

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%<sup>[7]</sup>,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 PAEs 会迁移进入食品、药品中,因此,对 PAEs 进行食品、药品卫生的安全性评价,制定其中 PAEs 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 PAEs 在体内造成慢性蓄积,建议人们不要使用塑料输液器材、塑料袋装葡萄糖液,以免使疾病雪上加霜,同时建议不要食用塑料食品袋盛装的直接入口的食品。

## 参考文献

- [1] 赵振华. 环境化学, 1991, 10(3):64-68
- [2] K. Kambia, T. Dine, B. Gressier, A.F. Germe, M. Luyckx, C. Brunet, L. Michaud, F. Gottrand, J. Chromatogr. B 755 (2001)297
- [3] X. Li, Z. Zeng, Y. Chen, Y. Xu, Talanta 63 (2004) 1013
- [4] K. Mitani, S. Narimatsu, F. Izushi, H. Kataoka, J. Pharm. Biomed. Anal. 32 (2003) 469
- [5] A. Goñamez-Hens, M. Aguilar-Caballeros. Trends in Analytical Chemistry. 2003, 22(11):847-857
- [6] Xiujuan Li, Zhaorui Zeng, Yin Chen, Ying Xu, Talanta. 63(2004)1013
- [7] 杨惠芬, 李明元, 沈文. 食品理化检验标准手册. 北京: 中国标准出版社, 1997

# 毛细管气相色谱法测定塑料包装及其内食品中酞酸酯

陈惠 汪瑗 朱若华 杨永丽 陈明星

(首都师范大学化学系 北京 100037)

E-mail: chenh16@sohu.com

**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0.18ng、0.13ng、0.13 ng、0.15ng和0.14 ng。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; 食品包装袋

中图分类号 0657.7\*1

## Analysis of Phthalates in Food-Packaging Bags and the Food by Capillary Gas Chromatography

Chen Hui, Wang Yuan, Zhu Ruohua, Yang Yongli, Chen Mingxing

(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 phthalates (dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), di-n-butyl phthalate (DBP), di-n-octyl phthalate (DOP), di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)) in food-packaging bags and the 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 applied 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 were 0.18ng for DMP, 0.13ng for DEP, 0.13ng for DBP, 0.15ng for DOP and 0.14ng for DEHP, respectively. The method presented the advantages of high precision, high sensitivity, small sample size, and simple pretreatment. The method can be used to test the five phthalates in food-packaging bags and the food.

**Key words** Capillary gas chromatography; phthalates; food-packaging bags

## 1 引言

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%<sup>[1]</sup>。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,因而在接触到包装食品中所含的水、油脂等时,便会溶出,并且塑料中的酞酸酯增塑剂含量越高,可能被溶出的数量

收稿日期:2005-08-17

作者简介:陈惠(1979-),在读硕士研究生,从事酞酸酯色谱分析研究工作。

现代科学仪器 2006 1

101

越多<sup>[2]</sup>。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,是全球范围内最广泛存在的化学污染物之一<sup>[3]</sup>。目前关于酞酸酯在环境中分布的研究已较为深入<sup>[2-5]</sup>,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,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。考察了塑料食品袋在使用过程中酞酸酯向食品转移的污染状况。

## 2 试验部分

### 2.1 仪器和试剂

Agilent 6890N GC 型毛细管气相色谱仪,FID检测器,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)。异辛烷、乙酸乙酯、无水乙醚、正己烷、甲醇、乙醇均为AR级。以甲醇为溶剂。配制DMP、DEP、DBP、DOP和DEHP10000mg/L的单标储备液,再逐级用甲醇稀释至所需要浓度。

### 2.2 气相色谱条件

Agilent 6890N 气相色谱仪,载气:N<sub>2</sub>;流量:0.8 mL/min;色谱柱:HP-5MS毛细管柱(30.0m×320μm×0.25μm);进样方式:不分流;进样量:1-5μL;进样口温度:250 ;检测器:FID,300 ;升温程序:150 (3min)、(15 /min) 300 (4min)。

### 2.3 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24小时,超声提取3次,15min/次。再经无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>脱水、过滤、水浴蒸发浓缩,浓缩液过0.45μm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10 mL,摇匀,再加入2g无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>脱水,上清液经0.45μm一次性微孔滤膜过滤,滤液供测定用。

## 3 结果与讨论

### 3.1 色谱定量性能

取PAEs混合标准溶液直接进样。色谱分离效果如图1所示。经鉴别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。

在进样量0.05~1.0μg范围内,各酞酸酯含量与峰面积的线性相关系数均在0.9993~1.0000之间,相对标准偏差在1.6%~3.2%,N/S =3情况下检出限在0.13-0.18ng/ml。

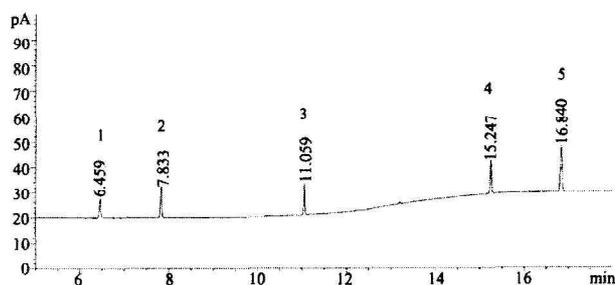


图1 酞酸酯的GC-FID色谱图

### 3.2 样品分析

#### 3.2.1 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。

#### 3.2.2 样品提取条件的选择

分别考察不同提取剂正己烷、丙酮、无水乙醇、甲醇以及四氢呋喃,采用水浴振荡和超声提取两种方式提取。发现超声提取法比水浴振荡提取效果好,而且操作方便。无水乙醇和正己烷,提取效果远远好于其他几种溶剂,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。

#### 3.2.3 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1。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。

表1 样品分析结果(mg/g, n=5)

样品	产地	DMP	DEP	DBP	DOP	DEHP
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

—检测结果低于检出限

### 3.2.4 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2。由表2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。

表2 样品加标回收%(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

## 4 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所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,但尚未制定食品中的最大允许含量。本实验研究再(首)次证明,食品包装材料中的增塑剂会迁移进入食品,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,同时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] 赵振华. 环境化学, 1991, 10(3):64-68
- [2] M.J. Silva, N.A. Malek, C.C. Hodge, J.A. Reidy, K. Kato, D.B. Barr, L.L. Needham, J.W. Brock, J. Chromatogr. B 789 (2003)393
- [3] K. Mitani, S. Narimatsu, F. Izushi, H. Kataoka, J. Pharm. Biomed. Anal. 32 (2003) 469
- [4] A. Go' mez-Hens, M. Aguilar-Caballeros. Trends in Analytical Chemistry. 2003, 22(11):847-857
- [5] Xiujuan Li, Zhaorui Zeng, Yin Chen, Ying Xu, Talanta. 63(2004)1013

# 欢迎订阅《现代科学仪器》双月刊

主办单位:中国分析测试协会

《现代科学仪器》是在国家有关领导人和著名科学家的指导和大力支持下诞生的,是国内唯一以介绍和评论国内外科学仪器为主的综合性的全国性的科技期刊。

本刊为中国科技核心期刊、中国科技论文统计源期刊,被中国核心期刊(遴选)数据库收录、中国学术期刊综合评价数据库全文收录、中国学术期刊(光盘版)全文收录、中国期刊网全文收录、《万方数据-数字化期刊群》全文收录、国家科技图书文献中心收录。

多年来,本刊坚持学术性、适用性和指导性为一体,技术与经济贸易相结合的方针,获得了各方面的好评。许多专家、学者和读者认为本刊是国内权威性的科学仪器论坛,也是一份具有参考价值的指南。对管理人员、仪器选购人员、仪器用户及仪器研制人员的决策都起着重要作用。

本刊宗旨:荟萃全球信息,评介世界仪器,发挥导向作用,为促进中国仪器事业的发展服务。

主要内容:对国内外仪器进行综述和评论;及时介绍现代仪器国际前沿的动态和成果;报道国内外仪器研制成果,交流仪器升级改造、选购、使用和维护保养等方面

的知识和经验;各种仪器的应用论文及仪器的介绍。

读者对象:各行各业实验室、试验室、研究室应用仪器的科技人员及购置仪器设备的管理人员;从事高技术及其产品研制开发的科技人员;各级有关管理决策人员;大专院校师生等。

发行范围:国内外公开发行。双月刊10元/期,60元/年。国内统一刊号:CN11-2837/TH,国际刊号:ISSN1003-8892,国内邮发代号:82-65,国外发行代号:4536BM。

读者可到全国各地邮局订阅(邮发代号82-65),亦可直接向编辑部订阅。银行汇款(开户银行:交通银行北京万寿寺支行,帐号:110060871012015013955,户名:北京华夏大成科学仪器技术有限公司),邮局汇款:北京市西三环北路27号 理化实验楼512室 本刊编辑部。

邮编:100089

电话:010-68410135 68422478 传真:010-68410137

http://www.instrumentation.com.cn

E-mail:info@instrumentation.com.cn