



不同基质食品中邻苯二甲酸酯的检测的系统解决方案

随着现代食品工业的发展，人们为了增加食品的风味、改善色泽和延长货架期等，采用了多种现代食品加工技术，但是不幸的是，由于种种原因，在某些食品加工过程中使用了危害人们健康的物质，比如最近出现的食品中添加“塑化剂”邻苯二甲酸酯类物质。

以往，由于人们对邻苯二甲酸酯类的安全性认识不足，多种食品都涉嫌“被添加”。博纳艾杰尔科技根据不同食品基质的具体情况，开发了一系列的检测方案，以供大家参考。

相关产品及技术咨询请拨打客服热线 400-606-8099 或 E-mail 至 service@agela.com.cn，博纳艾杰尔竭诚为您服务！

1. 水性样品

此类样品包括瓶装纯净水、矿泉水，茶、果汁和功能饮料等；某些可水溶解的固体样品可以先制成水溶液，然后全部作为待处理液，如无脂糖果。推荐前处理柱为 Cleanert DEHP (500mg/6mL)。

样品处理：取 10mL 样品，进行固相萃取富集处理。

固相萃取方法：

活化：5mL 甲醇、5mL 水

上样：10mL 水性样品

淋洗：5mL 5% 甲醇水，真空抽干 20min。

洗脱：5mL 甲醇

检测：将洗脱液用氮气吹干后，以 1mL 甲醇定容，然后用液相色谱法检测。

说明：此法多适用于配套液相色谱检测，当样品中邻苯二甲酸酯类的含量较低时，需要采用固相萃取富集才能检测的情况。

一般来说，对于此类样品，可以采用正己烷液液萃取的办法，用 GC/MS（灵敏度较高）直接检测。

2. 低脂液体样品

此类样品包含液态奶制品、果酱、糖浆等。推荐前处理产品为 Cleanert MAS-PAE 管。

样品处理：向玻璃离心管中加入 2mL 样品，然后加入 4mL 乙腈：甲基叔丁基醚（9:1, V/V），将离心管涡旋 2min，最后加入 Cleanert MAS-PAE 填料，再将离心管涡旋振荡 2min 后，以 4000rpm 的转速离心 5min，取上清液，以邻苯二甲酸酯检测专用针式过滤器过滤后，待检。

检测：GC/MS 检测。

3. 低脂固体食品

此类样品包括奶粉、饼干、糕点、果冻、奶糖等，推荐产品为 Cleanert MAS-PAE 管。

样品处理：取 1g 已制成粉末状的样品，2mL 水，加入到 Cleanert MAS-PAE 离心管中，然后加入 4mL 乙腈：甲基叔丁基醚（9:1, V/V），将离心管涡旋 2min，最后加入 Cleanert MAS-PAE 填料，再将离心管涡旋振荡 2min 后，以 4000rpm 的转速离心 5min，取上清液，以邻苯二甲酸酯检测专用针式过滤器过滤后，待检。



检测：GC/MS 检测。

4. 高脂样品

此类样品包括植物油脂、动物油脂、奶酪、动物组织性食品等，推荐前处理柱为 Cleanert PAE。

4.1 动植物油脂样品的处理：

取 0.2g 样品，用 1mL 正己烷溶解，作为待净化液。

固相萃取方法：

活化：5mL 正己烷

上样：全部待净化液

淋洗：7mL 正己烷

洗脱：3mL 乙酸乙酯：正己烷（50:50，v/v），洗脱 2 次，合并洗脱液。

40℃氮吹至近干（目视只剩少许粘稠油状物体），加入 1mL 乙腈反萃取，涡旋振荡 3min，以 4000rpm 转速，离心 5min，轻轻地将上清液倒入 2mL 玻璃样品瓶中，作为待检液。

检测：GC/MS 检测。

4.2 其他样品的处理

取样品 0.5g，以 5mL 正己烷于密封玻璃瓶中超声提取，然后以 4000rpm 转速，离心 5min，取上清液作为待净化液。若样品中含有水，视情况加入适量无水硫酸钠后，再进行上述操作。

固相萃取方法：

活化：5mL 正己烷

上样：全部待净化液

淋洗：3mL 正己烷

洗脱：3mL 乙酸乙酯：正己烷（50:50，v/v），洗脱 2 次，合并洗脱液。

40℃氮吹至近干（目视只剩少许粘稠油状物体），加入 1mL 乙腈反萃取，涡旋振荡 3min，以 4000rpm 转速，离心 5min，轻轻地将上清液倒入 2mL 样品瓶中，作为待检液。

检测：GC/MS 检测。

5. 复杂样品

此类样品多为油水混合态，同时添加有多种风味物质，成分比较复杂，包括方便面调味包，酱油、醋、用来调味的其它酱汁等。根据样品中的脂肪含量，对于高脂样品推荐前处理柱为 Cleanert PAE-C 柱，对于低脂样品推荐使用 Cleanert MAS-PAEc 管。

5.1 以 Cleanert PAE-C 柱进行样品处理，以方便面调味包为例：

取 0.5g 样品，加入 5mL 正己烷，涡旋振荡 3min 后，再加入 500mg 无水硫酸钠，涡旋振荡 3min 后，以 4000rpm 转速，离心 5min，取全部上清液作为待净化液。

天津市开发区西区南大街 179 号 网址：www.agela.com.cn

E-mail: service@agela.com.cn 客服热线：400-606-8099

No:00001



固相萃取方法:

活化: 5mL 正己烷

上样: 全部待净化液

淋洗: 3mL 正己烷

洗脱: 3mL 乙酸乙酯: 正己烷: 甲苯 (50:40:10, v/v), 洗脱 2 次, 合并洗脱液。

40℃氮吹至近干(目视只剩少许粘稠油状物体), 加入 1mL 乙腈反萃取, 涡旋振荡 3min, 以 4000rpm 转速, 离心 5min, 轻轻地将上清液倒入 2mL 样品瓶中, 作为待检液。

检测: GC/MS 检测。

5.2 以 Cleanert MAS-PAEc 管进行样品前处理, 以酱油为例

样品处理: 向 Cleanert MAS-PAE 离心管中加入 2mL 样品, 然后加入 4mL 乙腈: 甲苯 (9:1, V/V), 将离心管涡旋 2min, 最后加入 Cleanert MAS-PAEc 填料, 再将离心管涡旋振荡 2min 后, 以 4000rpm 的转速离心 5min, 取上清液, 以邻苯二甲酸酯检测专用针式过滤器过滤后, 待检。

检测: GC/MS 检测。

附件一:

高效液相色谱法检测 15 种邻苯二甲酸酯的含量

色谱柱: Agela Venusil XBP C8-L, 4.6×250mm, 5μm, 150Å (订货号: VX852505-L)

流动相: A: 水, B: 甲醇: 乙腈=50:50

Time/min	A/%	B/%
0	60	40
2	50	50
10	40	60
12	30	70
20	30	70
31	0	100
40	0	100
40.01	60	40

流 速: 1.0 mL/min

波 长: 242 nm

进样量: 5 μL (100ppm), 50μL (10ppm)

样 品: 15 种邻苯二甲酸酯

浓 度: 100 ppm (正己烷), 10 ppm (40%流动相 A)

溶 剂: 正己烷 /40%流动相 A

柱 温: 30℃

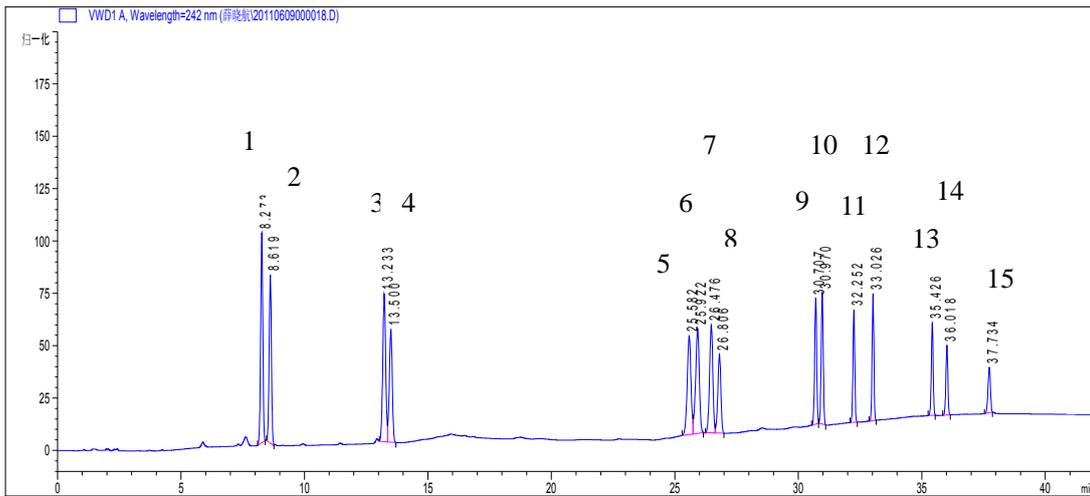


图1 邻苯二甲酸酯标准品HPLC色谱图(样品浓度: 10ppm)

(邻苯二甲酸二甲酯 DMP, 邻苯二甲酸二乙酯 DEP, 邻苯二甲酸二正丁酯 DBP, 邻苯二甲酸二辛酯 DEHP, 邻苯二甲酸丁苄酯 BBP, 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 DEHP, 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 DMEP, 邻苯二甲酸二丁氧基乙酯 DBEP, 邻苯二甲酸二戊酯 DPP, 邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 BMPP, 邻苯二甲酸二乙氧基乙酯 DEEP, 邻苯二甲酸二环己酯 DCHP, 邻苯二甲酸二异丁酯 DIBP, 邻苯二甲酸二己酯 DNP, 邻苯二甲酸二壬酯 DINP)

结论: Agela Venusil XBP C8-L 色谱柱能够较好的分离 15 种邻苯二甲酸酯类物质, 分离度较好, 完全满足 LC 检测 15 种邻苯二甲酸酯类物质的含量。由于条件所限, 笔者手头上只有 15 种邻苯二甲酸酯物质, 所做实验, 供大家参考。

附件二

气质联用法检测 15 种邻苯二甲酸酯

仪器: Agilent 7890/5975 GC/MS

色谱条件:

色谱柱: DA-5MS 30m*0.25mm*0.25µm

进样口: 250°C, 不分流进样

程序升温: 50°C (1min) 20°C/min 220°C (1min) 5°C/min 280°C (4min)

进样量: 1µL

流速: 1 mL/min

质谱条件:

接口温度: 280°C

电离方式: EI

电离能量: 70eV

溶剂延迟: 7min

监测方式: SIM 模式, 监测离子见下表

序号	保留时间	中文名称	英文缩写	SIM 离子
----	------	------	------	--------



	/min			
1	8.265	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	163、77
2	9.135	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	149、177
3	10.888	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	149、223
4	11.637	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	149、223
5	11.979	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	59、149、193
6	12.72	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP	149、251
7	13.044	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	45、72
8	13.41	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	149、237
9	15.552	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	104、149、76
10	15.694	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	149、91
11	17.153	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	149、223
12	17.81	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	149、167
13	18.056	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	149、167
14	20.444	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	149、279
15	22.98	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	57、149、71

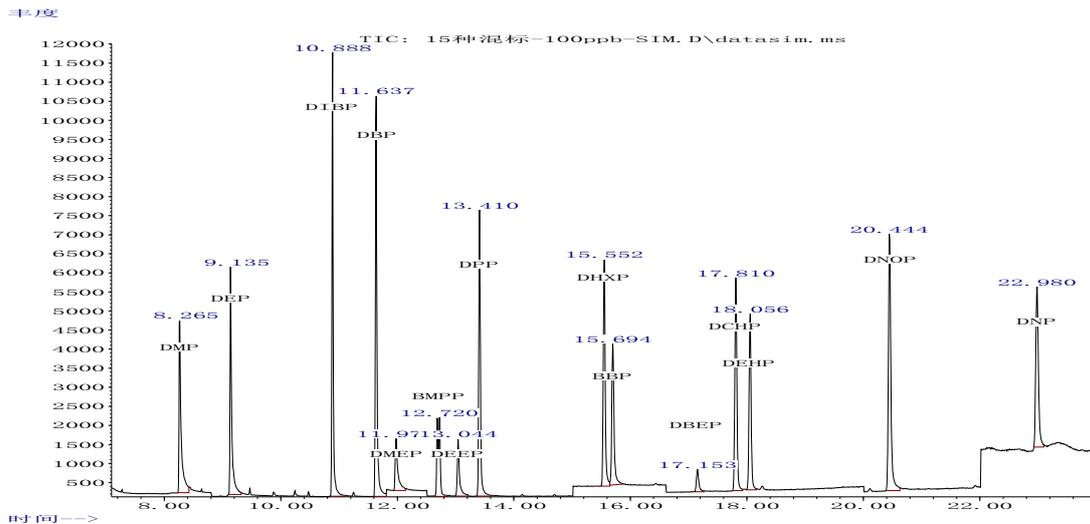


图 2、15 种邻苯二甲酸酯（50ppb）的 GC-MS 图

结论：Agela DA-5MS 气相色谱柱能够很好的分离 15 种邻苯二甲酸酯类物质，完全满足 15 种邻苯二甲酸酯类物质的几十 ppb 级含量的定量测定。由于条件所限，笔者手头上只有 15 种邻苯二甲酸酯物质，所做实验，供大家参考

附件三

牛奶中 15 种邻苯二甲酸酯的添加回收率

按正文第 2 项方法进行某种牛奶的添加回收率实验，得到的数据如下：

表 1、某种牛奶中添加 15 种邻苯二甲酸酯(在样品中的浓度为 50 μ g/L)的回收率结果列表



序号	保留时间 /min	中文名称	英文缩写	回收率
1	8.337	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	87.82%
2	9.214	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	72.31%
3	10.996	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	81.97%
4	11.759	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	77.33%
5	12.11	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	83.87%
6	12.864	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP	83.83%
7	13.201	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	109.08%
8	13.576	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	86.36%
9	15.757	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	84.67%
10	15.923	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	98.33%
11	17.377	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	101.30%
12	18.041	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	92.47%
13	18.28	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	132.32%
14	20.718	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	89.73%
15	23.303	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	70.10%

某植物油中 15 种邻苯二甲酸酯的添加回收率

按正文第 4.1 项方法进行某种牛奶的添加回收率实验，得到的数据如下：

表 2、某植物油中添加 15 种邻苯二甲酸酯(在样品中的浓度为 500 μ g/L)的回收率结果列表

序号	保留时间 /min	中文名称	英文缩写	回收率
1	8.308	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	149.97%
2	9.185	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	93.49%
3	10.96	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	125.70%
4	11.716	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	136.89%
5	12.064	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	90.84%
6	12.778	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP	82.29%
7	13.144	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	106.38%
8	13.518	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	88.14%
9	15.686	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	75.32%
10	15.844	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	89.56%
11	17.295	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	105.05%
12	17.967	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	72.94%
13	18.206	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	124.27%
14	20.625	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	78.19%
15	23.297	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	75.27%