

同位素稀释 - 气相色谱质谱法测定乳及乳制品中 16 种邻苯二甲酸酯含量

GCMS-341

摘要： 本文使用岛津公司 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪建立了一种同位素稀释法测定牛奶及牛奶制品中 16 种邻苯二甲酸酯含量的方法。在浓度范围 0.01~0.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 线性关系良好，相关系数 R^2 均在 0.999 以上，方法检出限 (LOD) 在 0.001 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下。平行检测六份 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标液，峰面积 RSD 在 0.34~1.76 % 之间。在 0.05 mg/kg 的加标浓度下，平均回收率在 96.1~105.4 % 之间。该方法简单方便，可以很好的满足乳及乳制品中 16 种邻苯二甲酸酯含量的检测。

关键词： 同位素稀释 气相色谱 - 质谱联用仪 乳及乳制品 邻苯二甲酸酯

邻苯二甲酸酯类化合物 (PAEs) 是一类有机污染物的总称，常应用在塑料制品中以提高产品韧性。PAEs 与基体之间不是以共价键形式存在，所以 PAEs 很容易迁移入空气、水、土壤等外界环境介质中。研究表明，PAEs 是一类内分泌干扰物，产生和雌激素相似的作用，一些 PAEs 具有致癌特性。其中，邻苯二甲酸二 (2- 乙基) 己酯 (DEHP) 根据其致癌程度被归为 2B 类。因此，美国环境保护署 (USEPA) 将 PAEs 列为优先控制污染物；欧盟食品安全局 (EFSA) 规定邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP) 和邻苯二甲酸二 (2- 乙基) 己酯 (DEHP) 的每日最大摄入量分别为 0.01、0.5 和 0.05 mg/kg。

乳及乳制品是一种营养价值很高的食品，除膳食纤维外，其含有人体所需要的全部营养物质，是唯一的全营养食物，其营养价值之高，是其他食物无法比拟的。因此牛奶及牛奶制品中的塑化剂的迁移问题更需要受到广泛关注。

本文在 SN/T 3147-2017 《出口食品中邻苯二甲酸酯的测定方法》方法的基础上进行了改进，利用同位素稀释 - 气相色谱质谱联用法建立了乳及乳制品中邻苯二甲酸酯的测定方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，且适用性强，是一种高效分析乳及乳制品中邻苯二甲酸酯污染的有效手段。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5 Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 220 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _ 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 250 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _ 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 290 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

流速控制方式：恒线速度模式

线速度：36.5 cm/sec

进样方式：不分流 (1min)

进样量：1 μL

离子化方式：EI

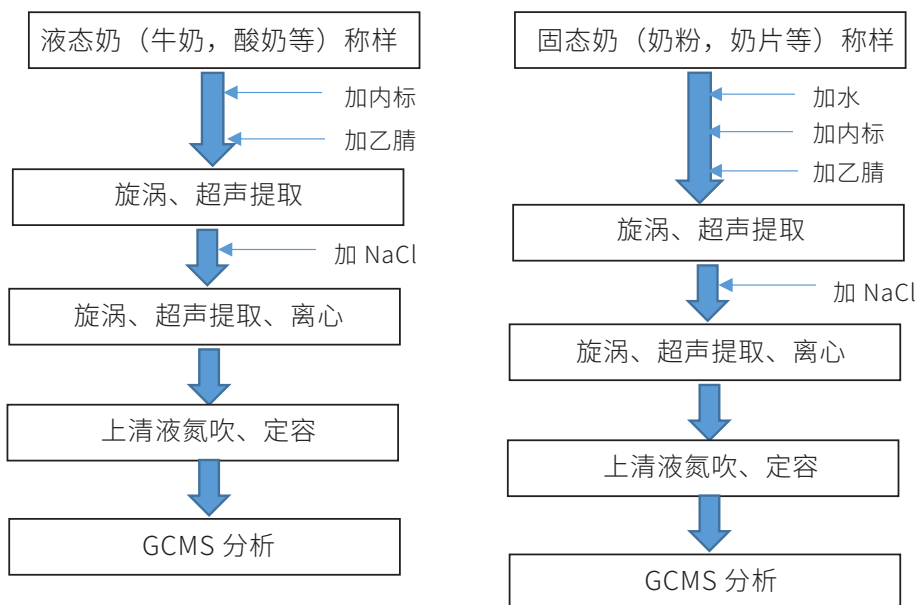
离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：20 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.2 kV

采集模式：SIM，离子信息见表 1

■ 样品前处理



■ 结果与讨论

3.1 邻苯二甲酸酯及其内标色谱图

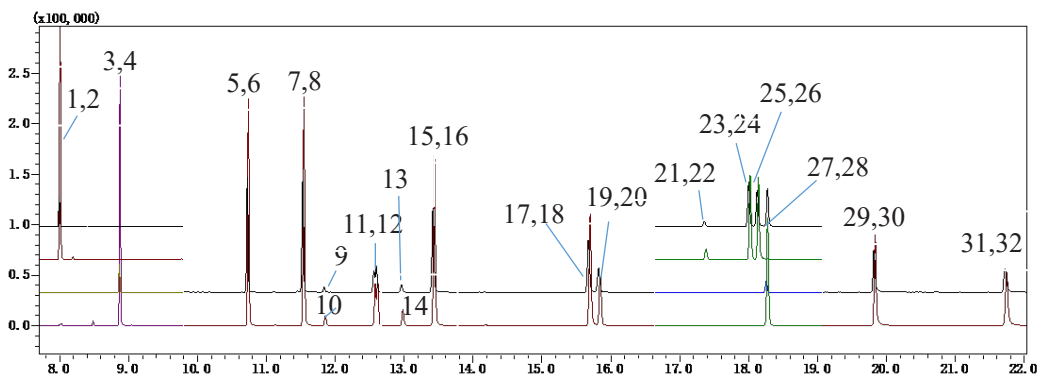


图 1 邻苯二甲酸酯及内标 TIC 图 (浓度 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

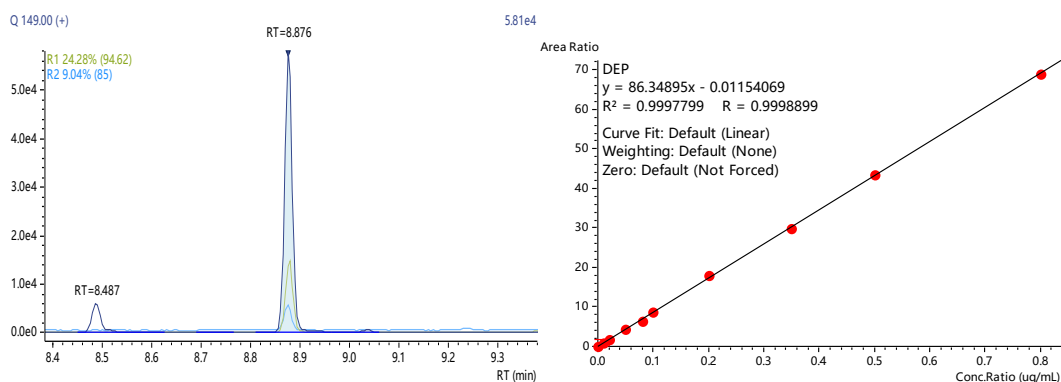
表 1 邻苯二甲酸酯及内标组分信息

No.	英文名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	D4-DMP	7.992	167	137、198
2	DMP	8.008	163	133、194
3	D4-DEP	8.867	153	181、109
4	DEP	8.883	149	177、105
5	D4-DIBP	10.725	153	171、227
6	DIBP	10.750	149	223、167
7	D4-DBP	11.542	153	227、209
8	DBP	11.558	149	205、223

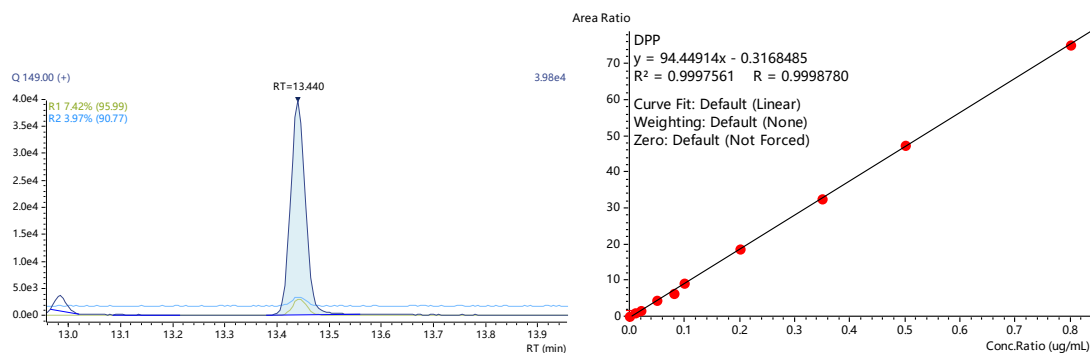
9	D4-DMEP	11.850	153	108、221
10	DMEP	11.875	149	104、176
11	D4-BMPP	12.575	153	171、255
12	BMPP	12.625	149	167、251
13	D4-DEEP	12.992	153	108、197
14	DEEP	13.000	149	104、193
15	D4-DPP	13.442	153	241、223
16	DPP	13.458	149	237、219
17	D4-DHXP	15.700	153	255、237
18	DHXP	15.733	149	251、233
19	D4-BBP	15.850	153	210、127
20	BBP	15.875	149	104、206
21	D4-DBEP	17.400	153	197、108
22	DBEP	17.408	149	101、193
23	D4-DCHP	18.017	153	171、253
24	DCHP	18.042	149	167、249
25	D4-DEHP	18.150	153	171、283
26	DEHP	18.167	149	167、113
27	D4-DPhP	18.275	229	108、157
28	DPhP	18.300	225	104、153
29	D4-DNOP	19.833	153	283、265
30	DNOP	19.858	149	279、261
31	D4-DNP	21.742	153	298、279
32	DNP	21.763	149	293、275

3.2 标准曲线、检出限及重复性结果

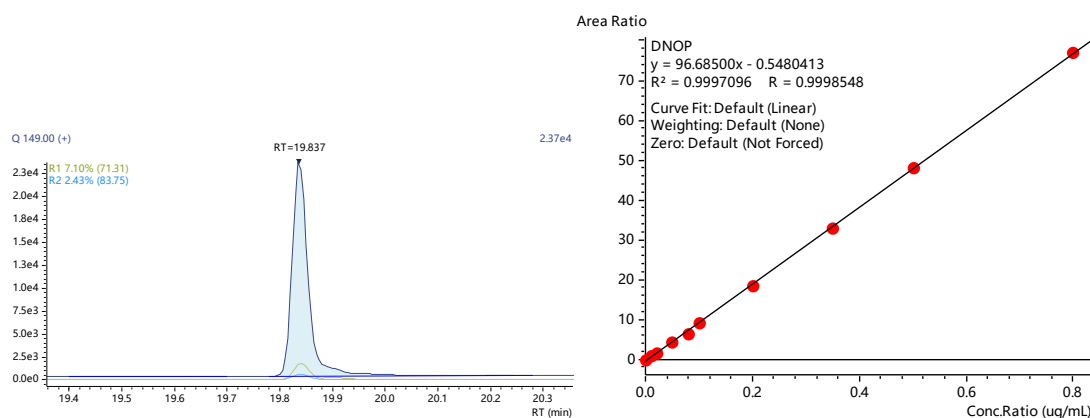
用正己烷配制 9 个梯度浓度的混标，目标物浓度分别为 0.01、0.02、0.05、0.08、0.1、0.2、0.35、0.5 和 0.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标做标准曲线，部分化合物标准曲线如图 3 所示。根据 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标液数据，以 3 倍信噪比（峰至峰）计算检出限，重复性结果以 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标样连续进样 6 针峰面积的 RSD% 计算。以上结果及线性相关系数如表 2 所示。



DEP (浓度 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$)



DPP (浓度 0.05 $\mu\text{g/mL}$)



DNOP (浓度 0.05 $\mu\text{g/mL}$)

图 2 部分邻苯二甲酸酯 MC 图及标准曲线

表 2 邻苯二甲酸酯线性相关系数及检出限量

No.	组分名称	相关系数 (R ²)	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)	RSD (%)	No.	组分名称	相关系数 (R ²)	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)	RSD (%)
1	DMP	0.9998	0.001	1.26	9	DHXP	0.9993	0.001	0.54
2	DEP	0.9997	0.001	1.57	10	BBP	0.9991	0.001	0.93
3	DIBP	0.9998	0.001	0.95	11	DBEP	0.9993	0.001	1.76
4	DBP	0.9997	0.001	1.02	12	DCHP	0.9997	0.001	0.72
5	DMEP	0.9992	0.001	0.56	13	DEHP	0.9998	0.001	0.34
6	BMPP	0.9998	0.001	0.45	14	DPhP	0.9998	0.001	0.70
7	DEEP	0.9998	0.001	1.34	15	DNOP	0.9997	0.001	0.87
8	DPP	0.9998	0.001	1.26	16	DNP	0.9997	0.001	1.44

3.3 加标回收率

将 PAEs 混标溶液添加到牛奶及奶粉样品中，按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度为 0.05 mg/kg，加标样品分别平行制样 3 次，平均回收率及 3 次平行样品 RSD% 结果见表 3。

表 3 牛奶样品加标回收率

No.	组分名称	空白测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率 (%)	RSD (%)	No.	组分名称	空白测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	DMP	13.6	94.0	1.89	9	DHXP	N.D	97.3	2.17
2	DEP	N.D	95.7	1.78	10	BBP	N.D	98.5	1.76
3	DIBP	44.6	98.6	2.97	11	DBEP	N.D	99.3	1.45
4	DBP	50.0	103.6	1.95	12	DCHP	N.D	96.7	1.87
5	DMEP	N.D	98.7	2.64	13	DEHP	65.0	103.5	2.89
6	BMPP	N.D	97.5	1.76	14	DPhP	N.D	102.3	1.78
7	DEEP	N.D	105.4	1.54	15	DNOP	N.D	98.6	1.43
8	DPP	N.D	98.6	2.16	16	DNP	N.D	97.8	2.58

表 4 奶粉样品加标回收率

No.	组分名称	空白测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率 (%)	RSD (%)	No.	组分名称	空白测定值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	DMP	15.7	99.6	1.15	9	DHXP	N.D	96.6	1.75
2	DEP	N.D	99.8	1.25	10	BBP	N.D	97.8	1.89
3	DIBP	30.5	96.3	2.58	11	DBEP	N.D	97.6	1.25
4	DBP	29.8	104.0	1.78	12	DCHP	N.D	96.8	1.76
5	DMEP	N.D	101.8	2.71	13	DEHP	69.5	101.8	3.45
6	BMPP	N.D	96.8	1.89	14	DPhP	N.D	97.1	1.25
7	DEEP	N.D	103.2	1.78	15	DNOP	N.D	97.5	1.29
8	DPP	N.D	96.1	1.36	16	DNP	N.D	98.7	2.31

■ 结论

本方法采用同位素稀释法结合岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪建立了乳及乳制品中 16 种邻苯二甲酸酯的检测方法。该方法在浓度范围 0.01~0.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 线性关系良好, 相关系数 R^2 均在 0.999 以上, 16 种邻苯二甲酸酯的方法检出限 (LOD) 在 0.001 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。平行检测六份 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标液, 峰面积比的 RSD% 在 0.34~1.76 % 之间。在 0.05 mg/kg 的加标浓度下, 平均回收率在 96.1~105.4 % 之间。该方法操作简单, 灵敏度高, 检出限低, 且适用性强, 是一种高效分析乳及乳制品中邻苯二甲酸酯污染的有效手段。

岛津应用云

