

高效液相色谱-串联质谱法同时测定聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚乙烯复合食品接触材料中16种抗氧化剂特定迁移量

蔡翔宇¹, 陈璐¹, 吴玉杰^{1,2*}, 胡长鹰³, 吕晓敏³

(1. 南宁海关技术中心, 南宁 530021; 2. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176;
3. 暨南大学包装工程学院, 广东省普通高校产品包装与物流重点实验室, 珠海 519070)

摘要: **目的** 建立高效液相色谱-串联质谱法同时测定 16 种抗氧化剂从聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚乙烯 (polyethylene glycol terephthalate/polyethylene, PET/PE) 复合食品接触材料中迁移至超纯水、3% (V/V) 乙酸、10% 乙醇和橄榄油这 4 种食品模拟物的特定迁移量的方法。**方法** 考察不同实验条件对橄榄油食品模拟物中 16 种抗氧化剂的提取效果。采用 ODS 色谱柱梯度洗脱分离, 以甲醇和水作为流动相梯度洗脱, 在正、负离子模式下以电喷雾电离多反应监测模式 (multiple reaction monitoring, MRM) 进行测定, 外标法定量。**结果** 16 种目标化合物在 0.5~20.0 ng/mL 及 2.5~100.0 µg/kg 范围内具有良好的线性关系, 相关系数均大于 0.998, 水性食品模拟物 (超纯水、3% 乙酸、10% 乙醇) 的定量限为 0.1~1.3 ng/mL, 橄榄油食品模拟物的定量限为 0.4~3.0 µg/kg。在 0.5~10.0 ng/mL 和 2.0~25.0 µg/kg 加标水平下的平均回收率为 81.0%~112.5%, 相对标准偏差为 0.4%~9.1%。**结论** 该方法灵敏度高、定量限低, 满足 PET/PE 复合食品接触材料中抗氧化剂特定迁移量的检测要求。**关键词:** 高效液相色谱-串联质谱法; 抗氧化剂; 特定迁移量; 聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚乙烯

Simultaneous determination of specific migration limits of 16 kinds of antioxidants in food contact polyethylene glycol terephthalate/polyethylene composite materials by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

CAI Xiang-Yu¹, CHEN Lu¹, WU Yu-Jie^{1,2*}, HU Chang-Ying³, LV Xiao-Min³

(1. Nanning Customs Technical Center, Nanning 530021, China; 2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China; 3. Key Laboratory of Product Packaging and Logistics of Guangdong Higher Education Institutes, College of Packaging Engineering, Jinan University, Zhuhai 519070, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of the specific migration of 16 kinds of antioxidants from polyethylene glycol terephthalate/polyethylene (PET/PE) to 4 kinds of food simulants of ultrapure water, 3% (V/V) acetic acid, 10% (V/V) ethanol, olive oil by high performance liquid chromatography-tandem mass

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1603205/2018YFC1603200)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program (2018YFC1603205/2018YFC1603200)

*通信作者: 吴玉杰, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全。E-mail: wyjhappy_2001@163.com

*Corresponding author: WU Yu-Jie, Ph.D, Professor, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China. E-mail: wyjhappy_2001@163.com

spectrometry (HPLC-MS/MS). **Methods** The extraction effects of 16 kinds of antioxidants from olive oil food simulators were investigated under different experimental conditions. The analytes were separated with ODS chromatographic column using methanol/water as mobile phase for gradient elution. Finally, the eluents were determined with multiple reaction monitoring (MRM) of electrospray ionization in positive/negative mode, quantified by the external standard method. **Results** The proposed method showed good linearities in the range of 0.5-20.0 ng/mL and 2.5-100.0 µg/kg with the correlation coefficients above 0.998 for all 16 kinds of target compounds. The limits of quantification of water-based food simulators (ultra-pure water, 3% acetic acid, 10% ethanol) were 0.1-1.3 ng/mL, and the limits of quantification of olive oil food simulators were 0.4-3.0 µg/kg. The recoveries at spiked concentration levels of 0.5-10.0 ng/mL and 2.0-25.0 µg/kg were between 81.0% and 112.5% with relative standard deviations of 0.4%-9.1%. **Conclusion** The method has high sensitivity and low limit of quantification, and can meet the requirements of the specific migration limits of antioxidants in food contact PET/PE composite materials.

KEY WORDS: high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; antioxidants; specific migration limit; polyethylene glycol terephthalate/polyethylene

0 引言

目前, 食品包装主要以塑料为主。常见的塑料包装种类有聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene, PET)、聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)、聚碳酸酯(polycarbonate, PC)等^[1-2]。PET/PE 复合材料由于具有良好的阻隔性、耐油性、耐折干裂性、耐化学品性、耐低温性和卫生性, 被广泛用于食品的多种产品包装^[3]。塑料制品在生产和使用过程中易发生氧化和分解, 抗氧化剂因能有效地延迟塑料制品的氧化和分解而被广泛地加入到塑料制品中^[4-5]。塑料包装中添加的抗氧化剂主要为人工合成抗氧化剂, 这些物质的毒性大于天然抗氧化剂成分的毒性^[6]。如果塑料制品用于包装食品, 这些抗氧化剂及其分解产物可能就会从塑料制品中迁移到食品中, 进而危及消费者的健康^[7-8]。我国 GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》和欧盟委员会指令(EU) No 10/2011^[9]均列出了塑料制品中可能迁移的化合物和其向食品或食品模拟物中的特定迁移量。

目前, 国内外鲜少有针对测定 PET/PE 复合食品接触材料中抗氧化剂特定迁移量的文献报道, 已有关于塑料类食品接触材料中抗氧化剂类成分的检测方法主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)^[10-11]、气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)^[12-13]、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[14-18]、超高效液相色谱法(ultra performance liquid chromatography, UPLC)^[19-21]、高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)^[4,7-8,22], 而这些方法存在着同时检测抗氧化剂类成分的数量较少和定量限较高的问题。王成云等^[24]采用超高效液相色谱/静电场轨道阱高分辨质谱法(ultra

performance liquid chromatography/orbitrap high resolution mass spectrometry, UPLC/Orbitrap HRMS), 可同时多种抗氧化剂进行检测, 该方法灵敏度高, 定量限低, 但一般实验室难以配备此类高端仪器。在国标 GB 9685—2016 中允许使用的添加剂目录里, 还有多种抗氧化剂尚未有相关的检测标准。

本研究拟建立高效液相色谱-串联质谱法同时测定 16 种抗氧化剂从聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚乙烯(polyethylene glycol terephthalate/polyethylene, PET/PE)复合食品接触材料迁移至超纯水、3% (V/V)乙酸、10%乙醇和橄榄油这 4 种食品模拟物的特定迁移量的方法, 以期为我国食品包装市场准入提供一种灵敏、准确、快捷的检测方法, 对进出口食品包装材料的质量监管提供技术保障。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

市场上 20 份 PET/PE 复合食品包装膜或包装袋样品, 由网络平台购买和暨南大学包装工程研究所提供。

聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)针头过滤器(上海安谱实验科技股份有限公司); 1 mL 蓝芯全玻璃注射器[上海医疗器械(集团)有限公司]; 甲醇、乙腈、乙醇、乙酸(色谱纯, 美国 TEDIA 公司); 橄榄油(上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 16 种抗氧化剂标准物质[抗氧化剂 DLTP (dilauryl thiodipropionate)、抗氧化剂 425、抗氧化剂 168、抗氧化剂 405、抗氧化剂 3114、抗氧化剂 2246、抗氧化剂 300、抗氧化剂 697、抗氧化剂 CA、抗氧化剂 245、抗氧化剂 1290、抗氧化剂 1024、抗氧化剂 CY、抗氧化剂 1098、抗氧化剂 1076、抗氧化剂 BHA (butyl hydroxyanisole), 纯度>98%, 均购于美国 Stanford Chemicals 和德国 Dr. Ehrenstorfer 公司]。16 种抗氧化剂的序号、简称、化学名称、化学文摘登记号、

分子式、分子量和特定迁移限量值见表1。

1.2 仪器与设备

QTRAP 5500 三重四级杆质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); Nexera 高效液相色谱仪(日本岛津公司); L420 型离心机(湖南湘仪实验仪器开发有限公司); Milli-Q Integral 10 超纯水机(美国 Millipore 公司)。

1.3 标准溶液

标准储备液的配制: 分别精确称取 10 mg 抗氧化剂 DLTP、抗氧化剂 425、抗氧化剂 168、抗氧化剂 405、抗氧化剂 3114、抗氧化剂 2246、抗氧化剂 300、抗氧化剂 697、抗氧化剂 CA、抗氧化剂 245、抗氧化剂 1290、抗氧化剂 1024、抗氧化剂 CY、抗氧化剂 1098、抗氧化剂 1076、抗氧化剂 BHA 标准物质于 100 mL 容量瓶中, 用甲醇溶解并定容至刻度, 即得质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液。

混合标准中间液的配制: 分别精确吸取上述标准储备液 1 mL 于同一个 100 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 即得质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准中间液。

水性食品模拟物标准工作溶液的配制: 分别移取 5、10、20、50、100、200 μL 混合标准中间液于 6 个 10 mL 容量瓶中, 用经甲醇稀释 10 倍的水性食品模拟物(超纯水、3%乙酸、10%乙醇)定容至刻度, 混匀, 即得质量浓

度为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 ng/mL 的混合标准工作溶液, 待测。

脂类食品模拟物标准工作液的配制: 准确称取 2 g(精确至 0.01 g)橄榄油至 6 个 10 mL 具塞试管中, 分别加入 5、10、20、50、100、200 μL 混合标准中间储备液, 得到含量为 2.5、5.0、10、25、50、100 $\mu\text{g/kg}$ 的混合标准工作溶液。分别在每个试管中加入 5 mL 甲醇, 涡旋 3 min, 4000 r/min 离心 5 min, 移取上层甲醇, 样品再用 5 mL 甲醇重复提取一次, 合并上层甲醇, 用甲醇定容至 10 mL。用注射器吸取试液, 通过 0.22 μm PTFE 针头过滤器过滤后供测定用。

1.4 方法

1.4.1 迁移试验

为避免试验工具带来的污染, 试验过程应避免使用塑料材质的滴管、离心管和注射器等。

根据待测样品的预期用途及使用条件, 参照 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》的迁移试验方法及条件, 分别选用超纯水(食品模拟物 A)、3%乙酸(食品模拟物 B)、10%乙醇(食品模拟物 C)、和橄榄油(食品模拟物 D)在 40 $^{\circ}\text{C}$ 浸泡 10 d 的条件下进行迁移试验。迁移试验完成后, 浸泡液冷却至室温, 充分混匀后备用。

表1 16种抗氧化剂的序号、简称、化学名称、化学文摘登记号、分子式、分子量和特定迁移限量值

Table 1 Compound numbers, synonyms, chemical names, CAS, molecular formulas, molecular weights and specific migration limits for 16 kinds of antioxidants

序号	简称	化学名称	化学文摘登记号	分子式	分子量	特定迁移限量 ^a /(mg/kg)
1	抗氧化剂 DLTP	硫代二丙酸双十二烷酯	123-28-4	$\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{S}$	514.8	
2	抗氧化剂 425	2,2'-亚甲基双-(1,1-二甲基乙基)-4-乙基苯酚	88-24-4	$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_2$	368.5	
3	抗氧化剂 168	三(2,4-二叔丁基)亚磷酸苯酯	31570-04-4	$\text{C}_{42}\text{H}_{63}\text{O}_3\text{P}$	646.9	
4	抗氧化剂 405	4,4'-二(苯基异丙基)二苯胺	10081-67-1	$\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}$	405.5	
5	抗氧化剂 3114	1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰尿酸	27676-62-6	$\text{C}_{48}\text{H}_{69}\text{N}_3\text{O}_6$	784.0	5
6	抗氧化剂 2246	2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	119-47-1	$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_2$	340.4	
7	抗氧化剂 300	4,4'-硫代双(6-特丁基间甲酚)	96-69-5	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}$	358.5	0.48
8	抗氧化剂 697	(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸草酰(二亚氨基-2,1-亚乙基酯)	70331-94-1	$\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_8$	696.9	
9	抗氧化剂 CA	1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基)丁烷	1843-03-4	$\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_3$	544.8	5
10	抗氧化剂 245	三乙二醇醚-二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯	36443-68-2	$\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_8$	586.7	9
11	抗氧化剂 1290	2,2-亚乙基-二(4,6-二-叔-丁基苯酚)	35958-30-6	$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$	438.6	5
12	抗氧化剂 1024	N,N'-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酰]胍	32687-78-8	$\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4$	552.7	15
13	抗氧化剂 CY	1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮	40601-76-1	$\text{C}_{42}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_6$	699.9	6
14	抗氧化剂 1098	N,N'-双-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酰基)己二胺	23128-74-7	$\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_4$	636.9	45
15	抗氧化剂 1076	3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸正十八烷醇酯	2082-79-3	$\text{C}_{35}\text{H}_{62}\text{O}_3$	530.8	6
16	抗氧化剂 BHA	丁基羟基茴香醚	25013-16-5	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$	180.2	30

注: a: 参考 GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》。

1.4.2 样品前处理

水性食品模拟物用甲醇稀释 10 倍, 混匀后, 用玻璃注射器吸取 1 mL 稀释液, 经 0.22 μm 的 PTFE 针头过滤器过滤至进样品中, 待测; 称取 2 g (精确至 0.01 g) 橄榄油食品模拟物至 15 mL 具塞玻璃离心管中, 加入 5 mL 甲醇, 涡旋 3 min, 4000 r/min 离心 5 min, 移取上层甲醇, 样品再用 5 mL 甲醇重复提取 1 次, 合并上层甲醇, 混匀, 经 0.22 μm 的 PTFE 针头过滤器过滤至进样瓶中, 待测。

1.4.3 液相条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS III (2.0 mm×75 mm, 1.6 μm), 柱温: 40 °C, 流动相 A 为水, 流动相 B 为甲醇, 流速 0.3 mL/min, 进样量: 5 μL, 洗脱梯度 0~8 min, 90% B~100% B; 8~12 min, 100% B; 12~13 min, 100% B~90% B; 13~15 min, 90% B。

1.4.4 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源; 电喷雾电压: 正离子模式 5500 V, 负离子模式-4500 V; 气帘气压力: 35 kPa; 雾化气压力: 55 kPa; 辅助气流速: 55 kPa; 离子源温度: 600 °C; 扫描方式: 正、负离子同时扫描; 检测方式: 多反应监测 (multiple reaction monitoring, MRM); 每种物质的碰撞电压、去簇电压和碰撞室出口电压见表 2。

2 结果与分析

2.1 橄榄油食品模拟物提取溶剂的选择

本研究比较了甲醇、乙腈、50%甲醇乙腈和乙醇 4 种溶剂对添加含量为 50 μg/kg 的橄榄油中抗氧化剂的提取情况(图 1)。结果表明, 甲醇、乙腈、50%甲醇乙腈和乙醇对橄榄油中抗氧化剂的提取效果依次变差。乙醇对抗氧化剂的提取效果普遍较差, 且对抗氧化剂 425、抗氧化剂 168、抗氧化剂 BHA 提取不出来; 乙腈对抗氧化剂 CY 有较好的提取效果, 但对其他化合物的提取效果与其他溶剂相比无明显优势; 50%甲醇乙腈对抗氧化剂 300 提取效果较好, 整体的提取效果介于甲醇和乙腈之间; 甲醇对抗氧化剂 168、抗氧化剂 405、抗氧化剂 1290 的提取效果明显好于其他 3 种溶剂, 整体的提取效果也是最好的, 故最终选择甲醇对橄榄油中的抗氧化剂进行提取。

2.2 橄榄油食品模拟物提取时间的选择

本研究用甲醇提取橄榄油食品模拟物中添加浓度相同的 16 种抗氧化剂, 考察了不同时间(0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 min)对提取效果的影响, 提取时间从开始到 2 min 时, 16 种抗氧化剂的色谱峰面积呈逐渐增大趋势, 2 min 至 3 min 时, 16 种抗氧化剂的色谱峰面积逐渐趋于稳定, 为保证目标物得到充分提取, 故选择提取时间为 3 min。

表 2 16 种抗氧化剂的质谱参数
Table 2 Mass spectrometry parameters for 16 kinds of antioxidants

序号	化合物	离子对(m/z)	离子化模式	去簇电压/eV	碰撞电压/eV	碰撞室出口电压/eV
1	抗氧化剂 DLTP	515.4>143.1*	正离子	200	23	16
		515.4>115.0			35	12
2	抗氧化剂 425	386.3>191.1*	正离子	60	23	17
		386.3>257.1			15	37
3	抗氧化剂 168	647.5>347.4*	正离子	120	47	13
		647.5>147.1			47	13
4	抗氧化剂 405	406.3>196.2*	正离子	100	48	12
		406.3>119.1			41	11
5	抗氧化剂 3114	806.3>219.0*	正离子	100	72	13
		806.3>370.3			53	24
6	抗氧化剂 2246	358.2>177.1*	正离子	50	22	10
		358.2>229.2			13	16
7	抗氧化剂 300	357.1>194.1*	负离子	-100	-39	-19
		357.1>179.2			-59	-11
8	抗氧化剂 697	695.5>277.1*	负离子	-200	-46	-8
		695.5>417.2			-34	-33
9	抗氧化剂 CA	543.4>337.1*	负离子	-230	-62	-14
		543.4>281.1			-54	-23
10	抗氧化剂 245	585.4>367.1*	负离子	-100	-39	-23
		585.4>409.1			-36	-28
11	抗氧化剂 1290	438.3>205.2*	负离子	-50	-42	-10
		438.3>232.2			-36	-20
12	抗氧化剂 1024	551.4>333.4*	负离子	-200	-38	-21
		551.4>115.1			-42	-6
13	抗氧化剂 CY	698.5>508.2*	负离子	-100	-38	-13
		698.5>232.0			-58	-18
14	抗氧化剂 1098	635.6>417.2*	负离子	-100	-52	-20
		635.6>199.1			-57	-14
15	抗氧化剂 1076	529.2>267.2*	负离子	-100	-51	-24
		529.2>269.2			-39	-23
16	抗氧化剂 BHA	179.1>149.0*	负离子	-50	-31	-15
		179.1>164.1			-20	-10

2.3 色谱分离条件的优化

本研究考察了 ODS 和苯基 2 种类型的色谱柱对抗氧化剂的分离效果,发现 16 种化合物在 2 种类型的色谱柱上均能获得较好的峰型与合适的保留,但 ODS 类型的色谱柱在整体质谱响应值上比苯基柱要好,因此最终选择 ODS 类型的色谱柱。

当采用甲醇-水流动相体系时,16 种化合物均能获得较好的质谱响应值,各化合物峰分离度好,峰型无前伸或拖尾现象。当在水相中添加 0.1% 甲酸时,各化合物的响应值无明显提高,在负离子模式下,甲酸对抗氧化剂 1076、抗氧化剂 BHA 的质谱响应值产生严重的抑制作用,导致不出峰。综合考虑,选择甲醇-水作为流动相进行梯度洗脱,16 种抗氧化剂在 15 min 内达到基线分离,其中在 10% 乙醇食品模拟物中的提取离子色谱图见图 2。

2.4 线性范围、线性方程、相关系数和定量限

分别用经甲醇稀释 10 倍的水性食品模拟物(超纯水、3% 乙酸、10% 乙醇)配制 16 种抗氧化剂混合标准溶液,浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 ng/mL;用橄榄油模拟物配制成含量为 2.5、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的混合标准工作溶液。以质量浓度或含量为横坐标(X),色谱峰面积为纵坐标(Y)绘制校正曲线,外标法定量。结果见表 3。在 0.5~20.0 ng/mL 及 2.5~100.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内,16 种抗氧化剂在 4 种食品模拟物中线性关系良好($r>0.998$);以对应的经甲醇稀释 10 倍的食品模拟物(橄榄油食品模拟物用空白橄榄油甲醇提取液)稀释标准溶液至信噪比(S/N)等于 3 计算检出限(limit of determination, LOD),信噪比(S/N)等于 10 计算定量限(limit of quantitation, LOQ),16 种抗氧化剂在水性食品模拟物中的检出限为 0.03~0.30 ng/mL,定量限为 0.1~1.3 ng/mL;在橄榄油食品模拟物中的检出限为 0.1~1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 0.4~3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,方法灵敏度较高。

2.5 回收率和精密度

选取不含待测物的 PET/PE 复合食品接触材料样品,按本试验条件分别用 4 种不同食品模拟物做 3 个水平的加标回收试验($n=6$),16 种抗氧化剂在 0.5~10.0 ng/mL 和 2.0~25.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标水平下的平均回收率为 81.0%~112.5%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.4%~9.1%,方法回收率和精密度良好。结果见表 4。

2.6 实际样品测试

采用本方法分别测定 20 份 PET/PE 复合食品包装材料样品中 16 种抗氧化剂的特定迁移量。结果表明,在 3% 乙酸及超纯水食品模拟物中均未检出上述 16 种组分;在 10%

乙醇模拟物中,有 14 份样品中检出了抗氧化剂 168,含量在 46~826 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内,11 份样品检出了抗氧化剂 1076,含量在 81~525 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内,其余组分均未检测到迁移量;在橄榄油食品模拟物中,有 4 份样品检出了抗氧化剂 1076,含量在 92~120 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内,其余组分均未检测到迁移量。上述检出组分的迁移量均低于 GB 9685—2016 的限量要求。

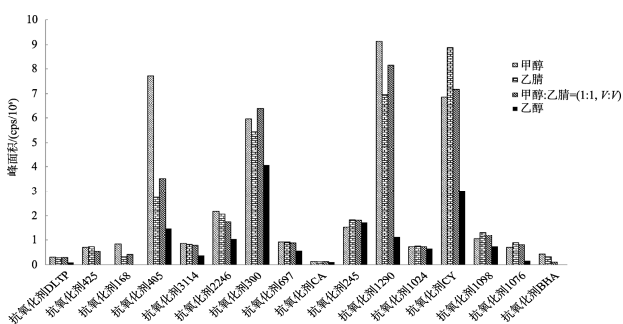
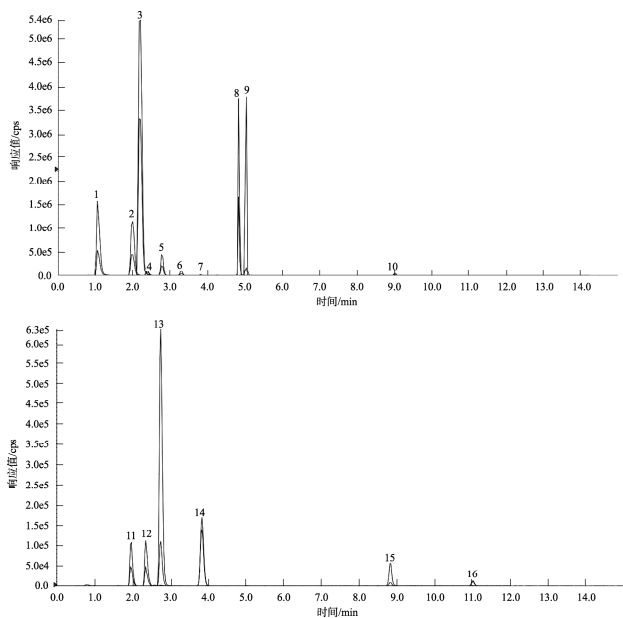


图 1 不同溶剂对橄榄油食品模拟物中 16 种抗氧化剂(50 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的提取效果对比

Fig.1 Comparison of extraction efficiencies of 16 kinds of antioxidants (50 $\mu\text{g}/\text{kg}$) in olive oil food simulants extracted with different solvents



注: 1. 抗氧化剂 BHA; 2. 抗氧化剂 245; 3. 抗氧化剂 300; 4. 抗氧化剂 1024; 5. 抗氧化剂 1098; 6. 抗氧化剂 697; 7. 抗氧化剂 CA; 8. 抗氧化剂 CY; 9. 抗氧化剂 1290; 10. 抗氧化剂 1076; 11. 抗氧化剂 2246; 12. 抗氧化剂 425; 13. 抗氧化剂 405; 14. 抗氧化剂 3114; 15. 抗氧化剂 DLTP; 16. 抗氧化剂 168。

图 2 16 种目标化合物的提取离子色谱图
Fig.2 Extracted ion chromatograms of 16 kinds of target compounds

表 3 16 种抗氧化剂在 4 种食品模拟物中的线性范围、线性方程、相关系数(*r*)、检出限及定量限
 Table 3 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients (*r*) limits of detection and limits of quantitation of 16 types of antioxidants in 4 types of food simulants

食品模拟物	化合物	线性范围/ (ng/mL, μg/kg ^a)	线性方程	相关系数 <i>r</i>	检出限 /(ng/mL, μg/kg ^a)	定量限 /(ng/mL, μg/kg ^a)
10% 乙醇	抗氧化剂 DLTP	0.5~20.0	$Y=1.74 \times 10^5 X + 5.46 \times 10^4$	0.9993	0.1	0.4
	抗氧化剂 425	0.5~20.0	$Y=1.64 \times 10^5 X + 9.77 \times 10^4$	0.9992	0.1	0.3
	抗氧化剂 168	0.5~20.0	$Y=4.86 \times 10^4 X + 3.05 \times 10^4$	0.9993	0.1	0.5
	抗氧化剂 405	0.5~20.0	$Y=1.36 \times 10^6 X + 1.58 \times 10^5$	0.9994	0.1	0.3
	抗氧化剂 3114	0.5~20.0	$Y=1.8 \times 10^5 X - 2.18 \times 10^4$	0.9996	0.1	0.5
	抗氧化剂 2246	0.5~20.0	$Y=1.68 \times 10^5 X + 6.03 \times 10^4$	0.9993	0.1	0.3
	抗氧化剂 300	0.5~20.0	$Y=4.47 \times 10^6 X + 1.88 \times 10^6$	0.9991	0.1	0.4
	抗氧化剂 697	0.5~20.0	$Y=1.02 \times 10^5 X + 6.05 \times 10^3$	0.9995	0.05	0.2
	抗氧化剂 CA	0.5~20.0	$Y=5.71 \times 10^3 X + 964$	0.9999	0.3	1.2
	抗氧化剂 245	0.5~20.0	$Y=1.3 \times 10^6 X + 4.22 \times 10^4$	0.9997	0.06	0.2
	抗氧化剂 1290	0.5~20.0	$Y=1.46 \times 10^6 X + 8.33 \times 10^5$	0.9993	0.03	0.1
	抗氧化剂 1024	0.5~20.0	$Y=1.31 \times 10^5 X + 9.98 \times 10^3$	0.9998	0.1	0.3
	抗氧化剂 CY	0.5~20.0	$Y=1.02 \times 10^6 X + 5.2 \times 10^5$	0.9996	0.06	0.2
	抗氧化剂 1098	0.5~20.0	$Y=4.16 \times 10^5 X - 2.51 \times 10^4$	0.9998	0.06	0.2
	抗氧化剂 1076	0.5~20.0	$Y=2.09 \times 10^4 X + 4.64 \times 10^3$	0.9999	0.1	0.4
	3% 乙酸	抗氧化剂 BHA	0.5~20.0	$Y=8.29 \times 10^5 X - 2.06 \times 10^5$	0.9996	0.1
抗氧化剂 DLTP		0.5~20.0	$Y=1.82 \times 10^4 X + 1.2 \times 10^3$	0.9991	0.1	0.4
抗氧化剂 425		0.5~20.0	$Y=1.62 \times 10^5 X - 1.95 \times 10^4$	1.0000	0.1	0.3
抗氧化剂 168		0.5~20.0	$Y=5.43 \times 10^4 X - 1.38 \times 10^4$	0.9993	0.1	0.4
抗氧化剂 405		0.5~20.0	$Y=3.79 \times 10^5 X - 1.39 \times 10^5$	0.9990	0.06	0.2
抗氧化剂 3114		0.5~20.0	$Y=1.78 \times 10^5 X + 2.4 \times 10^4$	0.9997	0.1	0.5
抗氧化剂 2246		0.5~20.0	$Y=1.28 \times 10^5 X - 3.13 \times 10^4$	0.9990	0.1	0.3
抗氧化剂 300		0.5~20.0	$Y=5.9 \times 10^5 X - 6.79 \times 10^4$	1.0000	0.06	0.2
抗氧化剂 697		0.5~20.0	$Y=8.87 \times 10^4 X - 7.37 \times 10^3$	0.9998	0.1	0.5
抗氧化剂 CA		0.5~20.0	$Y=6.8 \times 10^3 X - 852$	0.9991	0.3	1.3
抗氧化剂 245		0.5~20.0	$Y=1.56 \times 10^5 X - 3.22 \times 10^4$	0.9994	0.1	0.5
抗氧化剂 1290		0.5~20.0	$Y=2.51 \times 10^5 X + 1.33 \times 10^4$	0.9999	0.03	0.1
抗氧化剂 1024		0.5~20.0	$Y=6.38 \times 10^4 X - 3.06 \times 10^3$	0.9999	0.1	0.4
抗氧化剂 CY		0.5~20.0	$Y=5.08 \times 10^5 X + 2.26 \times 10^5$	0.9996	0.03	0.1
抗氧化剂 1098		0.5~20.0	$Y=1.08 \times 10^5 X - 6.25 \times 10^3$	0.9998	0.09	0.3
水		抗氧化剂 1076	0.5~20.0	$Y=1.14 \times 10^4 X + 7.43 \times 10^3$	0.9990	0.1
	抗氧化剂 BHA	0.5~20.0	$Y=5.51 \times 10^4 X - 3.45 \times 10^3$	0.9998	0.1	0.5
	抗氧化剂 DLTP	0.5~20.0	$Y=1.59 \times 10^4 X + 1.53 \times 10^3$	0.9999	0.1	0.5
	抗氧化剂 425	0.5~20.0	$Y=1.72 \times 10^5 X - 9.26 \times 10^3$	0.9997	0.06	0.2
	抗氧化剂 168	0.5~20.0	$Y=2.95 \times 10^4 X + 8.63 \times 10^4$	0.9993	0.06	0.2
	抗氧化剂 405	0.5~20.0	$Y=1.22 \times 10^6 X - 1.91 \times 10^5$	0.9997	0.03	0.1
	抗氧化剂 3114	0.5~20.0	$Y=1.42 \times 10^5 X + 2.6 \times 10^4$	0.9996	0.1	0.5
	抗氧化剂 2246	0.5~20.0	$Y=1.45 \times 10^5 X - 1.56 \times 10^4$	0.9997	0.06	0.2
	抗氧化剂 300	0.5~20.0	$Y=5.8 \times 10^5 X - 5.34 \times 10^4$	0.9998	0.03	0.1
	抗氧化剂 697	0.5~20.0	$Y=9.29 \times 10^4 X - 3.72 \times 10^3$	0.9998	0.06	0.2
	抗氧化剂 CA	0.5~20.0	$Y=6.44 \times 10^3 X - 389$	0.9991	0.3	1.0
	抗氧化剂 245	0.5~20.0	$Y=1.63 \times 10^5 X - 2.89 \times 10^4$	0.9995	0.1	0.5
	抗氧化剂 1290	0.5~20.0	$Y=2.56 \times 10^5 X - 4.5 \times 10^4$	0.9996	0.03	0.1
	抗氧化剂 1024	0.5~20.0	$Y=6.14 \times 10^4 X - 6.87 \times 10^3$	0.9995	0.1	0.5
	抗氧化剂 CY	0.5~20.0	$Y=5.31 \times 10^5 X + 8.74 \times 10^4$	0.9995	0.03	0.1
	抗氧化剂 1098	0.5~20.0	$Y=1.12 \times 10^5 X + 9.46 \times 10^3$	0.9998	0.06	0.2
抗氧化剂 1076	0.5~20.0	$Y=3.59 \times 10^4 X + 6.04 \times 10^3$	0.9998	0.2	0.5	
抗氧化剂 BHA	0.5~20.0	$Y=1.25 \times 10^5 X - 3.33 \times 10^4$	0.9995	0.2	0.5	

表3(续)

食品模拟物	化合物	线性范围/ (ng/mL, $\mu\text{g}/\text{kg}^a$)	线性方程	相关系数 r	检出限 (ng/mL, $\mu\text{g}/\text{kg}^a$)	定量限 (ng/mL, $\mu\text{g}/\text{kg}^a$)
橄榄油	抗氧化剂 DLTP	2.5~100.0	$Y=1.55\times 10^4 X+5.91\times 10^3$	0.9985	1.0	3.0
	抗氧化剂 425	2.5~100.0	$Y=4.66\times 10^4 X+1.39\times 10^4$	0.9993	0.4	1.4
	抗氧化剂 168	2.5~100.0	$Y=1.68\times 10^4 X+1.5\times 10^3$	0.9981	0.4	1.5
	抗氧化剂 405	2.5~100.0	$Y=9.99\times 10^5 X-4.1\times 10^5$	0.9997	0.1	0.4
	抗氧化剂 3114	2.5~100.0	$Y=4.14\times 10^3 X+5.82\times 10^3$	0.9991	0.8	2.5
	抗氧化剂 2246	2.5~100.0	$Y=1.1\times 10^4 X+4.99\times 10^3$	0.9996	0.4	1.6
	抗氧化剂 300	2.5~100.0	$Y=5.99\times 10^5 X-2.46\times 10^5$	0.9993	0.3	1.0
	抗氧化剂 697	2.5~100.0	$Y=9.23\times 10^4 X-3.36\times 10^4$	0.9995	0.6	2.0
	抗氧化剂 CA	2.5~100.0	$Y=1.21\times 10^4 X+2.53\times 10^3$	0.9985	0.6	2.0
	抗氧化剂 245	2.5~100.0	$Y=1.7\times 10^5 X-9.05\times 10^4$	0.9992	0.2	0.8
	抗氧化剂 1290	2.5~100.0	$Y=6.17\times 10^5 X+5.55\times 10^5$	0.9991	0.1	0.5
	抗氧化剂 1024	2.5~100.0	$Y=7.7\times 10^4 X-3.03\times 10^4$	0.9997	0.1	0.6
	抗氧化剂 CY	2.5~100.0	$Y=7.23\times 10^5 X-1.76\times 10^5$	0.9994	0.1	0.5
	抗氧化剂 1098	2.5~100.0	$Y=1.22\times 10^5 X-7.14\times 10^4$	0.9982	0.3	1.0
	抗氧化剂 1076	2.5~100.0	$Y=2.84\times 10^5 X-6.69\times 10^4$	0.9994	0.3	1.2
	抗氧化剂 BHA	2.5~100.0	$Y=3.9\times 10^4 X-9.85\times 10^3$	0.9997	0.4	1.5

注: a: 橄榄油食品模拟物。

表4 16种抗氧化剂在4种食品模拟物中的加标回收率与相对标准偏差($n=6$)
Table 4 Recoveries and RSDs of 16 types of antioxidants in 4 types of food simulants ($n=6$)

序号	化合物	加标 ^a (ng/mL)	10%乙醇		3%乙酸		水		加标 ^b ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	橄榄油	
			回收率 /%	相对标准 偏差/%	回收率 /%	相对标准 偏差/%	回收率 /%	相对标准 偏差/%		回收率 /%	相对标准 偏差/%
1	抗氧化剂 DLTP	0.5	91.2	1.2	87.5	8.7	89.2	5.2	5.0	86.5	7.4
		1.0	95.2	0.6	88.9	3.5	94.2	6.2	10.0	84.2	0.7
		5.0	90.7	7.8	93.8	6.0	95.8	6.6	25.0	88.7	2.6
2	抗氧化剂 425	0.5	96.3	4.7	97.9	6.6	92.1	5.6	2.0	90.9	0.6
		1.0	94.3	4.0	92.6	5.4	89.1	7.3	5.0	85.7	8.4
		5.0	101.7	8.4	98.4	4.6	102.7	8.7	10.0	92.8	3.6
3	抗氧化剂 168	0.5	90.3	3.8	92.5	7.0	98.7	6.2	2.0	88.6	7.1
		1.0	87.6	3.8	91.2	5.7	94.3	3.1	5.0	83.5	4.7
		5.0	88.7	5.8	95.6	5.4	101.2	2.3	10.0	89.8	4.7
4	抗氧化剂 405	0.5	89.0	5.5	90.2	5.0	92.0	5.8	1.0	91.1	7.0
		1.0	92.1	0.7	93.3	4.6	97.0	7.3	2.0	92.8	0.4
		5.0	95.7	5.6	91.9	5.8	105.3	1.6	5.0	88.9	0.8
5	抗氧化剂 3114	0.5	82.1	4.3	89.4	0.7	90.3	3.3	5.0	106.1	2.4
		1.0	85.8	8.4	88.0	3.7	87.6	9.1	10.0	104.1	8.8
		5.0	86.2	1.3	92.1	4.6	94.5	9.0	25.0	97.2	6.6
6	抗氧化剂 2246	0.5	81.9	1.5	88.5	6.0	101.5	5.6	2.0	85.4	5.8
		1.0	86.4	9.1	90.6	8.8	112.3	2.6	5.0	87.7	8.7
		5.0	86.7	3.4	96.4	8.7	96.8	6.6	10.0	87.0	1.9
7	抗氧化剂 300	0.5	88.6	6.1	89.7	7.3	92.7	7.7	2.0	90.3	5.7
		1.0	95.3	2.9	90.7	3.1	98.2	5.3	5.0	93.3	1.5
		5.0	96.5	8.2	94.1	4.0	92.2	8.8	10.0	92.7	6.1
8	抗氧化剂 697	0.5	96.9	5.5	90.6	6.1	94.9	6.8	2.0	94.1	6.5
		1.0	112.5	7.7	101.8	0.4	99.2	8.1	5.0	95.0	2.2
		5.0	106.5	4.3	104.1	1.7	101.0	0.7	10.0	102.2	8.5

表 4(续)

序号	化合物	加标 ^a (ng/mL)	10%乙醇		3%乙酸		水		加标 ^b (μg/kg)	橄榄油	
			回收率 /%	相对标准 偏差/%	回收率 /%	相对标准 偏差/%	回收率 /%	相对标准 偏差/%		回收率 /%	相对标准 偏差/%
9	抗氧化剂 CA	2.0	88.9	0.7	87.3	5.4	88.1	3.1	2.0	85.8	1.1
		5.0	102.2	8.1	97.6	0.9	102	4.3	5.0	107.3	0.6
		10.0	110.4	3.8	97.0	3.9	90.9	0.9	10.0	105.7	6.3
10	抗氧化剂 245	0.5	92.6	7.4	86.5	1.1	90.4	5.8	1.0	86.3	1.7
		1.0	94.6	6.9	88.0	9.0	96.4	8.6	2.0	87.9	8.4
		5.0	97.7	5.9	84.7	6.3	97.5	5.4	5.0	92.4	3.4
11	抗氧化剂 1290	0.5	95.5	5.7	82.1	8.6	102.3	1.6	1.0	84.1	1.9
		1.0	103.4	5.0	83.9	9.0	96.3	7.5	2.0	87.9	3.5
		5.0	97.1	3.5	86.8	8.7	89.5	6.6	5.0	90.8	7.5
12	抗氧化剂 1024	0.5	90.0	7.9	101.4	8.2	97.4	7.5	1.0	94.4	8.9
		1.0	104.7	3.4	94.6	7.7	105.0	4.7	2.0	97.9	0.6
		5.0	87.6	8.4	97.3	3.6	108.2	8.7	5.0	103.4	3.0
13	抗氧化剂 CY	0.5	81.0	3.4	93.2	8.7	109.3	7.5	1.0	103.8	3.7
		1.0	83.4	0.7	96.9	5.1	97.8	7.4	2.0	92.9	4.0
		5.0	92.1	4.0	97.0	5.5	110.7	3.1	5.0	93.4	4.3
14	抗氧化剂 1098	0.5	92.1	3.6	105.2	6.3	97.2	4.0	1.0	86.0	5.4
		1.0	93.5	8.3	96.3	1.0	108.4	4.6	2.0	106.2	4.4
		5.0	97.7	2.3	96.9	8.4	106.6	4.4	5.0	94.0	2.4
15	抗氧化剂 1076	0.5	90.5	7.0	93.0	7.0	97.9	4.3	2.0	97.0	7.7
		1.0	92.9	8.8	84.5	8.8	94.5	5.1	5.0	90.8	8.4
		5.0	89.9	2.5	86.8	9.1	102.1	3.5	10.0	87.6	1.9
16	抗氧化剂 BHA	0.5	88.0	2.3	110.6	0.5	90.2	8.0	2.0	89.8	1.6
		1.0	96.5	7.5	95.7	7.3	94.8	7.0	5.0	86.0	3.0
		5.0	98.2	5.3	98.6	0.5	98.2	1.1	10.0	87.9	2.7

注: a: 只针对 10%乙醇、3%乙酸、水; b: 只针对橄榄油。

3 结 论

本研究建立了高效液相色谱-串联质谱法同时测定 PET/PE 复合食品接触材料中 16 种抗氧化剂的特定迁移量。该方法的样品前处理简单、色谱分离效果好、准确度高, 其定量限完全满足 GB 9685—2016 中对 16 种抗氧化剂特定迁移量的限量要求, 可广泛用于 PE/PET 复合食品接触材料中 16 种抗氧化剂特定迁移量的监管及产品质量控制。

参考文献

[1] 安莹, 曾慧琴, 芮怀瑾. 食品塑料包装中抗氧化剂迁移研究[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(9): 117-120.
AN Y, ZENG HQ, RUI HJ. Study on migration to foods of antioxidant in plastic packaging [J]. Eng Plast Appl, 2016, 44(9): 117-120.

[2] 郝倩, 苏荣欣, 齐威, 等. 食品包装材料中有害物质迁移行为的研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(21): 279-286.
HAO Q, SU RX, QI W, et al. Review of current knowledge on the migration of harmful substances from food packaging materials [J]. Food Sci, 2014, 35(21): 279-286.

[3] 王东升, 郭永建, 母军. PET/PE 复合材料最佳热封工艺参数研究[J].

包装工程, 2012, 33(19): 72-74.
WANG DS, GUO YJ, MU J. Research on optimal heat-seal processing parameters of PET/PE composite material [J]. Packag Eng, 2012, 33(19): 72-74.

[4] 肖晓峰, 王建玲, 陈彤, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测塑料类食品接触材料中 9 种紫外吸收剂的特定总迁移量[J]. 分析测试学报, 2015, 34(9): 1021-1026.
XIAO XF, WANG JL, CHEN T, et al. Simultaneous determination of total specific migration limit of 9 types of ultraviolet absorbers in food simulants by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2015, 34(9): 1021-1026.

[5] 田敏, 崔家涛, 李常铮, 等. 食品接触材料中抗氧化剂的检测及前处理方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(3): 1176-1182.
TIAN M, CUI JT, LI CZ, et al. Research progress on detection and pretreatment methods of antioxidants in food contact materials [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(3): 1176-1182.

[6] 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[J]. 包装工程, 2011, 32(17): 20-28.
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 simulants [J]. Packag Eng, 2011, 32(17): 20-28.

[7] 张宁, 王彦, 王薇薇, 等. 高效液相色谱三重四级杆质谱联用法同时测定食品接触材料中 12 种塑化剂和抗氧化剂[J]. 现代生物医学进展, 2018, 18(14): 2623-2622.

- ZHANG N, WANG Y, WANG WW, *et al.* Simultaneous determination of plasticizers and antioxidants in food contact materials by high performance liquid chromatography/triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Prog Mod Biomed*, 2018, 18(14): 2623–2622.
- [8] 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.
- [9] Official Journal of the European Union. Commission Regulation (EU) No 10/2011 [Z].
- [10] 邹哲祥, 李耀平, 林艳, 等. 气相色谱法测定食品包装材料中五种抗氧化剂迁移量[J]. *分析实验室*, 2017, 36(9): 1067–1070.
- ZOU ZX, LI YP, LIN Y, *et al.* Determination of the migration of five antioxidants in food packaging materials by gas chromatography [J]. *Chin J Anal Lab*, 2017, 36(9): 1067–1070.
- [11] FARAJZADEH MA, NASSERZADEH A, RANJI A, *et al.* Saponification then GC for determination of irganox 1010 and irganox 1076 in a polymer matrix [J]. *Chromatographia*, 2007, 65: 223–227.
- [12] 李双琦, 张晓飞, 周良春, 等. GC-MS 法研究 3 种 PE 复合包装材料中抗氧化剂 BHT 的辐射迁移行为[J]. *塑料科技*, 2017, 45(1): 85–88.
- LI SQ, ZHANG XF, ZHOU LC, *et al.* Study on irradiation degradation and migration behaviors of antioxidant BHT in 3 kinds of PE composite packaging materials by GC-MS [J]. *Plast Sci Technol*, 2017, 45(1): 85–88.
- [13] 周相娟, 赵玉琪, 李伟, 等. 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, 31(9): 288–297.
- ZHOU XJ, ZHAO YQ, LI W, *et al.* Determination of three antioxidants in food plastic package by GC/MS [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2010, 31(9): 288–297.
- [14] 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*, 2016, 32(6): 616–622.
- LI CF, LI Y, CHEN ZN, *et al.* Simultaneous determination of migration amounts of antioxidants and ultraviolet absorbers by high performance liquid chromatography in food contact materials [J]. *Chin J Chromatogr*, 2016, 32(6): 616–622.
- [15] 李成发, 李英, 廖文忠, 等. 食品接触材料中多种添加剂迁移量的测定[J]. *包装工程*, 2017, 38(15): 101–105.
- LI CF, LI Y, LIAO WZ, *et al.* Determination of migration amounts of additives in food contact materials [J]. *Packag Eng*, 2017, 38(15): 101–105.
- [16] 肖晓峰, 王建玲, 杨娟娟, 等. 高效液相色谱法同时测定食品接触材料中九种抗氧化剂的特定迁移总量[J]. *福建分析测试*, 2015, 24(5): 1–7.
- XIAO XF, WANG JL, YANG JJ, *et al.* Simultaneous determination of total specific migration limit of nine types of antioxidants in food stimulants by high performance liquid chromatography with ultraviolet detector [J]. *Fujian Anal Test*, 2015, 24(5): 1–7.
- [17] SHAYNE G, SNOW B, MIKE C, *et al.* Determination of antioxidants in polyolefins using total dissolution methodology followed by RPLC [J]. *J Sep Sci*, 2010, 33: 3455–3462.
- [18] GAO YL, GU YX, WEI Y. Determination of polymer additives -antioxidants and ultraviolet (UV) absorbers by high-performance liquid chromatography coupled with UV photodiode array detection in food simulants [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59: 12982–12989.
- [19] 张勋, 刘韬, 吴连鹏, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定多种食品中 7 种酚类抗氧化剂和对羟基苯甲酸酯类防腐剂[J]. *食品与发酵工业*, 2016, 42(11): 206–211.
- ZHANG X, LIU T, WU LP, *et al.* Determination of seven phenolic antioxidants and p-hydroxybenzoate antiseptics in various foods by LC-MS/MS method [J]. *Food Ferment Ind*, 2016, 42(11): 206–211.
- [20] 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(8): 980–984.
- LI XM, SONG H, LI 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(8): 980–984.
- [21] 马启芳, 曾凡刚, 鲁杰. 超高效液相色谱法测定橄榄油中 8 种受阻酚类抗氧化剂及迁移研究[J]. *卫生研究*, 2016, 45(1): 51–55.
- MA QF, ZENG FG, LU J. Determination of 8 hindered phenolic antioxidants in olive oil by ultra-performance liquid chromatography and its migration research [J]. *J Hyg Res*, 2016, 45(1): 51–55.
- [22] LIN QB, LI B, SONG H, *et al.* Determination of 7 antioxidants, 8 ultraviolet absorbers, and 2 fire retardants in plastic food package by ultrasonic extraction and ultra performance liquid chromatography [J]. *J Liquid Chromatogr Relat Technol*, 2011, 34: 730–743.
- [23] 胡晓宇, 孙姝琦, 张颖. 超高效液相色谱-串联质谱法快速检测塑料制品中 22 种添加剂[J]. *石油化工*, 2018, 47(6): 616–621.
- HU XY, SUN SQ, ZHANG Y. Rapid detection of 22 additives in plastic products by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Petrochem Technol*, 2018, 47(6): 616–621.
- [24] 王成云, 李成发, 林君峰, 等. 超高效液相色谱/静电场轨道阱高分辨质谱法同时测定塑料食品接触材料中光稳定剂和抗氧化剂的特定迁移量[J]. *色谱*, 2017, 35(5): 509–519.
- WANG CY, LI CF, LIN JF, *et al.* Simultaneous determination of the specific migration amounts of light stabilizers and antioxidants in plastic materials in contact with foodstuffs by ultra-high performance liquid chromatography/orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2017, 35(5): 509–519.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



蔡翔宇, 中级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 116152205@qq.com

吴玉杰, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: wyjhappy_2001@163.com