

# 烟用拉线中邻苯二甲酸酯类物质的测定

韩云辉<sup>1</sup>, 李旭华<sup>2</sup>, 叶长文<sup>1</sup>, 方细玲<sup>2</sup>, 刘丹<sup>2</sup>

(1. 中国烟草总公司 郑州烟草研究院, 河南 郑州 450001;

2. 广东中烟工业有限责任公司 技术中心, 广东 广州 510145)

**摘要:**探讨了烟用拉线中邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)的测定方法. 以苯甲酸苄酯为内标和三氯甲烷作溶剂, 采用超声溶剂萃取-气相色谱法测定烟用拉线中7种PAEs残留. 该方法的检测限为5.05~59.68 mg/kg, 相对标准偏差均小于5%, 平均回收率为74.1%~120.3%. 采用该方法测定分析了54种烟用拉线中PAEs含量, 结果表明:有10个拉线样品检出含有1种PAEs, 含量高于欧盟标准(总量<1 000 mg/kg)的仅有1个样品.

**关键词:**气相色谱; 超声萃取; 烟用拉线; 邻苯二甲酸酯

中图分类号:TS411

文献标志码:A

## Determination of phthalate esters in tear tape for cigarette

HAN Yun-hui<sup>1</sup>, LI Xu-hua<sup>2</sup>, YE Chang-wen<sup>1</sup>, FANG Xi-ling<sup>2</sup>, LIU Dan<sup>2</sup>

(1. Zhengzhou Tobacco Research Inst., CNTC, Zhengzhou 450001, China;

2. Tech. Center, China Tobacco Guangdong Ind. Co., Ltd., Guangzhou 510145, China)

**Abstract:** A method for the analysis of phthalate esters (PAEs) in the tear tape for cigarette was developed. Ultrasonic solvent extraction combined with gas chromatography was used to determine PAEs in the tear tape for cigarette using benzyl benzoate as internal standard and chloroform as solvent. Limits of detection of the method were 5.05~59.68 mg/kg and the relative standard deviation values were less than 5% for all of the seven PAEs. The recovery values were between 74.1% to 120.3%. The method was applied to analyze 7 phthalate esters in fifty four kinds of tear tapes. The experimental results showed that 10 samples were found to contain one PAEs, and only one sample was found to contain the total of PAEs which was higher than European standards, 1 000 mg/kg.

**Key words:** gas chromatography; ultrasonic extraction; tear tape for cigarette; phthalate esters

## 0 引言

邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)是用于塑料、食品包装、胶黏剂及油墨等材料生产中的主要增塑剂和软化剂,其作用是增加制品的可塑性和韧性. 由于PAEs与制品基质间没有形成共价键,而是以氢

键和范德华力连接,很容易从制品内向外环境迁移,导致此类化合物在环境中广泛存在. 大量的研究证实,PAEs对动物和人均有慢性毒性、致突变、致癌作用以及生殖与发育毒性. 中国环境检测总站和美国环境保护署均将其列为优先控制污染物<sup>[1]</sup>.

目前对塑料制品中PAEs的检测和监控,特别

收稿日期:2011-11-20

作者简介:韩云辉(1958—),女,河南省南阳市人,郑州烟草研究院高级工程师,主要研究方向为烟用材料及标准化.

对儿童玩具、化妆品、食品包装等材料的检测有了较多研究. PAEs的前处理方法有:索氏抽提法、超声萃取法、微波萃取法和快速溶剂萃取法<sup>[2-3]</sup>等,其中超声萃取法由于操作简单、萃取效果好、安全因素高,应用比较广泛. 而对PAEs的检测主要以气相色谱法或气相色谱质谱法为主<sup>[2-3]</sup>.

烟用拉线(以下简称拉线)主要用于卷烟条或盒包装膜的拆封和防伪<sup>[4]</sup>,一般由双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等薄膜基材,经印刷、涂剥离层、涂不干胶、分切等步骤制成. 为改善拉线的加工性能和外观特征,在其生产过程中所使用的薄膜基材、不干胶和油墨印刷材料可能残留PAEs. 由于对于拉线目前尚无相应的国家标准或行业标准,拉线产品质量参差不齐,检测项目主要以黏结性等物理指标为主,未建立安全、卫生指标及相应的测定方法. 本文将建立一种烟用拉线中PAEs的测定方法,用于普查拉线中PAEs含量,以保障卷烟产品的包装质量,保护消费者利益.

## 1 实验

### 1.1 材料、试剂和仪器

材料:54种国产烟用拉线样品,其中,BOPP薄膜基材样品26种,PET薄膜基材样品25种,OPE(氧化聚乙烯)样品3种.

试剂:DMP,纯度>99%;DEP,纯度>99%;DIBP,纯度>98%;DBP,纯度>99%;BBP,纯度>98%;DEHP,纯度>99%;DNOP,纯度>98%;苯甲酸苄酯(内标,纯度>99%),梯希爱(上海)化工工业发展有限公司产;三氯甲烷、乙酸乙酯、正己烷和二甲基甲酰胺,均为色谱纯,J. T. Baker公司产.

仪器:Agilent 6890N气相色谱仪(GC),配氢火焰离子化检测器(FID)和自动液体进样器,美国Agilent公司产;DB-5弹性毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),美国Agilent公司产;电子天平,感量为0.000 1 g,上海梅特勒公司产;KQ-700DE型数控超声波清洗器(每次超声前换水,保证每次超声温度的一致性),额定功率为700 W,昆山市超声仪器有限公司产.

### 1.2 萃取液和标准溶液

配制苯甲酸苄酯(内标)浓度约为100 mg/L的三氯甲烷溶液;分别准确称取各种PAEs标准品(精确至0.1 mg),用三氯甲烷配制成各PAEs浓度为

5 g/L的混合标准储备液,于4℃冰箱中避光保存;将标准储备液用萃取液稀释至浓度为0.5 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L的标准系列溶液.

### 1.3 测定方法

**1.3.1 样品处理** 将样品剪切成约5 mm长的小条,混合均匀,准确称取0.4 g试样(精确至0.1 mg)于具塞三角瓶中. 加入20 mL萃取液,超声提取30 min,滤纸过滤,再用萃取液重复上述提取2次,每次10 mL,合并提取液用萃取液定容至50.0 mL. 若所测试样邻苯二甲酸酯浓度超出标准曲线范围,则作适当倍数的稀释后进行测定.

**1.3.2 GC分析** 以氦气(纯度>99.999%)为载气,流速为1.2 mL/min;进样量1 μL,不分流进样,汽化室温度280℃,检测器温度300℃;空气流量450 mL/min,氢气流量40 mL/min,尾吹气流量38.8 mL/min. 柱升温程序:初温60℃,保持1 min,从15℃/min升到200℃,再从5℃/min升到280℃,保持5 min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取溶剂的选择

提取材料中的PAEs可选用不同的溶剂,比较其萃取效果. 为选择合适的萃取溶剂,在相同的实验条件下,对3种基材的空白样品加入相同量的PAEs标准溶液,分别用20 mL三氯甲烷、乙酸乙酯、正己烷和二甲基甲酰胺4种萃取溶剂超声萃取30 min,最后进行气相色谱法分析. 以三氯甲烷中萃取各PAEs的峰面积为100,其他溶剂萃取的峰面积与其相比所得百分率来考察不同溶剂对PAEs萃取量的影响,实验结果见图1—图3. 结果表明,不同溶剂对PAEs的萃取效果差异较大,当采用三氯甲烷作为萃取溶剂时,7种PAEs的萃取效果最佳,且1<sup>#</sup>、27<sup>#</sup>和52<sup>#</sup>样品均能部分溶解,故本实验选择三氯甲烷作为萃取溶剂.

### 2.2 方法评价

表1和表2分别列出了方法的线性范围、相关系数、精密性、检出限及方法的加标回收率. 除BBP外,各PAEs的测定线性范围约为0.5~100 mg/L,其线性相关系数大于0.999. 这5次重复试验的相对标准偏差在5%以内,说明方法精密性较好. 同时

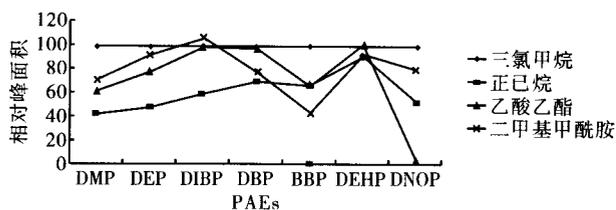


图1 BOPP 基材的 1# 样品中 PAEs 在 4 种溶剂中的萃取效果

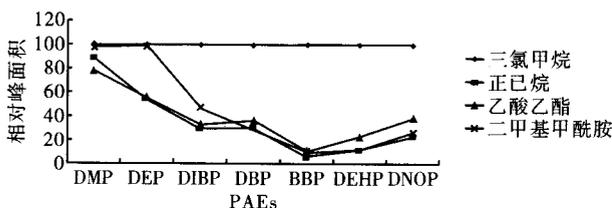


图2 PET 基材的 27# 样品中 PAEs 在 4 种溶剂中的萃取效果

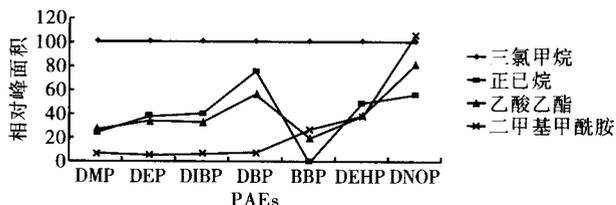


图3 OPE 基材的 52# 样品中 PAEs 在 4 种溶剂中的萃取效果

以 3 倍信噪比和 0.4 g 的样品质量算得检出限为 5.05 ~ 59.68 mg/kg 之间,说明方法灵敏度较好.对于 OPE, PET 和 BOPP 这 3 种基材的样品,加标回收

率均在 74.1% ~ 120.3% 之间,表明方法具有很高的准确度,且 3 种不同基材的样品回收率差异较小,采用的内标法能较好地克服基质差异的影响.

### 2.3 样品测定结果

从测定结果看,有 10 个拉线样品检出含有 1 种 PAEs,样品覆盖 3 种薄膜基材(BOPP, PET, OPE),检出率为 18.5%,其中 3 个拉线样品中检出有 DIBP,含量分别为 66.6 mg/kg, 156.7 mg/kg, 286.3 mg/kg;有 2 个拉线样品中检出有 BBP,含量分别为 221.2 mg/kg, 938.2 mg/kg;有 5 个拉线样品中检出有 DEHP,其含量在 128.8 ~ 1304.0 mg/kg 之间;54 个样品中均未检出 DMP, DEP, DBP 和 DNOP.结果表明,透明拉线或无色拉线均未检出 PAEs,检出含有 PAEs 的样品均有烫印或镭射等复杂印刷图案,说明胶黏剂、油墨中可能残留 PAEs.

### 3 结论

本研究提供了一种测试准确、操作简便、灵敏度高、重复性好的烟用拉线中 PAEs 的测定方法,其检测限为 5.05 ~ 59.68 mg/kg,  $RSD < 5\%$ ,平均回收率为 74.1% ~ 120.3%.该方法适用于对烟用拉线中 PAEs 进行定性定量测定,填补了这一领域的技术空白,有助于避免由于烟用拉线中 PAEs 残留过量而对消费者的身体健康造成的潜在危害.

表1 方法评价

化合物	线性范围/(mg · L <sup>-1</sup> )	相关系数	*精密度/% (n=5)	检出限/(mg · L <sup>-1</sup> )	最低检出浓度/(mg · kg <sup>-1</sup> )
DMP	0.496 2 ~ 99.24	0.999 8	4.4	0.408 6	51.07
DEP	0.505 8 ~ 101.16	0.999 9	2.3	0.344 4	43.05
DIBP	0.506 1 ~ 101.22	0.999 9	2.1	0.067 2	8.40
DBP	0.510 2 ~ 102.04	0.999 9	1.4	0.154 9	19.36
BBP	0.508 5 ~ 25.425	0.996 3	1.1	0.477 4	59.68
DEHP	0.508 2 ~ 101.64	0.999 9	1.7	0.040 4	5.05
DNOP	0.524 7 ~ 104.94	0.999 9	4.9	0.282 2	35.27

表2 方法加标回收率试验

%

样品*	薄膜基材	DMP	DEP	DIBP	DBP	BBP	DEHP	DNOP
26#	BOPP	77.9	85.1	104.7	105.9	117.3	120.3	113.9
53#	PET	74.1	82.1	92.8	92.9	105.3	103.0	105.2
54#	OPE	75.7	85.8	90.5	98.2	108.6	107.1	115.6

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 李志伟,纪朋,马慧丽.塑料中邻苯二甲酸酯类化合物的 GC/MS 分析方法[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2009,24(5):12.
- [3] 楼佳.快速溶剂萃取-气相色谱/质谱联用测定塑料桌布中的邻苯二甲酸酯[J].化学研究,2011,22(2):65.
- [4] 龚金龙.拉线的发展及其新用途[J].烟草科技,2002(9):40.