

GC-MS/MS 法测定醋和酱油类食品中邻苯二甲酸酯类含量

GCMSMS-015

摘要：本文利用正己烷提取醋和酱油类食品中邻苯二甲酸酯，结合岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030，建立了醋、酱油类食品中 16 种邻苯二甲酸酯的方法。在 0.01~0.5 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内，标准曲线线性关系良好，相关系数 r 为 0.991~0.999。该方法操作简单，检出限为 0.24~24.15 $\mu\text{g/L}$ ，样品加标回收率大于 71.02%。该方法可用于醋和酱油类食品中邻苯二甲酸酯的快速测定。

关键词：GC-MS/MS 醋 酱油 邻苯二甲酸酯

近期塑化剂事件的影响在食品中不断蔓延，从白酒到醋、酱油等调味品，都被卷入这场塑化剂风波。消费者对食品安全的关注再次升级。根据 GB/T 21911-2008 《食品中邻苯二甲酸酯的测定》中规定不含油脂样品中各邻苯二甲酸酯化合物的检出限为 0.05 mg/kg。

邻苯二甲酸酯是塑胶工业中最为常见的塑化剂，被广泛应用于高分子塑胶产品的生产，严禁在食品、食品添加剂中人为添加。其是一种类似雌激素的环境激素，会影响人体的内分泌系统，干扰正常的荷尔蒙分泌，其损害严重时可导致细胞突变，最终致畸或致癌。

本文利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 建立了一种快速测定醋、酱油中 16 种邻苯二甲酸酯类的检测方法。MRM 采集方法可以有效降低醋、酱油中基质成分的干扰，灵敏度高，检出限低，且适用性强。

结果讨论

2.1 标准谱图

16 种邻苯二甲酸酯混标溶液 MRM 图如图 1 所示。

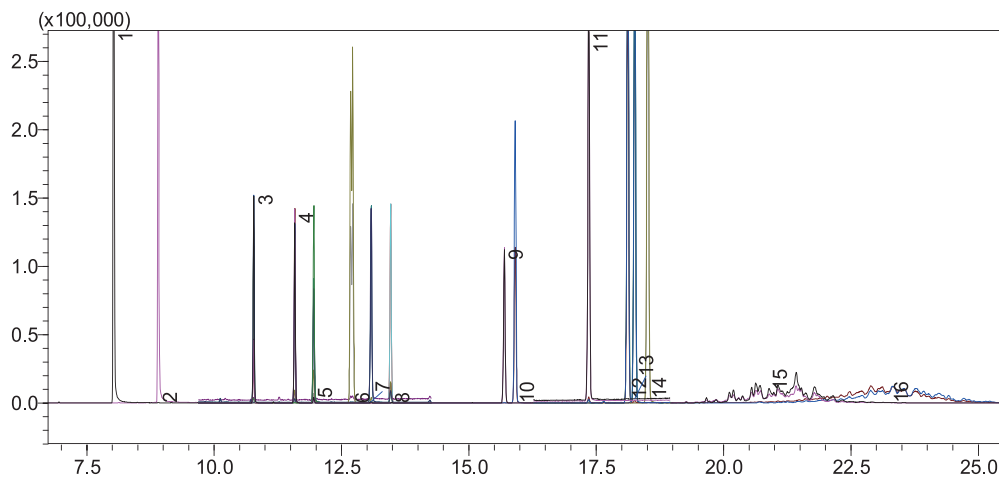


图 1 PAEs 混标谱图 (0.5 $\mu\text{g/mL}$)

实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪

1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数：

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

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流

载气控制方式：恒线速度，36.5 cm/sec

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _220 $^{\circ}\text{C}$ _5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _280 $^{\circ}\text{C}$ (4 min)

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

离子化方式：EI

采集方式：MRM

溶剂切除时间：4 min

MRM 采集条件见表 1

1.3 样品前处理

准确移取醋、酱油样品 5 mL 于 10 mL 离心试管中，精确加入 2 mL 正己烷，涡旋震荡 2 min，超声提取 15 min 后，离心分层，取上清液分析。

表 1 邻苯二甲酸酯组分保留时间及 MRM 参数

No.	组分名称	保留时间	定量离子	CE	定性离子	CE
1	邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	7.940	163>77	23	194>163	7
2	邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	8.793	177>149	10	222>149	15
3	邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)	10.580	223>149	10	205>149	5
4	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	11.353	223>149	10	205>149	5
5	邻苯二甲酸二 (2-甲氧基) 乙酯 (DMEP)	11.727	207>59	5	176>149	10
6	邻苯二甲酸二 (4-甲基-2-戊基) 酯 (BMPP)	12.420	167>149	10	251>149	20
7	邻苯二甲酸二 (2-乙氧基) 乙酯 (DEEP)	12.793	176>149	10	176>104	25
8	邻苯二甲酸二戊酯 (DPP)	13.167	237>149	10	219>149	5
9	邻苯二甲酸二己酯 (DHXP)	15.353	251>149	15	233>149	5
10	邻苯二甲酸丁基苄酯 (BBP)	15.567	206>149	10	238>104	20
11	邻苯二甲酸二 (2-丁氧基) 乙酯 (DBEP)	16.980	193>149	15	176>149	10
12	邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)	17.727	167>149	10	249>149	15
13	邻苯二甲酸二 (2-乙基) 己酯 (DEHP)	17.860	167>149	10	279>149	15
14	邻苯二甲酸二苯酯 (DPP)	18.127	225>77	25	225>141	20
15	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	20.687	293>149	10	293>167	5
16	邻苯二甲酸二异辛酯 (DIOP)	22.793	307>149	20	307>167	5

2.3 检出限及重现性

使用正己烷配制邻苯二甲酸酯混合标准系列, 浓度分别为 0.01、0.02、0.1、0.2、0.5 $\mu\text{g/mL}$ (DINP、DIOP 浓度分别为: 0.1、0.2、1.0、2.0、5.0 $\mu\text{g/mL}$)。根据 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液数据, 计算方法检出限 (3 倍噪声计算)。各组标准曲线线性相关系数、检出限及连续 5 针进样分析峰面积 RSD% 见表 2。

表 2 各组分检出限及面积重现性 (n=5)

No.	名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	%RSD	No.	名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	%RSD
1	DMP	0.999	0.65	1.33	9	DHXP	0.996	0.29	1.83
2	DEP	0.998	0.10	1.62	10	BBP	0.995	0.24	3.45
3	DIBP	0.997	1.22	3.50	11	DBEP	0.996	2.97	3.36
4	DBP	0.997	0.71	2.76	12	DCHP	0.996	0.93	3.50
5	DMEP	0.997	0.75	7.76	13	DEHP	0.991	0.91	2.90
6	BMPP	0.997	0.67	2.79	14	DPP	0.996	0.16	1.09
7	DEEP	0.996	1.71	4.92	15	DINP	0.996	10.47	5.10
8	DPP	0.996	0.37	1.16	16	DIOP	0.996	24.15	4.11

2.4 回收率及样品测定结果

将邻苯二甲酸酯混标溶液分别添加到两个样品中 (市售醋、酱油), 按照样品前处理方法制备, 样品中加标浓度分别为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ (DINP、DIDP 浓度为: 1 $\mu\text{g/mL}$)。每浓度加标样品分别平行制样 3 次。回收率结果见表 3。

表3 样品测定结果和加标回收率

No.	化合物名称	检测结果 ($\mu\text{g/mL}$)	醋样品		酱油样品		
			加标回收率	加标 RSD%	检测结果 ($\mu\text{g/mL}$)	加标回收率	加标 RSD%
1	DMP	0.03	90.02%	3.88	N.D.	88.57%	5.00
2	DEP	0.01	85.56%	1.73	N.D.	90.00%	1.71
3	DIBP	0.01	76.54%	8.65	N.D.	77.14%	7.91
4	DBP	0.02	85.36%	5.62	N.D.	84.29%	1.80
5	DMEP	N.D.	75.56%	2.87	N.D.	90.00%	2.27
6	BMPP	N.D.	86.67%	1.52	N.D.	87.14%	3.81
7	DEEP	N.D.	88.89%	4.03	0.02	82.86%	8.89
8	DPP	0.02	71.02%	8.54	0.02	82.86%	1.10
9	DHXP	N.D.	71.11%	3.94	0.02	78.57%	1.41
10	BBP	N.D.	72.22%	5.69	N.D.	81.43%	5.86
11	DBEP	N.D.	87.785	1.01	N.D.	80.00%	5.95
12	DCHP	0.02	87.78%	1.85	0.02	77.14%	4.17
13	DEHP	0.01	87.78%	4.19	N.D.	84.29%	2.19
14	DPP	N.D.	88.89%	2.79	N.D.	80.00%	1.23
15	DINP	N.D.	72.58%	5.23	N.D.	75.71%	6.12
16	DIOP	0.20	72.11%	7.76	N.D.	77.14%	7.20

结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 测定醋和酱油中的邻苯二甲酸酯类。本方法操作简单，在 0.01~0.5 $\mu\text{g/mL}$ 标准曲线范围内线性良好，各组分检出限为 0.24~24.15 $\mu\text{g/L}$ ，样品加标回收率大于 71.02%。本方法可以用于醋、酱油类食品中邻苯二甲酸酯类的检测。