

文章编号:1673-1689(2011)06-0863-05

单滴微萃取-气相色谱法测定塑料食品包装 浸出液中邻苯二甲酸酯类物质

张聪敏

(漳州师范学院 生物科学与技术系,福建 漳州 363000)

摘要:建立了基于单滴微萃取(SDME)结合气相色谱法测定塑料食品包装浸出液中 3 种邻苯二甲酸酯类物质含量的新方法。研究了萃取溶剂、萃取时间及搅拌速度等因素对萃取效率的影响,确定萃取的最佳条件:以 1.4 μL 二甲苯为萃取剂,萃取时间为 20 min,萃取温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,搅拌速度为 200 r/min。在最优条件下,该方法的线性范围为 0.1~100 $\mu\text{g/mL}$,检出限为 0.01 $\mu\text{g/mL}$,实际样品的加标回收率为 97%~113.9%。本法具有简单、快速和成本低等特点。

关键词:单滴液相微萃取;气相色谱;邻苯二甲酸酯类物质;塑料食品包装

中图分类号:O 657.7

文献标识码:A

Determination of Trace Phthalic Acid Esters in Leaching Solution of Plastic Food Packaging by Single-Drop Microextraction-Gas Chromatography

ZHANG Cong-min

(Department of Biological Science and Technology, Zhangzhou Normal University, Zhangzhou 363000, China)

Abstract: The determination methods for three kinds of phthalic acid esters in leaching solution of plastic food packaging using Single-drop microextraction (SDME) couple with gas chromatography-hydrogen flame ionization detector (GC-FID) was developed in this study. The optimum conditions for the assay were detected and listed as follows: with 1.4 μL xylene as the organic extractant, extraction time 20 min, the extraction temperature 40 $^{\circ}\text{C}$, stirring speed 200 rpm. Under the optimum conditions, the DMP, DEP and DBP had the linear range of 0.1-100 $\mu\text{g/mL}$ and the detection limits were 0.01 $\mu\text{g/mL}$. The actual sample recovery was 97-113.9% d. This method is proved to be a simple, fast and low cost approach for determination of trace phthalic acid esters in leaching solution of plastic food packaging.

Key words: single-drop microextraction, gas chromatography, phthalic acid esters, plastic food packaging

收稿日期:2010-12-10

基金项目:福建省教育厅科技项目(JA09170)。

作者简介:张聪敏(1976—),女,福建漳州人,理学硕士,讲师。主要从事生物化学与分子生态学方面的研究。

Email:675307194@qq.com

邻苯二甲酸酯类物质(Phthalate Acid Esters, PAEs)是一类能起到软化作用的化学品,常用作塑料的增塑剂^[1],国内外食品塑料包装材料中也经常使用^[2]。PAEs具有雌激素活性及抗雄激素生物效应,在体内长期积累会导致畸形、癌变和突变,因此成为目前国际上广泛关注的一类环境激素污染物^[3]。邻苯二甲酸酯类物质的检测常用气相色谱法和液相色谱法。样品前处理多采用液液萃取(LLE)和固相微萃取法(SPME),但这些方法都还存在很大不足。传统的LLE操作繁冗、试剂用量大、耗时长^[4]。SPME则无需使用有机溶剂,但萃取头寿命短、成本高、容易产生过饱和现象^[5]。近年来,单滴微萃取(SDME)法集目标物的萃取、纯化、浓缩于一步,操作简单,成本低等优点广泛应用于水样中痕量污染物的测定。1997年,Jeannot等首先应用此方法萃取牛血清蛋白中的黄体酮^[6]。目前,利用此法检测水中的酚类化合物、钛酸酯类物质及各种农药的残留检测^[7-9]。但使用SDME进行塑料样品浸出液中邻苯二甲酸酯类物质的测定还少见报道。

本文建立了基于单滴微萃取(SDME)结合气相色谱法测定塑料食品包装浸出液中3种邻苯二甲酸酯类物质含量的新方法,并研究了萃取溶剂、萃取时间及搅拌速度等因素对萃取效率的影响。结果表明,本法具有操作简单、成本低、富集效率高和灵敏度高特点。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

Shimadzu 14C 气相色谱仪;FID 检测器,日本岛津公司产品;Rtx-50 毛细管色谱柱:30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国 Rtstek 公司产品;80-2 型离心机:上海手术器械厂生产;Mili-Q 超纯水系统:美国 Milipore 公司产品;50 mL 具塞萃取瓶;10 μL 微量进样器。

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)标准品:纯度>97%,Dr Ehrenstorfer 公司产品;用正己烷溶解并稀释至适用浓度,并配制3种PAEs混合标准溶液至使用浓度。苯,甲苯,二甲苯:汕头市西陇化工厂有限公司产品;二硫化碳,氯仿:国药集团化学试剂有限公司产品;实验用水为超纯水;其他试剂均为分析纯。

1.2 色谱参数

载气和尾吹气: N₂ (99.999%);进样口 280

℃,柱前压 140 kPa,色谱柱升温程序:180 ℃ (1.0 min)~15 ℃/min~280 ℃ (5.0 min);FID 温度:280 ℃;Air 压力 50 kPa, H₂ 压力 60 kPa;无分流进样。

1.3 SDME 步骤

准确移取 30 mL 混标水溶液(10 μg/mL)或者样品浸出液于萃取瓶中,再用 10 μL 微量进样器准确移取 1.4 μL 二甲苯,将针插入水样中,使针尖处于液面下方约 1 cm 处。将萃取液推出悬于针尖处,于 40 ℃ 水浴、200 r/min 搅拌条件下萃取 20 min,后将萃取液滴完全收回,进行 GC 分析。

1.4 样品预处理

准确称取一定量预先剪碎的塑料食品包装,用 30 mL 食品模拟液(3 mg/dL 乙酸水溶液)在 60 ℃ 浸泡 12 h,即得该样品的浸出液。

2 结果与讨论

2.1 萃取剂的选择

选择合适的萃取溶剂是提高分析物灵敏度的关键,对于获得良好的灵敏度、精确度和选择性具有重要意义。萃取溶剂要求水溶性和挥发性相对较低,其选择的基本原则是“相似相溶”原理。本次实验分别选取了甲苯、二甲苯、苯、氯仿、二氯甲烷、乙酸丁酯、二硫化碳为萃取剂进行试验。取 1 μL 萃取溶剂在 200 r/min 的转速下萃取 20 min,结果如图 1 所示。

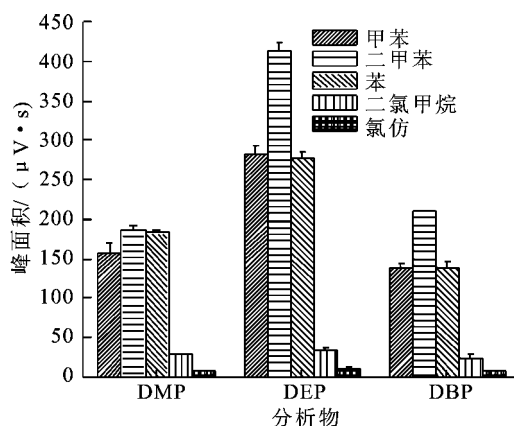


图1 不同萃取剂对 10 μg/mL 混合标液的萃取效率

Fig.1 Effect of extraction agents on the extraction efficiency of 10 ug/mL standard mixture solution

实验表明,乙酸丁酯,氯仿、二氯甲烷在水中的溶解度较大,导致萃取后萃取剂的回收量很低,而二硫化碳液滴出现严重溶胀。结果表明,在这些萃取剂中,二甲苯的萃取效率最高,故本实验选择二甲苯为萃取剂。

2.2 萃取时间对萃取效率的影响

萃取时间的长短直接影响液相微萃取的富集

倍数。如图2是室温下用 $1\ \mu\text{L}$ 二甲苯在 $200\ \text{r/min}$ 下在不同时间段取得的萃取效果。由图可以看出20 min前,DMP、DEP和DBP的峰面积随着萃取时间的延长而增加,DEP的增加速度大于DMP和DBP。20 min后,萃取达到一个基本平衡,萃取效果随着时间得变化不那么明显。考虑到实验效率与实验结果的稳定性,故确定20 min作萃取时间。

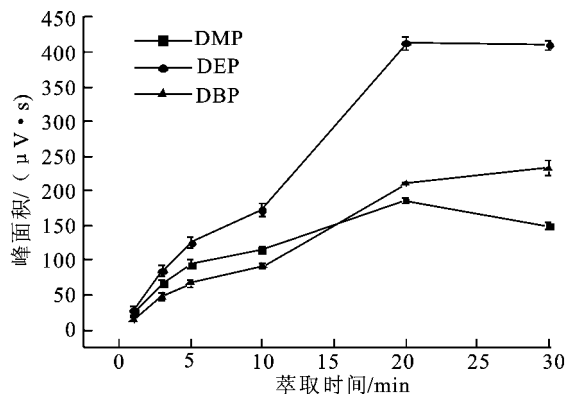


图2 不同萃取时间的萃取效果

Fig. 2 Effect of time on the extraction efficiency

2.3 萃取温度对萃取效率的影响

温度是影响萃取效率的一个主要参数。开始时萃取效率随温度升高而增加,超过一个最适温度后,随着温度升高萃取效率反而下降。因为,温度升高时,样品中的质量传递系数连同速度常数一同增大,从这个角度来说升温是有助于提高萃取效率的。但分析物在微滴中的吸收是一个放热过程,有机微滴和样品间的分配系数随着微滴温度的升高而下降,因此对于一特定的萃取样品有一个最佳的萃取温度。

本文以 $1\ \mu\text{L}$ 二甲苯在转速为 $200\ \text{r/min}$ 的条件下萃取20 min,试验了溶液温度为 $0\sim 50\ ^\circ\text{C}$ 之间的萃取效率,结果如图3所示。实验表明,萃取效率随温度的升高而明显增大。但当温度达到 $50\ ^\circ\text{C}$ 时,液滴出现明显的溶胀现象,导致操作具有一定的困难,故选择 $40\ ^\circ\text{C}$ 为本实验的萃取温度。

2.4 搅拌速度对萃取效率的影响

根据对流-扩散的膜动力学理论,扩散系数随水相的搅拌速度增加。这是由于搅拌降低扩散膜层的厚度,增加对流扩散传质速度,缩短平衡时间。这一理论可以很好的解释液相微萃取(LPME)方法。因此,萃取效率随搅拌速度增加而增大。本实验以 $1\ \mu\text{L}$ 二甲苯液滴为萃取剂在 $40\ ^\circ\text{C}$ 条件下,选择0、100、200、300 r/min这4个不同的转速萃取20 min。结果表明,萃取效率随着搅拌速度的增大而提高(见图4)。但悬挂在针尖上的液滴在较快搅拌速度的样品溶液中,易因悬挂不稳而分散到水相

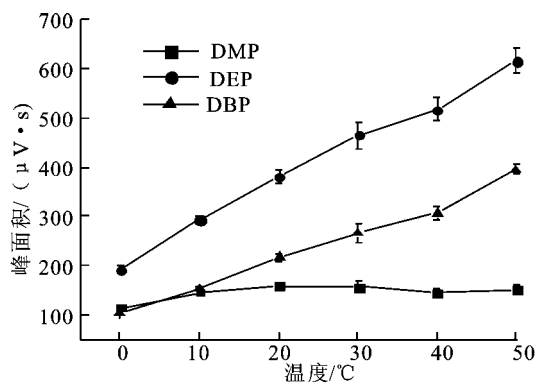


图3 不同温度下的萃取效果

Fig. 3 Effect of temperature on the extraction efficiency
中,影响萃取结果的重现性。因此,选取 $200\ \text{r/min}$ 为最佳的搅拌速度。

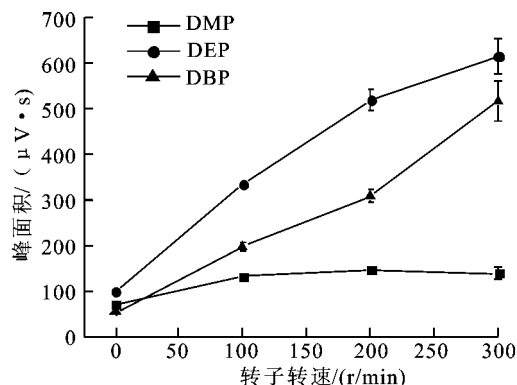


图4 不同搅拌速度下的萃取效果

Fig. 4 Effect of stirring speed on the extraction efficiency

2.5 萃取用量对萃取效率的影响

萃取剂用量对分析的灵敏度影响很大。一般来说,萃取剂用量越大,被测物的萃取量越大,有利于提高方法的灵敏度。LPME萃取过程是微量进样针端的溶剂微滴与水样进行液液分配的过程,因此,探讨出适宜体积的萃取剂量是一项重要的工作。图5是二甲苯液滴为0.4、1.0、1.4、2.0 μL ,在 $40\ ^\circ\text{C}$ 条件下选择 $200\ \text{r/min}$ 萃取20 min的效果。实验表明,随着溶剂体积的增加,分析物的峰面积增大。但是单滴越大越容易从针尖上脱落,而且,在将单滴溶剂抽回微量注射器时会留有少量剩余在针外,所以本实验选取萃取液滴的体积为 $1.4\ \mu\text{L}$ 。

2.6 盐对萃取效率的影响

盐析效应已经普遍用于固相微萃取和液-液萃取。本实验分别配制5 mg/dL、10 mg/dL、20 mg/dL的NaCl水溶液,在30 mL盐溶液中加入 $30\ \mu\text{L}$ 10 mg/mL DMP、DEP、DBP的混合储备液,在以上所探讨出的最佳条件下进行试验。从如图6可以看出,DEP和DBP随着NaCl的加入响应值降

低。DMP 随着 NaCl 的加入响应值升高,但在盐度为 10 mg/dL 时基本达平衡,不再升高。更重要的是,样品溶液中加入 NaCl 后,萃取效果比较不稳定,重现性不好。因此萃取过程不向水样中加 NaCl。

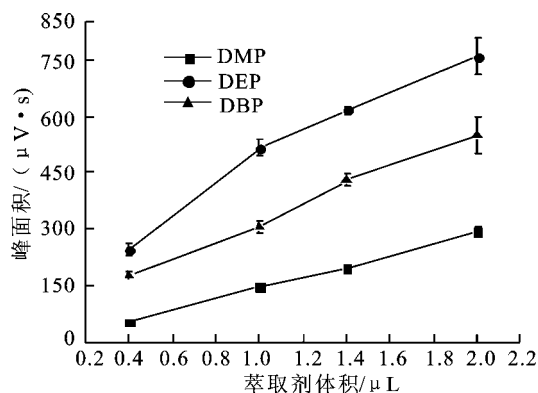


图5 不同液滴大小的萃取效果

Fig. 5 Effect of droplet size on the extraction efficiency

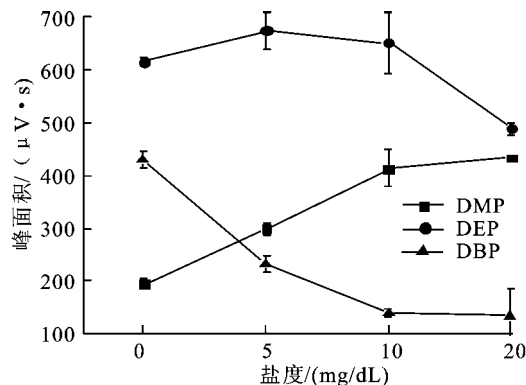


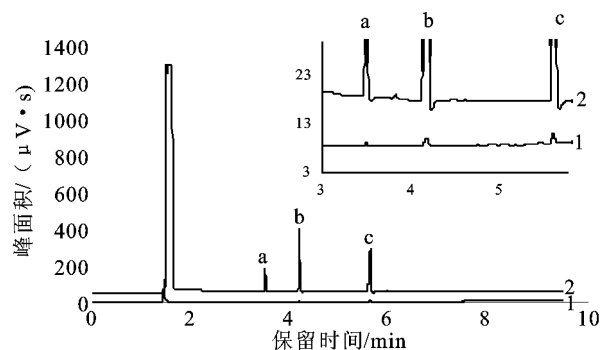
图6 不同盐度对萃取效果得影响

Fig. 6 Effect of salinity on the extraction efficiency

2.7 萃取的富集效果分析

富集倍数是指萃取后有机溶剂中分析物质量

浓度与萃取前水样中分析物质量浓度的比值^[14]。本文先测定 DMP、DEP 和 DBP 质量浓度为 10 μg/mL 的水样,再在最优实验条件下对萃取结果进行分析,即可得到该萃取过程中 3 种物质的富集倍数。所得结果如图 7。经分析,DMP、DEP、DBP 的富集倍数分别为 98、215、103。



1. 10 μg/mL 混合标样直接进样所得色谱图;2. 最优条件下进行萃取所得色谱图;3. a-DMP;b-DEP;c-DBP

图7 直接进样与萃取实验的谱图对照

Fig. 7 Comparison of the spectra from direct injection and extraction

2.8 标准曲线的绘制

准确配制一系列浓度的混合标液,在固定上述实验条件,其线性回归方程、相关系数、检出限(以 3 倍 S/N 计)如表 1 所示。

2.9 实际样品的测定

在固定上述实验条件,测定了两种不同品牌食品包装浸出液的邻苯二甲酸酯含量,结果如表 2 所示。实验表明,其回收率在为 97~113.9%,可以看出本法是准确可靠的。

表1 标准曲线的绘制

Tab. 1 The linear equation of the mothed

名称	标准曲线方程	相关系数 r	线性范围 $\rho/(\mu\text{g/mL})$	检出限 $(3S/b)\rho/(\mu\text{g/mL})$	RSD/% ($n=3$)
DMP	$y=19.333x+0.225$	0.997 5	0.1—10	0.01	9.0
DEP	$y=61.209x+2.667 5$	0.999 8	0.1—10	0.01	9.5
DBP	$y=41.547x+16.123$	0.993 6	0.1—10	0.01	15.9

表2 实际样品的测定结果

Tab. 2 Results of determination of samples

名称	某儿童食品包装				某牛肉干食品包装			
	测定值 $/(\mu\text{g/mL})$	加标量 $/(\mu\text{g/mL})$	回收率/ %	RSD/% ($n=3$)	测定值 $/(\mu\text{g/mL})$	加标量 $/(\mu\text{g/mL})$	回收率/ %	RSD/% ($n=3$)
DMP	ND*	3.00	97	2.05	ND	3.00	110.6	4.66
DEP	ND	3.00	113.9	14.93	0.8	3.00	105.5	8.07
DBP	1.5	3.00	109.3	11.13	ND	3.00	108.5	10.56

注: * ND: 未检出。

参考文献(References):

- [1] 吕怡兵,付强. 环境中邻苯二甲酸酯类物质的污染现状与监测方法[J]. 中国环境监测,2007,23(5):66—69.
LU Yi-bing,FU Qiang. Polluting situation and mensuration methods of phthalic acid esters in environment[J]. **Environmental Monitoring in China**, 2007,23(5):66—69. (in Chinese)
- [2] 李明元,胡银川. 食品塑料包装中 PAEs 迁移危害研究现状[J]. 食品与生物技术学报,2010,29(1):20—23.
LI Ming-yuan,HU Yin-chuan. Current progress of the hazard of PAEs migration in plastic package of food [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2010,29(1):20—23. (in Chinese)
- [3] Page B D,Lacroix G M. Studies into transfer and migration of phthalate esters from aluminium foil-paper laminates to butter and margarine[J]. **Food Addit Contam**,1998,(4):231—237.
- [4] 王超英,李碧芳. 环境中邻苯二甲酸酯样品前处理研究进展[J]. 贵州教育学院学报:自然科学,2004,15(2):53—54.
WANG Chao-ying , LI Bi-fang. The research progress in analysis method of phthalate easters in environment[J]. **Journal of Guizhou Educational College**. 2004,15(2):53-54. (in Chinese)
- [5] 陈海东,鲜啟鸣. 固相微萃取气相色谱法(SPME-GC)测定水体中邻苯二甲酸酯[J]. 分析试验室,2006,25(3):32.
CHEN Hai-dong,XIAN Qi-ming. Application of solid-phase microextraction and gas chromatography to the analysis of phthalic acid esters in water[J]. **Chinese Journal of Analysis Laboratory**,2006,25(3):32. (in Chinese)
- [6] Jeannot MA,Cantwell FF. Solvent microextraction as a speciation tool;determination of free progesterone in a protein solution[J]. **Anal Chem**,1997,69:2935—2940.
- [7] 周建科,刘瑞英. 液下单滴微萃-高效液相色谱法测定果汁中苯甲酰脲农药残留[J]. 食品科技,2009,34(8):290—293.
ZHOU Jian-ke, LIU Rui-ying,et al. Determination of benzoylurea insecticides residues in grape juice drink by direct single-drop microextraction-high performance liquid chromatography[J]. **Food Science and Technology**,2009,34(8):290—293. (in Chinese)
- [8] 董杰,曹鹏. 单滴液相微萃取-高效液相色谱法测定水中二甲戊乐灵农药残留[J]. 分析化学研究简报,2009,37(3):417—420.
DONG Jie, CAO Peng ,et al. Determination of pendimethalin in water by single drop liquid phase microextraction-high performance liquid chromatography[J]. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**,2009,37(3):417—420. (in Chinese)
- [9] 王东新. 中空纤维液相微萃取-气相色谱测定不同天然水体中的酞酸酯类化合物[J]. 南京师范大学学报:工程技术版,2008,8(3):43—46.
Wang Dong-xin. Determination of phthalic esters in different waters by hollow fiber membrane liquid phase microextraction coupled with gas chromatography [J]. **Journal of Nanjing Normal University:Engineering and Technology Edition**,2008,8(3):43—46. (in Chinese)