

含乳饮料中塑化剂的检测方法

李 璐, 吴建华

(上计群力分析仪器有限公司, 上海 201107)

摘要: 采用气相色谱分析技术, 可快速、准确地测定含乳饮料中塑化剂的含量。参照 SN/T 2037-2007 及 GB/T 21911-2008 的要求, 在上海市计算技术研究所自主研制生产的气相色谱仪上开发此专用分析方法, 分析了含乳饮料中邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP)等组分。实验保留时间和峰面积重复性的相对平均误差分别是 0.271% 和 1.80%; 3 组分的空白回收率在 60% 以上。

关键词: 气相色谱法; 邻苯二甲酸二甲酯; 邻苯二甲酸二乙酯; 邻苯二甲酸二正辛酯

中图分类号: O657.71

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2013)01-0028-04

塑化剂也称为增塑剂, 其学名是邻苯二甲酸酯类化合物。邻苯二甲酸酯类化合物常见的有邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)和邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)。塑化剂广泛用于工业, 尤其是塑料一类的化学物质。由于塑料产品比较脆, 加入塑化剂后, 可以使其柔韧性增强, 容易加工。邻苯二甲酸酯类化合物有毒, 是无色、无味液体, 添加后可让微粒分子更均匀散布, 能增加产品的延展性、弹性及柔软度, 常作为沙发、汽车座椅、橡胶管、化妆品及玩具的原料。塑化剂产品种类有 100 多种, 但使用得最普遍的就是邻苯二甲酸酯类化合物。

塑化剂绝不能混同于乳化剂, 经过批准的部分乳化剂是食品添加剂, 而塑化剂则是化工原料或添加剂, 不能添加到食品中, 甚至不允许使用在食品包装上。2011 年 6 月 1 日卫生部紧急发布公告, 将塑化剂邻苯二甲酸酯类物质列入食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单。此次重大食品安全危机肇始于台湾不法商贩用化工原料塑化剂替代了起云剂中的棕榈油, 以降低成本, 提高效果。这就如同三聚氰胺并非食品添加剂, 却被不法分子当作食品添加剂添加到牛奶中以增加蛋白质含量一样, 只不过, 添加塑化剂是为了让食品的色、香、味、形和口感更好。最主要的是, 用邻苯二甲酸二乙基己基酯(DEHP)代替棕榈油配制的有毒起云剂也

能产生和乳化剂相似的增稠效果, 且又能减少成本。而 DEHP 的毒性要比三聚氰胺高出 20 倍^[1]。用天然植物油制成的起云剂加工的食品存放一段时间后, 都会出现一股臭油味, 但是, 用 DEHP 等塑化剂制成的起云剂加工的食品, 保质期比用棕榈油配制的起云剂的保质期还要多六、七个月。

随着塑化剂事件的发展, 此类非法添加剂已经影响到我们生活的方方面面。针对含乳饮料制品中塑化剂的测定, 我们依照 SN/T 2037-2007《与食品接触的塑料成型品中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定》^[2]和 GB/T 21911-2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[3], 系统整合样品前处理并进行了测试, 为塑化剂的检测提供一站式系统检测解决方案。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

GC-2000 III 气相色谱仪, 配分流/不分流毛细管进样口和氢火焰离子化检测器(FID, 上海市计算技术研究所); FA1004N 天平(精确至: 0.000 1 g, 上海精密科学仪器有限公司); 氢气发生器(山东赛克赛斯氢能源有限公司); 空气泵(山东赛克赛斯氢能源有限公司); 离心机(Beckman, 型号: Allegra 64R centrifuge); SPE 装置(Agela, 12 位负压); 氮吹仪(天津恒奥科技发展有限公司, 型号: HGC-12A); 摇床(IKA, 型号: HS501); SPE 柱(CNWbond Si/PSA SPE 玻璃柱, 300 mg/600 mg, 6 mL)^[4]。

98% 邻苯二甲酸二甲酯;98% 邻苯二甲酸二乙酯;98% 邻苯二甲酸二正辛酯. 正己烷:分析纯. 乙酸乙酯:色谱纯.

1.2 样品的采集和保存

提取:称取约 3 g 左右的营养快线(市售)样品,加入约 1.5 mL 饱和食盐水及 5 mL 正己烷,摇床摇晃 10 min,5000 rpm 离心 5 min,取上清液,下层浑浊液用 3 mL 正己烷,按上述步骤重复提取,合并 2 次的上清液,待净化.

净化:萃取小柱 PSA+硅胶 SPE 柱,分别用 5 mL 乙酸乙酯和 5 mL 正己烷活化处理,将提取的样品通过固相萃取柱,5 mL 正己烷清洗小柱,最后用 5 mL 乙酸乙酯洗脱,前 4 次洗脱液均舍去只保留最后一次洗脱液,用氮气吹干洗脱液,1 mL 正己烷复溶.

1.3 气相色谱分析条件

气相色谱分析条件见表 1.

表 1 气相色谱分析条件

Table1 Gas chromatographic analysis conditions	
色谱柱	30m ×0.25 mm×0.25 μm,DA-5MS
载气	氮气
载气压力	0.1 mPa
(恒压力控制)	
进样口温度	320 ℃
进样方式	先不分流,30 s 后分流 25 mL/min
FID 检测器温度	320 ℃,放大系数 10 ¹⁰
柱温箱温度	初始温度 100 ℃,保持 1 min, 以 10 ℃/min 升温至 320 ℃,保持 9 min

1.4 标准溶液配制

以正己烷为溶剂,先配制 2% 的 3 组分混合溶液,将标准物质 98% 邻苯二甲酸二甲酯、98% 邻苯二甲酸二乙酯、98% 邻苯二甲酸二正辛酯倒入 25 mL 容量瓶内,并分别记录标准物质的重量(精确至 0.000 1 g),记录重量 W_s ,用移液管移取适量正己烷至容量瓶刻度处,并记录重量 W_g (精确至 0.000 1 g),将样品混合均匀,待用. 取 2 个 25 mL 容量瓶用移液管加入适量配置的标样,记录重量 W_s (精确至 0.000 1 g),取正己烷加至容量瓶刻度处稀释成 0.24、0.005 mg/mL 2 个不同浓度,称取重量 W_g (精确至 0.000 1 g),摇匀待用.

邻苯二甲酸酯类化合物质量百分数计算公式:

$$w = W_i / W_g \times 100\%$$
 (1)

式中: W_i 为标准物质的质量(g), W_g 为溶剂的质量(g).

1.5 测试

1.5.1 空白基线扣除

在进样之前先进行不进样程序升温(图 1,表 2),减少前一次样品对后一次进样的影响,以及色谱柱固定相流失对分析结果准确性的影响.

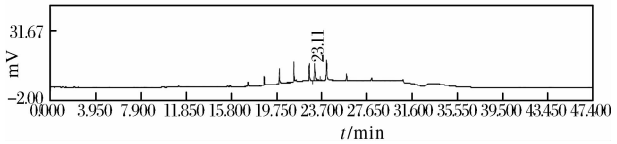


图 1 空白程序升温色谱图

Fig. 1 Blank temperature programmed chromatogram

1.5.2 标样定性分析

使用 2% 3 组分混合标样,确定 DMP、DEP、DnOP 的保留时间(表 2,图 2).

表 2 空白值及 3 组分保留时间

Table 2 Blank value and retention times of three components			
组分名	峰面积/ (mg/mL)	峰高/ μV	保留时间/ min
DMP	0	0	9.973
DEP	0	0	11.867
DnOP	0.001 25	8 715	24.453

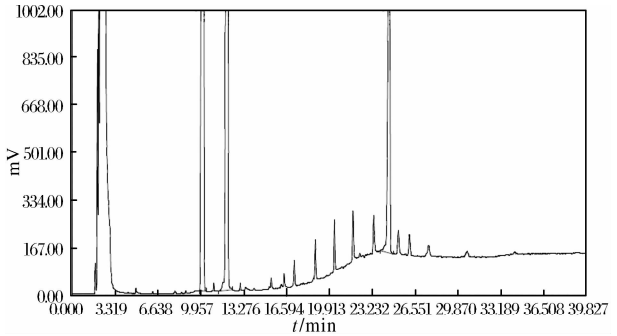


图 2 3 组分保留时间

Fig. 2 Retention times of three components

1.5.3 重复性分析

选取 DMP 作为特征峰进行重复性实验,重复 6 次,记录保留时间和峰面积,计算相对平均偏差,结果见表 3.

表 3 DMP 保留时间、峰面积重复性

Table 3 Retention time, peak area reproducibility of DME

编号	保留时间/min	峰面积/(mg/mL)
1	9.242	0.173 6
2	9.183	0.174 2
3	9.217	0.173 4
4	9.217	0.174
5	9.217	0.173 8
6	9.175	0.173 5
平均值	9.209	0.174 1
RSD/%	0.271	1.80

1.5.4 定量分析

邻苯二甲酸酯类化合物的分析采用外标法定量,各组分的浓度按下式计算^[5]:

$$C = \frac{\frac{A_i - A_0}{A_s} \times C_s V_1}{V_n}$$

(2)

式中: C 为样品中各邻苯二甲酸酯类化合物的浓度 (mg/mL), A_i 为待测样品中被测组分响应值, A_0 为空白样品中被测组分响应值, A_s 为标准样品中被测组分响应值, C_s 为标准样品中被测组分浓度 ($\mu\text{g/mL}$), V_1 为解析溶剂体积 (mL), V_n 为样品标态采样体积 (L).

本次实验选择 240 mg/mL 作为外标定量的参考浓度,利用工作站软件得出 240 mg/mL 对应的峰高、峰面积(图 3,表 4),通过公式(2)计算出样品的浓度.

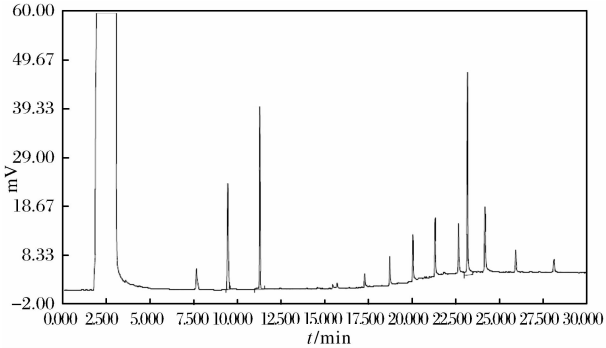


图 3 240 mg/mL 3 组分混合标样

Fig. 3 Three-component mixing standard of 240 mg/mL

2 样品分析

本次实验将前处理完成后的样品分别加入一定浓度标样和不加标样进行分析,使用 2 种不同的分

析方法计算回收率.

表 4 240 mg/mL 3 组分混合标样

Table 4 Three-component mixing standard of 240 mg/mL

组分名	峰面积/(mg/mL)	峰高/ μV
DMP	0.24	22 791
DEP	0.24	38 988
DnOP	0.24	43 359

2.1 不加标样品分析

首先,分析未加标样的样品(图 4,表 5),扣除空白后的峰面积带入公式(2),即可算出所需要的结果.

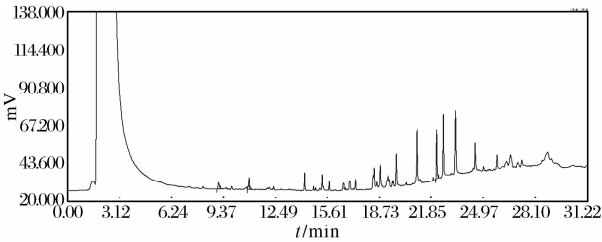


图 4 不加标样品

Fig. 4 Sample without standard

表 5 不加标样品

Table 5 Sample without standard (mg/mL)

组分名	扣除空白前 样品浓度	扣除空白后 样品浓度
DMP	0.001 86	0.001 86
DEP	0.002 40	0.002 40
DnOP	0.003 67	0.002 50

2.2 加标样品分析

将处理好的样品加入一定量的标样,使其浓度达到 5 mg/mL,取 1 μL 进入气相色谱仪进行分析(图 5,表 6).

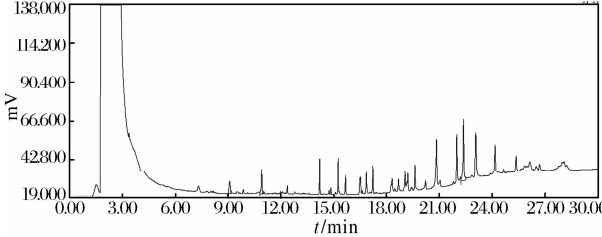


图 5 加标样品

Fig. 5 Sample with standard

表 6 加标样品		
Table 6	Sample with standard	(mg/mL)
组分名	扣除空白前 样品浓度	扣除空白后 样品浓度
DMP	0.003 06	0.003 06
DEP	0.003 94	0.003 94
DnOP	0.005 20	0.004 40

2.3 回收率

加标回收率有空白加标回收和样品加标回收 2 种. 空白加标回收是在没有被测物质的空白样品基
质中加入定量的标准物质,按样品的处理步骤分析,
得到的结果与理论值的比值即为空白加标回收率.
样品加标回收是指相同的样品取 2 份,其中一份加
入定量的待测成分标准物质,2 份同时按相同的分
析步骤分析,加标的一份所得的结果减去未加标一
份所得的结果,其差值同加入标准物质的理论值之
比即为样品加标回收率. 本次实验选择空白加标回
收计算回收率(表 7).

回收率计算公式如下^[6]:

$$\eta = \frac{\text{加标样品峰面积}(A_2) - \text{不加标样品峰面积}(A_1)}{\text{加标样品峰面积}(A_2)} \times 100\% \quad (3)$$

表 7 回收率		
Table 7	Recoveries with standard	
组分名	添加浓度/(mg/mL)	空白加标回收率/%
DMP	0.005	61.11
DEP	0.005	78.84
DnOP	0.005	81.70

从实验结果可以看出,空白加标回收率达到了
较高的值,能满足检测要求.

3 结 论

通过实验论证,我们应用国产气相色谱仪配合
SN/T 2037-2007 及 GB/T 21911-2008,采用振荡离
心的方法和固相萃取净化,建立了含乳饮料中塑化
剂的检测分析方法. 本方法操作简单,检出灵敏度
高,所采用仪器设备的成本也较低,不仅可以为相关
标准的建立提供参考,也适宜在基层检测机构中推
广使用.

参考文献:

[1] 董夫银,闫杰. 欧盟及美国禁用邻苯二甲酸酯的法
规及其出台始末[J]. 检验检疫科学, 2006, 16(3):
78-80.

[2] 国家认证认可监督管理委员会. SN/T 2037-2007
(食品接触的塑料成型品中邻苯二甲酸酯类增塑剂
迁移量的测定:气相色谱质谱联用法)[S].

[3] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理
委员会. GB/T 21911-2008(食品中邻苯二甲酸酯的
测定:气相色谱质谱联用法)[S].

[4] 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, 1:17-21.

[5] 许行义. 气相色谱在环境监测中的应用[M]. 北京:
化学工业出版社,2012:74-16.

[6] 王成娟. 食品中邻苯二甲酸酯的 GC-MS 分析[C].
2012 中国食品与农产品质量安全检测技术应用国
际论坛暨展览会论文集,2012:292-298.

A Testing Method of Plasticizer Content in Milk Drinks

LI Lu ,WU Jian-hua
(Shanghai Shangjiqianli ANALYTICALInstrument Co. Ltd, Shanghai 201107)

Abstract: The gas chromatographic analysis technique can fast and accurate determine the plasticizer content in milk drinks. Refer to the SN/T 2037-2007 and GB/T 21911-2008 requirements, a specific analysis method is provided upon GC which is a self-developed product of the Shanghai Shangjiqianli Analytical Instrument Co. , Ltd. Dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate, *n*-dioctyl phthalate (DnOP) components in Milk Beverage were analyzed by this GC. The relative average error of retention time and peak area, 0.271% and 1.80%, respectively, the blank recycle ratio of the three components was above 60%.

Key word: gas chromatography;DMP;DEP;DnOP

Classifying number: O657. 71

