

方便面和方便米线中酞酸酯的污染现状研究

张明明, 孙远明, 朱晓欣, 张炽坚, 柳春红*

(华南农业大学食品学院, 广东省食品安全重点实验室, 广东 广州 510642)

摘要: 目的: 了解方便面和方便米线中酞酸酯(PAEs)的污染状况。方法: 样品用无水甲醇超声提取, 上清液经干燥脱水过 0.45 μm 滤膜过滤, 采用毛细管气相色谱技术分析。结果: 在采集的 56 袋市售方便面、25 袋方便米线中检测到的邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的含量分别为: 方便面调味酱料: 未检出~59.38mg/kg、未检出~172.15mg/kg; 方便面面饼: 未检出~9.28mg/kg、未检出~1.08mg/kg; 方便米线调味酱料: 未检出~16.52mg/kg、未检出~44.75mg/kg。结论: 方便面和方便米线食品存在不同程度的 PAEs 污染。

关键词: 毛细管气相色谱; 酞酸酯; 面条; 米线; 方便食品

Analysis of Phthalate Ester Contamination in Instant Noodles and Instant Rice by Gas Chromatography

ZHANG Ming-ming, SUN Yuan-ming, ZHU Xiao-xin, ZHANG Chi-jian, LIU Chun-hong*

(Key Laboratory of Food Quality and Safety of Guangdong Province, College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Objective: To investigate the status of phthalate esters (PAEs) contamination in instant noodles and instant rice. Methods: Fifty-six bags of commercial instant noodles and 25 bags of commercial instant rice were sampled and extracted with absolute methanol by ultrasonic-assisted extraction. The extract was dehydrated and filtrated through a 0.45 μm membrane prior to capillary gas chromatographic analysis. Results: The levels of *di-n*-butyl phthalate (DBP) and *di*(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) ranged from 0 to 59.38 mg/kg and from 0 to 172.15 mg/kg in instant noodle seasoning sauce, from 0 to 9.28 mg/kg and from 0 to 1.08 mg/kg in instant noodle cake, and from 0 to 16.52 mg/kg and from 0 to 44.75 mg/kg in instant rice seasoning sauce, respectively. Conclusion: Instant noodles and instant rice were contaminated by PAEs to different extents.

Key words: capillary gas chromatography; phthalate ester; instant noodles; instant rice

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)02-0185-04

酞酸酯(phthalate esters, PAEs)是热塑性塑料生产中常用的一类增塑剂, 其在塑料中含量高达 20%~30%^[1], 在塑料中 PAEs 与聚烯烃类塑料分子之间由氢键或范德华力连接, 彼此保留各自相对独立的化学性质, 随着时间的推移, 其可由塑料迁移到外环境, 通过进食、呼吸、皮肤接触等途径进入人体, 后可经多种途径影响机体内分泌系统, 导致人体生殖功能障碍、发育行为障碍及其他与雌激素调节失衡有关的恶性肿瘤^[2-3]。美国环保局(Environmental Protection Agency, EPA)和我国环境检测部门都将其列为环境中优先控制的有机污染物^[4]。

近年来, 科学界在塑料食品包装袋的 PAEs 溶出方面开展了大量研究^[5-8], 对 PAEs 通过各种途径污尤其是

通过包装材料迁移污染食品的状况进行了研究报道^[9-13]。目前, 备受人们喜爱的方便面以及方便米线中调味酱料均采用塑料包装形式, 方便面面饼多采用油炸工艺, 方便面与方便米线调味酱料及方便面面饼是否受到 PAEs 污染, 国内对此尚无报道。本实验采用毛细管柱气相色谱技术^[14-15], 结合超声波提取、旋转浓缩的前处理方法, 对随机采集的市售方便面中面饼和调味酱料以及方便米线的调味酱料中的酞酸酯邻苯二甲酸二丁酯(*di-n*-butyl phthalate, DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(*di*(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)进行定量分析, 以期对塑料包装食品中 PAEs 残留标准的制定以及人群风险评价提供依据。

收稿日期: 2010-11-27

作者简介: 张明明(1985—), 女, 硕士研究生, 主要从事食品化学与营养研究。E-mail: piaoxuemeizi@yahoo.com.cn

* 通信作者: 柳春红(1968—), 女, 副教授, 博士, 主要从事营养与食品安全研究。E-mail: liuch@scau.edu.cn

1 材料与方法

1.1 样品及其处理

2010年10月从广州市各大型超市随机采购不同品牌和口味的56份方便面和25份方便米线食品作为样品。

精确称取样品(5.0 ± 0.1)g, 将样品(方便面饼: 将整块面饼粉碎, 混匀后取样; 调味酱料: 混匀后取样)放于50mL离心管中, 加入15mL无水甲醇在旋转混合器上混匀, 20℃超声条件下提取20min, 静置30min取上清液, 在剩余样品中加入15mL无水甲醇重复提取两次, 合并3次所得上清液, 再经无水Na₂SO₄脱水、过滤后于旋转蒸发器上旋转蒸干, 用2mL甲醇定容, 过0.45 μm滤膜, 进样1 μL进行气相色谱分析。为保证实验数据的准确度, 对所用溶剂进行本底空白扣除。

1.2 试剂和仪器

DBP、DEHP标准品 德国Dr.Ehrenstorfer公司; 甲醇(AR级) 天津市大茂化学试剂厂; 无水硫酸钠(AR级) 汕头市光华化工厂。

Clarus 600气相色谱仪(配FID检测器) 美国Perkin Elmer公司; KQ-100DE型数控超声波清洗仪 江苏昆山超声仪器有限公司; RE-52A旋转蒸发浓缩器 上海亚荣生化仪器厂。

1.3 标准溶液的制备

准确称取DBP、DEHP标准品各0.010g, 分别用甲醇稀释定容至10mL, 配制成1000mg/L的单标储备液于棕色容量瓶中。分别移取上述两种单标储备液各1mL, 用甲醇定容至10mL, 配制成100mg/L的混合标准储备液, 置于4℃冰箱中保存备用。

1.4 气相色谱测定条件

色谱柱: DB-1毛细管柱(30m × 0.32mm, 0.25 μm); 载气为N₂, 流量5mL/min; 分流比: 3:1; 进样口温度: 280℃; 检测器: 300℃; 柱温箱程序升温: 130℃以20℃/min的速率升至220℃, 再以10℃升至290℃保持5min; 进样量: 1 μL。

2 结果与分析

2.1 定性分析

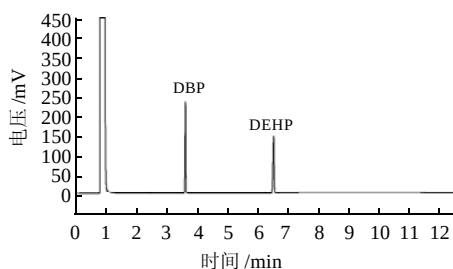


图1 DBP、DEHP标准品的色谱图

Fig.1 Gas chromatogram of a mixed standard solution of DBP and DEHP

由于酞酸酯类化合物沸点较高, 而且待分离的两种PAEs分子质量相差比较大, 程序升温所需要的温度较高, 极性越低的色谱柱能达到的温度越高。因此, 本实验选择弱极性的DB-1(30m × 0.32mm, 0.25 μm)毛细管柱分离PAEs。从图1可见, DBP、DEHP在10min之内完全分离。

2.2 提取溶剂的选择

据陈惠^[16]研究, 提取PAEs常用溶剂是正己烷、甲醇、乙腈和石油醚。但正己烷、石油醚由于极性较弱, 会将很多杂质提取出来而影响测定结果, 也不利于毛细管柱的长期使用。考虑到乙腈的毒性及色谱纯的价格, 选择甲醇作为方便面面饼和酱包中DBP和DEHP的提取溶剂。

2.3 方法检验

分别用DBP、DEHP标准储备液配制0.1~100mg/L的系列标准溶液, 进行气相色谱分析, 外标法定量, 平行测定3次。以峰面积Y对质量浓度X/(mg/L)进行线性回归, 回归方程、相关系数、线性范围和方法检出限见表1。

表1 DBP、DEHP回归方程、相关系数和检出限
Table 1 Regression equations with correlation coefficients and detection limits of DBP and DEHP

名称	回归方程	相关系数 R^2	线性范围/(mg/L)	检出限($R_{SN}=10$)/(mg/L)
DBP	$Y = 803.52X + 51.89$	0.9999	0.1~100	0.1
DEHP	$Y = 917.56X + 68.29$	0.9999	0.1~100	0.1

称取15份粉碎均匀的方便面饼和15份均匀调味酱料样品, 按照添加水平为1、10、50mg/kg三个水平进行加标回收实验, 按照1.2节所述前处理方法进行处理, 根据峰面积外标法计算含量, 考察方法的回收率和相对标准偏差(RSD)。结果见表2。

表2 DBP和DEHP不同加标量的回收率及RSD值(n=5)
Table 2 Spiked recoveries and RSDs of DBP and DEHP in instant noodle cake and seasoning sauce (n = 5)

目标物	面饼		调味酱料	
	添加回收率/%	RSD/%	添加回收率/%	RSD/%
DBP	80.06~105.46	9.56~10.19	79.23~99.36	4.77~8.16
DEHP	79.43~88.23	1.62~3.25	78.32~88.16	1.14~5.13

2.4 方便面和方便米线实际样品的测定

按照本方法对市售5种不同口味的方便面的面饼及其调味酱料以及5种品牌的方便米线调味酱料样品进行测定, 外标法定量, 折算为样品中的质量浓度后, 结果见表3~5, 样品中DBP、DEHP气相色谱图见图2。

表3 5种品牌方便米线调味酱料中的DBP、DEHP含量($\bar{x} \pm s$)
Table 3 DBP and DEHP contents in instant rice seasoning sauces from 5 different brands ($\bar{x} \pm s$)

样品	检测物质		样品	检测物质	
	DBP	DEHP		DBP	DEHP
A1	10.48 ± 1.45	0.38 ± 0.06	C1	ND	0.79 ± 0.07
A2	9.60 ± 0.64	44.75 ± 0.25	C2	ND	27.83 ± 2.65
A3	16.52 ± 1.20	23.10 ± 3.62	C3	6.40 ± 0.45	ND
A4	13.36 ± 2.64	4.48 ± 0.85	D1	ND	16.93 ± 0.59
A5	3.14 ± 0.10	3.75 ± 0.12	D2	ND	13.64 ± 0.14
A6	6.97 ± 1.03	23.50 ± 1.71	D3	ND	1.59 ± 0.15
B1	10.43 ± 0.25	0.18 ± 0.03	D4	ND	13.65 ± 0.86
B2	8.24 ± 1.63	16.64 ± 2.09	D5	ND	15.01 ± 1.45
B3	11.23 ± 0.59	16.93 ± 0.98	D6	ND	13.96 ± 1.10
B4	10.39 ± 2.53	11.87 ± 2.88	D7	ND	16.56 ± 1.15
B5	ND	ND	E1	7.20 ± 0.17	2.15 ± 0.16
B6	ND	ND	E2	2.00 ± 0.09	0.07 ± 0.00
			E3	ND	9.69 ± 2.96

注：“ND”表示未检出；样品编号中，英文字母代表品牌、序数代表口味。下同。

表4 5种品牌方便面面饼中的DBP、DEHP含量($\bar{x} \pm s$)
Table 4 DBP and DEHP contents instant noodle cakes from 5 different brands of instant noodles ($\bar{x} \pm s$)

样品	检测物质		样品	检测物质	
	DBP	DEHP		DBP	DEHP
A1	9.28 ± 0.49	ND	B21	ND	ND
A2	6.77 ± 0.42	0.13 ± 0.01	B22	ND	ND
A3	6.64 ± 0.10	0.22 ± 0.06	B23	ND	ND
A4	5.24 ± 0.43	0.07 ± 0.01	B24	ND	0.18 ± 0.05
A5	7.67 ± 0.80	ND	B25	0.18 ± 0.01	0.02 ± 0.00
A6	6.14 ± 0.13	ND	B26	ND	0.26 ± 0.04
A7	6.91 ± 0.82	1.08 ± 0.17	B27	0.25 ± 0.08	0.06 ± 0.01
A8	2.68 ± 0.10	0.06 ± 0.00	B28	ND	0.08 ± 0.01
B1	3.74 ± 0.07	0.19 ± 0.03	B29	ND	0.13 ± 0.03
B2	0.15 ± 0.02	0.21 ± 0.04	B30	ND	0.30 ± 0.03
B3	0.44 ± 0.01	0.50 ± 0.03	B31	ND	ND
B4	0.07 ± 0.02	0.05 ± 0.00	B32	ND	ND
B5	0.20 ± 0.03	0.42 ± 0.03	B33	ND	0.05 ± 0.01
B6	ND	0.34 ± 0.02	B34	ND	0.06 ± 0.00
B7	ND	0.35 ± 0.03	C1	ND	0.10 ± 0.02
B8	12.27 ± 0.53	ND	C2	ND	ND
B9	12.19 ± 0.24	ND	C3	ND	0.29 ± 0.02
B10	ND	0.29 ± 0.06	C4	ND	0.13 ± 0.02
B11	0.12 ± 0.01	0.27 ± 0.03	C5	ND	0.16 ± 0.01
B12	0.12 ± 0.02	0.21 ± 0.01	C6	ND	ND
B13	0.13 ± 0.02	0.66 ± 0.06	C7	ND	ND
B14	ND	ND	C8	ND	ND
B15	ND	0.05 ± 0.00	D1	0.12 ± 0.04	ND
B16	2.05 ± 0.22	0.58 ± 0.10	D2	0.15 ± 0.04	0.06 ± 0.01
B17	ND	0.40 ± 0.06	D3	0.175 ± 0.002	0.01 ± 0.00
B18	0.21 ± 0.01	0.51 ± 0.02	E1	0.27 ± 0.07	ND
B19	ND	0.03 ± 0.01	E2	0.12 ± 0.02	ND
B20	ND	ND	E3	0.18 ± 0.01	ND

表5 5种品牌方便面调味料酱包中的DBP、DEHP含量($\bar{x} \pm s$)
Table 5 DBP and DEHP contents in instant noodle seasoning sauce from 5 different brands ($\bar{x} \pm s$)

样品	检测物质		样品	检测物质	
	DBP	DEHP		DBP	DEHP
A1	3.41 ± 0.02	1.42 ± 0.28	B21	37.43 ± 5.08	172.15 ± 3.15
A2	59.38 ± 5.65	0.33 ± 0.02	B22	16.41 ± 2.67	1.57 ± 0.26
A3	13.66 ± 1.65	2.96 ± 0.52	B23	0.92 ± 0.03	2.50 ± 0.09
A4	4.70 ± 0.07	5.27 ± 0.33	B24	6.55 ± 1.05	28.76 ± 4.62
A5	10.06 ± 0.18	73.73 ± 2.65	B25	6.35 ± 0.08	13.06 ± 0.17
A6	12.11 ± 0.22	17.79 ± 3.42	B26	16.56 ± 1.56	76.00 ± 7.15
A7	7.55 ± 0.09	1.23 ± 0.01	B27	46.62 ± 3.60	7.30 ± 0.56
A8	9.77 ± 0.50	0.15 ± 0.04	B28	53.19 ± 2.33	6.88 ± 0.30
B1	8.96 ± 0.94	5.32 ± 1.10	B29	39.06 ± 3.16	0.18 ± 0.01
B2	5.32 ± 1.50	0.32 ± 0.18	B30	26.74 ± 0.54	ND
B3	3.98 ± 0.35	3.57 ± 0.99	B31	1.04 ± 0.17	1.23 ± 0.20
B4	18.56 ± 2.68	6.98 ± 0.75	B32	11.07 ± 0.58	4.60 ± 0.24
B5	2.20 ± 0.17	16.15 ± 0.64	B33	0.17 ± 0.02	27.92 ± 2.49
B6	5.70 ± 0.08	3.77 ± 0.02	B34	8.47 ± 2.23	4.17 ± 1.09
B7	9.52 ± 1.01	4.07 ± 0.26	C1	ND	4.04 ± 0.13
B8	ND	2.46 ± 0.43	C2	ND	1.27 ± 0.15
B9	4.85 ± 0.31	2.93 ± 0.03	C3	ND	7.82 ± 0.24
B10	33.03 ± 1.67	3.96 ± 0.01	C4	ND	73.32 ± 4.74
B11	28.45 ± 0.98	3.14 ± 0.09	C5	ND	37.21 ± 2.65
B12	20.39 ± 0.84	5.94 ± 0.12	C6	ND	10.33 ± 0.05
B13	38.21 ± 1.30	1.31 ± 0.20	C7	ND	ND
B14	23.18 ± 2.45	71.41 ± 1.23	C8	ND	12.96 ± 2.68
B15	7.88 ± 0.66	94.46 ± 9.81	D1	7.26 ± 0.65	63.35 ± 6.51
B16	15.41 ± 1.02	3.30 ± 0.29	D2	4.27 ± 0.27	0.28 ± 0.02
B17	16.92 ± 1.48	2.93 ± 0.26	D3	4.38 ± 0.57	2.19 ± 0.03
B18	13.10 ± 2.31	4.80 ± 1.86	E1	2.41 ± 0.08	ND
B19	17.23 ± 1.48	10.48 ± 0.90	E2	1.87 ± 0.01	0.73 ± 0.01
B20	13.88 ± 0.66	47.71 ± 2.25	E3	13.46 ± 0.13	0.53 ± 0.04

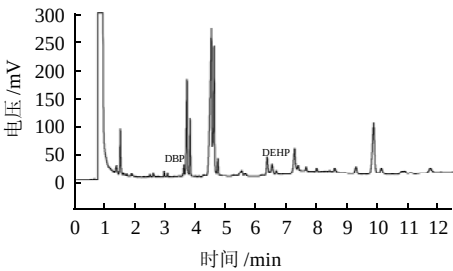


图2 方便面调味料酱料中PAEs的气相色谱图
Fig.2 Gas chromatogram of PAEs in instant noodle seasoning sauce

表6 样品中DBP、DEHP的含量、平均含量及检出率
Table 6 DBP and DEHP contents, average contents and detection rates in samples

总计	方便面线调味料酱包(n=25)		方便面面饼(n=56)		方便面调味料酱包(n=56)	
	DBP	DEHP	DBP	DEHP	DBP	DEHP
含量/(mg/kg)	ND~16.52	ND~44.75	ND~9.28	ND~1.08	ND~59.38	ND~172.15
平均含量/(mg/kg)	4.64	11.09	1.51	0.15	12.71	17.11
检出率/%	52.0	88.0	50.0	64.3	83.9	94.6

由表6可看出, DBP、DEHP的检出率均超过50%, 且方便面调味酱料中的含量最高, 方便米线调味酱料次之, 方便面面饼中的含量较少。由于食品中DBP和DEHP污染主要来源于两个方面: 包装材料的迁移和环境污染, 因此, 本实验检测到的残留也许与这两种污染有关。另外, 由于PAEs具有脂溶性, 富脂食品有利于DBP和DEHP的迁移^[17], 而调料包酱料中含有大量的油脂, 如棕榈油或猪油, 因此推测本次检测到的调料酱料中的PAEs含量较面饼高, 可能与其富含油脂有关。

参照我国GB 9685—2008《食品容器、包装材料和添加剂使用卫生标准》, DBP和DEHP仅可用于接触非脂肪性食品的容器, 且在塑料包装中的特定迁移量分别不超过0.3、1.5mg/kg。本实验所采集样品中的DBP、DEHP含量已远远超过该标准。英国农渔食品部规定的DBP、DEHP的每日耐受量(tolerable daily intake, TDI)为0.01、0.05mg/(kg·d), 以采集样品中DBP、DEHP平均含量计算, 成年人(体质量60kg)食用一份方便面(面饼90g、调味料酱包8g), 则DBP、DEHP的暴露量分别为0.24、0.15mg, 分别占TDI的40%和5%, 即如果一个人一天食用这样的方便面超过两包半, DBP的暴露量就有可能超过规定的TDI, 其潜在的危害显然不可忽视。

3 结 论

本实验选用方便面面饼及其酱料、方便米线酱料作为研究对象, 样品用无水甲醇超声提取, 经干燥脱水过0.45 μm滤膜过滤后进行气相色谱分析, 得出如下结论: 对样品进行添加回收实验, 结果表明本方法准确可靠; 样品的检测结果表明, 方便面和方便米线已经受到DBP和DEHP污染, 部分样品残留量已超过我国GB 9685—2008规定的DBP、DEHP的残留量标准0.3、1.5mg/kg。至于方便面面饼及调味酱料以及方便米线调味酱料中PAEs是否来源于包装材料的迁移、或环境污染、或两者的共同作用有待于进一步研究。

随着人们生活节奏的加快, 方便面和方便米线由于方便、即时性强、价格便宜等优点日益受到人们的青睐, 尤其受到旅游者、工薪阶层及学生的欢迎。根据世界方便面协会(World Instant Noodles Association, WINA)的统计数据, 中国2008年的方便面消费量约为457.1亿包, 约占世界总消费量的48.3%, 随着方便面和方便米线消费市场的日益成熟和细分市场, 消费者对需求将日益增大, 据估计, 2011年方便面产量将

达到800亿包左右^[18]。既然消费量如此之大, 其由于受PAEs污染可能带来的安全问题不能不引起重视。一方面, 政府应规范方便面和方便米线生产, 完善或制定相关标准, 制定PAEs在食品中的最大允许含量, 加强监测, 并开展人群暴露的风险评价; 另一方面, 生产企业要加强自律、自检, 确保食品安全, 保障消费者健康。

参考文献:

- [1] 叶常明, 田康. 苯二甲酸酯类化合物生物降解动力学[J]. 环境科学学报, 1989, 9(1): 37-41.
- [2] POSTER P M, MYLCHREEST E, CAIDO K W, et al. Effects of phthalate esters on the developing reproductive tract of male rats[J]. Hum Reprod Update, 2001, 7(3): 231-235.
- [3] 王玉邦, 王心如. 邻苯二甲酸酯类生殖内分泌毒性[J]. 环境与职业医学, 2002, 20(6): 457-460.
- [4] 任仁. 警惕邻苯二甲酸酯污染[J]. 大学化学, 2003, 18(6): 34-36.
- [5] 陈惠, 汪媛, 朱若华. 两种色谱法对塑料食品包装袋袋中邻苯二甲酸酯类化合物的分析[J]. 分析试验室, 2006, 25(4): 45-49.
- [6] 王连平, 罗南, 张春献. 塑料食品袋溶出酞酸酯DBP和DEHP的测定[J]. 同济大学学报: 医学版, 2005, 25(1): 15-17.
- [7] 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.
- [8] CASAJUANA N, LACORTE S. New methodology for the determination of phthalate esters, bisphenol A, bisphenol A diglycidyl ether, and nonylphenol in commercial whole milk samples[J]. J Agric Food Chem, 2004, 52(12): 3702-3707.
- [9] 杨琼, 张明时, 陈文生, 等. 气相色谱法测定食用油脂中6种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 中国粮油学报, 2008, 23(5): 171-173.
- [10] 邓英, 涂小明. 酞酸酯类化合物毒理学效应及食品状况研究进展[J]. 首都公共卫生, 2007, 1(4): 161-163.
- [11] 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.
- [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, 2008, 44(6): 502-506.
- [13] 王硕, 王琨, 朱华平, 等. 气相色谱-质谱法检测食用油中的邻苯二甲酸酯[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(9): 127-130.
- [14] SHEN Haoyu. Simultaneous screening and determination eight phthalates in plastic products for food use by sonication-assisted extraction/GC-MS methods[J]. Talanta, 2005, 66(3): 734-739.
- [15] TODA H, SAKO K, YAGOME Y, et al. Simultaneous determination of phosphate esters and phthalate esters in clean room air and indoor air by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 519(2): 213-218.
- [16] 陈惠. 酞酸酯类化合物快速分析方法的建立及其应用研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2006.
- [17] 王丽霞, 王明林, 邵蕾. 超声波萃取-气相色谱法测定塑料袋袋装食品中邻苯二甲酸酯[J]. 粮食与油脂, 2006(9): 38-40.
- [18] 曹献存. 白象方便面品牌战略研究[J]. 河南商业高等专科学校学报, 2009, 22(3): 1-3.