

## 仿真饰品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的含量测定和迁移风险考察

赖 莺\*, 黄宗平, 葛秀秀, 林 睿, 陈和秀

( 厦门出入境检验检疫局技术中心, 福建 厦门 361026)

**摘要:** 建立了仿真饰品中 14 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的含量和迁移量测定的气相色谱-质谱(GC-MS)检测方法。考察了微波萃取、超声波萃取、快速溶剂萃取和索氏提取 4 种前处理方法对增塑剂含量测定的影响。在模拟人体温度及汗液环境下,考察了 0~168 h 内塑料仿真饰品中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP) 3 种增塑剂的迁移风险。结果表明微波萃取法的提取效率优于其余 3 种方法。所建立方法的定量限为 5 mg/kg (邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)为 25 mg/kg) 在 0.1~50 mg/L (DINP、DIDP 在 0.5~250 mg/L) 范围内 线性相关系数在 0.99 以上,在 3 个添加水平下的回收率在 90.95%与 98.67% 之间。在模拟条件下,DEHP 的迁移风险较高,浸泡 72 h 后约有 0.75% 溶出,而 DBP 和 DOP 的溶出风险较低。该法的灵敏度高、回收率高、选择性好,能满足实际工作的要求。

**关键词:** 气相色谱-质谱法;微波萃取;邻苯二甲酸酯;仿真饰品;迁移风险

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2012)07-0647-07

## Determination of phthalic acid esters in imitation jewellery and investigation of their migration risk

LAI Ying\*, HUANG Zongping, GE Xiuxiu, LIN Rui, CHEN Hexiu

(Technology Center of Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361026, China)

**Abstract:** A reliable gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method was developed for the determination of 14 phthalic acid esters (PAEs) in imitation jewellery. The influences of sample pretreatment methods including microwave extraction, ultrasonic extraction, accelerated solvent extraction (ASE) and Soxhlet extraction on the determination of PAEs were investigated. The migration risk of dibutyl phthalate (DBP), bis(2-ethyl hexyl) phthalate (DEHP) and dioctyl phthalate (DOP) in plastic imitation jewellery was investigated under the simulated body temperature and sweat environment within 0 h to 168 h. The results showed that the target compounds can be effectively extracted with hexane-acetone (1:1, v/v) under microwave extraction for 35 min. The limit of quantification (LOQ) of the method was 5 mg/kg for 12 PAEs (25 mg/kg for diisononyl phthalate (DINP) and diisodecyl phthalate (DIDP)). The calibration curves were linear within 0.1–50 mg/L (0.5–250 mg/L for DINP and DIDP) with the correlation coefficients above 0.99. The recoveries ranged from 90.95% to 98.67% at three spiked levels. The migration risk of DEHP was higher than DBP and DOP with 0.75% dissolved after soaking for 72 h under the simulated conditions. The sensitivity, recovery and selectivity of the method can meet the requirements of the practical work.

**Key words:** gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); microwave extraction; phthalic acid esters (PAEs); imitation jewellery; migration risk

仿真饰品由于其物美价廉的特点,越来越受到消费者的青睐。然而与此同时,一些饰品由于采用

了不合格材料,导致了各种“首饰病”的发生。最常见的是仿金银饰品中的镍、铅等重金属污染问题及

\* 通讯联系人: 赖 莺, 博士, 高级工程师, 主要从事进出口商品的色谱、质谱和光谱等方面的检验和科研工作。Tel: (0592) 3269967, E-mail: laiy@xmciq.gov.cn.

基金项目: 国家质检总局科研计划项目(2009IK075, 2011IK048).

收稿日期: 2012-03-06

仿宝石、珍珠等饰品中的增塑剂污染问题。

增塑剂系指在塑料、橡胶工业中,通过对高聚物分子的内部改性来增加加工成型时的可塑性和流动性,并使成品具有柔韧性能的有机物质。市场上占主导地位的增塑剂是高沸点的邻苯二甲酸酯类(phthalic acid esters, PAEs)。PAEs的含量最高可达聚合物本体的60%。然而PAEs是一类内分泌干扰物质,具有雌激素活性<sup>[1]</sup>,能够产生生殖毒性、胚胎毒性和遗传毒性<sup>[2]</sup>,各国均将这类物质归为“环境激素类污染物”。目前PAEs已成为全球最普遍的污染物之一。美国国家环保署(EPA)和中国环境监测总站早已将6种PAEs(邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP))列为优先控制污染物。

化妆品<sup>[3,4]</sup>、食品<sup>[5]</sup>、玩具<sup>[6]</sup>、食品包装材料<sup>[7]</sup>、纺织品<sup>[8,9]</sup>、环境样品(如水、土壤)<sup>[10,11]</sup>、化工产品(如胶粘剂、涂料)<sup>[12,13]</sup>等样品中的增塑剂检测,都已有现成的检测标准或方法,对于化妆品、胶粘剂或涂料等液体或膏状样品,通常采用直接溶解或超声萃取的前处理方式<sup>[3-5,7-11]</sup>,对于玩具等塑料制品,通常采用索氏提取的前处理方式<sup>[6]</sup>。目前关于增塑剂的迁移风险则仅有针对塑料食品包装材料的相关研究<sup>[14]</sup>,而仿真饰品中的增塑剂的检测方法和迁移风险尚未见报道。

本研究比较了微波萃取、快速溶剂萃取、超声波萃取和经典的索氏萃取方法对塑料仿真饰品中DBP、DEHP和DOP测定的影响,由于微波萃取法操作简便、耗时短、灵敏度高、稳定性好,最终选用微波萃取-气相色谱-质谱法(MWE-GC-MS)检测仿真饰品中的14种增塑剂。同时在模拟人体温度及汗液环境下,考察了0~168 h内塑料仿真饰品中DBP、DEHP和DOP 3种增塑剂的迁移风险。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器、试剂与材料

美国Agilent 7890N气相色谱仪(配5975C质谱检测器);美国CEM MARS微波消解萃取仪;美国Dionex ASE200快速溶剂萃取仪;德国Elma Osterreich T890/H超声波清洗器;韩国Wise Bath WSB-45恒温水浴振荡器;德国Sartorius R200D电子天平。

DMP(纯度:99.5%)、DEP(纯度:99.0%)、邻苯二甲酸二异丙酯(DIPP,纯度99.0%)、邻苯二甲酸

二丙酯(DPRP,纯度99.0%)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP,纯度99.0%)、DBP(纯度99.0%)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP,纯度99.5%)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP,纯度99.0%)、BBP(纯度97.0%)、DEHP(纯度99.0%)、邻苯二甲酸二苯酯(DPhP,纯度99.5%)、DOP(纯度97.5%)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP,纯度98.5%)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP,纯度99.0%)均购自德国Dr. Ehrenstorfer GmbH。其余试剂均为分析纯。

PAEs混合标准储备液:称取DINP、DIDP各0.125 g,其余12种邻苯二甲酸酯类增塑剂各0.025 g于25 mL容量瓶中,用乙酸乙酯定容至刻度。PAEs标准工作溶液I:准确移取1 mL的PAEs混合标准储备溶液于10 mL容量瓶中,配成质量浓度为100 mg/L(DINP、DIDP质量浓度为500 mg/L)的PAEs标准溶液,于0~4 °C冰箱保存,使用一周。PAEs标准工作溶液系列:分别移取适量的PAEs标准工作溶液I,用乙酸乙酯稀释成0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、50 mg/L(DINP、DIDP质量浓度为0.5、1、2.5、5、10、25、50、100、250 mg/L)的标准工作溶液系列,临用时配制。人工酸性汗液:在1 L去离子水中溶解0.5 g盐酸-L-组氨酸、5 g氯化钠和2.2 g磷酸二氢钠。用0.1 mol/L的NaOH溶液调节pH值为5.5。临用时配制。

仿真饰品样品:市场随机抽取。材质包括塑料、皮革、橡胶、纤维和树脂等。选择阳性塑料手机带样品(含有2 224 mg/kg DBP、3 173 mg/kg DEHP、2 000 mg/kg DOP)用于前处理条件优化试验和迁移风险考察实验。

### 1.2 GC-MS条件

色谱柱:HP-5ms毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);程序升温:初始温度120 °C,保持1 min,以30 °C/min升至270 °C,保持0 min,以15 °C/min升至300 °C,保持7 min;进样口温度:250 °C;质谱接口温度:280 °C;离子源温度:230 °C;四极杆温度:150 °C;载气:He(纯度>99.999%),流速1.0 mL/min;进样量:0.2 μL;进样方式:不分流进样;溶剂延迟:3 min。

质谱扫描方式:同时采集全扫描(SCAN)和选择离子模式(SIM)数据;SCAN范围为m/z 10~500;SIM采集参数见表1。

### 1.3 仿真饰品中PAEs增塑剂的提取

#### 1.3.1 微波萃取

准确称取预先粉碎好的阳性塑料手机带样品0.5 g(精确到0.000 1 g),用滤纸包紧,置于微波

表 1 14 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的 SIM 采集参数  
Table 1 SIM acquisition parameters for 14 phthalic acid esters (PAEs)

Compound	Quantitative ion ( $m/z$ )	Reference ion 1 ( $m/z$ )	Reference ion 2 ( $m/z$ )
DMP	163	77	194
DEP	149	177	76
DIPP	149	43	105
DPRP	149	209	191
DIBP	149	57	223
DBP	149	223	104
DPP	149	237	104
DHXP	149	251	104
BBP	149	91	104
DEHP	149	167	279
DPhP	225	77	104
DOP	279	149	57
DINP	293	149	57
DIDP	307	149	57

DMP: dimethyl phthalate; DEP: diethyl phthalate; DIPP: diisopropyl phthalate; DPRP: dipropyl phthalate; DIBP: diisobutyl phthalate; DBP: dibutyl phthalate; DPP: dipentyl phthalate; DHXP: di-*n*-hexyl phthalate; BBP: butyl benzyl phthalate; DEHP: bis(2-ethylhexyl) phthalate; DPhP: diphenyl phthalate; DOP: dioctyl phthalate; DINP: diisononyl phthalate; DIDP: diisodecyl phthalate.

萃取罐底部,准确移取 25 mL 正己烷-丙酮(1:1, v/v) 溶液于微波萃取罐,在 120 °C 下萃取 35 min。冷却后提取液经 0.22 μm 有机滤膜过滤,滤液进行 GC-MS 分析。

### 1.3.2 快速溶剂萃取

准确称取预先粉碎好的阳性塑料手机带样品 0.5 g(精确到 0.000 1 g),装入样品萃取池。以正己烷为溶剂,在 180 °C、10.3 MPa 压力条件下以 20 min 为静态萃取时间循环萃取 2 次。将提取液转移至 50 mL 具塞比色管中定容,经 0.22 μm 有机滤膜过滤,滤液进行 GC-MS 分析。

### 1.3.3 超声波萃取

准确称取预先粉碎好的阳性塑料手机带样品 0.5 g(精确到 0.000 1 g),置于 25 mL 具塞比色管中,用乙酸乙酯稀释至刻度。在室温下超声萃取 45 min,取上清液用 0.22 μm 有机滤膜过滤,滤液进行 GC-MS 分析。

### 1.3.4 索氏提取

按照 GB/T 22048-2008<sup>[6]</sup> 要求进行样品处理。

### 1.4 添加试验

选择某品牌的仿宝石项链坠(不含这 14 种增塑剂)进行 1 倍定量限、2 倍定量限和 10 倍定量限的三水平添加回收率试验。

### 1.5 仿真饰品中 PAEs 增塑剂迁移风险的考察

平行称取 40 份 0.5 g 阳性塑料手机带样品,分

别置于 50 mL 具塞比色管中。分别移入 10 mL 人工酸性汗液,在(37 ± 2) °C 下恒温振荡,考察 0 ~ 168 h 内 20 个时间点的 PAEs 迁移量,每个时间点对应两份平行样品。迁移后将萃取液分别全部过滤至刻度离心管中,准确移入 5 mL 乙酸乙酯,经充分振荡后离心分离出上层有机相。水相继续移入 5 mL 乙酸乙酯,重复上述步骤。合并两次有机相,经 0.22 μm 有机相滤膜过滤后待测。整组实验重复 3 次,结果取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取方式的选择

根据塑料样品中增塑剂提取的要求,研究了索氏提取、超声波萃取、快速溶剂萃取和微波萃取 4 种前处理方法对增塑剂含量测定的影响。

#### 2.1.1 超声波提取

采用超声波提取法提取阳性塑料手机带样品中的 PAEs。根据 PAEs 的性质,在室温超声 45 min 的条件下试验了正己烷、环己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、四氢呋喃、三氯甲烷等 6 种萃取剂。结果(见表 2)表明:正己烷和环己烷提取效果不佳,特别是对 DOP 的提取效率极低,几乎无法提取出来;乙酸乙酯和三氯甲烷提取效果接近,但乙酸乙酯对 DBP 的提取效率优于三氯甲烷。综合考虑提取效率和溶剂环保的要求,选择乙酸乙酯作为超声波萃取的提取试剂。

表 2 采用不同溶剂超声提取对 PAEs 测定的影响

Table 2 Influences of different solvents on the determination of PAEs with ultrasonic extraction

Extraction solvent	DBP	DEHP	DOP
Hexane	121	467	0
Cyclohexane	119	452	0
Dichloromethane	641	898	533
Chloroform	1574	2034	1194
Tetrahydrofuran	1270	1506	896
Ethyl acetate	2101	2216	1171

#### 2.1.2 快速溶剂萃取

采用快速溶剂萃取法提取阳性塑料手机带样品中 PAEs。在 120 °C 静态萃取 10 min 的条件下,考察正己烷、甲苯、乙酸乙酯、二氯甲烷、丙酮、正己烷-丙酮(1:1, v/v)、四氢呋喃、乙醇、环己烷、环己酮、乙腈、三氯甲烷等 12 种溶剂对提取效率的影响。结果(见表 3)表明:DBP 的提取率顺序为正己烷 > 四氢呋喃 > 乙腈 > 乙酸乙酯 > 甲苯 > 环己烷 > 丙酮 > 正己烷-丙酮 > 二氯甲烷 > 三氯甲烷 > 乙醇 > 环己酮;正己烷、四氢呋喃、乙腈、乙酸乙酯和环己烷对

DEHP 和 DOP 的提取效率接近。综合考虑提取效率和溶剂环保的要求,采用正己烷作为快速溶剂萃取的提取试剂。

表 3 采用不同溶剂快速溶剂萃取对 PAEs 测定的影响

Table 3 Influences of different solvents on the determination of PAEs with accelerated solvent extraction ( ASE)

Extraction solvent	DBP	DEHP	DOP
Hexane	1023	1039	764
Tetrahydrofuran	983	1143	780
Acetonitrile	977	1123	782
Ethyl acetate	947	1024	750
Toluene	855	905	686
Cyclohexane	820	1013	735
Acetone	809	916	699
Hexane-acetone ( 1:1 , v/v)	801	947	708
Dichloromethane	788	950	704
Chloroform	782	900	688
Ethanol	749	872	667
Cyclohexanone	687	723	562

以正己烷为溶剂,在静态萃取 10 min 的条件下,考察 100 ~ 200 °C 萃取温度对提取效率的影响。结果(见图 1)表明,样品中 PAEs 的含量随着萃取温度的升高而增加,180 °C 时含量最高。因此选择样品萃取温度为 180 °C。

以正己烷为溶剂,在 180 °C 的条件下,考察单循环 5 ~ 50 min 静态萃取时间对提取效率的影响。结果(见图 2)表明,样品中 PAEs 含量随着萃取时间的延长而增加,35 min 后基本达到平衡。

以正己烷为溶剂,考察在 180 °C 双循环萃取的条件下,6 ~ 50 min 总萃取时间对提取效率的影响。结果(见图 3)表明,样品中 PAEs 含量随着萃取时间的延长而增加,总萃取时间 40 min(即单次静态萃

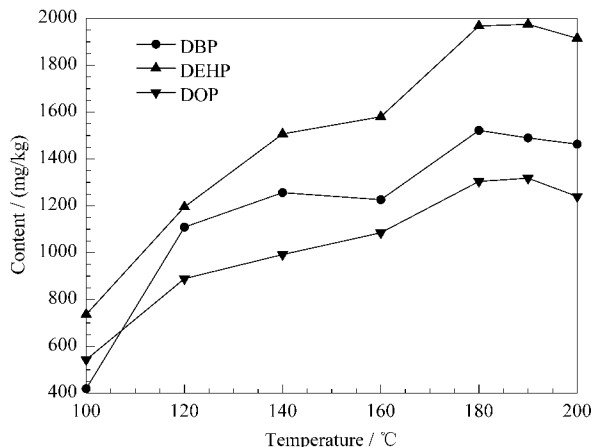


图 1 快速溶剂萃取温度对样品中 PAEs 含量测定的影响  
Fig. 1 Influences of ASE extraction temperature on the determination of PAEs in a sample

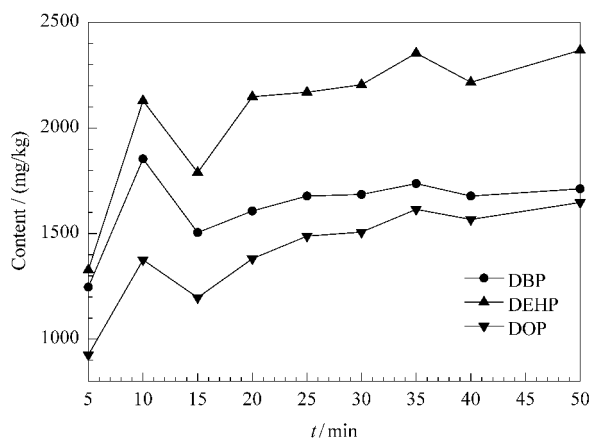


图 2 快速溶剂萃取单循环静态萃取时间对样品中 PAEs 含量测定的影响

Fig. 2 Influences of ASE static extraction time during a single cycle process on the determination of PAEs in the sample

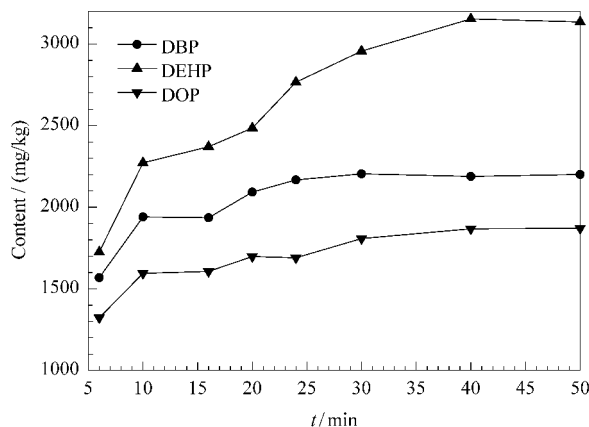


图 3 快速溶剂萃取双循环总萃取时间对样品中 PAEs 含量测定的影响

Fig. 3 Influences of ASE total extraction time during a double cycle process on the determination of PAEs in the sample

取 20 min) 后达到平衡。在总萃取时间相同的情况下,单循环萃取与双循环萃取 PAEs 的结果表明,双循环萃取的效率显著高于单循环萃取。因此选择 20 min 双循环萃取(总萃取时间 40 min)的方式。

### 2.1.3 微波萃取

采用微波萃取法提取阳性塑料手机带样品中的 PAEs。以正己烷-丙酮(1:1, v/v)为溶剂,在 120 °C 下考察了 5 ~ 50 min 萃取时间对提取效率的影响。结果(见图 4)表明,样品中 PAEs 含量随着萃取时间的延长而增加,35 min 后基本达到平衡。因此选择样品萃取时间为 35 min。

### 2.1.4 4 种萃取法提取效率的比较

在各自优化的前处理条件下,索氏提取、超声波萃取、快速溶剂萃取和微波萃取 4 种方法对同一塑料仿真饰品中 PAEs 的提取结果见表 4。在 DBP 的

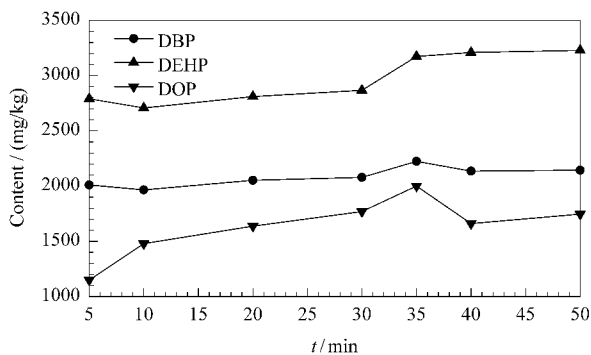


图 4 微波萃取时间对样品中 PAEs 含量测定的影响  
Fig. 4 Influences of microwave extraction time on the determination of PAEs in the sample

表 4 4 种方法对 DBP、DEHP 和 DOP 萃取效率的比较

Table 4 Comparison of extraction efficiencies of DBP, DEHP and DOP with 4 extraction methods

Extraction method	DBP content/ ( mg/kg)	DEHP content/ ( mg/kg)	DOP content/ ( mg/kg)	Extraction time/ min	Extraction solvent
Soxhlet extraction	2231	2821	1863	360	dichloromethane
Ultrasonic extraction	2101	2216	1171	45	ethyl acetate
ASE	2189	3154	1868	40	hexane
Microwave extraction	2224	3173	2000	35	hexane-acetone ( 1:1 , v/v)

### 2.2 GC-MS 选择离子色谱图

PAEs 属于沸点高的非极性化合物,因此选择非极性且热稳定性和惰性好的 HP-5ms 色谱柱并采用程序升温使 14 种增塑剂得到快速良好的分离(见图 5)。

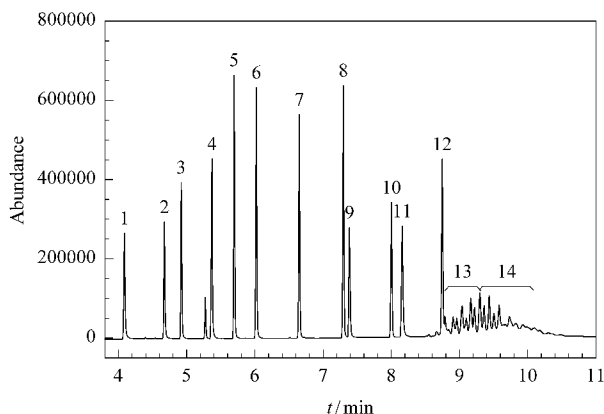


图 5 14 种增塑剂的选择离子色谱图  
Fig. 5 SIM chromatogram of 14 PAEs

1. DMP; 2. DEP; 3. DIPP; 4. DPRP; 5. DIBP; 6. DBP; 7. DPP; 8. DHXP; 9. BBP; 10. DEHP; 11. DPhP; 12. DOP; 13. DINP; 14. DIDP.

### 2.3 工作曲线、线性范围和定量限(LOQ)

考察了 14 种 PAEs 检测的线性范围和工作曲线结果(见表 5)表明在 0.1 ~ 50 mg/L (DINP、DIDP 在 0.5 ~ 250 mg/L) 质量浓度范围内,PAEs 的线性相关系数均在 0.99 以上。在空白样品溶液中加标,以信噪比(S/N)为 10 确定定量限(LOQ),结果(见

萃取方面,4 种方法效率接近,但在 DEHP 和 DOP 的提取方面,超声波萃取的效率较低。4 种方法所需萃取时间由短到长依次为微波萃取、快速溶剂萃取、超声波萃取法、索氏提取法。可见,虽然微波萃取法、快速溶剂萃取法和索氏提取法萃取效率相当,但前二者所需时间仅约为后者的十分之一,而且所用溶剂毒性也远低于后者(二氯甲烷)。快速溶剂萃取法为保证提取效率,采用了双循环萃取方式,造成样品的定容体积为微波萃取法的 2 倍。考虑到方法的灵敏度要求和溶剂成本,最终选择微波萃取法作为实验前处理方法。

表 5) 表明 LOQ 远远低于限量要求,完全满足检测需要。

表 5 14 种 PAEs 增塑剂的标准工作曲线和定量限

Table 5 Standard curves and the limits of quantification (LOQ) of 14 PAEs

Compound	Standard curve	Correlation coefficient ( $R^2$ )	LOQ/ ( mg/kg)
DMP	$y = 7.02 \times 10^4 x - 1.05 \times 10^5$	0.998	5
DEP	$y = 7.43 \times 10^4 x - 1.15 \times 10^5$	0.999	5
DIPP	$y = 1.10 \times 10^5 x - 7.21 \times 10^4$	0.999	5
DPRP	$y = 1.14 \times 10^5 x - 1.42 \times 10^5$	1.000	5
DIBP	$y = 1.05 \times 10^5 x + 1.00 \times 10^5$	0.993	5
DBP	$y = 1.28 \times 10^5 x - 1.15 \times 10^4$	0.998	5
DPP	$y = 1.33 \times 10^5 x - 6.16 \times 10^4$	0.998	5
DHXP	$y = 1.28 \times 10^5 x - 5.38 \times 10^4$	0.997	5
BBP	$y = 7.87 \times 10^4 x + 1.94 \times 10^4$	0.997	5
DEHP	$y = 8.97 \times 10^4 x - 1.57 \times 10^5$	0.999	5
DPhP	$y = 1.22 \times 10^4 x - 1.62 \times 10^4$	0.998	5
DOP	$y = 7.96 \times 10^4 x + 5.19 \times 10^4$	0.993	5
DINP	$y = 6.02 \times 10^3 x - 1.27 \times 10^4$	0.998	25
DIDP	$y = 1.75 \times 10^3 x - 3.78 \times 10^3$	0.997	25

y: peak area; x: mass concentration, mg/L.

### 2.4 回收率和精密度

选择某品牌的仿宝石项链(不含这 14 种增塑剂)进行 1 倍、2 倍和 10 倍定量限 3 个水平的添加回收率试验。结果(见表 6)表明回收率在 90.95% 与 98.67% 之间,相对标准偏差(RSD)在 2% 以内,完全满足分析要求。

表 6 14 种 PAEs 在仿宝石项链样品中的添加回收率 (n=6)  
Table 6 Recoveries of 14 PAEs in an imitation diamond necklace sample (n=6)

Compound	Added/ (mg/kg)	Found/ (mg/kg)	Recovery/ %	RSD/ %	Compound	Added/ (mg/kg)	Found/ (mg/kg)	Recovery/ %	RSD/ %
DMP	5	4.62	92.29	0.98	DHXP	5	4.59	91.76	0.7
	10	9.46	94.62	0.87		10	9.32	93.19	0.73
	50	48.1	96.2	1.2		50	48.43	96.86	0.84
DEP	5	4.59	91.71	1.27	BBP	5	4.58	91.57	0.47
	10	9.38	93.82	0.65		10	9.37	93.73	0.61
	50	48.07	96.14	1.29		50	48.35	96.69	0.62
DIPP	5	4.59	91.73	1.44	DEHP	5	4.57	91.38	0.82
	10	9.36	93.55	0.93		10	9.33	93.32	0.7
	50	48.05	96.1	1.12		50	48.32	96.63	0.81
DPRP	5	4.61	92.13	0.82	DPhP	5	4.55	90.95	0.36
	10	9.35	93.46	0.69		10	9.32	93.21	1.12
	50	48.09	96.17	1.41		50	48.13	96.25	0.91
DIBP	5	4.57	91.4	0.73	DOP	5	4.56	91.14	0.72
	10	9.41	94.07	1.17		10	9.27	92.71	0.51
	50	48.02	96.03	1.17		50	47.97	95.93	1.02
DBP	5	4.57	91.47	0.7	DINP	25	22.9	91.57	0.75
	10	9.4	93.93	0.57		50	47.04	94.07	1.15
	50	48.04	96.08	1.11		250	241.94	96.78	1.15
DPP	5	4.57	91.49	0.63	DIDP	25	22.93	91.72	0.97
	10	9.4	93.97	0.56		50	46.96	93.92	1.24
	50	49.34	98.67	1.5		250	241.62	96.65	0.81

2.5 实际样品测定

采用本方法对市售的 14 种仿真饰品进行了检测,结果见表 7。检出的增塑剂包括 DEHP、DBP、DIBP、DEP、DINP、DIDP,其他增塑剂未检出。其中 DEHP 的样品检出率最高,达 92.9%;其次是 DBP,达 71.4%。手机挂饰鱼和人像钥匙链中增塑剂含量高达 55.7% 和 25.7%。上述结果表明,仿真饰品中普遍存在高含量的邻苯二甲酸酯类增塑剂,值得社会高度关注。

2.6 仿真饰品中 PAEs 增塑剂迁移风险的考察

在模拟人体温度和酸性汗液条件下,考察了佩戴阳性塑料手机带样品在 0~168 h 时间内 DBP、DEHP 和 DOP 的暴露风险。数据平均结果(见图 6)表明,随着接触时间的延长,样品中 DEHP 的溶出量并未如预料的那样逐渐升高,而是呈不规则变化,迁移时间过长(168 h)时,溶出量反而急剧降低,这可能与 DEHP 在迁移时产生的一定挥发损失有关。图 6 中 DEHP 最高溶出量出现在 72 h,达到 23.83 mg/kg,为样品中 DEHP 总含量的 0.75%。样品中 DBP 和 DOP 则未见溶出。可见 DEHP 的溶出风险

表 7 厦门市售仿真饰品中 PAEs 增塑剂的含量  
Table 7 Contents of PAEs in commercial imitation jewellery samples in Xiamen city

Sample	Material	DEP	DIBP	DBP	DEHP	DINP	DIDP
Ornamental belt of mobile phone	leather	nd	7.7	8.18	60.2	nd	nd
Ornamental rope	leather	nd	nd	7.62	5.24	nd	nd
Pearl hair bundles	resin	25.4	nd	4.78	23.4	nd	nd
Collars	rubber	nd	8.28	5.84	5.84	nd	nd
Necklace rope	leather	nd	68.7	5.29	6.73	nd	nd
Starfish ornaments	resin	nd	nd	nd	11	nd	nd
Agate strap	resin	nd	107	10.8	15.7	nd	nd
Hand strap	leather	nd	nd	6.31	33	nd	nd
Fish ornaments of mobile phone	plastic	nd	nd	nd	199914	346588	10275
Butterfly hair bundles	resin	nd	nd	6.23	45.1	nd	nd
Wig	fiber	nd	5.81	nd	16.9	nd	nd
Pearl necklace	resin	nd	nd	nd	112	nd	nd
Gemstone necklaces	resin	nd	nd	5.76	nd	nd	nd
Portrait key chain	plastic	nd	43191	30191	184009	nd	nd

Note: DMP, DIPP, DPRP, DPP, DHXP, BBP, DPhP and DOP were not detected in all samples. nd: not detected.

远高于 DBP 和 DOP。DEHP 为带有支链的 PAEs, 而 DBP 和 DOP 为直链 PAEs, 结构上的差异可能是造成迁移行为不同的原因之一。

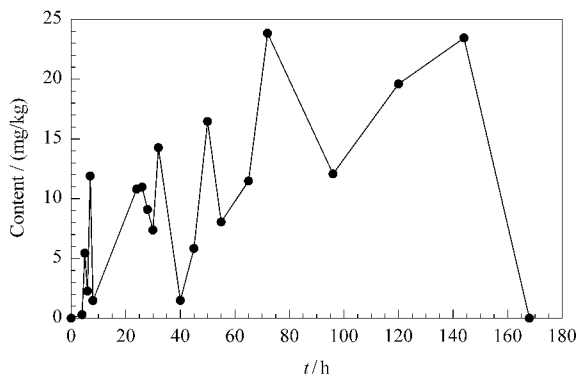


图 6 样品中 DEHP 的溶出量随接触时间的变化  
Fig. 6 Change of migration amount of DEHP from the sample with contact time

### 3 结论

本研究建立了仿真饰品中 14 种增塑剂的微波辅助萃取-气相色谱-质谱测定方法。与快速溶剂萃取和超声波萃取法相比, 采用微波萃取前处理方法, 可明显提高萃取效率; 与经典的索氏提取法相比, 本法在保证提取效果的同时大大缩短了萃取时间, 同时也减少了有毒溶剂的污染。采用 GC/MS 法测定, 可同时满足定性、定量的要求, 有效避免了假阳性结果的干扰, 提高了分析的准确性。方法的检出限小于国家限量要求, 回收率高、精密度好, 能满足实际工作的要求。对市售的仿真饰品进行随机抽样抽查, 结果表明仿真饰品中普遍存在较高含量的 PAEs 增塑剂, 其中 DEHP 和 DBP 的检出率超过

70%, 值得社会高度关注。在模拟人体佩戴条件下, 塑料仿真饰品中 DEHP 的溶出风险远高于 DBP 和 DOP, 在接触 72 h 时, DEHP 的溶出量可达其总量的 0.75%。

### 参考文献:

- [1] Jobling S, Reynolds T, White R, et al. Environ Health Perspect, 1995, 103(6): 582
- [2] Liu H J, Shu W Q. Acta Academiae Medicinae Militaris Tertiae (刘慧杰, 舒为群. 第三军医大学学报), 2004, 26(19): 1778
- [3] SN/T 1495-2004
- [4] Shen H Y, Ying L Y, Cao Y F, et al. Chinese Journal of Chromatography (沈昊宇, 应丽艳, 曹云峰, 等. 色谱), 2007, 25(2): 272
- [5] Liu C, Li L S, Wang S W, et al. Chinese Journal of Chromatography (刘超, 李来生, 王上文, 等. 色谱), 2007, 25(5): 766
- [6] GB/T 22048-2008
- [7] GB/T 21928-2008
- [8] GB/T 20388-2006
- [9] Niu Z Y, Ye X W, Fang L P, et al. Chinese Journal of Chromatography (牛增元, 叶曦雯, 房丽萍, 等. 色谱), 2006, 24(5): 503
- [10] Liu P Y, Gao L, Shen J, et al. Chinese Journal of Chromatography (刘芃岩, 高丽, 申杰, 等. 色谱), 2010, 28(5): 517
- [11] Li H, Tian F L, Ren X D, et al. Chinese Journal of Chromatography (李红, 田福林, 任雪冬, 等. 色谱), 2011, 29(6): 563
- [12] Lai Y. Chinese Journal of Analysis Laboratory (赖莺. 分析试验室), 2010, 29(3): 58
- [13] Niu Z Y, Fang L P, Sun J, et al. Journal of Instrumental Analysis (牛增元, 房丽萍, 孙健, 等. 分析测试学报), 2004, 23(3): 106
- [14] Goulas A E, Kontominas M G. Z Lebensm Unters Forsch, 1996, 202(3): 250