

# 食品塑料袋中DEHP气相色谱 检测方法的建立

张双灵<sup>1,2</sup>, 徐仰丽<sup>1</sup>, 王世清<sup>1</sup>

(1. 莱阳农学院 山东 青岛 266109; 2. 青岛市现代农业质量与安全工程重点实验室 山东 青岛 266109)

**摘要:** DEHP是塑料中常用的增塑剂之一, 直接与内装高脂食品接触时, 能够从塑料中迁移到内装食品中, 造成内装食品的污染。DEHP对人体系统有不良影响, 具有致畸、致癌的作用。本实验对各种材质(PVC、PE、PP、PS等)的食品塑料袋中DEHP的测定进行了较为系统的研究, 采用气相色谱法, FID检测器, 对DEHP进行测定。本方法检出限为 $3.38 \times 10^{-3}$  mg/kg, 加标回收率为90.7%~105.1%, 能够满足各种材质食品塑料袋中低浓度至高浓度DEHP含量测定的需要。

**关键词:** DEHP; 气相色谱; 食品安全; 检测

## Establishment of DEHP Determination in Plastic Food Bags by GC

ZHANG Shuang-ling<sup>1,2</sup>, XU Yang-li<sup>1</sup>, WANG Shi-qing<sup>1</sup>

(1. Laiyang Agricultural College, Qingdao 266109, China;

2. Key Lab for Modern Agricultural Quality and Safety Engineering, Qingdao 266109, China)

**Abstract:** DEHP (Diz-ethylhexyphthalate) is widely used as plasticizer in determination of plastic materials and could contaminate the innerly packed food by packaging material migration when contacting the food. However DEHP is harmful to human health. This essay generally studied the methods of DEHP to determine food bags of different material such as PVC, PE, PP, PS etc. by means of GC and FID detector. Results showed that the determining limit is  $3.38 \times 10^{-3}$  mg/kg and the recovery rate of the method lies between 90.7% and 105.1%. This method can be used to determine low to high levels DEHP in food bags.

**Key words:** DEHP; GC; food safety; determine

中图分类号: TC814.252

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)08-0341-04

食品包装材料直接接触食品, 其卫生安全性是保障食品安全卫生的一个重要方面, 2005年发生的“保鲜膜风波”敲响了塑料包装材料污染食品的安全性警钟。邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(Di-2-ethylhexyl phthalate, DEHP)是少数几种允许用于食品级塑料包装材料的增塑剂中的一种, 应用非常广泛, 其在塑料中含量可达60%。增塑剂是小分子物质, 与内装食品直接接触时, 能够迁移到食品中, 造成内装食品的污染。含量越高, 迁移可能性越大<sup>[1]</sup>。DEHP对人体具有致畸、致癌等作用<sup>[2-4]</sup>, 因而, 对各种材质食品塑料袋中DEHP进行准确测定是保障塑料材料安全乃至食品消费安全的重要步骤。

本实验对各种材质(PVC、PE、PP、PS等)食品塑料袋中增塑剂DEHP的测定进行了较为系统的研究, 建立了DEHP检测的气相色谱法。方法简单、快速、准

确, 适用性较强, 对设备要求低, 适用于各种食品塑料袋中DEHP的测定, 本方法的建立对于保障塑料包装材料在直接接触食品时的卫生安全性具有重要意义。

### 1 材料与方法

#### 1.1 仪器

GC-2010(FID检测器) 日本岛津; GCD-300A全自动氢气发生器; SPB-3全自动空气源; RE-52B旋转蒸发器; SZF-06粗脂肪提取仪; KQ-500B超声波清洗器; 电热恒温水浴锅 龙口先科仪器公司; 电热鼓风干燥箱(502型) 龙口先科仪器公司。

#### 1.2 试剂

邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(A.R) 上海凌峰化学试剂有限公司; 其他均为国产分析醇试剂。

#### 1.3 其它

收稿日期: 2006-07-09

作者简介: 张双灵(1974-), 女, 讲师, 博士研究生, 主要从事农产品质量安全检测与控制研究。

各种材质食品塑料袋取自附近各大超市和农贸市场。

#### 1.4 气相色谱分析条件

不锈钢填充柱:1MX3mmI.D,固定液SE-30 10%,ShimaLiteW(AW-DMCS)60~80目。程序升温:250(0min),20/min 290(7min)。检测器温度:270,气化温度:260。N<sub>2</sub>流速:32ml/min,H<sub>2</sub>流速:20ml/min,Air流速:300ml/min。进样量:3μl。

#### 1.5 标准曲线的制作

精密量取DEHP 4.06ml于100ml容量瓶中,用甲醇定容。配成DEHP含量40000μg/ml的DEHP使用液。

分别吸取0.0、0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、3.0ml DEHP使用液于1~7号试管中,用甲醇定容至5ml。配成浓度分别为0.0、800、1600、4000、8000、16000、24000μg/ml的标准系列溶液备用。以保留时间定性,峰面积定量,制作DEHP峰面积-浓度标准曲线。

#### 1.6 样品处理与测定

1.6.1 将样品依次用脱脂棉沾取去离子水、乙醚擦洗干净,剪成2mm×2mm大小的细小碎片备用。

#### 1.6.2 超声波提取

称取2.0000g样品,置于250ml具塞锥形瓶中。准确加入30.0ml提取溶剂,置于KQ-500B型超声波清洗器中,超声提取20min后,过滤,挥干溶剂后,用甲醇将残留物转移至10ml容量瓶中并定容。进样量3μl,按上述标准曲线得出样品中DEHP含量。

#### 1.6.3 索氏提取

称取2.0000g样品,置于SZF-06粗脂肪提取仪的抽提筒中,加入乙醚30ml抽提。挥干溶剂后,用甲醇将残留物转移至10ml容量瓶中并定容。进样量3μl,按上述标准曲线得出样品中DEHP含量。

计算公式:

$$y = \frac{A \times 10}{W}$$

式中,y为塑料中DEHP的含量,单位mg/kg,A为由标准曲线上查出的DEHP含量,单位μg/ml,W为塑料质量,单位g。

## 2 结果与分析

### 2.1 色谱条件的选择与定量方式的确定

由于塑料中增塑剂成分复杂,为了使DEHP不受其它成分的影响,本方法选用了程序升温方式,并采用外标法定量。在选定的色谱条件下,得到的标准品和样品的气相色谱图分别见图1、2。

### 2.2 工作曲线范围

结果表明,在0.0~24000μg/ml范围内,邻苯二甲

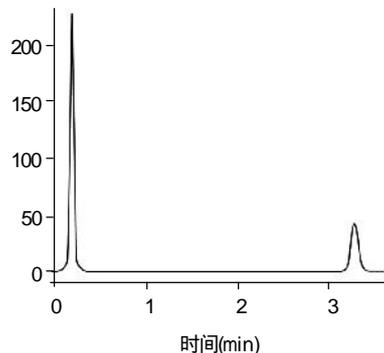


图1 DEHP标准品气相色谱图

Fig.1 Chromatogram of DEHP standard

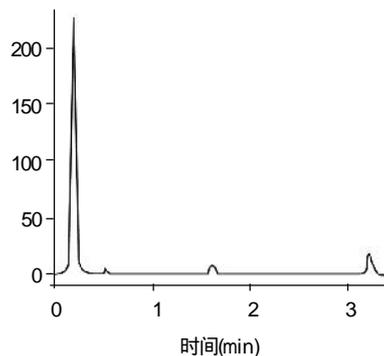


图2 DEHP样品气相色谱图

Fig.2 Chromatogram of DEHP sample

酸二(2-己基己基)酯标准曲线拟合良好, $y=20.638x - 1782.7$ , $R^2=0.9999$ 。

### 2.3 提取溶剂的选择

超声波提取耗费时间短,操作简便,快速,所以溶剂选择实验采用超声波提取方式。

用量筒依次准确量取乙醚、三氯甲烷、正己烷、甲醇各30ml,按照前述样品处理方法,超声提取20min,根据DEHP测得量计算出提取率来比较三种溶剂的提取效果,实验结果见表1。

表1 不同溶剂提取DEHP试验结果  
Table 1 Result of DEHP extraction using different solvent

溶剂	质量(g)	测得量(μg/ml)	提取量(μg)	提取率(mg/kg)
乙醚	2.0512	557.4492	5574.492	2717.674
三氯甲烷	2.0572	527.872	5278.72	2565.973
正己烷	2.033	475.2209	4752.209	2337.535
甲醇	2.0011	257.4906	2574.906	1286.745

由表1可见,四种溶剂中,乙醚提取率最高,因此,选用乙醚为提取溶剂。

### 2.4 提取时间及提取方式的选择

按照前述样品处理与测定方法,分别将处理好的样品用乙醚超声提取10、15、20、25、30、35、40min;索氏提取2、4、6、8、10、12、14h,实验结果

表2 提取时间及方式对实验结果的影响  
Table 2 Influence of DEHP extraction time and means

时间(min)	超声波提取		时间(h)	索氏提取	
	提取量( $\mu\text{g}$ )	提取率(mg/kg)		提取量( $\mu\text{g}$ )	提取率(mg/kg)
10	4443.879	2220.274	2	5032.512	2507.355
15	5497.877	2743.725	4	9408.013	4692.042
20	5574.492	2717.674	6	9099.011	4533.412
25	4159	2074.832	8	5537.58	2758.996
30	3714.797	1853.044	10	5427.907	2709.618
35	3605.327	1801.583	12	6138.245	3065.291
40	3552.768	1773.015	14	5868.468	2934.234

表4 标准测定的精密度(n=3)  
Table 4 Precision of standard (n=3)

标准浓度( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	n	标准峰面积	平均值	标准偏差	相对标准偏差RSD(%)
800	1	14033.000	12961.75	997.9783	7.7
	2	12058.323			
	3	12793.927			
1600	1	28315.400	28046.82	1408.038	5.0
	2	29301.217			
	3	26523.831			
4000	1	84045.297	80950.63	2715.953	3.3
	2	79843.379			
	3	78963.211			
8000	1	164271.048	157748.3	7435.483	4.7
	2	159321.921			
	3	149651.987			
16000	1	328542.094	320902.1	15632.16	4.9
	2	331245.000			
	3	302919.234			
24000	1	492813.256	488610.7	4753.522	0.1
	2	489567.123			
	3	483451.657			

见表2。

由表2可见,超声提取20min内,提取率逐渐上升,随着提取时间的延长,会有部分DEHP随溶剂挥发,造成测定结果的偏低,因而,超声提取的最佳时间为20min,提取率最高为2717.674mg/kg。

索氏提取4h内,提取率稳步升高,4h后,会有部分DEHP的损失,造成测定结果的偏低。因而,索氏提取的最佳时间为4h,提取率最高为4692.042mg/kg。

另外,由表2可以看出,索氏提取4h的提取率要远远高于超声20min的提取率。因而,本实验选用索氏提取方式,提取时间4h。这一结果与有些学者研究结论有出入<sup>[5]</sup>,这可能与选用超声提取装置有关,本实验选用KQ-500B超声波清洗器。

## 2.5 回收率的测定

本方法回收率主要用来评价样品前处理过程中的损失。分别称取适量样品于脂肪提取仪的抽提桶中,加入适量标准溶液,测其回收率。实验结果见表3。

从表3可以看出,本方法回收率为90.7%~105.1%,

表3 回收率测定  
Table 3 Recovery determination

加标量( $\mu\text{g}$ )	本底含量( $\mu\text{g}$ )	测得量( $\mu\text{g}$ )	回收率(%)
2000	19318.301	118570.101	91.7
4000	18643.541	22272.617	90.7
8000	19255.738	27360.288	101.3
16000	17869.798	33540.398	97.9
40000	18656.964	60687.672	105.1

能够满足样品提取测定需要。

## 2.6 精密度实验

分别对标准品及样液按前述色谱条件,平行进样三次,根据测得峰面积计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差,分析其测定的精密度。实验结果见表4、表5。

由表4、表5可以看出:标准品的精密度较高,除了第一组为7.7%外,其它几组都小于5%。样品测定的精密度为6.3%,符合检测的要求。

## 2.7 方法检出限

以信噪比(S/N)为3条件下相对应的浓度定为检出

# 广州市 26 种水果中硒含量特征分析

余光辉, 温琰茂, 何树悠, 张磊  
(中山大学环境科学与工程学院 广东 广州 510275)

**摘要:** 通过酸消解, 原子荧光-氢化物发生法测定了广州市 26 种市售水果中硒的含量, 由标准物质(GBW08551 猪肝)和回收率控制检测质量。结果表明, 不同水果中硒含量有较大差异, 含量范围为 1.03 ~ 13.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 平均含量为 4.97  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。不同类型水果中硒含量变化特征是: 热带亚热带水果(6.03  $\pm$  2.59  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) > 浆果类(5.53  $\pm$  0.87  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) > 仁果类(5.18  $\pm$  0.33  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) > 核果类(4.78  $\pm$  0.97  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) > 柑橘类(3.92  $\pm$  0.50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) > 瓜果类(3.43  $\pm$  0.94  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )。  
**关键词:** 水果; 硒; 含量

## Analysis of Selenium Contents of 26 Kinds of Fruits in Guangzhou City

YU Guang-hui, WEN Yan-mao, HE Shu-you, ZHANG Lei  
(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** Selenium contents in various fruits from the Guangzhou city, Guangdong province, were determined after acid digestion by hydride generation atomic fluorescent spectrometry. All fruits were sampled from supermarkets and terminal markets.

收稿日期: 2006-07-07

基金项目: 广东省重点科技资助项目(2KM06505S); 广东省环保局科技攻关资助项目(026-423009)

作者简介: 余光辉(1976-), 男, 博士, 研究方向为水土环境与食品安全。

表5 样品测定的精密度(n=8)  
Table 5 Precision of sample (n=8)

样品号	样品峰面积	平均值	标准偏差	CV(%)
1	35014.602			
2	35909.398			
3	42530.500			
4	36435.987	37915.63	2379.79	6.3%
5	39234.231			
6	38143.890			
7	39003.000			
8	37053.463			

限, 计算得到本方法的检出限为  $6.76 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{ml}$ , 折合成样品中的检出限为  $3.38 \times 10^{-3} \text{mg}/\text{kg}$ 。

### 2.8 样品测定

选取不同超市不同材质食品塑料袋为待测样品, 依据上述方法将样品处理后进样测定。结果表明: 在选定的测定条件下, 基本无干扰峰; 不同食品塑料袋中, DEHP 含量不同, 测定结果见表 6。

### 3 结论

本检测方法实用性强, 专一性高, 是目前各种材质食品塑料袋中 DEHP 准确快速的检验方法。其检出限

表6 样品测定  
Table 6 Sample determine

编号	1	2	3	4	5
DEHP 含量 (mg/kg)	未检出	6680.744	3709.842	2526.124	1723.000

低, 回收率高, 能够满足塑料中低浓度至高浓度 DEHP 测定的需要。

### 参考文献:

- [1] COLUAS A E, ANIFANTAKI K I, KLIQLIS D G, et al. Migration of di-(2-ethylhexylexyl) adipate plasticizer from food-grade polyvinyl chloride film into hard and soft cheeses[J]. Journal of Dairy Science, 2000, 83(8): 1712-1718.
- [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] KOCHHM. Internal exposure of nursery-school children and their parents and teachers to di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)[J]. Environmental Health, 2004, 207: 15-22.
- [5] 刘丽, 牟峻, 杨左军, 等. 聚氯乙烯塑料中增塑剂的气相色谱/质谱法分析[J]. 分析化学, 2002, 30(3): 289-291.