物的溶液需加入 10 mL 14.0 mmol/L 无水碳酸钠,再将溶液水浴蒸干,用水复溶后上机,可得到良好的标准工作曲线,效果良好,可满足对测定 3%乙酸或 4%乙酸中高氯酸盐的测试要求。

2.2 方法学验证

2.2.1 线性范围、检出限和定量限

用各食品模拟物稀释高氯酸盐离子的标准溶液,分别配制质量浓度为 0、0.5、1.0、1.5、2.5、3.5、5.0 $\mu\text{g/L}$

的标准工作液,按照当前优化条件检验,以高氯酸盐离子的质量浓度为横坐标(X , $\mu\text{g/L}$),高氯酸盐离子的峰面积(Y)为纵坐标绘制标准曲线,得到线性回归方程,相关系数均大于 0.99。根据信噪比 $S/N \geq 3$ 计算检出限,信噪比 $S/N \geq 10$ 计算定量限,上机溶液中高氯酸盐离子的检出限和定量限分别为 0.15 $\mu\text{g/L}$ 和 0.50 $\mu\text{g/L}$,当迁移试验中浸泡面积与体积之比与实际使用情形下的食品接触面与体积之比相同时,样品中高氯酸盐迁移量的检出限和定量限分别为 0.15 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.50 $\mu\text{g/kg}$,具体结果见表 3。

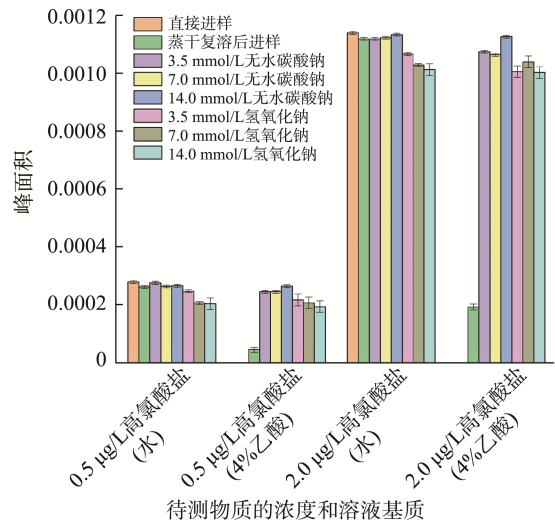


图 4 不同进样方法对高氯酸盐峰面积的影响比较($n=6$)

Fig.4 Comparison of the effects of different injection methods on the peak area of perchlorate ($n=6$)

2.2.2 回收率和精密度

在样品的预处理环节,分别向已完成迁移试验的食品模拟物(基质)中添加 3 个质量浓度水平(0.5、2.0、4.0 $\mu\text{g/L}$)的高氯酸盐离子标准溶液,连续测定 6 次,计算平均回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。结果表明(表 4),高氯酸盐离子的回收率范围为 83.2%~99.1%,RSD 为 2.7%~9.1%,符合检测要求。

2.2.3 实际样品测定

针对不同食品模拟物对 7 种常见材质的食品接触用塑料片材中高氯酸盐的迁移量进行了检测。结果仅在聚氯乙烯塑料片材中检出了阳性结果(见表 5),而其他 6 种材质样品均未检出高氯酸盐的迁移。比较所研究的聚氯乙烯塑料片材在不同食品模拟物中的迁移情况,在 10%乙醇和 20%乙醇中,以第一次迁移实验得到的结果最高,分别为 1.24 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.81 $\mu\text{g/kg}$,第二次及第三次迁移试验的结果均未检出,总体检出率为 20%;以 3%乙酸和 4%乙酸中的迁移量较高,第一次迁移试验结果最高分别为 1.59 $\mu\text{g/kg}$ 和 1.68 $\mu\text{g/kg}$,第二次迁移试验结果最高分别为 0.75 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.82 $\mu\text{g/kg}$,第三次迁移试验则均未检出,总体检出率为 20%;而在含乙醇食品模拟物中的迁移量则均较低。从总体情况来看,高氯酸盐在 3%乙酸、4%乙酸、10%乙醇和

20%乙醇中进行的 3 次迁移试验中, 迁移量呈现出逐次降低的趋势; 在同样的迁移试验条件下, 高氯酸盐在酸性模拟物中的迁移量最高, 而在含乙醇模拟物中的迁移量会随着乙醇浓度的升高而降低; 在所有重复性 3 次迁移试验中, 测试结果均会随迁移试验次数的增加而趋于降低。图 5 是某款聚氯乙烯塑料片材在 10%乙醇浸泡液中的离子色谱图(保留时间约为 8.1 min)。

表 3 高氯酸盐离子的线性方程、相关系数、线性范围、检出限和定量限

Table 3 Linear equations, correlation coefficients, linear ranges, limits of detection and limits of quantification of perchlorate ions

食品模拟物(基质)	线性方程	相关系数 (r^2)	线性范围 /($\mu\text{g/L}$)	检出限 /($\mu\text{g/kg}$)	定量限 /($\mu\text{g/kg}$)
水	$Y=0.0309X+0.0005$	0.9984	0.5~5.0	0.15	0.50
3%乙酸	$Y=0.0240X+0.0004$	0.9985	0.5~5.0	0.15	0.50
4%乙酸	$Y=0.0264X+0.0006$	0.9974	0.5~5.0	0.15	0.50
10%乙醇	$Y=0.0270X+0.0006$	0.9988	0.5~5.0	0.15	0.50
20%乙醇	$Y=0.0269X+0.0005$	0.9975	0.5~5.0	0.15	0.50
50%乙醇	$Y=0.0251X+0.0007$	0.9972	0.5~5.0	0.15	0.50
95%乙醇	$Y=0.0249X+0.0004$	0.9968	0.5~5.0	0.15	0.50

表 4 高氯酸盐离子在不同添加水平下的回收率和精密度($n=6$)

Table 4 Recoveries and precisions of perchlorate ion at different spiked levels ($n=6$)

食品模拟物(基质)	添加水平/($\mu\text{g/kg}$)	回收率/%	RSDs/%
水	0.5	91.2~93.2	5.1
	2.0	93.9~95.5	4.5
	4.0	96.5~99.1	3.8
3%乙酸	0.5	83.5~85.4	8.2
	2.0	84.2~86.8	7.5
	4.0	84.9~91.1	6.5
4%乙酸	0.5	83.4~85.7	9.1
	2.0	83.6~85.9	8.2
	4.0	83.8~86.1	7.3
10%乙醇	0.5	91.4~93.8	4.5
	2.0	93.4~94.5	3.2
	4.0	95.1~98.8	2.7
20%乙醇	0.5	90.8~93.8	5.8
	2.0	91.3~95.7	4.5
	4.0	90.6~96.8	3.8
50%乙醇	0.5	85.5~87.1	8.6
	2.0	86.7~87.2	7.1
	4.0	87.2~89.7	6.5
95%乙醇	0.5	83.2~81.9	9.1
	2.0	83.9~83.1	8.3
	4.0	84.5~85.3	7.7

表 5 聚氯乙烯片材样品中高氯酸盐迁移量的结果($n=3$)

Table 5 Results of perchlorate migration in polyvinyl chloride sheet samples ($n=3$)

食品模拟物	高氯酸盐迁移量/($\mu\text{g/kg}$)			检出率不合格率	
	第一次	第二次	第三次	/%	/%
水	ND.	ND.	ND.	0	0
3%乙酸	ND.~1.59	ND.~0.75	ND.	20	0
4%乙酸	ND.~1.68	ND.~0.82	ND.	20	0
10%乙醇	ND.~1.24	ND.	ND.	20	0
20%乙醇	ND.~0.81	ND.	ND.	20	0
50%乙醇	ND.	ND.	ND.	0	0
95%乙醇	ND.	ND.	ND.	0	0

注: ND.表示未检出。

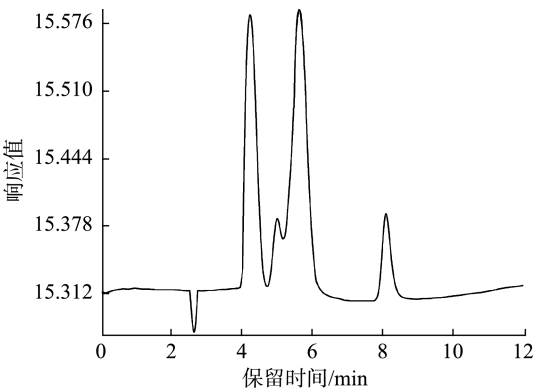


图 5 某聚氯乙烯样品在 10%乙醇中的高氯酸盐离子色谱图

Fig.5 Ion chromatogram of perchlorate in a polyvinyl chloride sample in 10% ethanol

3 结 论

本研究建立了大体积进样-离子色谱法测定食品接触用塑料制品中高氯酸盐的迁移量。通过色谱柱、流动相、固定剂和流速等参数的优化, 并结合方法学验证, 建立的分析方法检出限和定量限分别达到 0.15 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.50 $\mu\text{g/kg}$, 完全满足 GB 9685—2016 和欧盟法规(EU) 2023/1442 的限量要求。该方法操作简便, 灵敏度高, 精密度和准确度良好, 能够满足高氯酸盐迁移量的实际工作需要。

参考文献

[1] MAFFINI MV, TRASANDE L, NELTNER TG. Perchlorate and diet: Human exposures, risks, and mitigation strategies [J]. Current Environmental Health Reports, 2016, 3: 107–117.

[2] DASGUPTA PK, DYKE JV, KIRK AB, *et al.* Perchlorate in the United States. Analysis of relative source contributions to the food chain [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(21): 6608–6614.

[3] LONG JR. Perchlorate safety: Reconciling inorganic and organic guidelines [J]. Chemical Health & Safety, 2002, 9(3): 12–18.

[4] BLOEM E, PANTEN K. Perchlorate in der nahrungskette: Herkunft, umweltverhalten und toxikologie [J]. Journal Für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2014, 9: 333–344.

[5] PEARCE EN, LEUNG AM, BLOUNT BC, *et al.* Breast milk iodine and perchlorate concentrations in lactating Boston-area women [J]. The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism, 2007, 92(5): 1673–1677.

[6] ZHANG W, LU Q, LI Y, *et al.* Occurrence and exposure assessment of chlorate and perchlorate in food and drinking water from Fujian, China [J]. Food Control, 2023, 153: 109903.

[7] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Scientific opinion on the risks to public health related to the presence of perchlorate in food, in particular fruits and vegetables [J]. EFSA Journal, 2014, 12(10): 3869.

[8] LEUNG AM, BRAVERMAN LE, HE X, *et al.* Environmental perchlorate and thiocyanate exposures and infant serum thyroid function [J]. Thyroid, 2012, 22(9): 938–943.

[9] MCMULLEN J, GHASSABIAN A, KOHN B, *et al.* Identifying subpopulations vulnerable to the thyroid-blocking effects of perchlorate and thiocyanate [J]. The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism, 2017, 102(7): 2637–2645.

- [10] ALI MM, KHATER SA, FAYED AA, *et al.* Apoptotic endocrinal toxic effects of perchlorate in human placental cells [J]. *Toxicology Reports*, 2021, 8: 863–870.
- [11] NIZIŃSKI P, BŁAŻEWICZ A, KOŃCZYK J, *et al.* Perchlorate-properties, toxicity and human health effects: An updated review [J]. *Reviews on Environmental Health*, 2021, 36(2): 199–222.
- [12] CHEN Y, ZHANG H, GE Y, *et al.* Perchlorate in foodstuffs from South China and its implication for human dietary exposure [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2024, 191: 114876.
- [13] ZHANG T, MA Y, WANG D, *et al.* Placental transfer of and infantile exposure to perchlorate [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 948–954.
- [14] ACEVEDO-BARRIOS R, OLIVERO-VERBEL J. Perchlorate contamination: Sources, effects, and technologies for remediation [J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2021, 256: 103–120.
- [15] ZHANG H. Global food contact regulation updates for 4th quarter 2023 [J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2023, 39(4): 368–370.
- [16] BUZID A, BOERTJES J, GILCHRIST ES, *et al.* Analysis and electroanalysis of perchlorate in water and food samples: A critical review [J]. *Analytical Methods*, 2023, 15(28): 3382–3392.
- [17] NARAYANAN L, BUTTLER GW, YU KO, *et al.* Sensitive high performance liquid chromatography method for the determination of low levels of perchlorate in biological samples [J]. *Journal of Chromatography B*, 2003, 788(2): 393–399.
- [18] 文静, 胡雪, 张立佳, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定生活饮用水中氯酸盐和高氯酸盐[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(6): 2213–2218.
- WEN J, HU X, ZHANG LJ, *et al.* Determination of chlorate and perchlorate in drinking water by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(6): 2213–2218.
- [19] HUERTAS-PEREZ JF, MOTTIER P, BASLÉ Q, *et al.* Chlorate and perchlorate-LC-MS/MS analytical method validation in a broad range of food commodities [J]. *Microchemical Journal*, 2022, 177: 107281.
- [20] 林强, 杨超, 李美丽, 等. 冷冻诱导液液萃取-超高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱法检测液态奶中氯酸盐和高氯酸盐[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(10): 3259–3265.
- LIN Q, YANG C, LI ML, *et al.* Determination of chlorate and perchlorate in liquid milk by freeze induced liquid-liquid extraction-ultra performance liquid chromatography-quadrupole-orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(6): 2213–2218.
- [21] 杨青, 张雅静, 郑丹, 等. 基于近红外光谱的茶叶高氯酸盐污染水平研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(17): 95–101.
- YANG Q, ZHANG YJ, DENG D, *et al.* Research on perchlorate contamination levels in tea based on near-infrared spectroscopy [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2023, 14(17): 95–101.
- [22] HAO J, MENG X. Recent advances in SERS detection of perchlorate [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2017, 11(3): 448–464.
- [23] REZNICEK J, BEDNARIK V, FILIP J. Perchlorate sensing-can electrochemistry meet the sensitivity of standard methods? [J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 445: 142027.
- [24] BEN-MESSAOUD N, BARAKET A, DRIDI C, *et al.* A highly sensitive miniaturized impedimetric perchlorate chemical sensor [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2018, 18(4): 1343–1350.
- [25] ALSALEH SA, BARRON L, STURZENBAUM S. Perchlorate detection via an invertebrate biosensor [J]. *Analytical Methods*, 2021, 13(3): 327–336.
- [26] 闵婉妮, 李艳妮, 安瑜, 等. 高氯酸盐的快速荧光检测及其食品分析应用进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(18): 209–218.
- MIN WN, LI YN, AN Y, *et al.* Advances in rapid fluorescence detection of perchlorate and its application in food analysis [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(18): 209–218.
- [27] LIU Y, MOU S, HEBERLING S. Determination of trace level bromate and perchlorate in drinking water by ion chromatography with an evaporative preconcentration technique [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 956(1-2): 85–91.
- [28] SEILER MA, JENSEN D, NEIST U, *et al.* Validation data for the determination of perchlorate in water using ion chromatography with suppressed conductivity detection [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2016, 28: 1–9.
- [29] MOHANA-RANGAN S, KRAJMALNIK-BROWN R, DELGADO AG. An ion chromatography method for simultaneous quantification of chromate, arsenate, selenate, perchlorate, and other inorganic anions in environmental media [J]. *Environmental Engineering Science*, 2021, 38(7): 626–634.
- [30] SMITH DJ, TAYLOR JB. Chlorate analyses in matrices of animal origin [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(5): 1598–1606.
- [31] 王泽林, 郭巧珍, 孟娟, 等. 液相色谱-串联质谱法与离子色谱-串联质谱法测定食品中氯酸盐和高氯酸盐方法比较研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(10): 15–21.
- WANG ZL, GONG QZ, MENG J, *et al.* Comparison of liquid chromatography-tandem mass spectrometry and ion chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of chlorate and perchlorate in foods [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(10): 15–21.
- [32] 易雨欣, 金米聪. 离子色谱-质谱联用技术在生命健康领域中的应用进展[J]. *色谱*, 2024, 42(10): 923–934.
- YI YX, JIN MC. Advances in the application of ion chromatography-mass spectrometry in the fields of life and health [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2024, 42(10): 923–934.
- [33] 宋瑞, 李清清, 陆志芸. 食品中氯酸盐和高氯酸盐分析方法综述[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(21): 7115–7120.
- SONG R, LI QQ, LU ZY. Discussion on analytical method of chlorate and perchlorate in food [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 10(21): 7115–7120.
- [34] HU J, XIAN Y, WU Y, *et al.* Perchlorate occurrence in foodstuffs and water: Analytical methods and techniques for removal from water—A review [J]. *Food Chemistry*, 2021, 360: 130146.
- [35] HEINNICKE M, SMITH SC, KOO J, *et al.* A bioassay for the detection of perchlorate in the ppb range [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(7): 2958–2964.
- [36] HODGMAN CD, WEAST RC, SHANKLAND RS, *et al.* CRC Handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data (44th) [M]. Cleveland, Oh: The Chemical Rubber Publishing, 1962.
- [37] VIDRA A, NÉMETH Á. Bio-produced acetic acid: A review [J]. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 2018, 62(3): 245–256.
- [38] NIZIŃSKI P, BŁAŻEWICZ A, KOŃCZYK J, *et al.* Perchlorate-properties, toxicity and human health effects: An updated review [J]. *Reviews on Environmental Health*, 2021, 36(2): 199–222.

(责任编辑: 安香玉 韩晓红)