

高效液相色谱法测定一次性冷饮纸杯中己内酰胺的迁移量

LC-197

摘要：建立了一种使用高效液相色谱—紫外检测 (HPLC-UV) 法快速测定一次性冷饮杯中己内酰胺迁移量的方法。以蒸馏水、4% 乙酸、20% 乙醇、橄榄油作为食品模拟物，测定己内酰胺在 30℃ 浸泡 6 h 的特定迁移量。结果表明，己内酰胺四种食品模拟物的基质标准曲线的线性相关系数 (r) 均大于 0.999，加标回收率为 89.3% ~ 102.2%，相对标准偏差为 0.07% ~ 1.14%，检出限为 0.17 mg/L (mg/kg) ~ 0.27 mg/L (mg/kg)，定量限为 0.56 mg/L (mg/kg) ~ 0.91 mg/L (mg/kg)。该方法灵敏、准确，满足相关法规的限量要求。

关键词：高效液相色谱—紫外检测 (HPLC-UV) 法 一次性冷饮纸杯 己内酰胺 迁移量

一次性冷饮纸杯作为重要的生活消费品已经深入千家万户，在银行、商店、飞机上等公共场所任何有喝水、吃饭的地方都随处可见。冷饮纸杯具有环保卫生、简捷方便的特点，但在生产过程中其原材料可能受到污染，因此在成型的一次性冷饮纸杯中可能会有细菌、防油剂、增塑剂、初级芳香胺、荧光增白剂、油墨、重金属等有害物质，这些物质在与食品接触过程中可能会迁移到食品中，危害人体健康。为了加强这类物质的控制，原国家卫生和计划生育委员会针对食品包装材料中添加剂出台了食品安全国家标准，并给出了食品接触材料中允许使用添加剂的名录，即 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》。该标准针对部分有毒有害物质在食品包装材料中的迁移量以及含量提出了限量要求。己内酰胺 (C₆H₁₁NO) 是制造聚酰胺纤维和树脂的主要原料，在其单体生产、聚合物合成及纺丝过程中残留的己内酰胺对人体的眼睛和中枢神经有刺激作用，特别是对脑干，可引起实质性脏器的损害。

本文以蒸馏水、4% 乙酸、20% 乙醇、橄榄油 4 种食品替代物模拟一次性冷饮纸杯中己内酰胺的迁移，该方法准确、灵敏，具有良好的回收率和精密度，可为一次性冷饮杯中己内酰胺迁移量的相关研究提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验采用岛津 LC-20 AT 液相色谱仪，包括 CBM-20Alite 系统控制器，DGU-20A_{3R} 脱气机，LC-20AT 输送泵，SIL-20A 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，SPD-M20A 检测器，LabSolutions Ver. 5.91 色谱工作站。

1.2 试剂

乙腈：HPLC 级

水：超纯水

4% 乙酸溶液 (体积分数)：量取 20.0 mL 冰乙酸加 480 mL 水，混匀。

20% 乙醇溶液 (体积分数)：量取 100.0 mL 无水乙醇加 400 mL 水，混匀。

1.3 标准储备液及工作液的配制

1.3.1 己内酰胺标准储备液

称取 100 mg (精确至 0.0001 g) 己内酰胺，用水溶解后，定容至 100 mL，配制成浓度为 1000 mg/L 的储备液。溶液在 4℃ 下避光密封储存，有效期为 1 个月。

1.3.2 己内酰胺标准溶液

用刻度吸量管吸取 0.05 mL、0.25 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.5 mL、5.0 mL 己内酰胺储备液于 10 mL 容量瓶中，用水定容，得到己内酰胺浓度分别为 5.0 mg/L、25.0 mg/L、50.0 mg/L、100.0 mg/L、250.0 mg/L、500.0 mg/L 的标准溶液。溶液储存方式同 1.3.1。

1.3.3 水基、酸性、酒精类食品模拟物标准工作溶液

用刻度吸量管吸取 1.0 mL 己内酰胺标准溶液于 6 支 10 mL 具塞玻璃试管中，分别加入 4.0 mL 水基食品模拟物，混匀，获得水基食品模拟物标准工作溶液。其中，己内酰胺浓度分别为 1.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L、100.0 mg/L。采用同样方式，分别用酸性、酒精类食品模拟物配制同样浓度的己内酰胺标准工作溶液。

1.3.4 油基食品模拟物标准工作溶液

分别称取 8.0 g 橄榄油（精确到 0.01 g），置于 6 个分液漏斗中，分别加入 1.6 mL 己内酰胺标准溶液，混匀，使得油基模拟物中己内酰胺浓度为 1.0 mg/kg、10.0 mg/kg、20.0 mg/kg、50.0 mg/kg、100.0 mg/kg。然后加入 15 mL 正己烷，混匀，加入 8 mL 乙醇 - 水溶液（1+2），振荡 10 min，静置 30 min 使两相分层，移取 5 mL 下层水溶液，经脱脂棉与 0.45 μm 微孔滤膜过滤后待测。

1.4 分析条件

色谱柱：Inertsil ODS-3 色谱柱（150 mm x 4.6 mm I.D., 5 μm）

流动相：A: 水；B: 乙腈

流速：1.0 mL/min

柱温：40°C

检测波长：210 nm

进样体积：10 μL

洗脱方式：等度洗脱，B 浓度 10%

1.5 模拟迁移试验

按照 GB 31604.1-2016 规定选用蒸馏水（食品模拟物 A）、4% 乙酸溶液（食品模拟物 B）、20% 乙醇溶液（食品模拟物 C）、橄榄油（食品模拟物 D）分别替代水性非酸性食品、水性酸性食品、含酒精饮料（乙醇含量 ≤ 20%）和油脂基及表面含油脂食品，对只能在室温或低于室温条件下使用的一次性冷饮杯，此时试验应该在 30°C 下进行 6 h，一般认为这一时间和温度条件是“更严厉”的试验条件；实验接触面积与食品模拟物体积比的计算参照 GB 5009.156-2016，接触面积按照空心制品面积计算，其体积为实测值。因此，本实验具体方法如下：以一次性冷饮杯为实验对象，分别加入 20 mL 食品模拟液，30°C 恒温条件下全浸泡 6 h。迁移试验中得到的水基、酸性、酒精类食品模拟物，过 0.45 μm 滤膜过后待测。迁移实验中得到的橄榄油 8.0 g（精确到 0.01 g）置于分液漏斗中，加入 1.6 mL 水，混匀，加入 15 mL 正己烷，混匀，加入 8 mL 乙醇 - 水溶液（1+2），振荡 10 min，静置 30 min 使两相分层，移取下层水溶液，经脱脂棉与 0.45 μm 微孔滤膜过滤后待测。

1.6 迁移量的计算

$$X = \frac{C_{\text{样}}}{s/v}$$

式中：X- 迁移量 - 食品接触材料及制品样品与食品或食品模拟物接触的每平方分米面积中迁移物质的毫克数，单位 mg/dm²；

s/v- 试样接触面积与模拟物体积比 dm²/L；

C 样 - 样液浓度，单位 mg/L；

计算结果表示保留 2 位有效数字。

■ 结果与讨论

2.1 标准品色谱图

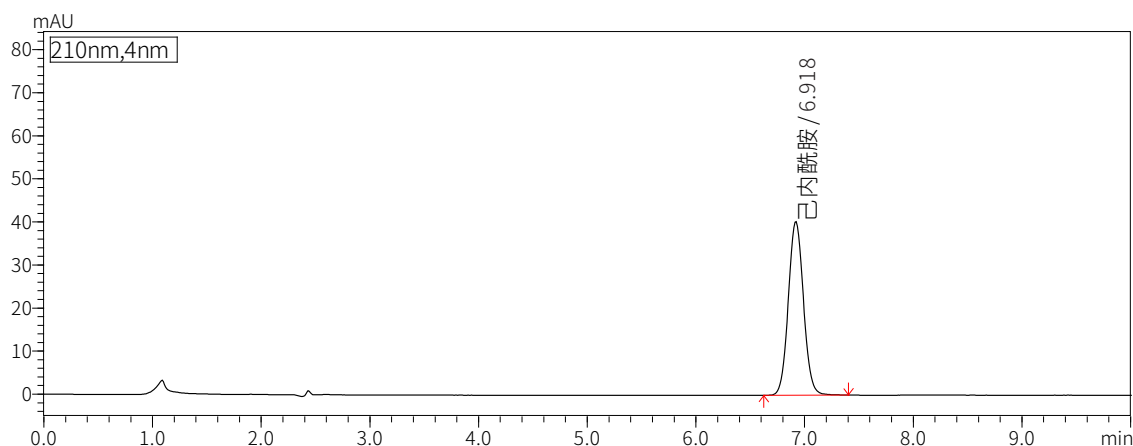


图 1 20 mg/L 己内酰胺标准品色谱图

2.2 线性关系、检出限以及定量限

对标准品按 1.4 中的分析条件进行分析，外标制作校准曲线。四种不同的食品模拟物校准曲线结果见表 1，己内酰胺在标准曲线浓度范围内线性相关系数均大于 0.999，准确度满足 $100 \pm 15\%$ 以内的要求；分别以不同模拟物中的己内酰胺的 3 倍信噪比 (S/N=3) 和 10 倍信噪比 (S/N=10) 确定其检出限和定量限，得到不同模拟液中目标物的检出限和定量限 (见表 1)。

表 1 线性参数、检出限和定量限

化合物	食品模拟物	线性范围 (*mg/L,#mg/kg)	回归方程	相关系数	检出限 (*mg/L,#mg/kg)	定量限 (*mg/L,#mg/kg)
己内酰胺	蒸馏水	1-100*	$Y=19000.1X-36.7197$	0.9997	0.18*	0.61*
	4% 乙酸	1-100*	$Y=18732.8x+2207.39$	0.9998	0.21*	0.72*
	20% 乙醇	1-100*	$Y=18390.1X+901.104$	0.9998	0.17*	0.56*
	橄榄油	1-100 [#]	$Y=13907.1x-648.877$	0.9998	0.27 [#]	0.91 [#]

2.3 精密度测定结果

按照 1.4 分析条件测定，分别取不同食品模拟物基质的低、中、高浓度的标准品溶液连续进样 6 次测定重复性。结果显示，在四种不同的食品模拟物中其保留时间 RSD 与峰面积 RSD 见表 2，符合日常检测需求。

表 2 标准品溶液精密度结果 (n=6)

食品模拟物	1.0 *mg/L (#mg/kg)		20.0 *mg/L (#mg/kg)		50.0 *mg/L (#mg/kg)	
	R.T (RSD%)	Area (RSD%)	R.T (RSD%)	Area (RSD%)	R.T (RSD%)	Area (RSD%)
蒸馏水 *	0.11	0.43	0.27	0.17	0.13	0.18
4% 乙酸 *	0.17	0.87	0.13	0.14	0.24	0.16
20% 乙醇 *	0.16	1.14	0.12	0.15	0.10	0.13
橄榄油 [#]	0.11	0.89	0.07	0.20	0.11	0.20

2.4 准确度测定结果

选取不含己内酰胺的一次性冷饮杯做不同水平的加标回收实验，每个浓度进行 2 次平行，并对测试结果进行统计分析 (表 3)。从表 3 可以看出，4 种不同食品替代物中己内酰胺的加标回收率为 89.3% ~ 102.2%，本方法准确度好。

表 3 准确度测定结果

化合物	食品模拟物	加标浓度 (*mg/L, #mg/kg)	加标回收率 (%)		回收率均值 (%)
			重复 1	重复 2	
己内酰胺	蒸馏水	1.0*	99.9	95.9	97.9
		20.0*	102.1	102.1	102.1
		50.0*	99.9	99.9	99.9
	4% 乙酸	1.0*	94.8	94.2	94.5
		20.0*	102.3	102.1	102.2
		50.0*	95.6	101.3	98.5
	20% 乙醇	1.0*	97.5	97.1	97.3
		10.0*	98.7	97.6	98.2
		50.0*	99.1	99.4	99.3
	橄榄油	1.0#	90.1	88.4	89.3
		20.0#	100.7	99.4	100.1
		50.0#	99.0	99.6	99.3

2.5 实际样品的测定

本实验选择市场上常见一次性冷饮纸杯为实验样品。考察了 30 °C 度下贮藏 6h 的条件下与蒸馏水、4% 乙酸、20% 乙醇、橄榄油 4 种不同食品模拟物接触后的己烯酰胺迁移量，实验结果见表 4，与冷饮杯接触的 4 种模拟物中均未检出己烯酰胺。

表 4 己烯酰胺迁移实验结果 (单位: mg/dm²)

样品名称	迁移实验条件	食品模拟物	己烯酰胺
一次性冷饮纸杯 1	30 °C 温度下贮藏 6h	蒸馏水	ND
		4% 乙酸	ND
		20% 乙醇	ND
		橄榄油	ND

注: ND 表示未检出

■ 结论

本研究建立了高效液相色谱—紫外检测 (HPLC-UV) 法检测一次性冷饮杯中的己内酰胺迁移量。该方法准确、灵敏，在不同的模拟液中都具有良好的回收率 (89.3% ~ 102.2%) 和精密度 (0.07% ~ 1.14%)，可以为定性、定量分析食品模拟物中己内酰胺的迁移量提供准确、有效的检测方法。

岛津应用云

