

气相色谱法测定食品接触材料中12种单体的迁移量

李英¹, 李成发¹, 孙小颖¹, 陈旭辉¹, 陈枝楠², 苏丹¹, 吴绍精²

(1. 深圳出入境检验检疫局, 深圳 518067; 2. 深圳检验检疫科学研究院, 深圳 518067)

摘要: **目的** 建立同时测定食品接触材料中12种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类单体迁移量的分析方法。**方法** 采用水、乙酸(质量分数为3%)、乙醇(体积分数为10%)和橄榄油浸泡食品接触材料, 将得到的水、乙酸、乙醇等水性模拟物和橄榄油模拟物分别经过80, 90℃顶空加热20 min后, 通过DB-624石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×1.8 μm)分离, 顶空进样分析, 氢火焰离子化检测器检测, 保留时间定性, 峰面积定量。**结果** 12种单体在0.1~50 mg/L(水性模拟物)及0.5~50 mg/kg(橄榄油模拟物)的浓度范围内呈良好线性, 相关系数 R 大于0.999。加标回收率为89.3%~109.6%, 相对标准偏差为1.13%~7.55%。**结论** 该方法前处理简便, 分离度好, 分析灵敏度高, 满足食品接触材料中12种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类单体迁移量的分析要求。

关键词: 有毒有害单体; 迁移量; 食品接触材料; 顶空气相色谱法

中图分类号: TS207 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)11-0036-06

Determination of Migration of 12 Monomers in Plastic Food Contact Materials by Gas Chromatography

LI Ying¹, LI Cheng-fa¹, SUN Xiao-ying¹, CHEN Xu-hui¹, CHEN Zhi-nan², SU Dan¹, WU Shao-jing²

(1. Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518067, China;

2. Shenzhen Academy of Inspection and Quarantine, Shenzhen 518067, China)

ABSTRACT: This experiment established an effective analytical method for the simultaneous determination of the migration amount of 12 ester monomers including acrylic esters and metacrylic acid esters in food contact materials by gas chromatography (GC). Using water, 3% acetic acid, 10% ethanol and olive oil soaked food contact materials, the obtained aqueous food simulants (water, 3% acetic acid, 10% ethanol) and olive oil simulant were treated at 80℃ and 90℃ respectively for 20 min, then separated on a DB-624 column (30 m×0.32 mm×1.8 μm) for headspace injection analysis with hydrogen flame ionization detector for qualification by time retention and quantitation by peak area. The results showed a good linear correlation in the range of 0.05~10 mg/L (aqueous food simulants) and 0.1~50 mg/kg (olive oil simulant) with correlation coefficients above 0.999. The recovery of the ester compounds spiked in the sample and the relative standard deviation were 89.3%~109.6% and 1.13%~7.55% respectively. The method was simple with good separation and high analytical sensitivity, and met the analysis requirements of migration of the 12 acrylate monomers in food contact materials.

KEY WORDS: poisonous and harmful monomers; migration amount; food contact materials; headspace gas chromatography

丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类化合物是有机中间体及合成高分子的单体, 具有良好的耐紫外线、耐酸、耐碱等优点, 被广泛应用于塑料、胶黏剂、涂料、纺织、

食品、医疗等领域^[1-5]。此类化合物一般都易挥发, 对眼睛、皮肤、呼吸道等有强烈的刺激性和腐蚀性^[6], 并对人体的神经系统、中枢系统有损坏作用, 严重者还

收稿日期: 2014-12-10

基金项目: “十二五”科技支撑计划(2011BAK10B05-03)

作者简介: 李英(1968—), 女, 硕士, 深圳出入境检验检疫局研究员, 主要研究方向为食品接触材料检测技术。

具有一定的致癌性^[7]。如聚甲基丙烯酸甲酯塑料,俗称有机玻璃,为了提高其冲击强度,常引入丙烯酸丁酯单体进行共聚,制成具有弹性的树脂^[8]。这些树脂常用于制作餐具、小家电配件(如存放果汁的容器)、水杯等食品接触材料。当此类制品与食品接触时,可能会使甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯等丙烯酸酯类单体迁移到食品中,从而危害人们的身体健康。由此,日本食品卫生法^[9]、欧盟(EU) No.10/2011 法规^[10]、我国 GB 9685—2008^[11]及我国卫生部 2011 年第 23 号公告^[12]均对甲基丙烯酸甲酯等多种丙烯酸酯类特定迁移量做出了明确规定。

目前,有关对食品接触材料中有毒有害单体迁移量的检测方法较多,如气相色谱法、液相色谱法、气相色谱质谱联用法、液相色谱质谱法等^[13-17],但测定食品接触材料中丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类化合物的方法主要是气相色谱法和气相色谱/质谱联用法^[18-22],此方法仅能测定甲基丙烯酸甲酯单一化合物或单一模拟物(水模拟物)中 5 种丙烯酸酯类单体,无法满足食品接触材料相关法规或标准的要求。文中通过对色谱柱、进样口温度、顶空温度、顶空时间和振荡速度等条件的研究,建立顶空气相色谱法,同时测定食品接触材料中 12 种丙烯酸酯类单体迁移量的分析方法。

1 实验

1.1 仪器与试剂

仪器:450 型气相色谱仪,配氢火焰离子化检测器和 Autosampler 三合一自动进样器,美国 Burker 公司; Milli-Q 超纯水纯化系统,美国 Millipore 公司。

试剂:丙烯酸甲酯(纯度 98.3%)和丙烯酸乙酯(纯度 99.5%),美国 Chem Service 公司;甲基丙烯酸甲酯(纯度 99.0%)和甲基丙烯酸正丁酯(纯度 99.0%),德国 Dr.Ehrenstorfer 公司;甲基丙烯酸乙酯(纯度 99%)、丙烯酸丁酯(纯度 99.0%)、丙烯酸异丁酯(纯度 99.0%)、丙烯酸叔丁酯(纯度 > 98.0%)、甲基丙烯酸异丁酯(纯度 > 98.0%)、甲基丙烯酸异丙酯(纯度 > 98.0%)、甲基丙烯酸叔丁酯(纯度 > 98.0%),东京化成工业株式会社;丙烯酸正丙酯(纯度 95%),美国 Alfa 公司;甲醇,色谱纯,美国 Fisher 公司;无水乙醇和冰乙酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;橄榄油,希腊法克拉利兄弟公司;实验用水为 Milli-Q 超纯水。

1.2 分析条件

1) 顶空分析条件。顶空温度为 80 ℃(水性模拟物)或 90 ℃(橄榄油模拟物)下平衡 20 min,进样针温度为 100 ℃,振荡速度为 500 r/min。

2) 气相色谱条件。色谱柱为 DB-624 石英毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 1.8 μm),柱温采用程序升温,初始温度为 50 ℃,以 10 ℃/min 的速度升至 70 ℃后,以 5 ℃/min 的速度升至 100 ℃,保持 2 min,再以 5 ℃/min 的速度升至 110 ℃,保持 2 min,最后以 20 ℃/min 的速度升至 220 ℃,保持 0.5 min。进样口温度为 200 ℃,检测器温度为 230 ℃,载气为高纯氮(纯度大于 99.999%),流速为 1.0 mL/min,分流进样且分流比为 5:1。

1.3 标准溶液的配制

分别称取 0.25 g 丙烯酸酯类单体标准品(精确至 0.1 mg)至 25 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度并混匀,得到 10 g/L 的标准贮备液,4 ℃冷藏保存。使用时,用甲醇逐级稀释成质量浓度分别为 10, 50, 100, 200, 500, 1000, 2500, 5000 mg/L。

1.4 方法

食品模拟物试液按照 GB/T 23296.1^[23]的要求分别采用水、乙酸(质量分数为 3%)、乙醇(体积分数为 10%)和橄榄油等 4 种模拟物,根据待测样品的预期用途和使用条件从迁移试验中获取,于 4 ℃下保存。文中样品的浸泡温度为 40 ℃,浸泡时间为 24 h。

准确移取 10 mL 水性模拟物或准确称取 10 g 橄榄油模拟物于 20 mL 的顶空瓶内,盖上带聚四氟乙烯垫片的瓶盖,在 1.2 节的分析条件下进行测定。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

2.1.1 色谱柱的选择

比较 DB-5, DB-624 及 DB-WAX 等不同极性的色谱柱对 12 种待测化合物分离的影响。结果表明,采用 DB-624 中等极性色谱柱时,4 种不同模拟物中各组分峰形良好并能在 20 min 内完全分离;使用 DB-WAX 强极性色谱柱时,即使改变色谱柱程序升温条件,丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯和甲

基丙烯酸叔丁酯也有部分组分重叠,均无法达到基线分离,且乙酸模拟物中出现较多小杂质峰;使用DB-5弱极性色谱柱时,4种模拟物中甲基丙烯酸叔丁酯和丙烯酸异丁酯色谱峰均出现重叠,且乙酸模拟物和乙醇模拟物中溶剂峰与丙烯酸甲酯无法达到基线分离。由此,最终选择DB-624色谱柱作为分析柱。

2.1.2 进样口温度的选择

在其他条件相同的情况下,改变不同进样口的温度进行研究,结果发现,对水模拟物和乙酸模拟物,进样口温度的改变对各组分的测定结果无明显差别;对乙醇模拟物,前8个组分在进样口温度为150℃时峰面积最小,200℃和250℃时无差别,后4个组分随着进样口温度的增加峰面积变大;对橄榄油模拟物,进样口温度为200℃时,所有待测物的响应均为最高,最终选择进样口的温度为200℃。

2.2 顶空条件的优化

2.2.1 平衡时间的选择

平衡时间取决于待测组分分子从样品基质到气相的扩散速度,待测组分的挥发性越强,加热温度越高,扩散速度就越快,达到平衡的时间就越短。在其他条件相同的情况下改变顶空时间,比较水、乙酸、乙醇及橄榄油等4种不同模拟液在不同平衡时间下对12种丙烯酸酯类单体提取效率的影响。结果表明,对水和乙酸模拟物而言,随着平衡时间的增加,除丙烯酸叔丁酯峰面积逐渐减小外,其余组分20 min时峰面积最大;平衡时间对醇模拟物影响不大;对橄榄油模拟物而言,30 min时各组分峰面积最佳。由此,最终选择水性模拟物和油模拟物的平衡时间分别为20,30 min。

2.2.2 顶空温度的选择

待测组分的顶空气体浓度随着顶空温度的升高而增大,分析灵敏度也就越高,但顶空温度过高也会带来取样困难、漏气及顶空瓶爆裂等问题。在其他条件相同的情况下改变顶空温度,比较不同顶空温度下12种丙烯酸酯类峰面积的改变。结果表明,除乙酸模拟物中的丙烯酸叔丁酯外,其余各组分均随着温度的升高峰面积显著增大,但乙醇模拟物在顶空温度升至90℃时各组分峰面积均大幅下降,因此最终选择水性模拟物和橄榄油模拟物的顶空萃取温度分别为80,90℃。

2.2.3 振荡速度的选择

振荡能加速待测物从液相到气相的扩散,从而缩短达到平衡的时间,提高灵敏度。文中考察不同振荡

速度对待测物灵敏度的影响。结果表明,振荡速度为250 r/min时,待测物的峰面积最小,但随着振荡速度增加至500,750 r/min时,响应值均有所增加,但后两者之间无明显差异,故振荡速度选为500 r/min。

2.3 方法的线性范围

2.3.1 水基食品模拟物标准工作溶液

在7个顶空瓶中分别加入10 mL水,然后依次加入100 μL按1.3节配置的不同浓度的丙烯酸酯类单体混合标准溶液,立即加盖密封,混合均匀,得到水中丙烯酸酯类单体质量浓度分别为0.1,0.5,1,5,10,25,50 mg/L。采用同样方式,分别用乙酸和乙醇溶液配制同样浓度系列的丙烯酸酯类单体标准工作溶液。

2.3.2 橄榄油标准工作溶液

分别称取 (10.00 ± 0.1) g橄榄油于7个顶空瓶中,依次加入100 μL丙烯酸酯类单体混合标准溶液,立即加盖密封,混合均匀,得到橄榄油中丙烯酸酯类单体浓度分别为0.5,1,2,5,10,25,50 mg/kg的标准工作溶液。

在最佳实验条件下进行分析,以质量浓度 x 为横坐标,峰面积 y 为纵坐标,绘制标准曲线。试验结果表明,在选定的质量浓度范围内,丙烯酸酯类单体的质量浓度与相应的峰面积比值呈良好的线性关系,相关系数 R 均大于0.999。方法的线性范围及回归方程见表1,12种丙烯酸酯类单体的气相色谱图见图1。

2.4 精密度及回收率实验

在空白样品模拟液中分别加入4个水平的混合标准溶液进行回收率和精密度实验。其中水性模拟液的加标质量浓度分别为0.5,1.0,5.0和10.0 mg/L,橄榄油模拟液的加标浓度分别为0.5,1.0,5.0和10.0 mg/kg。每个加标水平制备7个平行样,按1.4节实验方法进行处理后,在1.2节分析条件下进行测定。由结果可知,水、乙酸、乙醇及橄榄油模拟物中12种丙烯酸酯类单体的加标回收率分别为91.4%~106.9%,90.0%~107.8%,90.27%~108.4%,89.3%~109.6%,相对标准偏差($n=7$)分别为.89%~4.99%,1.13%~5.06%,1.70%~6.02%,1.69%~7.55%,表明所建立的方法重复性好,回收率结果令人满意。

2.5 检测实例

用该方法分别检测了包括尼龙铲、聚甲基丙烯酸甲酯胡椒磨、聚对苯二甲酸乙二醇酯托盘、聚碳酸酯

表1 12种丙烯酸酯类单体的回归方程与线性范围
Tab.1 The regression equations and linear range of 12 kinds of acrylate monomers

序号	化合物	保留时间/min	模拟物	线性方程	相关系数	线性范围/(mg·L ⁻¹)
1	丙烯酸甲酯	6.502	水	y=12 322x-998.96	0.9999	0.099 ~ 49.59
			乙酸(3%)	y=10 631x-757.94	0.9997	0.099 ~ 49.59
			乙醇(10%)	y=10 134x-865.67	0.9999	0.099 ~ 49.59
			橄榄油	y=3442.2x-363.01	0.9992	0.50 ~ 49.59
2	丙烯酸乙酯	8.434	水	y=24 607x-2816	0.9997	0.10 ~ 50.00
			乙酸(3%)	y=21 436x-1673.4	0.9995	0.10 ~ 50.00
			乙醇(10%)	y=19 427x-2575.8	0.9999	0.10 ~ 50.00
			橄榄油	y=2471.x-214.38	0.9997	0.50 ~ 50.00
3	甲基丙烯酸甲酯	8.825	水	y=29 248x-2608.3	0.9997	0.10 ~ 50.01
			乙酸(3%)	y=25 345x-1118.7	0.9996	0.10 ~ 50.01
			乙醇(10%)	y=22 658x-2790.3	0.9999	0.10 ~ 50.01
			橄榄油	y=2343.8x+477.09	0.9997	0.50 ~ 50.01
4	丙烯酸叔丁酯	11.306	水	y=113 835x-10807	0.9988	0.098 ~ 48.92
			乙酸(3%)	y=90 677x-13380	0.9993	0.098 ~ 48.92
			乙醇(10%)	y=86 735x-6819	1.0000	0.098 ~ 48.92
			橄榄油	y=1999.8x-150.25	0.9997	0.49 ~ 48.92
5	甲基丙烯酸乙酯	11.308	水	y=52 319x-4971.1	0.9986	0.10 ~ 50.23
			乙酸(3%)	y=47 035x-8523.9	0.9991	0.10 ~ 50.23
			乙醇(10%)	y=39 546x-6287.6	0.9999	0.10 ~ 50.23
			橄榄油	y=1524.2x-134.51	0.9998	0.50 ~ 50.23
6	丙烯酸正丙酯	11.764	水	y=44 506x-3379.1	0.9993	0.097 ~ 48.37
			乙酸(3%)	y=40 442x-7583.4	0.9989	0.097 ~ 48.37
			乙醇(10%)	y=34 750x-6812.8	0.9998	0.097 ~ 48.37
			橄榄油	y=1410.5x-19.074	0.9998	0.48 ~ 48.37
7	甲基丙烯酸异丙酯	12.620	水	y=103 532x-6412.9	0.9994	0.098 ~ 48.92
			乙酸(3%)	y=95 641x-20257	0.9990	0.098 ~ 48.92
			乙醇(10%)	y=77 158x-10159	0.9999	0.098 ~ 48.92
			橄榄油	y=1318.5x-78.183	0.9998	0.49 ~ 48.92
8	甲基丙烯酸叔丁酯	14.001	水	y=190 236x-10608	0.9996	0.098 ~ 48.89
			乙酸(3%)	y=172 184x-47126	0.9992	0.098 ~ 48.89
			乙醇(10%)	y=148 479x-15094	0.9999	0.098 ~ 48.89
			橄榄油	y=1200.5x+5.9756	0.9999	0.49 ~ 48.89
9	丙烯酸异丁酯	14.206	水	y=81 814x-2347.3	0.9988	0.10 ~ 48.80
			乙酸(3%)	y=76 456x-20138	0.9987	0.10 ~ 48.80
			乙醇(10%)	y=62 670x-13738	0.9997	0.10 ~ 48.80
			橄榄油	y=950.34x+36.256	0.9999	0.49 ~ 48.80
10	丙烯酸丁酯	15.557	水	y=65 485x-2236.3	0.9987	0.10 ~ 50.02
			乙酸(3%)	y=61 949x-22542	0.9989	0.10 ~ 50.02
			乙醇(10%)	y=50 189x-15795	0.9993	0.10 ~ 50.02
			橄榄油	y=617.48x+31.678	0.9998	0.50 ~ 50.02
11	甲基丙烯酸异丁酯	16.595	水	y=143 907x-11950	0.9993	0.098 ~ 49.00
			乙酸(3%)	y=138 835x-63848	0.9989	0.098 ~ 49.00
			乙醇(10%)	y=106 176x-26289	0.9995	0.098 ~ 49.00
			橄榄油	y=512.37x+134.55	0.9999	0.49 ~ 49.00
12	甲基丙烯酸丁酯	17.410	水	y=121 867x-14823	0.9993	0.099 ~ 49.74
			乙酸(3%)	y=117 641x-70323	0.9979	0.099 ~ 49.74
			乙醇(10%)	y=86 863x-31980	0.9985	0.099 ~ 49.74
			橄榄油	y=324.02x+197.31	0.9986	0.50 ~ 49.74

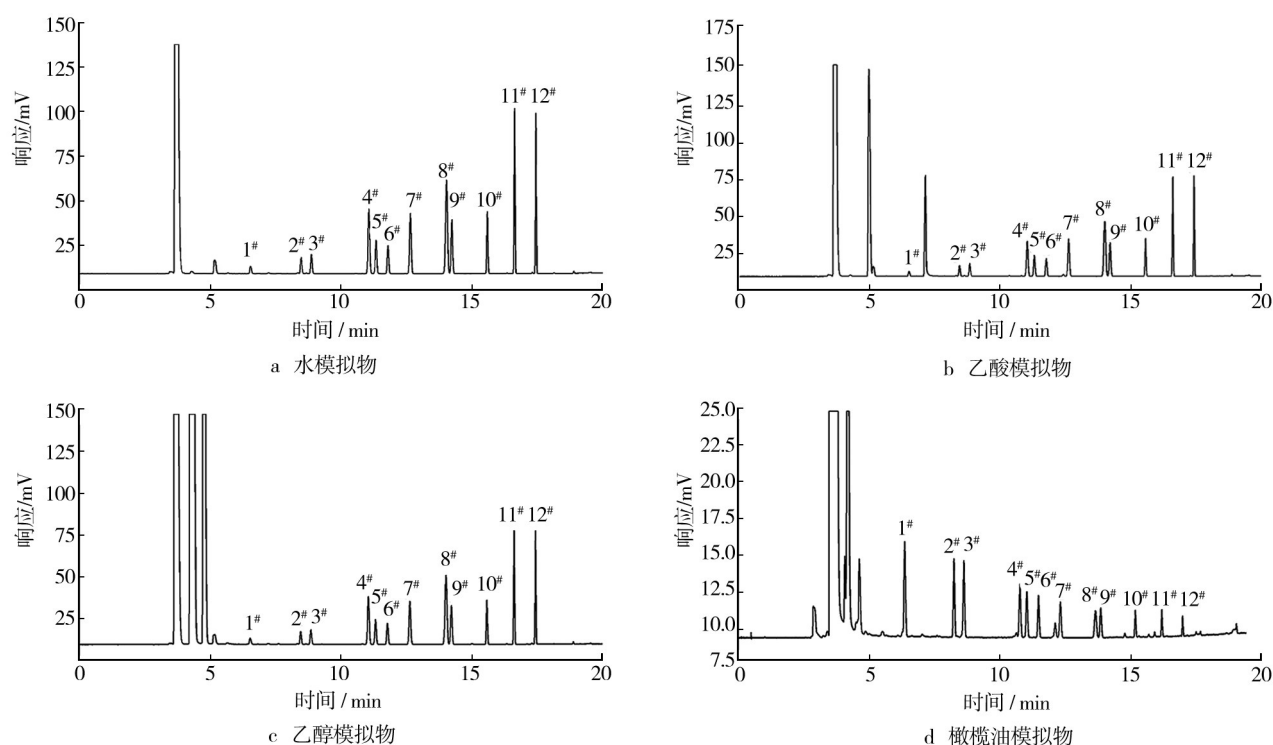


图1 12种丙烯酸酯类单体的气相色谱图

Fig.1 Gas chromatograms of 12 acrylate monomers for peak identification

杯、改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯材质的奶粉罐等具有代表性的食品接触材料中12种丙烯酸酯类单体的迁移量,共20批次。在改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯材质的奶粉罐的水、乙酸、乙醇、橄榄油模拟物中均检出了甲基丙烯酸甲酯单体,含量分别为0.18,0.87,1.21和1.09 mg/kg,均小于相关法规或标准规定的特定迁移限量要求。在3款聚甲基丙烯酸甲酯胡椒磨的水、乙酸、乙醇模拟物中均检出了甲基丙烯酸甲酯单体,但在橄榄油模拟物种却没有检出。虽然在上述20个样品中仅检出了甲基丙烯酸甲酯,但在市售的食品接触材料中仍有残留其他丙烯酸酯类单体的风险。由此,今后将测定更多的塑料食品接触材料,找出其内在规律,为塑料食品接触材料中残留丙烯酸树脂单体的测定提供理论基础和数据支持。

3 结语

建立了顶空气相色谱法对塑料食品接触材料中丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类单体在水、乙酸、乙醇及橄榄油等4种模拟物中迁移量的分析测定方法。该方法操作简单、快速、灵敏、准确,可同时测定12种有毒有害单体,可用于与食品接触材料中丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类单体迁移量的实际检验工作。

参考文献:

- [1] 欧云付,尹平河,赵玲,等.有机玻璃雕刻过程中有害气体的3阶段预浓缩GC/MS分析[J].分析试验室,2006,25(4):68—71.
OU Yun-fu, YIN Ping-he, ZHAO Ling, et al. Analysis of Deleterious Emission in Sculpturing Organic Glass Using GC/MS Coupled with 3-step Preconcentrator[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2006, 25(4): 68—71.
- [2] 魏争,黄洪.顶空进样法测定MMA-CR体系中的MMA单体残留量[J].化学与生物工程,2009,6(8):83—84.
WEI Zheng, HUANG Hong. Determination of Residual Monomer MMA in MMA-CR System by Headspace Sampling Method[J]. Chemistry & Bioengineering, 2009, 6(8): 83—84.
- [3] 刘丹,陈晓青,吴名剑,等.顶空气相色谱-质谱联用法测定胶黏剂中的丙烯酸酯类残余单体[J].色谱,2011,29(12):1179—1182.
LIU Dan, CHEN Xiao-qing, WU Ming-jian, et al. Determination of Residual Acrylate Monomers in Adhesives by Headspace Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2011, 29(12): 1179—1182.
- [4] 申屠鲜艳,张雯.涂层中丙烯酸酯类残留单体的测定[J].印染,2008(5):33—35.
SHENTU Xian-yan, ZHANG Wen. Determination of Residual Acrylate Monomers in the Coatings[J]. Dyeing and Finishing, 2008(5): 33—35.
- [5] 王昊,王晓宁,廖青.静态顶空-气相色谱-质谱联用法同时

- 检测图层织物中的6种异味物质[J]. 北京服装学院学报, 2010, 30(2): 54—60.
- WANF Hao, WANG Xiao-ning, LIAO Qing. Detection of Six Kings of Odor Substance in Coating Textile by Using HS-GC-MS Method[J]. Journal of Beijing Institute of Clothing Technology, 2010, 30(2): 54—60.
- [6] 赵鸿雁, 曹国凡, 张晓玲, 等. 顶空气相色谱法测定骨水泥中甲基丙烯酸甲酯释放量[J]. 理化检验—化学分册, 2009, 45(6): 707—709.
- ZHAO Hong-yan, CAO Guo-fan, ZHANG Xiao-ling, et al. Head-space-gas Chromatographic Determination of Amount of Methyl Methacrylate Released from Bone Cement[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis), 2009, 45(6): 707—709.
- [7] 恭淑果, 孔波, 虞苏行, 等. 液液萃取—气相色谱—质谱联用法同时检测烟用水基胶中的23种酯类化合物[J]. 色谱, 2013, 31(10): 989—994.
- GONG Shu-guo, KONG Bo, TUO Su-xing, et al. Simultaneous Determination of 23 Ester Compounds in Cigarette Water-borne Adhesives by Liquid Extraction and Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2013, 31(10): 989—994.
- [8] 殷志远, 雷胜彩. 有机玻璃工业现状及展望[J]. 中国塑料, 1998, 12(5): 5—10.
- YIN Zhi-yuan, LEI Sheng-cai. The Recent State and Prospect of PMMA Industry[J]. China Plastics, 1998, 12(5): 5—10.
- [9] JFSL 2008, Specifications and Standards for Foods, Food Additives, etc. Under the Food Sanitation Act (Abstracts) 2008 [S].
- [10] EU 10/2011, Commission Regulation on Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food[S].
- [11] GB 9685—2008, 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].
- GB 9685—2008, Hygienic Standards for Uses of Additives in Food Containers and Packaging Materials[S].
- [12] 中华人民共和国卫生部公告第23号[EB/OL]. [2011-10-11] <http://www.moh.gov.cn/sps/s7891/201111/0ee62a149d474cef96debb86f1f8b105.shtml>.
- No. 23 Bulletin of the Ministry of Health of the People's Republic of China[EB/OL]. [2011-10-11] <http://www.moh.gov.cn/sps/s7891/201111/0ee62a149d474cef96debb86f1f8b105.shtml>.
- [13] 付善良, 丁利, 焦艳娜, 等. 纸质食品包装材料中26种有机残留物的检测[J]. 包装工程, 2014, 35(3): 16—21.
- FU Shan-liang, DING Li, JIAO Yan-na, et al. Detection of 26 Organic Residues in Food Packaging Paper Material[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(3): 16—21.
- [14] 吴宇梅, 程娟, 胡长鹰, 等. 食品包装纸和纸巾中邻苯二甲酸酯类增塑剂的测定[J]. 包装工程, 2014, 35(7): 1—5.
- WU Yu-mei, CHEN Juan, HU Chang-ying, et al. Determination of Phthalates in Food Packaging Paper and Tissue Paper[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(7): 1—5.
- [15] 韩甜甜, 卢立新. HPLC法检测抗氧化包装膜中槲皮素的保留率[J]. 包装工程, 2014, 35(19): 13—17.
- HAN Tian-tian, LU Li-xin. Detection of Quercetin Retention in Antioxidant Food Package Film by High Performance Liquid Chromatography[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(19): 13—17.
- [16] 王君, 王微山, 杨学军, 等. 食品包装用PET容器中二甘醇的检测及迁移研究[J]. 包装工程, 2011, 32(19): 28—32.
- WANG Jun, WANG Wei-shan, YANG Xue-jun, et al. Study on Detection and Migration of Diethylene Glycol in PET Food Packaging Containers[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(19): 28—32.
- [17] 丁利, 肖家勇, 龙研娇, 等. HPLC-MS/MS法测定食品接触材料中6种邻苯二甲酸酯的含量[J]. 包装工程, 2011, 32(15): 39—42.
- DING Li, XIAO Jia-yong, LONG Yan-jiao, et al. Detection of 6 Phthalates in Food Contact Materials by HPLC-MS/MS[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(15): 39—42.
- [18] JFSL 2006, Specifications, Standards and Testing Methods for Foodstuffs, Implements, Containers and Packaging, Toys, Detergents[S].
- [19] 王云玉, 李丹, 刘莹峰, 等. 顶空-GC/MS法测定食品模拟物中的甲基丙烯酸甲酯[J]. 现代测量与实验室管理, 2011(1): 8—9.
- WANG Yun-yu, LI Dan, LIU Ying-feng, et al. Determination Methacrylate in Food Simulant by HS-GC/MS[J]. Advanced Measurement and Laboratory Management, 2011(1): 8—9.
- [20] SN/T 2894—2011, 出口食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中甲基丙烯酸甲酯的测定 气相色谱—质谱法[S].
- SN/T 2894—2011, Food Contact Materials for Export-polymers-determination of Methyl Methacrylate in Food Simulants-gas Chromatography-mass Spectrometry[S].
- [21] 董清木, 林睿, 赖莺, 等. 葵花籽油模拟液中甲基丙烯酸甲酯迁移量的测定[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(4): 1067—1071.
- DONG Qing-mu, LIN Rui, LAI Ying, et al. Determination of Migration of Methyl Methacrylate in Sunflower Oil Simulants[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2013, 4(4): 1067—1071.
- [22] 李英, 李成发, 陈旭辉, 等. 固相微萃取—气相色谱/质谱法测定塑料食品接触材料中5种丙烯酸酯类单体迁移量[J]. 塑料科技, 2014, 42(1): 115—119.
- LI Ying, LI Cheng-fa, CHEN Xu-hui, et al. Determination of

10%和90%时,PCL与PPC有一定的相容性,而PPC含量增加后,出现了明显的相分离。由DSC测试结果可知,加入PPC后,PPC的 T_g 温度升高,PCL的相对结晶度增大。随着PPC含量的增加,PCL的水蒸汽透过系数和氧气透过系数降低。PPC的添加提高了PCL对水蒸汽和氧气的阻隔性,达到了改善PCL阻隔性和降低成本的目的。在共混比例较小时,PCL和PPC有一定的相容性或相分离程度较小,薄膜呈现出较好的韧性。

参考文献:

- [1] LENZ R W, MARCHESSAUL R H, Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(1): 1—8.
- [2] 王华山,陈岷. 纤维素/聚碳酸亚丙酯多元醇共混膜的包装性能研究[J]. 包装工程, 2013, 34(11): 5—9.
WANG Hua-shan, CHEN Di. Preparation and Performance of Cellulose /PPC Blend Package Films[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(11): 5—9.
- [3] 胡芸,陈一民,谢凯,等. PCL改性途径的研究[J]. 材料导报, 2001, 15(5): 52—54.
HU Yun, CHEN Yi-min, XIE Kai, et al. Study of Modified Polycaprolactone[J]. Materials Review, 2001, 15(5): 52—54.
- [4] YAO M, MAI F, DENG H. et al. Improved Thermal Stability and Mechanical Properties of Poly (Propylene Carbonate) by Reactive Blending with Maleic Anhydride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120: 3565—3573.
- [5] TANG X Z, KUMAR P, ALAVI S, et al. Recent Advances in Biopolymers and Biopolymer-Based Nanocomposites for Food Packaging Materials[J]. Food Science and Nutrition, 2012, 52: 426—442.
- [6] 陈建海,黄春霞,陈志良. 聚己内酯材料的生物相容性与毒理学研究[J]. 生物医学工程学杂志, 2000(17): 380—382.
CHEN Jian-hai, HUANG Chun-xia, CHEN Zhi-liang. Study on the Biocompatibility and Toxicology of Biomaterials—Poly (ε-caprolactone) [J]. Journal of Biomedical Engineering, 2000(17): 380—382.
- [7] 刘小文,潘莉莎,林强,等. 聚碳酸亚丙酯共混改性研究进展[J]. 化工进展, 2010(29): 901—908.
- LIU Xiao-wen, PAN Li-sha, LIN Qiang, et al. Advances in Blending of Poly (Propylene Carbonate) [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010(29): 901—908.
- [8] YANG Z H, CLOUGH A, LAM C H, et al. Glass Transition Dynamics and Surface Mobility of Entangled Polystyrene Films at Equilibrium[J]. Macromolecules, 2011, 44: 8294—8300.
- [9] JANDOW N N, ABU HASSAN H, YAM F K, et al. Comparative Study of the Properties of ZnO thin Films Deposited on Poly Propylene Carbonate (PPC) and Glass Substrates[J]. Journal Material Science, 2012, 47: 1972—1976.
- [10] TAO Jian, SONG Cun-jiang, CAO Ming-feng, et al. Thermal Properties and Degradability of Poly (Propylene Carbonate) / Poly (b-hydroxybutyrate-co-b-hydroxyvalerate) (PPC/PH-BV) Blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94: 575—583.
- [11] ROKIEKI G. Aliphatic Cyclic Carbonates and Spiroorthocarbonates as Monomers[J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25: 259—264.
- [12] 高建,张琴,陈枫,等. 聚碳酸亚丙酯改性研究进展[J]. 高分子通报, 2013(9): 68—76.
GAO Jian, ZHANG Qin, CHEN Feng, et al. Recent Advances in the Modification of Poly (Propylene Carbonate) [J]. Polymer Bulletin, 2013(9): 68—76.
- [13] 孙娇,黎厚斌,李潇,等. 聚碳酸亚丙酯化学改性研究进展[J]. 中国印刷与包装研究, 2014, 6(1): 16—24.
SUN Jiao, LI Hou-bin, LI Xiao, et al. Research Progress on Chemical Modification of Poly (Propylene Carbonate) [J]. China Printing and Packaging Study, 2014, 6(1): 16—24.
- [14] 孙广平,贾树盛,高贵天,等. 聚丙撑碳酸酯-淀粉共混物的力学性能与微观形态[J]. 高分子材料与工程, 2004, 20(5): 144—150.
SUN Guang-ping, JIA Shu-sheng, GAO Gui-tian, et al. PPC-Starch Blends Mechanical Properties and Micro-Morphology[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2004, 20(5): 144—150.
- [15] EL-HADI A, SCHNABEL R, STRAUBE E, et al. Correlation between Degree of Crystallinity, Morphology, Glass Temperature, Mechanical Properties and Biodegradation of Poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their Blends[J]. J Polymer Test, 2002, 21: 665—674.

(上接第41页)

Five Kinds of Acrylate Monomers Migrated from Plastic Food-contacting Materials by SPME with GC/MS[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(1): 115—119.

- [23] GB/T 23296.1—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待定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南[S].

GB/T 23296.1—2009, Materials and Articles in Contact with Foodstuffs—plastics Substances Subject to Limitation—guide to Test Methods for the Specific Migration of Substances from Plastics to Foods and Food Simulants and the Determination of Substances in Plastics and the Selection of Conditions of Exposure to Food Simulants[S].