

高效液相色谱-串联质谱法测定饮料、牛奶和奶粉中双酚 A 和 15 种邻苯二甲酸酯

静平^{1*}, 张金斗², 朱文彬³, 鲍蕾¹, 于冰², 吴振兴¹, 梁成珠¹

(1. 山东出入境检验检疫局食品农产品中心, 青岛 266002; 2. 青岛大学化学化工与环境学院, 青岛 266071; 3. 德州市疾病预防控制中心, 德州 253000)

摘要: **目的** 建立了饮料、牛奶和奶粉中双酚 A 及 15 种邻苯二甲酸酯的高效液相色谱-串联质谱分析方法。**方法** 样品经甲醇提取, C₁₈ 色谱柱分离后, 采用串联四极杆质谱电喷雾电离源正负离子切换多反应离子监测模式检测。**结果** 双酚 A 及 15 种邻苯二甲酸酯在各自的线性范围内线性关系良好, 相关系数均不低于 0.9900, 定量下限为 10 μg/kg, 低、中、高 3 个加标水平下平均回收率为 61.1%~129.5%, 相对标准偏差为 1.13%~22.12%。**结论** 该方法具有前处理简单、灵敏度高的优点, 适用于饮料、牛奶及奶粉中双酚 A 及 15 种邻苯二甲酸酯残留的确证和定量检测。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 双酚 A; 高效液相色谱-串联质谱

Determination of bisphenol A (BPA) and 15 phthalate esters (PAEs) by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry in beverage, milk and milk powder

JING Ping^{1*}, ZHANG Jin-Dou², ZHU Wen-Bin³, BAO Lei¹, YU Bing²,
WU Zhen-Xing¹, LIANG Cheng-Zhu¹

(1. Food and Agricultural Testing Agency of Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China; 2. Chemical Engineering and Environment, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 3. Dezhou Center for Disease Control and Prevention, Dezhou 253000, China)

ABSTRACT: Objective A method for the simultaneous determination of bisphenol A (BPA) and fifteen phthalate esters (PAEs) by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry was established. **Methods** The samples were extracted by methanol. The target compounds were separated by C₁₈ column and detected by MS/MS system with electrospray ionization (ESI) positive and negative ion mode under multiple reaction monitoring (MRM) mode. **Results** High correlation coefficients ($r \geq 0.9900$) of sixteen compounds were obtained within their respective linear ranges. The LOQ of BPA and 15 PAEs was 10 μg/kg. The recoveries ranged from 61.1%~129.5%, with the relative standard deviations of 1.13%~22.12%. **Conclusion** This method is suitable for the identification and quantification of PAEs and BPA in beverage, milk and milk

基金项目: 教育部“留学回国人员科研启动基金”项目、国家自然科学基金项目(21105125)

Fund: Supported by the Ministry of Education Research Foundation for Returnees, and National Natural Science Foundation of China (21105125)

*通讯作者: 静平, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: jingdaping@126.com

*Corresponding author: JING Ping, Senior Engineer, Technical Center of Shandong Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, No.70, Qutangxia Road, Shinan District, Qingdao 266002, China. E-mail: jingdaping@126.com

powder with advantages of simple pretreatment, good purification and high sensitivity.

KEY WORDS: phthalate esters; bisphenol A; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

1 引言

双酚 A (bisphenol A, BPA) 和邻苯二甲酸酯 (phthalate esters, PAEs) 是常用的增塑剂。BPA 是生产聚碳酸酯 (polycarbonate, PC) 及环氧树脂 (epoxy resin, EP) 的主要原料, 又可用作酚醛树脂、可塑性聚酯、抗氧化剂及聚氯乙烯 (PVC) 稳定剂等。在食品包装方面, 添加 BPA 的塑料具有无色透明、耐用、轻便以及抗摔等特性, 在金属罐内壁做涂层可以防止食品从内部对金属壁的侵蚀, 因此, 在食品包装材料、容器内壁涂料等方面有着重要的用途, 尤以婴儿奶瓶, 金属罐容器的内涂层最为普遍。双酚 A 及其环氧衍生物能在多种食品包装材料中发生迁移, 掺入食品或饮料中, 进而进入人体内。PAEs 作为增塑剂、添加剂, 被普遍应用于玩具、食品包装材料、医用血袋和胶管、药丸及营养补品的肠衣、地板和壁纸、清洁剂、润滑油、涂料、粘合剂、油墨、印染、香料及个人护理用品中。邻苯二甲酸酯与塑料的结合是分子作用力和聚合合力两相作用的物理结合, 它们很容易从塑料中溶出和蒸发, 随着时间的推移, 这类物质会慢慢从塑料制品中逸出, 进入空气、土壤、水源乃至食物中, 且持久存在而不易分解。BPA 和 PAEs 的结构式如图 1 所示。

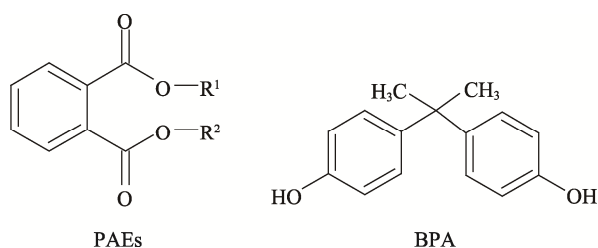


图 1 邻苯二甲酸酯和双酚 A 结构式
Fig. 1 The structure of PAEs and BPA

BPA 和 PEAs 属于环境激素类化合物, 具有雌激素活性, 可以干扰人体正常激素分泌, 影响生殖功能, 甚至导致恶性肿瘤的产生。加拿大、欧盟、中国和马来西亚先后颁布法规, 禁止在婴儿奶瓶中使用 BPA。

美国环保局 (EPA) 列出 6 种邻苯二甲酸酯类化合物作为重点控制污染物, 包括邻苯二甲酸甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)、邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (DEHP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)。我国也将 DMP、DBP 和 DOP 列入优先控制的污染物黑名单。

BPA 的检测方法有分光光度法^[1]、荧光法^[2]、气相色谱法及气相色谱-质谱^[3]、液相色谱及液相色谱-质谱法^[4]及电化学方法^[5]。PAEs 的检测方法主要有傅里叶变换红外光谱^[6]、毛细管胶束电动色谱法^[7]、气相色谱法^[8]、气相色谱-质谱法^[9]、液相色谱法^[10-11]、液相色谱-质谱法^[12]。邻苯二甲酸酯类和双酚 A 的同时检测也是科学家们研究的热点。沙特阿拉伯科学家 Khedr^[13]报道了饮料、奶粉和注射器中同时检测邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯、双酚 A 和三聚氰胺的方法。我国科学家也报道了化妆品中双酚 A 和 9 种邻苯二甲酸酯的检测^[14]。

作为使用频率很高的两类增塑剂, BPA 和 PAEs 出现在食品中的风险是非常高的, 检测这两类增塑剂对于保障食品安全是非常必要的。现有方法一般只针对邻苯二甲酸酯类或者双酚 A 进行检测, 同时检测两类 16 种化合物的方法鲜有报道。本文用甲醇提取饮料、牛奶和奶粉中双酚 A 和 15 种邻苯二甲酸酯后, 采用液相色谱-串联质谱进行测定, 以期提供简单快捷的增塑剂检测方法。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

液相色谱-串联质谱 (Agilent 1200-API 4000, 配电喷雾电离源); 超纯水系统 (MILLIPORE Synergy®UV); 称量天平 (PM480, METTLER); 高速均质器 (ULTRA-TURRAX T-25, IKA)。

甲醇 (德国 Merck, 色谱纯), 乙腈 (德国 Merck, 色谱纯), 乙酸铵 (瑞士 Fluka, ≥95%), 正己烷 (德国 Merck, 色谱纯), 甲酸 (德国 CNW, 分析纯)。邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻

苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)的混合标准溶液(PAEs 混标, 100 $\mu\text{g/mL}$, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH); 双酚 A(美国 Sigma, $\geq 99\%$)。

2.2 标准溶液配制

标准储备液: 用甲醇将 BPA 定容至 40 $\mu\text{g/mL}$ 作为储备溶液; 100 $\mu\text{g/mL}$ 的 PAEs 混标直接作为储备液。

标准中间液: 移取 4 mL PAEs 储备液和 10 mL BPA 储备液混合后用甲醇稀释至 100 mL 配制成 4 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准中间液。

标准工作液: 将以上中间液根据需要配制成适当浓度的标准工作液。

2.3 样品前处理

向 150 mL 三角瓶中加入 5 mL 待测样品, 加入 20 mL 甲醇后均质 1 min, 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴振荡 30 min, 将混合液转入玻璃试管后 2500 r/min 离心 5 min, 取上清液过 0.22 μm 滤膜后供 HPLC-MS/MS 分析(样品前处理过程中尽量避免塑料制品, 所有容器皆为玻璃制品, 并在 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内烘干过夜)。奶粉样品: 5 g 奶粉预先溶解于 40 mL 去离子水中, 其余步骤如前所述。

2.4 液相色谱条件

色谱柱: Gemini C₁₈ 柱 (150 mm \times 3.0 mm \times 5 μm , Phenomenex); 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$; 进样体积: 5 μL 。流动相 A 为甲醇, B 为 0.1% 的甲酸水溶液, 流速 300 $\mu\text{L/min}$, 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$ 。流动相洗脱梯度设定为 0~2 min, 70% A; 2~7 min 70%~90% A; 7~8 min, 90%~95% A; 8~8.5 min, 95%~98% A; 8.5~15.0 min, 98% A; 15~15.1 min, 98%~70% A; 15.1~22 min, 70% A。

2.5 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源; 多反应监测模式。采集模式: 0~7 min 正负离子采集模式, 7~22 min 正离子采集模式。离子源温度: 600 $^{\circ}\text{C}$ 。正离子模式喷雾电压: 5000 V; 负离子模式喷雾电压: -4500 V; 碰撞气: 9 L/

min; 气帘气: 35 L/min; 监测离子对(m/z)和其他参数见表 1。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件优化

邻苯二甲酸酯和双酚 A 都可以溶于甲醇和乙腈, 所以选择甲醇和乙腈作为强力洗脱相。分别采用甲醇-水和乙腈-水作为流动相在 300 $\mu\text{L/min}$ 流速条件下梯度洗脱 22 min, 结果表明甲醇的分离度较乙腈要好, 离子化情况两种溶剂差不多。为了提高离子化效率, 分别在甲醇和乙腈中添加 5 mmol/L 的乙酸铵, 结果表明邻苯二甲酸酯类的离子化效率都有明显提高, 但是双酚 A 的峰消失, 表明乙酸铵对双酚 A 的离子化有明显的抑制作用。把流动相分别改为乙腈-0.1% 的甲酸水溶液(1 mL 甲酸溶解于 1000 mL 去离子水中)和甲醇-0.1% 的甲酸水溶液, 结果表明双酚 A 和邻苯二甲酸酯类的离子化效率较纯水都有提高, 分离度也较好, 而且甲醇的分离度好于乙腈, 最终确定流动相为甲醇-0.1% 的甲酸水溶液作为流动相。经过对比, 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$ 的分离效果和峰面积响应最优。

3.2 质谱条件优化

3.2.1 母离子选择

将 PAEs 混标和 BPA 标准中间液用甲醇稀释至 1 $\mu\text{g/mL}$, 分别选用 ESI⁺和 ESI⁻作为离子化模式, 采用直接进样法, 在优化质谱参数的基础上, 确定各化合物的母离子质量数。实验结果显示 PAEs 在 ESI⁺模式下可获得较高灵敏度, BPA 在 ESI⁻模式下可获得较高灵敏度。

3.2.2 子离子的选择及碰撞电压优化

欧盟(2002/657/EC)指令规定低分辨率质谱联用检测应在确定母离子的基础上选择两个以上的子离子。在确定各化合物的母离子后, 采用子离子扫描方式对子离子及碰撞能量进行优化。随着碰撞能量的增加, 选择能产生最高丰度的子离子的碰撞能量作为 CID 最佳碰撞电压。16 种化合物的监测离子对、去簇电压、碰撞能量、离子化方式见表 1。十六种化合物的选择离子流色谱图见图 2。

3.3 前处理方法的优化

邻苯二甲酸酯类易溶于甲醇、乙腈、正己烷等有机溶剂; 双酚 A 在正己烷中的溶解性不好, 但是在甲

醇和乙腈中的溶解性很好。对比甲醇和乙腈两种提取试剂, 发现甲醇的提取效率高于乙腈。对比甲醇和甲醇:水(1:1, v:v)的提取效果, 甲醇的提取效果优于甲醇-水混合溶液。在提取方式上, 震荡优于超声。考虑到本研究的目的是建立一个快速简便的增塑剂的检测方法, 采用固相萃取柱净化会带来进一步的污染, 最终确定的前处理步骤如 2.3 样品前处理所描述。

3.4 线性范围及检出限

以待测化合物峰面积值为纵坐标 Y , 待测化合物

的标示浓度为横坐标 X 进行回归分析, 得到线性回归方程、线性范围及相关系数(见表 2)。16 种化合物的定量限均可以达到 $10 \mu\text{g/L}$, 线性范围为 $10\sim 1000 \mu\text{g/L}$, 或者 $10\sim 2000 \mu\text{g/L}$ 。

用牛奶和橙汁样品作为基质, 添加不同量的 BPA 和 PAEs 标准品后按 2.3 样品前处理后测定, 根据 10 倍信噪比计算定量下限(见表 2)。各化合物的检出限(LOD, $S/N>3$)和定量下限(LOQ, $S/N>10$)均远低于欧盟、美国和中国等国家规定的最大残留限量。

表 1 双酚 A 和 15 种邻苯二甲酸酯的质谱参数
Table 1 The MS parameters of BPA and 15 PAEs

化合物	母离子 (m/z)	子离子(m/z)	去簇电压 DP (V)	碰撞电压 CE (V)	离子模式
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 (DMEP)	283.2	207.0*	57	9	ESI ⁺
		59.0		27	
邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	195.2	163.0*	46	29	ESI ⁺
		83.1		10	
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯 (DEEP)	311.3	73.1*	61	21	ESI ⁺
		200.9		9	
邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	223.1	177.1*	33	22	ESI ⁺
		149.0		12	
邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)	319.1	225.0*	60	12	ESI ⁺
		77.0		45	
邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)	311.3	91.0*	58	28	ESI ⁺
		205.0		11	
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯 (DBEP)	367.3	100.9*	70	9	ESI ⁺
		249.1		17	
邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	279.3	149.0*	40	17	ESI ⁺
		205.0		10	
邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	279.3	149.0*	40	19	ESI ⁺
		205.0		10	
邻苯二甲酸二戊酯(DPP)	307.1	149.1*	47	18	ESI ⁺
		219.0		11	
邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	331.1	149.0*	50	31	ESI ⁺
		249.1		10	
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 (BMPP)	353.1	149.1*	55	27	ESI ⁺
		251.1		10	
邻苯二甲酸二己酯(DHXP)	353.1	149.1*	55	33	ESI ⁺
		233.0		10	
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)	391.2	149.1*	55	18	ESI ⁺
		279.0		12	
邻苯二甲酸异壬酯(DNOP)	391.2	149.1*	55	19	ESI ⁺
		121.0		26	
双酚 A (BPA)	227.0	211.9*	-70	-30	ESI ⁻
		132.8		-25	

注: *定量离子

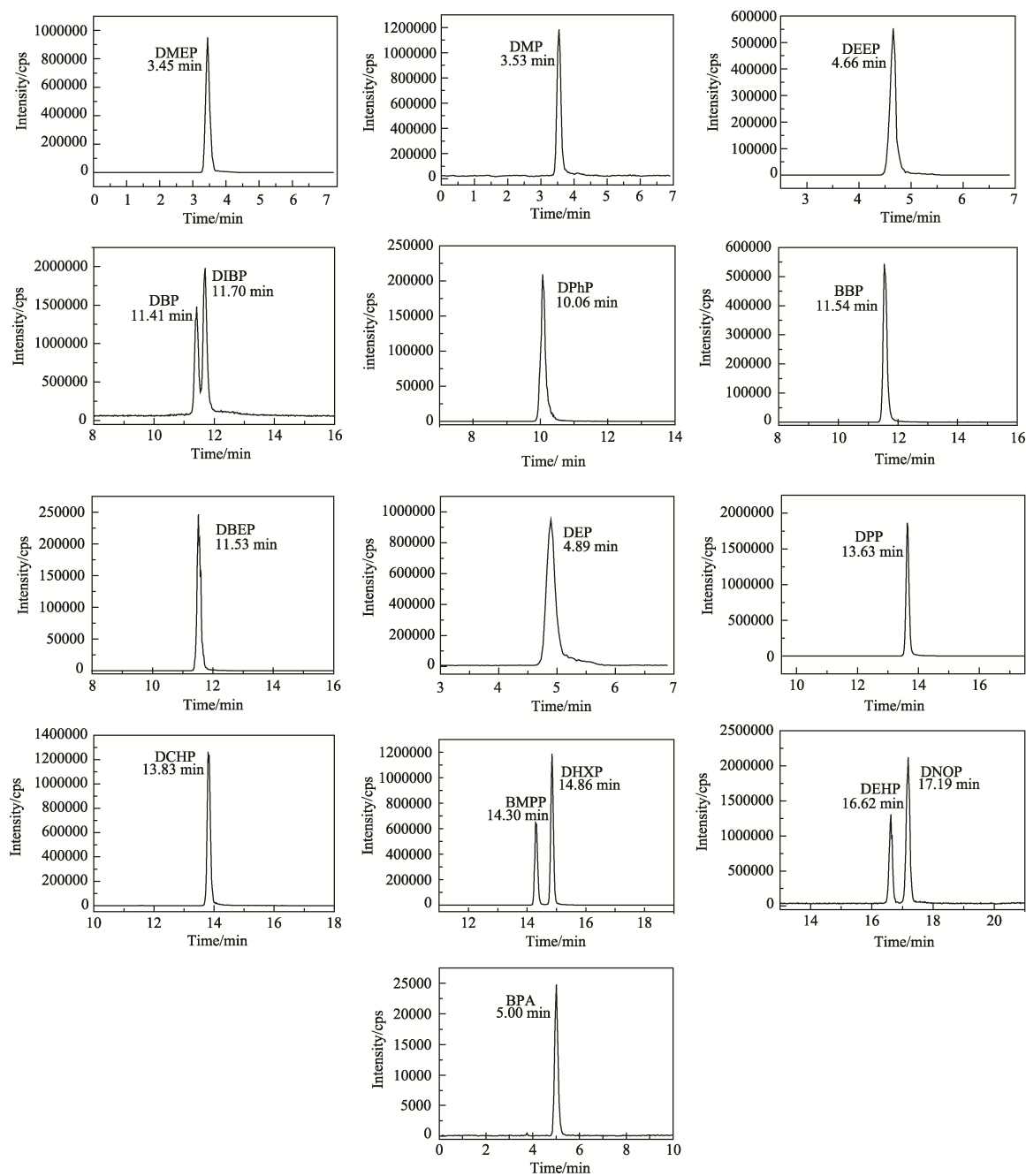


图 2 BPA 和 15 种 PAEs 的选择离子流色谱图

Fig. 2 Extraction ions chromatography of BPA and 15 PAEs

3.5 回收率与精密度

在牛奶和橙汁中分别添加 50、200、1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 BPA 和 15 种 PAEs, 测得回收率 61.1%~129.5%, 6 次测量的相对标准偏差 RSD 为 1.13%~22.12%, 结果见表 3 和表 4。

3.6 样品测试

取全脂奶粉、配方奶粉、牛奶、橙汁和瓶装纯净

水 6 份样品作为检测样品。各样品中环境激素含量如表 5。结果表明, PAEs 普遍存在于饮料和牛奶、奶粉中, 除纯水样品只检出痕量 DMP 外, 其他几种样品几乎均含有 DMP、DEP、DBP、DIBP 以及 DCHP, 且脂肪含量越高的样品, PAEs 含量越高。相比 PAEs, BPA 在饮料和牛奶、奶粉中的分布没那么广, 我们只在一份市售的袋装牛奶中检出了 BPA。2011 年 6 月

的卫生部卫办监督函[2011]551 号^[15]中规定食品中 DBP 的限量不超过 0.3 mg/kg, 关于 BPA, 我国尚无

明确食品安全标准规定其限量。图 3 给出了全脂奶粉中 DCHP 的选择离子色谱图。

表 2 双酚 A 和 15 种邻苯二甲酸酯的线性方程、线性范围、相关系数、检出限与定量下限
Table 2 Linear equations, linear ranges, correlation coefficients, detection limits and quantitative lower limits of 15 PAEs and BPA

化合物	线性方程	线性范围($\mu\text{g/L}$)	r	LOD($\mu\text{g/L}$)	LOQ($\mu\text{g/L}$)
DEEP	$Y=2.14 \times 10^4 X + 1.57 \times 10^5$	10~2000	0.9997	3	10
DMEP	$Y=2.55 \times 10^4 X + 8.36 \times 10^4$	10~2000	0.9991	3	10
DEP	$Y=4.97 \times 10^4 X + 5.31 \times 10^6$	10~2000	0.9916	3	10
DMP	$Y=3.76 \times 10^4 X + 2.91 \times 10^6$	10~2000	0.9949	3	10
BPA	$Y=2.69 \times 10^4 X + 3.84 \times 10^3$	10~2000	0.9994	5	10
DEHP	$Y=2.72 \times 10^4 X + 4.69 \times 10^6$	10~1000	0.9924	3	10
DNOP	$Y=6.10 \times 10^4 X + 4.48 \times 10^6$	10~1000	0.9900	2	10
DBEP	$Y=1.47 \times 10^4 X + 1.98 \times 10^5$	10~2000	0.9990	1	10
BMPP	$Y=3.24 \times 10^4 X + 1.64 \times 10^6$	10~1000	0.9951	1	10
DHXP	$Y=2.64 \times 10^4 X + 9.70 \times 10^5$	10~2000	0.9947	1	10
DCHP	$Y=1.47 \times 10^4 X + 2.39 \times 10^5$	10~1000	0.9995	1	10
DPhP	$Y=1.29 \times 10^4 X + 3.13 \times 10^5$	10~2000	0.9995	3	10
BBP	$Y=2.54 \times 10^4 X + 8.65 \times 10^5$	10~1000	0.9975	3	10
DPP	$Y=5.09 \times 10^4 X + 3.51 \times 10^6$	10~1000	0.9910	1	10
DIBP	$Y=6.53 \times 10^4 X + 4.81 \times 10^6$	10~1000	0.9900	2	10
DBP	$Y=4.84 \times 10^4 X + 2.78 \times 10^6$	10~1000	0.9959	2	10

表 3 牛奶中 BPA 和 15 种 PAEs 的回收率和相对标准偏差($n=6$)
Table 3 The recoveries and RSD of BPA and 15 PEAs in milk ($n=6$)

化合物	添加水平($\mu\text{g/L}$)	回收率%	RSD %	添加水平($\mu\text{g/L}$)	回收率%	RSD %	添加水平($\mu\text{g/L}$)	回收率%	RSD %
BBP	50	90.0	3.91	200	83.9	6.32	1000	80.0	1.13
DPhP	50	80.1	6.58	200	73.3	5.76	1000	66.7	5.17
BMPP	50	96.1	6.17	200	88.4	5.81	1000	80.0	1.47
DBEP	50	77.2	3.28	200	67.7	6.46	1000	64.3	5.52
DBP	50	78.3	14.84	200	101.4	11.44	1000	102	6.99
DCHP	50	88.5	5.95	200	88.0	5.23	1000	81.7	6.00
DEEP	50	99.9	12.45	200	83.3	12.05	1000	80.2	6.50
DEHP	50	85.0	20.9	200	85.5	17.34	1000	86.2	6.29
DEP	50	110.0	16.54	200	95.4	10.24	1000	85.4	7.11
DIBP	50	107.0	13.55	200	129.5	6.14	1000	96.8	2.79
DHXP	50	101.0	10.04	200	85.7	7.26	1000	80.8	7.10
DMEP	50	113.0	13.75	200	100.1	18.87	1000	86.6	22.12
DMP	50	122.0	18.24	200	127.4	17.92	1000	82.6	8.64
DNOP	50	95.1	11.82	200	76.7	5.58	1000	61.1	7.39
DPP	50	117.0	3.37	200	107.7	1.74	1000	93.5	3.18
BPA	50	81.0	8.51	200	87.5	6.90	1000	92.8	6.13

表 4 橙汁中 BPA 和 15 种 PAEs 的回收率和相对标准偏差($n=6$)
Table 4 The recoveries and RSD of BPA and 15 PEAs in orange juice ($n=6$)

化合物	添加水平($\mu\text{g/L}$)	回收率%	RSD %	添加水平($\mu\text{g/L}$)	回收率%	RSD %	添加水平($\mu\text{g/L}$)	回收率%	RSD %
BBP	50	86.5	4.79	200	89.6	8.28	1000	92.4	3.69
DPhP	50	81.6	7.32	200	76.3	5.96	1000	82.9	4.83
BMPP	50	94.3	7.02	200	85.9	6.13	1000	87.9	3.56
DBEP	50	70.3	6.89	200	75.8	6.09	1000	77.6	5.30
DBP	50	85.6	10.9	200	91.1	8.46	1000	105.0	5.33
DCHP	50	82.3	5.37	200	89.8	5.21	1000	82.6	6.42
DEEP	50	92.4	8.25	200	96.8	10.31	1000	90.5	5.76
DEHP	50	88.2	15.3	200	93.7	12.35	1000	83.9	5.29
DEP	50	103.2	18.2	200	95.6	9.60	1000	91.0	8.23
DIBP	50	109.4	16.20	200	113.6	6.87	1000	93.9	5.24
DHXP	50	92.8	9.63	200	86.9	8.10	1000	83.9	6.25
DMEP	50	102.6	12.91	200	109.4	15.95	1000	94.6	10.6
DMP	50	116.7	17.34	200	120.1	13.69	1000	97.1	9.03
DNOP	50	90.6	12.82	200	79.9	6.98	1000	75.1	9.10
DPP	50	109.0	5.69	200	101.9	5.16	1000	91.9	4.60
BPA	50	80.7	9.40	200	89.6	7.85	1000	94.6	5.46

表 5 实际样品检测结果

Table 5 The test results of different samples

样品	含量($\mu\text{g/L}$)					
	DMP	DEP	DCHP	DBP	DIBP	BPA
瓶装水	45					
盒装牛奶	202	27.2	80.2	198	137	
袋装牛奶	77	86		55	68	122
果汁	245	29.1	96.1	287	226	
全脂奶粉*	1100	186	639	960	983	
配方奶粉*	1370	94.2	540	560	639	

注: *奶粉中 PAEs 的含量单位为 $\mu\text{g/kg}$

4 结 论

本研究建立了甲醇提取、液相色谱-串联质谱同时检测双酚 A 和 15 种邻苯二甲酸酯的方法。方法的前处理步骤简单易行, 仪器方法准确可靠, 适用于牛奶、奶粉和饮料中双酚 A 和 15 种邻苯二甲酸酯的同时检测。本研究为检测食品中的多种增塑剂成分提供了一个简单易行、灵敏度高的方法, 为不同类别增塑剂的同时快速分析提供了一个切实可行的方法。

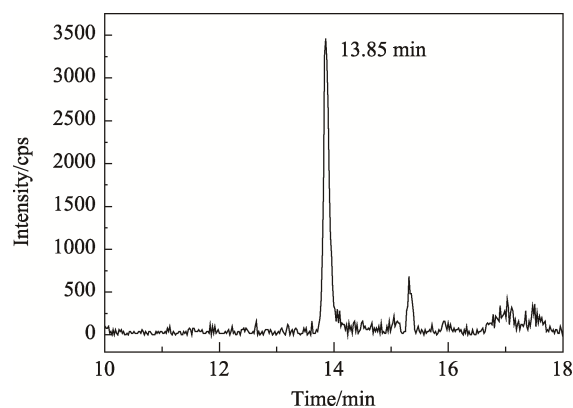


图 3 全脂奶粉中 DCHP 的选择离子流色谱图

Fig. 3 The extraction ion chromatography of DCHP in milk powder

参考文献

- [1] 胡文兰, 刘建毅, 张倩. 双酚 A 测定方法的研究进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 2(2): 530-533.
Hu WL, Liu JY, Zhang Q. The research progress of determination of bisphenol A [J]. Chin J Health Lab, 2011, 2 (2): 530-533.
- [2] 余宇燕, 庄惠生, 沙玫, 等. 荧光法测定食品包装材料中的双酚 A [J]. 分析测试学报, 2006, 25(5): 99-101.

- Yu YY, Zhuang HS, Sha M, *et al.* A fluorescence spectrophotometric determination of bisphenol A in food packing materials [J]. *J Instrum Anal*, 2006, 25(5): 99–101.
- [3] 唐熙, 陈高群, 梁鸣, 等. 气相色谱法测定塑料奶瓶中迁移出的双酚 A [J]. *福建分析测试*, 2010, 19(4): 13–17.
- Tang X, Chen GQ, Liang M, *et al.* Determination of the migration of bisphenol A from plastic nursing bottle by GC [J]. *Fujian Anal Test*, 2010, 19(4): 13–17.
- [4] 丁红春, 李建林, 徐逸云, 等. 婴幼儿奶瓶中迁移双酚 A 的高效液相色谱-电喷雾串联质谱检测方法研究 [J]. *化学分析计量*, 2010, 6(5): 42–45.
- Ding HC, Li JL, Xu YY, *et al.* Study on the migration of bisphenol A from baby bottles by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chem Anal Meter*, 2010, 6(5): 42–45.
- [5] 王玉春, 刘赵荣, 弓巧娟. 电化学分析法对食品包装材料中双酚 A 的检测 [J]. *食品科学*, 2010, 31(20): 303–306.
- Wang YC, Liu ZR, Gong QJ. Electrochemical determination of bisphenol A in food packaging materials [J]. *Food Sci*, 2010, 31(20): 303–306.
- [6] 方惠群, 于俊生, 史坚. 仪器分析 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- Fang HQ, Yu JS, Shi J. *Instrument Analysis* [M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [7] 陈惠, 贾蕊, 贾丽, 等. 胶束电动毛细管色谱测定塑料食品包装袋中邻苯二甲酸酯类化合物的研究 [J]. *分析科学学报*, 2007, 23(1): 21–24.
- Chen H, Jia R, Jia L, *et al.* Analysis of phthalates in food-packaging bags by micellar electrokinetic capillary chromatography [J]. *J Anal Sci*, 2007, 23(1): 21–24.
- [8] 谢利, 于江, 李霞, 等. GC-FID 法测定食品级瓶盖垫圈中的五种邻苯二甲酸酯类增塑剂的含量 [J]. *西安理工大学学报*, 2011, 27(3): 290–294.
- Xie L, Yu J, Li X, *et al.* Determination of five phthalic acid esters plasticizers in food-grade lid gasket by GC-FID [J]. *J Xi'an Univ Technol*, 2011, 27(3): 290–294.
- [9] 郑向华, 林立毅, 方恩华, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定食品中 23 种邻苯二甲酸酯 [J]. *色谱*, 2012, 30(1): 27–32.
- Zheng XH, Lin LY, Fang EH, *et al.* Determination of 23 phthalate esters in food by solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(1): 27–32.
- [10] 杨博峰, 汤志旭, 高昕, 等. 高效液相色谱法测定纸质食品接触材料中邻苯二甲酸酯的迁移量 [J]. *分析测试学报*, 2012, 31(10): 1272–1276.
- Yang BF, Tang ZX, Gao X, *et al.* Determination of phthalic acid esters released from food paper packaging materials by high performance liquid chromatography [J]. *J Instrum Anal*, 2012, 31(10): 1272–1276.
- [11] 唐熙, 李小晶, 熊文明, 等. 柱串联 HPLC 法测定塑料制品中的 16 种邻苯二甲酸酯 [J]. *分析实验室*, 2013, 32(2): 31–35.
- Tang X, Li XJ, Xiong WM, *et al.* Simultaneous determination of sixteen phthalic acid esters in plastic products by high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Anal Lab*, 2013, 32(2): 31–35.
- [12] 刘杰, 郁宏艳, 鲍立杰, 等. 液相色谱-串联质谱法测定饮料中的 16 种邻苯二甲酸酯 [J]. *食品科学*, 2012, 33(18): 211–215.
- Liu J, Yu HY, Bao LJ, *et al.* Determination of 16 Phthalate Esters in Drinks by HPLC-ESI-MS/MS [J]. *Food Sci*, 2012, 33(18): 211–215.
- [13] Khedr A. Optimized extraction method for LC-MS determination of bisphenol A, melamine and di(2-ethylhexyl) phthalate in selected soft drinks, syringes, and milk powder [J]. *J Chromatogr B*, 2013, 930(1): 98–103.
- [14] 柳玉红, 王萍, 李洁. 超高效液相色谱法同时测定化妆品中 9 种邻苯二甲酸酯和双酚 A [J]. *卫生研究*, 2012, 41(5): 846–849.
- Liu YH, Wang P, Li J. Simultaneous determination of nine phthalate esters and bisphenol A in cosmetics by ultra-high performance liquid chromatography [J]. *J Hyg Res*, 2012, 41(5): 846–849.
- [15] 卫办监督函[2011]551 号《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》. Sanitation supervision letter [2011] No. 551. The maximum residues level of phthalates in food and food additives.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



静 平, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: jingdaping@126.com