

气相色谱法测定高分子食品包装材料中抗氧化剂的残留量

熊中强¹, 王利兵^{2*}, 李宁涛¹, 于艳军¹, 贾晓川¹

(1. 天津出入境检验检疫局工业品中心, 天津 300042; 2. 湖南出入境检验检疫局, 湖南 长沙 410004)

摘要: 建立了气相色谱测定高分子食品包装材料中抗氧化剂丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)和特丁基对苯二酚(TBHQ)残留量的分析方法。用环己烷超声萃取高分子食品包装材料样品,考察了萃取时间、温度对抗氧化剂萃取量的影响。萃取液经气相色谱柱 HP-50 + 毛细管柱(30 m × 0.53 mm × 1 μm)分离,电子捕获检测器(ECD)检测,外标法定量。结果表明:在抗氧化剂添加量为 3.00 ~ 10.0 mg/kg 范围内,BHT、BHA、TBHQ 在食品包装材料中的平均添加回收率分别为 88% ~ 93%、92% ~ 101% 和 83% ~ 97%,相对标准偏差(RSD, $n=5$)分别为 2.01% ~ 2.89%、2.11% ~ 3.19% 和 2.99% ~ 4.02%;检出限(信噪比为 3)分别为 0.5、0.5 和 0.8 mg/kg。对实际高分子食品包装材料样品的检测结果表明 3 种抗氧化剂在不同材质中均有检出:塑料材料中抗氧化剂的含量较少,仅有 BHT、BHA 被检出,含量为 6.3 ~ 7.8 mg/kg;橡胶材料中 3 种抗氧化剂均被检出,含量为 9.3 ~ 28.4 mg/kg。该方法准确、灵敏、重现性好,适用于高分子食品包装材料中抗氧化剂残留量的检测。

关键词: 气相色谱法; 抗氧化剂; 高分子食品包装

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-8713(2011)03-0273-04

Determination of antioxidant residues in polymer food package using gas chromatography

XIONG Zhongqiang¹, WANG Libing^{2*}, LI Ningtao¹, YU Yanjun¹, JIA Xiaochuan¹

(1. Technical Center of Industrial Product of Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300042, China; 2. Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changsha 410004, China)

Abstract: A new method for the determination of antioxidants, butylated hydroxytoluene (BHT), butylated hydroxyanisole (BHA) and tertiary butylhydroquinone (TBHQ) in plastic food package by gas chromatography-electron capture detection (ECD) was developed. The antioxidants were extracted by cyclohexane with ultrasonic extraction, separated by an HP-50 + chromatographic column (30 m × 0.53 mm × 1 μm) and quantified by external standard method with an ECD detector. The average recoveries of antioxidants were 88%–93%, 92%–101% and 83%–97% for BHT, BHA and TBHQ, respectively, at the spiking levels of 3.00–10.0 mg/kg. The corresponding relative standard deviations (RSDs, $n=5$) were 2.01%–2.89%, 2.11%–3.19% and 2.99%–4.02%, respectively. The limits of detection ($S/N=3$) were 0.5, 0.5 and 0.8 mg/kg for BHT, BHA and TBHQ, respectively. The proposed method has been applied to the analysis of 5 kinds of polymer food package. The results indicated that all the above antioxidants were found in the practical polymer food package samples. Plastic food package contained BHT and BHA with the concentrations varying from 6.3 to 7.8 mg/kg and rubber food package contained all the three antioxidants with the concentrations varying from 9.3 to 28.4 mg/kg. This method is accurate, sensitive, highly reproducible and suitable for the analysis of residual antioxidants in polymer food package.

Key words: gas chromatography (GC); antioxidants; polymer food package

* 通讯联系人: 王利兵, 博士, 研究员. E-mail: research_xy@yahoo.com.cn.

基金项目: 质量检验公益性行业科研专项(编号: 200910011).

收稿日期: 2010-11-16

抗氧化剂二丁基羟基甲苯(BHT)、丁基羟基茴香醚(BHA)、特丁基对苯二酚(TBHQ)是重要的通用型酚类抗氧化剂,可作为塑料、橡胶、油品、油脂等多种材料的优良防老剂^[1],在延缓高分子材料褪色、泛黄、硬化、丧失光泽或透明的同时提升材料抗冲击强度、抗挠曲强度、抗张强度及伸长率等物理性能,但其作为化学合成抗氧化剂,在提升材质性能的同时,同样存在着对人体的极大危害,如在注射器中的使用可能会导致医用橡胶塞中的BHT、BHA随着药液直接流入人体静脉,危害人体健康,BHT的短时暴露可引起人体过敏反应,恶心、呕吐、呼吸困难、定向障碍,长期或反复暴露可能损害人体肝、肺、甲状腺等器官,而一定量的TBHQ摄入可引起人体反胃、耳鸣、作呕,甚至会感到窒息和虚脱。目前化妆品、食品及其包装材料(塑料、橡胶等)中BHT、BHA的含量已受到严格的控制。

对于多种介质中抗氧化剂含量的检测可采用气相色谱(GC)、液相色谱(LC)等方法。如Bailey等^[2]采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)对动物血浆中的抗氧化剂检测进行了研究;Burman等^[3]采用固相萃取-气相色谱法检测抗氧化剂的含量;毛江胜等^[4]采用毛细管气相色谱法测定了食用油中的多种抗氧化剂含量;林春晓等^[5]则对食用油中抗氧化剂检测的样品前处理方法进行了研究;张伟亚等^[6]对医用橡胶塞中BHT含量的GC-MS方法进行了研究。LC可用于喷气燃料中抗氧化剂含量的检测,如熊中强等^[7]采用高效液相色谱-紫外检测法测定了喷气燃料中BHT的含量;薛艳等^[8]采用反相高效液相色谱-质谱法测定了喷气燃料中抗氧化剂含量;Davison等^[9]采用液相色谱-荧光检测法测定了活性食品包装材料中抗氧化剂的含量;Dopico等^[10]则对聚烯烃薄膜中抗氧化剂向食品模拟物中的迁移量进行了研究。先期的抗氧化剂检测研究中存在的不足之处在于气相色谱-火焰离子化检测(GC-FID)受检出限限制,不能满足低检出限的要求;而GC-MS检测对样品的要求高、前处理过程复杂。电子捕获检测器(ECD)作为特异性检测器拥有接近于质谱检测器的灵敏度,同时可排除大部分非特异性杂质的干扰。本文采用GC-ECD检测了塑料、橡胶等高分子食品包装材料中的BHT、BHA、TBHQ抗氧化剂,采用外标法定量。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

PE公司CALORS 500气相色谱仪,配备自动进

样器及ECD(美国PerkinElmer公司);Q-250超声波发生器(张家港海博超声设备有限公司);R-215旋转蒸发仪(瑞士BUCHI公司)。BHT标准品(纯度为99.5%,SIGMA公司),BHA、TBHQ标准品(纯度为99.5%,FLUKA公司);环己烷(色谱纯,SIGMA公司)。分别准确称取1.000 g BHT、BHA、TBHQ,用环己烷溶解并定容至100 mL,得到质量浓度为10.000 g/L的单标准溶液,低温下避光保存。

1.2 样品前处理

称取4份高分子食品包装材料,每份2.0 g,分别置于50 mL锥形瓶中,各加入30 mL环己烷超声萃取20 min,过滤,用环己烷少量、多次地冲洗锥形瓶、滤渣,合并滤液,最后经旋转蒸发、浓缩、定容为2 mL。

1.3 GC-ECD 条件

色谱柱:HP-50+毛细柱(30 m×0.53 mm×1 μm);柱温升温程序:初始温度150 ℃,保持1 min,以10 ℃/min速率升温至250 ℃,保持10 min;进样口温度:230 ℃;进样量:1 μL,分流比20:1;载气(高纯氮气)流速:1.5 mL/min;检测器温度:300 ℃;辅助气流速:30 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 萃取溶剂的选择

分别采用甲醇、乙醇、丙酮、环己烷4种萃取溶剂进行样品提取实验,结果表明环己烷的提取效果最佳。这是因为BHT、BHA、TBHQ结构中均含有羟基,但受分子整体共轭效应的影响,3种抗氧化剂均属于中等偏弱极性物质;同时塑料、橡胶等包装材料均为非极性基质的高分子材料;根据相似相溶原理,环己烷作为溶剂时的浸出效果应最佳。

2.2 超声萃取条件的选择

选取典型样品进行环己烷超声萃取前处理条件实验,考察了超声萃取时间及温度对于BHT、BHA、TBHQ浸出量的影响。结果表明,当萃取时间超过20 min,抗氧化剂的检出量保持稳定,浸出液中抗氧化剂的质量浓度分别达到BHT 17 mg/L、BHA 10 mg/L、TBHQ 9.3 mg/L,且萃取液中抗氧化剂含量不再随着萃取时间的延长而增加。在20 min萃取时间条件下,萃取温度分别为室温(25 ℃)、40 ℃、60 ℃的萃取试验结果表明,典型样品中BHT、BHA、TBHQ的浸出量没有明显变化,表明室温(25 ℃)条件下超声萃取20 min即可达到高分子材料中抗氧化剂的充分迁移浸取。

2.3 线性关系与检出限

用环己烷将抗氧化剂单标溶液稀释成不同质量浓度(2. 5、5. 0、10. 0、15. 0、20. 0 mg/L) 的混合标准溶液并分别进行色谱分析,其中 2. 5 mg/L 混合标准溶液的色谱图见图 1。以各组分色谱峰面积对抗氧化剂标准溶液的质量浓度作图得到标准曲线,各标准曲线均有良好的线性。将样品逐步稀释进样分析,以 3 倍的信噪比(S/N) 计算 3 种抗氧化剂的检出限,结果如表 1 所示。

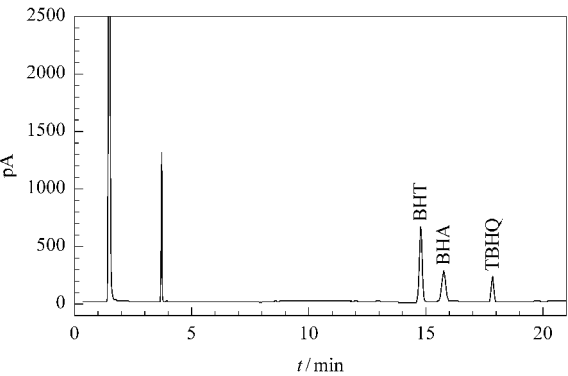


图 1 2. 5 mg/L 抗氧化剂混合标准溶液的色谱图
Fig. 1 Chromatogram of 2. 5 mg/L standard antioxidant solution

表 1 3 种抗氧化剂的线性关系及其检出限
Table 1 Linear relationships and limits of detection for three antioxidants

Antioxidant	Linear equation	r	Limit of detection/ (mg/kg)
BHT	$y = 35120.3x + 92.2$	0.9994	0.5
BHA	$y = 19214.5x - 113.7$	0.9997	0.5
TBHQ	$y = 54539.9x - 96.5$	0.9992	0.8

y : peak area of antioxidant; x : mass concentration of antioxidant, mg/L. Linear range: 2. 5 ~ 20. 0 mg/L.

2.4 回收率与精密度

在 2. 0 g 空白高分子食品包装材料样品中添加抗氧化剂标准品,制备 3 个添加水平(3. 00、6. 00、10. 0 mg/kg) 的样品,经萃取、浓缩后进行色谱分析,每个添加水平重复检测 5 次,计算回收率,结果如表 2 所示。结果表明,在 3. 0 ~ 10. 0 mg/kg 添加水平范围内,BHT、BHA、TBHQ 3 种抗氧化剂的回收率分别为 88%~93%、92%~101%、83%~97%,相对标准偏差(RSD , $n = 5$) 分别为 2. 01%~2. 89%、2. 11%~3. 19%、2. 99%~4. 02%。该结果能满足高分子食品包装材料中抗氧化剂的检测要求。

2.5 实际样品的检测

应用所建立的方法对典型的高分子食品包装材料中的抗氧化剂含量进行测定,结果如表 3 所示,其中橡胶塞样品的检测谱图如图 2 所示。

表 2 高分子食品包装材料中抗氧化剂的添加回收率和精密度($n = 5$)
Table 2 Recoveries and relative standard deviations ($RSDs$) of antioxidants spiked in a polymer food package ($n = 5$)

Antioxidant	Added/ (mg/kg)	Found/ (mg/kg)	Recovery/ %	RSD / %
BHT	3.00	2.65	88	2.33
	6.00	5.60	93	2.89
	10.0	9.20	92	2.01
BHA	3.00	3.03	101	2.85
	6.00	5.50	92	3.19
	10.0	9.65	96	2.11
TBHQ	3.00	2.50	83	3.87
	6.00	5.80	97	4.02
	10.0	9.25	92	2.99

表 3 不同高分子食品包装材料中 3 种抗氧化剂的含量
Table 3 Contents of the 3 antioxidants in different polymer food packages

Polymer food package	BHT	BHA	TBHQ
PE	N. D.	7.8	N. D.
PP	6.3	N. D.	N. D.
Composite material	9.3	N. D.	N. D.
Rubber mat	8.5	N. D.	12.7
Rubber plug	15.0	13.4	N. D.

PE: polyethylene; PP: polypropylene; N. D.: not detected.

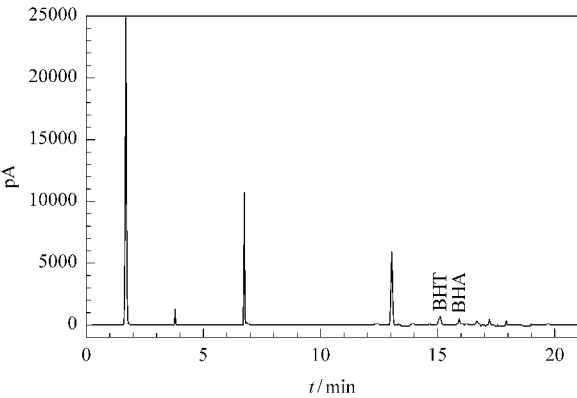


图 2 橡胶塞样品的色谱图
Fig. 2 Chromatogram of a rubber plug sample

从表 3 中可以看出,3 种抗氧化剂 BHT、BHA、TBHQ 在不同类型的样品中均有检出,聚烯烃塑料类包装材料中抗氧化剂的检出量最低,其中 TBHQ 未检出;分别检测出 BHA 7.8 mg/kg(聚乙烯塑料) 及 BHT 6.3 mg/kg(聚丙烯塑料),复合材料中抗氧化剂的含量同聚烯烃塑料相比较, BHT 检出量为 9.3 mg/kg。橡胶制品包装材料中抗氧化剂的含量最高,所测定的样品中均检出 2 种抗氧化剂,总含量分别达到 21.2 mg/kg 和 28.4 mg/kg。

3 结语

研究并建立了气相色谱测定高分子食品包装材料中抗氧化剂残留的分析方法。该方法具有操作简便、步骤简单、准确度和灵敏度高的特点。利用所建立的分析方法测定了不同类型高分子食品包装材料样品中的抗氧化剂,结果表明,与橡胶类食品包装材料相比,聚烯烃类材料中抗氧化剂的残留量较低,复合包装材料中抗氧化剂的含量介于橡胶与聚烯烃类材料之间。

参考文献:

- [1] Lamibakznra A , Ogunbayo T A. *Cosmetics and Toiletries* , 1985 , 100(10) : 69
- [2] Bailey E , Corte L , Farmer P. *J Chromatogr B* , 1981 , 225(1) : 83
- [3] Burman L , Albertsson A , Hoglund A. *J Chromatogr A* , 2005 , 1080(2) : 107
- [4] Mao J S , Chen Z L , Du H X , et al. *Chemical Analysis and Meterage* (毛江胜,陈子雷,杜红霞,等. 化学分析计量) , 2006 , 15(6) : 11
- [5] Lin C X , Fu B , Ye Z Q , et al. *Practical Preventive Medicine* (林春晓,付斌,叶泽群,等. 实用预防医学) , 2005 , 12(3) : 543
- [6] Zhang W Y , Wang C Y , Zhang S W. *Chemical Research and Application* (张伟亚,王成云,张少文. 化学研究与应用) , 2005 , 17(1) : 103
- [7] Xiong Z Q , Zhang X W , Zhou Z H , et al. *Chinese Journal of Chromatography* (熊中强,张香文,周震寰,等. 色谱) , 2002 , 20(4) : 375
- [8] Xue Y , Yuan H C , Zhao G P. *Chinese Journal of Chromatography* (薛艳,袁汉成,赵贵平. 色谱) , 2004 , 22(6) : 661
- [9] Davison P , Jesus S , Cristina N. *J Chromatogr A* , 2008 , 1178(1/ 2) : 126
- [10] Dopico G M , Lopez V J , Gonzalez R M. *J Chromatogr A* , 2003 , 1018(1) : 53