

食品及食品包装中邻苯二甲酸酯类化合物的测定分析

迟建, 于志彬, 郝庆红

(河北农业大学, 保定 071001)

摘要: 采用优化的超声提取法提取市售食品和食品包装袋中的邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs), 并采用紫外-可见分光光度法($\lambda_{\max} = 227 \text{ nm}$)测定其含量, 结果显示: 被测定的食品和食品包装样品中普遍检出了PAEs, 其含量范围在 $0 \sim 1\,308.88 \text{ mg/kg}$ 之间; 塑料袋包装食品中PAEs含量高于非塑料包装的食品; 油脂含量高的食品中PAEs含量也高。结果表明, 食品中PAEs主要来源于包装材料, 高油脂是导致食品中PAEs含量高的一个重要因素。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 食品包装; 超声提取

中图分类号: TB487; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)15-0025-04

Determination of Phthalate Acid Esters in Food and Food Packaging Materials

CHI Jian, YU Zhi-bin, HAO Qing-hong

(Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China)

Abstract: Phthalate acid esters in food and food packaging materials were extracted by ultrasonic extraction and determined by ultraviolet-visible light spectrophotometer ($\lambda_{\max} = 227 \text{ nm}$). The results showed that PAEs were detected in samples universally, and the content range was $(0 \sim 1\,308.88) \text{ mg/kg}$; the PAEs content of foods in plastic packaging materials was higher than that in no-plastic packaging materials; and the PAEs content was high too in fat-rich foods. It was concluded that the contamination of PAEs in foods mainly comes from food packaging materials, and high lipid is one of the most important factor of increasing PAEs in food.

Key words: phthalate acid ester; food packaging; ultrasonic extraction

邻苯二甲酸酯(PAEs)又称酞酸酯, 是邻苯二甲酸酐与醇的反应产物^[1]。该类化合物是一类普遍使用的塑料增塑剂, 用来增大产品的可塑性、提高产品强度^[1-2]。大量研究证实^[3-6], PAEs是一种内分泌干扰物质, 具有生殖毒性、胚胎毒性和遗传毒性, 影响人类的免疫系统、生殖系统和神经系统, 对青少年的生长发育尤为不利。

食品安全问题已成为全球性的公共卫生问题, 食品包装与食品安全有着密切的关系。邻苯二甲酸酯类作为一种常用增塑剂已被广泛用于食品包装, 食品包装中游离出来的PAEs不仅会污染食品, 影响人体健康, 若将添加PAEs增塑剂的包装材料随意丢弃, 也会使其缓慢进入空气、土壤、水源中, 污染环境, 危害人类健康。

美国和其他一些国家都将PAEs归为优先监测的污染物, 并且欧盟在2007年1月16日开始执行关于邻苯二甲酸酯的新标准(第2005/84/EC)^[7-8]。根据标准要求, 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)和邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)被限制在所有的儿童玩具、服装、PVC材料及所有有可能被放入口中的物品中使用^[7-8]。因此, 对于PAEs的安全卫生性检测显得十分必要和迫切。近年来, 食品用包装材料中邻苯二甲酸酯类化合物研究比较多, 常用正己烷、二氯甲烷、乙醇等作为提取溶剂, 用索式抽提、超声提取、振荡提取、微波萃取等作为提取方法, 采用紫外-可见分光光度法、荧光分光光度法、高效液相色谱法、气质联用法等方法对其测定^[9-12]。笔者在以往研究基础上, 选取超声提取法, 并对提取条件进

收稿日期: 2012-03-07

基金项目: 河北省科学技术研究与发展计划项目(11276929); 保定市科学技术研究与发展指导计划(12ZG010)

作者简介: 迟建(1979—), 男, 青岛人, 硕士, 河北农业大学讲师, 主要从事食品包装与安全方面的教学与研究。

行优化,采用紫外可见分光光度法测定食品及食品包装中的 PAEs。

1 试验

1.1 主要仪器

仪器:DU650 紫外可见分光光度计(贝克曼公司,美国);超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);精密恒温水浴锅(江苏金伟实验仪器厂);FA1004 型电子分析天平(上海天平仪器厂);DHG-9410A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海申贤恒温设备厂)。

1.2 主要试剂

试剂:DEHP(德国 DR);邻苯二甲酸(GCS);有机过滤膜(保定明发生物科技有限公司);氢氧化钠、氯化钙、95%(体积分数,后同)乙醇、无水乙醇(天津市北方天医化学试剂,分析纯);正己烷(天津市标准科技有限公司,分析纯);盐酸(天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯)。

1.3 样品来源

样品来自于保定市商场、超市、土产店及小摊位。

1.4 方法

1.4.1 预处理

将器皿在洗液中浸泡 4 h,用自来水洗净,再分别用蒸馏水、丙酮淋洗后,在烘箱中 100 °C 条件下烘烤 2 h 以降低空白值。为降低 PAEs 的污染,实验过程中应避免使用塑料制品^[9]。

称取样品 0.50 g,用 20 mL 正己烷浸泡 18 h,用无水乙醇浸提至 25 mL 容量瓶,定容,后转至锥形瓶,挥发浸提液,超声波(90 W)提取 10 min,取上清,用微孔滤膜(有机系过滤膜,0.45 μm)过滤,滤液备用。

1.4.2 标准制备

取 1 mL 0.001 g/mL 的 DEHP,加入 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液 10 mL 和浓度为 0.05 mol/L 的 CaCl₂ 溶液 1 mL,在 75 °C 的温度下,分别水浴 30 min,进行水解,然后在 3000 r/min 离心机上离心,去除上清液,在沉淀中加入 2 mol/L 的盐酸 3 mL,将沉淀溶解,转移至 25 mL 容量瓶,用 95%乙醇定容,分别取 0.1,0.2,0.4,0.8,1.0,1.6,3.2 mg/L 的 DEHP 配制工作曲线标准液,227 nm 下测定吸光度,绘制标准曲线。

1.4.3 样品测定

取 1.4.1 章节处理的滤液,按照 1.4.2 章节测定

方法进行测定^[9]。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

PAEs 含量和吸光度的关系见图 1,在浓度为 0~

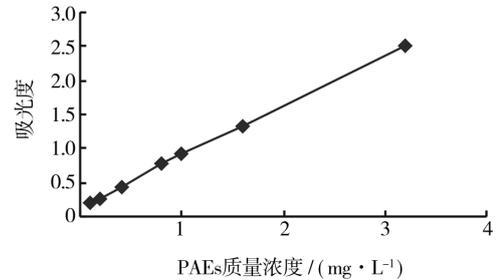


图 1 PAEs 含量和吸光度的关系

Fig. 1 Relation between PAEs content and absorbency

0.032 g/L 范围内有较好的线性响应,线性回归方程为 $Y=0.1396+0.7438X$,回归系数 $R^2=0.9992$,方法检出限为 0.1 mg/L。

2.2 萃取条件的确定

2.2.1 萃取溶剂对 PAEs 溶出量的影响

提取食品及食品包装中的 PAEs 可以选用甲醇、乙醇、丙酮、石油醚、乙酸乙酯、二氯甲烷和正己烷等溶剂,不同溶剂有不同的萃取效果,为选择合适的提取溶剂,在相同实验条件下选取甲醇、乙醇、丙酮和正己烷作为提取溶剂,结果见图 2。可以看出,在相同

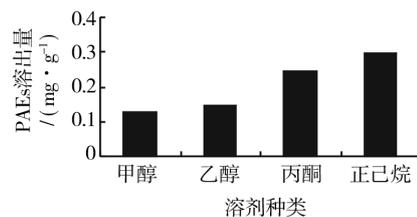


图 2 萃取溶剂对 PAEs 溶出量的影响

Fig. 2 Influence of solvent on dissolving amount of PAEs

提取条件下,正己烷提取效果最佳。这与 PAEs 易溶于有机溶剂,极性小,具高脂溶性,而且正己烷提取杂质干扰小^[14]。因此,选择正己烷作为 PAEs 的提取溶剂。

2.2.2 萃取时间对 PAEs 溶出量的影响

提取时间对 PAEs 溶出量的影响见图 3。由图 3 可知,提取时间在 5~10 min 之间时,随着提取时间

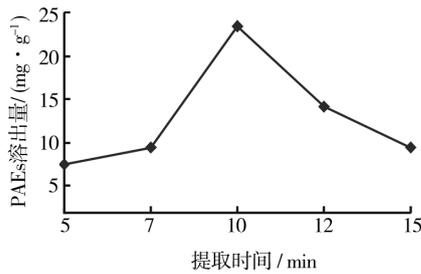


图3 提取时间对 PAEs 溶出量的影响

Fig. 3 Influence of extracting time on dissolving amount of PAEs

的延长, PAEs 的提取效率逐渐提高; 当提取时间为 10 min 时, 提取率达到最高, 随后急剧下降, 因此, 选择提取时间为 10 min。

2.2.3 超声波提取功率对 PAEs 溶出量的影响

目前 PAEs 常见的萃取方法有索氏提取、超声提取、振荡提取等, 超声提取方法简便, 提取效率较高, 杂质干扰较少^[14], 故选取超声提取。但其功率不同也会影响提取效果, 见图 4。可以看出, 随着提取功

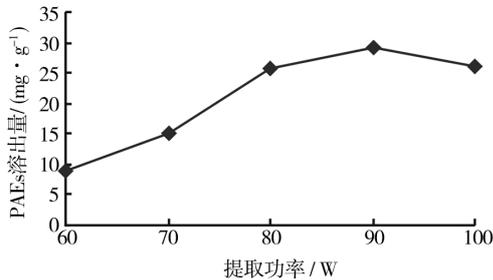


图4 提取功率对 PASEs 溶出量的影响

Fig. 4 Influence of extraction power on dissolving amount of PAEs

率的增加, 提取率不断提高, 当提取功率为 90 W 时, PAEs 溶出量最多。因此, 选择 90 W 为最佳提取功率。

2.3 食品及食品包装中 PAEs 测定结果

测定结果见表 1。从表 1 中可以看出, 食品中普遍能够检测出 PAEs, 含量范围为(0~1 308.88) mg/kg, 由同类食品不同包装检测结果可知, 塑料包装的食品中 PAEs 的含量明显高于纸袋包装食品含量, 说明食品中 PAEs 的污染主要来源于食品包装材料; 同时发现烧饼、坚果等油脂含量高的食品中 PAEs 含量较蔬菜、水果类高, 表明 PAEs 在油脂含量高的食品

表 1 食品及食品包装材料中 PAEs 含量测定结果
Tab. 1 The determination results of phthalate acid esters in food and food packaging materials

样品	样品数	PAEs 含量* /(mg·kg ⁻¹)
面包类(塑料袋)	10	ND~300.76
蛋糕类(纸袋)	10	ND~280.80
蛋糕类(塑料袋)	10	89.98~380.67
坚果类(纸袋)	10	ND~89.90
蔬菜、水果类(无包装)	20	ND~70.67
蔬菜类、水果类(塑料袋)	20	ND~130.66
坚果类(塑料袋)	10	80.82~190.87
新鲜肉(塑料袋)	10	69.90~180.26
火腿肠(塑料袋)	20	98.67~220.16
果汁饮料(塑料袋)	10	110.63~189.67
月饼(纸袋)	20	100.89~201.66
烧饼(塑料袋)	20	160.90~1308.88
烧饼(纸袋)	20	130.60~980.39
食用油(塑料桶)	10	160.78~300.89
一次性塑料食品袋(薄/白色)	30	268.60~446.85
一次性塑料食品袋(薄/兰色)	30	261.60~468.78
塑料食品袋(厚)	20	67.20~260.76
保鲜袋	20	180.19~420.78
保鲜膜	10	170.89~580.66
塑料油桶	10	330.15~430.67
塑料饭盒	20	227.78~446.89
包装纸	20	ND~306.65
饮料瓶 1	20	110.1~189.98
一次性口杯	20	120.6~589.66

* :ND 为未检出

中易游离出来, 这与其为脂溶性物质相符, 且与相关资料报道一致^[2,13]。由表 1 可知塑料包装中 PAEs 含量较高, 表明, 在食品塑料包装中添加大量 PAEs 增塑剂是比较普遍的现象, 但正规厂家生产的塑料包装制品所添加的 PAEs 增塑剂的量要远远小于非正规厂家生产的塑料包装制品。主要原因在于, 很多居民、农贸市场、食品店普遍使用的大量一次性超薄食品塑料背心袋的生产原料来源混乱, 原料质量参差不齐, 大多采用回收废料加工, 有的甚至用医疗垃圾加工而成。在其加工过程中, 为了提高塑料的功能性, 大量违规添加各种塑料增塑剂。

3 结论

由实际样品测定结果来看, PAEs 在食品中污染

较严重,应当引起全社会特别是政府立法与执法等相关部门的高度重视,积极采取各种措施减少 PAEs 对食品的污染,保障人民身体健康。

参考文献:

- [1] 徐向华,丁卓平,陶宁萍,等. 邻苯二甲酸酯的安全性及其在食品中的检测[J]. 现代科学仪器,2008(3):32-35.
XU Xiang-hua, DING Zhuo-ping, TAO Ning-ping, et al. Safety Evaluation of Phthalic Acid Esters and Its Determination in Food [J]. Modern scientific Instruments, 2008(3):32-35.
- [2] 刘红河,黄晓群,李瑞园. 食品及塑料食品包装袋中邻苯二甲酸酯类的 HPLC-MS/MS 法测定结果分析[J]. 职业与健康,2009,25(18):1915-1918.
LIU Hong-he, HUANG Xiao-qun, LI Rui-yuan. Result Analysis on Determination of Phthalate Acid Esters in Foods and Plastic Food Packaging Materials by HPLC-MS/MS[J]. Occup and Health, 2009, 25(18):1915-1918.
- [3] FOSTER P M, MYLCHREEST E, GAIDO K W, et al. Effects of Phthalate Esters on the Developin Reproductive Tract of Male Rats[J]. Human Reproduction, 2001(7):231-235.
- [4] SHEN Hao-yu. Simultaneous Screening and Determination Eight Phthalatesin Plastic Products for Food Use Bysonication Assisted Extraction GC-MS Methods[J]. Talanta, 2005, 66(3):734-741.
- [5] 张君杰. 浅析食品容器包装材料中的增塑剂[J]. 中国食品工业, 2007, 12(6):18-19.
ZHANG Jun-jie. Analysis of Food Packaging Materials in the Plasticizer[J]. China Food Industry, 2007, 12(6):18-19.
- [6] 刘俊,朱然,田延河,等. 气相色谱-质谱法对食品包装材料中邻苯二甲酸酯类与己二酸酯类增塑剂的同时测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(9):943-947.
LIU Jun, ZHU Ran, TIAN Yan-he, et al. Determination of Residual Fourteen Kinds of Phthalates and Five Kinds of Adip-ates in Food Packaging Materials by Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2010, 29(9):943-947.
- [7] 刘兴利,吴双. 环境中邻苯二甲酸酯类化合物的降解及监测方法[J]. 塑料工业, 2006, 34:230-233.
LIU Xing-li, WU Shuang. Degradation and Monitoring of Environmental Phthalic Acid Esters [J]. China Plastics Industry, 2006, 34:230-233.
- [8] 张丽丽,陈焕文,李建强,等. 邻苯二甲酸酯类化合物检测方法研究进展[J]. 理化检验——化学分册, 2011, 47(2):241-247.
ZHANG Li-li, CHEN Huan-wen, LI Jian-qiang, et al. Recent Progress of Methods for Detection of Phthalate Esters[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2011, 47(2):241-247.
- [9] 于志彬,迟建,解亚新,等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂水解条件的研究[J]. 包装工程, 2010, 31(13):42-44.
YU Zhi-bin, CHI Jian, XIE Ya-xin, et al. Study of Hydrolysis Conditions of Phthalate Ester Category Plasticizing Agent [J]. Packaging Engineering, 2010, 31(13):42-44.
- [10] 陈育翔. 塑料玩具中 PAEs 类环境激素检测方法研究[J]. 化学工程与装备, 2008(5):94-95.
CHEN Yu-xiang. The Research of Detection Method about PAEs Enviromental Hormone in Plastic Toys [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2008(5):94-95.
- [11] 王丽霞,寇立娟,潘峰云,等. 基质固相分散-液相色谱-质谱法测定蔬菜中的邻苯二甲酸酯[J]. 分析化学, 2007(11):1559-1564.
WANG Li-xia, KOU Li-juan, PAN Feng-yun, et al. Determination of Phthalates in Vegetables by Liquid Chromatography-Electrospray Ionization Mass Spectrometry with Matrix Solid Phase Dispersion [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007(11):1559-1564.
- [12] 王连珠,王瑞龙,刘溢娜,等. 分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定罐头食品中 6 种邻苯二甲酸酯[J]. 理化检验-化学分册, 2008, 44(6):502-506.
WANG Lian-zhu, WANG Rui-long, LIU Yi-na, et al. The Dispersive Solid Phase Extraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method for the Determination of 6 Sdjacent Benzene Two Formic Acid Ester in Canned Food [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2008, 44(6):502-506.
- [13] 于志彬. 食品塑料包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移分析研究[D]. 保定:河北农业大学, 2011.
YU Zhi-bin. The Migration Analysis of Adjacent Benzene Two Formic Acid Ester Plasticizer in the Plastic Packaging for Food [D]. Baoding: Agriculture University of Hebei, 2011.
- [14] 李伟. 塑料包装材料中邻苯类化合物提取方法的比较[J]. 包装工程, 2011, 32(7):47-50.
LI Wei. Comparison of Phthalates Extraction Methods in Plastic Packaging [J]. Packaging Engineering, 2011, 32(7):47-50.