

实验技术与方法

同位素稀释凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱法测定
膳食样品中 16 种邻苯二甲酯类物质

杨欣,陈达炜,苗虹,赵云峰,吴永宁

(国家食品安全风险评估中心,北京 100021)

摘要:目的 建立膳食样品中 16 种邻苯二甲酸酯的同位素稀释凝胶渗透色谱净化(GPC)-气相色谱(GC)-串联质谱(MS)检测方法。方法 加入同位素内标的膳食样品用正己烷饱和过的乙腈超声提取,GPC 净化,DB-5 ms 毛细管色谱柱分离(30 m×0.25 mm,0.25 μm),GC-MS 选择离子监测模式(SIM)测定,内标法定量。结果 16 种邻苯二甲酸酯在 8 类膳食样品中的平均添加回收率为 52.3%~124.7%;RSD 为 1.6%~16.2%;检出限为 0.03~0.06 mg/kg。结论 该方法简便、灵敏、准确,适用于膳食样品中邻苯二甲酸酯的检测。

关键词:邻苯二甲酸酯;塑化剂;气相色谱-串联质谱;凝胶渗透色谱;膳食样品;违法添加物

中图分类号:R155.5;TQ414.1 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2014)01-0045-06

Determination of 16 phthalates in diet samples by isotope-dilution gas chromatography-mass spectrometry with gel permeation chromatography cleanup

YANG Xin, CHEN Da-wei, MIAO Hong, ZHAO Yun-feng, WU Yong-ning

(China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective A method for the determination of 16 phthalates in diet samples was developed by isotope-dilution gas chromatography-mass spectrometry with gel permeation chromatography cleanup. **Methods** Samples with isotope internal standard solutions were ultrasonically extracted by cyclohexane-saturated acetonitrile and followed by gel permeation chromatography (GPC) cleanup. The components were separated on a DB-5 ms capillary column (30 m×0.25 mm, 0.25 mm) by GC-MS under selected ion monitoring (SIM) mode, and quantified by the isotope internal standards. **Results** The average recoveries of the spiked diet samples were in the range of 52.3% - 124.7% with the relative standard deviations in the range of 1.6% - 16.2%. The limits of detection (LODs) were 0.03 - 0.06 μg/kg. **Conclusion** The method is suitable for the determination of 16 phthalate esters simultaneously in diet samples with easy operation, high accuracy and precision.

Key words: Phthalate acid esters (PAEs); plasticizer; GC-MS; GPC; diet samples; adulterant

邻苯二甲酸酯(phthalate acid esters, PAEs)是邻苯二甲酸形成的酯的统称,是世界上广泛使用的人工合成的有机化合物,在工业上主要用于增强塑料制品柔韧性的高分子材料助剂。有研究表明,人类长期暴露于 PAEs 可能引起生殖系统异常,甚至有致畸、致癌等风险^[1-3]。PAEs 是世界卫生组织于 1995 年公布的必须控制的一类扰乱内分泌的环境雌激素。我国卫生部于 2011 年 6 月紧急发布公告,将 PAEs 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^[4]。

膳食暴露是 PAEs 进入体内的主要途径之一。食品中 PAEs 的主要来源有环境、食品包装迁移及非法添加三种形式^[5]。目前食品中邻苯二甲酸酯的检测方法主要有气相色谱法(GC)^[6]、液相色谱法(LC)^[7-11]、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[12-18]、液相色谱-质谱联用法(LC-MS)^[19]、气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)^[20]、液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[21]等。有研究表明,对于年龄在 6 个月以上的一般人群来说,膳食暴露是 PAEs 最主要的暴露途径^[22]。而我国目前还没有以膳食监测数据为基础的中国人 PAEs 膳食暴露评估。已有文献报道的检测方法^[6-21]均是针对单一或未经烹调加工的食品而建立的,而膳食样品是经烹调、加工、聚类、混合制备成的样品,与一般样品相比基质更复杂,对样品中污染物的稀释效应也更

收稿日期:2013-10-24

基金项目:国家科技支撑计划(2011BAK10B05-02)

作者简介:杨欣 女 副研究员 研究方向为食品卫生

E-mail: beijing-yangxin@163.com

通讯作者:赵云峰 男 研究员 研究方向为食品卫生

E-mail: zhaoyf703@126.com

大。要保证评估数据的准确性有必要专门针对膳食样品建立相应的检测方法。为评估中国人群PAEs膳食暴露量,本试验在已有方法^[23]的基础上,根据中国总膳食研究(Chinese total diet study)食物样品分类原则^[24],对经烹调加工的8类膳食样品建立了16种PAEs的GC-MS/MS测定方法。该方法简便、快速、灵敏、准确,能够满足样品中PAEs检测的要求。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A 气相色谱-质谱联用仪,气相色谱-5975C 质谱联用仪(配有7693自动进样器),旋转蒸发器,N₂-浓缩仪(N-EVAP型,美国 Analytical

Evaporator Associates公司),凝胶渗透色谱仪(GPC AccuPrep MPSTM,美国 J2 Scientific公司),微量玻璃注射器、玻璃移液管、具塞玻璃三角瓶。

16种邻苯二甲酸酯标准品及其对应的氘代同位素内标(见表1,纯度均 $\geq 96.5\%$,德国 Dr. Ehrenstorfer公司),正己烷、乙腈(均为美国 Fisher公司),环己烷、乙酸乙酯(均为美国 J. T. Baker公司),试验所用试剂均为色谱纯。

混合标准溶液的配制:分别称取PAEs标准品10 mg(精确至0.01 mg),用正己烷溶解并定容于10 ml棕色容量瓶中,配制成1 000 mg/L的标准储备液,-20℃冰箱避光保存。使用前根据需要取适量标准储备液混合后用正己烷稀释至所需浓度,配制混合标准溶液。

表1 16种PAEs的主要质谱参数、保留时间、线性范围和检出限

Table 1 Main MS parameters, retention times, linear range and detection limit of the 16 PAEs

出峰顺序	化合物	缩写	保留时间 /min	定性离子 /丰度比	定量离子	r	线性范围 / (mg/kg)	检出限 / (mg/kg)
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	7.96	163,135,194(100:4:10)	163	0.999 8	0.1~5.0	0.03
	D ₄ -邻苯二甲酸二甲酯	D ₄ -DMP	7.96	167,139,198	167			
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	8.82	149,177,121(100:24:5)	149	0.999 8	0.1~5.0	0.03
	D ₄ -邻苯二甲酸二乙酯	D ₄ -DEP	8.82	153,181,125	153			
3	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	10.65	149,223,205(100:10:2)	149	0.999 6	0.1~5.0	0.03
	D ₄ -邻苯二甲酸二异丁酯	D ₄ -DIBP	10.65	153,227,209	153			
4	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	11.45	149,223,205(100:5:4)	149	0.999 6	0.1~5.0	0.03
	D ₄ -邻苯二甲酸二丁酯	D ₄ -DBP	11.45	153,227,209	153			
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	11.77	59,149,104(100:69:6)	149	0.999 6	0.1~5.0	0.06
	D ₄ -邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	D ₄ -DMEP	11.77	59,153,108	153			
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)	BMPP	12.47	149,251,167(100:7:42)	149	0.999 8	0.1~5.0	0.03
	D ₄ -邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)	D ₄ -BMPP	12.47	153,255,171	153			
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	BEEP	13.89	149,104,193(100:39:28)	149	0.998 5	0.1~5.0	0.06
	D ₄ -邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	D ₄ -BEEP	13.89	153,108,197	153			
8	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	13.34	149,237,219(100:7:30)	149	0.999 5	0.1~5.0	0.03
	D ₄ -邻苯二甲酸二戊酯	D ₄ -DPP	13.34	153,241,223	153			
9	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	15.59	149,251,233(100:7:2)	149	0.996 6	0.1~5.0	0.03
	D ₄ -邻苯二甲酸二己酯	D ₄ -DHXP	15.59	153,255,237	153			
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	15.74	149,238,206(100:4:26)	149	0.999 6	0.1~5.0	0.03
	D ₄ -邻苯二甲酸丁基苄基酯	D ₄ -BBP	15.74	153,242,210	153			
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	17.22	149,193,176(100:34:24)	149	0.997 7	0.1~5.0	0.06
	D ₄ -邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	D ₄ -DBEP	17.22	153,197,180	153			
12	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	17.92	149,167,249(100:34:6)	149	0.997 8	0.1~5.0	0.03
	D ₄ -邻苯二甲酸二环己酯	D ₄ -DCHP	17.92	153,171,253	153			
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	18.07	149,167,279(100:35:12)	149	0.9990	0.1~5.0	0.03
	D ₄ -邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	D ₄ -DEHP	18.07	153,171,281	153			
14	邻苯二甲酸二甲苯酯	DPhP	18.26	225,77,153(100:21:5)	225	0.999 6	0.1~5.0	0.06
	D ₄ -邻苯二甲酸二甲苯酯	D ₄ -DPhP	18.26	229,77,157	229			
15	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	22.23	149,293,167(100:8:2)	149	0.998 2	0.1~5.0	0.03
	D ₄ -邻苯二甲酸二正辛酯	D ₄ -DNOP	22.23	153,297,171	153			
16	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	23.36	149,293,167(100:10:2)	149	0.999 3	0.1~5.0	0.03
	D ₄ -邻苯二甲酸二壬酯	D ₄ -DNP	23.36	153,297,171	153			

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

样品制备:食物的聚类、采集、烹调加工等详见第五次中国总膳食研究工作手册^[24]。8类膳食样品包括:谷类及其制品、蔬菜类及其制品、豆类及其制品、薯类及其制品、肉类及其制品、蛋及蛋制品、水产品及其制品、乳及乳制品。

样品提取:准确称取 2 g(精确至 0.01 g)样品于 50 ml 具塞玻璃三角瓶中,加入 500 μ l 同位素内标混合使用液(1.00 mg/L)涡旋振荡 30 s,加入 1 g NaCl,10 ml 经正己烷饱和的乙腈,涡旋振荡 30 s,超声提取 10 min。取 5 g 无水 Na_2SO_4 置于装有滤纸的漏斗上,用 5 ml 经正己烷饱和的乙腈淋洗,弃流出液。提取液经此无水 Na_2SO_4 的玻璃漏斗过滤至 150 ml 鸡心瓶中,再用 5 ml 经正己烷饱和的乙腈淋洗,合并收集滤液。滤液在 45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下旋转浓缩至干,用适量环己烷-乙酸乙酯(1+1, V/V)溶解残渣,完全转移至 10 ml 刻度玻璃管中,用环己烷-乙酸乙酯(1+1, V/V)定容至刻度,待 GPC 净化。

GPC 净化:净化柱为 300 mm \times 20 mm,内装 25 g Bio-Beads S-X3 填料,检测波长 254 nm,流动相为环己烷-乙酸乙酯(1+1, V/V),流速 5 ml/min,进样量 5 ml。将提取液注入凝胶渗透色谱仪,从 8 min 开始收集馏分于 150 ml 鸡心瓶中,至 14 min 结束。收集的馏分于 45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴将溶剂浓缩至干,用 0.5 ml 正己烷溶解,待 GC-MS 检测。

1.2.2 气相色谱条件

色谱柱为 DB-5 ms 毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m),进样口温度 260 $^{\circ}\text{C}$,程序升温:初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$,再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 290 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min;流速为 1.0 ml/min,进样量 1 μ l,电离方式为电子轰击源(EI),70 eV,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,进样方式为不分流进样。

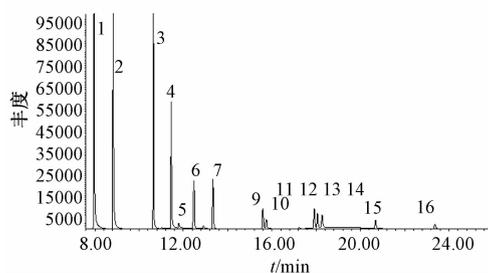
1.2.3 质谱条件

电离方式为 EI 源,电离能量 70 eV,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,溶剂延迟 5 min,扫描方式为离子扫描(SIM)。保留时间、监测离子对、相对丰度比及对应的内标物见表 1,总离子流图见图 1。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂的选择

PAEs 易溶于正己烷、乙腈、氯仿、甲醇等有机溶剂。因乙腈具有较好的除脂及沉降蛋白的作用,根据总膳食样品中含有油脂、色素、蛋白质等杂质的特点,本试验选用以正己烷饱和的乙腈混合溶剂作为提取溶剂。结果表明,16 种 PAEs 均有



注:图中标记的出峰序号同表 1

图 1 16 种 PAEs 混合标准(0.5 mg/L)的总离子流图

Figure 1 Total ion current chromatograph (TIC) of 16 PAEs standards

较好的提取效果。

2.2 GPC 净化条件的优化

在检测的 8 类膳食样品中,选择基质较为复杂的肉类及其制品类,加入适量的 16 种 PAEs 混标,经 GPC 净化,考察目标物的流出情况。试验结果表明,8 min 时样品基质中油脂等大分子已基本流出,而小分子的 PAEs 类化合物在 14 min 时完全流出。尽管测试的 8 类膳食样品基质不同,但肉类及其制品类样品与另外 7 类膳食样品中的目标物和杂质经 GPC 流出情况差异无统计学意义,因此确定馏分的收集时间为 8 ~ 14 min。

2.3 空白试验及空白扣除

由于 PAEs 在环境中广泛存在,试验过程中应尽量采用玻璃容器,避免接触塑料制品,如微量移液器吸头,针式过滤器等。NaCl 与无水 Na_2SO_4 在 550 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中烘烤 3 h,冷却后,装入玻璃瓶,在干燥器中保存备用。

GPC 能够有针对性地去除样品中的油脂和色素等大分子杂质,但由于有机溶剂中含有微量 PAEs, GPC 净化过程中有机溶剂的用量较大,有可能导致较高的空白值。因此使用环己烷和乙酸乙酯之前应先进行本底筛查,根据实际的浓缩倍数对溶剂单独进样考察,空白值符合要求的才能使用。因不同厂家和同一厂家不同批号的溶剂空白值也会有很大不同,所以每次更换溶剂均要进行考察。在试验过程中严格控制每个步骤中有机溶剂的使用。另外 GPC 仪器管路为塑料制品,在使用过程中也可能成为 PAEs 的本底值,为降低因有机溶剂在管路中储留而导致的空白值,样品上机净化之前应先开启系统运行 30 min,使储留在系统管路中的有机试剂完全流出,从而有效降低系统导致的空白值^[23]。本试验 16 种 PAEs 溶剂过程空白值均 $< 0.02 \mu\text{g}/\text{L}$ 。每批处理的样品均需同时做过程空白试验。

2.4 目标物的确证

根据欧盟指令 2002/657/EC^[25],每个组分有

1个母离子,2个子离子,其中一个作为定量离子。以16种PAEs特征碎片离子丰度及保留时间进行定性分析。要求所检测的化合物色谱峰信噪比(S/N) >3 ,只有当实际样品的色谱保留时间和质谱碎片离子与相当浓度标准溶液相吻合时(保留时间的偏差 $<5\%$,监测离子相对丰度偏差不超过 $\pm 20\%$),才能确定样品中含有目标物。为保证检测结果的准确,对每份阳性样品,先将测得值扣除过程空白值,再采用提取离子的方法进行一一确证。保留时间、质谱碎片、相对丰度比三个条件缺一不可,只要一个条件与标准不符,即判定为该样品中不含有该目标物。

2.5 线性范围、检出限和定量限

取适量的混合标准使用液,用正己烷稀释成分别含0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00 mg/L的混合标准使用液(内标浓度均为0.50 mg/L)。在选定的试验条件下进样,加标水平0.50 mg/kg,以各组分定量离子色谱峰面积与对应的内标物色谱峰峰面积之比乘以内标的浓度为纵坐标,以各目标组分的浓度为横坐标绘制标准曲线,16种目标组分在各自浓度范围内线性关系良好, r 均 >0.9933 ,结果见表2。选取与目标物对应的氘代同位素作为内标,以内标法定量,保证定量分析的准确性。

表2 16种PAEs的加标回收率及RSD($n=5, \%$)

Table 2 Spiked recoveries and relative standard deviations (RSDs) of 16 PAEs

序号	化合物	肉类及其制品		蛋及蛋制品		水产及其制品		乳及乳制品	
		平均回收率	RSD	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD
1	DMP	105	10.6	117.0	9.6	90.6	10.4	98.3	8.1
2	DEP	85.9	13.0	91.2	13.0	81.4	11.8	108.0	13.1
3	DIBP	76.9	8.8	118.0	9.3	52.4	8.0	114.0	9.0
4	DBP	85.1	9.1	109.0	10.1	60.3	14.1	122.0	7.1
5	DMEP	85.0	6.9	109.0	8.1	55.8	9.7	58.6	11.1
6	BMPP	85.9	6.3	86.7	8.3	96.7	5.9	87.3	8.9
7	BEEP	61.1	14.9	70.8	4.9	70.5	1.6	93.5	14.9
8	DPP	72.0	5.9	71.9	5.0	72.7	2.4	86.3	8.0
9	DHXP	60.4	14.7	60.9	4.7	59.2	2.2	94.5	7.7
10	BBP	79.6	8.4	80.4	5.4	77.6	6.6	91.0	9.2
11	DBEP	78.1	9.9	78.1	4.9	74.5	1.9	95.4	7.9
12	DCHP	53.1	15.0	61.3	5.0	65.7	10.6	93.9	9.8
13	DEHP	78.2	6.2	107.0	16.2	83.1	6.7	93.2	6.6
14	DPhP	79.9	9.8	82.2	6.8	78.7	10.3	91.8	4.8
15	DNOP	79.2	13.3	83.3	6.3	78.8	15.1	101.0	12.3
16	DNP	81.6	8.2	91.8	11.9	88.8	12.4	70.1	13.3

序号	化合物	谷类及其制品		蔬菜类及其制品		豆类及其制品		薯类及其制品	
		平均回收率	RSD	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD
1	DMP	63.1	5.0	87.0	11.0	87.8	2.9	88.1	10.6
2	DEP	85.4	6.5	84.6	10.5	83.2	8.8	85.9	13.0
3	DIBP	74.0	13.8	77.2	8.5	84.0	11.1	94.7	9.3
4	DBP	59.5	15.8	103.0	6.8	76.2	14.3	86.4	8.7
5	DMEP	99.6	13.3	101.0	12.8	67.7	9.5	86.4	12.1
6	BMPP	92.2	5.3	85.4	10.9	82.8	6.9	81.9	13.3
7	BEEP	66.2	12.6	70.0	12.4	63.8	4.7	55.1	5.9
8	DPP	71.4	5.8	70.8	10.7	65.7	5.5	72.0	11.0
9	DHXP	61.1	5.8	59.6	10.5	56.3	10.8	59.6	2.7
10	BBP	78.7	4.8	79.0	9.5	77.0	13.3	78.2	6.4
11	DBEP	78.1	5.6	76.6	11.1	71.1	5.3	76.4	9.9
12	DCHP	66.0	5.1	65.7	8.2	61.7	12.3	54.1	13.0
13	DEHP	105.0	12.4	79.8	9.5	65.5	16.1	125.0	10.2
14	DPhP	79.2	3.0	80.4	12.8	76.5	10.7	80.7	9.8
15	DNOP	77.6	5.5	79.8	10.9	69.9	14.5	78.5	12.3
16	DNP	86.1	7.2	87.1	22.9	76.4	9.5	86.3	6.8

用膳食样品加标后的信号值扣除对应基质的信号值,3 倍信噪比($S/N = 3$)对应的浓度为方法的检出限(LOD),见表 1。10 倍信噪比($S/N = 10$)对应的浓度为方法的定量限(LOQ),16 种 PAEs 在 8 类总膳食样品中的定量限在 0.1 ~ 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,结果见表 3。

表 3 16 种邻苯二甲酸酯类化合物在 8 种膳食样品中的定量限(mg/kg)

Table 3 LOQs of 16 PAEs in 8 kinds of diet samples

序号	化合物	肉类	蛋类	水产类	乳类	谷类	豆类	薯类	蔬菜类
1	DMP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
2	DEP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
3	DIBP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
4	DBP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
5	DMEP	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
6	BMPP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
7	BEEP	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
8	DPP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
9	DHXP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
10	BBP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
11	DBEP	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
12	DCHP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
13	DEHP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
14	DPhP	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
15	DNOP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
16	DNP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

2.6 方法的精密度和准确度

以空白膳食样品加标的回收率表示方法的准确度,以回收率的 RSD 表示方法的精密性。选取检测为阴性(或检出值最低)的样品进行 0.50 mg/kg 加标回收试验,每种基质平行 5 份样品,按照 1.2 方法处理,计算平均加标回收率及 RSD ,16 种 PAEs 在 8 类总膳食样品中的平均加标回收率在 52.3% ~ 124.7% 之间, RSD 在 1.6% ~ 16.2% 范围内(见表 3),该方法的准确度及精密性均符合痕量分析的要求。

2.7 实际样品的分析

采用本试验方法对第五次中国总膳食研究的 8 类共 125 份样品进行检测,得到满意结果。16 种 PAEs 均有检出,其中 DEHP、DBP、DIBP、DNP、DMP 的检出率较高。

3 小结

建立了 GPC-GC-MS 法测定膳食样品中 16 种 PAEs 化合物的分析方法。该方法的灵敏度高、准确度高,能够满足膳食样品中 PAEs 的分析要求。运用所建立的方法对第五次中国总膳食研究的 8 类膳食样品进行检测,得到了令人满意的结果。该方法的建立对于进行 PAEs 的膳食暴露评估提供了良好的技术支持。

参考文献

- [1] Benson R. Hazard to the developing male reproductive system from cumulative exposure to phthalate esters-dibutyl phthalate, diisobutyl phthalate, butylbenzyl phthalate, diethylhexyl phthalate, dipentyl phthalate, and diisononyl phthalate [J]. Regul Toxicol Pharmacol, 2009, 53(2): 90-101.
- [2] Heudorf U, Mersch-Sundermann V, Angerer J. Phthalates: toxicology and exposure [J]. Int J Hyg Environ Health, 2007, 210(5): 623-634.
- [3] Kay VR, Chambers C, Foster W G. Reproductive and developmental effects of phthalate diesters in females [J]. Crit Rev Toxicol, 2013, 43(3): 200-219.
- [4] 中华人民共和国卫生部.关于公布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(第六批)的公告[EB/OL]. (2011-06-02) [2013-11-01]. http://www.gov.cn/zwgk/2011-06/02/content_1875356.htm.
- [5] 柳春红,孙远明,杨艺超,等.邻苯二甲酸酯类增塑剂的污染及暴露评估现状[J].现代食品科技,2012,28(3):339-341.
- [6] 陈文锐,彭瑁.毛细管气相色谱法测定进口奶粉中酞酸酯类增塑剂污染情况[J].China Public Health,2000,16(7):636.
- [7] 王美丽,陈海婷,张会娜,等.高效液相色谱测定肉制品中五种邻苯二甲酸酯[J].分析试验室,2009,28(6):49-52.
- [8] 徐向华,方晓明,丁卓平,等.高效液相色谱测定牛奶中邻苯二甲酸酯的方法研究[J].化学通报,2008(6):420-424.
- [9] 王明林,寇立娟,张玉倩,等.基质固相分散-高效液相色谱法测定蔬菜中邻苯二甲酸酯类[J].食品与发酵工业,2007,3(6):120-122.
- [10] 张明明,孙远明,杨艺超,等.高效液相色谱法测定食用油中邻苯二甲酸酯类污染物总量[J].中国油脂,2012,37(7):46-50.
- [11] 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.
- [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邻苯二甲酸酯[J].检验检疫科学,2008,18(5):13-17.
- [13] 王明林,寇立娟,张玉倩,等.基质固相分散-气相色谱/质谱法测定蔬菜中的邻苯二甲酸酯[J].色谱,2007,25(4):577-580.
- [14] 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].色谱,2012,30(1):27-32.
- [15] 吴惠勤,朱志鑫,黄晓兰,等.不同类别食品中 21 种邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱测定及其分布情况研究[J].分析测试学报,2011,30(10):1079-1087.
- [16] 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.
- [17] 孔祥虹,何芳,何强,等.GC-MS 法测定植物提取物中 19 种邻苯二甲酸酯类化合物[J].分析试验室,2012,31(9):61-66.
- [18] 赵云霞,蒋俊,王祖翔,等.GC-MS 同时测定油脂性的食品及食品添加剂中 16 种邻苯二甲酸酯类迁移物[J].分析试验室,2012,31(2):95-100.
- [19] 刘超,李来生,王上文,等.液相色谱-电喷雾质谱联用法测定饮料中的邻苯二甲酸酯[J].色谱,2007,25(5):766-767.
- [20] Russo M V, Notardonato I, Cinelli G, et al. Evaluation of an analytical method for determining phthalate esters in wine samples by solid-phase extraction and gas chromatography coupled with

- ion-trap mass spectrometer detector [J]. Anal Bioanal Chem, 2012, 402(3):1373-1381.
- [21] Lambert K S. Determination of phthalates in milk and milk products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2006(20):1135-1143.
- [22] Fromme H, Gruber L, Schlummer M, et al. Intake of phthalates and di (2-ethylhexyl) adipate; results of the integrated exposure assessment survey based on duplicate diet samples and biomonitoring data [J]. Environment International, 2007, 33(8):1012-1020.
- [23] 杨欣, 刘卿, 苗虹, 等. 国标法检测食品中邻苯二甲酸酯空白值的分析讨论[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(3):226-230.
- [24] 国家食品安全风险评估中心理化部. 第五次中国总膳食研究工作手册[R]. 北京: 国家食品安全风险评估中心, 2012, 10-11.
- [25] European Communities. Commission decision 2002/657/EC of 12 August 2002 implementing council directive 96/23/EC (1996) concerning the performance of analytical methods and the interpretation of result [S]. Official Journal of the European Communities, 2002.

实验技术与方法

荧光分光光度法测定纸质食品包装材料中的荧光增白剂

蒋定国^{1,2,3}, 陈立松^{2,4}, 温小龙³, 傅武胜⁴

(1. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100021; 2. 福州大学食品安全分析与检测教育部重点实验室, 福建 福州 350014; 3. 福建医科大学药学院, 福建 福州 350014; 4. 福建省疾病预防控制中心人兽共患病研究重点实验室, 福建 福州 350001)

摘要:目的 建立纸质食品包装材料中荧光增白剂(FWAs)快速筛选的荧光分光光度测定方法。方法 以 C. I. 220 为定量标准, 试样用重蒸无水乙醇-水(1:4, V/V)经三次超声提取, 提取液在激发波长为 350 nm 和发射波长为 430 nm 条件下用荧光分光光度仪测定。结果 C. I. 220 在 12.5 ~ 400 ng/ml 范围内呈良好的线性相关 ($r=0.9997$), 3 个添加浓度水平(1.5、2.5 和 6.0 $\mu\text{g/g}$)的平均回收率为 84.4% ~ 90.9%, 定量限为 1.2 $\mu\text{g/g}$ 。结论 该方法简便、灵敏和准确, 适合纸质食品包装材料中 FWAs 的快速筛选检测要求。

关键词: 荧光增白剂; 双三嗪氨基二苯乙烯; 荧光分光光度法; 纸质食品包装材料; 食品安全

中图分类号: O657.32 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-8456(2014)01-0050-05

Analysis of fluorescent whitening agents in food packaging papers by fluoremetric method

JIANG Ding-guo, CHEN Li-song, WEN Xiao-long, FU Wu-sheng

(China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective To develop a fluoremetric method for rapid screening of fluorescent whitening agents (FWAs) in food packaging paper. **Methods** Samples were extracted by ethanol-water (1:4, V/V) for three times, and the extracts were detected by fluorescence spectrophotometer with the excitation wavelength at 350 nm and the emission wavelength at 430 nm. C. I. 220 was used as the standard for quantification. **Results** C. I. 220 had a good relativity ($r=0.9997$) within the range of 12.5 – 400 ng/ml and the limit of quantification (LOQ) of this method was 1.2 $\mu\text{g/g}$. Mean recoveries were 84.4% – 90.9% at three added levels (1.5, 2.5 and 6.0 $\mu\text{g/g}$). **Conclusion** This method was fast, simple, reliable and could be applied for screening of FWAs in food packaging papers.

Key words: Fluorescent whitening agents; bistriazinylaminostilbene; fluoremetric method; food packaging paper; food safety

荧光增白剂(FWAs)被广泛应用于纸质材料、纺织品和洗涤剂中,以提高产品的亮白效果。荧

光增白剂可分为二苯乙烯类、香豆素类、苯并恶唑类、萘酰亚胺类等,其中双三嗪氨基二苯乙烯类荧光增白剂(DSD-FWAs)的产量占各类荧光增白剂的80%以上,造纸工业基本使用该类产品^[1]。DSD-FWAs具有潜在的毒性作用^[2-3],某些不法商家可能将含有重金属、油墨和DSD-FWAs等污染物的废旧纸张和纸板回收,对纸浆荧光增白后,用于生产食品包装材料。我国1989年就禁止在食

收稿日期:2013-11-08

基金项目:国家自然科学基金(81072306)

作者简介:蒋定国 男 副研究员 研究方向为食品化学检测与监测

E-mail:jiandingguo2000@sina.com

通讯作者:傅武胜 男 主任技师 研究方向为食品化学污染物

E-mail:fwsfqm@126.com