

食品接触塑料制品中 1-己烯迁移量的测定

白荣汉

(厦门市产品质量监督检验院, 福建 厦门 361004)

摘要: **目的** 研究食品接触用塑料制品中 1-己烯特定迁移的测定方法, 为制订相关检测标准、有害物质的检测与控制提供参考依据。**方法** 采用不同食品模拟物浸泡, 再经顶空-气相色谱分析, 研究顶空平衡温度、顶空平衡时间、色谱柱对 1-己烯分析测试的影响。**结果** 在所选择的优化试验条件下, 经色谱柱分离, 在 11 min 内即可完成目标化合物的分离分析。1-己烯在 0.5, 1.5, 3.0 mg/kg 添加水平的回收率为 86.0%~105.3%, 相对标准偏差为 1.5%~4.4% ($n=6$), 方法定量限为 0.1 mg/kg。**结论** 该方法快速、准确、灵敏, 适合食品接触用塑料制品在不同食品模拟物中 1-己烯特定迁移量的测定。

关键词: 食品接触; 塑料制品; 1-己烯; 特定迁移量; 顶空-气相色谱法

中图分类号: TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)17-0160-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.17.022

Determination of 1-hexene Migration in Food Contact Plastic Products

BAI Rong-han

(Xiamen Products Quality Supervision & Inspection Institute, Fujian 361004, China)

ABSTRACT: The paper aims to study the determination method of specific migration of 1-hexene in plastic products for food contact, to provide reference for the establishment of relevant testing standards and the detection and control of harmful substances. The effects of headspace equilibrium temperature, headspace equilibrium time, and chromatographic column on 1-hexene analysis were studied by immersion in different food simulants and analysis by headspace-gas chromatography. Under the optimized conditions, the target compounds can be separated and analyzed within 11 minutes through chromatographic column. The recoveries of 1-hexene at the addition levels of 0.5 mg/kg, 1.5 mg/kg and 3.0 mg/kg were 86.0%-105.3%, the RSD was 1.5%-4.4% ($n=6$), and the quantitative limit of the method was 0.1 mg/kg. This method is fast, accurate and sensitive, and is suitable for the determination of 1-hexene specific migration of food contact plastic products in different food simulants.

KEY WORDS: food contact; plastic products; 1-hexene; specific migration; headspace gas chromatography

1-己烯是聚烯烃树脂的优质共聚单体, 使用 1-己烯共聚生产的聚乙烯产品有更加突出的综合性能, 相比其他单体共聚的聚乙烯有更优异的拉伸、冲击、撕裂强度、耐穿刺性、流变性、耐开裂性等^[1-3]。1-己烯作为烯烃类物质, 具有麻醉作用, 能引起头痛、头晕、兴奋或者嗜睡、恶心等, 重症者可能出现突然倒下, 并出现各种急性中毒症状^[4]。

在“民以食为天, 食以安为先”的今天, 食品接触

用塑料制品的安全性日益受到广大消费者的关心和重视。在以 1-己烯为共聚单体的聚乙烯为原料的食品接触用塑料制品中可能会有 1-己烯单体残留, 与食品接触时可能会发生 1-己烯单体迁移, 对人体健康造成威胁。在 GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》^[5], GB 4806.6—2016《食品安全国家标准 食品接触用塑料树脂》^[6]和 GB 4806.10—2016《食品安全国家标准 食品接触

收稿日期: 2020-01-14

作者简介: 白荣汉 (1988—), 男, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料有害物质检测。

用涂料及涂层》^[7]中对 1-己烯的特定迁移量作出了规定，即 $\leq 3 \text{ mg/kg}$ 。

目前我国尚未制定 1-己烯特定迁移量的测定方法，而 1-己烯的检测方法大多采用红外光谱法^[8]、TGA-IST16-GC-MS 耦合法^[9]、气相色谱法或气相色谱-质谱联用法^[10-13]测定其含量，对食品模拟液中 1-己烯特定迁移量的测定还少有研究。并且因为缺少 1-己烯特定迁移量检测标准，导致相应材质制品生产许可证发证检验项目的检测存在困难。为了解决企业获证难题，进一步保障食品安全，很有必要对 1-己烯特定迁移量进行研究。

文中建立用顶空-气相色谱法测试模拟乙酸（体积分数为 4%）、乙醇（体积分数为 10%）和橄榄油等 3 种模拟物中 1-己烯特定迁移量的方法，操作便捷，线性、精密度、回收率、检出限等都满足测试要求。

1 实验

1.1 主要试剂

主要试剂：1-己烯标准品（99.6%，Stanford Chemicals），N,N-二甲基甲酰胺（色谱纯），冰乙酸（分析纯），无水乙醇（分析纯），橄榄油（分析纯），实验用水为三级水。

1.2 主要仪器

主要仪器：气相色谱仪 7890B（配置 FID 检测器、自动顶空进样器）、电子天平、恒温干燥箱。

1.3 顶空-气相色谱条件

顶空条件：平衡温度为 90°C ；平衡时间为 60 min；进样体积为 1.0 mL。

色谱条件：DB-624 色谱柱（ $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.8 \mu\text{m}$ ）；进样口温度为 200°C ；载气为 N_2 ；流速为 1.0 mL/min；升温程序为 40°C 保持 10 min，以 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 220°C ；检测器温度为 300°C 。

1-己烯的色谱图见图 1。

1.4 分析步骤

1.4.1 标准曲线绘制

准确称取 0.025 g 的 1-己烯标准物质于 25 mL 容量瓶中，用 N,N-二甲基甲酰胺定容至刻度，配制成质量浓度为 1000 mg/L 的标准储备液。用 N,N-二甲基甲酰胺逐级稀释，得到不同浓度的标准中间溶液。分别移取 1.0 mL 体积分数为 4% 乙酸、体积分数为 10% 乙醇食品模拟物以及 1.0 g 橄榄油于 5 个顶空瓶中，再分别加入不同浓度的标准中间溶液，得到不同食品模拟物的 1-己烯标准工作溶液，添加量分别为 0.2, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 mg/kg。

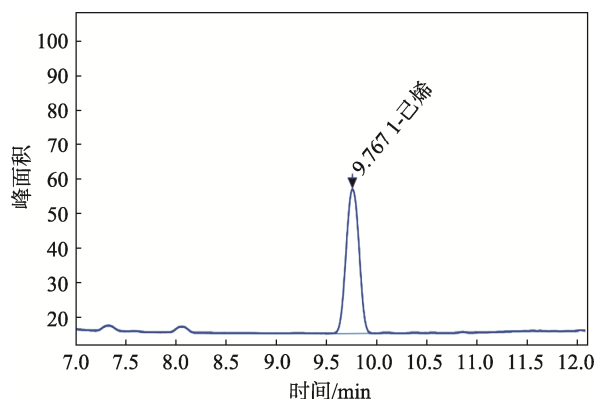


图 1 1-己烯的气相色谱

Fig.1 Gas chromatogram of 1-hexene

1.4.2 样品的前处理

根据 GB 31604.1^[14]和 GB 5009.156^[15]的要求，进行迁移条件的选择，迁移条件一般是根据样品的实际使用条件在可预见的情形下选择最严苛的条件进行测试。该次试验用样品为一次性塑料餐盒、塑料杯、吸管等，预期接触多种食品类型，预期最极端使用条件温度 $\leq 100^\circ\text{C}$ 、时间 $\leq 1 \text{ h}$ ，依据 GB 31604.1^[14]选择体积分数为 4% 的乙酸、体积分数为 10% 的乙醇和橄榄油作为酸性、水性、油性食品模拟物，浸泡条件选择 100°C ，1 h。迁移试验预处理过程中，可采取加盖等适当的密封措施，如食品模拟物受热蒸发导致体积减少，应加入食品模拟物定容至原体积^[15]，使测定结果更加科学合理。

样品进行迁移浸泡后取出放置室温，从迁移浸泡液中移取 1.0 mL 体积分数为 4% 乙酸、体积分数为 10% 乙醇食品模拟物或称取 1.0 g 橄榄油于顶空瓶中，加盖密封待测。

1.4.3 分析结果的表述

由曲线得到试样溶液中 1-己烯的含量，按样品在可预见使用情形下的实际接触面积与所接触食品体积比（S/V）进行迁移计算^[15]，得到试样中 1-己烯的迁移量。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的选择

文中对顶空平衡温度、顶空平衡时间进行优化，体积分数为 4% 乙酸、体积分数为 10% 乙醇、橄榄油等食品模拟物中 1-己烯的峰面积与平衡温度、平衡时间的趋势一致。文中选择可代表大多数食品的体积分数为 10% 的乙醇模拟物进行介绍。

2.1.1 顶空平衡温度的选择

向 5 个顶空瓶中分别加入体积分数为 10% 乙醇的空白食品模拟物 1.0 mL，再分别向顶空瓶中加入相同浓度的标准中间溶液，在顶空温度为 60, 70, 80,

90, 100 °C条件下平衡 40 min 后进样分析, 对 1-己烯的峰面积进行比较, 见图 2。由图 2 可见, 1-己烯的峰面积随着温度升高呈增强的趋势, 考虑到过高温度可能导致食品模拟物中的水使气相色谱柱受损, 因此文中最终选择平衡温度为 90 °C。

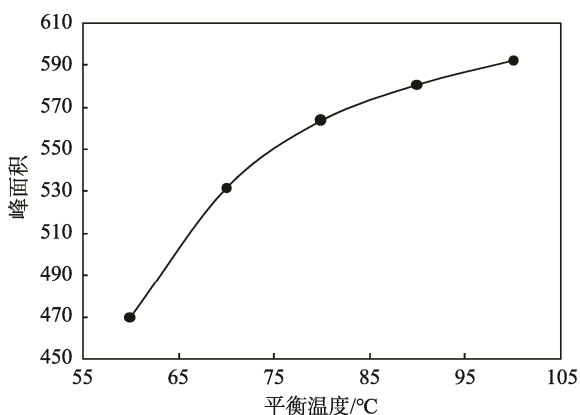


图 2 平衡温度对 1-己烯测定的影响

Fig.2 Effect of equilibrium temperature on of 1-hexene

2.1.2 顶空平衡时间的选择

向 5 个顶空瓶中分别加入体积分数为 10%乙醇的空白食品模拟物 1.0 mL, 再分别向顶空瓶中加入相同浓度的标准中间溶液, 顶空平衡温度设为 90 °C, 在顶空平衡 30, 40, 50, 60, 70 min 后进样分析, 对 1-己烯的峰面积进行比较, 见图 3。由图 3 可见, 1-己烯的峰面积随着平衡时间增加呈增强的趋势, 当平衡时间超过 60 min 后, 1-己烯的峰面积变化不大, 考虑到分析效率, 因此文中最终选择平衡时间为 60 min。

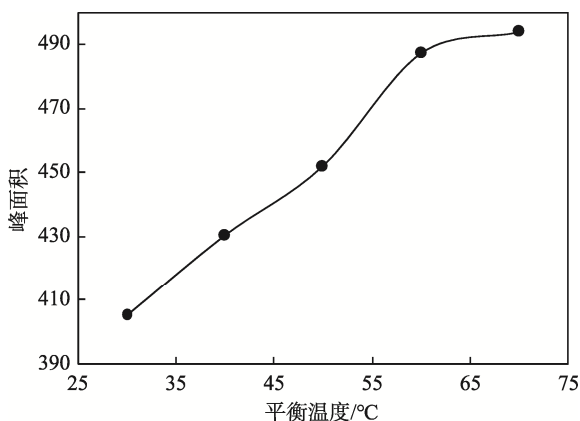


图 3 平衡时间对 1-己烯测定的影响

Fig.3 Effect of equilibrium time on determination of 1-hexene

2.1.3 色谱柱的选择

分别选择了 DB-624 (30 m×0.32 mm×1.8 μm) 和 HP-5 (30 m×0.32 mm×0.25 μm) 色谱柱对 1-己烯进行分离。当选择 DB-624 色谱柱时, 1-己烯分离效果好, 且峰型、重复性也好。而采用 HP-5 色谱柱时, 1-己烯的峰型较差, 因此文中最终选择 DB-624 色谱柱。

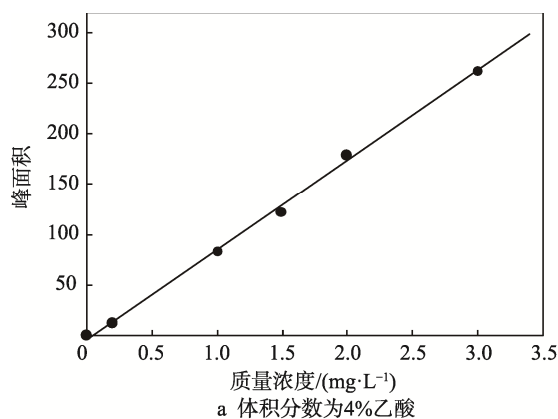
2.2 标准曲线及线性范围

实验表明, 不同食品模拟物中 1-己烯的峰面积和浓度呈线性关系, 其标准曲线和线性范围见表 1 和图 4。

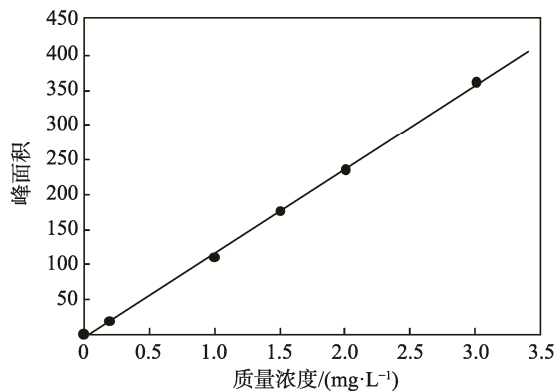
表 1 1-己烯标准曲线和线性范围

Tab.1 1-hexene quasi curve and linear range

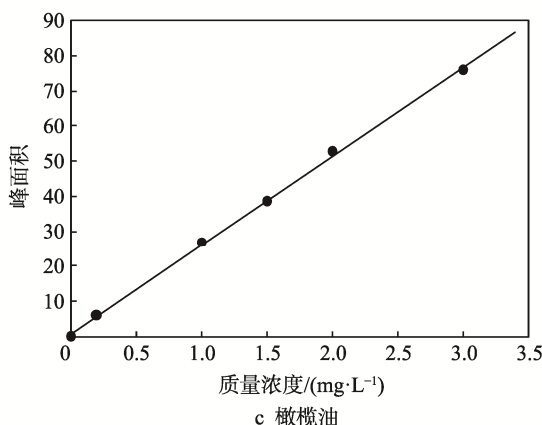
食品模拟物	标准曲线	相关系数 r	线性范围/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
体积分数为 4%乙酸	$y=88.721x-3.8366$	0.9984	0.2 ~ 3.0
体积分数为 10%乙醇	$y=120.44x-3.6698$	0.9994	0.2 ~ 3.0
橄榄油	$y=25.286x+0.7709$	0.9992	0.2 ~ 3.0



a 体积分数为4%乙酸



b 体积分数为10%乙醇



c 橄榄油

图 4 1-己烯标准曲线

Fig.4 1-hexene standard curve

2.3 检出限

按照上述方法,在不同食品模拟液中加入最低浓度的 1-己烯标准溶液进行分析,以信噪比 $S/N=3$ 计算方法的检出限为 0.1 mg/kg,能够满足标准限量要求 (≤ 3 mg/kg)。

2.4 精密度和回收率

按照上述方法,在不含 1-己烯的不同浸泡液中分别加入 1-己烯标准溶液,每个浓度平行测试 6 次,计算加标回收率和精密度,具体见表 2。结果表明,1-己烯的回收率为 86%~105.3%,相对标准偏差 RSD 为 1.5%~4.4%,满足测试要求。

表 2 回收率和精密度试验结果
Tab.2 Results of recovery and precision test

加标回收	0.5 mg/kg		1.5 mg/kg		3.0 mg/kg	
	测定结果	回收率%	测定结果	回收率%	测定结果	回收率%
体积分数为 4%乙酸	0.45	90	1.58	105.3	2.98	99.3
	0.48	96	1.44	96	3.12	104
	0.48	96	1.52	101.3	3.09	103
	0.47	94	1.46	97.3	2.89	96.3
	0.47	94	1.48	98.7	2.93	97.7
体积分数为 10%乙醇	0.47	94	1.55	103.3	3.07	102.3
	0.52	104	1.57	104.7	3.12	104
	0.48	96	1.52	101.3	3.15	105
	0.51	102	1.49	99.3	2.95	98.3
	0.48	96	1.48	98.7	2.97	99
橄榄油	0.46	92	1.47	98.0	2.89	96.3
	0.43	86	1.47	98.0	2.93	97.7
	0.45	90	1.45	96.7	2.95	98.3
	0.47	94	1.51	100.7	3.15	105
	0.46	92	1.49	99.3	3.06	102

2.5 样品检测结果

按照上述方法对 5 款塑料餐盒、5 款塑料杯、5 款购物袋、5 款吸管、5 款汤勺进行不同食品模拟物(乙酸(4%)、乙醇(10%)、橄榄油等)、不同迁移条件(70℃、2 h, 100℃、1 h, 60℃、10 d 等)的测试,检测 25 款样品食品模拟物中 1-己烯的特定迁移量,均未检出,加标回收率满足要求。

3 结语

文中建立了顶空-气相色谱法测不同食品模拟物中 1-己烯的特定迁移量的测试方法。该方法操作便

捷、标准曲线拟合度高、回收率好、精密度高,可应用于实际检测工作,能为制订相关检测标准提供参考依据。

参考文献:

[1] 仲燕莉. 己烯供需现状及国内应用前景分析[J]. 石化技术, 2015, 22(3): 54—55.
ZHONG Yan-li. Analysis on Supply Demand and Application Situation of 1-Hexene in Domestic Market[J]. Petrochemical Industry Technology, 2015, 22(3): 54—55.

[2] REN Yi, SHI Ying, YAO Xue-rong, et al. Different Dependence of Tear Strength on Film Orientation of LLDPE Made with Different Co-Monomer[J]. Polymers, 2019, 11(3): 1—13.

[3] HU Xiao-hua, MA Jin. Structure and Properties of High Strength 1-Hexene/LLDPE Copolymer(Article)[J]. Hecheng Shuzhi Ji Suliao/China Synthetic Resin and Plastics, 2018, 35(2): 70—73.

[4] 何仲强, 林晓佳, 何敏恒, 等. 顶空-气相色谱-质谱联用法检测食品纸包装材料中 13 种烯烃类化合物[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(6): 2154—2161.
HE Zhong-qiang, LIN Xiao-jia, HE Min-heng, et al. Determination of 13 Kinds of Alkene Compounds in Food Packaging Paper Materials by Headspace-gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2017, 8(6): 2154—2161.

[5] GB 9685—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S].
GB 9685—2016, National Food Safety Standard for the Use of Additives for Food Contact Materials and Products[S].

[6] GB 4806.6—2016, 食品安全国家标准 食品接触用塑料树脂[S].
GB 4806.6—2016, National Food Safety Standard Plastic Resin for Food Contact[S].

[7] GB 4806.10—2016, 食品安全国家标准 食品接触用涂料及涂层[S].
GB 4806.10—2016, National Food Safety Standard Coatings and Coatings for Food Contact[S].

[8] BOYRON O, TAAM M, BOISSON C. Chemical Composition of Hexene-based Linear Low-density Polyethylene by Infrared Spectroscopy and Chemometrics[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2019, 220(24): 1—12.

[9] BOYRON O, MARRE T, DELAUZUN A, et al. An Advanced Technique for Linear Low-density Polyethylene Composition Determination: TGA-IST16-GC-MS Coupling(Article)[J]. Macromolecular Chemi-

- stry and Physics, 2019, 220(17): 1—9.
- [10] 衣学飞, 刘明霞, 杨斌, 等. 气相色谱法测定 1-己烯的纯度[J]. 分析试验室, 2008, 27(S2): 176—177.
YI Xue-fei, LIU Ming-xia, YANG Bin, et al. Determination of the Purity of 1-Hexene by Gas Chromatography[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(S2): 176—177.
- [11] 刘进. 气相色谱法分析 1-己烯齐聚物的组成[J]. 辽宁化工, 2016, 45(11): 1459—1461.
LIU Jin. Analysis on the Component of 1-Hexene Oligomer by Gas Chromatograph[J]. Liaoning Chemical Industry, 2016, 45(11): 1459—1461.
- [12] 何敏恒, 林晓佳, 严婉盈, 等. 自动顶空-气相色谱-质谱联用法检测食品纸包装材料中 9 种烯烃类化合物[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 7(7): 2878—2885.
HE Min-heng, LIN Xiao-jia, YAN Wan-ying, et al. Determination of 9 Kinds of Alkene Compounds in Food Paper Package by Headspace-gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2017, 7(7): 2878—2885.
- [13] 王焕弟, 李晓茹, 刘付芳, 等. 聚乙烯(PE)食品接触材料中己烯特定迁移的测定[J]. 广东化工, 2019, 46(4): 168—169.
WANG Huan-di, LI Xiao-ru, LIU Fu-fang, et al. Determination of Specific Migration of Hexene in PE Food Contact Material[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(4): 168—169.
- [14] GB 31604.1—2015, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S].
GB 31604.1—2015, National Food Safety Standard General Rules for Migration Test of Food Contact Materials and Products[S].
- [15] GB 5009.156—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S].
GB 5009.156—2016, National Food Safety Standard General Rules for Pretreatment of Migration Test of Food Contact Materials and Products[S].