

GPC-GCMS 测定食用油中 22 种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量

GCMS-158

摘要：本文采用在线凝胶渗透色谱-气质联用仪 (GPC-GCMS)，建立了一种快速测定食用油中 22 种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的方法。将食用油样品以乙腈饱和的正己烷溶解，经正己烷饱和的乙腈简单提取后，通过 GPC 系统进行净化，去除萃取液中的油脂及色素等大分子物质，大体积进样到 GCMS 进行分析。结果显示，方法在 0.005~0.5 $\mu\text{g/mL}$ (DINP、DIDP 在 0.05~5.0 $\mu\text{g/mL}$) 范围内线性良好，相关系数均大于 0.999，以 3 倍信噪比计算检出限为 0.10~1.40 $\mu\text{g/L}$ ，各组分峰面积 RSD<5% (n=5)，样品加标平均回收率为 66%~124%。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合检测食用油中 22 种邻苯二甲酸酯类增塑剂。

关键词：在线凝胶渗透色谱-气质联用仪 食用油 增塑剂 邻苯二甲酸酯

增塑剂 (Plasticizer)，又称塑化剂，是工业上被广泛使用的高分子材料助剂，在塑料加工中添加这种物质，可以使其柔韧性增强，容易加工，可合法用于工业用途。但是，由于该类物质具脂溶性，物理结合于 PVC 分子上，容易受到外在环境因素如温度、使用时间、pH 值的影响而释放到环境中。

邻苯二甲酸酯类塑化剂被归类为疑似环境荷尔蒙，其生物毒性主要属雌激素与抗雄激素活性，会造成内分泌失调，危害生物体生殖机能，包括生殖率降低、流产、天生缺陷、异常的精子数、睾丸损害，还会引发恶性肿瘤或造成畸形儿。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。

随着我国经济的发展，包装食用油已经逐步取代了散装油，瓶/桶装食用油被人们广泛食用。但是，塑料包装食用油中塑料中有害物质的迁移问题存在安全隐患。市面上的瓶/桶装食用油是否受到邻苯二甲酸酯的污染，邻苯二甲酸酯的从塑料包装向食品的迁移问题受到社会各界的广泛关注。

本文采用在线凝胶渗透色谱-气质联用仪 (GPC-GCMS)，建立了一种食用油中 22 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。

实验部分

1.1 仪器

在线凝胶渗透色谱-气质联用仪 (GPC-GCMS)

1.2 分析条件

GPC 条件：

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200(2.1 mm \times 150 mm)

流动相：丙酮/环己烷 (3/7, V/V)

流速：0.1 mL/min

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

进样量：10 μL

GC-MS 条件：

色谱柱：惰性石英管：5 m \times 0.53 mm

预柱：Rtx-5 MS, 5 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

分析柱：Rtx-5 MS, 25 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：82 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (7.75 min)

PTV 进样口温度程序：120 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _

250 $^{\circ}\text{C}$ (33.7 min)

进样口压力程序：120 kPa(0 min)_100 kPa/min _

180 kPa(4.4 min)_(-49.8 kPa/min)_120 kPa (33.8 min)

隔垫吹扫程序：5.0 mL/min_(-10 mL/min)_

0 mL/min(6 min)_10 mL/min_5 mL/min(5 min)

不分流进样时间：7 min；

溶剂切割时间：9.7 min

接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$ ；离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

采集方式：SIM，采集条件见表 1

1.3 样品前处理

称取 0.5 g 食用油样品，用乙腈饱和的正己烷溶解，再加入正己烷饱和的乙腈在快速混匀器上振荡萃取 3 分钟后，放入离心机中，4000 r/min 离心分层后，将乙腈层浓缩定容并转移至样品瓶中，上 GPC-GCMS 分析。

结果与讨论

2.1 标准谱图

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

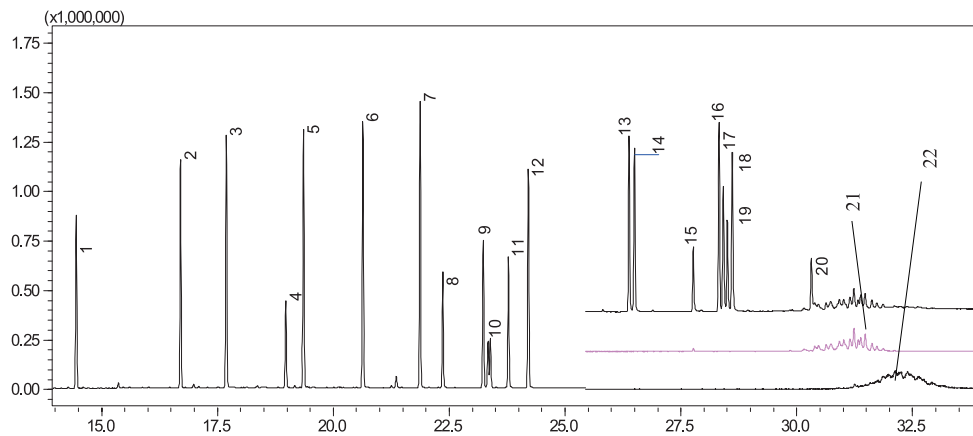


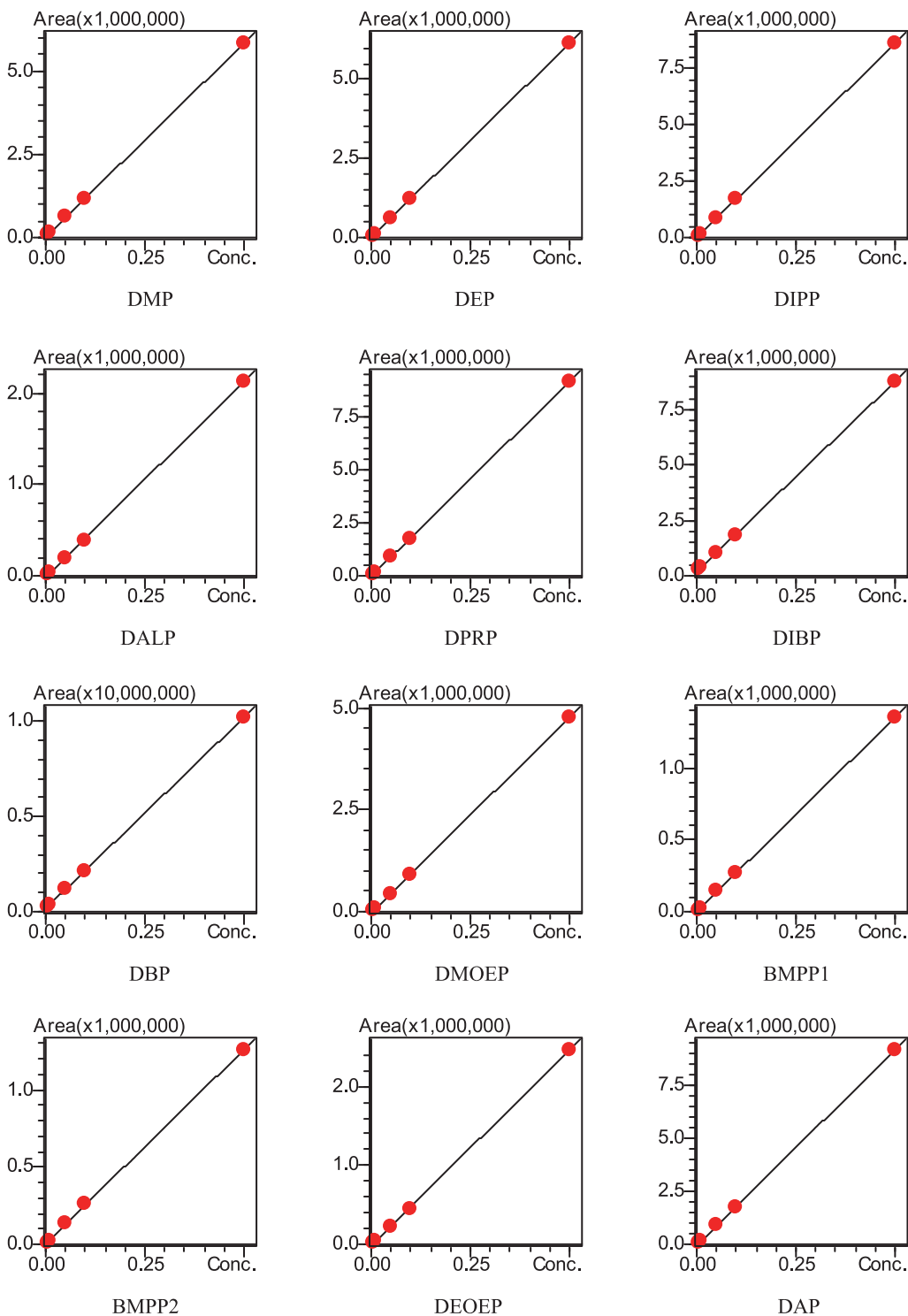
图 122 种 PAEs TIC 图 (2.0 $\mu\text{g/mL}$)

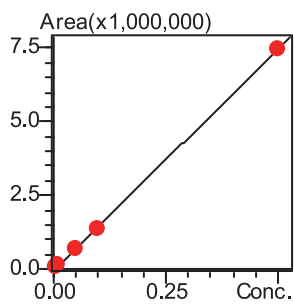
表 1 22 种邻苯二甲酸酯类化合物特征碎片离子 (m/z)

No.	名称	CAS	保留时间	定量离子	定性离子	定性离子
1	DMP	131-11-3	14.452	163	77	133
2	DEP	84-66-2	16.703	149	177	176
3	DIPP	605-45-8	17.692	149	105	150
4	DALP	131-17-9	18.973	149	104	189
5	DPRP	131-16-8	19.357	149	150	191
6	DIBP	84-69-5	20.636	149	167	206
7	DBP	84-74-2	21.870	149	205	150
8	DMOEP	117-82-8	22.360	59	193	149
9	BMPP1	146-50-9	23.339	149	121	251
10	BMPP2	146-50-9	23.387	149	121	251
11	DEOEP	605-54-9	23.778	73	72	221
12	DAP	131-18-0	24.204	149	219	150
13	DHXP	84-75-3	26.381	149	233	150
14	BBP	85-68-7	26.497	149	91	206
15	DBOEP	117-83-9	27.767	193	176	149
16	DCHP	84-61-7	28.322	149	167	249
17	DHP	3648-21-3	28.412	149	57	265
18	DEHP	117-81-7	28.502	149	279	167
19	DPP	84-62-8	28.608	225	77	226
20	DNOP	117-84-0	30.315	149	150	279
21	DINP	68515-48-0	31.232	293	149	127
22	DIDP	26761-40-0	32.120	307	446	321

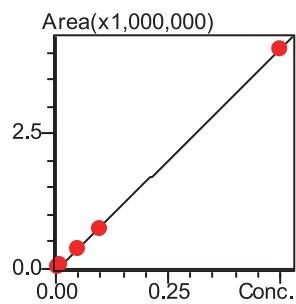
2.2 标准曲线

以正己烷为溶剂，配制 22 种邻苯二甲酸酯类混合标准溶液，浓度分别为 0.005、0.010、0.050、0.100、0.500 $\mu\text{g/mL}$ 。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 0.005 $\mu\text{g/mL}$ 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。

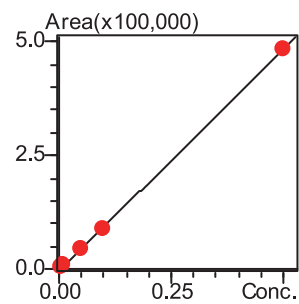




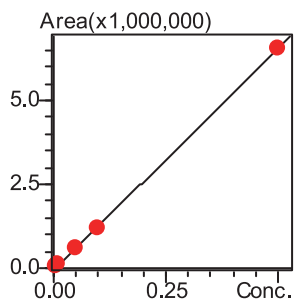
DHP



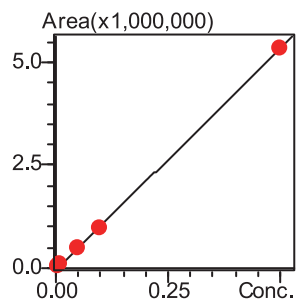
BBP



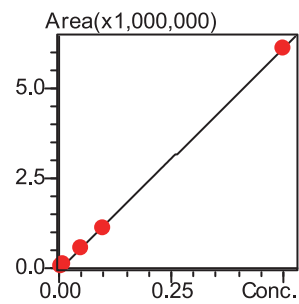
DBOEP



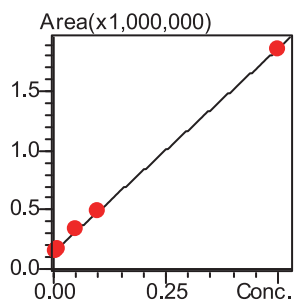
DCHP



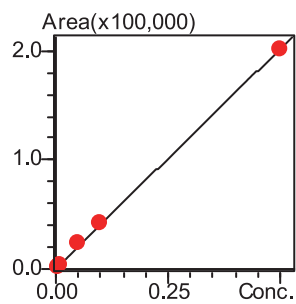
DHP



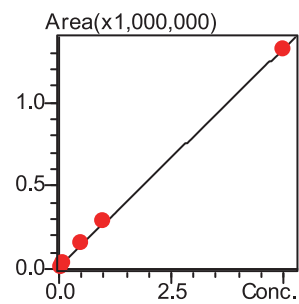
DPP



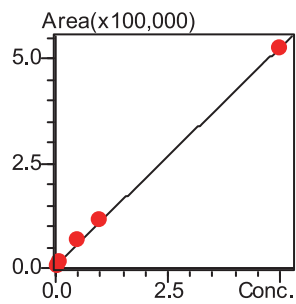
DEHP



DNOP



DINP



DIDP

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	DMP	0.9999	0.10	12	DAP	0.9999	0.09
2	DEP	0.9999	0.10	13	DHXP	0.9999	0.10
3	DIPP	0.9999	0.10	14	BBP	0.9999	0.10
4	DALP	0.9999	0.15	15	DBOEP	0.9998	0.95
5	DPRP	0.9999	0.10	16	DCHP	0.9999	0.10
6	DIBP	0.9999	0.10	17	DHP	0.9999	0.10
7	DBP	0.9999	0.10	18	DEHP	0.9998	0.10
8	DMOEP	0.9999	0.10	19	DPP	0.9999	0.10
9	BMPP1	0.9999	0.49	20	DNOP	0.9999	0.70
10	BMPP2	0.9998	0.16	21	DINP	0.9999	1.16
11	DEOEP	0.9999	0.26	22	DIDP	0.9998	1.40

2.3 重复性结果

选取某一加标后的食用油样品，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 重复性结果 (n=5)

No.	组分名称	峰面积					RSD (%)
		1	2	3	4	5	
1	DMP	614308	616503	617395	627513	624815	0.92
2	DEP	633704	637817	646378	647792	646788	0.99
3	DIPP	875019	877239	888816	892498	898371	1.13
4	DALP	200842	203182	204559	205024	204239	0.82
5	DPRP	910302	922020	929711	930751	930870	0.96
6	DIBP	1068418	1078437	1094729	1093094	1085203	1.00
7	DBP	1175794	1205073	1215068	1223535	1230443	1.76
8	DMOEP	440438	459337	462589	468920	465555	2.43
9	BMPP1	146507	138357	138759	146358	151551	3.92
10	BMPP2	146938	137875	141041	134991	144854	3.47
11	DEOEP	219939	233135	233678	235516	236446	2.91
12	DAP	861511	899549	902021	913349	920534	2.54
13	DHXP	680557	727153	732464	734388	757797	3.89
14	BBP	348495	382106	387735	386949	395817	4.84
15	DBOEP	42857	45768	45254	44623	45048	2.49
16	DCHP	554154	590658	601966	609071	641014	5.25
17	DHP	509091	521969	524813	516018	561548	3.87
18	DEHP	538785	577780	589094	592632	579998	3.74
19	DPP	327998	323324	324195	333515	351838	3.52
20	DNOP	23792	23135	22439	23000	24711	3.71
21	DINP	163331	160168	152975	152630	161906	3.20
22	DIDP	65905	63189	59714	60701	65500	4.41

2.4 回收率

选取市售某种食用油进行回收率试验，加标浓度为 80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，按照样品前处理方法平行制备 3 份，进样分析，平均回收率和 RSD%，结果见表 4。

表 4 样品加标回收率结果(%)

No.	组分名称	平均回收率%	RSD%	No.	组分名称	平均回收率%	RSD%
1	DMP	70.0	0.44	12	DAP	85.5	1.48
2	DEP	83.0	1.09	13	DHXP	76.3	3.09
3	DIPP	80.7	1.72	14	BBP	98.9	2.51
4	DALP	94.8	1.74	15	DBOEP	104.0	4.16
5	DPRP	86.4	2.31	16	DCHP	78.3	2.43
6	DIBP	84.5	3.41	17	DHP	66.3	3.56
7	DBP	78.7	2.92	18	DEHP	102.3	3.14
8	DMOEP	121.2	3.51	19	DPP	90.5	2.59
9	BMPP1	77.0	2.97	20	DNOP	74.9	2.04
10	BMPP2	77.5	1.51	21	DINP	77.2	4.59
11	DEOEP	123.6	2.72	22	DIDP	67.8	2.64

2.5 样品测定结果

选取市售某种食用油，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 食用油样品定量结果

No.	名称	含量(mg/kg)	No.	名称	含量(mg/kg)
1	DMP	0.010	12	DAP	N.D
2	DEP	0.003	13	DHXP	N.D
3	DIPP	N.D	14	BBP	N.D
4	DALP	N.D	15	DBOEP	N.D
5	DPRP	N.D	16	DCHP	N.D
6	DIBP	0.020	17	DHP	N.D
7	DBP	0.016	18	DEHP	N.D
8	DMOEP	N.D	19	DPP	N.D
9	BMPP1	N.D	20	DNOP	N.D
10	BMPP2	N.D	21	DINP	N.D
11	DEOEP	N.D	22	DIDP	N.D

注：N.D 表示未检出

结论

采用岛津公司在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪 (GPC-GCMS) 分析食用油中 22 种邻苯二甲酸酯类增塑剂，方法操作简单，在 0.005~0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准曲线范围内线性良好，仪器检出限为 0.10~1.40 $\mu\text{g}/\text{L}$ (3 倍信噪比计算)，加标回收率平均值为 66%~124%。本方法可用于食用油中 22 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的快速检测。