

文章编号: 1000-5862(2021)04-0438-04

一次性塑料餐具中尼泊金酯迁移量的测定

韩新宁¹, 李继凯¹, 白晓朝¹, 曹江平^{1*}, 解启龙^{2*}

(1. 宁夏师范学院化学化工学院, 六盘山资源工程技术研究中心, 宁夏 固原 756000;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001)

摘要: 该文建立了 RP-HPLC 法快速测定一次性塑料餐具中尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、尼泊金丙酯、尼泊金丁酯和尼泊金异辛酯迁移量的方法。优化了色谱分离和分析条件, 采用 Diamonsil C₁₈ (150 mm × 4.6 mm × 5 μm) 色谱柱分离, 用甲醇-水体系梯度洗脱, 检测波长为 254 nm, 流速为 1.0 mL · min⁻¹, 柱温为 30 °C。该方法的线性范围为 5 ~ 1 000 ng · mL⁻¹ (R > 0.99), 检出限为 0.37 ~ 0.52 ng · mL⁻¹, 重现性良好, 日内及日间重复测定的相对标准偏差分别为 4.0% ~ 5.3%、4.3% ~ 7.5%。该方法成功应用于塑料杯、塑料碗、塑料盘等一次性塑料餐具中 5 种尼泊金酯迁移量的测定。

关键词: 一次性塑料餐具; 尼泊金酯; 迁移量

中图分类号: O 657 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2021.04.19

0 引言

尼泊金酯亦称对羟基苯甲酸酯, 因为其存在酚羟基结构, 尼泊金酯常用作防腐剂^[1], 少量的尼泊金酯就能有效地抑制微生物的繁衍以及菌落的生长, 因此尼泊金酯被广泛应用于食品、药品、化妆品、饲料、塑料制品、润滑油等生产过程中^[2]。尼泊金酯的防腐原理是在其进入生物体后, 能破坏微生物细胞膜, 使细胞内的蛋白质变性, 抑制微生物细胞呼吸酶系与电子传递酶系的活性^[3]。研究发现: 尼泊金酯随着酯基碳链长度的增加, 其毒性降低、抗菌活性增加, 但是水溶性降低, 并且微生物的复制发生在水相, 因此常将几种尼泊金酯混合使用, 以提高其溶解度, 通过增效作用提高其防腐能力^[4-5]。然而, 尼泊金酯也被证实具有潜在的内分泌干扰作用, 会影响体内甲状腺激素的水平, 累积在人体中的尼泊金酯会增加女性罹患乳腺癌和子宫癌的风险, 过量添加尼泊金酯会对人体造成危害^[6-8]。因此, 在国家标准 GB 2760—2014^[9]中规定了在各类食品中尼泊金酯类及其钠盐防腐剂的最大限度。

随着人们生活方式改变和生活节奏加快, 一次性餐具作为快餐、小吃、外卖包装被广泛使用, 为保障人们健康, 对这些产品的质量及其与食品接触的安全性要求逐步提高, 其中尼泊金酯的迁移量为其中一个重要指标。因此, 发展快速高效检测尼泊金酯的分析检测方法意义重大。目前, 对尼泊金酯类防腐剂的检测方法主要有气相色谱法^[10-11]、气相色谱-质谱法^[12-14]、高效液相色谱法^[15-16]、胶束电动毛细管电泳法^[17-18]、液相色谱-质谱法^[19]。本文按照食品安全国家标准《食品接触材料及制品迁移试验通则》^[20]进行一次性塑料餐具的迁移实验, 采用液相萃取结合 RP-HPLC 法测定了在食品模拟物中尼泊金酯的迁移量, 优化了色谱分离和分析条件。该方法灵敏、快速、准确, 并成功运用于一次性塑料餐具中 5 种尼泊金酯的检测。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

塑料杯、塑料碗、塑料盘等一次性塑料餐具样品

收稿日期: 2020-01-25 本文其他作者: 王超越, 李洋洋, 苏哈尔·胡安别克, 叶正峰, 李金花。

基金项目: 宁夏自然科学基金(2020AAC03268), 固原市科技计划(2020GYKYF005, 2020GYKYF011), 固原市人才课题(六盘山区中药材资源开发利用创新团队建设), 宁夏重点研发计划(科技支撑)课题(2019BEG03071)和宁夏师范学院校级科研课题(NXSFZDB2111)资助项目。

通信作者: 曹江平(1984—), 男, 陕西陇县人, 讲师, 主要从事样品处理、色谱基础及应用研究。E-mail: jiangpingcao@126.com

解启龙(1987—), 男, 陕西镇安人, 助理研究员, 主要从事复杂基质样品污染物处理及分析研究。E-mail: xieqilong@sxicc.ac.cn

均购自当地超市; 尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、尼泊金丙酯、尼泊金丁酯、尼泊金异辛酯均购自上海晶纯生化科技股份有限公司; 乙酸、乙醇、乙醚、盐酸均为市售分析纯试剂; 甲醇为色谱纯 购自国药集团化学试剂有限公司; 实验用水为二次蒸馏水.

1.2 仪器与设备

Agilent1200 型高效液相色谱仪配有紫外检测器(G1314B)、柱温箱(G1316A)、标准自动进样器(G1129B)、四元泵(G1311A); KQ-5200E 型超声波清洗器, 购自昆山市超声仪器有限公司; UPDR-II-20L 超纯组合高纯水制取系统, 购自四川优普超纯科技有限公司; RE-52CS 型旋转蒸发仪, 购自上海亚荣仪器公司; TA2204B 型分析天平, 购自上海精科天美科学有限公司; TDL-80-2B 型离心机, 购自上海安亭科学仪器厂; HH-2 型水浴锅, 购自常州诺基有限公司.

1.3 色谱条件

色谱柱为 Diamonsil C₁₈ (150 mm × 4. 6 mm × 5 μm); 流动相为甲醇、水, 洗脱梯度为 0 ~ 2 min, V(甲醇): V(水) = 55% : 45%; 2 ~ 8 min, 由 V(甲醇): V(水) = 55% : 45% 匀速变化为 V(甲醇): V(水) = 90% : 10%; 8 ~ 10 min, V(甲醇): V(水) = 90% : 10%; 10 ~ 12 min, 由 V(甲醇): V(水) = 90% : 10% 匀速变化为 V(甲醇): V(水) = 55% : 45%. 流速为 1. 0 mL · min⁻¹; 检测波长为 254 nm 柱温为 30 ℃.

1.4 实验方法

1.4.1 标准溶液的配制 分别称取 10.0 mg 尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、尼泊金丙酯、尼泊金丁酯、尼泊金异辛酯标准品, 用甲醇溶解并定容到 10 mL 容量瓶中, 分别配成 1 mg · mL⁻¹ 的标准品储备液. 再取上述标准品储备液各 500 μL 混合于 5 mL 容量瓶中, 用甲醇定容, 配制成 100 μg · mL⁻¹ 的混合标准品, 在 4 ℃ 条件下保存备用.

1.4.2 样品制备与分析 (i) 迁移试验. 根据待测样品的预期用途及使用条件, 同时参照食品安全国家标准 GB 31604. 1—2015^[20], 对在使用时有较短时

间和较高温度接触的一次性餐具塑料杯、塑料碗、塑料盘等, 剪成碎片置于三角瓶中, 每 6 cm² 碎片加入 10 mL 食品模拟物(水、10% 乙醇, 模拟非酸性食品, pH 值 > 5; 4% 乙酸, 模拟酸性食品, pH 值 < 5), 并在沸水浴中恒温浸泡 30 min 后自然冷却至室温. (ii) 样品萃取. 参照食品安全国家标准 GB 5009. 31—2016^[21] 并做适当改进, 吸取浸泡液 30 mL 置于 125 mL 分液漏斗中, 加入 1 mL 6 mol · L⁻¹ 的盐酸酸化, 摇匀后加入 30 mL 乙醚, 在分液漏斗中萃取 3 min 后静置, 然后弃去水层. 重复上述操作 3 次, 合并乙醚层, 用旋转蒸发仪蒸发至近干后用氮气吹干, 再加入 300 μL 的甲醇溶解后上机检测.

2 结果及分析

2.1 洗脱梯度的确定

洗脱条件决定分析物的分离效果, 实验试用了等度洗脱, 结果无法将 5 种分析物完全洗脱出来. 在梯度洗脱中, 对比了流动相组成由 V(甲醇): V(水) = 45% : 55% 变化为 V(甲醇): V(水) = 80% : 20%、由 V(甲醇): V(水) = 50% : 50% 变化为 V(甲醇): V(水) = 80% : 20%、由 V(甲醇): V(水) = 50% : 50% 变化为 V(甲醇): V(水) = 90% : 10%、由 V(甲醇): V(水) = 55% : 45% 变化为 V(甲醇): V(水) = 90% : 10% 等梯度洗脱程序对 5 种尼泊金酯的分离效果. 实验证明, 流动相组成由 V(甲醇): V(水) = 55% : 45% 变化为 V(甲醇): V(水) = 90% : 10% 的分离效果最好且分析时间较短, 因此选择该洗脱梯度.

2.2 线性范围、重复性、检出限、定量限、加标回收率 分别配制 1 000、500、100、50、20、10、5 ng · mL⁻¹ 的混合标准溶液上机检测, 记录其峰面积. 然后用峰面积(mAU) ~ 质量浓度(ng · mL⁻¹) 作图绘制工作曲线, 从而确定方法的线性范围, 计算检出限、定量限及相对标准偏差, 结果如表 1 所示. 日内平行测定 6 次, 并且连续 6 d 在同样的操作条件下进行重复测定, 将计算出的相对标准偏差(R_{SD}) 来表示日内和日间重复性.

表 1 回归方程与相关系数

分析物	回归方程	相关系数	检出限 / (ng · mL ⁻¹)	定量限 / (ng · mL ⁻¹)	R _{SD} / % (n = 6)	
					日内	日间
MP	y = 151. 33x + 23. 260	0. 998 1	0. 46	1. 53	5. 3	7. 5
EP	y = 132. 52x + 47. 715	0. 999 5	0. 37	1. 23	4. 0	5. 5
PP	y = 121. 91x + 30. 883	0. 998 6	0. 52	1. 73	4. 3	7. 0
BP	y = 122. 16x + 33. 687	0. 997 9	0. 44	1. 47	4. 1	4. 3
OP	y = 129. 17x + 41. 859	0. 999 2	0. 38	1. 27	5. 2	6. 5

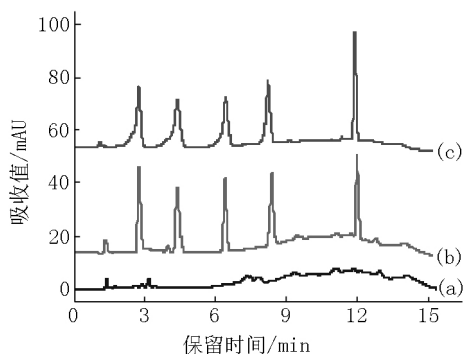
表 1 结果表明: 5 种尼泊金酯在 $5 \sim 1\,000\text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内线性关系良好, 检出限为 $0.37 \sim 0.52\text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 定量限为 $1.23 \sim 1.73\text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 实验重复性较好, 日内、日间相对标准偏差分别为 $4.0\% \sim 5.3\%$ 、 $4.3\% \sim 7.5\%$ 。随机选取塑料碗样品, 按 20 、 $50\text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 这 2 个质量浓度做加标回收实验, 加标回收率结果如表 3 所示, 加标回收率为 $87.6\% \sim 98.7\%$, 这说明该方法准确、可靠, 可用于一次性塑料餐具中尼泊金酯含量的测定。

2.3 样品的测定

随机抽取塑料杯、塑料碗、塑料盘样品, 分别用水、 10% 乙醇和 4% 乙酸按照 1.4.2 节步骤做迁移试验及迁移液萃取处理和测试, 结果如表 2 和图 1 所示。结果表明: 在选用的一次性塑料餐具中均未测到 MP、EP、PP、BP 信号响应, 这说明在本文选用的一次性塑料餐具中 5 种尼泊金酯含量很低, 加标回收率实验证明该方法适用于一次性塑料餐具中 5 种尼泊金酯含量的测定。

表 2 加标回收率

样品	分析物	加标量/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	测定值/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	加标回 收率/%
塑料碗	MP	20	17.82	89.1
		50	45.41	90.8
	EP	20	17.68	88.4
		50	47.11	94.2
	PP	20	18.04	90.2
		50	45.15	90.3
	BP	20	17.58	87.9
		50	43.80	87.6
	OP	20	19.02	95.1
		50	49.35	98.7



(a) 实际样品; (b) $20\text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 加标样品; (c) $5\text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标准品。

图 1 色谱图

3 结论

本文按照食品安全国家标准, 建立了 RP-HPLC

法对一次性塑料餐具中 5 种尼泊金酯的迁移量同时测定的方法。选取了塑料杯、塑料碗、塑料盘等不同材质的一次性塑料餐具作为研究对象, 为尼泊金酯的迁移量的测定提供了技术参考和实验数据。该方法线性范围宽, 重复性、检出限、加标回收率等相关参数测定结果满足要求, 可以用于在一次性塑料餐具中尼泊金酯类防腐剂含量的检测。

4 参考文献

- [1] Soni M G, Carabin I G, Burdock G A. Safety assessment of esters of *p*-hydroxybenzoic acid (parabens) [J]. Food and Chemical Toxicology 2005, 43(7): 985-1015.
- [2] Giulivo M, Alda M, Capri E, et al. Human exposure to endocrine disrupting compounds: their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review [J]. Environmental Research 2016, 151: 251-264.
- [3] Nowak K, Ratajczak-Wrona W, Górsk M, et al. Parabens and their effects on the endocrine system [J]. Molecular and Cellular Endocrinology 2018, 474: 238-251.
- [4] Soni M G, Taylor S L, Greenberg N A, et al. Evaluation of the health aspects of methyl paraben: a review of the published literature [J]. Food and Chemical Toxicology, 2002, 40(10): 1335-1373.
- [5] 肖晓峰, 何军, 刘艇飞, 等. 有机相阴离子交换固相萃取 HPLC-UV 法快速测定食品接触材料中 4 种尼泊金酯的特定迁移量 [J]. 分析测试学报, 2018, 37(4): 471-476.
- [6] 巫杨, 孙倩, 于昌平, 等. 水环境中尼泊金酯类防腐剂的赋存及生物降解研究进展 [J]. 环境化学, 2018, 37(8): 1796-1803.
- [7] Wróbel A, Gregoraszczyk E Ł. Effect of parabens on estradiol secretion and CYP19 gene and protein expression in MCF-7 breast cancer and MCF-10A breast epithelial cells [J]. Reproductive Biology 2013, 13(1): 36-37.
- [8] Scsukova S, Rollerova E, Mlynarcikova A B. Impact of endocrine disrupting chemicals on onset and development of female reproductive disorders and hormone-related cancer [J]. Reproductive Biology 2016, 16(4): 243-254.
- [9] 国家卫生和计划生育委员会. GB 2760—2014 食品添加剂使用标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [10] Yan Xiaohui, Zhong Dongdong, Zhan Yingying, et al. Porous polyimide particle-coated adsorptive microextraction bar combined with thermal desorption-gas chromatography for rapid determination of parabens in condiments [J]. Journal of Chromatography A 2019, 1601: 71-78.
- [11] Farajzadeh M A, Djozan D, Bakhtiari R F. Use of a capillary tube for collecting an extraction solvent lighter than

- water after dispersive liquid-liquid microextraction and its application in the determination of parabens in different samples by gas chromatography: flame ionization detection [J]. *Talanta* 2010 ,81(4/5) : 1360-1367.
- [12] Shen Xiong ,Liang Jian ,Zheng Luxia ,et al. Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for determination of parabens in human breast tumor and peripheral adipose tissue [J]. *Journal of Chromatography B* ,2018 ,1096: 48-55.
- [13] Cacho J I ,Campillo N ,Viñas P ,Hernández-Córdoba M. Improved sensitivity gas chromatography-mass spectrometry determination of parabens in waters using ionic liquids [J]. *Talanta* 2016 ,146: 568-574.
- [14] Azzouz A ,Rascón A J ,Ballesteros E. Simultaneous determination of parabens ,alkylphenols ,phenylphenols ,bisphenol A and triclosan in human urine ,blood and breast milk by continuous solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 2016 ,119: 16-26.
- [15] Yazdi M N ,Yamini Y ,Asiabi H. Fabrication of polypyrrole-silver nanocomposite for hollow fiber solid phase microextraction followed by HPLC/UV analysis for determination of parabens in water and beverages samples [J]. *Journal of Food Composition and Analysis* ,2018 ,74: 18-26.
- [16] Makkliang F ,Kanatharana P ,Thavarungkul P ,et al. A miniaturized monolith-MWCNTs-COOH multi-stir-rod microextractor device for trace parabens determination in cosmetic and personal care products [J]. *Talanta* ,2018 ,184: 429-436.
- [17] Blanco E ,Casais M C ,Mejuto M C ,et al Combination of off-line solid-phase extraction and on-column sample stacking for sensitive determination of parabens and *p*-hydroxybenzoic acid in waters by non-aqueous capillary electrophoresis [J]. *Analytica Chimica Acta* 2009 ,647(1) : 104-111.
- [18] Alshana U ,Ertaş N ,Göger N G. Determination of parabens in human milk and other food samples by capillary electrophoresis after dispersive liquid-liquid microextraction with back-extraction [J]. *Food Chemistry* 2015 ,181: 1-8.
- [19] Ye Xiaoyun ,Bishop A M ,Needham L L ,et al. Automated on-line column-switching HPLC-MS/MS method with peak focusing for measuring parabens ,triclosan ,and other environmental phenols in human milk [J]. *Analytica Chimica Acta* ,2008 ,622(1/2) : 150-156.
- [20] 国家卫生和计划生育委员会. GB 31604.1—2015 食品接触材料及制品迁移试验通则 [S]. 北京: 中国标准出版社 2015.
- [21] 国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.31—2016 食品中对羟基苯甲酸酯类的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社 2016.

The Determination of the Migration of Parabens in Disposable Plastic Tableware

HAN Xinning¹ ,LI Jikai¹ ,BAI Xiaochao¹ ,CAO Jiangping^{1*} ,XIE Qilong^{2*}

(1. Engineering and Technology Research Center of Liupanshan Resources ,College of Chemistry and Chemical Engineering ,Ningxia Normal University ,Guyuan Ningxia 756000 ,China; 2. State Key Laboratory of Coal Conversion ,Institute of Coal Chemistry ,Chinese Academy of Sciences ,Taiyuan Shanxi 030001 ,China)

Abstract: A rapid method for the simultaneous determination of the migration of methylparaben (MP) ,ethylparaben (EP) ,propylparaben (PP) ,butylparaben (BP) and octylparaben (OP) in disposable plastic tableware is developed by RP-HPLC. The chromatographic separation and analysis conditions are optimized. The separation is performed on a Diamonsil C18 (150 mm×4.6 mm×5 μm) column with a gradient elution system of methanol-water. The detection wavelength is set at 254 nm ,the flow rate is 1.0 mL·min⁻¹ ,and the column temperature is 30 ℃. The linear range of this method is 5—100 ng·mL⁻¹ (*R*>0.99) ,the detection limit is 0.37—0.52 ng·mL⁻¹ ,and the reproducibility is satisfactory. The relative standard deviations (RSDs) of intra-day and intra-day are 4.0%—5.3% and 4.3%—7.5% ,respectively. The method is successfully applied to the determination of migration of five parabens in disposable plastic tableware such as plastic cup ,bowl and plate.

Key words: disposable plastic tableware; parabens; migration

(责任编辑: 刘显亮)