

doi: 10.13241/j.cnki.pmb.2018.14.005

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 *

张 宁^{1,2} 王 彦¹ 王薇薇¹ 肖 汉¹ 闫 超^{1Δ}

(1 上海交通大学药学院 上海 200240; 2 上海药明康德新药开发有限公司 上海 200131)

摘要 目的:采用高效液相色谱三重四级杆质谱联用法(HPLC-QqQ-MS)建立食品接触材料中 12 种塑化剂和抗氧化剂迁移水平的检测方法。**方法:**采用 HPLC-QqQ-MS 检测食品接触材料中 12 种化合物的迁移水平,并用三重四级杆质谱对这 12 种物质进行确证。**结果:**该方法测定的 12 种目标化合物具有良好的线性关系, $r^2 \geq 0.9990$,检出限(LOD)和定量限(LOQ)分别在 0.01-0.04 mg/L 和 0.02-0.08 mg/L 之间。按照 GB/T 23296.1-2009 的迁移实验方法及条件,考察了 4 种食品模拟物包括超纯水、3 % (V:V) 乙酸水溶液、10 % (V:V) 乙醇水溶液、95 % (V:V) 乙醇水溶液的迁移水平。该方法回收率在 83.1 % 至 118.4 % 之间,RSD 在 0.21 % 至 8.43 % 之间。**结论:**利用该方法测定了 13 批次食品接触材料中 12 种塑化剂和抗氧化剂的迁移水平,均未检出上述物质。结果表明,该方法准确、稳定、检测灵敏度高。

关键词:高效液相色谱;三重四级杆质谱;塑化剂;抗氧化剂;食品模拟物

中图分类号:O657;TS207 **文献标识码:**A **文章编号:**1673-6273(2018)14-2623-08

Simultaneous Determination of Plasticizers and Antioxidants in Food Contact Materials by High Performance Liquid Chromatography/Triple Quadrupole Mass Spectrometry*

ZHANG Ning^{1,2}, WANG Yan¹, WANG Wei-wei¹, XIAO Han¹, YAN Chao^{1Δ}

(1 School of Pharmacy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China; 2 Shanghai pharmaceutical Ming Kang new drug development Co., Ltd., Shanghai, 200131, China)

ABSTRACT Objective: An efficient analytical method for the quantitative determination of migration levels of 12 plasticizers and antioxidants in food contact materials by high performance liquid chromatography (HPLC) / triple quadrupole mass spectrometry (QqQ-MS) was developed. **Methods:** The migration level of 12 compounds in food contact materials was analyzed by HPLC-QqQ-MS, and the 12 substances were confirmed by QqQ-MS. **Results:** The analytical method showed good linearity with $r^2 \geq 0.9990$ for all the 12 compounds. The LOD were in the range of 0.01 to 0.04 mg/L and the LOQ were between 0.02 mg/L and 0.08 mg/L. According to the GB/T 23296.1-2009, 4 food simulants were investigated: ultrapure water, 3 % (v/v) acetic acid, 10 % (v/v) ethanol, 95 % (v/v) ethanol. The recoveries were in the range of 83.1 %-118.4 %, with the RSD of 0.21 %-8.43 %. **Conclusions:** The method has been applied to determine the migration levels of plasticizers and antioxidants in different simulants from the migration tests of 13 batches of food contact material samples. The results showed that the method is accurate and stable, with high sensitivity.

Key word: High performance liquid chromatography (HPLC); Triple quadrupole mass spectrometry; Plasticizers; Antioxidants; Food simulants

Chinese Library Classification(CLC): O657; TS207 **Document code:** A

Article ID: 1673-6273(2018)14-2623-08

前言

塑料因其具有良好的性能和低廉的价格,在食品接触材料领域中得到了广泛的应用。但在塑料材料生产中,为改善其性能和便于生产往往会加入一些化学添加剂或助剂。为区别于功能性材料中的添加助剂,这些物质被称为非特意添加物,主要为抗氧化剂,增塑剂等。它们在与食品接触过程中会发生迁移

而进入食品,从而对人体健康产生潜在的危害。测定塑化剂和抗氧化剂的迁移量对于食品安全至关重要。

在以往的文献中,李成发等同时测定了多种抗氧化剂和紫外吸收剂^[1-4];张璐等同时测定了多种抗氧化剂^[5-9];郝景雯等同时测定了多种塑化剂^[10-15]。但同时测定塑化剂及抗氧化剂这两种最主要的非特意添加物的方法很少。在这些文献中,高效液相色谱法(HPLC)为主要的分析测定方法。HPLC 依靠保留时

* 基金项目:上海市科委科研计划项目(15142200200,16142200300);中国博士后科学基金项目(2015M581628);

上海市引进技术吸收与创新专项(XC-ZXSJ-02-2016-11)

作者简介:张宁(1982),硕士研究生,副高级研究员,主要研究方向:可提取物与浸出物研究,E-mail:mubai87@163.com

Δ 通讯作者:闫超,教授,电话:(021)34204833,E-mail:chaoyan@unimirotech.com

(收稿日期:2017-10-25 接受日期:2017-11-21)

间对目标化合物定性,对于复杂基质条件下的检测,其无法对目标化合物进行确证。

本文主要研究了 12 种食品接触材料中的塑化剂和抗氧化剂的检测,所用食品模拟物包括超纯水、3 % (V:V) 乙酸 - 水溶液、10 % (V:V) 乙醇 - 水溶液、95 % (V:V) 乙醇 - 水溶液。采用高效液相色谱三重四级杆质谱联用法 (HPLC-QqQ-MS) 作为检测手段,测定了食品接触材料中塑化剂和抗氧化剂的迁移水平,并通过化合物的二级质谱图对目标化合物进行了确证。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱质谱联用仪,包括高效液相色谱 (Agilent 1200),三重四级杆质谱仪 (TSQ VANTAGE);分析天平 (XS 205 Dual Range, METTLER TOLEDO 公司);烘箱 (Venticell 55, MMM 公司);涡旋仪 (XW-80A, 上海沪西分析仪器厂有限公司)。

甲醇 (Merck, 99.9 %);乙醇 (J.T.Baker, 94 %-96 %);异丙醇 (Merck, 99.7 %);甲酸 (Fluka, 98 %)。

分析样品:样品共 13 批次 (杭州味全食品有限公司生产的低温食品的聚丙烯塑料瓶 8 批次;上海康绿食品有限公司生产的干货食品的复合塑料包装袋 5 批次)。

12 种塑化剂和抗氧化剂的化学文摘登记号 (CAS No.)、平

均分子量、来源及纯度见表 1。精确称取 2,2- 双对羟基苯基丙烷 (2,2-Bis (4-hydroxyphenyl)propane, BPA)、1,3- 双 [2- (4- 羟基苯基)-2- 丙基]苯 (Phenol, 4,4'-[1,3-phenylenebis (1-methylethylidene)]bis-, Bisphenol M)、2,4- 二叔丁基苯酚 (2,4-Di-tert-butylphenol)、三乙二醇醚 - 二 (3- 叔丁基 -4- 羟基 -5- 甲基苯基) 丙酸酯 (Triethylene glycol bis (3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionate, Irganox 245)、2,6- 二叔丁基对甲苯酚 (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, BHT)、邻苯二甲酸二 (2- 乙基己) 酯 (Bis (2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)、1,3,5- 三 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) 异氰尿酸 (Tris (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate, Irganox 3114)、邻苯二甲酸二癸酯 (Didecyl Phthalate)、1,3,5- 三甲基 -2,4,6- 三 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) 苯 (1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene, Irganox 330)、偏苯三酸三辛酯 (Triocetyl trimellitate, TOTM)、3- (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) 丙酸正十八烷醇酯 (Octadecyl 3- (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, Irganox 1076)、三 (2,4- 二叔丁基) 亚磷酸苯酯 (Tris (2,4-ditert-butylphenyl) phosphite, Phosphite 168) 各 25 mg 置于 50 mL 容量瓶中,用乙醇 - 异丙醇混合溶剂 (V:V=50:50) 溶解并定容至刻度,混匀,配制成 500 mg/L 的混合标准储备液。置于 4 °C 冰箱冷藏保存。

表 1 12 种塑化剂和抗氧化剂的来源和信息

Table 1 Sources and information of 12 plasticizers and antioxidants

No.	Compound	CAS No.	M.W.	Source	Purity
1	BPA	80-05-7	228.29	ALDRICH	99.0 %
2	Bisphenol M	13595-25-0	346.47	TCI	98.0 %
3	2,4-Di-tert-butylphenol	96-76-4	206.32	ALDRICH	99.0 %
4	Irganox 245	36443-68-2	586.80	Chembest	98.0 %
5	BHT	128-37-0	220.35	SIGMA-ALDRICH	99.0 %
6	DEHP	117-81-7	390.56	ALDRICH	99.5 %
7	Irganox 3114	27676-62-6	784.08	上海毕得	95.0 %
8	Didecyl Phthalate	84-77-5	446.66	Damas-beta	98.0 %
9	Irganox 330	1709-70-2	775.22	TCI	95.0 %
10	TOTM	3319-31-1	546.78	ALDRICH	99.0 %
11	Irganox 1076	2082-79-3	530.86	Aladdin	98.0 %
12	Phosphite 168	31570-04-4	646.92	ALDRICH	98.0 %

1.2 样品处理

食品接触材料按照 GB/T 23296.1-2009 的迁移实验方法及条件,分别选用超纯水 (水基食品模拟物)、3 % (V:V) 乙酸水溶液 (酸性食品模拟物)、10 % (V:V) 乙醇水溶液 (酒精类食品模拟物)、95 % (V:V) 乙醇 - 水溶液 (脂类食品模拟物) 浸泡样品^[9]。分别取 5 mL 的样品浸提液,置于 10 mL 容量瓶中,用体积比为 50:50 的异丙醇乙醇混合溶液稀释并定容至刻度,涡旋。

1.3 LC-MS 联用条件

本文对于色谱柱、流动相组成、流动相梯度、二级质谱的时

间段、离子模式、碰撞能量、母离子均进行了优化或者选取,最终的 HPLC 条件采用 Agilent C18 Eclipse plus (3.5 m, 3.0 × 100 mm) 于 40 °C 柱温下分离。流动相 A: 甲醇, B: 纯水; 流速: 0.5 mL/min; 梯度洗脱程序: 0-15 min, 30 % A-80 % A; 15-25 min, 80 % A-100 % A; 25-35 min, 100 % A; 35-35.01 min, 100 % A-30 % A; 35.01-41 min, 30 % A。检测波长为 220 nm; 进样体积为 100 L。

质谱条件采用电喷雾离子 (ESI) 源, 正离子或负离子模式; 喷雾器温度: 350 °C; 喷雾电压: 正离子模式 3500 V, 负离子模

式 2500 V;鞘气压力:35 psi;辅助气压力:10 psi;毛细管温度: 300 ℃;采用全扫描/子离子(Full scan/Product)模式检测。12 种化合物的时间段(Segment Time)、离子模式(Polarity)、碰撞能量(Collision Energy)和母离子(Parent ion)见表 2。

表 2 12 种化合物的时间段、离子模式、碰撞能量和母离子

Table 2 Segment Time, Polarity, Collision Energies, Parent ions of 12 compounds

No.	Compound	Segment Time (min)	Polarity	Collision Energy (V)	Parent Ion
1	BPA	16.0	Negative	28	227.15
2	Bisphenol M	2.4	Negative	40	345.24
3	2,4-Di-tert-butylphenol	0.7	Negative	32	205.21
4	Irganox 245	0.7	Negative	28	585.44
5	BHT	2.0	Negative	40	219.40
6	DEHP	1.9	Positive	12	391.11
7	Irganox 3114	1.1	Positive	42	806.26
8	Didecyl Phthalate	1.2	Positive	12	447.13
9	Irganox 330	0.7	Negative	60	773.51
10	TOTM	1.3	Positive	13	547.23
11	Irganox 1076	2.7	Negative	38	529.45
12	Phosphite 168	10.3	Positive	42	647.20

2 结果

2.1 线性关系、检出限和定量限

按照 1.3 节 LC-MS 条件得到的高效液相色谱图、总离子流图(TIC)见图 1。从图 1 可以看出,12 种化合物在该 LC-MS 条件下可以得到良好地分离色谱图和质谱响应。

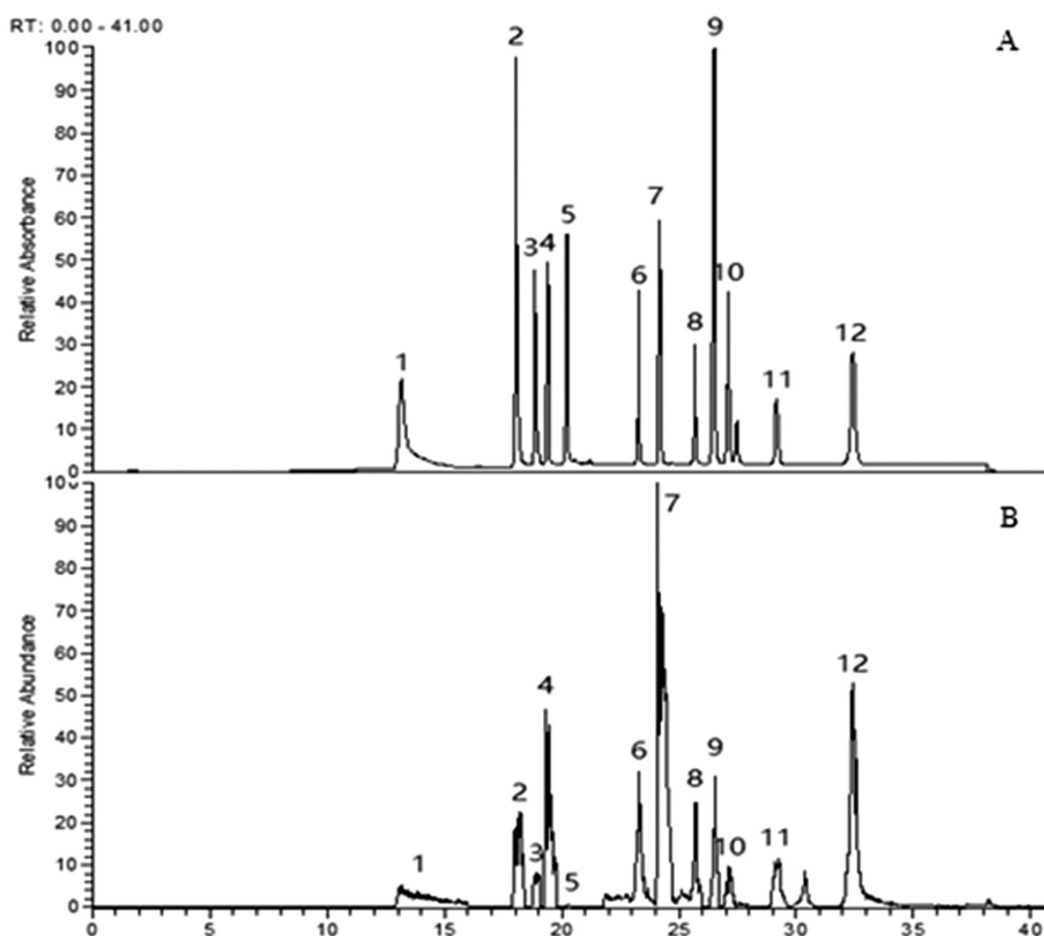


图 1 12 种塑化剂和抗氧化剂的高效液相色谱图(A)及总离子流图(B)

Fig.1 HPLC chromatogram (A) and total ion chromatogram (B) of the 12 plasticizers and antioxidants

以标准样品高效液相色谱图的峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标绘制标准工作曲线(6个点,0.1 mg/L-50 mg/L)对目标化合物进行定量,所有化合物均具有较好的线性关系(相关系数 $r^2 \geq 0.9990$)。用乙醇-异丙醇混合溶剂(V:V=50:50)稀释

标准溶液至信噪比 S/N=3 为检出限 (LOD), (S/N)=10 为定量限 (LOQ)。LOD 和 LOQ 分别在 0.01-0.04 mg/L 和 0.02-0.08 mg/L 之间。详细的线性方程、相关系数(r^2)、线性范围、LOD 和 LOQ 见表 3。

表 3 12 种化合物的线性方程、相关系数(r^2)、线性范围、定量限和检出限

Table 3 Linear equations, correlation coefficients (r^2), linear ranges, limits of detection (LODs, S/N=3) and limits of quantification (LOQs, S/N=10) for the 12 compounds

No.	Compound	Linear equation	r^2	Linear Range (mg/L)	LOQ (mg/L)	LOD (mg/L)
1	BPA	$y = 170023.98 x - 59631.65$	0.9993	0.10-48.93	0.08	0.03
2	Bisphenol M	$y = 399984.41 x - 12256.62$	0.9999	0.10-47.92	0.02	0.01
3	2,4-Di-tert-butylphenol	$y = 198665.64 x - 62537.85$	0.9996	0.10-48.55	0.04	0.02
4	Irganox245	$y = 166625.07 x - 49747.76$	0.9995	0.10-47.73	0.04	0.02
5	BHT	$y = 191331.28 x - 36014.66$	0.9999	0.10-51.32	0.04	0.01
6	DEHP	$y = 139521.57 x - 49947.48$	0.9993	0.10-51.36	0.04	0.02
7	Irganox 3114	$y = 189103.81 x - 23121.42$	0.9999	0.10-48.47	0.03	0.01
8	Didecyl Phthalate	$y = 116845.12 x - 45992.27$	0.9995	0.10-49.98	0.08	0.04
9	Irganox 330	$y = 458971.16 x - 97172.47$	0.9998	0.10-47.88	0.02	0.01
10	TOTM	$y = 202687.90 x - 60251.66$	0.9995	0.10-48.40	0.04	0.02
11	Irganox 1076	$y = 89495.24 x - 37410.64$	0.9990	0.10-50.35	0.08	0.03
12	Phosphite 168	$y = 253453.39 x - 96941.95$	0.9992	0.10-47.78	0.08	0.03

2.2 回收率与精密度

选取阴性食品塑料包装样品,按本实验条件分别取 4 种不同食品模拟物进行 3 个水平的加标回收实验 (n=6),3 次平行

实验结果见表 4。从表 4 可见,12 种分析物的回收率在 83.1 % 至 118.4 % 之间;相对标准偏差在 0.21 至 8.43 之间。说明本法同时测定 12 种目标化合物具有较好的回收率和精密度。

表 4 12 种化合物在不同食品模拟物中的回收率与精密度

Table 4 Recoveries and precisions of the 12 compounds in different food simulants

No.	Compound	Spiked mg/L	H ₂ O		3% Acetic Acid		10% Ethanol		95% Ethanol	
			Recovery %	RSD %	Recovery %	RSD %	Recovery %	RSD %	Recovery %	RSD %
1	BPA	1.96	113.8	3.24	102.8	0.82	100.6	1.56	103.6	1.27
		4.89	99.8	2.44	93.6	2.24	104.1	4.62	91.9	4.43
		9.79	106.2	102	101.4	1.97	110.6	1.69	96.2	3.66
2	Bisphenol M	1.92	110.5	1.14	94.5	5.10	100.9	4.74	109.5	5.04
		4.79	106.9	1.58	114.4	2.96	109.4	7.12	112.3	6.24
		9.58	114.8	2.92	118.4	4.30	109.3	1.67	112.6	3.06
3	2,4-Di-tert-butylphenol	1.94	115.8	1.71	104.6	5.84	106.1	0.28	113.5	0.82
		4.85	112.3	0.89	110.1	0.23	110.1	5.34	108.8	3.54
		9.71	112.2	1.59	115.5	2.85	116.3	4.91	108.1	2.90
4	Irganox245	1.91	113.3	1.38	99.4	6.62	92.1	2.44	108.4	0.79
		4.77	105.1	2.19	99.8	1.84	98.5	4.41	103.8	2.60
		9.55	105.2	4.12	104.7	2.04	99.3	3.77	105.2	3.40
5	BHT	2.05	115.8	3.49	98.1	6.35	103.5	0.32	115.7	1.18
		5.13	112.7	0.96	113.0	0.21	110.5	5.44	116.9	3.88
		10.26	110.7	4.40	115.3	1.74	105.9	6.37	115.6	2.87

6	DEHP	2.05	116.8	3.12	100.2	7.26	97.7	3.83	117.2	1.77
		5.14	109.9	3.08	106.8	2.70	100.6	3.72	108.2	2.05
		10.27	107.1	0.40	107.4	1.46	106.4	3.39	113.0	3.82
7	Irganox 3114	1.94	92.7	1.71	85.9	6.95	83.8	1.38	85.3	1.20
		4.85	92.7	2.06	94.7	1.16	99.5	5.18	97.1	3.10
		9.69	94.5	1.07	101.4	2.43	108.3	4.65	95.1	3.32
8	Didecyl Phthalate	2.00	106.0	7.11	95.0	8.43	90.9	3.61	110.7	2.37
		5.00	95.8	5.71	91.1	5.96	90.1	4.34	99.4	2.26
		10.00	96.9	0.76	97.8	0.28	96.3	3.71	98.3	5.66
9	Irganox 330	1.92	92.7	0.64	88.7	4.61	89.3	3.92	109.0	4.75
		4.79	88.0	1.26	97.5	2.70	92.8	6.74	107.1	6.14
		9.58	94.7	2.77	100.6	4.17	101.3	6.60	106.3	3.07
10	TOTM	1.94	96.2	3.18	90.6	6.19	83.1	1.73	105.9	0.47
		4.84	88.6	2.09	93.2	1.03	84.9	4.50	102.1	3.35
		9.68	92.1	1.11	98.3	2.45	93.0	4.21	101.1	2.98
11	Irganox 1076	2.01	106.7	5.31	96.8	5.71	86.6	5.71	108.0	2.89
		5.04	97.9	8.35	92.5	4.32	87.5	2.88	96.6	4.42
		10.07	97.6	2.15	95.7	1.55	93.2	4.15	102.6	1.81
12	Phosphite 168	1.91	108.9	1.34	85.8	5.47	96.9	0.85	105.5	1.47
		4.78	98.8	0.46	94.1	0.26	98.0	5.48	99.8	3.99
		9.56	105.3	1.95	101.0	3.06	108.3	5.34	98.6	2.70

2.3 12 种化合物的二级质谱

通过与标准样品中每个峰的 Full scan/Product 模式采集到

的二级质谱图进行比较对分析物定性,12 种化合物的二级质谱分别见图 2- 图 6。

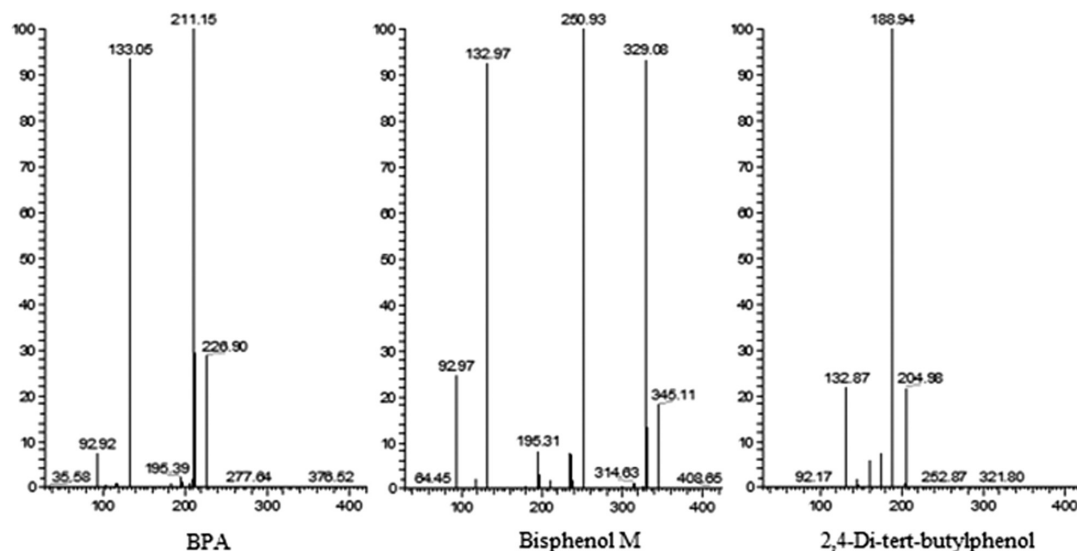


图 2 BPA、双酚 M 和 2,4- 二叔丁基苯酚的全扫描 / 子离子模式谱图

Fig. 2 Full scan/product mode spectra of BPA, bisphenol M and 2,4-Di-tert-butylphenol

2.4 样品测试

用该方法分别检测了 13 个批次的样品,均未检出上述 12 种物质。

3 讨论

本文采用 HPLC-QqQ 联用技术建立了一种简单、快速测定食品接触材料中多种塑化剂和抗氧化剂迁移量的方法。在液相色谱法洗脱条件的优化上,建立了甲醇超纯水的梯度洗脱方法。与之前研究中常用的乙腈超纯水梯度洗脱法相比,该方法检测成本更低,对分析检测人员健康的危害更小,更有利于在

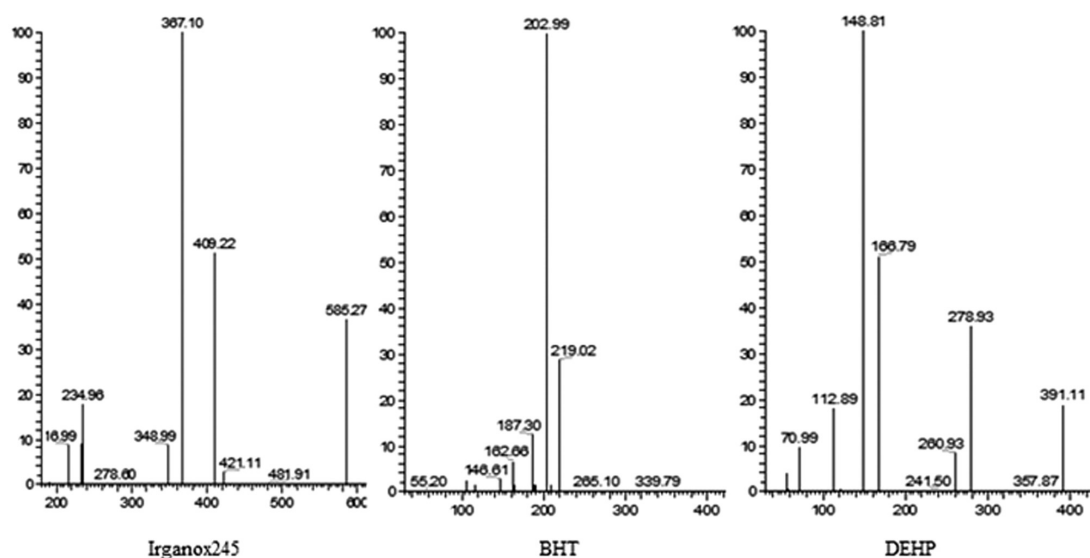


图 3 抗氧化剂 245, BHT 和 DEHP 的全扫描 / 子离子模式谱图

Fig. 3 Full scan/Product mode spectra of irganox 245, BHT and DEHP

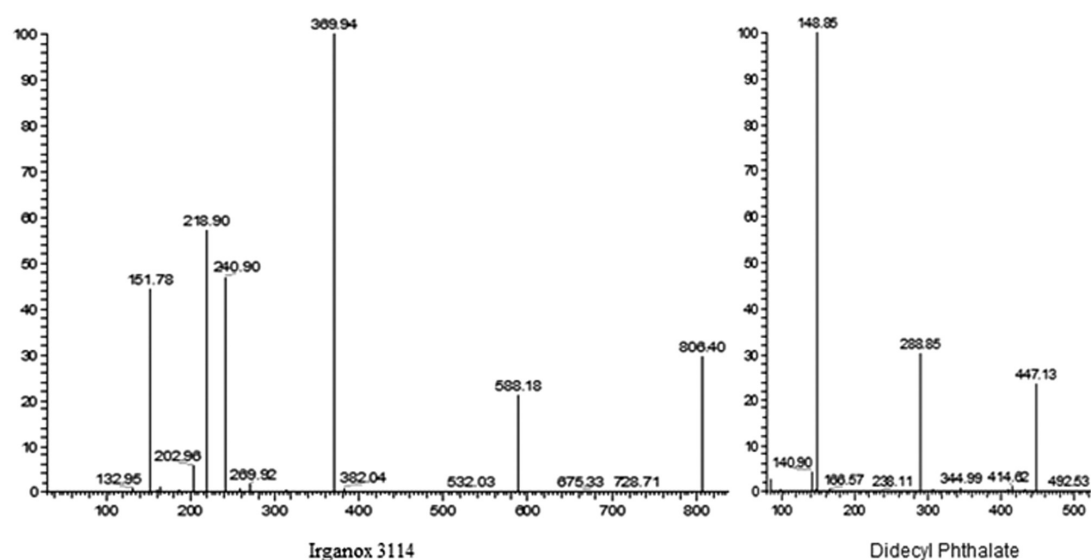


图 4 抗氧化剂 3114 和邻苯二甲酸二癸酯的全扫描 / 子离子模式谱图

Fig. 4 Full scan/product mode spectra of irganox 3114 and didecyl phthalate

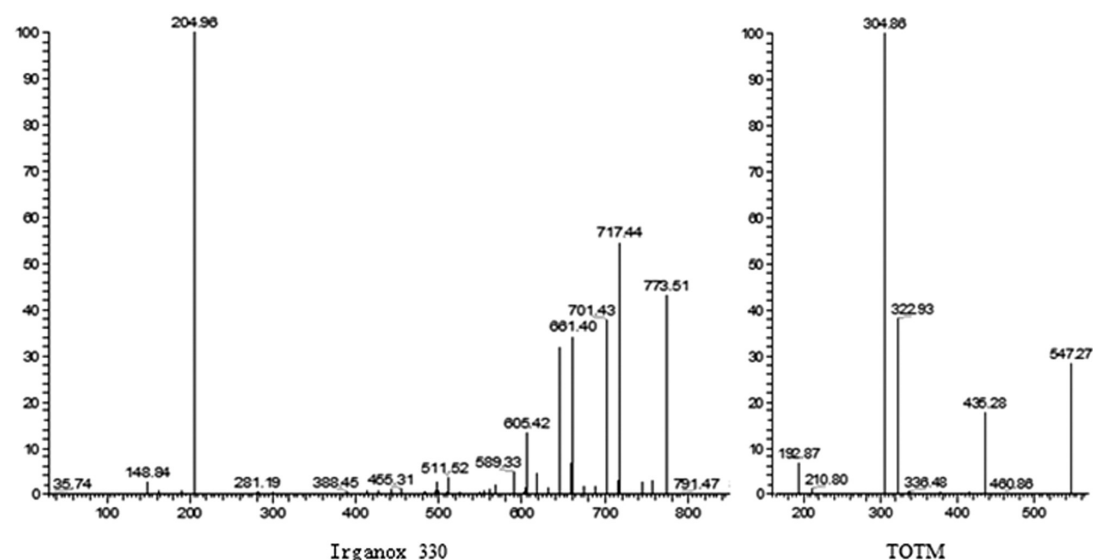


图 5 抗氧化剂 330 和 TOTM 的全扫描 / 子离子模式谱图

Fig. 5 Full scan/product mode spectra of irganox 330 and TOTM

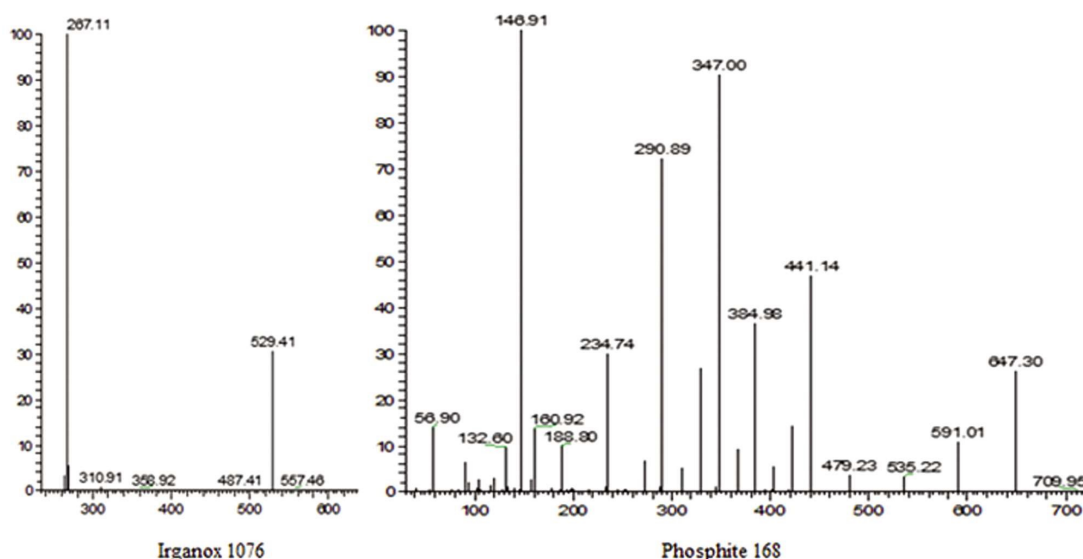


图6 抗氧化剂 1076 和抗氧化剂 168 的全扫描 / 子离子模式谱图

Fig. 6 Full scan/product mode spectra of irganox 1076 and phosphite 168

行业中推广。尝试了实验室现有的几种色谱柱,改变了不同的流动相梯度洗脱程序,对于液相色谱条件进行了多次的筛选,使得 12 种化合物得到了良好的分离。该方法具有良好的线性关系,精密度和回收率,回收率在 83.1 % 至 118.4 % 之间,RSD 在 0.21 % 至 8.43 % 之间。该方法的 LOD 和 LOQ 分别在 0.01 至 0.04 mg/L 和 0.02 至 0.08 mg/L 之间。按照 GB/T 23296.1-2009 的迁移实验方法及条件,考察了 4 种食品模拟物包括超纯水(水基食品模拟物)、3 % (V:V) 乙酸水溶液(酸性食品模拟物)、10 % (V:V) 乙醇水溶液(酒精类食品模拟物)、95 % (V:V) 乙醇水溶液(脂类食品模拟物)的迁移水平^[6]。并用三重四级杆检测器全扫描 / 子离子(Full scan/product)模式的二级质谱图来对这 12 种化合物进行确证。本文着重对 12 种化合物的二级质谱图的碎裂电压进行了筛选,使得每个化合物的二级谱图中都有母离子存在,且二级碎片信息充分。充分的信息可以更好的保证本方法对 12 种化合物定性确证的准确性。另外,用建立的方法考察了 13 个批次样品的迁移水平,均未检出上述 12 种塑化剂和抗氧化剂。

随着塑料工业的发展,塑料的种类在不断增加,塑料加工过程中的各种添加剂及加工助剂更是在日新月异的发展。现如今,塑化剂和抗氧化剂种类繁多,尤其是塑化剂,目前世界上有 1000 种以上的塑化剂,常见的塑化剂品种就已经超过了 200 种。其中邻苯二甲酸酯类增塑剂(PAEs)约占增塑剂总产量的 80 %^[17]。PAEs 是合成酯类增塑剂,由邻苯二甲酸酐与不同的醇酯化合成而来。由于可用于酯化的醇种类繁多,导致了市面上 PAEs 的种类就有数十种。PAEs 有类似雌性激素的活性,是“环境激素类污染物”,可以干扰人体的内分泌活动。PAEs 具有生殖毒性,尤其是对于男性长期接触可以导致精子数量减少,质量下降等。如果长期接触并在人体内积累甚至可以致畸、致癌^[18]。在食品包装材料中 PAEs 与高分子聚合物是物理结合,并非共价键化学结合,因此 PAEs 随着时间的推移有可能会从食品包装材料中迁移出来,对与其接触的食品造成污染。与塑化剂一样,抗氧化剂的种类同样繁多。按来源划分,抗氧化剂可分为天然抗氧化剂和合成抗氧化剂。天然抗氧化剂包括茶多酚、植酸、

维生素等^[19],它们主要存在于茶、菠菜、黑枸杞、红葡萄酒、山楂等食物中。这些抗氧化剂不但不会对人体的健康造成危害,还可以帮助人体消除自由基,起到抗衰老的作用,是非常理想的抗氧化剂品种^[20]。化学合成抗氧化剂比天然抗氧化剂的价格低廉,但如果使用过量会对人体造成损害。所以以天然抗氧化剂取代合成抗氧化剂必将成为食品行业的发展趋势。但由于天然抗氧化剂分离提炼成本高等因素,目前其在食品接触材料中还鲜有使用。化学合成抗氧化剂根据结构的不同可以分为受阻酚类、亚磷酸酯类、硫代酯类等。通常受阻酚类作为主抗氧化剂,其他种类的抗氧化剂作为辅助抗氧化剂协同作用。受阻酚类抗氧化剂具有弱雌激素样效应,会对人体的内分泌系统造成影响,影响人的行为和精神活动。受阻酚类抗氧化剂可以通过损伤人体的 DNA 并诱导肿瘤,干扰细胞的有丝分裂、影响生殖发育等而对人体健康带来危害。由于抗氧化剂的工作原理是通过帮助捕获并中和环境中的自由基从而达到抗氧化的效果,也就是说抗氧化剂是通过牺牲自己来达到使其他物质不被氧化的作用。所以在高分子材料的实际使用过程中,抗氧化剂常常会被氧化为氧化态,这些氧化态的物质如果含量很高也有可能对人体的健康造成危害。所以对于抗氧化剂,我们不仅要对抗氧化剂本身进行检测,还要了解抗氧化剂的抗氧化机理,对于可能存在的抗氧化剂的氧化态形式也要同时进行检测。对于食品而言,抗氧化剂不仅仅存在于食品包装材料中,还经常作为食品添加剂而使用于各种食品中,以保证食品不会在短时间内腐化变质,以延长食品的贮存期、货架期。所以在研究食品包装材料中抗氧化剂的迁移时,弄清楚抗氧化剂的来源也是十分重要的。也就是说我们必须排除所检测到的抗氧化剂是来自于食品本身,而非从食品包装材料中迁移出来的可能性。

综上所述,食品接触材料的安全直接影响着食品的质量,关系着人们的健康。能够快速、稳定、灵敏、准确的检测食品接触材料中的各种添加剂和加工助剂的迁移量对于食品安全至关重要。虽然对于塑化剂,抗氧化剂等添加剂和加工助剂的检测还存在着诸多的困难与挑战,但我们也必须迎难而上,对于日趋严重的食品安全问题的解决尽自己的一份力量。在今后的

工作中,本实验室将购入更多的塑料添加剂及加工助剂,尤其是近些年在食品接触材料中经常添加的一些新型塑化剂和抗氧化剂。我们将进一步研究考察食品包装材料的前处理方法,建立完善的分析测试方法,对更多的食品接触材料中的可迁移物进行测定。我们将使用 LCMS, 气相色谱质谱联用仪 (GCMS) 为食品接触材料中常用的各种添加剂及加工助剂建立一级二级谱库,使得我们可以更快速准确的对这些常用的添加剂及加工助剂进行鉴别测定。

参考文献(References)

- [1] 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, 2014, 32(6): 616-622
Li Cheng-fa, Li Ying, Chen Zhi-nan, et al. Simultaneous determination of migration amounts of antioxidants and ultraviolet absorbers by high performance liquid chromatography in food contact materials [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(6): 616-622
- [2] 王莉,李泽荣,陈立伟,等.超高效液相色谱法同时测定食品塑料包装材料中紫外吸收剂和抗氧化剂的迁移量[J].食品安全质量检测学报, 2015, 6(12): 4726-4733
Wang Li, Li Ze-rong, Chen Li-wei, et al. Simultaneous determination of migration amounts of the ultraviolet absorbers and antioxidants by ultra performance liquid chromatography in plastic food packaging materials [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2015, 6(12): 4726-4733
- [3] 陈立伟,吴楚森,汪毅,等.超高效液相色谱法同时测定食品塑料包装材料中的紫外吸收剂和抗氧化剂 [J]. 分析测试学报, 2016, 35(2): 206-212
Chen Li-wei, Wu Chu-sen, Wang Yi, et al. Determination of ultraviolet absorbers and antioxidants in plastic food packing materials by ultra high performance liquid chromatography [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(2): 206-212
- [4] Gao Y, Gu Y, 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(24): 12982-12989
- [5] 张璐,孔祥虹,李建华,等.固相萃取-超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法同时测定食品中 13 种抗氧化剂 [J]. 分析试验室, 2014, 33(1): 43-47
Zhang Lu, Kong Xiang-hong, Li Jian-hua, et al. Simultaneous determination of thirteen antioxidant in food by solid phase extraction-ultra-high performance liquid chromatography-ESI tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(1): 43-47
- [6] Dopico-García MS, López-Vilarino JM, González-Rodríguez MV. Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants [J]. J Chromatogr A, 2003, 1018(1): 53-62
- [7] 姚帮本,王道俊,储大勇.固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定塑料食品包装材料中 3 种抗氧化剂的残留量 [J]. 化学分析计量, 2014, 23(6): 20-24
Yao Bang-ben, Wang Dao-jun, Chu Da-yong, et al. Determination of three antioxidant residues in food plastic packaging materials by solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2014, 23(6): 20-24
- [8] 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 Xiao-mei, Song Huan, Lin Qin-bao, et al. Determination of the antioxidants content and migration level into fatty food simulant from commercial food packages by UPLC [J]. Chemical Research and application, 2010, 22(8): 980-984
- [9] 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迁迁移量[J]. 色谱, 2017, 35(5): 509-519
Wang Cheng-yun, Li Cheng-fa, Lin Jun-feng, et al. Simultaneous determination of the specific radial amounts of light stabilizers and antioxidants in plastic materials in contact with foodstuffs by ultrahigh performance liquid chromatography/or bitrap high resolution mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(5): 509-519
- [10] 郝景雯,张金鹏,杨向辉.GC-MS 法测定食品包装用塑料垫圈及其接触的食品中邻苯二甲酸酯类物质含量[J]. 食品工程, 2014, 133(04): 53-56
Hao Jing-wen, Zhang Jin-peng, Yang Xiang-hui. Determination of phthalate esters in plastic gasket used in food package and the food inside by GC-MS[J]. Food Engineering, 2014, 133(04): 53-56
- [11] 张子豪,张海峰,麦晓霞,等.高效液相色谱-串联质谱法同时测定塑料食品接触材料中 20 种邻苯二甲酸酯迁移量[J]. 化学分析计量, 2015, 09(06): 6-10
Zhang Zi-hao, Zhang Hai-feng, Mai Xiao-xia, et al. Simultaneous determination of the migration of 20 phthalates in plastic food contact materials by HPLC-MS-MS [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2015, 109(06): 6-10
- [12] 杨博锋,汤志旭,高昕,等.高效液相色谱法测定纸制食品接触材料中邻苯二甲酸酯的迁移量 [J]. 分析测试学报, 2012, 31(10): 1272-1276
Yang Bo-feng, Tang Zhi-xu, Gao Xi, et al. Determination of phthalic acid esters released from food paper packaging materials by high performance liquid chromatography[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2012, 31(10): 1272-1276
- [13] Kawamura Y, Ogawa Y, Mutsuga M. Migration of nonylphenol and plasticizers from polyvinyl chloride stretch film into food simulants, rapeseed oil, and foods[J]. Food Sci Nutr, 2016, 5(3): 390-398
- [14] Bernard L, Bourdeaux D, Pereira B, et al. Analysis of plasticizers in PVC medical devices: Performance comparison of eight analytical methods[J]. Talanta, 2017, 162: 604-611
- [15] Lambertini F, Catellani D, Vindigni M, et al. Multiresidual LC-MS analysis of plasticizers used in PVC gaskets of lids and assessment of their migration into food sauces [J]. J Mass Spectrom, 2016, 51(9): 805-813
- [16] 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[S]. 中国标准出版社, 20090901
GB/T 23296.1-2009, Materials and articles in contact with foodstuffs - Plastics substances subject to limitation - Guide to test methods for the specific migration of substances from plastics to foods and food simulants and the determination of substances in plastics and the selection of conditions of exposure to food simulants [S]. China Standards Press, 20090901

均在 96.00 % 以上,吸附效果理想,且纯化抗原对 IgG 类抗体的吸附效率要高于 IgM,这可能与 IgM 类抗体为五聚体,在同等浓度的条件下可结合更多抗原有关。

进行大批量纯化抗原生产时,可召集符合要求的志愿者进行有偿或无偿的唾液采集。采集样本前,志愿者只需提前刷牙并漱口 3 次,便可自行采集样本。采集容器可选择带盖子的宽口洁净瓶子。整个采集过程简单、快捷、无创、可自助完成。无特殊情况,志愿者可每周采集一次,相比献血而言,采集间期大大缩短。采集的新鲜唾液可于 -20 °C 长期保存。

本研究表明用免疫磁珠分离技术可从唾液中获得纯化 A/B 抗原,并可以此作为血清中 ABO 血型抗体吸附剂。该技术具有操作简便快捷,无需特殊仪器,瞬时分离及磁珠可循环使用等优点,为制备血型抗原提供了新的思路及方法,具有很大的研究价值和应用前景。

参考文献(References)

- [1] Norden G, Briggs D, Cockwell P, et al. Abo-incompatible live donor renal transplantation using blood group a/b carbohydrate antigen immunoadsorption and anti-cd20 antibody treatment[J]. *Xenotransplantation*, 2006, 13(2): 148-153
- [2] Wolfe RA, Ashby VB, Milford EL, et al. Comparison of mortality in all patients on dialysis, patients on dialysis awaiting transplantation, and recipients of a first cadaveric transplant [J]. *The New England journal of medicine*, 1999, 341(23): 1725-1730
- [3] Morath C, Zeier M, Dohler B, et al. Abo-incompatible kidney transplantation[J]. *Frontiers in immunology*, 2017, 8(2): 234-247
- [4] Tyden G. The european experience [J]. *Transplantation*, 2007, 84(12 Suppl): S2-3
- [5] Ryzhov IM, Korchagina EY, Popova IS, et al. Block synthesis of a tetrasaccharides (types 1, 3, and 4) related to the human abo blood group system[J]. *Carbohydrate research*, 2012, 351(3): 17-25
- [6] Yi W, Shao J, Zhu L, et al. Escherichia coli o86 o-antigen biosynthetic gene cluster and stepwise enzymatic synthesis of human blood group b antigen tetrasaccharide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(7): 2040-2041
- [7] Ewald DR, Sumner SC. Blood type biochemistry and human disease [J]. *Wiley interdisciplinary reviews Systems biology and medicine*, 2016, 8(6): 517-535
- [8] Patnaik SK, Helmberg W, Blumenfeld OO. Bgmut database of allelic variants of genes encoding human blood group antigens [J]. *Transfusion medicine and hemotherapy: offizielles Organ der Deutschen Gesellschaft für Transfusionsmedizin und Immunhamatologie*, 2014, 41(5): 346-351
- [9] Yu Y, Ma C, Sun X, et al. Frequencies of red blood cell major blood group antigens and phenotypes in the chinese han population from mainland china[J]. *International journal of immunogenetics*, 2016, 43(4): 226-235
- [10] Tang M, Wen CY, Wu LL, et al. A chip assisted immunomagnetic separation system for the efficient capture and in situ identification of circulating tumor cells[J]. *Lab on a chip*, 2016, 16(7): 1214-1223
- [11] Gilardoni LR, Fernandez B, Morsella C, et al. Mycobacterium paratuberculosis detection in cow's milk in argentina by immunomagnetic separation-pcr[J]. *Brazilian journal of microbiology: [publication of the Brazilian Society for Microbiology]*, 2016, 47(2): 506-512
- [12] Rosenbaum A, Bleck E, Schneider M, et al. Assessment of direct versus indirect magnetic bead-based t-cell isolation procedures followed by magnetic bead-based DNA isolation[J]. *Lupus science & medicine*, 2016, 3(1): e000167- e000173
- [13] Yoon JG, Kang JS, Hwang SY, et al. Magnetic bead-based nucleic acid purification kit: Clinical application and performance evaluation in stool specimens[J]. *Journal of microbiological methods*, 2016, 124(6): 62-68
- [14] Waller D, Hew B, Holdaway C, et al. Rapid detection of bacillus anthracis spores using immunomagnetic separation and amperometry[J]. *Biosensors*, 2016, 6(4): 61-72
- [15] Takahashi Y, Kubo R, Sano R, et al. Histone deacetylase inhibitors suppress abo transcription in vitro, leading to reduced expression of the antigens[J]. *Transfusion*, 2016, 5(4): 36-44
- [16] Westman JS, Benktander J, Storry JR, et al. Identification of the molecular and genetic basis of px2, a glycosphingolipid blood group antigen lacking on globoside-deficient erythrocytes[J]. *The Journal of biological chemistry*, 2015, 290(30): 18505-18518
- [17] Kuhlmann FM, Santhanam S, Kumar P, et al. Blood group o-dependent cellular responses to cholera toxin: Parallel clinical and epidemiological links to severe cholera [J]. *The American journal of tropical medicine and hygiene*, 2016, 95(2): 440-443
- [18] Carmona-Vicente N, Allen DJ, Rodriguez-Diaz J, et al. Antibodies against lewis antigens inhibit the binding of human norovirus gii.4 virus-like particles to saliva but not to intestinal caco-2 cells[J]. *Virology journal*, 2016, 13(2): 82-91
- [19] Hong YJ, Hwang SM, Kim TS, et al. Significance of lewis phenotyping using saliva and gastric tissue: Comparison with the lewis phenotype inferred from lewis and secretor genotypes [J]. *BioMed research international*, 2014, 2014(3): 573-582
- [20] Corvelo TC, de Loiola Rdo S, Aguiar DC, et al. The lewis histo-blood group system: Molecular analysis of the 59t > g, 508g > a, and 1067t > a polymorphisms in an amazonian population [J]. *PloS one*, 2013, 8(7): e69908- e69914

(上接第 2630 页)

- [17] 向斌. 食品包装中塑化剂问题解析 [J]. *中国包装*, 2011, 31(09): 51-53
Xiang Bin. Analysis of plasticizer in food packaging [J]. *Chinese packaging*, 2011, 31(09): 51-53
- [18] 鲍佳沁,王敏,高曦,等.邻苯二甲酸酯类暴露风险评估研究进展[J]. *食品科学*, 2014, 35(23): 337-341
Bao Jia-Qin, Wang Min, Gao Xi, et al. Progress in risk assessment of human phthalate ester exposure [J]. *Food Science*, 2014, 35 (23): 337-341
- [19] 李银聪,阚建全,柳中.食品抗氧化剂作用机理及天然抗氧化剂[J]. *中国食物与营养*, 2011, 17(02): 24-26
Li Yin-cong, Kan Jian-quan, Liu Zhong. Mechanism of antioxidant in food and natural antioxidant [J]. *Food and Nutrition in China*, 2011, 17(02): 24-26
- [20] 李兴太,纪莹.线粒体氧化应激与天然抗氧化剂研究进展[J]. *食品科学*, 2015, 36(07): 268-277
Li Xing-tai, Ji Ying. Recent advances in mitochondrial oxidative stress and natural antioxidants [J]. *Food Science*, 2015, 36 (07): 268-277