

食品包装安全研究

超声萃取/快速溶剂萃取-气质联用测定烟用拉线中邻苯二甲酸酯类物质

刘丹¹, 程娟^{2,3}, 方细玲¹, 邝淑婷^{2,3}, 王志伟^{2,3}

(1. 广东中烟工业有限责任公司技术中心, 广州 510385; 2. 广东省普通高校产品包装与物流重点实验室, 暨南大学, 珠海 519070; 3. 暨南大学 包装工程研究所, 珠海 519070)

摘要: 建立了采用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)同时检测 10 种邻苯二甲酸酯类物质的方法, 并用此方法测出了 5 种烟用拉线中含有的 2 种邻苯二甲酸酯类物质 DEHP 和 DIBP 的含量。以正己烷为提取溶剂, 分别采用超声提取法和 ASE 快速溶剂萃取法对烟用拉线进行了萃取。结果表明, 超声提取的回收率在 78.3% ~ 91.7% 之间, RSD 在 7.95% ~ 9.82% 之间, ASE 萃取技术的回收率在 82.2% ~ 93.8% 之间, RSD 在 4.95% ~ 7.87% 之间; ASE 萃取技术有较高的回收率和精密度, 适宜用于烟用拉线检测前的处理过程。

关键词: 烟包拉线; 邻苯二甲酸酯; 超声萃取; 快速溶剂萃取; 气相色谱-质谱法

中图分类号: TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)19-0014-04

Determination of Phthalates in Tear Tapes for Cigarette Packaging Using Ultrasonic Extraction/ASE Method Coupling with GC-MS

LIU Dan¹, CHENG Juan^{2,3}, FANG Xi-ling¹, KUANG Shu-ting^{2,3}, WANG Zhi-wei^{2,3}

(1. China Tobacco Guangdong Industrial Co., Ltd., Guangzhou 510385, China; 2. Key Laboratory of Product Packaging and Logistics of Guangdong Higher Education Institutes, Jinan University, Zhuhai 519070, China; 3. Packaging Engineering Institute, Jinan University, Zhuhai 519070, China)

Abstract: A GC-MS method for simultaneous detection of 10 kinds of phthalates was developed. DEHP and DIBP were detected in 5 kinds of tear tapes for cigarette packaging, and the contents were determined using the method. The phthalates was extracted with hexane by ultrasonically assisted procedure and ASE method respectively. The recoveries of the phthalates are between 70.8% ~ 91.7% with relative standard deviations of 7.95% ~ 9.82% when dealing with the ultrasonically assisted procedure, and between 82.2% ~ 93.8% with relative standard deviations of 4.95% ~ 7.87% by the ASE procedure. It was concluded that the ASE procedure is the better pretreatment of tear tape for cigarette packaging.

Key words: tear tape for cigarette packaging; phthalates; ultrasonic extraction; ASE; GC-MS

邻苯二甲酸酯(PAEs)类化合物是用于塑料、食品包装材料、油墨、胶粘剂生产中的增塑剂。邻苯二甲酸酯类物质与塑料基质之间没有形成化学共价键, 而是以氢键和范德华力连接, 当包装材料接触到水、乙醇等常见溶剂时, 就有可能溶出, 造成污染。目前, 邻苯二甲酸酯污染已受到世界各国高度重视, 美国、日本以及欧洲许多国家都将邻苯二甲酸酯列入优先

监测的范围。美国环保局在 129 种重点控制的污染物黑名单中列入了 6 种邻苯二甲酸酯类物质: 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP)和邻苯二甲酸丁基酯(BBP), 我国也在水中优先控制污染物黑名单中列入了 DMP, DBP 和 DEHP^[1-3]。

收稿日期: 2013-02-20

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(21277061, 21077045)

作者简介: 刘丹(1982-), 女, 河北人, 博士, 广东中烟工业有限责任公司技术中心工程师, 主要研究方向为卷烟包装材料。

包装材料有害化学物残留和迁移已引起国内外学术界的广泛关注,成为近期研究热点^[6-9]。烟用拉线在印刷、涂布工序中使用的薄膜基材、胶粘剂、油墨等可能会产生邻苯二甲酸酯残留。定量测定和限定卷烟包装材料中残留的邻苯二甲酸酯类物质,既是保持卷烟产品品质的需要,也是健康与环保的必然要求。邻苯二甲酸酯的前处理方法有索氏抽提法、超声波萃取法、微波萃取法和快速溶剂萃取法等^[4-5]。快速溶剂萃取法(ASE)通过增加温度和高压,增强溶剂对被分析物的溶解能力,降低样品基质对被分析物的作用或减弱基质与被分析物间的作用力,加快被分析物从基质中解析并快速进入溶剂,极大地提高了萃取的工作效率。该研究选定5种烟用拉线,分别利用超声萃取法与ASE快速溶剂萃取技术,萃取出其中残留的邻苯二甲酸酯,对比了这2种方法对烟用拉线中邻苯二甲酸酯提取的回收率。利用气相色谱-质谱联用技术,检测了这6种样品中的邻苯二甲酸酯含量。

1 实验

1.1 仪器、试剂与试样

仪器:ASE350快速溶剂萃取仪,美国戴安公司;Agilent7890A/5970C气相色谱/质谱联用仪,美国安捷伦科技有限公司;Turbo VAP II样品自动浓缩工作站,美国Caliper公司;LABUY-10LHT超声波清洗机,杭州莱博仪器设备有限公司;AL204型电子分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;EPED-10TS超纯水机,南京易普达科技发展有限公司。

PAEs:邻苯二甲酸二甲酯(DMP),纯度>98.5%;邻苯二甲酸二已酯(DEP),纯度为99%;邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP),纯度>97%;邻苯二甲酸二正丁酯(DBP),纯度为99%;邻苯二甲酸二(甲氧基乙)酯(DMEP),纯度为96%;邻苯二甲酸二戊酯(DPP),纯度为95%;邻苯二甲酸二己酯(DHXP),纯度为96%;邻苯二甲酸丁苄酯(BBP),纯度为98%;邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP),纯度为99%;邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP),纯度为97%。以上PAEs均由国药集团化学试剂有限公司生产。

正己烷为色谱级,由德国默克公司生产。

5种烟用拉线为LX1#, LX2#, LX3#, LX4#, LX5#,其中透明拉线2种,镭射型拉线1种,荧光型拉线2

种。

1.2 方法

1.2.1 超声提取

将这5种样品均裁剪成约5 mm×5 mm大小的碎片,各称取3.0 g置于100 mL具塞锥形瓶中,用移液管移取15 mL正己烷加入其中,密封后将锥形瓶放入超声波清洗器中超声提取30 min,超声提取结束后将提取液吸出,继续往锥形瓶中加入15 mL正己烷。重复此过程3次,将所有的提取液合并浓缩至2 mL,经0.45 μm有机滤膜过滤至气相进样瓶中待测。

1.2.2 ASE快速溶剂萃取法

将这5种样品均裁剪成约5 mm×5 mm大小的碎片,各称取3.0 g和硅藻土搅拌,装入34 mL萃取池中,密封萃取池。萃取条件为:萃取温度120 ℃,静态时间5 min,溶剂为正己烷,冲洗体积60%,循环次数1次。萃取结束后将收集瓶中的萃取液浓缩至2 mL,经0.45 μm有机滤膜过滤至气相进样瓶中待测。

1.2.3 GC-MS条件

1) 色谱条件:色谱柱为HP-5(30 m×250 μm×0.25 μm)石英毛细管柱;载气(He)流速为1.0 mL/min,进样量为1 μL;进样口温度为300 ℃;采用分流进样,分流比为10:1;升温程序为60 ℃(3 min) $\xrightarrow{20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180 ℃(2 min) $\xrightarrow{12\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 300 ℃(15 min)。

2) 质谱条件:电子轰击电离源(EI);溶剂延迟时间为4 min;质量扫描范围为30~600;阈值为150;离子源温度为230 ℃,四级杆温度为150 ℃;测定方式为全扫描方式(Full SCAN);工作站为Xcalibur化学工作站;检索库为NIST MS Search 2.0。

1.2.4 配制标准溶液与绘制标准曲线

1) 混合标准储备液。分别称取0.1 g上述邻苯二甲酸酯标准品,加入少量正己烷溶解后移至100 mL量瓶中,用正己烷定容到刻度并摇匀,配制成1 mg/mL的混合标准储备液,4 ℃下避光保存于冰箱中。

2) 混合标准工作液。用正己烷将上述混合标准储备液逐级稀释,定容、摇匀,配置成系列混合标准工作液,质量浓度分别为100, 50, 20, 8, 1 mg/L;按照前述GC-MS条件进行测定,以色谱峰面积为纵坐标,相应的质量浓度为横坐标绘制标准曲线,混合标准工作液用时需现配。

1.2.5 添加回收率实验

1) 称取5种烟用拉线3.0 g分别置于具塞锥形瓶

中,在其中添加 10 μL 质量浓度为 1 mg/mL DBP 标准溶液,按超声提取方法萃取邻苯二甲酸酯,萃取结束后将收集瓶中的萃取液浓缩至 2 mL ,经 0.45 μm 有机滤膜过滤至气相进样瓶中,测定此方法的回收率。

2) 取经测定好邻苯二甲酸酯含量的烟用拉线 3.0 g 和硅藻土搅拌,装入 34 mL 萃取池中,在其中添加 10 μL 质量浓度为 1 mg/mL DBP 标准溶液,密封萃取池。按快速溶剂萃取法萃取,萃取结束后将收集瓶中的萃取液浓缩至 2 mL ,经 0.45 μm 有机滤膜过滤至气相进样瓶中,测定此方法的回收率。

2 结果与分析

2.1 定性分析

为确定这 5 种烟用拉线中所含邻苯二甲酸酯的种类,需建立能使上述 10 种邻苯二甲酸酯有效分离的 GC 方法。由于邻苯二甲酸酯类化合物沸点较高,待分离的 10 种邻苯二甲酸酯中有几种相对分子质量相差不大,要想使这 10 种邻苯二甲酸酯完全分离,不仅程序升温所需要的温度范围较大,且在不同阶段使用不同的升温速率,可使这些性质、相对分子质量大小极为接近的邻苯二甲酸酯得到完全分离。图 1 是这

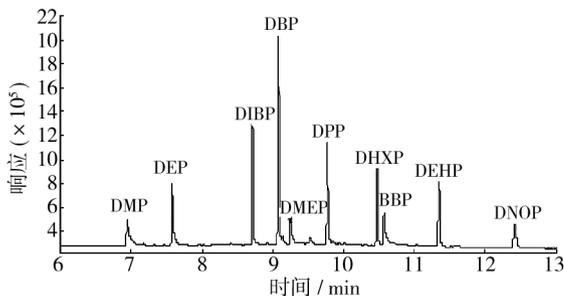


图 1 10 种邻苯二甲酸酯标准品的 GC-MS 图

Fig. 1 GC-MS spectrum of 10 kinds of standard phthalates

表 2 邻苯二甲酸酯的线性回归方程、相关系数、检出限

Tab. 2 Regression equations, correlation coefficients and detection limit of phthalates

邻苯二甲酸酯	线性回归方程	R^2	线性范围/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	检出限/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
DEHP	$y = 525\ 203x - 10^6$	0.9956	1 ~ 200	0.8
DIBP	$y = 299\ 147x + 336\ 792$	0.9998	1 ~ 200	0.6

表 3 5 种烟用拉线中邻苯二甲酸酯的含量

Tab. 3 Content of phthalates in 5 kinds of tear tapes for cigarette packaging

邻苯二甲酸酯	超声提取					ASE 萃取				
	LX1#	LX2#	LX3#	LX4#	LX5#	LX1#	LX2#	LX3#	LX4#	LX5#
DIBP	-	-	-	-	11	-	-	-	8	15
DEHP	59	34	91	-	-	68	38	85	-	-

10 种邻苯二甲酸酯完全分离后的 GC-MS 图。

将 1.2.1 章节中经超声提取和 ASE 萃取技术萃取得到的提取浓缩液,分别经上述 GC-MS 方法检测后,得出 5 种烟用拉线中所含邻苯二甲酸酯的种类,见表 1。

从表 1 可看出,所测烟用拉线中含有的邻苯二甲酸酯有 DEHP 和 DIBP 这 2 种。超声提取和 ASE 萃取技术均能测出 LX1#, LX2#, LX3# 样品中的 DEHP 和

表 1 5 种烟用拉线中邻苯二甲酸酯的定性分析结果
Tab. 1 Qualitative analysis results of phthalates in 5 kinds of tear tapes for cigarette packaging

超声提取				
LX1#	LX2#	LX3#	LX4#	LX5#
DEHP	DEHP	DEHP	-	DIBP-
ASE 萃取				
LX1#	LX2#	LX3#	LX4#	LX5#
DEHP	DEHP	DEHP	DIBP	DIBP

注:- 表示未检出邻苯二甲酸酯。

LX5# 中的 DIBP。ASE 萃取技术能测出 LX4# 样品中含有 DIBP,而超声萃取方法却不能测出。

2.2 定量分析

在定性的基础上,采用外标峰面积法定量,用正己烷配制的邻苯二甲酸酯的混合标准溶液,逐级稀释后经 GC-MS 检测。每个质量浓度平行测定 3 次,因定性分析检测出这 5 种烟用拉线中仅含有 DEHP 和 DIBP 2 种邻苯二甲酸酯,分别以 2 种邻苯二甲酸酯的峰面积 y 对浓度 x 进行线性回归,回归方程和相关系数见表 2。由表 2 可知,这 2 种邻苯二甲酸酯的标准曲线相关系数较高,满足实验要求。

5 种烟用拉线经 2 种提取方法提取后得到的邻苯二甲酸酯的量见表 3。由表 3 可看出,与超声提取

相比, ASE 萃取出的邻苯二甲酸酯的量普遍较大, 这说明 ASE 方法对于烟用拉线中邻苯二甲酸酯的提取效果更好。应用超声方法提取后, 无法测出 LX4# 样品提取液中含有 DIBP, 这可能是由于 LX4# 样品虽含有 DIBP, 但因其挥发性能较好, 且将 LX4# 样品放在 100 mL 具塞锥形瓶中进行超声提取操作时, 其中的 DIBP 在超声波作用下挥发到锥形瓶上方的气相中。由于这种拉线中 DIBP 含量不高, 因此在超声提取过程中完全挥发至气相, 并没有残留在提取液中, 也无法检测到。

2.3 方法的回收率与精密度

为了验证方法的准确度, 对样品进行了标准添加回收实验。经检测发现在这 5 种烟用拉线中均未含有 DBP, 且 DBP 化学结构与 DIBP 和 DEHP 均相似, 为避免拉线自身所含的邻苯二甲酸酯带来干扰, 所以用添加 DBP 的方法来计算这 2 种提取方法的回收率和标准偏差, 每个样品分别进行 3 份平行实验, 计算其平均值。加标回收实验结果见表 4。

表 4 邻苯二甲酸酯的加标回收实验

Tab. 4 Recovery rates of the phthalates

拉线 样品	超声提取		ASE 萃取	
	回收率/%	标准偏差/%	回收率/%	标准偏差/%
LX1#	81.4	7.95	82.2	5.87
LX2#	78.3	9.82	88.3	6.96
LX3#	84.6	9.63	87.3	7.87
LX4#	79.3	6.77	89.3	6.54
LX5#	91.7	7.23	93.8	4.36

由表 4 可知, 利用超声提取法提取邻苯二甲酸酯时, 样品的回收率在 78.3% ~ 91.7% 之间, RSD 为 7.95% ~ 9.82%, 均小于 10%; 利用 ASE 萃取技术萃取邻苯二甲酸酯时, 样品的回收率在 82.2% ~ 93.8% 之间, 比超声提取法的回收率有显著提高, ASE 萃取技术 RSD 为 4.95% ~ 7.87%, 均小于 10%, 且明显优于超声提取法, 说明 ASE 萃取技术有较高的回收率和精密度。

3 结语

建立了烟用拉线中邻苯二甲酸酯含量的测试方法, 测出了 5 种烟用拉线中邻苯二甲酸酯的含量。通过对比超声提取法与 ASE 萃取技术的萃取效果与精密度, 发现 ASE 萃取技术的萃取效果更好。与索氏

提取、超声等传统方法相比, 快速溶剂萃取有如下突出优点: 有机溶剂用量少, 10 g 样品仅需 15 mL 溶剂, 减少了废液的处理; 快速, 完成一次萃取全过程的时间一般仅需 15 min; 基体影响小, 可进行固体半固体的萃取(样品含水 75% 以下), 对不同基体可用相同的萃取条件, 适宜用于烟用检测前的处理过程。

参考文献:

- [1] 孙利, 陈志锋, 雍伟, 等. 与食品接触的塑料成型品中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(3): 393-428.
SUN Li, CHEN Zhi-feng, YONG Wei, et al. Determination of Migration of Phthalates in Plastic Articles in Tended to Come into Contact with Foodstuffs-GC/MS [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008, 18(3): 393-428.
- [2] 杨斌, 陈超英, 吴达, 等. 气相色谱/质谱联用法测定烟用水基型乳胶中的邻苯二甲酸酯[J]. 烟草科技, 2011(7): 48-51
YANG Bin, CHEN Chao-ying, WU Da, et al. Determination of Phthalates in Water-based Emulsion Adhesives for Tobacco with Gas Chromatography/mass Spectrometry [J]. Tobacco Science & Technology, 2011(7): 48-51.
- [3] SALEMI A, LACORTE S, BAGHERI H, et al. Automated Trace Determination of Earthy-musty Odorous Compounds in Water Samples by On-line Purge-and-trap-gas Chromatography-mass Spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1136(2): 170-175.
- [4] 招云芳, 陆舍铭, 曲国福, 等. HS/GC-MS 法对卷烟包装材料中挥发性有机化合物的检测[J]. 分析测试学报, 2009, 28(8): 954-957.
ZHAO Yun-fang, LU She-ming, QU Guo-fu, et al. Analysis of Volatile Compounds in Packaging Materials Using HS/GC-MS [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2009, 28(8): 954-957.
- [5] 郭紫明, 李艳春, 董道竹, 等. 卷烟包装材料中残留的挥发性有机物[J]. 烟草科技, 2007(2): 35-37, 42.
GUO Zi-ming, LI Yan-chun, DONG Dao-zhu, et al. Chromatographic Determination of VOC Residues in Cigarette Packaging Material [J]. Tobacco Science & Technology, 2007(2): 35-37, 42.
- [6] 王志伟, 孙彬青, 刘志刚. 包装材料化学物迁移研究[J]. 包装工程, 2004, 25(5): 1-4, 10.

- Study on Chilled Meat Coated by Konjac Glucomannan[J]. Food Science, 2004, 25(8):177-180.
- [18] 刘国庆,张黎利,宗凯,等.涂膜保鲜剂中添加茶多酚对冷鲜猪肉贮藏品质的影响[J].食品科学,2009,30(24):452-456.
- LIU Guo-qing, ZHANG Li-li, ZONG Kai, et al. Effect of Tea Polyphenols in Preservative Coating on Quality of Chilled Meat[J]. Food Science, 2009, 30(24):452-456.
- [19] 汪学荣, 阚建全, 汪水平. 海藻酸钠涂膜保鲜牛肉的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(3):475-477.
- WANG Xue-rong, KAN Jian-quan, WANG Shui-ping. Study on Fresh-keeping of Beef by Coating with Sodium Alginate[J]. Food Science, 2008, 29(3):475-477.
- [20] JIANG Zheng, NEETOO H, CHEN Hai-qiang. Efficacy of Freezing, Frozen Storage and Edible Antimicrobial Coatings Used in Combination for Control of *Listeria Monocytogenes* on Roasted Turkey Stored at Chiller Temperatures[J]. Food Microbiology, 2011, 28(7):1394-1401.
- [21] DJENANE D, SANCHEZ-ESCA LANTE A, BELTRAN J A, et al. Ability of Alpha-tocopherol, Taurine and Rosemary, in Combination with Vitamin C, to Increase the Oxidative Stability of Beef Steaks Packaged in Modified Atmosphere[J]. Food Chemistry, 2002, 76(4):407-415.
- [22] JAKOBSEN M, BERTELSEN G. Colour Stability and Lipid Oxidation of Fresh Beef. Development of a Response Surface Model for Predicting the Effects of Temperature, Storage Time, and Modified Atmosphere Composition[J]. Meat Science, 2000, 54(1):49-57.
- [23] RUBIO B, MARTINEZ B, GARCIA-CACHAN M D, et al. Effect of the Packaging Method and the Storage Time on Lipid Oxidation and Colour Stability on Dry Fermented Sausage Salchichon Manufactured with Raw Material with a High Level of Mono and Polyunsaturated Fatty Acids[J]. Meat Science, 2008, 80(4):1182-1187.
- [24] KRZYWICKI K. The Determination of Haem Pigments in Meat[J]. Meat Science, 1982, 7(1):29-36.
- [25] SØRENSEN G, JØRGENSEN S S. A Critical Examination of Some Experimental Variables in the 2-thiobarbituric Acid (TBA) Test for Lipid Oxidation in Meat Products[J]. Zeitschrift Für Lebensmitteluntersuchung Und-Forschung A, 1996, 202(3):205-210.
- [26] OLIVER C N, AHN B W, MOERMAN E J, et al. Age-related Changes in Oxidized Proteins[J]. Journal of Biological Chemistry, 1987, 262(12):5488-5491.
- [27] MARTINEZ O, SALMERON J, GUILLEN M D, et al. Texture Profile Analysis of Meat Products Treated with Commercial Liquid Smoke Flavourings[J]. Food Control, 2004, 15(6):457-461.
- [28] 应丽莎,赵东方,傅阳,等.迷迭香与高氧气调对生鲜猪肉的护色及抗氧化效果[J].食品科学,2013,34(2):256-261.
- YING Li-sha, ZHAO Dong-fang, FU Yang, et al. Individual and Combined Effects of Rosemary and High-oxygen Modified Atmosphere on Color and Oxidative Stability of Fresh Pork[J]. Food Science, 2013, 34(2):256-261.
- [29] PARKS A R H, BRASHEARS M M, MARTIN J N, et al. Shelf Life and Stability Traits of Traditionally and Modified Atmosphere Packaged Ground Beef Patties Treated with Lactic Acid Bacteria, Rosemary Oleoresin, or Both Prior to Retail Display[J]. Meat Science, 2012, 90(1):20-27.
- [30] SATHIVEL S. Chitosan and Protein Coatings Affect Yield, Moisture Loss, and Lipid Oxidation of Pink Salmon (*Oncorhynchus Gorbuscha*) Fillets During Frozen Storage[J]. Journal of Food Science, 2005, 70(8):e455-e459.
- [31] GUERRERO P, STEFANI P M, RUSECKAITE R A, et al. Functional Properties of Films Based on Soy Protein Isolate and Gelatin Processed by Compression Molding[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 105(1):65-72.
- [32] DAVIES K J A. Degradation of Oxidized Proteins by the 20S Proteasome[J]. Biochimie, 2001, 83(3/4):301-310.

(上接第 17 页)

- WANG Zhi-wei, SUN Bin-qing, LIU Zhi-gang. On Migration of Constituents of Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(5):1-4, 10.
- [7] 王志伟,黄秀玲,胡长鹰.多类型食品包装材料的迁移研究[J].包装工程,2008,29(10):1-7.
- WANG Zhi-wei, HUANG Xiu-ling, HU Chang-ying. Study on Migration of different type Food Contact Materials[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(10):1-7.
- [8] 刘志刚,胡长鹰,王志伟.3种聚烯烃抗氧剂迁移的试验分析及数值模拟[J].包装工程,2007,28(1):1-3,9.
- LIU Zhi-gang, HU Chang-ying, WANG Zhi-wei. Experimental Analysis and Numerical Simulation on Migration of Three Antioxidants in Polyolefins[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(1):1-3, 9.
- [9] WANG Zhi-wei, HUANG Xiu-ling, HU Chang-ying. A Systematic Study on the Stability of UV Ink Photoinitiators in Food Simulants Using GC[J]. Packaging Technology and Science, 2009, 22(3):151-159.