

综述

食品接触材料中受阻酚类抗氧化剂的迁移及分析研究进展

马启芳^{1,2},曾凡刚²,鲁杰¹,方从容¹

(1. 国家食品安全风险评估中心,北京 100021; 2. 中国人民大学环境学院,北京 100872)

摘要:针对食品接触材料中的受阻酚类抗氧化剂,分别从迁移模拟试验、分析富集净化手段、仪器分析方法的研究进展进行了综述。

关键词:食品安全;食品接触材料;受阻酚类抗氧化剂;迁移;分析方法;研究进展;包装材料;综述

中图分类号:R155;O62 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-8456(2015)06-0711-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2015.06.026

Review of migration and detection methods for hindered phenolic antioxidants in food contact material

MA Qi-fang, ZENG Fan-gang, LU Jie, FANG Cong-rong

(China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

Abstract: This paper summarizes migration, enrichment purification methods, detection methods for hindered phenolic antioxidants in food contact material.

Key words: Food safety; food contact materials; hindered phenolic antioxidant; migration; detection methods; research progress; packing material; review

食品接触材料(FCM)是指产品在正常使用中与食品有接触的材料,包括塑料、橡胶等。受阻酚类抗氧化剂(hindered phenolic antioxidants)是一类在苯环上一侧或两侧有羟基(-OH)取代基的化合物,是添加到食品接触材料的主要原料之一,欧盟^[1]和我国标准GB 9685—2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》^[2]中规定允许使用的食品接触材料用受阻酚类抗氧化剂主要有丁基羟基茴香醚(BHA)、2,6-二叔丁基对甲苯酚(BHT)、没食子酸辛酯(OG)、没食子酸月桂酯(DG)、四(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯丙酸季戊四醇酯(Irganox1010)、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯)酯(Irgafos168)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八烷醇酯(Irganox1076)、去甲二氢化愈创木酸(NDGA)、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰尿酸(Irganox3114)、2,2'-硫代双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸乙酯](Irganox1035)、N,N'-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]己二胺

(Irganox1098)、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(抗氧化剂TH-1790)、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚(BEHB)等,用于防止或延缓塑料成分的氧化变质、降解老化。在日常生活中,食品接触材料与食品接触过程中,受阻酚类抗氧化剂会以渗透、迁移等形式进入食品,影响食品的口感,过量的受阻酚类抗氧化剂对消费者身体有一定的毒性^[3]。食品接触材料在一定温度和时间等条件下与食品接触,会随着接触温度的升高、接触时间的变长以及接触食品的类型等的变化而影响其迁移量结果^[4-10]。

本文分别从受阻酚类抗氧化剂模拟试验的迁移研究、检测分析等方面对国内外的相关研究进行了综述。

1 迁移试验研究

食品接触材料的迁移是指食品接触材料中的化学物质通过接触材料进入食品的过程。迁移试验是研究食品接触材料迁移情况的重要手段^[11]。现代分析仪器在迁移领域的应用,虽然解决了一部分真实食品中的迁移问题,但由于食品基质的复杂性使得很多化合物与杂质仍无法达到完全分离分析,从而衍生出模拟迁移试验研究这个新的学科。模拟迁移试验研究是指采用与食品类型对应的食

收稿日期:2015-07-02

基金项目:国家自然科学基金(82102211)

作者简介:马启芳 女 硕士生 研究方向为食品包装材料

E-mail:maqifang12@126.com

通讯作者:鲁杰 女 研究员 E-mail:lujie0308@163.com

品模拟溶剂模拟真实的食品,并在该材料可预见的最差接触条件以及标签上有关最高使用温度的信息,选择最苛刻的温度和时间下研究食品接触材料中有害物质的迁移情况。

影响模拟迁移试验的因素有很多,主要包括接触时间、接触温度和模拟溶剂等。模拟试验条件的不同会导致食品接触材料与食品模拟物接触过程中迁移结果出现偏差。此外,食品接触材料加热方式的不同也会使迁移结果出现偏差。常见的加热方式有常规加热和微波加热等,目前国外尤其是欧盟对于迁移试验条件的规定通常为常规加热,但由于微波加热具有高效、快捷的特点,很多学者针对该类加热的特点开展了重点研究。受阻酚类抗氧化剂也是其中的重点研究之一。

1.1 常规加热迁移研究进展

林勤保等^[12]研究了聚乙烯(PE)膜中受阻酚类抗氧化剂 BHA、BHT、Irganox1010、Irganox1076 向异辛烷的迁移,讨论了温度及时间对迁移的影响,初步建立了数学模型,并将迁移试验值与数值模型计算值作了对比分析。黄肖红等^[5]研究了食品脂肪食品模拟物中受阻酚类抗氧化剂 Irganox1076 的迁移。郭春海等^[13]将含有已知量受阻酚类抗氧化剂的聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)薄膜,在水、乙酸(3 g/L)、乙醇(10%、50%、95%)等5种食品模拟物中浸泡,在规定的时点抽取一定量的浸泡液,采用超高效液相色谱法检测受阻酚类抗氧化剂含量,研究了迁移量及迁移率与时间、温度、模拟物类型、受阻酚类抗氧化剂初始浓度和接触材料的厚度等参数的关系。黄肖红等^[5]发现食品模拟物的类型对受阻酚类抗氧化剂的迁移行为影响最大;迁移量和迁移率随温度的升高而增加;材料厚度增加,则受阻酚类抗氧化剂迁移量增加,而迁移率降低;薄膜中受阻酚类抗氧化剂初始浓度越高,则迁移量越大,迁移率越低。李小梅^[4]研究了脂肪食品模拟物异辛烷中4种受阻酚类抗氧化剂 BHA、BHT、Irganox1076、Irganox1010 的特定迁移,讨论了温度随时间对迁移的影响,根据迁移数据进行了初步的数学模型的建立,对试验值与数值模拟结果计算作了对比分析。李成发等^[14]研究了5种食品模拟物乙酸(3 g/L)、乙醇(10%、20%、50%)和脂肪食品模拟物异辛烷中13种受阻酚类抗氧化剂 BHA、BHT、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰尿酸(Irganox3114)、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚(BEHB)等的迁移。赵威威等^[9]研究不同温度下高密度聚乙烯(HDPE)中三(2,4-二叔丁基)亚磷酸苯酯(Irgafos168)的迁移量,选用95%乙醇、异辛烷和正己烷作为脂肪食品模拟物。研究表明,异辛烷和正己烷

作为脂肪食品模拟物,很大程度的缩短迁移试验的时间。

Dopico-Garaia 等^[15]研究了市售低密度聚乙烯(LDPE)在水性食品模拟物 40 °C 条件下放置 10 d 的 Irganox1010、Irganox1076、BHT、Irgafos168 的迁移量,发现只有 Irgafos168 被检出,且含量低于欧盟的规定迁移量。Galotto 等^[16]研究了食品模拟物为 10%~50% 乙醇在 28~60 °C 条件下受阻酚类抗氧化剂 Irganox1076 的迁移,在 20 d 40 °C 条件下,研究了不同厚度的 LDPE 膜,结果表明材料厚度越薄,迁移出受阻酚类抗氧化剂所需时间越短,相同条件下脂肪食品模拟物中迁移出的受阻酚类抗氧化剂量多于水性食品模拟物。Bertoldo 等^[17]研究了不同结构的 PP 材料中 Irganox1010,研究发现与 PE 共聚的 PP 材料比 PP 均聚物材料在相同条件下更易迁移出受阻酚类抗氧化剂,虽然在模拟物中使用高效液相色谱未直接检出 Irganox1010,但 Irganox1010 的氧化降解产物却能被检出。Thornblom 等^[18]研究了 LDPE、HDPE 膜中受阻酚类抗氧化剂 Irganox1010 和 Irganox1076 等在 100 °C 水中的迁移,并研究了不同材料中受阻酚类抗氧化剂的化学反应。

1.2 微波加热迁移研究进展

微波迁移试验研究主要用于微波使用条件下食品接触材料中迁移物的物质鉴别与定量分析。欧美学者开展了微波条件下食品接触材料化学物质的迁移研究,但主要集中在挥发性物质的全迁移物质的鉴别与定量分析^[19]。而我国对食品接触材料的迁移研究仍处于起步阶段。

李美红^[19]研究了在不同脂肪食品模拟物(橄榄油、花生油、葵花籽油)中,LDPE 中受阻酚类抗氧化剂 Irganox1076 在微波输入功率为 100、250、600、900 W 的条件下,与脂肪食品模拟物单面接触的迁移动力学行为,利用光纤测温系统实时监测迁移发生过程,模拟物的温度随时间的变化关系,利用高效液相色谱仪定量分析了受阻酚类抗氧化剂 Irganox1076 在不同微波功率作用下向3种脂肪食品模拟物的迁移量,表明在相同试验条件下,3种脂肪食品模拟物的迁移行为具有一致性,且随着迁移时间的增加迁移量增加,同时迁移速度加快。王会娟等^[20]研究了脂肪食品模拟物为玉米油中受阻酚类抗氧化剂 BHT、Irganox1010、Irganox1076、Irgafos168 的迁移,考察了微波加热功率以及加热时间对抗氧化剂迁移过程的影响。

Jonas^[10]研究了在微波条件下 PP、PE 膜中受阻酚类抗氧化剂中 Irganox1010 和 Irgafos168 的迁移过程,并与常规加热进行对比。结果表明食品接触材

料的类型影响迁移量;接触材料的溶胀作用会增大迁移量;在食品模拟物为 96% 乙醇和异辛烷中,微波加热和常规加热的迁移行为具有相似性,微波加

热的迁移量比常规加热迁移量会稍微降低,这是因为微波加热时受阻酚类抗氧化剂会发生降解,见表 1。

表 1 国内外关于食品接触材料模拟迁移试验研究汇总

Table 1 Summarized migration experiment research of hindered phenolic antioxidants in food contact material

分析仪器	加热模式	模拟溶剂	仪器条件	模拟时间	资料来源
高效液相色谱	常规加热	异辛烷	20 ℃	2 d	文献[2]
高效液相色谱	浸泡	3 g/L 乙酸,10% 乙醇、20% 乙醇、50% 乙醇和异辛烷	—	—	文献[14]
超高效液相色谱	常规加热	异辛烷/橄榄油	20、40、60 ℃	10 d	文献[5,21]
超高效液相色谱	常规加热	95% 乙醇	40、60、80 ℃	0.5、1、2、24、36、48、60、96、240 h	文献[13]
高效液相色谱	微波加热/常规加热	3% 乙酸、10% 乙醇	100、120 ℃	10、60 min	文献[10]
高效液相色谱	微波加热	橄榄油、花生油、葵花籽油	100、250、600、900 W	—	文献[19]
液相色谱	微波加热	玉米油	180、360、540、720、900 W	1、2、3、5、10、15 min	文献[20]
高效液相色谱	微波加热	橄榄油、花生油、葵花籽油、大豆油	100、250、400、600、900 W	2、2.5、3、4、5、10、15 min	文献[22]
高效液相色谱	常规加热	水,脂肪食品模拟物	40 ℃	20 d	文献[16]
高效液相色谱	常规加热	水	40 ℃	10 d	文献[15]

注:仪器条件包括模拟温度或微波功率;—表示该试验对条件无特殊需求

国内外对受阻酚类抗氧化剂的特定迁移限量有明确的要求^[1,23],迁移规律的研究多数是对 PP、PE 等材料中的几种常见受阻酚类抗氧化剂 BHT、BHA、Irganox1010、Irganox1076 在食品模拟物中的迁移规律,国内外关于食品接触材料中受阻酚类抗氧化剂的模拟试验主要集中在正己烷、异辛烷、乙醇水溶液、橄榄油中 BHA、BHT、Irganox1076 的常规加热迁移研究,涉及的受阻酚类抗氧化剂种类少,常见的是正己烷或 95% 乙醇,随着微波炉的使用,对脂肪食品模拟物的沸点要求提高,国内外关于微波加热条件下食品接触材料中受阻酚类抗氧化剂在脂肪食品模拟溶剂橄榄油等中的迁移试验相对较少。

2 检测分析研究

受阻酚类抗氧化剂的检测中,样品的前处理技术是检测目标物的关键,合适的前处理方法可以缩短样品的前处理时间,提高检测效率。随着现代化学分析技术的发展,处理方法更加简单,高效。仪器分析作为食品质量与安全控制的重要手段,国内外对于食品接触材料中受阻酚类抗氧化剂的含量及其迁移量的检测方法主要有气相色谱法、气相色谱-质谱联用法、液相色谱法、液相色谱-质谱联用法。气相色谱-质谱联用法检测抗氧化剂时常需要衍生,前处理过程繁琐。而液相色谱法不需目标物的衍生处理,操作简单^[22]。

2.1 液-液萃取技术

液-液萃取技术是利用被测物质在两种互不相容液体中的分配系数不同,从一种溶液中转移到另一种溶液中的处理技术。尽可能地选择溶解待测

物质,而不溶解或少溶解杂质的溶剂。

李秀勇等^[24]利用正己烷饱和和乙腈超声提取油脂样品中的没食子酸丙酯(PG)、2,4,5-三羟基苯丁酮(THBP)、叔丁基对苯二酚(TBHQ)、BHA、BHT、DG、OG 等 10 种受阻酚类抗氧化剂;结果表明,本方法能有效提取油脂样品中受阻酚类抗氧化剂,回收率为 92.56% ~ 102.5%,相对标准偏差(RSD)为 0.68% ~ 5.12%,检出限为 2 ~ 10 μg/L。林春晓等^[25]用乙醇分次提取食用油脂中的 BHA、BHT,合并提取液用滤纸过滤以除去溶剂中剩余油脂,进行气相色谱分析,RSD < 5%,回收率在 80% ~ 97.5% 之间,检出限在 1.1 ~ 2.0 μg 之间,表明该方法简便、快速、实用性强,在保证准确灵敏的前提下,大大缩短了分析流程。许彩芸等^[26]采用甲醇直接从含油脂样品中提取 BHA 和 BHT,然后用气相色谱氢火焰离子化检测,BHA 和 BHT 定量检测范围分别为 0.008 ~ 0.104 和 0 ~ 0.088 g/kg,相对标准偏差为 4%,加标回收率 95% ~ 108%。曾亚丽^[27]用石油醚溶解和洗涤动物油脂,以乙腈为萃取溶剂,通过毛细管气相色谱分离测定动物油脂中 TBHQ 的含量,RSD 为 1.699%,加标回收率在 92.5% ~ 101.3% 之间,最小检出浓度为 0.005 g/kg。熊中强等^[28]利用环己烷超声提取食品接触材料中受阻酚类抗氧化剂的残留量,RSD 为 2.0% ~ 4.02%,加标回收率在 88% ~ 101% 之间,最小检出浓度为 0.5 mg/kg。

2.2 固相萃取技术

固相萃取(SPE)作为一种前处理技术,主要用于样品的分离、纯化和浓缩;被广泛应用于食品、医药、化工等领域。相对于传统的液-液萃取而言,固相萃取具有操作简单、选择性好、回收率高,可富集

净化目标物且环保等优点,能更好的实现被测物质与干扰组分分离。

薛斌等^[29]建立硅胶固相萃取技术提取净化各类精炼食用植物油中的TBHQ,用高效液相色谱检测,回收率在87.5%~96.3%之间, $RSD < 5\%$ 。夏春等^[30]建立了炒货食品及坚果制品中BHA、BHT、TBHQ、PG的固相萃取技术,样品经甲醇、异丙醇、乙腈等混合溶剂提取,冷冻离心后经 C_{18} 固相萃取柱净化,用高效液相色谱检测,各受阻酚类抗氧化剂残留量在6~100 mg/L范围内呈良好线性关系,加标回收率在80%~106%之间。Dopico-Garaia等^[15]采用 C_{18} 的固相萃取柱净化LDPE中受阻酚类抗氧化剂BHT、BHA、Irganox1010、Irganox1076和Irgafos168等,采用甲醇和四氢呋喃洗脱目标物,研究了各自的洗脱体积和上样溶剂体积,结果表明此方法稳定可行,与之前的液-液萃取相比,节省了时间和溶剂,得到较好的回收率。凌云等^[11]建立了 C_{18} 固相萃取净化调味料中受阻酚类抗氧化剂PG、OG、NDGA等的前处理方法。刘宏程等^[31]用 C_{18} 分散固相萃取植物油中的受阻酚类抗氧化剂,回收率在85.8%~94.3%, RSD 为2.1%~4.0%,最低检测限为0.002 mg/L。

2.3 凝胶渗透色谱技术

凝胶渗透色谱(GPC)不仅可用于小分子物质的分离和鉴定,而且可以用来分析化学性质相同分子体积不同的高分子同系物,在样品富含脂肪、色素等大分子物质时,采用GPC净化样品可获得较高的回收率,保证分析结果的准确性。

林捷等^[32]用GPC柱提取净化食用油中的BHA、BHT、TBHQ,样品经环己烷-乙酸乙酯(1:1, V/V)提取;采用Luna C_{18} 柱分离,甲醇定容。加标回收率在90.5%~101.6%之间,检出限分别为0.1、0.2、0.1 mg/kg。李小梅^[4]对脂肪食品模拟物为橄榄油中受阻酚类抗氧化剂BHT、BHA、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醇(Ionox100)等采用漩涡振荡甲醇提取-离心分离-旋转蒸发浓缩、漩涡振荡乙酸乙酯:环己烷(1:1, V/V)提取-GPC净化浓缩这两种前处理方法进行比较,发现漩涡振荡甲醇提取-离心分离-旋转蒸发浓缩回收率较高,而且漩涡振荡乙酸乙酯:环己烷(1:1, V/V)提取-GPC净化浓缩对抗氧化剂BHT的提取存在一定的局限性。宋炜^[33]建立了凝胶渗透色谱处理净化油脂及油炸食品中PG、TBHQ、BHA和BHT的方法,油脂样品和油炸样品方法的检出限分别为0.6~1.0和0.3~0.5 mg/kg,定量限为2.0~3.0和1~1.7 mg/kg,平均回收率为80.3%~94.0%和80.3%~93.4%, RSD 为3.22%~8.80%和2.74%~9.62%。

2.4 微波辅助萃取技术

微波辅助萃取(MAE)是用微波能加热与样品相接触的溶剂,将所需化合物从样品基体中分离进入溶剂中的过程。此项技术已广泛应用于食品、生物样品及环境样品的分析与提取。

陈俊等^[34]在10 min 55 °C条件下用微波萃取仪对油脂中受阻酚类抗氧化剂BHA、BHT进行萃取,与液体涡旋萃取、振荡萃取方法相比,不仅准确、快速,而且重现性好。李浩峰等^[35]将环己烷和异丙醇混合物作为提取剂,微波萃取食品和药品包装材料中的抗氧化剂BHA、BHT和TBHQ。Dopico-Garaia等^[15]采用微波辅助萃取技术处理Irganox1076、Irgafos168及其氧化产物DBP,与液-液萃取相比所需溶剂量少,无需浓缩直接进样,不但节省了时间,同时实现了低温下快速萃取目标化合物,但研究的添加剂数量较少,实际应用价值相对较小。Marcato等^[36]以乙酸乙酯-正己烷为提取溶剂微波辅助提取了PP、HDPE中的受阻酚类抗氧化剂Irganox1010和Irgafos168平均回收率均>95%。

2.5 气相色谱法

一般传统气相色谱法测定油脂中受阻酚类抗氧化剂程序是先将油脂溶解于己烷,用乙腈和80%乙醇混合溶液萃取,然后除去溶剂,经硅烷化处理,进行检测^[37]。

游飞明等^[37]用毛细管气相色谱快速测定油脂及其加工食品中BHA、BHT、TBHQ含量,油脂样品用无水乙醇提取、过滤、浓缩后直接进样测定。3种组分加标回收率在94.6%~109.1%之间, $RSD < 5.2\%$,检测线性范围在10~500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 之间,相关系数均>0.999,最低检测浓度均<0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。林春晓等^[25]用气相色谱分析食用油脂的BHA、BHT, $RSD < 5\%$,回收率在80%~97.5%之间,检出限在1.1~2.0 μg 之间。熊中强等^[28]用气相色谱法测定高分子食品接触材料中受阻酚类抗氧化剂BHA、BHT、TBHQ的残留量,利用环己烷超声提取, RSD 为2.0%~4.02%,加标回收率在88%~101%之间,最小检出浓度为0.5 mg/kg。

2.6 气相色谱-质谱联用法

质谱能根据保留时间和特征碎片离子双重定性,有效地避免了干扰物的影响,极大地提高了检测的灵敏度和准确度,所以在食品有毒有害残留物质分析中的应用也越来越广泛。

魏树龙等^[38]建立了气相色谱-质谱联用技术测定植物油和鸡肉中BHA、BHT和TBHQ的分析方法,气相色谱-质谱法测定结果显示BHA、BHT和TBHQ的线性相关系数均>0.999,定量下限为分别为

3、2、5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。郭岚等^[39]研究了气相色谱-质谱法测定食用植物油中的 BHA、BHT 和 TBHQ 的方法,线性范围为 0.100 ~ 20.0 mg/L , BHA、BHT、TBHQ 检出限分别为 3.33、3.02、37.9 $\mu\text{g}/\text{L}$, 平均回收率在 80.6% ~ 123% 之间, RSD 为 2.01% ~ 8.77%。周相娟等^[40]用气相色谱-质谱法测定了食品接触材料中的 BHA、BHT 和 TBHQ, 以 HP-5 石英毛细柱 (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm) 为色谱柱, 升温程序为: 初始温度温 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 4 min, 结果表明该方法在 0.5 ~ 100 mg/L 范围内线性关系良好, 线性相关系数均 > 0.999, 3 种抗氧化剂的检出限为 0.5 mg/kg , 平均回收率为 93.4% ~ 95.6%, RSD 为 1.1% ~ 4.2%。李河等^[41]用气相色谱-质谱联用法同时测定食醋中受阻酚类抗氧化剂 BHA、BHT、2,4,6-三叔丁基苯酚 (TTBP)、Ionox100 等, 相关系数均在 0.99 以上, 方法的检出限在 0.38 ~ 21.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间, 回收率和精密度分别在 51.0% ~ 123.6% 和 0.4% ~ 28.3% 之间。向俊等^[42]用中空纤维膜液相微萃取技术与气相色谱-质谱联用测定食品中 BHA、BHT、TBHQ, 方法的线性范围为 0.4 ~ 80 mg/kg , 检出限为 0.002 ~ 8.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 加标回收率为 94% ~ 115%, RSD 为 4.38% ~ 9.34%。

2.7 高效液相色谱 (HPLC)

高效液相色谱法是应用最广泛、可同时测定多种抗氧化剂主要方法。一般需要正己烷溶解油脂样品, 然后用乙腈各提取 2 次, 合并提取液, 用旋转蒸发器蒸发浓缩, 然后用异丙醇定容, 上机进行 HPLC 分析^[43]。

刘宏程等^[31]利用高效液相色谱测定植物油中受阻酚类抗氧化剂 BHA、BHT、TBHQ 和 PG, 其回收率在 85.8% ~ 94.3%, RSD 为 2.1% ~ 4.0%, 最低检测限为 2 ng。岳振峰等^[6]用高效液相色谱法开发可同时测定油脂及其制品中的受阻酚类抗氧化剂 BHA、BHT、TBHQ 和 PG 的方法, 甲醇与质量分数为 1% 乙酸为流动相, 4 种组分回收率在 85.8% ~ 101.5% 之间, RSD < 5.54%。刘年丰等^[44]用反相高效液相色谱法测定油脂中受阻酚类抗氧化剂 BHA 和 TBHQ, 经用乙腈-水淋洗提取, 回收率为 92.42% ~ 96.69%, 变异系数为 2.26% ~ 2.88%。于红^[45]采用高分离度快速液相色谱仪对食用油中常用的受阻酚类抗氧化剂 PG、OG、THBP、TBHQ、BHA、BHT、DG、NDGA 进行检测, 以 1.5% 乙酸的甲醇溶液和 1.5% 乙酸的水溶液作为流动相进行梯度洗脱, 可有效地分离。Schabron 等^[46]用正相高效液相色谱测定聚乙烯中受阻酚类抗氧化剂 BHT,

Irgnaox1076 和 Irgnaox1010, 通过将聚乙烯颗粒溶解在 110 $^{\circ}\text{C}$ 的十氢化萘中, 经冷却、沉淀测定 3 种受阻酚类抗氧化剂的浓度。李小梅等^[47]用超高效液相色谱测定了市售食品接触材料 PE 和 PP 中 BHA、BHT 和 Irgnaox1076, 结果表明大多数样品中含有 BHT 和 Irgnaox1076, 基本不含 BHA。

2.8 高效液相色谱-质谱联用法

李秀勇等^[24]用超高效液相色谱-质谱法测定油脂中的 PG、OG、THBP、TBHQ、BHA、BHT、DG、NDGA 等受阻酚类抗氧化剂, 对样品中提取溶剂和提取时间的选择作了考察。本方法能有效提取油脂样品中的受阻酚类氧化剂, 平均回收率为 92.56% ~ 102.5%, RSD 为 0.68% ~ 5.12%, 检出限为 2 ~ 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。凌云等^[11]用超高效液相色谱-串联质谱法测定了调味料受阻酚类抗氧化剂 PG、OG、NDGA 等, 以 20 mmol/L 乙酸铵水溶液和乙腈为流动相进行梯度洗脱, 以电喷雾离子源负离子多反应监测 (MRM) 模式进行串联质谱检测。相关系数 > 0.995, 定量限为 0.05 ~ 5.0 mg/kg , 加标回收率为 79.9% ~ 118%, 精密度为 0.57% ~ 13.1%。朱臻怡等^[48]用高效液相色谱-串联质谱法同时测定食用油中 16 种受阻酚类抗氧化剂 BHA、BHT、TBHQ、OG、DG 等, 样品经正己烷溶解、含 *L*-抗坏血酸棕榈酸盐的乙腈萃取后, 经 C_{18} 固相萃取柱分离, 乙腈-0.1% 甲酸溶液体系为流动相进行梯度洗脱, 多反应监测模式 (MRM) 检测, 外标法定量。相关系数为 0.9912 ~ 0.9988, 检测限为 0.1 ~ 0.5 mg/kg , 加标回收率为 78.6% ~ 101.2%, RSD 为 3.50% ~ 13.19%。唐丽娜等^[49]采用超高效液相色谱-串联质谱法测定油炸食品中 BHA、BHT、PG、TBHQ, 以乙腈-甲醇水体系为流动相进行梯度洗脱, 采用负离子检测模式, 外标法定量。相关系数为 0.9953 ~ 0.9998, PG 的方法检出限为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BHA、TBHQ 检出限为 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BHT 检出限为 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。回收率在 79% ~ 96% 之间, RSD 为 0.9% ~ 5.3%。

受阻酚类抗氧化剂的前处理技术大多采用液-液萃取、固相萃取、GPC 净化等方法, 样品基质主要包括油脂、油炸食品, 饲料, 化妆品等, 由于基质复杂, 处理净化时间长, 现代样品前处理过程向自动化、快速的方向发展, 针对受阻酚类抗氧化剂的化学结构特征和其前处理技术, 微波辅助萃取、固相微萃取等方法是很好的前处理手段。通过对文献的分析, 气相色谱法和液相色谱法的研究主要用于食品接触材料、油脂、油炸食品等领域, 检测的常见受阻酚类抗氧化剂有 BHA、BHT、TBHQ、Irgnaox1076

和 Irgnaox1010 等。随着对食品安全的重视越来越高,需要检测的受阻酚类抗氧化剂种类越来越多,且基质越来越复杂,检测过程中涉及到试剂繁多、操作过程复杂、检测成本高等问题,要求现代分析仪器灵敏度高、精密度高,检出限低,结果准确,以达到食品安全检测的要求。

3 展望

综上所述,对于食品接触材料中受阻酚类抗氧化剂的迁移规律研究已经取得了初步成果,研究微波加热方式与传统加热方式截然不同,能否利用微波加热的特点来寻找到一个替代迁移试验中所普遍采用的传统加热方式,得到省时、快捷、节能高效的迁移加速试验方式是值得研究的内容之一。随着检测技术要求的提高,需要建立多种物质同时快速、高效的检测方法,进一步完善现有分析方法。

参考文献

- [1] Official Journal of the European Union. Plastic materials and articles intended to come into contact with food (EU No 10/2011) [S]. Brussel: Europou Union, 2011.
- [2] 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、包装材料用添加剂使用卫生标准 [S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [3] 刘志刚,胡长鹰. 塑料包装材料迁移物在食品内不稳定性的数值模拟[J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(5):11-18.
- [4] 李小梅. 塑料与纸质食品包装材料中抗氧化剂的测定及迁移研究[D]. 山西:山西大学,2010.
- [5] 黄肖红. HDPE 膜中抗氧化剂 1076 向食品或食品模拟物的迁移研究[D]. 广东:暨南大学,2008.
- [6] 岳振峰,谢丽琪. 油脂及其制品中 BHA、BHT、PG 和 TBHQ 快速测定方法的研究[J]. 食品与发酵工业,2003,28(10):49-52.
- [7] 刘宇飞,李忠海. 塑料食品包装材料中常用抗氧化剂迁移研究进展[J]. 食品与机械,2012,28(6):251-257.
- [8] Simoneau C, Hannaert P. Stability testing of selected plastics additives for food contact in EU aqueous, fatty and alternative simulants[J]. Food Additives and Contaminants, 1999,16(5):197-206.
- [9] 赵威威,胡长鹰. HDPE 膜中 Irgafos168 在脂肪食品模拟物中的迁移试验研究[J]. 包装工程,2007,28(7):6-8.
- [10] Jonas A. Migration from plastic food packaging during microwave heating[J]. Chemical Science and Engineering, 2012,59(10):5418-5427.
- [11] 凌云,储晓刚. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定调味料中的 17 种防腐剂和抗氧化剂[J]. 色谱,2011,29(8):723-730.
- [12] 林勤保,李小梅. 聚乙烯塑料包装材料中 4 种抗氧化剂向脂肪食品模拟物迁移的研究[J]. 分析科学学报,2010,26(6):631-636.
- [13] 郭春海,陈瑞春. 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研究[J]. 包装工程,2011,32(17):20-26.
- [14] 李成发,李英. 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,2014,32(6):616-622.
- [15] Dopico-Garaia M S, López-Vilariño J M, González-Rodríguez M V. Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants [J]. Journal of Chromatography A, 2003,10(18):53-62.
- [16] Galotto M J, Torres A, Guarda A, et al. Romero experimental and theoretical study of LDPE; evaluation of different food stimulants and temperatures[J]. Food Research International, 2011,44(9):3072-3078.
- [17] Bertoldo M, Ciardellib F. Water extraction and degradation of a sterically hindered phenolic antioxidant in polypropylene films [J]. Polymer, 2004,45(36):8751-8759.
- [18] Thornblom K, Palmlof M. The extractability of phenolic antioxidants into water and organic solvents from polyethylene pipe materials-Part 1 [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011,6(96):1751-1760.
- [19] 李美红. 微波作用下塑料包装材料中化学物迁移动力学研究[D]. 广东:暨南大学,2008.
- [20] 王会娟,丁利. 微波条件下聚丙烯塑料中抗氧化剂的迁移研究[J]. 包装工程,2013,34(13):16-20.
- [21] 林勤保,李小梅. 旋涡振荡萃取-超高效液相色谱法检测脂肪食品模拟物橄榄油中 6 种抗氧化剂[J]. 食品科学,2010,31(12):233-238.
- [22] 刘志刚,卢立新. 微波条件下聚烯烃抗氧化剂向食用油迁移的扩散系数研究[J]. 食品科学,2009,30(13):64-69.
- [23] 陈俊,周路明. 微波萃取在 HPLC 测定油脂中抗氧化剂的应用[J]. 油脂工程技术,2007,11(6):71-73.
- [24] 李秀勇,牟峻. 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.
- [25] 林春晓,钟伟燕. 用油脂中抗氧化剂 BHA、BHT 检测样品的前处理方法[J]. 职业与健康,2005,21(5):691-693.
- [26] 许彩芸,郭建. 直接甲醇提取气相色谱测定 BHA、BHT[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(8):954-955.
- [27] 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):904-907.
- [28] 熊中强,王利兵. 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[J]. 色谱,2011,29(3):273-276.
- [29] 薛斌,谭雪莲. 第十八届学术会暨产品展示会[C]//固相萃取高效液相色谱快速检测精炼食用植物油中的 TBHQ. 北京:中国粮油学会油脂分会,2009:169-171.
- [30] 夏春,赵成仕. 固相萃取-高效液相法测定炒货食品及坚果制品中的多种抗氧化剂[J]. 化学分析剂量,2010,19(2):52-56.
- [31] 刘宏程,黎其万. 基质固相分散-HPLC 法快速测定植物油中抗氧化剂[J]. 食品科学,2007,28(7):253-256.
- [32] 林捷,张彩云. 凝胶渗透色谱-高效液相色谱法测定食品中抗氧化剂 BHA、BHT、TBHQ[J]. 中国卫生检验杂志,2010,20(7):1694-1697.
- [33] 宋炜. 食品和塑料食品包装材料中常见抗氧化剂的迁移规律及其检测技术研究[D]. 河北:河北大学,2012.
- [34] 陈俊,周路明,黄琼. 微波萃取在 HPLC 测定油脂中抗氧化剂的应用[J]. 油脂工程技术,2008(4):71-73.

- [35] 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.
- [36] Marcato B, Vianello M. Microwave-assisted extraction by fast sample preparation for the systematic analysis of additives in polyolefins by high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2000(869):285-300.
- [37] 游飞明,翁其香.气相色谱法快速测定油脂及加工食品中的BHA、BHT、TBHQ [J].福建分析测试,2005,14(4):2291-2292.
- [38] 魏树龙,寇立娟.气相色谱-质谱联用法测定植物油和鸡肉中抗氧化剂BHA、BHT和TBHQ[J].农产品加工学报,2011,259(10):101-106.
- [39] 郭岚,谢明勇.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):169-173.
- [40] 周相娟,赵玉琪.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.
- [41] 李河,林勤保.GC-MS同时测定食醋中的16种增塑剂和7种抗氧化剂[J].食品科学,2013,34(16):143-149.
- [42] 向俊,漆爱明.中空纤维膜液相微萃取技术/气相色谱-质谱法对食品中防腐剂与抗氧化剂的测定[J].分析测试学报,2009,28(5):560-563
- [43] 李书国,陈辉.油脂抗氧化剂分析检测技术与方法研究进展[J].粮食与油脂,2007,42(10):42-46.
- [44] 刘年丰,涂一名.高效液相色谱法测定油脂中抗氧化剂BHA、TBHQ[J].分析科学学报,2003,19(6):549-550.
- [45] 于红.RRLC定性检测食用油中10种抗氧化剂的条件研究与应用[J].新疆医科大学学报,2011,34(2):172-175.
- [46] Schabron J F, Fenska L E. Determination of BHT, Irganox1076 and Irganox 1010 antioxidant additives in polyethylene by high performance liquid chromatography [J]. Analytical Chemistry, 1980,52(9):1415-1420.
- [47] 李小梅,宋欢.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):980-985.
- [48] 朱臻怡,魏云计.高效液相色谱-串联质谱法同时测定食用油中的16种抗氧化剂[J].化学分析计量,2014,23(2):23-27.
- [49] 唐丽娜,宁焕焱.抗氧化剂的超高效液相色谱-串联质谱法测定[J].中国酿造,2014,33(7):98-99.

综述

我国食品中铬污染现状及健康风险

骆和东¹,吴雨然²,姜艳芳^{1,3}

(1. 厦门市疾病预防控制中心,福建 厦门 361021; 2. 厦门大学公共卫生学院,福建 厦门 361102; 3. 福建医科大学公共卫生学院,福建 福州 350004)

摘要:铬是人体必需的微量元素,但摄入过多会对人体产生危害。近年来食品中铬的污染问题引发了人们的关注。本文综述了我国近年来食品中铬污染状况,分析其来源及危害,结合国内外铬的限量标准和风险评估提出相应的措施,为加强食品中铬的研究,确保食品安全提供科学依据。

关键词:食品; 铬; 食品污染物; 来源; 风险; 综述

中图分类号:R155.5;P618.33 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2015)06-0717-05

DOI:10.13590/j.cjfh.2015.06.027

The contamination situation of chromium in food and risk assessment in China

LUO He-dong, WU Yu-ran, JIANG Yan-fang

(Xiamen Center for Disease Control and Prevention, Fujian Xiamen 361021, China)

Abstract: Chromium is an essential trace element in human body, but excessive intake of chromium will do harm to human health. In recent years, the chromium contamination on food and drug has triggered a series of security incidents, which attracts the public's concern. This paper reviews the current concerns of the chromium contamination in food, analysis of the contamination sources and the risk assessment in order to provide constructive suggestions for strengthening the corresponding surveillance and management.

Key words: Food; chromium; food contaminant; source; risk; review

收稿日期:2015-11-15

基金项目:福建省卫生计生系统食品污染物及有害因素监测方案(闽卫法监函[2014]128号)

作者简介:骆和东 男 主任技师 研究方向为食品卫生与安全 E-mail:luohedong@126.com