

超高效合相色谱法快速测定食品接触材料中9种丙烯酸酯类化合物

邱月, 谭超兰, 刘小玉, 陆嘉莉, 余秋玲
(重庆市计量质量检测研究院, 重庆 401123)

摘要: 采用超高效合相色谱 (ultra performance convergence chromatography, UPC²) 技术建立同时测定食品接触材料中9种丙烯酸酯类化合物的快速分析方法。样品经甲醇超声萃取, 过有机滤膜, 采用超临界二氧化碳-乙腈为流动相进行梯度洗脱, 选用超高效色谱柱ACQUITY UPC² HSS C₁₈ SB, 采用二极管阵列检测器在210 nm波长处进行检测。结果表明, 在最优条件 (柱温40 °C、背压13.79 MPa) 下, 9种丙烯酸酯类化合物在4 min内可完成定性定量分析。甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯甲酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯的线性范围为0.2~100 mg/L, 甲基丙烯酸的线性范围为0.3~100 mg/L, 丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯的线性范围为0.4~100 mg/L, 甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸卞酯的线性范围为0.5~100 mg/L, 9种丙烯酸酯类化合物标准曲线的决定系数 (R^2) 均高于0.998 5。在高 (30 mg/kg)、中 (6 mg/kg)、低 (0.2、0.3、0.4、0.5 mg/kg) 3个加标水平下, 9种丙烯酸酯类化合物的加标回收率 ($n=6$) 为89.3%~109.7%, 相对标准偏差为0.62%~3.86%, 检出限 ($R_{SN} \geq 3$) 为0.05~0.15 mg/kg, 定量限 ($R_{SN} \geq 10$) 为0.2~0.5 mg/kg。将所建方法应用于30批次实际样品的检测, 发现食品接触材料中存在丙烯酸酯类化合物残留风险。

关键词: 丙烯酸酯类化合物; 超高效合相色谱; 塑料; 食品接触材料; 超声萃取

Rapid Determination of Nine Acrylates in Food Contact Materials by Ultra Performance Convergence Chromatography

QIU Yue, TAN Chaolan, LIU Xiaoyu, LU Jiali, YU Qiuling
(Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection, Chongqing 401123, China)

Abstract: Ultra performance convergence chromatography (UPC²) was used to establish a rapid analytical method to determine nine acrylate compounds in plastic food contact materials simultaneously. The samples were extracted with methanol, filtered through an organic membrane, and separated on an ACQUITY UPC² HSS C₁₈ SB column with gradient elution using a mobile phase consisting of supercritical carbon dioxide and acetonitrile. The photodiode array (PDA) detector was set at 210 nm. Experimental results showed that under the optimal conditions (column temperature, 40 °C; and back pressure, 13.79 MPa), qualitative and quantitative analysis of the nine acrylates was completed within 4 min. Linear ranges were 0.2–100 mg/L for phenyl methacrylate (PNMA), benzyl methacrylate (BZMA) and ethylene dimethacrylate (EDMA); 0.3–100 mg/L for methacrylic acid (MAA); 0.4–100 mg/L for butyl acrylate (BTA), hydroxyethyl methylacrylate (HEMA) and hydroxyethyl acrylate (HEA); and 0.5–100 mg/L for isobutylmeth acrylate (IBMA) and benzyl acrylate (BZA). The determination coefficients (R^2) of the standard curves for all acrylates were higher than 0.998 5, and recoveries obtained at high (30 mg/kg), middle (6 mg/kg) and low (0.2, 0.3, 0.4 and 0.5 mg/kg) spiked concentrations ranged from 89.3% to 109.7%, with relative standard deviations of 0.62% to 3.86% ($n=6$). The limits of detection ($R_{SN} \geq 3$) were 0.05–0.15 mg/kg, and the limits of quantification ($R_{SN} \geq 10$) were 0.2–0.5 mg/kg. The proposed method identified the risk of acrylate residues in 30 batches of actual samples.

Keywords: acrylates; ultra performance convergence chromatography; plastic; food contact materials; ultrasonic extraction
DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230328-276

中图分类号: O657.99

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2024) 01-0225-07

引文格式:

邱月, 谭超兰, 刘小玉, 等. 超高效合相色谱法快速测定食品接触材料中9种丙烯酸酯类化合物[J]. 食品科学, 2024, 45(1): 225-231. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230328-276. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2023-03-28

基金项目: 国家市场监督管理总局科技计划项目 (2023MK106); 重庆市科技局科研院所绩效激励引导专项 (cstc2022xjl50001); 重庆市市场监督管理局科研计划项目 (CQSJKJ2022040; CQSJKJ2023003)

第一作者简介: 邱月 (1990—) (ORCID: 0000-0002-0519-4591), 女, 高级工程师, 博士, 研究方向为食品及食品相关产品分析技术。E-mail: qiuyuecqu@163.com

QIU Yue, TAN Chaolan, LIU Xiaoyu, et al. Rapid determination of nine acrylates in food contact materials by ultra performance convergence chromatography[J]. Food Science, 2024, 45(1): 225-231. (in Chinese with English abstract)
DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230328-276. http://www.spkx.net.cn

丙烯酸酯类化合物是一种用于制造胶黏剂、橡胶、树脂及塑料的重要聚合单体,因其性能优良被广泛应用于生产食品包装材料及容器^[1-3]。丙烯酸酯类化合物具有挥发性强、腐蚀性强的特点,对人体具有强烈的刺激和致敏作用,短时间内大量吸入可造成呼吸困难或呼吸停止,长时间接触可损伤人体器官,并具有致癌性^[4-7]。欧盟法规EU No.10/2011^[8]和国家标准GB 9685—2016《食品接触材料及制品用添加剂使用标准》^[9]均明确了丙烯酸酯类化合物特定迁移量的限量要求。

目前,水^[10]、空气^[11]、土壤^[12]、工业产品^[13]等的丙烯酸酯类化合物残留检测已有较多报道,测定方法以常规气相色谱、气相色谱-质谱联用法、液相色谱及液相色谱-质谱联用法为主^[14-17]。近年来,食品接触材料中丙烯酸酯类化合物的迁移风险逐渐被人们关注,此类物质的检测方法也逐渐成为研究热点。如Xun Zhiqing等^[18]采用气相色谱-质谱联用技术建立了食品纸包装材料中丙烯酸酯类化合物的分离方法,7种目标化合物在20 min内实现定性定量分析。万富等^[19]测定了丙烯酸酯类食品材料中甲基丙烯酸酯类化合物的迁移量,13种目标化合物在60 min内实现完全分离。现有方法存在检测周期长、分离效率低、分析成本高等不足,因此开发一种丙烯酸酯类化合物的高通量快速检测方法具有迫切的现实意义。

超高效合相色谱(ultra performance convergence chromatography, UPC²)技术因具有相比于传统液相色谱更快的分离速度,近年来备受关注。UPC²技术采用的主要流动相为超临界CO₂,其低黏度的特性可允许色谱柱内通过更高流速的流动相,缩短了分析时间^[20];同时,化合物通常在超临界流体和有机改进剂的混合物中比在纯有机溶剂中更容易溶解,增强了扩散和传质能力,提高了分离效率^[21-22];此外,相比于常规液相色谱,有机废液的产生量极低,是一种符合可持续发展的绿色分析方法^[23-24]。近年来,研究者们发现UPC²技术在结构类似物的分离检测上具有明显优势,并已将其成功应用于多类化合物,如维生素^[25-26]、性激素^[27-28]、双酚类化合物^[29]、紫外吸收剂^[30]等。目前,UPC²技术应用于食品接触材料中丙烯酸酯类化合物的分析研究尚鲜见报道。

本实验建立了一种用于分离和检测塑料食品接触材料中丙烯酸酯类化合物的UPC²方法。通过优化色谱条件,将所建方法用于实际塑料食品接触材料样品检测和分析。该方法检测时间短、分离度高、且绿色环保,可为未来塑料食品接触材料中丙烯酸酯类化合物的分析检测提供一定的参考依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

选择市售30种塑料食品接触材料样品,由重庆市乐缘复合包装制品有限责任公司、重庆汇森印务有限公司、重庆市浩丰彩印包装有限公司、重庆富美包装印务有限公司、重庆凤庆食品厂提供,具体样品信息见表1。

表1 本研究中30种塑料食品接触材料样品信息

Table 1 Information about 30 kinds of plastic food contact material tested in this study

样品编号	样品名称	样品材质
1	鲜脆榨菜丝包装袋	BOPP/AL/BOPA/CPE
2	红油榨菜丝包装袋	BOPET/AL/BOPA/RCPP
3	鲜香榨菜包装袋	BOPET/AL/RCPP
4	粒粒香榨菜包装袋	BOPP/VMPET/PE
5	水煮鱼包装袋	BOPP/VMPET/PE
6	牛油火锅包装袋	BOPP/VMPET/PE
7	老坛泡菜包装袋	KBOPA/PE
8	木耳榨菜片包装袋	PET/VMPET/PE
9	鲜脆榨菜丝包装袋	PET/BOPA/PE
10	富士菜片包装袋	PET/KBOPA/PE
11	红油榨菜	PET/AL/BOPA/RCPP
12	鱼泉红油榨菜包装袋	BOPP/VMPET/PE
13	麻花塑料包装袋	OPP/PET/PE
14	卤香豆干复合膜袋	PA/PE
15	榨菜芯复合膜袋	OPP/VMPET/PE
16	下饭菜复合膜袋	PA/PE
17	镀铝袋	BOPP/VMPET/CPE
18	榨菜包装袋	BOPP/VMPET/CPE
19	面包袋	BOPP
20	菇军奋豆复合膜袋	PET/AL/RCPP
21	调料复合袋	BOPA/PE
22	红油榨菜复合袋	KBOPA/CPE
23	软包装复合袋	PET/PET/RCPP
24	耐蒸煮复合袋	BOPA/RCPP
25	香辣包复合袋	BOPP/CPP
26	豆干复合膜袋	PA/PE
27	方便面小料包	BOPP/CPP
28	方便面小料包	PET/PE/CPP
29	麻辣烫底料复合膜袋	BOPP/VMPET/CPP
30	铝箔复合袋	PET/AL/CPP

注: AL.铝箔(aluminium); BOPA.双向拉伸尼龙(biaxially oriented polyamide nylon); BOPP.双向拉伸聚丙烯(biaxially oriented polypropylene); BOPET.双向拉伸聚酯(bioriented stretching polyester); CPE.氯化聚乙烯(bhlorinated polyethylene); CPP.流延聚丙烯(cast polypropylene); KBOPA.涂覆聚偏二氯乙烯高阻隔的尼龙双向拉伸尼龙薄膜(bidirectional stretch nylon film coated with polyvinylidene chloride high barrier); PA.聚酰胺(polyamide); PE.聚乙烯(polyethylene); PET.聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate); RCPP.耐蒸煮聚丙烯(resistant to cooking polypropylene); TVMPET.化学处理真空镀铝聚酯(chemically treated vacuum aluminized polyester); VMPET.真空镀铝聚酯(vacuum aluminized polyester)。

9种丙烯酸酯类化合物标准品：甲基丙烯酸异丁酯 (isobutylmeth acrylate, IBMA) (纯度 $\geq 98\%$)、丙烯酸丁酯 (butyl acrylate, BTA) (纯度 $\geq 98\%$)、甲基丙烯酸苯甲酯 (benzyl methacrylate, BZMA) (纯度 $\geq 99\%$)、丙烯酸苄酯 (benzyl acrylate, BZA) (纯度 $\geq 98\%$)、甲基丙烯酸 (methacrylic acid, MAA) (纯度 $\geq 99\%$)、乙二醇二甲基丙烯酸酯 (ethylene dimethacrylate, EDMA) (纯度 $\geq 97\%$)、甲基丙烯酸羟乙酯 (hydroxyethyl methylacrylate, HEMA) (纯度 $\geq 95\%$)、丙烯酸羟乙酯 (hydroxyethyl acrylate, HEA) (纯度 $\geq 95\%$) 德国CNW公司；甲基丙烯酸苯酯 (phenyl methacrylate, PNMA) (纯度 $\geq 95\%$) 德国Dr. Ehrenstorfer公司。

甲醇、正己烷、乙腈、乙酸乙酯、异丙醇 (均为色谱纯) 德国Merck公司；食品级CO₂ (纯度 $> 99.97\%$) 重庆同辉气体有限公司。

1.2 仪器与设备

ACQUITY UPC²型UPC²仪 (配二极管阵列检测器) 美国Waters公司；KH5200DE型超声波清洗器 昆山禾创超声仪器有限公司；VORTEX3型旋涡混合器 德国IKA公司；N-EVAP-112型氮吹仪 美国Organomation公司。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配制

标准储备液：分别准确称取9种丙烯酸酯类化合物标准物质10.0 mg至10 mL容量瓶，用甲醇溶解并定容，配成质量浓度为1 000 mg/L的单标储备液，置于4 °C冷藏保存。

标准工作液：分别移取适量上述单标储备液，配制成100 mg/L的混合标准中间液，用甲醇逐级稀释至刻度，分别配制成适用质量浓度的混合标准工作系列溶液，现配现用。

1.3.2 色谱条件

色谱柱：ACQUITY UPC² HSS SB C₁₈ (150 mm × 30 mm, 1.8 μm)；流动相A：CO₂，流动相B：乙腈；柱温：40 °C；系统背压：13.79 MPa；进样体积：3 μL；流速：1.2 mL/min；检测波长：210 nm；梯度洗脱程序见表2。

表2 梯度洗脱程序

Table 2 Gradient elution procedure

时间/min	体积分数/%	
	A CO ₂	B 乙腈
初始	99.2	0.8
1.0	98.5	1.5
2.0	75.0	25.0
4.0	75.0	25.0
4.5	99.2	0.8

1.3.3 样品前处理

将塑料食品接触材料样品用超纯水清洗、晾干并剪成尺寸小于5 mm × 5 mm的小碎片，准确称取1.0 g待测样品 (精确到0.000 1 g) 置于具塞比色管中，加入10 mL甲醇，超声提取40 min。随后将提取液转移至离心管，在5 000 r/min离心5 min，将上清液取出。重复上述提取步骤，合并两次上清液，在40 °C氮吹浓缩至近干，随后用甲醇复溶并准确定容至1.0 mL，过0.22 μm有机滤膜后供UPC²分析，每组样品平行测定3次。

1.4 数据处理

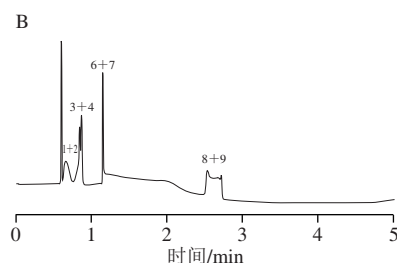
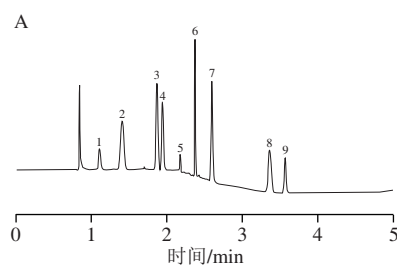
实验结果分别采用Microsoft Office 2010和Origin 9.2进行统计分析和图像处理。

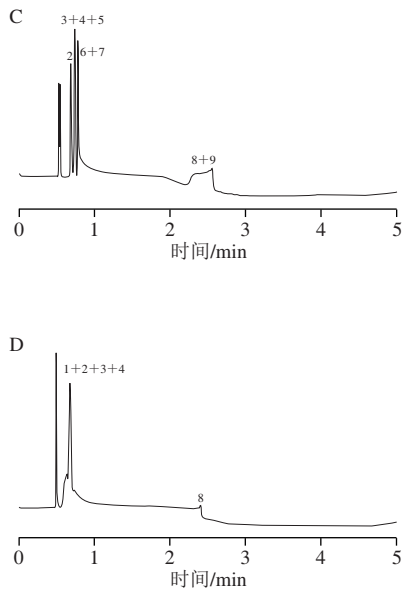
2 结果与分析

2.1 UPC²条件的选择

2.1.1 色谱柱的影响

本实验测定的丙烯酸酯类化合物具有结构相似，极性相近的特点。为使目标化合物在较短时间实现良好分离，实验首先考察色谱柱对丙烯酸酯类化合物分离效果的影响。图1表明，ACQUITY UPC² CSH BEH柱 (强极性)、ACQUITY UPC² BEH 2-EP和ACQUITY UPC² Fluoro-Phenyl柱 (中极性) 对目标化合物的分离效果均较差，ACQUITY UPC² HSS C₁₈ SB柱 (非极性) 对目标化合物的保留能力最好，9种丙烯酸酯类化合物在4 min内可实现基线分离，峰形尖锐且对称性良好。这是由于丙烯酸酯类化合物为弱极性物质，C₁₈固定相与目标物质基团的相互作用更强。因此，本实验选择ACQUITY UPC² HSS C₁₈ SB色谱柱进行丙烯酸酯类化合物的测定。





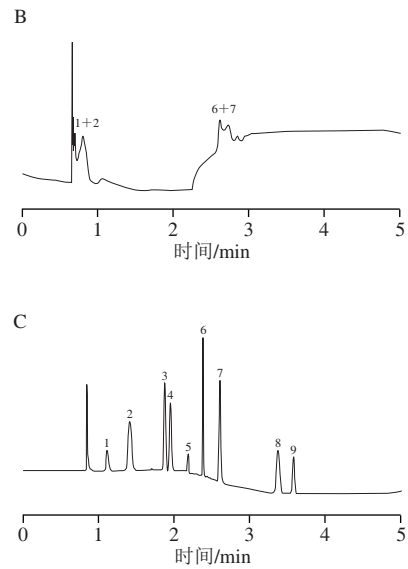
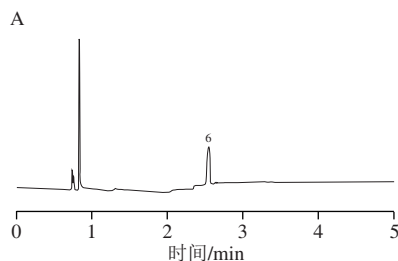
A~D.色谱柱分别为ACQUITY UPC² HSS C₁₈ SB、ACQUITY UPC² CSH BEH、ACQUITY UPC² BEH 2-EP和ACQUITY UPC² Fluoro-Phenyl柱。峰序号: 1. IBMA; 2. BTA; 3. PNMA; 4. BZMA; 5. BZA; 6. EDMA; 7. MAA; 8. HEMA; 9. HEA; 图2~4同。

图1 不同色谱柱对9种丙烯酸酯类化合物分离效果的影响

Fig. 1 Effects of different chromatographic columns on the separation efficiency of nine acrylate compounds

2.1.2 流动相中助溶剂的影响

助溶剂的选择是影响目标物质分离效果的重要因素之一。UPC²采用非极性的超临界CO₂为主要流动相,为调节目标化合物的保留时间和分离度,通常加入少量助溶剂调节流动相极性。本实验选择ACQUITY UPC² HSS C₁₈ SB色谱柱,在背压13.79 MPa、柱温40 °C条件下,考察9种丙烯酸酯类化合物分别在甲醇、乙腈和异丙醇3种不同助溶剂下的分离情况。图2表明,随着助溶剂极性的减弱,流动相对目标物质的溶解能力增强。当甲醇作为助溶剂时,仅峰6(EDMA)有检出;当异丙醇作为助溶剂时,9种目标物质未能全部出峰,色谱峰分叉且展宽明显;当乙腈作为助溶剂时,9种丙烯酸酯类化合物能够在较短时间内完全分离且峰形良好。因此,本实验最终选择乙腈作为助溶剂。



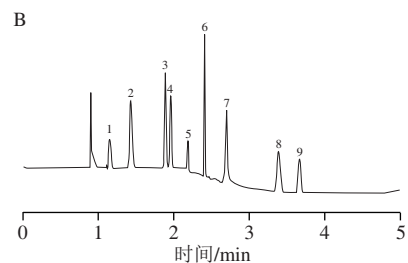
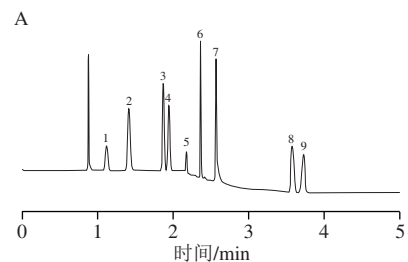
A~C.助溶剂分别为甲醇、异丙醇、乙腈。

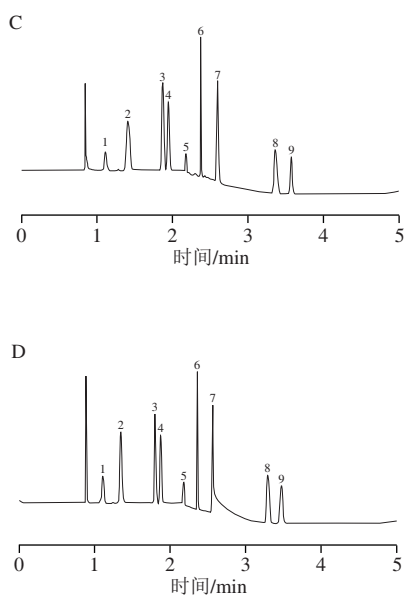
图2 不同助溶剂对9种丙烯酸酯类化合物分离效果的影响

Fig. 2 Effects of different cosolvents on the separation efficiency of nine acrylate compounds

2.1.3 系统背压的影响

系统背压是UPC²运行过程中影响分离度和选择性的重要因素之一。系统背压主要用于控制以超临界CO₂为主的流动相状态和性能,从而改善流动相对目标物质的溶解能力和保留能力。本实验考察了12.41~14.48 MPa范围内系统背压对9种丙烯酸酯类化合物分离效果的影响(图3)。研究发现,随着背压值的增加,超临界CO₂流动相的黏度增加,溶剂化能力增强,洗脱能力减弱,保留时间缩短,而背压过高易导致系统压力过高。鉴于色谱峰分离度、保留时间和峰形等因素的综合考虑,本实验最终选择13.79 MPa为最佳系统背压。





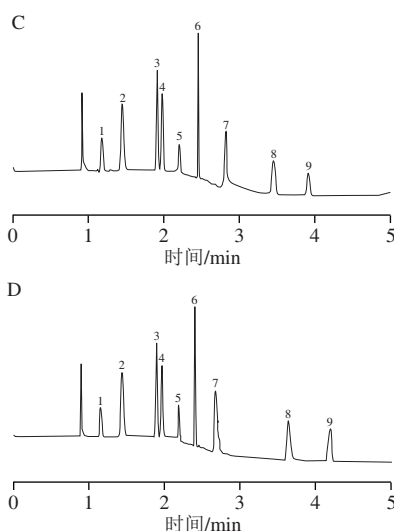
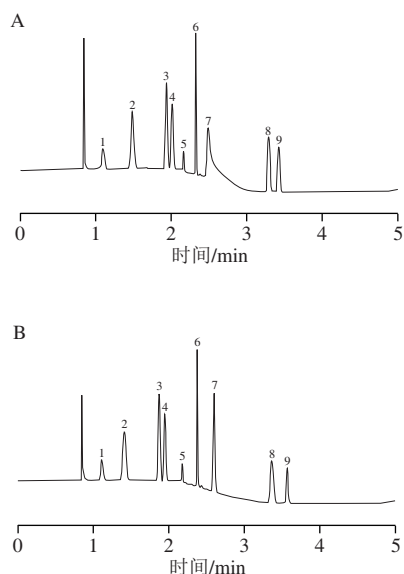
A~D.背压值分别为12.41、13.10、13.79、14.48 MPa。

图3 不同系统背压对9种丙烯酸酯类化合物分离效果的影响

Fig. 3 Effect of different back pressures in the system on the separation efficiency of nine acrylate compounds

2.1.4 色谱柱温度的影响

UPC²的色谱柱温度是另一个影响目标物质分离效果的重要因素。本实验考察30~60℃范围内色谱柱温度对9种丙烯酸酯类化合物分离效果的影响。由图4可知,在30℃条件下,MAA(峰7)出现拖尾,随着色谱柱温度升高,目标物质的峰形得到改善且分离度良好,但保留时间延长,这是由于CO₂超临界流体的黏度和密度随温度升高而减小,对目标物的洗脱能力也随之减弱,出峰时间延长。因此,本实验确定最佳色谱柱温度为40℃。



A~D.温度分别为30、40、50、60℃。

图4 不同色谱柱温度对9种丙烯酸酯类化合物分离效果的影响

Fig. 4 Effects of different column temperatures on the separation efficiency of nine acrylate compounds

2.2 提取溶剂的选择

实验选取甲醇、乙腈、正己烷、乙酸乙酯和二氯甲烷5种溶剂为提取剂,对5种不同材质阳性样品(样品编号同表1)中丙烯酸酯类化合物的提取效果进行考察。将最优提取溶剂的目标物质峰面积计为100%,以各提取溶剂与最优提取溶剂的峰面积之比为y轴作图,结果如图5所示。乙腈、正己烷和乙酸乙酯对各样品中的目标物质提取效果均不佳。二氯甲烷对样品7和样品15中的丙烯酸酯类化合物提取效率最高,但对样品3和样品18中的目标物质提取效率较低(峰面积比小于50%)。甲醇对各阳性样品中的不同丙烯酸酯类化合物均具有较高的提取效率(峰面积比为80%~100%),因此选择本实验选择甲醇为最佳提取溶剂。

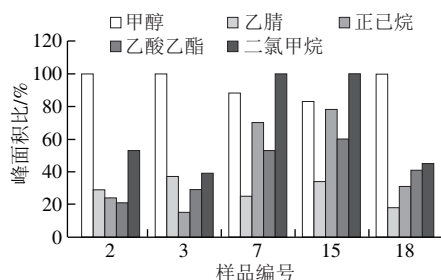


图5 不同溶剂对实际样品中丙烯酸酯类化合物提取效果的影响

Fig. 5 Effects of different solvents on the extraction efficiency of acrylate compounds from real samples

2.3 方法评价

2.3.1 基质效应评估

由于塑料食品接触材料中成分复杂,不同塑料基质可能会影响目标物质的痕量分析,产生基质效应。实验选用5种空白塑料食品接触材料样品(材质分别为PA/

PE、PA/PP、PET/PE、BOPA/LDPE、BOPP/VMPET/PE)的提取液和溶剂甲醇分别配制9种丙烯酸酯类化合物的混合标准溶液,通过绘制标准曲线,计算二者的斜率比($K_{\text{基质}}/K_{\text{甲醇}}$)。通常来说,若 $K_{\text{基质}}/K_{\text{甲醇}} < 0.9$,为基质减弱效应;若 $0.9 \leq K_{\text{基质}}/K_{\text{甲醇}} \leq 1.1$,基质效应可忽略不计;若 $K_{\text{基质}}/K_{\text{甲醇}} > 1.1$,则为基质增强效应^[31]。实验结果测得,在各自浓度范围内,9种丙烯酸酯类化合物在5种不同样品中的基质效应为90.4%~108.8%,表明本方法中不同塑料食品接触材料的基质效应对分析结果的影响可忽略不计。

2.3.2 线性方程、检出限及定量限

配制9种丙烯酸酯类化合物的混合标准工作系列溶液,质量浓度分别为0.05、0.1、0.15、0.2、0.3、0.4、0.5、6.0、30.0、60.0、100.0 mg/L。绘制峰面积(y)与样品质量浓度(x , mg/L)标准曲线,建立线性回归方程,分别以 $R_{\text{SN}} \geq 3$ 和 $R_{\text{SN}} \geq 10$ 计算检出限和定量限。由表3可知,9种丙烯酸酯类化合物在各自质量浓度范围内均具有良好的线性关系($R^2 > 0.9985$),检出限为0.05~0.15 mg/kg,定量限为0.2~0.5 mg/kg。

表3 9种丙烯酸酯类化合物的线性参数、检出限与定量限

Table 3 Calibration curve equations, limits of detection and limits of determination for nine acrylate compounds

化合物	线性方程	R^2	线性范围/ (mg/L)	检出限/ (mg/kg)	定量限/ (mg/kg)
IBMA	$y=6816.4x+401.4$	0.9990	0.5~100	0.15	0.5
BTA	$y=7107.3x+225.6$	0.9995	0.4~100	0.10	0.4
PNMA	$y=5814.4x+324.0$	0.9997	0.2~100	0.05	0.2
BZMA	$y=6002.7x+199.2$	0.9993	0.2~100	0.05	0.2
BZA	$y=7125.8x+453.4$	0.9988	0.5~100	0.15	0.5
EDMA	$y=6831.9x+316.8$	0.9994	0.2~100	0.05	0.2
MAA	$y=6055.1x+352.4$	0.9999	0.3~100	0.10	0.3
HEMA	$y=6987.8x+305.6$	0.9998	0.4~100	0.10	0.4
HEA	$y=6304.6x+174.2$	0.9995	0.4~100	0.10	0.4

2.3.3 加标回收率及精密度结果

选取不含有9种目标物质的空白塑料食品接触材料样品进行加标实验,分别在高、中、低3个添加水平下进行回收率和精密度实验,每个加标水平分别重复制备6个平行样,在最优化谱条件下进行测定。由表4可知,各目标物质在不同加标水平下的回收率为89.3%~109.7%,相对标准偏差为0.62%~3.86%,完全满足实际样品分析要求。

表4 9种丙烯酸酯类化合物的加标回收率和精密度($n=6$)

Table 4 Recoveries and precision of nine acrylate compounds ($n=6$)

化合物	加标量/ (mg/kg)	回收率/%	相对标准偏差/%
IBMA	0.5	109.7	3.86
	6	90.8	2.90
	30	99.2	2.35
BTA	0.4	105.1	3.22
	6	104.8	2.03
	30	97.2	1.41

续表4

化合物	加标量/ (mg/kg)	回收率/%	相对标准偏差/%
PNMA	0.2	93.5	3.64
	6	96.2	2.74
	30	98.7	2.05
BZMA	0.2	104.8	3.43
	6	106.5	3.06
	30	99.2	2.45
BZA	0.5	89.3	3.76
	6	96.9	2.65
	30	98.7	1.92
EDMA	0.2	107.0	2.59
	6	103.4	2.17
	30	99.0	1.25
MAA	0.3	92.4	2.50
	6	94.7	1.61
	30	101.5	1.04
HEMA	0.4	91.6	2.98
	6	103.1	2.34
	30	97.9	0.62
HEA	0.4	104.2	2.85
	6	97.7	1.64
	30	99.1	1.05

2.4 实际样品分析

在上述最优条件下,对市场上30种不同材质或不同厂家的食品接触材料样品(样品信息见表1)进行丙烯酸酯类化合物的检测,每个样品分别制备3个平行样,测试结果取平均值。实验发现,在30个被测样品中,大部分样品均未检出目标物质,有5个样品存在丙烯酸酯类化合物残留,主要集中在BTA、BZMA、MAA和HEA,含量为0.45~8.62 mg/kg。其中,3个样品中的丙烯酸酯类化合物残留量总和超过GB 9685—2016中规定的最大限量值6 mg/kg,说明在实际塑料食品接触材料样品中存在丙烯酸酯类化合物残留风险,需要加强对相关产品的监督检查和风险评估。

3 结论

本研究建立了一种塑料食品接触材料中9种丙烯酸酯类化合物的UPC²快速检测分析方法。经色谱条件的探索和优化,本方法的最佳条件为:采用甲醇对塑料食品接触材料样品进行超声提取,通过ACQUITY UPC² HSS C₁₈ SB色谱柱分离检测,以超临界CO₂-乙腈为流动相,在柱温40℃、背压13.79 MPa条件下进行梯度洗脱,最终在4 min内实现9种丙烯酸酯类化合物的高效分离。本方法分析速度快、回收率好、灵敏度高、有机溶剂消耗量少,同时能满足国家标准中丙烯酸酯类化合物的限量检测要求。经方法学验证,本方法适用于塑料食品接触材料中丙烯酸酯类化合物的快速检测和定性定量分析,可为未来塑料食品接触材料中丙烯酸酯类化合物的分析检测提供新的技术参考。

参考文献:

- [1] 黄志明, 罗霄, 江夏, 等. 微悬浮聚合制备丙烯酸-丙烯酸正丁酯-丙烯酸甲酯共聚物纳米破乳剂[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(9): 27-34; 39. DOI:10.16865/j.cnki.1000-7555.2019.0251.
- [2] SARKAR A, JAYARAM R V. A comparative study of properties of acrylic based water-borne polymers using various surfactants for adhesive applications[J]. Polymer Science Series B, 2018, 60(5): 629-637. DOI:10.1134/S1560090418050147.
- [3] JIANG L, WU B, LEI Y, et al. Preparation and characterization of the acrylic latex-laminating adhesives applied in BOPP/PE composite films[J]. Polymer Bulletin, 2018, 76(9): 4469-4483. DOI:10.1007/s00289-018-2588-3.
- [4] 龚淑果, 孔波, 庾苏行, 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. DOI:10.3724/SP.J.1123.2013.04005.
- [5] LEE J W, LEE J W, KIM K, et al. *n*-Butyl acrylate-induced antioxidant system alteration through two generations in *Oryzias latipes*[J]. Fish Physiology and Biochemistry, 2019, 45(3): 873-883. DOI:10.1007/s10695-018-0584-z.
- [6] 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. DOI:10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2014.01.004.
- [7] VENNCIO C, FERREIRA I, MARTINS M A, et al. The effects of nanoplastics on marine plankton: a case study with polymethylmethacrylate[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 184: 109632. DOI:10.1016/j.ecoenv.2019.109632.
- [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] 国家卫生和计划生育委员会. 食品接触材料及制品用添加剂使用标准: GB 9685—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [10] 黄丽丽, 张庆, 梁美娜, 等. 气相色谱质谱法检测水中5种甲基丙烯酸酯[J]. 食品工业, 2020, 41(3): 314-317. DOI:CNKI:SUN:SPGY.0.2020-03-082.
- [11] 卜伟, 李江. 气相色谱法测定空气中丙烯酸酯类化合物[J]. 理化检验: 化学分册, 2009, 45(1): 94-95. DOI:CNKI:SUN:LHJH.0.2009-01-036.
- [12] 王波, 游家威, 陈浩楠, 等. 土壤和沉积物中丙烯酸酯类的快速检测方法[J]. 广州化工, 2021, 49(16): 95-97; 100. DOI:10.3969/j.issn.1001-9677.2021.16.033.
- [13] 汪宣, 沈建敏, 朱翔, 等. 纸质包装材料中丙烯酸酯类共聚物主要单体的识别研究[J]. 绿色包装, 2020(9): 45-50. DOI:10.19362/j.cnki.cn10-1400/tb.2020.09.001.
- [14] 赖莺, 林睿, 林伟靖, 等. 丙烯酸树脂食品接触材料中16种单体迁移量的测定及迁移风险考察[J]. 分析化学, 2015, 43(10): 1573-1579. DOI:10.11895/j.issn.0253-3820.150274.
- [15] 赖莺, 林睿, 蔡鹭欣, 等. 微波辅助萃取-气相色谱-质谱法测定丙烯酸树脂中9种残余单体[J]. 色谱, 2012, 30(1): 21-26. DOI:10.3724/SP.J.1123.2011.09011.
- [16] 黄金凤, 刘秀英, 寻知庆, 等. 分散固相萃取-液相色谱法测定食品纸包装材料中7种丙烯酸酯类化合物[J]. 现代食品科技, 2016, 32(4): 259-264; 217. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.4.041.
- [17] 李发成, 李英, 廖文忠, 等. 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[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(1): 322-330. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq.11-5956/ts.2016.01.059.
- [18] XUN Z Q, HUANG J F, LI X Y, et al. Simultaneous determination of seven acrylates in food contact paper products by GC/MS and modified QuEChERS[J]. Analytical Methods, 2016, 8(19): 3953-3958. DOI:10.1039/c6ay00613b.
- [19] 万富, 李阳广, 柳阿芳, 等. 高效液相色谱法测定聚甲基丙烯酸酯食品材料中甲基丙烯酸酯及甲基丙烯酸向模拟食品液的迁移量[J]. 理化检测, 2020, 56(6): 661-668. DOI:10.11973/lhxy-hx202006007.
- [20] ZHANG W H, XIE W, HOU J B, et al. Analytical research on the separation and residue of chiral pesticide triadimenol in fruit and vegetable puree[J]. Journal of Separation Science, 2021, 44(18): 3516-3523. DOI:10.1002/jssc.202100303.
- [21] CHANG X Q, SUN P, MA Y, et al. A new method for determination of thymol and carvacrol in thymi herba by ultraperformance convergence chromatography (UPC²)[J]. Molecules, 2020, 25(3): 502. DOI:10.3390/molecules25030502.
- [22] GUIOCHOU G, TARAFDER A. Fundamental challenges and opportunities for preparative supercritical fluid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(8): 1037-1114. DOI:10.1016/j.chroma.2010.12.047.
- [23] LÜBCKER N, BLOEM L M, TOIT T D, et al. What's in a whisker? High-throughput analysis of twenty-eight C₁₉ and C₂₁ steroids in mammalian whiskers by ultra-performance convergence chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B, 2020, 1141(6): 122028. DOI:10.1016/j.jchromb.2020.122028.
- [24] 张文华, 吴媛, 施雅梅, 等. 超高效合相色谱法测定鱼肉中氟苯尼考对映体及其代谢产物残留量[J]. 食品科学, 2022, 43(20): 321-327. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20211128-343.
- [25] 李佳晨, 曹玲, 方方, 等. 超高效合相色谱法快速测定保健食品中10种脂溶性维生素[J]. 色谱, 2022, 40(12): 1136-1142. DOI:10.3724/SP.J.1123.2022.02010.
- [26] 韩枫, 王雨昕, 李敬光, 等. 柱前衍生-稳定同位素标记-超高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱法测定血清中25-羟基维生素D₃[J]. 卫生研究, 2023, 52(1): 129-135. DOI:10.19813/j.cnki.weishengyanjiu.2023.01.022.
- [27] PATEL M A, HARDINK M A, WRISELY L, et al. Evolution of strategies to achieve baseline separation of ten anionic, water-soluble sulfated estrogens via achiral packed column supercritical fluid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1370: 240-245. DOI:10.1016/j.chroma.2014.10.021.
- [28] 杨光勇, 梁秋艳, 阳胜, 等. 通过式固相萃取-超高效合相色谱-串联质谱法测定保健食品中19种性激素[J]. 2022, 43(20): 370-376. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210824-314.
- [29] 邱月, 李根容, 龙梅, 等. 超高效合相色谱法同时检测塑料食品接触材料中11种双酚类化合物[J]. 分析化学, 2020, 48(2): 255-261. DOI:10.19756/j.issn.0253-3820.191346.
- [30] QIU Y, RUAN Y, TAN C L, et al. Rapid analysis of 14 ultraviolet absorbents in plastic food contact materials by supercritical fluid chromatography on Sub-2-micron particles[J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2020, 43(13/14): 547-553. DOI:10.1080/10826076.2020.1746667.
- [31] ZHU Y L, LIU X G, XU J, et al. Simultaneous determination of spirotetramat and its four metabolites in fruits and vegetables using a modified quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method and liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1299: 71-77. DOI:10.1016/j.chroma.2013.05.049.