

# 食品接触材料中抗氧化剂的检测及前处理方法 研究进展

田敏<sup>1</sup>, 崔家涛<sup>2</sup>, 李常铮<sup>3</sup>, 于洪观<sup>1</sup>, 宋晓云<sup>1</sup>, 高建国<sup>4\*</sup>

(1. 山东科技大学化学与环境工程学院, 青岛 266590; 2. 山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 青岛 266500;  
3. 青岛机场出入境检验检疫局, 青岛 266108; 4. 青岛出入境检验检疫局, 青岛 266001)

**摘要:** 食品接触材料在加工过程中会加入一些抗氧化剂, 以延缓材料的老化。但抗氧化剂在与食品接触的过程中会迁移进入食品中, 危害消费者的身体健康。因此建立一种快速准确地检测食品接触材料中的抗氧化剂含量的方法是很有必要的。本文对国内外抗氧化剂检测技术进行综述, 包括样品前处理和分析检测方法, 目前主要采用超声波辅助提取法、超临界流体萃取法、微波辅助萃取法、固相萃取法、快速溶剂萃取法进行样品前处理, 红外光谱法、紫外光谱法、色谱法进行食品接触材料中抗氧化剂含量的定量检测, 以期食品接触材料中抗氧化剂的检测方法研究提供参考。

**关键词:** 食品接触材料; 抗氧化剂; 样品前处理; 检测方法

## Research progress on detection and pretreatment methods of antioxidants in food contact materials

TIAN Min<sup>1</sup>, CUI Jia-Tao<sup>2</sup>, LI Chang-Zheng<sup>3</sup>, YU Hong-Guan<sup>1</sup>, SONG Xiao-Yun<sup>1</sup>, GAO Jian-Guo<sup>4\*</sup>

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 2. Inspection and Quarantine Center of Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266500, China; 3. Qingdao Airport Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266108, China; 4. Qingdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266001, China)

**ABSTRACT:** Antioxidants are added into food contact materials in the processing, to slow the aging of materials. However, antioxidants will migrate into the food when they contacts with food, and then endanger the health of consumers. So it is necessary to establish a quick and accurate detection method for the determination of antioxidant content in food contact materials. This paper summarized the domestic and foreign detection methods of antioxidants including sample pretreatment methods and analytical technologies. The commonly used sample pretreatment methods included ultrasound assisted extraction, supercritical fluid extraction, microwave assisted extraction, solid-phase extraction and accelerated solvent extraction. The detection methods of antioxidants in food contact materials included infrared spectroscopy, ultraviolet spectrometry, and chromatography. It provided references for the researches on detection methods of antioxidants in food contact materials.

**KEY WORDS:** food contact materials; antioxidant; sample pretreatment; detection method

基金项目: 科技部质检行业公益项目(201410083)

**Fund:** Supported by the Ministry of Science and Technology Quality Inspection Industry Charity Project (201410083)

\*通讯作者: 高建国, 研究员, 主要研究方向为食品接触材料失效分析。E-mail: china.gjg@163.com

\*Corresponding author: GAO Jian-Guo, Qingdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No. 2, Zhongshan Road, Shinan District, Qingdao 266001, China. E-mail: china.gjg@163.com

## 1 引言

与食品直接接触的包装材料,在加工过程中会加入一些人工合成的抗氧化剂,以延缓材料的老化,增长使用寿命。但抗氧化剂一般有较强的毒性,在与食品接触的过程中,会以渗透、迁移等形式迁移进入食品中,对消费者身体健康产生一定的影响<sup>[1,2]</sup>。因此,欧美国家和世界卫生组织等对食品接触材料中常见的抗氧化剂进行了规定,明确了相关的使用种类、原则、范围、用量等<sup>[3]</sup>,如丁基羟基茴香醚(BHA)的特定迁移量(specific migration limit, SML)为 30 mg/kg、抗氧化剂 245(Irganox 245)的 SML 为 9 mg/kg、抗氧化剂 1790(Cyanox 1790)的 SML 为 6 mg/kg、抗氧化剂 MD1024(Irganox MD 1024)的 SML 为 15 mg/kg、抗氧化剂 2246(Ao 2246)的 SML 为 1.5 mg/kg<sup>[3]</sup>。

目前国内外对于食品接触材料中抗氧化剂含量检测的方法有很多,为了了解抗氧化剂检测手段的检测研究情况,本文对食品接触材料中抗氧化剂的检测方法和样品前处理手段进行总结。

## 2 样品的前处理方法

在研究食品接触材料中抗氧化剂的迁移规律时,为了使迁移液中待测物含量达到分析仪器的检测要求,需要对样品进行适当的前处理。目前较为常用的样品前处理方法有:超声波辅助提取法、超临界流体萃取法、微波辅助萃取法、固相萃取法、快速溶剂萃取法等<sup>[4]</sup>。

### 2.1 超声波辅助提取法

超声波辅助提取法(ultrasound assisted extraction, UAE)的优点是设备简单,操作简便,提取效率高,提取时间短,被广泛应用于食品接触材料中抗氧化剂的提取。周相娟等<sup>[5]</sup>选择正己烷为溶剂,超声萃取食品包装材料中的3种抗氧化剂丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)和叔丁基对苯二酚(TBHQ)。朱碧君等<sup>[6]</sup>在检测聚丙烯输液瓶中抗氧化剂 1010、抗氧化剂 1076、抗氧化剂 168、抗氧化剂 330 的含量时,以乙腈为溶剂,采用超声波提取法进行样品前处理。李波<sup>[7]</sup>采用超声波辅助提取法作为前处理方法,并对比不同溶剂的萃取效率,确定了最佳提取溶剂和最小溶剂使用量,最终以 15 mL 乙腈为提取液。

### 2.2 超临界流体萃取法

超临界流体萃取法(supercritical fluid extraction, SFE)是近年来发展较快的一种新型样品富集技术。以超临界流体为溶剂,效率更高,速度更快,选择性强,易于净化。常用的超临界流体有 CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 等,考虑到使用安全性,一般采用超临界状态 CO<sub>2</sub><sup>[8]</sup>。由于超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术无毒无害,无残留,因此被称为“绿色分离技术”。但在实际应用中难以实现实验所需的流体纯度要求,且实验

仪器价格昂贵,温度和压力的选择困难,不能广泛应用。Arias 等<sup>[9]</sup>检测低密度聚乙烯(LDPE)和高密度聚乙烯(HDPE)中的抗氧化剂时使用了超临界流体萃取法,实验证明了这种萃取法回收率高。

### 2.3 微波辅助萃取法

微波辅助萃取法(microwave assisted extraction, MAE)具有操作简单快捷、萃取效率高、选择性好、回收率高的优点,被誉为“绿色提取工艺”。微波辅助萃取法能够使萃取剂快速进入样品基质,将抗氧化剂从固体中提取出来。Marcato 等<sup>[10]</sup>以乙酸乙酯-正己烷为提取液,在 125、100、80 °C 下提取聚丙烯(PP)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丁烯(PB)等几种塑料中的抗氧化剂,其回收率都在 95%以上,证明微波萃取法对抗氧化剂的提取回收率高。李浩峰等<sup>[11]</sup>优化了 PP 的 MAE 条件,结果证明在环己烷-异丙醇为提取液、溶胀剂 25%、提取温度 80 °C、提取时间 15 min 的条件下抗氧化剂的回收率最大。张云等<sup>[12]</sup>利用微波辅助萃取法对样品中的抗氧化剂进行提取。实验结果显示当萃取剂为乙酸乙酯/氯仿、温度为 100 °C、微波功率为 600 W 时,目标物的回收率最高。

### 2.4 固相萃取法

固相萃取法(solid-phase extraction, SPE)是近年广泛用于食品接触材料中抗氧化剂检测的样品前处理方法,具有操作方便、适用性强、富集性好、溶剂消耗少、回收率好的特点,对样品的净化浓缩有较好效果,但萃取时间较长,吸附剂孔道易堵塞。该方法的关键是选择合适的固相萃取柱填料,常用的填料有键合硅胶、高分子聚合物、吸附性填料 C<sub>18</sub>、混合型及专用柱等<sup>[4]</sup>,不同萃取柱对样品的保留性不同。王建玲等<sup>[13]</sup>使用 C<sub>8</sub>、C<sub>18</sub> 柱对样品进行洗脱,发现 C<sub>8</sub> 柱对待检测物的保留性好。胡小键等<sup>[14]</sup>使用 10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水活化 C<sub>18</sub> 固相萃取柱,再控制样品以一定流速(不超过 10 mL/min)通过 C<sub>18</sub> 固相萃取柱,从而达到样品富集的目的。

固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)技术是 20 世纪 90 年代兴起的一项新型的以固相萃取为基础的样品前处理与富集技术,是一种集采样、萃取、浓缩和进样于一体的无溶剂样品微萃取新技术。与固相萃取技术相比,固相微萃取操作更简单,携带更方便,费用更低,已成为目前所采用的样品前处理技术中应用最为广泛的方法之一。Burman 等<sup>[15]</sup>在检测塑料包装中低分子量芳香物时使用了固相微萃取技术,证明固相微萃取技术适用于有机溶剂的提取。

### 2.5 快速溶剂萃取法

快速溶剂萃取法(accelerated solvent extraction, ASE)是最近几年发展起来的一种样品前处理方法,具有耗时短、溶剂消耗量低、自动化高、萃取率高的优势。与传统

萃取方法相比, ASE 可减少分析时间并且降低环境污染, 减少甚至消除由手工操作中个体差异所产生的误差, 提高分析测试的灵敏度、准确度、重现性<sup>[16]</sup>, 被广泛应用于食品、环境和聚合物领域。邵兵等<sup>[17]</sup>采用加速溶剂萃取法萃取动物组织样品中的双酚 A。ASE 萃取条件为: 压力为 10.3 MPa, 100 °C 加热 5 min, 静态 3 min, 萃取溶剂为二氯甲烷, 冲洗体积为 60%, 吹扫 120 s, 循环 3 次。李小梅等<sup>[1]</sup>利用 ASE300 萃取仪获得抗氧化剂萃取液。ASE 萃取条件为: 压力为 1500 psi(10.3 MPa), 100 °C 加热 5 min, 静态 3 min, 冲洗体积为 50%, 氮吹 60 s, 循环 2 次。

### 3 抗氧化剂的检测方法

随着科学技术的不断发展, 高精密度的分析检测仪器在食品接触材料中抗氧化剂的检测中得到广泛的使用。目前, 国内外对于食品接触材料中抗氧化剂的测定方法主要有: 红外光谱法、热分析法、紫外光谱法、色谱法等。因热分析法已经很少用于抗氧化剂的检测, 此处不予介绍。

#### 3.1 红外光谱法

目前检测抗氧化剂使用的红外光谱法多指傅里叶变换红外光谱法(FTIR), 使用该方法进行检测有以下优点: 不需要进行样品处理、试样用量少、样品不被破坏、分析时间短、检测准确度高、精确度高。卞丽琴等<sup>[18]</sup>建立了用傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪快速测定聚乙烯中微量抗氧化剂含量的方法, 确定了在 PE 中抗氧化剂 A、抗氧化剂 B 的特征峰分别为  $1739.51\text{ cm}^{-1}$ 、 $855.29\text{ cm}^{-1}$ , 并证明该方法准确、可靠, 可以快速定量分析抗氧化剂的含量。杨素<sup>[19]</sup>用红外光谱法快速测定聚烯烃中抗氧化剂 168 的含量, 确定了抗氧化剂 168 在 PE、PP 中的特征吸收峰分别为  $854\text{ cm}^{-1}$ 、 $1082\text{ cm}^{-1}$ 。陈键等<sup>[20]</sup>利用 FTIR 快速测定聚丙烯(PP)中抗氧化剂 168 的含量, 表明该方法基本适用于实际检测的需要。Zeddarn 等<sup>[21]</sup>使用该方法对聚氯乙烯(PET)在不同食品模拟物、不同温度下的迁移量进行研究, 结果表明红外光谱是一种简单快速、低成本的检测方法。

#### 3.2 紫外光谱法

紫外光谱法一般只用于研究芳香族或某些无机物, 若抗氧化剂在其检测范围内, 则灵敏度较差, 所以现在都很少用到这种检测方法。肖琪等<sup>[22]</sup>采用紫外光谱法测试溴化丁基橡胶中的抗氧化剂 1330, 分析了抗氧化剂 1330 的紫外光谱图, 确定了其特征吸收峰为 277 nm。王留云等<sup>[23]</sup>使用紫外光谱法检测抗氧化剂 T501, 采用 KOH-甲醇溶液作为萃取剂, 在 200~400 nm 波长范围内进行检测。实验表明抗氧化剂 T501 在 280 nm 附近有最大吸收, 检测范围在 0~30 mg/L, 相对标准偏差 < 4.5%, 回收率在 95.93%~106.74%。结果证明此法测试步骤相对简单, 能够排除背景干扰, 是一种可靠、有效的抗氧化剂 T501 含量测定方法。

### 3.3 色谱法

最近几年, 随着科学技术的不断发展, 色谱法的种类越来越多, 包括气相色谱-质谱法(GC-MS)、高效液相色谱法(HPLC)、高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)等, 现在我国对食品接触材料中抗氧化剂的检测标准多采用色谱法<sup>[24-30]</sup>。

#### 3.3.1 气相色谱-质谱法(GC-MS)

气相色谱-质谱法(GC-MS)是目前抗氧化剂的主要检测方法之一, 具有分析速度快、检测效率高、选择性高、灵敏度高、检出限低、结果准确等优点<sup>[31]</sup>, 主要用来检测分子量低和易挥发的抗氧化剂, 但其检测器易受有机物污染, 所以对样品的前处理要求高<sup>[8]</sup>。我国 SNT 3050-2011《出口食品接触材料 纸、再生纤维材料 食品模拟物中抗氧化剂的测定 气相色谱-质谱法》规定了食品模拟物中抗氧化剂的气相色谱-质谱测定方法, 该方法对水基食品模拟物测定低限为 0.1 mg/L, 油性模拟物测定低限为 0.5 mg/kg<sup>[29]</sup>。周相娟等<sup>[5]</sup>建立了食品用塑料包装材料中三种酚类抗氧化剂(BHA、BHT 和 TBHQ)检测的气相色谱-质谱方法, 该方法在 0.5~100 mg/L 范围内线性关系良好, 检出限为 0.5 mg/kg。Beldi 等<sup>[32]</sup>使用 GC-MS 检测低密度聚乙烯(LDPE)中 Irganox 1076 的含量, 研究不同温度下 Irganox 1076 的迁移规律, 以此评价贮藏温度对塑料包装的迁移影响。

此外, 气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)也被用于抗氧化剂的检测, 与 GC-MS 相比, GC-MS/MS 有更高的灵敏度和更低的检出限, 可有效增加对复杂基质中待测目标物的选择性检测<sup>[33]</sup>。姚帮本等<sup>[33]</sup>就使用这种技术对食品包装材料中 3 种抗氧化剂的残留量进行了分析检测。Brede 等<sup>[34]</sup>采用 GC-MS 检测橄榄油样品的 BADGE 和 BFDGE。Nerin 等<sup>[35]</sup>采用 GC-MS 检测 50 个 PET 样品中的污染物。Lützhöft 等<sup>[36]</sup>采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱仪对聚乙烯(PE)和交联聚乙烯(PEX)中的抗氧化剂 Irgafos 168、Irganox 1010 和 Irganox 1076 进行定性定量分析。

#### 3.3.2 高效液相色谱法(HPLC)

高效液相色谱法(HPLC)是目前实验室应用最广泛的分离分析技术之一, 以液相色谱为基础, 以高压下的液体为流动相, 具有分辨率高、分析速度快、重复性好、定量分析精确度高等优点。目前使用的检测器主要有紫外光度检测器、二极管阵列检测器和荧光检测器<sup>[31]</sup>。Yagoubi 等<sup>[37]</sup>比较了使用液相色谱测定酚类抗氧化剂时, 紫外二极管阵列、光谱和电化学检测器的性能, 结果表明进行定量测定时, 紫外检测的线性范围更宽, 电化学检测范围较低。抗氧化剂的检测一般使用紫外光度检测器, 其灵敏度高, 适用于梯度洗脱, 线性范围宽<sup>[31]</sup>。我国 SN-T 1504.4-2005《食品容器、包装用塑料原料 第 4 部分: 高密度聚乙烯中酚类抗氧化剂的测定 液相色谱法》规定了使用液相色谱法测定酚类抗氧化剂含量的方法, 即以乙腈-水为流动相, 使用紫外检

测器在波长 200 nm 下梯度洗脱<sup>[26]</sup>。

丁磊<sup>[38]</sup>使用 HPLC 检测了坚果和炒货食品中多种抗氧化剂的含量, 证明 HPLC 是一种灵敏度高、准确性好、精密度强的检测方法。胡法等<sup>[39]</sup>利用 HPLC 开展了食品包装用聚乙烯中抗氧化剂含量及迁移的研究, 比照了 8 种不同食品模拟液、3 种不同温度和 5 种不同时间下薄膜中抗氧化剂的迁移规律。陈瑜等<sup>[40]</sup>使用 HPLC 测定塑料输液容器中 4 种常见抗氧化剂的含量, 以乙腈-四氢呋喃-水为流动相, 检测波长 275 nm, 确定了精确方便的检测手段。陈瑜等<sup>[41]</sup>采用 HPLC, 流动相为乙腈-四氢呋喃, 柱温 30 °C, 检测波长 270 nm 测定三层共挤输液用袋中抗氧化剂 PEPQ 的含量, 抗氧化剂 PEPQ 在 0~200.0 µg/mL 内呈良好的线性关系。李晓光<sup>[42]</sup>在乙腈-四氢呋喃-水为流动相, 检测波长为 280 nm, 流速为 1.5 mL/min, 进样量为 20 µL 的条件下, 采用 HPLC 检测五层共挤膜中抗氧化剂 1010、抗氧化剂 330、抗氧化剂 1076 和抗氧化剂 168 的含量, 结果证明, 该方法具有良好的专属性、检测灵敏度、精密度、线性和准确度。李成发等<sup>[43]</sup>采用 HPLC, 考察了 5 种食品模拟物 and 不同实验条件下食品接触材料中多种抗氧化剂和紫外吸收剂迁移量。汪隽<sup>[44]</sup>应用 SPE 与 HPLC-MS 技术分析食品、化妆品中的对羟基苯甲酸酯类防腐剂。Marcato 等<sup>[45]</sup>利用微波辅助萃取-高效液相色谱法测定了 PP、RACO、EP、HDPE 中 Irganox 1010 和 Irgafos 168 的迁移规律。Dopico-García 等<sup>[46]</sup>使用固相萃取-高效液相色谱法测定不同食品包装材料(PP、PE、PVC)在水和脂肪食品模拟物中抗氧化剂(BHA、BHT、AO 2246、AO 425、Ethanox 33、Irganox 1010、Irganox 1076)迁移量, 结果证明其远低于法律允许的限制。Galotto 等<sup>[47]</sup>以 95% 乙醇、10% 乙醇作为油性、水性模拟物, 使用 HPLC 测定 LDPE 中 Irganox 1076 的含量变化。Li 等<sup>[48]</sup>使用 HPLC 建立了一种测定食品接触材料中的抗氧化剂和紫外线吸收剂迁移水平的定量测定的有效分析方法, 其检出限分别为 0.01 mg/L 和 0.22 mg/L, 定量限为 0.03 mg/L 和 0.85 mg/L, 回收率为 117.7%~92.8%, 结果表明该方法准确稳定。

### 3.3.3 高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)

HPLC 由于检测项目单一、灵敏度低等原因, 近年来逐渐被高通量、高灵敏度的高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)所取代<sup>[44]</sup>。HPLC-MS/MS 结合了高效液相色谱准确度高、分离范围广、对复杂样品有较高分离能力的优点, 还具有高选择性、高灵敏度、检测限低以及能够提供分子量和结构信息的优点。质谱技术主要有三重四级杆质谱、离子阱质谱和飞行质谱等, 其中三重四级杆质谱因其定量效果佳, 在食品安全分析中应用广泛。其分析模式通常采用多反应监测(MRM)模式, 即在选择母离子的最佳质谱条件下, 优化碰撞能量, 得到子离子碎片, 在根据其进行定性定量分析<sup>[49]</sup>。但 HPLC-MS/MS 的方法建立比较麻烦, 分析样品耗时较长, 有机溶剂消耗量较大, 色谱

柱容易有残留, 所以这种方法多局限于实验室。

目前 HPLC-MS/MS 在食品安全的各个方面都有应用, 如食品中农药残留的检测、有害添加剂的检测、保健品中功效成分的分析。周杨<sup>[50]</sup>用三氯乙酸和乙酸铅溶液提取, HPLC-MS/MS 法测定饲料中三聚氰胺的含量, 以乙腈作为流动相, 采用正离子扫描、SRM 采集方法, 确定了其检出限。杨荣静等<sup>[51]</sup>将样品经超声提取, 以甲醇和加入乙酸铵的水溶液做梯度洗脱, MRM 模式进行定性定量分析, 建立了一种简单、快速、准确测定 HPLC-MS/MS 食品接触材料中 17 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测方法。胡侠<sup>[52]</sup>确定了 HPLC-MS/MS 分析 7 种罗丹明染料的色谱及检测器条件, 以乙腈-水为流动相进行梯度洗脱, MRM 定性定量分析, 确定 7 种罗丹明染料在 0.5~1000 µg/L 范围内线性良好, 检出率为 21.5 %。王建玲等<sup>[13]</sup>建立了 HPLC-MS/MS 法测定塑料制品在食品模拟物(10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇、3%乙酸和橄榄油)浸泡液中 18 种酚类或酚类衍生物的特定迁移量。王建玲等<sup>[53]</sup>建立了 HPLC-MS/MS 同时测定塑料制品在 5 种食品模拟物中 9 种抗氧化剂的特定总迁移量。结果表明, 该方法色谱分离和线性关系好, 回收率和准确度高。陈冬冬等<sup>[54]</sup>建立了保健品中番茄红素的 HPLC-MS/MS 测定方法, 确定其检出限和定量限分别为 10 µg/kg 和 100 µg/kg, 在 50~5000 µg/kg 添加范围内, 为保健品中番茄红素的定量检测和确定提供了新的手段。

### 3.3.4 其他色谱法

除以上几种外, 超高效液相色谱法、超高效超临界色谱法等方法也被应用于食品接触材料中抗氧化剂的检测。李小梅等<sup>[1]</sup>以异辛烷为脂肪食品模拟物, 对迁移液剂进行旋转蒸发浓缩, 使用超高效液相色谱(UPLC)对塑料食品包装材料中的 3 种抗氧化剂(BHA、BHT、Irganox1076)进行检测, 建立了一种快速、高效的检测方法。利用该方法对市售食品的包装检测, 发现包装材料中抗氧化剂的迁移量均低于规定的特定迁移限量。赵红霞<sup>[55]</sup>建立了一种快速有效测定茶叶中 18 中农药残留的超高效液相色谱-串联质谱方法, 以乙腈对茶叶直接提取, 采用多次固相萃取柱 TPT 柱净化, 乙腈-甲苯(3:1=V:V)洗脱, 发现所有待测农药的检出限在 0.03~1.5 µg/L 之间, 远低于欧盟规定的农药最高残留限量标准。郭春海等<sup>[56]</sup>将含有已知量抗氧化剂的聚乙烯和聚丙烯薄膜在 5 种不同食品模拟物下进行迁移实验, 采用超高效液相色谱法检测抗氧化剂含量, 研究了不同条件下迁移量的变化。结果表明在 95%的乙醇作为油性模拟物是抗氧化剂的迁移较快, 迁移量随温度的升高而增加, 随材料厚度增加而增加。唐丽娜等<sup>[57]</sup>以反相 C<sub>18</sub> 为分离柱, 采用超高效液相色谱-串联质谱法, 以乙腈-甲醇水体系为流动相进行梯度洗脱, 采用负离子检测模式, 外标法定量检测食品中 BHA、BHT、PG、TBHQ 的含量, 回收率为 79%~96%, 证明该方法准确、灵敏、重现性好, 可用于食品中抗

氧化剂的检测。张云<sup>[12]</sup>采用超高效超临界色谱(UPSFC)-二极管阵列检测器(PDA),在检测波长为220 nm条件下,确定了快速分析高分子材料中7种常用聚合物添加剂的方法,说明该方法简便、快速,选择性强,能够准确快速地分析聚合物制品中的添加剂。

#### 4 结论

近几年,人们对食品安全的关注度不断提高,食品接触材料的安全性也得到重视。由于食品接触材料中添加的抗氧化剂会对人们的健康造成一定影响,所以如何快速准确地检测食品接触材料中的抗氧化剂含量得到了广泛的关注。目前国内外有各种不同的样品前处理方法和抗氧化剂检测手段,比较其优缺点,应用较多的是微波辅助萃取法、固相微萃取法和色谱法,其中HPLC-MS/MS具有准确度高、分离范围广、选择性高、灵敏度高和检测限低的优点。但随着抗氧化剂种类的增多,使用范围的增大,食品安全对抗氧化剂检测技术提出了更高的要求,如快速、准确、灵敏、多组分同时测定等,所以需要不断改进和完善检测方法以确保食品安全和人类健康。

#### 参考文献

- [1] 李小梅, 宋欢, 林勤保, 等. UPLC 研究塑料食品包装材料中的抗氧化剂及其迁移[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(08): 980-984.  
Li XM, Song H, Lin QB, *et al.* Determination of the antioxidants content and migration level into fatty food simulant from commercial food packages by UPLC [J]. Chem Res Appl, 2010, 22(08): 980-984.
- [2] 李兴根. 高效液相色谱法测定食品中的酚类抗氧化剂[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.  
Li XG. Determination of phenolic antioxidants in food by high performance liquid chromatography [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2012.
- [3] 范赛, 邹建宏, 李丽萍, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测水系模拟物中11种工业用抗氧化剂[J]. 色谱, 2014, 32(9): 999-1004.  
Fan S, Zou JH, Li LP, *et al.* Determination of 11 industrial antioxidants in the aqueous simulants by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2014, 32(9): 999-1004.
- [4] 李璐. 化妆品中抗氧化剂及化妆品塑料包装中双酚A的测定[D]. 长春: 吉林大学, 2014.  
Li L. The determination of antioxidants in cosmetics and bisphenol A in plastic packaging of cosmetics [D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [5] 周相娟, 赵玉琪, 李伟. 气相色谱-质谱法检测食品塑料包装材料中三种抗氧化剂[J]. 食品工业科技, 2010(9): 288-289.  
Zhou XJ, Zhao YQ, Li W. Determination of three antioxidants in food plastic package by GC/MS [J]. Sci Technol Food Ind, 2010(9): 288-289.
- [6] 朱碧君, 胡红刚, 李婷婷, 等. HPLC 法测定聚丙烯输液瓶中抗氧化剂1010、抗氧化剂1076、抗氧化剂168、抗氧化剂330的含量[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(3): 416-418.  
Zhu BJ, Hu HG, Li TT, *et al.* HPLC determination of antioxidant 1010, antioxidant 1076, antioxidant 168 and antioxidant 330 in polypropylene infusion bottles [J]. Chin J Pharm Anal, 2012, 32(3): 416-418.
- [7] 李波. 聚乙烯塑料食品包装材料中有害物质的测定及迁移研究[D]. 太原: 山西大学, 2011.  
Li B. Study on the determination and migration of hazardous chemicals in polyethylene plastic food packaging materials [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2011.
- [8] 毛明英. 食品用塑料包装制品中有害有机物的检测方法研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008.  
Mao MY. Research on the test methods of hazardous organic compounds in plastic food packing products [D]. Chongqing: Chongqing University, 2008.
- [9] Ariasa M, Penicheta I, Ysamberttb F, *et al.* Fast supercritical fluid extraction of low- and high-density polyethylene additives: Comparison with conventional reflux and automatic Soxhlet extraction [J]. J Supercrit Fluids, 2009, 50(1): 22-28.
- [10] Marcato B, Vianello M. Microwave-assisted extraction by fast sample preparation for the systematic analysis of additives in polyolefins by high-performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 2000, 869: 285-300.
- [11] 李浩峰, 李忠海, 王利兵, 等. 包装材料中三种抗氧化剂的快速检测[J]. 食品与机械, 2013, 29(01): 88-91.  
Li HF, Li ZH, Wang LB, *et al.* Determination of three antioxidants existed in food and drug packaging materials using gas chromatography [J]. Food Mach, 2013, 29(01): 88-91.
- [12] 张云, 杜振露, 于文莲. 超高效超临界色谱分析聚合物制品中的7种添加剂[J]. 色谱, 2014, 32(1): 52-56.  
Zhang Y, Du ZX, Yu WL. Determination of seven additives in polymer products by ultra performance supercritical fluid chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2014, 32(1): 52-56.
- [13] 王建玲, 肖晓峰, 陈彤, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定塑料制品中18种酚类或酚类衍生物的特定迁移量[J]. 塑料科技, 2015, 43(6): 82-88.  
Wang JL, Xiao XF, Chen T, *et al.* Simultaneous determination of specific migration limit of 18 phenols and its derivatives in plastic products by HPLC-MS/MS [J]. Plast Sci Technol, 2015, 43(6): 82-88.
- [14] 胡小键, 张海婧, 王肖红, 等. 液相色谱-串联质谱法测定饮用水中4种双酚类化合物[J]. 卫生研究, 2015, 44(03): 427-430.  
Hu XJ, Zhang HJ, Wang XH, *et al.* Determination of four bisphenolic compounds in drinking water by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Hyg Res, 2015, 44(03): 427-430.
- [15] Burman L, Albertsson A, Höglund A. Solid-phase microextraction for qualitative and quantitative determination of migrated degradation products of antioxidants in an organic aqueous solution [J]. J Chromatogr A, 2005, 1080(2): 107-116.
- [16] 牛改改, 邓建朝, 李来好, 等. 加速溶剂萃取及其在食品分析中的应用[J]. 食品工业科技, 2014, 35(01): 375-380.  
Niu GG, Deng JC, Li LH, *et al.* Accelerated solvent extraction and its applications in food analysis [J]. Sci Technol Food Ind, 2014, 35(01): 375-380.
- [17] 邵兵, 韩灏, 李冬梅, 等. 加速溶剂萃取-液相色谱-质谱/质谱法分析动物组织中的壬基酚、辛基酚和双酚A[J]. 色谱, 2005, 23(4): 362-365.  
Shao B, Han H, Li DM, *et al.* Analysis of nonylphenol, octylphenol and bisphenol A in animal tissues by liquid chromatography-tandem mass

- spectrometry with accelerated solvent extraction [J]. *Chin J Chromatogr*, 2005, 23(4): 362–365.
- [18] 卞丽琴, 谷和平, 丁大喜, 等. 红外光谱法快速测定聚乙烯中微量抗氧化剂的含量[J]. *石油化工*, 2005, 34(6): 587–590.  
Bian LQ, Gu HP, Ding DX, *et al.* Determination of antioxidants in polyethylene by infrared spectroscopy [J]. *Petrochem Technol*, 2005, 34(6): 587–590.
- [19] 杨素. 红外光谱法定性和定量分析聚烯烃中微量抗氧化剂 168[J]. *塑料助剂*, 2007, 3: 45–49.  
Yang S. Qualitative and quantitative analysis of antioxidant 168 in polyolefin by infrared spectrometry [J]. *Plast Addit*, 2007, 3: 45–49.
- [20] 陈键, 张桂云, 梁进杰. 聚丙烯中抗氧化剂 168 含量的定量分析[J]. *塑料科技*, 2014, 42(3): 103–106.  
Chen J, Zhang GY, Ling JJ, *et al.* Quantitative analysis of antioxidant 168 in polypropylene [J]. *Plast Sci Technol*, 2014, 42(3): 103–106.
- [21] Zeddham C, Belhaneche-Bensemra N. Kinetic study of the specific migration of an organotin heat stabilizer from rigid poly (vinyl chloride) into food simulants by FTIR spectroscopy[J]. *Int J Polym Mater*, 2010, 59(5): 318–329.
- [22] 肖琪, 李树新, 郭文莉, 等. 溴化丁基橡胶中抗氧化剂快速分析方法的研究[C]. 全国高分子学术论文报告会, 2013.  
Xiao Q, Li SX, Guo WL, *et al.* Determination of antioxidants in brominated butyl rubber[C]. *The polymer academic papers report*, 2013.
- [23] 王留云, 黄丹, 王焯军, 等. 紫外光谱法测定火箭煤油中抗氧化剂含量[J]. *现代化工*, 2015, 35(1): 178–180.  
Wang LY, Huang D, Wang XJ, *et al.* Determination of antioxidant content in rocket kerosene by UV spectrum [J]. *Mod Chem Ind*, 2015, 35(1): 178–180.
- [24] SN/T 1504.1-2005 食品容器、包装用塑料原料 第1部分: 聚丙烯均聚物中酚类抗氧化剂和芥酰胺爽滑剂的测定方法 液相色谱法[S].  
SN/T 1504.1-2005 Plastics used for food container and package- part 1: Determination of phenolic antioxidants and erucamide slip additives in polypropylene homopolymer formulations- Liquid chromatography [S].
- [25] SN/T 1504.3-2005 食品容器、包装用塑料原料 第3部分: 乙烯聚合物和乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)共聚物中丁基-羟基甲苯(BHT)的测定 气相色谱法[S].  
SN/T 1504.3-2005 Plastics used for food container and package- part 3: Determination of butylated hydroxy toluene (BHT) in polymers of ethylene and ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers- Gas chromatography [S].
- [26] SN/T 1504.4-2005 食品容器、包装用塑料原料 第4部分: 高密度聚乙烯中酚类抗氧化剂的测定 液相色谱法[S].  
SN/T 1504.4-2005 Plastics used for food container and package- part 4: Determination of phenolic antioxidants in high density polyethylene- Liquid chromatography [S].
- [27] SN/T 3042-2011 出口食品接触材料 高分子材料中抗氧化剂的测定 气相色谱法[S].  
SN/T 3042-2011 Food contact materials for export- Determination of antioxidants in polymers- Gas chromatography [S].
- [28] SNT 3043-2011 出口食品接触材料 纸、再生纤维材料 抗氧化剂的测定 气相色谱法[S].  
SN/T 3043-2011 Food contact materials for export- Paper, regenerated fiber materials -Determination of antioxidants - Gas chromatography [S].
- [29] SNT 3050-2011 出口食品接触材料 纸、再生纤维材料 食品模拟物中抗氧化剂的测定 气相色谱-质谱法[S].  
SNT 3050-2011 Food contact materials for export- Paper, regenerated fiber materials -Determination of antioxidants in food simulants - Gas chromatography- mass spectrometry method [S].
- [30] GB 1886.12-2015 食品安全国家标准 食品添加剂 丁基羟基茴香醚(BHA)[S].  
GB 1886.12-2015 National standards of food safety- Food additives-Butyl hydroxy anisol(BHA) [S].
- [31] 朱臻怡, 冯民, 熊华萱, 等. 食品中抗氧化剂的应用及其检测技术研究进展[J]. *化学分析计量*, 2013, 22(5): 104–108.  
Zhu ZY, Feng M, Xiong HX, *et al.* Research progress of application and detection technology of antioxidants in food [J]. *Chem Anal Meterage*, 2013, 22(5): 104–108.
- [32] BeldiG, Pastorelli S, Franchini F, *et al.* Time- and temperature-dependent migration studies of Irganox 1076 from plastics into foods and food simulants [J]. *Food Addit Contam*, 2012, 29(5): 836–845.
- [33] 姚帮本, 王道俊, 储大勇. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定塑料食品包装材料中3种抗氧化剂的残留量[J]. *化学分析计量*, 2014, 23(6): 20–24.  
Yao BB, Wang DJ, Chu DY. Determination of three antioxidant residues in food plastic packaging materials by solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chem Anal Meterage*, 2014, 23(6): 20–24.
- [34] Brede C, Skjevraak I, Herikstad H, *et al.* Improved sample extraction and clean-up for the GC-MS determination of BADGE and BFDGE in vegetable oil [J]. *Food Addit Contam*, 2002, 19(5): 483–491.
- [35] Nerin C, Albiñana J, Philo MR, *et al.* Evaluation of some screening methods for the analysis of contaminants in recycled polyethylene terephthalate flakes [J]. *Food Addit Contam*, 2003, 20(7): 668–677.
- [36] Lützhøft HH, Waul CK, Andersen HR, *et al.* HS-SPME-GC-MS analysis of antioxidant degradation products migrating to drinking water from PE materials and PEX pipes [J]. *Int J Environ Anal Chem*, 2013, 93(6): 593–612.
- [37] Yagoubi N, Baillet A, Mur C, *et al.* Determination of phenolic antioxidants in pharmaceutical formulations by liquid chromatography and migration study on HDPE packagings [J]. *Chromatogr*, 1993, 35(7–8): 455–458.
- [38] 丁磊. 坚果与炒货食品中抗氧化剂的测定方法研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2010.  
Ding L. Determination of eleven antioxidants in nuts by reversed-phase High Performance Liquid Chromatography[D]. Hefei: Anhui University, 2010.
- [39] 胡法, 杨勇, 潘新, 等. 食品包装用聚乙烯中抗氧化剂含量及迁移[J]. *塑料*, 2014, 43(4): 50–53.  
Hu F, Yang Y, Pan X, *et al.* Antioxidants and migration content from polyethylene for food packaging [J]. *Plastics*, 2014, 43(4): 50–53.
- [40] 陈瑜, 王丹丹, 金立. 高效液相色谱法测定塑料输液容器中四种常用抗氧化剂的含量[J]. *中国药品标准*, 2013, 14(4): 279–281.  
Chen Y, Wang DD, Jin L. Content Determination of Four Common Antioxidants in Plastic Infusion Containers by HPLC [J]. *Drug Stand China*, 2013, 14(4): 279–281.
- [41] 陈瑜, 金立, 俞辉, 等. HPLC 测定三层共挤输液用袋中抗氧化剂 PEPQ 的含量[J]. *中国现代应用药学*, 2015, 32(8): 963–965.

- Chen Y, Jin L, Yu H, *et al.* Content Determination of Antioxidants PEPQ in Infusion of 3-layer Co-extrusion Bags by HPLC [J]. *Chin. J. Mod. Appl. Pharm.*, 2015, 32(8): 963-965.
- [42] 李晓光, 吕少风, 俞蒙, 等. HPLC 法同时测定五层共挤膜中 4 种抗氧化剂的含量[J]. *中国食品添加剂*, 2015, 1: 171-175.
- Li XG, Lu SF, Yu M, *et al.* Simultaneous determination of four kinds of antioxidants in five co-extruded film by HPLC [J]. *China Food Addit.*, 2015, 1: 171-175.
- [43] 李成发, 李英, 陈枝楠, 等. 高效液相色谱法同时测定食品接触材料中抗氧化剂和紫外吸收剂的迁移量[J]. *色谱*, 2014, 32(6): 616-622.
- Li CF, Li Y, Chen ZN, *et al.* Simultaneous determination of migration amounts of antioxidants and ultraviolet absorbents by high performance liquid chromatography in food contact materials [J]. *Chin J Chromatogr.*, 2014, 32(6): 616-622.
- [44] 汪隼. 高效液相色谱-质谱联用分析食品及化妆品中的防腐剂[D]. 成都: 成都理工大学, 2008.
- Wang J. Simultaneous analysis of preservatives in food and cosmetics by high performance liquid chromatography-mass spectrometry[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2008.
- [45] Marcato B, Guerra S, Vianello M, *et al.* Migration of antioxidant additives from various polyolefinic plastics into oleaginous vehicles [J]. *Int J Pharm.*, 2003, 257(1-2): 217-225.
- [46] Ms D, Jm LÓ, Mv G. Antioxidant Content of and migration from commercial polyethylene, polypropylene, and polyvinyl chloride packages [J]. *J Agric Food Chem.*, 2007, 55(8): 3225-3231.
- [47] Galotto M J, Torres A, Guarda A. Experimental and theoretical study of LDPE versus different concentrations of Irganox 1076 and different thickness [J]. *Food Res Int.*, 2011, 44(2): 566-574.
- [48] Li CF, Li Y, Chen Z, *et al.* Simultaneous determination of migration amounts of antioxidants and ultraviolet absorbents by high performance liquid chromatography in food contact materials [J]. *Chin J Chromatogr.*, 2014, 32(6): 616-622.
- [49] 汪辉. 液相色谱串联质谱法在食品中有毒有害物质分析中的应用研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- Wang H. Application research of analyzing toxic and harmful substances in food by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [D]. Changsha: Hunan University, 2013.
- [50] 周杨, 冯群科, 朱永林. 高效液相色谱-串联质谱法测定饲料中三聚氰胺[J]. *中国饲料*, 2010, 12: 33-36.
- Zhou Y, Feng QK, Zhu YL. Determination of melamine in feed by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *China Feed*, 2010, 12: 33-36.
- [51] 杨荣静, 卫碧文, 高欢, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测食品接触材料中的 17 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. *环境化学*, 2012, 31(6): 925-929.
- Yang RJ, Wei BW, Gao H, *et al.* Determination of 17 phthalate esters in food contact materials by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Environ Chem.*, 2012, 31(6): 925-929.
- [52] 胡侠. 食品中罗丹明类染料的高效液相色谱及高效液相色谱-串联质谱分析方法的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- Hu X. Study on the analytical methods of rhodamine dyes by HPLC and HPLC-MS/MS [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.
- [53] 王建玲, 肖晓峰, 杨娟娟, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时检测食品接触材料中 9 种抗氧化剂的特定总迁移量[J]. *分析实验室*, 2015, 34(9): 1051-1057.
- Wang JL, Xiao XF, Yang JJ, *et al.* Simultaneous determination of total specific migration limit of nine antioxidants in food simulants by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab.*, 2015, 34(9): 1051-1057.
- [54] 陈冬东, 郗存显, 彭涛, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定保健食品中的番茄红素[J]. *食品科学*, 2012, 33(20): 206-211.
- Chen DD, Xi CX, Peng T, *et al.* Determination of lycopene in dietary supplements by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci.*, 2012, 33(20): 206-211.
- [55] 赵红霞. 超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱(UPLC-QqQ-MS/MS)对农作物中农药多残留的检测研究[D]. 济南: 山东大学, 2013.
- Zhao HX. Determination of pesticide multiresidue in crops by UPLC-QqQ-MS/MS [D]. Jinan: Shandong University, 2013.
- [56] 郭春海, 陈瑞春, 马育松, 等. 食品接触材料聚乙烯和聚丙烯中 9 种抗氧化剂在食品模拟物中的迁移规律研究[J]. *包装工程*, 2011, 32(17): 20-24.
- Guo CH, Chen RC, Ma YS, *et al.* Research for migration rule of 9 kinds of antioxidants in food contact PE and PP film to food stimulants [J]. *Packag Eng.*, 2011, 32(17): 20-24.
- [57] 唐丽娜, 牛焕焱, 曾宪远, 等. 抗氧化剂的超高效液相色谱-串联质谱法测定[J]. *中国酿造*, 2014, 33(07): 98-101.
- Tang LN, Ning HY, Zeng XY, *et al.* Determination of antioxidants by UPLC-MS/MS [J]. *China Brew.*, 2014, 33(07): 98-101.

(责任编辑: 白洪健)

## 作者简介



田敏, 硕士研究生, 主要研究方向为食品接触材料中有害物质的迁移规律。  
E-mail: 944101208@qq.com



高建国, 研究员, 主要研究方向为食品接触材料失效分析。  
E-mail: china.gjg@163.com