

高效液相色谱法测定办公用胶水中的丙烯酰胺

陈永煊

(福建省产品质量检验研究院 福建 福州 350002)

摘要: 本文建立了高效液相色谱测定办公用胶水中丙烯酰胺的方法。样品以水为提取溶剂,提取液经高速离心,取上清液过滤膜后,经 C_{18} (5 μ m 4.6 mm $\cdot$ 150 mm)色谱柱分离,以10%甲醇水溶液为流动相,197 nm为检测波长。该方法在41.23 ng/mL $\sim$ 20.62 μ g/mL范围内具有良好线性,相关系数 R 大于0.999,方法检测限为0.4 mg/kg,平均回收率在78.40% $\sim$ 99.62%之间,相对标准偏差在1.73% $\sim$ 6.24%之间。该方法具有操作简单、灵敏度高、重现性好的特点,通过该方法对市场上办公用胶水中丙烯酰胺含量进行检测,有两个实际样品检出丙烯酰胺,含量最高达59.0 mg/kg,应引起我们的重视。

关键词: 办公用胶水; 丙烯酰胺; 高效液相色谱; 测定

中图分类号: O657.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-8143(2011)01-0015-05

Determination of Acrylamide in Office Glue by High Performance Liquid Chromatography

Chen Yong-xuan

(Fujian Inspection and Research Institute for Product Quality, Fuzhou, Fujian350002,China)

Abstract: A method for determination of acrylamide in office glue by high performance liquid chromatography was developed. Sample was extracted by water, and the extract was centrifuged, then the upper solution was leached. The solution was separated on a C_{18} (5 μ m 4.6 mm $\cdot$ 150 mm) with 10% methanol water solution as the mobile phase, and the detection wavelength was set at 197 nm. The calibration curve of acrylamide showed good linearity in the range of 41.23 ng/mL $\sim$ 20.62 μ g/mL, the correlation coefficients (R) was over 0.999 with detection limits 0.4 mg/kg. The average recoveries of acrylamide in office glue ranged from 78.40% to 99.62%. In addition, the relative standard deviations (RSDs) were in the range of 1.73% $\sim$ 6.24%. The method has advantage of simplicity, sensitivity and repeatability. The study investigated the level of acrylamide in office glue in market by this method, acrylamide was found in two real samples, the maximum content of acrylamide was 59.0 mg/kg, that should be regarded by us.

Keywords: office glue; acrylamide; high performance liquid chromatography; determination

聚丙烯酰胺是一类重要的水溶性高分子聚合物,源于分子结构上的特性,聚丙烯酰胺具有特殊的物理化学性质,易通过接枝或交联得到支链或网状结构的多种改性物,能以任意比例溶于水,溶解不受温度影响,其水溶液为均一清澈的高黏度液体,常用作建筑用墙板(纸)、石棉制品等的胶粘剂^[1-2]。由于其良好的粘合性,且价格相对便宜,一些企业将其作为聚乙烯醇的代替品生产办公用胶水。聚丙烯酰胺是由丙烯酰胺单体聚合而成,丙烯酰胺

是一种神经毒素,对人类有潜在的致癌性,可导致细胞遗传物质 DNA 的损伤,高剂量的暴露会影响人和动物的神经系统与生殖系统^[3-4]。它被国际癌症研究组织归类为 2A 级对人类具有致癌性物质,其存在于很多高温油炸焙烤类食品中,甚至在饮用饮水中也被发现,因此其污染情况越来越为人们所关注^[5-10]。办公用胶水是日常生活工作中经常用到,目前还未见测定办公用胶水中丙烯酰胺含量的报道。本试验通过高效液相色谱首次对办公用胶水中丙

收稿日期 2010-9-6

作者简介 陈永煊(1964-)男,高级工程师,从事食品安全分析研究。E-mail:cyx@fcii.net

烯酰胺的测定方法展开研究,该方法具有操作简单、灵敏度高、重现性好的特点,能够为办公用胶水中丙烯酰胺残留状况的监测和产品质量的控制提供科学依据和技术支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器与设备

高效液相色谱仪(e2695 HPLC 系统配 2998 光电二极管矩阵检测器,美国 Waters 公司);超纯水纯化系统(Milli-Q, 美国 Millipore 公司);分析天平(BT 224S, 德国 Sartorius 公司);超声波振荡器(DS-8510 DTH, 上海生析超声仪器有限公司);高速离心机(TGL-16B, 上海安亭科学仪器厂);漩涡混匀器(XH-B, 江苏康健医疗用品有限公司);0.22 μm 尼龙滤膜(天津市津腾实验设备有限公司)。

1.2 材料与试剂

丙烯酰胺标准品(纯度 95.5%, CAS 号 79-6-1, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司);甲醇(色谱纯, 山东禹王实业有限公司化工分公司);试验用水为超纯水纯化系统制备的超纯水。

1.3 标准溶液制备

准确称取 25.9mg 标准品于 25mL 容量瓶中,用水定容,配制成储备液,于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~ 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存备用。吸取适量储备液用水逐级稀释成 41.23ng/mL ~ 20.62 $\mu\text{g/mL}$ 系列标准溶液。

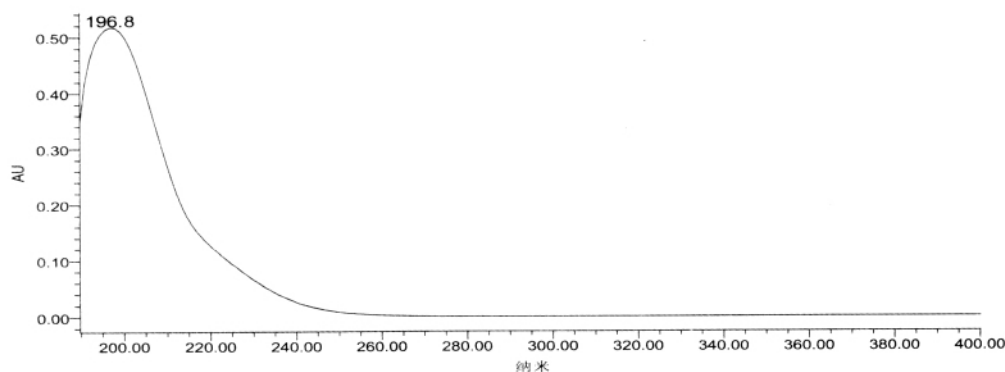


图1 丙烯酰胺紫外扫描图

Fig.1 Diagram of acrylamide with ultraviolet scanning

1.4 样品前处理

称取 0.5 g 样品于 25mL 刻度管中,加入 20mL 水,涡旋 10s,超声提取 30min,冷却后,加水定容并摇匀,在 15 000 r/min 下离心 5min,吸取上层溶液用 0.22 μm 尼龙滤膜过滤后测试。

1.5 液相色谱条件

色谱柱:Ultimate XB-C₁₈ (5 μm 4.6mm $\times$ 150mm);

柱温:35 $^{\circ}\text{C}$;

进样量:10 μL ;

流速:1.0mL/min;

流动相:水:甲醇=9:1,恒流 4min;

扫描波长:197nm 和 205nm,197nm 为定量波长。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的确定

丙烯酰胺的极性较强,在反相色谱柱上的保留相对较弱,但通过调节流动相比比例,可以得到理想的色谱分离效果。本试验采用 XB-C₁₈(5 μm , 4.6mm $\times$ 150mm)色谱柱,通过全波段扫描,发现丙烯酰胺的最大吸收波长为 196.8nm,见图 1。试验以甲醇与水为流动相,通过比较发现,当水:甲醇=9:1 时,丙烯酰胺在 2.57min 出峰,且具有良好的分离效果 and 对称的峰型,可满足分析要求,见图 2。

2.2 提取条件的确定

由于丙烯酰胺是一种强极性化合物,极易溶于水,办公用胶水的主要原料聚乙烯醇也溶于水,参考

相关文献选择水作为提取溶剂^[11-12]。通过涡旋和超声,可以使样品中的丙烯酰胺充分溶解到水中。然后高速离心,取上清液过滤,可满足试验要求。

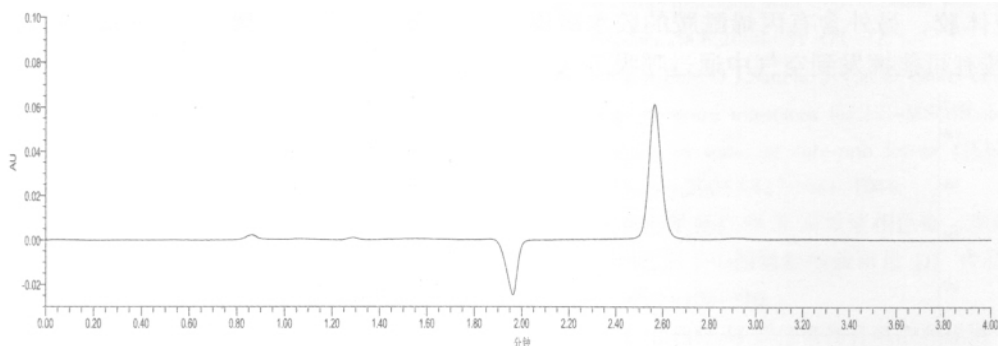


图2 丙烯酰胺标样色谱图

Fig.2 Chromatography of acrylamide standard compound

2.3 方法线性和检测限

取 41.23 ng/mL ~ 20.62 μ g/mL 系列标准溶液,按照本试验的操作条件下行分析,以峰面积 Y 对标样浓度 X 进行线性回归,平行测定 2 次,得到线性

回归方程 $Y=8.89 \times 10^4 X + 1.6 \times 10^4$, 相关系数 R 大于 0.999, 工作曲线如图 3。以 3 倍信噪比,按称样 0.5 g,定容 25 mL 计算,得到方法检测限为 0.4 mg/kg。

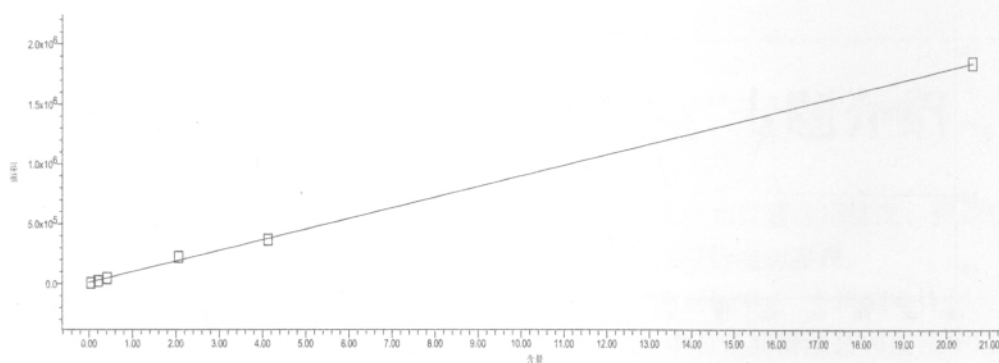


图3 丙烯酰胺标准溶液的工作曲线

Fig.3 Working curve of acrylamide standard solution

2.4 方法准确度和精密度

称取 0.5 g 未含丙烯酰胺的样品,加入两个不同含量水平的标准溶液,做 6 个平行样,计算回收率和相对标准偏差,平均回收率在 78.40% ~ 99.62

%之间,相对标准偏差在 1.73 % ~ 6.24 %之间,见表 1。说明该方法对测定办公用胶水中丙烯酰胺的含量具有较强的可靠性。

表1 加标回收率和重复性实验结果(n=6)

Table 1 The results of recovery and relative standard deviation test(n=6)

化合物	加标含量 mg/kg	测得含量 mg/kg	平均回收率 %	RSD %
丙烯酰胺	4.12	2.95、3.50、3.15、3.35、3.35、3.10	78.40	6.24
	41.23	41.25、40.50、42.10、40.65、40.30、41.65	99.62	1.73

2.5 实际样品检测

采用该方法对 10 家企业生产的 11 个办公用液体胶进行了检测,共检出了 2 个含丙烯酰胺的样

品,含量分别为 2.2 mg/kg 和 59.0 mg/kg (见图 4 和图 5),说明目前市场上存在含有用丙烯酰胺生产的办公用液体胶,而人们在使用时皮肤经常会不经意

地接触到液体胶,另外含有丙烯酰胺的胶水凝固后,丙烯酰胺有可能挥发到空气中通过呼吸进入人

体,影响人们的健康,所以应该引起我们的重视。

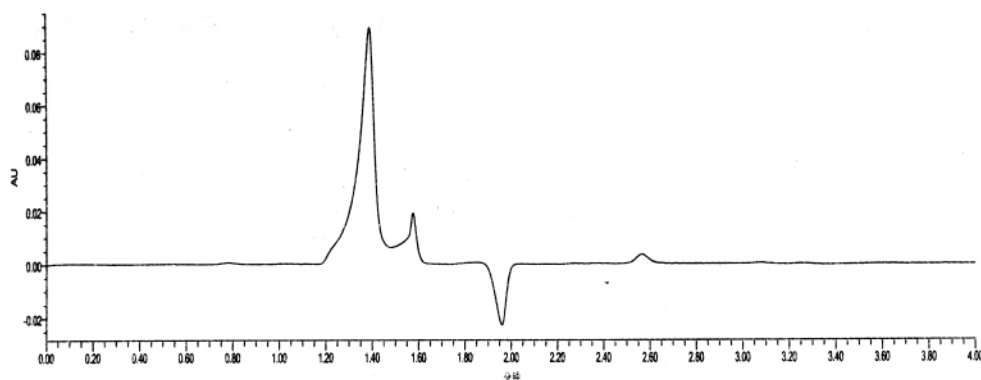


图4 丙烯酰胺含量为2.2 mg/kg实际样品色谱图

Fig.4 Chromatography of a real sample having 2.2 mg/kg acrylamide

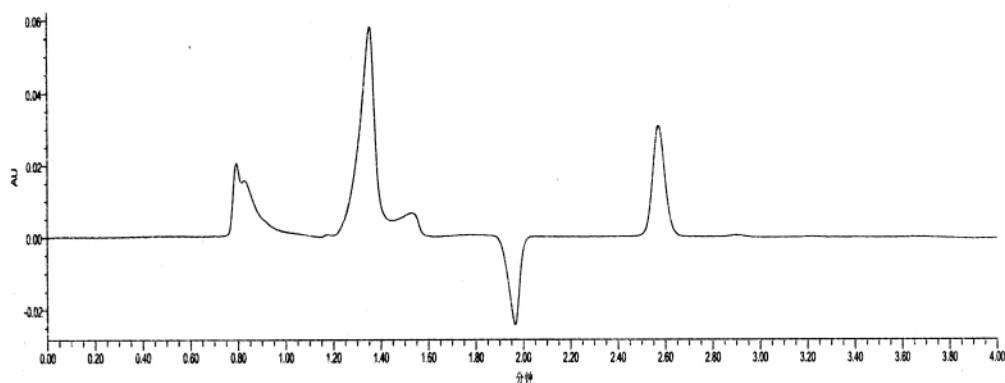


图5 丙烯酰胺含量为59.0 mg/kg实际样品色谱图

Fig.5 Chromatography of a real sample having 59.0 mg/kg acrylamide

3 结 论

通过高效液相色谱法研究测定办公用胶水中丙烯酰胺的含量,该方法具有处理简单,分析准确,灵敏度高的特点,对市场上的实际样品中检测出丙烯酰胺,含量最高达 59.0 mg/kg。丙烯酰胺在体内有一定的蓄积效应,并具有神经毒性影响。动物试验表明:鼠口服丙烯酰胺半致死量是 100 mg/kg ~ 270 mg/kg,皮肤接触的半致死量是 400mg/kg,人口服可能致命剂量是 50 mg/kg ~ 500mg/kg。美国环保署(EPA)评价丙烯酰胺的安全参考量(消耗量)是每天 0.2 μ g/kg^[13]。而人们在生产和使用办公用胶水时,经常会接触到皮肤,或通过空气吸入丙烯酰胺。目前我国对办公用胶水中丙烯酰胺限量未作要求,因此

有必要加紧完善相应的法规标准并进行监控。对生产企业来说有必要提高自身环保意识,提倡使用无毒生产材料,既能提高竞争力,又能保护消费者健康。

参考文献

- [1]张学佳,纪巍,康志军,等.聚丙烯酰胺应用进展[J].化工中间体,2008,(5):34-39.
- [2]张学佳,纪巍,康志军,等.聚丙烯酰胺的特性及应用[J].化学工业与工程技术,2008,29(5):45-49.
- [3]Kalaunig J E,Kamendulis L M. Mechanisms of acrylamide induced rodent carcinogenesis [J]. Chemistry and Safety of Acrylamide in Food,2005,(13):49-62.
- [4]蔡智鸣,王振,史馨,等.油炸及烧烤食品中丙烯酰胺的 HPLC 测定[J].同济大学学报, 2006,27(5):10-12.

- [5]Koh B K. Determination of acrylamide content of food products in Korea [J]. Journal of Science of Food and Agriculture,2006,(86):2587-2591.
- [6]Tateo F,Bononi M,Gallone F. Acrylamide content in potato chips on the Italian market determined by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. International Journal of Food Science and Technology,2010,(45):629-634.
- [7]Claus A,Weisz G M,Kammerer D R,et al. A method for the determination of acrylamide in bakery products using ion trap LC-ESI-MS/MS[J].Mol.Nutr.Food Res,2005,49):918-925.
- [8]Dias Soares C M,Alves R C,Casal S,et al. Development and validation of a matrix solid-phase dispersion method to determine acrylamide in coffee and coffee substitutes [J].Journal of Food Science,2010,75(3):57-63.
- [9]Alpmann A,Morlock G. Rapid and sensitive determination of acrylamide in drinking water by planar chromatography and fluorescence detection after derivatization with dansulfinic acid [J].J.Sep.Sci.2008,2008,(31):71-77.
- [10]Marin J M,Pozo O J,Sancho J V,et al. Study of different atmospheric-pressure interfaces for LC-MS/MS determination of acrylamide in water at sub-ppb levels [J].Journal of mass spectrometry,2006,(41):1041-1048.
- [11]王浩,刘艳琴,杨红梅,等.高效液相色谱-串联四极杆质谱联用测定饼干中丙烯酰胺残留量 [J]. 食品研究与开发,2009,30(2):108-110.
- [12]马强,王超,白桦,等.同位素稀释液相色谱-串联质谱法测定化妆品中残留的丙烯酰胺 [J]. 色谱,2009,27(6):856-859.
- [13]李吉平,刘文森,高宏伟,等.固相萃取 HPLC 联用法测定食品中丙烯酰胺含量的研究 [J]. 食品科学,2007,28(2):250-254.

仪器信息网“100 家实验室”专题介绍

为广泛征求用户的意见和需求,了解中国科学仪器市场概况和仪器应用情况,仪器信息网于2009年启动“100家实验室”专题,对不同行业有代表性的实验室进行走访参观。

截至目前,已经采访国家生物医学分析中心、国家地质实验测试中心、中科院海洋研究所、中国建筑材料检验认证中心、煤炭科学研究总院煤炭分析实验室、中石化润滑油公司质检中心、福建戴姆勒汽车工业有限公司品管实验室、甘肃天然药物重点实验室、Intertek天祥、上海出入境检验检疫局技术中心、解放军第307医院临床药理研究室、农业部油料及制品质量监督检验测试中心、北京蛋白质组研究中心、燕京啤酒集团国家级科研中心、北京排水集团水质检测中心等五十余家具有行业代表性的实验室。

目前,“100家实验室”专题重点关注的实验室包括:

- (1)政府测试机构(质检、商检、海关、出入境、疾控中心等)
- (2)科研院所测试中心、实验室
- (3)大专院校测试中心、实验室
- (4)企业分析测试机构(技术中心、研发中心、实验室)
- (5)第三方商业检测机构

我们真诚期待您的关注,热烈欢迎您为本栏目推荐或提供相关实验室信息,并诚挚地希望您对该栏目提出宝贵意见。

仪器信息网“100家实验室”专题 lab100.instrument.com.cn

热线电话 010-51654077-8027 E-Mail editor@instrument.com.cn

(仪器信息网 供稿)