

进口婴幼儿食品中环氧大豆油的检测及筛查

周雅静*, 钱 凯, 杨心洁, 寇海娟

(常州进出口工业及消费品安全检测中心, 常州 213022)

摘 要: **目的** 建立适用于食品中环氧大豆油的检测方法, 对进口婴幼儿食品的环境大豆油污染情况进行筛查。**方法** 采用气相色谱/质谱(GC-MS)法对进口婴儿食品中 ESBO 的迁移量进行分析检测及定量筛查。**结果** 共对 13 种(57 个)来自于 5 个欧盟成员国的婴儿食品进行筛查。其中 6 类食品的 ESBO 含量超过了欧盟儿童食品 ESBO 的规定限量(30 mg/kg), 蔬菜鸭肉泥和意面蔬菜牛肉泥的迁移量分别高达 55.3 mg/kg 和 52.3 mg/kg。**结论** 从检测和筛查结果看出, 脂肪含量高的婴儿食品 ESBO 的迁移量相对较高。**关键词:** 进口婴儿食品; 环氧大豆油; 迁移; 污染; 筛查

Migration analysis and screening of epoxidized soy bean oil in imported infant food

ZHOU Ya-Jing*, QIAN Kai, YANG Xin-Jie, KOU Hai-Juan

(Changzhou Safety Testing Center for Entry-Exit Industrial and Consumable Products, Changzhou 213022, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method suitable for the determination of depoxy soybean oil in food, and to screen imported baby food that contaminated by depoxy soybean oil. **Methods** Gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) had been used for the migration determination and screening the quantitative ESBO in imported baby foods. **Results** Totally 13 different kinds of baby food (57 samples) from 5 countries of European Union were screened. As a result, the level of ESBO in 6 kinds of infant food exceeds the European children's food ESBO limitation, which was 30 mg/kg. Two top ESBO values were 55.3 mg/kg of vegetables duck meat and 52.3 mg/kg of pasta vegetables meat, respectively. **Conclusion** From the test and the results of the screening, the level of ESBO in the high fat content of the baby food is relatively high. **KEY WORDS:** imported infant food; epoxidized soybean oil; migration; contamination; screening

1 引 言

经过提炼的大豆油, 特别是环氧化大豆油(ESBO)在聚合物工业中得到广泛的应用。ESBO 由于其环氧成分, 在塑料聚合物, 像聚氯乙烯(PVC)的生产中被用作塑化剂和稳定剂^[1]。事实上, 当 PVC 老化时, 释放出的氯化氢会加速其降解。环氧化的脂肪酸

能够通过清除氯化氢而自动催化减慢老化降解过程^[2]。作为稳定剂, ESBO 能够使 PVC 中的树脂受紫外线降解最小化, 从而防止塑料变的易碎。同时作为塑化剂, ESBO 作为玻璃罐密封瓶盖垫圈的主要成分, 对于存放杀菌过的食品具有很好的密封效果。婴儿食品罐一般都是用带有垫圈的金属盖子, 这个垫圈是 PVC 材质的, 其中含有高达 50%的塑化剂, 并且会与

*通讯作者: 周雅静, 硕士, 主要研究方向为食品接触材料的分析检测。E-mail: cathryn_821208@163.com

*Corresponding author: ZHOU Ya-Jing, Master, Changzhou Testing Center for Entry-Exit Industrial and Consumable Product, No.1268, Longjin Road, Xinbei District, Changzhou 213022, China. E-mail: cathryn_821208@163.com

食物直接接触。为了生产机械性能和化学性能稳定的溶胶, 增速溶胶技术一般会用到大量的添加物和塑化剂。因此, 在存放婴儿食品的玻璃罐盖子的 PVC 材料中, 含有高达 35% 的 ESBO, 为使其能表现出很高的稳定性^[3]。另外的一些添加物, 如邻苯二甲酸酯和氨基化合物都被掺杂使用。

欧盟食品科学委员会(SCF)对 ESBO 进行了分类, 并注明了每天的最大摄入量(TDI)以 1 mg/kg 体重为单位^[4]。通过细菌试验(Heath and Reilly 1982, EPA/OTS 1987), 人工(试管内)哺乳动物的测试^[5], 或者人工(试管)胚胎和致畸形测试, 虽然没有迹象表明, ESBO 本身具有遗传毒性。但是 ESBO 已被报告对皮肤和眼睛有刺激性。经过多次对小白鼠进行灌胃试验, ESBO 已被怀疑对动物肝、肾、睾丸和子宫造成一定的影响^[6]。此外, 迁移在体内的 ESBO 会发生潜在的后续降解而生成鲜为人知的或更高毒理性物质, 如氯乙醇。

在我国, 环氧大豆油(ESBO)一直被认为是一种绿色环保无毒的增塑剂, 被广泛应用在 PVC 制品中。因此, 我国国标 GB 9695-2008 将其列为允许使用的添加剂^[7], 且没有规定相关的使用限量和迁移限量。此物质最早在欧盟国家也是被认为是安全的增塑剂, 但 1999 年欧洲食品科学委员会(scientific committee for food, SCF)指出 ESBO 的每日耐受摄入量(TDI)为 1 mg/kg, 依据关于塑料食品接触材料和制品的欧洲委员会指令 2002/72/EC 要求, 该 TDI 意味着其特定迁移限量(SML)为 60 mg/kg。从 2004~2008 期间, 丹麦、英国、欧盟联合研究中心(JRC)陆续组织大型的市场监控抽查计划。数据显示, 很多含 PVC 垫圈的食品包装物迁移出超出合格限量的环氧大豆油, 最高迁移量高达 500 mg/kg, 其中有相当比例的产品源自中国生产。这就促使欧盟以及成员国计划加强对食品接触材料环氧大豆油的研究和进出口监控工作。并且据欧盟各成员国及欧洲食品接触材料参比实验室检测研究发现果酱及以油为介质的蔬菜罐头中 ESBO 的含量竟高达 1150 mg/kg, 此值远远超出了消费者的 TDI, 对人体健康构成了一定的威胁, 特别是婴幼儿。因此 2007 年, 欧盟在欧洲委员会指令 372/2007/EC 规定了 ESBO 的特定迁移限量(SML), 一般限量为 60 mg/kg, 对婴幼儿食品是 30 mg/kg^[8-10], 2008 年 579/2008/EC 将 372/2007/EC 指令延迟至 2009 年 4 月 30 日实施。

目前, 我国还未对欧洲范围内进口婴儿食品的 ESBO 污染情况进行广泛调查和研究^[12]。因此作者针对这一情况开发了有效及准确的环氧大豆油检测方法, 并对我国进口婴儿食品中 ESBO 污染情况进行了筛查。一方面为把控进口婴儿产品的安全性提供有效的检测手段, 另一方面也能为质量监管部门对进出口婴幼儿食品的质量监管提供可靠的数据。

2 材料与方法

2.1 仪器设备

7890GC-5975 MSD 气质联用仪, 配有自动进样装置。美国 Agilent(安捷伦); AG 285 分析天平 德国梅特勒托利多; 12 通道氮吹仪, 余姚新波仪器公司; 涡旋振荡混合器 (Stand Vortex Mixer), Henry Troemmer. LLC; 水浴恒温振荡器, 金坛市新航仪器厂; 电热恒温鼓风干燥器, 上海市新苗医疗器械制造有限公司; 超声波清洗器, 上海科导超声仪器有限公司; 纯水器, ELGA 纯水器有限公司。

2.2 试剂

除非另有说明, 在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 规定的二级以上纯度的水。ESBO 标准品: Accustandard Inc, 纯度 $\geq 99.7\%$; 无水甲醇(分析纯): Fluka Analytical; 无水甲醇钠粉末(分析纯): 赛默飞世尔科技(中国)有限公司; 氯化钠(分析纯): 上海润捷化学试剂有限公司; 正己烷(色谱纯): 上海安谱试剂有限公司; 环戊酮(分析纯): Acros Organics; 三氟化硼醚化物(分析纯): Sigma Aldrich; 无水硫酸钠(分析纯): 上海润捷化学试剂有限公司; 乙酸(分析纯): 国药化学试剂有限公司; 乙酸乙酯(色谱纯): 上海安谱试剂有限公司。

甲醇钠溶液: 称取 0.02 g 无水甲醇钠粉末(2.2.3)于 20 mL 的螺纹具塞比色管中, 取 4.0 mL 无水甲醇溶解后, 盖上螺纹盖。充分震荡, 使无水甲醇钠充分溶解。溶解完全后, 静止放置 5 min。反应过程中尽量减少反应试剂于空气接触的时间, 尽量保证在密闭条件下进行, 避免接触水。

氯化钠溶液(2 mol/L): 称取 10.7 g 氯化钠(精确到 0.1 g)于 100 mL 容量瓶中, 用去离子水定容至刻度, 充分摇匀。

环氧大豆油标准储备液(10.0 g/L): 准确称取 1.0 g 环氧大豆油(精确至 0.1mg)至 100 mL 容量瓶中,

用乙酸乙酯定容至刻度。充分摇匀, 配成 10.0 g/L 的标准储备溶液。注: 在-20 ℃~8 ℃条件下避光保存, 密封的环氧大豆油标准储备液浓度在 6 个月内保持稳定。

环氧大豆油标准中间液(2500 mg/L): 准确移取 2.4 mL 的环氧大豆油标准储备液入 10 mL 具塞容量瓶中, 用乙酸乙酯定容。充分摇匀, 配成 2500 mg/L 的标准储备溶液。

氮气: 纯度≥99.99%。

2.3 样品的选择和种类

考虑到环氧大豆油迁移量限制的规定源于欧洲委员会法规, 因此选取了来自于欧盟成员国的婴儿进口罐头食品进行筛查。检测样品的种类和产地见表 1。

表 1 筛查样品的种类和产地
Table 1 The type and origin of screening samples

食品种类	样品数	食品的产地	产品类型
蜂蜜	3	法国	婴儿食品
果酱	21	法国	婴儿食品
色拉调味酱	3	德国	婴儿食品
水果罐头	3	美国	婴儿食品
蔬菜泥	3	法国	4 月以上婴儿辅食
苹果蓝莓泥	3	法国	4 月以上婴儿果泥
蔬菜鸭肉泥	3	法国	9 月以上婴儿混合泥
天然水果泥	3	瑞典	8 月以上婴儿水果泥
米饭牛肉蔬菜泥	3	瑞典	8 月以上婴儿主食辅食混合泥
热带水果泥	3	瑞典	8 月以上婴儿水果泥
鲑鱼蔬菜泥鱼泥	3	瑞典	8 月以上婴儿辅食
意面蔬菜牛肉泥	3	瑞典	6 月以上婴儿辅食
萝卜土豆 菜泥	3	瑞典	4 月以上婴儿辅食

2.3 实验方法

2.3.1 检测原理

在检测前先用溶剂将脂质萃取后, 在碱性条件下使其发生转酯化反应, 转化成脂肪酸甲酯。在这个反应的条件下, 允许环氧环保持关闭。随后衍生化反应至 1,3-二氧戊环, 来增加分子重量, 用气相色谱分离技术, 从而使其从其他脂肪酸中分离性能得到优化, 形成具有独特性能的热稳定 MS 碎片离子。

2.3.2 样品的前处理

称取 0.1 g 环氧大豆油标准品于 15 mL 螺纹试管中, 加入 4.0 mL 甲醇钠溶液, 盖上螺纹盖。涡旋振荡 1 min, 在 4000 r/min 下离心 3 min。反应完成后, 用氮气吹扫 30 min 去除多余的甲醇钠。分别加入 3.0 mL 的环戊酮, 5.0 mL 2,2,4-三甲基戊烷, 0.5 mL 的三氟化硼醚化物。涡旋震荡 5 min。静置反应一段时间后, 加入 8 mL 2 mol/L 氯化钠, 涡旋震荡 1 min 即完成了衍生化反应。待溶液静置分层以后, 取有机相到螺纹试管中。分别用 5.0 mL 的正己烷重复萃取 3 次, 取有机相上 GC-MS 检测。

2.3.3 GC/MS 的分析方法

GC/MS 的分析方法是使用美国安捷伦 7890-5975 的 GC-MS 色谱质谱的联用设备。该质谱检测仪使用 EI 离子源(70 eV)检测器。色谱柱是使用安捷伦 HP-5: 325 ℃: 30 m×320 μm×0.25 μm 的色谱柱。并使用分流进样的模式。载气使用 1 mL/min 流速的氦气。进样器和检测气的温度分别为 290 ℃和 300 ℃。并且使用程序升温的模式, 起始温度设为 140 ℃(保持 2 min), 并以 20 ℃/min 的速度程序升温到 300 ℃(保持 10 min)。样品进样量是 1 μL, 采用分流比为 1:40 的分流模式。确定环氧脂肪酸衍生物是使用选择离子模式(SIM)模式, m/z 为 309, 并通过对比这些标准物质在相同的浓度范围内色谱峰面积的响应值的大小。其他离子的确立是根据 m/z 277, 367, 396。

2.3.4 婴儿食品中 ESBO 的萃取步骤

样品搅拌混合均匀。然后分成两份, 每份 30.0 g 的 2 个样品进行平行萃取。脂肪萃取选用 100 mL 丙酮/正己烷(1:1, V:V)的混合溶液萃取两次, 萃取温度为 23 ℃, 萃取 30 min。

萃取后的步骤, 按照上述方法把萃取所得样品进行转甲酯化以及衍生化反应至 1,3-二氧戊环衍生物。

2.3.5 脂肪含量的测定方法

每个食品脂肪含量的测定用重量分析法, 合并两次萃取液然后蒸发去除溶剂。萃取所得脂肪重量与食品本身重量的比值即为脂肪含量。

2.3.6 ESBO 定量方法

ESBO 的定量分析使用 GC-MS 完成。具体的定量方法是使用标准加入法。选择纯度为 99.9%的环氧大豆油标准物质作为内标物。在不同的食品中加入已

知量的内标物。萃取后, 前述方法进行甲酯化和衍生化反应。食品中的 ESBO 定量方法用 GC-MS, 选用选择离子扫描(SIM)模式进行: ESBO 的离子碎片为 m/z 277, 309。通过 GC-MS 的检测, 所得的 ESBO 的量减去已知的内标物的 ESBO 量即为食品中 ESBO 的量。每个样品进行 2 次萃取, 并且对每种萃取物进行 2 次分析检测。每个样品必须进行空白检测, 以消除实验过程以及仪器检测所带来的误差。

3 结果与讨论

3.1 分析方法的定性

环氧大豆油的组成主要是一些甘油三酸酯。它的

组成有 55% 的亚油酸, 25% 环氧油酸, 8% 三环氧亚麻酸, 11% 的棕榈酸。环氧大豆油的定性主要是依据单一的脂肪酸: 双环氧的亚油酸($C_{18:2E}$)衍生物。该衍生物在环氧大豆油中有很高的浓度, 并且不易与食品中其他物质发生反应。图 1 是 ESBO 衍生化反应后得到的色谱图。从图中看出环氧化反应比较完全, 峰 4 和峰 5 是($C_{18:2E}$)Me 的 1,3-二氧戊环物的同分异构体。图 2, 3 可以看出得到了($C_{16:0}$)Me 和($C_{18:0}$)Me 的特征环氧离子。而图 4 则是 1,3-二氧戊环的特征碎片离子。双环氧的亚油酸($C_{18:2E}$)衍生物的特征离子是 m/z 277 和 309。最大丰度的离子 m/z 309 用来定量。

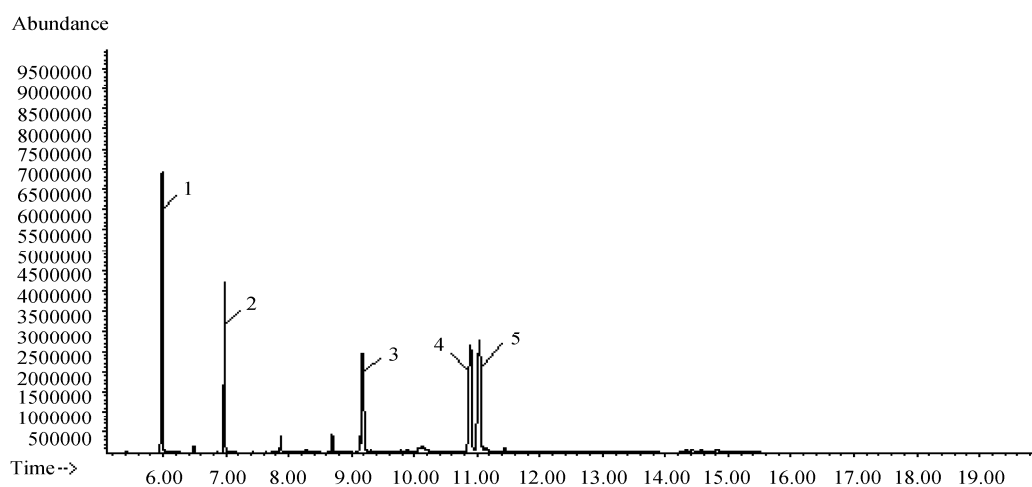


图 1 衍生化反应后所得的 ESBO 色谱图。

Fig. 1 Chromatogram of commercial ESBO obtained by application of the developed method.
1: ($C_{16:0}$)Me; 2: ($C_{18:0}$)Me; 3: ($C_{18:1E}$)Me 的 1,3-二氧戊环物; 4/5: ($C_{18:2E}$)Me 的 1,3-二氧戊环物的同分异构体
Peaks: 1. ($C_{16:0}$)Me; 2. ($C_{18:0}$)Me; 3. 1,3-dioxolane of ($C_{18:1E}$)Me; 4/5. Stereoisomers of 1,3-dioxolane of ($C_{18:2E}$)Me

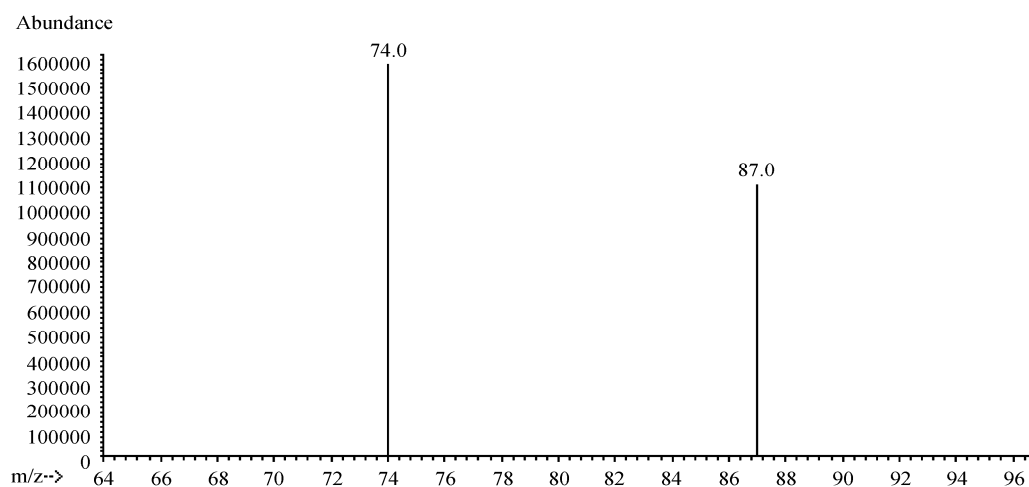


图 2 ($C_{16:0}$)Me 的质谱图

Fig. 2 Mass spectrum of ($C_{16:0}$)Me

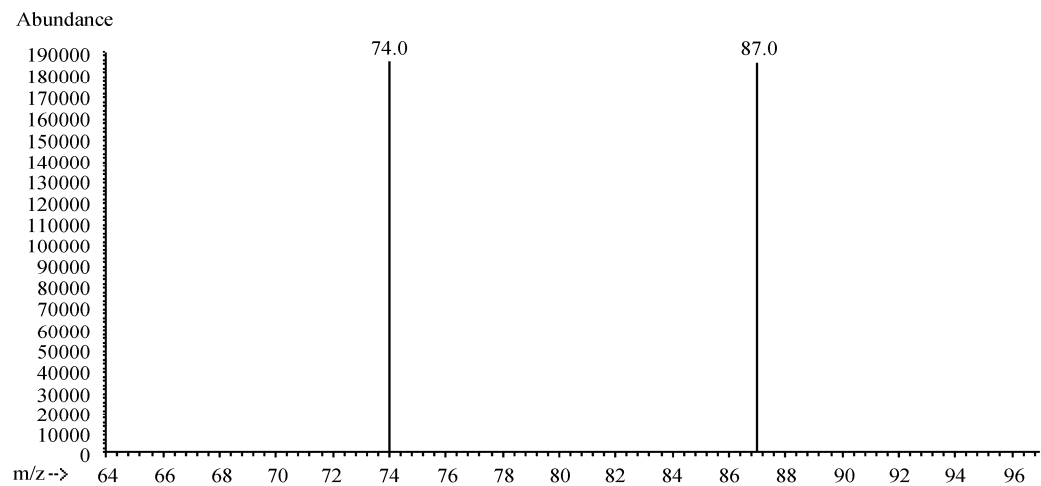


图 3 (C18:0)Me 的质谱图
Fig. 3 Mass spectrum of (C18:0)Me

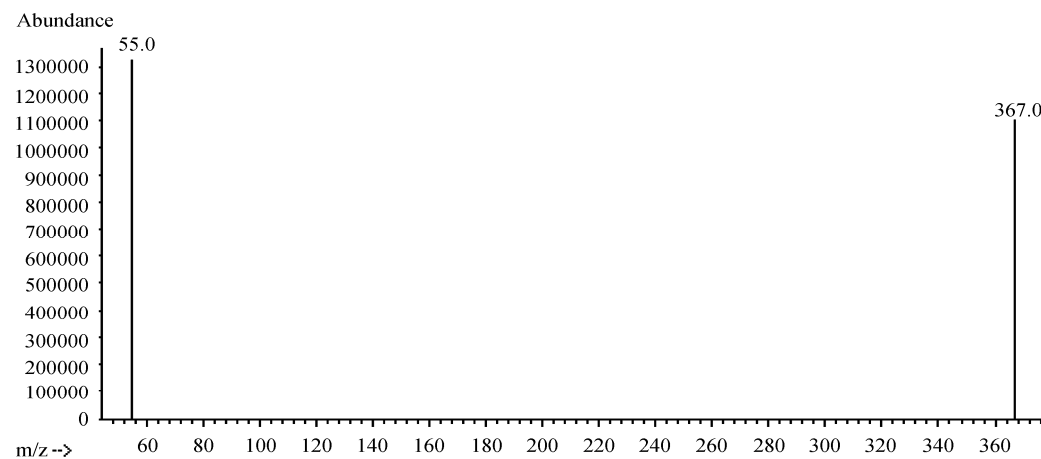


图 4 (C18:2E)Me 的质谱图
Fig. 4 Mass spectrum of (C18:2E)Me

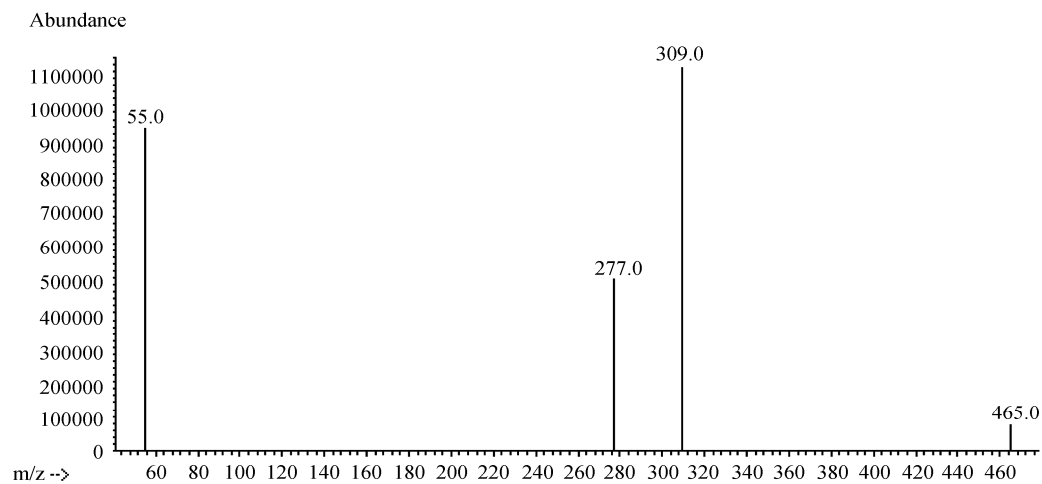


图 5 (C18:2E)Me 的 1,3-二氧戊环物同分异构体的质谱图
Fig. 5 Mass spectrum of stereoisomers of (C18:2E)Me

3.2 ESBO 筛查结果

检测所得结果用 ESBO 浓度(mg/kg)表示, 具体见表 2。检测样品中有 7 类样品检测出含有 ESBO, 其中 6 类样品 ESBO 含量都超过了儿童食品中的限量 30 mg/kg。这些样品多为肉泥类或者蔬菜类主食食品。从表中看出果酱、果泥、蜂蜜等脂肪含量较少的食品均未检测出 ESBO。而肉类含有较高的 ESBO。其中 ESBO 最高值为 55.3 mg/kg 的蔬菜鸭肉泥和 52.3 mg/kg 意面蔬菜牛肉泥。因此可见 ESBO 迁移水平与被测食品的性质以及脂肪含量有关系。

表 2 不同的食品检测所得 ESBO 的浓度
Table 2 ESBO concentrations in different food species

食品种类	脂肪含量%	食品的产地	ESBO 迁移量(mg/kg)
蜂蜜	0.2	法国	未检出*
果酱	0.4	法国	未检出*
色拉调味酱	0.8	德国	28.0
水果罐头	0.1	美国	未检出*
蔬菜泥	2.3	法国	42.3
苹果蓝莓泥	0.3	法国	未检出*
蔬菜鸭肉泥	2.6	法国	55.3
天然水果泥	0.3	瑞典	未检出*
米饭牛肉蔬菜泥	2.5	瑞典	40.9
热带水果泥	0.3	瑞典	未检出*
鳕鱼蔬菜泥鱼泥	2.5	瑞典	32.0
意面蔬菜牛肉泥	2.5	瑞典	52.3
萝卜土豆 菜泥	2.5	瑞典	39.4

*仪器检出限为 5 mg/kg, “未检出”表示 ESBO 迁移量<5 mg/kg。

4 结 论

本文通过衍生化方法对环氧大豆油样品进行有效前处理, 并采用气相色谱/质谱(GC-MS)法对进口婴儿食品中 ESBO 的迁移量进行分析检测, 确定了食品中环氧大豆油的分析检测方法。本文共对 13 种(57 个)来自于 5 个欧盟成员国的婴儿食品进行筛查。其中 6 类食品的 ESBO 含量超过了欧盟儿童食品 ESBO 的规定限量(30 mg/kg), 蔬菜鸭肉泥和意面蔬菜牛肉泥的迁移量分别高达 55.3 mg/kg 和 52.3 mg/kg。从筛查结果看出, 脂肪含量高的婴儿食品, ESBO 的迁移量相对较高。

参考文献

[1] Baltacıoğlu H, Balkoğlu D. Effect of zinc stearate and/or epoxidized soybean oil on gelation and thermal stability of PVC-DOP plastigels [J]. J Appl Polym Sci, 1999, 74: 2488–2498.

[2] Shepherd MJ, Gilbert J. Studies on the stabilization of poly(vinyl chloride) with epoxides—transformation products and their migration from packaging to foods [J]. Eur Polym J, 1981 17, 285–289.

[3] Demertzis PG, Riganakos KA, Akrida-Demertzi K. Gas chromatographic studies on polymer-plasticizer compatibility: interactions between food-grade PVC and epoxidized soybean oil [J]. Eur Polym J, 1991, 27: 231–235.

[4] Hammarling L, Gustavsson H, Svensson K, *et al*, Migration of epoxidized soya bean oil from plasticized PVC gaskets into baby food [J]. Food Addit Contam, 1998, 15: 203–208.

[5] Hammarling L, Survey of epoxidised soya bean oil (ESBO) migration from plasticised gaskets [J]. Food Addit Contam, 1998, 15(2): 203–208.

[6] The European Commission EU 10/2011, Commission Regulation(EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S]. 2011.

[7] GB 9685-2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S]. 2008.

GB 9685-2008 Food containers and packaging materials additives health standards [S]. 2008.

[8] Fantoni L, Simoneau C, European survey on the contamination of homogenised baby food by epoxidised soybean oil from plasticised PVC gaskets [J]. Food Addit Contam, 2003, 20: 1087–1096.

[9] Fankhauser-Noti A, Fiselier K, Biedermann S, *et al*. Epoxidized soy bean oil (ESBO) migrating from the gaskets of lids into food packed in glass jars [J]. Eur Food Res Technol, 2005, 221: 416–422.

[10] Castle L, Sharman M, Gilbert J. Gas chromatographic-mass spectrometric determination of epoxidized soybean oil contamination of foods by migration from plastic packaging [J]. Food Addit, 1988, 71(6): 1183–118

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



周雅静, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料的分析检测
E-mail: cathryn_821208@163.com