

烟用香精香料中邻苯二甲酸酯检测及迁移规律的研究

鲁艳红 熊科 苏昕海 范自众 唐芳丽 康金岭

广西中烟工业有限责任公司柳州卷烟厂, 广西 柳州 545000

[摘要]简要介绍了烟用香精香料中邻苯二甲酸酯的成因及危害,说明气相色谱-质谱联用法测定 18 种邻苯二甲酸酯的操作过程,并测定了 3 种香精香料样品在 4 种迁移试验条件下邻苯二甲酸酯的迁移量,结果表明,通过对烟用香精香料邻苯二甲酸酯组分的检测,发现不同样品在 20℃、储存 1 天的条件下邻苯二甲酸酯组分含量最高,随着温度降低及储存时间的增加,香精香料邻苯二甲酸酯组分含量明显降低,迁移量变化更为显著,通过试验可知温度及时间是影响香精香料邻苯二甲酸酯的重要因素,应根据迁移规律,适当降低香精香料的储存温度及适当延长储存时间,进而降低香精香料中邻苯二甲酸酯含量。

[关键词]烟用添加剂;邻苯二甲酸酯;气相色谱-质谱联用法;迁移量

DOI: 10.33142/aem.v7i7.17388

中图分类号: TS411

文献标识码: A

Study on Detection and Migration of Phthalate Esters in Tobacco Essence

LU Yanhong, XIONG Ke, SU Xinhai, FAN Zizhong, TANG Fangli, KANG Jinling

Liuzhou Cigarette Factory of China Tobacco Guangxi Industry Co., Ltd., Liuzhou, Guangxi, 545000, China

Abstract: This paper briefly introduces the causes and hazards of phthalates in tobacco essence, explains the operation process of gas chromatography-mass spectrometry for the determination of 18 phthalates, and determines the migration amount of phthalates in three essence samples under four migration test conditions. The results show that the content of phthalates in different samples is the highest under the condition of 20 °C and storage for one day. With the decrease of temperature and the increase of storage time, the content of phthalates in essence samples significantly decreases, and the migration amount changes more significantly. It can be seen from the test that temperature and time are important factors affecting the phthalates of essence and flavor. According to the migration law, the storage temperature of essence and flavor should be appropriately reduced and the storage time should be appropriately extended, Then, the content of phthalates in essence and flavor can be reduced.

Keywords: tobacco additives; phthalate esters; gas chromatography-mass spectrometry; migration volume

引言

烟用香精香料邻苯二甲酸酯是卷烟行业质量检验的重要安全卫生指标,目前烟用香精香料是卷烟特色工艺用到的关键物料,生产需求量较大。因其可使塑料易于加工成型而常常作为增塑剂,普遍应用于电子电气产品、玩具、食品包装材料、医疗器械等产品中。但是,邻苯二甲酸酯产品在加工过程中易挥发,制成成品后具有渗出性和迁移性,所以又是一种最常见的持久性环境污染物,并且它也是一类环境雌激素物质,会干扰人体的内分泌功能,导致生殖、发育和行为异常。邻苯二甲酸酯类化合物有一定毒性、呈无色无味液体,不允许作为添加剂添加到食物中^[1],其中 DEHP 的危害较大,是一种环境激素,其毒性比三聚氰胺高 20 倍,对人体的生殖系统和生育能力有影响,干扰内分泌,是导致人类生育能力降低的罪魁祸首^[2-3]。为确保国民身体健康,我国生活饮用水卫生标准对 DEHP 的限量规定为 8 μg/L^[4]。因此,从毒理学及卷烟生产工艺水平两方面综合考虑,烟草行业香精香料标准中规定邻苯二甲酸酯总含量不得超过 60mg/kg,并且在《YC/T39—2013 烟用烟用香精和料液中邻苯二甲酸酯类的测定气相色谱-质谱联用法》中规定了标准的检测方法^[5-6]。为了更好的保

障卷烟的质量,深入研究香精香料邻苯二甲酸酯的迁移规律,减少邻苯二甲酸酯类的有害组分,提升企业对烟用香精香料安全风险监测能力。

日常生活中接触到邻苯二甲酸酯的可能性很高,很多食物在加工、加热、包装、盛装的过程中可能会造成邻苯二甲酸酯的溶出且渗入食物中。例如:覆盖食物微波加热的保鲜膜,盛装食物的塑料容器、塑料筷子、吃手扒鸡的塑胶手套、塑料水杯、饮料瓶等都可能含有邻苯二甲酸酯。室内装潢或家庭用品;手袋、钱包、衣服鞋帽;医疗用的塑胶手套或输血袋;手机、耳机、鼠标等电子产品;塑料项链、戒指、手镯、耳环等装饰品;中性笔、文具袋等文具液都可能含有邻苯二甲酸酯。

邻苯二甲酸酯的禁令对任何儿童玩具或儿童保育用品中的任何塑化零部件,或儿童玩具或儿童保育用品中任何由可能含有某些邻苯二甲酸酯的其它材料制成的零部件都适用。儿童玩具或儿童保育用品中无法接触的零部件不包括在邻苯二甲酸酯禁令之中。如果一个零部件的实体因密封的外壳或铸造不被暴露在外,而且不会因为以可合理预见的方式使用或滥用该产品而使之暴露,该零部件就被认为是无法接触的。

邻苯二甲酸酯的检测方法:

(1) 色谱法色谱法是一种常用的邻苯二甲酸酯检测方法。通过将样品溶解后注入色谱仪中,利用样品中邻苯二甲酸酯与色谱柱固定相发生相互作用,进而进行分离和检测。色谱法具有检测灵敏度高、分离效果好等优点。

(2) 光谱法光谱法是一种利用物质对光的吸收、发射或散射特性进行检测的方法。邻苯二甲酸酯在特定波长下会产生吸收峰,通过测量吸光度的变化可以确定样品中邻苯二甲酸酯的含量。光谱法具有快速、无损、非接触等特点,适用于大批量样品的快速检测。

同时,邻苯二甲酸酯类化合物作为一种脂溶性化合物,用塑料袋包装黄油、动物类脂肪食品,尤其是热的,会使人体的摄入量增加而不利于健康。

为了减少邻苯二甲酸酯对人体的危害,平时要注意,最好不要用泡沫塑料容器泡方便面。不要用聚氯乙烯(含有邻苯二甲酸酯成分)塑料容器在微波炉中加热食品,正确的做法是把食品移到耐热玻璃器皿或陶瓷器皿中进行加热。

1 测定方法

1.1 试剂、材料

试剂:乙醇、18种邻苯二甲酸酯、氘代邻苯二甲酸正丁酯(内标)。

材料:烟用香精香料。

1.2 仪器及条件

1.2.1 使用仪器

Agilent 8890 气相色谱—5977B 质谱联用仪。

硬件优势:

(1) 热裂解炉采用领先的陶瓷加热技术,保障裂解过程热量传导的实时性、均匀性;具备恒温、多阶段升控制模式,满足不用样品的测试需求;并确保整个裂解过程无冷点,保障样品结果的高度一致性和稳定性。

(2) 试样裂解可选动态或静态裂解模式,以满足复杂基体样品的高效分析,同时可根据样品情况开启一键吹扫样品功能,最大限度降低水汽、挥发性有机物对样品基体的干扰。

(3) 具备一键清洁和自动清洁裂解炉的功能,通过高温自动反吹技术,确保样品间的无残留。

(4) 具有一键检漏功能,方便并简化用户的日常维护。

(5) 满足多形态样品的进样要求(液体、固体、胶状、粉末等)。

(6) 整机采用7英寸触控IPS屏:具有触碰灵敏,高清、广视角,耐受极端恶劣条件,防尘防水等优点。

软件优势:

(1) 搭载自主研发的智能双控软件系统,创新实现PY+GC双模块协同控制架构,通过底层算法的优化,确保检测数据全周期溯源的完整性,通过这种多维度的数据融合技术,显著提升了测试报告的可信度与可追溯性。

独立的软件著作权,全生命周期维护承诺:终身免费升级迭代;与此同时,可为用户提供定制化服务,与工厂的MES系统对接,满足用户对于数据的统计分析功能。

(2) 支持自定义数据报告模板,满足不同用户对于数据报告的个性化需求,提供数据追踪便利性。

可操作性:零基础用户,即可轻松完成从取样-采集-数据分析-结果报告全过程。样品无需复杂的前处理过程,无环评困扰等。

1.2.2 气相色谱-质谱联用仪条件

GC 条件:弹性毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm);进样口温度 280℃;载气为氦气(纯度≥99.999%);恒流流速 1.0mL/min;进样量 1μL;分流进样,分流比 10:1。程序升温:初始温度 60℃,保持 1min。然后以 20℃/min 的速率升温至 220℃,保持 1 min。最后以 5℃/min 的速率升温至 280℃,并保持 6min。

MS 条件:传输线温度 280℃;电离能量 70eV;离子源温度 280℃;四极杆温度 150℃;溶剂延迟 6min。

1.2.3 样品处理

称 0.5g(±0.1) 烟用香精香料试样,放入 15mL 具塞玻璃离心管中;准确加入 10mL 的乙醇,并准确加入 100uL 的内标溶液;涡旋振荡 10min,离心机以 2000r/min 离心 10min;静置后取上层清液,并通过 0.45um 有机滤膜过滤,进行 GC-MS 分析,同时做试剂空白试验。

注意事项:

①建议上样液中标量不宜过大;

②洗脱前采用乙腈先过渡增加洗脱效果(实验对比乙腈相比于甲醇回收更稳定);

③洗脱液应尽量除水完全,以保证不影响后续结果计算;

④氮气浓缩时应吹至近干,避免吹干导致目标化合物的损失。

2 迁移规律的结果与分析

2.1 烟用添加剂邻苯二甲酸酯的组分分析

将 18 种邻苯二甲酸酯混标进样,定性方法采用选择离子扫描,定量分析采用积分于多离子比例定量,为提高准确性,每个化合物选择 1 个定量离子,3 个定性离子。通过对 18 种邻苯二甲酸酯组分的分析,得到其信息汇总见表 1。

2.2 烟用香精香料邻苯二甲酸酯的迁移量试验

为研究烟用香精香料中邻苯二甲酸酯迁移规律的问题,研究了 100-65101、T310519、161103-1 等香精香料样品,并根据不同温度及储存时间选取了 4 种迁移试验条件,即 20℃储存 1d、20℃储存 240d、4.5℃储存 7d、-20℃储存 3d。

2.3 温度及时间对烟用香精香料邻苯二甲酸酯迁移量的影响

测定烟用香精香料在 4 种迁移试验条件下邻苯二甲酸酯组分的迁移量,结果见表 2。

表 1 18 种邻苯二甲酸酯信息汇总

序号	目标化合物	英文缩写	保留时间/s	定量离子	定性离子
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	7.98	163	77 135 194
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	8.85	149	177 121 222
3	邻苯二甲酸二烯丙酯	DAP	9.81	149	189 104 132
4	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	10.69	149	223 205 167
5	邻苯二甲酸二正丁酯	DBP	11.50	149	223 205 167
6	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	11.81	59	149 193 251
7	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP	12.56	149	251 167 121
8	邻苯二甲酸二(乙氧基)乙基酯	DEEP	12.95	149	45 72 221
9	邻苯二甲酸二正戊酯	DPP	13.40	149	237 219 167
10	邻苯二甲酸二正己酯	DHXP	15.66	149	104 76 251
11	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	15.80	149	91 206 238
12	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙基酯	DBEP	17.29	149	223 205 278
13	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	17.99	149	167 83 249
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	18.14	149	167 279 113
15	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	18.32	225	77 153 197
16	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	20.75	149	279 167 261
17	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	22.05	149	293 127 167
18	邻苯二甲酸二正壬酯	DNP	23.45	149	150 167 293

表 2 温度及时间对烟用香精香料邻苯二甲酸酯类化合物组分迁移量的影响

单位: mg/kg

不同条件 样品	100-65101 样品				T310519 样品				161103-1 样品			
	DMP	DIBP	DBP	DEHP	DMP	DIBP	DBP	DEHP	DMP	DIBP	DBP	DEHP
20℃ 1d	-	2.26	-	-	-	-	5.72	-	-	-	3.27	-
20℃ 240d	-	1.85	-	-	-	-	1.40	-	-	-	2.76	-
4.5℃ 7d	-	1.84	-	-	-	-	-	-	-	-	2.89	-
-20℃ 3d	-	1.87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

注:“-”表示未检出。

由表 2 可知, 100-65101 样品在 20℃储存 1d、20℃储存 240d、4.5℃储存 7d、-20℃储存 3d 的条件下, 香精香料中 DIBP 的含量变化是 0.98~1.23 倍。T310519 样品中的 DBP 含量在不同温度、不同时间的储存下变化尤为显著, 随着时间增长, DBP 含量变化 4.1 倍, 随着温度降低, DBP 含量变为未检出。161103-1 样品中的 DBP 含量在不同温度、不同时间的储存下变化是 0.95~1.18 倍, 但在-20℃储存后 DBP 含量降至未检出。因此, 从整体的迁移量角度出发, 发现: 20℃、储存 1d 的条件下, 不同样品的邻苯二甲酸酯组分最高, 随着温度的降低, 香精香料邻苯二甲酸酯组分含量变化显著。通过上述得出香精香料邻苯二甲酸酯在较低的温度且较长的储存条件下, 更易发生含量的迁移。

标准曲线及重复性: 以正己烷为溶剂, 分别配制 0.5、

1、2、4、7 μ g/mL 系列邻苯二甲酸至混合标准溶液, 其中邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)的浓度分别为 1.5、3、6、12、21 μ g/mL, 按照上述方法进行 GC-MS 分析, 以浓度为横坐标, 定量离子峰面积为纵坐标建立标准曲线, 曲线方程、线性相关系数及相对标准偏差见表 3, 线性相关系数均大于 0.99, 线性关系良好。将 1 μ g/mL 的样品重复进样 5 针, 各组分面积的相对标准偏差均小于 7%。以三倍信噪比计算检出限, 结果见表 3。

示例图:

7 种邻苯二甲酸酯混标分离度与灵敏度良好, 详见图 1。

校正曲线:

7 种邻苯二甲酸酯混标在 0.1~0.5 μ g/ml 范围内的校正曲线, 线性关系良好, 相关系数 $R^2 \geq 0.9953$, 部分数据见图 2。

表 3 邻苯二甲酸酯类化合物标准曲线重复性及检出限

序号	中文名称	保留时间	相关系数	线性方程	RSD/%	检出限 (pg/mL)
1	邻苯二甲酸二异丁酯	10.58	0.9980	$Y=642488.10X+86064.50$	6.9	0.04
2	邻苯二甲酸二丁酯	11.10	0.9994	$Y=366504.65X-2376.18$	4.3	0.03
3	邻苯二甲酸丁基苄酯	13.29	0.9986	$Y=167818.43X-47216.12$	5.2	0.06
4	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	14.49	0.9985	$Y=20869.66X-7151.85$	3.1	0.05
5	邻苯二甲酸二异壬酯	17.16	0.9978	$Y=63898.46X-33312.82$	2.2	0.04

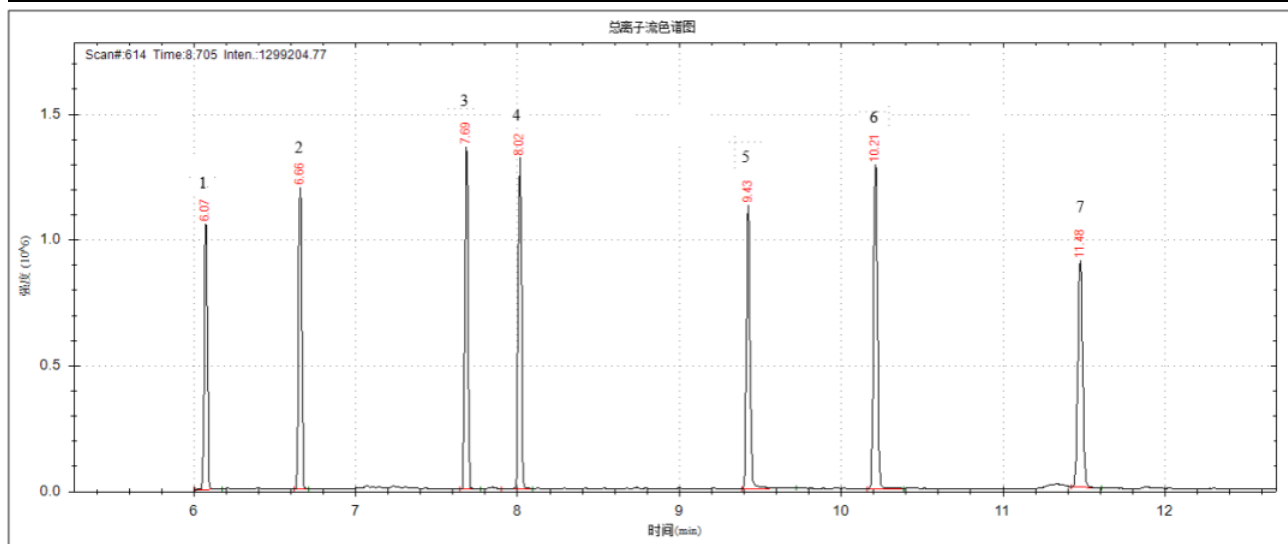
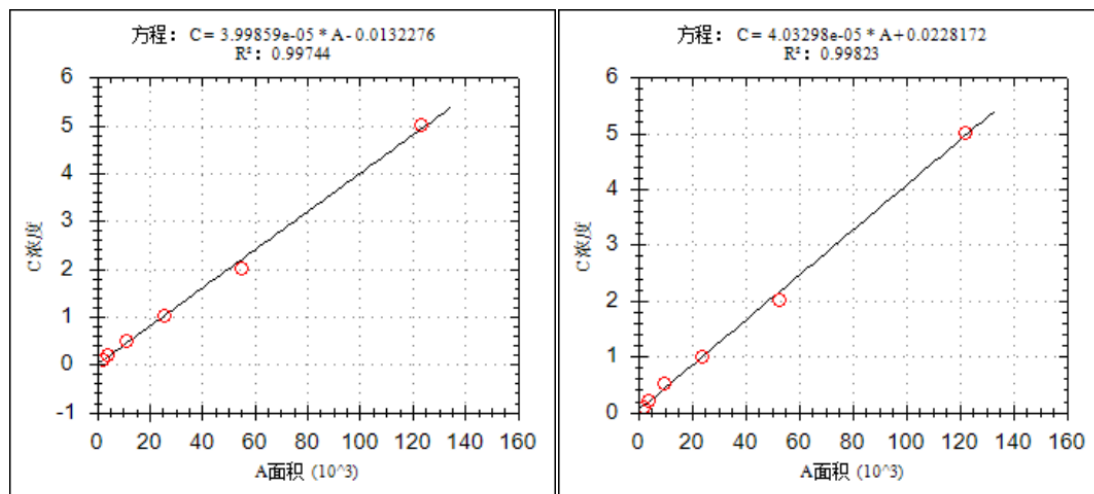


图 1 7 种邻苯二甲酸酯混标总离子流图(5 μg/ml)



1. DMP

2. DEP

图 2 7 种邻苯二甲酸酯混标标准曲线

3 结论

顶空/气相色谱-质谱法 (HS/GC-MS) 作为一种分析技术,在邻苯二甲酸酯的测定领域得到了广泛的应用。经过系统的研究与实践验证,该方法已展现出高效、准确的测定效果,被证实为一种可靠的测定手段。借助 GC-MS 3250 型气质联用仪,我们能够实现对测定邻苯二甲酸酯

的快速、精确测定。

热裂解气质联用法可以有效筛选邻苯二甲酸酯类物质,对 DIBP、DBP、BBP、DEHP 的测试效果良好,可以用于待测样品的快速确认。无需样品前处理,整个分析流程约 15min,极大地节省了分析时间。同时,由于此方法采用单点定量方法,且取样量很少,样品不均匀性可能

会造成结果差异,因此,在进行样品测试时,还应选取代表性试样。还有,当化合物浓度较限值很小时,可以认为样品符合限制要求;当浓度超出限制较大时,可以认为样品不符合标准要求;而当浓度在限值附近时,还需要将样品取代表性部分进行化学前处理,再使用 GCMS 分析提取溶液,计算待测化合物浓度与限值进行比较。综上,热裂解气质联用法可以作为邻苯二甲酸酯类物质的辅助快速筛查方法使用。

本试验研究通过采用气相色谱-质谱联用法测定香精香料中邻苯二甲酸酯的含量,并设计迁移试验,不同样品在 20°C、储存 1 天的条件下邻苯二甲酸酯组分含量最高,随着温度降低及储存时间的增加,香精香料邻苯二甲酸酯组分含量明显降低,迁移量变化更为显著,可能是由于邻苯二甲酸酯是易挥发物质,温度降低及储存时间的增加导致邻苯二甲酸酯挥发明显。也进一步说明温度及时间是香精香料中邻苯二甲酸酯含量变化的重要因素,也为供应商针对香精香料的储存提供了思路,可以适当降低香精香料的储存温度,并适当延长储存时间,降低邻苯二甲酸酯对烟用香精香料的影响。

[参考文献]

[1]莫玲,胡银川,蔡小先,等.塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的 LC/MS/MS 测定方法研究 [J]. 中国酿

造,2013,32(9):135-138.

[2]王小逸,林兴桃,客慧明,等.邻苯二甲酸酯类环境污染物健康危害研究新进展 [J]. 环境与健康杂志,2007,24(9):736-738.

[3]刘慧杰,舒为群.邻苯二甲酸酯类化合物的毒理学效应及对人群健康的危害 [J]. 第三军医大学学报,2004,26(19):1778-1781.

[4]中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.GB5749—2006 生活饮用水卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2006.

[5]中国烟草总公司.Q/GY 104001-2024 烟用添加剂[S].2024.

[6]国家烟草专卖局.YC/T 39—2013 烟用香精和料液 邻苯二甲酸酯的测定气相色谱-质谱联用法[S].北京:中国标准出版社,2013.

作者简介:鲁艳红,女,广西中烟工业有限责任公司柳州卷烟厂;熊科,男,广西中烟工业有限责任公司柳州卷烟厂;苏昕海,男,广西中烟工业有限责任公司柳州卷烟厂;范自众,男,广西中烟工业有限责任公司柳州卷烟厂;唐芳丽,女,广西中烟工业有限责任公司柳州卷烟厂;康金岭,男,广西中烟工业有限责任公司柳州卷烟厂。