

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2019.01.010

# 固相萃取-气相色谱法同时检测食用植物油中9种增塑剂和5种抗氧化剂

焦 逊<sup>1</sup>, 徐 越<sup>1</sup>, 张明岗<sup>2</sup>, 徐龙华<sup>1</sup>, 徐志祥<sup>1</sup>

(1. 山东农业大学 食品科学与工程学院, 山东 泰安 271000;

2. 潍坊工程职业学院, 山东 青州, 262500)

**摘要:** 建立了一种固相萃取-气相色谱同时检测食用植物油中9种增塑剂和5种抗氧化剂的分析方法, 对方法进行了评价, 并运用所建立的方法对14种食用植物油中增塑剂和抗氧化剂残留量进行检测。结果表明, 9种增塑剂和5种抗氧化剂的方法最低检出限为0.024~0.087 mg/kg, 在0.1~50 mg/L范围内具有良好线性关系( $R^2 \geq 0.9991$ ); 在食品模拟液和食用植物油中添加回收率为76.90%~123.35%, 相对标准偏差(RSD)为1.47%~8.85%, 方法稳定可靠, 能够满足食用植物油中多种增塑剂、抗氧化剂的同时分析。选取的14种样品中检测到有部分增塑剂和抗氧化剂的残留。

**关键词:** 增塑剂; 抗氧化剂; 食用植物油; 固相萃取

中图分类号: TS227 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2019)01-0050-06

## Simultaneous determination of 9 kinds of plasticizers and 5 kinds of antioxidants in edible vegetable oil by solid phase extraction-gas chromatography

JIAO Xun<sup>1</sup>, XU Yue<sup>1</sup>, ZHANG Ming-gang<sup>2</sup>, XU Long-hua<sup>1</sup>, XU Zhi-xiang<sup>1</sup>

(1.College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an Shandong 271000;

2. Weifang Engineering Vocational College, Qingzhou Shandong 262500)

**Abstract:** A method for simultaneous determination of 9 kinds of plasticizers and 5 kinds of antioxidants in edible vegetable oil by solid phase extraction (SPE) -gas chromatography (GC) was established and evaluated. The results showed that the limit of detection of the method was 0.024~0.087 mg/kg, and the correlation coefficient  $R^2 \geq 0.9991$  in the range of 0.1~50 mg/L. The recoveries in food simulation solution and edible vegetable oil were 76.90%~123.35%, and the relative standard deviation (RSD) was 1.47%~8.85%. This method is stable and reliable, and it can be used for simultaneous analysis of multiple plasticizers and antioxidants in edible vegetable oil. Besides, some plasticizers and antioxidants residues were detected in the selected 14 kinds of samples.

**Key words:** plasticizer; antioxidant; edible vegetable oil; solid phase extraction

增塑剂,是一种允许用于食品级包装材料中、可以改进塑料的可塑性、延展性等性能的添加助剂。由于增塑剂在塑料成型过程中不以化学键的

形式与基质相连接,而是以氢键和范德华力形式连接,相对作用较弱,呈游离态,从而保留着独立的化学性质。当遇到水和油脂时,容易从塑料中迁出,对食品、土壤、大气造成污染<sup>[1]</sup>。抗氧化剂可以延缓材料的老化,增长使用寿命,但抗氧化剂一般有较强的毒性。在与食品接触的过程中,这些成分可能通过渗透、吸收、溶解、扩散等途

收稿日期: 2018-07-02

基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目(2016YFD0401201)

作者简介:焦逊,1992年出生,男,硕士研究生.

通讯作者:徐志祥,1973年出生,男,教授.

径向食品发生迁移,不仅影响食品风味,还通过食物链进入人体,对机体内正常的内分泌系统造成影响,进而对机体的生殖、发育、肿瘤发生、神经系统、免疫系统等产生多方面影响<sup>[2]</sup>。

近年来文献报道有关增塑剂的检测方法主要有气相色谱法<sup>[3]</sup>、高效液相色谱法<sup>[4]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[5]</sup>、液相色谱-质谱法<sup>[6]</sup>等;在检测类别方面大多数以邻苯二甲酸酯类的检测为主<sup>[7]</sup>,而其他类型增塑剂的检测方法报道相对较少,我国国家标准 GB 5009.271—2016 规定了食品中 16 种常见邻苯二甲酸酯类增塑剂的气相色谱-质谱联用检测方法<sup>[8]</sup>。抗氧化剂的检测方法主要包括气相色谱法<sup>[9]</sup>、高效液相色谱法<sup>[10]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[11]</sup>、液相色谱-质谱法<sup>[12]</sup>,我国国家标准 GB 5009.32—2016 也规定了食品中 9 种常见抗氧化剂的高效液相色谱法、液相色谱串联质谱法、气相色谱质谱法、气相色谱法以及比色法共 5 种检测方法<sup>[13]</sup>。目前主要是针对增塑剂或抗氧化剂的方法,而同时检测食品中多种增塑剂和抗氧化剂的方法较少,其中,李河等<sup>[14]</sup>利用气相色谱联用质谱法同时测定食醋中 16 种增塑剂和 7 种抗氧化剂,方法仅进行了简单的溶剂提取,而没有有效的净化手段,可能适应于食醋等简单的食品基质,但不适用于食用油等复杂食品基质中多种增塑剂和抗氧化剂的同时检测。因此,在参考我国国家标准以及前人对增塑剂、抗氧化剂研究的基础上,最终选取了最常用的 8 种邻苯二甲酸酯类增塑剂、1 种脂肪族增塑剂和 5 种抗氧化剂,建立了一种能够同时分析食用植物油中多种增塑剂和抗氧化剂的前处理方法和检测方法,对食用植物油中多种增塑剂和抗氧化剂残留量进行监测,为食用植物油安全提供一定的参考依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

GC 2010 气相色谱仪:日本岛津公司;TG16-WS 台式离心机:湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;ProElut PSA 玻璃固相萃取柱(1 g, 6 mL):北京迪马科技有限公司;色谱纯正己烷、异辛烷、乙腈、无水乙醇:天津市凯通化学试剂公司;桶装食用植物油:泰安市市售。

9 种增塑剂:邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、己二酸二(2-乙基)己酯(DEHA)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻二甲酸二壬酯(DNP),纯度均>99%,购自北京迪马科技有限公司。

5 种抗氧化剂:2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(AO 2246)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)(AO 425)、丁羟基茴香醚(BHA)、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)、2,4,6-三异丁基苯酚(TTBP),纯度均>99%,购自北京迪马科技有限公司。

所用玻璃器皿洗净后用重蒸水淋洗三次,丙酮浸泡,烘干、冷却至室温备用。

### 1.2 气相色谱条件

色谱柱:Rtx-5 弹性石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm);载气:高纯氮(纯度 99.9%);载气流量:1.5 mL/min;进样口温度:250 ;进样方式:不分流进样;进样量:1 μL;FID 检测器温度:280 ;升温程序:60 保留 3 min, 10 /min 升温到 180 ,2 /min 升温到 210 保留 2 min, 5 /min 升温到 280 保留 2 min。

### 1.3 标准溶液的配制

准确称取标准品 50 mg(精确至 0.1 mg)溶于正己烷,定容至 50 mL 容量瓶中,配成 1 000 mg/L 的标准溶液作为母液,储藏于 4 下待用。取各标准溶液置于同一容量瓶中,然后梯度稀释至 50、20、10、5、1、0.1 mg/L。每次均现用现配。

### 1.4 样品处理

#### 1.4.1 提取

取食用植物油样品 1 g(精确到 0.001 g)于具塞玻璃试管中,加入 10 mL 正己烷饱和的乙腈溶液和 5 mL 乙腈饱和的正己烷溶液,漩涡震荡混匀 1 min,移入玻璃离心管,8 000 r/min 离心 5 min,保留下层乙腈相。对上层正己烷相加入 10 mL 正己烷饱和的乙腈溶液进行重复提取。合并乙腈相,38 的水浴条件下氮气吹干后,用 2 mL 正己烷复溶,待净化。

### 1.4.2 净化

依次向固相萃取小柱中加入 5 mL 丙酮, 5 mL 正己烷, 活化柱床。加入待净化液, 流速控制在 1 mL/min 内, 收集洗出液。依次向小柱加入 5 mL 正己烷、5 mL 4%丙酮-正己烷溶液, 收集流出液。合并两次收集的流出液, 于 38 ℃ 的水浴条件下氮气吹干, 用正己烷定容至 1 mL, 过 0.22 μm 有机滤膜后, 进气相色谱仪 (GC) 分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 混合标准品色谱图

浓度为 50.0 mg/L 的 9 种增塑剂标准品和 5 种

抗氧化剂标准品的气相色谱图见图 1, 出峰顺序依次为: 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、丁羟基茴香醚 (BHA)、2,6-二叔丁基对甲酚 (BHT)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、2,4,6-三异丁基苯酚 (TTBP)、邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)、己二酸二(2-乙基)己酯 (DEHA)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚) (AO 2246)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚) (AO 425)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)、邻二甲酸二壬酯 (DNP)。

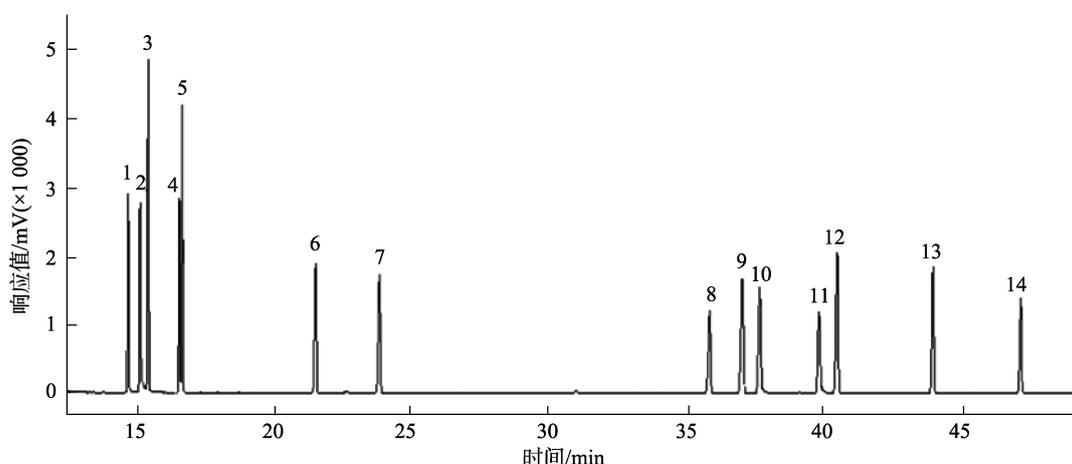


图 1 9 种增塑剂和 5 种抗氧化剂标准品气相色谱图

由图 1 可以看出, 该方法对 14 种物质具有较好的分离效果。

### 2.2 标准曲线

采用外标法, 对方法的线性范围进行测定。采用浓度分别为 0.1、1.0、5.0、10.0、50.0 mg/L 的混合标准液, 按照方法的分析条件, 进行 GC 分析, 在 0.1~50 mg/L 范围内线性关系良好 ( $R^2$  0.999 1), 符合定量要求。标准曲线的线性方程、线性范围、检出限 ( $S/N=3$ ) 和相关系数如表 1 所示。

### 2.3 方法净化效果

采用正己烷饱和的乙腈溶液作为提取剂, 乙腈饱和的正己烷溶液作为净化剂, 根据极性差异和相似相容原理, 增塑剂、抗氧化剂更易溶于乙腈相, 而油脂更易溶于正己烷相, 从而被分离开来, 同时采用互相饱和的溶液可以减少互溶损失, 在达到分离、提取目的的同时保证提取效率。

表 1 9 种增塑剂和 5 种抗氧化剂混合标准品标准曲线方程

目标物	线性方程	线性范围/ (mg/L)	LOD/ (mg/kg)	相关系数 $R^2$
DMP	$y=12\ 478x+142.15$	0.1~50	0.061	0.999 8
BHA	$y=22\ 133x-1020.6$	0.1~50	0.087	0.999 4
BHT	$y=20\ 749x-319.86$	0.1~50	0.059	0.999 2
DEP	$y=13\ 687x+123.07$	0.1~50	0.057	0.999 6
TTBP	$y=17\ 324x-279.64$	0.1~50	0.068	0.999 2
DIBP	$y=14\ 645x+385.29$	0.1~50	0.035	0.999 7
DBP	$y=16\ 133x-157.23$	0.1~50	0.066	0.999 6
BBP	$y=15\ 063x+400.6$	0.1~50	0.033	0.999 8
DEHA	$y=17\ 336x-588.46$	0.1~50	0.086	0.999 7
2246	$y=18\ 628x-266.29$	0.1~50	0.063	0.999 5
425	$y=20\ 384x+403.93$	0.1~50	0.024	0.999 8
DEHP	$y=18\ 058x+274.39$	0.1~50	0.035	0.999 7
DOP	$y=17\ 621x+480.68$	0.1~50	0.024	0.999 6
DNP	$y=17\ 877x+451.7$	0.1~50	0.025	0.999 7

提取液经氮吹、复溶后通过 ProElut PSA 玻璃固相萃取柱净化。ProElut SPE 玻璃柱专用于高纯萃取,使用高质量的 ProElut 吸附剂以及特别净化处理的筛板,能够将提取液中残留的微量干扰物质有效吸附、排除掉,同时保证了稳定性和重复

性。采用正己烷和 4%丙酮-正己烷进行洗脱,能够减少目标物在吸附剂上的残留,同时又不会使干扰物质流出,保证净化效果,提高回收率。该净化过程能够保留食用植物油中的增塑剂、抗氧化剂而排除干扰,净化效果如图 2、图 3。

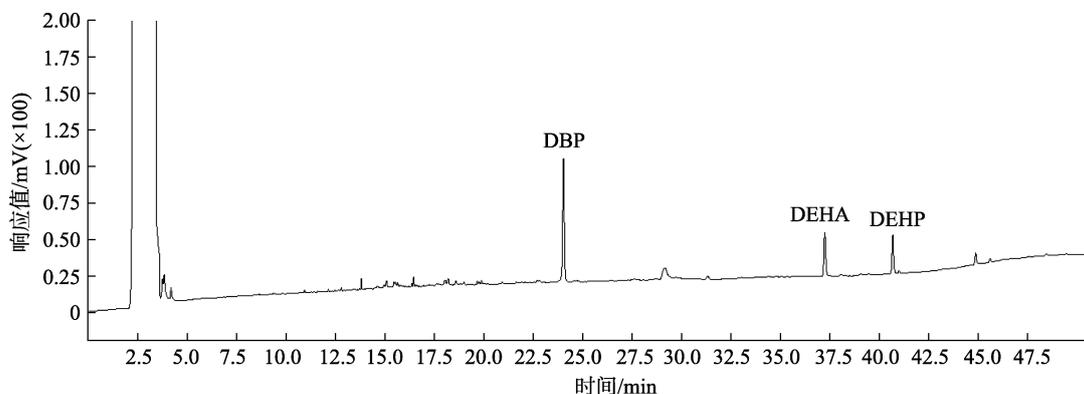


图 2 4号样品净化效果气相色谱图

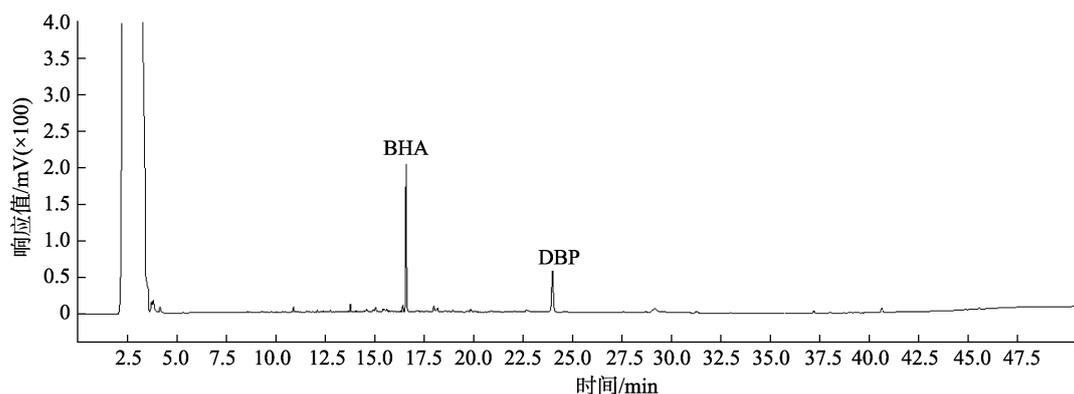


图 3 9号样品净化效果气相色谱图

## 2.4 方法回收率

为了验证方法的准确度,进行了脂肪模拟液正己烷和食用植物油中 9 种增塑剂和 5 种抗氧化剂在 0.5 mg/L 和 2 mg/L 两个水平的添加回收实验,每个水平重复 3 次。其中,脂肪模拟液正己烷中的回收率在 73.68%~115.79%之间,相对标准偏差(RSD)为 1.47%~9.13%;食用植物油中的回收率在 72.98%~120.28%之间,RSD 为 2.32%~8.75%。其准确度和精密度能够满足分析要求。如表 2。

## 2.5 实际样品检测

运用建立的检测方法,随机选取泰安市售的不同品牌、不同生产厂家的 14 种桶装食用植物油进行检测分析,其中 1 号为调和油,2 号为玉米油,3~5 号为花生油,6~8 号为非转基因大豆油,

9~11 号为转基因大豆油,12 号为橄榄油,13 号为芝麻油,14 号为葵花籽油,分析结果如表 3。

我国原国家卫生部办公厅 2011 年发布的《卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函》(卫办监督函〔2011〕551 号)<sup>[15]</sup>规定食品、食品添加剂中增塑剂 DBP、DEHP 的最大残留量(QM)为 0.3 mg/kg 和 1.5 mg/kg,而对于增塑剂 BBP、DEHA 和抗氧化剂 2246 最大残留量并没有明确规定。由表 3 可知,选择的 1~14 号食用植物油样品中均检出有部分增塑剂和抗氧化剂残留,检出的增塑剂主要包括 DEP、DBP、BBP、DEHA、DEHP 五种,抗氧化剂包括 BHA、BHT 和抗氧化剂 2246 三种。其中增塑剂 DBP 在除 5、10、12 号样品外的 11 个样品中均被

表 2 9 种增塑剂和 5 种抗氧化剂加标回收率和相对标准偏差 (n=3)

%

目标物	正己烷加标实验				食用植物油加标实验			
	0.5 mg/L		2 mg/L		0.5 mg/L		2 mg/L	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
DMP	73.68	3.97	82.41	6.03	84.72	5.86	103.57	2.32
BHA	83.64	7.35	92.34	9.13	79.96	4.73	85.27	6.18
BHT	91.05	2.37	84.79	6.41	82.53	7.82	88.94	4.29
DEP	90.46	1.77	96.18	2.13	94.38	2.86	112.35	6.47
TTBP	88.43	7.04	80.96	5.37	72.98	8.73	78.97	6.35
DIBP	91.78	2.23	102.71	4.82	88.19	5.23	95.27	7.38
DBP	106.81	4.17	101.39	4.42	113.84	8.25	98.71	7.24
BBP	106.08	2.21	102.83	5.79	108.47	5.37	120.28	2.83
DEHA	115.79	9.07	109.18	5.75	94.74	8.75	104.91	5.95
AO 2246	92.41	8.75	83.92	1.47	74.92	6.79	80.86	8.29
AO 425	82.74	4.71	79.05	7.29	84.06	5.35	76.24	6.97
DEHP	105.94	8.49	96.37	6.41	91.77	4.83	103.92	3.14
DOP	95.01	3.47	88.46	6.39	91.18	5.74	89.86	5.93
DNP	103.57	6.18	96.11	4.91	86.67	5.49	92.74	6.85

表 3 14 种食用植物油样品检测结果

样品编号	目标成分残留量/(mg/kg)							
	BHA	BHT	DEP	DBP	BBP	DEHA	AO 2246	DEHP
1	n.d.	n.d.	n.d.	1.78 ± 0.02	4.36 ± 0.03	6.37 ± 0.02	1.38 ± 0.02	2.65 ± 0.08
2	n.d.	n.d.	n.d.	1.10 ± 0.01	n.d.	22.39 ± 0.01	1.05 ± 0.03	2.74 ± 0.07
3	n.d.	n.d.	n.d.	1.29 ± 0.02	n.d.	3.76 ± 0.25	1.68 ± 0.01	0.98 ± 0.09
4	n.d.	n.d.	n.d.	2.82 ± 0.03	n.d.	1.69 ± 0.17	n.d.	2.01 ± 0.04
5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.34 ± 0.11	4.95 ± 0.28	n.d.	1.40 ± 0.03
6	2.04 ± 0.07	n.d.	n.d.	1.34 ± 0.04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
7	3.86 ± 0.12	n.d.	n.d.	1.31 ± 0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
8	1.94 ± 0.02	n.d.	n.d.	1.39 ± 0.02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
9	2.02 ± 0.21	n.d.	n.d.	1.42 ± 0.11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
11	2.34 ± 0.03	n.d.	n.d.	2.14 ± 0.02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
12	1.95 ± 0.14	2.11 ± 0.08	2.3 ± 0.13	n.d.	n.d.	n.d.	1.81 ± 0.07	n.d.
13	1.99 ± 0.05	1.98 ± 0.01	n.d.	3.88 ± 0.24	n.d.	n.d.	1.19 ± 0.02	n.d.
14	2.07 ± 0.02	5.45 ± 0.33	1.37 ± 0.06	1.47 ± 0.07	4.44 ± 0.27	n.d.	n.d.	n.d.

注：n.d.表示未检出。

检出，残留量达到最大残留限量标准的 4~13 倍，超标严重；检出的最大残留量是 2 号样品中检测

到的增塑剂 DEHA，残留量达到 22.39 mg/kg。从分析结果可以看出，桶装大豆油中主要存在抗氧

剂 BHA 和增塑剂 DBP 残留风险；桶装花生油主要是 DEHA 和 DEHP 残留；不同厂家的桶装食用油会因原料、加工方式等不同而存在差异。检测结果表明，抽检的 14 种食用植物油样品均存在增塑剂、抗氧化剂方面的不安全因素，若长期食用，可能会对人体造成不良影响。

目前研究表明，食用油中的增塑剂污染可分为外部引入和接触迁移两种途径<sup>[16]</sup>。外部引入包括油料种子、磷酸、白土、活性炭、溶剂、添加剂污染途径；接触迁移包括生产和包装、运输、储存过程中接触含有污染物的塑料制品，如设备、工具、容器、储罐、储罐液位管、软管、隐蔽密封件等。国标 GB9685—2016<sup>[17]</sup>规定了增塑剂 DBP、BBP、DEHA、DEHP 和抗氧化剂 2246 的特定迁移量 (SML) 分别为 0.3、60、18、1.5、1.5 mg/kg，若食用植物油样品中增塑剂和抗氧化剂残留全部来自于塑料桶的迁移，则 1~14 号样品包装塑料桶都将有不同的迁移量超标的风险。

### 3 结论

建立了固相萃取-气相色谱同时检测食用植物油中 9 种增塑剂、5 种抗氧化剂的分析方法，用正己烷饱和乙腈溶液进行提取，乙腈饱和正己烷溶液除去脂肪，经过 ProElut PSA 玻璃固相萃取柱净化，定容后进气相分析，方法的最低检测限为 0.024~0.087 mg/kg；在食品模拟液和食用油中添加回收率为 76.90%~123.35%，相对标准偏差 RSD 为 1.47%~8.85%。该方法精密准确，在样品检测中能够较好的排除干扰杂质同时保证了较高的回收率，适合食用植物油中多种增塑剂和抗氧化剂的定性定量检测。

#### 参考文献：

[1] 李波平, 林勤保, 宋欢, 等. 快速溶剂萃取-高效液相色谱测定塑料中邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 应用化学, 2008, 25(1): 63-66.

[2] 沈霞红, 李冬梅, 韩晓冬. 邻苯二甲酸酯类胚胎生殖毒性研究进展[J]. 中国公共卫生, 2010, 26(9): 1115-1216.

[3] ZHANG X M, YANG Y Z, WANG Y, et al. Quantitative determination of the two plasticizers of liquor by gas chromatography[J]. Liquor Mak, 2015, 42(5): 87-90.

[4] 万文博, 李劲彤, 李巧玲. 高效液相色谱法测定食用油中塑化剂的含量[J]. 中国食品添加剂, 2014, (2): 220-224.

[5] 周相娟, 赵玉琪, 李伟. 气相色谱-质谱法检测食品塑料包装材料中三种抗氧化剂[J]. 食品工业科技, 2010(9): 288-289.

[6] 王建玲, 肖晓峰, 陈彤, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定塑料制品中 18 种酚类或酚类衍生物的特定迁移量[J]. 塑料科技, 2015, 43(6): 82-88.

[7] 李晔, 范赛, 吴国华, 等. 气相色谱-质谱法同时检测食用油中的 35 种增塑剂[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(8): 127-131.

[8] 食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定: GB 5009.271—2016 [S].

[9] 李琴, 李琦. 毛细管气相色谱法同时快速测定植物油中 3 种抗氧化剂[J]. 农业机械, 2013, 11(32): 45-47.

[10] 申世刚, 董文静, 周建科. 油炸薯条中酚类抗氧化剂的高效液相色谱法测定[J]. 食品工业科技, 2008(8): 270-275.

[11] 周相娟, 赵玉琪, 李伟, 等. 气相色谱/质谱法检测食品塑料包装材料中三种抗氧化剂[J]. 食品工业科技, 2010(9): 288-289, 297.

[12] 王建玲, 肖晓峰, 杨娟娟, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时检测食品接触材料中 9 种抗氧化剂的特定总迁移量[J]. 分析试验室, 2015, 34(9): 1051-1057.

[13] 食品安全国家标准食品中 9 种抗氧化剂的测定: GB 5009.32—2016 [S].

[14] 李河, 林勤保, 田海娇. GC-MS 同时测定食醋中的 16 种增塑剂和 7 种抗氧化剂[J]. 食品科学, 2013, 34(16): 143-148.

[15] 《卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函》(卫办监督函〔2011〕551号)[Z].

[16] 黄伟, 赵雪梅. 食用油中邻苯二甲酸酯类增塑剂污染的途径和风险控制研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(8): 3108-3113.

[17] 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准: GB 9685—2016 [S].