

文章编号: 1006-4710(2011)03-0290-05

GC-FID 法测定食品级瓶盖垫圈中五种邻苯二甲酸酯类增塑剂的含量

谢利¹, 于江¹, 李霞¹, 张国柱², 王仕宝³, 任鹏刚¹

(1. 西安理工大学 印刷包装工程学院, 陕西 西安 710048;

2. 汉中市药品检验所, 陕西 汉中 723000; 3. 汉中市职业技术学院, 陕西 汉中 723000)

摘要: 采用气相色谱氢火焰离子化检测(GC-FID)方法对市场销售的四种食品包装瓶盖塑料垫圈中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)五种增塑剂的含量进行了测定。该方法线性关系良好, 五种化合物的相关系数为 0.998 1~0.999 8, 检出限为 0.9~2.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。通过实验选取了测定五种邻苯二甲酸酯的最佳提取条件: 采用甲苯为提取剂, 索氏提取时间为 5 h。五种化合物的回收率为 86.9%~103.1%, 相对标准偏差(RSD)为 3.75%。结果表明, 酒精饮料、罐头瓶盖垫圈中含有增塑剂 DEHP, 含量分别为 23.3% 和 35.5%, 其余两种瓶盖垫圈中未检出这五种增塑剂。

关键词: 食品级瓶盖垫圈; 气相色谱氢火焰离子化检测; 邻苯二甲酸酯; 增塑剂

中图分类号: O657.7, TS206.4 文献标志码: A

Determination of Five Phthalic Acid Esters Plasticizers in Food-Grade Lid Gasket by GC-FID

XIE Li¹, YU Jiang¹, LI Xia¹, ZHANG Guozhu², WANG Shibao³, REN Penggang¹

(1. Faculty of Printing and Packaging Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

2. Hanzhong Institute for Drug Control, Hanzhong 723000, China;

3. Hanzhong Vocational and Technical College, Hanzhong 723000, China)

Abstract: Gas chromatography-flame ionization detection (GC-FID) analysis method is used to determine contents of five phthalic acid esters (PAEs) plasticizers, including di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP), di-isononyl phthalate (DINP), di-isodecyl phthalate (DIDP), butylbenzyl phthalate (BBP) and di-n-butyl phthalate (DBP) in four kinds of food packaging lid gaskets. The linear relation of this method is much better; and the correlated coefficients of the compounds of five kinds are 0.998 1~0.999 8; and their detection limits are in the range of 0.9~2.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$. The best extracting conditions for determining 5 kinds of phthalic acid esters are selected via experiments; methylbenzene is adopted as the extracting solvent and the extraction time is 5 hours. The recovery rate of the five compounds is 86.9%~103.1%, and the relative standard deviation (RSD) is 3.75%. The results indicate in the four kinds of food packaging lid gasket, the content of DEHP in alcoholic drinks packaging lid gasket and can packaging lid gasket is 23.3% and 35.5% respectively, the five kinds of plasticizer are not detected in the rest of other two lid gaskets.

Key words: food-grade lid gasket; gas chromatography-flame ionization detection (GC-FID); phthalic acid esters (PAEs); plasticizer

收稿日期: 2011-03-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51073128)。

作者简介: 谢利(1968-), 女, 天津人, 硕士, 研究方向为包装结构及 CAD/CAM。E-mail: xnxieli@126.com。

食品级瓶盖垫圈材料的基材通常为 PVC、PE 等,在此类垫圈生产中需要加入 40% ~ 60% 增塑剂以改善其加工性能^[1]。邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters,简称 PAEs)增塑剂是目前使用最广、产量最大的增塑剂,其消耗量占增塑剂总消耗量的 80% 左右^[2]。常用的 PAEs 类增塑剂有:邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸丁基苜基酯(BBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)等。据相关部门调查,在国内超过 60% 的 PVC 瓶盖垫圈含有 PAEs 类增塑剂,而此类物质进入人体富集会致畸、致癌^[3-11]。欧盟在 2007 年 3 月 30 日颁布的指令 2007/19/EC 中禁止使用 PAEs 类增塑剂,美国、德国、日本等也有相当严格的规定。在我国,由于对材料中添加剂或单体的研究还不够全面,因而在包装材料的选择使用和合理控制上尚未能建立起类似于欧盟的法规体系,但规定了一些添加剂单体使用量,例如,我国规定 DEHP 在瓶盖垫圈中的最大使用量为 40%,仅能用于接触非脂肪性食品的容器,特定迁移量不能超过 1.5 mg/kg^[12]。

国内外对包装材料中的 PAEs 类增塑剂进行了相关研究^[13-19],这些研究中采用了气相色谱-质谱、高效液相色谱等方法,尽管检测限能够满足要求,但是检测方法较为复杂,成本较高。本文采用气相色谱氢火焰离子化检测(GC-FID)方法对食品包装瓶盖垫圈中五种 PAEs 类增塑剂进行测定,以对食品包装的安全检测提供参考。

1 实验

1.1 仪器、试剂与样品

1) 仪器。GC-2010(日本岛津,FID 检测器)、索氏提取器(上海新嘉电子有限公司)、电热恒温干燥箱(上海跃进医疗器械厂)、电子分析天平(BT25S,北京赛多利斯仪器公司)、微量进样器(5 μ L,上海飞鸽);Human 纯水仪(北京谱析通用仪器有限责任公司)。

2) 试剂。邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸丁基苜基酯(BBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)(以上五种试剂为广东省汕头信誉化工厂的分析纯);四氯化碳、甲苯、二氯甲烷、正己烷(以上四种为天津化学试剂厂的分析纯);蒸馏水(自制);甲醇、乙醚。在分析过程中屏蔽相对高度在 10% 以下的色谱峰,以减少分析纯中的杂质可能产生的负面影响。

3) 样品。某品牌含酒精饮料瓶盖垫圈(No. 1),某

品牌辣椒酱瓶盖垫圈(No. 2),某桶装酸奶瓶盖垫圈(No. 3),某品牌罐头瓶盖垫圈(No. 4),均购于超市。

1.2 实验条件

1) 气相色谱测定条件。色谱柱:Rtx[®]-50(熔融石英,30 m \times 0.32 mm \times 25 μ m);进样口温度:270 $^{\circ}$ C;升温程序:初温 250 $^{\circ}$ C,1 min 后以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 290 $^{\circ}$ C,保持 12 min。载气 N₂ 流速:2 mL/min。

2) FID 检测器条件。温度为 300 $^{\circ}$ C,气化温度为 320 $^{\circ}$ C。H₂ 流速为 47 mL/min,空气流速为 400 mL/min。

分流进样,分流比为 30:1,进样量为 3 μ L。

1.3 标准溶液的制备

分别精密称取 DEHP、DINP、DIDP、BBP、DBP 五种试剂 1.021 g、1.016 g、1.023 g、1.025 g、1.019 g 放入 25 mL 容量瓶中,用甲醇定容至 25 mL,配成 DEHP、DINP、DIDP、BBP、DBP 含量分别为 40.84 mg/mL、40.64 mg/mL、40.92 mg/mL、41.00 mg/mL、40.76 mg/mL 的混合溶液。分别移取上述混合溶液 0、1、2、3、4、5 mL 放入 50 mL 容量瓶中,用甲醇定容至 50 mL,配成相应浓度的系列标准溶液备用。

1.4 样品的处理

分别选取质量为(0.5 \pm 0.01)g 的四种样品,用脱脂棉沾取蒸馏水、乙醚擦洗、烘干,将样品剪成 3 mm \times 3 mm 的小块,置于索氏提取器的提取瓶中,加入甲苯溶剂 30 mL 抽提。挥干溶剂后,用四氯化碳将残留物转移至 50 mL 容量瓶中并定容,供 GC-FID 分析。

2 结果与讨论

2.1 回归方程与检出限

将前面配置好的系列标准溶液在选定的实验条件下进行测定,得到标准溶液的气相色谱图(图 1)。

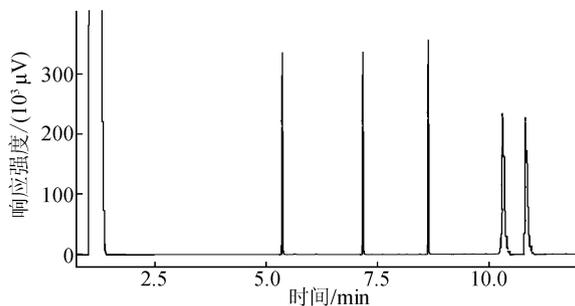


图 1 标准溶液的气相色谱图

Fig. 1 Chromatogram of standards solution

以峰面积为纵坐标,以化合物的质量浓度为横坐标进行回归运算,得到五种待测物质的线性回归方程。五种化合物的相关系数 r 在 0.998 1 到

0.999 8 之间,表明在测定的浓度范围内具有良好的线性关系。以信噪比(S/N)不低于 3 时的进样浓度为检出限,结果见表 1。

表 1 五种 PAEs 的回归方程、相关系数及检出限 ($S/N \geq 3$)

Tab.1 Regression equations, relative coefficients (r) and limits of detection ($S/N \geq 3$) of the five PAEs

化合物	保留时间/min	回归方程	相关系数 r	检出限/ ($\mu\text{g/mL}$)
DBP	5.19	$y = 15.41x + 355.80$	0.998 1	2.7
BBP	7.45	$y = 15.76x + 320.40$	0.999 5	2.9
DEHP	8.52	$y = 26.45x - 64.22$	0.999 8	1.5
DINP	10.26	$y = 23.99x - 730.22$	0.998 9	1.4
DIDP	10.94	$y = 15.92x - 363.39$	0.999 7	0.9

2.2 提取溶剂的选择

用量筒依次准确量取甲苯、二氯甲烷、正己烷、甲醇各 30 mL,按照前述样品处理方法,对 No. 1 样品进行索氏提取 2 h,计算其提取率,结果见表 2。由表 2 可知,在相同的提取条件下甲苯的提取率最高。因此,选用甲苯为提取溶剂。

表 2 不同溶剂的提取率对比

Tab.2 Comparison of extraction rate in different solvents

溶剂	样品量/mg	峰面积	提取量/mg	提取率/%
甲苯	501.2	17 769	67.26	13.42
二氯甲烷	499.8	13 174	50.07	10.02
正己烷	500.5	11 098	42.16	8.42
甲醇	499.2	5 949	22.77	4.56

2.3 提取时间的选择

按照前述样品处理方法,用甲苯对 No. 1 样品分别进行索氏提取 2 h、3 h、4 h、5 h、6 h、7 h,计算其提取率,结果见表 3。由表 3 可知,索氏提取 2 h 至 5 h,提取率稳步升高,5 h 时提取率达到最大值,5 h 后提取率逐渐降低。因此,索氏提取的时间确定为 5 h。

表 3 不同时间的提取率对比

Tab.3 Comparison of extraction rate at different time

提取时间/h	样品量/mg	峰面积	提取量/mg	提取率/%
2	500.2	16 560	62.83	12.56
3	499.6	24 937	94.22	18.86
4	500.3	27 290	103.36	20.66
5	499.8	30 129	114.4	22.89
6	499.5	29 461	111.74	22.37
7	500.4	28 876	109.33	21.85

2.4 方法的回收率

称取 No. 1 样品 (0.5 ± 0.01) g 于索氏提取器的抽提瓶中,加入一定浓度的 PAEs 标准溶液,进行抽

提、净化,每个样品测定 3 次,扣除样品中原有的 PAEs 类含量,求出加标回收率,结果见表 4。五种 PAEs 的平均回收率为 86.9% ~ 103.1%,表明该方法测试结果稳定可靠。

表 4 回收率

Tab.4 Recovery rate

PAEs	加入量/ (mg/mL)	回收率/%	平均回收率/%
DBP	0.815 2	89.6, 106.7, 83.5	93.3
BBP	0.820 0	83.1, 90.5, 89.4	87.7
DEHP	0.816 8	85.7, 90.6, 84.5	86.9
DINP	0.818 4	101.5, 89.7, 92.4	94.5
DIDP	0.812 8	103.2, 98.4, 107.8	103.1

2.5 方法的精密度

取 No. 1 样品 6 份,按照前述样品处理方法进行处理,采用甲苯为提取溶剂、索氏提取时间为 5 h,根据测得峰面积计算其相对标准偏差,分析测定的精密度见表 5。实验结果表明,该方法的相对标准偏差(RSD)为 3.75%。

表 5 精密度

Tab.5 Precision

样品量/mg	样品中 DEHP 含量/ ($\mu\text{g/mL}$)	峰面积	RSD/%
499.8	669.658 6	17 648.251 8	3.75
520.2	729.107 0	19 220.662 7	
515.8	716.848 7	18 896.428 9	
501.3	677.187 4	17 847.386 6	
498.8	670.463 3	17 669.534 4	
513.7	708.274 6	18 669.642 1	

2.6 样品测定

对样品按照所确定的方法进行测定,其色谱图见图 2。样品中增塑剂的含量由公式(1)计算:

$$Y = \frac{C \times 50}{W \times 10^6} \times 100 \quad (1)$$

式中, Y 为样品中增塑剂的含量(%), C 为由回归方程计算出的样品中增塑剂的浓度($\mu\text{g/mL}$), W 为样品的质量(g)。

样品的检测分析结果见表 6。

表 6 样品中五种 PAEs 的含量

Tab.6 Contents of five PAEs in samples

样品	PAEs 的含量/%				
	DBP	BBP	DEHP	DINP	DIDP
No. 1	-	-	23.3	-	-
No. 2	-	-	-	-	-
No. 3	-	-	-	-	-
No. 4	-	-	35.5	-	-

注: - 表示未检出。

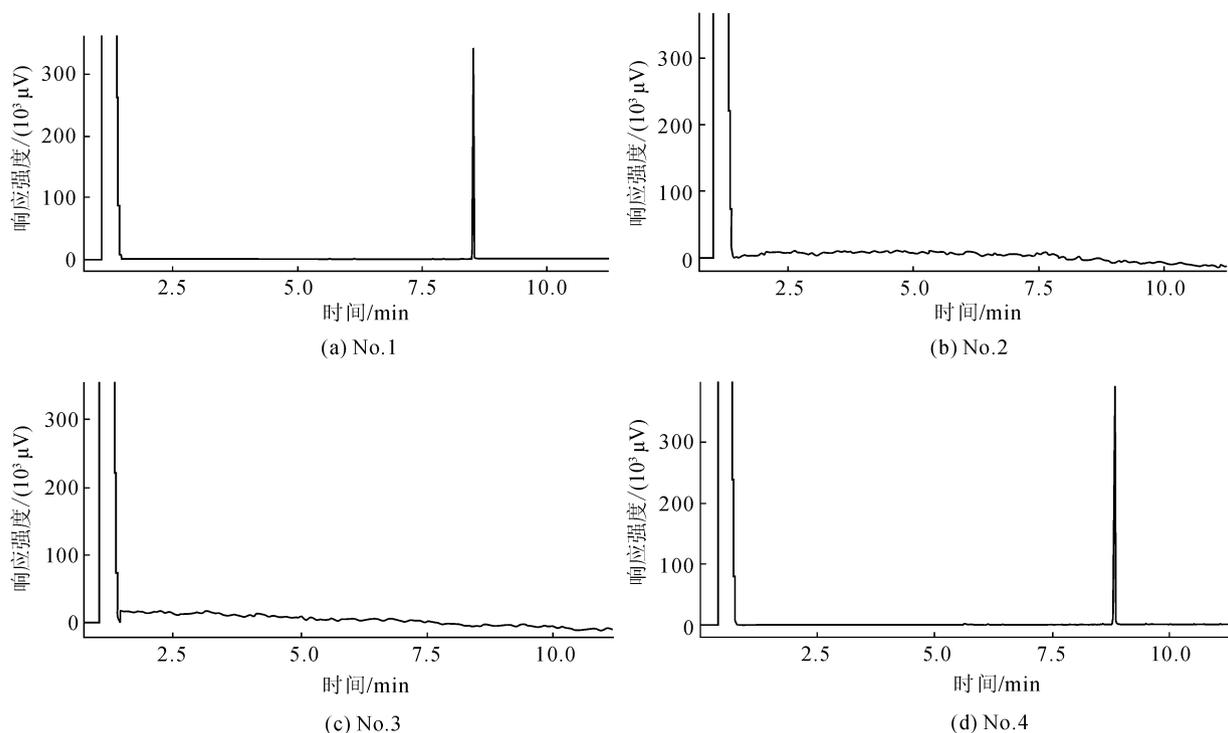


图2 四种样品的气相色谱图
Fig.2 Chromatograms of four samples

3 结论

1) 五种化合物相关性良好, 相关系数 r 为 0.998 1 ~ 0.999 8, 检出限为 0.9 ~ 2.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$;

2) 五种 PAEs 的回收率为 86.9% ~ 103.1%, 相对标准偏差 (RSD) 为 3.75%, 说明该方法稳定可靠;

3) 在四种食品包装瓶盖垫圈中, 酒精饮料及罐头瓶盖垫圈中含有增塑剂 DEHP, 含量分别为 23.3% 和 35.5%, 低于我国规定的最大使用限; 辣椒酱、桶装酸奶瓶盖垫圈材料中未检出这五种增塑剂。

该方法实用性较强, 检测速度快, 检测准确, 可用于食品级瓶盖塑料垫圈材料中增塑剂的含量测定。本文仅对五种 PAEs 增塑剂进行了含量检测, 可根据实际需要采用同样的方法对其他 PAEs 增塑剂进行检测分析。

参考文献:

[1] 廖玉文, 曹国荣, 许文才, 等. 瓶盖垫圈中增塑剂的安全问题[J]. 包装工程, 2008, 29(10): 228-231.
Liao Yuwen, Cao Guorong, Xu Wencai, et al. Discussion on the food safety issue of the plasticizer in lid gasket[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(10): 228-231.

[2] 石万聪, 石志博, 蒋平平, 等. 增塑剂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[3] 王玉邦, 王心如. 邻苯二甲酸酯类生殖内分泌毒性[J]. 环境与职业医学, 2003, 20(6): 457-460.

Wang Yubang, Wang Xinru. Toxicity of phthalic acid esters (PAEs) on reproductive endocrine[J]. Journal of Environmental & Occupational Medicine, 2003, 20(6): 457-460.

[4] 王伟, 魏光辉, 邓永继, 等. 邻苯二甲酸二-(2-乙基)己酯致小鼠隐睾睾丸和附睾的组织病理学改变[J]. 中华男科学杂志, 2004, 10(11): 807-810.

Wang Wei, Wei Guanghui, Deng Yongji, et al. Histopathological changes of the cryptorchid testis and epididymis of mice exposed to DEHP[J]. National Journal of Andrology, 2004, 10(11): 807-810.

[5] 宋晓峰, 魏光辉, 邓永继, 等. 邻苯二甲酸二乙基己酯对小鼠胚胎 Leydig 细胞毒性作用研究[J]. 中国男科学杂志, 2006, 20(10): 12-14.

Song Xiaofeng, Wei Guanghui, Deng Yongji, et al. Cytotoxicity of Di(2-ethylhexyl) phthalate on leydig cells primary cultured from the fetal mice[J]. Chinese Journal of Andrology, 2006, 20(10): 12-14.

[6] 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): 14-17.

Li Mingyuan, Hu Yinchuan. Current progress of the hazard

- of PAEs migration in plastic package of food[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2010, 29(1):14-17.
- [7] 李丽萍, 黄凌燕, 张焱, 等. 大鼠孕期及哺乳期邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯暴露致雄性仔鼠脑组织病理学改变[J]. *环境与健康杂志*, 2010, 27(5):415-417.
Li Liping, Huang Lingyan, Zhang Yan, et al. Brain tissue damage male rat offspring induced by exposure to phthalate (2-ethylhexyl) ester during pregnancy and lactation[J]. *Journal of Environment and Health*, 2010, 27(5):415-417.
- [8] 王婧, 蔡风云, 曾强, 等. 邻苯二甲酸丁基苯酯致大鼠肺细胞氧化损伤作用的体外研究[J]. *医学研究杂志*, 2009, 38(9):16-18.
Wang Jing, Cai Fengyun, Zeng Qiang, et al. The oxidative damage of lung cells induced by butylbenzyl phthalate in vitro[J]. *Journal of Medical Research*, 2009, 38(9):16-18.
- [9] 王丽, 袁晶, 张荣. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯环境暴露与人群健康研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2009, 26(5):465-466.
Wang Li, Yuan Jing, Zhang Rong. Research advance in environmental exposure and health impact of Di(2-ethylhexyl) phthalate[J]. *Journal of Environment and Health*, 2009, 26(5):465-466.
- [10] 王萌, 蔡风云, 杨旭. 邻苯二甲酸二丁酯对大鼠不同器官细胞 SOD 抑制作用的研究[J]. *医学研究杂志*, 2010, 39(5):31-33.
Wang Meng, Cai Fengyun, Yang Xu. Suppression effect of Di-n-butyl phthalate in vitro on superoxide dismutase of various organs of mice[J]. *Journal of Medical Research*, 2010, 39(5):31-33.
- [11] 王立鑫, 杨旭. 邻苯二甲酸酯毒性及健康效应研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2010, 27(3):276-281.
Wang Lixin, Yang Xu. Research advance on toxicity and health effect of phthalate: review and perspective[J]. *Journal of Environment and Health*, 2010, 27(3):276-281.
- [12] 中国国家标准化管理委员会. GB9685-2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
- [13] Anja Fankhauser-Noti, Koni Grob. Migration of plasticizers from PVC gaskets of lids for glass jars into oily foods: Amount of gasket material in food contact, proportion of plasticizer migrating into food and compliance testing by simulation[J]. *Food Science & Technology*, 2006, 17:105-112.
- [14] Maurus Biedermann, Katell Fiselier, Koni Grob. Testing migration from the PVC gaskets in metal closures into oily foods[J]. *Food Science & Technology*, 2008, 19:145-155.
- [15] 顾钧, 余雯静. 食品塑料内衬中邻苯二甲酸二辛酯的 HPLC 分析[J]. *苏州大学学报:自然科学版*, 2004, 20(2):84-87.
Gu Jun, Yu Wenjing. The research about HPLC analysis way of biethylhexyl phthalate in food wrapper[J]. *Journal of Suzhou University (Natural Science)*, 2004, 20(2):84-87.
- [16] 王向阳, 施青红. PVC 薄膜中邻苯二甲酸二乙基己酯对食品迁移的研究[J]. *食品科技*, 2010, 35(2):250-254.
Wang Xiangyang, Shi Qinghong. Study on the migration of Di(2-ethylhexyl) phthalate in PVC film to food[J]. *Food Science and Technology*, 2010, 35(2):250-254.
- [17] 刘俊, 朱然, 田延河, 等. 气相色谱-质谱法对食品包装材料中邻苯二甲酸酯类与己二酸酯类增塑剂的同时测定[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(9):943-947.
Liu Jun, Zhu Ran, Tian Yanhe, et al. Determination of residual fourteen kinds of phthalates and five kinds of adipates in food packaging materials by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2010, 29(9):943-947.
- [18] 何芃. 气相色谱-质谱法同时测定橡塑材料中 18 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. *塑料工业*, 2010, 38(9):60-64.
He Peng. Simultaneous determination of 18 phthalate acid esters plasticizers in rubber and plastic materials by GC-MS[J]. *China Plastics Industry*, 2010, 38(9):60-64.
- [19] 王东辉, 李懿睿, 田玉平, 等. 食品包装用塑料中八种邻苯二甲酸酯的检测方法[J]. *氨基酸和生物资源*, 2010, 34(3):83-86.
Wang Donghui, Li Yirui, Tian Yuping, et al. Detection of eight phthalic acid esters in food packaging plastic[J]. *Amino Acids & Biotic Resources*, 2010, 34(3):83-86.

(责任编辑 王卫勋)