

# 抗氧化剂 168 的降解及其降解产物的测定

杨岳平<sup>1</sup>, 胡长鹰<sup>1,2</sup>, 钟怀宁<sup>3</sup>, 王志元<sup>3</sup>, 曾广丰<sup>3</sup>

(1. 暨南大学食品科学与工程系, 广东广州 510632) (2. 广东省普通高校产品包装与物流重点实验室, 广东珠海 519070) (3. 广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 广东广州 510623)

**摘要:** 抗氧化剂 168 标准品及其添加到聚丙烯薄膜中, 经过紫外或微波处理均会发生降解, 产生降解产物。以正己烷为提取溶剂, 建立了聚丙烯薄膜中抗氧化剂 168 及其降解产物 2,4-二叔丁基苯酚和三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯的气相色谱-质谱检测方法。结果表明: 三种物质分别在 25~150 mg/L, 0.02~20 mg/L, 0.05~10 mg/L 的浓度范围内线性关系良好,  $R^2$  分别为 0.9990、0.9989、0.9955, 回收率在 81.83~115.21% 之间, RSD 在 0.10~4.54% 之间, 检出限 (LOD) 分别为 5.00  $\mu\text{g/L}$ , 0.20  $\mu\text{g/L}$  和 25.00  $\mu\text{g/L}$ , 定量限 (LOQ) 分别为 12.00  $\mu\text{g/L}$ , 0.45  $\mu\text{g/L}$  和 60.00  $\mu\text{g/L}$ , 可见该方法精密度好, 灵敏度高, 定性定量准确, 可用于聚丙烯中抗氧化剂 168 及其两种降解产物的检测。将抗氧化剂 168 添加到聚丙烯中经紫外、微波处理, 降解率分别为 31.88%、11.79%, 产生 3 个降解产物, 由标品确定其中两个为 2,4-二叔丁基苯酚和三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯, 推测另一个为抗氧化剂 168 失去一个双叔丁基苯酚的产物; 抗氧化剂 168 标准品经紫外或微波处理, 降解率均在 5% 以下。

**关键词:** 聚丙烯 (PP); 抗氧化剂 168; 降解产物; 气相色谱-质谱法 (GC-MS)

文章编号: 1673-9078(2016)6-304-309

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.6.046

## Degradation of Irgafos 168 and Determination of Its Degradation Products

YANG Yue-ping<sup>1</sup>, HU Chang-ying<sup>1,2</sup>, ZHONG Huai-ning<sup>3</sup>, WANG Zhi-yuan<sup>3</sup>, ZENG Guang-feng<sup>3</sup>

(1. Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China) (2. Key Laboratory of Product Packaging and Logistics of Guangdong Higher Education Institutes, Zhuhai 519070, China) (3. Inspection and Quarantine Technology Center Guangdong Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China)

**Abstract:** Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphite (Irgafos 168) alone and the Irgafos 168 added in the polypropylene (PP) films for food packing materials can generate degradation products under ultraviolet or microwave treatment. With *n*-hexane as the extraction solvent, a gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method was developed for detecting Irgafos 168, and determining its degradation products, 2,4-di-*tert*-butylphenol and tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphate, in PP food packing materials. The results showed that the calibration curves of three substances had a good linearity in the ranges of 25~150 mg/L, 0.02~20 mg/L, and 0.05~10 mg/L respectively, and the  $R^2$  values were 0.9990, 0.9989, and 0.9955, respectively. The spike recoveries at different spike concentration levels were in the range of 81.83~115.21% with RSD values in the range of 0.10~4.54%. The limits of detection (LOD) were 5.00  $\mu\text{g/L}$ , 0.20  $\mu\text{g/L}$ , and 25.00  $\mu\text{g/L}$ , respectively, and the limits of quantitation (LOQ) were 12.00  $\mu\text{g/L}$ , 0.45  $\mu\text{g/L}$ , and 60.00  $\mu\text{g/L}$  respectively. Therefore, this method is precise, highly sensitive, and accurate, and can be applied for detecting Irgafos 168, 2,4-di-*tert*-butylphenol, and tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphate in PP. Irgafos 168 was added to PP, followed by ultraviolet and microwave treatments. The corresponding degradation rates were 31.88% and 11.7%, respectively, and three degradation products were generated. According to the standards, two of these degradation products were identified as 2,4-di-*tert*-butylphenol and tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphate, and the other was speculated to be the result of Irgafos 168 with loss of the di-*tert*-butylphenol group. The degradation rate of Irgafos 168 standard was less than 5% under ultraviolet or microwave treatment.

**Key words:** polypropylene; tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphite (Irgafos 168); degradation products; gas chromatography-mass spectrometry

收稿日期: 2015-08-20

基金项目: 国家质检总局科技计划项目 (2014IK078); 国家自然科学基金 (31571762, 21277061)

作者简介: 杨岳平 (1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品包装安全

通讯作者: 胡长鹰 (1968-), 女, 博士, 教授, 研究方向为食品包装技术与安全、功能食品

聚丙烯 (Polypropylene, PP) 食品包装材料已被广泛应用, 为了提高其性能, 在生产过程中会添加各类助剂<sup>[1]</sup>。抗氧剂 168 是一种辅助抗氧化剂, 如图 1 所示, 为亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯)酯的结构。它能有效地阻止塑料氧化<sup>[2]</sup>, 且毒性较低, 大白鼠的急性注射毒性  $LD_{50} \geq 2000$  mg/kg, 被很多国家批准用于食品接触材料中。在生产和使用过程中, PP 食品包装材料可能会经受紫外照射或微波加热等处理<sup>[3]</sup>。一定的处理条件会使抗氧剂 168 发生降解<sup>[4]</sup>, 产生如 2,4-二叔丁基苯酚和三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯等降解产物, 它们是不允许添加于食品接触材料的物质, 属于食品接触材料中的非有意添加物。而且 2,4-二叔丁基苯酚的小鼠静脉注射毒性  $LD_{50}$  为 25mg/kg, 毒性明显大于抗氧剂 168。因此, 这些非有意添加物可能会对食品安全造成影响。

目前, 对抗氧剂 168 的检测方法及迁移规律研究较多<sup>[5,6,7]</sup>, 多采用高效液相色谱 (HPLC) 法, 但因 HPLC 法不能对其降解产物进行定性分析, 国外有研究者采用高效液相色谱串联气相色谱法 (HPLC-GC) 或气相色谱串联气相色谱法 (GC-GC) 检测抗氧剂 168 的降解产物, 再用气相色谱飞行时间质谱仪 (GC-TOF-MS) 对降解产物进行定性分析<sup>[8,9]</sup>, 也有使用高效液相色谱-质谱 (HPLC-MS)<sup>[10,11]</sup> 等方法鉴定抗氧剂 168 的降解产物, 但主要关注多种添加剂降解产物的鉴定, 以探究不同添加剂的降解途径, 并未关注抗氧剂 168 降解产物的含量, 得不出降解率的结果。

本文选用紫外和微波两种方式处理抗氧剂 168 标准品及含有抗氧剂 168 的 PP 膜, 使其发生降解; 用 GC-MS 法检测抗氧剂 168 及其降解产物 2,4-二叔丁基苯酚和三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯; 报道不同处理条件下抗氧剂 168 的降解产物及降解率的变化结果。

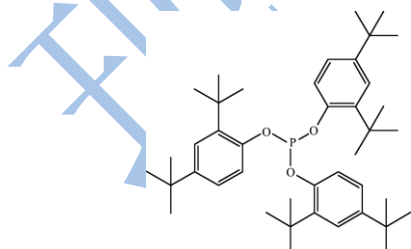


图 1 抗氧剂 168 的结构

Fig.1 Chemical structure of Irgafos 168

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与设备

7890A-5975C 气相色谱-质谱仪, 配 7683B 自动进样器、DB-5MS 毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm) (美国 Agilent 公司); 35 型造粒机 (南京科倍隆机械有限公司); FYC-25 型小型吹膜机 (广州市金方圆机械制造有限公司); 无菌操作台 (苏州苏净安泰公司); 紫外灯管 (253.7 nm, 20 w, 59 cm) (启东市海联有限公司); 家用微波炉 (广东美的公司); Ethos 1 微波消解仪 (美国 Milestone 公司); CPA225D 电子天平 (德国赛多利斯公司); D-91126 涡旋振荡器 (德国 Heidolph 公司); HH-4 恒温水浴锅, (江苏宏华仪器厂)。

### 1.2 材料与试剂

PP 母粒 (北欧化工有限公司); 正己烷 (色谱纯、分析纯)、30% 双氧水 (广州化学试剂厂); 抗氧剂 168 标准品 (纯度 98%) (上海梯希爱化成工业发展有限公司); 2,4-二叔丁基苯酚标准品 (纯度 99%) (德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 标准溶液配制

##### 1.3.1.1 抗氧剂 168 及 2,4-二叔丁基苯酚标准储备液的配制

1000 mg/L 的抗氧剂 168 标准储备液: 准确称取抗氧剂 168 标准品 50 mg (精确到 0.1 mg) 于 50 mL 的棕色容量瓶中, 用正己烷定容。

200 mg/L 的 2,4-二叔丁基苯酚标准储备液: 准确称取 2,4-二叔丁基苯酚标准品 10 mg (精确到 0.1 mg) 于 50 mL 的棕色容量瓶中, 用正己烷定容。

##### 1.3.1.2 三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯的制备及储备液的配制

准确称取抗氧剂 168 标准品 20 mg (精确到 0.1 mg) 于微波消解罐中, 加入 2 mL 30% 双氧水, 6 mL 蒸馏水, 微波消解。微波消解条件: 初始温度为 25 °C, 10 min 上升至 200 °C, 保持 30 min, 得到三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯, 转移到分液漏斗, 加入 15 mL 正己烷萃取 3 次, 取上清液, 合并溶剂, 定容至 50 mL。微波消解后的萃取液经 GC-MS 检测, 其中不含有抗氧剂 168, 也未出现其它的杂质, 与文献的结果“抗氧剂 168 能被双氧水完全氧化生成三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯”相符<sup>[12]</sup>, 根据两者相对分子质量换算可知上层液体即为 409.90 mg/L 的三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯储备液。

以上溶液转移至 40 mL 棕色储液瓶, 置于 4 °C 冰箱冷藏密封保存, 使用时根据需要用正己烷稀释成不

同浓度的标准工作液。

### 1.3.2 标准曲线的绘制

分别配制抗氧剂 168 标准溶液 25、50、75、100、125、150 mg/L 的 6 个浓度点、2,4-二叔丁基苯酚标准溶液 0.02、0.1、0.5、5、10、20 mg/L 的 6 个浓度点、三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯标准溶液 0.05、0.1、0.5、1、5、10 mg/L 的 6 个浓度点进行线性相关性的考察,每个点做三次平行。

### 1.3.3 空白 PP 膜及含有抗氧剂 168 的 PP 膜的制备

为研究 PP 膜中抗氧剂 168 的降解现象以及还将继续研究其迁移规律,参照文献<sup>[8]</sup>,提高抗氧剂 168 的添加量,对降解产物进行定性定量分析。将 PP 母粒与抗氧剂 168 (质量比为 97:3) 搅拌混匀,使用 35 型造粒机造粒,使用小型吹膜机制成含有抗氧剂 168 的成品 PP 薄膜,经测量,抗氧剂 168 的实际含量为 2.29%。用同样方法制作不加抗氧剂 168 的空白 PP 膜。

### 1.3.4 样品的紫外或微波处理

#### 1.3.4.1 紫外处理抗氧剂 168 标准品

准确称量抗氧剂 168 标准品 25 mg (精确到 0.1 mg),均匀平铺于直径为 120 cm 的培养皿中,放入无菌操作台紫外照射 3 h,用正己烷溶解,定容至 25 mL 的容量瓶中,再用正己烷稀释 10 倍,即为待测样品。

#### 1.3.4.2 紫外处理 PP 膜

准确称取 100 mg (精确到 0.1 mg) 含有抗氧剂 168 的 PP 膜均匀平铺于无菌操作台上,紫外照射 3 h。再用“1.4.5”的方法提取目标成分,即为待测样品,以不添加抗氧剂 168 的 PP 膜作为空白对照。

#### 1.3.4.3 微波处理抗氧剂 168 标准品

日常生活中,微波炉加热食物的时间一般不超过 5 min,PP 可在微波炉中反复使用,模拟实际情况处理样品。准确称量抗氧剂 168 标准品 25 mg (精确到 0.1 mg) 于 100 mL 烧杯中,中高火微波 5 min,待烧杯及微波炉冷却,再微波 5 min,重复处理 12 次。用正己烷溶解样品,定容至 25 mL 的容量瓶中,再用正己烷稀释 10 倍,即为待测样品。

#### 1.3.4.4 微波处理 PP 膜

准确称取 100 mg (精确到 0.1 mg) 含有抗氧剂 168 的 PP 膜,放入微波炉中,中高火微波 5 min,待烧杯及微波炉冷却,再微波 5 min,重复处理 12 次。再用“1.4.5”的方法提取目标成分,即为待测样品,以不添加抗氧剂 168 的 PP 膜作为空白对照。

### 1.3.5 三种被测物质的提取<sup>[8]</sup>

准确称取 100 mg (精确到 0.1 mg) PP,剪成 5×5 mm 的碎片,放入 25 mL 的具塞试管中,用 10 mL 正

己烷 60 °C 水浴提取 24 h,洗涤 3 次,合并溶剂,用正己烷定容到 25 mL,用 GC-MS 检测。

### 1.3.6 GC-MS 条件

色谱条件:载气:高纯氦气(>99.999%),流速为 2 mL/min;升温程序:初始柱温 50 °C,保留 2 min,以 20 °C/min 升到 300 °C,保持 8 min;传输线温度:275 °C;进样口温度 250 °C;进样方式:不分流;进样量 1 μL。

质谱条件:电离方式为电子轰击源(EI 源);检测方式为选择离子扫描模式;离子源温度 230 °C;溶剂延迟时间 6 min; m/z 范围 100~650。

### 1.3.7 检出限和定量限

准确称取 100 mg (精确到 0.1 mg) 不添加抗氧剂 168 的 PP,剪成 5×5 mm 的碎片,放入 25 mL 的具塞试管中,加入不同浓度的三种物质,用 10 mL 正己烷 60 °C 水浴提取 24 h,洗涤 3 次,合并溶剂,用正己烷定容到 25 mL,用 GC-MS 检测。按上述色谱条件测定,以信噪比 S/N 为 3 计算检测限,以信噪比 S/N 为 10 计算定量限。

### 1.3.8 加标回收率和精密度试验

以空白 PP 膜样品为本底,分别向其中准确加入低、中、高三个浓度的三种物质,按照“1.4.5”进行处理。每个水平测定 6 次,计算平均加标回收率和相对标准偏差,同时做空白实验。

### 1.3.9 方法的重复性

将经紫外处理的含有抗氧剂 168 的 PP 膜,按照建立的检测方法每天测定三次,连续检测三天,以第一天测量值计算日内精密度,以三天所测的平均值计算日间精密度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GC-MS 条件的选择

由质谱图可知,抗氧剂 168 和三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯的最大碎片均为其分子量,碎片丰度与文献信息一致<sup>[8,9]</sup>。根据三种物质的质谱信息,选择丰度较高的 441、147、646 为抗氧剂 168 的定性离子,441 为其定量离子;191、206 为 2,4-二叔丁基苯酚的定性离子,191 为其定量离子;316、647、662 为三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯的定性离子,316 为其定量离子。由图 2 可知,三种物质得到了很好的分离,且在其保留时间范围内干扰峰较少,测定结果准确度高。

### 2.2 GC-MS 检测方法的评价

#### 2.2.1 方法的线性相关性、检出限和定量限

抗氧化剂 168 的标准曲线为  $y=6.356 \times 10^3 x - 1.048 \times 10^4$ ,  $R^2$  为 0.9990, 可见在 25~150 mg/L 浓度范围内线性关系良好。2,4-二叔丁基苯酚的标准曲线为  $y=1.077 \times 10^5 x + 1.388 \times 10^4$ ,  $R^2$  为 0.9989, 在 0.02~20 mg/L 浓度范围内线性关系良好。三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯的标准曲线为  $y=4.975 \times 10^2 x - 4.725$ ,  $R^2$  为 0.9955, 在 0.05~10 mg/L 浓度范围内线性关系良好。

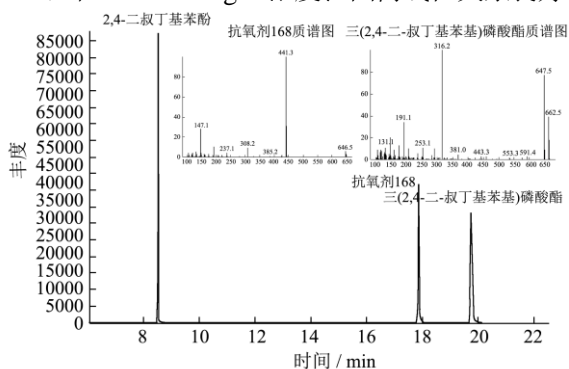


图 2 2 种标样物质总离子色谱图

Fig.2 Total ion chromatograms of three standards

试验所得抗氧化剂 168、2,4-二叔丁基苯酚, 三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯的检出限分别为 5.00、0.20 和 25.00  $\mu\text{g/L}$ , 定量限分别为 12.00、0.45 和 60.00  $\mu\text{g/L}$ 。

表 2 方法的重复性

Table 2 Repeatability of the method

物质名称	第一天测 量值	第二天测 量值	第三天测 量值	日内 SD /(mg/kg)	日内 RSD /%	日间 SD /(mg/kg)	日间 RSD/%
抗氧化剂 168	65.39	62.79	62.15	3.86	5.77	2.66	4.15
	64.13	65.1	60.02				
	71.36	62.21	63.16				
2,4-二叔丁 基苯酚	14.31	13.2	13.56	1.13	8.70	0.14	1.05
	12.34	13.16	12.58				
	12.36	13.08	13.7				
三(2,4-二 叔丁基苯基) 磷酸酯	3.89	3.62	3.78	0.33	8.08	0.08	2.04
	4.39	4.36	4.26				
	3.78	3.76	3.55				

### 2.3 抗氧化剂 168 标准品及含有抗氧化剂 168 的 PP 膜经紫外、微波处理后的结果

由表 3、图 3、图 4 可知, 将抗氧化剂 168 添加到 PP 膜经紫外处理, 降解率达到 31.88%, 两种降解产物含量增加 (\*号所示), 第一种降解产物(保留时间  $t=8.506 \text{ min}$ ) 经标准品确证为 2,4-二叔丁基苯酚, 第二种降解产物(保留时间  $t=14.442 \text{ min}$ ), 质谱图为图 6。由于该物质和 2,4-二叔丁基苯酚同为将抗氧化剂 168 的降解产物, 且包含 458、191、206 等碎片, 结合文献信息<sup>[9; 10]</sup>, 推测其为抗氧化剂 168 脱去一个 2,4-二叔

### 2.2.2 方法的加标回收率和精密度

表 1 为方法的加标回收率和精密度, 试验所得加标回收率在 81.8~115.2% 之间, 相对标准偏差在 0.1~4.5% 之间, 其准确度和精密度均满足分析要求。

表 1 加标回收率和相对标准偏差 ( $n=6$ )

Table 1 Recoveries and RSD ( $n=6$ )

物质名称	添加水平 /(mg/L)	检出量 /(mg/L)	平均回收 率/%	RSD /%
抗氧化剂 168	30.00	29.40	97.98	3.68
	75.00	78.38	104.50	3.89
	125.00	125.76	100.61	2.35
2,4-二叔丁基 苯酚	0.04	0.04	98.55	0.10
	5.00	5.33	106.46	4.52
	15.00	15.93	106.16	3.81
三(2,4-二叔 丁基苯基) 磷酸酯	0.10	0.09	90.00	4.54
	1.00	0.84	83.50	2.23
	5.00	4.47	89.30	2.41

### 2.2.3 方法的重复性

由表 2 可知, 日内、日间测量的 RSD 都在 8.08% 以内, 可见方法的重复性满足分析要求。

丁基苯酚的结构(反应过程见图 7), 该产物最大碎片 458 为该物质的分子量, 因其具有与 2,4-二叔丁基苯酚相同的片段, 也具有与 2,4-二叔丁基苯酚相同的 191, 206 等碎片。

由表 3、图 3、图 5 可知, 将抗氧化剂 168 添加到 PP 膜经微波处理, 2,4-二叔丁基苯酚含量增加, 抗氧化剂 168 的降解率为 11.79%, 说明微波处理 PP 膜能使其中抗氧化剂 168 发生降解, 降解率低于紫外处理。微波处理后未能观察到保留时间为  $t=14.442 \text{ min}$  的降解产物, 可能由于微波处理时, 抗氧化剂 168 的降解率较紫外处理更低, 该降解产物的产生量较少, 而其在 GC-MS 上的响应低于 2,4-二叔丁基苯酚, 故其在微波

处理时未见其响应的明显增加。

别为 3.02% 和 4.23%，证明紫外或微波处理抗氧化剂 168

紫外或微波处理抗氧化剂 168 的标准品，降解率分

标准品，并不会使其发生大幅降解。

表 3 不同处理方式下各降解产物在 PP 膜中的含量及抗氧化剂 168 的降解率

Table 3 Content of degradation products in PP film and the degradation rate of Irgafos 168

样品	塑料中的物质含量/%			抗氧化剂 168 降解率/%
	2,4-二叔丁基苯酚	抗氧化剂 168	三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯	
纯 PP 膜紫外处理	0	0	0	0
纯 PP 膜微波处理	0	0	0	0
含有抗氧化剂 168 的 PP 膜未经处理	$3.82 \times 10^{-3}$	2.29	0.07	/
含有抗氧化剂 168 的 PP 膜紫外处理	0.33	1.56	0.10	31.88
含有抗氧化剂 168 的 PP 膜微波处理	0.04	2.02	0.07	11.79

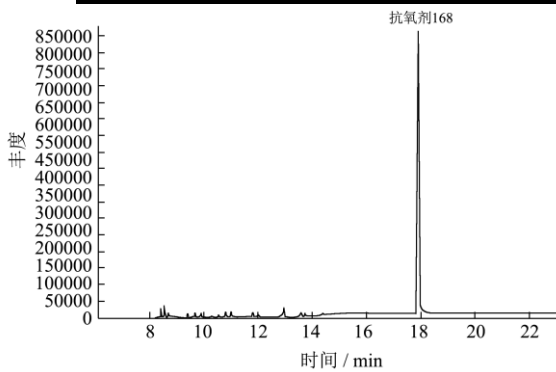


图 3 未经处理的 PP 膜的总离子流图

Fig.3 Total ion chromatogram of untreated PP film

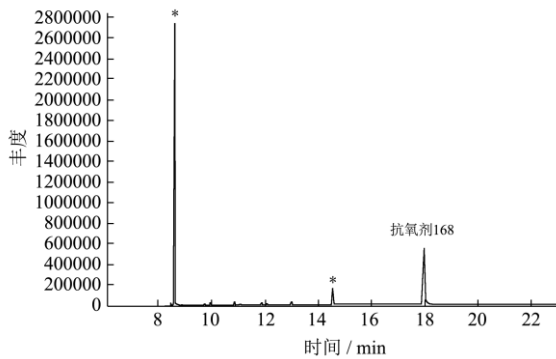


图 4 经紫外处理的 PP 膜的总离子流图 (\*所示为降解产物)

Fig.4 Total ion chromatogram of PP film after ultraviolet treatment

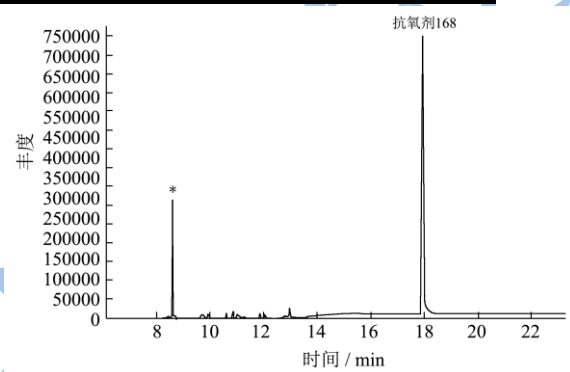


图 5 经微波处理的 PP 膜的总离子流图 (\*所示为降解产物)

Fig.5 Total ion chromatogram of PP film after microwave treatment

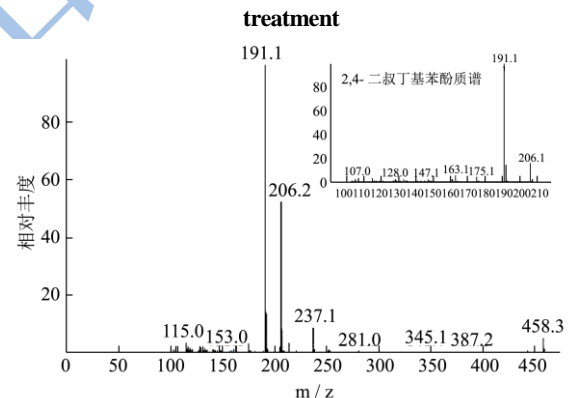


图 6 降解产物质谱图 (保留时间 t=14.442 min)

Fig.6 Mass spectra of degradation products (retention time t = 14.442 min)

图 8 为选择离子扫描模式下三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯的变化。由图 8 可知，抗氧化剂 168 标准品及其添加到 PP 膜中经紫外或微波处理均产生三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯。抗氧化剂 168 抑制塑料氧化的作用机理是分解聚烯烃中生成的氢过氧化物，将其还原为醇，自身氧化生成三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯，PP 膜中的抗氧化剂 168 未经处理就产生三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯，可能是 PP 膜在生产 and 放置过程中，其中的抗氧化剂 168 发挥抗氧化作用，自身被氧化生成三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯。

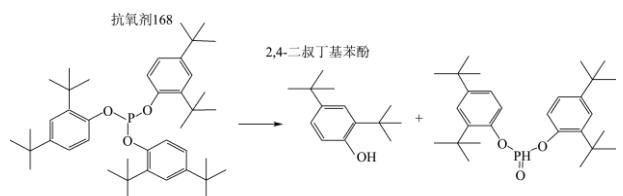


图 7 抗氧化剂 168 的降解过程

Fig.7 Degradation pathway of Irgafos 168

将抗氧化剂 168 添加到 PP 膜中比其标准品经过处理产生的三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯多，表明 PP 在紫外照射或微波处理的过程中更易氧化降解，因此抗

氧剂 168 发挥其抗氧化作用的过程中更多被氧化生成三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯。由于本实验条件下生成的三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯的量相对较少,且在 GC-MS 上响应较低,全扫模式下该物质不明显。

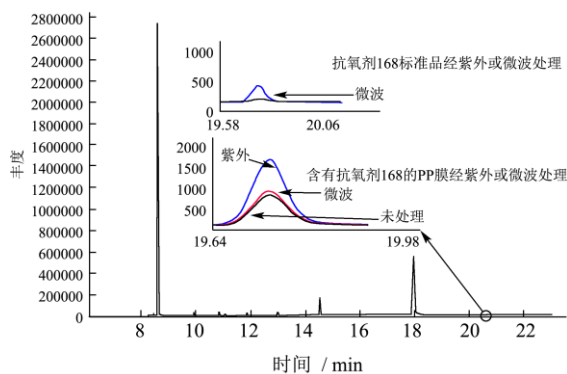


图 8 经紫外或微波后三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯的变化

**Fig.8 Transformation of tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphate after ultraviolet and/or microwave treatment**

### 3 结论

3.1 抗氧化剂 168 标准品及其添加到 PP 膜中,经过紫外或微波处理均会发生降解,产生降解产物。降解程度如下: 1) 抗氧化剂 168 标准品经两种方式处理,并不会发生明显降解(降解率均小于 5%)。2) 含有抗氧化剂 168 的 PP 膜未经处理就已含有少量的降解产物,说明 PP 膜中的抗氧化剂 168 在生产和储存的过程中也会存在微量降解。3) 微波处理含有抗氧化剂 168 的 PP 膜,降解率为 11.79%,降解产物主要为 2,4-二叔丁基苯酚。4) 紫外处理含有抗氧化剂 168 的 PP 膜降解率达到 31.88%,可明显观察到三个降解产物的增加,本文确定其中两个为 2,4-二叔丁基苯酚和三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯,推测另一个为抗氧化剂 168 失去一个双叔丁基苯酚后的产物。

3.2 实验结果表明: GC-MS 法检测 PP 膜中抗氧化剂 168 及其降解产物,精密度好,灵敏度高,定量准确,为抗氧化剂 168 及其降解产物的后续研究提供了基础。

### 参考文献

[1] Du Z, Zhang Y, Li A, et al. Rapid identification of polymer additives by atmospheric solid analysis probe with quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2014, 28(19): 2035-2042

[2] Fouyer K, Lavastre O, Rondeau D. Direct monitoring of the role played by a stabilizer in a solid sample of polymer using direct analysis in real time mass spectrometry: the case of irgafos 168 in polyethylene [J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(20): 8642-8649

[3] 王会娟,丁利,李忠海,等.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):16-19  
WANG Hui-Juan, DING Li, LI Zhong-Hai, et al. Migration of antioxidants from polypropylene under microwave conditions [J]. Packaging Engineering, 2013, 34(13): 16-19

[4] Attwood J, Philip M, Hulme A, et al. The effects of ageing by ultraviolet degradation of recycled polyolefin blends [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(12): 3407-3415

[5] 张芦燕,王曼泽,王翔宇,等.聚丙烯瓶装氯化钠注射液中抗氧化剂迁移量的测定[J].西北药学杂志,2013,28(6):583-587  
ZHANG Lu-yan, WANG Man-ze, WANG Xiang-yu, et al. Determination of the migration of antioxidant in sodium chloride injections packed by polypropylene infusion bottles [J]. Northwest Pharmaceutical Journal, 2013, 28(6): 583-587

[6] Alin J, Hakkarainen M, Tyng [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118: 1084-1093

[7] Schwarzingler C, Gabriel S, Beissmann S, et al. Quantitative Analysis of Polymer Additives with MALDI-TOF MS Using an Internal Standard Approach [J]. American Society for Mass Spectrometry, 2012, 23(6): 1120-1125

[8] Castillo R, Biedermann M, Riquet A-M, et al. Comprehensive on-line HPLC-GC for screening potential migrants from polypropylene into food: The Effect of Pulsed Light Decontamination as an Example [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(9): 1679-1687

[9] Biedermann M, Castillo R, Riquet A-M, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for determining the effect of electron beam treatment of polypropylene used for food packaging [J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 99: 262-273

[10] Reingruber E, Himmelsbach M, Sauer C, et al. Identification of degradation products of antioxidants in polyolefins by liquid chromatography combined with atmospheric Pressure photoionisation mass spectrometry [J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(5): 740-745

[11] Beißmann S, Stiftinger M, Grabmayer K, et al. Monitoring the degradation of stabilization systems in polypropylene during accelerated aging tests by liquid chromatography combined with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(9): 1655-1661

[12] Simoneit B R T, Medeiros P M, Didyk B M. Combustion products of plastics as indicators for refuse burning in the atmosphere [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 6961-6970

现代食品科技