

赛默飞世尔发布“增塑剂”检测整体解决方案

5月24日至今，台湾“塑化剂”风波正如滚雪球般愈演愈烈，已酿成一次重大食品安全危机。吃的喝的竟“无所不毒”，民众闻“塑”色变，甚至质控严格的药品领域也出现了含有“塑化剂”的产品。该事件引起了世界卫生组织以及我国政府的高度重视，质检总局、食品药品监督管理局都开始开展食品、药品中“塑化剂”的检测。

这里的“塑化剂”指的是工业用的塑料软化剂，主要是邻苯二甲酸酯类化合物。这次食品风波中涉及的主要有两种：邻苯二甲酸二乙基己基酯（DEHP），常用于座椅、汽车沙发等；邻苯二甲酸二异壬酯（DINP），常用于儿童玩具。其它的例如邻苯二甲酸酯二丁酯（DBP）、邻苯二甲酸苄丁酯（BBP）都是广泛使用的“塑化剂”。

“塑化剂”DEHP、DINP作用类似人工荷尔蒙，体内长期累积高剂量，可能会造成小孩性别错乱，包括生殖器变短小、性征不明显，目前虽无法证实对人类是否致癌，但动物会产生致癌反应。因此“塑化剂”依法不得添加在食品里。

本文建立了检测食品（包括液体饮料、固体食品、果酱、调味品等）中下列邻苯二甲酸酯类化合物的整体解决方案：邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、邻苯二甲酸二乙酯（DEP）、邻苯二甲酸二异丙酯（DIPrP）、邻苯二甲酸二烯丙酯（DAP）、邻苯二甲酸二丙酯（DPrP）、邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯（DMEP）、邻苯二甲酸二异戊酯（DIPP）、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（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）、邻苯二甲酸二庚酯（DHP）、邻苯二甲酸二苯酯（二苯酯、DPhP）、邻苯二甲酸二正辛酯（DNOP）、邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）、邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）。

一、 样品前处理方法

1. 液体试样（易乳化或不易乳化样品均可使用此方法）

准确称取混合均匀的液体试样 5.0 g（含有二氧化碳气体的先除去二氧化碳）于 25 mL 具塞磨口玻璃试管中，加 10 mL 乙腈，涡旋 1 min，4 000 r/min 离心 2 min，取上清液到一洁净的 25 mL 玻璃离心管中，加入 6 g MgSO₄ 和 1.5 g 醋酸钠（货号 60105-210），涡旋 1 min，4 000 r/min 离心 2 min，收集上清液，于 40 °C 氮吹至近干，用乙腈定容至 5 mL。进行气相或液相分析。

2. 固体或半固体试样（含油脂或不含油脂试样均可使用此方法）

准确称取混合均匀固体或半固体试样 5.0 g 于 50 mL 具塞磨口玻璃试管中，加入 5 mL 水（含水试样，无需加水），准确加入 15 mL 乙腈，加入 6 g MgSO₄ 和 1.5 g 醋酸钠（货号 60105-210），涡旋 1 min，4 000 r/min 离心 2 min，收集上清液，于 40 °C 氮吹至近干。用乙腈定容至 5 mL，加入 50 mg PSA 粉，50 mg C18 粉，150 mg MgSO₄（货号 60105-204），涡旋 1 min，4 000 r/min 离心 2 min，取上清液进行液相或气相分析。

二、GC-MS 分析方法

1. 仪器

赛默飞世尔气质联用仪(ISQ)，配置有 Triplus 三位一体的自动进样器（液体进样）；色谱柱为 TG-5MS (30m×0.25mm×0.25 μm, 货号 26098-1420; 或 60m×0.25mm×0.25 μm, 货号 26098-1540)。

2. 方法参数

- i. Trace GC Ultra 气相参数（均为 26098-1420 色谱柱上的参数，若使用 26098-1540 色谱柱，流速可适当调整以获得近似保留时间）：

进样口温度：250℃；

进样模式：不分流进样；0.8min 开始分流，流速 50mL/min；

程序升温：初始温度 60℃，保持 1min，以 15℃/min 速率升至 230℃，保持 1min，再以 5℃/min 速率升至 280℃，并保持 4min；

柱流速：1mL/min（恒流模式）。

- ii. ISQ 质谱仪参数

MS Transfer line temp: 280℃；

Ionization mode: EI；

Ion Source temp: 280℃；

定性离子和定量离子信息见表 1。

表 1 邻苯二甲酸酯类化合物的 MS 参数

序号	缩写	分子式	分子量	定量离子	定性离子
1	DMP	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.19	163	77
2	DEP	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.24	149	177
3	DIBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.35	149	223
4	DBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.35	149	223
5	DMEP	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	282.3	59	149,193
6	BMPP	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334.43	149	251
7	DEEP	C ₁₆ H ₂₂ O ₆	310.3	45	72
8	DPP	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	306.4	149	237
9	DHXP	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334.45	149	104,76
10	BBP	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312.36	149	91
11	DBEP	C ₂₀ H ₃₀ O ₆	366.45	149	223
12	DCHP	C ₂₀ H ₂₀ O ₄	330.43	149	167
13	DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	149	167
14	DPhP	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	318.33	149	77
15	DNOP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	225	279
16	DINP	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418.62	149	57,71

3. 色谱分离结果

由于邻苯二甲酸酯类物质广泛存在于溶剂及试剂瓶中，所以每次样品检测均需做溶剂对照，以便排除溶剂中的干扰效应。此外，由于邻苯二甲酸酯的中很多组分的碎片离子相同，所以有效分离这次邻苯二甲酸酯类化合物，是定性定量准确的基础。本实验选用的色谱条件可使其有效分离，详见图 1。

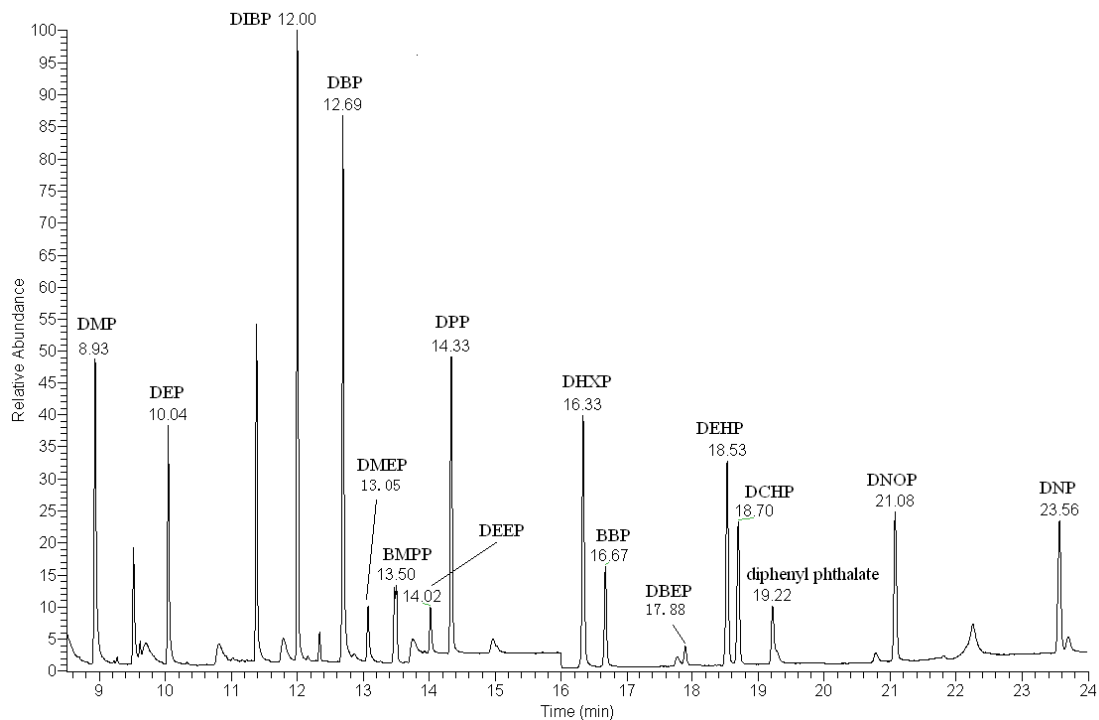


图 1 浓度为 25ppb 的 16 种邻苯二甲酸酯的选择离子图（扣除空白背景）

三、 LC-MS/MS 分析方法

1. 仪器

Accela 1250 UHPLC, 带 Thermo Open AS 自动进样器; TSQ Quantum Access MAX 三重串联四级杆质谱检测器; Thermo AccuCore RP-MS 柱, 2.6 μ m, 100mm \times 2.1mm (或 100mm \times 4.6mm) (货号: 17126-102130 或 17126-104630)。

2. 参数设置

- i. 液相参数 (均为使用 17126-102130 色谱柱的参数, 若使用 17126-104630, 需做简单的方法转换, 参考 <http://www.separatedbyexperience.com/products/>):

柱温: 35 $^{\circ}$ C;

进样量: 3 μ L;

梯度: 见表 2。

表 2 液相色谱的梯度洗脱条件

时间 (min)	A: 纯水	B: 甲醇	流速(mL/min)
0	60%	40%	0.3
12	0	100%	0.3
15	0	100%	0.3

- ii. 质谱参数:

离子化模式: 电喷雾电离, 正离子模式;

质谱扫描方式: 选择反应监测 (SRM);

分辨率: 单位分辨率;

毛细管温度: 350 $^{\circ}$ C;

雾化温度: 350 $^{\circ}$ C;

喷雾电压: 3700V;
鞘气压力: 30 arb;
辅助气流速: 10 arb;
碰撞气压力: 1.0 mTorr;
其它质谱参数见表 3:

表 3 邻苯二甲酸酯类化合物的 MS/MS 参数

序号	化合物	分子量	参考保留时间	离子对	碰撞能量/V	透镜电压(V)
1	DMP	194.19	3.02	195.3/77.2 195.3/163.1	30 12	29
2	DMEP	282.3	3.29	283.4/59.1 283.4/149.2	12 18	67
3	DEP	222.24	5.44	223.3/149.3 223.3/177.0	10 10	26
4	DEEP	310.3	5.54	311.4/73.3 311.4/221.1	12 5	67
5	DAP	246.27	6.63	247.3/41.5 247.3/189.2	16 7	31
6	DIPrP	250.29	7.55	251.2/121.1 251.2/149.1	31 15	33
7	DPrP	250.29	7.77	251.2/149.1 251.2/191.1	15 5	49
8	DPhP	318.33	8.52	319.4/225.2 319.4/301.0	5 11	70
9	BBP	312.36	9.41	313.3/91.2 313.3/149.1	28 13	45
10	DIBP	278.35	9.43	279.4/149.1 279.4/205.1	16 5	41
11	DBP	278.35	9.55	279.4/149.1 279.4/205.1	15 5	34
12	DBEP	366.45	9.55	367.4/101.1 367.4/249.3	12 5	76
13	DIPP	306.4	10.72	307.4/71.4 307.4/121.0	14 35	44
14	DPP	306.4	10.9	307.4/149.1 307.4/219.2	15 5	44
15	DCHP	330.43	10.92	331.4/149.1 331.4/167.0	24 13	44
16	BMPP	334.43	11.59	335.5/167.2 335.5/251.4	22 10	43
17	DHXP	334.45	11.98	335.5/149.1 335.5/233.3	5 5	45
18	DHP	362.51	12.83	363.4/149.3 363.4/247.3	18 5	51
19	DEHP	390.56	13.27	391.3/121.0 391.3/149.2	39 19	51
20	DNOP	390.56	13.49	391.3/167.0 391.3/261.4	12 5	51
21	DINP	418.62	14.1	419.3/149.1 419.3/275.1	7 7	58
22	DIDP	446.66	14.22	447.4/141.1 447.4/149.0	10 10	56

3. 色谱图分离结果

本实验选择的色谱条件可以对 22 个邻苯二甲酸酯化合物进行良好分离。详见图 2。

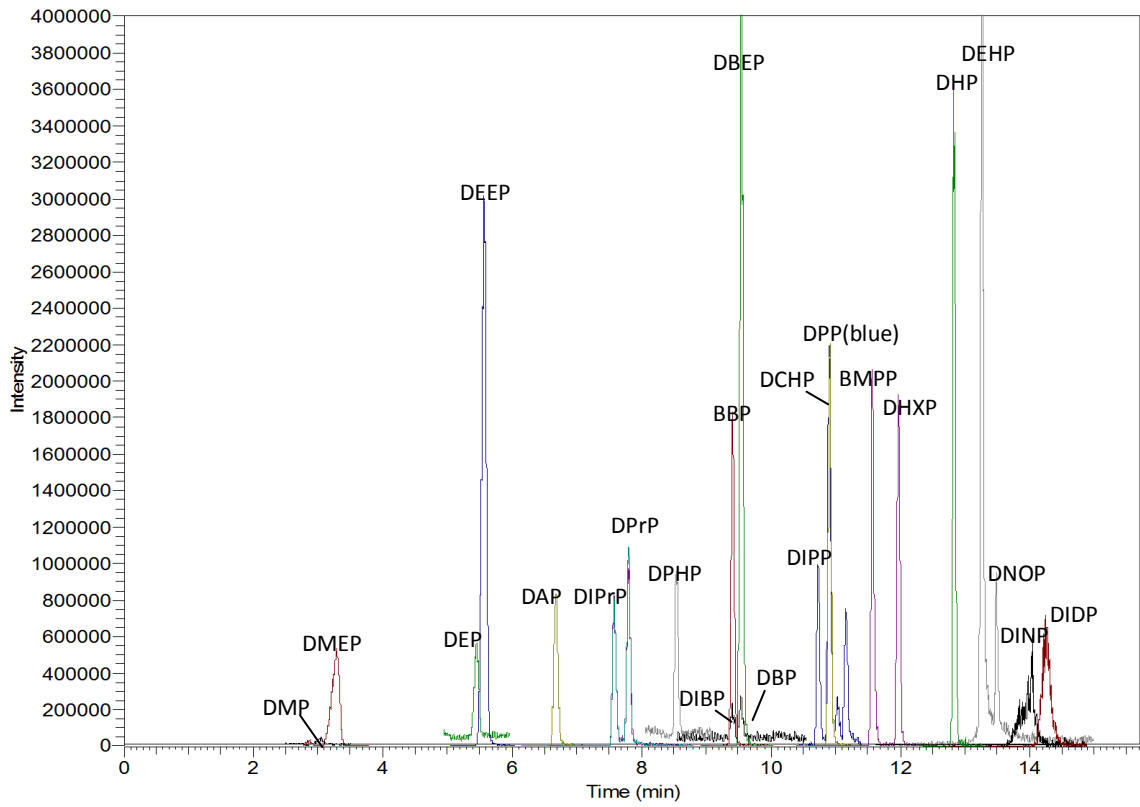


图 2 浓度为 1ppm 的 16 种邻苯二甲酸酯的选择离子图（扣除空白背景）