

# 高效液相色谱法测定食品接触材料及制品中 9种抗氧化剂迁移量

LC-311

**摘要：**本文使用高效液相色谱仪，建立了一种食品接触材料及制品中9种抗氧化剂迁移量的测定方法。各组分相关系数均达到0.999以上，BHA、抗氧化剂300方法检出限为0.05 mg/kg，方法定量限为0.15 mg/kg。其他六种抗氧化剂方法检出限为0.3 mg/kg，方法定量限为0.3 mg/kg。在重复性实验中保留时间和峰面积重复性良好。加标回收实验中，各组分回收及精密度良好。该方法简单方便，能有效检测食品接触材料及制品中的抗氧化剂含量。

**关键词：**Nexera XR 抗氧化剂 食品接触材料

抗氧化剂（Antioxidants）是阻止氧气不良影响的物质。它是一类能帮助捕获并中和自由基，从而祛除自由基对人体损害的一类物质。抗氧化剂常作为食品添加剂用来防止或延缓食品氧化，提高食品的稳定性及延长贮存期。抗氧化剂的正确使用不仅可以延长食品的贮存期、货架期，给生产者、消费者带来良好的经济效益，而且给消费者带来更好的食品安全。但

是某些抗氧化剂的不适当补充会诱发疾病和增加人的死亡几率。因此需要对食品接触材料及制品中的抗氧化剂进行监测是必要的。

本文利用LC-20AD XR高效液相色谱仪，通过液体浸泡提取法，建立了食品接触材料及制品中9种抗氧化剂迁移量的检测方法，供检测人员参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用岛津Nexera XR高效液相色谱系统。具体配置为：

系统控制器：CBM-20A

自动进样器：SIL-20AC XR

柱温箱：CTO-20AC

输液泵：LC-20AD XR

脱气机：DGU-20A<sub>3</sub>

检测器：SPD-20A

色谱工作站：LabSolutions Ver. 6.102

### 1.2 分析条件

液相色谱条件：

色谱柱：Shim-pack Scepter C18-120, 5 $\mu$ m 250 $\times$ 4.6 mm I.D.

岛津（上海）实验器材有限公司，P/N:227-31020-06

流动相：A相：水；B相：甲醇

流速：1 mL/min

进样体积：50  $\mu$ L

检测波长：287 nm

洗脱方式：梯度洗脱（初始流动相为2%B）

表1 梯度洗脱程序

时间 (min)	A相 (水)	B相 (甲醇)
2	98%	2%
26	0%	100%
45	0%	100%
45.1	98%	2%
50	98%	2%

### 1.3 标准溶液的配置

将各抗氧化剂标准物质配制成 1 mg/mL 的储备液，分别取适量各抗氧化剂储备液以 10%（体积分数）乙醇为溶剂配制成含 BHA、抗氧化剂 300 浓度为 0.15、0.50、1.5、5 和 15  $\mu\text{g/mL}$ ，含抗氧化剂 2246、抗氧化剂 264、2,4-二叔丁基苯酚、抗氧化剂 425、抗氧化剂 1010、抗氧化剂 1076、抗氧化剂 168 浓度为 0.30、1.0、3.0、10 和 30  $\mu\text{g/mL}$  的混合标准工作溶液，待上机分析。

### 1.4 样品前处理方法

取 10 cm $\times$ 10 cm 待测样品，剪成薄片，以 50 mL 的 10%（体积分数）乙醇溶液浸泡，40 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 3 天，取 1 mL 过膜后，上机分析。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准溶液色谱图

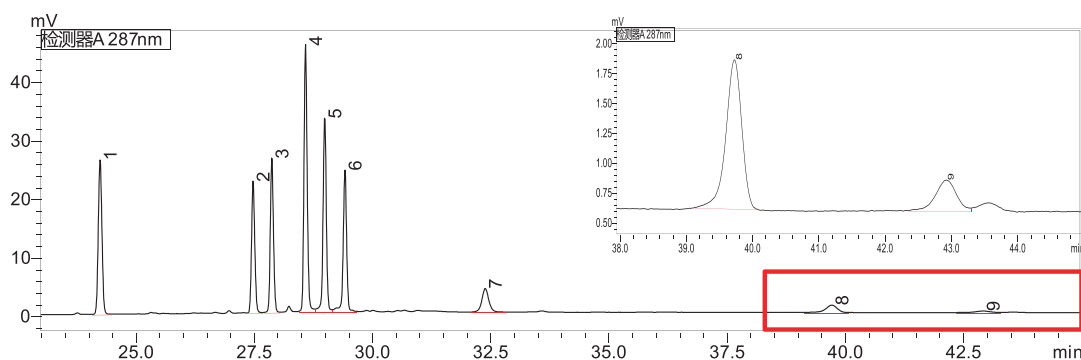


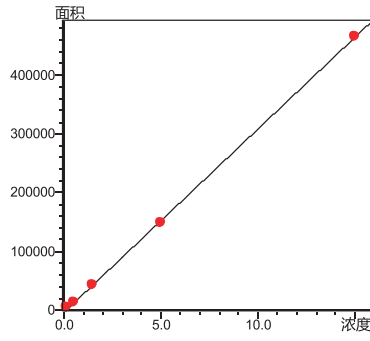
图 1 9 种抗氧化剂标准溶液色谱图 (10  $\mu\text{g/mL}$ )

表 2 9 种抗氧化剂信息

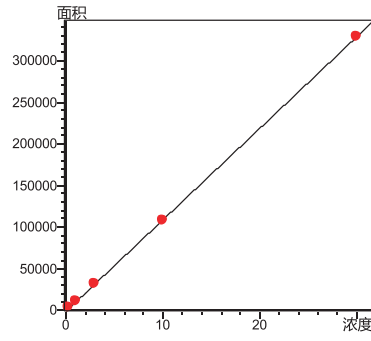
No.	化合物	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	BHA	Butylated hydroxyanisole	25013-16-5	24.277
2	2,4-二叔丁基苯酚	2,4-Di-tert-butylphenol	96-76-4	27.511
3	抗氧化剂 300	4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-m-cresol)	96-69-5	27.906
4	抗氧化剂 264	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	128-37-0	28.620
5	抗氧化剂 2246	2,2'-Methylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenol)	119-47-1	29.023
6	抗氧化剂 425	2,2'-Methylene bis(4-ethyl-6-tert-butylphenol)	88-24-4	29.045
7	抗氧化剂 1010	Pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate)	6683-19-8	32.399
8	抗氧化剂 1076	Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate	2082-79-3	39.722
9	抗氧化剂 168	Tris(2,4-ditert-butylphenyl) phosphite	31570-04-4	42.946

### 2.2 线性范围

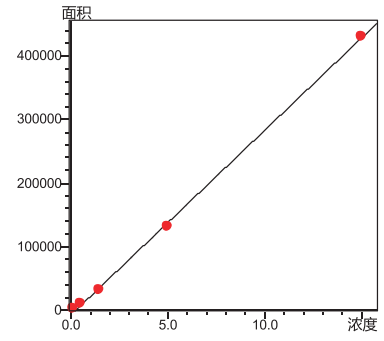
按照 1.3 配制成各浓度标准溶液，以各目标物浓度为横坐标，目标物峰面积为纵坐标，以外标法绘制标准曲线，所得校准曲线线性关系良好，线性相关系数大于 0.999。曲线结果如下图、线性方程及相关系数如下表 3 所示。



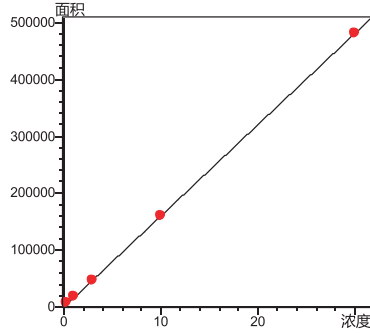
BHA



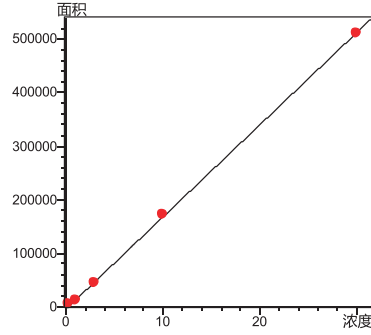
2,4-二叔丁基苯酚



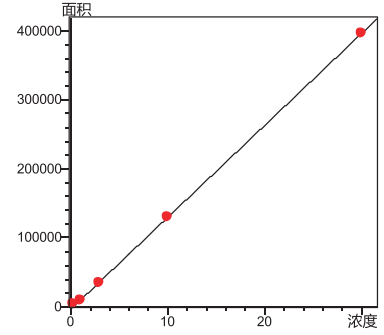
抗氧化剂 300



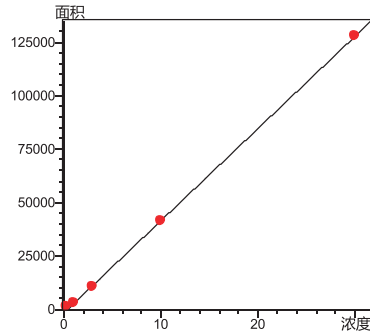
抗氧化剂 264



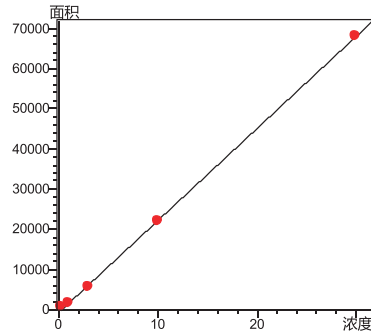
抗氧化剂 2246



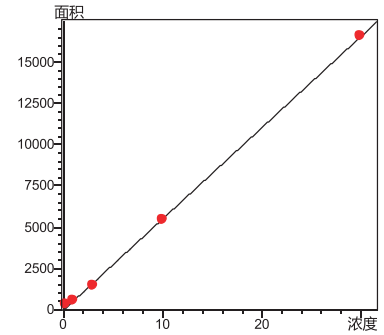
抗氧化剂 425



抗氧化剂 1010



抗氧化剂 1076



抗氧化剂 168

表 3 校准曲线参数

序号	名称	校准曲线	相关系数 r	精准度 (%)	检测限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)
1	BHA	$Y = 31194.9 \cdot X - 3341.66$	0.9999	99.5-106.2	0.05	0.15
2	2,4-二叔丁基苯酚	$Y = 10994.3 \cdot X - 1194.72$	0.9999	95.1-106.3	0.1	0.3
3	抗氧化剂 300	$Y = 29055.1 \cdot X - 7483.07$	0.9996	81.2-99.0	0.05	0.15
4	抗氧化剂 264	$Y = 16021.4 \cdot X + 49.1138$	0.9999	102.1-110.1	0.1	0.3
5	抗氧化剂 2246	$Y = 17188.4 \cdot x - 3923.35$	0.9999	83.8-91.5	0.1	0.3
6	抗氧化剂 425	$Y = 13318.5 \cdot x - 3292.69$	0.9999	82.4-91.4	0.1	0.3
7	抗氧化剂 1010	$Y = 4300.88 \cdot x - 1394.25$	0.9999	90.9-110.0	0.1	0.3
8	抗氧化剂 1076	$Y = 2292.12 \cdot x - 767.180$	0.9999	82.8-108.1	0.1	0.3
9	抗氧化剂 168	$Y = 553.956 \cdot x - 41.2474$	0.9998	95.3-106.6	0.1	0.3

### 2.3 重复性考察

按照 1.3 步骤配制低、中、高三个浓度标准溶液，连续进样 6 次，考察分析方法保留时间和峰面积的重复性。结果表明：各组分保留时间的 RSD % 均小于 1.0 % 和峰面积的 RSD % 均小于 10.0 %，方法重复性良好，仪器精密性良好。结果见表 4。(注：BHA 及抗氧化剂 300 对应的低、中、高三个加标浓度点分别为 0.15、1.5 和 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

表 4 重复性测试

序号	名称	RSD% <sup>[1]</sup>		RSD% <sup>[2]</sup>		RSD% <sup>[3]</sup>	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
1	BHA	0.010	3.63	0.061	0.39	0.006	0.41
2	2,4-二叔丁基苯酚	0.015	0.59	0.032	1.21	0.006	0.17
3	抗氧化剂 300	0.017	2.39	0.027	1.19	0.006	0.22
4	抗氧化剂 264	0.017	5.55	0.023	2.10	0.008	5.33
5	抗氧化剂 2246	0.014	0.60	0.017	1.44	0.004	0.51
6	抗氧化剂 425	0.014	1.08	0.015	1.03	0.004	0.57
7	抗氧化剂 1010	0.016	6.35	0.018	1.25	0.009	1.20
8	抗氧化剂 1076	0.019	2.02	0.028	3.19	0.025	1.59
9	抗氧化剂 168	0.039	9.24	0.070	2.67	0.023	2.91

备注：[1]: BHA, 抗氧化剂 300 浓度为 0.15  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，其余物质浓度为 0.3  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

[2]: BHA, 抗氧化剂 300 浓度为 1.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，其余物质浓度为 3  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

[3]: BHA, 抗氧化剂 300 浓度为 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，其余物质浓度为 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

### 2.4 加标回收实验

按照 1.4 步骤中制备样品和加标样品，三个水平加标浓度如下表 5 所示。测试结果显示：各水平的加标回收率在 82.3 ~ 109.7% 之间，相对标准偏差 RSD% 在 0.26~4.56% 之间。(注：BHA 及抗氧化剂 300 对应的低、中、高三个加标浓度点分别为 0.15、1.5 和 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

表 5 样品加标实验结果

序号	名称	样品浓度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	加标 <sup>[1]</sup>		加标 <sup>[2]</sup>		加标 <sup>[3]</sup>	
			回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%
1	BHA	N,D.	104.7	1.62	102.4	0.34	99.8	0.39
2	2,4-二叔丁基苯酚	0.154	98.4	3.10	104.7	2.04	99.9	0.64
3	抗氧化剂 300	N,D.	82.3	2.24	97.8	1.89	95.4	0.31
4	抗氧化剂 264	0.048	105.1	2.57	109.7	0.41	108.4	2.25
5	抗氧化剂 2246	N,D.	84.1	0.46	90.6	0.85	90.3	0.26
6	抗氧化剂 425	N,D.	83.1	0.74	90.8	0.64	91.1	0.27
7	抗氧化剂 1010	N,D.	91.7	1.03	109.7	0.26	109.1	0.75
8	抗氧化剂 1076	N,D.	85.0	3.41	106.0	1.52	107.3	1.16
9	抗氧化剂 168	N,D.	100.6	4.56	105.5	0.71	103.7	1.31

备注：N.D.：表示未检出。

[1]: BHA, 抗氧化剂 300 浓度为 0.15  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，其余物质浓度为 0.3  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

[2]: BHA, 抗氧化剂 300 浓度为 1.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，其余物质浓度为 3  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

[3]: BHA, 抗氧化剂 300 浓度为 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，其余物质浓度为 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

## ■ 结论

本文利用岛津 LC-20AD XR 高效液相色谱仪，建立一种简便、快速、准确检测食品接触材料及制品中 9 种抗氧化剂迁移量的分析方法。该方法采用外标法定量，保留时间和峰面积重复性良好。加标回收实验中，各物质回收率在 82.3~ 109.7 % 之间，回收及精密度良好。该方法操作简捷，为食品接触材料及制品中 9 种抗氧化剂迁移量的检测提供很好的参考。

岛津应用云

