

# GC-MS 法快速测定食品包装袋中 3种抗氧化剂

李双琦<sup>1</sup>, 周良春<sup>2,3</sup>, 张晓飞<sup>2,3\*</sup>, 曾英<sup>1</sup>, 万渝平<sup>2</sup>

- (1. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059;
2. 成都产品质量检验研究院有限责任公司, 四川 成都 610100;
3. 国家包装产品质量监督检验中心, 四川 成都 610100)

**摘要:**建立了食品用包装膜袋中叔丁基羟基茴香醚(BHA)、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)和特丁基对苯二酚(TBHQ)3种抗氧化剂的气相色谱-质谱(GC-MS)检测。分别讨论了提取溶剂、超声萃取时间和温度的影响以及3种抗氧化剂的稳定性。并进行了线性范围、精密度、回收率等试验。结果表明:BHA、BHT和TBHQ3种抗氧化剂的线性范围为0.5~40 mg/L,线性相关系数均>0.997,最低检出限分别为0.14、0.03和1.04 mg/kg,平均回收率为90.7%~98.8%,RSD为1.1%~9.0%。该方法分析速度快,检测灵敏度高,样品前处理简单,重现性好,适合于食品包装膜袋中3种抗氧化剂的同时测定。

**关键词:**GC-MS;食品包装膜袋;抗氧化剂;超声萃取

中图分类号:O657.7+1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)02-0178-04

## Rapid determination of 3 antioxidants in food packaging bags by GC-MS

LI Shuang-qi<sup>1</sup>, ZHOU Liang-chun<sup>2,3</sup>, ZHANG Xiao-fei<sup>2,3\*</sup>, ZENG Ying<sup>1</sup>, WAN Yu-ping<sup>2</sup>

- (1. School of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;
2. Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Chengdu 610100, China;
3. National Center for Packaging Material Quality Supervision and Inspection, Chengdu 610100, China)

**Abstract:** A method for rapid determination of 3 antioxidants in food packaging bags, such as butylated hydroxyanisole (BHA), butylated hydroxytoluene (BHT) and tert-butylhydroquinone (TBHQ), is established by using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The effects of the extractants, ultrasonic extract time and temperature, and the stability of 3 antioxidants are investigated. The results show that the linear range of 3 antioxidants is 0.5–40 mg/L with the linear correlation coefficient above 0.997. The lowest limit of detection for BHA, BHT and TBHQ are 0.14, 0.03 and 1.04 mg/kg, respectively. The mean yield is 90.7%–98.8% and RSD is 1.1%–9.0%. This method is suitable for simultaneous determination of these 3 antioxidants in food packaging bags due to its fast analysis, high detection sensitivity, simple pretreatment of the samples and good reproducibility.

**Key words:** GC-MS; food packaging bags; antioxidants; ultrasonic extract

近几年来,在包装材料的加工过程中,为了提高包装的性能,通常会加入一定的化学物质,抗氧化剂就是比较常用的一类,这其中又以叔丁基羟基茴香醚(BHA)、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)和特丁基对苯二酚(TBHQ)最为常见。BHA、BHT和TBHQ是重要的通用型酚类抗氧化剂,是多种材料的优良抗老剂<sup>[1]</sup>,在延缓高分子材料褪色、硬化、失去光泽以及泛黄的同时,提高材料的抗绕曲强度、抗张强度、抗冲击强度以及伸长率等物理性能<sup>[2]</sup>。这3类抗氧化剂在发挥优秀的抗氧化能力的同时,却有着潜在的危害。日本于1981年发现BHA对大鼠前胃有致癌作用,故自1982年5月起限令只准用于棕榈油和

棕榈仁油<sup>[3]</sup>;BHT会增加肝脏微体酶活性和抑制人体呼吸酶活性,目前希腊、印尼和土耳其等国已禁用<sup>[4]</sup>。我国国标GB 9685—2008中对抗氧化剂BHA和BHT做了使用范围和最大使用量的规定:BHA的SML(特定迁移总量)≤30 mg/kg,最大使用量为0.1%;BHT的SML≤3 mg/kg,在PP、PE中最大使用量为0.5%,在PS、AS、ABS中最大使用量为1.0%,在PA、PET、PC、PVC、PVDC中最大使用量为0.13%<sup>[5]</sup>;而TBHQ仅是规定了在食品中的最大添加量为200 mg/kg<sup>[6]</sup>,对于食品包装膜袋其最大使用量和特定迁移量均没有明确规定。

目前,国内外对于抗氧化剂测定主要采用的方

收稿日期:2014-09-03

基金项目:国家质检总局科技计划项目(2010QK297)

作者简介:李双琦(1989-),女,硕士生,主要研究化学分析方向,lishuangqibb@163.com;曾英(1968-),女,博士,教授,主要从事资源开发利用、环境分析化学、应用地球化学等研究,zengy@cdut.edu.cn;张晓飞(1981-),男,博士,高级工程师,主要从事聚合物结构和性能方面的研究,通讯联系人,cqizhangxf@gmail.com。

法有液相色谱法<sup>[7-8]</sup>、气相色谱法<sup>[9-11]</sup>、气相色谱-质谱联用法<sup>[12-13]</sup>以及高效液相色谱-质谱联用法<sup>[14-15]</sup>等,且大部分均是针对食品中抗氧化剂的检测,关于食品包装材料中抗氧化剂的检测报道较少。

笔者选择正己烷作萃取剂,对食品包装材料中的抗氧化剂进行超声萃取,通过优化色谱和质谱条件,实现同时测定食品包装材料中的3种抗氧化剂(BHA、BHT、TBHQ),该方法简便、快速、准确、可靠。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

叔丁基羟基茴香醚(BHA,质量分数为99.0%)、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT,质量分数为99.5%)、特丁基对苯二酚(TBHQ,质量分数为98.5%),Dr. Ehrenstrofer公司生产;正己烷,色谱纯,Sigma-Aldrich International GMBH公司生产;乙醇,色谱纯,Sigma-Aldrich International GMBH公司生产;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,重庆川东化工(基团)有限公司生产;二氯甲烷,分析纯,重庆川东化工(基团)有限公司生产。

Agilent 7890A-5975C气相色谱-质谱仪,美国Agilent科技公司生产;KQ5200型超声波发生器,昆山市超声仪器有限公司生产。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 色谱条件

色谱柱:DB-5MS石英毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:初温60℃,以20℃/min升至280℃,保持1 min;载气(He,纯度≥99.999%),流

速为1.0 mL/min;不分流进样,进样量为1.0 μL;进样口温度为250℃。

#### 1.2.2 质谱条件

电子轰击(EI)离子源;电子能量为70 eV;传输线温度为280℃,离子源温度为230℃,四级杆温度为150℃;选择离子(SIM)监测方式,溶剂延迟4 min。化合物保留时间、定性/定量离子如表1所示。

表1 3种抗氧化剂的基本信息

名称	保留时间/min	分子式	特征离子		
			定性离子	丰度比	定量离子
BHA	6.997	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	165.0:137.0:	100.0:59.4:	165.0
			180.1:91.0	52.8:10.7	
BHT	7.105	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	205.2:220.2:	100.0:25.1:	205.2
			57.0:145.1	6.1:145.0	
TBHQ	7.451	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	151.0:123.0:	100.0:83.6:	151.0
			166.0:207.0	51.5:4.0	

#### 1.2.3 标准溶液配制

准确称取叔丁基羟基茴香醚(BHA)、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)和特丁基对苯二酚(TBHQ)各0.010 0、0.010 0 g和0.020 0 g(精确到0.000 1 g),用正己烷溶解并定容至10 mL,摇匀后作为混合标准储备液。再依次用正己烷稀释成0.5、1.0、5.0、10.0、20.0 μg/mL系列混合标准使用液(TBHQ系列标准使用液的质量浓度则依次为1.0、2.0、10.0、20.0、40.0 μg/mL),按气相色谱条件和质谱条件进行测定,3种抗氧化剂的色谱图如图1所示。

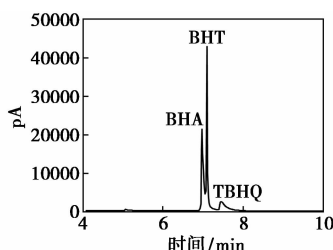
(上接第177页)

从表3可以看出,方法准确度良好。该方法准确可靠,很好的检测出硫脲的含量,不受杂质干扰,对硫脲的工业生产有重要指导作用。

### 参考文献

- [1] Abdalla M A, Al-Swaidan H M. Iodimetric determination of iodate, bromate, hypochlorite, ascorbic acid, and thiourea using flow-injection amperometry[J]. *Analyst*, 1989, 114:583-586.
- [2] Zhou L, Cai H, Li Y. Atomic absorption spectrometric determination of thiourea[J]. *Physical and Chemical Test: Chemical Analysis*, 1990, 26:293-295.
- [3] Budnikov G K, Kargina O Y, Vedernikova E Y. Voltammetric method for determining thiourea[J]. *Izobreteniya*, 1992, 44, 143-144.
- [4] He Z, Yuan D, Luo Q, et al. Studies on thiourea and its derivatives by chemiluminescence analysis[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 1994, 13:33-36.

- [5] 谭炯,朱刚,李晖.离子色谱法测定水样中硫脲[J].西南民族大学学报:自然科学版,2001,27(3):336-337.
- [6] 江莉,卫文红. HG/T 3454-1999《化学试剂 硫脲》[S].北京:化学工业出版社,2000-06-01.
- [7] 楼霏,顾顺兴, HG/T 3266-2002《工业用硫脲》[S].北京:化学工业出版社,2003-06-01.
- [8] 陈耀祖,杜棣华.有机微量定量分析[M].北京:科学出版社,1978.
- [9] Prokopios Kofos, Michael Sofoniou, Anastasios Voulgaropoulos. Indirect determination of thionic compounds by nephelometric determination of barium sulfate[J]. *Mikrochim Acta [Wien]*, 1989, 1:403-405.
- [10] 曹靖丽,王璐,苏钟壁.高效液相色谱法测定食品添加剂中硫脲[J].理化检验-化学分册,2012,48(4):484-485.
- [11] 李小亭,王继坤,赵志磊.高效液相色谱法测定小麦粉中硫脲的含量[J].分析检测,2009,(4):315-317.
- [12] 庞秀言,孙汉文,王婷.双波长倍增示差法测定硫氰酸铵同分异构体[J].光谱学与光谱分析,2003,(2):147-148. ■

图 1 3 种抗氧化剂的标样色谱图( $C = 15 \mu\text{g/mL}$ )

### 1.2.4 样品处理方法

将样品剪成约  $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  的碎片,准确称取  $1 \text{ g}$ (精确到  $0.0001 \text{ g}$ ),加入到  $50 \text{ mL}$  的比色管中,再加入  $30 \text{ mL}$  色谱纯正己烷,于  $40^\circ\text{C}$  条件下超声萃取  $90 \text{ min}$ ,经  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤后,进行 GC-MS 分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取溶剂的影响

选取含有目标化合物的阳性样品,研究 5 种不同极性提取溶剂正己烷、二氯甲烷、四氯化碳、 $N,N$ -二甲基甲酰胺和乙醇在相同提取温度和时间,对目标化合物的提取效率,如表 2 所示。结果表明,正己烷对目标化合物的提取效果最佳,无杂质峰影响;二氯甲烷与四氯化碳在对目标物的萃取过程中,有其他杂质溶解其中,致使最后峰形较乱,且受基质影响较大,杂质峰较多。因此,选择正己烷作为提取溶剂。

表 2 提取溶剂的选择

提取溶剂	DMF	乙醇	二氯甲烷	正己烷	四氯化碳
对目标化合物 BHT 的 提取量/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	14.06	15.49	16.90	22.25	17.38

### 2.2 提取时间和温度的影响

选取含有目标化合物的阳性样品,用正己烷进行超声萃取,考察了超声萃取时间和温度对目标化合物提取含量的影响。时间对提取含量的影响如图 2 所示。结果表明,当萃取时间为  $1.5 \text{ h}$  时,目标

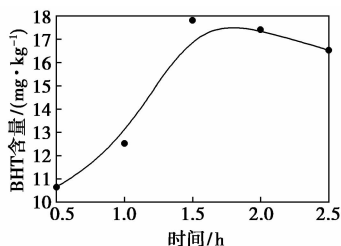


图 2 萃取时间的选择

化合物的含量达到最大;超过  $1.5 \text{ h}$ ,随着时间的增加,目标化合物含量逐渐减少,这是由于随着萃取时间的增长,抗氧化剂部分被氧化导致含量降低。故最佳提取时间选择  $1.5 \text{ h}$ 。

在萃取时间为  $1.5 \text{ h}$  的条件下,讨论萃取温度为  $20, 30, 40, 50^\circ\text{C}$  和  $60^\circ\text{C}$  时对目标物质提取量的影响,结果如图 3 所示。结果表明,在  $40^\circ\text{C}$  时,目标化合物的提取含量最大;当温度低于  $40^\circ\text{C}$  时,随温度的升高,目标化合物的提取含量快速增大;当温度升至  $>40^\circ\text{C}$  时,提取含量随温度的变化不大,所以萃取温度选取  $40^\circ\text{C}$  最佳。

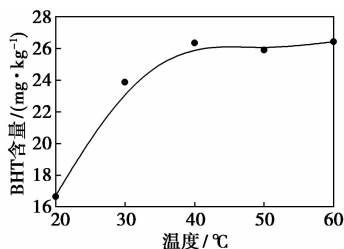


图 3 萃取温度的选择

### 2.3 抗氧化剂的稳定性讨论

由于抗氧化剂本身容易被氧化,因此特别讨论了此 3 种抗氧化剂标准溶液的稳定性。将  $1 \text{ g/L}$  的标准储备液配制成  $1.0, 10, 20 \mu\text{g/mL}$  3 种质量浓度,每  $2 \text{ h}$  分别取  $1 \mu\text{L}$  按照色谱和质谱条件进行测定,4 次测试之后,放置  $24 \text{ h}$  再分别取  $1 \mu\text{L}$  按照相同方法测定。结果表明, $1.0, 10.0, 20.0 \mu\text{g/mL}$  的抗氧化剂标准溶液在  $48 \text{ h}$  内的峰面积变化不超过  $7\%$ 。

### 2.4 方法的检出限和线性范围

采用外标法定量,以 3 种抗氧化剂的浓度为横坐标,峰面积为纵坐标建立标准曲线,并求得线性回归方程和相关系数。根据信噪比  $S/N = 3$  和  $S/N = 10$  分别计算出各目标物的最低检出限和定量限。3 种抗氧化剂的保留时间、线性方程、相关系数( $r$ )、检出限和定量限如表 3 所示。由表 3 可知,BHA 和 BHT 质量浓度在  $0.5 \sim 20 \mu\text{g/mL}$  范围内,相关系数  $r$  为  $0.997$ ,TBHQ 质量浓度在  $1 \sim 40 \mu\text{g/mL}$  范围内,相关系数  $r$  均为  $0.999$ ,3 种抗氧化剂的在相应的线性范围内相关系数良好。

表 3 三种抗氧化剂的线性方程和检出限、定量限

名称	保留时间/min	线性方程	$r$	检出限/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	定量限/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
BHA	6.997	$y = 3095x + 2392$	0.997	0.14	0.47
BHT	7.105	$y = 1917x + 1886$	0.999	0.03	0.11
TBHQ	7.487	$y = 1202x - 2608$	0.999	1.03	3.46

## 2.5 方法回收率和精密度

分别在空白样品中添加 30、150 mg/kg 和 300 mg/kg 的混合标准溶液(TBHQ 质量分数则为 60、300 mg/kg 和 600 mg/kg),每个质量分数按照确定的分析方法进行 6 次平行测定,计算回收率。实验结果如表 4 所示。由表 4 可知,3 种抗氧化剂平均回收率为 90.7%~98.8%。

表 4 目标物的加标回收率及精密度实验结果( $n=6$ )

抗氧化剂	加标值/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	平均回收值/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	平均回 收率/%	RSD/ %
BHA	30	27.2	90.7	1.1
	150	140.5	93.7	2.4
	300	277.8	92.6	4.7
BHT	30	28.0	93.3	1.4
	150	145.8	97.2	3.7
	300	291.5	96.8	7.5
TBHQ	60	57.4	95.7	1.5
	300	293.3	97.8	7.6
	600	592.7	98.8	9.0

## 2.6 实际样品分析

按照所建立的方法对 8 种不同材质的食品包装膜袋进行测定,实验结果如表 5 所示。从表 5 中可以看出,在 8 种不同材质的食品包装膜袋中测得不同质量分数的 BHT,并且有些样品质量分数较高,远大于 GB 9685—2008 中规定的 3 mg/kg;但 BHA 和 TBHQ 均未检出。

表 5 不同材质的食品包装袋中 3 种抗氧化剂的含量

样品材质	质量分数/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$		
	BHA	BHT	TBHQ
PET/PE	N. D	0.89	N. D
BOPP/PE	N. D	N. D	N. D
BOPP/VMPET/PP	N. D	N. D	N. D
BOPP/PP	N. D	15.25	N. D
PA/PE	N. D	8.00	N. D
BOPA/RCP	N. D	12.69	N. D
BOPP/VMPET/PE	N. D	7.27	N. D
BOPP/PET/PE	N. D	15.35	N. D

注:N. D 表示未检出。

## 3 结论

建立了气相色谱-质谱法(GC-MS)同时测定食

品包装膜袋中 3 种抗氧化剂 BHA、BHT、TBHQ 的方法,采用物质的特征离子定性,外标法定量,平均回收率在 90.7%~98.8%之间,相对标准偏差 <9.0%。该方法分析速度快,检测灵敏度高,样品前处理简单,重现性好,适合于食品包装膜袋中的抗氧化剂的快速检测。

## 参考文献

- [1] 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(1):88-91.
- [2] 熊中强,王利兵,李宁涛,等.气相色谱法测定高分子材料中抗氧化剂的残留量[J].色谱,2011,29(3):273-276.
- [3] 李国书,赵文华,陈辉.食用油脂抗氧化剂及其安全性研究进展[J].粮食与油脂,2006,(5):34-37.
- [4] 孙立伟.酚类化合物对不同组织细胞 DNA 损伤的研究[J].环境化学,2003,22(4):390-394.
- [5] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB 9685—2008 食品容器、包装用添加剂使用卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [6] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB 2670—2011 食品添加剂的使用卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [7] 杨春林,李佳峻,胡强,等.高效液相色谱法同时测定饲料中多种酚类抗氧化剂和尼泊金酯类抗氧化剂[J].中国饲料,2013,1:39-42.
- [8] 罗成玉,张耀明,王锋,等.高效液相色谱法测定实用植物油中 5 种抗氧化剂的含量[J].理化检验(化学分册),2011,47(6):687-689.
- [9] 李兴根,韩芷玲.毛细管气相色谱法测定食品中的酚类抗氧化剂[J].粮油食品科技,2006,14(2):55-56.
- [10] 廉慧锋,杜利君,刘国红,等.气相色谱法同时测定食品接触材料纸制品中 6 中抗氧化剂[J].农产品加工(学刊),2013,3(3):65-68.
- [11] Davison P, Jesus S, Cristina N. Determination of the antioxidant capacity of active food packagings by in situ gas-phase hydroxyl radical generation and high-performance liquid chromatography-fluorescence detection[J]. J Chromatogr A, 2008, 1178(18):126-133.
- [12] 郭岚,谢明勇,鄢爱平,等.气相色谱-质谱法同时测定食用植物油中三种抗氧化剂[J].分析科学学报,2007,23(2):169-172.
- [13] 植丽华.气质联用法测定腊肉中抗氧化剂的方法验证[J].肉类工业,2012,12:33-35.
- [14] 李秀勇,牟俊,刘慧涛,等.超高效液相色谱-质谱法测定油脂中 10 中抗氧化剂[J].分析化学,2008,36(3):369-372.
- [15] Li Xiu-qin, Ji Chao, Sun Yan-yan, et al. Analysis of synthetic antioxidants and in edible vegetable oil by HPLC/TOF-MS[J]. Food Chemistry, 2009, 113:692-700. ■