

- 2008,56(19):8787-8792.
- [7] YUAN K, WENG Q, ZHANG H, et al. Application of capillary zone electrophoresis in the separation and determination of the curcuminoids in urine [J]. *J Pharm and Biomed Anal*, 2005, 38(1):133-138.
- [8] Thongchai W, Liawruangrath B, Liawruangrath S. Flow injection analysis of total curcuminoids in turmeric and total antioxidant capacity using 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl assay [J]. *Food Chem*, 2009, 112(2):494-499.
- [9] 李伟,肖红斌,王龙星,等. 高效液相色谱-串联质谱法分析姜黄中微量的姜黄素类化合物[J]. *色谱*, 2009, 27(3):264-269.
- [10] Vijaya S U V, LING Y, WANG J, et al. A liquid chromatography-tandem mass spectrometric method for quantification of curcuminoids in cress medium and mouse plasma [J]. *J Chromatogr B*, 2010, 878(30):3045-3051.
- [11] Jadhav B K, Mahadik K R, Paradkar A R. Development and validation of improved reversed phase-HPLC method for simultaneous determination of curcumin, demethoxycurcumin and bis-demethoxycurcumin [J]. *Chromatographia*, 2007, 65(7/8):483-488.
- [12] Simonovsak B, Vovk I, Glavnik V, et al. Effects of extraction and high-performance liquid chromatographic conditions on the determination of lutein in spinach [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1276:95-101.
- [13] 王雪梅,陈利华,施文婷. 姜黄素类化合物的光稳定性研究 [J]. *安徽大学学报*, 2012, 36(3):73-78.
- [14] Krinsky N I. Possible biologic mechanisms for a protective role of xanthophylls [J]. *J Nutr*, 2002, 132(3):540-542.
- [15] 杨承鸿,向智敏,姚煜东,等. 姜黄超临界提取物的高效液相色谱分析 [J]. *分析测试学报*, 2005, 24(2):86-88.
- [16] Lester G E, Markus D J, Hodges D M. Relationship between fresh-packaged spinach leaves exposed to continuous light or dark and bioactive contents: effects of cultivar, leaf size, and storage duration [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(5):2980-2987.
- [17] Biehler E, Kaulmann A, Hoffmann L, et al. Dietary and host-related factors influencing carotenoid bioaccessibility from spinach (*Spinacia oleracea*) [J]. *Food Chem*, 2011, 125(4):1328-1334.
- [18] Kao T H, Loh C H, Inbaraj B S, et al. Determination of carotenoids in taraxacum formosanum by HPLC-DAD-APCI-MS and preparation by column chromatography [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2012, 66(7):144-153.
- [19] Gleize B, Steib M, Andre M, et al. Simple and fast HPLC method for simultaneous determination of retinol, tocopherols, coenzyme Q (10) and carotenoids in complex samples [J]. *Food Chem*, 2012, 134(4):2560-2564.

## 实验技术与方法

### 气相色谱-质谱法测定食品接触材料中4种润滑剂的迁移量

房宁, 巩俐彤, 李倩, 赵劲松, 王海云

(北京市大兴区疾病预防控制中心, 北京 102600)

**摘要:**目的 建立气相色谱-质谱法测定食品接触材料中常用润滑剂在食物中迁移量的方法。方法 采用纯水、3%乙酸水溶液、10%乙醇水溶液3种食物模拟物浸泡食品接触材料,经净化、浓缩,加入三氟乙酸酐衍生, DB-5 ms 毛细管色谱柱分离(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm),用气相色谱-质谱法测定4种润滑剂含量。结果 油酸酰胺、硬脂酰胺在0.2~20 mg/L, 芥酸酰胺、山嵛酰胺在1.0~30 mg/L范围内线性良好,方法定量限为0.028~0.17 mg/L,加标回收率为89.2%~97.6%,RSD为1.1%~5.4%。结论 本法简便、快速、准确,灵敏度及精密度较高,适用于食品接触材料中润滑剂在相应食品中迁移量的测定。

**关键词:**食品接触材料; 润滑剂; 食品模拟物; 迁移量; 包装材料; 食品安全; 气相色谱-质谱法

**中图分类号:**R155; O657.7<sup>+</sup>1; O657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-8456(2014)06-0562-04

**DOI:**10.13590/j.cjfh.2014.06.011

### Determination of 4 kinds of migration of lubricant in food contact materials by gas chromatography-mass spectrometry

FANG Ning, GONG Li-tong, LI Qian, ZHAO Jin-song, WANG Hai-yun

(Daxing Center for Disease Control and Prevention, Beijing 102600, China)

收稿日期:2014-08-01

基金项目:国家科技支撑计划(2011BAK10B05-04)

作者简介:房宁 男 副主任技师 研究方向为食品理化检测 E-mail:13683050199@163.com

通讯作者:巩俐彤 女 主管技师 研究方向为食品理化检测 E-mail:460340837@qq.com

**Abstract: Objective** To establish a gas chromatography-mass spectrometry method to determine the migration of lubricants from food contact materials. **Methods** Food-simulating solvents of water, 10% ethanol, 3% acetic acid were used for soaking food contact materials. After purification, enrichment, and trifluoroacetic acid anhydride derivatization, 4 lubricant migrants were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Results** The linearity range for oleic acid amide and stearic amide was 0.2-10 mg/L, and it was 1.0-20 mg/L for erucic acid amide and mountain do amide. The limit of quantification was 0.028-0.17 mg/L, and the recoveries were 89.2%-97.6%, with relative standard deviation (RSD) of 1.1%-5.4%. **Conclusion** The method was simple, rapid, accurate, and suitable for the detection of lubricant migration in food contact materials.

**Key words:** Food contact materials; lubricant; food simulation; migrant; packing material; food safety; gas chromatography-mass spectrometry

目前,油酸酰胺、芥酸酰胺在塑料加工过程中作为润滑剂被广泛使用,硬脂酰胺及山嵛酰胺也有类似用途。此类化学物质具有一定毒性,现阶段允许在塑料生产中使用,但无明确限量要求及相应的检测方法,国内外亦少有相关文献报道。由于食品接触材料在存放食品或加热过程中,因溶解或分子热运动而可能使该类润滑剂向食品中迁移而导致一定的食品安全隐患。因此,该类润滑剂对于人们身体健康的不利影响应引起密切关注。本研究在查阅文献的基础上,使用纯水、3%乙酸水溶液、10%乙醇水溶液作为对应的食物模拟物浸泡样品,通过试验优化,筛选出合适的提取、富集、净化及衍生方法,建立了4种润滑剂在食物中迁移量的检测方法。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

#### 1.1.1 主要仪器与试剂

GCMS-QP2010 Plus 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津)、DK-8AB 控温水浴锅、TTL-100 氮吹仪、电子天平、离心机、纯水机。

油酸酰胺、硬脂酰胺、芥酸酰胺、山嵛酰胺均购自美国 Sigma,其纯度均 > 99%;三氯甲烷、三氟乙酸酐、乙酸、甲醇、乙醇均为色谱纯;13 种成型食品容器(保鲜袋、密封袋、保鲜盒、微波饭煲、手提饭盒、餐具)购自超市及农贸市场。

#### 1.1.2 试剂配制

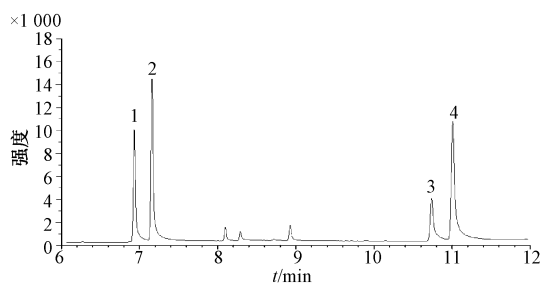
分别准确称取油酸酰胺、硬脂酰胺、芥酸酰胺、山嵛酰胺标准物质,用三氯甲烷为溶剂,分别配制成 500 mg/L 的单标储备液,密封贮于 4 °C 冰箱,使用前用三氯甲烷-甲醇溶液(1:9, V/V) 稀释成含油酸酰胺、硬脂酰胺各 50 mg/L 的混合标准使用液 A,含芥酸酰胺、山嵛酰胺各 100 mg/L 的混合标准使用液 B。

### 1.2 方 法

#### 1.2.1 标准曲线的绘制

在 5 支 1 ml 准确刻度的具塞玻璃离心管中加

入适量体积的标准使用液,使其各含有油酸酰胺、硬脂酰胺 0.20、0.50、2.00、10.00、20.00 μg,含芥酸酰胺、山嵛酰胺 1.00、5.00、10.00、20.00、30.00 μg,再加入三氯甲烷使总体积约 0.5 ml。向上述标准系列管中分别加入 0.5 ml 三氟醋酸酐,漩涡混匀 1 min 后在室温下静置 30 min,氮吹至近干,取下加三氯甲烷至 1 ml 准确刻度并混匀,配制成各含有油酸酰胺、硬脂酰胺浓度为 0.20、0.50、2.00、10.00、20.00 mg/L 及芥酸酰胺、山嵛酰胺浓度为 1.00、5.00、10.00、20.00、30.00 mg/L 的混合标准系列,转入样品瓶中上机测定。用 Scan 扫描方式检测较高浓度标准液,以确定各目标化合物保留时间、定量及定性离子等相关信息,见图 1 和表 1。在此基础上建立选择离子扫描模式(SIM)方法。采用 SIM 方法测定标准系列并绘制标准曲线。



注:1 为油酸酰胺衍生物;2 为硬脂酰胺衍生物;  
3 为芥酸酰胺衍生物;4 为山嵛酰胺衍生物

图 1 某加标样品中 4 种润滑剂的总离子流图

Figure 1 Total ion flow diagram of four kinds of lubricant in the sample

表 1 衍生后混标中各离子峰信息

Table 1 Each ion peak information from mixed standard after Derived

名称	保留时间 /min	含量 /(mg/L)	定量 离子	定性 离子
油酸酰胺衍生物	6.94	5	55	41,69
硬脂酰胺衍生物	7.16	5	57	43,41
芥酸酰胺衍生物	10.74	10	55	41,83
山嵛酰胺衍生物	11.01	10	57	43,55

### 1.2.2 样品处理

清洗表面不洁样品,用自来水冲洗后用餐具洗涤剂清洗,用自来水反复冲洗后,再用超纯水冲洗3次,置洁净室晾干,应注意洁净的内表面不应再直接用手触摸<sup>[1]</sup>。

分别采用纯水、3%乙酸水溶液、10%乙醇水溶液作浸泡液,按照SN/T 2280—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方法和含量测定以及食品模拟物暴露条件选择的指南》<sup>[2]</sup>中推荐方法浸泡样品,并选定100℃下浸泡4h作为浸泡条件。

精确量取混匀的50.00 ml水、酸、醇浸泡液分置于洁净的50 ml玻璃蒸发皿中,在沸水浴上蒸干,取下放冷后,用5 ml三氯甲烷分次洗涤蒸发皿,洗液并入具准确刻度的5 ml玻璃离心管,氮吹至0.5 ml。按1.2.2步操作进行衍生化处理。同条件做试剂空白。

### 1.2.3 仪器条件

色谱柱:DB-5 ms 色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm),柱温:初始温度100℃,以20℃/min的速度上升到280℃后,保持5 min;柱流量:1.00 ml/min;进样模式:进样量为1 μl;汽化室温度290℃;离子源温度210℃;接口温度260℃;Scan扫描方式时溶剂延迟时间2 min。

### 1.2.4 样品测定

向上述样品管中加入三氯甲烷至1 ml准确刻度,转入样品瓶中在与测定标准系列相同的SIM方法下测定,与标准系列比较定量。

### 1.2.5 结果计算

根据实际样品的不同形状、规格等条件,根据SN/T 2280—2009选择面积计算方式,计算所测物质的迁移量。

## 2 结果与分析

### 2.1 仪器条件的优化

经试验考察,柱流量为1.00 ml/min,汽化室温度为290℃,色谱柱初温100℃,以20℃/min的速度上升到280℃,保持5 min的条件下,各组间有较好的分离度<sup>[3]</sup>;设定离子源温度210℃,接口温度260℃时有较高的灵敏度。

### 2.2 测定方法的优化

试验考察了直接测定法<sup>[4]</sup>与衍生后测定法,采用直接测定法时各主峰前均出现一个杂峰。在主峰前出现的杂质峰应是4种目标化合物热稳定性较差,在选用的分析温度下存在部分分解现象。衍生后测定法采用三氟醋酸酐作为衍生剂<sup>[5-6]</sup>,衍生后

进样测定。发现各组分衍生物出峰时间提前,峰形改善,峰面积增加,无其他干扰杂峰。

### 2.3 衍生条件的优化

文献报导<sup>[7]</sup>可选择三氟醋酸酐、乙酸吡啶、BSTFA硅烷化试剂作为衍生剂,试验发现乙酸吡啶衍生时存在异构峰,BSTFA硅烷化试剂衍生效果较差,酰胺基很难转化,因此选择三氟醋酸酐作为衍生试剂;经试验选定加入0.50 ml三氟醋酸酐衍生试剂作为衍生剂量要求;因三氟醋酸酐沸点较低,选择在室温下进行衍生反应操作;选择混匀后立即氮吹及静置10、20、30、40、50、60 min后氮吹等几种方式,发现混匀后立即氮吹的样品各组分峰面积重现性较差,而静置10~60 min后再氮吹的样品各组分峰面积有较好的重现性,且彼此之间的峰面积亦无差别,本研究选择混匀后静置衍生30 min。

### 2.4 样品净化浓缩方法的优化

部分浸泡液呈浑浊状,选择在20℃条件下不低于4000 r/min离心5 min,取上清液备用。4种组分均具较高熔点及沸点,而3种浸泡液沸点均不高于100℃的理化特性,选择沸水浴蒸干后,再加入适量三氯甲烷洗涤、转移、氮吹的方式进行浓缩。测试结果准确度、精密性及灵敏度均较好。

### 2.5 方法性能指标

#### 2.5.1 方法线性范围及检测限

试验参照GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》<sup>[7]</sup>,各组分标准曲线线性范围、回归方程、相关系数及检出限(以50 ml浸泡液计算)见表2。

表2 方法参数

名称	线性范围 /(mg/L)	线性方程	r	检测限 /(mg/L)
油酸酰胺	0.2~20	$y = 10964x - 5421$	0.999	0.028
硬脂酰胺	0.2~20	$y = 15900x - 6526$	0.999	0.032
芥酸酰胺	1.0~30	$y = 13473x - 6248$	0.999	0.17
山嵛酰胺	1.0~30	$y = 14528x - 7435$	0.999	0.12

#### 2.5.2 方法精密性及添加回收率试验

在13种样品的3种浸泡液中分别加入4种润滑剂的标准液,加标浓度见表3,每个浓度进行7次平行测定,计算测定结果的变异系数,表示其精密性;再计算加标回收率,表示其准确度<sup>[7]</sup>。具体数据见表3。

### 2.6 实际样品的测定

分别进行了13种样品的3种食物模拟物中润滑剂迁移量的检测试验,在醇浸泡液中检出了部分样品含芥酸酰胺,且集中在保鲜盒及密封袋类样品,最高迁移量达0.086 mg/L,其余两种模拟物中未检出。经查询,绝大多数厂家在生产过程中均使

表3 方法精密度及回收率试验结果(%)

Table 3 Results of method precisions and recoveries

组分	模拟物	0.5 mg/L*		5.0 mg/L*		15.0 mg/L*		1.0 mg/L*		10.0 mg/L*		20.0 mg/L*	
		回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
油酸酰胺	水	83.6	5.3	82.9	2.1	88.4	5.1	—	—	—	—	—	—
	3% 乙酸	89.2	4.7	85.2	3.8	91.3	2.9	—	—	—	—	—	—
	10% 乙醇	83.6	3.4	82.9	4.3	88.4	5.1	—	—	—	—	—	—
硬脂酰胺	水	87.4	2.1	94.6	3.4	89.3	1.1	—	—	—	—	—	—
	3% 乙酸	89.5	1.3	91.6	4.3	90.3	2.4	—	—	—	—	—	—
	10% 乙醇	90.6	2.4	88.1	0.8	92.4	1.3	—	—	—	—	—	—
芥酸酰胺	水	—	—	—	—	—	—	87.2	3.6	93.5	2.3	90.4	1.9
	3% 乙酸	—	—	—	—	—	—	91.4	4.1	87.6	3.9	92.8	4.2
	10% 乙醇	—	—	—	—	—	—	92.4	2.6	88.1	1.7	95.2	2.9
山嵛酰胺	水	—	—	—	—	—	—	84.2	3.3	89.3	2.8	91.8	1.9
	3% 乙酸	—	—	—	—	—	—	87.5	2.4	90.4	5.3	93.5	0.9
	10% 乙醇	—	—	—	—	—	—	91.7	7.3	92.0	4.2	91.3	3.1

注:—为不检测该项目; \* 为添加物浓度

用芥酸酰胺作为润滑剂,且芥酸酰胺在乙醇介质中有相对较好的溶解性。

### 3 小结

本研究基于气相色谱-质谱联用法测定芥酸酰胺类润滑剂与三氟醋酸酐的衍生产物,从而达到测定食品接触材料中润滑剂迁移量的目的。通过研究找到了水、酸、醇浸泡液的净化浓缩方法,优化了衍生方法,并优化了测定的仪器条件。本方法操作简便,有较好的线性、准确度和重现性。

### 参考文献

[1] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.156—2003 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则[S]. 北京:中国标准出版社,2003.

[2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 2280—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方法和含量测定以及食品模拟物暴露条件选择的指南[S]. 北京:中国标准出版社,2009.

[3] 刘虎威. 气相色谱方法及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2012:17-23.

[4] 郝萍,王海,韩晓昱,等. 用气相色谱法测定高密度聚乙烯中爽滑剂芥酸酰胺的含量[J]. 石化技术与应用,2013,(1):71-73.

[5] LV G, WANG L, LIU J, et al. Method for determination of fatty acid amides in polyethylene packaging materials-gas chromatography/mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(48):8545-8548.

[6] 于文涛,金明杰,李艳,等. GC-MS 直接测定芥酸酰胺[J]. 分析实验室,2009,28(2):120-122.

[7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

## 欢迎订阅 2015 年《乳业科学与技术》杂志

《乳业科学与技术》杂志创刊于1978年,主办单位为光明乳业股份有限公司,协办单位为乳业生物技术国家重点实验室和中国食品杂志社。《乳业科学与技术》是经国家新闻出版总署正式批准,面向国内外公开发行的中文科技期刊,国际标准刊号:ISSN1671—5187,国内统一刊号:CN31—1881/S。双月刊。本刊为集乳畜与乳品两大行业及相关产业于一体的综合性科技期刊,具有很高的学术价值,2011年入选中国科学评价研究中心评定的《中国核心学术期刊扩展库》,被《中国核心期刊(遴选)数据库》、《中国期刊全文数据库》、《中文科技期刊数据库》、《万方数据库》等数据库全文收录。

本刊主要面向全国各大高等院校、科研院所、各级党政机关、企事业单位的广大专家学者、工程技术人员、硕士博士研究生、管理人员等。

**主要栏目:**基础研究、生物技术、加工工艺、质量安全、包装贮运、分析检测、乳畜科技、机械设备、专题论述等。

本刊现由《食品科学》杂志的编辑团队全新打造,稿件要求及投稿模板完全按《食品科学》格式,请登录网址:www.chnfood.cn 下载并查看。

发行部常年办理邮购,双月刊,定价:10元/册,全年定价60元

**现金订阅:**直接通过邮局汇款至北京市西城区禄长街头条4号《乳业科学与技术》编辑部收。

邮政编码:100050 手机:0-13621026321

联系电话:010-83155446/47/48/49/50 转 8010

传真:010-83155436 联系人:李向芳

网址:www.chnfood.cn 电子邮箱:chnfood@chnfood.cn

银行汇款:账户:中国食品杂志社 开户行:工行阜外大街支行 账号:0200049209024922112