

GCMS 法测定食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯迁移量

GCMS-464

摘要： 本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，对食品接触材料及制品中的多种邻苯二甲酸酯类化合物的迁移量进行测定。在 0.020~10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内，各化合物标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。取浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准溶液，连续进样 6 次，各化合物峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 10% 以下，重复性良好。本方法可为食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯迁移量的测定提供参考。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 食品接触材料及制品 邻苯二甲酸酯迁移量

食品接触材料 (Food Contact Materials, FCM)，是指与食品直接、间接或可能接触，或者以间接的食品添加剂的形式出现，而其本身并不构成食品成份的一类材料。食品接触材料在生产和包装过程中，可能会引入一些对人体有毒有害的杂质，如邻苯二甲酸酯。邻苯二甲酸酯类化合物在人体和动物体内发挥着类似雌性激素的作用，可以干扰内分泌，还可能对肝、肾功能有一定的影响。

食品接触材料的迅猛发展以及自身存在的各种安全性问题，越来越多的国家和社会组织已经正在制定标准，把食品接触材料纳入食品安全监管范畴。国家卫

委和市场监督管理总局联合发布的《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定》(征求意见稿) 规定了食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯迁移量的测定方法。

本文根据新发布的《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定》(征求意见稿) 的要求，使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯的含量和迁移量的检测方法，该方法能有效地监控食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯的迁移量。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5Sil 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) $_20^{\circ}\text{C}/\text{min}_290^{\circ}\text{C}$ (7.5 min)

进样口温度：260 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式：恒流

色谱柱流量：1 mL/min

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样

检测器电压：调谐电压

进样量：1 μL

采集方式：SIM 模式，化合物信息见表 1。

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

1.3 样品前处理

1.3.1 水性食品、含乙醇食品等模拟物

水性食品模拟物、含乙醇食品模拟物、异辛烷和 95% (体积分数) 乙醇中邻苯二甲酸酯类迁移量测定前处理见图 1。

1.3.2 含油脂食品模拟物

含油脂食品模拟物中邻苯二甲酸酯类迁移量测定前处理见图 2。

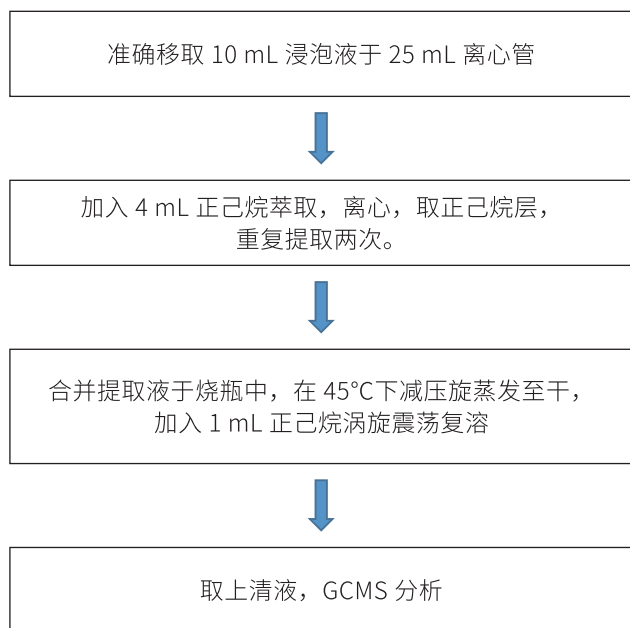


图1 水性、含乙醇等食品模拟物前处理流程图

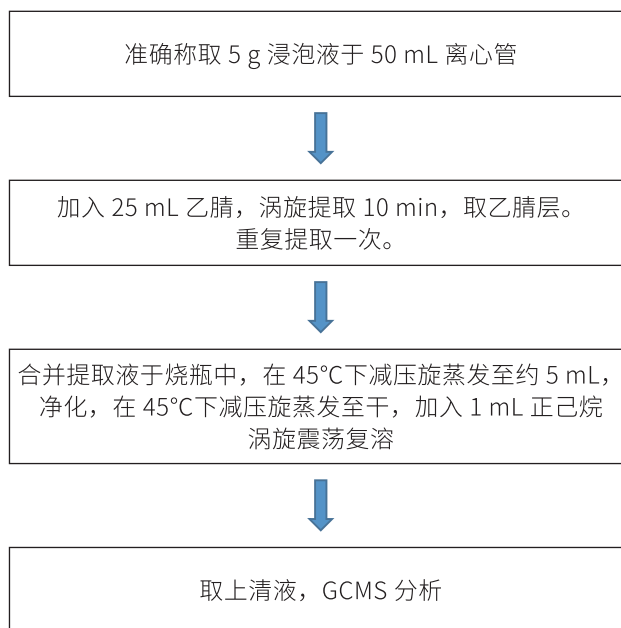


图2 油脂食品模拟物前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准品色谱图

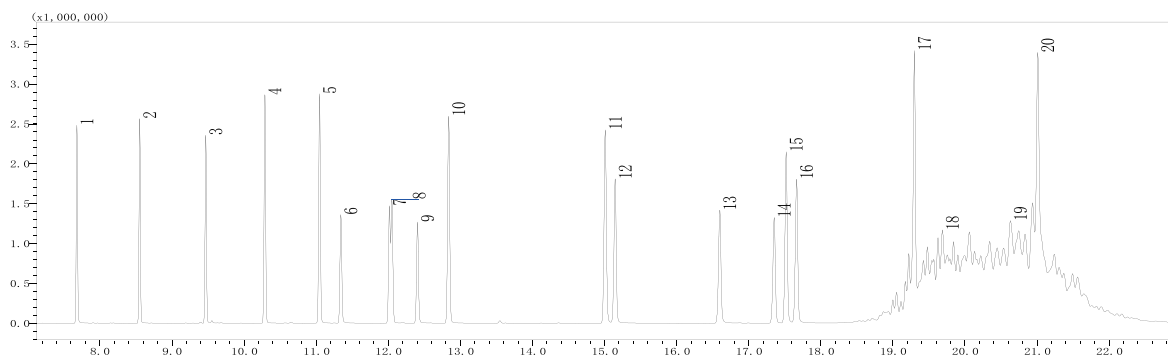


图3 邻苯二甲酸酯类化合物标准品色谱图

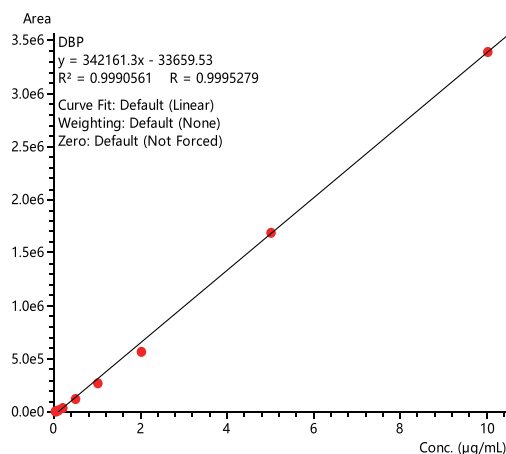
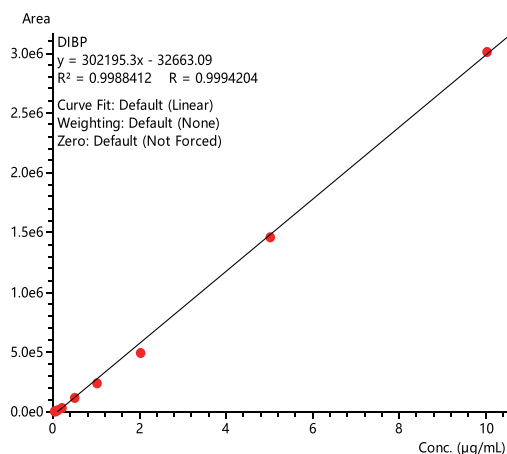
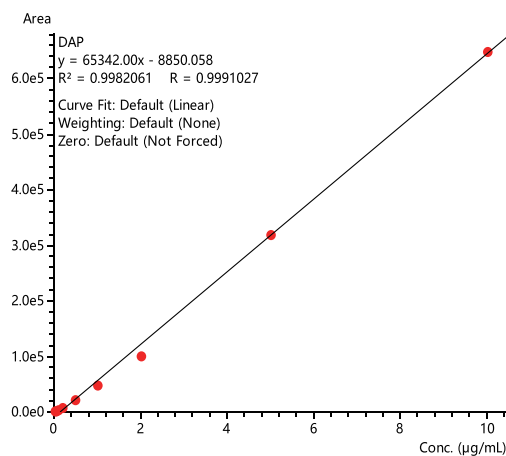
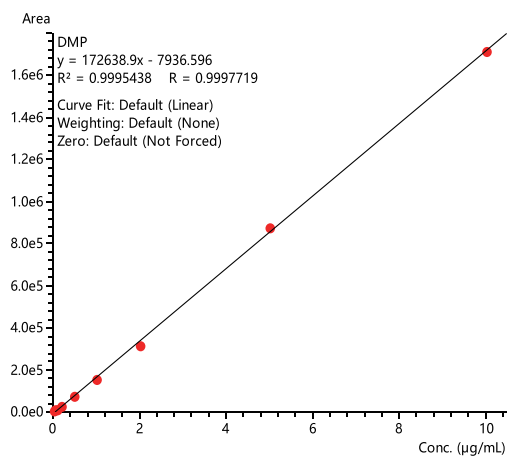
表1 邻苯二甲酸酯类化合物信息

No.	化合物名称	英文简称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	131-11-3	7.680	163	77、194
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	84-66-2	8.552	149	177、105
3	邻苯二甲酸二烯丙酯	DAP	131-17-9	9.469	149	189、132
4	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	84-69-5	10.288	149	223、163
5	邻苯二甲酸二正丁酯	DBP	84-74-2	11.047	149	223、205
6	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)酯	DMEP	117-82-8	11.343	149	104、176
7	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP-1	146-50-9	12.017	149	85、167
8	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP-2	146-50-9	12.050	149	85、167
9	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	605-54-9	12.407	149	104、193
10	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	131-18-0	12.838	149	237、219
11	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	84-75-3	15.011	149	251、233

12	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	85-68-7	15.148	149	91、206
13	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	117-83-9	16.599	149	101、193
14	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	84-61-7	17.354	149	167、249
15	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	117-81-7	17.520	149	167、279
16	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	84-62-8	17.664	225	77、104
17	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0	19.299	279	261
	邻苯二甲酸二异壬酯		28553-12-0			
18	邻苯二甲酸 - 二 -C8~C10 支链烷 (基酯 C19 富集)	DINP	68515-48-0	19.688	293	149、167
	邻苯二甲酸二异癸酯		26761-40-0			
19	邻苯二甲酸 - 二 -C9~C11 支链烷 (基酯 C10 富集)	DIDP	68515-49-1	20.631	307	149、167
20	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	84-76-4	21.009	149	293、275

2.2 标准曲线与检出限

分别取适量的邻苯二甲酸酯混合标准溶液，用正己烷配制浓度为 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 和 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准系列（其中 DINP 和 DIDP 浓度为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、50 和 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ），经 GCMS 分析。以浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，外标法拟合，建立标准曲线。部分目标化合物标准曲线见图 4，线性相关系数见表 2。取浓度为 0.020 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准溶液，以 3 倍信噪比 ($S/N=3$) 计算仪器检出限，检出限结果见表 2。



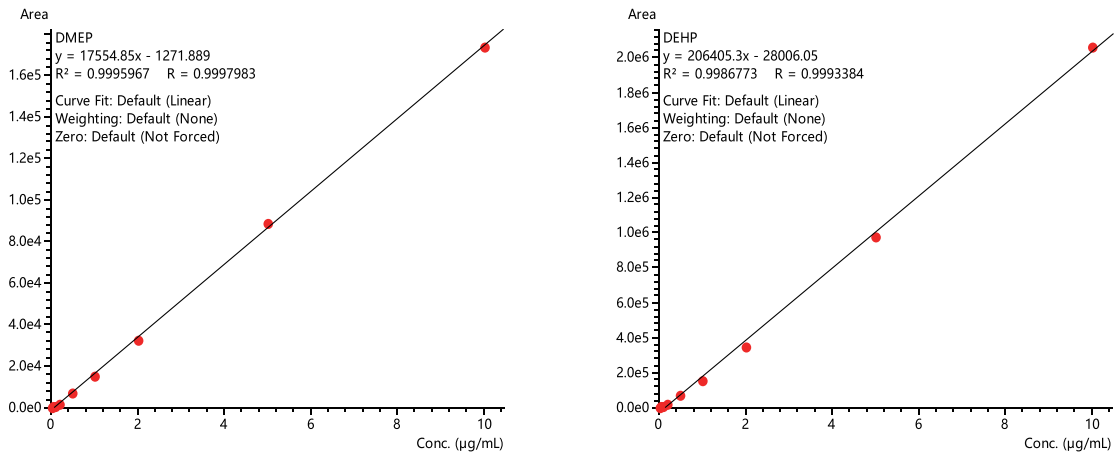


图 4 部分邻苯二甲酸酯类化合物标准曲线

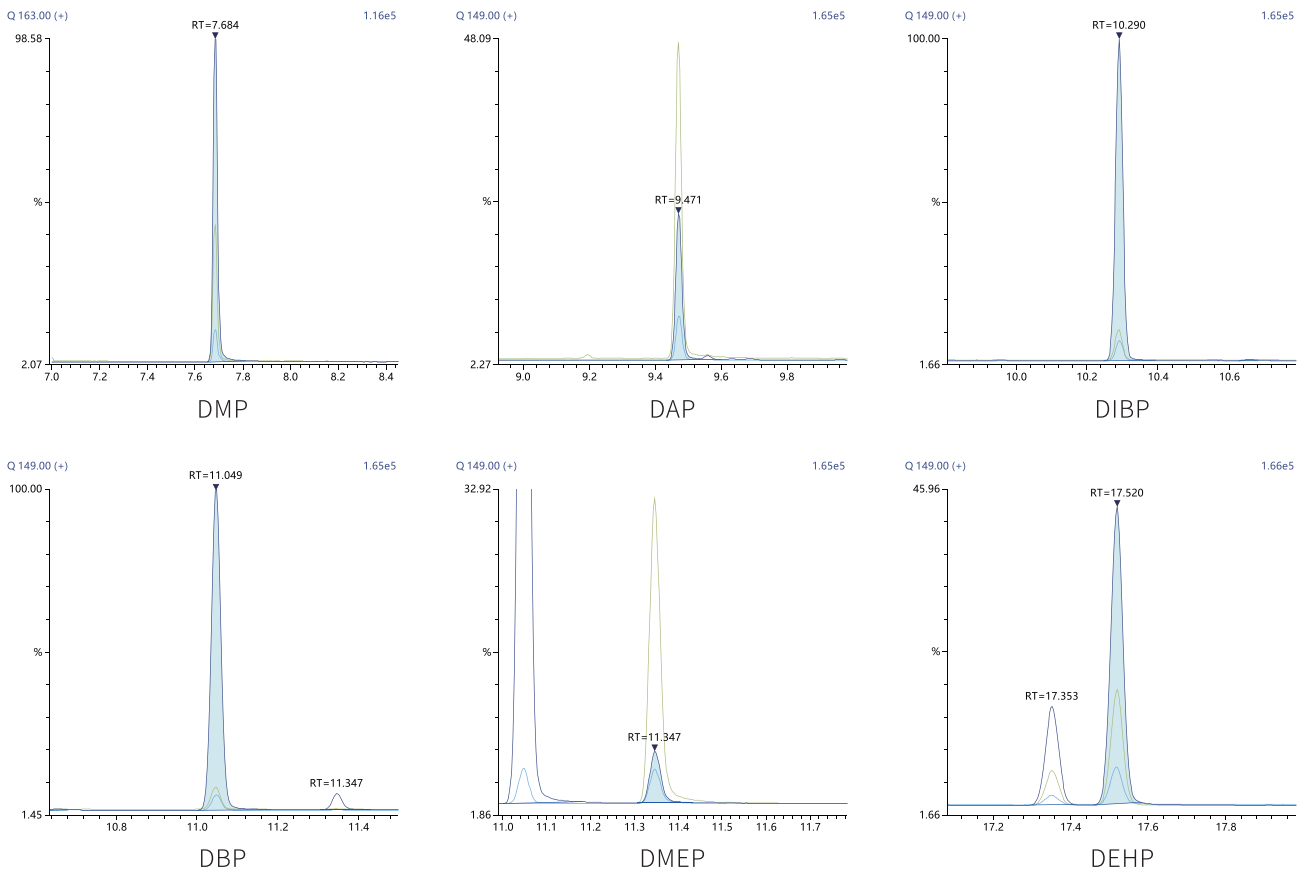


图 5 部分邻苯二甲酸酯类化合物质量色谱图

表 2 邻苯二甲酸酯化合物线性相关系数和仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数	检出限 (µg/mL)	No.	化合物名称	相关系数	检出限 (µg/mL)
1	DMP	0.9998	0.016	11	BBP	0.9991	0.007
2	DEP	0.9998	0.003	12	DBEP	0.9990	0.011
3	DAP	0.9991	0.016	13	DCHP	0.9992	0.016
4	DIBP	0.9994	0.011	14	DEHP	0.9993	0.008
5	DBP	0.9995	0.020	15	DPhP	0.9992	0.008

6	DMEP	0.9998	0.011	16	DNOP	0.9990	0.010
7	BMPP	0.9991	0.013	17	DINP	0.9993	0.020
8	DEEP	0.9991	0.005	18	DIDP	0.9990	0.098
9	DPP	0.9993	0.011	19	DNP	0.9991	0.118
10	DHXP	0.9992	0.007				

2.3 重复性结果

以浓度为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液，连续进样 6 次，考察重复性，测定结果见表 3。

表 3 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	DMP	146697	139037	156243	146897	159956	155610	4.7
2	DEP	150015	142359	158668	150171	162413	156223	4.3
3	DAP	46041	43622	48688	45897	49327	47756	4.1
4	DIBP	236928	225416	249176	237333	250819	241261	3.5
5	DBP	268610	254568	281502	266125	284344	275240	3.7
6	DMEP	14339	13585	15004	14573	15037	14906	3.5
7	BMPP	50756	46409	50258	49425	53399	51541	4.2
8	DEEP	26706	25201	27886	26445	28471	27413	3.9
9	DPP	283081	274087	293762	289896	297169	289011	2.6
10	DHXP	261416	252389	268595	264710	273051	262000	2.4
11	BBP	88054	85129	92264	89847	93510	91017	3.1
12	DBEP	31695	30671	32196	32194	33185	33764	3.1
13	DCHP	52761	51076	54677	53409	57695	54941	3.8
14	DEHP	150688	147406	156425	154288	156869	154490	2.2
15	DPhP	66122	64766	72908	73488	78284	77798	7.2
16	DNOP	291313	284111	297446	315661	305439	318973	4.1
17	DINP	391742	376244	393900	397112	403899	394489	2.1
18	DIDP	184724	179595	192693	188546	194632	187798	2.6
19	DNP	251177	245155	261240	251001	266279	254636	2.7

2.4 样品测试结果及回收率考察

平行取保鲜袋样品 3 份，按上述前处理进行样品加标回收率试验。水性食品、含乙醇食品等模拟物加标浓度为 1 mg/L (DINP 和 DIDP: 10 mg/L)，含油脂食品模拟物加标浓度为 0.2 mg/kg (DINP 和 DIDP: 2 mg/kg)，加标回收率结果见表 4 和表 5。对市售的保鲜袋样品进行分析，样品色谱图见图 6 和图 7 检测结果见表 4 和表 5。

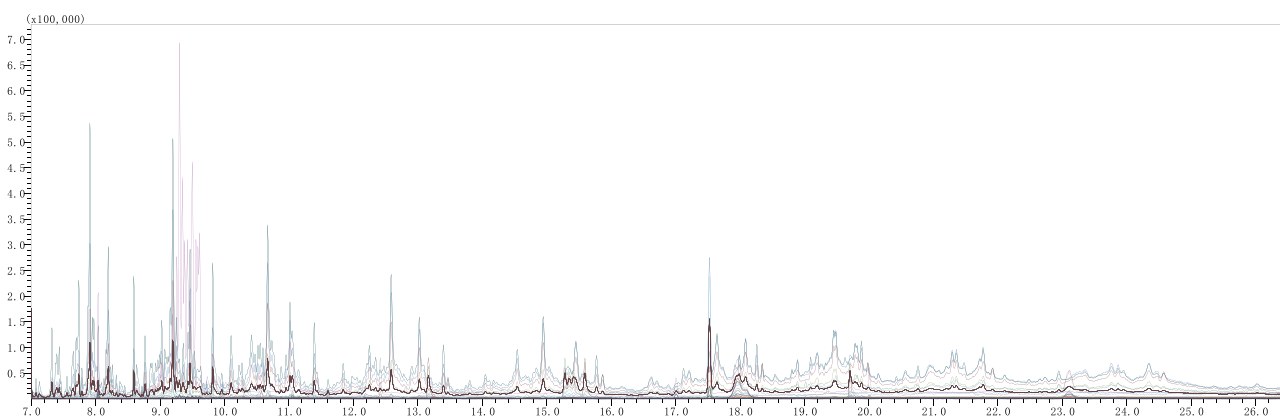


图 6 保鲜袋样品水性食品模拟物、含乙醇食品模拟物及化学替代溶剂中邻苯二甲酸酯迁移量测试色谱图

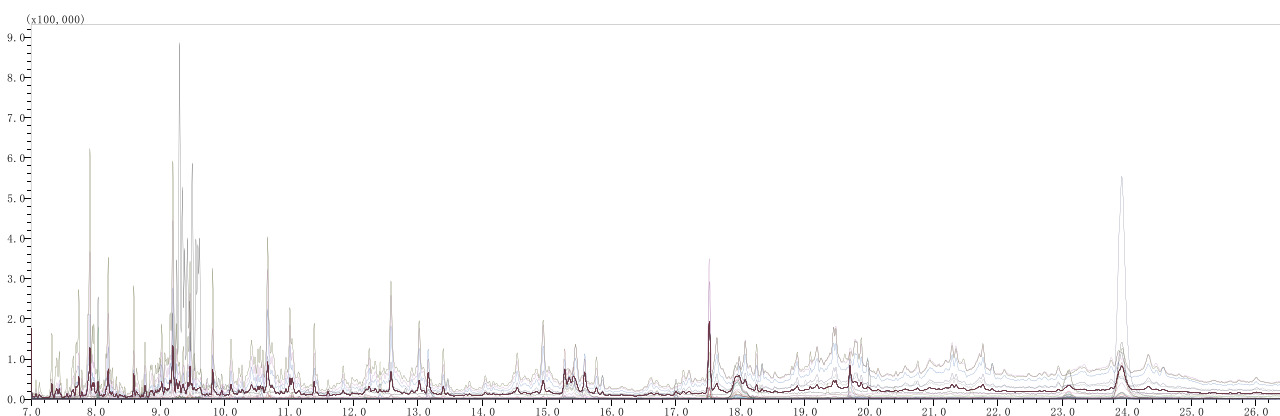


图 7 含油脂食品模拟物中邻苯二甲酸酯迁移量测试色谱图

表 4 无油脂类模拟物迁移量测试结果及加标回收率结果

No.	化合物名称	无油脂类模拟物迁移量 测试样品浓度 (mg/L)	无油脂类模拟物迁移量 加标样平均浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)	RSD (%) (n=3)
1	DMP	N.D.	0.96	95.51	3.5
2	DEP	N.D.	0.96	95.91	3.3
3	DAP	N.D.	0.96	96.08	3.1
4	DIBP	N.D.	0.97	96.52	3.0
5	DBP	0.0095	0.98	96.75	2.6
6	DMEP	N.D.	0.96	96.47	2.6
7	BMPP	N.D.	0.95	95.29	1.8
8	DEEP	N.D.	0.96	96.44	2.7
9	DPP	N.D.	0.97	96.79	2.6
10	DHXP	N.D.	0.97	96.98	1.8
11	BBP	N.D.	0.96	96.34	1.9
12	DBEP	N.D.	0.97	96.90	1.9
13	DCHP	N.D.	0.98	98.18	1.9
14	DEHP	0.1368	1.13	98.02	2.1
15	DPhP	N.D.	0.96	96.37	1.6
16	DNOP	N.D.	0.96	95.98	5.4

17	DINP	N.D.	0.96	96.12	3.7
18	DIDP	N.D.	9.62	96.24	1.3
19	DNP	N.D.	9.61	96.14	1.3

注：N.D. 表示未检出

表 5 含油脂类模拟物迁移量测试结果及加标回收率结果

No.	化合物名称	含油脂类模拟物迁移量 测试样品浓度 (mg/kg)	含油脂类模拟物迁移量 加标样平均浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	RSD (%) (n=3)
1	DMP	N.D.	0.1946	97.30	4.4
2	DEP	N.D.	0.1948	97.40	3.7
3	DAP	N.D.	0.1985	99.26	3.2
4	DIBP	N.D.	0.1968	98.42	3.2
5	DBP	0.0196	0.1980	88.98	2.5
6	DMEP	N.D.	0.1976	98.79	2.3
7	BMPP	N.D.	0.1985	99.23	3.8
8	DEEP	N.D.	0.1982	99.08	2.7
9	DPP	N.D.	0.1964	98.20	2.5
10	DHXP	N.D.	0.1987	99.34	2.4
11	BBP	N.D.	0.1977	98.85	2.6
12	DBEP	N.D.	0.1996	99.81	2.7
13	DCHP	N.D.	0.2054	102.68	2.4
14	DEHP	0.3024	0.5327	116.33	2.3
15	DPhP	N.D.	0.1996	99.82	2.2
16	DNOP	N.D.	0.1977	98.85	2.7
17	DINP	N.D.	0.1960	97.98	3.3
18	DIDP	N.D.	1.9749	98.74	1.5
19	DNP	N.D.	1.9688	98.44	1.7

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，根据《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定》（征求意见稿），建立了食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯迁移量测定的检测方法。结果表明，在 0.02~10 µg/mL 浓度范围内，各化合物标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。检出限均优于标准要求。取浓度为 1.0 µg/mL 的混合标准溶液，连续进样 6 次，考察重复性，各组分峰面积的相对标准偏差（RSD%）均在 10% 以下。加标回收实验中，各组分的加标回收率在 88.98~116.33% 之间。该方法可为食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯迁移量的测定提供参考。

岛津应用云

