第9卷 无锡轻工业学院学报 Vol. 9
第4期 JOURNAL OF THE WUXI INSTITUTE OF LIGHT INDUSTRY 1990 No. 4

气相色谱法测定食品塑膜包装材料中增塑剂邻苯二甲酯的研究

蒋雄图 汤坚 骆和东*

(食品科学与工程系)

摘要 本文对食品塑膜包装材料中增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DEHP)的气相色谱测定法进行了研究,提出用索氏萃取法以乙醚萃取DEHP或用甲醇沉淀法将塑料基质从试液中除去,分离出DEHP,然后以邻苯二甲酸二戊酯为内标,在交联甲基硅酮毛细管柱上,用FID检测器作气相色谱定量测定。萃取法和沉淀法的平均回收率分别为96.5%和85.3%。两方法的变异系数约为2%,最小检测量约$2\times10^{-3}\mu g$,沉淀法的回收率略低于萃取法,因此在沉淀过程中,DEHP有被沉淀物包留的可能,若沉淀小心进行,避免产生凝絮状沉淀物则包留现象可获得改善。

关键词 增塑剂;邻苯二甲酸二辛酯;邻苯二甲酸酯;气相色谱;包装材料;食品

以邻苯二甲酸二(2-乙基已基)酯Di(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP)或简称邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二丁酯Di(2-n-butyl)phthalate(DBP)为主的邻苯二甲酸酯类化合物常被用作为塑料材料中的增塑剂以增加聚合物材料的可塑性。随着塑料工业的迅速发展,这类增塑剂已成为全球性的污染物[1-3]受到世界各国的极大重视。

国内外对邻苯二甲酸二辛酯污染水质、土壤、大气[4-8]、生物[9-12]、食品[13-19]的报道日益增多,并有文章指出在塑料袋贮存的血浆中和人体血液、胎盘中[20-24]也发现有这类增塑剂,其全球性的严重污染情况已超过PP′-DDT和γ-BHC[25]。

值得注意的是有很多文章报道了DEHP对动物神经、肝脏、胚胎可引起中毒性的病变[26-29]并提出了DEHP有致癌、致畸的论点[30-34],近十年来,人们又开始注意到DEHP和DBP从塑料包装材料中向所接触的包装食品中迁移,而使食品遭受污染的事实[35-36]。

关于测定食品中邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二丁酯的方法文献报道较多者有气相色谱法,其次为薄层层析法、气相色谱-质谱法和高压液相色谱法,而对食品塑膜包装材料中上述两种增塑剂的测定方法早期文献有薄层层析法[37-38],近十年中,国外在气相色谱与高压液相色谱法方面的文献已有报道[39-44]。以国内近几年的情况来看,对DEHP与DBP的研究,仅限于环境方面,而在食品卫生研究方面,几乎还是一片空白,与国外工作相比差距甚大。

本文参照国内外文献,采用溶剂萃取法和沉淀法两种不同的样品预处理法,将增塑剂从包装材料聚合物中分离出来,然后用毛细管柱气相色谱法测定,实验证明,两种预处理法,

本文1989年9月29日收到

*食品分析专业89届毕业生

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在用气相色谱测得的结果上没有显著性差异，气相色谱法测定的重复性、回收率与检测限都达到了令人满意的程度，由于塑料材料中所添加的增塑剂国内外均以DEHP为主，本文也以DEHP为测定的主要对象，我国至今对食品包装用塑膜材料中增塑剂的种类和允许含量尚无明确规定，也无一可行的检测方法以供检测部门应用，本文提出的方法简单、快速、准确，对食品卫生监测，防止生产单位滥用食品塑料包装材料提供了有用的检测方法，填补了这方面国内空白。

1　实验部分

1.1　仪器和试剂

1.1.1　仪器

HP5880A气相色谱仪(上海分析仪器厂组装)

HP5880A气相色谱记录仪(美惠普公司)

索氏萃取器

1.1.2　试剂

无水乙醚　A、R

无水乙醇　A、R

甲　　醇　A、R

四氢呋喃　A、R

邻苯二甲酸二辛酯　色谱纯(DEHP)

邻苯二甲酸二正戊酯　色谱纯，内标(DAP)

1.2　色谱分离条件

色谱柱　交联甲基硅酮毛细管柱，液膜厚度0.33μm，内径0.2mm，长12m

检测器　氢火焰离子化检测器(FID)

气化室温度　260℃

检测器温度　250℃

柱温　初始温度200℃，保持0.5min　最终温度240℃，保持10min，程序升温速率10℃/min

载气　N_2　1.90ml/min　15psi

燃气　H_2　28.9ml/min　36psi

助燃气　O_2　158.8ml/min　30psi

尾吹　N_2　20psi

分流比　1∶20

纸速　1.0cm/min

1.3　实验方法

1.3.1　样品处理

a.溶剂萃取法　称取一定量经过水和乙醚除去表面脏物、油污的塑料膜食品包装材料样品，剪成0.5cm左右的碎片装入索氏萃取器的滤纸筒内，按索氏萃取的操作步骤，以无水

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

乙醚连续抽提15h，抽提结束后，挥去乙醚，用无水乙醇或甲醇定容，摇匀，备用。

本处理法适用于任何类型的塑料膜中增型剂的提取。

b.沉淀法 称取一定量经过水和乙醚清洗表面除去外表脏物和油污后的样品，剪成0.5 cm^2左右的碎片并置于400ml烧杯中，加入25ml四氢呋喃，在烧杯上盖一玻璃板，放置过夜，使样品溶解，或将烧杯置水浴上加热并不断用玻棒搅动，当样品完全溶解后，从分液漏斗中慢慢滴加甲醇，并不断搅拌，使最初产生的白色胶状沉淀物溶解，当溶液中开始产生稳定的颗粒状沉淀物时，加快甲醇滴加速度直至加入甲醇体积达200ml为止，然后用3*砂芯漏斗抽滤，并用少量甲醇洗涤除去残留母液，将滤液移入一洁净的400ml烧杯中，置水浴上蒸发至少量体积，最后用冷风吹干，加入无水乙醇溶解残留物，定容、摇匀，备用。

本处理法适用于聚氯乙烯薄膜包装材料。

1.3.2 定性鉴定 标准样保留时间定性法。

1.3.3 定量测定 内标定量法，内标物为邻苯二甲酸二正戊酯。

相对重量校正因子$f_w = 0.8006$，标准偏差0.45%，变异系数0.57%。

1.3.4 溶剂空白 在上述相同实验条件下进行，无水乙醇的空白值为零。

1.4 测定结果

1.4.1 保留时间 萃取法

表1 萃取法保留时间

名称	DAP 内标 (平均)	DEHP 标样 (平均)	1		2		3	
			DAP	DEHP	DAP	DEHP	DAP	DEHP
保留时间* (min)	3.21	6.15	3.21	6.14	3.21	未出峰	3.21	6.14

名称	4		5		6		7	
	DAP	DEHP	DAP	DEHP	DAP	DEHP	DAP	DEHP
保留时间* (min)	3.22	6.15	3.22	6.15	3.22	6.15	3.22	6.13

样品中加入内标DAP、DAP与样品中的DEHP同时定性

*保留时间均为5次测得的平均值

样品：葡萄球包装盒(无锡教育学院附中实验工厂)
高级朱古力夹心饼干包装衬里(广东中山市)
聚氯乙烯薄膜(药用，常州塑料厂)
芝麻辣酱包装盒(无锡太湖酱类食品厂)
蛋花酥包装衬里(厦门市食品厂)
高级嘉华梳打饼干包装衬里(广东肇庆)

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

烧鸡包装盒(南京农业大学)

从表 1 可知，定性结果重现性良好，除样品2-高级朱古力夹心饼干包装衬里未检出DEHP外，其 6 它种塑膜样品中均含有DEHP。

表 2　沉淀法保留时间

名　称	DAP内标(平均)	DEHP标样(平均)	3		4	
			DAP	DEHP	DAP	DEHP
保留时间*(min)	3.21	6.15	3.22	6.13	3.21	6.13

* 5 次平均值

样品编号名称同前。

从沉淀法所得定性结果与萃取法完全一致。

1.4.2 定量测定　根据内标法进行定量计算，测得各样品中DEHP的含量列表于下：

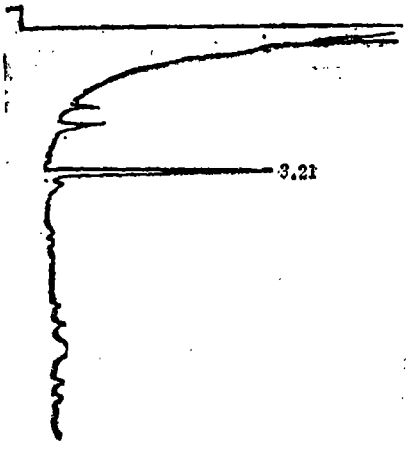


图 1　朱古力夹心饼干包装衬里色谱图

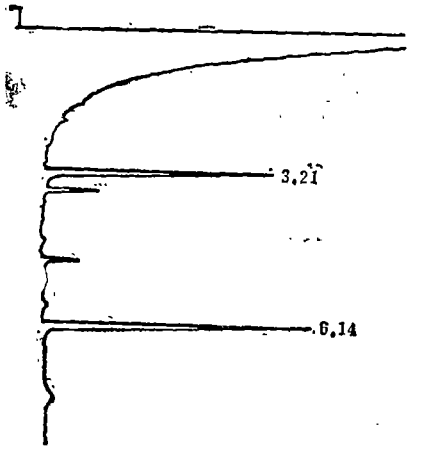


图 2　聚氯乙烯薄膜色谱图

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表3 萃取法定量测定结果

样品号	样品重量 W_m (g)	定容体积 (ml)	进样量 (μl)	内标重 (mg)	内标峰面积 (A_S)	DEHP峰面积 (A_i)	DEHP含量(%) (W_i)	标准偏差 (平均)(%)	变异系数 (%)
	0.2943				56.79	281.31	6.81		
	0.3088				57.00	301.35	6.93		
1	0.3019	25	0.5	5.054	55.38	275.46	6.79		
	0.2954				58.78	288.25	6.72	6.76	0.14	2.12
	0.2728				58.02	255.71	6.54		
	0.4949				63.02	100.07	1.30		
	0.5157				53.05	90.33	1.34		
3	0.4990	25	0.5	5.054	54.00	91.07	1.37	1.35		
	0.4919				57.74	93.89	1.34		0.03	2.53
	0.4993				58.18	99.86	1.39			
	0.5963				63.14	402.57	4.33		
	0.6348				59.39	403.21	4.33		
4	0.6270	25	0.5	5.054	48.08	317.19	4.26	4.32		
	0.6150				51.47	341.50	4.37		0.04	0.93
	0.6090				56.99	369.98	4.31			
	0.8162				58.73	218.80	3.69			
	0.7989				67.96	255.11	3.80			
5	0.8305	25	0.3	10.108	59.71	230.94	3.77	3.74	0.05	1.40
	0.8277				69.21	260.16	3.68			
	0.5507				73.92	292.56	3.76			
	0.6515				48.06	39.16	0.51			
	0.7525				59.77	52.34	0.50			
6	0.5851	25	0.5	5.054	58.91	39.67	0.47	0.49		
	0.5896				56.69	40.16	0.49		0.02	3.65
	0.5735				60.61	40.37	0.47			
	0.3810			7.581	79.33	96.23	1.93			
	0.4074				117.41	119.70	2.03			
7	0.3992	25	0.5	10.108	103.46	102.33	2.01	1.99	0.04	1.91
	0.4065				124.10	124.46	2.00			
	0.4017				116.17	114.18	1.98			

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

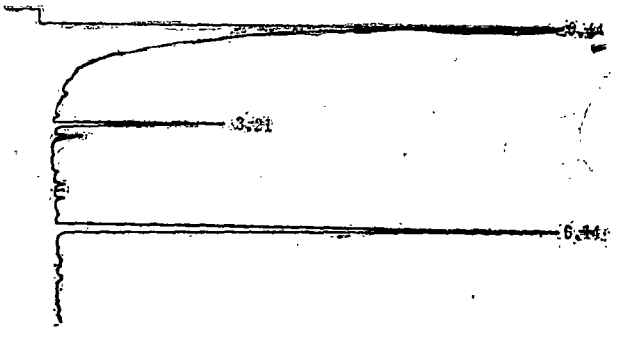


图 3　葡萄球包装盒色谱图

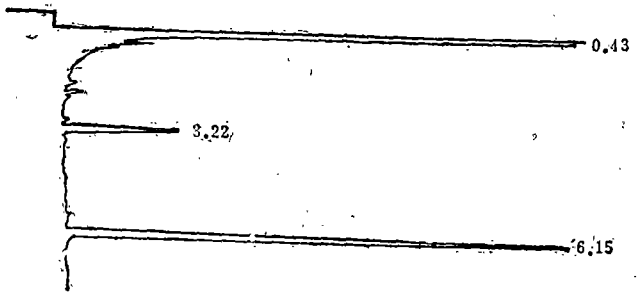


图 4　芝麻辣酱包装色谱图

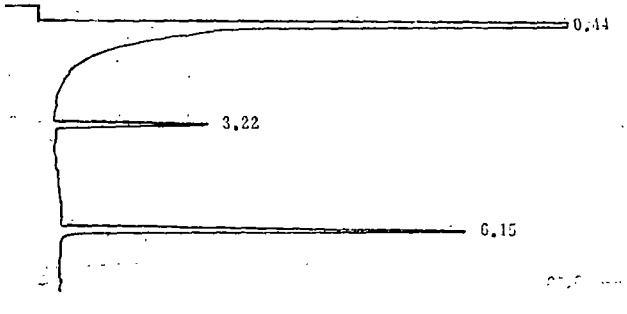


图 5　蛋花酥包装衬里色谱图

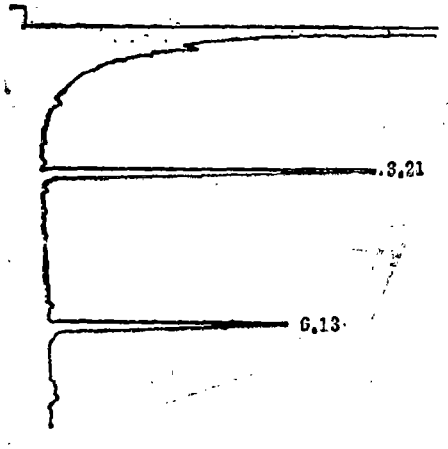


图 6　嘉华梳打饼干包装衬里色谱图

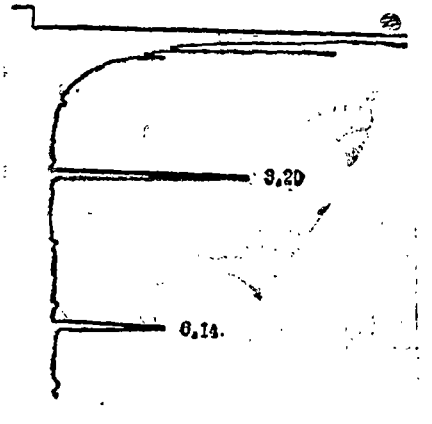


图 7　烧鸡包装盒色谱图

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表4 沉淀分离法定量测定结果

样品号	样品重量 W_m (g)	定容体积 (ml)	进样量 (μl)	内标重 W_S (mg)	内标峰面积 (A_S)	DEHP峰面积 (A_i)	DEHP含量% (W_i)	标准偏差 (%)	变异系数 (%)
	0.5958				49.01	92.69			
	0.5964				49.37	99.53			
3	0.5283	55	0.5	5.054	48.77	81.98	1.32	0.04	2.78
	0.6193				47.96	100.07			
	0.5318				53.02	90.37			
	0.2711				52.14	145.82			
	0.2812				49.78	142.42			
4	0.2793	25	0.5	5.054	49.88	140.12	4.13	0.05	1.16
	0.2808				48.28	139.79			

从上列定量测定结果可知，无论用萃取法或沉淀法处理样品，气相色谱法测得的结果，重现性良好，变异系数<4%。

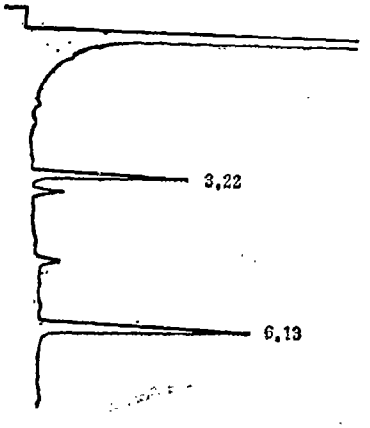


图8 聚氯乙烯薄膜色谱图

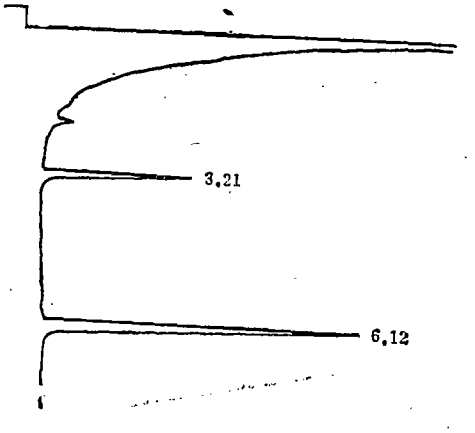


图9 芝麻辣酱色谱图

定量结果由下述公式算得：

相对重量校正因子：

$$f_W = A_{DAP} \cdot W_{DEHP} / A_{DEHP} \cdot W_{DAP}$$

实验测得$f_w = 0.8006$，式中A_{DAP}与A_{DEHP}分别为内标DAP与标准样DEHP在进样量分别为W_{DAP}与W_{DEHP}时所得色谱峰的峰面积。

样品中DEHP的百分含量：

$$W_i\% = W_i / W_m \times 100\% = A_i f_i W_S / A_S f_S W_m$$

式中： f_i与f_S分别为DEHP与DAP的重量校正因子，当$f_S = 1$，$f_i / f_S = f_w$

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.4.3 回收率测定(见表 5)

表 5　萃取法与沉淀法测定的回收率

样品编号	分离方法	样品重量 W_m(g)	样品中 DEHP 量(mg)	添加 DEHP 量(mg)	内标 DAP量(mg)	DAP 峰面积	DEHP 峰面积	测得 DEHP 量(mg)	回收率(%)(平均)	变异系数(%)
		0.3002	4.053			73.73	95.81	7.887		
		0.3088	4.169			80.44	105.30	7.945		
3		0.2981	4.024	3.942	7.581	73.57	97.47	8.041	97.9	2.88
		0.2924	3.947			73.29	92.86	7.690		
	萃	0.2977	4.019			85.51	111.88	7.941		
		0.2104	9.089			140.42	155.72	17.948		
		0.2182	9.426			141.35	158.73	18.175		
4		0.2120	9.158	8.935	20.216	146.52	158.87	17.549	97.7	5.50
		0.2124	9.176			134.19	154.37	18.619		
		0.2191	9.465			143.16	156.24	17.663		
		0.4755	2.330			53.12	59.05	4.498		
	取	0.4803	2.353			51.68	57.04	4.486		
6		0.4712	2.309	2.365	5.054	56.33	62.23	4.470	94.7	5.87
		0.4818	2.361			59.76	70.08	4.745		
		0.4825	2.364			50.90	59.71	4.446		
		0.3106	6.181			120.62	171.73	11.521		
		0.3127	6.223			110.91	160.15	11.685		
7	法	0.3074	6.117	5.519	10.108	104.24	145.64	11.306	95.3	2.67
		0.3193	6.354			102.59	146.06	11.521		
		0.3244	6.456			123.44	176.79	11.590		
	沉	0.3360	4.435	4.0		56.45	111.16	7.968		
3		0.3341	4.410	4.2	5.054	57.26	114.23	8.072	89.3	3.82
	淀	0.3385	4.468	4.3		56.12	117.51	8.472		
		0.2475	10.222	9.1		102.20	223.44	17.693		
4	法	0.2406	9.937	9.8	10.108	102.92	221.24	17.396	81.3	5.97
		0.2421	9.999	9.2		109.00	240.85	17.881		

从以上测得结果可知，萃取分离-气相色谱测定食品包装用塑膜材料中的DEHP具有良好的回收率，沉淀分离法的回收率也尚好，萃取法的回收率优于沉淀法。

1.4.4 最小检测量

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

根据定义：灵敏度$S=A/W$ A为峰面积，W为进样量。

检测限$D_m=2R_N/S$ R_N为噪音强度。

最小检测量$W^0_m=60\times C_2\times Y_{1/2}\times D_m C_2$为纸速倒数，$Y_{1/2}$为半峰宽。

由实验测得：$A=280.4$，$W=0.398$，$R_N=0.2$

$$D_m=\frac{2\times 0.2\times 0.398}{280.4}=5.7\times 10^{-40}\mu g/S$$

$$W^0_m=60\times 1\times 0.05\times 5.7\times 10^{-4}=1.7\times 10^{-3}\mu g$$

1.4.5 萃取时间的选择(见表6)

表6 萃取时间的选择

萃取时间(h)	3	6	9	12	16
样品重量 (mg)	534.4	495.3	488.9	504.2	513.3
DEHP 峰面积	213.17	233.95	247.58	264.34	271.04
单位质量峰面积比	0.3989	0.4723	0.5064	0.5242	0.5280

实验结果表明：萃取时间达15h后，单位质量峰面积比值趋于恒定，故采用萃取 分离法时萃取时间至少应达15h。

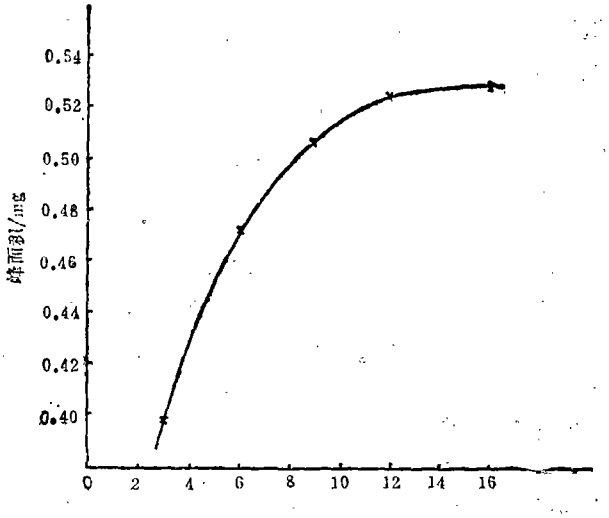


图10 萃取量对萃取时间的变化曲线

2 讨 论

a.本 实验中溶剂萃取法与沉淀法都可得到没有干扰峰的简单色谱图，查得在6种 样 品中主要增塑剂只有一种邻苯二甲酸二辛酯，方法操作简单，结果正确，用萃取法与沉淀法两种不同分离方法测得的结果无显著的差异，如用沉淀法分离，则整个测定过程更是快速。

b.气 相色谱法在我国的普及程度远超过高压液相色谱法，气相色谱仪也已成为一 种 分析实验室必备的常规仪器，本实验所用的色谱分析测定法对操作无特殊要求，易 于 推 广 应用。

c.从 溶剂萃取法与沉淀法两种分离方法测定样品中增塑剂的百分含量与回收率 来 看，

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

沉淀法测得的结果均比萃取法结果低，原因是在沉淀过程中若有胶状沉淀物产生，则增塑剂有可能部分被包裹在沉淀之中，未能完全被分离出来，这就使得测定结果较低于萃取法，重复性也因每次生成的沉淀物的形态、大小、多少不同而差于萃取法，若能严格控制沉淀条件，防止产生胶状沉淀，则用沉淀分离法也能获得较好的测定结果。

d. 沉淀分离法只适用于聚氯乙烯塑膜材料，溶剂萃取法可适用于任何种类的塑膜材料，沉淀法所需时间较短，萃取法萃取时间较长，萃取时间的长短与塑膜的性质、厚薄、萃取所用溶剂等因素有关，但用索氏萃取器操作，有一定自动化程度，使用方便简单，无需看管，有其一定优点，若将样品先浸在冷无水乙醚中静置过夜，然后再萃取，则萃取时间可稍缩短。

e. 本实验选用甲基硅酮毛细管柱得到了分离情况良好，基线稳定，重现性好，回收率在90%以上，变异系数小于5%的满意结果。

f. 本方法对试剂和实验器皿的清洁程度要求较高，由于DEHP在环境中的广泛存在，试剂、药品、实验器皿等都容易受到它的污染，故在实验过程中应严格要求一切实验用器皿、试剂的纯洁问题，在测定的同时应做空白实验。

g. 在测定的6种食品包装塑膜材料中(除3号药用聚氯乙烯薄膜)，有5种样品含有DEHP，检出率达83.3%，由于目前国内对食品中增塑剂的含量尚无规定标准，在应用塑膜材料于食品包装方面存在一定的滥用现象，对此食品卫生管理部门应引起重视。

致　谢

在本课题的实验过程中得到了食工系肖刚同志的帮助，在此表示衷心感谢。

参　考　文　献

1 Giam C S, Chan H S et al. Science,1978; 199, 419
2 Griffiths W C, Camara P et al. Am Clin Lab Sci.1985; 15, 140
3 Mayer F L, StallingrD L et al. Nature London.1972; 238, 411
4 赵振华，许征帆. 环境化学，1982; 1(6)
5 涂洁莹，陈代线等. 环境化学，1986; 5(5): 60
6 焦玉英，陶大钧等. 无锡市环境质量评价研究专题报告之八(内部资料). 1986
7 Giam C S, Chan H S et al. Anal Chem,1975;47, 2319
8 John L Bove and Paul DalventInt. J Environ Anal Chem, 1981; 10,189
9 Per SJoberg and Bondesson. UIF J Chromatog, 1985; 355, 167
10 Williams D T. J Agr Fd Chem, 1973; 21, 1128
11 Zitko V. Int J Environ Anal Chem, 1973; 2, 241
12 Ryuzo Takeshita et al. J Chromatog, 1977; 133, 303
13 Cerbulis J and Byler. D M. J Agric Fd Chem, 1986; 34, 198
14 Williams D T. J AOAC,1973; 56, 181
15 Renata Amido Coechieri. J Fd Prot, 1986; 49(4): 265

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

16 Suzuki T K, Ishihawa et al. J AOAC,1979; 62, 689
17 Burns B G, Musial C J et al. J AOAC, 1981; 64, 282
18 Giam C S, Chan H S et al. Anal, 1975; Chem, 47, 2225
19 斋藤行武生田明治. 食品卫生杂志, 1976; 170,
20 Jaeger R J et al. Science, 1970; 170, 460
21 Bhujle V V, Nair P D et al. Analyst, 1984; 109, 177
22 新谷英晴, 过南雄等. 分析化学, 1984;33, 614
23 Hideharu Shintani. J Chromatog, 1985; 337, 279
24 Poole C F and Wibberley D G. J Chromatog, 1977; 132,511
25 Isao Tomita, Yoshiyuki Nakamura et al. Ecotoxicol and Environ Safety. 1977;1;275
26 Lawrence W H.Toxicol Annu. 1979; 3, 89
27 Granning A E, Brunk U et al.Hepatology.1984; 4, 451
28 Cangolli S D et al. Environ Health Perspect. 1982; 45, 77
29 Warren J R et al. Ibid.1982; 45, 35
30 Kluwe W M, Haseman T K et al. J Toxicol Environ Health,1983; 12, 159
31 Kluwe, W M, Haseman, T K etal.Ibid. 1982; 10, 797
32 Northrup S L, Martin R et al. Ibid. 1982; 10, 493
33 Tunbull D, Rodricks. T VJ Am Coll Toxicol, 1985; 4,111
34 Dillingham E D. Autian J Environ Health Perspect, 1973; 1, 81
35 Daun H K, Gilbert S G. J Fd Sci, 1977; 42, 561
36 Till D E, Reid R C et al. Food Chem Toxicol, 1982; 20, 95
37 Krishen A. Anal Chem, 1971;43, 1130
38 Campbell G B, Foxton AA et al. Lboratory Practice, 1970; 19(4): 369
39 Walker W H, Ganshirt K H Z.Anal Chem, 1973; 267, 127
40 Sreenivasen K. J Chromatog, 1986; 357, 433
41 Squirrell D C M. Analyst, 1981; 106, 1042
42 Lichtenthaler R G and Ranfelt F J.J Chomatog,1978; 149, 553
43 Schabroan J F and Fenska L E. Anal Chem, 1980; 52, 1411
44 Shepherd M J and Gilbert J.J Chromatog, 1979; 178, 435

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Studies on Gas Chromatographic Determination of Di-(2-ethylhexyl) Phthalate Plasticizer in PLastic Packaging Materials for Food

Jiang Xiongtu Tang Jian Lou Hedong

(Dept.of Food Sci. and Eng.)

Abstract A capillary gas chromatographic method for determination of Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) as plasticizer used in plastic packaging materials for food was developed. (DEHP) was extracted into ether by soxlet extraction or separated from the plastic sample solution by precipitating the plastic matrix with methanol. DEHP was then quantitated on fused silica capillary column, using Di-(2-ethylamyl) phthalate as internal standard and detected by FID. The mean recoveries of DEHP were 96.5% and 85.3% for extracting and precipitating method respectively. The variation coefficients of these two methods were about 2%. The detection limits were about 2×10^{-3} μg.

Keywords Plasticizer; Di-(2-ethylhexyl)phthalate; Gas chromatography; Packaging material; Food

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net