

# 同位素稀释-气相色谱-质谱法同时测定食用油中 16种邻苯二甲酸酯类化合物

杜娟\*, 马娇, 赵文霞, 宋杰

(国家食品质量监督检验中心, 北京 100094)

**摘要:** **目的** 建立一种同位素稀释-气相色谱-质谱法(GC-MS)同时测定食用油中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物含量的方法。**方法** 样品经正己烷溶解, 乙腈提取, 经固相萃取柱净化, 以 GC-MS 在选择离子监测模式(SIM)下测定, 并采用同位素内标法定量分析。**结果** 空白基质加标回收实验添加水平分别为 500.0、1000.0、2500.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时, 大豆油中 16 种邻苯二甲酸酯的回收率在 67.4%~110.5%之间, 相对标准偏差在 0.3%~12.7%之间; 黄油中 16 种邻苯二甲酸酯的回收率在 60.5%~108.3%之间, 相对标准偏差在 0.6%~12.7%之间。该方法在 50.0~1000.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  浓度范围内线性关系良好, 相关系数大于 0.999, 方法检出限为 500.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。**结论** 该方法灵敏度、精密度和检出限均符合实际样品检测要求, 适用于食用油中 PAEs 化合物的同时检测。

**关键词:** 气相色谱-质谱法; 邻苯二甲酸酯类; 食用油; 同位素稀释法

## Determination of 16 kinds of phthalate esters in edible oils by gas chromatography-mass spectrometry with isotopic internal standards

DU Juan\*, MA Jiao, ZHAO Wen-Xia, SONG Jie

(China National Food Quality & Safety Supervision and Inspection Center, Beijing 100094, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for determination of 16 kinds of phthalate esters (PAEs) in edible oils by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with isotopic dilution method. **Methods** The samples were dissolved with n-hexane and extracted with acetonitrile, and then purified by solid-phase column. Using GC-MS with selected ion monitoring (SIM), quantitative analysis was performed based upon isotopic internal method. **Results** The spiked recoveries at levels of 500.0, 1000.0, 2500.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  used soybean oil and butter samples as blank matrix were respectively in the range of 67.4%~110.5% and 60.5%~108.3%. The relative standard deviations (RSDs) were respectively in the range of 0.3%~12.7% and 0.6%~12.7%. The experimental results showed that 16 kinds of PAEs had good linear relations in the range of 50.0~1000.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the correlation coefficients were better than 0.999, and the limits of detection (LODs) of 16 PAEs were 500.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . **Conclusion** The sensitivity, precision and LOD can meet the requirements for the determination of the practical samples. This method can be used for the simultaneous detection of PAEs in edible oil samples.

**KEY WORDS:** gas chromatography-mass spectrometry; phthalate esters; edible oil; isotopic dilution method

\*通讯作者: 杜娟, 中级工程师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: dujuanwenling@163.com

\*Corresponding author: DU Juan, Intermediate Engineer, China National Food Quality & Safety Supervision and Inspection Center, Beijing 100094, China. E-mail: dujuanwenling@163.com

## 1 引言

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)又称酞酸酯,是邻苯二甲酸形成的酯的统称,一般为无色透明粘稠液体,难溶于水,不易挥发,凝固点低,易溶于甲醇、乙醇、乙醚等有机溶剂。PAEs作为一种塑料改性剂广泛应用于塑料工业中<sup>[1]</sup>,用来增加塑料的可塑性和韧性,其在塑料制品的含量仅次于聚氯乙烯<sup>[2]</sup>,添加量约占20%~50%。同时也被用作润滑剂、去污剂、颜料、化妆品、农药载体等的生产原料。

国内外研究表明<sup>[3]</sup>,PAEs对食品的污染相当严重,主要是在食品包装方面。由于PAEs与聚烯烃类塑料分子之间仅仅由氢键或范德华力连接,呈游离态,而两者之间的化学性质并没有真正的融合在一起,所以很容易从塑料中溶解出来。各种塑料盒、塑料袋以及铝箔袋的食品容器都含有PAEs,在包装材料与饮料、油脂等食品接触时,PAEs会从塑料中溢出,迁移到与其接触的食品。由于PAEs具有脂溶性,极易在生产和运输过程中从塑料包装材料中迁移至食用油中<sup>[4]</sup>,因此含有高脂肪的食品容易受到污染,食用油等高脂肪食品成为人体暴露在PAEs中的一种常见来源。有研究资料表明<sup>[5]</sup>,PAEs属于生物类干扰素,可以通过呼吸道、消化道和皮肤吸收进入人体,其中大部分可以通过代谢、分解排出体外,但是仍有少量在人体内蓄积,进而能影响人体的激素分泌。PAEs降解代谢慢,容易在环境和生物体中富集,对环境和生物体产生慢性毒害作用。PAEs已普遍存在于大气飘尘、工业废水、河流和土壤中,是一类主要的环境激素类物质,已成为环境中重要污染物之一,被世界上很多国家列为重点检测的污染物<sup>[6]</sup>。

目前有关PAEs的测定方法主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)<sup>[7]</sup>、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)<sup>[8]</sup>、气相色谱-三重四级杆质谱法(gas chromatography with tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)<sup>[9]</sup>、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)<sup>[10]</sup>、液相色谱质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)<sup>[11]</sup>以及高效液相色谱-质谱联用法(high performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)<sup>[12]</sup>,这些方法大都采用外标法进行测定。GB/T 21911-2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》中对油脂样品中16种PAEs的检测限为1.5 mg/kg,以外标法定量<sup>[13]</sup>。本方法采用对应的同位素内标进行检测,检出限为0.5 mg/kg,定量更为准确;且前处理方法增加了固相萃取小柱(primary secondary amine, PSA)萃取,对于油脂类样品有更强的针对性,样品前处理是决定检测食品中PAEs灵敏度的关键<sup>[14]</sup>。为保证脂肪类食品中PAEs的检测准确性,本研究以食用油作为研究对象,将大豆油和

黄油分别作为液态和固态油脂的典型样品基质,采用气相色谱-质谱联用的方法检测其中的16种增塑剂,并以内标法定量进行测定。

## 2 材料与方法

### 2.1 材料

供试样品为随机抽取的批发市场、农贸市场、超市油脂样品,包含调和油、花生油、大豆油、玉米油、芝麻油、葵花籽油、亚麻籽油、橄榄油和黄油9种油脂,各10份。

### 2.2 试剂与仪器

16种邻苯二甲酸酯标准储备液(1000 μg/mL):邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、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)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP),所有标准品的纯度均大于99%,溶剂为正己烷,Accustandard公司。于4℃冰箱中避光保存。

16种氘代同位素的邻苯二甲酸酯标准品储备液(100 μg/mL):D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸二甲酯(D<sub>4</sub>-DMP)、D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸二乙酯(D<sub>4</sub>-DEP)、D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸二异丁酯(D<sub>4</sub>-DIBP)、D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸二丁酯(D<sub>4</sub>-DBP)、D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸(2-甲氧基)乙酯(D<sub>4</sub>-DMEP)、D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(D<sub>4</sub>-BMPP)、D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(D<sub>4</sub>-DEEP)、D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸二戊酯(D<sub>4</sub>-DPP)、D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸二己酯(D<sub>4</sub>-DHXP)、D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸丁基苄基酯(D<sub>4</sub>-BBP)、D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(D<sub>4</sub>-DBEP)、D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸二环己酯(D<sub>4</sub>-DCHP)、D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(D<sub>4</sub>-DEHP)、D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸二苯酯(D<sub>4</sub>-DPHP)、D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸二正辛酯(D<sub>4</sub>-DNOP)及D<sub>4</sub>-邻苯二甲酸二壬酯(D<sub>4</sub>-DNP),纯度均95.0%,德国Sigma公司。于4℃冰箱中避光保存。

正己烷、乙腈(色谱纯,美国Honeywell公司);水为去离子水。

7890A-5975C气相色谱/质谱联用仪GC/MS(配有EI电子轰击源,美国Agilent公司);BS224s分析天平(德国Sartorius公司);80-2离心机(江苏省金坛市融化仪器制造有限公司);Vortex-Genie2涡旋混匀器(美国Scientific Industries公司)。PSA玻璃固相萃取净化柱(6 mL):迪马公司。

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 标准溶液的配制

16种邻苯二甲酸酯标准使用液(10 μg/mL):分别准确

移取1 mL邻苯二甲酸二酯等16种标准储备液(1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )至100 mL容量瓶中,用正己烷定容。配制成浓度为10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准使用液。

16种邻苯二甲酸酯 $\text{D}_4$ 内标标准溶液的配制(10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):分别准确称取 $\text{D}_4$ -邻苯二甲酸酯等16种标准品(精确至0.1 mg)配制成质量浓度为10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的内标标准储备液,置于 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中冷藏避光保存,待用。

16种邻苯二甲酸酯 $\text{D}_4$ 内标标准溶液的配制(1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ):分别准确称取10  $\mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{D}_4$ -邻苯二甲酸酯等16种标准品1.0 mL至10 mL容量瓶,用正己烷定容,配置成质量浓度为1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的内标标准使用液,置于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中避光保存,待用。

### 2.3.2 样品的前处理

#### (1) 样品的提取

准确移取液态油脂样0.5 g,于10 mL玻璃离心管中,加25  $\mu\text{L}$   $\text{D}_4$ -标准中间液(10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),加入正己烷1 mL,涡旋振荡1 min,再加入乙腈5 mL,涡旋振荡2 min,超声提取20 min,3000 r/min离心3 min,取上清液。重复5 mL乙腈提取一次,合并2次提取液,40  $^\circ\text{C}$ 氮吹近干,加入2 mL正己烷溶解,待净化。

(2) PSA玻璃固相萃取柱(solid phase extraction, SPE)净化

用5 mL丙酮、5 mL正己烷活化PSA SPE小柱,弃去流出液;上样并收集流出液,用5 mL正己烷、5 mL丙酮-正己烷(4:96, V:V)溶液依次洗脱,合并收集流出液。40  $^\circ\text{C}$ 氮吹浓缩至约0.5 mL,剩余部分自然挥干,用2 mL正己烷定容,涡旋混匀后,待GC-MS检测。

(3) 固态油脂(黄油):加热成液态油脂,混合均匀,其样品前处理过程同上述液态油脂。

### 2.3.3 仪器分析条件

#### (1) 气相色谱条件

色谱柱为DB-5MS石英毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ , 美国J&W科技公司)。升温程序:初始温度60  $^\circ\text{C}$ ,保持1 min,以20  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至220  $^\circ\text{C}$ ,保持1 min,再以5  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至280  $^\circ\text{C}$ ,保持10 min,再以20  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至300  $^\circ\text{C}$ ,保持4 min。

#### (2) 质谱条件

电子轰击离子源(EI);电离能70 eV;进样口(不分流)温度260  $^\circ\text{C}$ ;进样量1  $\mu\text{L}$ ;载气为氦气(纯度 $>99.999\%$ );接口温度280  $^\circ\text{C}$ ;检测方式为选择离子监测(SIM)。每个化合物选择1个定量离子、3个定性离子。对标准品进行GC-MS分析,16种PAEs及其同位素内标的保留时间和SIM扫描离子见表1~2。16种0.1 mg/L PAEs标准溶液(含内标0.1 mg/L)气相色谱质谱图见图1。

表1 16种PAEs的保留时间和质谱碎片离子  
Table 1 Retention time and mass fragment ions of 16 kinds of PAEs

序号	化合物名称	保留时间(min)	定性离子( $m/z$ )	定量离子( $m/z$ )
1	邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	7.604	163, 77, 194, 133	163
2	邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	8.460	149, 177, 105, 193	149
3	邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	10.127	149, 223, 104, 167	149
4	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	10.835	149, 223, 205, 104	149
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)	11.162	59, 149, 104, 76	149
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)	11.868	149, 167, 85, 251	149
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)	12.181	45, 72, 149, 104, 193	149
8	邻苯二甲酸二戊酯(DPP)	12.534	149, 237, 219, 104	149
9	邻苯二甲酸二己酯(DHXP)	14.601	149, 251, 104, 233	149
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)	14.751	149, 91, 206, 132	149
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)	16.163	149, 101, 85, 193	149
12	邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	16.797	149, 167, 249, 104	149
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)	17.034	149, 167, 279, 113	149
14	邻苯二甲酸二苯酯(DPHP)	17.174	225, 77, 104, 153	225
15	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	19.392	149, 279, 104, 261	149
16	邻苯二甲酸二壬酯(DNP)	21.878	149, 293, 167, 275	149

表2 16种PAEs同位素内标保留时间和质谱碎片离子  
Table 2 Retention time and mass fragment ions of internal standards of 16 kinds of PAEs

序号	化合物名称	保留时间(min)	定性离子( $m/z$ )	定量离子( $m/z$ )
1	邻苯二甲酸二甲酯(D <sub>4</sub> -DMP)	7.604	167, 77, 198, 137	167
2	邻苯二甲酸二乙酯(D <sub>4</sub> -DEP)	8.460	153, 181, 109, 197	153
3	邻苯二甲酸二异丁酯(D <sub>4</sub> -DIBP)	10.127	153, 227, 108, 171	153
4	邻苯二甲酸二丁酯(D <sub>4</sub> -DBP)	10.835	153, 227, 209, 108	153
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(D <sub>4</sub> -DMEP)	11.162	59, 153, 108, 76	153
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(D <sub>4</sub> -BMPP)	11.868	153, 171, 85, 255	153
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(D <sub>4</sub> -DEEP)	12.181	45, 72, 153, 108, 197	153
8	邻苯二甲酸二戊酯(D <sub>4</sub> -DPP)	12.534	153, 241, 223, 108	153
9	邻苯二甲酸二己酯(D <sub>4</sub> -DHXP)	14.601	153, 255, 108, 237	153
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯(D <sub>4</sub> -BBP)	14.751	153, 91, 210, 136	153
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(D <sub>4</sub> -DBEP)	16.163	153, 105, 85, 197	153
12	邻苯二甲酸二环己酯(D <sub>4</sub> -DCHP)	16.797	153, 171, 253, 108	153
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(D <sub>4</sub> -DEHP)	17.034	153, 171, 283, 117	153
14	邻苯二甲酸二苯酯(D <sub>4</sub> -DPhP)	19.840	229, 77, 108, 157	229
15	邻苯二甲酸二正辛酯(D <sub>4</sub> -DNOP)	19.392	153, 283, 108, 265	153
16	邻苯二甲酸二壬酯(D <sub>4</sub> -DNP)	21.878	153, 297, 171, 279	153

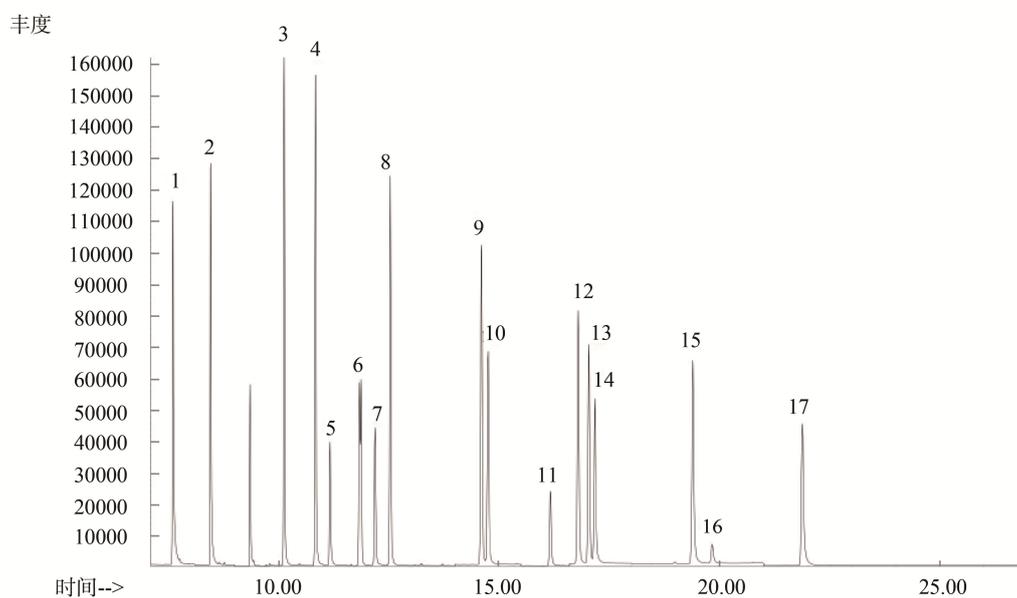


图1 16种1000.0 μg/L PAEs的总离子流色谱图(内标125.0 μg/L)

Fig. 1 Total ion chromatogram of 16 kinds of PAEs with the concentration of 1000.0 μg/L (isotopic internal standards, 125.0 μg/L)  
注: 1.DMP(D<sub>4</sub>-DMP); 2.DEP(D<sub>4</sub>-DEP); 3.DIBP(D<sub>4</sub>-DIBP); 4.DBP(D<sub>4</sub>-DBP); 5.DMEP(D<sub>4</sub>-DMEP); 6.BMPP(D<sub>4</sub>-BMPP); 7.DEEP(D<sub>4</sub>-DEEP); 8.DPP(D<sub>4</sub>-DPP); 9.DHXP(D<sub>4</sub>-DHXP); 10.BBP(D<sub>4</sub>-BBP); 11.DBEP(D<sub>4</sub>-DBEP); 12.DCHP(D<sub>4</sub>-DCHP); 13.DEHP(D<sub>4</sub>-DEHP); 14.DPhP; 15.DNOP(D<sub>4</sub>-DNOP); 16. D<sub>4</sub>-DPhP; 17.DNP(D<sub>4</sub>-DNP).

### 3 结果与讨论

#### 3.1 提取溶剂的选择

PAEs 为非极性或弱极性化合物,难溶于水,易溶于有机溶剂。有机溶剂甲醇、正己烷、乙腈等常被用于 PAEs 的提取。但是正己烷与油脂极性相近,能互溶,故不能直接用于提取;甲醇和乙腈具有较好的除脂及沉降蛋白的作用。对比了甲醇和乙腈两种提取溶剂的提取效果(加标水平 500.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),内标法校正,回收率范围在 70%~110%,都能满足提取需求。在提取样品时,采用正己烷先与油脂混合,经涡旋超声提取后,大部分油脂仍分配在正己烷层,而待测组份则大部分分配在乙腈层,取乙腈层吹干后,油脂含量较少,减小后续净化负担。因此本实验选择先加 2 mL 正己烷去除大部分油脂,再用乙腈进行提取目标成分。

#### 3.2 固相萃取(SPE)净化

食用油样品基质比较复杂,其中的脂肪和色素可以被提取溶剂同时提取,但在色谱分析中会对目标化合物的检测造成干扰且污染仪器,因此在样品前处理中要进行净化,目前主要采用凝胶渗透色谱法和固相萃取法。凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)仪器对油脂类样品的净化效果好,但是由流动相乙酸乙酯和仪器设备部件带来的本底污染不容易控制,而且设备价格昂贵,试剂用量大,成本高。SPE 方法操作简单,试剂用量少,固相萃取柱常规的材质有塑料和玻璃两种。塑料材质的固相萃取柱容易引入干扰<sup>[15]</sup>,故本实验选用以 PSA 为填料的玻璃材质的固相萃取柱对油脂进行净化处理,实验结果稳定,可

适用于日常检测。

#### 3.3 色谱条件的选择

PAEs 是一类含有苯环极性较弱的化合物, DNOP、DNP 等化合物沸点较高,因此色谱柱应该选用非极性或弱极性的固定相。实验表明,非极性柱 DB-5MS 石英毛细管色谱柱对 16 种 PAEs 均有很好的响应和分离度。为避免样品中其他组分的干扰,提高仪器的灵敏度,本实验采用 GC-MS 的选择离子监测方式。色谱分离时,不仅载气流速影响分离度,升温程序也会导致分离度的变化。经过改变程序升温条件及载气的流速,最终确定 3.3 色谱分析条件。在选定的色谱条件下大部分组分能得到很好的分离(见图 1)。

#### 3.4 方法学参数验证

##### 3.4.1 线性范围及方法检测限

采用上述色谱条件,精确吸取 16 种邻苯二甲酸酯标准使用液(10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )5.0、10.0、25.0、50.0、100.0  $\mu\text{L}$  和 16 种邻苯二甲酸酯 D<sub>4</sub> 内标标准溶液(1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )125.0  $\mu\text{L}$ ,用正己烷溶剂稀释定容至 1 mL,配制成 16 种邻苯二甲酸酯的浓度分别为 50.0、100.0、250.0、500.0 与 1000.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,内标浓度为 125.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  的系列标准工作液,待 GC-MS 测定。以峰面积进行标准与内标峰面积的比值计算,并进行线性回归(见表 3)。各 PAEs 的线性范围在 50.0~1000.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  之间,相关系数  $r$  均大于 0.999。以信噪比(S/N)为 3 确定方法的检出限,将空白样品添加成浓度为 500.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的加标样品,按方法处理后,经测定 16 种 PAEs 的信噪比(S/N)均大于 3,因此将 500.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  定为方法检出限。

表 3 16 种 PAEs 的线性方程、相关系数及方法检测限

Table 3 Linear equations, correlation coefficient ( $r$ ) and limit of detection (LOQ) of 16 kinds of PAEs

序号	化合物	线性方程	$r$	LOD( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
1	DMP	$Y=1.177X+1.622\times 10^{-3}$	0.9999	500.0
2	DEP	$Y=1.083X+1.092\times 10^{-2}$	0.9999	500.0
3	DIBP	$Y=1.081X+7.953\times 10^{-2}$	0.9999	500.0
4	DBP	$Y=1.062X+8.992\times 10^{-2}$	0.9999	500.0
5	DMEP	$Y=0.227X+1.185\times 10^{-1}$	0.9999	500.0
6	BMPP	$Y=2.704X-3.689\times 10^{-3}$	0.9999	500.0
7	DEEP	$Y=1.603X+1.434\times 10^0$	0.9999	500.0
8	DPP	$Y=0.986X+9.709\times 10^{-4}$	0.9999	500.0
9	DHXP	$Y=1.007X-1.757\times 10^{-2}$	0.9999	500.0
10	BBP	$Y=1.059X+1.108\times 10^{-2}$	0.9999	500.0
11	DBEP	$Y=1.047X-1.073\times 10^{-2}$	0.9999	500.0
12	DCHP	$Y=0.944X-4.237\times 10^{-3}$	0.9999	500.0
13	DEHP	$Y=0.996X+1.619\times 10^{-2}$	0.9999	500.0
14	DPHP	$Y=2.301X-2.176\times 10^{-1}$	0.9999	500.0
15	DNOP	$Y=1.026X-1.862\times 10^{-2}$	0.9999	500.0
16	DNP	$Y=1.111X-1.476\times 10^{-2}$	0.9999	500.0

## 3.4.2 方法的精密度和回收率

为验证方法的准确度,选择 PAEs 未检出的阴性大豆油和黄油作为代表性基质进行低、中、高 3 个水平(500.0、1000.0、2500.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )的加标回收,每个水平平行测定 6 次,同时加入 16 种邻苯二甲酸酯  $\text{D}_4$  内标标准溶液(1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )125.0  $\mu\text{L}$ ,即内标的添加浓度为 125.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,计算平均回收率和相对标准偏差(RSD)。其中,大豆油作为常温下液态油脂的典型基质,黄油代表常温下固态油脂的典型基质。结果表明,大豆油 3 个加标水平的平均回收率在 67.4%~110.5%之间,RSD 小于 12.7%,黄油 3 个加标水平的平均回收率在 60.5%~108.3%之间,RSD 小于 12.7%,说明方法的准确度和精密度良好(见表 4)。

## 3.4.3 样品分析

2015 年 1 月以来,采用本实验建立的方法进行处理,随机测定 90 份油脂样品,进行了 PAEs 风险监测,其中包含调和油、花生油、大豆油、玉米油、芝麻油、葵花籽油、亚麻籽油、橄榄油和黄油等常见油脂。结果发现,葵花籽油和黄油均未检出 PAEs,而其他油脂均检出 DBP 或 DEHP,其他 14 种 PAEs 均未检出,具体检出情况见表 5。其中玉米油中 DBP 含量最高为 1.74  $\text{mg}/\text{kg}$ ,花生油中 DEHP 含量最高为 1.26 $\text{mg}/\text{kg}$ ,我国食用油包装大多数采用塑料包装材料,其材质大多为 PE、PP 等。如果包装材料中的 PAEs 含量特别高,则有可能迁移至食用油中;另外,也可能是食用油在加工过程中使用的助剂或者添加剂也会带来或促进污染。

表 4 大豆油和黄油 3 水平加标回收实验结果( $n=6$ )Table 4 Recovery and relative standard deviations (RSDs) at 3 spiked level in soybean oil and butter ( $n=6$ )

化合物	加标水平/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	大豆油		黄油	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
DMP	500.0	110.1	3.7	108.3	1.4
	1250.0	106.8	2.3	106.2	2.1
	2500.0	97.9	3.8	105.3	2.5
DEP	500.0	106.6	3.5	104.1	1.0
	1250.0	104.1	2.6	104.3	1.7
	2500.0	96.9	4.7	97.6	2.2
DAP	500.0	103.3	3.2	99.7	1.7
	1250.0	100.9	3.5	97.6	3.6
	2500.0	96.3	3.7	91.3	3.4
DIBP	500.0	96.5	3.0	101.0	6.7
	1250.0	101.6	0.3	104.4	2.6
	2500.0	94.5	4.8	95.4	3.6
DBP	500.0	79.4	4.7	92.2	6.7
	1250.0	93.3	1.4	97.8	4.9
	2500.0	92.7	3.8	95.0	4.6
DMEP	500.0	94.1	6.8	96.6	3.3
	1250.0	96.9	1.0	94.8	3.0
	2500.0	89.4	7.1	106.7	2.4
BMPP	500.0	105.6	5.3	79.1	4.2
	1250.0	92.1	2.5	79.7	5.0
	2500.0	94.3	6.9	73.8	8.8
DEEP	500.0	103.9	2.1	91.3	2.2
	1250.0	101.9	1.5	88.9	0.8
	2500.0	94.2	4.2	86.9	2.1

续表 4

化合物	加标水平/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	大豆油		黄油	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
DPP	500.0	106.3	3.6	100.7	0.6
	1250.0	103.9	2.7	103.0	1.7
	2500.0	96.4	4.7	93.6	1.6
DHXP	500.0	105.0	3.7	99.6	0.9
	1250.0	102.6	2.5	102.1	1.5
	2500.0	96.4	5.2	93.0	1.4
BBP	500.0	103.3	3.4	94.8	2.7
	1250.0	103.2	3.1	97.0	2.2
	2500.0	96.0	5.6	90.4	3.5
DBEP	500.0	110.1	4.0	100.8	2.8
	1250.0	104.8	3.3	101.9	3.8
	2500.0	96.6	6.0	91.8	2.0
DCHP	500.0	104.7	3.9	99.3	1.0
	1250.0	102.7	3.0	104.3	2.3
	2500.0	95.8	5.2	92.8	2.1
DEHP	500.0	83.3	12.7	99.5	9.1
	1250.0	99.9	7.1	93.4	11.7
	2500.0	97.2	12.7	86.8	3.5
DPHP	500.0	80.3	6.8	69.4	9.9
	1250.0	79.4	1.1	76.6	12.7
	2500.0	67.4	5.7	61.7	4.7
DNOP	500.0	105.2	3.6	98.8	2.4
	1250.0	101.5	2.5	99.1	3.8
	2500.0	96.3	5.0	93.4	3.4
DNP	500.0	110.5	5.0	60.5	7.2
	1250.0	105.6	2.4	86.5	9.8
	2500.0	98.8	5.9	63.0	11.8

表 5 90 份油脂样品 16 种 PAEs 的检出情况  
Table 5 Results obtained for determination of 16 kinds of PAEs in 90 oil samples

检出含量	调和油	花生油	大豆油	玉米油	芝麻油	葵花籽油	亚麻籽油	橄榄油	黄油
DBP/mg/kg	ND	ND	ND~1.57	ND~1.74	ND~1.09	ND	ND~1.37	ND	ND
检出率/%	0	0	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0	0
DEHP/mg/kg	ND~1.22	ND~1.26	ND	ND	ND	ND	ND~1.06	ND~1.11	ND
检出率/%	0.1	0.1	0	0	0	0	0.1	0.1	0

注: ND 为未检出。

## 4 结 论

本文采用 16 种同位素内标进行定量检测,建立了同位素稀释 GC-MS 同时检测食用油样品中 16 种 PAEs 化合物的分析方法。在样品的前处理过程中,使用同位素内标可以有效的降低前处理过程中样品损失引起的误差。在优化的前处理和检测条件下,16 种 PAEs 在 50.0~1000.0  $\mu\text{g/L}$  时线性关系良好,相关系数  $r$  均高于 0.999;添加水平为 500.0、1000.0、2500.0  $\mu\text{g/kg}$ ,16 种目标物在食用油样品中的平均回收率为 60.5%~110.5%,相对标准偏差  $\text{RSD}<12.7\%$ 。该方法灵敏度、精密度和检出限均符合实际样品检测要求,可适用于食用油中 PAEs 化合物的同时检测。

### 参考文献

- [1] 荣维广, 阮华, 马永健. 气相色谱-质谱法检测白酒和黄酒中 18 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 分析实验室, 2013, 9(32): 40-45.  
Rong WG, Ruan H, Ma YJ. Determination of 18 phthalate acid esters in liquor and rice wine samples by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2013, 9(32): 40-45.
- [2] 彭丽英, 王卫国, 王新, 等. 离子迁移谱快速筛查白酒中痕量邻苯二甲酸酯的研究[J]. 分析化学, 2014, (2): 278-282.  
Peng LY, Wang WG, Wang X, et al. Rapid screening of trace phthalate esters in wine using ion mobility spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2014, (2): 278-282.
- [3] Guart A, Bono-blay F, Borrell A, et al. Migration of plasticizers phthalates, bisphenol A and alkylphenols from plastic containers and evaluation of risk [J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2011, 28(5): 676-685.
- [4] Sorensen LK. Determination of phthalates in milk and milk products by liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2006, 20(7): 1135-1143.
- [5] 王瑞元, 金青哲, 安骏. 塑化剂与粮油制品的安全[J]. 中国油脂, 2013, (38), 1-4.  
Wang RY, Jin CZ, An J. The plasticizer and the safety of grain and oil products [J]. China Oils Fats, 2013, (38): 1-4.
- [6] 李婷, 汤智, 洪武兴. 分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定含油脂食品中 17 种邻苯二甲酸酯[J]. 分析化学, 2012, 40(3): 391-396.  
Li T, Tang Z, Hong XW. Determination of 17 phthalate acid esters in fatty food by dispersive solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2012, 40(3): 391-396.
- [7] 李敏霞, 吴京洪, 曾伟, 等. 液相微萃取-气相色谱法测定水样中的邻苯二甲酸酯[J]. 分析化学, 2006, 34(8): 1172-1174.  
Li MX, Wu JH, Zeng W, et al. Determination of phthalate esters in water by single-drop micro extraction coupled with gas chromatography [J]. Chin J Anal Chem, 2006, 34(8): 1172-1174.
- [8] 褚玥, 梁德沛, 孙远明, 等. 食品中 16 种邻苯二甲酸酯类塑化剂的 GC-MS 检测方法研究[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(2): 94-99.  
Chu Y, Liang DP, Sun YM, et al. Determination of 16 phthalate acid esters in foods by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chin Cereals Oils Assoc, 2014, 29(2): 94-99.
- [9] 王盛君, 雷雯, 杜晓宁, 等. 同位素稀释-气相色谱-三重四级杆串联质谱法测定白酒中的塑化剂含量[J]. 化学试剂, 2015, 37(5): 443-446.  
Wang SJ, Lei W, Du XN, et al. Determination of phthalate ester residues in liquor by gas chromatography tandem triple quadrupole mass spectrometry(GC-MS/MS) with isotopic internal standards [J]. Chemical Reagents, 2015, 37(5): 443-446.
- [10] 郑和辉, 李洁, 吴大南, 等. 超高效液相色谱法检测化妆品中邻苯二甲酸酯[J]. 分析实验室, 2008, 27(7): 75-77.  
Zheng HH, Li J, Wu DN, et al. Determination of phthalates in cosmetic by ultra performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Lab, 2008, 27(7): 75-77.
- [11] Chen XJ, Bester K. Determination of organic micro-pollutants such as personal care products, plasticizers and flame retardants in sludge [J]. Anal Bio Anal Chem, 2009, 395(6): 1877-1884.
- [12] 赵志红, 朱慧, 刘明, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测乳制品中 18 种邻苯二甲酸酯含量[J]. 食品科技, 2014, 39(6): 288-293.  
Zhao ZH, Zhu H, Liu M, et al. Determination on 18 phthalic acid esters (PAEs) in dairy by ultra performance liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry(UPLC-MS/MS) [J]. Food Sci Technol, 2014, 39(6): 288-293.
- [13] 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]
- [14] Cao XL. Phthalate esters in food: sources, occurrence, and analytical methods [J]. Compr Rev In Food Sci Food Saf, 2010, 9(1): 21-43
- [15] 刘美华, 陈志涛, 陈曦. 固相萃取-气相色谱质谱法测定食用油中邻苯二甲酸酯[J]. 福建分析测试, 2015, 24(2): 30-33.  
Liu MH, Chen ZT, Chen X. Determination of multi pesticide residues in EELS by GC-MS coupled with solid phase extraction [J]. Fujian Anal Testing, 2015, 24(2): 30-33.

(责任编辑:姚菲)

### 作者简介



杜娟, 硕士, 中级工程师, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: dujuanwenling@163.com