

# Simultaneous Determination of Five Phenolic Compounds in Polycarbonate Food Packaging Materials by Ultra-High Performance Liquid Chromatography

Xiaoxun Jiang, Liyuan Zhou

Hefei Research Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Hefei Anhui  
Email: 545744290@qq.com

Received: Nov. 16<sup>th</sup>, 2019; accepted: Dec. 2<sup>nd</sup>, 2019; published: Dec. 9<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

This paper established a study on the simultaneous detection method of five phenolic compounds including 2-tert-butylphenol in polycarbonate food packaging materials by ultra-high pressure liquid chromatography. Standard curves of five phenolic compounds were prepared with methanol as solvent and analyzed by FLD detector and DAD detector after organic filter membrane (0.22  $\mu\text{m}$ ). The results showed that p-tert-butyl phenol, 2-tert-butylphenol and 4-tert-octylphenol had good linearity respectively in 0.05~5 mg/L by HPLC-FLD method, 2,4-tert-butylphenol and 4-cinnamom phenol had good linearity respectively in 0.1~10 mg/L by HPLC-FLD method. The detection limit of five phenolic compounds were in the range of 0.071~0.371 mg/L, the recovery in the 5 spiked level was 97.5%~102.3%, the relative standard deviation was 0.91%~1.1%. Five phenolic compounds had good linearity respectively in 1~20 mg/L by HPLC-DAD method, the detection limit of five phenolic compounds were in the range of 0.238~0.477 mg/L, the recovery in the 20 spiked level was 103.2%~111.7%, the relative standard deviation was 2.0%~2.6%. This indicated that HPLC-FLD method showed higher sensitivity than HPLC-DAD method. These two methods can be used for the rapid detection of five phenolic compounds in polycarbonate food packaging materials.

## Keywords

Polycarbonate Food Packaging Materials, Ultra-High Performance Liquid Chromatography, Phenolic Compounds

# 超高压液相色谱法同时测定聚碳酸酯食品包装材料中五种酚类化合物的方法研究

姜孝珣, 周礼元

合肥产品质量监督检验研究院, 安徽 合肥  
Email: 545744290@qq.com

收稿日期: 2019年11月16日; 录用日期: 2019年12月2日; 发布日期: 2019年12月9日

## 摘要

本文建立了超高压液相色谱法同时测定聚碳酸酯食品包装材料中2-叔丁基苯酚等五种酚类化合物的方法研究。以甲醇为溶剂, 分别制备五种酚类化合物标准曲线, 过有机滤膜(0.22  $\mu\text{m}$ )后分别采用FLD检测器和DAD检测器进行分析。结果表明, 采用HPLC-FLD法, 对叔丁基苯酚、2-叔丁基苯酚、4-叔辛基苯酚三种酚类在0.05 mg/L~5 mg/L范围内的线性良好, 2,4-二叔丁基苯酚、4-肉桂苯酚两种酚类在0.1 mg/L~10 mg/L范围内的线性良好, 五种酚类化合物的检出限为0.071 mg/L~0.371 mg/L, 在5个加标水平下加标回收率为97.5%~102.3%, 相对标准偏差为0.91%~1.1%。采用HPLC-DAD法, 五种酚类化合物在1 mg/L~20 mg/L范围内的线性良好, 五种酚类化合物的检出限为0.238 mg/L~0.477 mg/L, 在20个加标水平下加标回收率为103.2%~111.7%, 相对标准偏差为2.0%~2.6%。说明HPLC-FLD法比HPLC-DAD法表现出更高的灵敏度, 这两种方法均可用于聚碳酸酯食品包装材料中五种酚类化合物的快速检测。

## 关键词

聚碳酸酯食品包装材料, 超高压液相色谱, 酚类化合物

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

聚碳酸酯, 即 PC, 是目前我国最主要的食品包装材料之一, 因为其具有优异的透明性、尺寸稳定性、高冲击性等特点而被广泛应用于各种塑料包装容器的生产制造中[1]。聚碳酸酯材料本身无毒, 但是遇高温、酸性的环境很容易释放酚类等有害物质, 这类有害物质一旦迁移到饮用水中, 就会被人体所吸收, 达到一定量时会破坏肝、肾细胞, 造成慢性中毒, 其危害程度不亚于甲醛[2] [3]。

有关于聚碳酸酯的研究表明, 酚类化合物极易从聚碳酸酯包装材料中向食品中迁移[4]。所以, 许多与食品接触的塑料制品要通过测定酚含量作为质量控制指标[5] [6] [7]。但是我国对于食品包装材料中酚类化合物检测的研究较少, 缺乏对具体的酚类化合物的分析研究。据有关研究表明, 聚碳酸酯食品接触材料中酚类化合物主要为 2-叔丁基苯酚、对叔丁基苯酚等酚类物质[8] [9] [10] [11]。欧盟国家已对上述五种酚类物质均做出了相应的迁移限量规定, 但是我国还未制定这 5 种化合物向食品迁移的限量。

目前酚类化合物的检测多采用分光光度法[12] [13], 该方法前处理繁琐且复杂, 有机试剂的消耗量大, 检验时间也较长。本研究以 2-叔丁基苯酚、对叔丁基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚、4-叔辛基苯酚、4-肉桂苯酚五种酚类化合物为分析对象, 采用超高压液相色谱法, 简化样品前处理, 建立了五种酚类化合物的超高压液相色谱检测方法。本方法可靠、快速、简便, 适用于样品的快速分析, 为各类监督抽查及风险监测提供技术手段。

## 2. 实验部分

### 2.1. 仪器与试剂

超高压液相色谱仪, U3000RS, 配有二极管阵列检测器(DAD)与荧光检测器(FLD), 美国 Thermo Fisher 公司;

超纯水机, 明澈-D24 UV, 默克化工技术(上海)有限公司;

电子分析天平, 精度 0.0001 g, 梅特勒 - 托利多公司;

2-叔丁基苯酚; 对叔丁基苯酚; 2,4-二叔丁基苯酚; 4-叔辛基苯酚; 4-肉桂苯酚, 纯度均为 99%, 上海阿拉丁试剂有限公司;

甲醇, 色谱纯;

实验用水为超纯水, 自制。

#### 2.1.1. 色谱条件

色谱柱: Acclaim<sup>TM</sup> RSLC 120 C18; 流动相: 甲醇 - 水(体积比 70:30); 流速: 0.3 mL/min; 柱温: 35°C; 进样量: 1  $\mu$ L; DAD 的检测波长为 195 nm; FLD 激发波长为 200 nm, 发射波长为 312 nm。

#### 2.1.2. 标准溶液的配制

准确称取各标准品 0.1 g, 置于 100 mL 棕色容量瓶中, 使用甲醇溶解并定容, 得到质量浓度为 1000 mg/L 的标准储备液, 于 -20°C 冰箱中保存, 将标准储备液制备成 0.05 mg/L、0.1 mg/L、1 mg/L、5 mg/L 的系列混合标准溶液。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 色谱条件的优化

#### 3.1.1. 流动相的选择

为了改善混标分离度和色谱峰峰形, 同时以安全、经济、环保, 简便, 减少对仪器的损伤为目的, 在流速设置为 0.3 mL/min 时, 分别比较了甲醇 - 水和水 - 乙腈两种流动相体系, 实验结果表明, 采用流动相为甲醇 - 水(70:30, v/v), 进行等梯度洗脱时, 五种酚类化合物的分离度良好, 见图 1。

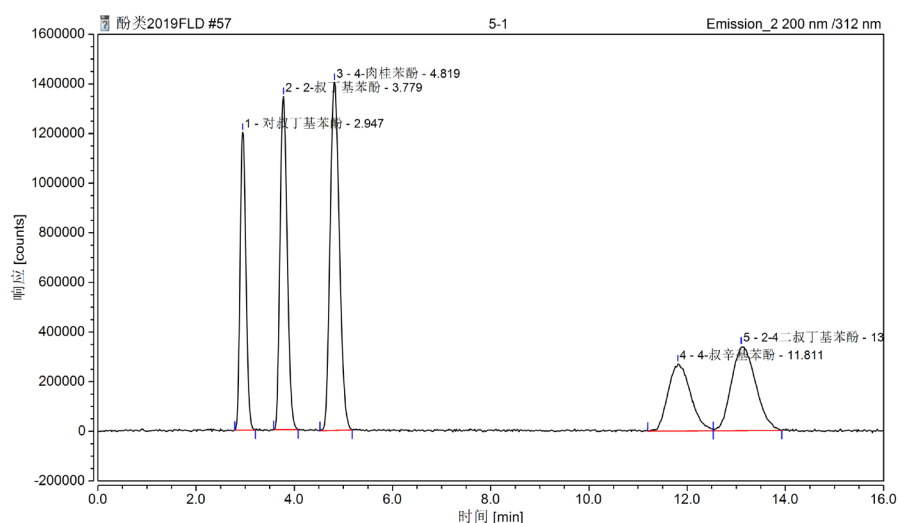


Figure 1. Standard spectra of five phenolic compounds

图 1. 五种酚类化合物的标准谱图

### 3.1.2. 检测器

将相同浓度的五种酚类混合标准溶液分别用二极管阵列检测器(DAD)和荧光检测器(FLD)进行测定, 结果表明: 采用激发波长 200 nm, 发射波长在 312 nm 的 FLD 检测器时, 选择性好, 灵敏度更高, 故选择 FLD 检测器。

DAD 检测器采用全波长扫描形式, 利用被分析物的紫外光谱图, 确定其最大吸收波长。

通过 3D 扫描发现, 在 195 nm 下, 五种酚类物质均有最大吸收, 最终确认在波长 195 nm 下进行分析。其流动相与液相方法均与 FLD 相同。

## 3.2. 校准曲线的线性方程和检出限

### 3.2.1. 采用 HPLC-FLD 法

基于优化后的色谱条件, 考察了对叔丁基苯酚、2-叔丁基苯酚、4-叔辛基苯酚三种酚类在 0.05 mg/L~5 mg/L 浓度范围内的线性关系及相关系数, 2,4-二叔丁基苯酚、4-肉桂苯酚两种酚类在 0.1 mg/L~10 mg/L 浓度范围内的线性关系及相关系数, 结果表明对叔丁基苯酚、2-叔丁基苯酚、4-叔辛基苯酚三种酚类在 0.05 mg/L~5 mg/L 浓度范围内的线性关系良好, 相关系数不低于 0.9993, 2,4-二叔丁基苯酚、4-肉桂苯酚两种酚类在 0.1 mg/L~10 mg/L 浓度范围内的线性关系良好, 相关系数不低于 0.9975, 其线性方程、相关系数、检出限(IDL、MDL)见表 1。

**Table 1.** Linear equation, correlation coefficient and detection limit Of five phenolic compounds by HPLC-FLD method  
**表 1.** HPLC-FLD 法中 5 种酚类化合物的线性方程、相关系数、检出限

Analyte name	Linearity rang/(mg/L)	Linear equations	R	IDL (mg/L)	MDL (mg/L)
对叔丁基苯酚	0.05~5	$y = 31570x + 2665$	0.9995	0.015	0.071
2-叔丁基苯酚	0.05~5	$y = 43332x + 2470$	0.9996	0.016	0.057
4-叔辛基苯酚	0.05~5	$y = 59099x + 3435$	0.9993	0.016	0.086
2,4-二叔丁基苯酚	0.1~10	$y = 28803x + 2118$	0.9975	0.032	0.371
4-肉桂苯酚	0.1~10	$y = 39371x + 337$	0.9987	0.024	0.106

### 3.2.2. 采用 HPLC-DAD 法

基于优化后的色谱条件, 考察了对五种酚类化合物在 1 mg/L~20 mg/L 浓度范围内的线性关系及相关系数, 结果表明五种酚类化合物在 1 mg/L~20 mg/L 浓度范围内的线性关系良好, 相关系数不低于 0.9989, 其线性方程、相关系数、检出限(IDL、MDL)见表 2。

**Table 2.** Linear equation, correlation coefficient and detection limit Of five phenolic compounds by HPLC-DAD method  
**表 2.** HPLC-DAD 法中 5 种酚类化合物的线性方程、相关系数、检出限

Analyte name	Linearity rang/(mg/L)	Linear equations	R	IDL (mg/L)	MDL (mg/L)
对叔丁基苯酚	1~20	$y = 0.2385x + 0.0814$	0.9993	0.122	0.304
2-叔丁基苯酚	1~20	$y = 0.4434x + 0.0788$	0.9998	0.202	0.238
4-肉桂苯酚	1~20	$y = 0.4776x + 0.4440$	0.9993	0.520	0.274
4-叔辛基苯酚	1~20	$y = 0.1685x + 0.2468$	0.9989	0.108	0.477
2,4-二叔丁基苯酚	1~20	$y = 0.3226x + 0.2878$	0.9984	0.140	0.349

### 3.3. 回收率及精密度

#### 3.3.1. 采用 HPLC-FLD 法

向空白试剂中添加 5 个浓度水平的对叔丁基苯酚、2-叔丁基苯酚、4-叔辛基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚、4-肉桂苯酚混合标准溶液, 平行测定 7 次, 计算加标回收率和相对标准偏差(RSD), 结果如表 3, 对叔丁基苯酚、2-叔丁基苯酚、4-叔辛基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚、4-肉桂苯酚的加标回收率分别为 101.2%, 102.3%, 97.5%, 98.7%、101.5%; RSD 分别为 1.0, 1.0, 1.1, 0.95, 0.91。

**Table 3.** Recovery and relative standard deviation of standard solution by HPLC-FLD method ( $n = 7$ )

**表 3.** HPLC-FLD 法中标准溶液的回收率与相对标准偏差( $n = 7$ )

Analyte name	Added/( $\mu\text{g/L}$ )	Found ( $\mu\text{g/L}$ )	Recovery/%	RSD/%
对叔丁基苯酚	5	5.060	101.2	1.0
2-叔丁基苯酚	5	5.115	102.3	1.0
4-肉桂苯酚	5	5.074	101.5	0.91
4-叔辛基苯酚	5	4.873	97.5	1.1
2,4-二叔丁基苯酚	5	4.933	98.7	0.95

#### 3.3.2. 采用 HPLC-DAD 法

向空白试剂中添加 20 个浓度水平的对叔丁基苯酚、2-叔丁基苯酚、4-叔辛基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚、4-肉桂苯酚混合标准溶液, 平行测定 7 次, 计算加标回收率和相对标准偏差(RSD), 结果如表 4, 对叔丁基苯酚、2-叔丁基苯酚、4-叔辛基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚、4-肉桂苯酚的加标回收率分别为 109.0%, 105.8%, 103.2%, 111.2%、111.7%; RSD 分别为 2.3, 3.0, 2.6, 2.0, 2.5。

**Table 4.** Recovery and relative standard deviation of standard solution by HPLC-DAD method ( $n = 7$ )

**表 4.** HPLC-DAD 法中标准溶液的回收率与相对标准偏差( $n = 7$ )

Analyte name	Added/( $\mu\text{g/L}$ )	Found ( $\mu\text{g/L}$ )	Recovery/%	RSD/%
对叔丁基苯酚	20	21.802	109.0	2.3
2-叔丁基苯酚	20	21.168	105.8	3.0
4-叔辛基苯酚	20	20.643	103.2	2.6
2,4-二叔丁基苯酚	20	22.242	111.2	2.0
4-肉桂苯酚	20	22.348	111.7	2.5

## 4. 结论

建立了超高压液相色谱法同时测定聚碳酸酯食品包装材料中五种酚类物质的方法研究。研究发现, HPLC-FLD 法比 HPLC-DAD 法表现出更高的准确度和精密度。两种方法均快速、简便、相比国标方法大大缩短了检测周期, 大幅提高工作效率。在满足基层检测室需要的基础上, 同时满足各类监督检查及委托检验任务, 对有条件的企业进行应用, 为我国广大食品接触材料生产企业的原料把关及成品质量控制提供了简单可靠的分析方法。

## 基金项目

安徽省市场监督管理局项目(2018AHQT14)。

## 参考文献

- [1] 徐振发, 肖刚. 聚碳酸酯的技术与市场现状及发展趋势[J]. 合成树脂及塑料, 2011, 28(2): 76-80.
- [2] 刘建梅. 基于微宇宙技术和物种敏感度曲线法的 4-叔丁基苯酚生态危害评估[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京工业大学, 2015.
- [3] 张瀚文. 四溴双酚 A 和 4-叔丁基苯酚的多物种水生态危害评估[D]: [硕士学位论文]. 长春: 东北师范大学, 2014..
- [4] 杨春瑜, 杨春莉, 刘海玲, 等. 塑料包装材料中 2,4-二叔丁基酚迁移的研究[J]. 包装与食品机械, 2014, 32(2): 10-13.
- [5] Alin, J. and Hakkarainen, M. (2011) Microwave Heating Causes Rapid Degradation of Antioxidants in Polypropylene Packaging, Leading to Greatly Increased Specific Migration to Food Simulants as Shown by ESI-MS and GC-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **59**, 5418-5427. <https://doi.org/10.1021/jf1048639>
- [6] 李英, 孙小颖, 吴景武, 等. 高效液相色谱法测定食品接触材料中苯酚和 4-叔丁基苯酚迁移量[J]. 分析实验室, 2011, 30(9): 120-123.
- [7] 李国辉, 刘兆平, 仇凯, 等. 食品用金属罐中 5 种游离酚的迁移水平研究[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(12): 73-79.
- [8] 徐竖琪, 马洁清, 赵凯, 等. 高效液相色谱法快速测定 PC 饮用水桶中对叔丁基苯酚、对苯二甲酰氯和间苯二甲酰氯迁移量[J]. 塑料科技, 2017, 45(11): 95-98.
- [9] 赵凯, 丁枫芸, 周勇, 等. GC/MS 同时检测聚碳酸酯材料中酚类化合物[J]. 食品工业, 2017, 38(11): 299-301.
- [10] 马洁清, 丁枫芸, 徐竖琪, 等. HPLC-MS/MS 法测定聚碳酸酯食品包装材料中的酚类化合物[J]. 塑料科技, 2018, 46(4): 113-116.
- [11] 朱晓艳, 陈少鸿, 刘在美, 等. 离子液体-高效液相色谱法测定食品接触材料中 3 种酚类物质的迁移量[J]. 食品科技, 2013, 38(9): 291-295.
- [12] GB 31604.46-2016 食品安全国家标准食品接触材料及制品游离酚的测定和迁移量测定[S].
- [13] 康春莉, 郭平, 李军, 等. 水体中酚类化合物分光光度分析方法的研究[J]. 中国环境监测, 2002, 18(5): 58-63.