

欧盟指令限制的与食品接触塑料中 邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定

楼珏¹, 王丹红², 邱东旭¹, 黄火水¹

(1. 福建省泉州出入境检验检疫局, 福建 泉州 362000 ;

2. 福建省出入境检验检疫局, 福建 福州 350001)

摘要: 建立了欧盟2007/19/EC指令中限制的对与食品接触的塑料材料中七种邻苯二甲酸酯迁移量的检测方法。样品采用食品模拟物浸泡后, 取浸泡液用正乙烷进行液-液萃取, 气相色谱仪/质谱联用仪(GC/MS)采用选择离子方式(SIM)检测, 内标法定量。DBP、BBP、DEHP、nDnOP、DIDP、DINP、DAP检出限各为0.20, 0.50, 0.20, 0.50, 2.0, 2.0, 0.003 mg/kg。七种邻苯二甲酸酯在加标回收水平0.3(3, 0.01)-50(500, 5/3) mg/kg 范围内, 回收率为81.3—116%。

关键词: 欧盟指令; 与食品接触塑料; 邻苯二甲酸酯; 迁移量

中图分类号: O657.71 文献标识码: A 文章编号: 1009-8143(2011)06-0057-04

Determination the migration of phthalates in food-stuff plastics by EU directive limits

Lou Jue¹, Wang Dan-hong², Qiu Dong-xu¹, Huang Huo-shui¹

(1, Quanzhou Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Quanzhou, Fujian 362000, China

2, Fujian Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Fuzhou, Fujian 350001, China)

Abstract: Established determination methods of seven phthalates migration in foodstuff plastic materials by the restriction of 2007/19/EC EU Directive. The aqueous simulant test samples are extracted with n-hexane and the resultant solution are analysed by gas chromatography/mass spectrometry and phthalates are determined by internal standard method. The detection limit of DBP, BBP, DEHP, nDnOP, DIDP, DINP, DAP separately was 0.20, 0.50, 0.20, 0.50, 2.0, 2.0, 0.003 mg/kg. The recovery at the level of 0.3(3, 0.01)-50(500, 5/3) mg/kg of determination limit 81.3—116%.

Keywords: EU directive; foodstuff; migration; phthalates

邻苯二甲酸酯, 又称酞酸酯, 缩写PAE, 是由邻苯二甲酸酐与醇在酸(如硫酸)催化剂存在下酯化而成, 主要用于聚氯乙烯材料, 令聚氯乙烯由硬塑胶变为有弹性的塑胶, 起到增塑剂的作用。它具有种类多、难以降解、生物富集性强的特点, 事实上已成为全球环境中污染最为严重物质之一。研究表明, 可对机体产生多种不良影响, 如生殖和发育毒性、诱变性和致癌性、一般毒性、内分泌干扰作用以及诱导肿瘤发生等。

邻苯二甲酸酯与塑料结合不是化学结合, 而是一种物理结合, 因此在一定条件下与食品接触, 会

慢慢从塑料中释出。欧盟在2007年3月31日的官方刊物上发布了2007/19/EC指令, 该指令科学地引入每日允许吸收的最大剂量(TDI)来计算特定迁移量(SML), 对与食品接触的塑料材料限制了七种邻苯二甲酸酯迁移量, 其中规定DNDP+DNOP(50% W/W 邻苯二甲酸正辛正癸酯、25% W/W 邻苯二甲酸二正辛酯、25% W/W 邻苯二甲酸二正癸酯)特定迁移量(SML)为5 mg/kg; 邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸苄酯丁酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二烯丙基酯

收稿日期: 2011-9-16

作者简介: 楼珏(1966—), 女, 工程师, 从事色谱分析工作。Email: loujue2269@139.com

(DAP)特定迁移量(SML)各为 0.3 mg/kg、30 mg/kg、1.5 mg/kg、9 mg/kg、9 mg/kg、小于 0.01 mg/kg^[1-7]。

本文针对欧盟 2007/19/EC 指令对七种邻苯二甲酸酯迁移量的限制要求,内标法对与食品接触的塑料材料中邻苯二甲酸酯迁移量进行检测,方法检测下限满足指令中特定迁移量极限(SML)的要求。

1 实验部份

1.1 仪器与试剂

Agilent 5973N 气相色谱仪 / 质谱联用仪 (GC/MS), 振荡器, 离心机 (4000 rpm), 恒温烘箱, 离心管 10 mL, 量筒 100 mL; 用到的玻璃器皿洗净后, 使用超纯水淋洗三次, 丙酮超声处理后备用; 乙醇与乙酸为分析纯, 正己烷与异辛烷为色谱纯, 超纯水。

1.2 标准溶液

1.2.1 标准物质纯度

标准品: 邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DIDP)、邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)、邻苯二甲酸二烯丙基酯 (DAP)、内标苯甲酸苄酯 (BB) 纯度 >97%; 邻苯二甲酸癸基辛基酯 (nDnOP) 纯度 >50%。

1.2.2 标准储备液

分别称取 50.000 mg 标准品 DBP、DNPP、DEHP、nDnOP 于各 25 mL 容量瓶中, 用正己烷溶解并定容至刻度, 得到浓度为 2000 mg/L 的标准储备液; 分别称取标准品 DIDP、DINP 各 100.000 mg, 于各 10 mL 容量瓶中, 用正己烷溶解并定容至刻度, 得到浓度为 10000 mg/L 的标准储备液; 称取标准品 DAP 0.333 mg 于 50 mL 容量瓶中, 用正己烷溶解并定容至刻度, 正己烷定容至刻度, 得到浓度为 6.67 mg/L 的标准储备液; 称取内标苯甲酸苄酯 (BB) 12.500 mg 于 50 mL 容量瓶中, 用正己烷溶解并定容至刻度, 得到浓度为 250 mg/L 的标准储备液, 4℃ 下保存。

1.2.3 混合标准工作液

移取各标准储备液 1 mL 于 20 mL 容量瓶中, 正己烷定容至刻度, 得到 DBP、BBP、DEHP、nDnOP 浓度各为 100 mg/L, DIDP、DINP 浓度各为 1000 mg/L, DAP 浓度为 10 mg/L 的混合标准工作液, 4℃ 下保存。

注: 标准储备液在 0~4℃ 冰箱中保存, 有效期十二个月, 标准工作溶液在 0℃~4℃ 冰箱中保存, 有效期六个月。

1.3 实验方法

1.3.1 试样处理:

取预先用超纯水冲洗晾干的样品, 按照 BS EN 13130-1:2004 量取浸泡面积, 选取模拟物和浸泡条件进行浸泡试验。

1.3.2 浸泡液处理:

对于异辛烷模拟物浸泡液, 取 1.0 mL 浸泡液加入 4 μL 250 mg/L 内标苯甲酸苄酯 (BB) 后直接上机检测; 对于其它模拟物浸泡液, 量取 5.0 mL 模拟物浸泡液, 加入 5.0 mL 正己烷振荡提取 10 分钟, 离心后取正己烷层 1.0 mL 加入 4 μL 250 mg/L 内标苯甲酸苄酯 (BB) 后进行检测。

1.3.3 标准曲线的绘制

稀释混合标准工作液, 得到 DBP、BBP、DEHP、nDnOP、DIDP、DINP、DAP 对应浓度各为 0.3 (3, 0.01) mg/L (其中 DBP、BBP、DEHP、nDnOP 浓度为 0.3 mg/L, DIDP、DINP 浓度 3 mg/L, DAP 浓度为 0.01 mg/L, 以下类同)、0.6 (6, 0.02) mg/L、1 (10, 0.1) mg/L、1 (10, 0.1) mg/L、2.5 (25, 0.25) mg/L、5 (50, 0.5) mg/L、10 (100, 1) mg/L、20 (200, 2) mg/L、30 (300, 1) mg/L、40 (400, 4) mg/L、50 (500, 5) mg/L 混合标准工作液, 其中加入内标物苯甲酸苄酯 (BB) 1 mg/L, 根据响应值和浓度关系绘制出标准曲线。

1.3.4 气相色谱 - 质谱测定条件

柱温: 60℃ (1 min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C/min}}$ 260℃ (1 min)
 $\xrightarrow{5^\circ\text{C/min}}$ 280℃ (5 min)

色谱柱: DB-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm; 进样口温度: 250℃; 质谱接口温度: 280℃; 载气: 氦气 (纯度 ≥ 99.999%); 流量: 1.0 mL/min; 电离方式: EI; 电离能量: 70 eV; 测定方式: 选择离子监测方式 (SIM); 进样方式: 不分流进样; 进样量: 1 μL。内标苯甲酸苄酯 (BB) 的定量离子: 105; 其余监测离子见表 1。在以上条件下邻苯二甲酸酯标准物质总离子流图见图 1。

2 结果与讨论

2.1 邻苯二甲酸癸基辛基酯的定量计算

邻苯二甲酸癸基辛基酯(nDnOP)标品包括大约25% W/W 邻苯二甲酸二正辛酯、50% W/W 邻苯二甲酸正辛正癸酯、25% W/W 邻苯二甲酸二正癸酯,邻苯二甲酸二正辛酯和邻苯二甲酸正辛正癸酯的定量离子为279,邻苯二甲酸二正癸酯的定量离子为307,计算以三个峰面积之和计。由于邻苯二甲酸二正癸酯的干扰,邻苯二甲酸二异癸酯的测定值偏低,检出阳性样品时需用邻苯二甲酸二异癸酯单标来定量。

2.2 方法检出限和回收率

经过回收试验七种邻苯二甲酸酯在加标回收水平0.3(3,0.01)-50(500,53) mg/kg 范围内,回收率为81.3-116%。邻苯二甲酸二烯丙基酯(DAP)的检测低限为0.003mg/kg;邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸卞酯丁酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸癸基辛基酯(nDnOP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)的检测低限各为0.20mg/kg,0.50mg/kg,0.20mg/kg,0.50mg/kg;2.0mg/kg与2.0mg/kg。

3 结论

此方法简便易行,在日常检测的邻苯二甲酸酯类增塑剂中增加了邻苯二甲酸二烯丙基酯(DAP)与邻苯二甲酸癸基辛基酯(nDnOP),方法检测低限能够满足欧盟2007/19/EC指令中七种邻苯二甲酸酯

特定迁移量极限(SML)。不足之处在于用混合标液定量邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)的值偏低。

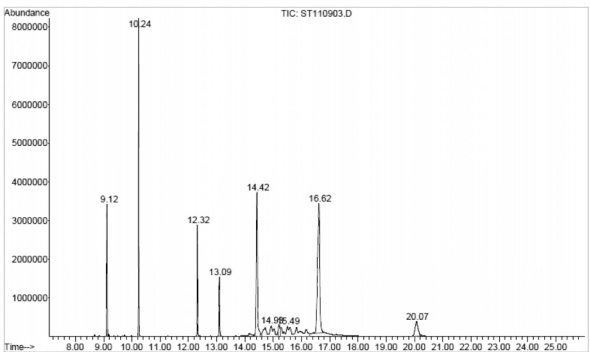


图1 邻苯二甲酸酯标准物质总离子流图

按顺序1- 邻苯二甲酸二烯丙基酯(DAP) 2- 邻苯二甲酸二正丁酯(DBP) 3- 邻苯二甲酸卞酯丁酯(BBP) 4- 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP) 5 8 9- 邻苯二甲酸癸基辛基酯(nDnOP) 6- 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP) 7- 邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)

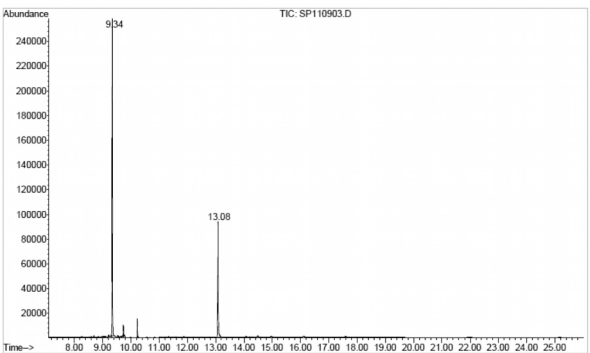


图2 某塑料样品经模拟物B(3%乙酸)70度2小时处理后提取物检测总离子流图

按顺序1- 内标物苯甲酸苄酯(BB) 2- 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)

表1 邻苯二甲酸酯的监测离子

名称	定量离子	定性离子1	定性离子2	定性离子3
邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)	149	223	205	167
邻苯二甲酸卞酯丁酯(BBP)	149	206	238	312
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)	149	167	279	113
邻苯二甲酸癸基辛基酯(nDnOP)	279/279/307	149/149/149	261/307/57	167/261/321
邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	293	149	261	167
邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	307	149	57	321
邻苯二甲酸二烯丙基酯(DAP)	149	189	98	132

参考文献

- [1] 郭春海, 薄海波, 等. 气相色谱质谱法测定聚氯乙烯包装材料
料和食品模拟物中的 46 种增塑剂 [J]. 色谱, 2011, 29(1):
42-48.
- [2] SN/T 2037-2007, 与食品接触的塑料成型品中的邻苯二甲
酸酯类增塑剂迁移量的测定 气相色谱质谱法 [S].
- [3] GB/T 20388-2008, 食品接触材料中邻苯二甲酸酯类增塑
剂的测定 [S].
- [4] 杨左军, 王成云, 等. PVC 塑料中邻苯二甲酸酯类增塑剂在
体液中的迁移行为研究 [J]. 聚氯乙烯, 2006, 1(1): 24-27.
- [5] 陈海婷, 魏丹毅, 郭志勇. 邻苯二甲酸酯类增塑剂的分析方
法研究进展 [J]. 塑料助剂, 2008, 167(1): 17-21.
- [6] 吴莉莉. 邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测标准现状分析 [J].
塑料工业, 2011, 139(4): 11-14.
- [7] 何凡. 气相色谱-质谱法同时测定橡塑材料中 18 种邻苯
二甲酸酯类增塑剂 [J]. 塑料工业, 2010, 38(9): 60-64.

2012 年《中华高血压杂志》征稿征订启事

《中华高血压杂志》(ISSN 1673-7245, CN 11-5540/R)系原《高血压杂志》,是卫生部主管,中华预防医学会、福建医科大学主办,福建医科大学附属第一医院承办的学术期刊,是国内目前唯一有关高血压及相关疾病诊疗防治科研的医学专业期刊。以普及高血压防治知识,交流高血压及相关疾病的临床防治经验与科研,介绍国内外最新动态为宗旨,坚持理论与实践、提高与普及相结合,百花齐放、百家争鸣的方针。本刊为美国化学文摘社收录期刊,被国内多家权威部门收录为核心期刊[中文核心期刊、中国科学引文数据库(CSCD)收录期刊(扩展版)、中国科技核心期刊、中国科技论文统计源期刊、RCCSE 中国核心学术期刊、中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊、中国生物医学核心期刊、中国医学核心期刊,中国学术期刊光盘版及有关医学数据库入编期刊、中国医学文摘内科学收录核心期刊]。

本刊的影响因子逐年提高,2010 年影响因子居全国心血管病类学术期刊第 1 位[《中国期刊引证报告(2011 年扩刊版)》]。本刊设有指南、编辑部述评、学术争鸣、联合降压、 β 受体阻滞剂专栏、高血压一线、综述、论著(包括临床医学、基础医学、预防医学)、临床经验交流、讲座、病例分析、中美互换摘要、国内外动态等栏目。欢迎提供学术争鸣题目及临床中特殊的病例,欢迎踊跃投稿。

本刊为月刊,大 16 开,轻涂纸印刷,国内外发行,定价 15 元/册,全年定价 180 元。全国各地邮局订阅,邮发代号 34-54。编辑部亦可办理邮购,一次性订购 50 册及以上者,享受 8 折优惠,欢迎订阅!

编辑部地址:福州市茶中路 20 号福建医科大学附属第一医院内《中华高血压杂志》编辑部
邮编 350005

电话 0591-87982785; 传真 0591-83574968

电子信箱 zhgxzyz@126.com 网址 <http://www.zhgxzyz.cn>