

HPLC 测定聚丙烯餐具中 12 种抗氧化剂迁移量

王国军¹, 叶海云², 洪瑜隆¹, 林铿¹

(1.台州市质量技术监督检测研究院, 台州 318000; 2.三门县食品药品检验检测中心, 台州 317100)

摘要: **目的** 建立高效液相色谱法, 测定聚丙烯餐具中 12 种抗氧化剂的迁移量。**方法** 采用蒸馏水、质量分数为 3% 的乙酸溶液、质量分数为 10% 的乙醇溶液、质量分数为 20% 的乙醇溶液、质量分数为 50% 的乙醇溶液、异辛烷、聚 2, 6-二苯基乙烷这 7 种食品模拟物浸提聚丙烯餐具中的 12 种抗氧化剂, 经高效液相色谱-二极管阵列检测器测定, 利用外标法进行定量。**结果** 质量浓度为 5.0~100.0 mg/L 的范围内, 12 种抗氧化剂线性关系良好, $R^2 \geq 0.9995$, 检出限为 0.5~2.0 mg/L, 平均回收率在 87.1%~98.7%, 相对标准偏差在 0.8%~3.1%。**结论** 利用 HPLC 法测定聚丙烯餐具中 12 种抗氧化剂的迁移量, 该方法操作简便、快速、灵敏, 可为食品接触材料中抗氧化剂分析提供参考。

关键词: 聚丙烯; 餐具; 抗氧化剂; 高效液相色谱; 迁移量

中图分类号: TB487 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2017)23-0055-05

Migration Determination of 12 Antioxidants in Polypropylene Plastic Lunch Box by HPLC

WANG Guo-jun¹, YE Hai-yun², HONG Yu-long¹, LIN Keng¹

(1.Taizhou Institute of Quality and Technical Supervision and Inspection, Taizhou 318000, China;

2.Sanmen County Food and Drug Inspection Center, Taizhou 317100, China)

ABSTRACT: The work aims to establish the high performance liquid chromatographic method for the migration determination of 12 antioxidants in polypropylene plastic lunch boxes. 12 antioxidants in polypropylene plastic lunch box were extracted with seven food stimulants such as distilled water, 3% (mass fraction) acetic acid solution, 10% (mass fraction) ethanol solution, 20% (mass fraction) ethanol solution, 50% (mass fraction) ethanol solution, isooctane, poly 2, 6-phenylethane, determined by HPLC-DAD and quantified in the external standard method. The results showed that, within the range of 5.0~100.0 mg/L (mass concentration), 12 antioxidants had good linear relation, $R^2 \geq 0.9995$, the detection limit was 0.5~2.0 mg/L, the average recovery rate was 87.1%~98.7%, and the relative standard deviation was 0.8%~3.1%. The method (HPLC) used to determine the migration of 12 antioxidants in polypropylene plastic lunch boxes is simple, rapid and sensitive, and it can provide reference for the analysis on the antioxidants in food contact materials.

KEY WORDS: polypropylene; plastic lunch box; antioxidant; high performance liquid chromatography; migration

塑料饭盒是日常生活中常见的一种由食品级塑料原料制成的塑料容器, 在其生产加工过程中常加入一些抗氧化剂, 用来抑制或延缓塑料饭盒在生产、贮存和使用过程中因光、热、氧等因素而发生的氧化反应, 常见的抗氧化剂主要有叔丁基茴香醚 (BHA)、2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT)、没食子酸丙酯 (PG)^[1-2]。研究表明, 部分抗氧化剂可从聚合物材

料迁移到食品中, 若长期摄入可能对有机体的生殖、发育、神经系统、免疫系统等产生多方面的影响^[1-2], 比如 BHA 和 BHT 具有致癌性, 特丁基对苯二酚 (TBHQ) 具有致突变性^[3-4]。我国 GB/T 9685—2016、美国《联邦规章法典》第 21 卷 180 章^[1]、欧盟 EEC 指令 (2007/19/EC 和 2008/39/E)^[5-6]均规定了塑料包装材料中抗氧化剂向食品或食品模拟物中的特定

收稿日期: 2017-04-17

基金项目: 浙江省质量技术监督局计划 (20140274)

作者简介: 王国军 (1981—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为食品相关产品、化工产品质量安全。

迁移量。

目前针对抗氧化剂的测定方法主要有气相色谱法^[7]、气相色谱-质谱法^[8-9]、液相色谱法^[10-13]、液相色谱-串联质谱法^[14]等,研究对象主要为食品、化妆品、纺织品,但关于聚丙烯餐具中抗氧化剂迁移量的报道较少。这里拟采用高效液相色谱法,建立聚丙烯餐具中12种抗氧化剂向蒸馏水、质量分数为3%的乙酸溶液、质量分数为10%的乙醇溶液、质量分数为20%的乙醇溶液、质量分数为50%的乙醇溶液、异辛烷、聚2,6-二苯基苯乙烷这7种食品模拟物迁移的分析方法。

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂:叔丁基茴香醚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、特丁基对苯二酚、Antioxidant 300、Antioxidant

1024、Antioxidant 1035、Antioxidant 2246、Irganox 129、Irganox 697、Irganox 1098、Irganox 3052、Irganox 3114,质量分数均大于等于98%,上海安谱实验科技股份有限公司,具体化合物信息见表1;聚2,6-二苯基苯乙烷,60~80目,200 nm,杭州凯德轻工产品技术服务有限公司;甲醇、乙腈,色谱纯,德国默克公司;乙酸、乙醇、异辛烷,均为化学纯,国药集团化学试剂北京有限公司。

主要仪器:Agilent 1260型高效液相色谱仪,美国Agilent公司;MS3 digital型旋涡混合器,德国IKA公司;SK2510LHC超声波萃取仪,上海科导公司;CPA2250D型电子天平,德国赛多利斯公司;Hei-VAP旋转蒸发仪,德国Heidolph公司。

制备12种抗氧化剂标准溶液:分别准确称取各种抗氧化剂标准品0.10 g,用乙腈溶解并定容至100 mL棕色容量瓶中,即可制得质量浓度为1 mg/mL的标准储备液。

表1 12种抗氧化剂化合物信息
Tab.1 The information on 12 antioxidant compounds

序号	名称	CAS登录号	分子式	相对分子质量	保留时间/min
1	BHA	25013-16-5	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180.25	5.06
2	Antioxidant 300	96-69-5	C ₂₂ H ₃₀ O ₂ S	358.54	9.13
3	Antioxidant 1024	32687-78-8	C ₃₄ H ₅₂ N ₂ O ₄	552.80	11.16
4	TBHQ	1948-33-0	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166.22	12.09
5	Irganox 1098	23128-74-7	C ₄₀ H ₆₄ N ₂ O ₄	636.95	14.27
6	BHT	128-37-0	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	17.34
7	Antioxidant 2246	119-47-1	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	340.50	19.28
8	Irganox 697	70331-94-1	C ₄₀ H ₆₀ N ₂ O ₈	696.91	22.46
9	Irganox 3052	61167-58-6	C ₂₆ H ₃₄ O ₃	394.55	24.27
10	Antioxidant 1035	41484-35-9	C ₃₈ H ₅₈ O ₆ S	642.93	27.18
11	Irganox 129	35958-30-6	C ₃₀ H ₄₆ O ₂	438.68	31.34
12	Irganox 3114	27676-62-6	C ₄₈ H ₆₉ N ₃ O ₆	784.08	37.29

1.2 色谱条件

色谱柱为Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C18柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);柱温为35℃;流动相A为乙腈;流动相B为水;流速为1.0 mL/min;进样量为10 μL;检测波长为224和276 nm。梯度洗脱程序:0~10 min, A的体积分数为75%;10~15 min, A的体积分数为85%;15~40 min, A的体积分数为95%;40~45 min, A的体积分数为75%。

1.3 样品前处理

1.3.1 食品模拟物的选择

聚丙烯餐具在日常生活中可能接触各类食品,因此需要选择不同的食品模拟物浸泡聚丙烯餐具。EU 10/2011指令规定了食品接触塑料材料和制品中的组

分迁移检测的基本规定,包括测试方法、试验对象、模拟液、试验条件、特殊情况等,推荐的食品模拟物分别为蒸馏水(水性食品)、乙酸溶液(3%,酸性食品)、乙醇溶液(10%,乙醇质量分数不超过10%的食品)、乙醇溶液(20%,乙醇质量分数不超过20%的食品)、乙醇溶液(50%,乙醇质量分数不超过50%的食品、牛奶制品、水包油食品)、异辛烷(油性食品)、聚2,6-二苯基苯乙烷(干性食品)。

1.3.2 非干性食品模拟物

分别取200 mL食品模拟物(蒸馏水、乙酸溶液(3%)、乙醇溶液(10%)、乙醇溶液(20%)、乙醇溶液(50%)、异辛烷)浸泡聚丙烯餐具,然后分别移取20 g食品模拟物浸泡液,45℃蒸发近干,准确加入1 mL乙腈涡旋溶解,经0.45 μm微孔滤膜过滤,

供 HPLC 检测。

1.3.3 干性食品模拟物

用 200 g 聚 2, 6-二苯基苯乙烷食品模拟物浸泡聚丙烯餐具，称取 20 g 浸泡物，加入 20 mL 异辛烷，超声萃取 30 min，萃取液于 45 ℃蒸发近干，准确加入 1 mL 乙腈涡旋溶解，经 0.45 μm 微孔滤膜过滤，供 HPLC 检测。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

采用高效液相色谱-二极管阵列检测器，在波长为 200 ~ 400 nm 的范围内，对 12 种抗氧化剂进行波长扫描。扫描结果显示，12 种抗氧化剂紫外吸收曲线较为相似，在 224 和 276 nm 附近均有较强的吸收峰，故选择 224 和 276 nm 作为检测波长。

2.2 色谱柱的选择

为了获得 12 种抗氧化剂良好的分离度和峰形，比较了 BEH 柱、Eclipse XDB-C18 柱和 HSS SB C18 柱对质量浓度为 10.0 mg/L 的 12 种抗氧化剂分离的效果。当色谱柱为 BEH 或 HSS SB C18 柱时，12 种抗氧剂分离效果较差，部分化合物峰型出现拖尾；当使用 Eclipse XDB-C18 色谱柱时，12 种抗氧化剂分离效果较好，峰型对称且尖锐，见图 1，图 1 中的数字分别对应 12 种抗氧化剂的序号。由此，这里选择 Eclipse XDB-C18 作为色谱柱。

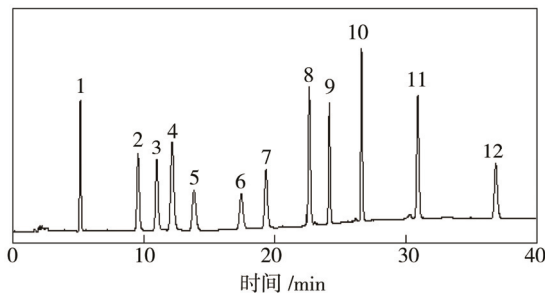


图 1 12 种抗氧剂标准品色谱
Fig.1 Chromatogram for 12 standard antioxidants

2.3 流动相配比的选择

比较了甲醇-水、乙腈-水、甲醇/乙腈-磷酸氢二铵溶液作为流动相对 12 种抗氧化剂的分离效果。结果表明，以甲醇/乙腈-磷酸氢二铵溶液为流动相时，12 种抗氧化剂的色谱峰不能实现有效分离，分离度较低；以甲醇-水或者乙腈-水为流动相时，通过梯度洗脱，可有效分离 12 种抗氧化剂，尤其是以乙腈-水为流动相时，12 种抗氧化剂的色谱峰尖锐且对称，40 min 内全部出峰，且分离度均大于 1.5。由此，这里选择乙腈-水为流动相。

2.4 线性范围、回归方程、检出限

按照 1.3 节样品前处理进行迁移试验，并按照 1.2 节的色谱条件对质量浓度为 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100.0 mg/L 的抗氧化剂混合标准溶液进行测定，并以峰面积 (y) 为纵坐标，质量浓度 (x) 为横坐标建立标准曲线，计算回归方程，结果见表 2。由表 2 可知，在质量浓度为 5.0 ~ 100.0 mg/L 线性范围内，12 种抗氧化剂线性关系较好，相关系数 $R^2 \geq 0.9995$ 。

表 2 线性关系、检出限和定量限
Tab.2 Linear relation, detection limit and quantitative limit

名称	回归方程	相关系数 R^2	检出限/ (mg·L ⁻¹)	定量限/ (mg·L ⁻¹)
BHA	$y=276.1x+16.3$	0.9996	1.0	3.0
Antioxidant 300	$y=641.3x+0.8$	0.9997	0.5	1.5
Antioxidant 1024	$y=458.3x+28.7$	0.9996	0.5	1.5
TBHQ	$y=612.7x+13.5$	0.9999	0.5	1.5
Irganox 1098	$y=646.8x+27.1$	0.9995	0.5	1.5
BHT	$y=413.1x+16.2$	0.9996	0.5	1.5
Antioxidant 2246	$y=315.6x+7.4$	0.9997	0.5	1.5
Irganox 697	$y=193x+21.3$	0.9998	2.0	6.0
Irganox 3052	$y=217x+21.4$	0.9996	1.0	3.0
Antioxidant 1035	$y=349x+18.9$	0.9999	0.5	1.5
Irganox 129	$y=316x+14.5$	0.9995	1.0	3.0
Irganox 3114	$y=225x+21.7$	0.9997	2.0	6.0

按上述测定方法，以信噪比为 3 所对应的目标物的含量作为方法的检出限，以信噪比为 10 所对应的目标物的含量作为方法的定量限，检测结果表明，12 种抗氧化剂的检出限在 0.5 ~ 2.0 mg/L，定量限在 1.5 ~ 6.0 mg/L，这说明该方法具有较高的灵敏度。

2.5 加标回收率、精密度

在不含目标化合物的空白样品中添加 5.0, 50.0 和 100.0 mg/L 这 3 个水平的 12 种抗氧化剂混合标准溶液，测定加标回收率和精密度，测得结果见表 3。由表 3 可知，12 种抗氧化剂在 7 种食品模拟物中平均回收率在 87.1% ~ 98.7% 之间，相对标准偏差 (RSD) 在 0.8% ~ 3.1%。这说明该方法具有较好的准确度和精密度。

2.6 实际样品的检测

按上述方法，随机测定市售 20 份聚丙烯餐具中抗氧化剂迁移量，结果发现，20 份聚丙烯餐具中，有 4 份聚丙烯餐具异辛烷浸泡液中检测出含有抗氧化剂 BHT，质量浓度在 0.7 ~ 2.4 mg/L 之间，但在蒸

表3 加标回收率和精密度 ($n=6$)
Tab.3 Recoveries and precision ($n=6$)

名称	添加质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均检测值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
BHA	5.0	4.6	91.1	1.6
	50.0	46.1	92.2	2.1
	100.0	92.2	92.2	2.5
Antioxidant 300	5.0	4.4	88.7	1.8
	50.0	45.9	91.7	0.9
	100.0	91.2	91.2	1.7
Antioxidant 1024	5.0	4.5	89.2	2.1
	50.0	45.6	91.1	2.6
	100.0	92.1	92.1	2.1
TBHQ	5.0	4.6	91.1	2.6
	50.0	46.1	92.2	2.9
	100.0	92.2	92.2	2.5
Irganox 1098	5.0	4.4	88.7	1.1
	50.0	45.9	91.7	2.2
	100.0	91.2	91.2	2.7
BHT	5.0	4.5	89.2	1.9
	50.0	45.6	91.1	2.1
	100.0	92.1	92.1	2.1
Antioxidant 2246	5.0	4.8	96.6	1.6
	50.0	47.2	94.4	2.1
	100.0	94.4	94.4	2.5
Irganox 697	5.0	4.4	88.7	1.8
	50.0	48.4	96.7	0.8
	100.0	96.4	96.4	1.7
Irganox 3052	5.0	4.5	89.4	2.6
	50.0	45.8	91.6	2.6
	100.0	94.6	94.6	2.6
Antioxidant 1035	5.0	4.9	98.7	2.6
	50.0	47.2	94.4	2.9
	100.0	94.4	94.4	2.5
Irganox 129	5.0	4.4	87.1	3.1
	50.0	48.4	96.7	2.2
	100.0	96.4	96.4	2.7
Irganox 3114	5.0	4.5	89.4	1.9
	50.0	45.8	91.6	2.1
	100.0	94.6	94.6	2.6

馏水、乙酸溶液 (3%)、乙醇溶液 (10%)、乙醇溶液 (20%)、乙醇溶液 (50%)、聚 2,6-二苯基苯乙烷等浸泡液中均未检出,这说明该餐具存在一定的食品安

全风险隐患,不太适合接触油性食品。实际样品测定色谱见图 2。

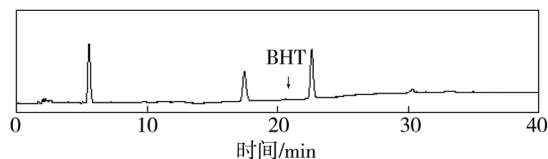


图2 实际样品测定色谱

Fig.2 Determination chromatogram of actual sample

3 结语

采用高效液相色谱法,建立了聚丙烯餐具中 5 种抗氧化剂向蒸馏水、乙酸溶液 (3%)、乙醇溶液 (10%)、乙醇溶液 (20%)、乙醇溶液 (50%)、异辛烷、聚 2,6-二苯基苯乙烷这 7 种食品模拟物迁移的分析方法。结果显示,在 5.0 ~ 100.0 mg/L 范围内,12 种抗氧化剂线性关系良好, $R^2 \geq 0.9995$; 检出限为 0.5 ~ 2.0 mg/L; 平均回收率在 87.1% ~ 98.7% 之间,相对标准偏差在 0.8% ~ 3.1% 之间。该法操作简便、快速、灵敏,对仪器要求简单,为进一步补充和完善食品接触材料中抗氧化剂分析方法提供参考。

参考文献:

- [1] 余丽, 匡华, 徐丽广, 等. 食品包装用纸中残留污染物分析[J]. 包装工程, 2015, 36(1): 6—11.
YU Li, KUANG Hua, XU Li-guang, et al. Residual Contaminant Analysis in Paper Packaging of Food[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(1): 6—11.
- [2] OZAKI A, YAMAGUEHI Y, FUJITA T. Chemical Analysis and Genotoxicological Safety Assessment of Paper and Paperboard Used for Food Packaging[J]. Food and Chemical Toxicology, 2004, 42(8): 1323—1337.
- [3] SENDÓN G R, SANCHES S A, COOPER I. Revision of Analytical Strategies to Evaluate Different Migrants from Food Packaging Materials[J]. Trends in Food Science and Technology, 2006, 17(7): 354—366.
- [4] 姚利红, 吉生军, 王静莹, 等. 塑料食品包装材料中塑料添加剂检测研究进展[J]. 分析化学进展, 2016, 6(1): 20—28.
YAO Li-hong, JI Sheng-jun, WANG Jing-ying, et al. Research Progress of Plastic Additives in Plastic Food Packaging Materials[J]. Progress in Analytical Chemistry, 2016, 6(1): 20—28.
- [5] GOURMEL C, ALEXANDRE G P, WALLER L, et al. Evaluation and Comparison of Various Separation Techniques for the Analysis of Closely-related Compounds of Pharmaceutical Interest[J]. Journal of Chromatography A, 2013(4): 172—177.
- [6] PERRENOUD A G, VEUTJEY J L, GUILLARME D. Analysis of Basic Compounds by Supercritical Fluid

- Chromatography: Attempts to Improve Peak Shape and Maintain Mass Spectrometry Compatibility[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012(21): 158—167.
- [7] 游飞明, 翁其香. 气相色谱法快速测定油脂及加工食品中的 BHA, BHT, TBHQ[J]. *福建分析测试*, 2005, 14(4): 2290—2292.
- YOU Fei-ming, WENG Qi-xiang. Rapid Determination of BHA, BHT, TBHQ in Oil and Oil Products by Gas Chromatography[J]. *Fujian Analysis & Testing*, 2005, 14(4): 2290—2292.
- [8] 向俊, 漆爱明, 毛丽秋. 中空纤维膜液相微萃取技术/气相色谱-质谱法对食品中防腐剂与抗氧化剂的测定[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(5): 560—563.
- XIAN Jun, QI Ai-ming, MAO Li-qiu. Determination of Preservatives and Antioxidants in Foods by Gas Chromatography-mass Spectrometry Combined with Hollow-fiber Membrane Liquid Phase Microextraction[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2009, 28(5): 560—563.
- [9] 雷涛, 周耀斌, 黄向荣, 等. 气相色谱-质谱法测定化妆品中抗氧化剂[J]. *理化检验(化学分册)*, 2010, 46(12): 1391—1393.
- LEI Tao, ZHOU Yao-bin, HUANG Xiang-rong, et al. Determination of Antioxidant in Cosmetics by Gas Chromatography Mass Spectrometry[J]. *Physical and Chemical Examination (Chemistry)*, 2010, 46(12): 1391—1393.
- [10] 林捷, 张彩云, 郑申西, 等. 凝胶渗透色谱-高效液相色谱法测定食品中抗氧化剂 BHA、BHT、TBHQ[J]. *中国卫生检验杂志*, 2010, 20(7): 1694—1696.
- LIN Jie, ZHANG Cai-yun, ZHENG Shen-xi, et al. Gel Permeation Chromatography High Performance Liquid Chromatography (HPLC) for the Determination of Antioxidants BHA, BHT, TBHQ[J]. *Chinese Journal of Health Testing*, 2010, 20(7): 1694—1696.
- [11] 李小梅, 宋欢, 林勤保, 等. 超高效液相色谱法测定塑料食品包装材料中的抗氧化剂及其向脂肪食品模拟物的迁移[J]. *化学研究与应用*, 2010, 22(8): 980—984.
- LI Xiao-mei, SONG Huan, LIN Qin-bao, et al. The Ultra HPLC Method for the Determination of the Antioxidants in the Plastic Food Packaging Materials and Their Analogue to Fat Food Migration[J]. *Chemical Research and Application*, 2010, 22(8): 980—984.
- [12] 宋欢, 李小梅, 林勤保. 超高效液相色谱测定市售塑料食品包装中的抗氧化剂[J]. *食品科学*, 2008, 29(9): 448—450.
- SONG Huan, LI Xiao-mei, LIN Qin-bao. Ultra High Performance Liquid Chromatography Determination of Antioxidants in Commercially Available Plastic Food Packaging[J]. *Food Science*, 2008, 29(9): 448—450.
- [13] PERRENOUD A G, BOCCARD J, VEUTJEY J L, et al. Comparison of Ultra-high Performance Supercritical Fluid Chromatography and Ultra-high Performance Liquid Chromatography for the Analysis of Pharmaceutical Compounds[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012(6): 205—213.
- [14] 陈立伟, 吴楚森, 汪毅, 等. 超高效液相色谱法同时测定食品塑料包装材料中的紫外吸收剂和抗氧化剂[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(2): 206—212.
- CHEN Li-wei, WU Chu-sen, WANG Yi, et al. Determination of Ultraviolet Packing Materials by Ultra Absorbers and Antioxidants in Plastic Food High Performance Liquid Chromatography[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35(2): 206—212.