

包装技术与工程

GC/MS测定蒸煮包装袋中DEHP对玉米的迁移量

司腾飞¹, 于江¹, 许彦阳², 谢利¹, 钱永忠²

(1. 西安理工大学 印刷包装工程学院, 西安 710048; 2. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所 农业部农产品质量安全重点实验室, 北京 100081)

摘要: **目的** 建立超声波辅助提取-气相色谱/质谱法, 测定塑料食品包装材料中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)对玉米的迁移量。 **方法** 通过改变样品前处理条件, 分析正己烷、甲醇和二氯甲烷等提取溶剂, 以及超声提取时间、提取温度和净化方法等因素对提取DEHP的影响, 并对实验结果进行优化。 **结果** 选用正己烷作为提取溶剂, 当提取温度为38℃, 提取时间为30 min时, 可以较好地提取玉米中的DEHP, 加标回收率为88.53%~103.28%, 检出限为 2.54×10^{-3} mg/kg。 **结论** 该方法缩短了前处理时间, 精密度较高, 为检测玉米中DEHP的含量提供了重要技术手段。

关键词: 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯; 气相色谱/质谱法; 超声波辅助提取; 蒸煮包装袋; 迁移
中图分类号: TS207.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)11-0001-05

Determination of DEHP Migration in Corn from Packaging Film Using Gas Chromatography – Mass Spectrometry with Ultrasonic Assisted Extraction

SI Teng-fei¹, YU Jiang¹, XU Yan-yang², XIE Li¹, QIAN Yong-zhong²

(1. Faculty of Printing and Packaging Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;
2. Key Laboratory of Agro-Product Quality and Safety, Institute of Quality Standards Testing Technology for Agro-Products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

ABSTRACT: Objective To study the migration of di-2-ethylhexyl phthalate(DEHP) in corn migrated from packaging film. **Methods** The determination of DEHP in corn migrated from packaging film was studied using GC/MS with ultrasonic assisted extraction method. Specifically, influencing factors upon sample extraction including various extraction solvents (hexane, methanol and dichloromethane), ultrasonic extraction time, ultrasonic extraction temperature and purification method were investigated. **Results** The results showed that samples could be extracted well with hexane for 30 min at 38℃. Under the optimal conditions, the recovery rate of the method was between 88.53% and 103.28%, while the LOD was 2.54×10^{-3} mg/kg. **Conclusion** This method shortened the pretreatment time and improved the precision. It was therefore an effective way for the detection of DEHP in corn.

KEY WORDS: DEHP; GC/MS; ultrasonic assisted extraction; packaging film; migration

邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(又称邻苯二甲酸二异辛酯, DEHP)是邻苯二甲酸酯中用量最大的一种, 作为常用的增塑剂被广泛用于生产塑料包装材料, 以提高塑料包装材料的柔韧性能。DEHP具有致

癌性、生殖毒性和发育毒性等^[1-3], 同时, 由于DEHP结构中的苯基和长链烷基与塑料单体之间, 大多以氢键和范德华力的形式产生相互作用^[4], 高温条件下接触食品易溶出迁移, 对食品造成污染。由此, 研究快速准

收稿日期: 2013-12-18

基金项目: 农业部农产品质量安全监管专项

作者简介: 司腾飞(1988—), 男, 安徽亳州人, 西安理工大学硕士生, 主攻食品包装质量安全。

通讯作者: 许彦阳(1985—), 男, 北京人, 助理研究员, 主要研究方向为食品包装技术与安全。

确的检测方法,测定DEHP对食物的迁移量已成为保障食品安全以及消费安全的重要手段。

目前文献报道有关DEHP的检测方法,研究对象大多集中于环境样品^[5]、瓶盖垫片^[6-8]和塑料包装材料等^[9-11],对DEHP在食品中的污染情况研究较少^[12-15],而针对包装材料中DEHP对鲜食玉米迁移的检测尚未见相关报道。文中首先对玉米蒸煮包装袋中DEHP迁移量测定的前处理技术进行研究,分析提取溶剂、提取时间、提取温度和净化方法等因素对提取效果的影响,建立快速、简便、可行的前处理方法,并采用GC/MS方法对玉米中的DEHP进行分离和检测。

1 实验

1.1 材料

实验材料:生产日期相同的蒸煮袋包装的鲜食玉米(贝尔康甜糯玉米,蒸煮袋材料为PET/PA/CPP,dt型,诸城市鼎泰包装彩印有限公司),购于西安市华润万家超市;邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯、正己烷、丙酮、二氯甲烷、甲醇、活性氧化铝、无水硫酸钠、硅胶,均为分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;实验用水为二次蒸馏水。

实验仪器:气相色谱-质谱联用仪,Clarus 600 Gas Chromatograph/Mass Spectrometer,美国Perkin Elmer公司,配有化学工作站软件以及NIST02检索谱库;高功率数控超声波清洗器,KQ-400KDB型,昆山市超声仪器有限公司;电热鼓风干燥箱,101型,北京博翔兴旺科技有限公司;高精度电子天平(万分之一),上海精密仪器厂;微型研磨机,九阳股份有限公司;微型进样针(1 μ L),上海安亭微量进样器厂。

1.2 方法

1.2.1 气相色谱条件

色谱柱采用5MS毛细管柱,30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m,美国Perkin Elmer公司。进样口温度从60 $^{\circ}$ C开始,保持1 min后,以20 $^{\circ}$ C/min的升温速度升温至220 $^{\circ}$ C,保持1 min,最后以5 $^{\circ}$ C/min的升温速度升温至280 $^{\circ}$ C,保持4 min。载气为高纯度氦气,流速为1.0 mL/min。

1.2.2 质谱条件

色谱与质谱传输线温度为280 $^{\circ}$ C,离子源温度为230 $^{\circ}$ C;选取离子化方式,轰击电子能量为70 eV;溶剂切除时间为5 min。

1.3 标准系列溶液的配制

称取邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯0.1 g,正己烷定容至100 mL容量瓶,配成8,4,2,1,0.5 μ g/mL的标准溶液,储存在4 $^{\circ}$ C下备用。

1.4 样品前处理

蒸煮袋包装的鲜食玉米按食用方法沸水煮15 min后,取玉米粒平铺于鼓风干燥箱内(箱内温度为88 $^{\circ}$ C)恒温干燥92 min后,玉米粒表面变硬、变干瘪,水分含量较少,干燥充分(干燥期间应不定时翻动玉米粒,以避免玉米粒受热不均匀出现烤焦、烤糊等情况)。待冷却后把干燥的样品迅速用微型研磨机进行粉碎处理,粉碎后的玉米粒呈均匀粉末状,直径不大于1 mm(与提取液混合接触面积大,便于提取),冷却至室温备用。

实验中所有玻璃仪器洗净后均用二次蒸馏水淋洗3次,并用丙酮浸泡1 h后,在温度为200 $^{\circ}$ C的环境下烘烤2 h,冷却至室温备用。

1.4.1 超声波辅助提取

为减少超声波对工件的损伤,提高穿透力和提取效果,选用40 kHz的超声频率和400 W的功率。用电子天平分别称取(5 \pm 0.01) g玉米粉末,置于100 mL具塞锥形瓶中,向瓶中加入60 mL提取溶剂,在超声波清洗器中进行提取,过滤后进行净化分离。

1.4.2 净化分离

选用规格为10 mm \times 300 mm,下端用脱脂棉堵住的玻璃柱,分别装入约100,30和40 mm的活性氧化铝、硅胶和无水硫酸钠。用提取剂湿润柱子后将样品转移到柱子中,洗脱6次,取5 mL洗脱液于锥形瓶中。静置后用进样针吸取上层清液,进样1 μ L,进行GC/MS检测分析。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂的选择

超声波辅助提取以提取温度低、提取率高和适应

性广等特点,被越来越多地应用于提取各种食品及食品包装中的增塑剂,实验采用超声波辅助提取方法提取由蒸煮包装袋迁移到玉米中的DEHP。

DEHP属于脂溶性物质,易溶于有机溶剂,可用甲醇、乙醇、正己烷、二氯甲烷和四氢呋喃等溶剂进行提取。乙醇作为强极性溶剂,容易增加柱流失,缩短气相色谱柱的使用寿命。四氢呋喃虽然溶解性较好,但稳定性差,易挥发,并且溶解以后的残留物易导致毛细管柱堵塞,柱子损耗严重。由此,主要对甲醇、正己烷和二氯甲烷等3种溶剂的提取效果进行对比分析。

选取甲醇、正己烷、二氯甲烷作为提取剂,按照样品前处理的步骤操作,在温度为38℃的条件下超声提取30 min,结果见表1。

表1 不同提取溶剂提取DEHP的结果

Tab.1 Results of DEHP extraction using different solvents

提取溶剂	峰面积/($\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	提取量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
甲醇	78 400	10.9018
二氯甲烷	162 520	10.6643
正己烷	493 840	62.3964

由表1可以看出,在相同提取条件下,正己烷提取量最多,效果最佳,原因是DEHP易溶于有机溶剂,极性小,脂溶性高,并且正己烷与DEHP都具有C—C长链结构,两者结构相似、极性相近。由此,选择正己烷作为DEHP的提取溶剂。

2.2 提取温度的选择

以正己烷作为提取溶剂,按照样品前处理方法的步骤操作,在不同温度下提取30 min,比较不同温度对DEHP提取量的影响,结果见表2。

表2 不同温度提取DEHP的实验结果

Tab.2 Results of DEHP extraction under different temperature conditions

温度/℃	峰面积/($\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	提取量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
28	112 800	11.3743
33	200 640	26.0537
38	493 840	62.3964
43	388 480	49.3369
48	180 900	17.7052

由表2可以看出,随着温度的升高,DEHP提取量

呈上升趋势,38℃时达到最高值。由于试验所用的提取溶剂为有机溶剂,因而温度升高会加速提取溶剂的挥发,从而导致DEHP提取量随提取溶剂的挥发而减少。同时,随着温度的升高,超声提取过程中会出现崩塞现象,导致试验结果出现误差。由此,该试验最佳提取温度为38℃。

2.3 提取时间的选择

以正己烷作为提取溶剂,按照样品前处理方法的步骤操作,在提取温度为38℃的条件下,比较不同超声提取时间对DEHP提取量的影响,结果见表3。

表3 不同提取时间提取DEHP的实验结果

Tab.3 Results of DEHP extraction with different extraction durations

时间/min	峰面积/($\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	提取量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
20	251 328	24.2525
30	493 840	62.3964
40	171 393	16.8214

在一定时间内,提取时间越长提取物越容易富集于提取溶液中,当提取时间大于富集饱和点时,由于提取溶剂易挥发,因而提取量将逐渐降低。从表3可以看出,随着提取时间的延长,DEHP的提取量不断增加,到30 min时提取量达到最高值,30 min后提取量逐渐下降。由此,该试验最佳提取时间为30 min。

2.4 色谱条件的选择

为提高DEHP分析的准确性,实验选择程序升温的方式,采用质荷比为149和167的特征碎片离子进行定性分析,对峰面积进行定量分析。标准品和玉米样品的气相色谱图见图1—2。

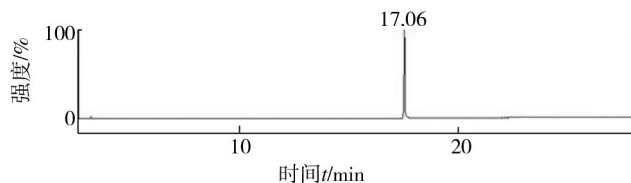


图1 DEHP标准样品气相色谱

Fig.1 Gas chromatogram of DEHP standard

2.5 标准曲线、检出限及精密度测定

通过离子峰保留时间定性以及对峰面积进行定

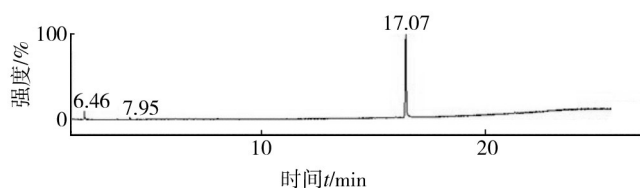


图2 玉米样品中DEHP气相色谱

Fig.2 Gas chromatogram of DEHP in corn sample

量分析后,绘制DEHP标准曲线,见图3。由图3可知,质量浓度为 $0.5 \sim 8 \mu\text{g/mL}$ 时,标准曲线拟合较好, $y=0.7747x+0.074$, $R^2=0.9988$ 。以 $S/N=3$ 时DEHP质量浓度为检出限,检出限为 $2.54 \mu\text{g/kg}$ 。

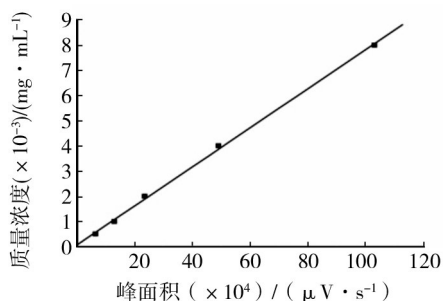


图3 DEHP标准曲线

Fig.3 Standard curve of DEHP

对每个浓度的标准样品按照上述条件重复测定5次,并计算平均值、标准偏差和相对标准偏差,结果见表4。结果表明,标准样品的相对标准偏差为 $0.86\% \sim 4.43\%$,该实验方法对于测定玉米中DEHP的含量具有较好的精密度。

表4 精密度实验结果($n=5$)Tab.4 Precision of the method($n=5$)

标准DEHP质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	平均值	标准偏差	相对标准偏差/%
0.5	64 581.67	1029.671	1.59
1.0	124 991.7	5536.454	4.43
2.0	231 413.7	3610.625	1.56
4.0	488 615.7	4225.519	0.86

2.6 加标回收率的测定

称取5份已干燥的同批玉米粉末样品(5 ± 0.01)g,分别放入100 mL具塞锥形瓶中,1份为对照样,其余4份分别加入质量浓度为 10^{-3}mg/mL 的标准储备液

1.0,2.0,3.0和4.0 mL。按照1.4节中的前处理方法进行超声提取、净化处理和GC/MS法测定,每份样品平行测定5次,并计算平均检测量和平均加标回收率,结果见表5。由表5可知,加标样品的回收率为 $88.53\% \sim 103.28\%$,满足样品测定要求。

表5 加标回收率测定实验结果($n=5$)Tab.5 Recoveries of DEHP at different spike levels($n=5$)

加标样品	本底值 $(\times 10^{-3})/\text{mg}$	加标量 $(\times 10^{-3})/\text{mg}$	检测量 $(\times 10^{-3})/\text{mg}$	平均回收率/%
1		1	9.6945	96.27
2	8.7318	2	9.5876	88.53
3		3	11.8674	92.78
4		4	12.1749	103.28

2.7 样品的测定

采用该方法对26个市售不同品牌鲜食玉米包装袋中DEHP的迁移量进行定性定量分析。分析结果显示,26个包装袋经水煮后有22个样品对玉米存在不同程度的迁移,检出率为 84.615% ,检测结果为 $0 \sim 312 \mu\text{g/kg}$,平均值为 $34.6577 \mu\text{g/kg}$ 。

3 结语

对比分析了提取溶剂、提取温度和提取时间等3个因素对提取量的影响,实验结果表明选用正己烷作为提取溶剂,在提取温度为 $38 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下提取30 min,除去了大部分杂质,提取率高、杂质少、净化效果好、精密度较高。提取后结合净化装置进一步净化提取液后,采用GC/MS法测定了蒸煮包装袋中DEHP对鲜食玉米的迁移量,线性范围为 $0.5 \sim 8 \mu\text{g/mL}$ ($R^2=0.9988$),加标回收率为 $88.53\% \sim 103.28\%$,检出限($S/N=3$)为 $2.54 \mu\text{g/kg}$ 。该方法能够对玉米中的DEHP进行定性和定量分析,缩短了前处理时间,为包装材料中DEHP迁移量的检测提供了重要的技术手段。

参考文献:

- [1] SHANNA H S. Environmental Phthalate Exposure in Relation to Reproductive Outcomes and Other Health Endpoints in Humans[J]. Environmental Research, 2008, 108(2):177—184.

- [2] ANDERSON D, YU T W, HINCAL F. Effect of some Phthalate Esters in Human Cells in the Comet Assay[J]. *Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis*, 1999, 19(4): 275—280.
- [3] 王佳,董四君. 邻苯二甲酸二乙基己酯(DEHP)毒理与健康效应研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2012, 7(1): 25—34.
WANG Jia, DONG Si-jun. Research Advances in Toxicology of DEHP and Its Health Effects[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2012, 7(1): 25—34.
- [4] 王家文,杜琪珍. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯分析方法研究进展[J]. *食品科技*, 2010, 35(4): 298—302.
WANG Jia-wen, DU Qi-zhen. The Research Progress in Analysis Methods of DEHP[J]. *Food Science and Technology*, 2010, 35(4): 298—302.
- [5] 刘芑岩,高丽,申杰,等. 固相微萃取—气相色谱法测定白洋淀水样中的邻苯二甲酸酯类化合物[J]. *色谱*, 2010, 28(5): 517—520.
LIU Peng-yan, GAO Li, SHEN Jie, et al. Determination of Phthalate Esters in Baiyangdian Lake by Solid Phase Micro Extraction and Gas Chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2010, 28(5): 517—520.
- [6] 廖玉文,曹国荣,许文才,等. 瓶盖垫圈中增塑剂的安全问题[J]. *包装工程*, 2008, 29(10): 228—231.
LIAO Yu-wen, CAO Guo-rong, XU Wen-cai, et al. Discussion on the Food Safety Issue of the Plasticizer in Lid Gasket [J]. *Packaging Engineering*, 2008, 29(10): 228—231.
- [7] 贾芳,李慧勇,王继才,等. 食品包装用PVC瓶盖垫片中增塑剂DEHP的迁移研究[J]. *包装工程*, 2011, 32(1): 60—62.
JIA Fang, LI Hui-yong, WANG Ji-cai, et al. Study on Migration of DEHP in PVC Gasket of Food Packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2011, 32(1): 60—62.
- [8] 费斐,李亚玲,张坤,等. 高效液相色谱测定啤酒瓶盖内衬垫DEHP的含量[J]. *包装工程*, 2011, 32(5): 32—35.
FEI Fei, LI Ya-ling, ZHANG Kun, et al. Determination of Diethylhexyl Phthalate in Inner Liner of Beer Bottle by High Performance Liquid Chromatography[J]. *Packaging Engineering*, 2011, 32(5): 32—35.
- [9] BONINI M, ERRANI E, ZERBINATI G, et al. Extraction and Gas Chromatographic Evaluation of Plasticizers Content in Food Packaging Films[J]. *Microchemical Journal*, 2008, 90(1): 31—36.
- [10] 肖乃玉,陆杏春,郭清兵,等. 塑料食品包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移研究进展[J]. *包装工程*, 2010, 31(11): 123—127.
XIAO Nai-yu, LU Xing-chun, GUO Qing-bing, et al. Research Progress of Phthalate Plasticizer Migration in Plastic Food Packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2010, 31(11): 123—127.
- [11] 王君,栾玲玉,张继斌,等. 食品包装用PVC中3种增塑剂的残留及特定条件下的迁移规律[J]. *包装工程*, 2013, 34(1): 29—33.
WANG Jun, LUAN Ling-yu, ZHANG Ji-bin, et al. Study on Residual and Migration of Three Plasticizers in Food Contact PVC Packaging under Specified Conditions[J]. *Packaging Engineering*, 2013, 34(1): 29—33.
- [12] 刘杰,白妮. GC—MS法测定食用油中邻苯二甲酸酯类物质的含量[J]. *粮油食品科技*, 2012, 20(4): 24—26.
LIU Jie, BAI Ni. Determination of Phthalic Acid Esters in Edible Oil by GC—MS[J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2012, 20(4): 24—26.
- [13] FENGA Y L, ZHU J P, SENSENSTEIN R. Development of a Headspace Solid-phase Micro Extraction Method Combined with Gas Chromatography Mass Spectrometry for the Determination of Phthalate Esters in Cow Milk[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 538(1/2): 41—48.
- [14] CARRILLO J D, SALAZAR C, MORETA C, et al. Determination of Phthalates in Wine by Headspace Solid-phase Micro Extraction Followed by Gas Chromatography—mass Spectrometry: Fibre Comparison and Selection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1164(1/2): 248—261.
- [15] 张双灵. 食品级PVC膜中增塑剂邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯迁移特性研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2008.
ZHANG Shuang-ling. Study on Plasticizer Di-2-Ethylhexyl Phthalate Migration from Food Grade PVC Film[D]. Yangling: Northwest A & F University, 2008.