

高效液相色谱法测定食品接触材料及制品中9种酚类物质的迁移量

刘桂华¹, 苏凤¹, 李威¹, 寇海娟^{1*}, 眭洁², 李晓曼³, 罗世鹏^{3*}

(1. 常州工业及消费品检验有限公司, 江苏 常州 213017; 2. 南京海关危险货物与包装检测中心, 江苏 常州 213022; 3. 江苏理工学院 化学与环境工程学院, 江苏 常州 213001)

摘要: 该文建立了苯酚、甲酚类、二甲酚类等9种酚类物质迁移量同时测定的高效液相色谱(HPLC)检测方法。采用Agilent ZORBAX SB-Aq色谱柱进行分离, 以甲醇-水为流动相梯度洗脱, 流速1.0 mL/min, 荧光检测器测定, 激发波长为214 nm, 发射波长为315 nm。优化了含油脂食品模拟物中9种酚类物质的提取方式, 并考察了线性范围、准确度及精密度等方法性能参数。研究表明, 含油脂食品模拟物中9种酚类物质的最佳提取溶剂为67%甲醇溶液, 9种酚类物质在水基及油脂类食品模拟物中的线性相关系数(r^2)均高于0.999, 回收率为90.7%~99.8%, 相对标准偏差均低于6.0%。5种水基食品模拟物中9种酚类物质的定量下限为0.07~0.10 mg/L, 橄榄油中9种酚类物质的定量下限为0.15~0.20 mg/kg。方法成功应用于11批食品接触用聚碳酸酯(PC)塑料制品、15批涂层制品中9种酚类物质迁移量的测定。该方法灵敏度高、精密度好, 可为食品接触材料及制品中9种酚类物质迁移量的分析提供技术支持。

关键词: 酚类物质; 迁移; 食品接触材料; 高效液相色谱法(HPLC); 荧光检测器

中图分类号: O657.72; O625.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2021)11-1619-08

Determination of Migration of 9 Phenols in Food Contact Materials by High Performance Liquid Chromatography

LIU Gui-hua¹, SU Feng¹, LI Wei¹, KOU Hai-juan^{1*}, XU Jie², LI Xiao-man³, LUO Shi-peng^{3*}

(1. Changzhou Industrial and Consumable Products Inspection Company Limited, Changzhou 213017, China; 2. Nanjing Customs Testing Center for Dangerous Goods and Packaging, Changzhou 213022, China; 3. School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract: A high performance liquid chromatographic (HPLC) method was established for the simultaneous determination of 9 phenols such as phenol, methyl-phenols and xylenols in food simulants. The sample was separated on an Agilent ZORBAX SB-Aq column by gradient elution, using methanol and water as mobile phase at a flow rate of 1.0 mL/min, and finally determined by fluorescence detection at an excitation wavelength of 214 nm and an emission wavelength of 315 nm. Meanwhile, the extraction method for 9 phenols in the fat-contained simulant was optimized, and the performances of the method including linearity, spiked recovery and precision were studied. Results demonstrated that 67% methanol aqueous solution was the best extraction solvent for the 9 phenols in fat simulants. The results also showed that there were good linear relationships for 9 phenols in all food simulants studied, with correlation coefficients (r^2) higher than 0.999. The recoveries for 9 phenols at 3 spiked levels in all food simulants ranged from 90.7% to 99.8%, with relative standard deviations (RSD) all below 6.0%. The limits of quantitation (LOQs) were in the ranges of 0.07-0.10 mg/L for aqueous simulants, and 0.15-0.20 mg/kg for fat simulants. This method was successfully applied to the migration determination of 9 phenols released from 11 plastics articles (PC) and 15 coatings

收稿日期: 2021-07-30; 修回日期: 2021-09-14

基金项目: 江苏省自然科学基金青年项目(BK20201109); 江苏理工学院产学研项目(KYH20072); 南京海关科研计划项目(2020KJ26)

* 通讯作者: 寇海娟, 高级工程师, 研究方向: 食品接触材料及制品安全检测, E-mail: 20228881@qq.com

罗世鹏, 博士, 副教授, 研究方向: 环境及食品接触材料中有害物质的检测, E-mail: spluo@jsut.edu.cn

intended to contact with food. The method was sensitive and accurate, and was suitable for the determination of 9 phenols in food simulants.

Key words: phenols; migration; food contact materials; high performance liquid chromatography (HPLC); fluorescence detector

苯酚、甲酚、二甲酚等酚类物质是生产酚醛树脂、环氧树脂、脲醛树脂、密胺树脂、聚碳酸酯(PC)等基础树脂的工业原料。这些树脂常用于制造餐饮具、涂层罐等食品接触材料。苯酚、甲酚、二甲酚等物质对皮肤、粘膜有腐蚀作用,可抑制中枢神经或损害肝、肾功能。误服或经皮肤吸收,可造成急性中毒,出现头痛、恶心、乏力、视物模糊、肺水肿、昏迷等症状。以酚类物质为原料制成的食品接触材料与食品接触的过程中,残留的游离酚类物质有迁移到食品中的风险,对食品安全和人体健康造成潜在危害。因此,国内外相关标准对酚类物质制定了限制性要求。经涂料生产企业调研得知,食品接触用涂料中常用的酚类物质包括苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、2,6-二甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、2,3-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚。我国GB 9685-2016^[1]中允许苯酚、2,6-二甲基苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚在涂料中作为添加剂使用,其中2,6-二甲基苯酚的特定迁移限量(SML)为0.05 mg/kg,苯酚SML为3 mg/kg,邻甲酚、间甲酚、对甲酚的SML均为60 mg/kg。除2,6-二甲基苯酚外的其他二甲酚均属未授权的添加剂,依据我国GB 4806.1-2016标准^[2]要求,对这类未授权物质的迁移量也需进行控制。欧盟No. 10/2011法规及其修订法规^[3]中对酚类物质的管理要求与我国GB 9685-2016管理要求相近。

目前,酚类物质的测定方法主要有滴定法^[4]、显色法^[4-5]、液相色谱法^[6-10]、液相色谱-串联质谱法^[11]、气相色谱法^[12]、气相色谱-质谱法^[8-9, 13-14]等。滴定法、显色法可测定酚类物质的总量,简便易行,但无法分辨酚类物质的种类;色谱法具有分离能力,可实现各酚类物质的定性和定量分析,相关文献报道中以检测双酚A^[9, 14]、壬基酚^[14]、2,6-二甲基苯酚^[8]等酚类物质迁移量方法为主,而对苯酚、甲酚、二甲酚等9种酚类物质同时测定的研究较少。

本文以涂料行业、塑料行业普遍使用的苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、2,6-二甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、2,3-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚共9种酚类物质为研究对象进行方法开发和优化,以满足我国食品安全国家标准的监管要求为导向,建立一种准确、可靠、便于推广的检测方法,为食品接触材料生产企业对自身产品安全管控提供技术支持,同时为政府监管部门对涂料产品的食品安全风险监测提供技术保障。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

1.1.1 试剂及标准物质 冰乙酸、无水乙醇(分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司);甲醇、乙腈、乙酸乙酯、异丙醇(色谱纯,上海泰坦科技股份有限公司);精制橄榄油(化学纯,上海泰坦科技股份有限公司);标准物质:苯酚(Phenol,纯度99.0%)、邻甲酚(*o*-Cresol, 98.0%)、间甲酚(*m*-Cresol, 98.0%)、对甲酚(*p*-Cresol, 98.0%)、2,6-二甲基苯酚(2,6-Xylenol, 98.0%)、2,5-二甲基苯酚(2,5-Xylenol, 99.0%)、2,3-二甲基苯酚(2,3-Xylenol, 99.0%)、3,5-二甲基苯酚(3,5-Xylenol, 98.0%)、3,4-二甲基苯酚(3,4-Xylenol, 99.0%)均购自上海安谱实验科技股份有限公司。

1.1.2 实验耗材 一次性针式注射器(5 mL)、亲水PTFE微孔滤膜(25 mm, 0.22 μm)均购自上海安谱实验科技股份有限公司。

1.1.3 实验样品 从市场随机采购15批PC塑料样品(包括冷水壶、盎司杯、调酒器、杯子、运动水壶、巧克力模具),并从涂料生产企业征集15批涂层样片,每个样品平行采集2份。

1.2 仪器与设备

Agilent 1200型高效液相色谱仪(安捷伦科技公司),配荧光检测器;Agilent ZORBAX SB-Aq色谱柱(4.6 mm × 150 mm, 3.5 μm, 安捷伦科技公司);XS104分析天平(梅特勒-托利多有限公司);SIGNMA3-15离心机(北京励行仪器有限公司);Milli-Q Advantage纯水仪(美国Millipore公司);

MVW-2500 数显型多管式涡旋混合器(上海泰坦科技股份有限公司); SK8200HP 超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 混合标准储备液(1 000 mg/L)的配制 分别精密称取 0.05 g(精确至 0.1 mg)各酚类物质标准品于烧杯中,加入少量甲醇溶解后,转移至 50 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度。

1.3.2 水基食品模拟物中系列混合标准工作溶液的配制 分别用水基食品模拟物为溶剂将混合标准储备液逐级稀释成 0、0.10、0.20、0.40、1.0、2.0、3.0、5.0 mg/L 的混合标准工作液。

其他水基食品模拟物,包括水、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇、4%乙酸。

1.3.3 含油脂类食品模拟物系列混合标准工作液的配制 用异丙醇为溶剂将混合标准储备液逐级稀释成 5.0、10、20、30、40 mg/L 的混合标准中间液。分别称取 5.0 g 橄榄油(精确至 0.01 g)至 6 个带盖的玻璃离心管,离心管中分别加入 100 μ L 系列混合标准中间液涡旋混匀,再分别加入 2.0 mL 67% 甲醇溶液涡旋混匀 2 min,以 4 000 r/min 离心 10 min,取下层溶液经亲水 PTFE 微孔滤膜过滤后待测。得到系列混合标准工作溶液中酚类物质的含量分别为 0.10、0.20、0.40、0.60、0.80 mg/kg。

1.3.4 迁移试验 按 GB 31604.1-2015^[15]和 GB 5009.156-2016^[16]的要求,分别采用模拟酸性食品,以水、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇、4%乙酸、橄榄油为食品模拟物,对食品接触材料及制品进行迁移实验,迁移试验结束后,将所得模拟物充分混匀后待处理。

1.3.5 迁移试验所得浸泡液的处理 取 1~2 mL 迁移试验所得水基食品模拟物,经亲水 PTFE 微孔滤膜过滤后待测。

准确称取 5.0 g(精确至 0.01 g)迁移试验所得橄榄油至带盖玻璃离心管中,加入 2.0 mL 67% 甲醇溶液,涡旋提取 2 min 后,以 4 000 r/min 离心 10 min,取上层甲醇溶液过亲水 PTFE 微孔滤膜后待测。

1.3.6 液相色谱条件 色谱柱为 Agilent ZORBAX SB-Aq 色谱柱(4.6 mm \times 150 mm, 3.5 μ m); 流动相: A 为甲醇, B 为水, 梯度洗脱程序: 0~5 min, 5%~15% A; 5~25 min, 15%~22% A; 25~30 min, 22%~30% A; 30~31 min, 30%~5% A; 31~35 min, 5% A; 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 35 $^{\circ}$ C; 进样量: 10 μ L。荧光检测器的激发波长为 214 nm, 发射波长为 315 nm。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的优化

2.1.1 液相色谱柱的选择 本研究的 9 种酚类物质均为强极性化合物,且结构相似,还存在部分同分异构体。通常强极性物质在 C_{18} 柱上的保留较弱,不易实现各物质的有效分离,而氰基柱、改性的 C_{18} 色谱柱更适合分离强极性物质。因此,本研究分别考察了 Phenomenex Kinetex C_{18} (4.6 mm \times 150 mm, 5 μ m)、Phenomenex ACE Excel 3 Aq(4.6 mm \times 100 mm, 3 μ m)、Phenomenex ACE Excel 5 CN(150 mm \times 4.6 mm, 5 μ m)、Agilent ZORBAX SB-CN(4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m)、Agilent ZORBAX SB-Aq(4.6 mm \times 150 mm, 3.5 μ m) 5 种液相色谱柱的分离效果。结果表明, C_{18} 柱、氰基柱上各酚类物质的色谱峰出现重叠,尤其是二甲酚的几种同分异构体,甚至通过改变流动相的洗脱程序,部分同分异构体的色谱峰仍无法实现基线分离,而采用 Agilent ZORBAX SB-Aq(4.6 mm \times 150 mm, 3.5 μ m) 经过流动相洗脱程序优化后,可实现 9 种酚类物质的有效分离,因此本研究最终选择 Agilent ZORBAX SB-Aq 色谱柱进行分离。

2.1.2 荧光检测器检测条件的优化 通过激发波长扫描,确定 9 种酚类物质的最大激发波长,并分别在各物质的最大激发波长下扫描发射波长,得到各物质的最大发射波长。在各激发波长和发射波长条件下,以 9 种酚类物质的色谱峰形对称性良好、峰宽较宽、响应强度较强为选择原则,最终确定荧光检测器的激发波长为 214 nm,发射波长为 315 nm。混合标准溶液的典型色谱图如图 1 所示。

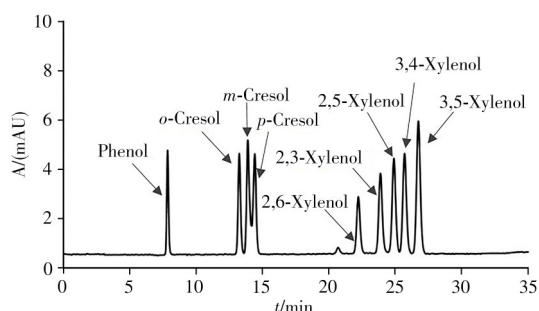


图 1 9 种酚类物质标准溶液的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of 9 phenols standard solution

2.2 前处理条件的优化

水基食品模拟物中 9 种酚类物质可直接上机检测。橄榄油中 9 种酚类物质需采取液液萃取, 综合考虑 9 种酚类物质的溶解性及与液相色谱柱的进样要求, 采用极性溶剂进行萃取。分别准确称取 5.0 g (精确至 0.01 g) 精制橄榄油于 3 个 25 mL 具塞离心管中, 分别加入 100 μ L 40 mg/mL 的标准储备液(以异丙醇为溶剂), 涡旋混匀后, 得到加标浓度为 0.40 mg/kg 的标准工作液, 再分别加入 2.0 mL 提取溶剂, 涡旋提取 2 min, 以 4 000 r/min 离心 10 min 使两相分层, 提取液层经亲水 PTFE 微孔滤膜过滤后, 采用 LC 测定。各提取溶剂的提取效率见表 1。

首先考察了水、甲醇、乙腈 3 种提取溶剂的提取效率。结果显示, 水提取液中 3 种甲酚类物质、5 种二甲酚类物质的提取效率均低于 20%, 这是由于这 8 种酚类物质在水中的溶解性较苯酚差所致。甲醇、乙腈两种提取液中除苯酚外, 其他 8 种目标物色谱峰峰形的对称性差, 均出现前延现象, 且峰形展宽导致分离度降低, 从而造成定量困难, 并以乙腈中此现象更为严重。可能原因是橄榄油中存在没食子酸、丁香酸、咖啡酸等酚类物质对目标物质的检测产生干扰, 以及提取溶剂与初始流动相的匹配性差。

综合分析水、甲醇、乙腈 3 种溶剂的提取效果, 采用在甲醇中加入少量水, 降低橄榄油中成分在甲醇中的溶解度, 改善色谱峰形。分别考察了 50% 甲醇、67% 甲醇对 9 种酚类物质的提取效率。结果显示, 67% 甲醇提取液中 9 种酚类物质的峰形对称, 无共流出物, 提取效率在 80%~95% 之间; 50% 甲醇提取液中每种目标物质的提取效率均低于 67% 甲醇的提取效率。因此, 本研究确定采用 67% 甲醇溶液为提取溶剂。

表 1 橄榄油中 9 种酚类物质的提取效率

Table 1 Extraction efficiencies of nine kinds of phenols in olive oil (%)

Analyte	Water	50% Methanol	67% Methanol	Methanol	Acetonitrile
Phenol	34	88.2	93.1	—*	—*
<i>o</i> -Cresol	< 20	85.6	92.3	94.8	92.5
<i>m</i> -Cresol	< 20	89.1	91.2	93.7	93.4
<i>p</i> -Cresol	< 20	89.0	90.3	90.8	91.0
2,3-Xylenol	< 20	74.0	84.5	86.1	90.1
2,5-Xylenol	< 20	77.3	85.0	88.0	91.2
2,6-Xylenol	< 20	80.1	88.4	88.3	90.1
3,4-Xylenol	< 20	76.4	88.1	87.5	88.6
3,5-Xylenol	< 20	79.3	89.3	90.6	92.1

*it is impossible to quantify accurately due to interference of impurities

2.3 方法学验证

2.3.1 线性范围、检出限及定量下限 按本方法对各食品模拟物中 9 种酚类物质的系列混合标准工作液进行测定, 以其中目标物质的峰面积(y)对其浓度(x)作图, 得到标准工作曲线。5 种水基食品模拟物中 9 种酚类物质在 0.10~5.0 mg/L 范围内, 含油脂食品模拟物中 9 种酚类物质在 0.10~0.80 mg/kg 范围内, 其线性方程的相关系数(r^2)均高于 0.999, 说明本方法具有良好的线性。分别以基线平均噪音的 3 倍和 10 倍对应目标物质的浓度作为方法检出限(LOD)和定量下限(LOQ), 结果显示, 5 种水基食品模拟物中 9 种酚类物质的检出限为 0.03~0.05 mg/L, 定量下限为 0.07~0.10 mg/L, 含油脂食品模拟物中 9 种酚类物质的检出限为 0.05~0.08 mg/kg, 定量下限为 0.15~0.20 mg/kg, 说明方法具备较高灵敏度。实验结果如表 2~3 所示。

表 2 水基食品模拟物中 9 种酚类物质的线性关系、检出限及定量下限

Table 2 Linear relations, LODs and LOQs for 9 phenols in aqueous food simulants

Simulant	Analyte	Linear range(mg/L)	Regression equation	r^2	LOD(mg/L)	LOQ(mg/L)
Water	Phenol	0.1~5.0	$y = 42.299x - 2.599$	0.999 9	0.03	0.07
	<i>o</i> -Cresol	0.1~5.0	$y = 60.217x - 4.472$	0.999 8	0.04	0.08
	<i>m</i> -Cresol	0.1~5.0	$y = 66.010x - 4.061$	0.999 8	0.04	0.08
	<i>p</i> -Cresol	0.1~5.0	$y = 62.126x - 4.158$	0.999 9	0.03	0.09
	2,3-Xylenol	0.1~5.0	$y = 53.492x - 5.832$	0.999 2	0.03	0.09
	2,5-Xylenol	0.1~5.0	$y = 67.558x - 5.633$	0.999 8	0.05	0.10

(续表2)

Simulant	Analyte	Linear range(mg/L)	Regression equation	r^2	LOD(mg/L)	LOQ(mg/L)
10% Ethanol	2,6-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 79.708x - 5.778$	0.9999	0.03	0.07
	3,4-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 91.077x - 7.665$	0.9999	0.04	0.08
	3,5-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 117.879x - 8.651$	0.9991	0.04	0.09
	Phenol	0.10 ~ 5.0	$y = 40.501x - 1.157$	0.9998	0.05	0.10
	<i>o</i> -Cresol	0.10 ~ 5.0	$y = 56.813x - 1.621$	0.9998	0.04	0.08
	<i>m</i> -Cresol	0.10 ~ 5.0	$y = 63.150x - 1.765$	0.9999	0.03	0.07
	<i>p</i> -Cresol	0.10 ~ 5.0	$y = 59.230x - 1.785$	0.9998	0.03	0.07
	2,3-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 49.508x - 2.872$	0.9994	0.04	0.08
	2,5-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 62.788x - 1.896$	0.9998	0.03	0.09
	2,6-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 75.010x - 2.060$	0.9998	0.04	0.08
20% Ethanol	3,4-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 84.639x - 2.894$	0.9998	0.03	0.07
	3,5-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 110.701x - 3.230$	0.9998	0.04	0.08
	Phenol	0.10 ~ 5.0	$y = 39.299x - 0.599$	0.9999	0.03	0.07
	<i>o</i> -Cresol	0.10 ~ 5.0	$y = 54.217x - 0.472$	0.9998	0.04	0.09
	<i>m</i> -Cresol	0.10 ~ 5.0	$y = 60.010x - 0.061$	0.9999	0.03	0.07
	<i>p</i> -Cresol	0.10 ~ 5.0	$y = 56.126x - 0.158$	0.9997	0.04	0.08
	2,3-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 47.492x - 5.832$	0.9996	0.05	0.10
	2,5-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 64.558x - 1.633$	0.9998	0.03	0.09
	2,6-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 73.708x - 1.778$	0.9998	0.04	0.08
	3,4-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 80.077x - 1.665$	0.9998	0.04	0.09
50% Ethanol	3,5-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 105.879x - 1.651$	0.9995	0.03	0.08
	Phenol	0.10 ~ 5.0	$y = 37.285x + 0.942$	0.9997	0.03	0.09
	<i>o</i> -Cresol	0.10 ~ 5.0	$y = 51.697x + 1.357$	0.9992	0.03	0.09
	<i>m</i> -Cresol	0.10 ~ 5.0	$y = 58.395x + 1.477$	0.9992	0.03	0.09
	<i>p</i> -Cresol	0.10 ~ 5.0	$y = 54.218x + 1.521$	0.9997	0.04	0.08
	2,3-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 42.813x + 1.149$	0.9999	0.04	0.08
	2,5-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 55.492x + 1.416$	0.9997	0.03	0.09
	2,6-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 67.506x + 1.734$	0.9994	0.04	0.08
	3,4-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 74.945x + 1.997$	0.9994	0.05	0.10
	3,5-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 99.592x + 2.715$	0.9999	0.04	0.08
4% Acetic acid	Phenol	0.10 ~ 5.0	$y = 38.675x - 1.176$	0.9995	0.03	0.09
	<i>o</i> -Cresol	0.10 ~ 5.0	$y = 53.765x - 1.871$	0.9997	0.04	0.09
	<i>m</i> -Cresol	0.10 ~ 5.0	$y = 54.822x + 0.829$	0.9997	0.04	0.08
	<i>p</i> -Cresol	0.10 ~ 5.0	$y = 54.383x - 0.837$	0.9998	0.03	0.09
	2,3-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 44.513x - 2.267$	0.9996	0.03	0.09
	2,5-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 57.509x - 1.955$	0.9999	0.04	0.09
	2,6-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 70.145x - 2.355$	0.9999	0.05	0.10
	3,4-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 77.910x - 2.793$	0.9999	0.05	0.10
	3,5-Xylenol	0.10 ~ 5.0	$y = 103.316x - 3.470$	0.9998	0.04	0.08

表 3 含油脂类食品模拟物中 9 种酚类物质的线性关系、检出限及定量下限

Table 3 Linear relations, LODs and LOQs for 9 phenols in fatty food simulants

Simulant	Analyte	Linear range(mg/kg)	Regression equation	r^2	LOD(mg/kg)	LOQ(mg/kg)
Olive oil	Phenol	0.10 ~ 0.80	$y = 31.212x + 0.462$	0.9998	0.05	0.15
	<i>o</i> -Cresol	0.10 ~ 0.80	$y = 27.589x - 0.557$	0.9998	0.08	0.20
	<i>m</i> -Cresol	0.10 ~ 0.80	$y = 42.132x - 1.004$	0.9998	0.07	0.20
	<i>p</i> -Cresol	0.10 ~ 0.80	$y = 35.079x - 0.524$	0.9998	0.07	0.20
	2,3-Xylenol	0.10 ~ 0.80	$y = 15.743x - 0.127$	0.9999	0.05	0.15
	2,5-Xylenol	0.10 ~ 0.80	$y = 16.793x - 0.348$	0.9999	0.08	0.20
	2,6-Xylenol	0.10 ~ 0.80	$y = 29.191x - 0.572$	0.9995	0.05	0.15
	3,4-Xylenol	0.10 ~ 0.80	$y = 22.979x + 1.207$	0.9992	0.08	0.20
	3,5-Xylenol	0.10 ~ 0.80	$y = 42.599x + 2.361$	0.9997	0.06	0.15

2.3.2 回收率与相对标准偏差 采用在阴性样品浸泡液中分别添加低、中、高 3 个浓度的混合标准溶液验证方法的准确度和精密度, 每个加标水平制备 6 个平行测试样, 根据本方法进行前处理和仪器测定, 计算其平均回收率和相对标准偏差(RSD), 结果见表 4。从表 4 可见, 在所有的加标浓度下, 各食品模拟物中 9 种酚类物质的平均回收率为 90.7% ~ 99.8%, RSD 为 0.06% ~ 5.6%, 说明本方法具有良好的准确度和精密度。

表 4 不同食品模拟物中 9 种酚类物质的加标回收率及相对标准偏差(n = 6)

Table 4 Recoveries and RSDs for 9 phenols in different food simulants(n = 6)

Analyte	Recovery(RSD)/(%)							Fatty food simulant	
	Spiked (mg/L)	Aqueous food simulants					4% Acetic acid	Spiked (mg/kg)	Olive oil
		Water	10% Ethanol	20% Ethanol	50% Ethanol				
Phenol	0.10	97.9(0.81)	96.9(0.05)	97.8(0.58)	97.6(0.79)	98.3(1.2)	0.20	91.6(5.1)	
	0.50	99.8(0.11)	99.2(0.97)	98.9(0.82)	98.9(0.94)	96.6(1.2)	0.40	94.7(3.0)	
	5.0	98.1(0.85)	99.2(0.86)	98.1(0.85)	96.6(0.94)	98.3(0.94)	0.80	97.3(1.4)	
o-Cresol	0.10	99.0(0.55)	97.4(0.77)	98.3(0.67)	98.8(1.3)	98.0(0.38)	0.20	92.8(4.5)	
	0.50	99.1(0.84)	99.2(1.0)	97.9(0.99)	99.8(0.11)	98.9(1.0)	0.40	96.0(3.4)	
	5.0	97.9(0.09)	96.4(1.7)	94.1(2.3)	98.1(0.85)	98.2(0.45)	0.80	98.3(1.4)	
m-Cresol	0.10	96.5(1.5)	96.9(0.06)	98.0(0.43)	97.8(0.78)	98.5(0.48)	0.20	90.7(4.8)	
	0.50	99.6(0.78)	99.1(0.84)	97.8(0.12)	99.2(1.0)	98.9(1.0)	0.40	96.6(2.2)	
	5.0	99.6(0.24)	97.9(0.09)	97.8(1.3)	96.4(1.7)	96.5(1.7)	0.80	98.0(1.6)	
p-Cresol	0.10	98.2(0.51)	97.3(0.91)	96.4(0.57)	97.9(0.80)	98.7(0.40)	0.20	92.0(5.6)	
	0.50	96.0(1.6)	99.6(0.78)	96.7(2.5)	99.8(0.11)	98.9(0.85)	0.40	96.1(2.6)	
	5.0	95.8(0.14)	99.6(0.24)	96.1(1.8)	98.1(0.85)	98.2(1.5)	0.80	97.8(1.1)	
2,3-Xylenol	0.10	96.7(0.20)	98.0(0.38)	98.1(0.74)	98.8(0.61)	98.3(0.61)	0.20	92.4(5.3)	
	0.50	98.0(1.4)	98.8(1.0)	97.6(1.4)	99.2(0.97)	98.2(0.93)	0.40	95.5(2.6)	
	5.0	95.8(1.7)	96.9(1.3)	96.2(1.6)	99.2(0.86)	96.8(1.7)	0.80	97.9(1.6)	
2,5-Xylenol	0.10	94.7(0.23)	98.3(0.56)	98.3(0.60)	97.8(0.78)	99.0(1.1)	0.20	91.1(5.2)	
	0.50	99.0(0.25)	98.1(1.5)	98.3(0.27)	99.2(1.0)	99.5(0.42)	0.40	96.6(2.2)	
	5.0	97.1(1.1)	96.1(1.5)	98.2(0.85)	96.4(1.7)	98.5(0.95)	0.80	98.3(1.2)	
2,6-Xylenol	0.10	95.8(2.4)	97.1(0.54)	98.4(0.76)	97.9(0.80)	98.9(0.14)	0.20	91.2(5.0)	
	0.50	95.4(0.28)	98.3(1.6)	97.7(0.98)	99.8(0.11)	98.1(1.5)	0.40	95.1(3.1)	
	5.0	94.9(1.2)	97.6(0.92)	96.1(1.7)	98.1(0.85)	98.3(0.49)	0.80	98.5(1.4)	
3,4-Xylenol	0.10	95.5(1.1)	96.5(1.5)	97.6(0.82)	98.9(0.48)	98.0(0.44)	0.20	92.8(4.9)	
	0.50	95.9(0.06)	97.9(0.88)	97.8(1.3)	99.2(0.97)	98.8(0.93)	0.40	96.2(1.9)	
	5.0	98.3(0.09)	96.8(1.3)	98.4(1.0)	99.2(0.86)	97.3(2.3)	0.80	98.6(1.2)	
3,5-Xylenol	0.10	95.1(0.44)	98.2(0.55)	98.8(0.74)	97.8(0.78)	98.2(0.50)	0.20	90.7(4.2)	
	0.50	97.7(0.68)	97.8(1.2)	98.5(0.98)	99.2(1.0)	98.5(1.5)	0.40	96.3(2.2)	
	5.0	96.9(0.89)	96.9(1.1)	98.4(0.69)	96.4(1.7)	96.8(1.7)	0.80	97.6(1.5)	

2.4 实际样品的测试

市场随机采购的 11 批 PC 塑料样品, 涂料生产企业征集的 15 批涂层样片, 按照本方法进行测定。测定结果见表 5, 典型样品谱图见图 2。PC 塑料样品迁移量检出物质均为苯酚, 且迁移量结果均符合 GB 9685 - 2016 中 SML 为 3 mg/kg 的要求。涂层样片迁移量检出物质有邻甲酚、间甲酚、2,6-二甲基苯酚, 其中邻甲酚、间甲酚的迁移量均符合 GB 9685 - 2016 中 SML 为 60 mg/kg 的要求, 而 2,6-二甲基苯酚的迁移量均超出了 GB 9685 - 2016 中 SML 为 0.05 mg/kg 的要求。所有样品均未检出其他二甲基苯酚类物质的迁移量, 可能由于该类物质属于未授权使用的物质, 因此涂料生产企业在配方设计时对该类物质的使用量较低, 以保证这些二甲基苯酚类物质不会迁移到食品或食品模拟物中。

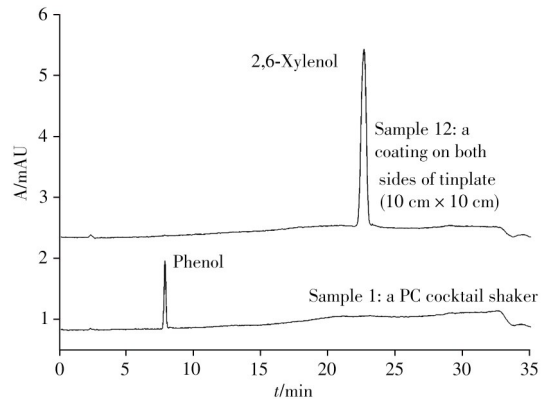


图 2 典型样品的色谱图

Fig. 2 Chromatograms of typical samples

表 5 PC 制品和涂层样品中 9 种酚类物质迁移量的检测结果

Table 5 Detection results of 9 phenols migration from PC articles and coatings

No.	Sample	Migration test	Result
1	PC cocktail shaker	50% Ethanol, 40 °C, 0.5 h	Phenol: 0.23 mg/kg
2	Ounce cup with two ended(PC)	50% Ethanol, 40 °C, 0.5 h	Phenol: 0.14 mg/kg
3	20 cc Ounce cup(PC)	50% Ethanol, 40 °C, 0.5 h	- *
4	Drinking-cup 300 mL	50% Ethanol, 70 °C, 0.5 h	-
5	Grape wine divider	50% Ethanol, 40 °C, 1 h	-

(续表5)

No.	Sample	Migration test	Result
6	PC wine divider(1 L)	50% Ethanol, 40 °C, 1 h	—
7	Drinking-cup(PC)	50% Ethanol, 70 °C, 0.5 h	—
8	5 L water container(PC)	Water, 70 °C, 2 h	—
9	2 L water container(PC)	Water, 70 °C, 2 h	—
10	Blue sports water cup(PC)	Water, 70 °C, 2 h	—
11	Sports water cup(PC)	Water, 70 °C, 2 h	—
12	Coating on both sides of tinplate (10 cm × 10 cm)	50% Ethanol, 130 °C, 1 h, followed by 60 °C, 10 d	2,6-Xylenol: 0.77 mg/kg
13	Coating on one side of tinplate	10% Ethanol, 130 °C, 1 h	<i>o</i> -Cresol: 0.38 mg/kg
14	Coating on both sides of tinplate (10 cm × 10 cm)	10% Ethanol, 130 °C, 1 h, followed by 60 °C, 10 d	2,6-Xylenol: 0.12 mg/kg
15	Coating on one side of glass	4% Acetic acid, 121 °C, 0.5 h, followed by 60 °C, 10 d	<i>m</i> -Cresol: 0.11 mg/kg
16	Coating on both sides of aluminum sheet	10% Ethanol, 60 °C, 10 d	—
17	Coating on both sides of aluminum sheet	4% Acetic acid, 105 °C, 1 h, followed by 60 °C, 10 d	—
18	Coating on both sides of aluminum sheet	20% Ethanol, 121 °C, 0.5 h, followed by 60 °C, 10 d	—
19	Coating on one sides of aluminum sheet (10 cm × 10 cm)	4% Acetic acid, 60 °C, 10 d	—
20	Coating on both sides of tinplate(10 cm × 10 cm)	Oilve oil, 121 °C, 0.5 h	—
21	Coating on both sides of tinplate(10 cm × 10 cm)	10% Ethanol, 121 °C, 0.5 h, followed by 60 °C, 10 d	—
22	Yellow coating on both sides of tinplate (10 cm × 10 cm)	4% Acetic acid, 100 °C, 4 h	—
23	Coating on both sides of tinplate	Water, 100 °C, 1 h, followed by 60 °C, 10 d	—
24	Coating on both sides of tinplate (10 cm × 10 cm)	10% Ethanol, 121 °C, 1 h, followed by 60 °C, 10 d	—
25	Coating on one sides of tinplate	50% Ethanol, 121 °C, 0.5 h, followed by 60 °C, 10 d	—
26	White coating on one sides of tinplate	4% Acetic acid, 121 °C, 0.5 h, followed by 60 °C, 10 d	—

*: no detected

3 结 论

本研究采用高效液相色谱建立了食品接触用 PC 制品及酚醛树脂涂层制品中 9 种酚类物质迁移量的检测方法。经方法验证及实际样品检测证实, 本方法前处理操作简便易行, 分析仪器在全国范围普及率高, 且各项技术参数均满足定量方法相关的标准要求, 可作为现行食品安全国家标准中对酚类物质迁移量管控要求的配套检测方法, 在全国各地的食品接触材料检测领域内推广使用。同时, 本方法可为检测机构和相关部门对食品接触材料及制品中酚类物质的合规性评价及风险评估提供技术支持。

参考文献:

- [1] GB 9685 – 2016. National Food Safety Standard for the Use of Additives for Food Contact Materials and Articles. National Standard of the People's Republic of China(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. 中华人民共和国国家标准).
- [2] GB 4806.1 – 2016. National Food Safety Standard for General Safety Requirements for Food Contact Materials and Articles. National Standard of the People's Republic of China(食品安全国家标准 食品接触材料及制品通用安全要求. 中华人民共和国国家标准).
- [3] Commission Regulation (EU). No. 10/2011 of 14 January 2011 on Plastic Materials and Articles Intended to Come Into Contact with Food. European Union.
- [4] GB 31604.46 – 2016. National Food Safety Standard Food Contact Materials and Articles Determination of Residue and Migration of Free Phenols. National Standard of the People's Republic of China(食品安全国家标准 食品接触材料及制品 游离酚的测定和迁移量的测定. 中华人民共和国国家标准).

- [5] ISO 119 – 1977. Plastics Phenol – formaldehyde Mouldings Determination of Free Phenols: Iodometric Method. International Organization for Standardization.
- [6] Gao Y T, Liu G H, Shang G Q. *J. Food Saf. Qual.* (高亚婷, 刘桂华, 商贵芹. 食品安全质量检测学报), **2020**, 11(14): 4821 – 4828.
- [7] Bai W W, Liu S H, Cao J P, Fan Y Y, Xie Q L. *Chin. J. Chromatogr.* (白玮玮, 刘书慧, 曹江平, 范盈盈, 解启龙. 色谱), **2013**, 31(3): 254 – 259.
- [8] Li G H, Liu Z P, Qiu K, Wu G, Huang W, Sui H X, Zhong Q D. *Food Ferment. Ind.* (李国辉, 刘兆平, 仇凯, 吴刚, 黄文, 隋海霞, 钟其顶. 食品与发酵工业), **2018**, 44(12): 73 – 79.
- [9] Zhu H H, Xing W Q, Wang M, Wang S T. *Packag. Food Mach.* (朱昊浩, 邢伟齐, 王敏, 汪仕韬. 包装与食品机械), **2019**, 37(5): 63 – 67.
- [10] Guo M M, Liu X H, Lü Y K, Ma J Q. *J. Food Saf. Qual.* (郭萌萌, 刘雪卉, 吕运开, 马俊琴. 食品安全质量检测学报), **2016**, 7(1): 285 – 290.
- [11] Wang J, Wang W S, Su B Y, Li Y J, Zhang Z L. *Plast. Sci. Technol.* (王君, 王微山, 苏本玉, 李玉江, 张智力. 塑料科技), **2018**, 46(9): 128 – 132.
- [12] ISO 8974 – 2002. Plastics Phenolic Resins Determination of Residual Phenol Content by Gas Chromatography. International Organization for Standardization.
- [13] Liang J N, Tan H, Wang D, Guo Z J, Wang R F, Li W W. *Chem. Anal. Meterage* (梁健能, 谭辉, 王迪, 郭泽瑾, 王瑞锋, 李伟伟. 化学分析计量), **2018**, 27(4): 55 – 59.
- [14] Qiu F Y, Ding L, Chen X M, Cao H Y, Chen X T, Hong Y P. *Chem. Anal. Meterage* (邱丰艳, 丁力, 陈雪梅, 曹红云, 陈晓婷, 洪燕萍. 化学分析计量), **2020**, 29(1): 35 – 39.
- [15] GB 31604.1 – 2015. National Standard for Food Safety. Food Contact Materials and Products General Rules for Migration Tests. National Standards of the People's Republic of China (食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则. 中华人民共和国国家标准).
- [16] GB 5009.156 – 2016. National Standard for Food Safety. Food Contact Materials and Products General Rules of Migration Test Pretreatment Method. National Standards of the People's Republic of China (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. 中华人民共和国国家标准).

(责任编辑: 龙秀芬)