

# 气相色谱法测定白酒中 5 种增塑剂的残留量

## Determination of five phthalate residues in white spirit by gas chromatography

曹勇<sup>1</sup> 华晓曼<sup>1</sup> 郑明珠<sup>1</sup> 王楠<sup>2</sup> 刘景圣<sup>1</sup>

CAO Yong<sup>1</sup> HUA Xiao-man<sup>1</sup> ZHENG Ming-zhu<sup>1</sup> WANG Nan<sup>2</sup> LIU Jing-sheng<sup>1</sup>

(1. 吉林农业大学食品科学与工程学院, 吉林 长春 130118; 2. 俄勒冈州立大学食品学院, 美国 俄勒冈州 97333-6602)

(1. College of Food Science and Engineering, Jilin Agricultural University, Changchun, Jilin 130118, China;

2. College of Food Science and Technology, Oregon State University, Corvallis, Oregon State 97333-6602, USA)

**摘要:**采用气相色谱法测定市售 4 种袋装白酒中 5 种邻苯二甲酸酯(DMP、DEP、DBP、DEHP、DnOP)的含量,建立快速、准确测定白酒样品中 5 种增塑剂含量的气相色谱方法。用正己烷液相萃取处理样品,结果表明:5 种邻苯二甲酸酯线性范围均为 0.01~2.50 mg/L,相对标准偏差为 1.064 7%~1.479 8%,加标回收率为 95.93%~99.80%,说明该方法准确可信。4 种市售塑料袋包装白酒样品均不同程度超出邻苯二甲酸酯类 0.05 mg/kg 的检出限,表明邻苯二甲酸酯类污染物在白酒中有较大的迁移。

**关键词:**增塑剂;气相色谱法;白酒

**Abstract:** A capillary gas chromatographic method with flame ionization detector (GC-FID) for the detection of five phthalate esters dimethyl phthalate (DMP), di-ethyl phthalate (DEP), di-butyl phthalate (DBP), di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and dioctyl phthalate (DnOP) in four kinds of white spirit was developed. Five kinds of phthalate esters in white spirit could be measured quickly and accurately by gas chromatography. The results showed that the method of determination of 5 kinds of white spirits in the linear range was 0.01~2.50 mg/L, relative standard deviation was 1.064 7%~1.479 8%, and the recovery was 95.93%~99.80%. This method is accurate and credible. The contents of phthalates in four kinds of white spirit are more than 0.05 mg/kg, over the detection limit more or less. This indicates that there is high concentration of the phthalate esters migrating into 4 kinds of white spirit.

**Keywords:** plasticizers; GC; white spirit

增塑剂,又称塑化剂,是环境雌激素中的酞酸酯类(PAEs phthalates),是工业上广泛使用的高分子材料助剂,可增加材料的柔软性,同时可作为材料液化的添加剂。其主要包括脂肪族二元酸酯类、苯二甲酸酯类、苯多酸酯类、苯甲酸酯类、多元醇酯类等<sup>[1]</sup>。目前世界上已研制和生产了上千

种增塑剂,应用较多的有 400 余种,其中,邻苯二甲酸酯类是最常用的增塑剂成分,占总产量的 80%<sup>[2]</sup>。增塑剂具有种类多、难以降解、生物富集性强的特点,具有致畸、致癌、致突变作用<sup>[3]</sup>,对人体、生物体及植物有较大的毒性<sup>[4]</sup>。中国 GB/T 21911—2008 中规定检测的增塑剂有 16 种,重点检测的有邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP)5 种。

白酒中的增塑剂属于特定迁移,邻苯二甲酸酯类与高分子聚合物之间不是共价键化学结合,而是物理结合,彼此保持着各自独立的化学性质,因此随着时间推移,这类物质会逐渐从材料中逸出,污染空气、土壤、水源以至食物<sup>[5]</sup>。白酒中的增塑剂主要源于塑料接酒桶、塑料输酒管、酒泵进出乳胶管、封酒缸塑料布、成品酒塑料内盖、成品酒塑料袋包装、成品酒塑料瓶包装、成品酒塑料桶包装等<sup>[6]</sup>。

近年来,出现了多种提取和检测增塑剂的新方法,如固相萃取(SPE)<sup>[7]</sup>、固相微萃取(SPME)和高效液相色谱(HPLC)<sup>[8]</sup>、HPLC-MS<sup>[9]</sup>,但都需要特殊的仪器,操作复杂。中国 GB/T 21911—2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》标准,采用正己烷为提取剂,气相色谱-质谱联用法(GC-MS)测定食品中的邻苯二甲酸酯。该标准规定含油脂样品中邻苯二甲酸酯类化合物检出限为 1.5 mg/kg,不含油脂样品中邻苯二甲酸酯类化合物检出限为 0.05 mg/kg。由于 GC-MS 价格昂贵,使用成本高,使该方法应用受到限制。利用液液萃取,GC 分析检测增塑剂,因其操作简单是可以广泛采用的方法。本研究拟以正己烷为提取剂,采用气相色谱法(GC)对市售 4 种袋装白酒中增塑剂的残留量进行检测,旨在探索检测白酒中增塑剂残留更准确便捷的方法,并考查市售白酒中增塑剂残留迁移情况。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 仪器设备

气相色谱仪:SHIMADZU GC-2014 型(FID 检测器,RTX-1 30 m×0.32 mm×0.25 μm),日本岛津公司;

作者简介:曹勇(1976—),女,吉林农业大学讲师,在读博士生。

E-mail: caoy814@126.com

通讯作者:刘景圣

收稿日期:2015-08-24

微量进样器:5  $\mu\text{L}$  型,上海安亭微量进样器厂;

旋涡混合器:KB-3 型,江苏海门其林贝尔仪器制造有限公司;

电子分析天平(0.1 mg):BSA124 S-C 型,北京赛多利斯仪器有限公司;

数显电子恒温水浴锅:HH-8 型,常州国华有限公司。

### 1.1.2 试剂

DMP、DEP、DBP、DEHP、DnOP 标准溶液:分析纯,北京益利精细化学品有限公司;

正己烷(使用前重蒸):分析纯,北京化工厂;

4 个白酒样品:塑料袋包装,市售。

## 1.2 方法

1.2.1 色谱条件 进样口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ,检测器温度 300  $^{\circ}\text{C}$ ;柱温条件:初始温度 60  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 1 min,以 40  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 300  $^{\circ}\text{C}$ ;载气:高纯氮气;进样量 1  $\mu\text{L}$ ;柱流量 2 mL/min;分流比:10:1;氢气流量:30 mL/min;空气流量:300 mL/min。

1.2.2 样品的预处理 取 4 种白酒样品各 5 mL 于 10 mL 具塞比色管中,80  $^{\circ}\text{C}$  水浴 15 min。取出冷却至室温,加入 2 mL 正己烷,震荡 1 min,静置分层,取有机层加入离心管中,待测。

1.2.3 进样 待测 4 种白酒样品通过 0.45  $\mu\text{m}$  微膜过滤器,滤液注入样品管中,在 1.2.1 的色谱条件下进气相色谱仪进行检测,平行测定 3 次。

1.2.4 混合标准溶液的制备 分别取 5 种增塑剂的标准品各 1 mL 加入到 50 mL 容量瓶中,用正己烷定容混匀。即配制成 DMP 23.80 mg/mL, DEP 23.80 mg/mL, DBP 20.90 mg/mL, DEHP 19.72 mg/mL, DnOP 19.72 mg/mL 的混合溶液。取配制好的混合溶液 0.1 mL 加入到 50 mL 容量瓶中,用正己烷定容混匀。配制成 DMP 47.60 mg/L, DEP 47.60 mg/L, DBP 41.80 mg/L, DEHP 39.44 mg/L, DnOP 39.44 mg/L 的标准混合溶液。

### 1.2.5 标准曲线的制作

(1) 取配制好的标准溶液 1,2,3,4 mL 分别加入到 5 mL 容量瓶中,用正己烷定容混匀,即得到浓度梯度为 9.52, 19.04, 28.56, 38.08, 47.60 mg/L 的邻苯二甲酸二甲酯 DMP 溶液。

(2) 同理,分别得到梯度浓度的 DEP、DBP、DEHP、DnOP 的标准使用液。

(3) 将混合标准使用液注入离心管中,过 0.45  $\mu\text{m}$  微膜过滤器,滤液注入样品管,在 1.2.1 色谱条件下进气相色谱仪进行检测。

1.2.6 回收率试验 精密量取乙醇溶液 5 mL 于 10 mL 烧杯中,分别加入 5 种增塑剂各 1  $\mu\text{L}$  混匀。放入 80  $^{\circ}\text{C}$  水浴锅中水浴,将样品中乙醇去除后终止水浴。取出冷却至室温,加入 2 mL 正己烷,震荡 1 min,静置分层,取上层正己烷加入样品管中,待测。平行测定 3 次,计算 5 种增塑剂的平均回收率和相对标准偏差 RSD。

## 2 结果与分析

### 2.1 5 种增塑剂线性回归方程

通过建立标准曲线(见图 1~5)得到 5 种增塑剂的回归方程和相关系数见表 1。由表 1 可知,5 种增塑剂的相关系数较高,5 种邻苯二甲酸酯线性范围均为 0.01~2.50 mg/L,检出限为 0.01 mg/L 满足试验要求。

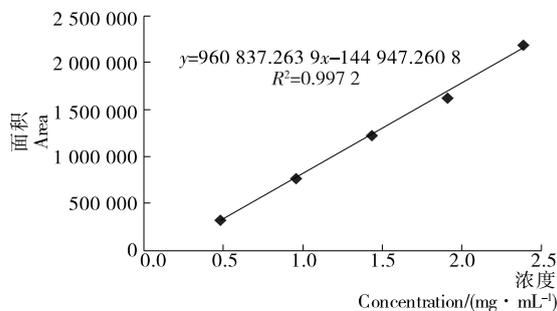


图 1 DMP 标准曲线

Figure 1 The standard curve of DMP

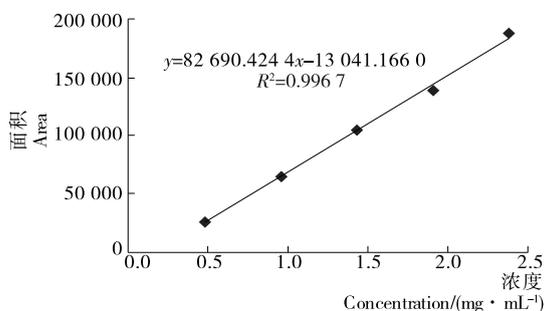


图 2 DEP 标准曲线

Figure 2 The standard curve of DEP

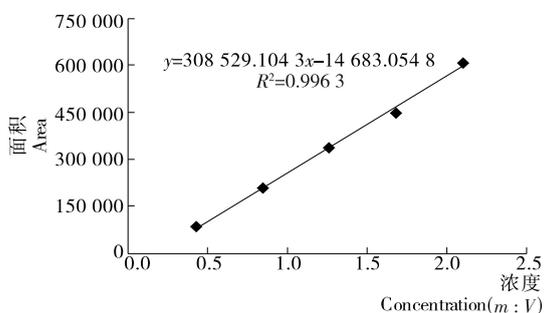


图 3 DBP 标准曲线

Figure 3 The standard curve of DBP

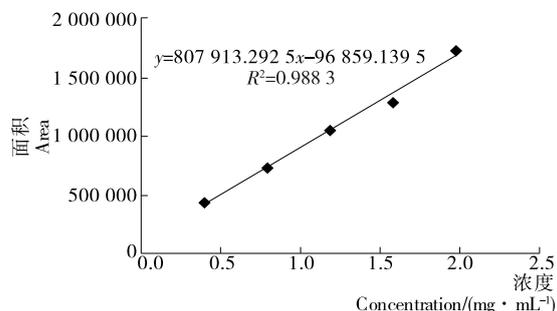


图 4 DEHP 标准曲线

Figure 4 The standard curve of DEHP

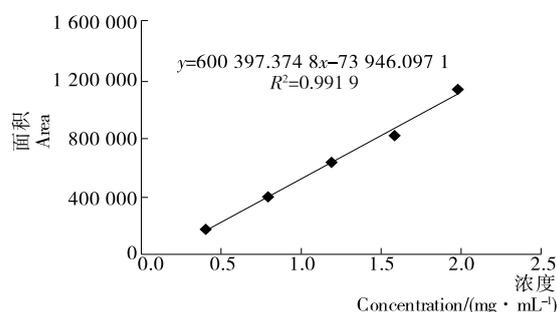


图 5 DnOP 标准曲线

Figure 5 Standard curve of DnOP

表 1 5 种增塑剂回归方程和相关系数  
Table 1 Regression equations and correlation coefficients of five PAEs

PAEs	回归方程	线性相关范围/ (mg · L <sup>-1</sup> )	检出限/ (mg · L <sup>-1</sup> )	相关系数 (R <sup>2</sup> )
DMP	$y=960\ 837x-144\ 947$	0.01~2.50	0.01	0.997 2
DEP	$y=82\ 690x-13\ 041$	0.01~2.50	0.01	0.996 7
DBP	$y=308\ 529x-47\ 683$	0.01~2.50	0.01	0.996 3
DEHP	$y=807\ 913x+96\ 859$	0.01~2.50	0.01	0.988 3
DnOP	$y=600\ 397x-73\ 946$	0.01~2.50	0.01	0.991 9

## 2.2 标准溶液气相色谱谱图

将 5 种增塑剂标准品溶液进气相色谱仪进行检测。结果表明:在 Rtx-1 非极性毛细管柱条件下,邻苯二甲酸二甲酯 DMP 保留时间为 9.500 min,邻苯二甲酸二乙酯 DEP 保留时间为 12.300 min,邻苯二甲酸二丁酯 DBP 保留时间为 12.900 min,邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 DEHP 保留时间为 21.000 min,邻苯二甲酸二正辛酯 DnOP 保留时间为 23.600 min,见图 6。这与前人研究<sup>[7,10]</sup>结果不符,主要是由于毛细管柱极性与色谱条件不同造成的。

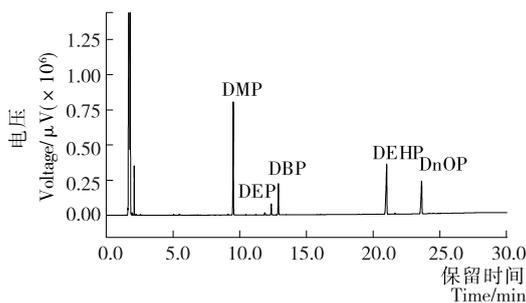


图 6 标准样品气相色谱谱图

Figure 6 Chromatograms of five PAEs standards

## 2.3 验证实验

采用本试验的方法对市面上的白酒进行调查,随机分析检测市场上 4 种塑料袋包装白酒样品。每种样品按照相同提取工艺平行测定 3 次。4 种样品的气相色谱图见图 7~10。通过每种标准样品标准曲线计算,所得到的 4 种白酒的 5 种增塑剂的含量,见表 2。由表 2 可知,本次检测的这 4 种白酒样品中 5 种增塑剂的含量均不同程度超出 GB/T 21911—2008 中规定增塑剂 0.05 mg/kg 的检出限,样品 1、2、3、4 均检测出了 3 种增塑剂 DEP、DEHP 和 DnOP。其中 DEHP 和 DnOP 的含量较高。本次检测的 4 中塑料袋包装白酒中增塑剂含量超标,说明邻苯二甲酸酯类污染物有明显迁移。

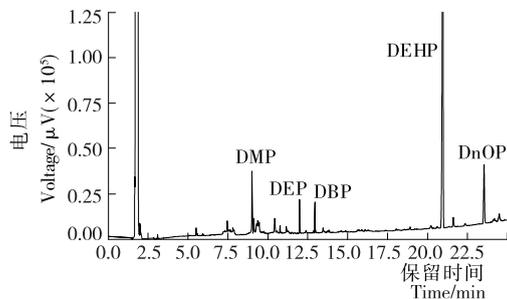


图 7 样品 1 色谱谱图

Figure 7 Chromatograms of sample 1

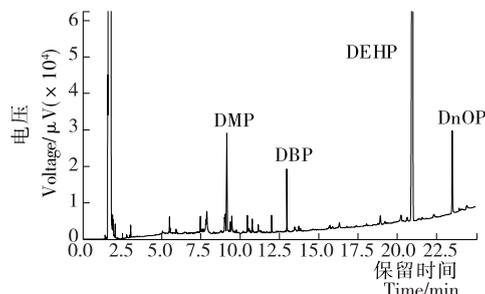


图 8 样品 2 色谱谱图

Figure 8 Chromatograms of sample 2

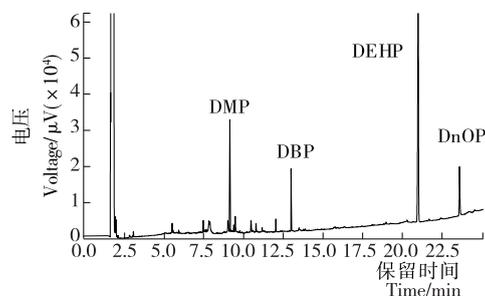


图 9 样品 3 色谱谱图

Figure 9 Chromatograms of sample 3

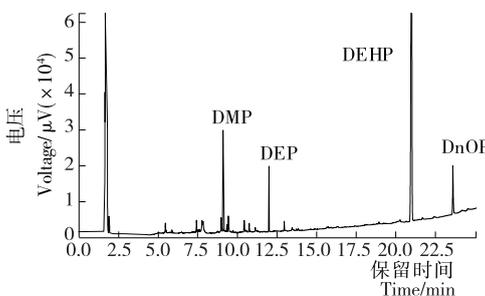


图 10 样品 4 色谱谱图

Figure 10 Chromatograms of sample 4

## 2.4 回收率试验

采用标准添加法,分别加入 5 种增塑剂标准溶液(0.01 mg/L),平行测定 6 次,试验结果见表 3。由表 3 可知,该方法回收率为 87.50%~103.13%,精密度(RSDs, n=6)为 1.89%~3.15%,测定结果准确,可靠。

表2 样品中增塑剂的检测结果<sup>†</sup>

Table 2 Determination results of five PAEs in different samples mg/kg

样品	DMP	DEP	DBP	DEHP	DnOP
1	0.05±0.010	0.09±0.082	0.07±0.054	0.40±0.009	0.14±0.025
2	0.06±0.040	ND	0.07±0.013	0.97±0.014	0.09±0.032
3	0.06±0.027	ND	0.06±0.026	0.85±0.038	0.07±0.051
4	0.06±0.035	0.07±0.076	ND	0.15±0.082	0.07±0.011

<sup>†</sup> ND表示未检出。

表3 精密度和加标回收结果

Table 3 Results of precision and recovery rates experiments

PAEs	试验						平均值	精密密度
	1	2	3	4	5	6		
DMP	92.93	87.57	90.04	89.55	88.40	93.82	90.38	2.75
DEP	103.13	102.30	96.36	97.11	97.37	96.28	98.76	3.15
DBP	90.69	83.83	90.10	91.50	88.60	89.10	88.97	3.07
DEHP	98.12	99.56	100.30	96.19	96.06	99.85	98.34	1.89
DnOP	89.28	88.29	87.50	92.43	89.35	93.80	90.11	2.74

### 3 结论

本试验采用正己烷液相萃取,样品前处理简单快捷。该方法对邻苯二甲酸酯类化合物成分检测的专属性强,准确性高,精确度高,成本低,简便快速。可以为白酒中邻苯二甲酸酯类增塑剂检测和食品安全的控制起到指导作用。检测出4种白酒样品中5种增塑剂的含量不同程度超出GB/T 21911—2008中规定增塑剂0.05 mg/kg的检出限,增塑剂含量超标,说明邻苯二甲酸酯类污染物有明显迁移。

#### 参考文献

- [1] 郑校先,俞剑葵,冉宇舟,等.白酒“塑化剂”食品安全风波分析及白酒包装材料问题[J].酿酒科技,2013(10):62-64.
- [2] 刘风云.塑化剂的应用及其危害[J].广东化工,2011(11):77-79.
- [3] Katsumata H, Begum A, Kaneco S, et al. Preconcentration of phthalic acid esters in water samples by *Saccharomyces cerevisiae*

immobilized on silica gel[J]. *Analytica chimica acta*, 2004, 502(2): 167-172.

- [4] 陈洪涛,王力清,黄翠莉,等.邻苯二甲酸酯毒理学研究进展[J].食品与机械,2012,28(5):251-254.
- [5] 曹国庆.白酒中塑化剂的危害与检测方法概述[J].科技资讯,2012(36):74-75.
- [6] 张前龙,王宇,曹云,等.食品塑料包装中酞酸酯类环境污染物气相色谱测定方法的研究[J].中国卫生检验杂志,2009,19(12):2833-2834.
- [7] 李艳松,陈铁英,黄宝临,等.食品中16种邻苯二甲酸酯类化合物的气相色谱测定方法[J].食品与机械,2012,28(1):105-107.
- [8] 黄丽雪,刘丽霞,董同力嘎,等.高效液相色谱法测定3种邻苯类增塑剂检测条件的研究[J].包装工程,2012,33(17):39-43.
- [9] 岳丽君,安代志,王强,等.某部食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂检测情况[J].解放军预防医学杂志,2013,31(1):44-45.
- [10] 柴丽月,辛志宏,蔡晶,等.食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的测定[J].食品科学,2008,29(7):362-365.

#### 信息窗

## 日本将推出含有5-氨基乙酰丙酸磷酸盐成分的降糖保健食品

据日媒报道,日本SBI ALApro 公司根据今年四月颁布的《功能性标示食品制度》,向消费者厅提交了产品名为“ALAplus 降糖”的功能性标示食品申请,该产品适合血糖高的人群,预计12月中旬开始销售。

该产品的功能成分为5-氨基乙酰丙酸磷酸盐(5-aminolevulinic acid phosphate)。由于含有该成分,将空腹时的高血糖可调节到接近正常水平,同时延缓饭后血糖的升高。

申报该产品的依据是,日本广岛大学以212名轻度高

血糖者为对象所进行的临床试验,威夷大学也进行过类似试验。该产品的功能性相关科学依据及品质相关数据已登载在消费者厅网站上,相关信息也将通过该公司网站公布。

该功能标示食品经审批之后,将通过公司的销售网站及各处药店进行销售。外包装上将标记“含有5-氨基乙酰丙酸磷酸盐,将空腹时的高血糖调节到接近正常值、延缓饭后血糖升高的功能,适合血糖值高的人群”。

(来源:www.foodmate.net)