

电感耦合等离子体发射光谱法测定食品中聚二甲基硅氧烷的含量

高峰, 李小林, 冯 骞, 林远辉, 王金花*

(北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 北京 100026)

摘 要: 食品样品中的聚二甲基硅氧烷(PDMS)用航空煤油提取, 经高速离心净化后, 用电感耦合等离子体发射光谱法进行测定, 外标法定量。当PDMS在鸡肉、牛肉、猪肉、黄瓜、菠萝样品中添加水平为5.0、10.0mg/kg和100.0mg/kg、在大豆油、花生油、棕榈油样品中添加水平为1.0、2.0mg/kg和10.0mg/kg、在裹粉炸粉样品中添加水平为2.5、5.0mg/kg和10.0mg/kg时, 平均回收率为71.2%~122.9%, 相对标准偏差小于15.0%, 标准曲线在0.1~50.0mg/L之间, $r \geq 0.995$, 针对动物肌肉和果蔬产品、食用油脂、裹粉的方法检出限分别为5.0、1.0、2.5mg/kg。本方法前处理操作简单, 适用基质范围广, 能够满足对食品中PDMS的检测要求, 适合大量样品的快速、准确定性和定量分析。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱法; 聚二甲基硅氧烷; 食品

Determination of Dimethylpolysiloxanes in Foodstuffs by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

GAO Feng, LI Xiao-lin, FENG Qian, LIN Yuan-hui, WANG Jin-hua*

(Technology Center of Beijing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Beijing 100026, China)

Abstract: An inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) method for the determination of dimethylpolysiloxanes (PDMS) in animal muscle, edible fat and oil, baking powder, and fruits and vegetables was developed. PDMS in samples were extracted with aviation kerosene, and the extract were then centrifuged and directly detected by ICP-AES. The average recovery rates of PDMS at the spiked levels of 5, 10, 100 mg/kg in the muscle of chicken, beef and pork, and in cucumber and pineapple; 1, 2, 10 mg/kg in soybean oil, peanut oil and palm oil, and 2.5, 5, 10 mg/kg in baking powder ranged from 71.2% to 122.9% with relative standard deviations (RSDs) less than 15%. The linearity of the developed method was in the range of 0.1 to 50 mg/L with correlation coefficients (r) of more than 0.995. The limits of detection were approximately 5.0 mg/kg for animal muscle, and fruits and vegetables, 1.0 mg/kg for edible fat and oil, and 2.5 mg/kg for baking powder. This simple, rapid and sensitive method allows for routine qualitative and quantitative analysis of PDMS in selected foodstuffs and can be used for the test of a large number of samples.

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; dimethylpolysiloxanes; foodstuffs

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)08-0182-04

硅与许多元素类似, 在自然界中以不同的无机和有机形态存在。聚二甲基硅氧烷(PDMS), 是一种硅的有机化合物, 是由全甲基化的线性硅氧烷聚合物组成, 包含了多个二甲基硅氧烷($(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$), 由三甲基硅氧基 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-]$ 封端, 其分子式为 $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO})_n$, n 的平均值为90~140, 相对分子质量平均为6800~30000。该物质为无色透明黏稠液体, 无臭无味, 具有润滑性、灵活性、合成无毒、不污染环境、成本低等特点, 作为

工业原材料被大量使用^[1]。世界上很多国家对PDMS的使用范围和限量都做了规定, 如国际食品法典委员会中规定油脂和果蔬中的最大使用限量为10mg/kg, 加拿大规定脂肪和油以及果蔬汁中的最大使用限量为10mg/L^[2]; 我国对PDMS的使用范围和限量也做了详细规定^[3], 见表1。

目前, 针对食品中PDMS含量的测定方法国内鲜有相关的文献报道, 更没有相关的国家标准或行业标准, 国外有采用电热原子吸收和电感耦合等离子体(inductively

收稿日期: 2012-01-11

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2010IK281)

作者简介: 高峰(1981—), 男, 工程师, 本科, 研究方向为食品安全检测技术。E-mail: gaof3@bjciq.gov.cn

*通信作者: 王金花(1968—), 女, 高级工程师, 博士, 研究方向为食品安全检测技术。E-mail: wangjh@bjciq.gov.cn

coupled plasma, ICP)测定食品和动物组织中的PDMS的零星报道^[4-6]。Doeden等^[7]利用原子吸收光谱法测定油脂中的PDMS,方法检测限为1mg/kg; Mojsiewicz-Pienkowska等^[8]利用原子吸收光谱和红外光谱等方法测定果汁、啤酒、葡萄酒和水中有机硅含量,Doeden等建立的方法较Mojsiewicz-Pienkowska等的灵敏度高,检测限介于0.05~1.5mg/kg之间;美国国际公职分析化学家联合会以及美国石油化学家学会的方法也是采用原子吸收法,测定菠萝汁中的PDMS含量,方法检测限为5mg/kg^[9-10]。但是,采用原子吸收法存在一些问题,如火焰法需要用到乙炔和一氧化二氮等易燃易爆气体,易发生危险;石墨炉法由于灵敏度较高,在测定实际样品过程需要进行大体积稀释,在稀释过程中容易对实验结果产生影响,使得原子吸收法的推广受到限制。采用电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)法测定人与动物组织^[11-14]、农产品等中的PDMS是主要分析手段之一^[15-16]。本实验以常见易添加PDMS的食品(肉制品、油脂、蔬菜、水果等)为研究对象,研究PDMS的简便、高效的样品前处理技术,采用ICP-AES法建立检测食品中PDMS的准确、灵敏、易操作的新型方法,以期将其应用于食品样品中PDMS含量的日常监控。

表1 聚二甲基硅氧烷在食品中的限量标准(中国)
Table 1 Maximum level of PDMS in foodstuffs (China)

食品基质	添加剂功能描述	限量标准/(g/kg)
经表面处理的鲜水果	消泡剂、被膜剂	0.0009
经表面处理的新鲜蔬菜	消泡剂、被膜剂	0.0009
其他(啤酒工艺用)	消泡剂、被膜剂	0.2
其他(肉制品工艺用)	消泡剂、被膜剂	0.2
其他(豆制品工艺用)	消泡剂、被膜剂	0.3(以1kg黄豆的使用量计)
其他(发酵工艺用)	消泡剂	0.1
其他(焦糖色工艺用)	消泡剂	0.1
其他(果汁、浓缩果汁粉、饮料、速溶食品、冰淇淋、果酱、调味品和蔬菜加工工艺用)	消泡剂	0.05

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

食用油、鸡肉制品以及裹粉类、蔬菜、水果 市售; 1#航空煤油 中石化股份有限公司; 浓盐酸(37%) 北京化学试剂研究所; CAS 9016-00-6PDMS标准品 比利时Acros Organics公司; 实验用水为纯净水。

1.2 仪器与设备

ICP-AES仪(带有机进样系统) 美国Leeman公司; HZS-HA可控温水浴 哈尔滨东明医疗仪器厂; BT 125D电子分析天平、TE612-L精密天平 德国Sartorius公司; UNIVERSAL 32R离心机 德国Hettich公司; 移液枪

法国吉尔森公司; MS3旋涡混匀器 德国IKA公司; KQ-250E超声波振荡器 常州杰博森仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品的处理

1.3.1.1 样品制备

固体样品(动物肌肉、裹粉、蔬菜、水果): 从每袋原始样品中取出部分代表性样品, 将可食部分放入高速组织捣碎机中捣碎, 充分混匀, 用四分法缩分出不少于500g, 装入清洁的容器内, 加封后, 标明标记, 4℃以下冷藏。

食用油脂: 从每袋原始样品中取出部分代表性样品, 用四分法缩分出不少于500g, 装入清洁的容器内, 加封后, 标明标记, 4℃以下冷冻保存。

1.3.1.2 样品前处理

动物肌肉、裹粉、蔬菜和水果: 称取5.00g样品于50mL离心管中, 加入15mL 1%盐酸和25mL航空煤油, 充分旋涡混匀, 超声提取2h, 取上清液10mL于塑料离心管, 供ICP-AES分析。同时做试剂空白试验。

食用油脂: 称取5.00g样品于50mL离心管中, 加入15mL 1%盐酸和25mL航空煤油, 充分旋涡混匀, 水浴70℃超声提取2h, 取上清液10mL于15mL塑料进样管, 供ICP-AES分析。同时做试剂空白试验。

1.3.2 标准工作溶液的制备

分别吸取0.00、0.10、0.50、1.00、2.00、3.00mL PDMS标准储备溶液于一组100mL容量瓶中, 以航空煤油定容至刻度, 混匀。容量瓶中1mL溶液的PDMS含量分别为0.00、0.10、0.50、1.00、2.00、3.00μg。

2 结果与分析

2.1 提取溶液的选择

PDMS不溶于水和乙醇, 但可以溶于四氯化碳、苯、乙醚、氯仿、甲苯等有机溶剂。为了保证样品能够在ICP上测定, 需要选择含碳尽可能少的有机试剂来保证仪器进样系统的通畅。根据上述原则, 选择已知含有PDMS的鸡肉块, 分别以甲苯、乙醚、乙腈、石油醚和航空煤油为萃取剂进行测定, 结果见表2。

表2 不同萃取试剂的测定结果(n=3)
Table 2 Effect of extraction solvent type on determination results (n=3)

食品基质	萃取溶剂	测得PDMS含量/(mg/kg)
鸡肉	乙醚	15.7
	乙腈	17.4
	甲苯	21.8
	航空煤油	22.1

由表2可知, 甲苯和航空煤油的提取效率高于其他溶剂, 且两者间的提取效率没有明显差异。但考虑到甲苯

的毒性以及其碳含量较高的特性，最终选择航空煤油作为萃取溶剂。此外，由于本方法是采用由硅的含量折算PDMS的含量，但电感耦合等离子发射光谱法并不能区分无机硅和有机硅，因此很可能出现样本中的无机硅也被认为是PDMS中含有的硅，使测定结果偏高。为了消除无机硅的干扰，需要在提取液中加入15mL 1%盐酸^[6]，保证提取液为酸性环境，使可溶性无机硅沉淀形成硅酸。

2.2 定量方法的选择

PDMS化学结构式见图1。

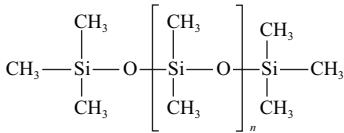


图1 聚二甲基硅氧烷结构式
Fig.1 Chemical formula of PDMS

PDMS的结构特性决定了硅元素在该化合物中所占比重为一固定数值，因此测定标准品中硅的含量就可以得出PDMS的含量。本方法首先测定PDMS标准系列溶液中硅的光谱发射强度，以发射强度对PDMS的质量浓度绘制标准曲线。然后依次测定试剂空白溶液和试样溶液的光谱发射强度，从标准曲线上求得试样溶液中聚二甲基硅氧烷的含量。ICP光谱仪的工作参考条件见表3。

表3 ICP光谱仪的参考工作条件
Table 3 Analytical parameters of ICP for PDMS

参数	RF功率/kW	观测方式	冷却气流量/LPM	辅助气流量/LPM	雾化气压力/psi	蠕动泵转速/(mL/min)	积分时间/s	分析线波长/(nm)
设定值	1.4	水平	20	0.7	50	1.0	10	251.611

2.3 线性范围和方法检出限

本方法在5种基质中的线性范围为0.1~50.0mg/L，方法检出限依据连续测定11次空白溶液时的3倍标准偏差、同时考虑样品的称样量及定容体积等因素得出。方法检出限详见表4。

表4 测定食品中PDMS的方法参数
Table 4 Analytical parameters of ICP-AES for PDMS in foodstuffs

样品	方法检出限/(mg/kg)	线性方程	r
动物肌肉	5.0	$Y = -16410 + 3476X$	≥ 0.995
食用油脂	1.0	$Y = -6318 + 2380X$	≥ 0.995
裹粉	2.5	$Y = -13411 + 44283X$	≥ 0.995
蔬菜	5.0	$Y = -7955 + 2755X$	≥ 0.995
水果	5.0	$Y = -4754 + 2272X$	≥ 0.995

2.4 共存元素的干扰及分析线的确定

通过仪器优化条件筛选以及资料查询^[11,14,17]，确定在

ICP-AES条件下测定17种元素对Si测定的干扰。各元素在Si的3条常见分析线下产生的干扰强度见表5。在食品基质中主要存在铁、锌、钴等元素可能会对Si测定造成干扰，通过模拟一般食品中铁、锌、钴的含量，选择Si标准曲线中点值，即质量浓度20mg/L的Si标准溶液，在其中添加700mg/L的铁、锌和钴，考察这3种元素对Si测定值的干扰情况，结果见表6。结果表明，铁、锌和钴在该质量浓度下不会对Si的测定产生影响。同时，因为在251.611nm波长条件下，Si灵敏度最高，故选择其作为本实验Si测定的分析线。

表5 不同元素对Si测定的干扰强度
Table 5 Interference intensity of different elements for testing Si

干扰元素	Si(251.611nm波长处) 对应强度2500	Si(250.690nm波长处) 对应强度1000	Si(288.158nm波长处) 对应强度1100
Bi	2	—	—
Rh	20	—	—
Zn	15	—	—
Cd	3	—	5
Yb	1	—	—
Fe	8	4	—
Un	2	—	—
Co	—	50	—
Ag	—	6	—
V	—	15	—
Ru	—	26	—
Tm	—	13	—
Os	—	3	—
Cr	—	—	3
Ne	—	—	90
Gd	—	—	46
Al	—	—	50

表6 添加元素干扰实验(n=3)
Table 6 Interference experiments of the elements at various spiked levels (n=3)

Si质量浓度/(mg/L)	添加质量浓度/(mg/L)	Si(251.611nm波长处)强度值	Si(288.158nm波长处)强度值	Si(250.690nm波长处)强度值
20	0	323615	284552	74733
20	700(Fe)	320753	284510	73570
20	700(Zn)	313503	280433	72804
20	700(Co)	319192	283269	73677

2.5 方法回收率和精密度

针对动物肌肉、食用油脂、裹粉、蔬菜和水果等基质进行3水平6平行的添加回收实验，平均回收率在71.2%~122.9%之间，相对标准偏差小于15.0%，样品本底测定值均小于方法检出限，结果见表7。

有机硅在自然界中除聚二甲基硅氧烷外还存在着多种其它有机形态，如：甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、苯基三氯硅烷、二苯基二氯硅烷等，但由表7可知，其他有机态硅对聚二甲基硅氧烷的测定没有明显的影响。

表7 回收率范围和精密度($n=6$)
Table 7 Results of recovery rates and accuracy ($n=6$)

样品种类	样品基质	添加量/ (mg/kg)	回收率范围/%	精密度/%
动物肌肉	鸡肉	5.0	77.27~111.62	14.92
		10.0	79.58~92.72	6.64
		100.0	88.94~99.04	3.85
	猪肉	5.0	71.72~88.89	7.81
		10.0	74.18~96.71	10.88
		100.0	100.52~113.05	4.96
	牛肉	5.0	81.82~100.00	7.87
		10.0	89.67~110.80	8.72
		100.0	99.58~110.00	3.35
食用油脂	大豆油	1.0	77.88~91.71	7.49
		2.0	71.20~75.81	2.80
		10.0	72.30~82.90	5.28
	花生油	1.0	73.73~105.99	14.04
		2.0	78.34~94.47	7.05
		10.0	76.04~83.87	3.73
	无水黄油	1.0	84.50~98.60	5.48
		2.0	81.50~107.90	12.67
		10.0	81.20~92.00	4.77
	棕榈油	1.0	82.95~100.38	8.32
		2.0	74.61~102.90	11.17
		10.0	83.22~115.21	13.02
裹粉	浆粉	2.5	86.34~122.93	11.67
		5.0	86.26~101.41	7.86
		10.0	91.74~101.60	3.78
蔬菜	黄瓜	5.00	85.91~97.86	5.86
		10.0	88.71~100.30	6.41
		100.0	86.64~98.88	3.77
水果	菠萝	5.00	84.77~95.33	4.66
		10.0	91.37~101.30	7.20
		100.0	87.54~96.62	3.52

2.6 实际样品分析

从北京市场上购买9个品牌不同种类的食用油、鸡肉制品以及裹粉类、蔬菜、水果样品进行检测,结果见表8。样品的测定结果均小于国家限量标准,符合卫生规范的要求。

表8 样品测定结果($n=3$)
Table 8 Contents of PDMS in real samples ($n=3$)

样品编号	样品名称	测得PDMS含量/(mg/kg)
1	大豆油1	≤ 1.0
2	初轧橄榄油	≤ 1.0
3	玉米油	≤ 1.0
4	大豆油2	≤ 1.0
5	花生油	≤ 1.0
6	熟制鸡肉块	≤ 5.0
7	生鸡肉	≤ 5.0
8	油炸鸡块1(麦当劳)	≤ 5.0
9	油炸鸡块2(麦当劳)	≤ 5.0
10	裹粉	≤ 2.5
11	黄瓜	≤ 5.0
12	菠萝	≤ 5.0

3 结论

本实验采用航空煤油提取食品样品中可能含有的聚二甲基硅氧烷,经ICP-AES进行测定。该方法前处理过程简单、快捷,适用基质范围广,方法线性范围宽,适合大量样品中聚二甲基硅氧烷的快速、准确定性和定量分析。

参考文献:

- [1] 周卫新, 曾黎明. 聚二甲基硅氧烷的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2007, 35(1): 16-19.
- [2] 任东升, 周志俊. 聚二甲基硅氧烷应用及安全性评估概况[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, 23(2): 181-185.
- [3] GB 2760—2011 食品安全国家标准: 食品添加剂使用标准[S].
- [4] NEAL P, CAMPBELL A D, FIRESTONE D, et al. Low temperature separation of trace amounts of dimethylpolysiloxanes from food[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1969, 46(10): 561-562.
- [5] MCCAMEY D A, IANNELLI D P, BRYSON L J, et al. Determination of silicon in fats and oils by electrothermal atomic absorption spectrometry with in-furnace air oxidation[J]. Analytica Chimica Acta, 1986, 188: 119-126.
- [6] WATANABE N, YASUDA Y, KATO K, et al. Determination of trace amounts of siloxanes in water, sediments and fish tissues by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Science of The Total Environment, 1984, 34(1/2): 169-176.
- [7] DOEDEN W G, KUSIBAB E M, INGALA A C. Determination of dimethylpolysiloxanes in fats and oils[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1980, 57(2): 73-74.
- [8] MOJSIEWICZ-PIENKOWSKA K, LUKASIAK J. Analytical fractionation of silicon compounds in foodstuffs[J]. Food Control, 2003, 14(3): 153-162.
- [9] AOAC Official Method 991.30. Polydimethylsiloxane in pineapple juice atomic absorption spectrophotometric method[S].
- [10] AOCS Recommended Practice Cd 24-95 (Reapproved 2009): Determination of dimethylpolysiloxanes in fats and oils[S].
- [11] ASTM D5185-2005 Test method for determination of additive elements, wear metals, and contaminants in used lubricating oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[S].
- [12] LUGOWSKI S J, SMITH D C, BONEK H, et al. Analysis of silicon in human tissues with special reference to silicone breast implants[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2000, 14(1): 31-34.
- [13] WHITLOCK P W, DEANGLIS A P, ACKLEY K L, et al. Distribution of silicone in tissues of mice of different fibrinogen genotypes following intraperitoneal administration of emulsified poly[J]. Experimental and Molecular Pathology, 2002, 72(2): 161-171.
- [14] 杜钰聘, 莫书伟, 郑淑华, 等. ICP-AES测定鲜果疏等农作物中硅[J]. 光谱实验室, 2009, 26(5): 1215-1218.
- [15] WRÓBEL K, BLANCO-GONZÁLEZ E, SANZ-MEDEL A. Progress with the speciation of aluminum and silicon in serum of chronic renal patients using atomic spectroscopic techniques[J]. Journal of Analytical Atomic Spectroscopy, 1994, 9(3): 281-284.
- [16] MCCONNELL R, MOYER T R, NIXON D, et al. Determination of silicon in breast and capsular tissue from patients with breast implants performed by inductively coupled plasma emission spectroscopy comparison with tissue histology[J]. American Journal of Clinical Pathology, 1997, 107(2): 36-246.
- [17] 钱国贤, 黄鑫泉, 孟广政. 电感耦合等离子体发射光谱图册[M]. 北京: 中国光学学会光谱学会, 1986: 280-281.