

食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的测定

柴丽月¹, 辛志宏¹, 蔡晶², 俞美香³, 胡秋辉^{1,*}

(1.南京农业大学食品科技学院, 江苏 南京 210095; 2.江苏省产品质量监督检验中心所, 江苏 南京 210029;

3.江苏省环境检测中心, 江苏 南京 210036)

摘要: 采用气相色谱法测定 14 种食品中 5 种邻苯二甲酸酯[邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP)]的含量。样品经正己烷溶解、超声波辅助提取、固相萃取浓缩富集等预处理, 以保留时间定性, 外标法定量。结果表明, 该分析条件下样品的回收率为 72.3%~101.5%, 相对标准偏差为 2.69%~5.84%, 说明本方法准确可靠。14 种食品中检出的邻苯二甲酸酯类约 69% 的含量高于欧洲规定的每天 0.3 mg/kg 体重的标准, 表明邻苯二甲酸酯类污染物在被检食品中有较大的迁移。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 检测; 气相色谱

Determination of Phthalate Plasticizers in Foods

CHAI Li-yue¹, XIN Zhi-hong¹, CAI Jing², YU Mei-xiang³, HU Qiu-hui^{1,*}

(1.College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China;

2.Jiangsu Provincial Supervising and Testing Center for Products Quality, Nanjing 210029, China;

3.Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing 210036, China)

Abstract: A capillary gas chromatographic method with flame ionization detector (GC-FID) for the detection of five phthalates dimethyl phthalate (DMP), di-ethyl phthalate (DEP), di-butyl phthalate (DBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and dioctyl phthalate (DnOP) in 14 kinds of foods was developed. The samples were extracted with hexane by ultrasonically assisted procedure. The extracts were cleaned up with SPE and determined by GC. Retention time of the peaks was applied for qualitative analysis, and external standard method was used for quantitative analysis. Results showed that the recoveries of the five phthalates are between 72.3% and 101.5% with relative standard deviations of 2.69%~5.84%. Consequently, this method is accurate and credible. In Europe, the total tolerable daily intake (TTDI) of total phthalate esters per person has been estimated to be 0.3 mg/kg body weight. The contents of about 69% of the phthalates detected in foods are more than 0.3 mg/kg, over the Europe standard. This indicates that there is quite high concentration of the phthalates migrating into foods.

Key words: phthalates; determine; GC

中图分类号: TS207.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)07-0362-04

邻苯二甲酸酯类(phthalates, PAEs)作为塑料增塑剂, 因增大产品的可塑性和柔韧性而广泛地应用于日常生活中。在农药载体、驱虫剂、染料助剂, 以及涂料和润滑油中都有使用。它具有种类多、难以降解、生物富集性强的特点, 对人体、生物体及植物均有较大的毒性, 该类污染物对人类的危害主要表现在致癌、致畸性以及免疫抑制性, 尤以人体生殖功能异常最为引人注目^[1-3]。在塑料制品中, 邻苯二甲酸酯与聚烯烃类

塑料分子是相溶的, 两者间并没有严格的化学结合键, 因此在使用过程中, 容易从塑料中迁移到外环境, 造成对食品、土壤、水和空气的污染^[4-6]。

由于塑料制品使用方便, 日常生活经常用来盛装食品, 如各种塑料盒、塑料袋及铝箔袋食品容器等往往都含有 PAEs^[7], 而 PAEs 又很容易从塑料中溶出, 所以几乎所有的人每天都要接触它, 呼吸的空气、喝的水、吃的蔬菜、水果、畜产品、水产品甚至熟食的包装袋

收稿日期: 2008-04-20

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK2007576)

作者简介: 柴丽月(1981-), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品安全。E-mail: chailiyue88@sina.com.cn

* 通讯作者: 胡秋辉(1964-), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品营养化学。E-mail: qiuhiu@njau.edu.cn

中均可能含有 PAEs。

基于上述原因, PAEs 污染已受到世界各国的高度重视。美国、日本以及欧洲许多国家都将 PAEs 列入优先监测的黑名单, 美国环保局 129 种重点控制的污染物黑名单中列入了 6 种邻苯二甲酸酯: 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP)、邻苯二甲酸丁基酯(BBP); 日本将邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二异庚酯、邻苯二甲酸二异癸酯列入重点环境调查物质名单中, 我国也在水中优先控制污染物黑名单中列入了 DMP、DBP、DEHP^[8]。目前食品包装袋中邻苯二甲酸酯的检测方法及其相关研究较多^[9-11], 而对食品包装袋中邻苯二甲酸酯向食品中迁移的研究鲜有报道。

本研究选定 5 种典型的邻苯二甲酸酯类物质(邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP))为检测目标, 采用固相萃取技术对上述 5 种物质进行富集分离, 气相色谱法进行定性、定量测定, 以期对食品包装材料中邻苯二甲酸酯类物质向食品中的迁移作初步判定。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP) (6 种标准品纯度均大于 99.5%) 国家环保总局标准样品研究所; 乙酸乙酯、丙酮、二氯甲烷、甲醇、正己烷(均为色谱纯) 美国 TEDIA 公司; 无水硫酸钠(分析纯, 200℃烘 3h 后备用); 超纯水自制。

1.2 仪器与设备

Agilent 6890 气相色谱仪(配有火焰离子化检测器(FID)); HP-5 弹性石英毛细管柱(30.0m × 320μm, 0.25μm); Eppendorf 可调式移液器; Mettler AE 260 DeltaRange 电子分析天平 梅特勒-托利多仪器有限公司; KQ-250DB 型数控超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司; Turbopap II 样品浓缩仪 美国 Caliper 公司; 真空多管固相萃取装置 Supeclco 公司; 固相萃取小柱(500mg/3ml) 0.45μm 针筒式微膜过滤器 Agilent 公司。

1.3 分析步骤

1.3.1 样品处理

1.3.1.1 油脂类固体食品

各取鸡肉、猪肉、猪肝、香肠、鱼肉、虾肉、膨化食品 50g 匀浆放入具塞三角瓶中, 加入 100 ml 正己烷, 20℃水浴超声萃取 1h, 浸泡过夜。提取液经无水硫酸钠过滤, 氮吹浓缩至 1ml, 待过柱。

称取奶粉 50g 放入具塞三角瓶中, 加入 150ml 的正己烷, 20℃水浴超声萃取 1h, 浸泡过夜。提取液经无水硫酸钠过滤, 氮吹浓缩至 1ml, 待过柱。

1.3.1.2 油脂类液体

取食用油 0.5g 于 10 ml 试管中, 加入 10ml 正己烷, 在旋涡混合器上充分混匀, 取上清液过 0.45μm 滤膜, 过滤后进样。

1.3.1.3 非油脂类蔬菜、水果

取茭白、青菜、香菇、苹果、红枣的均匀样品各 50g, 加入 100ml 正己烷, 20℃水浴超声萃取 1h, 浸泡过夜。提取液经无水硫酸钠过滤, 氮吹浓缩至 1ml, 过 0.45μm 滤膜, 过滤后进样。

1.3.2 样品预处理

吸取 1ml 样品提取液过预先用乙酸乙酯活化过的 500mg/3ml 固相萃取柱进行浓缩富集, 上样完毕后, 用 3ml 乙酸乙酯洗脱, 洗脱速率为 1ml/min, 用 10 ml 氮吹管收集洗脱液, 氮吹浓缩至 1ml, 过 0.45μm 的一次性针筒式微膜过滤器, 气相色谱直接进样分析。

1.4 色谱条件

色谱柱: HP-5 弹性石英毛细管色谱柱(30.0m × 320μm, 0.25μm); 载气 N₂: 2.5ml/min; 燃气 H₂: 30ml/min; 助燃气: 40ml/min; 进样温度: 250℃; FID 检测器温度: 300℃; 柱温条件: 初始温度 150℃, 保持 1min, 以每分钟 60℃升温至 240℃, 保持 1min, 以每分钟 40℃升温至 260℃, 保持 5min。进样量: 1μl; 分流进样; 分流比: 5:1。

2 结果与分析

2.1 定性分析

由于邻苯二甲酸酯类化合物沸点较高, 而且待分离的 5 种 PAEs 分子量相差比较大, 程序升温所需要的温度较高, 极性越强的色谱柱能达到的温度越低。因此, 本实验选择弱极性的 HP-5(5% 的苯基十 95% 聚二甲基硅氧烷)熔融弹性石英毛细管柱分离 5 种 PAEs。从图 1 可见, DMP、DEP、DBP、DEHP、DnOP 在 10min 之内完全分离。

2.2 定量分析

在定性的基础上, 采用外标峰面积法定量, 用二氯甲烷配制 DMP、DEP、DBP、基酯(BBP)、DEHP、DnOP 混合标准溶液, 分别为浓度为 1.00、2.00、5.00、

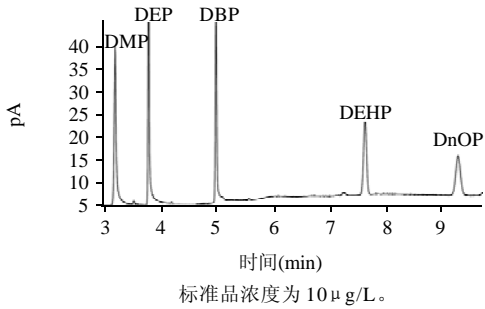


图1 5种PAEs标准品的色谱图
Fig.1 Chromatograms of five PAEs standards

10.00、50.00mg/L，进样后，以峰面积Y对浓度X进行线性回归，回归方程和相关系数见表1。由表1可知，5种PAEs相关系数较高，满足实验要求。

表1 PAEs回归方程和相关系数
Table 1 Regression equations and correlation coefficients of five PAEs

PAEs	回归方程	相关系数(R ²)
DMP	y=0.4884x+0.2776	0.9997
DEP	y=0.4238x+0.3518	0.9992
DBP	y=0.2596x+0.6088	0.9991
DEHP	y=0.2663x+0.3449	0.999
DnOP	y=0.35x+0.1828	0.9987

2.3 加标回收实验

为了验证方法的准确度，对样品进行了高、中、低三个不同水平的标准添加回收实验，每一水平分别做三份平行实验，计算平均回收率和标准偏差。
称取9份绞成匀浆的猪肉样品(不含PAEs化合物)，按照添加水平为的5、10、50mg/L三个浓度水平进行加标回收实验，按照1.3.1.1所述前处理方法进行处理，每个浓度平行测定三次，根据峰面积外标法计算含量，结果见表2。

表2 PAEs的加标回收实验
Table 2 Recovery rates of five spiked PAEs

PAEs	添加 5mg/kg		添加 10mg/kg		添加 50mg/kg	
	回收率 (%)	标准偏差 (%)	回收率 (%)	标准偏差 (%)	回收率 (%)	标准偏差 (%)
DMP	80.4	3.52	79.3	2.81	73.6	5.84
DEP	80.0	4.93	76.4	3.43	72.3	3.91
DBP	81.3	3.43	86.9	5.21	97.6	4.94
DEHP	84.4	2.69	92.3	4.73	82.4	2.7
DnOP	73.7	5.67	101.5	3.31	87.1	3.24

由表2可知，样品的回收率为72.3%~101.5%之间，RSD为2.69%~5.84%，均小于10%，表明方法具有较高的准确度和精密度。

2.4 样品测定

处理好的样品按1.4色谱条件进行分析，测定PAEs的量，样品测定色谱图见图2，测定结果见表3。由表3可知，采集的市售食品中，绝大部分都检测到邻苯二甲酸酯类污染物。其中食用油和油炸食品中含量较高，是由于邻苯二甲酸酯是脂溶性的化合物，接触到油脂时会从包装材料中溶出，转移到食品中。许多蔬菜、水果都采用塑料大棚种植，所以茭白、青菜中含量亦较高，这可能是由于大棚中空气和土壤中的邻苯二甲酸酯污染物通过生物富集作用进入果蔬的^[12-13]。在被检出有PAEs的样品中，几乎都有DEHP，因为DEHP是塑料中主要的增塑剂，它的生产量和使用量都远高于其他的邻苯二甲酸酯类化合物。

表3 样品中PAEs的检测结果
Table 3 Determination results of PAEs in different samples

样品	DMP (mg/kg)	DEP (mg/kg)	DBP (mg/kg)	DEHP (mg/kg)	DnOP (mg/kg)
食用油	N D	N D	N D	1.42 ± 0.011	N D
奶粉	N D	N D	N D	0.21 ± 0.008	0.08 ± 0.009
鸡肉	0.20 ± 0.010	0.26 ± 0.013	N D	0.65 ± 0.021	0.45 ± 0.006
猪肉	N D	N D	N D	N D	N D
猪肝	N D	N D	N D	0.32 ± 0.011	N D
香肠	N D	N D	0.45 ± 0.020	0.46 ± 0.019	N D
虾肉	N D	N D	0.26 ± 0.062	0.39 ± 0.032	N D
鱼肉	N D	N D	N D	0.19 ± 0.005	N D
油炸食品	N D	N D	1.53 ± 0.048	2.2 ± 0.029	N D
茭白	N D	N D	0.63 ± 0.004	5.78 ± 0.050	N D
青菜	N D	N D	0.38 ± 0.006	1.08 ± 0.057	0.55 ± 0.027
香菇	N D	N D	N D	0.67 ± 0.038	N D
大枣	N D	N D	N D	0.08 ± 0.002	N D
苹果	N D	N D	N D	0.96 ± 0.019	N D

注：N D 表示未检出。

从表3可以看出，各类食品中检出的邻苯二甲酸酯含量都很高，浓度在0.08~5.78mg/kg的范围内。其中检出最低的是大枣，其DEHP含量为0.08 ± 0.002mg/kg，远大于英国农渔食品部规定的DEHP的每日耐受量为0.05mg/kg bw每天的标准。大多数检出邻苯二甲酸酯类污染物含量都高于欧洲规定的全部邻苯二甲酸酯的每

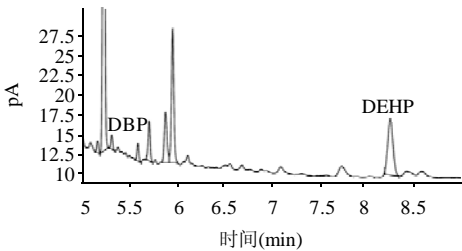


图2 样品的气相色谱图
Fig.2 Gas chromatogram of sample

人每天的全部耐受量为 0.3mg/kg bw 每天的标准^[15]。

3 结 论

本实验选用油脂类固体食品、油脂类液体、非油脂类蔬菜、水果三类 14 种食品作为研究对象,样品经正己烷溶解、超声波辅助提取、固相萃取浓缩富集等预处理后气相色谱分析,得出如下结论:(1)对样品进行添加回收实验,当添加邻苯二甲酸酯类增塑剂浓度为 5~50mg/kg 时,回收率为 72.3%~101.5% 之间,RSD 为 2.69%~5.84%,说明本方法准确可靠;(2)检测结果表明,除了猪肉样品外,上述食品均有不同程度 PAEs 污染。14 种样品中,都检出了 DEHP,浓度在 0.08~5.78mg/kg 的范围内,其中检出最低的样品中 DEHP 含量为 0.08 ± 0.002mg/kg,远大于英国农渔食品部规定的 DEHP 的每日耐受量为 0.05mg/kg bw 每天的标准。检出的邻苯二甲酸酯类污染物中有大于 69% 的含量大于 0.3mg/kg,高于欧洲规定的全部邻苯二甲酸酯的每人每天的全部耐受量为 0.3mg/kg bw 每天的标准。

人类长期食用这些含污染物的食品,通过物质与功能的积蓄,对人体健康产生的慢性与远期的危害不可忽视。大量研究表明,人和动物体内残留有一定浓度的 PAEs,将严重影响到人类的生殖系统、免疫系统和神经系统,并威胁到人类生存。因此如何控制此类化合物对环境和食品的污染,预防其对人类健康造成的危害,应该引起我们的高度关注。

参考文献:

- [1] 王炜,魏光辉,邓永继,等. 邻苯二甲酸二-(2-乙基)己酯致小鼠隐睾睾丸和附睾的组织病理学改变[J]. 中华男科学杂志, 2004, 10 (11): 807-810: 814.
- [2] 刘慧杰. 邻苯二甲酸酯类化合物的毒理学效应及对人群健康的危害

- [J]. 第三军医大学学报, 2004, 26 (19): 1778-1781.
- [3] 靳秋梅. 邻苯二甲酸酯类化合物的生殖发育毒性[J]. 天津医科大学学报, 2004(10): 15-18.
- [4] JOSÉ F, JIMÉNEZ L, RUBIO S, et al. Determination of phthalate esters in sewage by hemimicelles-based solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 551: 142-149.
- [5] LI X J, ZENG Z R, CHEN Y, et al. Determination of phthalate acid esters plasticizers in plastic by ultrasonic solvent extraction combined with solid-phase microextraction using calyx[4]arene fiber[J]. *Talanta*, 2004, 63: 1013-1019.
- [6] GOMEZ-HENS A, AGUILAR-CABALLOS M P. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22(11): 847-857.
- [7] 林兴桃, 王小逸, 任仁. 环境内分泌干扰物——邻苯二甲酸酯的研究[J]. *环境污染与防治*, 2003, 25(5): 286-292.
- [8] 孙利, 陈志锋, 雍伟, 等. 与食品接触的塑料成型品中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定[J]. *中国卫生检验杂志*, 2008, 18(3): 93-428.
- [9] SHEN H Y. Simultaneous screening and determination eight phthalates in plastic product for food use by sonication-assisted extraction/GC-MS methods[J]. 2005, 66: 734-739.
- [10] CANO J M, MARIN M L, SANCHEZ A, et al. Determination of adipate plasticizers in poly(vinyl chloride) by microwave-assisted extraction[J]. *J Chromatogr A*, 2002, 963(1/2): 401-409.
- [11] JEN J F, LIU T C. Determination of the phthalate esters from food-contacted materials by on-line microdialysis and liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1130(1): 28-30
- [12] SABLAYROLLES C, MONTREJAUD-VIGNALES M, BENANOU D, et al. Development and validation of methods for the trace determination of phthalates in sludge and vegetables[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1072: 233-242.
- [13] 汤国才, 蔡玉祺, 王珊龄. 农膜增塑剂在农田中的残留[J]. *农村生态环境*, 1993(3): 36-39.
- [14] 姚卫蓉. 食品中酞酸酯类化合物的研究概况[J]. *食品研究与开发*, 2004, 25(6): 21-23.
- [15] BALAFAS D, SHAW K J, WHITFIELD F B. Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials[J]. *Food Chemistry*, 1999, 65: 279-287.