

包装技术与工程

食品包装纸和纸巾纸中邻苯二甲酸酯类增塑剂的测定

吴宇梅^{1,2}, 程娟^{1,2}, 胡长鹰^{2,3}, 王志伟^{1,2}, 王楠³

(1. 暨南大学 包装工程研究所, 珠海 519070; 2. 广东省普通高校产品包装与物流重点实验室, 珠海 519070;
3. 暨南大学 食品科学与工程系, 广州 510632)

摘要: **目的** 建立快速溶剂萃取-气相色谱质谱联用法测定纸张中邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)的含量。**方法** 对本地超市采购的11种食品包装纸和20种纸巾纸中这3种增塑剂的含量进行了测定。纸样前处理条件, 萃取剂为正己烷, 萃取温度为100℃, 静态萃取时间为5 min, 循环次数为2次。质谱采用全扫描模式(m/z 范围为50~600)用于色谱条件优化, 采用选择离子监测模式(SIM)进行定量, 各物质定量离子均为149。**结果** 所有纸样均含有增塑剂, 22种同时含3种增塑剂。3种增塑剂总含量范围为7.8~1876.8 mg/kg。个别餐巾纸和抽纸DEHP含量高于欧盟对塑料和塑料制品中DEHP的限量。汉堡纸中增塑剂含量最低。**结论** 建立的检测方法快速有效, 应当关注市售食品包装纸和纸巾纸中增塑剂的含量。建议制定标准及法规, 给出相关纸样增塑剂限量等。纸中还有一些其他未知化合物, 其安全性有待进一步研究。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 增塑剂; 快速溶剂萃取; 气相色谱质谱联用; 食品包装纸; 纸巾纸

中图分类号: TB487; TS206.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3563(2014)07-0001-05

Determination of Phthalates in Food Packaging Paper and Tissue Paper

WU Yu-mei^{1,2}, CHEN Juan^{1,2}, HU Chang-ying^{2,3}, WANG Zhi-wei^{1,2}, WANG Nan³

(1. Packaging Engineering Institute of Jinan University, Zhuhai 519070, China;

2. Key Laboratory of Product Packaging and Logistics of Guangdong Higher Education Institutes, Zhuhai 519070, China;

3. Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

ABSTRACT: **Objective** To develop an accelerated solvent extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (ASE/GC-MS) method for the determination of the concentrations of diisobutyl phthalate (DIBP), dibutyl phthalate (DBP) and di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in the paper samples. **Methods** The paper samples included 11 samples of food packaging paper and 20 samples of tissue paper sold in local supermarket. The samples were pretreated using the accelerated solvent extraction (ASE) method. They were extracted by hexane at 100℃ with two cycles of static extraction for 5 min. Afterwards they were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The chromatographic conditions were optimized using full scan mode with mass-to-charge ratio range of 50~600. The quantification was obtained using peak area of the product ion in selected ion monitoring (SIM) mode. The mass to charge (m/z) ratio of quantification was 149 for each phthalate. **Results** All the samples contained phthalates. 22 samples contained three phthalates simultaneously. The concentra-

收稿日期: 2013-09-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21077045, 21277061); 中央高校基本科研业务费专项金(21611360, 21611460)

作者简介: 吴宇梅(1975—), 女, 江西南昌人, 硕士, 暨南大学实验师, 主要研究方向为食品包装与安全。

通讯作者: 胡长鹰(1968—), 女, 江苏无锡人, 博士, 暨南大学教授, 主要研究方向为天然产物提取与功能性食品、食品包装与安全等。

tions of total phthalates ranged from 7.8 to 1876.8 mg/kg. The concentrations of DEHP were higher than the DEHP content limit in plastic material or plastic articles set by EU. The concentrations of these phthalates in Hamburger paper were relatively lower. **Conclusion** The analysis method was efficient and time-saving. Attention should be paid to the concentrations of these phthalates in food packaging paper and tissue paper products in the market. It is suggested that new standards or regulations about the content limit of each phthalate in food packaging paper and tissue paper should be established. There were other unknown compounds in the paper samples. The safety evaluation of these compounds should be investigated.

KEY WORDS: phthalates; accelerated solvent extraction; gas chromatography-mass spectrometry; food packaging paper; tissue paper

邻苯二甲酸酯类增塑剂是类雌激素,影响生殖发育,甚至会诱发癌症^[1]。它们从塑料食品包装迁移到食品模拟物的研究多见报道^[2-5]。食品包装纸和纸巾纸中如果含有它们,前者可能会迁移到食品中^[6-9],后者直接与人体接触,都可能引发安全问题。纸张中常见的增塑剂包括邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)等,主要来自印刷、胶黏剂和涂层等^[9-10]。回收纸作为造纸原料也是增塑剂来源之一,我国规定食品包装纸不得采用废旧纸和社会回收废纸作原料^[11],也规定不得使用任何回收纸、纸张印刷品、纸制品及其他回收纤维状物质作为原料生产纸巾纸^[12]。

王成云等人^[10]用微波辅助萃取-气质联用法检测了涂布纸中7种增塑剂的含量。张连波^[13]用超声萃取-气相色谱法检测了7种植物纤维食品包装中的增塑剂,只测得DBP和DEHP。Bononi M和Tateo F^[14]收集了意大利市场瓦楞纸板材质的外卖披萨盒,用顶空固相微萃取-气质联用法检测发现盒中含DIBP,推断披萨盒样本由回收纤维素而不是再生纤维素制成,违反了意大利法律。Zhang K等人^[15]收集了美国超市食品包装纸盒及瓦楞纸板。用二氯甲烷超声萃取-气相色谱-离子阱串联质谱法检测了其中的DBP,发现纸包装中其浓度范围为0.14~55 mg/kg。Xue M G等人^[16]检测了纸样中的DIBP,DBP和DEHP含量,发现印刷纸样的增塑剂含量高于无印刷纸样。关于纸巾纸中增塑剂的检测尚未见报道,前处理使用快速溶剂萃取法的文献报导也较少。

文中建立了快速溶剂萃取-气相色谱质谱联用的检测方法,检测了超市购买食品包装纸和纸巾纸中DIBP,DBP和DEHP的含量。我国目前还没有食品用纸包装、容器和纸巾纸中增塑剂检测的相关法规标准,此方法可作为参考。

1 实验

1.1 材料与仪器

实验材料:无水乙醇、正己烷和异辛烷,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP,纯度为99%),邻苯二甲酸二正丁酯(DBP,纯度为99.5%),邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)(纯度为99%)国药集团化学试剂有限公司。纸样都购于本地超市,其中食品包装纸包括2种茶叶袋滤纸、5种茶叶盒和4种汉堡纸,纸巾纸包括9种餐巾纸、7种抽纸和4种卷纸。

实验仪器:Agilent 7890A-5975C型气相色谱-质谱仪,美国安捷伦科技公司;Dionex ASE 350型快速溶剂萃取仪,戴安中国有限公司;Caplier TurboVaP II型样品自动浓缩工作站,欧陆科仪(中国)有限公司;EPED-10TS超纯水器,南京易普易达科技发展有限公司;AL204电子分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.2 方法

1.2.1 纸张中增塑剂的提取

将样品裁剪至大小约为1 cm×1 cm的碎片,称取(2.600±0.001) g,与硅藻土混合放入34 mL的萃取池中,萃取条件:萃取剂为正己烷,萃取温度为100℃,加热5 min,静态萃取时间为5 min,循环次数为2次,冲洗体积为60%。萃取完成后,待萃取液冷却至室温后,将萃取液浓缩至1 mL,将萃取液经0.45 μm有机膜过滤,待测。整个实验过程不使用塑料制品。

1.2.2 GC-MS测定条件

气相色谱法条件:Agilent HP-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);程序升温,起始温度为60℃,保持3 min,以20℃/min的速率升温至180℃,保持

2 min,再以 12 ℃/min 的速率升温至 300 ℃,保持 11 min;进样方式不分流进样;进样量为 1 μL;进样口温度为 240 ℃;传输线温度为 280 ℃;载气为氦气(>99.999%),流速为 1.0 mL/min;溶剂延迟为 4.0 min。

质谱条件:四级杆温度为 150 ℃;离子源温度为 230 ℃;电离方式为电子轰击离子化(EI 源);电离能量为 70 eV;测定方式为全扫描模式(m/z 范围为 50 ~ 600),用于色谱条件优化,选择离子监测模式(SIM)进行定量,定量离子为 149。

表 1 邻苯二甲酸酯类的回归方程及相关参数

Tab.1 Regression equations and relevant coefficients of phthalates determination					
化合物	保留时间/min	定量离子	线性方程	相关系数(r^2)	检出限/(mg · kg ⁻¹)
DIBP	14.0	149	$y=578\ 675x+451\ 905$	0.9991	0.1
DBP	14.9	149	$y=723\ 209x+900\ 429$	0.9993	0.1
DEHP	19.4	149	$y=355\ 232x+867\ 621$	0.9992	0.1

2 结果与分析

2.1 萃取条件的优化

影响快速溶剂萃取效果的主要因素为:萃取溶剂、温度、静态萃取时间和循环次数。比较了无水乙醇、正己烷和异辛烷等 3 种萃取溶剂,发现正己烷和异辛烷的萃取效果相近,两者的萃取效果要优于无水乙醇。选择萃取效果最佳的正己烷作为萃取剂。考察萃取温度为 80,100,120 ℃ 时的萃取效率,发现 100 ℃ 和 120 ℃ 的萃取效果相近,要优于 80 ℃ 的萃取效果。由于萃取温度为 120 ℃ 所需的加热时间更长,故选择 100 ℃。考察了 ASE 静态萃取时间和循环次数的影响,5 min 静态萃取及 2 次循环能达到满意的效果。

2.2 纸样中 3 种增塑剂的检测

检测了 31 种纸样。汉堡纸 3[#]气相色谱质谱总离子流图见图 1,分离效果良好。纸样的检测结果见表 2,发现 31 种纸样中,其中 1 种只含 DIBP,2 种只含 DEHP,6 种含 DBP 和 DEHP,22 种含 3 种增塑剂。增塑剂总量范围:茶叶袋滤纸为 7.8 ~ 136.6 mg/kg,茶叶盒为 103.5 ~ 307.8 mg/kg,汉堡纸为 9.6 ~ 127.8 mg/kg,餐巾纸为 48.8 ~ 1496.5 mg/kg,抽纸为 260.5 ~ 1876.8 mg/kg,卷纸为 154.4 ~ 491.5 mg/kg。茶叶袋

1.2.3 标准溶液的配制和曲线绘制

分别移取适量邻苯二甲酸酯类标准品至 100 mL 容量瓶中,加入无水乙醇溶解后定容并摇匀作储备液,于 4 ℃ 冰箱中避光保存,保存期为 5 d。用无水乙醇将上述混合标准储备液逐级稀释、定容、摇匀,配制成浓度范围为 0.1 ~ 40 mg/kg 的标准混合液,按照 1.2.2 章节中 GC-MS 条件进行测定,以各化合物的定量离子峰面积为纵坐标,相应的质量浓度为横坐标绘制标准曲线。回归方程及相关参数见表 1。

滤纸一般由原生漂白浆制成,原则上应该不含增塑剂,茶叶袋滤纸 1[#]的总含量最低,但茶叶袋滤纸 2[#]总含量在所有样中排第 15。由于茶叶袋滤纸直接包茶叶,且浸泡在沸水中,会加速纸中包括增塑剂在内的有害物迁移到茶水中,对于滤纸中有害物的监测应当引起高度重视。一般认为纸巾纸中餐巾纸的质量最好,9 种餐巾纸中 7 种不含 DIBP,个别餐巾纸 DEHP 含量较高。增塑剂在 6 类纸样中的平均含量见图 2,由图 2 可见,除了茶叶袋滤纸和汉堡纸,其他纸类 DEHP 含量相对于 DIBP 和 DBP 要高,与文献一致^[10,14]。与其他纸类相比,抽纸中 DEHP 含量最高,约是 DIBP 的 11 倍,DBP 的 4 倍,用抽纸直接接触人体,尤其是擦拭嘴唇,存在一定风险。汉堡纸增塑剂含量在 6 类纸样中最低,它们直接与内包食品接触,

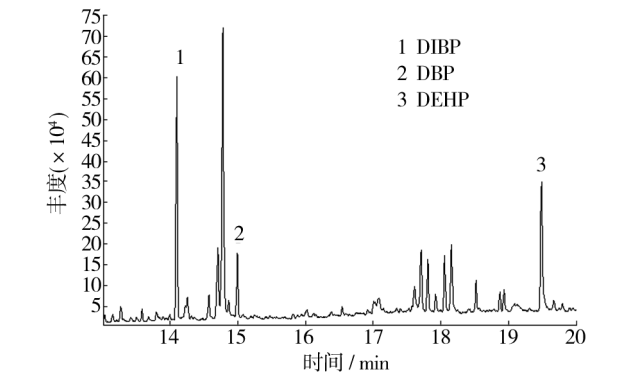


图 1 汉堡纸 3[#]气相色谱质谱总离子流
Fig.1 Total ion current GC-MS chromatogram
of hamburger paper 3[#]

表 2 检测纸样中 DIBP,DBP 和 DEHP 的浓度
Tab.2 Concentrations of DIBP, DBP and DEHP
in paper samples (mg/kg)

纸样	DIBP	DBP	DEHP	总含量	性质
茶叶袋	1 [#] 4.1	1.0	2.7	7.8	未涂膜,无印刷,
滤纸	2 [#] 89.2	13.1	34.0	136.6	原生漂白浆
	1 [#] 36.1	9.7	57.7	103.5	双面印刷
茶	2 [#] 41.0	29.7	62.2	132.9	白卡纸,单面印刷
叶	3 [#] 48.5	16.7	61.4	126.6	单面涂布,单面印刷
盒	4 [#] 56.4	21.4	84.5	162.3	双面印刷
	5 [#] 153.7	77.7	76.4	307.8	白卡纸,单面印刷
汉堡纸	1 [#] 9.6	-	-	9.6	
	2 [#] 33.5	5.5	14.6	53.6	单面印刷
	3 [#] 41.2	8.2	21.2	70.6	
	4 [#] 56.9	22.0	48.9	127.8	
	1 [#] -	-	49.6	49.6	香味,无印刷
	2 [#] -	-	60.5	60.5	无印刷
	3 [#] -	20.8	28.0	48.8	印花
餐	4 [#] -	20.9	34.4	55.3	无印刷
巾	5 [#] -	27.9	46.1	74	无印刷
纸	6 [#] -	26.9	454.0	480.9	无印刷
	7 [#] -	185.8	843.9	1029.7	无印刷
	8 [#] 30.9	57.0	68.9	156.8	无印刷
	9 [#] 108.3	31.2	1357.0	1496.5	香味,无印刷
	1 [#] -	108.0	152.5	260.5	香味,塑料装,无印刷
	2 [#] 21.2	89.8	448.4	559.4	塑料装,无印刷
抽	3 [#] 21.5	115.5	1739.8	1876.8	塑料装,无印刷
纸	4 [#] 27.3	125.8	159.2	322.3	塑料装,无印刷
	5 [#] 40.1	123.0	519.4	682.5	塑料装,无印刷
	6 [#] 65.2	111.3	381.2	557.7	塑料装,无印刷
	7 [#] 136.3	167.0	149.9	453.2	盒装,无印刷
	1 [#] 13.3	59.7	81.4	154.4	
卷	2 [#] 13.9	42.8	118.8	175.5	无印刷
纸	3 [#] 15.4	48.7	107.5	171.6	
	4 [#] 154.7	185.8	151.0	491.5	

注:“-”代表低于检测限。

安全性要求高。印刷纸样和无印刷纸样的增塑剂含量无明显差异。

《食品包装用原纸卫生标准》(GB 11680—89)^[17]和《食品用纸包装、容器等制品生产许可实施细则》^[18]给出了铅和砷的限量,要求荧光性物质合格。《纸巾纸》(GB/T 20808—2011)^[19]规定不能含可迁移性荧光增白剂。对于增塑剂都没有要求。我国规定在塑料中 DEHP 按需添加,DBP 和 DIBP 最大

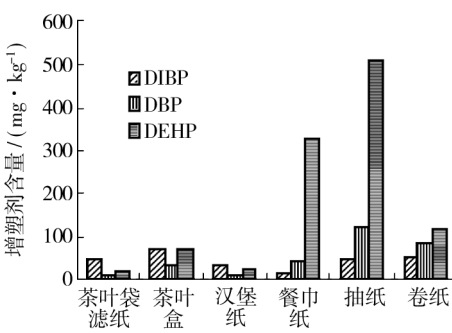


图 2 增塑剂在 6 类纸样中的平均含量

Fig.2 Average concentrations of plasticizers in 6 types of paper samples

允许量为 10%^[20]。欧盟对塑料和塑料制品中 DBP 限量为 0.05%,DEHP 限量为 0.1%^[21],但尚无在纸中的限量。所测纸样中 DBP 的质量分数都低于 0.05%,只有一种餐巾纸和一种抽纸的 DEHP 含量分别为 1357.0 和 1739.8 mg/kg,均高于 0.1%。

此外,从图 1 也可以看出,纸样中可能含有其他污染物,值得进一步深入研究其种类和安全性。

3 结语

建立了快速有效的气相色谱质谱联用法,检测了市场上有代表性的几类对安全性要求较高的纸样,发现市场个别餐巾纸和抽纸中 DEHP 含量较高,应当引起关注。建议我国相关部门制定标准及法规,分别给出食品包装纸及可能接触人嘴的餐巾纸、抽纸及卷纸中增塑剂的含量限量。对于食品包装纸,由于增塑剂可能从包装纸迁移到内包食品中,故建议制定特定迁移限量。纸中还有一些其他未知化合物,其安全性有待进一步研究。

参考文献:

[1] VENTRICE P, VENTRICE D, RUSSO E, et al. European Regulation, Chemistry, Pharmacokinetic and Related Toxicity[J]. Environ Toxicol Phar,2013,36(1):88—96.
[2] 王君,栾玲玉,张继斌,等.食品包装用 PVC 中 3 种增塑剂的残留及特定条件下的迁移规律[J].包装工程,2013,34(1):29—33.
WANG Jun, LUAN Ling-yu, ZHANG Ji-bin, et al. Study on Residual and Migration of Three Plasticizers in Food Contact PVC Packaging under Specified Conditions[J]. Packa-

- ging Engineering, 2013, 34(1): 29—33.
- [3] 程惠峰, 杨祖彬, 赵媛. 食盐软塑包装 PAEs 增塑剂的迁移规律研究[J]. 包装工程, 2011, 32(15): 58—61.
CHENG Hui-feng, YANG Zu-bin, ZHAO Yuan. Research on PAEs Plasticizer Migration Rule of Salt Flexible Plastic Packaging[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(15): 58—61.
- [4] 郭春海, 薄海波, 贾海涛, 等. 食品接触材料 PVC 中 32 种增塑剂在 4 种食品模拟物中的迁移规律研究[J]. 包装工程, 2011, 32(7): 9—13.
GUO Chun-hai, BO Hai-bo, JIA Hai-tao, et al. Research for Migration Rule of 32 Kinds of Plasticizer in Food Contact PVC Film to Four Kinds of Food Simulants[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(7): 9—13.
- [5] 贾芳, 李慧勇, 王继才, 等. 食品包装用 PVC 瓶盖垫片中增塑剂 DEHP 的迁移研究[J]. 包装工程, 2011, 32(1): 60—62.
JIA Fang, LI Hui-yong, WANG Ji-cai, et al. Study on Migration of DEHP in PVC Gasket of Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(1): 60—62.
- [6] FAN J C, WU L, WANG X F, et al. Determination of the Migration of 20 Phthalate Esters in Fatty Food Packaged with Different Materials by Solid-Phase Extraction and UHPLC-MS/MS[J]. Anal Methods, 2012, 4(12): 4168—4175.
- [7] 高松, 王志伟, 胡长鹰, 等. 纸包装油墨中增塑剂向奶粉的迁移[J]. 食品科学, 2014, 35(1): 18—22.
GAO Song, WANG Zhi-wei, HU Chang-ying, et al. Migration of Plasticizers from Paper Packaging Inks to Milk Powder[J]. Food Science, 2014, 35(1): 18—22.
- [8] 刘延莉. 纸质包装材料中有机污染物向液态食品中迁移行为的研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2011.
LIU Yan-li. Studies on the Migration of Organic Contaminations from Paper Packaging Materials into Liquid Food[D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2011.
- [9] 杨春莉. 纸质食品包装材料上印刷油墨组分迁移的 AAS 和 GC-MS 研究[J]. 包装工程, 2012, 33(11): 18—20.
YANG Chun-li. AAS and GC-MS Study of Migration of Printing Ink Components into Flour from Printed Paper Packaging[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(11): 18—20.
- [10] 王成云, 徐嵘, 杨左军, 等. 气相色谱-串联质谱法测定涂布纸中邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 中国造纸, 2013, 32(3): 24—29.
WANG Cheng-yun, XU Rong, YANG Zuo-jun, et al. Simultaneous Determination of Phthalate Plasticizers in Coated Papers by Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry Coupled with Microwave-assisted Extraction[J]. China Pulp & Paper, 2013, 32(3): 24—29.
- [11] QB1014—91, 食品包装纸[S].
QB1014—91, Food Packaging Paper[S].
- [12] 国家质量监督检验检疫总局. 一次性生活用纸生产加工企业监督整治规定[S].
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Provision of Supervision and Renovation of Enterprises Producing or Processing Disposable Paper for Daily Use[S].
- [13] 张连波. 植物纤维食品包装材料中增塑剂、有机氯农药检测技术的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012.
ZHANG Lian-bo. The Study on Detection Technology of Phthalates or Organochlorine Pesticides in Plant Fiber Food Packaging[D]. Changchun: Jilin University, 2012.
- [14] BONONI M, TATEO F. Identification of Diisobutyl Phthalate (DIBP) Suspected as Possible Contaminant in Recycled Cellulose for Take-away Pizza Boxes[J]. Packaging Technology and Science, 2009, 22(1): 53—58.
- [15] ZHANG K, NOONAN G O, BEGLEY T H. Determination of 2, 6-Diisopropyl-naphthalene (DIPN) and n-Dibutylphthalate (DBP) in Food and Paper Packaging Materials from US Marketplaces[J]. Food Addit Contam Part A, 2008, 25(11): 1416—1423.
- [16] XUE M G, WANG S F, HUANG C X, et al. The Analysis of Organic Contaminants in Printing Paper Food Packaging Materials[C]//Proceedings of the 17th IAPRI World Conference on Packaging, 2010, 360—363.
- [17] GB11680—89, 食品包装用原纸卫生标准[S].
GB11680—89, Hygienic Standard of Papers for Food Packaging[S].
- [18] 国家质量监督检验检疫总局. 食品用纸包装、容器等制品生产许可实施细则[S].
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Enforcement Regulation of Production Permit of Paper Products of Food Packaging and Containers[S].
- [19] GB 20808—2011, 纸巾纸[S].
GB 20808—2011, Tissue Paper[S].
- [20] GB 9685—2008, 食品容器、包装材料用添加剂卫生标准[S].
GB 9685—2008, Hygienic Standards for Uses of Additives in Food Containers and Packaging Materials[S].
- [21] EU No 10/2011, 食品接触塑料材料和制品法规[S].
EU No 10/2011, Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food[S].