Hans Journal of Food and Nutrition Science 食品与营养科学, 2018, 7(3), 153-158
Published Online August 2018 in Hans. http://www.hanspub.org/journal/hjfns
https://doi.org/10.12677/hjfns.2018.73018

Hans汉斯

Determination of Formaldehyde in Formaldehyde and 2-Cresol Polymers by Foodstuffs by HPLC

Xianjun Liu, Fadong Zhou, Xiawen Zhang, Guoliang Han, Benfa Liu, Chuangye Lai*

Cangzhou Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Cangzhou Hebei
Email: liuxianjun1981@163.com, *czszjs@126.com

Received: Jul. 12th, 2018; accepted: Jul. 24th, 2018; published: Jul. 31st, 2018

Abstract

The migration of formaldehyde in food analogues was determined by high performance liquid chromatography (HPLC). After the sample was extracted with the food simulant, 2,4-dinitrophenylhydrazone was added and reacted with formaldehyde in the soaking solution to form 2,4-dinitrophenylhydrazone. The C18 column was used as the separation column. The water (6 + 4) solution was eluted with the mobile phase, and the detection wavelength was 355 nm. The mass concentration of formaldehyde is linear in the range of 0.01 - 40.0 mg/kg. The recoveries were between 98.5% and 101.2%, and the relative standard deviations (n = 10) were not more than 1.1%. The method is applied to the detection of formaldehyde transport in formaldehyde and 2-cresol polymers. The results show that the migration of formaldehyde in acidic mimics is the largest under the same conditions of use. When contacting the same food simulator, the amount of migration increases as the contact time increases and the temperature increases.

Keywords

Liquid Chromatography, Formaldehyde Migratory Volume, Formaldehyde and 2-Cresol Polymers

高效液相色谱法检测食品接触材料甲醛和2-甲酚聚合物中甲醛的迁移量

刘宪军，周法东，张霞文，韩国良，刘本发，来创业*

沧州市产品质量监督检验所，河北 沧州
Email: liuxianjun1981@163.com, *czszjs@126.com

收稿日期：2018年7月12日；录用日期：2018年7月24日；发布日期：2018年7月31日

*通讯作者。

文章引用: 刘宪军, 周法东, 张霞文, 韩国良, 刘本发, 来创业. 高效液相色谱法检测食品接触材料甲醛和 2-甲酚聚合物中甲醛的迁移量[J]. 食品与营养科学, 2018, 7(3): 153-158. DOI: 10.12677/hjfns.2018.73018

摘　要

采用高效液相色谱法测定甲醛和2-甲酚聚合物中的甲醛在食品模拟物中的迁移规律。样品以食品模拟物进行浸泡提取后，加入2,4-二硝基苯肼，与浸泡液中的甲醛反应生成2,4-二硝基苯腙，以C18色谱柱为分离柱，以甲醇-水(6 + 4)溶液为流动相进行等度洗脱，检测波长为355 nm。甲醛的质量浓度在0.01~40.0 mg/kg范围内呈线性。对空白样品进行加标回收试验，回收率在98.5%~101.2%之间，相对标准偏差(n = 10)均不大于1.1%。该方法适用于甲醛和2-甲酚聚合物中甲醛迁移量的检测，检测结果显示，在相同的使用条件下，酸性模拟物中甲醛的迁移量最大；在接触同种食品模拟物时，甲醛的迁移量随着接触时间的延长和温度的升高而增加。

关键词

液相色谱法，甲醛迁移量，甲醛和2-甲酚聚合物

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

1. 引言

2016 年 11 月 1 日国家卫生计生委对甲醛和 2-甲酚的聚合物等 4 种食品相关产品新品种的安全性评估材料审查并通过。本次批准甲醛和 2-甲酚的聚合物作为食品接触材料及制品用树脂新品种用于涂料中，该聚合物作为涂料的主要成膜物质，是涂料体系的基本组成部分。美国食品药品管理局批准该物质用于食品接触用涂料，欧洲委员会将其所有单体列入食品接触用涂料使用物质清单中。但是该聚合物在生产过程中易造成甲醛的残留，在使用过程中消费者使用不当，都有可能陆续释放出游离甲醛，从而有可能迁移到食物中被摄入人体内。甲醛是国际公认的致癌物质，具有致突变性和生殖毒性，损害人的肝功能和神经系统，该聚合物的特定迁移限量为 15 mg/kg [1]。

目前，测定食品接触材料及制品甲醛的方法主要有乙酰丙酮分光光度法、变色酸分光光度法和示波极谱法等。变色酸分光光度法灵敏度较低，方法稳定性差，特别是受乙醛、酚等的影响较大，故在应用上受到很多限制。示波极谱法操作简单、选择性好，但是对试样的前处理要求比较高，使用的滴汞电极有污染。高效液相色谱法已被用于皮革、食品、化妆品等产品中甲醛的测定[2] [3] [4] [5]。本工作使用毒性小的甲醇与水作为流动相，建立了以 2,4-二硝基苯肼作为甲醛衍生剂，用高效液相色谱法测定甲醛和2-甲酚聚合物中甲醛的方法，并用不同食品模拟物、不同的接触时间和温度对甲醛的迁移规律进行了研究[6]-[11]。

2. 材料与方法

2.1. 材料与试剂

甲醇、乙酸、乙醇、乙腈为色谱纯，购于赛默飞世尔科技有限公司；无水硫酸钠、2,4-二硝基苯肼，购于天津科密欧化学试剂有限公司；甲醛标准溶液(BW3450)购于中国计量科学研究院。

2.2. 仪器与设备

Waters2695 高效液相色谱配备四元梯度泵、在线真空脱气机、自动进样器、恒温柱温箱、PDA 检测

器 Waters 公司；DiamonsilC18 色谱柱(150 mm × 2.1mm, 5 μm)北京迪马科技有限公司；Milli-Q 密理博超纯制水机默克密理博公司；BK-80A 超声波振荡器 济南巴克超声波科技有限公司；湘智 TGL21M 高速离心机长沙湘智离心机仪器有限公司；电热鼓风干燥箱北京科伟永兴仪器有限公司；立式灭菌器山东新华医疗器械股份有限公司。

2.3. 方法

2.3.1. 色谱条件

流动相流速 0.5 mL/min，进样量：20 μL，柱温：40℃，以 60%甲醇为流动相 A，以水为流动相 B，等度洗脱。

2.3.2. 食品模拟物及接触条件的选择

考虑到该类产品的实际使用条件，最终选定了 4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇及精炼玉米油 5 种食品模拟物进行甲醛迁移实验。考察相同迁移条件下，甲醛在上述 5 种食品模拟物中的迁移情况，再以迁移量最大的食品模拟物为主线，考察不同迁移试验时间和迁移试验温度对甲醛迁移量的影响。具体检测条件见表 1。

2.3.3. 样品前处理

样品的前处理采用迁移测试池法，用量筒量取食品模拟物装入烧瓶中，将烧瓶及迁移测试池放入恒温设备中，使之达到试验温度，另取试样装入从恒温设备中取出的测试池中，重新装配迁移测试池，将装有食品模拟物的烧瓶从恒温设备中取出，通过加注孔将食品模拟物从烧瓶转移至迁移测试池中，记录加入的食品模拟物体积。将迁移测试池放回已达到试验温度的恒温设备中，试验结束后，将迁移测试池从恒温设备取出进行下一步试验[12] [13]。分别移取浸泡液 2.00 mL 至已装有 4 mL 乙腈的 10 mL 容量瓶中，加入 2,4-二硝基苯肼 0.5 mL，放置 1 h 后，在仪器工作条件下进行测定。

2.3.4. 方法分析

选取阴性样品，按试验方法进行加标回收和精密度试验，每个加标水平平行测定 10 次，计算相对标准偏差(RSD)，结果见表 2，色谱图见图 1。

由表 2 可知：平均回收率在 98.5~101.2 之间，测定值的相对标准偏差在 0.5%~1.1%之间，说明本方法的精密度和准确度良好，适合该聚合物甲醛迁移量的检测。

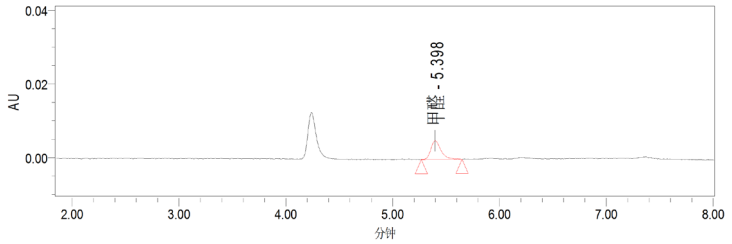
Table 1. Detection condition
表 1. 拟考察的接触条件

温度 / 时间	20℃	40℃	70℃	100℃	121℃	175℃ (仅限植物油)
1 h	※	※	※	※	※	※
2 h	※	※	※	※	※	※
4 h	※	※	※	※	※	×
6 h	※	※	※	※	※	×
24 h	※	※	※	×	×	×
3 d	※	※	×	×	×	×
10 d	※	※	×	×	×	×

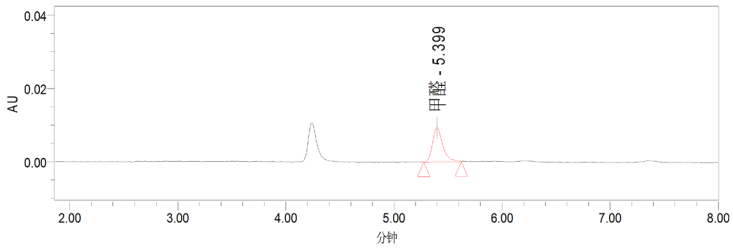
“※”为拟考察的条件，“×”为不考察的条件。

Table 2. Precision and recovery test results (n = 10)
表 2. 精密度和回收试验结果(n = 10)

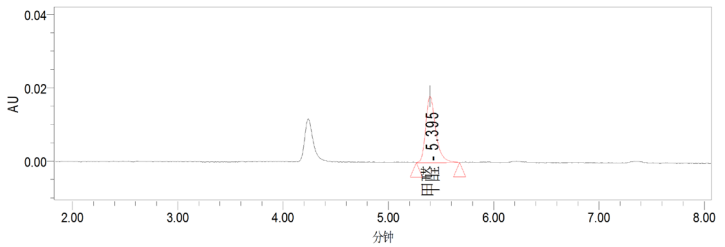
添加浓度/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%
0.2	98.5	1.1
0.5	99.2	0.9
1.0	100.2	0.6
2.0	101.2	0.5



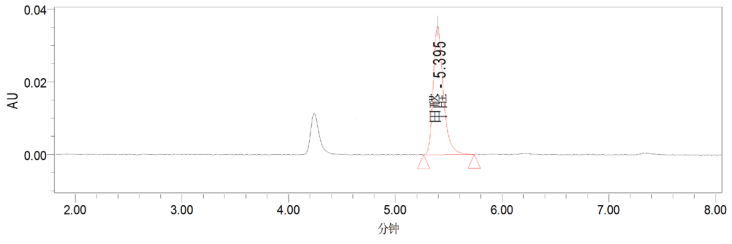
0.2 mg/kg



0.5 mg/kg



1.0 mg/kg



2.0 mg/kg

Figure 1. Chromatogram of the sample
图 1. 样品的色谱图

3. 结果与分析

1) 相同的温度和接触时间下，不同食品模拟物中甲醛迁移量及其迁移规律，选择 70℃，2 h 的条件进行迁移试验。

从图 2 可知，在相同的温度和接触时间下，甲醛在酸性食品模拟物中迁移量最大，甲醛在植物油中的溶解性较差，在植物油中甲醛的迁移量也相应最小。

2) 相同的接触时间和食品模拟物，不同温度下的甲醛迁移量及其迁移规律，选择 4%乙酸，2 h 的条件进行迁移试验。

从图 3 可知，在相同的接触时间和食品模拟物下，随着温度的升高，甲醛迁移量呈明显递增趋势。

3) 相同的温度和食品模拟物，不同时间下的甲醛迁移量及其迁移规律，选择 4%乙酸，70℃的条件进行迁移试验。

从图 4 可知，在相同的温度和食品模拟物下，接触时间越久甲醛迁移量越大。

4) 相同的温度和食品模拟物，不同时间下的甲醛迁移量及其迁移规律，选择玉米油，175℃的条件进行迁移试验。

从图 5 可知，在 175℃下玉米油为食品模拟物，甲醛迁移量较小且变化不大。

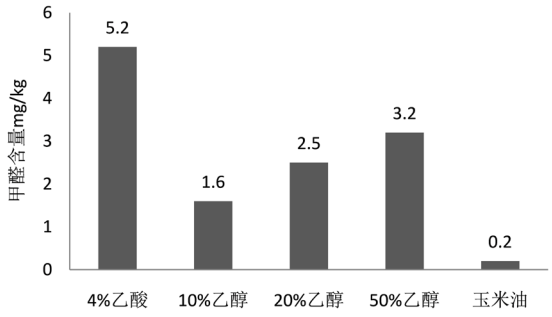


Figure 2. The migration of formaldehyde in different food simulants
图 2. 不同食品模拟物中甲醛的迁移量

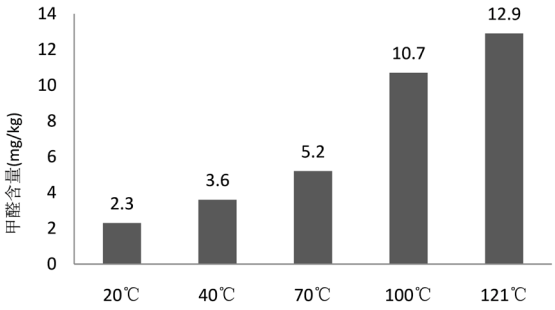


Figure 3. The migration of formaldehyde at different temperatures
图 3. 不同温度下甲醛的迁移量

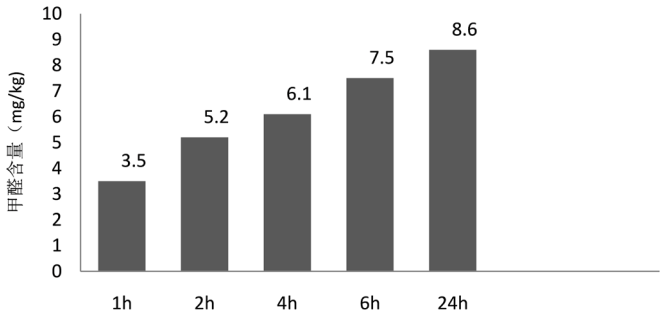


Figure 4. The migration of formaldehyde at different times
图 4. 不同时间下甲醛的迁移量

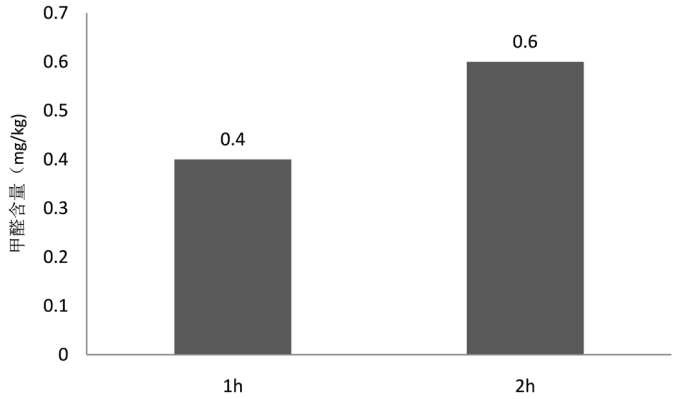


Figure 5. The migration of formaldehyde at different times
图 5. 不同时间下甲醛的迁移量

4. 结论

该方法具有简单、快速、灵敏度高、分析结果准确、重复性好等优点，可用于甲醛和 2-甲酚聚合物中甲醛迁移量的检测。同时分析了不同食品模拟物、不同接触时间和温度条件下甲醛的迁移规律，在相同的使用条件下，甲醛在酸性模拟物中迁移量最大；在相同的食品模拟物中，甲醛的迁移量随着接触时间的延长和温度的升高呈上升趋势。

参考文献

[1] 国家卫生计生委. 关于 N,N,N’,N’-四(2-羟丙基)己二酰胺等 4 种食品相关产品新品种的公告[R].

[2] 张晓凤, 项锦欣, 付钰洁. 甲醛检测方法研究进展[J]. 重庆工学院学报, 2007, 21(1): 140-143.

[3] 柏林洋, 李方实. 微量甲醛检测方法的研究进展[J]. 化工时刊, 2005, 19(5): 58-51.

[4] 孙静, 邓力, 卢益. 高效液相色法测定水中甲醛[J]. 中国环境监测, 2011, 27(10): 74-76.

[5] 陈笑梅, 施旭霞, 朱卫建, 等. 高效液相色谱直接测定甲醛衍生物反应条件的研究[J]. 分析化学, 2004, 32(11): 1421-1425.

[6] 张旭龙, 封顺, 黄艳, 等. 超高效液相色谱法快速测定马口铁罐包装内涂层中痕量游离甲醛[J]. 四川大学学报, 2014, 51(6): 1262-1264.

[7] 王小虎, 吴葵霞, 张鹏. 高效液相色谱法对白酒中甲醛含量的测定研究[J]. 辽宁化工, 2012, 41(6): 639-640.

[8] 任凯, 张仁和. 高效液相色谱法测定海产品中的甲醛含量[C]. 中华预防医学会首届学术年会, 2002(8): 468-468.

[9] 彭科怀, 陈江, 赵年华, 等. 高效液相色谱法测定啤酒中微量甲醛方法研究[J]. 西南民族学报: 自然科学版, 2000, 26(2): 159-162.

[10] 王连珠, 王登飞, 梁鸣, 等. 高效液相色谱法测定化妆品中甲醛[J]. 理化检验-化学分册, 2006, 42(9): 726-725.

[11] 吴云钊, 庄景新, 曹民. 高效液相色谱法测定密胺餐具水性模拟液中的甲醛[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(13): 2730-2731.

[12] 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].

[13] GB 31604.1-2015 食品接触材料及制品迁移试验通则[S].

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD
   下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2166-613X，即可查询
2. 打开知网首页 http://cnki.net/
   左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：http://www.hanspub.org/Submission.aspx
期刊邮箱：hjfns@hanspub.org