

气相色谱-质谱法对食用油中17种邻苯二甲酸酯的测定

王鹏功, 高明星*, 程刚, 马绪丽, 刘润珠, 李璐
(中国检验认证集团山东检测有限公司, 山东 青岛 266023)

摘要: 采用乙腈液-液萃取法对邻苯二甲酸酯类物质进行提取, 通过弗洛里硅土固相萃取柱去除样品杂质, 经旋转蒸干后定容, 选择气相色谱-质谱联用技术进行测试, 建立食用油中17种邻苯二甲酸酯的检测方法。该方法操作简单、准确可靠、重现性良好, 各种邻苯二甲酸酯化合物的方法检出限为20~60 μg/L, 加标回收率为83.20%~102.09%, 相对标准偏差为2.73%~5.77%, 能够满足食用油中邻苯二甲酸酯类化合物含量的测定。

关键词: 气相色谱-质谱; 食用油; 邻苯二甲酸酯; 测定

Determination of 17 Phthalates in Edible Oil by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WANG Peng-gong, GAO Ming-xing*, CHENG Gang, MA Xu-li, LIU Run-zhu, LI Lu
(Shandong Test Co. Ltd., China Certification & Inspection Group, Qingdao 266023, China)

Abstract: An analytical method to determine 17 phthalates in edible oil was presented using liquid-liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The sample pretreatment before GC-MS analysis was achieved by liquid-liquid extraction with acetonitrile, removal of unwanted impurities using a Florisil silica solid phase column, rotary evaporation until dryness, re-dissolution. The presented method was simple, accurate, reliable and reproducible. The limits of detection of this method for 17 phthalates tested were in the range of 20–60 μg/L. The average spike recovery rates of these phthalates from blank edible oil samples varied from 83.20% to 102.09% with relative standard deviation of 2.73%–5.77%. This method could meet the requirements for the determination of phthalates in edible oil.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); edible oil; phthalate acid esters; determination

中图分类号: TS201.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)18-0246-04

2011年5月底曝光的台湾“起云剂”事件, 让增塑剂再次成为人们关注的热点话题, 而增塑剂的主要成分为邻苯二甲酸酯类(phthalic acid esters, PAEs)化合物。PAEs一般为无色油状黏稠液体, 难溶于水, 易溶于有机溶剂, 常温不易挥发, 主要用作塑料增塑剂, 增加塑料等高分子的可塑性和柔软性等^[1]。此外, 该类增塑剂, 在涂料、染料、纺织品和化妆品等方面已得到了广泛的应用^[2-7]。然而, 研究表明PAEs是一类环境激素, 能通过呼吸、饮食和皮肤接触, 进入人体, 在人体内会发挥类似雌性激素的作用, 引发激素内分泌失调, 对人体特别是婴幼儿的生殖系统造成极大的危害^[8-10]。

在日常生活中, 人们经常直接或间接食用塑料包装的产品, 如食用油, 为了便于存储及运输, 早期的散装油已被塑料瓶(桶)装油取代, 但因塑料包装材料中物

质组分复杂, 存在迁移溶出有害物质的隐患, 所以食用油是否被塑料中常见的邻苯二甲酸酯类化合物污染, 同时如何快速有效地对其安全性进行准确判断, 不断被社会各界所关注^[11-15]。因食用油基体复杂, 样品前处理过程较为繁琐, 有效地测试方法有限, 本实验拟采用气相色谱-质谱联用技术建立同时测定食用油中17种邻苯二甲酸酯的方法。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

玉米油、大豆油、菜籽油、花生油 市售。

1.2 试剂与仪器

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

收稿日期: 2011-08-23

作者简介: 王鹏功(1982—), 男, 助理工程师, 学士, 研究方向为食品安全与检测。E-mail: wangpenggong@163.com

*通信作者: 高明星(1984—), 男, 助理工程师, 硕士, 研究方向为生态纺织品与食品检测。E-mail: mingxinggao@126.com

酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二己酯(DHP/DHXP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二苯酯(diphenyl phthalate)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)、邻苯二甲酸二丙酯(DPRP)标准品 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司; 乙腈、正己烷、丙酮(均为色谱纯) 美国 J.T.Baker 公司; 无水硫酸钠(分析纯) 天津市标准科技有限公司; 弗洛里圭土 上海国际集团化学试剂有限公司。

GC-MS-QP2010 Plus 气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司; 旋转蒸发仪 日本 GL Sciences 公司; Milli-Q 超纯水系统 美国 Millipore 公司; 移液枪 德国 Eppendorf 公司; KQ-100DE 超声清洗器 昆山市超声仪器有限公司; LDZ5-2 离心机 北京京立离心机有限公司。

1.3 标准溶液的配制

单标储备液的配制: 分别准确称取标准品(精确至 0.1mg), 用正己烷溶解, 分别配制成质量浓度为 1000mg/L 的标准储备液, 待用。

混合标准储备液的配制: 分别准确移取所需的标准储备液, 用正己烷配制成质量浓度为 10mg/L 的混合标准液。置于 -18℃ 以下冷冻保存, 待用。

1.4 样品前处理

称取 2.0g 样品于玻璃试管中, 加入 3.0mL 乙腈, 涡旋 10s 后超声萃取 10.0min, 离心, 取上层液于鸡心瓶

中, 重复上述步骤, 使样品进行 3 次液液萃取。鸡心瓶内液体经旋转蒸发至干后, 分两次加入正己烷(4.0mL + 1.0mL)复溶, 依次倒入自制弗罗里硅土 SPE 柱, 用 3mL 正己烷淋洗弃去, 再用 5mL 丙酮进行洗脱, 收集洗脱液于鸡心瓶中旋蒸至干, 用正己烷定容至 2.0mL, 转移至进样瓶中待测(注: 本方法所涉及玻璃器皿在使用前均用正己烷充分洗涤浸泡)。

SPE 柱制备过程: 称取 1.0g 弗罗里硅土于小玻璃管中, 并加入少量无水硫酸钠, 使用前用正己烷活化(活化及洗脱时通过柱下附加的注射器针头使流速恒定)。

1.5 测试条件

Inert Cap PESTICIDES 毛细管色谱柱(30m × 0.25mm, 0.25 μm); 载气: He; 进样口温度: 250℃; 柱温: 60℃(1min), 以 20℃/min 升至 200℃(1min), 以 5℃/min 升至 280℃(8min); 进样量 1 μL; 不分流进样; 柱流速: 1.0mL/min; 离子源温度: 200℃; Interface 温度: 280℃。

2 结果与分析

2.1 总离子流色谱图

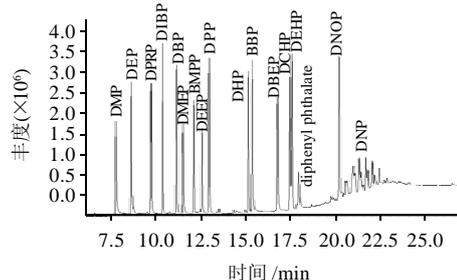


图 1 17 种邻苯二甲酸酯的总离子流色谱图
Fig.1 Chromatogram of mixed 17 PAE standards

表 1 17 种 PAEs 的保留时间以及定性和定量选择离子
Table 1 Retention time and qualitatively and quantitatively selected ions for 17 PAEs

PAEs	分子式	保留时间 /min	特征离子		
			定量离子	定性离子	丰度比
DMP	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	7.89	163	163、77、133、76	100:49:21:24
DEP	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	8.73	149	149、177、65、176	100:18:18:12
DPRP	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	9.81	149	149、150、209、191	100:9:5:5
DIBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	10.44	149	149、57、150、223	100:21:9:5
DBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	11.22	149	149、150、223、205	100:9:4:4
DMEP	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	11.59	59	59、58、149、104	100:69:11:14
BMPP	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	12.17	149	149、85、167、69	100:29:20:10
DEEP	C ₁₆ H ₂₂ O ₆	12.63	73	73、72、149、104	100:98:58:25
DPP	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	13.00	149	149、150、237、219	100:5:3:1
DHP/DHXP	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	15.18	149	149、150、251、55	100:9:6:3
BBP	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	15.41	149	149、91、206、123	100:74:20:19
DBEP	C ₂₀ H ₃₀ O ₆	16.79	85	85、149、50	100:213:95
DCHP	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	17.47	149	149、167、55、150	100:16:9:7
DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	17.58	149	149、167、57、71	100:19:24:11
diphenyl phthalate	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	17.99	225	225、77、76、226	100:57:24:14
DNOP	C ₂₀ H ₃₈ O ₄	20.20	149	149、279、150、57	100:60:10:7
DNP	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	20.84~21.73	149	149、71、57、127	100:28:21:17

在测试条件下采用全扫描模式对 17 种标准组分标样进行测试, 其混合溶液的总离子流色谱图如图 1 所示。由图 1 可知, 各组分色谱峰的分选效果良好, 仅 DNP 因存在异构体, 沸点高且沸程宽, 形成簇峰, 对其采用特征离子色谱峰峰面积加和的方式进行定量分析, 17 种 PAEs 全扫描的保留时间及定性和定量选择离子详见表 1。

2.2 方法线性

在空白食用油中分别添加不同量的混合标准储备液, 使其最终质量浓度为 10、20、50、100、250、500、1000、2000 $\mu\text{g/L}$, 在确定的 GC-MS 条件下进行测试分析, 以峰面积对被测组分的质量浓度进行线性回归分析, 并以 3 倍信噪比计算该方法条件下各组分的检出限, 结果如表 2 所示。各种邻苯二甲酸酯化合物的方法检出限为 20~60 $\mu\text{g/L}$, 由线性方程的决定系数 R^2 可知线性关系良好, 同时方法检出限较低, 能够满足样品测试的相关标准及要求。

表 2 17 种邻苯二甲酸酯类化合物的方法标准曲线测试结果

Table 2 Calibration curves of 17 phthalates

PAEs	线性范围/ $(\mu\text{g/L})$	线性方程	R^2	检出限/ $(\mu\text{g/L})$
DMP	10~2000	$Y = 1740.893X - 153510.2$	0.99551	30
DEP	10~2000	$Y = 1723.858X - 26694.3$	0.99726	20
DPRP	10~2000	$Y = 2511.523X - 51588.89$	0.99862	30
DIBP	10~2000	$Y = 3243.034X + 264657.5$	0.99958	20
DBP	10~2000	$Y = 3235.072X + 14383.56$	0.99880	20
DMEP	10~2000	$Y = 1091.447X - 25073.55$	0.99844	30
BMPP	10~2000	$Y = 3522.723X - 53180.95$	0.99912	30
DEEP	10~2000	$Y = 638.2022X - 7832.933$	0.99960	40
DPP	10~2000	$Y = 7981.05X - 142921.2$	0.99888	20
DHP/DHXP	10~2000	$Y = 3809.941X - 50026.46$	0.99908	30
BBP	10~2000	$Y = 1759.424X - 29675.51$	0.99876	30
DBEP	10~2000	$Y = 431.5133X - 509.1346$	0.99978	50
DCHP	10~2000	$Y = 5233.195X - 34911.07$	0.99974	40
DEHP	10~2000	$Y = 4742.504X + 128534.3$	0.99934	30
diphenyl phthalate	10~2000	$Y = 647.1838X - 9788.542$	0.99880	60
DNOP	10~2000	$Y = 4195.72X + 7466.793$	0.99988	30
DNP	10~2000	$Y = 1633.391X + 164000.0$	0.99612	60

2.3 方法回收率与精密度

通过在 2.0g 空白食用油中添加 100 μL 质量浓度 10mg/L 的混合标准储备液, 按照 1.4 节方法进行前处理后, 在该条件下进行测试, 同时做玉米油空白样及 6 个平行样测试, 计算回收率, 结果如表 3 所示。由表 3 可知, 样品加标回收率均在 83.20%~102.09%, 相对标准偏差为 2.73%~5.77%, 能够满足样品测试要求。

2.4 样品测定结果

本实验室随即选购 3 类市售食用油(塑料瓶装)作为样品进行测试, 结果如表 4 所示。3 种样品均检出一定量的邻苯二甲酸酯, 而 DBEP 在各样品油中均有检出且含量较高。本实验的分析结果仅表明测试样品中是否存在

邻苯二甲酸酯, 为市售样品的测试等提供方法参考。此外, 对部分塑料油桶进行检测, 结果表明 DBEP、DBP、DIBP、DEHP 等有较高检出, 结合邻苯二甲酸酯类化合物具有脂溶性, 由此推断食用油中 PAEs 可能来自于包装材料, 还有待进一步分析研究。

表 3 样品添加回收率实验结果($n=6$)

Table 3 Recovery rates of 17 phthalates in spiked blank samples ($n=6$)

PAEs	空白食用油/ ($\mu\text{g/L}$)	添加检 出量/ $(\mu\text{g/L})$	添加回 收率/%	相对标准 偏差/%
DMP	ND	510.45	102.09	4.08
DEP	ND	553.49	110.70	3.64
DPRP	ND	496.94	99.39	3.72
DIBP	ND	471.17	94.23	5.17
DBP	ND	505.52	101.10	4.66
DMEP	ND	504.34	100.87	2.94
BMPP	ND	432.51	86.50	3.23
DEEP	ND	487.32	97.46	4.26
DPP	ND	415.98	83.20	2.91
DHP/DHXP	ND	420.51	84.10	3.40
BBP	ND	502.81	100.56	3.85
DBEP	ND	483.99	96.80	2.73
DCHP	ND	416.86	83.37	4.15
DEHP	ND	532.53	106.51	5.77
diphenyl phthalate	ND	541.32	108.26	5.75
DNOP	ND	465.82	93.16	2.99
DNP	ND	481.53	96.31	4.86

表 4 3 种市售样品的测试结果

Table 4 Results obtained for determination of 17 phthalates in three types of commercially available samples

样品名	DMP	DIBP	DBP	BBP	DBEP	DEHP
大豆油	2.53	0.32	0.29	ND	0.44	ND
菜籽油	ND	ND	ND	ND	0.28	ND
花生油	ND	ND	0.04	0.11	0.54	0.15

注: ND 表示未检出, 其他未列出组分均未检出。

3 结 论

本实验建立了通过液-液萃取、气相色谱-质谱联用技术同时测定食用油中 17 种邻苯二甲酸酯类化合物的测试方法, 同时结合固相萃取技术能够很好的消除基质干扰, 提高测试的灵敏度及结果的可靠性。该方法重现性及回收率良好、样品前处理简单, 且方法线性范围和检出限均可满足食用油中邻苯二甲酸酯类物质定性定量测试分析的相关要求, 能够用于实际样品的测试分析, 对食用油质量的监控检测有十分重要的意义。

参 考 文 献:

- [1] 石万聪, 石志博, 蒋平平, 等. 增塑剂及应用[M]. 北京: 北京工业出版社, 2002: 198-278.

- [2] 张文娟, 陈琳, 陈劲文, 等. 超声萃取-GC-MS法测定纺织品中邻苯二甲酸酯[J]. 印染, 2010(15): 38-41.
- [3] 牛增元, 叶曦雯, 房丽萍, 等. 固相萃取-气相色谱法测定纺织品中的邻苯二甲酸酯类环境激素[J]. 色谱, 2006, 24(5): 503-507.
- [4] 周相娟, 赵玉琪, 李伟, 等. 气相色谱-质谱法测定化妆品中16种邻苯二甲酸酯[J]. 日用化学工业, 2010, 40(2): 148-152.
- [5] 陈如, 蒋晓琪, 王建平. 邻苯二甲酸酯及其生态毒性[J]. 印染助剂, 2010, 27(9): 52-56.
- [6] 郑向华, 林立毅, 方恩华, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定食品中23种邻苯二甲酸酯[J]. 色谱, 2012, 30(1): 27-32.
- [7] 刘芑岩, 高丽, 申杰, 等. 固相微萃取-气相色谱法测定白洋淀水样中的邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 色谱, 2010, 28(5): 517-520.
- [8] 曹国洲, 肖道清, 朱晓艳. 食品接触制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的风险评估[J]. 食品科学, 2010, 31(5): 325-327.
- [9] 蔡晶, 柴丽月, 胡球辉. 食品中邻苯二甲酸酯的检测及安全评价[J]. 食品科学, 2005, 26(12): 242-245.
- [10] 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.
- [11] 肖乃玉, 陆杏春, 郭清兵, 等. 塑料食品包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移研究进展[J]. 包装工程, 2010, 31(11): 123-127.
- [12] GB 9685—2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].
- [13] GB/T 21911—2008 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S].
- [14] 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.
- [15] 李明元, 胡银川, 徐锦, 等. 食用油中PAEs的RHPLC测定方法研究[J]. 西华大学学报: 自然科学版, 2011, 30(1): 21-23.

欢 迎 订 阅

2013年《中国乳品工业》

月刊 邮发代号: 14-136

●全国中文核心期刊●美国《化学文摘》(CA)●美国《剑桥科学文摘》(CSA)●英国《国际农业与生物科学研究中心文摘》(CAB)●英国《食品科学与技术文摘》(FSTA)收录期刊

《中国乳品工业》创刊于1973年, 主要报道国内外乳品行业新技术、新设备、新科研成果及发展趋势。内设研究报告、专题论述、生产与管理、消费与市场、综述、资料、厂商论坛等栏目。内容新颖、实用、权威, 是乳品生产企业经营决策者、技术人员及大专院校有关人员掌握国内外乳品科学技术、行业动态必不可缺的专业读物。

单价15元, 全年180元。全国各地邮局均可订阅, 也可汇款至本杂志社订阅, 本刊发行部常年办理邮购订阅业务。

欢迎惠登广告, 欢迎投稿!

■银行汇款
户名: 《中国乳品工业》杂志社
开户行: 哈尔滨市工商行和兴支行
帐号: 3500042109014495687

■邮政汇款
地址: 哈尔滨市南岗区学府路337号《中国乳品工业》杂志社
邮编: 150086
电话: (0451)86662740 86661195
投稿邮箱: zgrpgy@163.com