

两种萃取溶剂对塑料食品包装材料上 有机污染物检测效果的影响

杨春莉^{1*}, 杨春瑜¹, 金东升², 李丽², 安丽娟¹, 赫美¹

(1. 哈尔滨商业大学轻工学院, 哈尔滨 150028; 2. 哈尔滨化工研究所, 哈尔滨 150020)

摘要: **目的** 检测两种萃取溶剂对塑料食品包装材料上有机污染物检测效果的影响。**方法** 分别以正己烷和无水乙醇为萃取溶剂对塑料食品包装材料上污染物进行超声提取, 提取后用旋转蒸发浓缩, 最后采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析方法以离子化方式对浓缩的污染物进行表征。**结果** 正己烷作为萃取溶剂能萃取出抗氧化剂 2, 6-二叔丁基对甲酚、增塑剂邻苯二甲酸二丁酯、油墨生产中所用的溶剂正十六烷; 乙醇作为萃取溶剂能萃取出抗氧化剂 2, 6-二叔丁基对甲酚、油墨生产中所用的溶剂正十六烷和正二十烷。**结论** 正己烷作为萃取溶剂的提取效果要比乙醇作为萃取溶剂提取效果好。

关键词: 塑料食品包装材料; 有机污染物; 增塑剂; 抗氧化剂; 气相色谱-质谱

Effects of two kinds of extraction solvent on detection of organic pollutants in plastic food packaging materials

YANG Chun-Li^{1*}, YANG Chun-Yu¹, JIN Dong-Sheng², LI Li², AN Li-Juan¹, HE Mei¹

(1. Department of Light Industry, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China; 2. Chemical Research Institute of Harbin, Harbin 150020, China)

ABSTRACT: Objective To observe the effect of the two kinds of extraction solvent on the detection of organic pollutants in plastic food packaging materials. **Methods** The residual contaminants were extracted by n-hexane and ethanol from plastic food packaging materials under ultrasonic condition, concentrated by rotary evaporator, and finally analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Results** 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), plasticizer dibutyl phthalate (DBP) and n-hexadecane solvents in printing ink were obtained using n-hexane as extraction solvent. While antioxidants 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), n-hexadecane and n-icosane were obtained using ethanol as extraction solvent. **Conclusion** The extraction effect using n-hexane as extraction solvent is better than that using ethanol as the extraction solvent.

KEY WORDS: plastic food packaging materials; organic contaminant; plasticizer; antioxidant; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

基金项目: 黑龙江省教育厅项目(12511123)

Fund: Supported by Heilongjiang Province Education Department Foundation (12511123)

*通讯作者: 杨春莉, 博士, 讲师, 主要研究方向为电泳颗粒的制备及表面改性研究。E-mail: yangclhrb@163.com

*Corresponding author: YANG Chun-Li, Doctor, Department of Light Industry, Harbin University of Commerce, Harbin 150020, China. E-mail: yangclhrb@163.com

1 引言

塑料食品包装材料在食品包装中应用非常广泛,塑料食品包装材料的形式有塑料薄膜、塑料瓶、塑料盒、塑料袋等,为了改善塑料的使用和加工性能,在塑料生产过程中会加入很多低分子量的助剂,包括抗氧化剂、增塑剂、稳定剂、润滑剂和抗静电物质等,以及在反应过程中残留的某些单体分子和低聚物,这些低分子量物质和聚合物基体不是以共价键的方式结合的,因此在一定条件下就会自由地从塑料食品包装材料向与其接触的食品中迁移,从而危害人们的身体健康^[1-6]。食品包装材料的组分迁移到食品里引起的食品安全问题已经成为人们关注的焦点问题,也是近年研究的热点问题之一^[7-11]。

为了便于食品包装行业对食品包装材料上污染物的迁移进行质量控制,研究食品包装材料可能释放的潜在迁移污染物并对其进行提取和鉴定非常重要^[12]。要有效地表征食品包装材料表面可能存在的污染物,必须使食品包装材料表面污染物的量达到分析仪器的检测最低限值,才可以有效地检测到食品包装材料表面上存在的污染物,因此适当的萃取方法和污染物分析方法是研究食品包装材料中污染物迁移到食品里的关键问题^[13],本文采用气相色谱-质谱联机(GC-MS)来表征正己烷和乙醇作为萃取溶剂对塑料食品包装材料上污染物检测效果的影响。具体是以己烷和乙醇为萃取溶剂对塑料食品包装材料上污染物进行超声辅助提取,过滤,再将得到的样品用旋转蒸发仪浓缩,得到的样品采用GC-MS表征。

2 材料与方法

2.1 材料和仪器

正己烷,分析纯(98%),天津市富宇精细化工有限公司;无水乙醇(99.7%),分析纯,天津市天新精细化工开发中心;去离子水;香飘飘的香辣花生食品袋,购自超市;超声波清洗机,JK-3200B,合肥金尼克超声仪器有限公司;循环水真空泵,SHZ-D(III),巩义市予华仪器有限责任公司;旋转蒸发仪,RE-5299,上海亚荣生化仪器厂;电子天平,JY502,上海浦春计量仪器有限公司。

2.2 实验方法

将2组分别用剪刀裁切成碎片的3g香飘飘的香辣花生食品袋(食品包装袋内壁用去离子水清洗干净),

分别用80 mL正己烷和80 mL无水乙醇在50℃条件下用超声仪超声提取30 min,提取后过滤,再用旋转蒸发仪进行浓缩,浓缩的样品采用GC-MS进行表征。

2.3 色谱条件

气相色谱-质谱联机用的是6890N/5973MSD气相色谱-质谱联用系统(美国安捷伦公司),配有化学工作站软件G170/DA Revision D.03.00, NIST98检索谱库;色谱柱:HP-5MS, 30 m×0.25 m×0.25 μm;色谱纯丙酮(美国tedia天地试剂公司)。

载气:He气(纯度99.999%);进样口温度:250℃;不分流;柱温程序:初始温度:80℃,以10℃/min速率升温至240℃并保持20 min;载气柱流速:1.0 mL/min;进样量:0.5 μL;GC-MS接口温度:280℃;离子源温度230℃;四极杆温度:150℃;离子化方式:EI;电子能量:70 eV。

3 结果与讨论

3.1 正己烷为萃取溶剂的GC-MS表征

图1是萃取溶剂为正己烷的总离子流谱图,气相色谱-质谱联机鉴定的挥发性的化合物见下面的质谱图及其说明。

总离子流谱图中对应保留时间10.358 min,在NIST98检索谱库中检索得到的物质为2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)如图2所示。BHT是国内外使用很广泛的抗氧化剂,在我国仍作为主要抗氧化剂使用,BHT的毒性主要是引起肺脏的损伤^[14]。我国规定BHT可用于方便面、速煮米、油炸食品、饼干、果仁罐头、腌腊肉和干鱼制品等制品,并规定BHT在食品中单独使用的最大允许量为0.2 g/kg^[14]。

总离子流谱图中对应保留时间11.321 min,在NIST98检索谱库中检索得到的物质为有机挥发性物质正十六烷如图3所示,正十六烷来源于油墨生产中所用的溶剂。油墨中溶剂的作用是溶解树脂,使油墨具有一定的粘度和流动性,从而在印刷时可以顺利实现油墨的转移,并控制油墨的干燥速度^[15]。

总离子流谱图中对应保留时间15.394 min,在NIST98检索谱库中检索得到的物质为邻苯二甲酸二丁酯(DBP)如图4所示,邻苯二甲酸二丁酯是最常用的增塑剂,能提高塑料的可塑性。Heudorf等^[16]的研究表明DBP对人体的危害主要是生殖系统,同时其也可以造成人体内分泌混乱。

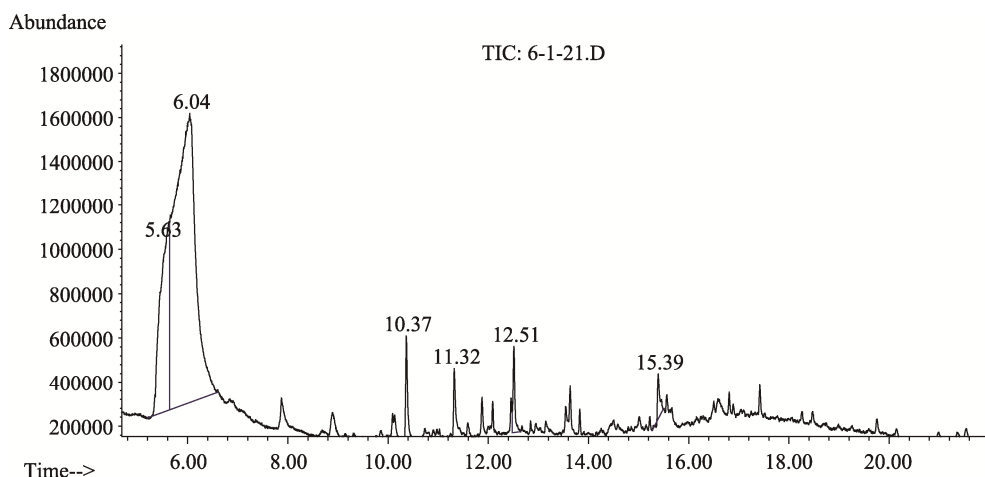


图 1 溶剂为正己烷的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of *n*-hexane as the extraction solvent

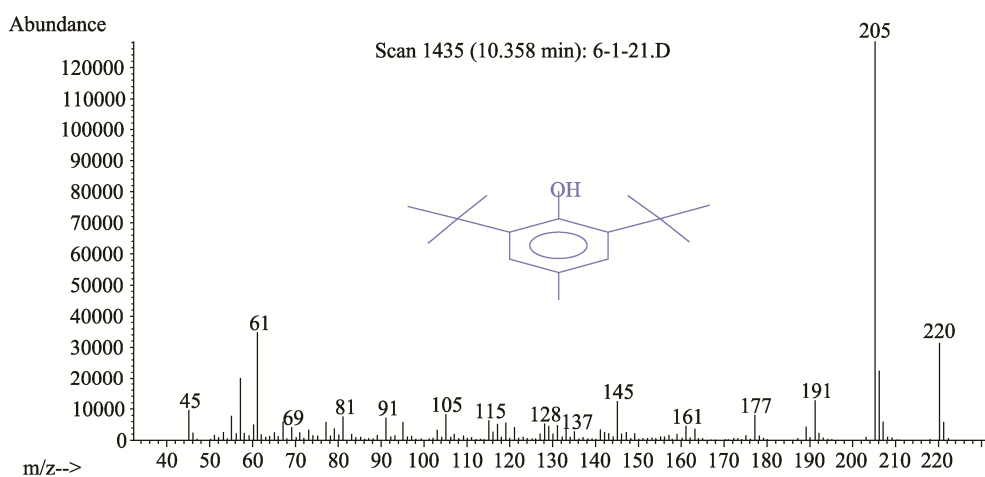


图 2 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)的质谱图

Fig. 2 Mass spectrum of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)

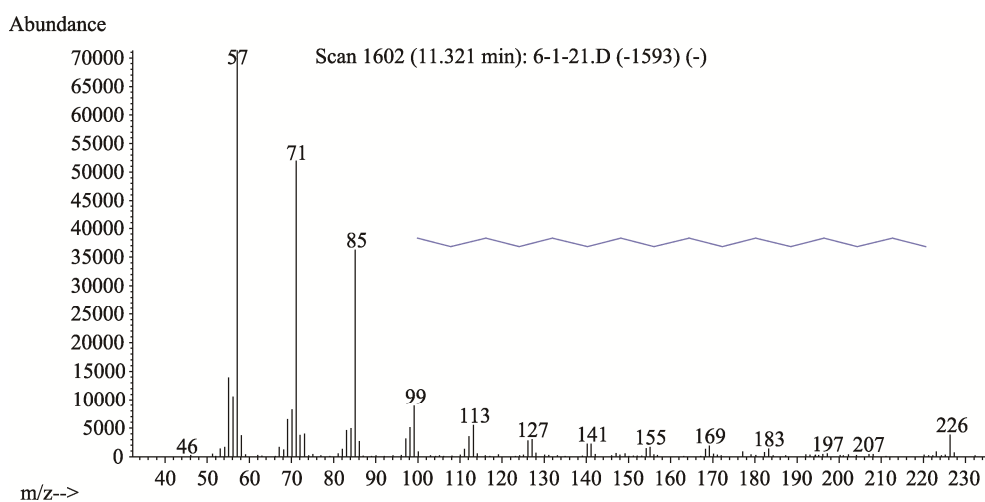


图 3 正十六烷的质谱图

Fig. 3 Mass spectrum of *n*-hexadecane

3.2 乙醇为萃取溶剂的 GC-MS 表征

图 5 是萃取溶剂为乙醇的总离子流谱图, 气相色谱-质谱联机鉴定的挥发性的化合物见下面的质谱图及其说明。

总离子流谱图中对应保留时间 10.364 min, 在 NIST98 检索谱库中检索得到的物质为 2, 6-二叔丁基对甲酚(BHT)如图 6 所示。BHT 是一种酚类抗氧化剂, 其作为食品添加剂广泛使用多年, BHT 的耐热性及稳定性好, 且价格便宜, 因此在我国仍作为主要抗氧化剂使用。目前世界上约有 40 个国家允许 BHT 作为

食品添加剂使用。世界卫生组织提出 BHT 的 ADI 为 0~0.5 mg/kg^[14]。

总离子流谱图中对应保留时间 11.327 min, 在 NIST98 检索谱库中检索得到的物质为有机挥发性物质正十六烷如图 7 所示, 正十六烷来源于油墨生产中所用的溶剂, 当承印物是塑料时, 脂肪族烃类如正十六烷是塑料油墨中常用的溶剂^[15]。

总离子流谱图中对应保留时间 15.552 min, 在 NIST98 检索谱库中检索得到的物质为有机挥发性物质正二十烷如图 8 所示, 正二十烷来源于油墨生产中所用的溶剂。

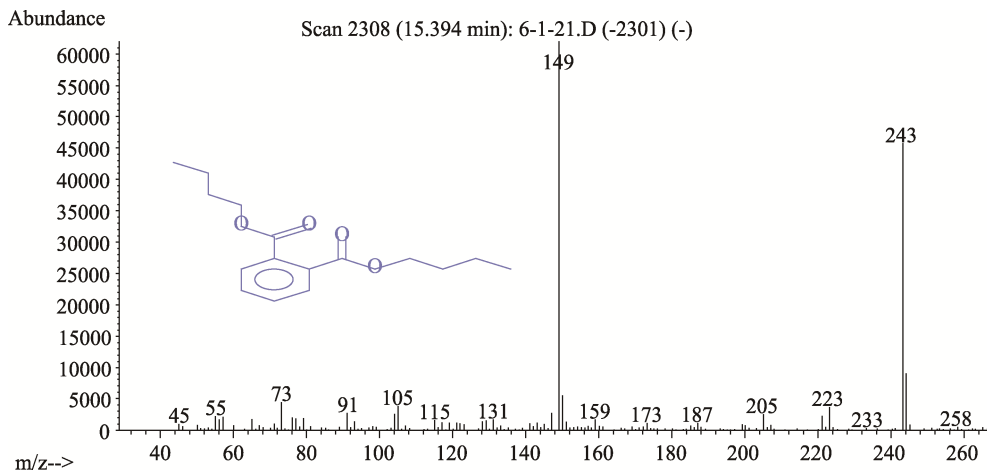


图 4 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的质谱图

Fig. 4 Mass spectrum of dibutyl phthalate (DBP)

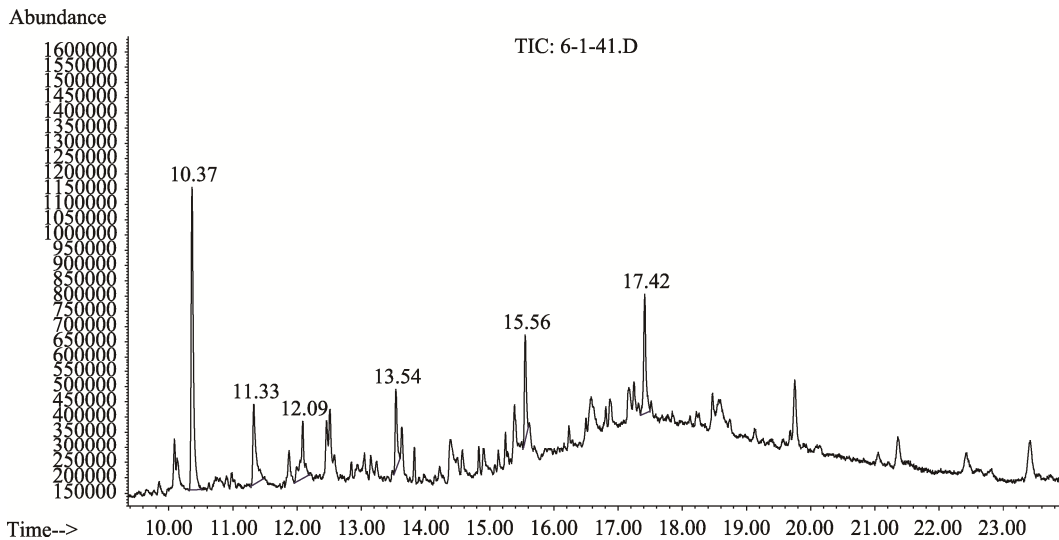


图 5 萃取溶剂为乙醇的总离子流图

Fig. 5 Total ion chromatogram of ethanol as the extraction solvent

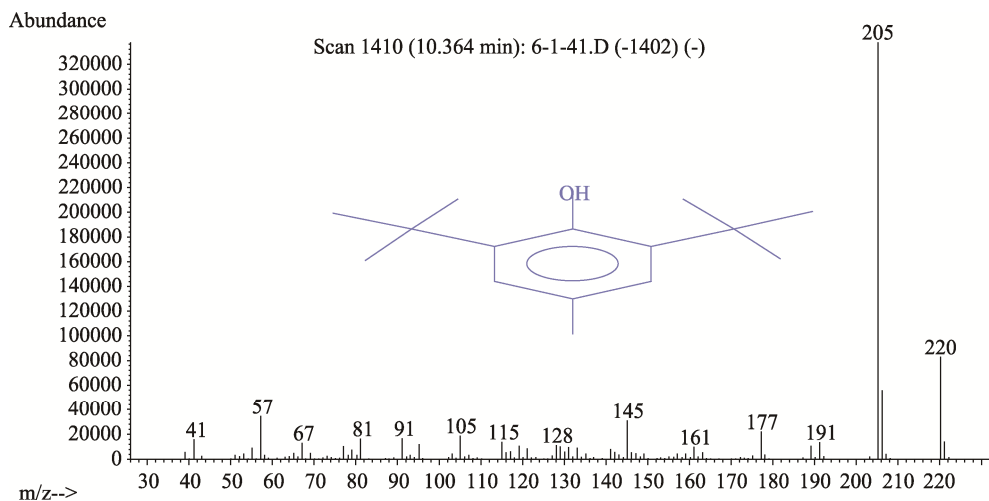


图 6 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)的质谱图
Fig.6 Mass spectrum of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)

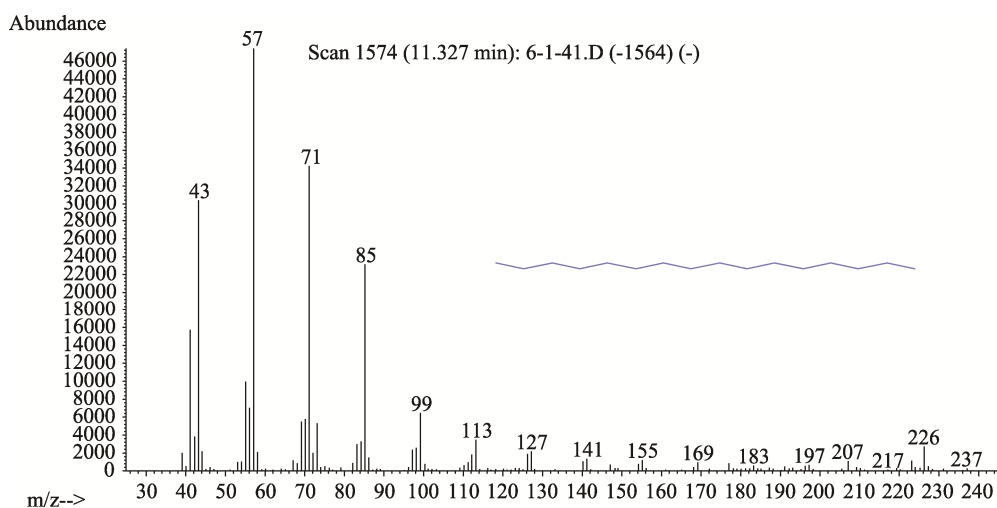


图 7 正十六烷的质谱图
Fig. 7 Mass spectrum of *n*-hexadecane

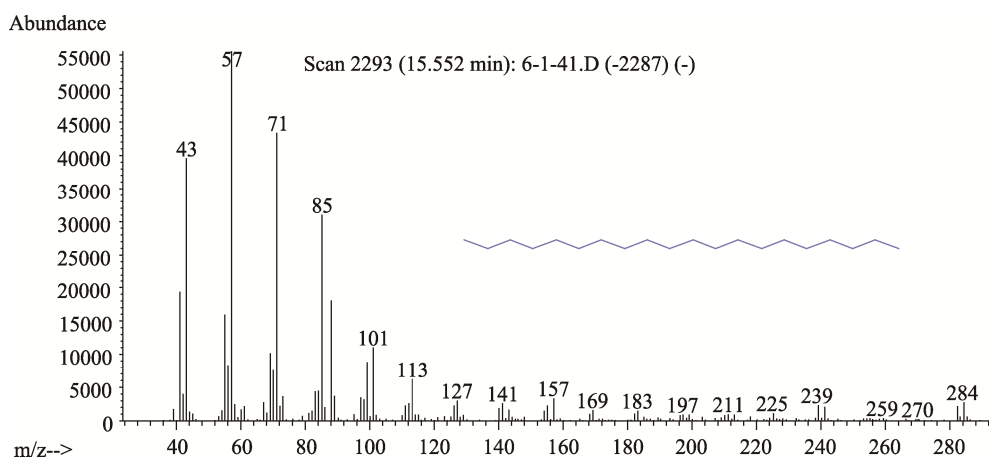


图 8 正二十烷的质谱图
Fig. 8 Mass spectrum of *n*-eicosane

4 结 语

本文研究了两种萃取溶剂对塑料食品包装材料上污染物检测效果的影响, GC-MS 分析结果表明: (1) 在本体系中, 正己烷的萃取效果明显好于乙醇, 正己烷作为萃取溶剂能萃取出 2, 6-二叔丁基对甲酚、邻苯二甲酸二丁酯、正十六烷, 乙醇能萃取出 2, 6-二叔丁基对甲酚、正十六烷、正二十烷。可见正己烷作为萃取溶剂的效果要比乙醇作为萃取溶剂的效果更好一些, 这可能是因为正己烷的极性比乙醇小, 和乙醇相比正己烷的极性和邻苯二甲酸二丁酯更接近, 因此当邻苯二甲酸二丁酯含量较低时, 正己烷能有效的萃取出邻苯二甲酸二丁酯。(2) 气相色谱-质谱联机 (GC-MS) 表征食品包装材料中有机污染物取得较好的效果, 分析出的有机污染物包括: 抗氧化剂 2, 6-二叔丁基对甲酚, 增塑剂邻苯二甲酸二丁酯, 和油墨生产中所用的溶剂正十六烷、正二十烷。

参考文献

- [1] Silva AS, Freire JM, Garcia RS, *et al.* Time-temperature study of the kinetics of migration of DPBD from plastics into chocolate, chocolate spread and margarine [J]. *Food Res Int*, 2007, 40: 679-686.
- [2] Helmroth E, Rijk R, Dekker M, *et al.* Predictive modelling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes[J]. *Trends Food Sci Technol*, 2002, 13: 102-109.
- [3] 黄肖红, 胡长鹰, 王志伟. HDPE 膜中抗氧化剂 1076 于不同浓度乙醇中的迁移研究[J]. *包装工程*, 2007, 28(12): 44-46. Huang XH, Hu CY, Wang ZW. Study on the Migration of Irganox 1076 from HDPE into Ethanol[J]. *Pack Eng*, 2007, 28(12): 44-46.
- [4] 赵电波, 张丽尧, 白艳红. 食品级塑料包装袋中邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛基酯向高温油炸食品中迁移的研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(4): 1061-1066. Zhao DB, Zhang LY, Bai YH. Migration of dibutyl phthalate and di-n-octyl phthalate in food-grade plastic packaging bags applied in fried food packaging[J]. *J Food Safe Qual*, 2013, 4(4): 1061-1066.
- [5] 焦艳娜, 丁利, 肖家勇, 等. 气相色谱-质谱法同时测定塑料包装材料中多种有毒有害物质[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(4): 981-987. Jiao YN, Ding L, Xiao JY, *et al.* Simultaneous determination of multiple harmful substances in food plastic packing materials by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *J Food Safe Qual*, 2013, 4(4): 981-987.
- [6] 马康, 汤福寿, 何雅娟, 等. 食品包装材料中 13 种增塑剂的毛细管气相色谱法测定[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(3): 284-288. Ma K, Tang FS, He YJ, *et al.* Determination of Thirteen Plasticizers in Food Plastic Packaging Materials by Capillary Column Gas Chromatography[J]. *J Instrum Anal*, 2011, 30(3): 284-288.
- [7] Huang YM, Chen SX, Bing X, *et al.* Nanosilver Migrated into Food-Simulating Solutions from Commercially Available Food Fresh Containers[J]. *Pack Technol Sci*, 2011, 24: 291-297.
- [8] Biedermann M, Grob K. GC-MS Characterization of Oligomers in Polyadipates Used as Plasticizers for PVC in Food Contact [J]. *Packaging Technol Sci*, 2006, 19: 159-178.
- [9] Biedermann M, Grob K. On-line coupled high performance liquid chromatography-gas chromatography for the analysis of contamination by mineral oil. Part 2: Migration from paperboard into dry foods: Interpretation of chromatograms[J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1255: 76-99.
- [10] 朱勇, 王志伟. 食品包装用 PVC 膜增塑剂迁移的研究[J]. *包装工程*, 2006, 27(1): 40-41. Zhu Y, Wang ZW. Migration of plasticizers in the PVC film applied in food packaging[J]. *Pack Eng*, 2006, 27(1): 40-41.
- [11] Graubardt N, Biedermann M, Fiselier K, *et al.* Further insights into the mechanism of migration from the PVC gaskets of metal closures into oily foods in glass jars[J]. *Food Addit Contam*, 2009, 26(8): 1217-1225.
- [12] Scholler D, Vergnaud JM, Bouquant J, *et al.* Safety and Quality of Plastic Food Contact Materials. Optimization of Extraction Time and Extraction Yield, Based on Arithmetic Rules Derived from Mathematical Description of Diffusion. Application to Control Strategies[J]. *Packaging Technol Sci*, 2003, 16: 209-220.
- [13] Lau OW, Wong SK. Contamination in food from packaging material [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 882: 255-270.
- [14] 庄勋, 黄晓冬, 姜声扬. 2, 6-二叔丁基对甲酚致大鼠肺巨噬细胞凋亡的作用[J]. *毒理学杂志*, 2006, 20(6): 360-363. Zhuang X, Huang XD, Jiang SY. Butylhydroxytoluene induce apoptosis to pulmonary macrophage in rat lung[J]. *J Toxicol*, 2006, 20(6): 360-363.
- [15] 凌文彦. 网印塑料油墨中溶剂的选用[J]. *网印工业*, 2007, 11: 23-26. Ling WY. Optional plastic screen printing ink solvent [J]. *Screen Printing Ind*, 2007, 11: 23-26.
- [16] Heudorf U, Mersch-Sundermann V, Angerer J. Phthalates: Toxicology and exposure[J]. *Int J Hyg Environ Health*, 2007, 210: 623-634.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



杨春莉, 博士, 讲师, 主要研究方向为电泳颗粒的制备及表面改性。
E-mail: yangclhrb@163.com