

食品模拟物中 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇迁移量的测定

谢永萍

(广州质量监督检测研究院, 广州 510110)

摘要: **目的** 建立气相色谱/质谱法测定食品模拟物中 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇 (TMCD) 迁移量的方法。**方法** 食品模拟物经甲醇提取后, 采用 DB-5ms 色谱柱程序升温分离, 以 72 作为目标离子, 用外标法进行定量。**结果** 水基模拟物中的 TMCD 在 0.25~25.0 mg/L 范围内线性良好, 定量限为 0.25 mg/L; 脂类食品模拟物 (橄榄油) 中的 TMCD 在 1.25~25.0 mg/L 范围内线性良好, 定量限为 1.25 mg/L; 相关系数均不小于 0.995, 回收率为 82.2%~106.9%, 相对标准偏差 ($n=6$) 为 0.3%~8.1%。**结论** 该方法快速、准确、灵敏, 适用于食品模拟物中 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇 (TMCD) 迁移量的测定。

关键词: 聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯; 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇; 食品模拟物; 迁移量

中图分类号: TS207.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)17-0096-06

Determination of 1,3-Cyclobutanediol, 2,2,4,4-tetramethyl in Food Simulants

XIE Yong-ping

(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 510110, China)

ABSTRACT: This paper aims to study the determination of 1,3-Cyclobutanediol, 2,2,4,4-tetramethyl in food simulants by HS-GC-MS method. After extracted by methanol aqueous simulation, the target compound was separated on the DB-5ms. The external standard method was used with 72 as target ions. In the water-based analog of TMCD by this method, the linear plots were obtained between 0.25 and 25.0 mg/L, the limits of quantification (LOQs) was 0.25 mg/L. In the olive oil analog of TMCD by this method, the linear plots were obtained between 1.25 mg/L and 25.0 mg/L, the limits of quantification (LOQs) was 1.25 mg/L. With the correlation coefficients no less than 0.995; the spiked recoveries of real cosmetics were in the range of 82.2%~106.9%, RSD ($n=6$) value at 0.3%~8.1%. In conclusion, this method has been proved to be simple, rapid and widely applicable, and is applicable to determining TMCD in water-based analog.

KEY WORDS: polyethylene glycol terephthalate; 1,3-Cyclobutanediol, 2,2,4,4-tetramethyl; food simulants; volume of migration

聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯 (PCT) 是由 1,4-环己烷二甲醇和对苯二甲酸二甲酯 (或对苯二甲酸) 在适当比例的催化剂作用下进行酯交换或直接酯化反应而生成的。酸改性的 PCT (简称 PCTA)

由于具有更高的软化温度, 可以用于需要耐热的特殊包装。醇改性的 PCT (简称 PCTG) 则是那些不要求刚性和耐热性用途产品的低成本代替品。由于改性 PCT 有良好的耐温热性和热固性, 被广泛地

收稿日期: 2016-01-12

基金项目: 广州市质量技术监督局 2014 年科技项目 (2014KJ42)

作者简介: 谢永萍 (1982—), 女, 广东揭东人, 硕士, 广州质量监督检测研究院质量工程师, 主要研究方向为食品接触材料中有毒有害物质检测。

应用于很多领域,包括食品包装。国外早在 20 世纪 70 年代就将 PCT 作为卫生无毒的食品包装材料,应用于微波炉与烤箱用的透明耐高温餐具和食品托盘^[1-5]。

我国于 2011 年 10 月 11 日公布了《关于公布聚己二酰丁二胺等 107 种可用于食品包装材料的树脂名单的公告(卫生部公告 2011 年第 23 号)》^[6],在公告中将改性 PCT(1,4-苯二甲酸二甲酯和 1,4-环己烷二甲醇,2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇的聚合物)列入可用于食品包装材料的树脂名单,并且对 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇(TMCD)的特定迁移量作了相应规定,规定最大残留量(或特定迁移量)为 5 mg/kg。

近年来,越来越多的改性 PCT 材料被应用于日常生活的食具中,如水壶、水杯等。目前对 PCT 的研究更多的是在合成工艺方面^[7-12],对 PCT 的性能分析主要集中在热变形温度、拉伸强度、弯曲强度等物理项目^[13]。目前,我国尚未有检测 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇(TMCD)的方法,这对于此类产品的安全性能方面的检测带来很大的难度。文中建立了食品模拟物中 TMCD 迁移量的测定方法,该方法前处理简便,检出限满足卫生部 2011 年第 23 号公告的要求,准确性和精密度好,适用于改性 PCT 食品接触材料安全性能的检测,解决了 PCT 食品包装材料的安全性能检测无方法的难题。

1 实验

1.1 仪器与试剂

仪器:气相质谱联用仪(安捷伦 7890N-5975C,美国)、电子天平(BSA224S-CW,感量 0.1 mg,德国)、漩涡振荡仪(IKA,德国)、离心机(Beckman,美国)。

试剂:2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇(TMCD)标准品(CAS 号:3010-96-6,安普)、甲醇(色谱纯,德国 CNW)、乙醇(分析纯,广州化学试剂厂)、丁酮(分析纯,广州化学试剂厂)、乙酸(分析纯,广州化学试剂厂)、橄榄油(分析纯,广州化学试剂厂)。

1.2 标准溶液的配制

准确称取 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇

(TMCD)标准品 0.025 g,用甲醇定容至 10 mL,制成 2.50 $\mu\text{g}/\text{uL}$ 的标准溶液。

1.3 食品模拟物的配制

根据 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特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》^[14]中规定的食品模拟物进行配制。主要包括:水(模拟物 A),GB/T 6682^[15]中规定的一级水;乙酸水溶液(模拟物 B,3%),将 30 g 乙酸用水稀释至 1 L;乙醇水溶液(模拟物 C,10%),将 100 mL 无水乙醇用水稀释至 1 L;脂类食品模拟物(模拟物 D),橄榄油。

1.4 食品模拟物试液的制备

1) 水基食品模拟物。取 2.0 g 食品模拟物于 10 mL 的容量瓶中,用甲醇定容至刻度,摇匀后,取 1 mL 溶液过 0.22 μm 滤膜后上机测试。

2) 脂类食品模拟物(橄榄油)。取 2.0 g 橄榄油模拟物于 10 mL 的塑料离心管中,加入 2 mL 甲醇,摇匀,漩涡振荡 3 min,再离心(10 000 r/min) 5 min,取上清液 1 mL,过 0.22 μm 滤膜后上机测试。

1.5 标准溶液及标准曲线的配制

1) 水基食品模拟物标准曲线的配制。分别称取相应水基模拟物 2.0 g 于 9 个 10 mL 的容量瓶中,分别加入 0, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 70, 100 μL 标准溶液,用甲醇定容至刻度,得到溶液中 TMCD 的浓度分别为 0, 0.25, 0.50, 1.25, 2.50, 12.50, 17.5, 25.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2) 脂类食品模拟物标准曲线的配制。分别称取脂类食品模拟物(橄榄油) 2.0 g 于 6 个 10 mL 的比色管中,分别加入 0, 1, 2, 5, 10, 20 μL 标准溶液,加入 2 mL 甲醇,摇匀,漩涡振荡 3 min,再离心(10 000 r/min) 5 min,取上清液 1 mL,过 0.22 μm 滤膜后上机测试。得到 TMCD 的浓度分别为 0, 1.25, 2.50, 6.25, 12.50, 25.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.6 气相/质谱条件

采用色谱柱(DB-5MS: 30 m $\times$ 250 μm $\times$ 0.25 μm),进样口温度为 220 $^{\circ}\text{C}$,进样体积为 1 μL ,

载气为 He, 分流比为 5 : 1, 流速为 1 mL/min。升温程序: 初始温度 50 ℃ 保留 5 min, 然后以 10 ℃ /min 升温至 180 ℃; 后运行 5 min, 温度为 240 ℃。传输线温度为 240 ℃, 离子源温度为 230 ℃, 扫描范围为 30 ~ 200 amu; 溶剂延迟 10 min。

1.7 数据处理

对照标样的保留时间和定性离子 (m/z) 进行定性, 采用外标法定量。TMCD 峰 I 及峰 II 的保留时间分别为 11.678, 11.844; 定性离子 (m/z) 分别为 72 (100), 57 (73), 97 (29); 72 (100), 57 (67), 43 (19)。其中, 72 表示分子离子碎片, 括号中的数字 100 表示分子离子碎片的相对丰度。

2 结果与讨论

2.1 标准品溶剂的选择

分别准确称取标准品 0.02 g 于 10 mL 容量瓶中, 分别用 A 甲醇、B 乙醇、C 丁酮定容刻度, 摇匀, 制成标准储备液, 然后再各取 100 μ L 标准储备液于 A1, B1, C1 等 3 个 10 mL 容量瓶, 用相应的试剂定容至刻度, 摇匀, 取 1 mL 标准使用液过 0.22 μ m 滤膜后上机测试。3 种不同的溶剂对标准品的溶解情况及对应的峰面积见表 1。从实验结果可知, 用丁酮做溶剂的, 虽然峰面积比较大, 但杂峰很多, 而用甲醇/乙醇做溶剂的, 杂峰很少, 色谱图比较整洁, 并且 RSD 值最小。综合考虑后, 选取甲醇为标准品的溶剂。

表 1 3 种不同溶剂对标准品的溶解情况及对应峰面积
Tab.1 Dissolving conditions of three different solvents in standard substance and the corresponding peak area

编号	溶剂名称	与标准品溶解情况	相应峰面积及 RSD 值 (标准品浓度 20 μ g/mL) ($n=10$)			
			TMCD 峰 I		TMCD 峰 II	
			平均峰面积	RSD 值/%	平均峰面积	RSD 值/%
A	甲醇	全溶	108 476	2.4	155 822	2.2
B	乙醇	全溶	100 385	5.5	149 856	4.3
C	丁酮	全溶	133 158	2.9	192 546	2.9

2.2 色谱条件的优化

2.2.1 色谱柱的选择

选择 DB-5ms (30 m $\times$ 250 μ m $\times$ 0.25 μ m),

DB-17ms (30 m $\times$ 250 μ m $\times$ 0.25 μ m) 及 INNOWax (30 m $\times$ 250 μ m $\times$ 0.50 μ m) 色谱柱进行分离比较试验 (色谱见图 1)。虽然 3 根柱子都能将目标物分离出来, 但 DB-17ms 的杂峰较多, 且后面的基线出现漂移, INNOWax 的峰形不好看, 而 DB-5ms 属于非极性柱, 具有较低的色谱柱流失特性, 是较理想的 GC/MS 色谱柱, 能很好地对该实验的目标化合物进行分离, 因此选择 DB-5ms (30 m $\times$ 250 μ m $\times$ 0.25 μ m) 作为分离目标物的色谱柱。

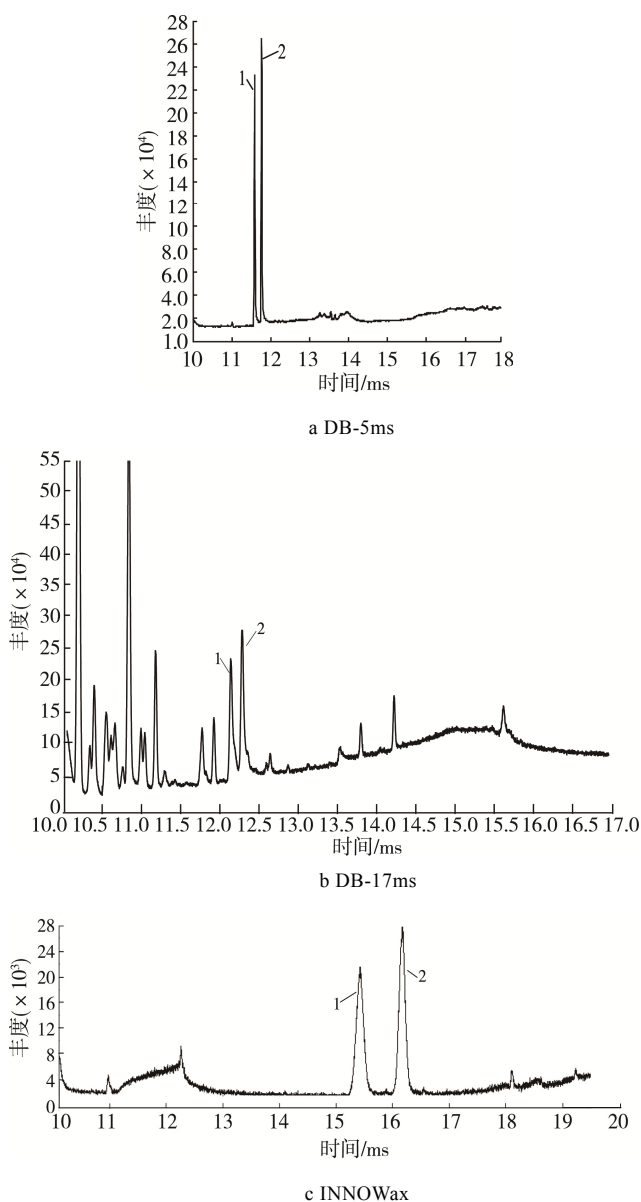


图 1 不同色谱柱的色谱

Fig.1 Chromatogram of different chromatographic columns

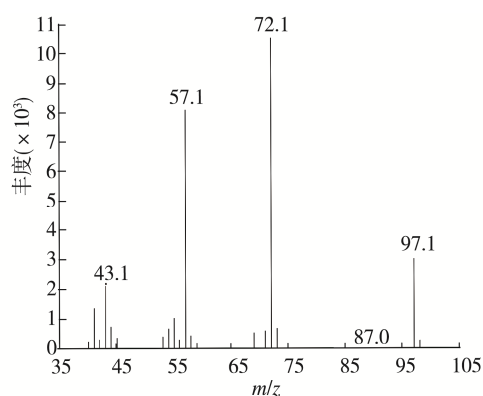
2.2.2 分离条件的选择

TMCD 的沸点为 210 ~ 215 ℃^[16], 该方法选择进样口温度为 220 ℃。柱温对分离因子、分配容量及柱效均会产生影响。通过尝试不同的初始温

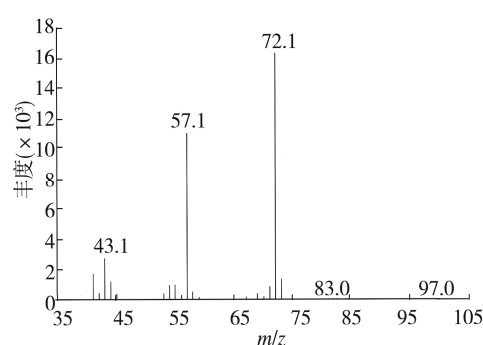
度、不同的升温程序等条件对目标化合物的分离效果, 结果发现在采用以下升温程序时分离效果最好: 初始温度 50 ℃, 保持 5 min, 然后以 10 ℃/min 升至 180 ℃, 选择恒流模式, 流速为 1 mL/min。

2.3 质谱条件的选择

TMCD 的化学式为 $C_8H_{16}O_2$, 分子量为 144.21, 主要的碎片离子有 72, 57, 43, 97 等, 以丰度最大的 3 个碎片离子作为定性和定量离子。目标化合物在实验过程中出现 2 个峰 (峰 I、峰 II), 参考 NINS 库里面的标准谱图。为了避开空气中的碎片离子 28, 选取的质量数范围为 30 ~ 200, 可以满足检测的需要。由于溶剂峰在 9.8 min 左右出现, 为了避免溶剂峰的影响, 选择溶剂延迟 10 min。目标化合物的离子扫描质谱见图 2。



a 实际实验 TMCD 峰 I



b 实际实验 TMCD 峰 II

图 2 TMCD 离子扫描质谱

Fig.2 Scanning ion mass spectra of TMCD

2.4 提取溶剂的选择

因橄榄油的成分比较复杂, 不能用气相色谱质谱仪对橄榄油模拟物直接进行分析, 必须先使用有机溶剂从橄榄油中提取目标化合物后, 再用气相色谱质谱仪对目标化合物进行分析。由于丁酮跟橄榄

油分层效果不是很明显, 因此选择了甲醇、乙醇进行提取实验的对比。分别配制体积分数为 30%, 50%, 70%, 90%, 100% 的甲醇和乙醇溶液, 分别称取 2 g 橄榄油, 各加入 25 μ L 标准溶液, 摇匀后, 各加入 5 mL 以上的提取液, 摇匀, 漩涡振荡 (3000 r/min) 3 min, 再离心 (10 000 r/min) 5 min, 取上清液 1 mL, 过 0.22 μ m 滤膜后上机测试。

结果发现, 用不同浓度的甲醇进行提取时, 目标物的峰面积顺着甲醇浓度的升高而增大, 在甲醇体积分数为 90% 时, TMCD 峰 I 的峰面积已经达到平衡, 而 TMCD 峰 II 在甲醇体积分数为 100% 时才达到最大。采用不同浓度的乙醇进行提取时, 目标物的峰面积在乙醇体积分数为 50% 的时候就出现了变化缓慢的现象, 而在 90% ~ 100% 时, 峰 I 与峰 II 不能很好地得到分离。另外还发现, 体积分数小于 50% 的甲醇或乙醇溶液在橄榄油的提取过程, 油层在上面, 有机层在下面, 而大于 50% 的在橄榄油提取过程中油层的位置刚好相反, 油层在下面, 有机层在上面。用体积分数为 100% 的甲醇作为提取液对橄榄油模拟物进行了加标回收实验, 回收率在 87.5% ~ 106.6% 之间, 满足分析需要。综合考虑后, 该方法选择体积分数为 100% 的甲醇作为橄榄油食品模拟物中 TMCD 的提取溶剂, 不仅提取效果好, 而且由于有机层在上面, 因而更便于操作。

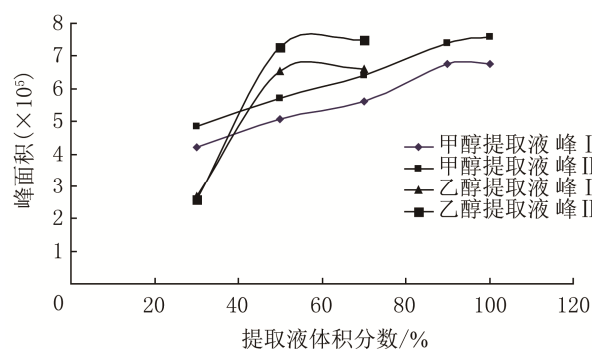


图 3 不同提取液提取效果的比较

Fig.3 The comparison of extraction effect of different extracting solutions

2.5 方法的线性关系和灵敏度

该方法采用外标法进行定量, 以目标物的质量浓度为横坐标, 定量离子对应的峰面积为纵坐标建立标准曲线, 水基食品模拟物的 TMCD 在 0.25 ~ 25.0 mg/L 浓度范围呈线性关系, 线性相关系数均高于 0.997; 脂类食品模拟物的 TMCD 在 1.25 ~ 25.0

mg/L 浓度范围呈线性关系, 线性相关系数为 0.995。在此方法的条件下, 以曲线最低点作为方法的定量限 (LOQ), 具体见表 2。

表 2 TMCD 的溶剂标准曲线、相关系数及定量限
Tab.2 Standard curve, correlation coefficient and LOQ of TMCD

介质	线性范围/ (mg·L ⁻¹)	线性方程	相关系 数 <i>r</i>	定量限/ (mg·L ⁻¹)
水	0.25 ~ 25	$y=12\ 200x-2720$	0.997	0.25
乙酸 (3%)	0.25 ~ 25	$y=7070x-176$	0.998	0.25
乙醇 (10%)	0.25 ~ 25	$y=9780x-1640$	0.997	0.25
橄榄油	1.25 ~ 25	$y=14\ 000x-6630$	0.995	1.25

2.6 方法的准确度和精密度

为了验证该方法的准确度和精密度, 在 3 种水基食品模拟物中进行了加标回收试验, 加标水平分别为 2.60, 5.44, 13.00, 18.20 mg/L; 在橄榄油食品模拟物中的加标水平分别为 1.30, 2.60, 6.50, 13.00 mg/L, 每个加标水平分别做 6 次平行试样, 计算平均回收率和相对标准偏差 (RSD)。加标回收率在 82.2% ~ 106.9% 之间, 相对标准偏差 ($n=6$) 在 0.3% ~ 8.1% 之间, 均满足检测的需要, 见表 3。

表 3 食品模拟物的加标回收率及相对标准偏差
Tab.3 Recovery and relative deviations with the method

介质	加标水平/ (mg·L ⁻¹)	测定平均结果/ (mg·L ⁻¹)	回收率 /%	RSD($n=6$) /%
水	2.60	2.18	83.8	6.3
	5.44	4.47	82.2	3.2
	13.00	11.82	90.9	0.3
	18.20	16.51	90.7	3.4
乙酸 (3%)	2.60	2.61	100.4	7.6
	5.44	4.56	83.9	7.2
	13.00	11.50	88.4	6.1
	18.20	6.53	89.7	8.1
乙醇 (10%)	2.60	2.77	101.0	7.4
	5.44	4.76	87.4	3.0
	13.00	13.19	101.5	2.4
	18.20	17.3	95.1	3.9
橄榄油	1.30	1.39	106.9	8.1
	2.60	2.72	104.6	5.0
	6.50	5.91	90.9	2.3
	13.00	13.86	106.6	6.0

3 结语

建立了气相色谱/质谱法测定食品模拟物中

2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇 (TMCD) 迁移量的方法。该检测方法在灵敏度、精密度、准确度方面均能满足日常检测的需要, 并且具有快速简便的特点, 适用于食品模拟物中 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇迁移量的测定。为食品模拟物中 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇迁移量的测定分析提供依据, 为改性 PCT 制品的质量监控提供必要的技术保证。

参考文献:

- [1] 刘春秀, 于德之, 周良. PCT 及其共聚酯的开发概况及应用[J]. 聚酯工业, 2005, 18(4): 8—10.
LIU Chun-xiu, YU De-zhi, ZHOU Liang. Development and Application of PCT and Its Copolyesters[J]. Polyester Industry, 2005, 18(4): 8—10.
- [2] 王德全. PCT 高性能聚酯工程塑料[J]. 国外塑料, 2009, 27(8): 41—45.
WANG De-quan. PCT High Performance Polyester Engineering Plastics[J]. World Plastics, 2009, 27(8): 41—45.
- [3] SULATHA M S, PURUSHOTHAM S, NATARAJAN U. RMMC Simulations of the Chain Properties of Polyester Homopolymers from 1, 4-cyclohexanedimethanol and 2,2,4,4-tetramethyl-1, 3-cyclobutanediol[J]. ELSEVIER, Polymer, 2002, 43: 6295—6305.
- [4] ZHANG Musan, MOORE R B, LONG T E. Melt Transesterification and Characterization of Segmented Block Copolyesters Containing 2, 2, 4, 4-Tetramethyl- 1, 3-cyclobutanediol[J]. Polymer Chemistry, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012, 50: 3710—3718.
- [5] KELSEY D R, SCARDINO B M, GREBOWICZ J S, et al. High Impact, Amorphous Terephthalate Copolyesters of Rigid 2, 2, 4, 4-Tetramethyl-1,3-cyclobutanediol with Flexible Diols[J]. Macromolecules, 2000, 33: 5810—5818.
- [6] 中华人民共和国卫生部. 关于公布聚己二酰丁二胺等 107 种可用于食品包装材料的树脂名单的公告(卫生部公告 2011 年第 23 号)[Z], 2011.
The Ministry of Health of the People's Republic of China. Published about Gather Adipic Acid Butyl Diamine 107 Can be Used for Food Packaging Materials such as Resin List of Announcements(Health ministry announcement no. 23 in 2011)[Z], 2011.
- [7] 蔡智怡. 聚对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲醇酯(PCT)的合成与性能研究[D]. 北京: 北京服装学院, 2012.
CAI Zhi-yi. Polyethylene Terephthalate - 1, 4 - Cyclohexane 2 Methyl Ester (PCT) Synthesis and Performance Research[D]. Beijing: Beijing Institute of Fashion Technology, 2012.
- [8] 陈颖, 邹妍, 马城华, 等. 聚对苯二甲酸乙二醇酯-1, 4-环己烷二甲醇酯的合成研究[J]. 石化技术与应用, 2007(5): 29—33.

- CHEN Ying, ZOU Yan, MA Cheng-hua et al. Polyethylene Terephthalate-1, 4-Cyclohexane 2 Methyl Ester Synthesis Research[J]. Petrochemical Technology & Application, 2007(5): 29—33.
- [9] 喻爱芳, 蒋瑜, 李文刚, 等. 新型耐高温聚酯 PCT[J]. 合成技术及应用, 2004(3): 35—39.
- YU Ai-fang, JIANG Yu, LI Wen-gang et al. New Type of High Temperature Resistant Polyester PCT[J]. Synthetic Technology and Application, 2004(3): 35—39.
- [10] 任明利. 1, 4-环己烷二甲醇改性聚酯的合成工艺研究[J]. 石油化工技术与经济, 2011(2): 55—59.
- REN Ming-li. 1, 4 - Cyclohexane Two Methanol Synthesis Technology of Modified Polyester[J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2011(2): 55—59.
- [11] 张雪娜, 王彪. PETG/PET 纤维制备及性能[J]. 合成技术及应用, 2015(1): 44—47.
- ZHANG Xue-na, WANG Biao. Preparation and Performance of PETG/PET Fiber[J]. Synthetic Technology & Application, 2015(1): 44—47.
- [12] 臧涵, 朱小方, 朱天松, 等. CuZnAl 催化剂用于制备高反顺比 1,4-环己烷二甲醇[J]. 工业催化, 2015(10): 76—82.
- ZANG Han, ZHU Xiao-fang, ZHU Tian-song, et al. CuZnAl Catalyst was Used to Prepare the Suitable Higher Than 1, 4 - Cyclohexane Two Methanol[J]. Industrial Catalysis, 2015(10): 76—82.
- [13] 赵金艳, 史军, 刘殿丽. 聚对苯二甲酸乙二醇酯 1, 4-环己烷二甲醇酯分析方法[J]. 聚酯工业, 2013(1): 56—58.
- ZHAO Jin-yan, SHI Jun, LIU Dian-li. Polyethylene Terephthalate Glycol Cyclohexane 2 1, 4 - Methyl Ester Analysis Method[J]. Polyester Industry, 2013(1): 56—58.
- [14] 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特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 Stimulants[S].
- [15] GB/T 6682—2008, 分析实验室用水规格和试验方法[S].
- GB/T 6682—2008, Water for Analytical Laboratory Use-Specification and Test Methods[S].
- [16] 程光剑, 娄阳. 2, 2, 4, 4-四甲基-1, 3-环丁二醇的合成技术及应用现状[J]. 石化技术与应用, 2013, 31(4): 342—346.
- CHEN Guang-jian, LOU Yang. Synthesis Technology and Application Status of 2, 2, 4, 4-Tetramethyl-1, 3-Cyclobutanediol[J]. Petrochemical Technology & Application, 2013, 31(4): 342—346.