

GPC-GC-MS/MS 法测定食用油中邻苯二甲酸酯含量

GCMSMS-090

摘要：本文建立了在线凝胶渗透色谱 - 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GPC-GC-MS/MS) 同时测定食用油中 15 种邻苯二甲酸酯化合物含量的分析方法。结果表明：在 0~200 $\mu\text{g/L}$ (DMP 和 DEP 在 0~150 $\mu\text{g/L}$) 的范围内，各组分线性相关系数 r 均在 0.999 以上。对 5 $\mu\text{g/L}$ 邻苯二甲酸酯标准溶液进行重复性实验，各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 在 5.72% ($n=5$) 以下，15 种邻苯二甲酸酯的最低检出限 (LOD) 均在 2.42 $\mu\text{g/L}$ 以下。在 1.50 mg/kg 加标浓度下，各组分的加标回收率在 55.6~91.6% 之间，此方法可为食用油中邻苯二甲酸酯快速测定提供参考。

关键词：GPC-GC-MS/MS 邻苯二甲酸酯 食用油

邻苯二甲酸酯是内分泌干扰激素，长期接触可导致内分泌紊乱、生殖机能失常等疾病，甚至可通过胎盘和哺乳产生跨代影响。美国将 6 种邻苯二甲酸酯类化合物列为“优先监测污染物名单”，欧盟 2005/84/EC 指令限制 6 种邻苯二甲酸酯类化合物使用。

日常生活当中，消费者经常接触使用塑料材料包装的食品，由于食品中普遍存在油脂和水分，因此受塑化剂污染的可能性很高。尤其在食用油的生产过程中，塑料引管、脱色剂、助晶剂以及包装塑料桶均可能引入塑化剂成分；油料在种植过程中接触了受塑化剂污染的水

分和土壤，也有可能受到污染。因此，卫生部于 2011 年发布了 551 号公告《卫生部办公厅关于通报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》规定了三种塑化剂的限量标准。

本文采用岛津在线凝胶渗透色谱 - 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GPC-GCMS-TQ8040 测定食用油的 16 种邻苯二甲酸酯类物质含量。此方法的优点是在线 GPC 系统使样品前处理得到简化，多反应监测模式 (MRM) 使基质化学干扰更小，灵敏度高，可为食用油中邻苯二甲酸酯测定提供参考。

实验部分

1.1 仪器

三重在线凝胶渗透色谱 - 三重四极杆气质联用仪 (GPC-GCMS-TQ8040)

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 $^{\circ}\text{C}$ /min_110 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)

_30 $^{\circ}\text{C}$ /min_200 $^{\circ}\text{C}$ _10 $^{\circ}\text{C}$ /min_300 $^{\circ}\text{C}$ (16.5 min)

PTV 进样口温度程序：120 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_123 $^{\circ}\text{C}$ /

min_280 $^{\circ}\text{C}$ (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)_120kPa (33.8min)

隔垫吹扫程序：5.0 mL/min_(-10 mL/min)_ 0 mL/

min(6 min)_10 mL/min_5 mL/min(33 min)

不分流进样时间：7 min；

柱流量：1.5 mL/min

溶剂切割时间：9.7 min

检测器电压：调谐电压 +0.4 kV

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

采集方式：MRM，见表 1

表1 邻苯二甲酸酯保留时间及MRM参数

No	中文名称	CAS 号	英文缩写	保留时间	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	邻苯二甲酸二甲酯	131-11-3	DMP	15.205	163>77	22	163>133	12
2	邻苯二甲酸二乙酯	84-66-2	DEP	16.350	149>65	22	177>149	8
3	邻苯二甲酸二异丁酯	84-69-5	DIBP	18.555	223>149	10	205>149	6
4	邻苯二甲酸二丁酯	84-74--2	DBP	19.360	205>149	6	223>149	8
5	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	146-50-9	BMPP	20.300	167>149	8	167>65	30
6	邻苯二甲酸二戊酯	131-18-0	DPP	20.985	237>149	8	219>149	6
7	邻苯二甲酸二己酯	84-75-3	DHXP	22.745	251>149	8	233>149	6
8	邻苯二甲酸二丁基苄基酯	85-68-7	BBP	22.870	206>149	8	206>93	28
9	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	117-83-9	DBEP	23.905	193>149	16	176>149	10
10	邻苯二甲酸二环己基酯	84-61-7	DCHP	24.395	249>149	15	249>167	6
11	邻苯二甲酸二(2-己基)己酯	117-81-7	DEHP	24.470	279>149	15	279>167	6
12	邻苯二甲酸二苯酯	84-62-8	DPhP	24.730	225>77	24	225>141	18
13	邻苯二甲酸二正辛酯	117-84-0	DNOP	26.330	279>149	8	279>121	12
14	邻苯二甲酸二异壬酯	68515-48-0	DINP	26.950	293>149	14	293>71	14
15	邻苯二甲酸二壬酯	84-76-4	DNP	28.710	293>149	10	293>121	12

1.3 样品前处理

称取 0.5 g 样品于 50 mL 玻璃离心管中，加入 10 mL 乙腈，震荡后超声萃取 10 min。取乙腈层 1 mL 提取液加入到 10 mL 离心管中，加入 50 mg PSA 粉末，涡旋振荡后，取上清液进行分析。

■ 结果与讨论

2.1 标准样品的 MRM 图

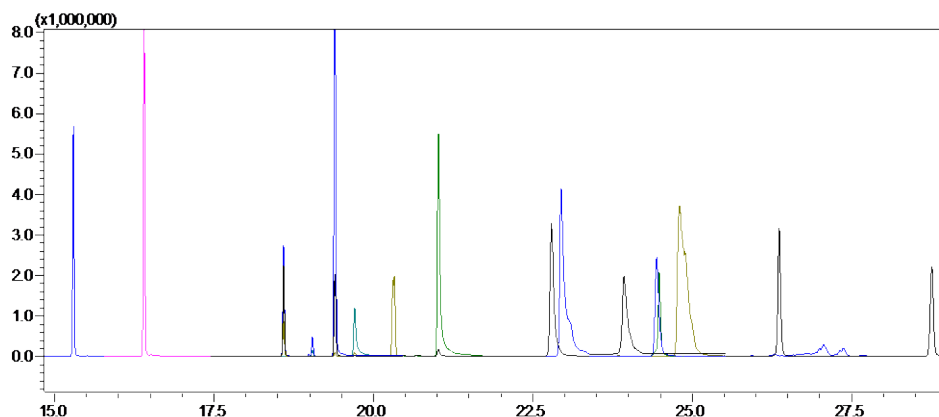
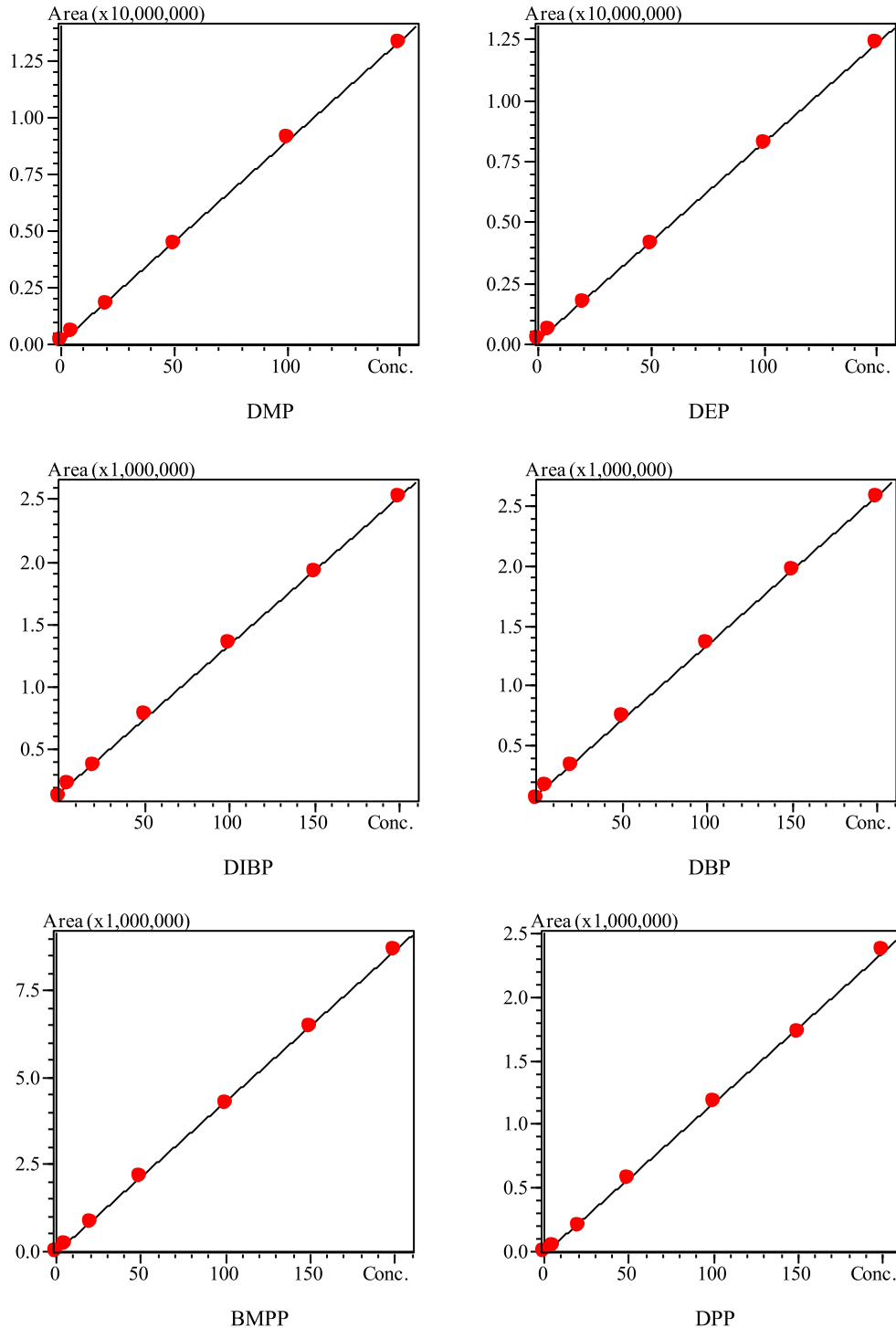
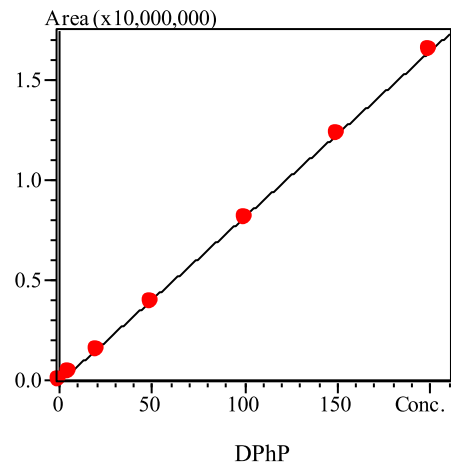
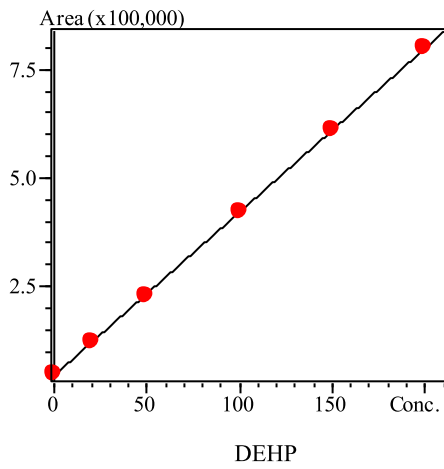
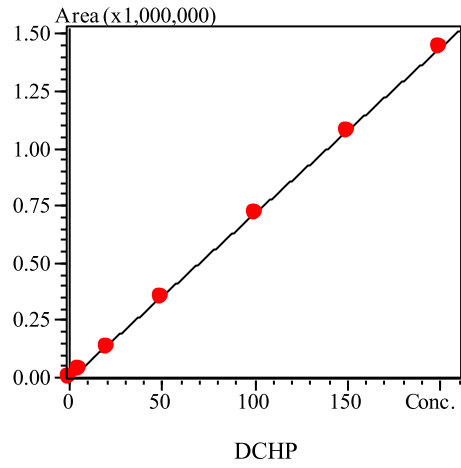
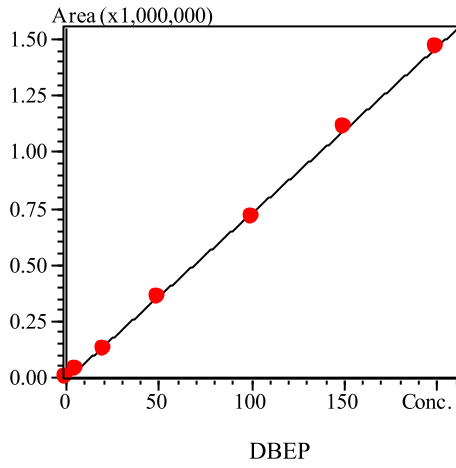
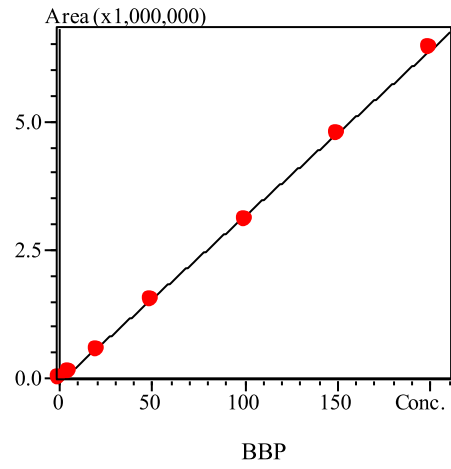
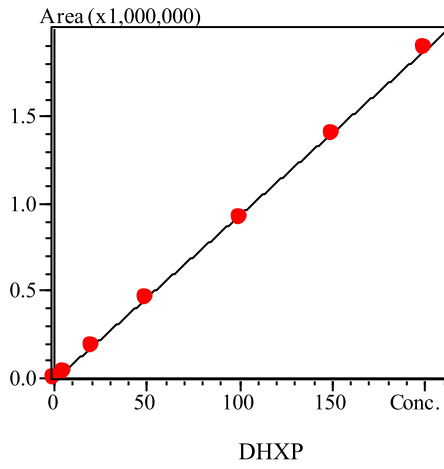


图1 混合标准溶液MRM图(100 µg/L)

2.2 标准曲线与检出限

使用食用油的乙腈提取液配制混合邻苯二甲酸酯标准溶液，DMP、DEP 浓度为 0、5、20、50、100、150 $\mu\text{g/L}$ ，其他 13 种邻苯二甲酸酯浓度为 0、5、20、50、100、150、200 $\mu\text{g/L}$ ，以目标组分浓度为横坐标，目标组分峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，15 种邻苯二甲酸酯标准曲线如图 2 所示；浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 的混标连续进样 5 针，计算各组分峰面积的重复性，标准曲线方程、线性相关系数、检出限及重复性结果见表 2。





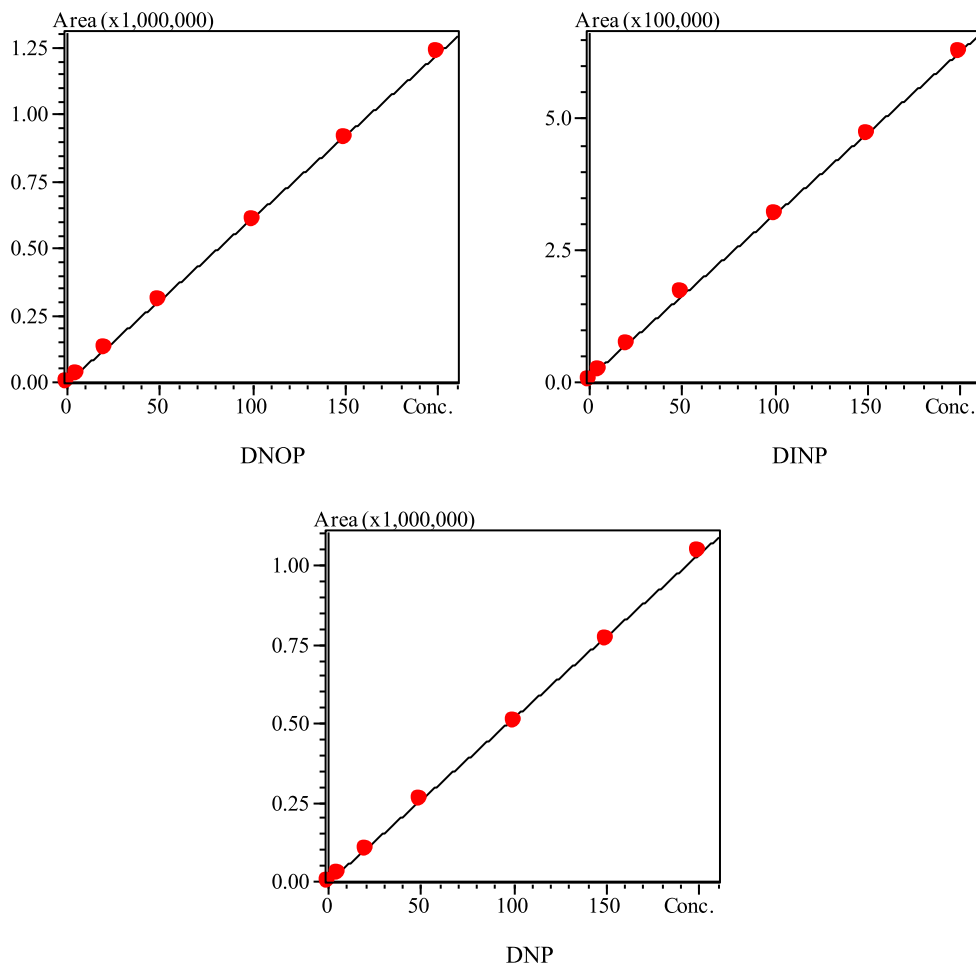


图2 邻苯二甲酸酯标准曲线

表2 邻苯二甲酸酯化合物标准曲线方程、线性相关系数、检出限及重复性

No.	名称	标准曲线方程	相关系数 r	LOD ($\mu\text{g/L}$)	峰面积 RSD (%, n=5)
1	DMP	$Y=88459.68X+115491.3$	0.9998	0.046	2.91
2	DEP	$Y=81248.48X+166286.6$	0.9999	0.094	2.32
3	DIBP	$Y=11877.69X+150020.3$	0.9997	0.23	3.20
4	DBP	$Y=12491.76X+92650.0$	0.9997	0.59	3.28
5	BMPP	$Y=43362.66X-23142.53$	0.9999	0.15	4.72
6	DPP	$Y=11836.28X-16496.05$	0.9997	0.22	2.87
7	DHXP	$Y=9455.474X-11341.01$	0.9998	0.21	3.79
8	BBP	$Y=32276.63X-68011.61$	0.9997	0.32	1.86
9	DBEP	$Y=7379.86X-9499.667$	0.9998	2.42	2.77
10	DCHP	$Y=7235.686X-7004.8$	0.9999	1.43	5.72
11	DEHP	$Y=3766.769X+44931.51$	0.9999	0.33	5.11
12	DPhP	$Y=82902.53X-118281.5$	0.9999	0.26	2.80
13	DNOP	$Y=6147.501X-273.72$	0.9999	0.95	5.36
14	DINP	$Y=3091.77X+9791.27$	0.9999	1.40	4.75
15	DNP	$Y=5190.41X-1675.785$	0.9998	0.96	5.10

2.3 回收率

在食用油样品中添加邻苯二甲酸酯混标，添加水平为 1.50 mg/kg，平行处理 4 份，样品的加标回收率结果见表 3。

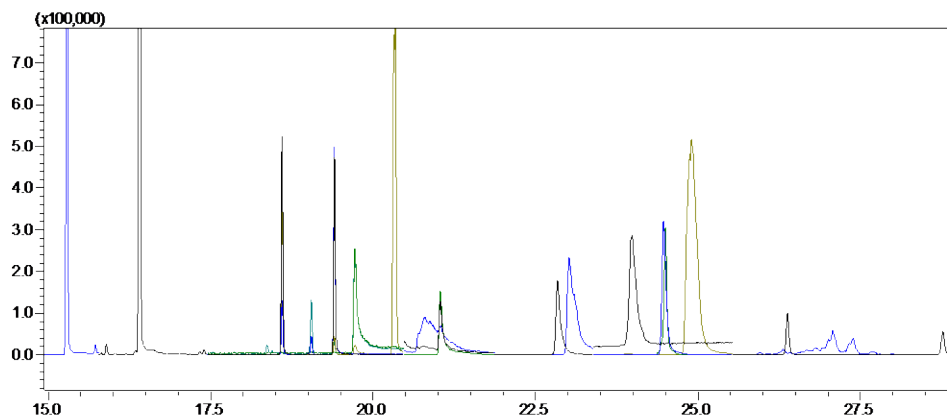


图3 加标样品MRM图

表3 加标回收率

编号	化合物名称	加标浓度 1.50 mg/kg	
		平均回收率 (%)	RSD (%)
1	DMP	91.6	2.13
2	DEP	89.9	1.71
3	DIBP	88.0	0.55
4	DBP	87.2	1.34
5	BMPP	83.3	2.12
6	DPP	77.6	1.97
7	DHXP	78.5	2.45
8	BBP	84.2	1.07
9	DBEP	89.8	3.26
10	DCHP	80.7	1.18
11	DEHP	67.9	5.95
12	DPhP	89.3	2.09
13	DNOP	65.3	3.60
14	DINP	67.2	3.46
15	DNP	55.6	5.19

2.4 样品测试结果

随机抽取 2 个样品进行定量分析，样品定量结果如图 4、图 5 和表 4 所示。

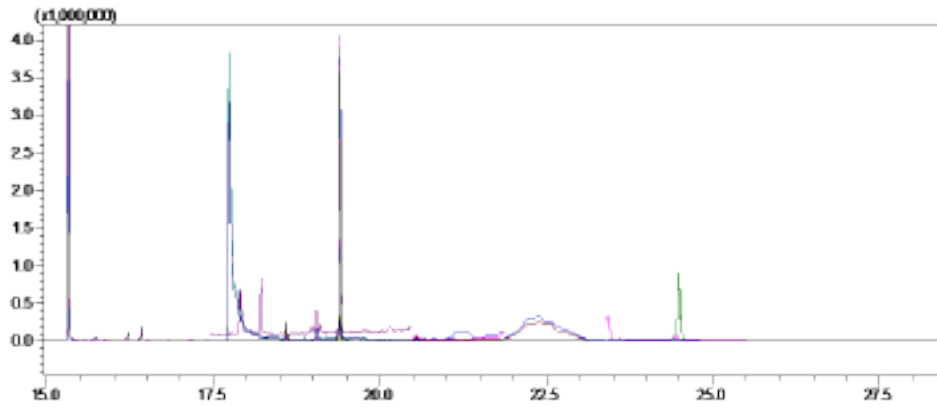


图4 样品1 MRM图

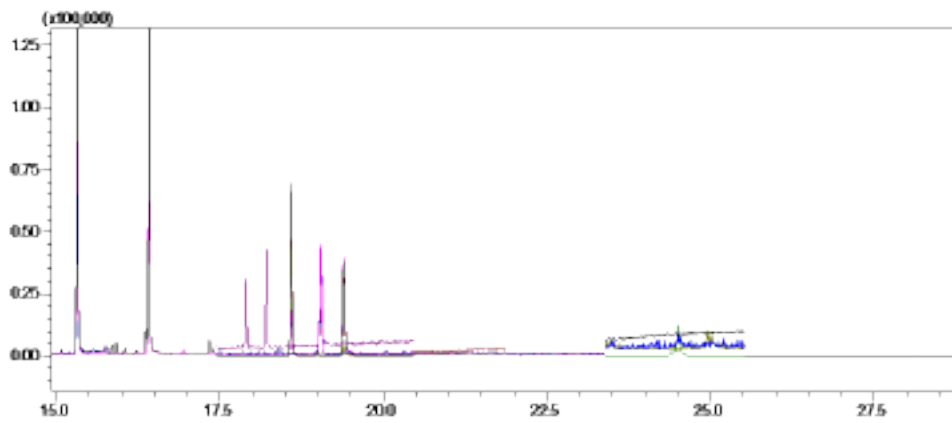


图5 样品2 MRM图

表4 样品测试结果

编号	化合物名称	样品浓度 (mg/kg)	
		样品 1	样品 2
1	DMP	2.53	0.13
2	DEP	0.05	0.08
3	DIBP	0.48	0.07
4	DBP	11.2	N.D
5	BMPP	N.D	N.D
6	DPP	N.D	N.D
7	DHXP	N.D	N.D
8	BBP	N.D	N.D
9	DBEP	N.D	N.D
10	DCHP	N.D	N.D
11	DEHP	3.59	N.D
12	DPhP	N.D	N.D
13	DNOP	N.D	N.D
14	DINP	N.D	N.D
15	DNP	N.D	N.D

■ 结论

采用岛津公司在线凝胶渗透色谱 – 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GPC-GCMS-TQ8040) 对食用油中 15 种邻苯二甲酸酯进行测定。通过在线 GPC 净化和多反应监测 (MRM) 模式定量分析, 在简化样品前处理过程的同时, 可有效去除样品基质干扰, 保证灵敏度及定量的准确性。15 种邻苯二甲酸酯的检测限均在 2.42 $\mu\text{g/L}$ 以下, 在 1.50 mg/kg 的加标浓度下, 加标回收率在 55.6~91.6% 之间, 可满足食用油中邻苯二甲酸酯检测要求。