

GCMS 法测定白酒中邻苯二甲酸酯类塑化剂含量

GCMS-135

摘要：本文建立了白酒中 15 种邻苯二甲酸酯类塑化剂的 GCMS 测定方法。该方法在 5~500 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，各种邻苯二甲酸酯标准曲线相关系数均大于 0.997，对 100 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续 6 针进样，峰面积的 RSD% 小于 8%。在 100 $\mu\text{g/kg}$ 的加标浓度下，加标回收率在 70~130% 之间，检出限均满足法规中邻苯二甲酸酯最大残留量的检测要求。

关键词：GCMS 白酒塑化剂

我国白酒文化历史悠久，白酒年消耗量巨大，达千万吨。但近日爆出的某品牌白酒中邻苯二甲酸酯类塑化剂超标 2 倍多的问题，又引发社会对整个白酒行业食品安全的严重担忧。

塑化剂是一种可以增加材料的柔软性或材料液化的添加剂，种类多达百余种，但使用得最普遍的是邻苯二甲酸酯类的化合物。据报道，此类化合物的毒性比三聚氰胺毒 20 倍，长期食用塑化剂超标的食品，会损害男性生殖能力，促使女性性早熟以及对免疫系统和消化系统造成伤害，甚至会毒害人类基因。

我国国家标准 GB/T 21911—2008 《食品中邻苯二甲酸酯的测定》规定，在不含油脂样品中各邻苯二甲酸酯类化合物的检出限为 0.05 mg/kg，在油脂样品中邻苯二甲酸酯类化合物的检出限为 1.5 mg/kg。卫生部《食品及食品添加剂中邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函》规定，塑化剂最大残留量为 0.3 mg/kg。

本文参考并改进国标前处理条件，先蒸去白酒中大量乙醇后，用正己烷对白酒中的邻苯二甲酸酯进行提取，震荡分层，取上层清液进行 GCMS 分析。该方法重现性良好，在 100 $\mu\text{g/kg}$ 的加标浓度下，加标回收率在 71.5~128% 之间。结果表明，采用选择离子监测(SIM)模式进行采集，能够有效降低基质干扰，提高检测灵敏度。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪

1.2 测定条件

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

色谱柱：Rtx-5Sil MS30m \times 0.25mm \times 0.25 μm

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1min)15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 220 $^{\circ}\text{C}$ (1min)5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 300 $^{\circ}\text{C}$ (1.5min)

载气控制方式：恒线速度

柱流量：1.0 mL/min

进样方式：不分流 (1 min)

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

■ 样品前处理

量取白酒试样 5.0 mL 于具塞比色管中，置于在 85 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热 30 min，取出放置冷却至室温后，加入 1 g 氯化钠 (优级纯)，2.0 mL 正己烷，加盖密封后在涡旋混合器上振荡提取 2 min，静置分层，取上层清液进行 GCMS 分析。

■ 结果与讨论

3.1 15 种邻苯二甲酸酯混合标准溶液色谱图

结果与讨论

3.1 15种邻苯二甲酸酯混合标准溶液色谱图

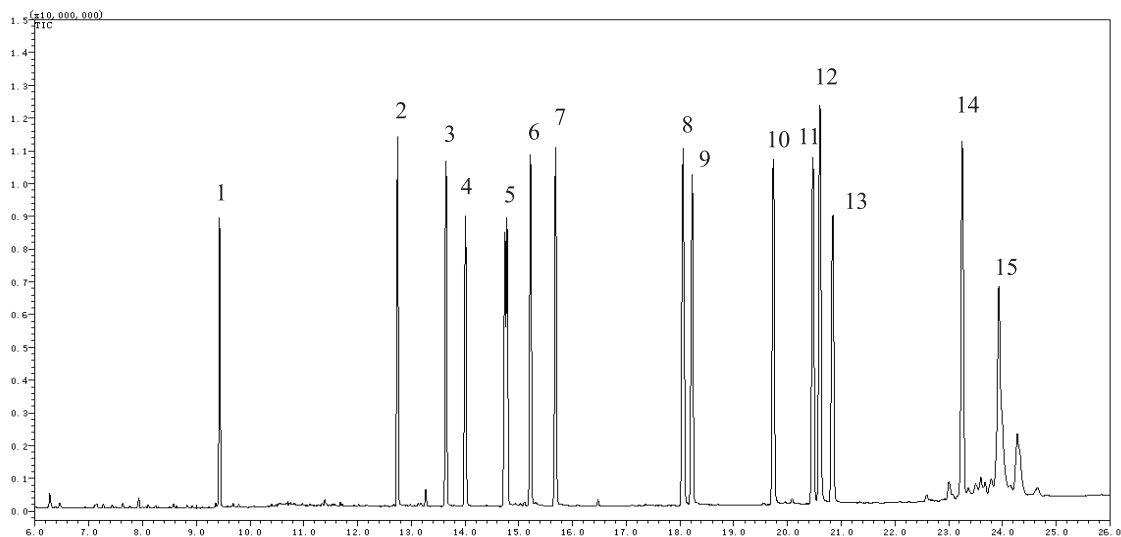


图1 15种邻苯二甲酸酯混合标准溶液的总离子流色谱图

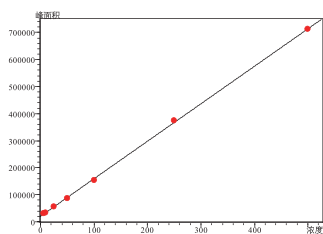
1 各化合物的保留时间和选择离子

序号	化合物名称	保留时间 (min)	特征离子 (m/z)
1	邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	9.436	163、77、194
2	邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	12.742	149、205、223
3	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	13.640	149、205、223
4	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 (DMEP)	14.003	149、59、104
5	邻苯二甲酸二-4-甲基-2-戊基酯 (BMPP)	14.738	149、251、167
6	邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯 (DEEP)	15.215	149、72、104
7	邻苯二甲酸二正戊酯 (DPP)	15.682	149、219、237
8	邻苯二甲酸二己酯 (DNHP)	18.051	149、251、233
9	邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)	18.218	149、91、206
10	邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯 (DBEP)	19.732	149、193、101
11	邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	20.468	149、167、249
12	邻苯二甲酸二-2-乙基己酯(DEHP)	20.601	149、167、279
13	邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)	20.831	225、77、153
14	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	23.252	279、261、167
15	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	23.940	293、149、167

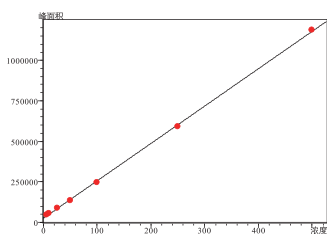
注：粗体显示为定量离子

3.2 标准曲线及检出限

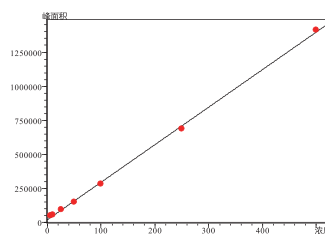
准确移取 15 种邻苯二甲酸酯混合标准溶液，用正己烷配制成 $-10 \mu\text{g/mL}$ 标准储备液，依此标准储备液，用正己烷稀释配制出标准系列，浓度分别为 5、10、25、50、100、250、500 $\mu\text{g/L}$ 。15 种组分标准曲线如图 3 所示。结果表明在 5~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内各组分线性关系良好，线性相关系数均大于 0.997。以三倍噪声计算检出限，结果见表 2。



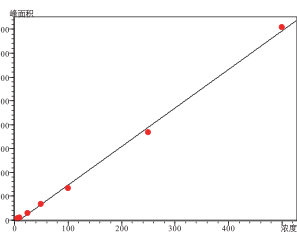
DMP(R = 0.9998)



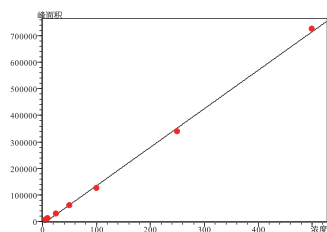
DIBP(R = 0.9998)



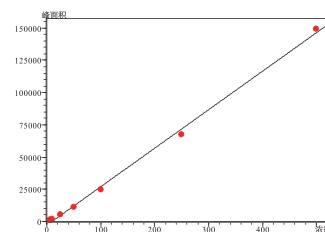
DBP(R = 0.9996)



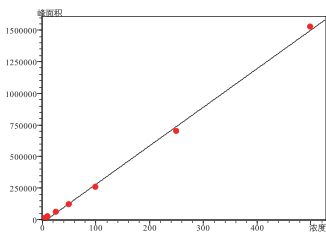
DMEP(R = 0.9990)



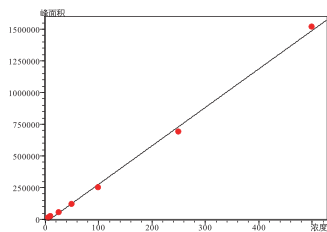
BMPP(R = 0.9994)



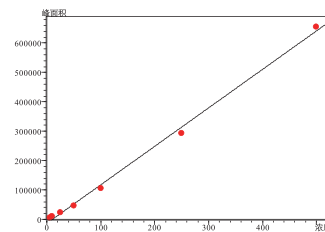
DEEP(R = 0.9988)



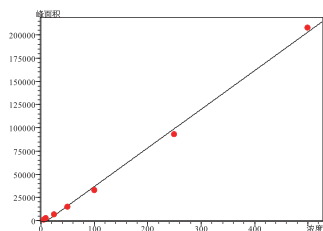
DPP(R=0.9992)



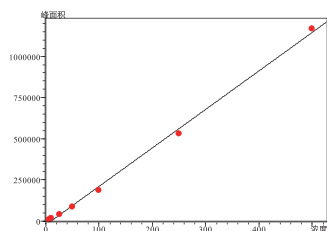
DNHP(R = 0.9990)



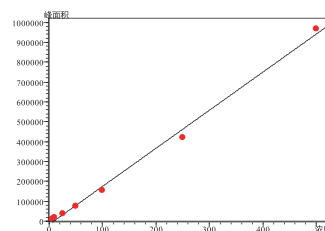
BBP(R = 0.9985)



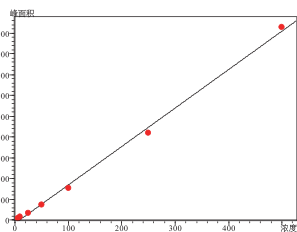
DBEP(R = 0.9986)



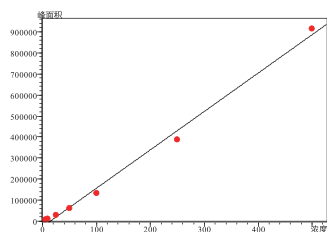
DCHP(R = 0.9988)



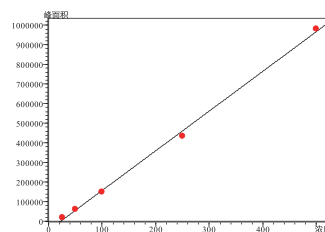
DEHP(R = 0.9977)



DPhP(R = 0.9987)



DNOP(R = 0.9970)



DINP(R = 0.9992)

图2 各组分标准曲线

表 2 各化合物检出限

序号	化合物名称	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	0.15
2	邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)	0.41
3	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	0.29
4	邻苯二甲酸二 (2-甲氧基) 乙酯 (DMEP)	1.37
5	邻苯二甲酸二 -4-甲基 -2-戊基酯 (BMPP)	0.38
6	邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯 (DEEP)	1.03
7	邻苯二甲酸二正戊酯 (DPP)	0.44
8	邻苯二甲酸二己酯 (DNHP)	0.22
9	邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)	0.87
10	邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯 (DBEP)	1.79
11	邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)	0.50
12	邻苯二甲酸二 -2-乙基己酯 (DEHP)	0.47
13	邻苯二甲酸二苯酯 (DPhP)	0.32
14	邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)	0.56
15	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	6.85

3.3 重现性结果

取 15 种邻苯二甲酸酯混合标准溶液 ($100 \mu\text{g/L}$) 连续测定 6 次, 考察仪器精密度。测定结果见表 3。结果表明重复性良好。

表 3 峰面积重现性结果

序号	化合物	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
1	DMP	150,512	148,765	147,211	153,296	158,575	160,892	3.58
2	DIBP	237,597	236,510	236,317	241,412	255,391	256,815	3.92
3	DBP	271,744	269,349	270,588	275,207	289,265	296,817	4.10
4	DMEP	12,741	12,614	12,341	13,095	13,435	14,110	4.92
5	BMPP	119,040	118,565	119,840	121,487	129,283	131,009	4.46
6	DEEP	23,026	22,546	22,783	24,150	24,429	26,849	6.69
7	DPP	246,440	248,425	247,483	250,623	269,779	271,280	4.54
8	DNHP	241,844	241,060	242,636	247,095	262,976	265,815	4.48
9	BBP	100,310	102,817	99,568	102,197	109,399	110,624	4.52
10	DBEP	29,595	30,223	31,150	32,540	34,071	34,331	6.20
11	DCHP	182,104	181,040	183,609	185,190	197,921	199,093	4.33
12	DEHP	156,447	152,801	155,074	151,749	157,690	158,489	1.73
13	DPhP	149,937	149,120	150,847	149,852	157,037	156,917	2.41
14	DNOP	125,894	126,055	129,914	132,481	140,328	139,591	4.82
15	DINP	140,982	137,382	147,085	157,181	154,214	167,265	7.35

3.4 样品及回收率测试

分别取市场销售的两种白酒 (均为 52°), 样品各 5.0 mL, 将 15 种邻苯二甲酸酯混合标准溶液添加于该样品中, 样品中各组分加标浓度均为 0.1 mg/kg , 平行制备 3 份, 按照前述方法前处理与分析。考察方法回收率, 回收率结果均在 70~130% 之间, 见表 4。

表 4 回收率结果

序号	化合物名称	白酒样品 1			白酒样品 2		
		空白值	实测值	平均回收率	空白值	实测值	平均回收率
		($\mu\text{g}/\text{kg}$)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	(%, n=3)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	($\mu\text{g}/\text{kg}$)	(%, n=3)
1	DMP	12.6	124.2	111.6	94.5	208.1	113.6
2	DIBP	63.0	170.7	107.7	82.6	154.2	71.5
3	DBP	371.2	447.9	76.8	117.2	199.2	82.1
4	DMEP	-	88.2	88.2	-	107.2	107.2
5	BMPP	-	78.1	78.1	-	83.3	83.3
6	DEEP	-	111.6	111.6	-	128.0	128.0
7	DPP	-	109.3	109.3	-	107.8	107.8
8	DNHP	-	116.7	116.7	5.8	127.1	121.4
9	BBP	-	99.8	99.8	-	105.4	105.4
10	DBEP	-	113.5	113.5	-	116.0	116.0
11	DCHP	-	92.3	92.3	5.0	114.1	109.0
12	DEHP	15.6	114.5	98.9	19.9	119.5	99.6
13	DPhP	-	106.8	106.8	-	77.7	77.7
14	DNOP	-	95.9	95.9	-	108.5	108.5
15	DINP	-	106.3	106.3	-	119.4	119.4

结论

采用岛津公司 GCMS-QP2010Ultra 气质联用仪检测白酒品中 15 种邻苯二甲酸酯, 并通过实际样品加标进行确证。方法操作简便快速, 回收率在 70~130% 之间, 结果稳定可靠, 15 种邻苯二甲酸酯检出限完全满足食品中邻苯二甲酸酯检测方法的限量要求。