

文章编号:1671-1513(2011)05-0010-02

# 食品中塑化剂检测技术评析

王金花

(北京出入境检验检疫局技术中心,北京 100026)

2011年5月底发生的“塑化剂事件”,波及到我国大陆地区和美国、加拿大、菲律宾等国家,已成为国际食品安全事件。中国卫生部6月1日紧急发布公告,将塑化剂邻苯二甲酸酯类物质(PAEs)等共17种化合物列入黑名单。一时间有关食品中PAEs的检测技术研究成为食品安全监管部门和分析技术领域关注的热点。

早在2008年陈海婷等<sup>[1]</sup>已就邻苯二甲酸酯类增塑剂的分析方法进行了全面的阐述,总结了食品、大气、水、土壤、化妆品、聚氯乙烯等6种不同基质中PAEs的前处理方法和分析检测技术,并展望了分析方法的研究趋势。提及的样品前处理方法主要有:液-液萃取、柱层析、固相萃取(SPE)、固相微萃取(SPME)、微波溶出法以及超临界流体萃取等。分析方法有:分光光度法、荧光光度法、气相色谱法(GC)、液相色谱法(HPLC)、气质联用法(GC-MS)、液质联用法(HPLC-MS)等。研究对象主要集中于环境样品和塑料包装材料及其迁移情况,对于PAEs在食品中的污染情况关注并不多。2010年Cao Xu-Liang<sup>[2]</sup>则全面、系统、详细地对比了食品中PAEs的分析方法,尤其是将样品前处理方法中提取试剂的类别、净化的方法及方法原理做了极为详尽的描述;该研究者认为样品前处理方法是决定检测结果灵敏度和准确度的关键。

查阅3年来的文献报道<sup>[2-9]</sup>,食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测技术与其他食品中有毒有害类化合物的检测一样,研究更加深入,一直向着样品前处理方法更简便、仪器分析的分离能力更强、灵敏度更高的方向发展。目前,食品中“塑化剂”的检测方法常用的样品前处理方法是先采用液-液萃取,然后经SPE柱和凝胶渗透色谱仪(GPC)净化;仪器分析方法有GC法、HPLC法、GC-MS法,但主要集中在

在GC-MS法。这是因为邻苯二甲酸酯类增塑剂均是具有半挥发性弱极性或非极性、结构稳定的化合物,HPLC法并不适合,而GC-MS法可同时进行定性定量分析<sup>[2]</sup>。液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)是较新型的检测技术<sup>[5]</sup>,但由于仪器昂贵,检测成本较GC-MS法高,还没有得到普遍应用。GC-MS分析方法检测食品类样品的种类和范围更广,分析的塑化剂种类更多,检测结果的准确性更高。下面就将这种分析技术在食品中塑化剂检测方面的应用作一概要评述。

最具代表性的是2008年开始实施的国标方法GB/T 21911—2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》,适用于食品中16种PAEs含量的测定,对于含油脂样品中的PAEs检测限为1.5 mg/kg,不含油脂样品的为0.05 mg/kg。GB/T 21911—2008的主要原理是:针对不含油脂的样品,液体状态先混匀后,加入正己烷提取;固体和半固体,先将样品粉碎(固体样品)混匀后,加适量水,再用正己烷提取;提取液经静置分层取上清液进行GC-MS分析;针对含油脂样品则需先经GPC进行净化。由于该国标方法的样品前处理过程简单,样品适用范围又包含全部食品,在“塑化剂事件”发生后即刻成为国家质量监督检验检疫总局、国家工商行政管理总局等食品安全监管部门政府实验室的检测方法依据。在卫生部公告的17种PAEs黑名单中,虽然邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)不在该国标范围内,但检测时可参照使用。

卢春山等<sup>[6]</sup>研究建立了食品中15种邻苯二甲酸酯类增塑剂的超声提取-固相萃取净化/GC-MS分析方法。该方法对含油脂食品的检出限为0.50~3.2 μg/kg;不含油脂食品和液体食品的检出限为0.02~0.50 μg/kg,与国标方法相比,虽然少检测了一种化合物“邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)”,但样

品前处理方法更具针对性,如针对啤酒样品提取时要加入饱和食盐水和乙腈,在实际检测工作中对于复杂基质样品的检测参考价值更高,尤其是针对油脂类样品,采用甲醇提取,较正己烷提取后的基质干扰小,且毒性更低。另外,采用C18柱和PSA柱串联净化,可将样品中油脂、脂溶性物质、有机酸、色素同时去除,溶剂用量减少,净化效果明显。

颜慧等<sup>[7]</sup>采用GC-MS法测定水中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和邻苯二甲酸二正辛酯等6种邻苯二甲酸酯。方法检出限为0.002~0.103 mg/L。该方法的样品前处理方法非常简便,即将样品经正己烷提取后,无需净化,用正己烷相直接上机分析。一些基质干扰少的饮料样品,在需要大量筛查时,可以参照使用。类似的还有白酒中邻苯二甲酸酯残留量的测定方法<sup>[8]</sup>。需要注意的是样品需要在沸水浴中加热除去乙醇,冷却后,再加入正己烷提取。否则会影响在乙醇中溶解性较好的邻苯二甲酸酯的提取。

郑向华等<sup>[9]</sup>建立了同时检测食品中23种邻苯二甲酸酯类化合物的固相萃取-GC/MS分析方法。不易乳化的液体样品经正己烷提取;易乳化液体样、不含油脂固体或半固体试样和含油脂样品用乙腈提取;提取液经玻璃ProElut PSA固相萃取柱净化。目标物包括了国标中的16种以及国际高度关注的DINP、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)和邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)等PAEs物质。方法的检出限( $S/N=3$ )为0.005~0.05 mg/kg,定量限( $S/N=10$ )为0.02~0.2 mg/kg。

从作者所在的北京出入境检验检疫局技术中心食品实验室检测的近千个样品中的情况看,经常被检出的是邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP),其次是邻苯二甲酸二丁酯(DBP),但含量一般都低于1 mg/kg或1 mg/L,可以认为是来自包装材料的迁移或其他环境污染。仅有一个样品的DEHP含量很高,后经查实为人为添加,该商品已被下架。从这里可以得出结论,目前,从食品包装材料和环境中迁入

食品的PAEs的含量大都维持在ppb级( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),GC-MS法作为实验室确证和筛查的官方认可的检测方法在痕量分析中展示了极大的优势,该项技术的发展趋势应该是研发针对不同复杂样品(包含更多种类PAEs的化合物)更加简便快捷的前处理方法。此外,因为该类物质的结构稳定,在人为添加时浓度也很高,研发现场快速检测方法也是发展方向。

#### 参考文献:

- [1] 陈海婷,魏丹毅,郭智勇. 邻苯二甲酸酯类增塑剂的分析方法研究进展[J]. 塑料助剂,2008,67(1):17-21.
- [2] Cao Xu-liang. Phthalate esters in foods: sources, occurrence, and analytical methods[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2010,9(1):21-43.
- [3] 柴丽月,辛志宏,蔡晶,等. 食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的测定[J]. 食品科学,2008,29(7):362-365.
- [4] 张会军,张敬轩,李挥,等. 凝胶渗透色谱-高效液相色谱法对辣椒酱中14种邻苯二甲酸酯的同时检测[J]. 食品科学,2011,32(4):152-154.
- [5] 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.
- [6] 卢春山,李玮,屠海云,等. 气相色谱-质谱联用测定食品中的邻苯二甲酸酯[J]. 分析测试学报,2010,29(10):1036-1040.
- [7] 颜慧,张春雷. GC-MS法测定水中邻苯二甲酸酯[J]. 环境科学与管理,2009,34(11):111-113.
- [8] 邵栋梁. GC-MS法测定白酒中邻苯二甲酸酯残留量[J]. 化学分析计量,2010,19(6):33-35.
- [9] 郑向华,林立毅,方恩华,等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定食品中23种邻苯二甲酸酯[J/OL]. 色谱,2011[2011-09-24]. <http://www.chrom-china.com/CN/abstract/abstract13036.shtml>.

(责任编辑:檀彩莲)