

毛细管气相色谱法测定塑料包装及包装内食品中酞酸酯

汪 媛, 朱若华, 陈 惠, 陈明星
(首都师范大学化学系 北京 100037)

摘 要:建立了用毛细管气相色谱-氢火焰离子化检测器测定塑料食品袋及袋内包装食品中5种酞酸酯(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)、邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP))的方法。样品用无水乙醇超声提取,经干燥脱水过0.45 μm 滤膜过滤,直接注入气相色谱仪进行分析。用保留时间定性,外标法定量。5种酞酸酯的回收率为71.5%~125.5%;精密度(RSD)为1.6%~3.2%;DMP、DEP、DBP、DOP和DEHP的检测限分别为0.18、0.13、0.13、0.15和0.14ng。该方法准确度和灵敏度高,样品用量少,前处理简单,可同时测定塑料食品袋及包装内食品中5种酞酸酯。

关键词:毛细管气相色谱;酞酸酯;塑料食品袋;食品

Analysis of Phthalates in Food Bags and Packed Food with Capillary Gas Chromatography

WANG Yuan, ZHU Ruo-hua, CHEN Hui, CHEN Ming-xing
(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037, China)

Abstract: A capillary gas chromatographic method with flame ionization detector (GC-FID) for the detection of the five

收稿日期: 2005-08-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29973026)

作者简介: 汪媛(1947-), 女, 副教授, 研究方向为环境内分泌干扰物质分析、中草药有效成分高灵敏度分离与指纹检测研究。

法与消化法相比,大多数物质的回收率差异不显著,仅有 δ -BHC消化法的回收率显著高于丙酮-石油醚两步萃取法。在此浓度下这两种方法都可满足检测需要,丙酮—石油醚两步萃取法的平均回收率为86.75%~110.3%,RSD为5.98%~11.6%,消化法的平均回收率为91.08~118.8%,RSD为2.01%~9.31%。石油醚一步萃取法各物质的回收率显著低于另两种方法,不适于水产品中六六六、滴滴涕残留的检测。

3.3 在加标浓度为150ng/g时,丙酮—石油醚两步萃取法与石油醚一步萃取法相比大部分物质回收率差异不显著,这与钟艳梅^[8]报导的一致,但这两种方法的回收率均显著低于消化法,消化法在此种加标浓度下仍具有较高的回收率(75.74%~117.7%),RSD在0.67%~6.53%之间。

3.4 在不同加标浓度下丙酮—石油醚两步萃取法和石油醚一步萃取法的回收率变异较大,可能是这两种方法的前处理步骤较多,易造成损失,降低了回收率。而消化法在三种不同加标浓度下回收率能始终保持在一个较高

水平上,批内变异也较小,可用于水产品中六六六、滴滴涕残留检测的前处理。

参考文献:

- [1] 潘建国,王开发.微量提取结合毛细管柱气相色谱法测定茶叶中六六六、滴滴涕残留量的探讨[J].光谱实验室,2002,19(1):78-81.
- [2] 杨书良,种宏国.GC法测定川芎等七味中药中六六六残留量[J].中草药,2002,33(5):423-425.
- [3] 程雪梅.毛细管气相色谱法测定食品中六六六、滴滴涕农药残留[J].热带农业工程,2003,(1):23-26.
- [4] 李军.超声提取—气相色谱法测定覆盖区土壤中的六六六和滴滴涕[J].岩矿测试,2003,22(12):248-253.
- [5] M L Menone. PCBs and organochlorines in tissues of silverside (*Odontesthes bonariensis*) from a coastal lagoon in Argentina[J]. Environ Contam Toxicol, 2000, 38(2): 202-208.
- [6] I Silgner. Microwave assisted extraction of organochlorine pesticides from sediments and its application to contaminated sediment samples[J]. Fresenius J Anal Chem, 1998, 36(3): 120-124.
- [7] GB/T5009-2003[S]. 中华人民共和国国家标准.
- [8] 钟艳梅,苏广健.改进萃取法测定茶叶中的六六六、滴滴涕[J].广州食品工业科技,2002,18(2):45-47.
- [9] 杨惠芬.食品卫生理化检验标准手册[M].中国标准出版社,1998.200-208.

phthalates (dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), di-n-butyl phthalate (DBP), di-n-octyl phthalate (DOP), and di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)) respectively in food-packaging bags and the packed food was developed. The food-packaging bags were extracted with ethanol by ultrasonic. The supernatant was dehydrated and filtrated through membrane with 0.45 μm diameter. The filtrate was injected into the GC system for analysis. Retention times of the peaks could be used for qualitative analysis. External standard method was used for quantitative analysis. The recoveries of the five phthalates were between 71.5% and 125.5%. The relative standard deviations were between 1.6% and 3.2%. The detection limits of the method were: 0.18 ng for DMP, 0.13 ng for DEP, 0.13 ng for DBP, 0.15 ng for DOP and 0.14 ng for DEHP, respectively. The method presents the advantages of high precision, high sensitivity, small sample size, and simple pretreatment. The method can be used to test the five phthalates respectively in food-packaging bags and the packed food.

Key words: capillary gas chromatography; phthalates; food-packaging bags; packed food

中图分类号: 0657.71

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)07-0195-04

酞酸酯(邻苯二甲酸酯, PAEs)类化合物是应用于塑料工业的主要增塑剂和软化剂,其作用是增大塑料的可塑性和韧性,提高塑料强度,含量可达终产品的50%。由于酞酸酯类增塑剂与塑料基质之间没有形成化学共价键,而是以氢键和范德华力连接,彼此保持各自独立的化学性质,因而在接触到包装食品中所含的水、油脂等或受热时,便会溶出,而且塑料中的酞酸酯增塑剂含量越高,可能被溶出的数量越多^[1]。大量的研究证实,酞酸酯对动物和人均有慢性毒性、致突变、致癌作用以及生殖与发育毒性,是目前全球范围内最广泛存在的化学污染物之一。国内外关于酞酸酯在环境中分布的研究已较为深入^[2,3],但酞酸酯通过各种途径污染食品的现象还没有引起足够的重视。本文采用毛细管柱气相色谱(GC-FID)技术^[4,5],对11种不同品牌塑料食品袋及包装内食品中酞酸酯的溶出进行了定量分析。以期了解塑料食品袋在使用过程中酞酸酯向食品转移可能造成的污染状况。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

Agilent 6890N GC型毛细管气相色谱仪、FID检测器、CX-250型超声波清洗仪。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)、邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)购自国家环保局标样研究所;异辛烷、乙酸乙酯、无水乙醚、正己烷、甲醇、乙醇均为AR级。

1.2 标准溶液的配制

准确称取DMP、DEP、DBP、DOP和DEHP标准品各0.1000g,分别用甲醇稀释定容为10ml,配制成10000mg/L的单标储备液。分别移取上述5种单标储备液各1ml,用甲醇定容为10ml,配制成1000mg/L混合标准储备液。上述溶液再逐级用甲醇稀释至所需要浓度。

1.3 气相色谱条件

Agilent 6890N气相色谱仪,载气: N_2 ;流量:0.8ml/min;色谱柱:HP-5MS毛细管柱(30.0m $\times$ 320 μm $\times$ 0.25 μm);进样方式:手动、不分流;进样量:1~5 μl ;进样口温度:250;检测器:FID,300;柱压:6.07psi(恒压);升温程序:150(3min)、(15/min) $\rightarrow$ 300(4min)。

1.4 样品前处理

包装袋样品:称取不同品牌塑料食品袋样品0.5g,剪成碎片放入具塞三角瓶中,用20ml无水乙醇浸泡24h,超声提取3次,15min/次。再经无水 Na_2SO_4 除水、过滤、水浴蒸发浓缩,浓缩液过0.45 μm 一次性微孔滤膜,无水乙醇定容15ml备用。

溶液样品:取0.1g样品(有色样品,先加活性炭颗粒振摇脱色,离心过滤),加无水乙醇10ml,摇匀,再加入2g无水 Na_2SO_4 脱水,上清液经0.45 μm 一次性微孔滤膜过滤,滤液供测定用。

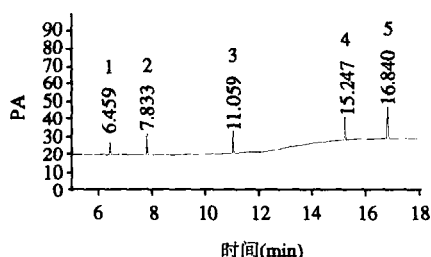
2 结果与分析

2.1 所测组分的分离情况

取PAEs混合标准溶液直接进样。在上述色谱条件下,5种化合物得到较好的分离,经单个标准样品定性,其出峰顺序依次为邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和邻苯二甲酸二辛酯,全程分离时间17min,分离效果见图1。

2.2 线性范围、检出限和精密度

取0.05、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0g/L的6种酞酸酯的混合标准溶液,用1.3节的GC-FID条件进行测定。以峰面积Y对标样质量X进行线性回归,得各化合物的回归方程、相关系数、线性范围和最低检出限见表1。重复测定0.1g/L混合标准溶液6次,检验方法的精密度,DMP、DEP、DBP、DOP和DEHP的相对偏差RSD分别为1.6%、2.7%、2.4%、3.2%和2.9%,



0.5mg/ml, 进样体积 1 μ l, 1-DMP、2-DEP、3-DBP、4-DEHP、5-DOP。

图1 酞酸酯的GC-FID色谱图

Fig.1 The gas chromatogram of PAEs standard solution

表1 回归方程和线性关系

Table 1 Regression equation, correlation coefficient and limits of detection of PAEs

酞酸酯	回归方程	相关系数 (n=6)	线性范围 (μ g)	检测限 (S/N=3)
D M P	$Y=304.92X+0.6430$	0.99995	0.05~1.0	0.18ng
D E P	$Y=400.12X+1.4986$	0.99994	0.05~1.0	0.13ng
D B P	$Y=327.46X+0.5197$	0.99983	0.1~1.0	0.13ng
D O P	$Y=206.23X+1.1073$	0.99928	0.1~1.0	0.15ng
D E H P	$Y=485.42X+3.7116$	0.99967	0.1~1.0	0.14ng

均小于5%，表明该方法满足仪器分析的误差要求。

2.3 样品分析

2.3.1 干扰的排除

实验中应避免使用塑料制品，接触过塑料制品的试剂、蒸馏水、去离子水均存在严重干扰，所以实验前对试剂、实验用水、玻璃仪器等必须进行净化处理，所用的玻璃器皿需要用清洁剂洗，再水洗、丙酮洗，然后用重蒸的正己烷和二氯甲烷清洗两次，在400℃焙烘10h。并且测定试剂空白，进行比较和扣除。

2.3.2 样品提取条件的选择

准确称取0.5g包装袋样品，分别以正己烷、丙酮、无水乙醇和甲醇为提取剂，采用水浴振荡和超声

提取两种方式进行提取。处理后的提取液，经GC-FID测定，提取的酞酸酯结果见表2。从表2可以看出，超声提取法比水浴振荡提取效果好，而且操作方便。使用无水乙醇和正己烷作为提取剂，提取酞酸酯的总量要远远高于其他两种溶剂，但用正己烷提取样品，低浓度时干扰物质比较多，所以选择无水乙醇作为提取剂。我们又将无水乙醇超声提取结果与样品用新蒸出的四氢呋喃溶液全溶后酞酸酯测定的结果进行了比较，后者因将塑料中其它添加剂如抗氧化剂或紫外线吸收剂溶出，溶出物质过多，样品干扰增大，提取率降低。因此，本实验采用无水乙醇作为提取剂超声法提取样品中的酞酸酯。

表2 不同提取方式和提取剂对样品中酞酸酯的提取结果(μ g/0.5g)

Table 2 Effects of isolation approaches and extractants on extraction of PAEs(μ g/0.5g)

提取方式	提取溶剂	D E P	D B P	D E H P	RSD%(n=4)
水浴振荡 30	正己烷	63.5	320.5	46.3	6.4
	丙酮	-	46.5	36.1	10.1
	甲醇	11.6	84	16.5	7.8
	乙醇	73.5	338.5	52.5	5.6
超声提取	正己烷	122	877.1	128.7	5.7
	丙酮	-	81	52.2	7.2
	甲醇	35.6	110.5	47	4.9
	乙醇	168	855	243	4.6
四氢呋喃+乙醇		86.0	492.3	111.5	5.1

注：“-”表示未检测。

2.3.3 实际样品分析

应用所建立的方法，对11种塑料食品袋和包装内食品进行5种酞酸酯测定，结果见表3和图2。实验结果显示，不同塑料食品袋中含有酞酸酯的种类和含量均不同，在食品中溶出的种类和含量也不同。有些食品，如白醋和黄酒样品均检出DMP，而在它们的塑料包装袋样品中却没有检出，这可能是由食品的生产加工、运输或

表3 样品分析结果(mg/g, n=5)

Table 3 Determination results of samples(mg/g, n=5)

样品	产地	D M P	D E P	D B P	D O P	D E H P
原浆酒	贵州茅台镇	-	-	-	-	-
原浆酒袋	同上	-	-	0.76	-	2.93
白米醋	北京龙门	0.33	0.22	-	-	-
白米醋袋	同上	-	0.35	2.41	-	0.35
来福白醋	山西清徐	0.17	-	0.12	-	-
来福白醋袋	同上	-	-	0.71	-	-
枫泾黄酒	上海	0.37	0.68	0.17	-	-
枫泾黄酒袋	同上	-	0.34	1.71	-	0.49
北京二锅头	北京	-	-	-	-	-
娃哈哈维C可乐	杭州娃哈哈集团	0.05	-	0.08	-	-
白色塑料包装袋	不详	-	-	0.52	-	1.25

注：“-”表示未检测。

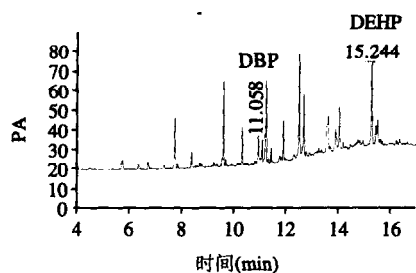


图2 塑料袋样品测定色谱图

Fig.2 The chromatogram of food packaging bag GC-FID conditions are the same as that in Fig.1

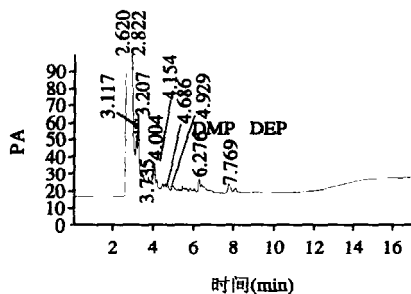


图3 白米醋样品测定色谱图

Fig.3 The chromatogram of rice vinegar GC-FID conditions are the same as that in Fig.1

贮存过程中引入。我们还测得食品中酞酸酯类增塑剂的含量与贮存时间没有明显的相关性,这可能是由于影响增塑剂向食品中迁移的因素较多,除了贮存时间外,还与贮存温度以及塑料包装材料中增塑剂的含量有关。

2.3.4 回收率试验

在上述实际样品中加入酞酸酯类混合标准溶液中间液,测定回收率,结果见表4。由表4可见各物质回收率在71.5%~125.5%之间,RSD%(n=5)为3.87~9.25,可满足实际测定需要。

3 结论

采用无水乙醇超声提取、GC-FID测定塑料制品中5种酞酸酯的方法与前人建立的填充柱气相色谱法和高效液相色谱法相比,具有样品前处理简单、耗用试剂少、灵敏度及回收率高、重现性好等诸多特点。

酞酸酯类化合物对环境的污染及对内分泌的干扰已引起人们的普遍关注。我国已制定有食品容器、包装

表4 样品加标回收率(n=5)

Table 4 Recovery of samples (%) (n=5)

样品	DMP	DEP	DBP	DOP	DEHP
原浆酒	107.5	76.7	89.0	108.1	97.0
原浆酒袋	111.0	96.7	111.3	112.1	104.2
白米醋	116.7	100	102.2	99.8	102.4
白米醋袋	103.3	96.7	123.1	117.7	104.8
来福白醋	108.3	76.6	97.8	115.3	95.2
来福白醋袋	94.8	101.4	109.1	98.6	100.3
枫泾黄酒	116.7	111	92.3	111.3	83.6
枫泾黄酒袋	111.0	96.7	111.3	112.1	104.2
娃哈哈维C可乐	101.2	112.2	112.1	125.5	107.8
北京二锅头	83.3	77.7	71.5	98.4	84.8
白色塑料包装袋	107.22	120.19	90.60	88.85	99.4

材料用助剂的使用卫生标准(GB9685-94),对食品容器、包装材料用助剂的品种、使用范围和最大使用量均作了规定,其中DBP和DOP的最大允许使用量分别是35%和50%,但尚未制定食品中的最大允许含量。实验研究结果发现,食品包装材料中的增塑剂会迁移进入食品中。因此,对增塑剂进行食品卫生的安全性评价,制定食品中增塑剂的最大允许量及每人每日允许摄入量(ADI值)非常必要。为保护使用者的健康,防止溶出的酞酸酯类化合物在体内造成慢性蓄积,建议人们不要食用塑料食品袋盛装的直接入口的食品。

参考文献:

- [1] Kambia K, Dine T, Gressier B, et al. High-performance liquid chromatographic method for the determination of di(2-ethylhexyl) phthalate in total parenteral nutrition and in plasma[J]. J Chromatogr B, 2001, 755: 297-303.
- [2] A Go 'mez-Hens M, Aguilar C. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22(11): 847-857.
- [3] Li Xiujuan, Zeng Zhaorui, Chen Yin, et al. Determination of phthalate acid esters plasticizers in plastic by ultrasonic solvent extraction combined with solid-phase microextraction using ionic liquid[J]. Talanta, 2004, 63: 1013-1019.
- [4] Shen Haoyu. Simultaneous screening and determination eight phthalates in plastic products for food use by sonication-assisted extraction/GC-MS methods[J]. Talanta, 2005, 66(3): 734.
- [5] Hiroyuki T, Kaori S, Yuki Y, et al. Simultaneous determination of phosphate esters and phthalate esters in clean room air and indoor air by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 519: 213-218.