

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250110006

引用格式: 朱晓艳, 史红兰, 保琦蓓, 等. 高效液相色谱法测定食品接触材料中 14 种紫外线吸收剂迁移量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(13): 118–126.

ZHU XY, SHI HL, BAO QB, et al. Determination of the migration of 14 kinds of ultraviolet absorbers in food contact materials by high performance liquid chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(13): 118–126. (in Chinese with English abstract).

高效液相色谱法测定食品接触材料中 14 种紫外线吸收剂迁移量

朱晓艳¹, 史红兰², 保琦蓓³, 刘在美^{1*}

[1. 宁波海关技术中心, 宁波 315000; 2. 宁波中盛产品检测有限公司, 宁波 315000;
3. 宁波卫生职业技术学院, 宁波 315000]

摘要: 目的 建立高效液相色谱法检测食品接触材料及制品中 14 种紫外线吸收剂在水性食品模拟物和化学替代溶剂(95%乙醇水溶液和异辛烷)中迁移量的方法。**方法** 迁移到水性食品模拟物中的紫外线吸收剂用正己烷涡旋振荡提取两次, 合并的提取液减压旋转蒸发至干, 用四氢呋喃复溶; 迁移至化学替代溶剂中的紫外线吸收剂, 旋转蒸发至干, 用四氢呋喃复溶。选用 C₈ 色谱柱分离, 乙腈和水为流动相, 梯度洗脱。紫外检测器在 300 nm 波长下检测。**结果** 14 种紫外线吸收剂方法的检出限可以达到 0.008 mg/L, 定量限可达到 0.020 mg/L。14 种目标物在 0.2~5.0 mg/L 线性范围内相关系数达到 0.999 以上。在食品模拟物或化学替代溶剂中添加 3 个水平紫外线吸收剂(0.02、0.05 和 0.50 mg/L), 6 次重复实验, 结果显示各个化合物在各水平下的回收率在 82.4%~108.0% 范围内, 相对标准偏差小于 10%。**结论** 本方法准确、高效、简便, 可用于同步检测水性模拟物与化学替代溶剂中 14 种紫外线吸收剂的迁移量。

关键词: 食品接触材料; 高效液相色谱; 迁移量; 紫外线吸收剂

Determination of the migration of 14 kinds of ultraviolet absorbers in food contact materials by high performance liquid chromatography

ZHU Xiao-Yan¹, SHI Hong-Lan², BAO Qi-Bei³, LIU Zai-Mei^{1*}

(1. Ningbo Customs Technology Center, Ningbo 315000, China; 2. Ningbo Joysun Product Testing Service Company, Ningbo 315000, China; 3. Ningbo College of Health Sciences, Ningbo 315000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of the migration of 14 kinds of ultraviolet absorbers in aqueous food simulants and chemical alternative solvents (95% ethanol aqueous solution and iso-octane) by high performance liquid chromatography. **Methods** The ultraviolet absorbers migrated into the aqueous food simulants were extracted twice with n-hexane by vortexing and shaking, and the combined extract was evaporated to

收稿日期: 2025-01-10

基金项目: 海关总署科研项目(2022HK022)

第一作者: 朱晓艳(1978—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品接触材料安全检测与风险评估。E-mail: zhuxy@nbyjg.com

*通信作者: 刘在美(1978—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料安全检测与风险评估。E-mail: liuzm@nbyjg.com

dryness under reduced pressure and re-dissolved in tetrahydrofuran. The ultraviolet absorbers migrated into the chemical alternative solvents were evaporated to dryness and re-dissolved in tetrahydrofuran. A C₈ column was used for separation, with acetonitrile and water as the mobile phase and gradient elution. Detection was performed using a ultraviolet detector at a wavelength of 300 nm. **Results** The limits of detection of 14 kinds of ultraviolet absorbers were as low as 0.008 mg/L, and the limits of quantitation were 0.020 mg/L. The correlation coefficients of the 14 kinds of target compounds were above 0.999 within the linear range of 0.20–5.0 mg/L. The 3 levels of ultraviolet absorbers (0.02, 0.05 and 0.50 mg/L) were added to the food simulants or chemical alternative solvents, and 6 replicate experiments were conducted. The results showed that the recovery rates of each compound at each level were within the range of 82.4%–108.0%, and the relative standard deviations were less than 10%. **Conclusion** This method is accurate, efficient and simple, and can be used to simultaneously determine the migration amounts of 14 kinds of ultraviolet absorbers in aqueous simulants and chemical alternative solvents.

KEY WORDS: food contact material; high performance liquid chromatography; migration; ultraviolet absorber

0 引言

紫外线吸收剂, 如 2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基苯酚(UV-P 或 UV-71, CAS: 2440-22-4)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二(1-甲基-1-苯乙基)-苯酚(UV-234, CAS: 70321-86-7)等, 广泛添加于聚酯、聚碳酸酯等食品接触材料及制品中^[1-4], 解决阳光暴露下塑料的老化降解问题^[5-7]。随着紫外线吸收剂对环境和人体影响研究的逐渐深入, 其危害日益受到关注; 部分紫外线吸收剂具有内分泌干扰、抗雄性激素、生殖发育毒性等效应, 其可在生物体内富集, 导致机体代谢失衡, 并最终影响生物体健康^[8-11]。与食品直接接触后, 食品接触材料中残留的紫外线吸收剂很可能迁移到食品中, 影响人体健康^[12-13]。紫外线吸收剂种类丰富^[14-16], 我国目前现行 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》中授权的可用于食品接触材料及制品的各类紫外线吸收剂, 包括二苯甲酮类(如 UV-0 和 UV-9)、苯并三唑类(如 UV-P 和 UV-326)、取代丙烯腈类(如 UV-3035 和 UV-3039)、三嗪类(UV-1577 和 UV-1164)等, 标准中同时规定了使用要求。在国外食品接触材料相关技术法规中, 欧盟塑料法规 No.10/2011 中规定了 UV-234 的特定迁移限量为 1.5 mg/kg, UV-1157、UV-1164、UV-3030、UV-3035 和 UV-3039 的特定迁移限量为 0.05 mg/kg, UV-P、UV-326 和 UV-327 的特定迁移总量限量为 30 mg/kg, 与 GB 9685—2016 中规定的限量相同。但是标准和法规中均没有相关的配套检测方法。

在现行关于食品接触材料中紫外线吸收剂迁移量的检测方法标准中, GB 31604.57—2023《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 二苯甲酮类物质迁移量的测定》规定了 8 种二苯甲酮类紫外线吸收剂迁移量的测试方法。但还有 14 种紫外线吸收剂(UV-P、UV-326、UV-327、UV-328、UV-329、UV-360、UV-234、UV-1577、UV-1164、UV-3035、UV-3039、UV-3030、UV-3638 和 VSU)没有对应的检测方

法标准。在已有的研究中, 主要是针对食品接触材料^[17-23]以及食品^[24-25]、纺织品^[26-27]、化妆品^[28-29]等对象中紫外线吸收剂含量的检测, 使用的方法包括气相色谱-质谱法、气相色谱-串联质谱法、液相色谱法和液相色谱-串联质谱法等; 针对紫外线吸收剂在食品模拟物中迁移量的检测研究较少。王莉等^[30]利用超高效液相色谱技术, 建立了食品塑料包装材料中 2 种二苯甲酮类紫外线吸收剂(UV-0、UV-9)和 4 种苯并三唑类紫外线吸收剂(UV-P、UV-234、UV-326、UV-327)迁移量的检测方法, 方法检出限为 0.5~2.0 mg/kg。WANG 等^[31]建立了超高效液相色谱法测定食品接触塑料中 6 种二苯甲酮类紫外线吸收剂和 3 种苯并三唑类紫外线吸收剂(UV-P、UV-326、UV-327)迁移量的检测方法, 方法检出限为 0.05~0.2 mg/kg。凌云等^[32]研究了不同条件下低密度聚乙烯食品接触材料中 3 种紫外线吸收剂 UV-P、UV-9、UV-531 的迁移规律, 并使用高效液相色谱法(配二极管阵列检测器)建立了 3 种紫外线吸收剂在高浓度酒精食品模拟物中迁移量的检测方法。研究中关注的目标物的种类有限, 且适用食品模拟物种类有限; 因此建立适用基质多、前处理过程简便可行、灵敏度匹配限量需要, 同时检测各类紫外线吸收剂的通用方法具有重要意义。

液相色谱-串联质谱法灵敏度和选择性高, 但仪器成本高, 不易推广到生产领域, 仪器配备的常规质谱对个别分子量大的紫外线吸收剂检测能力有限。液相色谱适用于沸点相对较高、分子量差异较大、具有较强紫外线吸收能力的紫外线吸收剂, 检测浓度水平与各种紫外线吸收剂限量浓度水平相近。因此, 本研究利用高效液相色谱法建立了 14 种紫外线吸收剂化合物在各种食品模拟物中的特定迁移量的检测方法, 完善紫外线吸收剂特定迁移量的检测方法, 为评估食品接触材料的安全风险和加强监管提供技术支撑。依据 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》对迁移试验中食品模拟物的相关要求,本研究主要针对迁移至水、4%(体积分数)乙酸水溶液、10%(体积分数)乙醇水溶液、20%(体积分数)乙醇水溶液、50%(体积分数)乙醇水溶液等水性食品模拟物中紫外线吸收剂迁移量建立检测方法,为评估食品接触材料的安全风险和加强监管提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

调料瓶、保鲜袋、餐碗餐盒等,来源于电商平台采购或是企业委托测试。

正己烷、四氢呋喃(色谱纯,安徽天地高纯溶剂有限公司);乙酸、无水乙醇、95%乙醇、异辛烷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);14种紫外线吸收剂对照品(纯度≥98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司,具体信息见表1)。

1.2 仪器与设备

1260 高效液相色谱仪(配二极管阵列检测器,美国 Agilent 公司); Hei-VAP 旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司); Multi Reax 涡旋振荡器(德国 Heidolph 公司); 1092 振荡水浴(德国 GFL 公司); Waters Symmetry C₈ 八烷基硅烷键合硅胶色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm, 美国 Waters 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

分别准确称取各种紫外线吸收剂对照品 10 mg,用四氢呋喃溶解后转移至 50 mL 容量瓶中,用四氢呋喃定容至

刻度,混匀,得到各种紫外线吸收剂的标准储备液,质量浓度为 200 mg/L。准确吸取紫外线吸收剂标准储备液各 2.5 mL 至 100 mL 容量瓶中,四氢呋喃定容,混匀,得到质量浓度为 5.0 mg/L 的混合标准工作液。而后用四氢呋喃逐级稀释,得到质量浓度分别为 0.2、0.5、1.0 和 2.0 mg/L 的混合标准工作液。

1.3.2 样品溶液制备

(1) 浸泡液的制备

按照 GB 31604.1—2023 和 GB 5009.156—2016 的要求,根据使用样品的形状与实际使用条件,选定迁移实验方法及迁移实验条件,对样品开展迁移试验,得到浸泡液。

(2) 水性、酸性、含乙醇食品模拟物试液

准确移取 10 mL 浸泡液,加入 15 mL 水、10 mL 正己烷,涡旋振荡 10 min,静置 10 min,取上清液。重复提取 1 次。合并提取液在 45 °C 下减压旋转蒸发至干。加入 1.0 mL 四氢呋喃涡旋振荡复溶,有机微孔滤膜过滤后供测定。

(3) 化学替代溶剂异辛烷和 95%乙醇试液

准确移取 10 mL 浸泡液,在 45 °C 下减压旋转蒸发至干,加入 1.0 mL 四氢呋喃涡旋振荡复溶,有机微孔滤膜过滤后供测定。

1.3.3 色谱条件

色谱柱: Waters Symmetry C₈ 液相色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm);流动相:乙腈(A)和水(B);流速:1.0 mL/min;进样量:20 μL;柱温:40 °C;检测波长:300 nm。梯度洗脱程序:0~1 min, 40% A; 1~3 min, 40%~65% A; 3~13 min, 65% A; 13~16 min, 65%~85% A; 16~26 min, 85% A; 26~35 min, 85%~100% A; 35~47 min, 100% A; 47~48 min, 100%~40% A; 48~50 min, 40% A。

表 1 14 种紫外线吸收剂化合物信息
Table 1 Compounds informations of 14 kinds of ultraviolet absorbers

序号	名称	商品名	CAS 号	分子式
1	2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基苯酚	UV-71 UV-P	2440-22-4	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O
2	2-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-6-(1,1-二甲基乙基)-4-甲基苯酚	UV-326	3896-11-5	C ₁₇ H ₁₈ ClN ₃ O
3	2-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二(1,1-二甲基乙基)苯酚	UV-327	3864-99-1	C ₂₀ H ₂₄ ClN ₃ O
4	2-[2-羟基-3,5-二(1,1-二甲基丙基苯基)]-2H-苯并三唑	UV-328	25973-55-1	C ₂₂ H ₂₉ N ₃ O
5	2-2H-苯并三唑-2-基-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚	UV-329	3147-75-9	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O
6	2,2'-亚甲基二[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]	UV-360	103597-45-1	C ₄₁ H ₅₀ N ₆ O ₂
7	2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二(1-甲基-1-苯乙基)-苯酚	UV-234	70321-86-7	C ₃₀ H ₂₉ N ₃ O
8	2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-己氧基苯酚	UV-1577	147315-50-2	C ₂₇ H ₂₇ N ₃ O ₂
9	2-[4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-(辛氧基)苯酚	UV-1164	2725-22-6	C ₃₃ H ₃₉ N ₃ O ₂
10	2-氰基-3,3-二苯基-2-丙烯酸乙酯	UV-3035	5232-99-5	C ₁₈ H ₁₅ NO ₂
11	2-氰基-3,3-二苯基-2-丙烯酸-2-乙基己酯	UV-3039	6197-30-4	C ₂₄ H ₂₇ NO ₂
12	2-氰基-3,3-二苯基-2-丙烯酸-2,2-双{[(2-氰基-1-氧代-3,3-二苯基-2-丙烯基)氧基]甲基}-1,3-亚丙基酯	UV-3030	178671-58-4	C ₆₉ H ₄₈ N ₄ O ₈
13	2,2'-(1,4-亚苯基)双-4H-3,1-苯并噁嗪-4-酮	UV-3638	18600-59-4	C ₂₂ H ₁₂ N ₂ O ₄
14	N-(2-乙氧基苯基)-N'-(2-乙苯基)乙二酰胺	UV-312 VSU	23949-66-8	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₃

1.3.4 方法验证用试样的制备

(1) 阴性浸泡液制备

用各类食品模拟物和化学替代溶剂对选取的未含有各种紫外线吸收剂的聚丙烯餐盒样品开展迁移试验, 以制备阴性浸泡液。将食品模拟物和化学替代溶剂填装至离口沿 1 cm 处。水性、酸性、含乙醇食品模拟物迁移试验条件为 70 °C, 2 h。化学替代溶剂的时间和温度选择参照 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》章节 8.2, 95%乙醇为 60 °C 和 2 h, 异辛烷为 40 °C 和 0.5 h。

(2) 阳性浸泡液制备

配制一定浓度的紫外线吸收剂标准溶液, 加入到迁移试验得到的阴性浸泡液中, 以制备含有紫外线吸收剂的阳性浸泡液。添加的浓度水平包括检出限与定量限对应浓度和准确度与精密度验证所需浓度。准确度与精密度所需 3 个浓度水平为线性范围最低浓度水平(即为定量限)0.02 mg/L、关注浓度(参考限量水平)0.05 mg/L 和测量性范围最高浓度水平 0.50 mg/L。同时配制检出限评估所需浓度水平 0.005~0.010 mg/L。

1.4 数据处理

方法优化和验证试验数据为至少重复 3 次后得出的结果, 其中重复性精密度和正确度验证时试样重复测定 6 次。使用 Agilent Chemstation (C.01.07) 处理原始数据, 使用 WPS Office (12.1.0.20305) 统计数据及制表。使用 Origin 2024 绘图。

2 结果与分析

2.1 仪器分析条件

2.1.1 检测波长

考虑到紫外线吸收剂的不挥发性和较强的紫外线吸收能力, 兼顾仪器设备的普及程度, 选择液相色谱仪及紫外检测器作为紫外线吸收剂的分析仪器。通过测定各个紫外线吸收剂的紫外吸收光谱, 选择合适检测波长。吸收波长测定结果(图 1)显示, UV-3030、UV-3035、UV-3039 和 VSU 在约 300 nm 处有一个最大吸收峰, 其余 10 种紫外线吸收剂在 300~350 nm 之间有多个吸收峰。

综合各个紫外线吸收剂的强吸收波长, 选择尽量少的检测波长, 且检测波长尽可能靠近长波长以减少其他紫外线吸收物质的干扰。较适宜的检测波长为 300 nm 和 345 nm。考虑到各个化合物在 300 nm 检测波长下均有显著吸收, 且信号的强度相当, 最终选择在单一波长 300 nm 下同时检测 14 种紫外线吸收剂。

2.1.2 液相色谱柱选择与淋洗条件

紫外线吸收剂属于中低极性化合物, 部分化合物的分子量相对较大。在选择多个 C₁₈ 色谱柱来分离 14 种紫外线吸收剂时, UV-1164、UV-1577 等紫外线吸收剂在流动相

为纯的甲醇或乙腈时保留时间仍然较大。考虑到 C₁₈ 填料中十八烷基碳链疏水性较强, 调整选用碳链相对较短、疏水性相对较弱的 C₈ 色谱柱作为分离柱, 减少弱极性紫外线吸收剂(如 UV-1164、UV-360 等)的保留时间。在 C₈ 色谱柱中以 1.3.3 中乙腈和水梯度洗脱时, 获得的 14 种紫外线吸收剂色谱图如图 2 所示。

2.2 前处理条件优化

2.2.1 提取方式

含乙醇水溶液中乙醇浓度对溶液与正己烷互溶性的影响较大。4%乙酸、10%乙醇水溶液、20%乙醇水溶液与正己烷基本上互不相容。而 50%乙醇水溶液和正己烷可以部分互溶。为了获得较好的分层效果, 并使方法可以拓展至其他浓度的含乙醇水溶液中, 采用添加水调整乙醇体积分数的方式, 使原有食品模拟物中乙醇浓度降低, 减少正己烷在食品模拟物中的溶解。具体提取方法如下: 准确移取 10 mL 浸泡液, 加入 15 mL 水, 加入 10 mL 正己烷, 涡旋振荡 10 min, 静置 10 min, 取上清液。重复提取两次。合并提取液在 45 °C 下减压旋转蒸发至干。加入 1 mL 四氢呋喃涡旋振荡复溶, 微孔滤膜过滤后供测定。

2.2.2 正己烷提取体积

考察正己烷提取体积对水性食品模拟物中紫外线吸收剂提取效率的影响。选取 95%乙醇, 按照水性食品模拟物前处理方法处理。加入正己烷的体积选取 5、10 和 20 mL, 萃取次数选取 1 次。测定并计算 3 种提取体积下紫外线吸收剂的回收率来确定最佳的提取体积。结果如图 3 所示, 5 mL 的正己烷中紫外线吸收剂就有较大的分配系数, 可以有效地从水性的基质中提取出紫外线吸收剂。不过紫外线吸收剂 UV-3638 的提取效率偏低。正己烷体积增加至 10 mL 之后, 对各种紫外线吸收剂的提取效率均较高。最终选择 10 mL 正己烷提取水性基质中的紫外线吸收剂。

2.2.3 提取次数

考察正己烷提取次数对水性食品模拟物中紫外线吸收剂提取效率的影响。选取 95%乙醇, 按照水性食品模拟物前处理方法处理。加入的正己烷的体积选取 10 mL。用正己烷提取 3 次, 测定各次提取的紫外线吸收剂的回收率, 以确定最佳的提取次数。结果图 4 所示, 正己烷提取两次后, 即可有效地从水性食品模拟物中提取出绝大部分紫外线吸收剂。因此, 将提取次数确定为 2 次。

2.3 方法验证

2.3.1 检出限和定量限

参照 GB 31604.59—2023《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 化学分析方法验证通则》开展方法验证。建立的方法为色谱法, 选择信噪比法评估仪器检出限和定量限。测定添加了一定低浓度紫外线吸收剂的阳性浸泡液, 计算各个紫外线吸收剂色谱峰的信噪比, 以满足信噪比 ≥ 3 的添加浓度水平作为检出限, 以满足信噪比 ≥ 10 的添加浓度水平作为定量限。

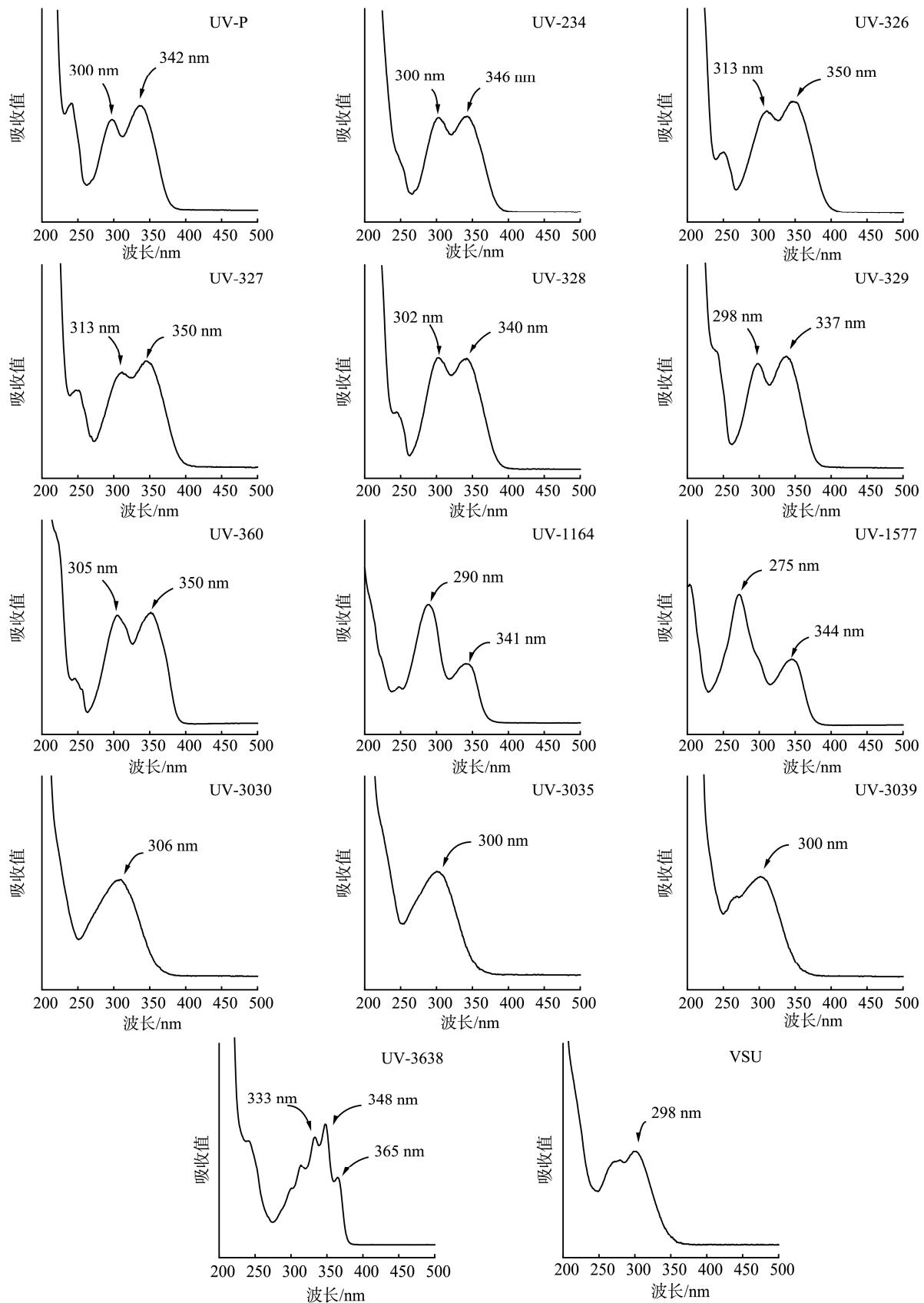
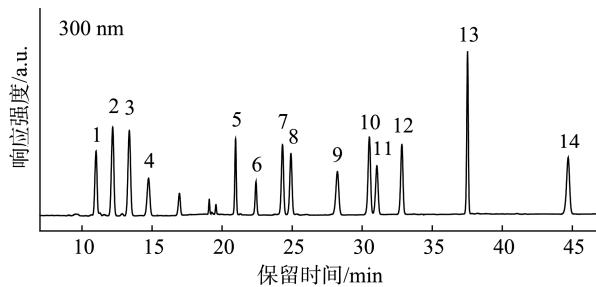


图1 紫外线吸收剂的紫外吸收光谱图
Fig.1 Ultraviolet absorption spectra of ultraviolet absorbers



注: 1. UV-3035; 2. UV-3638; 3. UV-P; 4. VSU; 5. UV-3039; 6. UV-3030; 7. UV-329; 8. UV-326; 9. UV-234; 10. UV-1577; 11. UV-327; 12. UV-328; 13. UV-1164; 14. UV-360。

图2 14种紫外线吸收剂液相色谱图(1.0 mg/L)

Fig.2 Liquid chromatogram of 14 kinds of ultraviolet absorbers (1.0 mg/L)

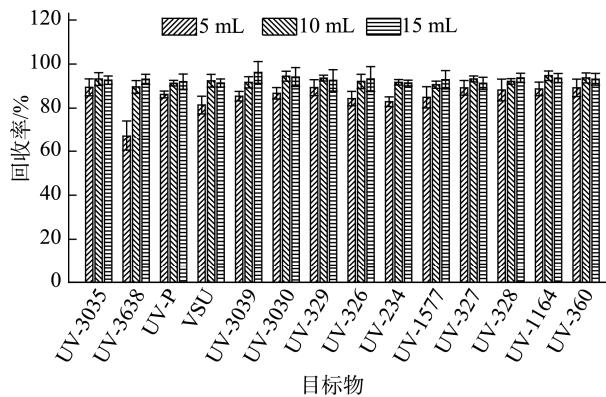


图3 萃取溶剂体积对紫外线吸收剂回收率的影响
Fig.3 Effects of extraction solvent volume on the recovery of ultraviolet absorbers

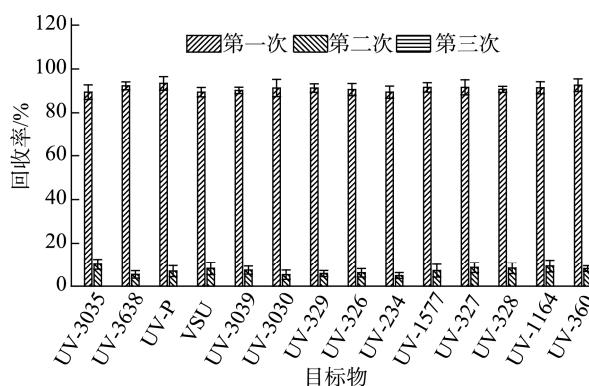


图4 萃取次数对紫外线吸收剂回收率的影响
Fig.4 Effects of the number of extractions on the recovery of ultraviolet absorbers

对于同一种紫外线吸收剂，水性食品模拟物和化学替代溶剂等不同浸泡液中的检出限和定量限水平无显著差异，因而以同一检出限和定量限水平给出。不同紫外线吸收剂的仪器信号强度相当，检出限均可达到0.008 mg/L，定量限均可达到0.020 mg/L，结果列于表2中。紫外线吸收剂的迁移量限量为0.05~60.00 mg/L不等，检出限和定量限可以满足限量对灵敏度的要求。

2.3.2 线性范围

在优化的仪器条件下，选择从仪器定量限浓度开始到一定高浓度的系列标准工作溶液。紫外线吸收剂浓度分别为0.2、0.5、1.0、2.0和5.0 mg/L。用仪器测定各标准工作液中各种紫外线吸收剂色谱峰峰面积，并获得线性方程和相关系数。结果显示(表2)，14种紫外线吸收剂的工作曲线相关系数大于0.9993。方法在选定浓度范围内有良好的线性。

表2 14种紫外线吸收剂的线性范围、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Linear ranges, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantitation of the 14 kinds of ultraviolet absorbers

物质	质量浓度 范围 /(mg/L)	线性回归方程	相关系数 (r^2)	检出限* /(mg/L)	定量限* /(mg/L)
UV-3035	0.2~5.0	$Y=64.48X+0.80$	0.99979	0.008	0.02
UV-3638	0.2~5.0	$Y=92.75X-1.07$	0.99990	0.008	0.02
UV-P	0.2~5.0	$Y=85.50X-0.39$	0.99937	0.008	0.02
VSU	0.2~5.0	$Y=25.62X+0.42$	0.99935	0.008	0.02
UV-3039	0.2~5.0	$Y=48.98X+0.35$	0.99996	0.008	0.02
UV-3030	0.2~5.0	$Y=61.33X+0.67$	0.99977	0.008	0.02
UV-329	0.2~5.0	$Y=57.38X+0.46$	0.99983	0.008	0.02
UV-326	0.2~5.0	$Y=57.29X+0.04$	0.99989	0.008	0.02
UV-234	0.2~5.0	$Y=49.02X-0.08$	0.99975	0.008	0.02
UV-1577	0.2~5.0	$Y=72.18X+0.11$	0.99986	0.008	0.02
UV-327	0.2~5.0	$Y=52.79X+0.26$	0.99965	0.008	0.02
UV-328	0.2~5.0	$Y=63.42X+0.86$	0.99974	0.008	0.02
UV-1164	0.2~5.0	$Y=97.44X-0.27$	0.99959	0.008	0.02
UV-360	0.2~5.0	$Y=82.76X-0.49$	0.99986	0.008	0.02

注: *包括4%乙酸水溶液、10%乙醇水溶液、20%乙醇水溶液、50%乙醇水溶液、95%乙醇水溶液和异辛烷。

2.3.3 重复性精密度和正确度

重复性精密度和正确度验证选用的添加浓度水平为0.02 mg/L(对应定量限)、0.05 mg/L(对应部分紫外线吸收剂限量)和0.50 mg/L(对应线性范围最高浓度水平)。

选择阴性浸泡液，添加紫外线吸收剂，制备对应浓度水平的阳性浸泡液。按照建立的方法测定阳性浸泡液中紫外线吸收剂迁移量，平行独立测试6次。计算迁移量平均值和平均加标回收率。结果显示，各个浸泡液(表3)中紫外线吸收剂在选定的3个浓度水平下加标回收率在82.4%~108.0%之间，符合浓度水平下正确度要求。

对独立测试的6次结果计算相对标准偏差，可验证方法的精密度。从表3中可以看出，各个浸泡液中紫外线吸收剂在选定的3个浓度水平下，平行测试结果的相对标准偏差不大于9.4%，符合浓度水平下重复性精密度要求。

表 3 14 种紫外线吸收剂在不同基质中 3 个水平下的加标回收率和相对标准偏差(%, n=6)

Table 3 Recoveries and relative standard deviations of the 14 kinds of ultraviolet absorbers at 3 levels in different matrixes (%), n=6

模拟液	添加量 (mg/L)	4%乙酸		50%乙醇		95%乙醇		异辛烷	
		回收率	相对标准 偏差	回收率	相对标准 偏差	回收率	相对标准 偏差	回收率	相对标准 偏差
UV-3035	0.02	82.5	6.1	98.5	5.9	101.5	7.0	103.0	5.7
	0.05	83.4	6.2	87.2	5.3	92.2	5.2	95.0	6.0
	0.50	88.4	5.9	87.8	3.8	94.8	7.8	93.2	2.9
UV-3638	0.02	95.5	5.5	100.5	8.8	98.5	4.7	105.0	6.8
	0.05	89.4	4.5	89.2	2.4	95.8	3.5	92.8	7.0
	0.50	83.4	7.4	84.0	5.6	96.2	3.1	93.9	4.7
UV-P	0.02	91.0	4.6	94.0	6.4	107.0	7.1	96.0	5.1
	0.05	88.6	4.8	90.8	5.5	97.4	5.0	94.4	2.0
	0.50	84.0	8.3	89.6	5.5	98.7	4.9	96.3	2.8
VSU	0.02	105.5	6.4	89.5	8.6	93.5	6.4	91.0	8.9
	0.05	88.0	4.3	92.0	5.0	93.6	5.4	93.2	5.6
	0.50	84.2	5.6	86.0	8.5	94.6	3.2	93.5	6.1
UV-3039	0.02	91.0	2.2	93.5	7.8	102.5	6.7	97.0	9.4
	0.05	91.4	4.8	92.2	5.6	95.2	5.8	92.0	6.3
	0.50	86.6	3.1	86.0	6.3	92.6	4.7	97.8	3.4
UV-3030	0.02	95.5	4.9	90.0	2.8	104.0	4.9	94.0	4.1
	0.05	86.6	4.0	89.6	5.4	91.6	6.9	95.4	5.7
	0.50	87.0	4.4	87.8	7.0	94.6	4.5	97.8	7.7
UV-329	0.02	92.3	3.7	94.2	8.1	95.7	4.8	88.1	4.3
	0.05	87.6	4.6	86.6	5.4	91.6	6.5	94.8	7.2
	0.50	91.3	4.2	89.9	3.2	93.7	1.2	93.5	2.9
UV-326	0.02	97.5	9.2	84.0	4.7	94.0	4.8	93.0	6.2
	0.05	88.6	3.4	84.2	6.6	95.2	2.4	91.6	5.4
	0.50	84.0	4.5	89.4	4.6	97.0	1.8	94.0	2.4
UV-234	0.02	91.0	5.6	98.0	5.9	90.5	8.4	100.5	4.7
	0.05	91.2	3.6	91.6	7.2	94.0	5.0	91.8	5.0
	0.50	90.0	4.5	82.4	7.6	92.7	7.8	95.1	7.2
UV-1577	0.02	87.0	6.9	92.5	5.5	96.0	9.0	97.0	4.1
	0.05	89.2	4.5	91.0	5.8	97.0	4.3	94.6	3.9
	0.50	85.6	5.9	83.8	9.3	102.9	2.9	94.4	2.3
UV-327	0.02	91.5	8.4	107.0	5.9	94.5	4.6	106.0	9.1
	0.05	90.8	6.1	88.8	4.5	95.4	5.6	97.2	3.0
	0.50	84.8	5.4	83.2	5.9	98.6	8.2	98.6	4.6
UV-328	0.02	92.1	3.2	97.7	3.5	84.7	3.7	89.1	4.1
	0.05	94.6	6.2	96.4	5.0	89.2	5.0	93.1	3.4
	0.50	108.0	4.5	93.4	2.4	91.1	4.9	96.0	2.2
UV-1164	0.02	89.5	1.3	93.5	3.8	92.5	6.1	94.0	5.5
	0.05	89.2	4.4	91.8	3.7	91.6	5.2	93.8	6.4
	0.50	88.4	5.8	85.4	5.5	94.0	3.2	95.8	4.1
UV-360	0.02	92.8	2.9	84.8	4.0	96.8	2.1	89.3	3.1
	0.05	94.1	3.5	88.0	3.4	98.7	3.0	92.6	3.4
	0.50	97.3	4.1	95.2	2.2	93.5	3.8	97.3	2.6

2.4 实际样品检测

选择市售食品接触材料塑料和橡胶样品，开展迁移试验，并用建立的方法测定其中的紫外线吸收剂迁移量。典型的材质包括聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚碳酸酯、聚酰胺、聚氯乙烯、丁腈橡胶、天然橡胶等；包括调料瓶、保鲜袋、餐碗餐盒、饮料杯、叉勺、锅铲、汤勺、饮料瓶、蘸碟、储物罐、丁腈手套、水杯盖密封圈等。其中，一种聚对苯二甲酸乙二醇酯材质的蘸碟在 95%乙醇中迁出 UV-360，迁移量 0.151 mg/L；一种聚苯乙烯材质的保鲜盒盖在 95%乙醇中迁出 UV-P，迁移量 0.0277 mg/L。

迁移量 0.0277 mg/L。

3 结 论

本研究通过液液萃取等前处理方法与高效液相色谱仪分析方法，实现了食品模拟物与化学替代试剂中 14 种紫外线吸收剂迁移量的同步测定。14 种紫外线吸收剂方法的检出限可以达到 0.008 mg/L，定量限可达到 0.020 mg/L。14 种目标物在 0.2~5.0 mg/L 线性范围内相关系数达到 0.9993 以上，各种食品模拟物或化学替代溶剂中 14 种紫外线吸收剂在 3 个水平(0.02、0.05 和 0.50 mg/L)下的回收率在 82.4%~108.0% 范

围内, 相对标准偏差均在9.4%以下, 方法准确性高、精密度高。方法涵盖了食品接触材料相关国家标准中授权的苯并三唑类、取代丙烯腈类、三嗪类等14种不同种类紫外线吸收剂, 为企业和监管部门对食品接触材料及制品的合规性评价提供了技术支持。

参考文献

- [1] 刘霖泽, 吴银财, 林凤龙, 等. 紫外光助剂在聚合物包装材料中的应用[J]. 塑料, 2023, 52(4): 167–171.
- LIU LZ, WU YC, LIN FL, et al. Application of ultraviolet additives in polymer packaging materials [J]. Plastics, 2023, 52(4): 167–171.
- [2] 董宝田, 张超, 毕静利, 等. 聚碳酸酯中紫外线吸收剂的应用与评价[J]. 精细与专用化学品, 2022, 30(8): 25–28.
- DONG BT, ZHANG C, BI JL, et al. Application and evaluation of ultraviolet absorbent in polycarbonate [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2022, 30(8): 25–28.
- [3] 冯嘉伟. 食品包装用PET阻光母粒的制备和性能研究[J]. 食品安全导刊, 2024(27): 80–83.
- FENG JW. Preparation and properties of PET masterbatch for food packaging [J]. China Food Safety Magazine, 2024(27): 80–83.
- [4] TRIPATHI S, KUMAR L, DESHMUKH RK, et al. Ultraviolet blocking films for food packaging applications [J]. Food and Bioprocess Technology, 2024, 17: 1563–1582.
- [5] 于金志, 董全霄, 仇鹏, 等. 聚烯烃防老剂的研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(11): 3380–3383.
- YU JZ, DONG QX, QIU P, et al. Research progress of polyolefin antioxidant [J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(11): 3380–3383.
- [6] 张彩利, 王怀毅, 李天豪, 等. 改性水性环氧树脂彩色涂层抗紫外线研究[J]. 应用化工, 2024, 53(9): 2052–2056.
- ZHANG CL, WANG HY, LI TH, et al. Study on UV resistance of modified waterborne epoxy resin color coatings [J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(9): 2052–2056.
- [7] NGUYEN TM, LIM YW, JANA S, et al. Low-migration macromolecular benzophenones as UV absorbers for food packaging polymers [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5: 6932–6940.
- [8] 黄翠莉, 周俊, 唐穗平, 等. 紫外线吸收剂和稳定剂污染及检测方法研究进展[J]. 食品与机械, 2017, 33(11): 212–220.
- HUANG CL, ZHOU Q, TANG SP, et al. Research progress for the contamination of ultra violet stabilizers and absorbers and their determination methods [J]. Food & Machinery, 2017, 33(11): 212–220.
- [9] 鲁淇, 袁冠湘, 刘佩意, 等. 育龄男性尿中二苯甲酮型紫外线吸收剂浓度与精液质量的关联性研究[J]. 环境卫生学杂志, 2024, 14(3): 208–217.
- LU Q, YUAN GX, LIU PY, et al. Association between urinary benzophenone ultraviolet absorber concentration and semen quality in men of reproductive age [J]. Journal of Environmental Hygiene, 2024, 14(3): 208–217.
- [10] SONDERMANN NC, MOMIN AA, AROLD ST, et al. Benzotriazole UV stabilizers disrupt epidermal growth factor receptor signaling in human cells [J]. Environment International, 2024, 190: 108886.
- [11] AKINBOYE AJ, KIM K, PARK J, et al. Contamination of ultraviolet absorbers in food: Toxicity, analytical methods, occurrence and risk assessments [J]. Food Science and Biotechnology, 2024, 33: 1805–1824.
- [12] 林睿, 赖莺, 林伟靖, 等. 食品接触材料中19种紫外光吸收剂迁移量的测定及迁移规律研究[J]. 分析测试学报, 2015, 34(1): 20–27.
- LIN R, LAI Y, LIN WJ, et al. Investigation on determination of 19 UV absorbers in food contact materials and their migration regularity [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2015, 34(1): 20–27.
- [13] 崔萍, 曹庆丰, 丁逸梅, 等. 避光型聚氨酯输液器中紫外线吸收剂UV-P的溶出性质研究[J]. 塑料科技, 2024, 52(8): 126–131.
- CUI P, CAO QF, DING YM, et al. Study on the migration properties of ultraviolet absorbent UV-P in light-resistant TPU infusion device [J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(8): 126–131.
- [14] 李朝辉, 胡志波, 李艳霞, 等. 苯并三唑类紫外吸收剂及其检测方法研究进展[J]. 中国纤检, 2021(2): 70–73.
- LI ZH, HU ZB, LI YX, et al. Progress in benzotriazole ultraviolet absorbers and their detection methods [J]. China Fiber Inspection, 2021(2): 70–73.
- [15] 张会京, 范晓鹏, 孙春光. 三嗪类紫外线吸收剂的发展状况及发展趋势[J]. 精细石油化工, 2020, 37(4): 67–72.
- ZHANG HJ, FAN XP, SUN CG. The development and development tendency of triazine based UV absorbent [J]. Speciality Petrochemicals, 2020, 37(4): 67–72.
- [16] 尹小东, 薛蒙伟, 张敦林. 苯甲酸酯类紫外吸收剂的合成及性能[J]. 化学研究与应用, 2022, 34(5): 1212–1217.
- YIN XD, XUE MW, ZHANG DL. Synthesis and ultraviolet absorption properties of new benzoate ultraviolet absorbers [J]. Chemical Research and Application, 2022, 34(5): 1212–1217.
- [17] 杨欣, 隋玲, 候新彤, 等. 塑料食品包装中受限物质检测研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(14): 20–30.
- YANG X, SUI L, HOU XT, et al. Research progress in the detection of restricted substances in plastic food packaging [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(14): 20–30.
- [18] 晏嫣, 诸葛海涛, 闻诚, 等. 超高效液相色谱法同时测定食品接触用塑料树脂原料中的8种苯并三唑类紫外吸收剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(2): 434–440.
- YAN Y, ZHUGE HT, WEN C, et al. Determination of 8 benzotriazole ultraviolet absorbers in food contact grade plastic resin by ultra high performance liquid chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(2): 434–440.
- [19] 邱月, 李根容, 龙梅, 等. 超高效液相色谱法快速检测塑料食品接触材料中13种紫外吸收剂[J]. 色谱, 2019, 37(9): 990–995.
- QIU Y, LI GR, LONG M, et al. Rapid determination of 13 ultraviolet absorvents in plastic food contact materials by ultra-performance convergence chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(9): 990–995.
- [20] 许安球, 孙多志, 左莹, 等. 气相色谱-串联质谱法测定塑料制品中紫外线吸收剂奥克立林和依托立林[J]. 塑料助剂, 2021(6): 42–45.
- XU ANQ, SUN DZ, ZUO Y, et al. Simultaneous determination of ultraviolet absorvent octocrylenes and etocrylenes in plastics by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Plastic Additives, 2021(6): 42–45.
- [21] 王会菊, 杨明红, 卞雪丽, 等. 花状氧化锌纳米纤维选择性固相微萃取食品包装材料中的5种苯并三唑类紫外线吸收剂[J]. 分析化学, 2021, 49(1): 113–120.

- WANG HJ, YANG MH, BIAN XL, et al. A flower-like zinc oxide nanoflakes fiber for selective solid-phase microextraction of 5 kinds of benzotriazole ultraviolet filters in food packaging materials [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2021, 49(1): 113–120.
- [22] 勾新磊, 赵新颖, 池海涛, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品接触塑料制品中 10 种苯并三唑类紫外吸收剂[J]. 色谱, 2015, 33(6): 571–576.
- GOU XL, ZHAO XY, CHI HT, et al. Simultaneous determination of ten benzotriazole ultraviolet stabilizers in food contact plastic materials by solid phase extraction and ultra performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(6): 571–576.
- [23] HU LH, TIAN MM, FENG WX, et al. Sensitive detection of benzophenone-type ultraviolet filters in plastic food packaging materials by sheathless capillary electrophoresis-electrospray ionization-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2019, 1604: 460469.
- [24] 刘伟, 张楠, 范赛, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定运动饮料中的 9 种紫外线稳定剂[J]. 分析化学, 2014, 42(5): 706–710.
- LIU W, ZHANG N, FAN S, et al. Determination of ultra violet stabilizers residues in sports beverages using solid phase extraction in combination with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(5): 706–710.
- [25] 李若思, 危玲, 刘嘉颖. 超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱法检测婴幼儿配方奶粉中苯并三唑类紫外吸收剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(8): 184–190.
- LI RS, WEI L, LIU JY. Determination of benzotriazole ultraviolet absorbers in infant formula milk powder by ultra performance liquid chromatography-quadrupole-electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(8): 184–190.
- [26] 包海峰, 赵海浪, 韩莹莹, 等. Py-GC-MS 法快速测定纺织品中苯并三唑类紫外吸收剂[J]. 印染, 2022, 48(8): 54–57.
- BAO HF, ZHAO HL, HAN YY, et al. Rapid determination of 4 benzotriazole UV absorbers in textiles by Py-GC-MS method [J]. China Dyeing and Finishing, 2022, 48(8): 54–57.
- [27] 徐建云, 张彤, 任一佳, 等. 高效液相色谱法测定皮革中 7 种苯并三唑类防紫外线稳定剂[J]. 中国皮革, 2023, 52(4): 20–25.
- XU JY, ZHANG T, REN YJ, et al. Determination of seven kinds of benzotriazole ultraviolet stabilizers in leather by HPLC [J]. China Leather, 2023, 52(4): 20–25.
- [28] 王磊, 江洁. 气相色谱法测定化妆品中 4 种苯并三唑类紫外线吸收剂的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2023, 59(12): 1437–1442.
- WANG L, JIANG J. Determination of 4 benzotriazole ultraviolet absorbents in cosmetics by gas chromatography [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2023, 59(12): 1437–1442.
- [29] 王磊, 吴越, 田冬. 超声提取-高效液相色谱法测定化妆品中 5 种苯并三唑类紫外线吸收剂[J]. 日用化学工业, 2023, 53(1): 109–114.
- WANG L, WU Y, TIAN D. Determination of five benzotriazole UV absorbers in cosmetics by ultrasonic extraction and high performance liquid chromatography [J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2023, 53(1): 109–114.
- [30] 王莉, 李泽荣, 陈立伟, 等. 超高效液相色谱法同时测定食品塑料包装材料中紫外吸收剂和抗氧化剂的迁移量[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(12): 4726–4733.
- WANG L, LI ZR, CHEN LW, et al. Simultaneous determination of migration amounts of the ultraviolet absorbers and antioxidants by ultra performance liquid chromatography in plastic food packaging materials [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2015, 6(12): 4726–4733.
- [31] WANG JL, XIAO XF, CHEN T, et al. High-performance liquid chromatography-ultraviolet method for the determination of total specific migration of nine ultraviolet absorbers in food simulants based on 1,1,3,3-tetramethylguanidine and organic phase anion exchange solid phase extraction to remove glyceride [J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1451: 58–66.
- [32] 凌云, 雍伟, 边煜, 等. 基于确定性迁移模型研究聚乙烯食品接触材料中紫外吸收剂的迁移规律[J]. 中国食品卫生杂志, 2021, 33(6): 733–738.
- LING Y, YONG W, BIAN Y, et al. Study of the migration law of UV absorbants in polyethylene food contact materials based on deterministic migration model [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2021, 33(6): 733–738.

(责任编辑: 韩晓红 安香玉)