

# 前处理方法对食品包装中 2,6 二叔丁基苯酚 GC-MS 分析的影响

杨春瑜<sup>1\*</sup>, 刘海玲<sup>1</sup>, 杨春莉<sup>2</sup>, 景志刚<sup>1</sup>, 赫美<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江省食品科学与工程重点实验室, 哈尔滨 150076;

2. 哈尔滨商业大学轻工学院, 哈尔滨 150028)

**摘要:** **目的** 采用合理的样品前处理方法改善食品包装材料中 2,6 二叔丁基苯酚(BHT)的 GC-MS 分析效果。**方法** 正己烷超声辅助萃取塑料包装材料碎片后, 将提取液在-10 °C 条件下放置 2 d, 萃取液离心, 将上清液旋转蒸发浓缩, 进行 GC-MS 分析。**结果** GC-MS 分析总离子流图中 BHT 峰形干净、杂质峰值明显减少。**结论** 该前处理方法能明显改善 GC-MS 分析效果。

**关键词:** 塑料包装; 污染物; 2,6 二叔丁基苯酚; 纯化

## Effect of pretreatment method on detection of butylated hydroxytoluene in food plastic packaging materials

YANG Chun-Yu<sup>1\*</sup>, LIU Hai-Ling<sup>1</sup>, YANG Chun-Li<sup>2</sup>, JING Zhi-Gang<sup>1</sup>, HE Mei<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory for Food Science & Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China;

2. College of Light Industry, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

**ABSTRACT: Objective** To improve the GC-MS study of 2,6-butylated hydroxytoluene (BHT) by reasonable pretreatment of sample extracted from food plastic packaging materials. **Methods** Samples were extracted with hexane under ultrasound assisted extraction, stored for 2 d under -10 °C, and analyzed by GC-MS after centrifugation and concentration. **Results** Total ion chromatograms of BHT GC-MS peak was clean, and impurity peak was significantly reduced. **Conclusion** The pre-treatment method could significantly improve the GC-MS study of 2,6-butylated hydroxytoluene (BHT).

**KEY WORDS:** plastic packaging; contaminant; 2,6-butylated hydroxytoluene; purification

食品塑料包装中的污染物常含有抗氧化剂和增塑剂, 还含有正十六烷、正十七烷、正二十烷和 2, 6, 10, 14-四甲基十六烷等烷烃和链烯烃<sup>[1]</sup>。采用 GC-MS 定性分析抗氧化剂 2,6 二叔丁基苯酚(BHT)时, 由于平均为 250 °C 的高沸点烷烃存在, 明显延长了样品

的检测周期, 影响分离效果, 还会导致 C<sub>18</sub> 反相柱内装填固定相的流失<sup>[2]</sup>。因此, 采用合理的方法进行 BHT 样品前处理, 去除烷烃杂质, 提高样品纯度, 可以明显改善 GC-MS 分析效果。目前国内进行 BHT 分析时, 关于样品前处理和纯化方法的研究鲜有报

基金项目: 黑龙江省教育厅项目(12511123)

**Fund:** Supported by Education Department of Heilongjiang Province (12511123)

\*通讯作者: 杨春瑜, 副教授, 主要研究方向为生物分离纯化技术。E-mail: catherineyang88@126.com

\*Corresponding author: YANG Chun-Yu, Associate Professor, School of Food Engineering, Harbin University of Commerce, No.138, Tongda Road, Harbin 150076, China. E-mail:catherineyang88@126.com

道, 萃取物直接进入 GC-MS、HPLC 或 GC 分析很容易导致仪器设备损耗过快<sup>[3-5]</sup>。

本文利用不同温度条件下可以从食品包装中萃取出不同物质<sup>[1]</sup>, 根据烷烃和 BHT 在不同温度条件下溶解度性质上的差异, 通过控制不同低温的方法对样品进行前处理, 可以去除部分烷烃, 使样品纯化。从而改善 BHT 定性定量分析效果, 减少仪器损耗。

## 1 材料与方方法

### 1.1 仪器与试剂

仪器: 6890N-5973MSD 型 GC-MS 仪, 美国安捷伦公司; JY92 IIN 型超声波细胞破碎仪, 宁波新芝仪器设备公司; RE-5299 型旋转蒸发仪, 上海亚荣生化仪器厂; TGL-16C 型高速离心机, 上海安亭仪器公司; GTR10-1 型低速冷冻离心机, 北京时代北利离心机公司。

试剂: 2, 6-二叔丁基对甲酚标准品(分析纯)天津市东丽区天大化学试剂厂; 正己烷(色谱纯); 异辛烷(分析纯); 甲醇(色谱纯, 美国 TEDIA 公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 实验样品的制备

将食品塑料包装材料用剪刀剪碎, 准确称取 1.00 g 试样(精确至 1 mg)置于 25 mL 具塞比色管中, 加入 20 mL 正己烷, 400 W 超声萃取 30 min 后滤纸过滤, 每次再用 10 mL 正己烷重复上述步骤提取 2 次, 合并提取液<sup>[7]</sup>。

根据表 1 所示, 十五烷至十八烷熔点在 10.0 °C 至 28.0 °C 之间以上, 十二烷至十四烷熔点在 -9.6 °C 至 5.5 °C 之间<sup>[8-9]</sup>。结合物质溶解度会随温度降低而降低, 设置控制低温条件, 可以除去部分烷烃杂质。

表 1 部分饱和烷烃熔点

Table 1 Melting point of some saturate paraffin hydrocarbon

饱和烷烃	十二烷	十三烷	十四烷	十五烷	十六烷	十七烷	十八烷
熔点/°C	-9.6	-6	5.5	10	18.1	22.0	28.0

将制备好的待检测实验样品在 -10 °C 条件下放置 2 d, 取出后观察不同温度条件下样品中是否出现固态物质, 并迅速对萃取液离心。将上清液旋转蒸发浓缩到 1 mL。用移液器将 1 mL 浓缩液转移到小棕色

试剂瓶中, 4 °C 储存, 留作 GC-MS 定性分析和 HPLC 定量分析备用<sup>[10-11]</sup>。

#### 1.2.2 实验样品 GC-MS 定性分析

GC-MS 条件: 色谱柱(HP-5MS, 30 m×0.25 m×0.25 μm); 载气: He 气(纯度 99.999%); 流动相为色谱纯丙酮, 进样口温度: 250 °C; 不分流; 程序升温: 初始温度: 80 °C, 升温速率: 10 °C/min, 至 240 °C 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 °C; 离子源温度 230 °C; 四极杆温度: 150 °C; 离子化方式: EI; 电子能量: 70 eV<sup>[5-6]</sup>。GC-MS 工作站软件 G170/DA Revision D.03.00, NIST98 检索谱库。

#### 1.2.3 经过前处理后样品与未处理样品 GC-MS 定性分析效果比较

比较前处理前后样品 GC-MS 定性分析效果, 根据总离子流图中杂质含量确定效果。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同温度下萃取液的状态

提取液分别于常温、4 °C、-10 °C 条件下储存 2 d, 观察温度对实验样品中烷烃的影响, 结果如图 1 所示。图 A 为常温条件下样品, 无任何变化, 图 B 为 4 °C 条件下储存 2d 后的样品, 有一定量的絮凝物出现。图 C 为 -10 °C 条件下储存 2d 后的样品, 有大量的絮凝物出现, 可离心去除。

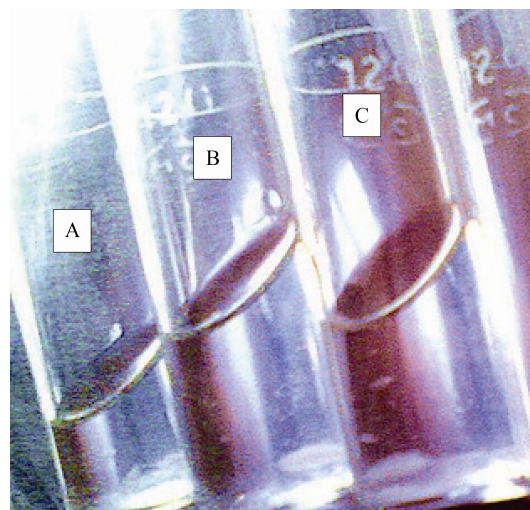


图 1 不同温度下萃取液状态

Fig. 1 Status of extractive liquid under different storage temperature

## 2.2 无前处理的实验样品的 GC-MS 分析结果

图2为常温下储存2 d实验样品的GC-MS总离子流图,根据NIST98谱库检索主要峰值后发现,除含有BHT外,还含有大量饱和烷烃。

其中保留时间为8.69 min的物质是BHT,如图3。保留时间为11.32 min的物质是挥发性正十六烷,如图4。其余大部分峰值与2,6,10,14-四甲基十六烷、2,6,10,14-四甲基十五烷、正二十烷结构相似度都很高。

## 2.3 前处理后实验样品的 GC-MS 分析结果

图5为-10℃条件下储存2 d实验样品GC-MS总离

子流图。与图2中常温下储存2 d实验样品的GC-MS总离子流图比较,发现-10℃条件下低温处理样品后,GC-MS总离子流图中峰型很干净,杂质明显减少。根据NIST98谱库检索主要峰值发现,其中保留时间为8.68 min的物质仍为BHT,但是图2中常温保存样品中BHT附近保留时间为8.39 min和8.92 min干扰物质已经被除去。

因此,经过-10℃低温前处理后,部分烷烃杂质被去除,样品被部分纯化,BHT的分析效果得到了改善。虽然BHT也有所损失,但是仍可以进行准确的定性分析。

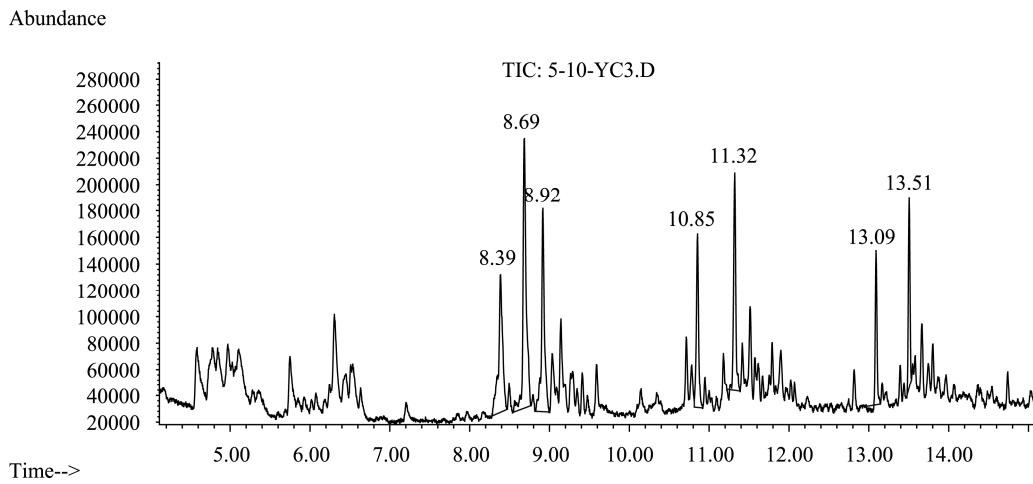


图2 常温条件下储存2 d萃取液的GC-MS总离子流图

Fig. 2 GC-MS total ion chromatogram of extractive liquid under normal temperature for 2 d

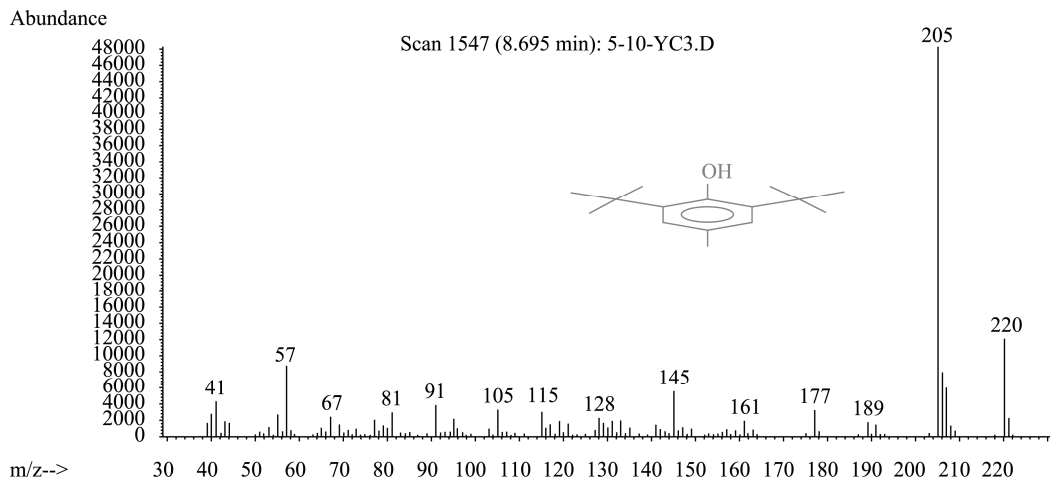


图3 保留时间8.69 min的BHT质谱图

Fig. 3 GC-MS chromatograms of BHT with retention time of 8.69 min

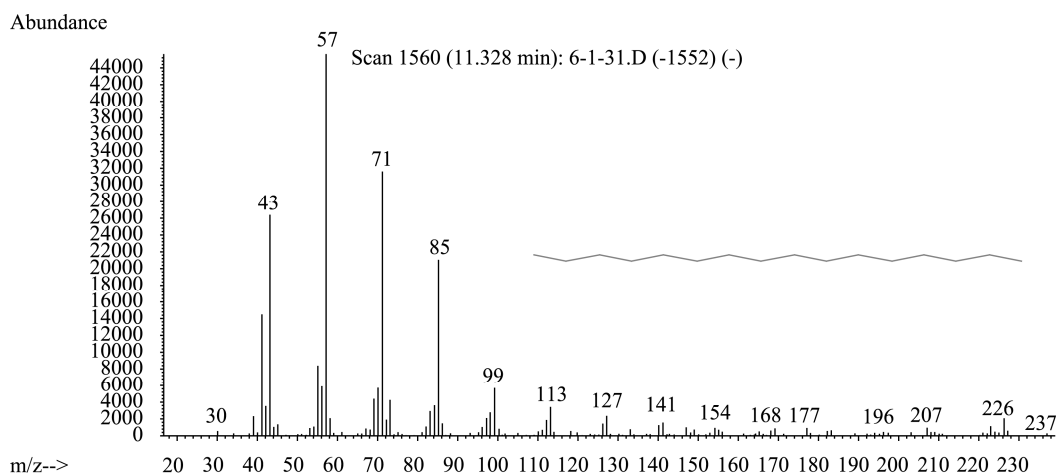
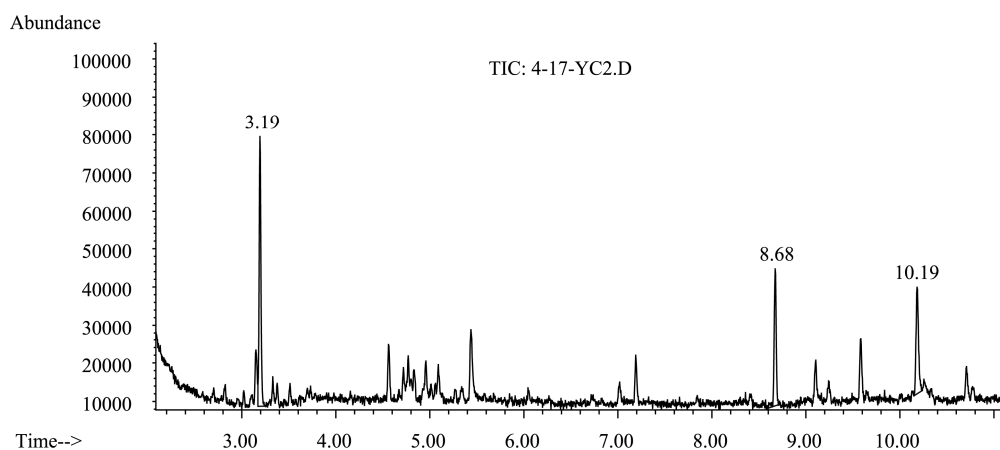


图 4 时间 11.32 min 的正十六烷质谱图

Fig. 4 GC-MS chromatogram of *n*-hexadecane with retention time of 11.32 min图 5  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  储存 2d 条件下萃取液的 GC-MS 的总离子流图Fig. 5 GC-MS total ion chromatogram of extractive liquid under  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 2 d

此外,食品包装材料中的萃取液经过 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温处理后,GC-MS 定性分析抗氧化剂 BHT 效果改善还体现在样品检测周期缩短和色谱柱及介质得到保护上。从图 2 和图 5 比较中可见,未经过前处理样品,由于含有正十五烷、2,6,10,14-四甲基十六烷、2,6,10,14-四甲基十五烷、正二十烷高沸点杂质物质,GC-MS 分析时,虽然 BHT 已经脱出,还需要 8 分钟左右脱出上述杂质,延长了检测周期。同时也存在固定相流失问题。而图 5 中,样品经过低温前处理后,样品纯度提高,GC-MS 分析时固定相流失现象明显减少,检测周期也有所缩短,约 10 min 就可以完成 1 个样品的检测。

综合考虑上述因素,样品经过低温前处理后,BHT 的 GC-MS 分析效果得到了改善。

### 3 结 论

食品塑料包装中正己烷萃取样品经过 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温处理并浓缩后,GC-MS 定性分析 BHT 效果得到了改善。表现为 GC-MS 分析总离子流图中 BHT 峰形干净、杂质峰值明显减少、检测周期缩短、保护色谱柱和减少了由于相似相溶造成色谱柱固定相的流失。

#### 参考文献

- [1] Yang CL, Yang CY, Liu Z, *et al.* GC-MS Studies on the contaminants in paper-plastic food packaging materials [J]. *Adv Mat Res*, 2012, (380): 282–285.
- [2] 刘树兴, 赵芳. 从天然植物中开发抗氧化剂研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2007, (07): 179–181.  
Liu SX, Zhao F. Research progress on natural antioxidant from

- nature plants [J]. Food Res Dev, 2007, (07): 179-181.
- [3] 段文仲, 马育松, 庞津霞. 新欧盟指令对塑料食品接触材料产业影响及对策研究[J]. 塑料包装, 2011, 21(6): 21-27.  
Quan WZ, Ma YS, Pang JX. New EU directives lead to influence and countermeasures research for the food plastic packaging and related industries levels [J]. Plast Pack, 2011, 21(6): 21-27.
- [4] 刘志刚, 王志伟. 塑料包装材料化学物向食品迁移的模型研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 5(9): 19-23.  
Liu ZG, Wang ZW. Study on mathematical model for predicting migration of chemical substances from plastic packaging materials [J]. Polymer Mat Sci Eng, 2007, 5(9): 19-23.
- [5] 卢敏, 吴修利. 我国食品包装材料的安全现状和发展趋势[J]. 吉林工商学院报, 2010, 26(5): 49-51.  
Lu M, Wu XL. Current status and trends in the safety of food-packaging materials in China [J]. J Jilin Bus Technol Coll, 2010, 26(5): 49-51.
- [6] 刘筱霞, 张彬, 陈静. 油墨的色迁移和色渗透对食品包装材料的影响[J]. 化工与材料, 2007, 11: 27-28.  
Liu XX, Zhang B, Chen J. The influence of the color-transfer and color-infiltrate of printing ink for food packing [J]. Chem Eng Mat, 2007, 11: 27-28.
- [7] 卢立新, 王利新. 包装材料中挥发性有机污染物检测及迁移规律研究[D]. 江南大学, 2009.  
Lu LX, Wang LX. Investigations of the volatile organic compounds (VOCs) determination and migration in packaging materials [D]. Jiangnan University, 2009.
- [8] Zhang W, Gao X, Wang ZH, *et al.*, Studies on thermal decomposition of food grade polycarbonate [J]. Acta Polymer Sin, 2009, (12): 1282-2022.
- [9] 罗璇, 贾晓川, 冯智劫, 等. 色谱-质谱法检测塑料制品中有害成分的研究[J]. 广州化工, 2011, 39(24): 20-23.  
Luo X, Jia XC, Feng ZJ, *et al.* Research on the determination of harmful components in plastics with chromatography and mass spectrometry [J]. Guangzhou Chem Eng, 2011, 39(24): 20-23.
- [10] 朱文亮. 食品塑料包装材料污染物迁移的研究进展[J]. 食品与机械, 2010, 26(6): 6-26.  
Zhu WL. Progress on contaminants migration from food plastic packing materials [J]. Food Mach, 2010, 26(6): 6-26.
- [11] 李挥, 墨伟, 范斌, 等. 食品包装材料迁移试验方法和食品模拟物选择[J]. 塑料助剂, 2008, (02): 13-17.  
Li H, Mo W, Fan B, *et al.* Migration test of plastics packaging materials and selection of food stimulants [J]. Plast Addit, 2010, 26(6): 6-26.

(责任编辑: 赵静)

#### 作者简介



杨春瑜, 博士, 副教授, 主要研究方向为生物分离纯化技术。  
E-mail: catherineyang88@126.com