

文章编号:1671-1513(2011)04-0039-03

果酒中邻苯二甲酸单-2-乙基己基酯检测方法研究

吴继军, 徐玉娟, 肖更生, 刘学铭, 唐道邦, 温靖

(广东省农业科学院 蚕业与农产品加工研究所/广东省农产品加工公共实验室, 广东 广州 510610)

摘要: 邻苯二甲酸单-2-乙基己基酯是使用最广泛的增塑剂邻苯二甲酸二-2-乙基己基酯在体内的主要代谢产物,对人体有一定的危害. 建立了一种邻苯二甲酸单-2-乙基己基酯的气相色谱-质谱联用检测方法,并采用该方法对荔枝酒中邻苯二甲酸单-2-乙基己基酯的含量进行了检测.

关键词: 邻苯二甲酸单-2-乙基己基酯; 邻苯二甲酸二-2-乙基己基酯; 检测方法; 增塑剂

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

人们在生活中广泛使用塑料,邻苯二甲酸酯类是PVC塑料中应用最多的一类增塑剂,约占增塑剂总产量的85%,其中邻苯二甲酸二-2-乙基己酯(简称DEHP,结构式如图1)因增塑性能优良,是邻苯二甲酸酯类增塑剂中用量最大的一种. 据1995年全国第三次工业普查数据,全国PVC塑料树脂产量141.48万吨,其中DEHP产量16.31万吨.

邻苯二甲酸单-2-乙基己基酯(简称MEHP,结构式如图2)是DEHP在体内的主要代谢产物^[1-3]. DEHP进入人体后代谢的第一步是在胃肠道水解成为单酯,未水解部分在肝脏、肾脏、胰腺、肺、血液、睾丸组织中也可水解为单酯^[4]. 只有在肝脏内,DEHP可被完全水解成邻苯二甲酸^[5],而DEHP对人体的危害基本上是通过MEHP实现的.

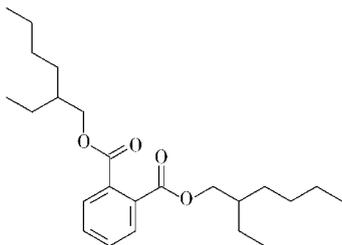


图1 DEHP结构式

Fig. 1 Molecular Structure of DEHP

据估计,塑料及其制品在城市垃圾中所占的比例为10%,DEHP大量存在于城市垃圾中的塑料及

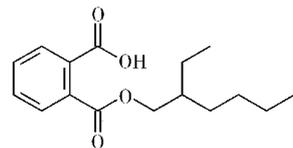


图2 MEHP结构式

Fig. 2 Molecular Structure of MEHP

其制品中. 在PVC塑料中,DEHP的主要作用是软化塑料. DEHP与树脂分子通过氢键和范德华力作用,彼此保持相对独立的化学性质,随着时间的增加,DEHP很容易从塑料中转移到环境中^[6-7]. 环境中的DEHP可通过呼吸、饮食及皮肤接触等多种途径进入人体^[8-9].

DEHP和MEHP对人体具有一定的毒性,DEHP及MEHP有类似环境雌激素的作用,能干扰内分泌;对人及啮齿类动物的生殖发育有影响,具有胚胎毒性;在动物实验中发现,DEHP及MEHP对小鼠肝、肾、心脏等脏器有损伤,有致癌、致畸、致突变作用,能引发哮喘和过敏症状,对人类危害较大^[10-16].

目前对DEHP的研究较多,如蔡全英等^[17]对广州(含增城、花都)和深圳地区的9个代表性蔬菜基地土壤中的6种邻苯二甲酸酯类化合物进行研究,发现DEHP在全部土壤样品中均被检出,质量浓度达2.82~25.11 mg/kg. Petersen等^[18]检测了29种成人食品,22种婴儿食品(其中11种婴儿配方食

收稿日期:2011-03-09

基金项目:广东省科技计划项目(2007B080401019,2008B080401008).

作者简介:吴继军,男,研究员,硕士,主要从事农产品加工方面的研究.

品),发现 DEHP 的平均质量浓度为 0.11 ~ 0.18 mg/kg. 日本发现奶瓶的奶头、食品包装、加工食品用手套和火腿中均含 DEHP^[19]. 蔡智鸣等^[20]对杭白菊中的 2 种酞酸酯类化合物进行检测,发现样品中 DEHP 的质量浓度为 8.52 ± 0.46 mg/kg. 2000 年,Blount 等^[21]对目标人群中邻苯二甲酸酯类物质的代谢物进行了研究,结果表明大于 75% 的受检对象体内存在 MEHP,并且生育期的妇女要高于男性和其他年龄段的女性. Latini^[22]所做的一项针对新生儿的调查表明,88.1% 的新生儿的脐带血中可以分别检测到 DEHP 和 MEHP,而两者可以同时检测到的样本数占全部被调查样本数的 77.4%. 迄今为止,对 MEHP 的研究报道较少,因此本文开展了 MEHP 检测方法的研究,并以荔枝酒为例检测了其中 MEHP 的含量.

1 材料与方法

1.1 材料与设备

MEHP,德国 Dr. Ehrenstorfer GMBH 公司;荔枝酒,市场上采购;其他试剂,分析纯;6890/5973 型气质联用仪,HP-5MS 型毛细管柱,美国 Aglient 公司.

1.2 样品前处理方法

样品 60 mL 与二氯甲烷 60 mL 等体积混合,装入 500 mL 三角瓶中,在 14 °C 控温摇床中,以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 萃取 4 h,二氯甲烷层经微滤后采用旋转蒸发器在 35 °C 条件下进行浓缩,浓缩到 3 mL 左右. 将浓缩后的样品直接进气质联用仪进行分析.

1.3 气质联用条件

在 35 °C 保持 6 min,以 3 °C/min 的速度升至 180 °C,保持 2 min,以 5 °C/min 的速度升至 270 °C,保持 3 min.

2 结果与讨论

2.1 MEHP 检测标准曲线

用二氯甲烷将标准品稀释到质量浓度为 50 ~ 600 mg/kg,直接进样进行检测,标准品在 71.2 min 出峰,标准品色谱图如图 3,对谱图中标准品峰面积进行积分,得到峰面积与标准品质量浓度的关系,回归方程是 $y = 2.68 \times 10^{-6}x + 33.3$, $R^2 = 0.992$.

2.2 市售荔枝酒 MEHP 检测

某市售荔枝酒经样品处理后,采用 GC/MS 检测,重复 5 次,典型谱图如图 4 所示, NIST2005 谱库

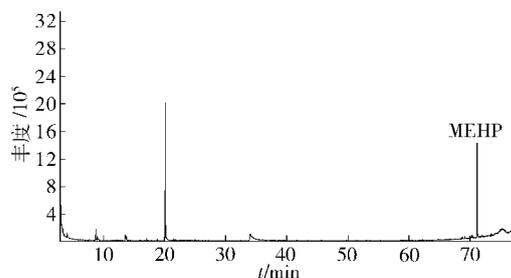


图 3 MEHP 标准品图谱

Fig. 3 Chromatogram of MEHP standard

检索匹配度为 91%,采用标准曲线计算 MEHP 平均质量浓度为 35.95 mg/kg,标准偏差 (RSD) 为 6.3%. 加内标 300 mg/kg,检测 3 次,检测平均回收率达到 93.6%,方法准确度较高.

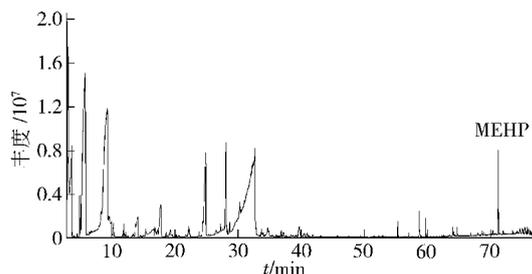


图 4 市售荔枝酒中 MEHP 检测的色谱图

Fig. 4 Chromatogram of MEHP in litchi wine

分析结果显示荔枝酒中含有一定的 MEHP,可能来自于荔枝产地的土壤、大气、水中,也有可能是生产过程中包装材料等使用了塑料,也有可能是在荔枝汁荔枝酒加工过程中产生,其产生途径有待进一步研究.

3 结论

建立了一种 MEHP 的气质联用检测方法,对一种市售的荔枝酒中的 MEHP 进行检测,采用标准曲线计算出 MEHP 的平均质量浓度为 35.95 mg/kg. 其来源可能是荔枝产地的土壤、大气、水,也可能是包装材料的塑料,也有可能是加工过程中受到污染. 如能采用其他方法同时检测,可使准确度,可信度进一步提高.

参考文献:

- [1] 张蕴晖,陈秉衡,丁训诚,等. DBP、DEHP 及其代谢物 MBP、MEHP 的体内雌激素样活性分析[J]. 环境与职业医学,2005,22(1):11-12.
- [2] 朱正平,王玉邦,宋玲,等. 邻苯二甲酸单乙基己基酯

- 对原代培养大鼠睾丸 Leydig 细胞睾酮合成的影响[J]. 中华男科学,2005,11(4):247-251.
- [3] Davis B J, Maronpot R R, Heindel J J. Di-(2-ethylhexyl) phthalate suppresses estradiol and ovulation in cycling rats [J]. Toxicol Appl Pharmacol, 1994, 128(2):216-223.
- [4] Yano R, Nakamura T, Aono H. The amount of the loss of cyclosporine a dose correlated with the amount of leaching di (2-ethylhexyl) phthalate from polyvinyl chloride infusion tube[J]. Yakugaku Zasshi, 2001, 121(2):139-144.
- [5] 张蕴晖. 邻苯二甲酸二乙基己酯对环境和生物体的危害[J]. 国外医学卫生学分册, 2002, 29(2):73-77.
- [6] 陈蕙, 汪瑗, 朱若华. 两种色谱法对塑料食品包装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.
- [7] 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, 26(1):15-17.
- [8] Jennifer J, Adibi, Frederica P P, et al. Prenatal exposures to phthalates among women in New York city and krakow [J]. Environ Health Perspect, 2003, 111(14):1719-1722.
- [9] 杨左军, 王成云, 张伟亚, 等. PVC 塑料中邻苯二甲酸酯类增塑剂在体液中的迁移行为研究[J]. 聚氯乙烯, 2006, 34(2):23-27.
- [10] Aldyreva M V, Klimova T S, Iziumova A S, et al. The effect of phthalate plasticizers on the generative function [J]. Gig Tr Prof Zabol, 1975, 19(12):25-29.
- [11] 马明月, 张玉敏, 裴秀丛, 等. DEHP 及 MEHP 对小鼠卵巢颗粒细胞分泌功能的影响[J]. 癌变·畸变·突变, 2010, 22(2):104-109.
- [12] 蔡晓辉, 沈浣, 鹿群, 等. 邻苯二甲酸-单-乙基己基酯对人卵巢颗粒细胞活性及分泌功能的影响[J]. 中国妇产科临床杂志, 2010, 11(5):335-339.
- [13] Fredricsson B, Moller L, Pousette A. Human sperm motility is affected by plasticizers and diesel particle extracts [J]. Pharmacol Toxicol, 1993, 72(2):128-133.
- [14] Kleinasasser N H, Harreus U A. Softeners in synthetic materials-are they harmful to humans first indication of genotoxic effect of phthalates [J]. Mmw Fortschr Der Med, 1999, 141(40):46-49.
- [15] Foster P M D, Cattley R C, Mylchreest E. Effects of di-n-butyl phthalate (DBP) on male reproductive development in the rat: implications for human risk assessment [J]. Food Chem Toxicol, 2000, 38(1):97-99.
- [16] Gary L E, Ostby J, Furr J, et al. Perinatal exposure to the phthalates DEHP, BBP, and DINP, but not DEP, DMP, or DOTP, alters sexual differentiation of the male rat [J]. Toxicol Sci, 2000, 58(2):350-365.
- [17] 蔡全英, 莫渊辉, 李云辉. 广州、深圳地区蔬菜生产基地土壤中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 研究 [J]. 生态学报, 2005, 25(2):283-288.
- [18] Petersen J H, Breindahl T. Plasticizers in total diet samples, baby food and infant formulae [J]. Food Additives and Contaminants, 2000, 17(2):139-141.
- [19] 姚卫蓉. 食品中酞酸酯类污染物的研究概况 [J]. 食品研究与开发, 2004, 25(6):21-23.
- [20] 蔡智鸣, 王枫华, 张前龙, 等. 杭白菊中酞酸酯类环境污染物的测定 [J]. 同济大学学报, 2004, 25(4):388-390.
- [21] Blount B C, Silva M J, Candill S P, et al. Levels of seven urinary phthalate metabolites in a human reference population [J]. Environ Health Perspect, 2000, 108(10):972-982.
- [22] Latini G, De Felice C, Presta G. In utero exposure to di-(2-ethylhexyl) phthalate and uration of human pregnancy [J]. Environ Health Perspect, 2003, 111(14):1783-1785.

Method for Determining Mono(2-ethylhexyl) Phthalate in Fruit Wine

WU Ji-jun, XU Yu-juan, XIAO Geng-sheng, LIU Xue-ming, TANG Dao-bang, WEN Jing
(Guangdong Open Access Laboratory of Agricultural Product Processing, Sericulture & Farm Produce Processing Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Science, Guangzhou 510610, China)

Abstract: Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) is the most commonly used plasticizer in polyvinyl chloride (PVC) products. Mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP) is initial metabolism of DEHP in animals and humans, which is harmful to animals and humans. The method for determining MEHP was established using GC/MS in this paper. The yield of MEHP in litchi wine was detected using this method.

Key words: MEHP; DEHP; determination; plasticizer

(责任编辑:叶红波)