

气相色谱-串联质谱法测定不同酒类食品中 17种邻苯二甲酸酯

徐幸*, 杨卫花, 赵浩军, 张燕, 彭飞进
(大理州质量技术监督综合检测中心, 大理 671000)

摘要: **目的** 建立酒类食品中17种邻苯二甲酸酯的气相色谱-串联质谱检测方法, 并对市场上不同类型酒类食品邻苯二甲酸酯含量的分布情况进行分析。 **方法** 用正己烷提取样品, 气相色谱-串联质谱定量分析。 **结果** 线性范围为5~10000 µg/L, 相关系数大于0.999, 仪器检出限为0.1~25 µg/L, 样品的检出限为0.001~0.1 mg/kg。3个浓度梯度(0.3、3.0、30.0 mg/kg)的平均回收率在83.7%~105.9%, 相对标准偏差(RSD, $n=6$)在1.9%~5.7%。抽样结果显示配制酒中邻苯二甲酸酯检出率较其他类型酒类高。 **结论** 此方法灵敏度高、准确、重现性好, 适用于酒类食品中邻苯二甲酸酯的检测。

关键词: 气相色谱-串联质谱; 邻苯二甲酸酯; 塑化剂; 酒类食品

Determination of 17 phthalate esters in different wines and liquors by gas chromatography-tandem mass spectrometry

XU Xing*, YANG Wei-Hua, ZHAO Hao-Jun, ZHANG Yan, PENG Fei-Jin

(Dali Quality and Technical Supervision Comprehensive Inspection Centre, Dali 671000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 17 phthalate esters (PAEs) in different types of wine by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). PAEs content distribution of different types of wine on the market had been analyzed. **Methods** The samples were extracted with hexane, and were detected by GC-MS/MS. **Results** The linear range of detection was from 5 to 10000 µg/L ($R>0.999$). The detection limits of machine of 17 PAEs were 0.1 to 25 µg/L and those in the samples were 0.001 to 0.1 mg/kg. The average recoveries of three concentrations (0.3, 3.0, 30.0 mg/kg) were ranged between 83.7% and 105.9%, and the relative standard deviations (RSD, $n=6$) were ranged between 1.9% and 5.7%. There were more PAEs in compound wine than in other types of liquor. **Conclusion** This method is highly sensitive, accurate and reproducible, and it is suitable for the detection of PAEs in liquor.

KEY WORDS: gas chromatography-tandem mass spectrometry; phthalate acid esters (PAEs); plasticizer; alcohol food

1 引言

塑化剂的化学组成主要为邻苯二甲酸酯类化合

物(phthalate acid esters, PAEs), 此类物质加在塑料中可以增加塑料的柔韧性^[1]。由于PAEs的分子结构类似荷尔蒙, 人体通过食物链摄入微量的PAEs, 会影

*通讯作者: 徐幸, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 318673124@qq.com

*Corresponding author: XU Xing, Engineer, Dali Quality and Technical Supervision Comprehensive Inspection Centre, No.1 Mailbox, Economic Development Zone, Dali 671000, China. E-mail: 318673124@qq.com

响人体内荷尔蒙的含量,导致内分泌失调;若长期食用含 PAEs 的食品,可能引起生殖系统异常^[2-4]。PAEs 主要通过食品包装材料进入食品^[5],酒类食品中的乙醇对 PAEs 具有很好的溶解性,因而酒类存在被 PAEs 污染的风险^[6]。

根据卫生部 2011 年 6 月 15 日发布的 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》,其中规定了食品中邻苯二甲酸二(α-乙基己酯)(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)最大残留量分别为 1.5、9.0 mg/kg 和 0.3 mg/kg。目前国内颁布了 GB/T 21911-2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[7],而此标准仅有 16 种邻苯二甲酸酯的检测方法。邵栋梁和李春扬等^[8,9]对检测白酒中塑化剂的前处理方法进行了改进;Huang 等^[10]采用涡旋中空纤维液相微萃取技术(VSBME)从水基质中提取邻苯二甲酸酯;Russo 等^[11]采用固相萃取(SPE)技术提取葡萄酒中的邻苯二甲酸酯;Lee 等^[12]采用浸入式固相微萃取(DI-SPME)技术对塑料容器中的邻苯二甲酸酯进行跟踪检测;李俊和杜梨梨等^[13,14]采用三重四级杆气相色谱质谱法检测 16 种邻苯二甲酸酯;盛建伟等^[15]建立的气相色谱-串联质谱法同时测定食品中 18 种邻苯二甲酸酯。这些方法均未将 DINP 纳入其中,从而出现检测方法与限量值不一致的矛盾。因此,为适应监督检测需要,需建立前处理简单、快速、准确的检测方法。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Agilent 7890 气相色谱仪(安捷伦公司);Agilent 7000A 三重四级杆气相色谱质谱联用仪,离子源为 EI(电子轰击源)(安捷伦公司);AB204-E 万分之一电子天平(梅特勒-托利多公司);MTN-2800W 型氮吹仪(奥特赛恩斯公司);恒温水浴锅(博大精科公司)。

正己烷(色谱纯,飞世尔公司)。17 种 PAEs 标准混合溶液:邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯、邻苯二甲酸二环己酯、

邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯、邻苯二甲酸二苯酯、苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二壬酯,以上溶液浓度均为 1000 mg/L,购自迪马科技有限公司。

市售白酒、配制酒、葡萄酒、啤酒、食用酒精等样品。

2.2 定量工作曲线

用正己烷将混合标准溶液定容于 100 mL 容量瓶,得到 10 mg/L 的混合储备液,将混合储备液逐级稀释成 5、25、50、100、400、1000、4000、10000 μg/L 的一系列标准溶液,在优化的色谱条件下测定色谱峰面积,用定量离子对的峰面积与含量绘制标准工作曲线。

2.3 样品处理

称取 2 g (精确至 0.001 g) 样品于 10 mL 比色管中,在沸水浴中加热除去试样中的乙醇,冷却后再加入 10 mL 正己烷,充分提取后静置,取上清液备测。

2.4 测定条件

2.4.1 气相色谱条件

DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);He 流速,1.2 mL/min;柱温:60 °C(1 min),20 °C/min 升温至 220 °C,5 °C/min 升温至 265 °C,再以 10 °C/min 升温至 285 °C(3 min),共 23 min;进样口温度,270 °C;进样体积,1 μL(不分流)。

2.4.2 质谱条件

EI 源温度为 230 °C;电离能量为 70 eV;分辨率为 1.2 amu;溶剂延迟时间为 7 min;传输线温度为 285 °C;真空度为 10⁻⁵ Pa。

3 结果

3.1 质谱多重反应监测条件优化

在优化的色谱分析条件下,运行一个全扫描方法,扫描离子质量范围为 50~300 amu, NIST 谱库检索,得到特征一级质谱图,选定母离子,编辑产物离子的扫描条件,优化碰撞电压和增益,选择丰度高的 2 个特征离子作为子离子,设定的多重反应监测(MRM)条件见表 1。

用表 1 设定的 MRM 条件采集 17 种 PAEs 的标准品,得到提取离子色谱图(图 1)。从图中可以看出, DINP 为五指峰^[16],其余 16 个组分的谱峰完全分离,峰形尖锐、对称性好。

表 1 多重反应监测的条件
Table 1 Multiple reaction monitoring conditions

序号	中文名称	英文缩写	保留时间 (min)	母离子 (amu)	子离子 1 (amu)	子离子 2 (amu)	碰撞电压 (eV)	增益
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	7.973	194	163	135	0	25
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	8.835	177	149	121	10	10
3	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	10.561	223	149	167	10	25
4	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	11.268	223	149	121	10	30
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	11.589	149	93	121	20	50
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP	12.276	167	149	121	10	10
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	12.580	149	93	121	10	40
8	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	12.928	237	149	219	5	25
9	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	14.939	251	149	233	5	25
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	15.115	206	149	123	5	20
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	16.465	149	121	93	10	40
12	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	17.125	167	149	121	10	10
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	17.316	167	149	121	10	10
14	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	17.520	225	197	153	10	30
15	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	19.520	279	149	93	10	30
16	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	20.728	149	93	121	20	40
17	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	21.686	293	149	121	10	40

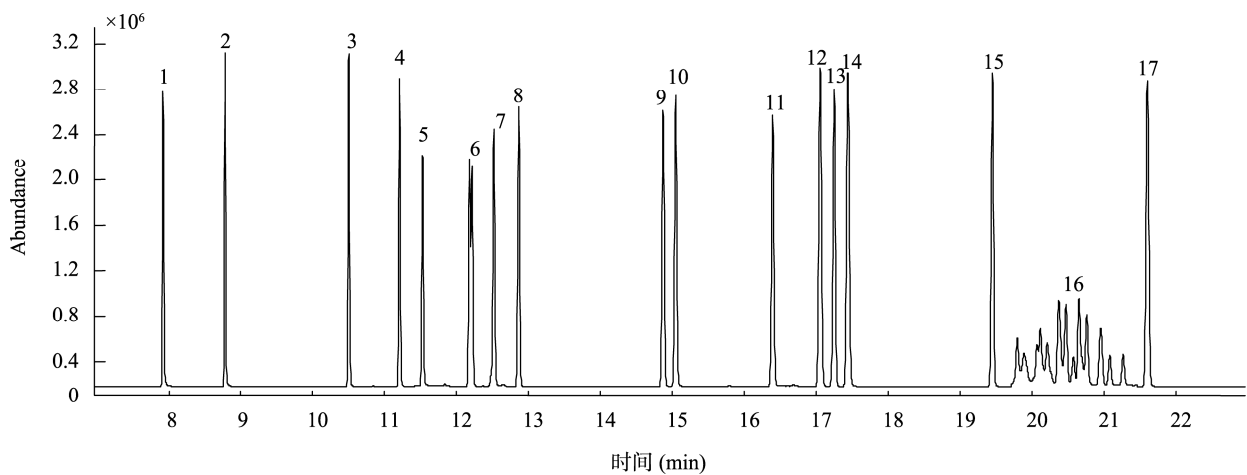


图 1 17 种邻苯二甲酸酯标准品的多反应监测(MRM)色谱图(4.0 mg/L)

Fig. 1 MRM chromatogram of standard solution of 17 PAEs (4.0 mg/L)

注: 1.DMP; 2.DEP; 3.DIBP; 4.DBP; 5.DMEP; 6.BMPP; 7.DEEP; 8.DPP; 9.DHXP; 10.BBP; 11.DBEP; 12.DCHP; 13.DEHP; 14.DPhP; 15.DNOP; 16.DINP; 17.DNP

3.2 方法的回收率与检出限

用仪器所带软件 MassHunter 工作站将峰面积对标准溶液浓度作图, MassHunter 建立标准曲线并得回

归方程及相关系数, 并采用标准溶液逐级稀释进样来确定检出限。3 个添加浓度水平为 0.3、3.0、30.0 mg/kg, 每一浓度做 6 次平行, 计算方法精密度及回收率, 所得结果见表 2。

3.3 酒类食品中邻苯二甲酸酯的分布情况

针对白酒中检出 PAEs 的事件, 本实验室对 84 个市售样品进行 PAEs 污染情况的调查。结果表明, 在所检测的样品中检出 DMP、DIBP、DBP、BBP、DEHP、DINP 等 6 种 PAEs, 检出频率最高的为 DBP; 含量超过国标限量值(0.3 mg/kg) 的食品有 15 个, 占

总样品的比例为 17.9%, 其中最高含量达 1.57 mg/kg, 超过国标限量值 5 倍; 在所检测的酒类样品中, 配制酒中有 9 个样品 DBP 含量超标, DBP 超标率最高, 占 10.7%; 啤酒的检出率最低。不同酒类样品中 PAEs 的分布情况如表 3 所示, 其中一个样品的多反应监测 (MRM) 色谱图见图 2。

表 2 检出限、回收率与相对标准偏差
Table 2 Limits of detection, recovery and relative standard deviation

英文缩写	相关系数 <i>R</i>	仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 (mg/kg)	平均回收率(%)		相对标准偏差(RSD, $n=6$, %)			
				0.3 (mg/kg)		3.0 (mg/kg)		30.0 (mg/kg)	
DMP	0.9999	0.3	0.002	89.6	3.8	91.7	4.4	101.7	4.8
DEP	0.9995	0.3	0.002	89.8	3.6	87.6	2.0	94.3	5.0
DIBP	0.9995	0.1	0.001	88.8	5.7	92.1	2.0	92.2	3.5
DBP	0.9998	0.3	0.002	85.4	4.7	92.4	2.4	91.5	3.4
DMEP	0.9996	25	0.1	92.9	3.6	93.7	2.4	100.3	3.7
BMPP	0.9992	0.3	0.002	92.7	1.9	91.5	1.9	103.4	4.8
DEEP	0.9997	25	0.1	95.0	4.5	91.9	2.2	101.9	4.4
DPP	0.9996	0.3	0.002	100.7	5.1	97.8	1.9	96.7	4.3
DHXP	0.9999	0.3	0.002	88.3	4.5	91.9	2.7	100.3	3.5
BBP	0.9998	0.3	0.002	91.9	4.2	97.0	4.2	103.4	3.8
DBEP	0.9997	25	0.1	90.2	4.9	85.9	2.0	87.5	1.9
DCHP	0.9996	0.5	0.003	105.9	2.9	93.0	2.2	100.9	3.3
DEHP	0.9997	0.1	0.001	85.3	4.8	90.7	4.2	94.8	1.9
DPhP	0.9999	0.3	0.002	83.7	2.0	91.6	3.8	95.6	3.3
DNOP	0.9999	0.5	0.003	90.4	4.9	96.6	4.5	103.7	4.3
DINP	0.9999	1	0.005	91.5	3.0	91.2	3.4	102.4	4.4
DNP	0.9996	0.3	0.002	95.4	4.1	95.3	4.3	101.7	4.5

表 3 不同酒类样品中 PAEs 的分布
Table 3 Distribution of PAEs in the samples of different wines

样品名称	检出平均值(mg/kg)					
	DMP	DIBP	DBP	BBP	DEHP	DINP
食用酒精	——	0.14	0.18	——	0.14	0.05
啤酒	——	0.03	0.02	——	0.07	0.08
配制酒	0.12	0.34	0.48	——	0.08	0.11
葡萄酒	——	0.07	0.09	0.01	0.01	0.07
白酒	0.03	0.16	0.20	——	0.10	0.10

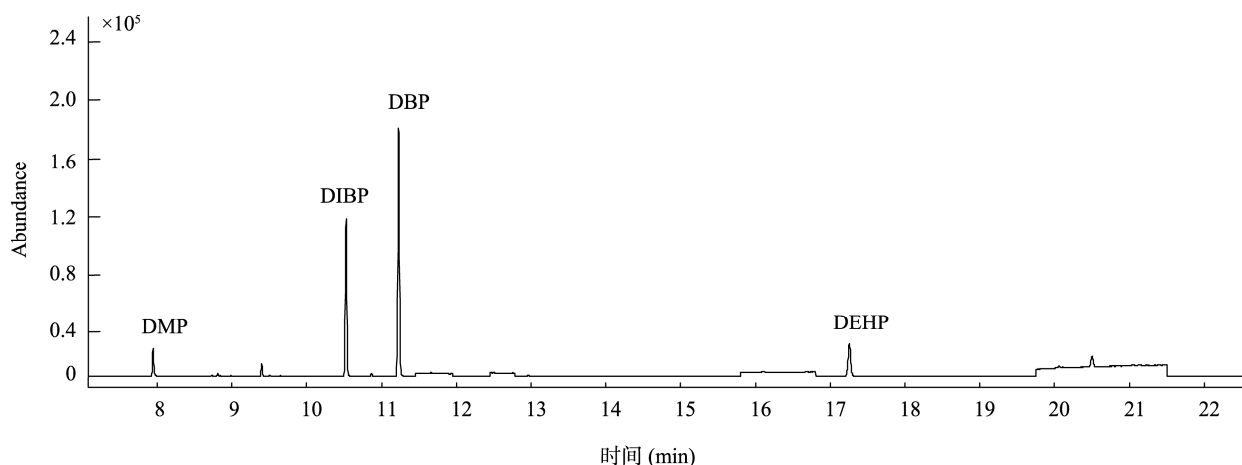


图2 配制酒样品多反应监测(MRM)色谱图

Fig. 2 MRM chromatogram of compound wine sample

4 讨 论

本实验室利用的 GC-MS/MS 方法的灵敏度高、选择性高,建立了酒类中 17 种 PAEs 的检测方法。此方法前处理简单、结果准确、线性良好、回收率符合要求,可用于质量技术监督部门对样品的监管。

本实验室分析了大理地区不同酒类食品中 PAEs 含量的分布情况,发现配制酒中 PAEs 检出率较其他酒类高,探讨了其污染来源,PAEs 在乙醇中的迁移率与时间有关^[17]。配制酒常用食用酒精或蒸馏酒为酒基,如果用塑料容器泡制,则泡制时间越长,产品中的 PAEs 含量越高。

本文中 DIBP 的检出频次和含量也相对较高,但国标中并未规定其限量值。目前我国允许使用的 PAEs 中有 4 种在欧盟、美国都不得使用,如 DMP、DIBP、DIOP 和邻苯二甲酸二烯丙酯与丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸的共聚物^[18],因此提出各类 PAEs 的风险评级非常重要。本研究为今后酒类食品中 PAEs 的安全监控和风险评级提供了数据参考。

参考文献

- [1] 马燕红,丁红艳,马丽,等. 邻苯二甲酸酯类化合物的定量结构-色谱保留关系[J]. 食品科学, 2012, 33(24): 253-256.
Ma YH, Ding HY, Ma L, *et al.* A quantitative structure-retention relationship study for prediction of GC retention times of phthalate esters [J]. Food Sci, 2012, 33(24): 253-256.
- [2] Adibi JJ, Perera FP, Jedrychowski W, *et al.* Prenatal exposures to phthalates among women in New York City and Krakow [J]. En-

viron Health Persp, 2003, 111(14): 1719-1722.

- [3] Yano K, Hirose N, Sakamoto Y, *et al.* Phthalate levels in baby milk powders sold in several countries [J]. B Environ Contam Tox, 2005, 74: 373-379.
- [4] Agarwal DK, Lawrence WH, Autian J. Antifertility and mutagenic effects in mice from parenteral administration of di-2-ethylhexyl phthalate(DEHP) [J]. J Toxicol Env Health, 1985, 16(1): 71-84.
- [5] 肖乃玉, 陆杏春, 郭清兵, 等. 塑料食品包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移研究进展[J]. 包装工程, 2010, 6: 123-127.
Xiao NY, Lu XC, Guo QB, *et al.* Research progress of phthalate plasticizer migration in plastic food packaging [J]. Packag Eng, 2010, 6: 123-127.
- [6] 陈军, 柳艳. 食品包装材料中邻苯二甲酸酯增塑剂残留的检测[J]. 检验检疫科学, 2008, 18 (6): 45-47.
Chen J, Liu Y. Determination of PAEs in PVC packing materials by GC/MS with accelerated solvent extraction [J]. Inspection Quarantine Sci, 2008, 18 (6): 45-47.
- [7] GB/T 21911-2008. 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S].
GB/T 21911-2008. Determination of phthalate esters in foods[S].
- [8] 邵栋梁. GC-MS 法测定白酒中邻苯二甲酸酯残留量[J]. 化学分析计量, 2010, 19(6): 33-35.
Shao DL. Determination of phthalate esters residues in white spirit by GC-MS [J]. Chem Anal Meterage, 2010, 19(6): 33-35.
- [9] 李春扬, 张晓磊, 饶静, 等. 白酒中邻苯二甲酸酯检测方法的优化和选择[J]. 酿酒科技, 2013, 2: 102-106.
Li CY, Zhang XL, Rao J, *et al.* Selection and optimization of the measurement method of phthalate esters in liquor [J]. Liquor Mak Sci Technol, 2013, 2: 102-106.
- [10] Huang GL, Li HF, Zhang BT, *et al.* Vortex solvent bar microex-

- traction for phthalate esters from aqueous matrices [J]. *Talanta*, 2012, 100: 64–70.
- [11] Russo MV, Notardonato I, Cinelli G, *et al.* Evaluation of an analytical method for determining phthalate esters in wine samples by solid-phase extraction and gas chromatography coupled with ion-trap mass spectrometer detector [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2012, 402(3): 1373–1381.
- [12] Lee MR, Lai FY, Dou JP, *et al.* Determination of trace leaching phthalate esters in water and urine from plastic containers by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal Lett*, 2011, 44(4): 676–686.
- [13] 李俊, 郭晓关, 杜楠. 白酒中邻苯二甲酸酯类物质三重四级杆气相色谱质谱法测定[J]. *酿酒科技*, 2012-09-27.
- Li J, Guo XG, Du N. Determination of phthalate ester residues in white spirit by gas chromatography-quadrupole mass spectrometry [J]. *Liquor Mak Sci Technol*, 2012 -09-27.
- [14] 杜梨梨, 冯向东. GC-MSMS 内标标准曲线法检测食品包装材料中 16 种邻苯二甲酸酯类含量[J]. *酿酒科技*, 2013-04-08.
- Du LL, Feng XD. Standard curves of internal standard method for GC-MSMS detection of food packaging materials in the 16 kinds of phthalic acid esters content [J]. *Liquor -Mak Sci Technol*, 2013-04-08.
- [15] 盛建伟, 祝建华, 张卉, 等. 气相色谱-串联质谱法同时测定食品中 18 种邻苯二甲酸酯[J]. *分析科学学报*, 2012, 28(6): 855–858.
- Sheng JW, Zhu JH, Zhang H, *et al.* Determination of 18 phthalic acid esters by gas chromatography-tandem mass spectrometry in food [J]. *J Anal Sci*, 2012, 28(6): 855–858.
- [16] 王成云, 刘彩明, 施钦元, 等. 超声萃取/气相色谱-串联质谱法同时测定皮革制品中 20 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(12): 1550–1555.
- Wang CY, Liu CM, Shi QY, *et al.* Simultaneous determination of 20 kinds of phthalate plasticizers in leather products by gas chromatography-tandem mass spectroscopy coupled with ultrasonic extraction [J]. *J Instrum Anal*, 31(12): 1550–1555.
- [17] 汪龙, 田明慧, 林亲录, 等. 白酒中塑化剂的检测方法与控制策略[J]. *食品工业科技*, 2013-02-26.
- Wang L, Tian MH, Lin QL, *et al.* Detection method and control strategy of plasticizer in Chinese liquor [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2013-02-26.
- [18] 刘晓毅, 蒋可心, 石维妮. 国内外食品接触材料中邻苯二甲酸酯类塑化剂迁移限量对比分析[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(10): 397–446.
- Liu XY, Jiang KX, Shi WN, *et al.* Comparative analysis of specific migration limits of phthalate plasticizer in food contact materials [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2011, 32(10): 397–446.
- (责任编辑: 佟丽)

作者简介



徐幸, 在读博士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 318673124@qq.com