

GC-MS/MS 法测定胶基口香糖中 20 种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量

GCMSMS-032

摘要： 本文采用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030 建立了测定口香糖中 20 种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的方法。剪碎的口香糖用邻二氯苯浸泡提取 4 h，过滤后进样分析。结果显示，方法在 0.50~10.00 $\mu\text{g/mL}$ 内线性良好，相关系数 r 为 0.999，以 3 倍信噪比计算仪器检出限为 0.22~13.64 $\mu\text{g/L}$ ，各组分峰面积 $\text{RSD}<5\%$ ($n=5$)，样品加标回收率为 87~118%。该方法前处理简单、分析速度快，适合胶基口香糖中 20 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测。

关键词： GCMS-TQ8030 口香糖 增塑剂 邻苯二甲酸酯

口香糖，胶基糖（胶姆糖）之一，系含水不溶性树胶及添加甜味与香料的咀嚼性糖果。

胶基是口香糖重要组成部分。随着生产发展及市场的扩大，已不能满足需求的天然树胶基本被合成树脂取代。合成树脂虽具有一定韧性与弹性，但需借助软化剂或增塑剂，才能使其具有天然树胶般的塑性和咀嚼性。然而增塑剂（尤其是 DEHP）属于俗称环境荷尔蒙的内分泌干扰物质。从当前各国对 DEHP 进行的毒理学研究来看，DEHP 的毒性主要集中在生殖和发育毒性、诱变性和致癌性、内分泌毒性及免疫毒性上。因此，对于消

费者尤其是孕幼来讲，长期咀嚼口香糖会有因过多摄入增塑剂而导致的安全风险。

截止目前，鲜见口香糖中增塑剂测定的公开报道。方法及限量标准的缺失也为行业规范、部门执法以及消费者权益保护带来一定困难。另外，增塑剂种类较多，结构相似，应用普通气相或单级质谱会因口香糖基质干扰而难以准确定量。基于以上考虑，本文利用岛津三重四极杆质谱 GCMS-TQ8030 建立了检测口香糖中 20 种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的方法。方法操作简单、灵敏度高。

实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

载气：氦气

CID 气：氩气

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流（1 min）

载气控制方式：恒线速度（36.5 cm/sec）

色谱柱：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 $^{\circ}\text{C}$ /min_220 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_5 $^{\circ}\text{C}$ /min_280 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

采集方式：MRM

1.3 样品前处理

将口香糖剪成细小颗粒，混匀。称取 0.3000 g 至 10 mL 具塞试管，加入 2 mL 邻二氯苯。室温超声 5 min，静置 4 h，过滤后进样分析。浓度较高的样品须进一步稀释。

结果与讨论

2.1 标准谱图

PAEs 混标溶液 MRM 图如图 1 所示，MRM 参数见表 1。

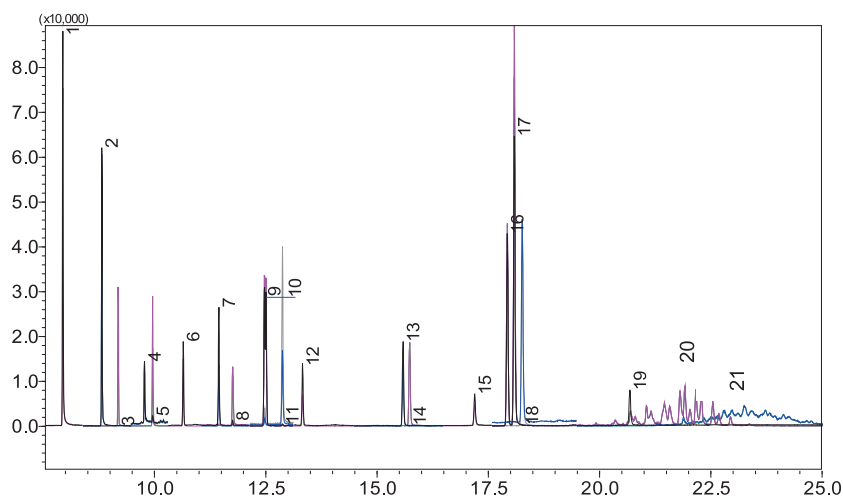


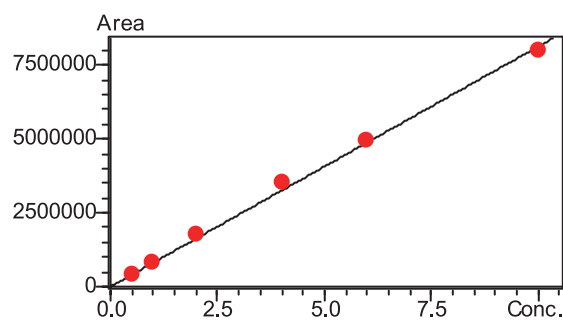
图1 邻苯二甲酸酯类化合物MRM图(0.10 μ g/mL)

表1 邻苯二甲酸酯类化合物MRM参数

No.	中文名称	英文缩写	CAS号	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	131-11-3	163.0>77.0	23	194.0>163.0	7
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	84-66-2	177.0>149.0	10	222.0>149.0	15
3	邻苯二甲酸二异丙酯	DIPP	605-45-8	209.0>149.0	10	167.0>149.0	15
4	邻苯二甲酸二烯丙酯	DALP	131-17-9	132.0>104.0	10	189.0>105.0	10
5	邻苯二甲酸二丙酯	DPRP	131-16-8	209.0>149.0	7	191.0>149.0	17
6	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	84-69-5	223.0>149.0	8	205.0>149.0	5
7	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	223.0>149.0	10	205.0>149.0	5
8	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMOEP	117-82-8	207.0>59.0	10	176.0>149.0	5
9	邻苯二甲酸二-4-甲基-2-戊基酯	DMPP1	146-50-9	167.0>149.0	5	251.0>149.0	10
10	邻苯二甲酸二-4-甲基-2-戊基酯	DMPP2	146-50-9	167.0>149.0	10	251.0>149.0	20
11	邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯	DEOEP	605-54-9	176.0>149.0	10	176.0>149.0	20
12	邻苯二甲酸二异戊酯	DAP	605-50-5	237.0>149.0	25	219.0>149.0	10
13	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	84-75-3	251.0>149.0	10	233.0>149.0	5
14	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	85-68-7	206.0>149.0	15	238.0>104.0	5
15	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBOEP	117-83-9	193.0>149.0	10	176.0>149.0	20
16	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	84-61-7	167.0>149.0	15	249.0>149.0	10
17	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	117-81-7	167.0>149.0	10	279.0>149.0	15
18	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	131-18-0	225.0>77.0	10	225.0>141.0	15
19	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0	279.0>149.0	25	279.0>71.0	20
20	邻苯二甲酸二壬酯	DINP	84-76-4	293.0>149.0	12	293.0>167.0	17
21	邻苯二甲酸二异酯	DIDP	26761-40-0	307.0>149.0	10	307.0>167.0	5

2.2 标准曲线

配制混标工作液，浓度分别为 0.5、1.0、2.0、4.0、6.0、10.0 μ g/mL。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合。标准曲线以 DEHP 为例，如下：



2.3 相关系数、检出限、重复性

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)。连续进样分析 5 次, 进行重复性试验。结果见表 2。

表2 各组分相关系数及检出限($\mu\text{g/L}$)

No.	化合物	相关系数	检出限	RSD(%)	No.	化合物	相关系数	检出限	RSD(%)
1	DMP	0.999	0.27	0.70	12	DAP	0.999	0.57	1.12
2	DEP	0.999	0.32	0.86	13	DHXP	0.999	0.83	1.23
3	DIPP	0.999	0.40	0.55	14	BBP	0.999	0.91	1.31
4	DALP	0.999	6.99	2.44	15	DBOEP	0.999	1.42	1.01
5	DPRP	0.999	0.36	0.85	16	DCHP	0.999	0.68	0.41
6	DIBP	0.999	0.55	1.18	17	DEHP	0.999	0.29	0.07
7	DBP	0.999	0.41	1.76	18	DPP	0.999	0.40	0.86
8	DMOEP	0.999	2.53	1.95	19	DNOP	0.999	1.43	1.27
9	DMPP1	0.999	0.29	1.69	20	DINP	0.999	11.11	2.40
10	DMPP2	0.999	0.22	1.36	21	DIDP	0.999	13.64	3.56
11	DEOEP	0.999	1.96	0.97					

2.4 回收率试验

选取市售某种口香糖进行回收率试验。加标浓度为 1.50 mg/kg , 按照样品前处理方法制备并进样分析, 结果见表 3。

表3 回收率结果(%)

No.	化合物	回收率	No.	化合物	回收率
1	DMP	81.36	12	DAP	97.00
2	DEP	88.48	13	DHXP	92.75
3	DIPP	87.58	14	BBP	103.63
4	DALP	80.99	15	DBOEP	96.07
5	DPRP	105.12	16	DCHP	90.84
6	DIBP	114.71	17	DEHP	109.38
7	DBP	102.87	18	DPP	118.17
8	DMOEP	93.90	19	DNOP	105.38
9	DMPP1	87.05	20	DINP	97.22
10	DMPP2	90.77	21	DIDP	89.67
11	DEOEP	95.59			

2.6 样品测定结果

选取市售两种品牌口香糖, 依照前处理方法处理并进样分析, 定量结果如下:

表4 样品定量结果(mg/kg)

No.	化合物	1 [#]	2 [#]	No.	化合物	1 [#]	2 [#]
1	DMP	0.30	N.D	12	DAP	N.D	0.03
2	DEP	0.36	0.05	13	DHXP	N.D	0.05
3	DIPP	N.D	N.D	14	BBP	N.D	N.D
4	DALP	N.D	N.D	15	DBOEP	N.D	0.21
5	DPRP	N.D	N.D	16	DCHP	N.D	0.11
6	DIBP	0.49	0.15	17	DEHP	329.08	1.05
7	DBP	0.38	0.20	18	DPP	N.D	0.10
8	DMOEP	N.D	N.D	19	DNOP	N.D	N.D
9	DMPP1	N.D	0.04	20	DINP	N.D	0.17
10	DMPP2	N.D	0.04	21	DIDP	N.D	0.11
11	DEOEP	N.D	N.D				

备注: N.D为未检出。

结论

采用岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8030) 分析口香糖中的邻苯二甲酸酯类增塑剂, 方法操作简单, 在 0.50~10.00 $\mu\text{g/mL}$ 标准曲线范围内相关系数 r 为 0.999, 方法检出限为 0.22~13.64 $\mu\text{g/L}$ (3 倍信噪比), 加标回收率为 87~118%。本方法适合口香糖中 20 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的风险监测。