

食品中塑化劑污染之調查

林燕萍 李盈霖 周玉鳳 黃文正 林聖哲

臺南市政府衛生局

摘要

自5月23日行政院衛生署食品藥物管理局對外公佈食品遭塑化劑污染之重大事件，本局於短時間內即依據行政院衛生署食品藥物管理局公佈之「食品中鄰苯二甲酸酯類之檢驗方法」建立該方法，以液相層析串聯質譜法(LC/MS-MS)進行對鄰苯二甲酸丁基苯酯(butyl benzyl phthalate, BBP)、鄰苯二甲酸二丁酯(di-*n*-butyl phthalate, DBP)、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP)、鄰苯二甲酸二異壬酯(diisononyl phthalate, DINP)、鄰苯二甲酸二辛酯(di-*n*-octyl phthalate, DNOP)、鄰苯二甲酸二異癸酯(diisodecyl phthalate, DIDP)等6種鄰苯二甲酸酯類之檢驗，以MRM(Multiple Reaction Monitoring)模式做為定量，就檢液與對應標準溶液所得波峰之滯留時間及相對離子強度比(Ion Ratio)鑑別之；當篩檢出含有鄰苯二甲酸酯類超出行政院衛生署食品藥物管理局暫訂快速篩值1ppm時，則進一步執行三級離子質譜掃描功能(MS³)，掃描特定的二級碎片離子，獲得MS³質譜圖進行比對，並以MRM³模式定量，藉以提高檢驗結果之可信度及準確度。本局自5月27日至6月10日受理本市市民免費送驗可疑檢體計1452件，包括運動飲料5件、茶飲料30件、果汁飲料112件、果醬(果漿、果凍)52件、膠囊錠狀(粉狀之型態)945件，以及其他類308件；另本局於6月至7月至本市商店抽驗檢體計135件，包括茶飲料3件、果汁飲料6件、果醬(果漿、果凍)26件、膠囊錠狀(粉狀之型態)10件，以及其他類90件。結果顯示本市市民送驗可疑檢體1452件中有58件篩檢出DEHP，分別為果醬(果漿、果凍)1件、膠囊錠狀(粉狀之型態)51件，以及其他類6件；本市抽驗檢體135件中有9件篩檢出DEHP，分別為果汁飲料2件、膠囊錠狀(粉狀之型態)2件，以及果醬(果漿、果凍)5件。對於篩檢出受DEHP污染之產品移請本局食品藥物管理科依據食品衛生管理法進行後續處理。

前言

5月23日行政院衛生署食品藥物管理局對外公佈食品遭塑化劑污染之重大事件，為避免市民對食品安全事件恐慌，本局自5月27日至6月10日受理本市市民免費送驗可疑檢體，6月至7月至本市商店抽驗檢體，進行鄰苯二甲酸酯類之檢驗。

塑化劑，亦稱增塑劑、可塑劑，是一種增加材料的柔軟性或是材料液化的添加劑，其添加對象包含了塑膠、混凝土、牆版泥灰、水泥與石膏等，此次食品遭塑化劑污染，主要肇因於廠商為降低成本或增加產品品質穩定⁽¹⁾。

塑化劑，並非合法食品添加物，其種類多達百餘種，但最普遍使用的是一群稱為鄰苯二甲酸酯類(Phthalate Esters, PAEs)化合物。本次實驗基於食品安全、消除市民之疑慮，以及瞭解五大類食品受污染之狀況，進行鄰苯二甲酸丁基苯酯(butyl benzyl phthalate, BBP)、鄰苯二甲酸二丁酯(di-*n*-butyl phthalate, DBP)、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP)、鄰苯二甲酸二異壬酯(diisononyl phthalate, DINP)、鄰苯二甲酸二辛酯(di-*n*-octyl phthalate, DNOP)、鄰苯二甲酸二異癸酯(diisodecyl phthalate, DIDP)等6種鄰苯二甲酸酯類檢驗之調查，以維護消費者食的安全。

材料與方法

一、檢體來源

本市市民送驗可疑檢體計1452件及本市商店抽驗檢體計135件，合計1587件(表一)。

表一、檢體種類及件數

| | 運動飲料 | | 果汁飲料 | | 膠囊錠狀 | 其他類 | 合計 |
|--------|------|-----|------|----|------|-----|------|
| | 飲料 | 茶飲料 | 飲料 | 果醬 | | | |
| 市民送驗件數 | 5 | 30 | 112 | 52 | 945 | 308 | 1452 |
| 本局抽驗件數 | 0 | 3 | 6 | 26 | 10 | 90 | 135 |
| 合計 | 6 | 33 | 128 | 78 | 955 | 398 | 1587 |

二、試藥

(一) 對照標準品

- 鄰苯二甲酸丁基苯酯(butyl benzyl phthalate, BBP)：分子式C19H20O4，分子量312.37，標準品級。
- 鄰苯二甲酸二丁酯(di-*n*-butyl phthalate, DBP)：分子式C16H22O4，分子量278.34，標準品級。
- 鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP)：分子式C24H38O4，分子量390.56，標準品級。
- 鄰苯二甲酸二異壬酯(diisononyl phthalate, DINP)：分子式C26H42O4，分子量418.6，標準品級。
- 鄰苯二甲酸二辛酯(di-*n*-octyl phthalate, DNOP)：分子式C24H38O4，分子量390.62，標準品級。
- 鄰苯二甲酸二異癸酯(diisodecyl phthalate, DIDP)：分子式C28H46O4，分子量446.66，標準品級。

(二) 藥品及溶劑：甲醇(Methanol)採LC/MS級、醋酸胺(Ammonium Acetate)採Molecular Biology級。

三、器具及材料

- 定量瓶：50 mL、10mL，玻璃材質。
- 離心管：10 mL，玻璃材質。
- 滴管：2mL，玻璃材質。
- 超音波振盪器(Sonicator)。
- 離心機(Centrifuge)：轉速可達3500 rpm者。

註：檢驗中所使用之器具及材料均需為玻璃材質，不可使用塑膠材質，使用前需先以甲醇潤洗，吹乾備用。

四、試劑之配製

(一) 5mM 醋酸胺/水：取1000mL純水，加入5M 醋酸胺1mL，混合均勻。

五、儀器設備

液相層析串聯質譜儀：AB SCIEX 5500 Q TRAP[®] LC/MS/MS System。

六、標準品溶液之配製

(一) 標準品溶液

- 1000ug/mL 鄰苯二甲酸丁基苯酯(butyl benzyl phthalate, BBP)。
- 1000ug/mL 鄰苯二甲酸二丁酯(di-*n*-butyl phthalate, DBP)。
- 1000ug/mL 鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP)。
- 1000ug/mL 鄰苯二甲酸二異壬酯(diisononyl phthalate, DINP)。
- 1000ug/mL 鄰苯二甲酸二辛酯(di-*n*-octyl phthalate, DNOP)。
- 1000ug/mL 鄰苯二甲酸二異癸酯(diisodecyl phthalate, DIDP)。

(二) 混合標準溶液

- 1.10μg/mL：分別各取上述標準品溶液(1000ug/mL)0.5 mL置於50mL定量瓶，以甲醇定容至50mL。
- 2.1μg/mL：取混合標準溶液(10ug/mL)1 mL置於10mL定量瓶，以甲醇定容至10mL。

七、檢驗方法

依據行政院衛生署食品中鄰苯二甲酸酯類之檢驗方法。

(一) 檢體之前處理

取混合後檢體約1g，精確稱定，置於50mL容量瓶中，加入甲醇約45 mL，經超音波振盪30分鐘，冷卻後，以甲醇定容靜置後取上部溶液約5 mL置於離心管中於3500 rpm離心10分鐘，取上清液供作檢液。

(二) 標準曲線製作

取混合標準溶液(1ug/mL)，以甲醇稀釋，濃度範圍介於10~100ng/mL。

(三) 液相層析儀串聯質譜儀(LC/MS/MS)條件

本實驗室使用之LC-MS/MS儀器之型號為AB SCIEX 5500 Q TRAP[®] LC-MS/MS System三段四極桿線性離子阱質譜儀，備有ElectroSpray Ionization(ESI)及Atmospheric Pressure Chemical Ionization(APCI)兩種離子源，並搭配DIONEX series HPLC。

1. 高效能液相層析儀(HPLC)條件

分析管柱(Column)：DIONEX Bonded Silica ,C18,3um, 4.6×150mm

分析管柱溫度(Column Oven Temperature)：35°C

移動相流速(Flow rate)：1.1mL/min

注射量(Injection volume)：5μL

移動相：5mM 醋酸胺/水(A液)

100% 甲醇(B液)

移動相梯度(LC Pump Gradient)：

| Total Time (min) | Flow (mL/min) | A液(%) | B液(%) |
|------------------|---------------|-------|-------|
| 0.00 | 1.1 | 1 | 99 |
| 10.00 | 1.1 | 1 | 99 |

2. 串聯質譜儀(MS/MS)條件

離子源(Ion Source)：電灑法(ESI)

氮簾氣體(Curtain Gas；CUR)：30

碰撞氣體(Collision Gas；CAD)：High

電灑電壓(Ion Spray Voltage；IS)：5500

加熱溫度(Temperature；TEM)：550

霧化氣體(Nebulizing Gas；GS1)：55

加熱氣體(Heated Gas；GS2)：55

入口電壓(Entrance Potential；EP)：10

鄰苯二甲酸酯類質譜條件：

| compound | Q1 Mass (amu) | Q2 Mass (amu) | DP (eV) | CE (eV) | CXP (eV) |
|----------|---------------|---------------|---------|---------|----------|
| BBP | 313 | 149 | 80 | 10 | 13 |
| DBP | 279 | 205 | 80 | 10 | 13 |
| DEHP | 391 | 167 | 80 | 10 | 13 |
| DNOP | 391 | 261 | 80 | 10 | 13 |
| DINP | 419 | 275 | 80 | 10 | 13 |
| DIDP | 447 | 149 | 80 | 10 | 13 |

(四) 鑑別試驗及含量測定

1. 定性

滯留時間(Retention time；RT)：±2.5%

判定點數(Identification point；IP)：4 IP

離子比(Ion Ratio)：由兩組離子對之波峰面積相除而得(≤100%)，容許範圍如下：

| Relative Intensity (% of base peak) | LC-MS/MS (relative) |
|-------------------------------------|---------------------|
| > 50 | ±20 |
| > 20-50 | ±25 |
| > 10-20 | ±30 |
| ≤ 10 | ±50 |

2. 定量

以MRM(Multiple Reaction Monitoring)模式做為定量，就檢液與對應標準溶液所得波峰之滯留時間及相對離子強度比(Ion Ratio)鑑別之；當篩檢出含有鄰苯二甲酸酯類超出行政院衛生署食品藥物管理局暫訂快速篩值1ppm時，則進一步執行三級離子質譜掃描功能(MS³)，掃描特定的二級碎片離子，獲得MS³質譜圖進行比對，並以MRM³模式定量，依下列計算式求出檢體中各鄰苯二甲酸酯之含量(ppm)：

$$\text{檢體中各鄰苯二甲酸酯之含量(ppm)} = \frac{C \times V}{M}$$

C：由標準曲線求得檢液中各鄰苯二甲酸酯之濃度(mg/mL)

V：檢體最後定容之體積(mL)

M：取樣分析檢體之重量(g)

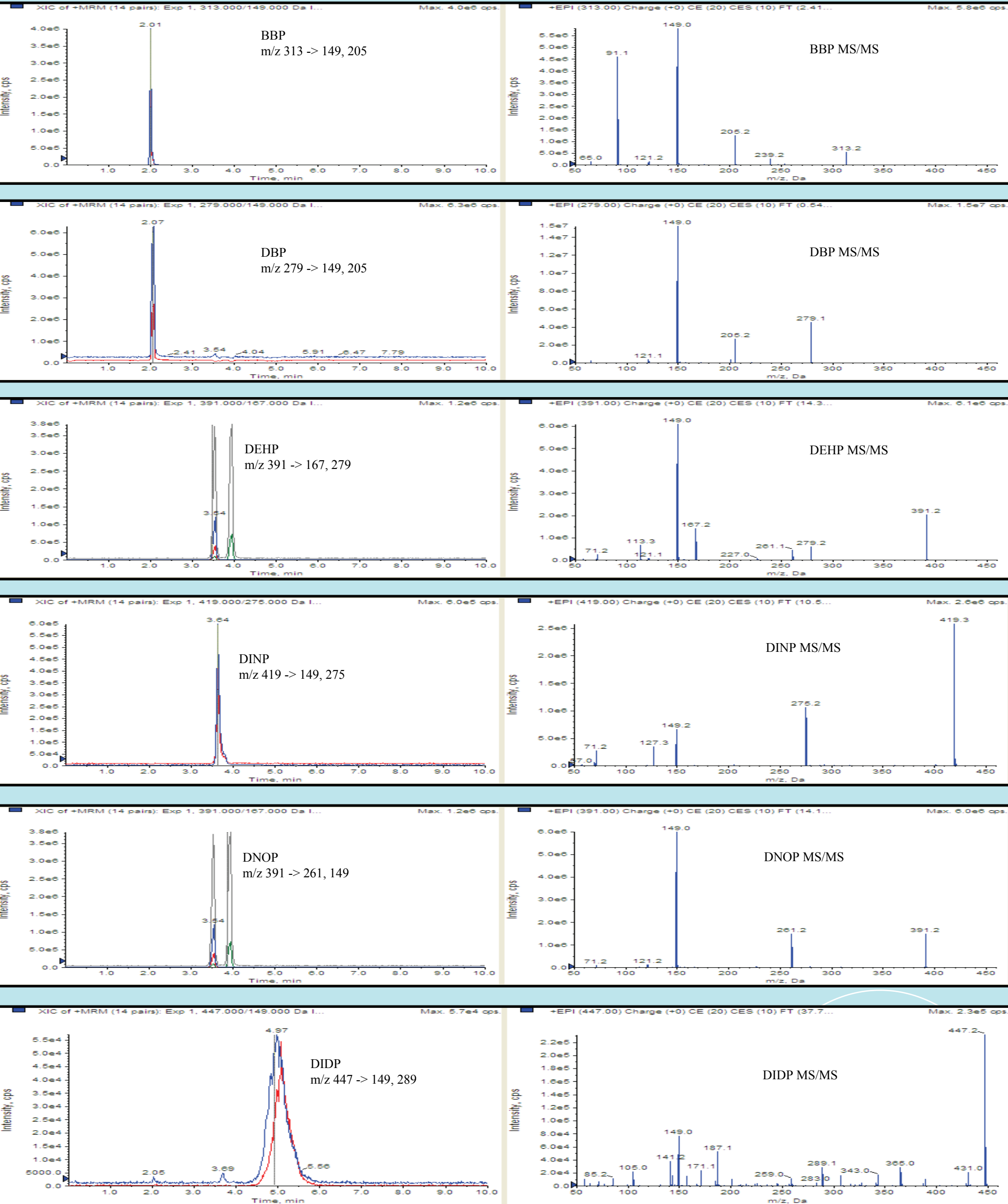
結果與討論

本實驗方法係以液相層析串聯質譜法(LC/MS-MS)進行對鄰苯二甲酸丁基苯酯(butyl benzyl phthalate, BBP)、鄰苯二甲酸二丁酯(di-*n*-butyl phthalate, DBP)、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP)、鄰苯二甲酸二異壬酯(diisononyl phthalate, DINP)、鄰苯二甲酸二辛酯(di-*n*-octyl phthalate, DNOP)、鄰苯二甲酸二異癸酯(diisodecyl phthalate, DIDP)等6種鄰苯二甲酸酯類之檢驗，當篩檢出含有鄰苯二甲酸酯類超出行政院衛生署食品藥物管理局暫訂快速篩值1ppm時，則進一步執行三級離子質譜掃描功能(MS³)，掃描特定的二級碎片離子，獲得MS³質譜圖進行比對，並以MRM³模式定量，藉以提高檢驗結果之可信度及準確度。上述6種鄰苯二甲酸酯類其離子對層析圖、二級離子質譜圖(MS²)及三級離子質譜圖(MS³)分別如圖一、圖二及圖三所示。

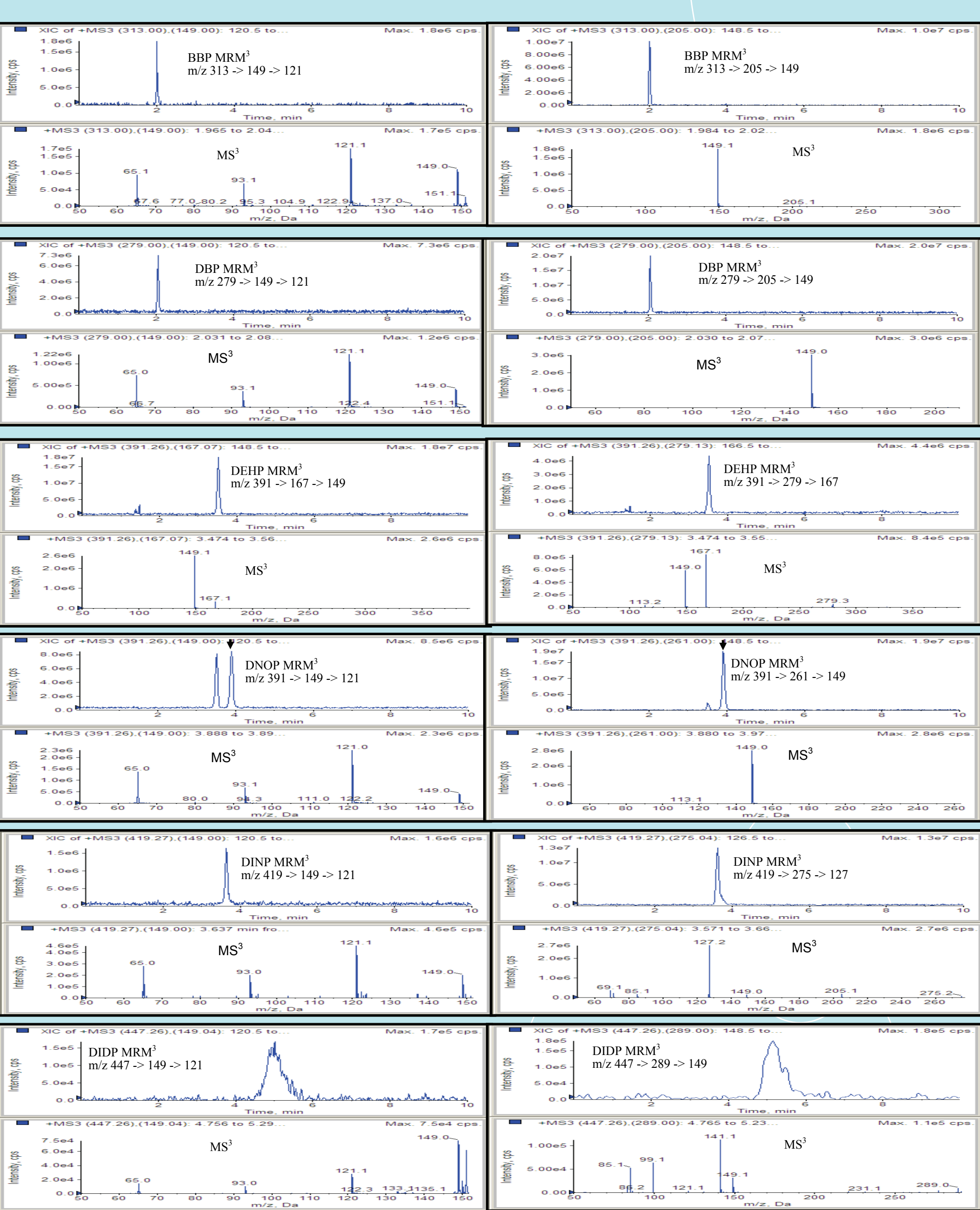
圖一、6種鄰苯二甲酸酯類離子對層析圖



圖二、6種鄰苯二甲酸酯類二級離子質譜圖(MS²)



圖三、6種鄰苯二甲酸酯類三級離子質譜圖(MS³)



本次調查結果顯示結果顯示本市市民送驗可疑檢體1452件中有58件篩檢出DEHP，分別為果醬(果漿、果凍)1件、膠囊錠狀(粉狀之型態)51件，以及其他類6件(表二)；本市抽驗檢體135件中有9件篩檢出DEHP，分別為果汁飲料2件、膠囊錠狀(粉狀之型態)2件，以及果醬(果漿、果凍)5件(表三)。對於篩檢出受DEHP污染之產品移請本局食品藥物管理科依據食品衛生管理法進行後續處理。

表二、本市市民送驗鄰苯二甲酸酯類檢出件數分析表

| 項目 | 鄰苯二甲酸酯類 | | | | | |
|------|---------|-----|------|------|------|------|
| | BBP | DBP | DEHP | DINP | DNOP | DIDP |
| 運動飲料 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 茶飲料 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 果汁飲料 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 果醬 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 膠囊錠狀 | 0 | 0 | 51 | 0 | 0 | 0 |
| 其他類 | 0 | 0 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 合計 | 0 | 0 | 58 | 0 | 0 | 0 |

表三、本市抽驗鄰苯二甲酸酯類檢出件數分析表

| 項目 | 鄰苯二甲酸酯類 | | | | | |
|------|---------|-----|------|------|------|------|
| | BBP | DBP | DEHP | DINP | DNOP | DIDP |
| 運動飲料 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 茶飲料 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 果汁飲料 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 果醬 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 膠囊錠狀 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 其他類 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 合計 | 0 | 0 | 9 | 0 | 0 | 0 |

致謝

食品遭塑化劑污染事件期間，承蒙本局檢驗科全體同仁的支持與協助，致使本實驗順利達成，特此致謝。

參考資料

- 行政院衛生署食品藥物管理局網站，<http://www.fda.gov.tw/index.aspx>。