

超高效液相色谱法同时测定食品塑料包装材料中 紫外吸收剂和抗氧化剂的迁移量

王莉, 李泽荣, 陈立伟, 尤海云, 吴楚森, 韩婉清, 冼燕萍, 罗海英*

(广州质量监督检测研究院, 广州 511447)

摘要: **目的** 建立食品塑料包装材料中限用紫外吸收剂(UV-0、UV-9、UV-71、UV-326、UV-327、UV-234)和抗氧化剂(2246、425、TH-1790、3114和1076)迁移量的超高效液相色谱(ultra performance liquid chromatography, UPLC)测定方法。**方法** 优化仪器条件及模拟液萃取条件, 考察超纯水、3%乙酸水(V:V)溶液、10%乙醇水(V:V)溶液及95%乙醇水(V:V)溶液等4种食品模拟物中紫外吸收剂和抗氧化剂的迁移量, 并将建立的方法用于市售样品迁移量的检测。**结果** 11种目标物质在相应的浓度范围内线性关系良好, 相关系数 r^2 大于0.9992, 方法检出限为0.5~2.0 mg/L; 平均加标回收率为81.2%~113.2%, 相对标准偏差($n=6$)为2.8%~8.5%。**结论** 该检测方法灵敏、准确, 满足欧盟指令(EU)No.10/2011和GB 9685-2008对食品塑料接触材料及制品中紫外吸收剂和抗氧化剂特定迁移量(SML)的限量要求, 适用于食品塑料包装材料中紫外吸收剂和抗氧化剂的迁移量的测定。

关键词: 超高效液相色谱法; 食品塑料包装材料; 紫外吸收剂; 抗氧化剂; 迁移

Simultaneous determination of migration amounts of the ultraviolet absorbers and antioxidants by ultra performance liquid chromatography in plastic food packaging materials

WANG Li, LI Ze-Rong, CEHN Li-Wei, YOU Hai-Yun, WU Chu-Sen, HAN Wan-Qing,
XIAN Yan-Ping, LUO Hai-Ying*

(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 511447, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method based on migration tests using food simulants for the determination of migration levels of the ultraviolet absorbers (V-0, UV-9, UV-71, UV-326, UV-327, UV-234) and antioxidants (2246, 425, TH-1790, 3114, 1076) in plastic food packaging materials by ultra performance liquid chromatography (UPLC). **Methods** The instrument conditions and soaking liquid extraction conditions were optimized. According to GB 9685-2008, 4 kinds of food stimulants, including ultrapure water, 3% acetic acid (V:V) solution, 10% ethanol aqueous (V:V) solution and 95% ethanol aqueous (V:V) solution, were investigated. The developed method was applied to detect the migration amount of analytes in different commercial food plastic packages. **Results** The 11 kinds of analytes presented favorable linearity in the respective linear range, with correlation coefficient (r^2) more than 0.9992, and the method detection limits were

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2014QK056)

Fund: Supported by Science and Technology Program of AQSIQ (2014QK056)

*通讯作者: 罗海英, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全及风险预警。E-mail: tio2yy@126.com

*Corresponding author: LUO Hai-Ying, Professorate Senior Engineer, Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, No. 1-2, Zhujiang Road, Chaotian Industrial Zone, Panyu District, Guangzhou 511447, China. E-mail: tio2yy@126.com

0.5~2.0 mg/L. The average recoveries ($n=6$) ranged from 81.2%~113.2%, and the relative standard deviations (RSD, $n=6$) were 2.8%~8.5%. **Conclusion** The method is sensitive, accurate, and can meet the requirements of European Commission Regulation (EU) No 10/2011 and GB 9685-2008 for the specific migration limits (SML) of the ultraviolet absorbers and antioxidants. The method can be adapted to determine the migration of ultraviolet absorbers and antioxidants in plastic food packaging materials.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography; food contact plastic materials; ultraviolet absorbers; antioxidants; migration

1 引言

在食品包装领域,由塑料制成的各类包装膜、袋、瓶、桶、箱及复合包装材料等以其优良的特性得到了广泛应用。紫外吸收剂、抗氧化剂等常作为添加剂加入到食品塑料包装材料中用于改善塑料加工性能或弥补树脂本身性能的不足^[1]。紫外吸收剂常用来防止阳光暴露下塑料的降解^[2,3],抗氧化剂可抑制和延缓塑料的氧化和降解,从而延长食品保存期。食品塑料包装材料中若含有紫外吸收剂和抗氧化剂,这些成分可能通过渗透、吸收、溶解、扩散等途径向食品发生迁移,不仅影响食品风味,还通过食物链进入人体,对机体内正常的内分泌系统造成影响,进而对机体的生殖、发育、肿瘤发生、神经系统、免疫系统产生多方面影响^[4]。GB 9685-2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》^[5]和欧盟指令(European Commission Regulation, EU)No.10/2011^[6]都将紫外吸收剂和抗氧化剂作为食品接触性塑料制品的添加剂进行监管,制定了允许用于生产食品塑料接触材料及制品的添加剂清单,并规定了相关的限量和/或特定迁移量(specific migration limit, SML)。其中,我国GB 9685-2008^[5]规定,UV-0、UV-9、UV-71、UV-326、UV-327、UV-234、抗氧化剂 2246、抗氧化剂 425、TH-1790、抗氧化剂 3114 和抗氧化剂 1076 在塑料材料中的 SML 分别为: 6.0、6.0、30.0、30.0、30.0、1.5、1.5、1.5、6.0、5.0、6.0 mg/kg。

目前,紫外吸收剂和抗氧化剂的检测方法主要有液相色谱法^[7,8]、气相色谱-质谱法^[9,10]以及液相色谱串联质谱法^[11,12]等,气相色谱-质谱法仅适于测定低沸点的化合物,而大部分紫外吸收剂和抗氧化剂的沸点较高^[13];液相色谱串联质谱虽然可以对样品中的紫外吸收剂和抗氧化剂进行快速定性定量,但液质联用仪价格昂贵,检测成本高;超高效液相色谱

是现在化学实验室常配备的一种设备,价格相对较低,可定性定量检测紫外吸收剂和抗氧化剂。目前已有部分文献^[14-19]对紫外吸收剂和抗氧化剂的迁移水平进行研究,有些方法仅测定了少数几种紫外吸收剂或抗氧化剂向一种食品模拟物的迁移情况,且检测时间较长。塑料制品中一般添加多种紫外吸收剂和抗氧化剂,因此,有必要建立一种简单、快速、准确测定食品塑料包装材料中多种紫外吸收剂和抗氧化剂的迁移量检测方法。

本研究根据欧盟法规对食品塑料包装材料的前处理要求,以及基于 11 种紫外吸收剂和抗氧化剂在 GB 9685-2008 中的 SML,建立食品模拟物中限用的紫外吸收剂 UV-0、UV-9、UV-71、UV-326、UV-327、UV-234 和抗氧化剂 2246、425、TH-1790、3114 和 1076 等物质的超高效液相色谱(ultra performance liquid chromatography, UPLC)测定方法,对 11 种紫外吸收剂和抗氧化剂在超纯水、3%乙酸水(*V:V*)溶液、10%乙醇水(*V:V*)溶液及 95%乙醇水(*V:V*)溶液等 4 种食品模拟物中的迁移水平进行研究。

2 材料与方法

2.1 试剂与材料

2, 4-二羟基二苯甲酮(UV-0, 纯度 98.0%)、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(UV-9, 纯度 99.0%)、2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑(UV-71, 纯度 99.0%)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二(1-甲基-1-苯乙基)苯酚(UV-234, 纯度 98.0%)、2-(5-氯-2-苯三唑基)-6-叔丁基对甲酚(UV-326, 纯度 98.0%)、2-(3,5-二叔丁基-2-羟苯基)-5-氯苯并三唑(UV-327, 纯度 98.0%)、2-[2-羟基-5-叔辛苯基)苯并三唑(UV-329, 纯度 98.0%)、2,2'-亚甲基双[6-(苯并三唑-2-基)-4-叔辛基苯酚(UV-360, 纯度 98.0%)、1,3,5-三((4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苯基)甲基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-

三酮(TH-1790, 纯度 98.0%)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八烷醇酯(1076, 纯度 98.0%)、2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(2246, 纯度 99.0%)、2,2'-亚甲基双-(1,1-二甲基乙基)-4-乙基苯酚(425, 纯度 98.0%)、四(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯丙酸季戊四醇酯(1010, 纯度 98.0%), 均购自上海安谱科学仪器有限公司; 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯基异氰尿酸(3114, 纯度 98.0%)购自瑞士 Adamas Reagent 公司。甲酸、二氯甲烷(色谱纯, 上海安谱科学仪器有限公司); 乙腈、丙酮、甲醇、乙酸乙酯、正己烷(色谱纯, 美国 Fisher 公司); 甲苯、三氯甲烷(分析纯, 广州化学试剂厂); 超纯水(18.2 MΩ cm)。

分别准确称取各标准物质 10.0 mg, 配制成 1000 mg/L 的标准储备溶液, 置于 4 °C 冰箱冷藏保存。其中 UV-0、UV-9、TH-1790、2246、425 用甲醇溶解定容制得标准储备溶液; 1076 用少量丙酮溶解、甲醇定容制得标准储备溶液; UV-71、UV-327 和 3114 用少量甲苯溶解、甲醇定容制得标准储备溶液; UV-234 和 UV-326 用少量二氯甲烷溶解、甲醇定容制得标准储备溶液。使用时, 用乙腈稀释成所需浓度的混合标准工作液。

分析样品: 样品 10 个(其中聚丙烯塑料瓶 3 个, 聚苯乙烯杯 3 个, 酱油瓶 4 个), 均取自本地食品包装生产企业。

2.2 仪器与设备

ACQUITY™ 超高效液相色谱配二极管阵列检测器(UPLC, 美国 Waters 公司); MS2 Minshaker 涡旋振荡器(德国 IKA 公司); KQ-500E 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); KDC-400 低速离心机(科大创新公司); N-EVAP 112 水浴氮吹仪(美国 OA 公司)。

2.3 样品处理

食品塑料包装材料用蒸馏水洗 3 次, 晾干。根据 GB/T 23296.1-2009^[20]的迁移试验方法及迁移条件, 分别选取超纯水(水性食品模拟物)、3%乙酸水(*V:V*)溶液(酸性食品模拟物)、10%乙醇水(*V:V*)溶液(醇性食品模拟物)和 95%乙醇水(*V:V*)溶液(油性食品模拟物)作为食品模拟物进行浸泡。

分别取 1 mL 超纯水浸泡液、3%乙酸水(*V:V*)浸泡液和 10%乙醇水(*V:V*)浸泡液, 加入 2 mL 乙酸乙酯, 涡旋振荡 2 min, 以 2500 r/min 离心 5 min, 待有机相与水相分层, 收集上层有机溶剂, 于 40 °C 水浴中氮

气吹干, 用 1 mL 乙腈复溶, 过 0.22 μm 滤膜供 UPLC 测定; 取 1 mL 95%乙醇水(*V:V*)浸泡液, 过 0.22 μm 滤膜供 UPLC 测定。

2.4 超高效液相色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C₁₈(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm); 流动相: A 为 0.1%甲酸水(*V:V*)溶液, B 为乙腈; 流动相梯度洗脱程序: 0~4 min, 60%B; 4~7 min, 60%B~85%B; 7~12 min, 85%B; 12~13 min, 85%B~100%B; 13~25 min, 100%B; 25~26 min, 100%B~60%B; 26~29 min, 60%B; 流速: 0.2 mL/min; 进样量: 2.0 μL; 紫外检测波长: 275 nm; 柱温: 30 °C。

3 结果与分析

3.1 仪器条件的优化

本文选取乙腈为有机相, 比较了不同水相的洗脱效果。采用乙腈-水作为流动相时, 先出峰的目标分析物色谱峰变形, 峰形不对称, 且抗氧化剂 3114 和 UV-327 在此流动相条件下不能较好分离, 因此在流动相的水相中分别加入 0.1%甲酸水(*V:V*)、0.1%乙酸水(*V:V*)、10 mmol/L 乙酸铵来改善峰形。在流动相的水相中加入 0.1%甲酸水(*V:V*)后, 待测化合物的峰形变好, 综合考虑分离效果和峰形变化, 选用乙腈-0.1%甲酸水(*V:V*)作为流动相。

为了提高极性相似化合物的分离度, 试验比较了不同梯度洗脱程序(表 1)对 11 种目标物质的洗脱效果(图 1)。当采用梯度洗脱程序 1 时, 高比例有机相的流动相能加快目标物质的洗脱速度, 虽然可以减少洗脱时间, 但分离度不高, UV-9 与杂质峰重叠, UV-327 和抗氧化剂 3114 峰重叠; 当采用梯度洗脱程序 2 时, UV-327 和抗氧化剂 3114 峰仍不能有效分离, 且抗氧化剂 1076 未出峰; 当采用梯度洗脱程序 3(即 2.4 所用的梯度洗脱程序)时, 11 种目标物质在 30 min 内完成分析, 而且分离效果好, 响应较高, 因此本文选用乙腈-0.1%甲酸水(*V:V*)流动相体系梯度洗脱分离 11 种目标物。

在选定的仪器条件下, 其混合标准溶液(100 mg/L)的色谱图见图 1(梯度洗脱程序 3)。

3.2 模拟液萃取条件的优化

取 100 μL 100 mg/L 的混合标准溶液, 分别加入 900 μL 乙腈、超纯水、3%乙酸水(*V:V*)溶液、10%乙

表 1 3 种梯度洗脱程序
Table 1 Three conditions of different gradient elution

梯度洗脱程序 1			梯度洗脱程序 2			梯度洗脱程序 3		
时间/min	A/%	B/%	时间/min	A/%	B/%	时间/min	A/%	B/%
0	30	70	0	40	60	0	40	60
4	30	70	4	40	60	4	40	60
7	15	85	7	15	85	7	15	85
11	15	85	17	15	85	12	15	85
13	0	100	18	0	100	13	0	100
23	0	100	27	0	100	25	0	100
24	30	70	28	40	60	26	40	60
27	30	70	30	40	60	29	40	60

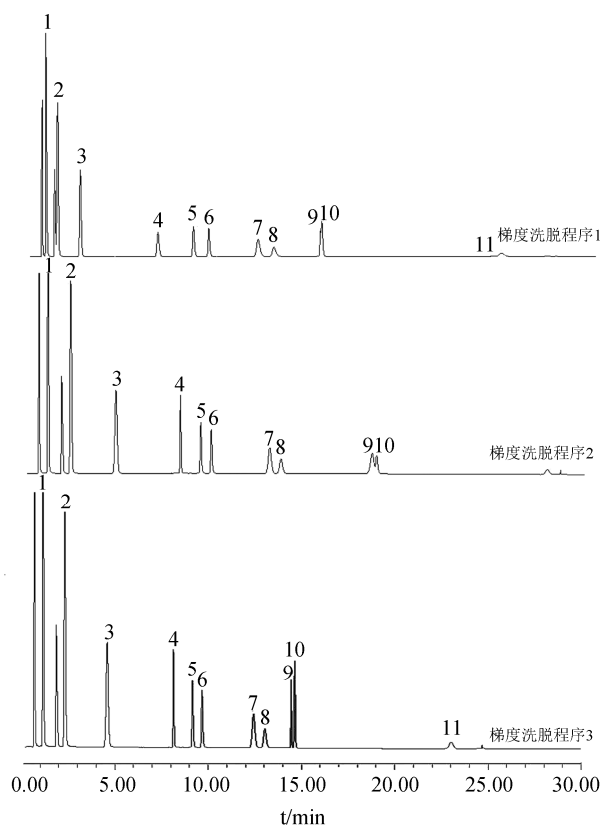


图 1 3 种不同梯度洗脱条件下 11 种目标物(100 mg/L)的色谱图($\lambda=275$ nm)

Fig. 1 Chromatograms of 11 analytes (100 mg/L) under three different gradient elutions($\lambda=275$ nm)
(1. UV-0 2. UV-9 3. UV-71 4. 2246 5. 425 6. TH-1790 7. UV-326 8. UV-234 9. 3114 10. UV-327 11. 1076)

醇水(V:V)溶液和 95%乙醇水(V:V)溶液进行稀释, 进行 UPLC 检测。实验发现, 与用乙腈稀释的混合标准溶液相比, 以超纯水、3%乙酸水(V:V)溶液及 10%乙醇水(V:V)稀释的标准溶液中, 除 UV-0 和 UV-9 响应值基本不变外, 其他物质不出峰或者响应值较低; 用 95%乙醇水(V:V)溶液稀释的标准溶液 11 种目标物质全部出峰, 且响应值基本没有变化, 这可能是由于 11 种目标物质基本都是脂溶性化合物, 在水基模拟物中的溶解性很低, 因而响应值很低。鉴于此, 超纯水、3%乙酸水(V:V)溶液、10%乙醇水(V:V)溶液 3 种水基食品模拟物浸泡液不能直接上机, 需用有机溶剂进行萃取。

在 3 种水基食品模拟物中, 本文选取有代表性的超纯水为试验对象, 比较了乙腈、乙酸乙酯、正己烷、三氯甲烷作为萃取溶剂对加标 100 mg/kg 的超纯水中紫外吸收剂和抗氧化剂的提取效果, 其中选用乙腈做萃取溶剂时, 为了使有机相与水相分层, 需加 0.5 g NaCl 进行盐析。其提取效果见图 2。图 2 中可见, 正己烷和三氯甲烷对 11 种目标物质的整体回收率偏低, 正己烷对 UV-0 的提取回收率较差; 乙腈和乙酸乙酯对 11 种目标物质的整体回收率较高, 但乙酸乙酯的毒性较低, 综合考虑, 本文选用乙酸乙酯作为超纯水食品模拟物浸泡液的萃取溶剂。用选取的乙酸乙酯对加标的 3%乙酸水(V:V)溶液、10%乙醇水(V:V)溶液 2 种模拟物浸泡液进行萃取, 得到紫外吸收剂和抗氧化剂的回收率较高, 因此, 本文选取乙酸乙酯作为超纯水、3%乙酸水(V:V)溶液、10%乙醇水(V:V)溶液 3

种食品模拟物浸泡液的萃取溶剂。

对于油性食品模拟物浸泡液, 不需添加其他的萃取溶剂来萃取, 将模拟物浸泡液直接过 0.22 μm 滤膜待 UPLC 检测即可。

3.3 方法学评价

3.3.1 线性关系、检出限和定量限

应用本文试验条件检测 11 种待测物系列混合标

准工作液。以各待测物峰面积为纵坐标(Y), 以相应的质量浓度为横坐标(X , mg/L)作标准曲线。检测经过前处理的加标食品模拟物浸泡液, 确定方法检出限 (LOD , $S/N=3$)。11 种待测物的线性回归方程、相关系数 r^2 、线性范围和检出限见表 2。可见, 11 种待测物在相应的浓度范围内线性关系良好, 相关系数 r^2 均大于 0.9992, LOD 为 0.5~2.0 mg/L 。

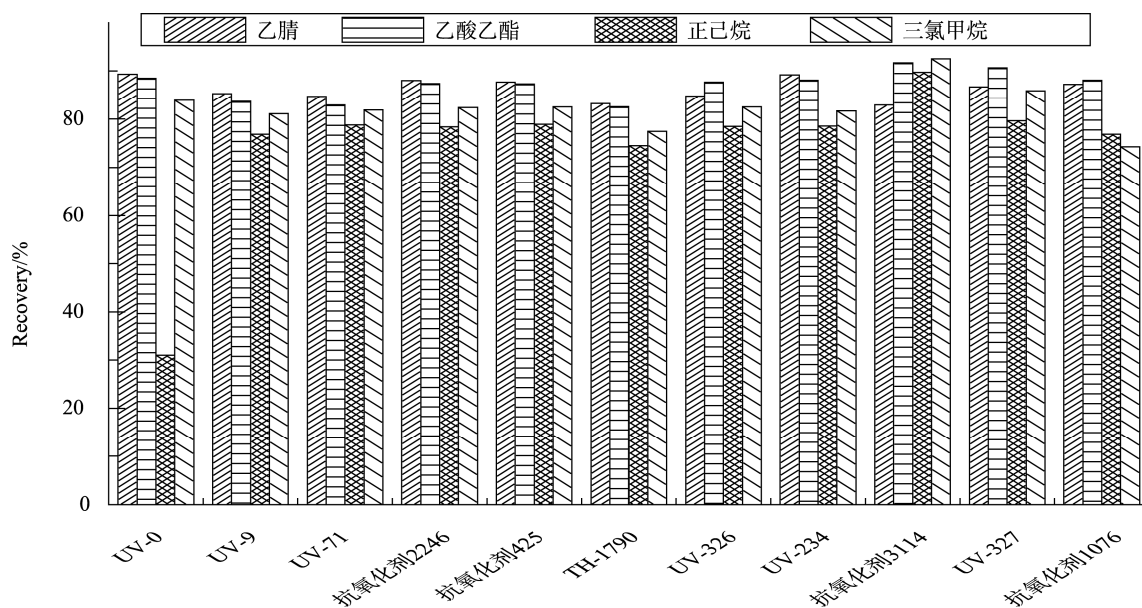


图 2 不同提取溶剂对食品模拟物中 11 种待测物的提取回收率

Fig. 2 Recoveries of 11 analytes in food simulants extracted by different kinds of solvent

表 2 11 种待测物的线性方程、相关系数 r^2 、线性范围和检出限

Table 2 Linear equation, correlation coefficient, linear range and the detection limit (LOD) of 11 kinds of analytes

化合物	线性方程	相关系数 r^2	线性范围(mg/L)	检出限 LOD (mg/L)
UV-0	$Y=2.5590X+9466.4$	0.9999	1.5~200.0	0.5
UV-9	$Y=2.5873X+6650.9$	0.9999	1.5~200.0	0.5
UV-71	$Y=1.5958X-8776.1$	1.0000	1.5~200.0	0.5
抗氧化剂 2246	$Y=6412.7X+3805.6$	0.9997	3.0~300.0	1.0
抗氧化剂 425	$Y=5994.3X+3100.2$	0.9998	3.0~300.0	1.0
TH-1790	$Y=5115.1X+4363$	0.9996	3.0~300.0	1.0
UV-326	$Y=7265.9X+9243.3$	0.9996	1.5~200.0	0.5
UV-234	$Y=7050.2X+1792.2$	0.9998	5.0~500.0	2.0
抗氧化剂 3114	$Y=2884.8X+658.62$	0.9999	3.0~300.0	1.0
UV-327	$Y=6383.2X+472.55$	1.0000	1.5~200.0	0.5
抗氧化剂 1076	$Y=1903.8X+3222$	0.9992	5.0~500.0	2.0

3.3.2 方法回收率、准确度和精密度

选取阴性食品塑料包装样品, 按本实验条件分别取适量 4 种不同食品模拟物进行 3 个水平的加标回收实验($n=6$), 6 次平行实验的结果见表 3。

可见, 在添加浓度范围内, 11 种待测物的平均回收率在 81.2%~113.2%之间, 相对标准偏差(RSD, $n=6$)为 2.8%~8.5%, 说明该方法具有良好的回收率与精密度。

表 3 回收率和精密度测定结果($n=6$)
Table 3 Determination results of recoveries and precisions ($n=6$)

化合物	添加量 /mg/L	水		3%乙酸水(V:V)		10%乙醇水(V:V)		95%乙醇水(V:V)	
		回收率/%	RSD /%	回收率/%	RSD /%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
UV-0	1.5	91.3	7.1	99.6	8.2	98.6	7.2	97.6	7.7
	3.0	97.5	5.7	98.3	6.5	99.2	6.5	99.5	6.9
	15.0	99.1	5.1	103.2	5.6	100.3	5.4	103.2	5.2
UV-9	1.5	87.6	5.3	92.3	4.5	90.1	5.2	89.4	5.3
	3.0	89.9	4.7	98.2	4.0	92.3	4.7	94.1	4.5
	15.0	93.2	4.5	99.5	3.2	95.4	4.1	96.5	3.6
UV-71	1.5	86.5	6.9	89.6	7.2	89.7	6.2	88.4	6.9
	3.0	86.9	6.5	92.3	6.5	88.6	5.6	95.6	6.7
	15.0	89.9	5.9	91.6	6.1	91.3	5.3	99.3	5.1
抗氧化剂 2246	3.0	96.0	6.4	103.4	7.5	93.6	6.7	94.5	7.2
	6.0	93.8	5.8	105.3	3.9	95.8	6.6	98.7	6.5
	30.0	101.2	5.2	99.4	5.8	99.7	4.2	102.5	5.1
抗氧化剂 425	3.0	87.3	5.4	89.6	5.2	90.3	5.9	92.1	5.3
	6.0	93.3	5.1	97.9	4.6	98.7	6.0	98.9	5.2
	30.0	101.2	4.5	105.2	3.6	99.8	3.8	102.3	4.1
TH-1790	3.0	82.3	7.4	89.3	7.6	85.6	6.5	86.7	6.2
	6.0	97.6	6.2	95.6	6.3	91.5	6.2	95.4	5.1
	30.0	96.4	5.9	97.7	4.6	97.6	5.1	96.9	3.2
UV-326	1.5	99.5	6.1	98.3	6.3	93.6	7.9	93.4	6.8
	3.0	92.3	5.5	101.3	5.3	98.7	5.2	92.3	6.5
	15.0	92.5	5.4	106.7	5.1	99.9	3.4	98.7	3.1
UV-234	6.0	99.6	6.8	100.2	7.3	97.5	8.2	96.2	7.9
	12.0	97.8	5.3	103.2	6.2	101.3	7.1	100.2	6.2
	60.0	105.6	5.2	102.5	5.1	105.6	5.1	104.7	5.4
抗氧化剂 3114	3.0	107.9	4.9	99.3	4.3	105.2	4.6	108.9	5.1
	6.0	105.6	4.3	96.1	3.7	106.7	3.2	108.7	4.7
	30.0	113.2	4.1	101.2	4.2	110.3	3.2	109.9	3.1
UV-327	1.5	99.8	5.8	90.1	3.6	95.7	3.7	96.7	3.9
	3.0	96.7	5.3	87.3	3.3	98.9	3.5	95.6	3.5
	15.0	98.6	6.1	97.5	2.8	102.1	2.9	103.2	3.1
抗氧化剂 1076	6.0	82.1	8.5	81.2	5.6	85.4	7.6	87.5	6.2
	12.0	85.3	8.3	82.6	5.2	87.9	8.0	89.2	6.4
	60.0	88.2	7.2	88.3	3.9	90.2	5.1	93.4	4.2

3.4 实际样品检测

选取 10 批次不同材质不同体积的食品塑料包装容器,使用本方法进行紫外吸收剂和抗氧化剂迁移量的测定。鉴于所考察的试验样品为小体积的塑料容器,结合样品与食品实际接触的情况,选择在恒温箱中进行样品灌注单面暴露的迁移实验。

根据 GB/T 23296.1-2009^[20],针对不同样品的体积,在距离瓶/杯口 0.5 cm 内分别装入一定体积上述 4 种食品模拟物,封盖。根据所测样品的实际用途,选择最苛刻的迁移条件进行试验,对于一般用于盛装低温食品的 3 个聚丙烯塑料瓶,置于 5 °C 恒温箱中,恒温迁移 240 h;对于一般用于包装常温贮存食品的 3 个聚苯乙烯杯及 4 个酱油瓶,置于 40 °C 恒温箱中,恒温迁移 240 h。将其中的食品模拟物浸泡液倒入洁净玻璃试剂瓶中备用,4 °C 冰箱中保存。之后按 2.3 进行模拟物浸泡液的提取和检测。

结果发现,仅有 1 个用于常温贮存食品(聚丙烯塑料瓶)的 95%乙醇水(V:V)浸泡液中检出抗氧化剂 2246,检出含量较低,低于限量要求(1.5 mg/kg)^[5]。其余 9 个样品的 4 种食品模拟物浸泡液中均未检出。

4 结 论

本研究采用 UPLC 技术建立了一种测定食品塑料包装材料中限用紫外吸收剂和抗氧化剂迁移量的方法,该方法具有较好的线性关系、精密度和回收率,方法操作简便,可为分析食品塑料包装材料在不同食品模拟物中紫外吸收剂和抗氧化剂迁移量提供一种准确有效的检测方法。考察了 10 批次不同材质样品在超纯水、3%乙酸水(V:V)溶液、10%乙醇水(V:V)溶液及 95%乙醇水(V:V)溶液等 4 种食品模拟物中的迁移水平,仅在 95%乙醇水(V:V)模拟物中检出抗氧化剂 2246,说明此类物质在油性食品模拟物中更容易迁出。

参考文献

- [1] 陈宇,王朝晖,郑德.实用塑料助剂手册[M].北京:化学工业出版社,2007.
Chen Y, Wang CH, Zheng D. Pratical plastic auxiliary manual [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [2] 王海鹰,张玉杰.光稳定剂在 PVC 中的应用[J].塑料科技,2009,37(12):68-73.
Wang HY, Zhang YJ. Application of light stabilizer in PVC [J].
- Plastics Sci Technol, 2009, 37(12):68-73.
- [3] 陈有双.光稳定剂的生产现状与发展趋势[J].化工之友,2007,15:35.
Chen YS. Production status and trends of light stabilizer [J]. Friend Chem Ind, 2007, 15:35.
- [4] 赵美萍,李元总,常文保.酚类环境雌激素的分析研究进展[J].分析化学,2003,31(1):103-109.
Zhao MP, Li YZ, Chang WB. The analysis of phenolic environmental estrogens [J]. Chin J Anal Chem, 2003, 31(1): 103-109.
- [5] GB 9685-2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].
GB 9685-2008 Hygienic standards for uses of additives in food containers and packaging materials [S].
- [6] EU. No 10/2011 On plastic materials and articles intended to come into contact with food[S].
- [7] 张可冬,李慧勇,谭建华,等.高效液相色谱法测定化妆品中 9 种对氨基苯甲酸及其酯类防晒剂[J].分析实验室,2014,33(9):1108-1113.
Zhang KD, Li HY, Tan JH, et al. Determination of 9 kinds of PABA and ester sunscreens in cosmetics by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Lab, 2014, 33(9): 1108-1113.
- [8] 李秀勇,牟峻,刘惠涛,等.超高效液相色谱-质谱法测定油脂中的 10 种抗氧化剂[J].分析化学,2008,36(3):369-372.
Li XY, Mou J, Liu HT, et al. Simultaneous determination of 10 antioxidants in oils and fats by ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2008, 36(3): 369-372.
- [9] 曾亚丽.气相色谱内标法测定动物油脂中抗氧化剂[J].现代食品科技,2010,26(8):904-906.
Zeng YL. Determination of antioxidant in animal fat with gas chromatography using an internal standard [J]. Mod Food Sci Technol, 2010, 26(8): 904-906.
- [10] Minuti L, Pellegrino R. Determination of phenolic compounds in wines by novel matrix solid-phase dispersionex traction and gas chromatography/mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2008, 1185(1): 23-30.
- [11] Negreiran N, Rodriguez I, Ramil M, et al. Solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of hydroxy lated benzophenone UV absorbers in environmental water sample [J]. Anal Chim Acta, 2009, 654(2): 162-170.
- [12] 陈志锋,潘健伟.塑料食品包装材料中有毒有害化学残留物及分析方法[J].食品与机械,2006,22(2):3-7.
Chen ZF, Pan JW. Test and analysis methods for chemical

- contaminants in plastic food packaging materials [J]. Food Mach, 2006, 22(2): 3-7.
- [13] 林睿, 赖莺, 林伟靖, 等. 食品接触材料中 19 种紫外光吸收剂迁移量的测定及迁移规律研究[J]. 分析测试学报, 2015, 34(1): 20-27.
- Lin R, Lai Y, Lin WJ, *et al.* Investigation of determination of 19 UV absorbers in food contact materials and their migration regularity [J]. J Instrum Anal, 2015, 34(1): 20-27.
- [14] Dopico-Garcia MS, Lopez-Vilarino JM, Gonzalez-Rodriguez MV. Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food stimulants [J]. J Chromatogr A, 2003, 1018(1): 53-62.
- [15] Gao Y, Gu Y, Wei Y. Determination of polymer additives-antioxidants and ultraviolet (UV) absorbers by high-performance liquid chromatography coupled with UV photodiode array detection in food stimulants [J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(24): 12982-12829.
- [16] Silva AS, Garcia RS, Cooper I, *et al.* Compilation of analytical methods and guidelines for the determination of selected model migrants from plastic packaging [J]. Trend Food Sci Technol, 2006, 17(10): 535-546.
- [17] Alin J, Hakkarainen M. Microwave heating causes rapid degradation of antioxidants in polypropylene packaging, leading to greatly increased specific migration to food simulants as shown by ESI-MS and GC-MS [J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(10): 5418-5427.
- [18] 许洁玲, 王勃, 许思昭, 等. 食品纸质包装材料中的有害物质的产生与分析[J]. 现代食品科技, 2009, 25(9): 1083-1087.
- Xu JL, Wang B, Xu SZ, *et al.* Analysis of the harmful substances in paper-made food packaging materials [J]. Mod Food Sci Technol, 2009, 25(9): 1083-1087.
- [19] Jeon DH, Park GY, Kwak IS, *et al.* Antioxidants and their migration into food simulants on irradiated LLDPE film [J]. LWT-Food Sci Technol, 2007, 40(1): 151-156.
- [20] GB/T 23296.1-2009 食品接触材料 塑料中受限物质 塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南[S].
- GB/T 23296.1-2009 Materials and articles in contact with foodstuffs-Plastics substances subject to limitation-Guide to test methods for the specific migration of substance from plastics to foods and food simulants and the determination of substances in plastics and the selection of conditions of exposure to food simulants [S].

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



王莉, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全及风险预警。
E-mail: lucydotwang@163.com



罗海英, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全及风险预警。
E-mail: tio2yy@126.com