

反相高效液相色谱法测定金属灌装饮料中三聚氰胺单体迁移量

尹中 李月樵 韦何雯

(浙江省金华市质量技术监督检测院 浙江金华 321000)

[关键词] 三聚氰胺迁移; 灌装饮料; 反相高效液相色谱

[中图分类号] O657.7+2

[文献标识码] C

[文章编号] 1004-8685(2011)08-2085-02

人和动物长期摄入三聚氰胺会造成生殖、泌尿系统的损害,膀胱、肾部结石^[1],并可进一步诱发膀胱癌。有研究表明食品包材如塑料制品中存在三聚氰胺而导致迁移至包装食品中,经食用后对人体造成危害,一般采用三聚氰胺制造的食具都会标明“不可放进微波炉使用”。

有关三聚氰胺的检测方法有高效液相色谱法(HPLC)^[2-6]、气相色谱-质谱法(GC/MS)^[3,7]、高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)^[4,8,9]等,本研究采用反相高效液相色谱法对金属罐内壁涂层浸泡液中迁移出的三聚氰胺进行检测,研究发现,市场上存在灌装饮料中的三聚氰胺迁移至食品中的现象;因反相高效液相色谱法的检测限相对气质联用法和液质联用法都较高,未能分辨不同溶剂对三聚氰胺迁移量的影响;三聚氰胺迁移量随浸泡时间的增加迁移量也逐渐增加;整罐浸出的三聚氰胺检出量虽然不大,但长期饮用对身体存在潜在危害。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 高效液相色谱仪: Agilent1200 型,美国 Agilent 公司; 高速冷冻离心机: 10000 r/min, 美国 Thermo 公司; 固相萃取仪: 20 位, 美国 Waters 公司; 氮吹仪: DC12H, 上海安谱科学仪器设备有限公司; 超声波水浴器: 2150H, 上海安谱科学仪器设备有限公司。

1.1.2 试剂 甲醇(色谱纯); 乙腈(色谱纯); 氨水甲醇(5%); 三氯乙酸(10 g/L); 柠檬酸; 庚烷磺酸钠; 三聚氰胺标准品。

1.2 实验方法

1.2.1 样品选购 超市选取不同品牌、不同种类的饮料数瓶。

1.2.2 金属灌装包材 取金属灌装包材,整灌包装; 将金属灌装包材的内壁涂层刮落,分别用不同方法进行浸泡处理。

1.3 实验条件

1.3.1 浸泡条件 水: 60℃ 2 h; 乙酸(4%): 60℃ 2 h; 乙醇(65%): 室温 2 h; 正己烷: 室温, 浸泡 2 h。

1.3.2 样品前处理 内涂层浸泡液用 0.45 μm 的有机相滤膜直接过滤至进样瓶,待进样。

1.3.3 色谱条件 色谱柱: Diamonsil C18 4.6 × 250 mm,

5 μm; 仪器: 高效液相色谱仪(HP1200); 流动相: 庚烷磺酸钠(2.02 g/L); 柠檬酸溶液(2.10 g/L) + 乙腈(9+1); 流速: 1.0 min; 进样量: 20 μl; 检测器: 紫外检测器, 190 nm ~ 400 nm 波长。

1.3.4 标准曲线绘制及回归线方程 用流动相将三聚氰胺标准储备液(1.0 mg) 逐级稀释得到的浓度为 0.20 μg、0.50 μg、1.0 μg、2.0 μg、4.0 μg 的标准工作液,浓度由低到高进样检测,以峰面积-浓度作图,得到标准回归方程。

1.4 结果分析

试样中三聚氰胺的含量由以下公式计算获得

$$X = \frac{A \times c \times V \times 1000 \times f}{A_s \times m \times 1000}$$

式中: X - 试样中三聚氰胺的含量 (mg/kg);

A - 样液中三聚氰胺的峰面积;

c - 标准溶液中三聚氰胺的浓度 (μg);

V - 试样定容的体积;

A_s - 标准溶液中三聚氰胺的峰面积;

m - 试样的质量 (g)

f - 稀释倍数

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

经 190 nm ~ 400 nm 全扫描后,其中 236 nm 处响应值最高,故选取 240 nm 检测,保留时间为 13.6 min。

2.2 线性范围和检测限

以三聚氰胺的浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,线性回归结果表明,在 0.20 μg ~ 4.0 μg 线性关系良好,相关系数 r 大于 0.999。在 0.20 μg ~ 4.0 μg 范围内,线性方程 Y = 79.451x - 0.6136 (Y 为峰面积, X 为浓度), r² = 0.9995。根据三倍噪音为最低响应值,三聚氰胺的检测限为 0.1 μg。

2.3 不同品牌灌装饮料中三聚氰胺测定的含量

表 1 不同饮料中三聚氰胺的迁移测定量

品牌	饮料名称	测定平行次数	样品中三聚氰胺含量的测定值 (mg/kg)	RSD%
A	维生素功能饮料	5	未检出	-
B	麦香奶	5	0.24	3.46
C	凉茶	5	未检出	-
D	复原乳	5	未检出	-
E	凉茶	5	1.00	3.95

【作者简介】 尹中(1969-),女,本科,工程师,主要从事食品中毒有害物质检测工作。

由表 1 可得,市场上部分灌装饮料中有三聚氰胺检出,这与灌装饮料的金属罐内壁涂层基础材质不同有关,如果内壁是三聚氰胺涂层就会存在灌装饮料中三聚氰胺的迁移。

2.4 不同浸泡条件后对三聚氰胺迁移量的影响

2.4.1 利用内壁涂层用不同溶液浸泡 选用内涂层为三聚氰胺材质的金属罐,刮落内壁涂层,称取内壁涂层 0.25 g,参照国标 GB/T5009.61-2003《食品包装用三聚氰胺成型品卫生标准的三聚氰胺成型品卫生标准的分析方法》,浸泡液条件分别为水:60℃,2 h;乙酸(4%):60℃,2 h;乙醇(65%):室温,2 h;正己烷:室温,浸泡 2 h,浸泡体积为 25 ml。

表 2 不同溶剂中三聚氰胺的迁移测定量

浸泡溶剂	水	4% 乙酸	65% 乙醇	正己烷
三聚氰胺检出量(μg)	未检出	未检出	未检出	未检出

表 2 说明在上述条件即较温和状态下,均未测得三聚氰胺的迁移量。

2.4.2 不同时间条件下的迁移量 称取内壁涂层 0.25 g,在纯水中以不同时间 0.5 h、1.5 h、2 h、3 h、4 h、6 h 浸泡,浸泡温度均为 100℃,浸泡体积为 25 ml。

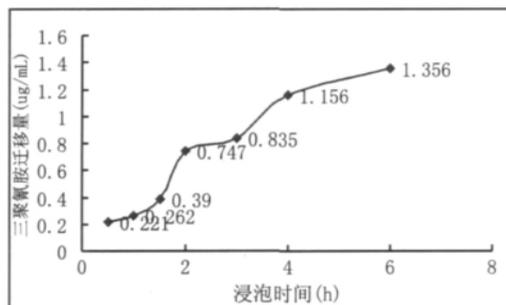


图 1 不同时间下三聚氰胺的迁移量

由图 1 可知,在不同时间下三聚氰胺浸泡迁移量差异明显,1.5 h~2.0 h 三聚氰胺迁移量增加的速率最快,时间越长,三聚氰胺迁移量越大,说明三聚氰胺迁移是一个持续的过程,100℃条件下浸泡 4 h 后浸泡液中三聚氰胺浓度达到 1.156 μg/ml,4 h 后三聚氰胺迁移增加的速率减慢,迁移量趋于平稳增加。

2.4.3 采用超高温灭菌后整罐与涂层灭菌后样品中三聚氰胺迁移量的比较 模拟灌装饮料的超高温灭菌过程,两者浸泡条件采用 121℃,20 min,浸泡液均为纯水;整罐灌装 250 ml,

内壁涂层测定时取样约 0.25 g(共四罐涂层量),定容至 25 ml,测定值换算成 250 ml 每罐。

表 3 不同浸泡方式后纯水中三聚氰胺的迁移测定量

浸泡方式	测定平行次数	样品中三聚氰胺含量的测定值(μg)	RSD%
整罐(250)	5	0.692	4.44
内壁涂层(每罐,250)	5	0.025	3.55

由表 3 得,整罐与涂层浸泡的三聚氰胺存在显著差异,整罐在 121℃浸泡 20 min 的三聚氰胺迁移效果较明显。

3 结论

实验结果表明,部分市场上的灌装饮料有检出三聚氰胺,这与金属罐的内壁涂层有三聚氰胺成分导致迁移至食品中有关。同时灌装饮料在高温灭菌状态下存在三聚氰胺的持续迁移,由于整罐与饮料溶液的接触面积较大,存在迁移更显著,因此建议热灌装方式的饮料企业在生产金属罐时要注意金属罐内涂层的成分,消费者在购买灌装饮料时也应注意品牌,不要长期过量饮用同一品牌的灌装饮料。

[参考文献]

- [1] 王加才,王花茹,王斌. 三聚氰胺危害及检测[J]. 畜牧与兽医, 2009, 7: 104.
- [2] 鲁杰,肖晶,杨大进,等. 食品餐具及奶制品包装中三聚氰胺迁移量的调查研究[J]. 卫生研究, 2009, 38(2): 178-179.
- [3] 中国国家标准化管理委员会. GB/T22400-2008. 原料乳中三聚氰胺快速检测液相色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [4] 中国国家标准化管理委员会. GB/T22388-2008. 原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [5] 杨云霞,刘彤,周桂英,等. 小麦谷元粉中三聚氰胺的高效液相色谱法测定[J]. 分析测试学报, 2008, 27(3): 322-324.
- [6] 李培玉,王际英,宫向红,等. 高效液相色谱法检测渔用饲料及原料中的三聚氰胺[J]. 饲料工业, 2009, 30(6): 49-51.
- [7] 李锋格,姚伟琴,苏敏,等. 气相色谱-质谱法快速测定牛奶中的三聚氰胺和三聚氰酸[J]. 色谱, 2009, 27(2): 233-236.
- [8] 徐英江,宫向红,张秀珍,等. 超高效液相色谱-串联质谱测定海水及沉积物中三聚氰胺[J]. 质谱学报, 2009, 30(2): 70-73.
- [9] 李爱军,张代辉,马书民,等. 液相色谱-串联质谱法测定饲料中三聚氰胺残留[J]. 分析化学, 2008, 36(5): 699-701.

(收稿日期:2011-05-25)