

工作简报

高效液相色谱法测定食品接触材料中苯甲醛的迁移量

李 英, 孙小颖, 白 爽, 戴寿海, 刘 丽, 梁 烽, 陈旭辉, 李泳涛
(深圳出入境检验检疫局, 深圳 518045)

摘 要: 选择 4 种模拟食品的介质, 对其从食品接触材料(例如聚苯乙烯)中迁移的苯甲醛量用高效液相色谱法(HPLC)作了测定。将聚苯乙烯样品分别与 3 种模拟水基食品介质一起在 95 ℃ 回流 2 h, 将所得 2 份提取液分别用相同介质定容为 100 mL 后供 HPLC 分析。另将聚苯乙烯样品置于密闭的具塞锥形瓶中, 用葵花籽油作为模拟脂基食品介质, 在 95 ℃ 浸泡 2 h, 冷却后称取此油 5.0 g 与 10 mL 甲醇混合并离心 5 min, 将上层清液移入 25 mL 容量瓶中, 下层油相再用甲醇提取 2 次, 提取液合并于 25 mL 容量瓶中, 以甲醇定容。此溶液也供 HPLC 分析。用 Diamonsil C₁₈ 色谱柱作固定相, 流动相为乙腈-pH 6.5 的磷酸盐缓冲溶液(75+25)混合液, 于 245 nm 波长进行检测。测得在水基介质中的测定下限(10S/N)为 0.01 mg · L⁻¹, 在葵花籽油中的测定下限(10S/N)为 0.1 mg · kg⁻¹。方法的回收率为 89.1%~97.9%, 相对标准偏差(n=9)为 2.6%~7.9%。

关键词: 高效液相色谱法; 苯甲醛; 迁移量; 食品接触材料

中图分类号: O652.63

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2011)05-0562-04

HPLC Determination of Benzaldehyde Migrated from Food Contacting Materials

LI Ying, SUN Xiao ying, BAI Shuang, DAI Shou hai, LIU Li, LIANG Feng, CHEN Xu hui, LI Yong tao

(Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China)

Abstract: Amount of benzaldehyde migrated from food contacting materials (e. g., polystyrene) into 4 simulated food mediums (i. e., 3 water based mediums and 1 fat based medium) was determined by HPLC. In case of water based food, 3 portions of polystyrene sample were refluxed separately in the 3 simulated mediums at 95 ℃ for 2 h, and each of the extracts was made up to 100.0 mL with the respective water based food medium, and used for HPLC analysis. In case of fat based food, sunflower seed oil was taken as simulated food medium, and the polystyrene sample was soaked in the oil at 95 ℃ for 2 h in a tightly stoppered conical flask. Five grams of the cooled oil were taken, mixed with 10 mL of methanol and centrifuged for 5 min. The supernatant was transferred to a 25 mL volumetric flask. The lower layer was extracted twice with methanol and the supernatants were combined and made up to 25 mL with methanol, which was used for HPLC analysis also. Diamonsil C₁₈ column was used as the stationary phase and a mixture of acetonitrile and PBS of pH 6.5 (75+25) was used as mobile phase. Detection at 245 nm was adopted in the determination. Lower limits of determination (10S/N) found for the 3 water based food mediums were same as 0.01 mg · L⁻¹, and for sunflower seed oil was 0.1 mg · kg⁻¹. Values of recovery found were in the range of 89.1%–97.9%, with RSD's (n=9) ranged from 2.6% to 7.9%.

Keywords: HPLC; Benzaldehyde; Amount of migration; Food contacting materials

收稿日期: 2010-04-16

作者简介: 李英(1968–), 女, 湖南益阳人, 研究员, 硕士, 主要研究方向为色谱分析。

苯甲醛也称苦杏仁油, 具有苦杏仁特殊气味, 是医药、染料、香料和食品等领域主要的中间体, 苯甲醛存在于无花果、杏仁等天然植物中, 同时也可人工

合成, 其对眼和上呼吸道黏膜有刺激作用^[1], 对神经有麻醉作用, 能引起过敏性皮炎^[2]。欧盟指令 2002/72/EC 的附录 III(可用于生产塑料材料及制品的添加剂不完全清单)中, 对苯甲醛的限制理由是考虑到在与食品接触中, 物质的迁移量有可能严重影响食品的感官特性, 致使成品不符合指令 89/109/EEC 中第二条第二款的规定。因此, 建立食品接触材料中苯甲醛迁移量的检测方法, 具有十分重要的意义。

目前, 文献报道的苯甲醛测定方法主要有液相色谱法^[3-5]、分光光度法^[6-7]、电位滴定法^[8]、气相色谱法^[9-10]、极谱法^[11]、极谱催化波法^[12]、毛细管电泳法^[13]和荧光光谱法^[14]等。涉及的样品主要集中在蜂蜜、无花果、饮料等食品; 水、废水及生活污水、燃料烟气、空气等环境样品; 芳香精油、苯乙酸等化工品及注射液、川贝枇杷膏等药品。本工作采用 4 种不同的食品介质, 建立了食品接触材料中苯甲醛迁移量的高效液相色谱法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1200 高效液相色谱仪, 配二极管阵列检测器; MS 2 漩涡混匀仪。

水基食品介质: 水, $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸溶液, 乙醇水(10+90)溶液。

脂基食品介质: 葵花籽油。

苯甲醛标准储备溶液: 称取一定量苯甲醛标准品(纯度为 99.0%), 分别用甲醇和葵花籽油配制成 $1.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 苯甲醛标准储备溶液, 使用时分别用 4 种食品介质稀释配制标准工作溶液, 在 $0 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下密封避光保存, 有效期为 30d。

磷酸盐缓冲溶液: 称取一水合磷酸二氢钠 0.690 g , 溶于 900 mL 水中, 用 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调 pH 至 6.5, 配成 pH 6.5 的 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液。

乙腈为色谱纯, 其他试剂均为分析纯, 试验用水为超纯水。

1.2 液相色谱条件

Diamonsil C₁₈ 色谱柱 ($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$); 流动相为乙腈 pH 6.5 的磷酸盐缓冲溶液 (75+25) 混合液, 流量 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 检测波长 245 nm , 进样量 $20 \mu\text{L}$ 。

1.3 试验方法

1.3.1 水基食品介质

聚苯乙烯试样于 $95 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 回流 2 h, 冷却后分别用水、 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸溶液、乙醇水(10+90)溶液冲洗冷凝管及锥形瓶壁, 将浸泡液与冲洗液移至 100 mL 容量瓶中, 并定容, 取浸泡液过 $0.45 \mu\text{m}$ 有机相滤膜过滤, 在仪器工作条件下进行分析。

1.3.2 脂基食品介质

聚苯乙烯试样于 $95 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 在具塞锥形瓶中密封浸泡 2 h, 冷却后, 称取浸泡液 5.0 g 于 50 mL 旋盖离心管中, 加入甲醇 10 mL , 漩涡混合 3 min 后, 放置 2 min, 以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速离心 5 min, 移取上层清液于 25 mL 容量瓶中, 残余物每次用甲醇 7 mL 提取 2 次, 清液合并于 25 mL 容量瓶中, 用甲醇定容, 充分摇匀, 经 $0.45 \mu\text{m}$ 有机相滤膜过滤, 在仪器工作条件下进行测定。

2 结果与讨论

2.1 食品介质的选择

根据 GB/T 23296.1-2009 国家标准规定, 按试验方法对水基食品介质水、 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸溶液、乙醇水(10+90)溶液及脂基食品介质葵花籽油中苯甲醛进行测定。结果表明: 上述 4 种食品介质中, 苯甲醛的分离度及灵敏度均很好。

2.2 流动相的选择

在其它条件相同的情况下, 对甲醇水、乙腈水和乙腈磷酸盐缓冲溶液 3 种流动相进行了比较, 结果表明: 以乙腈 pH 6.5 的磷酸盐缓冲溶液 (75+25) 混合液为流动相, 具有较好的分离度, 且无需梯度洗脱。因此, 试验选择乙腈与 pH 6.5 的磷酸盐缓冲溶液 (75+25) 混合液为流动相。

2.3 苯甲醛的稳定性

苯甲醛性质不稳定, 遇空气可逐渐氧化成苯甲酸, 也可还原为苯甲醇^[15]。因此, 对苯甲醛标准储备溶液和含有苯甲醛的食品介质进行了稳定性试验。

2.3.1 苯甲醛标准储备溶液

对苯甲醛标准储备溶液的稳定性进行了考察, 结果表明: 在 $0 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下, 苯甲醛在一个月内稳定性良好。因此, 试验所用的苯甲醛标准储备溶液的保存期为 $0 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下保存一个月。

2.3.2 食品介质

对含 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯甲醛的水基食品介质及含

5.0 mg · kg⁻¹ 苯甲醛的脂基食品介质分别在 20 ℃、70 ℃、100 ℃ 避光保存下的稳定性进行了考察。结果表明: 在不同温度下, 水基食品介质及脂基食品介质中苯甲醛在 24 h 内稳定性良好。

2.4 脂基食品介质前处理方法的选择

试验分别考察了异丙醇、异丙醇-水、甲醇、甲醇-水等溶剂对葵花籽油浸泡液中苯甲醛的提取效果。结果表明: 甲醇作提取溶剂时, 离心后葵花籽油在下层, 甲醇提取层呈无色透明状在上层, 可有效避免其它杂质对测定的干扰, 从而达到液液萃取的目的, 无需浓缩净化, 简化了操作步骤, 缩短了检测时间。试验选用甲醇作为脂基食品介质中苯甲醛的提取溶剂。

2.5 方法的线性关系和测定下限

对于水基食品介质, 用甲醇配制的 1.000 g · L⁻¹ 苯甲醛标准储备溶液, 分别用水、30 g · L⁻¹ 乙酸溶液和乙醇-水(10+ 90)溶液逐级稀释, 配制成 0, 0.01, 0.05, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mg · L⁻¹ 苯甲醛标准溶液。对于脂基食品介质, 用葵花籽油配制的 1.000 g · kg⁻¹ 苯甲醛标准储备溶液, 用葵花籽油配成 0, 0.5, 2.5, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0 mg · kg⁻¹ 苯甲醛标准工作溶液, 分别称取苯甲醛标准工作溶液各 5.0 g, 按试验方法进行处理后得到 0, 0.10, 0.50, 1.00, 2.00, 5.00, 10.0 mg · L⁻¹ 苯甲醛标准溶液。

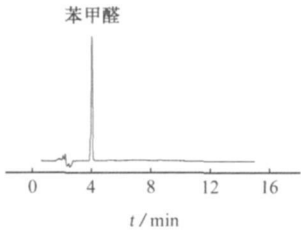
在仪器工作条件下对苯甲醛标准溶液系列进行测定, 以水基或脂基食品中苯甲醛的质量浓度 ρ (mg · L⁻¹) 为横坐标, 峰面积 y 为纵坐标绘制标准曲线。结果表明: 苯甲醛质量浓度在 0.01 ~ 10.0 mg · L⁻¹ 范围内与相应的峰面积呈线性关系。线性回归方程、相关系数和方法的测定下限(10S/N)见表 1。

表 1 线性回归方程、相关系数和测定下限

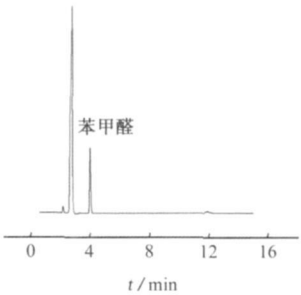
Tab. 1 Linear regression equations, correlation coefficients and lower limits of determination

食品介质	线性回归方程	相关系数	测定下限 ρ/(mg · L ⁻¹)
水	y= 136.22 ρ - 1.783 9	0.999 9	0.01
30 g · L ⁻¹ 乙酸溶液	y= 133.57 ρ + 1.677 6	0.999 9	0.01
乙醇-水(10+ 90)溶液	y= 136.46 ρ - 0.908 7	1.000 0	0.01
葵花籽油	y= 126.13 ρ + 0.930 3	0.999 9	0.1

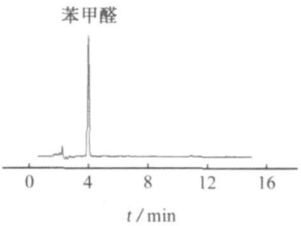
苯甲醛标准溶液的色谱图见图 1。图 1(a)、(b)和(c)中苯甲醛的质量浓度均为 0.5 mg · L⁻¹, 图 1(d)中苯甲醛的质量分数为 0.25 mg · kg⁻¹。



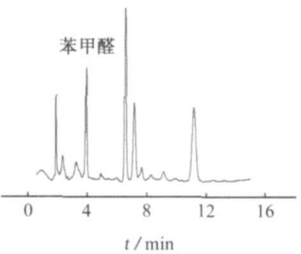
(a) 水



(b) 30 g · L⁻¹乙酸溶液



(c) 乙醇-水(10+90)溶液



(d) 葵花籽油

图 1 模拟食品介质中苯甲醛标准色谱图

Fig. 1 Chromatograms of standard solution of benzaldehyde in simulated food mediums

2.6 回收试验

取以聚苯乙烯为材料的一次性餐匙浸于 3 种水基介质和一种脂基介质中, 水基食品介质中加入苯甲醛质量浓度分别为 0.1, 0.5, 5.0 mg · L⁻¹, 脂基食品介质中加入苯甲醛质量分数分别为 0.5, 2.5, 25.0 mg · kg⁻¹。按试验方法对上述溶液平行测定

9次, 其回收率在 89.1% ~ 97.9% 之间, 相对标准偏差($n=9$) 为 2.6% ~ 7.9%。

2.7 样品分析

按试验方法对发泡聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚乙烯等 8 种不同材质的食品包装材料进行苯甲醛迁移量的检测, 结果表明: 在多种发泡聚苯乙烯杯、发泡聚苯乙烯饭盒介质中均检出了苯甲醛, 而其它材质样品中均未检出苯甲醛。

参考文献:

- [1] 董华模. 化学物的毒性及其环境保护参数手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1988: 498.
- [2] 司航. 有机化工原[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1996: 663~664.
- [3] GB/T 18932.14- 2003 蜂蜜中苯甲醛残留量的测定方法 液相色谱-荧光检测法[S].
- [4] 徐兰琴, 余林, 陶涛. 高效液相色谱法测定生物燃料烟中丙酮和苯甲醛的含量[J]. 中华预防医学杂志, 2006, 40(3): 200~202.
- [5] 李彦威, 杨秀花, 方慧文, 等. 电合成产物苯甲醛的高效液相色谱法测定[J]. 分析试验室, 2009, 28(1): 45~47.
- [6] 秦荣欢, 马丽, 刘雄民. 一种同时测定桂油中肉桂醛和苯甲醛双组分的新方法[J]. 分析科学学报, 2007, 23(1): 116~118.

- [7] 李彦威, 杨秀花, 勾洪磊, 等. 紫外分光光度法同时测定电合成产物苯甲醛和苯甲酸[J]. 光谱实验室, 2006, 23(4): 684~689.
- [8] 阚显文, 李茂国, 陶海升, 等. 电位滴定法同时测定电合成产物苯甲醛和苯甲酸[J]. 应用化学, 2003, 20(7): 699~700.
- [9] 刘敬兰, 周鸿娟, 陈连文, 等. 气相色谱法测定甲苯氧化产物中的苯甲醛及苯甲酸[J]. 色谱, 1996, 4(1): 79~79.
- [10] 杨敏, 刘吉金. 气相色谱法测定蜜炼川贝枇杷膏中薄荷脑和苯甲醛的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2008, 14(8): 23~25.
- [11] 宋俊峰, 薛静, 过玮, 等. 极谱催化波测定苯甲醛[J]. 分析化学, 2001, 29(1): 38~41.
- [12] 韦进宝, 唐智勇, 张琳. 苯甲醛极谱吸附波及其应用[J]. 分析化学, 1996, 24(6): 696~698.
- [13] 李利军, 黄文艺, 程昊, 等. 非水体系毛细管电泳-紫外检测法测定苯甲醛和苯甲酸[J]. 分析试验室, 2006, 25(7): 56~59.
- [14] 王春燕, 吴芳英, 谢飞燕. 对二甲基氨基苯甲酰胺基疏脲用于苯甲醛的荧光光度法测定[J]. 分析试验室, 2008, 27(12): 72~75.
- [15] 王箴. 化工辞典[M]. 4 版. 北京: 化学工业出版社, 2000: 37.

(上接第 561 页)

在色谱条件下测定 0.3% 胺菊酯·右旋苯醚菊酯气雾剂, 从准确度及精密度来看, 测定主组分含量准确、组分分离效果好、方法重现性好, 可作为 0.3% 胺菊酯·右旋苯醚菊酯气雾剂产品的快速检测手段。

参考文献:

- [1] HG 2461- 1993 胺菊酯原药[S].
- [2] 周定刚. 气相色谱法同时测定杀虫气雾剂中的胺菊酯、烯丙菊酯和溴氰菊酯[J]. 现代测量与实验室管理, 2007, 3: 23~24.
- [3] 崔庆新, 乔丽, 邓长振. 气相色谱法测定喷雾杀虫剂中的胺菊酯和氯菊酯[J]. 化学分析计量, 2006, 15(6): 18~19.
- [4] 王仪, 郑斐能, 陈福良. 氯菊酯胺菊酯混合防蛀剂的气相色谱法测定[J]. 色谱, 1999, 17(1): 73~74.
- [5] 蔡志敏, 刘志娟. 高效液相色谱法测定 20% 高效氯氰

菊酯·胺菊酯乳油中氯氰菊酯和胺菊酯的含量[J]. 云南化工, 2002, 29(6): 36~37.

- [6] IMONAITIS R A, SPENCER A C. Rapid extraction and gas liquid chromatographic determination of δ -phenothrin in aqueous formulations[J]. Agric Food Chem, 1988, 36(4): 14~15.
- [7] SHIGEYUKIS, MEGUMIK, MASAO H, et al. Gas chromatographic and high performance liquid chromatographic determination of δ -phenothrin (Sumithrin) in formulations[J]. Agric Biol Chem, 1981, 45(5): 20~22.
- [8] SHIGEYUKIS, MEGUMI K, TADASHI D. High performance liquid chromatographic determination of δ -phenothrin (Sumithrin) in shampoo[J]. Agric Biol Chem, 1985, 49(9): 8~9.
- [9] 侯松眉, 冯军. 复配乳油中敌稗·2 甲 4 氯的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2000, 39(6): 21~22.