

# 气相色谱质谱法测定白酒中 19 种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量

GCMS-133

**摘要:** 本文利用岛津 GCMS-QP2010Ultra 仪器建立了一种快速测定白酒中 19 种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的方法。白酒经水浴加热去除酒精, 使用正己烷提取后进样分析。结果显示, 方法在 0.01~2.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内线性良好, 相关系数均大于 0.996, 以 3 倍信噪比计算检出限为 0.23~25.65  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 各组分峰面积 RSD<5% (n=5), 样品加标平均回收率为 70%~125%。该方法前处理简单、成本较低、分析速度快, 适合白酒中 19 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的实时监测。

**关键词:** 气相色谱质谱联用仪白酒增塑剂 邻苯二甲酸酯

增塑剂是一种增加材料柔软性或使其液化的非食品添加剂, 使用最普遍的是邻苯二甲酸酯类化合物。由于该类物质具脂溶性, 物理结合于 PVC 分子上, 因此随时间推移, 可不断挥发并迁至环境及食品中。

常见的邻苯二甲酸酯类化合物有 8 种。DBP、DEHP、DMP 及 DEP 因具有定香功能而常用于化妆品与保养品中; DEHP、DINP、BBP、DIDP、DBP、DNOP 等 6 种, 则常用来软化塑料材料。6 种增塑剂中, DEHP 毒性被公认为最强, 被国际癌症研究机构 (IARC) 认定为 2B 等级 (同级的还有 DDT 等), 毒性主要为抗雄激素活性、诱变性和致癌性、内分泌毒性及免疫毒性。欧盟、美国、日本等先后将其列入“优先控制污染物名单”, 并建立相应法规、规范, 以减少对人类的危害。

饮料酒尤其是我国白酒, 因酒精度较高, 是邻苯二甲酸酯类增塑剂的良好“溶剂”。在白酒生产、运输及贮存过程中接触到塑料制品 (原料堆积发酵时覆盖的塑料薄膜、储酒容器、盖内的塑料垫圈、塑料管道等), 以及新工艺白酒和配制酒生产中使用香精、香料等添加剂, 均有可能引入污染。

本文利用岛津 GCMS-QP2010Ultra 仪器建立了一种白酒产品中 19 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的快速检测方法, 该方法操作简单, 灵敏度高。

## 结果与讨论

### 2.1 标准谱图

19 种 PAEs 混标溶液 TIC&MC 图如图 1 所示, 特征碎片离子见表 1。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪

### 1.2 分析条件

载气: 氦气

载气控制方式: 恒线速度 (37.0 cm/sec)

进样口温度: 250°C

进样方式: 不分流 (1min)

色谱柱: Intercap-5 MS/Sil,

30m  $\times$  0.25mm  $\times$  0.25 $\mu\text{m}$

柱温程序: 90°C (1min)  $\rightarrow$  15°C/min  $\rightarrow$  200°C (2min)

$\rightarrow$  5°C/min  $\rightarrow$  240°C (5min)  $\rightarrow$  5°C/min  $\rightarrow$  250°C (5min)

$\rightarrow$  25°C/min  $\rightarrow$  300°C (4min)

接口温度: 280°C

离子源温度: 230°C

采集方式: SIM (定量及定性离子见表 1)

### 1.3 样品前处理

准确移取 10 mL 白酒样品至 25 mL 具塞试管中, 85°C 水浴 30 min (期间振荡混匀数次) 后冷却至室温, 向其中准确加入 2 mL 正己烷, 涡旋振荡 1 min, 静置分层, 取上层进样分析。

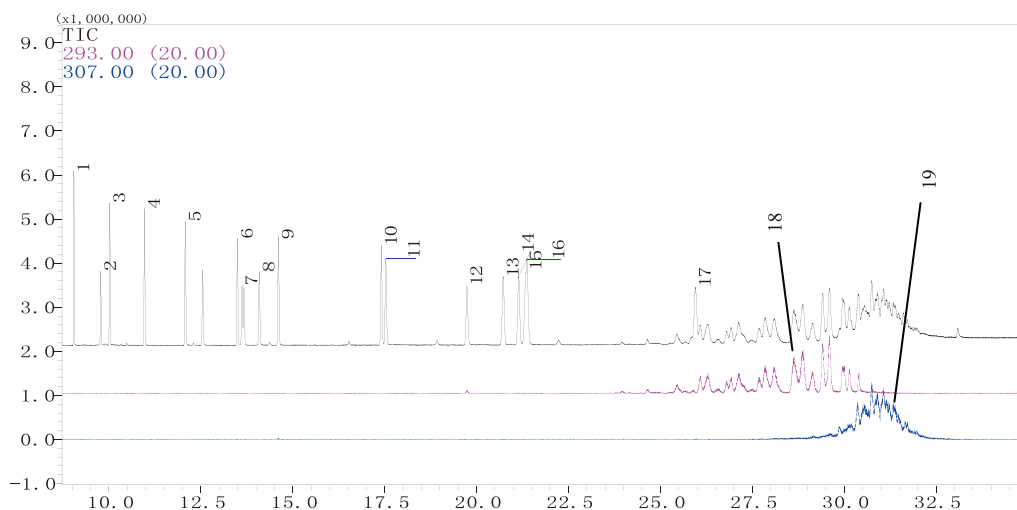


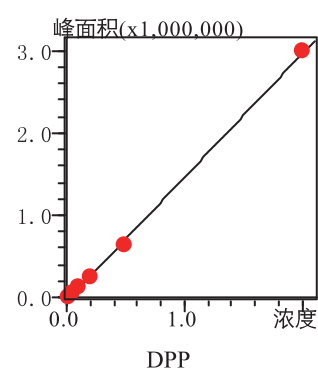
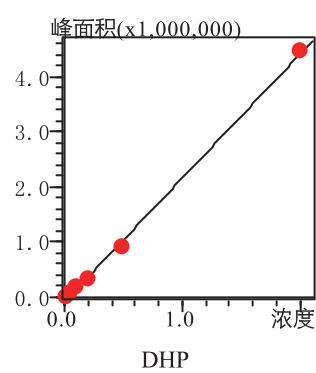
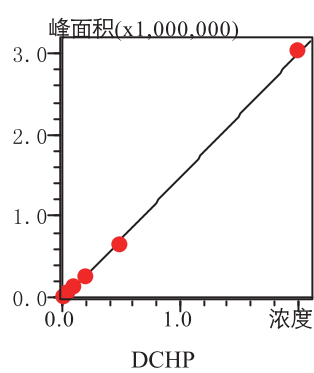
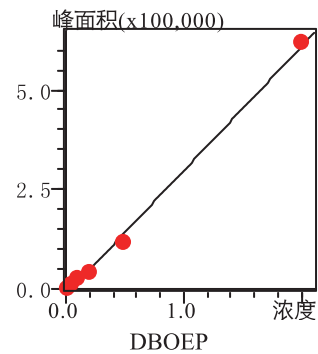
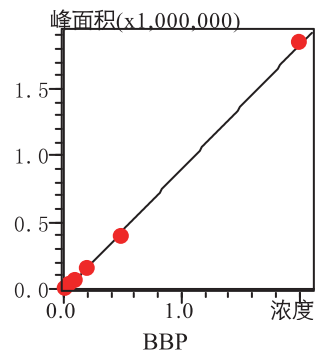
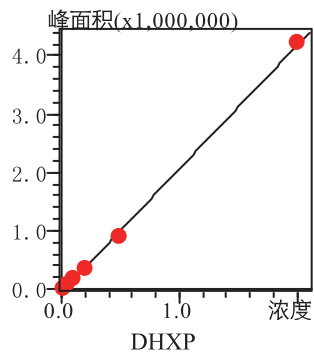
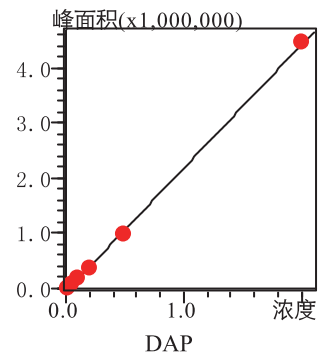
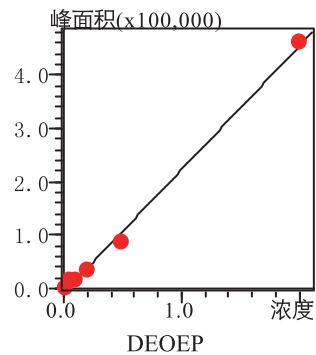
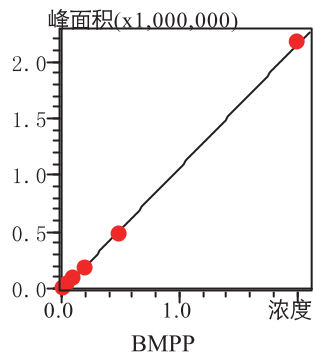
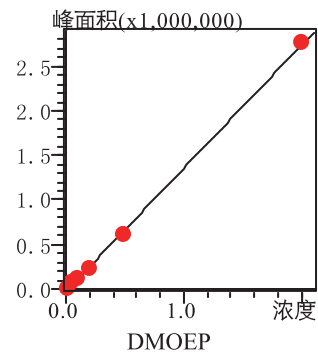
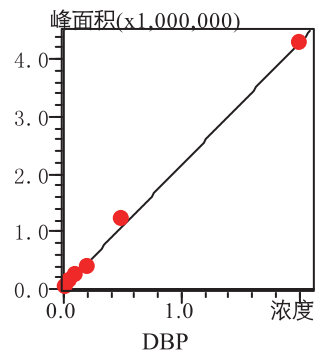
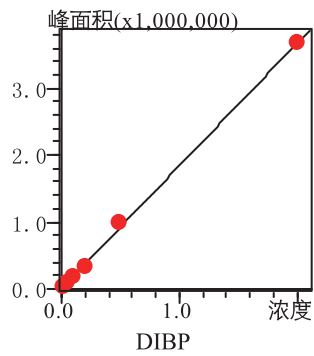
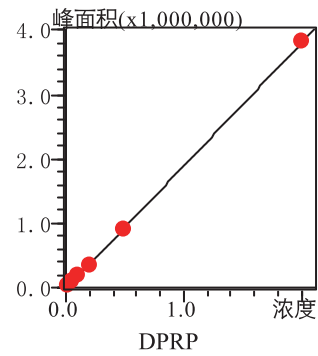
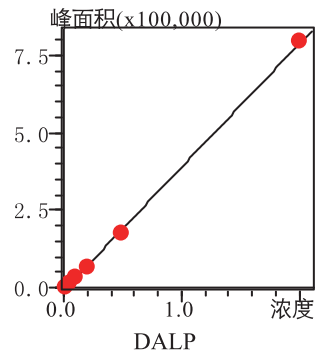
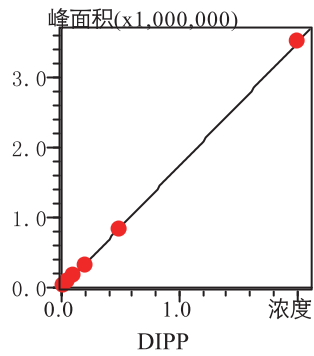
图 1 19 种 PAEs TIC 图 (2.00  $\mu\text{g/mL}$ )

表 1 19 种邻苯二甲酸酯类化合物特征碎片离子 ( m/z )

No.	中文名称	英文简称	定量离子	定性离子	定性离子
1	邻苯二甲酸二异丙酯	DIPP	149.00	105.00	150.00
2	邻苯二甲酸二烯丙酯	DALP	149.00	104.00	199.00
3	邻苯二甲酸二丙酯	DPRP	149.00	150.00	191.00
4	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	149.00	167.00	206.00
5	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	149.00	205.00	150.00
6	邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基) 酯	DMOEP	149.00	120.00	251.00
7	邻苯二甲酸二-(4-甲基-2-戊基) 酯	BMPP	149.00	120.00	251.00
8	邻苯二甲酸二(2-乙氧基乙基) 酯	DEOEP	149.00	209.00	150.00
9	邻苯二甲酸二戊酯	DAP	149.00	233.00	150.00
10	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	149.00	91.00	206.00
11	邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	149.00	176.00	57.00
12	邻苯二甲酸二(2-乙氧基乙基) 酯	DBOEP	149.00	167.00	249.00
13	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	149.00	57.00	265.00
14	邻苯二甲酸二环庚酯	DHP	149.00	77.00	226.00
15	邻苯二甲酸二苯酯	DPP	225.00	77.00	226.00
16	邻苯二甲酸二(2-乙基己基) 酯	DEHP	149.00	279.00	167.00
17	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	279.00	390.00	261.00
18	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	293.00	149.00	127.00
19	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	307.00	446.00	321.00

## 2.2 标准曲线

以正己烷为溶剂，配制 19 种邻苯二甲酸酯类混合标准溶液，浓度分别为 0.01、0.05、0.10、0.20、0.50、2.00  $\mu\text{g/mL}$ 。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合。各组分标准曲线如下所示。根据 0.01  $\mu\text{g/mL}$  标准溶液数据，计算仪器检出限（3 倍信噪比计算），检出限和标准曲线相关系数如下表 2 所示。



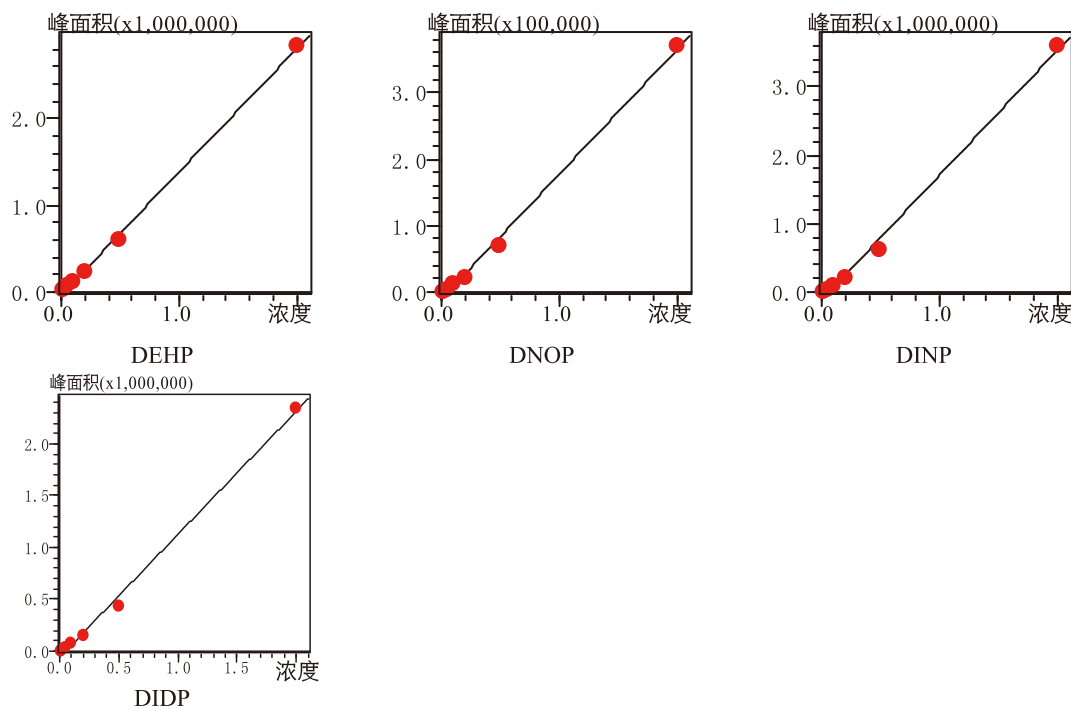


表 2 各组分相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	No.	组分名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	DIPP	0.9999	1.27	11	BBP	0.9994	0.61
2	DALP	0.9996	7.96	12	DBOEP	0.9980	5.10
3	DPRP	0.9999	1.33	13	DCHP	0.9992	0.59
4	DIBP	0.9997	1.05	14	DHP	0.9990	0.54
5	DBP	0.9994	0.52	15	DPP	0.9994	1.22
6	DMOEP	0.9997	0.43	16	DEHP	0.9993	0.31
7	BMPP	0.9996	1.10	17	DNOP	0.9983	8.29
8	DEOEP	0.9978	6.83	18	DINP	0.9971	20.64
9	DAP	0.9995	0.31	19	DIDP	0.9983	25.65
10	DHXP	0.9994	0.23				

### 2.3 重现性结果

选取某一加标后的白酒样品，依照前处理方法进行处理后，连续分析 5 次，各组分峰面积及 RSD% 见表 3。

表 3 重现性结果 (n=5)

No.	组分名称	峰面积					RSD (%)
		1	2	3	4	5	
1	DIPP	1201629	1255410	1227754	1206592	1258734	1.96
2	DALP	220089	227194	206819	207696	205624	2.10
3	DPRP	1311203	1364076	1331054	1309807	1309602	1.78
4	DIBP	1677805	1742349	1704867	1672861	1652788	2.05
5	DBP	2084117	2041117	2033520	2077327	2076589	1.52
6	DMOEP	1365951	1400029	1395144	1351007	1361490	1.57

7	BMPP	1054206	1081512	1089448	1057936	1058677	1.50
8	DEOEP	48458	51474	50767	48550	52679	3.67
9	DAP	2077950	2234364	2231512	2065539	2253245	1.74
10	DHXP	2230846	2290415	2280374	2202220	2283750	1.57
11	BBP	815639	835516	838439	809249	814065	1.63
12	DBOEP	258658	261541	261948	258601	254349	1.17
13	DCHP	1499223	1525205	1529848	1491125	1495412	1.19
14	DHP	2222244	2260032	2275156	2209611	2231564	1.20
15	DPP	1083055	1096320	1103919	1085920	1196778	3.88
16	DEHP	1390719	1420045	1431645	1382960	1397860	1.46
17	DNOP	177997	175108	174064	178167	178811	1.19
18	DINP	1696576	1651131	1691528	1672880	1690467	1.11
19	DIDP	1137657	1109239	1108361	1112346	1047716	3.01

#### 2.4 回收率

选取市售某种白酒进行回收率试验，加标浓度分别为 0.04、0.08 和 0.16  $\mu\text{g/mL}$ ，按照样品前处理方法平行制备 3 份，进样分析，各加标浓度 3 次平行平均回收率结果见表 4。

表 4 样品加标回收率结果 (%)

No.	名称	加标浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )		
		0.04	0.08	0.16
1	DIPP	70.61	70.87	79.37
2	DALP	72.20	70.69	80.51
3	DPRP	70.30	73.45	72.14
4	DIBP	97.72	81.27	77.74
5	DBP	100.21	86.06	81.44
6	DMOEP	125.36	109.17	103.25
7	BMPP	121.38	116.81	111.69
8	DEOEP	76.17	77.47	70.83
9	DAP	122.63	109.14	102.73
10	DHXP	123.14	119.24	119.11
11	BBP	113.23	86.14	75.82
12	DBOEP	110.55	81.24	79.08
13	DCHP	123.43	111.10	102.41
14	DHP	101.11	108.67	114.15
15	DPP	77.85	82.09	73.15
16	DEHP	112.10	112.42	114.53
17	DNOP	109.86	114.52	121.17
18	DINP	100.74	104.81	113.20
19	DIDP	100.31	73.46	108.93

#### 2.5 样品测定结果

选取市售某种白酒，依照前处理方法处理后进样分析，定量结果如下表 5 所示。

表 5 白酒样品定量结果

No.	名称	浓度 (μg/mL)
1	DIPP	N.D
2	DALP	N.D
3	DPRP	N.D
4	DIBP	0.007
5	DBP	0.025
6	DMOEP	N.D
7	BMPP	N.D
8	DEOEP	N.D
9	DAP	N.D
10	DHXP	0.047
11	BBP	N.D
12	DBOEP	N.D
13	DCHP	N.D
14	DHP	0.081
15	DPP	N.D
16	DEHP	0.075
17	DNOP	0.072
18	DINP	0.109
19	DIDP	N.D

注: N.D 表示未检出

## ■ 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪 ( GCMS-QP2010 Ultra ) 分析白酒中 19 种邻苯二甲酸酯类增塑剂, 方法操作简单, 在 0.01~2.00 μg/mL 标准曲线范围内线性良好, 仪器检出限为 0.23~25.65 μg/L (3 倍信噪比计算), 加标回收率平均值为 70%~125%。本方法可用于白酒中 19 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的快速检测。