

高效液相色谱法测定聚乳酸吸管中甲醛迁移量

Migration quality of formaldehyde in the polylactic acid straw detected by HPLC

胡云 邹勇平 周元元 王帅 梁志春

HU Yun ZOU Yongping ZHOU Yuanyuan WANG Shuai LIANG Zhichun

(扬州市食品药品检验检测中心, 江苏 扬州 225000)

(Yangzhou Centre for Food and Drug Control, Yangzhou, Jiangsu 225000, China)

摘要:目的:建立用于准确检测聚乳酸吸管中甲醛在水和酸性食品模拟液中迁移量的检测方法。方法:优选的色谱条件为:流动相水—乙腈($V_{\text{水}}:V_{\text{乙腈}}$ 为55:45),柱温35℃,检测波长355 nm。优化的柱前衍生条件:酸性2,4-二硝基苯肼溶液中冰乙酸体积分数为1.5 mL/100 mL (pH 3.07),2,4-二硝基苯肼用量为甲醛物质的量的4倍,反应温度为45℃,反应时间为40 min。结果:衍生化产物甲醛-2,4-二硝基苯肼标准溶液在1.008~70.560 $\mu\text{g/mL}$ 的范围内线性方程为 $y=55.247\ 0x-3.849\ 4$,相关系数为0.999 5;对应的甲醛检出限为0.066 mg/kg,定量限为0.22 mg/kg,且衍生化产物甲醛-2,4-二硝基苯肼在13.5 h内稳定;甲醛三水平加标试验的平均回收率在92.6%~104.1%,标准偏差($n=6$)在0.4%~3.3%。在迁移温度为5,40,100℃,迁移时间为3 h的试验条件下,甲醛从一次性聚乳酸吸管到3种食品模拟液(水、3%冰乙酸水溶液、4%冰乙酸水溶液)的最大迁移量为1.839 mg/kg,小于中国及欧盟规定的15 mg/kg的特定迁移量要求。结论:该方法准确、高效,适用于聚乳酸吸管中甲醛迁移量的检测。

关键词:聚乳酸吸管;甲醛;高效液相色谱;2,4-二硝基苯肼;迁移

Abstract: Objective: A formaldehyde detection method was established for the accurate analysis of the migration of formaldehyde in water and acid simulants from the polylactic acid straws. Methods: The preferred chromatographic conditions were: mobile phase water-acetonitrile ($V_{\text{water}}:V_{\text{acetonitrile}}$ of 55:45), column temperature of 35℃, detection wavelength of 355 nm. The optimized 2, 4-dinitrophenylhydrazine derivative

conditions were: the acetic acid in acidic 2, 4-dinitrophenylhydrazine solution of 1.5 mL/100 mL (pH 3.07), the molar ratio of 2, 4-dinitrophenylhydrazine of quadruple formaldehyde, the reaction temperature of 45℃, and the reaction time of 40 min. Results: The linear equation of formaldehyde-2,4-dinitrobenzene was $y=55.247\ 0x-3.849\ 4$ within 1.008 to 70.560 $\mu\text{g/mL}$, with the correlation coefficient of 0.999 5. The detection limit of the corresponding formaldehyde was 0.066 mg/kg, and the quantification limit of which was 0.22 mg/kg. The formaldehyde-DNPH was stable within 13.5 hours. The average recovery of simulants spiking with formaldehyde in 3 levels was from 92.6% to 104.1%, with SD ($n=6$) of 0.4% to 3.3%. The maximum migration of formaldehyde from disposable polylactic acid straws to three food simulants (water, 3% acetic acid solution, 4% acetic acid solution) was 1.839 mg/kg, less than the specific migration requirement of 15 mg/kg stipulated by China and the European Union. Conclusion: This method is accurate and efficient enough to apply for the analysis of formaldehyde migration from polylactic acid straws.

Keywords: polylactic acid straws; formaldehyde; high performance liquid chromatography; 2,4-dinitrophenylhydrazine; migration

聚乳酸(polylactic acid, PLA)吸管在(58±2)℃的弱光环境下,经过70 d左右的时间即可完全降解^[1],其初始原料来自玉米、甜菜、土豆等天然可再生资源,是一种环保、可再生、可持续的新型生物基食品接触材料^[2]。当前,包括中国在内的许多国家陆续出台了禁塑令^[3-4],遏止一次性塑料吸管的使用。PLA吸管安全无害、对环境友好,具备商业应用的基本特性^[2],成为了替代传统的聚丙烯(polypropylene, PP)吸管的主要选择。

PLA材料通常与聚酯混合以改善其抗冲击性^[5-6],

基金项目:江苏省市场监管局科技计划资助(编号:KJ207546)

作者简介:胡云(1979—),女,扬州市食品药品检验检测中心高级工程师,硕士。E-mail: hy@yzzjs.com

收稿日期:2022-11-16 改回日期:2023-11-23

当聚酯部分添加三聚氰胺甲醛树脂时,甲醛会从这些食品接触材料中迁移出来^[7]。甲醛具有毒性,中国及欧盟规定,塑料等食品接触材料中甲醛的特定迁移限量为 15 mg/kg^[8-9]。据报道^[10-11],德国、荷兰对市场上生物基餐具的产品抽检中,有 11%左右的样品甲醛迁移量超过限量要求,最高达到了 247 mg/kg。为了保障消费者的安全,亟需对 PLA 吸管这种新型生物基食品接触材料中的甲醛进行迁移测试并进行安全性评估。目前,中国规定的食品接触材料中甲醛迁移量的测定方法为乙酰丙酮分光光度法和变色酸分光光度法^[12]。2,4-二硝基苯肼(2,4-dinitrophenylhydrazine, DNPH)柱前衍生高效液相色谱法^[13-14]与分光光度法相比具有更高的灵敏度,在分析领域中更常被选择用于醛类的测定。普遍认为,衍生化法的甲醛检测灵敏度受衍生化试剂 DNPH 的 pH 值、物质的量、反应温度、反应时间的影响^[15-16],但是不同的产品,优化的衍生条件并不完全相同。

据统计^[17],饮料水、果蔬汁、茶饮料的消费占据了我国饮料总消费量的前列,试验选择用水模拟饮料和茶饮料,用酸性模拟液模拟果蔬汁饮料。酸性模拟液为国内外常用的 4 mL/100 mL 冰乙酸的水溶液和 3 mL/100 mL 冰乙酸的水溶液。根据 PLA 吸管在冷冻饮品、常温饮品、热烫饮品下的实际使用情况,设计相应温度条件,研究 PLA 吸管中甲醛的迁移行为,并进行相应的安全性评估,旨在为这种新型食品接触材料的市场监管提供一定的技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

PLA 吸管:市售;

色谱柱:Eclipse Plus C₁₈ (4.6×150 mm, 3.5 μm), 美国 Agilent 公司;

预柱:Agilent EP-C₁₈ 柱,美国 Agilent 公司;

甲醛标准物质溶液(质量浓度为 1 002 mg/L)、甲醛-DNPH 肼标准溶液(质量浓度为 1 008 mg/L):色谱级,美国 o2si 公司;

2,4-二硝基苯肼(纯度 98%):色谱纯,上海麦克林生化科技有限公司;

甲醇、乙腈:色谱纯,默克化工技术(上海)有限公司;

冰乙酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

超纯水:自制。

1.1.2 主要仪器设备

高效液相色谱仪(配置 DAD 检测器):1260 型,美国 Agilent 科技有限公司;

Milli-Q 超纯水仪:Reference 型,密理博(上海)贸易有限公司;

酸度计:S210-K 型,梅特勒托利多科技(中国)有限

公司;

电子分析天平:XSR204 型,梅特勒托利多科技(中国)有限公司;

精密恒温箱:DH611C 型,雅马拓科技贸易(上海)有限公司;

数显恒温水浴锅:HH-4 型,常州国华电器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 色谱条件 色谱柱:Eclipse Plus C₁₈ (4.6×150 mm, 3.5 μm);预柱:Agilent EP-C₁₈ 柱;流动相:水—乙腈($V_{\text{水}}:V_{\text{乙腈}}=55:45$);流速 1.0 mL/min,柱温 35℃,进样量 20 μL;吸收波长 355 nm。

1.2.2 甲醛-DNPH 肼标准工作溶液配制 分别准确吸取 1 008 mg/L 甲醛-DNPH 肼标准溶液 0.01, 0.1, 0.2, 0.4, 0.7 mL 于 10 mL 棕色容量瓶中,加乙腈定容至刻度,配得质量浓度为 1.008, 10.08, 20.16, 40.32, 70.56 μg/mL 的甲醛-DNPH 肼标准工作溶液。此系列标准溶液每次临用前现配。

1.2.3 DNPH 衍生化试剂的配制 准确称取 0.673 3 g DNPH 于 100 mL 棕色容量瓶中,先加入 50 mL 乙腈,然后加入 1.5 mL 冰乙酸,超声 20 min 至完全溶解,最后用乙腈定容至刻度,配得浓度为 33.3 mmol/L、冰乙酸含量为 1.5%的 DNPH 溶液。此溶液可于 5℃避光保存 2 周,临用前进一步稀释至 2.664 mmol/L,此浓度是标准曲线最高浓度点对应的甲醛浓度的 4 倍。

1.2.4 柱前衍生化反应 迁移试验结束后,取 5 mL 酸性食品模拟液的浸泡液,与 5 mL 浓度为 2.664 mmol/L、冰乙酸含量为 1.5%的 DNPH 衍生化试剂在 45℃反应 40 min,反应结束后迅速置于冰水浴中冷却 5 min,经 0.45 μm 针头过滤器过滤后待上机分析;对于用水作为食品模拟液的浸泡液,从中取 4.85 mL,加入 0.15 mL 冰乙酸,使其中冰乙酸体积含量达到 3%,其余衍生化条件与酸性食品模拟液的浸泡液相同。

1.2.5 甲醛的迁移试验 采用 GB 5009.156—2016 中的全浸法,以水、3%冰乙酸的水溶液、4%冰乙酸的水溶液为食品模拟液,对一次性 PLA 吸管进行迁移测试。迁移测试模拟了一次性 PLA 吸管在冷饮、温饮、热饮 3 种温度条件下的使用情况,分别为 5, 40, 100℃,浸泡时间 3 h。迁移测试结束后,将浸泡液与 DNPH 进行衍生化反应,对反应液进行高效液相色谱分析,外标法定量,计算 PLA 吸管水及酸性食品模拟液中甲醛的迁移量,结果表示为每千克食品模拟液中甲醛迁移的毫克数。在设定的迁移试验条件下,未观察到 PLA 吸管任何物理性能(如变形、融化、溶胀等)的改变。

1.2.6 多因素方差分析 以摩尔量倍数和冰乙酸含量为“固定因子”,以甲醛反应率为“因变量”,选用“全因子”模

型,分析所有因子的主效应和交互效应。

1.2.7 数据统计分析及图谱绘制软件 仪器分析软件: Agilent OpenLAB CDS-Acquisition(版本 2.4.0.628);统计分析软件: IBM SPSS Statistics 26;图谱绘制软件: Origin 2021。

2 结果与分析

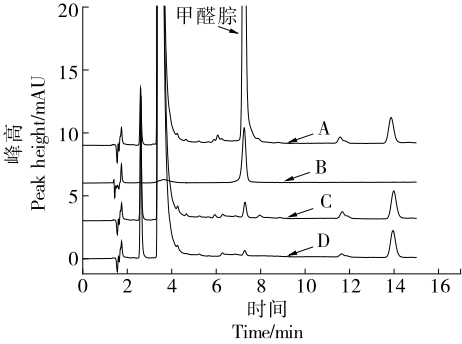
2.1 色谱条件优化

2.1.1 流动相和柱温 有研究^[18-19]表明,流动相的极性和柱温会影响甲醛-2,4 二硝基苯腙的保留时间和峰面积,增加流动相中乙腈的比例、升高柱温,苯腙的保留时间会提前。试验中,当 $V_{\text{水}}:V_{\text{乙腈}}$ 为 50:50 或 52.5:47.5,柱温为 20~40 ℃时,苯腙较快出峰,保留时间为4~8 min,但是色谱峰普遍拖尾,影响定量结果的准确度,与 Graceffa 等^[20]的试验结果一致。当 $V_{\text{水}}:V_{\text{乙腈}}$ 为 60:40、柱温为 20~40 ℃时,苯腙的出峰时间较晚,为 11~14 min,影响检验的时效性。因此,试验重点考虑了 $V_{\text{水}}:V_{\text{乙腈}}$ 为 55:45 或 57.5:42.5 的色谱条件(见表 1)。由表 1 可知,当柱温为 40 ℃时,苯腙的峰面积响应值最高,但 Eclipse Plus C₁₈ 柱长期在 40 ℃使用容易老化。因此,试验重点研究了柱温在 35 ℃及以下, $V_{\text{水}}:V_{\text{乙腈}}$ 为 55:45 或 57.5:42.5 的色谱条件。经统计分析,该色谱条件下,苯腙的峰面积差异不显著($P=0.469>0.05$),保留时间差异显著($P=0.000<0.05$),最终选择出峰时间较快的色谱条件,即 $V_{\text{水}}:V_{\text{乙腈}}$ 为 55:45,柱温 35 ℃,此时,苯腙色谱峰的保留时间为 7.845 min。从样品色谱图(图 1)来看,甲醛-2,4 二硝基苯腙与杂质实现了有效分离,分离度为 1.9,此外,食品模拟液中含有少量的甲醛,需要在结果的计算中扣除。

表 1 甲醛-DNPH 腙在不同色谱条件下的保留时间和峰面积

Table 1 Retention time and peak area of formaldehyde-DNPH under different chromatographic conditions

流动相比例 ($V_{\text{水}}:V_{\text{乙腈}}$)	柱温/ ℃	保留时间/ min	峰面积/ (mAU·s)
57.5:42.5	40	8.680	5 788.404 2
55:45	40	7.381	5 754.094 7
57.5:42.5	35	9.276	5 610.641 8
55:45	35	7.845	5 572.224 6
57.5:42.5	30	9.910	5 426.965 9
55:45	30	8.358	5 414.194 3
57.5:42.5	25	10.637	5 254.493 6
55:45	25	8.922	5 247.464 8
57.5:42.5	20	11.490	5 115.916 6
55:45	20	9.562	5 112.161 8



A. 迁移试验后加标的模拟液 B. 甲醛标准溶液 C. 迁移试验后的模拟液 D. 模拟液

图 1 甲醛-2,4 二硝基苯腙的色谱图

Figure 1 Chromatogram of formaldehyde-DNPH

2.1.2 检测波长 用 DAD 检测器对甲醛-2,4 二硝基苯腙标准品进行光谱扫描,在 356 nm 处有最大光吸收。紫外光谱扫描通常会有 2 nm 左右的偏移,且检测波长在 354~360 nm 并不会影响目标化合物的检测灵敏度^[21-22],因此选择 355 nm 作为甲醛-2,4 二硝基苯腙的检测波长。

2.2 甲醛衍生条件优化

2.2.1 反应温度和反应时间 研究了反应温度在 25~85 ℃、反应时间在 0~60 min,甲醛与 DNPH 的反应率,结果见图 2。温度和时间在一定程度上能促进甲醛的衍生化反应,但是过高的温度和过长的时间则不利于衍生化反应。当反应温度为 25,35 ℃时,甲醛与 DNPH 衍生形成甲醛-2,4 二硝基苯腙的反应率达不到 90%。当温度升高至 45 ℃及以上时,甲醛的衍生化反应率能达到 100%,由于测量误差,甲醛-2,4 二硝基苯腙的反应率在 100%上下波动,但是差异并不显著($P=0.400>0.05$)。但是在 85 ℃反应 40 min 以后,甲醛的衍生化反应率则迅速下降,并且在 60 min 时大幅降低至 70%,同时可观察到红棕色的沉淀。在反应刚开始时,温度对甲醛衍生化反应率的影响较低,所有温度组中甲醛的衍生化反应率

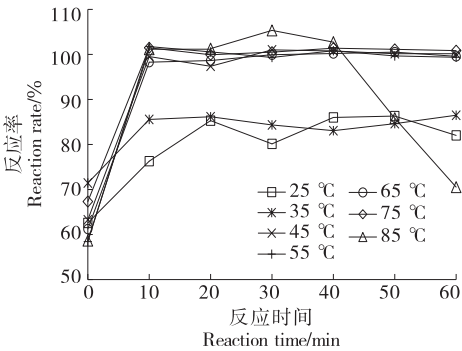


图 2 反应温度和反应时间对甲醛反应率的影响

Figure 2 Effects of the temperature and the time on the formaldehyde reaction rate

均低于 71%，10 min 后，25、35℃ 试验组甲醛的衍生化反应率分别达到了 76% 和 85%，其他试验组的衍生化反应率则迅速升高至 100% 附近。40 min 时，除了 25、35℃ 试验组甲醛的衍生化反应率稳定在 86% 和 83%，其他试验组的衍生化反应率则基本稳定在 100%。因此，优化的反应温度为 45℃，反应时间为 40 min。

2.2.2 DNPH 溶液中冰乙酸含量和 DNPH 用量 研究了 DNPH 溶液中冰乙酸含量分别为 1%，1.5%，2%，3%，4%，DNPH 用量分别为甲醛物质的量的 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 倍时，甲醛与 DNPH 的反应率，采用全因子试验设计，每组重复试验 3 次，用统计分析软件估算主效应和交互效应，结果见表 2。由表 2 可知，不仅物质的量倍数和冰乙酸含量的主效应显著 ($P=0.000<0.05$)，物质的量倍数和冰乙酸含量的交互效应也显著 ($P=0.002<0.05$)。进一步对物质的量倍数和冰乙酸含量进行简单效应分析，结果见图 3 和图 4。图 3 中，同一冰乙酸浓度，甲醛反应率随 DNPH 物质的量的增加而增加^[23]，同一摩尔量，冰乙酸含量在 1.5% 和 4.0%，即对应的 DNPH 溶液酸度分别为 pH 3.07、2.05 时，甲醛反应率有最大值，与 Rezende 等^[15] 和 Lin 等^[24] 的试验结果一致。羰基化合物与质子化肼的反应涉及 3 种反应机理^[25]：① 羰基化合物

与质子化肼形成加合物，中性肼在亲核反应中攻击羰基碳；② 质子化肼直接攻击羰基碳形成质子化腙；③ 酸催化下肼攻击羰基碳，C—N 的形成与脱水进程具有 pH 依赖性，而腙的形成则是这几种反应机理互相竞争的结果。当冰乙酸含量为 1.0% (pH 4.02) 时，pH 值较高，羰基质子化和脱水进程受阻，表现为较低的反应率。随着冰乙酸含量的增加，pH 值降低，反应率增加。当冰乙酸含量增加至 2% (pH 2.75) 时，中性肼有进一步质子化的趋势，氮孤对电子的亲核攻击受阻，反应率降低。此后，随着冰乙酸含量的进一步增加，质子化肼直接攻击羰基碳的反应进程占主导地位，反应率也随之逐渐上升。同样的趋势在图 4 中也可以观察到。由于 DNPH 的量过低，甲醛的反应率不能达到 100%，DNPH 的量过高，形成的巨大色谱峰产生的峰拖尾会干扰目标化合物的分析^[26]，因此，优化的 DNPH 用量为甲醛物质的量的 4 倍，冰乙酸含量为 1.5%。

2.3 方法参数的确认

如图 5 所示，甲醛-DNPH 腙标准溶液在 1.008~70.560 μg/mL 的质量浓度范围内线性方程为 $y = 55.247 0x - 3.849 4$ ，相关系数为 0.999 5，对应的甲醛检出限为 0.066 mg/kg，定量限为 0.22 mg/kg。在国标甲醛检测方法^[12]中，乙酰丙酮分光光度法的检出限为 0.02 mg/dm²，

表 2 方差分析之 DNPH 的酸度和物质的量的倍数对甲醛反应率的影响[†]

Table 2 Effects of acidity and molar ratio of DNPH on formaldehyde reaction rate analyzed by ANOVA

来源	III 类平方和	自由度	均方	F	显著性
修正模型	13 293.143	49	271.289	36.635	0.000
截距	1 450 862.594	1	1 450 862.594	195 927.178	0.000
摩尔量倍数	1 556.617	4	389.154	52.552	0.000
冰乙酸含量	11 177.295	9	1 241.922	167.711	0.000
摩尔量倍数×冰乙酸含量	559.231	36	15.534	2.098	0.002
误差	740.511	100	7.405		
总计	1 464 896.249	150			
修正后总计	14 033.655	149			

[†] 因变量为反应率； $R^2=0.947$ (调整后 $R^2=0.921$)。

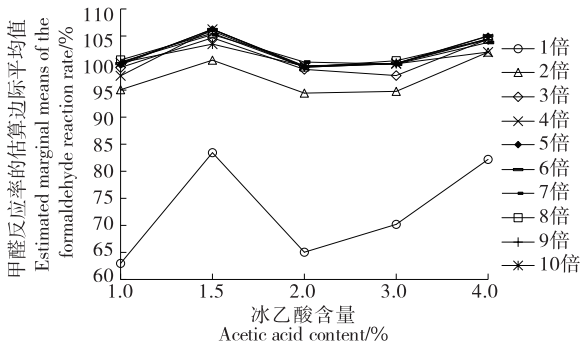


图 3 不同物质的量的倍数在冰乙酸含量上的简单效应
Figure 3 Simple effects of different molar ratio on acetic acid content

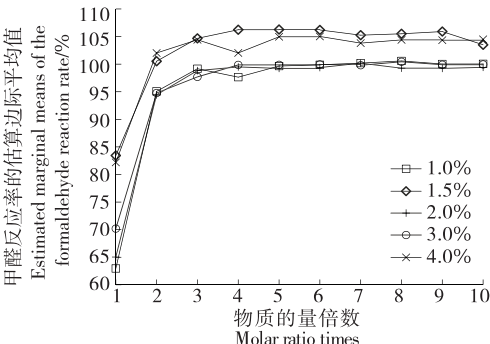


图 4 不同冰乙酸含量在物质的量倍数上的简单效应
Figure 4 Simple effects of different acetic acid content on molar ratio

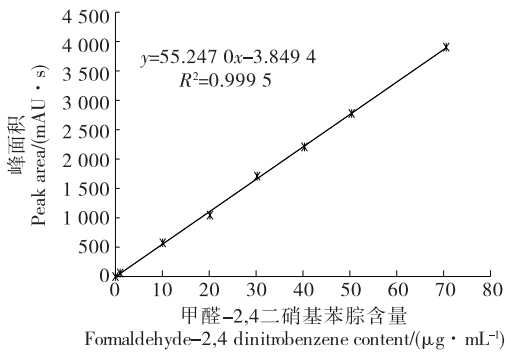


图5 甲醛-2,4 二硝基苯腙标准曲线

Figure 5 Standard curve of formaldehyde-DNPH

变色酸分光光度法的检出限为 0.04 mg/dm²,按照 1 kg 为 6 dm²的换算系数,这两种比色法的甲醛检出限分别为 0.12,0.24 mg/kg,可见,液相色谱法更为灵敏。

将甲醛的衍生化产物在常温条件下放置 4.5,9.0,13.5 h,浓度变化无显著性差异($P=0.959>0.05$),此检测方法具有一定的稳定性。

分别向水、3%冰乙酸的水溶液、4%冰乙酸的水溶液 3 种食品模拟液中加入 2.0,20.0,40.1 μg/mL 的甲醛标准溶液,与 DNPH 溶液进行衍生化反应,试验重复 6 次,结果见表 3。甲醛加标的平均回收率在 92.6%~104.1%,标准偏差(SD)在 0.4%~3.3%,回收率和精密度试验的结果均符合标准规定^[27]的检测方法确认的技术要求。

表3 甲醛衍生化反应的回收率与精密度

Table 3 Recovery and precision of formaldehyde derivatization ($n=6$)

食品模拟液	加标水平/(μg · mL ⁻¹)			/%
	2.0	20.0	40.1	
水	92.6±2.5	93.8±0.9	94.4±0.4	
3%冰乙酸水溶液	94.8±1.8	95.8±0.4	104.1±0.4	
4%冰乙酸水溶液	94.7±2.1	95.5±3.3	96.6±1.4	

2.4 PLA 吸管中甲醛迁移量

对市售的 3 种 PLA 吸管进行迁移试验,甲醛迁移的结果见表 4。随着迁移温度的升高,甲醛迁移量逐渐增加^[23],在 100 ℃的高温组中,甲醛迁移量远高于 40 ℃的常温组和 5 ℃的低温组,甲醛在酸性模拟液中的迁移量显著高于在水中的($P=0.00<0.05$),但是在两种酸性模拟液中的迁移量没有显著差异($P=0.308>0.05$)。经检测,PLA 吸管中的甲醛在 100 ℃的酸性模拟液中迁移量最高,为 1.839 mg/kg,远小于甲醛特定迁移量 15 mg/kg 的限量要求^[8-9]。可见,试验的 PLA 吸管无论是用于低温饮品、常温饮品、热饮或是水、酸性饮品,其甲醛迁移量并不是一个显著的能引起安全问题的因素,但是,对 PLA 吸管客观准确的安全性评估仍取决于今后的产品市场抽检。

表4 PLA 吸管中甲醛的迁移情况[†]

Table 4 Migration of formaldehyde in PLA straws ($n=3$)

PLA 吸管	食品模拟液	迁移温度/℃		
		5	40	100
白色平口细弯管	水	0.299±0.057	0.451±0.031	0.822±0.053 ^a
	3%冰乙酸水溶液	0.279±0.069	0.331±0.032	1.346±0.018 ^b
	4%冰乙酸水溶液	0.327±0.002	0.340±0.002	1.313±0.027 ^b
黑色尖口粗直管	水	0.295±0.046	0.510±0.033	1.446±0.039 ^a
	3%冰乙酸水溶液	0.310±0.044	0.642±0.021	1.826±0.025 ^b
	4%冰乙酸水溶液	0.337±0.012	0.637±0.006	1.839±0.015 ^b
绿色尖口中直管	水	0.304±0.056	0.512±0.034	1.374±0.048 ^a
	3%冰乙酸水溶液	0.317±0.013	0.627±0.016	1.661±0.008 ^b
	4%冰乙酸水溶液	0.338±0.011	0.614±0.007	1.717±0.018 ^b

[†] 小写字母不同表示甲醛迁移量差异显著(沃勒—邓肯法,α=0.05)。

3 结论

采用优化的 2,4-二硝基苯肼柱前衍生化法检测聚乳酸吸管中甲醛迁移量,方法的检出限为 0.066 mg/kg,灵敏度优于国标检测方法。以 3 种市售的 PLA 吸管为试验样品,设计了水、3%冰乙酸水溶液、4%冰乙酸水溶液 3 种食品模拟液,5,40,100 ℃ 3 种迁移温度,迁移时间为 3 h 的迁移试验,研究了 PLA 吸管中甲醛在该迁移条件

下的迁移行为,检测结果表明,甲醛最大迁移率为 1.839 mg/kg,符合国家标准规定的特定迁移率的限量要求。将来需要对市场上更多来源的 PLA 吸管进行甲醛的迁移试验,以准确评估这种新型食品接触材料的安全性。

参考文献

[1] WANG F, NAN Z H, SUN X L, et al. Characterization of

- degradation behaviors of PLA biodegradable plastics by infrared spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 279: 121376.
- [2] RAJESHKUMAR G, SESHADRI S, DEVNANI G, et al. Environment friendly, renewable and sustainable poly lactic acid (PLA) based natural fiber reinforced composites: A comprehensive review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 310: 127483.
- [3] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 关于扎实推进塑料污染治理工作的通知(发改环资〔2020〕1146号) [EB/OL]. (2020-07-17) [2022-07-17]. https://www.ndrc.gov.cn/xwdt/tzgg/202007/t20200717_1235903.html?code=&state=123. National Development and Reform Commission People's Republic of China. A notice of steady impetus for the plastic pollution control (Development and reform of environmental resources[2020] 1145) [EB/OL]. (2020-07-17) [2022-07-17]. https://www.ndrc.gov.cn/xwdt/tzgg/202007/t20200717_1235903.html?code=&state=123.
- [4] United Nations Environment Programme (UNEP). Single-use plastics: A roadmap for sustainability[R/OL]. [2022-07-17]. <https://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/25496>.
- [5] AVERSA C, BARLETTA M, CAPPIELLO G, et al. Compatibilization strategies and analysis of morphological features of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)/poly (lactic acid) PLA blends: A state-of-art review [J]. *European Polymer Journal*, 2022, 173: 111304.
- [6] 张文博. PBAT 基生物降解薄膜材料的研究进展[J]. *塑料包装*, 2022, 32(2): 33-38.
- ZHANG W B. Research progress in PBAT based biodegradable film materials[J]. *Plastics Packaging*, 2022, 32(2): 33-38.
- [7] ZHANG H, WENG Y X. Safety risks of plant fiber/plastic composites (PPCs) intended for food contact: A review of potential hazards and risk management measures[J]. *Toxics*, 2021, 9: 343.
- [8] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 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: GB 9685—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 209.
- The National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National standards for food safety: Standard for the use of additives used for food contact materials and products: GB 9685—2016 [S]. Beijing: China Standards Press, 2017: 209.
- [9] European Union. Commission regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food (text with EEA relevance) [EB/OL]. (2011-01-15) [2022-08-22]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:32011R0010&from=EN>.
- [10] BOUMA K, WIJK K D K, SIJM D T H M. Migration of formaldehyde from 'biobased' bamboo/melamine cups: A Dutch retail survey[J]. *Chemosphere*, 2022, 292: 133439.
- [11] BVL. Gesundheitliche risiken bei "cof-fee-to-go"—bechern [EB/OL]. (2019-11-26) [2022-08-22]. https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Pressemitteilungen/01_lebensmittel/2019/2019_11_26_PI_Jahrespressekonferenz_2019.html.
- [12] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 甲醛迁移量的测定: GB 31604.48—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 1-6.
- The National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National standards for food safety: Food contact materials and products: Determination of formaldehyde migration: GB 31604.48—2016 [S]. Beijing: China Standards Press, 2017: 1-6.
- [13] LIMA L, RANDÃO P, DONEGATTI T, et al. 4-Hydrazinobenzoic acid as a derivatizing agent for aldehyde analysis by HPLC-UV and CE-DAD[J]. *Talanta*, 2018, 187: 113-119.
- [14] XIA L, DU Y Q, XIAO X H, et al. One-step membrane protected micro-solid-phase extraction and derivatization coupling to high-performance liquid chromatography for selective determination of aliphatic aldehydes in cosmetics and food[J]. *Talanta*, 2019, 202: 580-590.
- [15] REZENDE F B, CHEIBUB A M, NETTO A D P, et al. Determination of formaldehyde in bovine milk using a high sensitivity HPLC-UV method [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 134: 383-389.
- [16] STAFIEJ A, PYRZYNSKA K, RANZ A, et al. Screening and optimization of derivatization in heating block for the determination of aliphatic aldehydes by HPLC [J]. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 2006, 69(1/2): 15-24.
- [17] 石丹, 李洲. 我国饮料产业发展现状与趋势[J]. *食品与发酵科技*, 2020, 56(4): 69-74.
- SHI D, LI Z. The development status and trend of beverage industry in China [J]. *Food and Fermentation Sciences & Technology*, 2020, 56(4): 69-74.
- [18] DENG Z F, HU K, ZHANG Y M, et al. On-cartridge derivatisation using a calixarene solid-phase extraction sorbent for facile, sensitive and fast determination of formaldehyde in beer[J]. *Food Chemistry*, 2016, 211: 314-319.
- [19] PENG Z F, LUO Y K, SONG C C, et al. A novel methodology and strategy to detect low molecular aldehydes in beer based on charged microdroplet driving online derivatization and high resolution mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2022, 383: 132380.
- [20] GRACEFFA O, KIM E, BROWELEIT R, et al. Choice of buffer in mobile phase can substantially alter peak areas in quantification of lipids by HPLC-ELSD[J]. *Journal of Chromatography B*, 2022, 1209: 123417.
- [21] BHOWMIK S, BEGUM M, HOSSAIN M A, et al. Determination of formaldehyde in wet marketed fish by HPLC analysis: A negligible concern for fish and food safety in Bangladesh [J]. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 2017, 43(3): 245-248.

(下转第 90 页)

参考文献

- [1] 王小萌, 吴文福, 尹君, 等. 基于温湿度场云图的小麦粮堆霉变与温湿度耦合分析[J]. 农业工程学报, 2018, 34(10): 260-266.
WANG X M, WU W F, YIN J, et al. Coupling analysis of mildew and temperature and humidity in wheat grain pile based on cloud map of temperature and humidity field[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34(10): 260-266.
- [2] 尹君, 吴子丹, 张忠杰, 等. 基于多场耦合理论浅析浅圆仓局部结露机理[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(5): 90-95.
YIN J, WU Z D, ZHANG Z J, et al. Analysis of local condensation mechanism of shallow silo based on multi-field coupling theory[J]. China Journal of Grain and Oils, 2015, 30(5): 90-95.
- [3] 靳航嘉, 吴文福, 吴子丹, 等. 螺旋驱动式粮仓机器人行走机构设计与试验[J]. 农业工程学报, 2021, 37(2): 20-26.
JIN J H, WU F W, WU Z D, et al. Design and experiment of screw driven granary robot walking mechanism [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2021, 37(2): 20-26.
- [4] JOHNSON B H, JOHNSON C E, ZENTS Z. Bulk store slope adjustment: US2021276794[P]. 2021-09-09.
- [5] JIN H, LIN J, WU W, et al. Interaction mechanics model for screw-drive wheel of granary robot traveling on the loose grain terrain[J]. Journal of Field Robotics, 2022, 39(6): 827-839.
- [6] 常金攀, 果霖, 贺小梅, 等. 基于 EDEM 固液分离装置螺旋轴参数优化与试验[J]. 食品与机械, 2022, 38(7): 128-132.
CHANG J P, GUO L, HE X M, et al. Optimization and test study on parameters of helical axis based on EDEM solid-liquid separation device[J]. Food & Machinery, 2022, 38(7): 128-132.
- [7] 李博昕. 翻仓机器人结构设计及其仿真研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2021: 12.
LI B X. Structure design and simulation research of tipping robot [D]. Wuhan: Wuhan University of Light Industry, 2021: 12.
- [8] 冯硕, 王延刚, 王信锬, 等. 基于离散元方法的餐厨垃圾螺旋挤压装置性能研究[J]. 食品与机械, 2022, 38(4): 109-113.
FENG S, WANG Y G, WANG X K, et al. Study on performance of kitchen waste spiral extrusion device based on discrete element method[J]. Food & Machinery, 2022, 38(4): 109-113.
- [9] YIN Q, YU J P, SONG S Y, et al. Research on structural parameters and kinematic properties of a drill-in granary grain condition detector[J]. Mech Sci, 2022, 13(2): 961-978.
- [10] DUGOFF H, EHLICH I R. Model tests of bouyant screw rotor configurations[J]. Journal of Terramechanics, 1967, 4(3): 9-22.
- [11] JANSSEN H. Versuche uber getreidedruck in silozellen[J]. Vercin Deutcher Ingenieure, 1895, 39: 1 045.
- [12] ZHANG D, ZHANG M, ZHANG Q, et al. Method to detect granary storage weight based on the Janssen model[J]. Grain Oil Science Technology, 2018(1): 20-27.
- [13] JANOSI Z. The analytical determination of drawbar pull as a function of slip for tracked vehicles in defarmable soils[C]// The 1st International Conference. Torino, Italy: International Society for Terrain-Vehicle Systems, 1961: 707-726.
- [14] WONG J Y. Theory of ground vehicles[M]. New York: John Wiley & Sons, 2022: 115.
- [15] DING L, DENG Z, GAO H, et al. Interaction mechanics model for rigid driving wheels of planetary rovers moving on sandy terrain with consideration of multiple physical effects[J]. Journal of Field Robotics, 2015, 32(6): 827-859.
- [16] 董平. 新型粮面机器人行走结构的设计与优化[D]. 长春: 吉林大学, 2021: 16.
DONG P. Design and optimization of walking structure of new grain surface robot[D]. Changchun: Jilin University, 2021: 16.
- (上接第 56 页)
- [22] WAHED P, RAZZAQ M A, DHARMAPURI S, et al. Determination of formaldehyde in food and feed by an in-house validated HPLC method[J]. Food Chemistry, 2016, 202: 476-483.
- [23] 谢永萍, 李慧勇, 席绍峰, 等. 高效液相色谱法测定密胺餐具中甲醛单体迁移量[J]. 理化检验: 化学分册, 2015, 51(6): 810-813.
XIE Y P, LI H Y, XI S F, et al. Determination of formaldehyde content in melamine wares by HPLC [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2015, 51(6): 810-813.
- [24] LIN Y L, WANG P Y, HSIEH L L, et al. Determination of linear aliphatic aldehydes in heavy metal containing waters by high-performance liquid chromatography using 2, 4-dinitrophenylhydrazine derivatization [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1 216: 6 377-6 381.
- [25] CUSTER T G, KATO S, BIERBAUM V M, et al. Gas-phase kinetics and mechanism of the reactions of protonated hydrazine with carbonyl compounds. Gas-phase hydrazone formation: kinetics and mechanism [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(9): 2 744-2 754.
- [26] FANG S Y, LIU Y Y, HE J H, et al. Determination of aldehydes in water samples by coupling magnetism-reinforced molecular imprinting monolith microextraction and non-aqueous capillary electrophoresis [J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1 632: 461602.
- [27] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 实验室质量控制规范 食品理化检测: GB/T 27404—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011: 1-6.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Laboratory quality control standard: Food physical and chemical testing: GB/T 27404—2008 [S]. Beijing: China Standards Press, 2011: 1-6.