

食品中塑化剂的 GC-MS 分析

摘要: 本文以 GB/T21911-2008 为主要参考依据,建立了食品中 14 种邻苯二甲酸酯类化合物的 GC-MS 分析方法。采用液液萃取法提取样品中目标物,提取液直接上 GC-MS 分析测定,采用选择离子监测模式扫描,外标法定量。各目标物在 0.4ug/ml ~ 8ug/ml 线性范围内均有良好的线性关系,回收率和精密度良好,检出限满足国标要求。

关键词: 塑化剂, 邻苯二甲酸酯, GC-MS, 外标法

近期,台湾发生的“食品中添加塑化剂”事件引起了人们的关注和重视。不法商家为追求利益将其代替“起云剂”加入各种饮料中。塑化剂即邻苯二甲酸酯类化合物,又称酞酸酯,缩写 PAEs,研究表明,PAEs 具有雌激素的特征及抗雄激素生物效应,会干扰动物和人体正常的内分泌功能,引起动物与人体内分泌系统紊乱,在体内长期积累会导致畸形、癌变和突变。PAEs 可通过饮水、进食、皮肤接触和呼吸等途径进入人体[4],这类化合物已成为全球性的主要环境有机污染物。由于邻苯二甲酸酯的广泛存在以及对人体的危害[5-7],使得对 PAEs 的研究与控制受到世界各国的普遍重视。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气质联用仪 GC-MS3100 (北京东西分析仪器有限公司产品)。

涡旋振荡器,超声波仪,分析天平(感量 0.0001g)。

14 种邻苯二甲酸酯标准品: 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), 邻苯二甲酸二己酯 (DHXP), 邻苯二甲酸丁基苄酯 (BBP), 邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯 (DBEP), 邻苯二甲酸二环己基酯 (DCHP), 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP), 邻苯二甲酸二苯酯, 邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)。

正己烷(色谱纯)

1.2 标准溶液配制

1.2.1 标准储备液

称取上述各种标准品(精确至 0.0001g),用正己烷配制成 2000mg/L 混合标准溶液,于 4℃ 冰箱中避光保存。

1.2.2 标准工作溶液

将标准储备液用正己烷稀释至浓度为 0.4, 1, 2, 4, 8mg/L 标准系列溶液待用。

1.3 样品处理

量取混合均匀饮料样品 5ml 置于具塞玻璃试管中, 加入 2ml 正己烷, 涡旋振荡 1min, 然后超声波超声 5min, 取上层清液于小样品瓶中, 进 GC-MS 分析。

1.4 分析条件

色谱条件: Equity-5™ (30m×0.25mm×0.25μm)石英毛细管柱, 柱前压 100KPa, 载气流速 1ml/min, 吹扫流量: 2ml/min, 进样口 280℃, 柱温: 60℃保持 1min, 以 20℃/min 升至 220℃,保持 1min; 然后以 5℃/min 升至 290℃保持 3min。不分流进样, 分流比 30: 1。

质谱条件: EI 源, 电子能量 70eV, 离子源 200℃, 接口 280℃, 溶剂延迟: 6min。扫描方式: 全扫描定性, 扫描范围: 44.5~400u, 扫描周期: 0.6s, 倍增器高压: 900V; 选择离子扫描定量, 定量离子见表 1。

表 1 邻苯二甲酸酯类化合物定量和定性选择离子表

序号	中文名称	保留时间	英文简称	定量离子	辅助定量离子	CAS 号
1	邻苯二甲酸二甲酯	7.46	DMP	163	77,135	131-11-3
2	邻苯二甲酸二乙酯	8.42	DEP	149	177	84-66-2
3	邻苯二甲酸二异丁酯	10.24	DIBP	149	223	84-69-5
4	邻苯二甲酸二丁酯	10.97	DBP	149	223,205	84-74-2
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	11.31	DMEP	59	149,104	117-82-8
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	12.01	BMPP	149	85,251	146-50-9
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	12.32	DEEP	45	72,149	605-54-9
8	邻苯二甲酸二己酯	14.66	DHXP	149	251,233	84-75-3
9	邻苯二甲酸丁基苄酯	14.80	BBP	149	91,206	85-68-7
10	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	16.14	DBEP	149	101,193	117-83-9
11	邻苯二甲酸二环己基酯	16.76	DCHP	149	167,249	84-61-7
12	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	16.99	DEHP	149	167,279	117-81-7
13	邻苯二甲酸二苯酯	17.12	—	225	77	84-62-8
14	邻苯二甲酸二正辛酯	19.28	DNOP	149	279	117-84-0

2 实验结果

2.1 标准样品谱图

14 种邻苯二甲酸酯出峰顺序依次为: 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), 邻苯二甲酸二己酯 (DHXP), 邻苯二甲酸丁基苄酯 (BBP), 邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯 (DBEP), 邻苯二甲酸二环己基酯 (DCHP), 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP), 邻苯二甲酸二苯酯, 邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)。

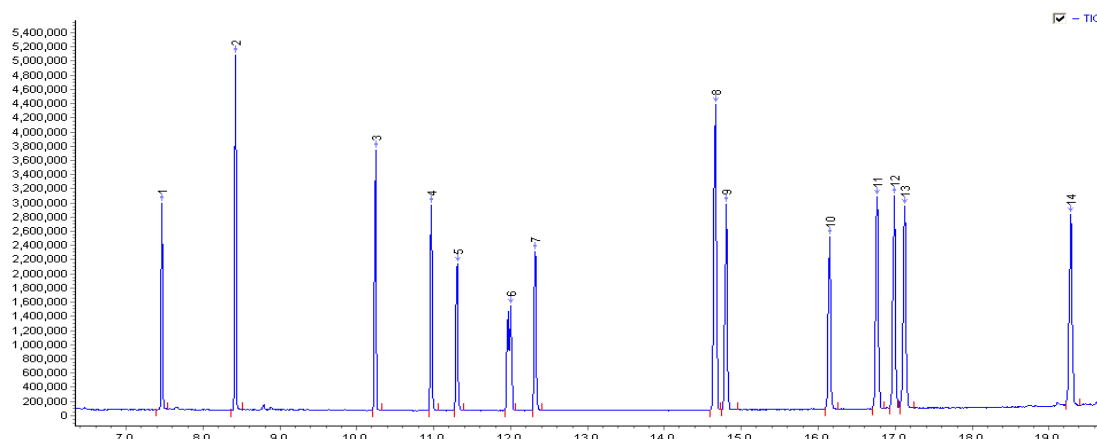


图1 邻苯二甲酸酯混合标准溶液全扫描 TIC 图(8ug/ml)

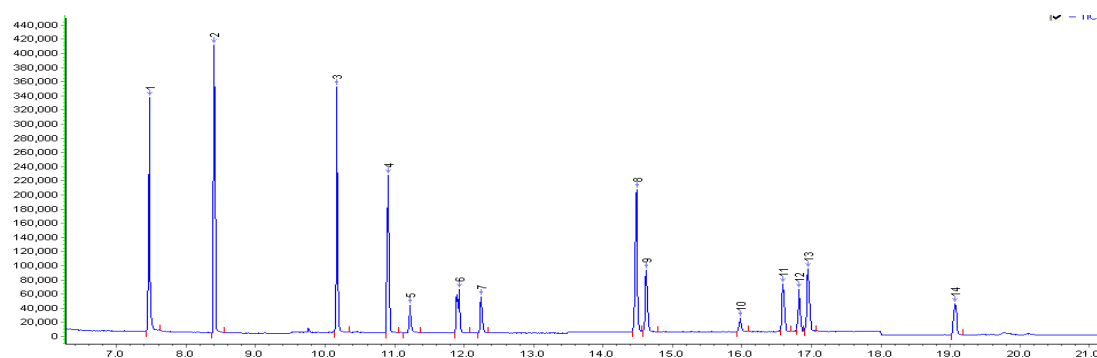


图2 邻苯二甲酸酯混合标准溶液 SIM 扫描 TIC 图(1ug/ml)

2.2 标准曲线

配制系列混合标准溶液，按照上述方法进行 GC-MS 进行分析，以浓度为横坐标，定量离子峰面积为纵坐标建立标准工作曲线，曲线方程及线性相关系数见表 2。

表 2 邻苯二甲酸酯类化合物标准曲线方程及相关参数

序号	中文名称	线性范围 (ug/ml)	线性相关系数	线性方程
1	邻苯二甲酸二甲酯	0.4~8.0	0.9992	$y = 407896x + 98115$
2	邻苯二甲酸二乙酯	0.4~8.0	0.9995	$y = 441820x + 152402$
3	邻苯二甲酸二异丁酯	0.4~8.0	0.9990	$y = 381675x + 142877$
4	邻苯二甲酸二丁酯	0.4~8.0	0.9989	$y = 280977x + 111688$
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	0.4~8.0	0.9998	$y = 65424x - 2346$
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	0.4~8.0	0.9988	$y = 133936x + 25435$
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	0.4~8.0	0.9991	$y = 41740x - 3145$
8	邻苯二甲酸二己酯	0.4~8.0	0.9987	$y = 420309x + 92596$
9	邻苯二甲酸丁基苄酯	0.4~8.0	0.9989	$y = 96083x + 23669$
10	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	0.4~8.0	0.9993	$y = 37542x - 6827$
11	邻苯二甲酸二环己基酯	0.4~8.0	0.9994	$y = 141106x + 3340$
12	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	0.4~8.0	0.9987	$y = 100739x + 22442$
13	邻苯二甲酸二苯酯	0.4~8.0	0.9989	$y = 221224x + 14424$
14	邻苯二甲酸二正辛酯	0.4~8.0	0.9996	$y = 168344x - 25633$

2.3 回收率实验

量取 5ml 饮料样品，加入一定量邻苯二甲酸酯混标溶液，每个浓度进行三个平行试验，按照上述方法进行前处理，测定回收率，结果如下表。

表 3 回收率分析结果

化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率 (%)			平均值
邻苯二甲酸二甲酯	0.40	77	80	83	80
	0.80	82	79	85	82
邻苯二甲酸二乙酯	0.40	69	75	70	71
	0.80	70	79	75	74
邻苯二甲酸二异丁酯	0.40	101	90	105	98
	0.80	106	95	105	102
邻苯二甲酸二丁酯	0.40	88	86	81	85
	0.80	81	89	84	84
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	0.4	70	65	73	69
	0.8	72	75	69	72
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	0.4	89	85	80	85
	0.8	90	89	81	86
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	0.4	87	93	82	87
	0.8	90	85	92	89
邻苯二甲酸二己酯	0.4	102	94	107	101
	0.8	103	98	97	99
邻苯二甲酸丁基苄酯	0.4	95	89	101	95
	0.8	105	93	104	100
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	0.4	85	91	80	85
	0.8	90	82	87	86
邻苯二甲酸二环己基酯	0.4	96	89	90	91
	0.8	89	95	85	90
邻苯二甲酸二苯酯	0.4	81	89	79	83
	0.8	80	90	84	84
邻苯二甲酸二正辛酯	0.4	91	85	96	90
	0.8	94	83	90	89

2.4 样品测试

按照 1.3 所述方法对样品进行前处理，分析结果见表 4。

表 4 实际样品测定结果

序号	化合物名称	样品分析结果 (mg/kg)		
		葡萄汁	运动饮料	茶饮料
1	邻苯二甲酸二甲酯	N.D	N.D	0.06
2	邻苯二甲酸二乙酯	N.D	N.D	N.D
3	邻苯二甲酸二异丁酯	N.D	N.D	N.D
4	邻苯二甲酸二丁酯	N.D	N.D	N.D
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	N.D	N.D	N.D
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	N.D	N.D	N.D
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	N.D	N.D	N.D
8	邻苯二甲酸二己酯	N.D	0.09	N.D
9	邻苯二甲酸丁基苄酯	N.D	N.D	N.D
10	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	N.D	N.D	N.D
11	邻苯二甲酸二环己基酯	N.D	N.D	N.D
12	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	0.10	N.D	N.D
13	邻苯二甲酸二苯酯	N.D	N.D	N.D
14	邻苯二甲酸二正辛酯	N.D	N.D	N.D

N.D—代表未检出

2.5 结论

该方法简便、快速，可同时检测 14 种邻苯二甲酸酯类化合物，在测定浓度范围内线性关系良好，回收率和精密度良好，实验结果表明，GC-MS3100 可满足此方面的分析测试工作。

附：部分邻苯二甲酸酯化合物的质谱图及检索结果

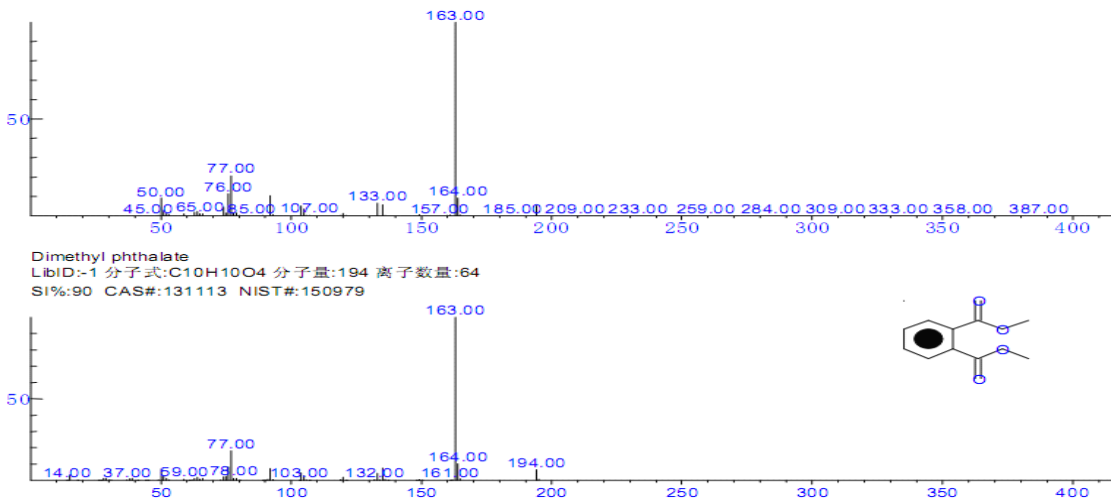


图 3 邻苯二甲酸二甲酯质谱图及检索结果

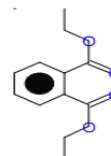
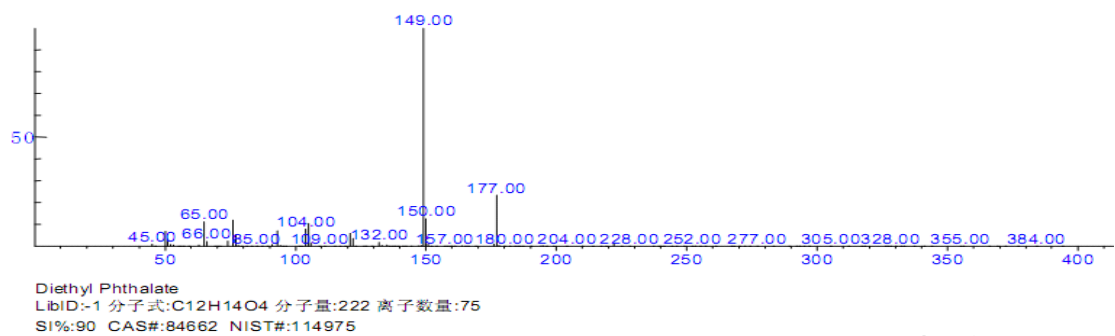


图4 邻苯二甲酸二乙酯质谱图及检索结果

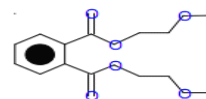
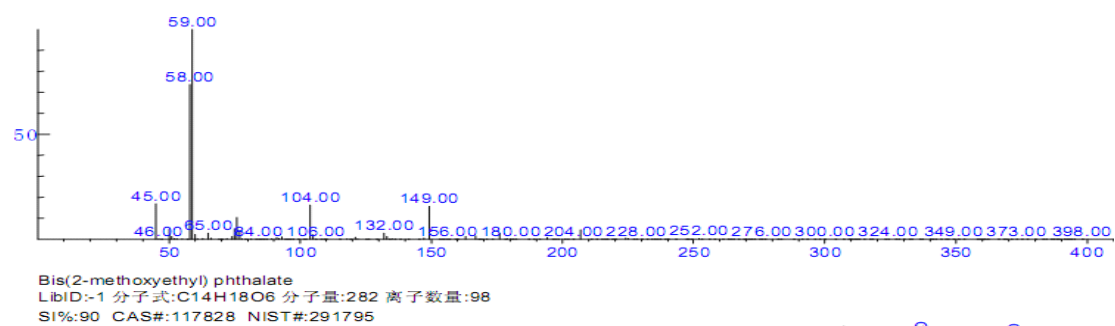


图5 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯质谱图及检索结果

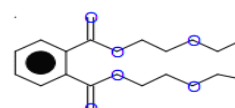
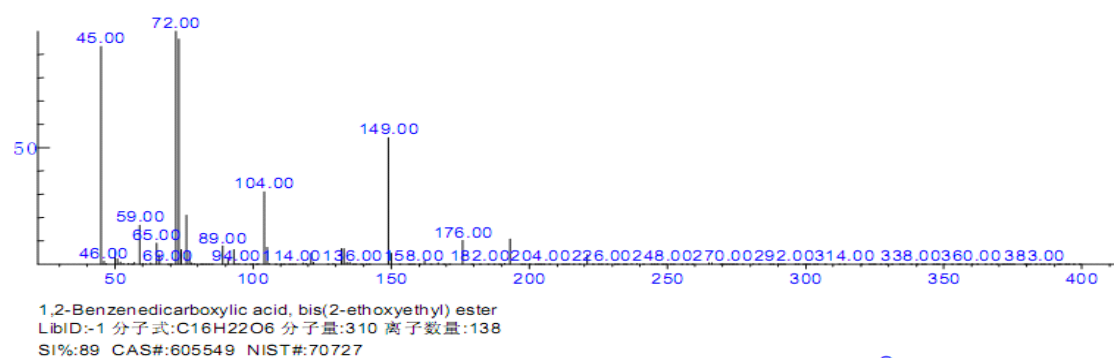


图6 邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯质谱图及检索结果

注：

该方法能完成 GB/T21911-200814 中规定的 16 种邻苯二甲酸酯类化合物。因邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二壬酯两个化合物标样未购到，本项目仅给出 14 种邻苯二甲酸酯类化合物的结果。邻苯二甲酸二戊酯约在 13 分钟出峰，邻苯二甲酸二壬酯约在 20 分钟出峰，从谱图看，两个化合物与其他组分完全分离。因此该方法完全满足标准要求。