

# 气相色谱-三重四极杆质谱法测定液体乳及乳粉中的17种邻苯二甲酸酯类增塑剂

王敬<sup>1\*</sup>, 艾连峰<sup>1</sup>, 马育松<sup>1</sup>, 刘慧玲<sup>1</sup>, 于猛<sup>2</sup>

(1. 石家庄海关, 石家庄 050051; 2. 河北农业大学食品科技学院, 保定 071000)

**摘要:** **目的** 建立气相色谱-三重四极杆质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)同时测定液体乳及乳粉中17种邻苯二甲酸酯类增塑剂的含量。**方法** 样品经乙腈超声提取, 凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)净化后用GC-MS/MS分析, 外标法定量。**结果** 该方法线性关系良好, 相关系数为0.9956~0.9999; 方法的检出限( $S/N=3$ )为3~60  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 定量限( $S/N=10$ )为10~200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 在50、200、500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 添加水平下的平均回收率为78.2%~115.4%, 相对标准偏差为2.65%~9.95%。**结论** 本研究建立的方法样品处理简单快速、净化效果好、灵敏度和选择性高, 适用于日常检测工作。

**关键词:** 气相色谱-三重四极杆质谱法; 乳与乳制品; 邻苯二甲酸酯

## Determination of 17 kinds of phthalic acid esters in milk and milk power by gas chromatography-tandem mass spectrometry

WANG Jing<sup>1\*</sup>, AI Lian-Feng<sup>1</sup>, MA Yu-Song<sup>1</sup>, LIU Hui-Ling<sup>1</sup>, YU Meng<sup>2</sup>

(1. Shijiazhuang Customs, Shijiazhuang 050051, China; 2. College of Food Science and Technology, Hebei Agricultural University, Baoding 071000, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for simultaneous determination of 17 kinds of phthalic acid esters (PAEs) in milk and milk power by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** Samples were extracted by acetonitrile and purified by gel permeation chromatography (GPC). Then they were analyzed by GC-MS/MS with external standard method. **Results** The linear relation of this method was good with the correlation coefficients of 0.9956-0.9999. The limits of detections (LODs,  $S/N=3$ ) for 17 kinds of PAEs were in the range of 3-60  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and the limits of quantitations (LOQs,  $S/N=10$ ) were in the range of 10-200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The average recoveries of 17 kinds of PAEs at 3 spiked levels of 50, 200, 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$  were 78.2%-115.4%, with relative standard deviations of 2.65%-9.95%. **Conclusion** This method is simple, rapid, sensitive and reliable, which is suitable for the simultaneous identification and quantification of 17 kinds of PAEs in milk and milk power.

**KEY WORDS:** gas chromatography-tandem mass spectrometry; milk and milk power; phthalic acid esters

基金项目: 河北省科技计划项目(16275511D)、国家质检总局科技计划项目(2015IK097)

**Fund:** Supported by Hebei Science and Technology Project (16275511D), Science and Technology Plan Projects of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China (2015IK097)

\*通讯作者: 王敬, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测技术。E-mail: wangjingld@126.com

\*Corresponding author: WANG Jing, Engineer, Shijiazhuang Customs, Shijiazhuang 050051, China. E-mail: wangjingld@126.com

## 1 引言

邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs), 又名酞酸酯, 是世界上用量最大的人工合成物, 占增塑剂使用量的 80%以上, 主要用于塑料玩具、食品包装袋、纺织品、化妆品、驱虫剂、香味剂、润滑剂、去泡剂和医疗设备等产品的生产中<sup>[1,2]</sup>。该类物质化学性质稳定, 极易通过饮水、进食、皮肤接触、呼吸甚至大气粉尘、土壤等途径进入生物体, 特别是在高温情况下更易向牛奶、肉类等含油脂食品中迁移。研究表明, 增塑剂对动物肌体具有生殖发育毒性和内分泌干扰作用, 在体内长期积累可致癌、致畸和致突变。而乳及乳制品在加工及包装过程中接触塑料设备及包装是在所难免的; 并且奶源采集方面, 也普遍采用聚氯乙烯塑料软管进行机械采集; 再加上部分不法厂商人为在乳化香精及稳定剂等食品添加剂中故意添加等行为<sup>[3,4]</sup>, 可以说, 乳制品正时时刻刻经受着因 PAEs 带来的安全性考验。近年来, PAEs 在全球主要工业国家的生态环境中已达到普遍检出的程度, 很多国家和国际组织都颁布了关于禁止在化妆品、食品包装和儿童玩具等敏感商品中添加 PAEs 的禁令<sup>[5-8]</sup>。我国规定食品、食品添加剂中的邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(diethylhexyl phthalate, DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(diisononyl phthalate, DINP)和邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)最大残留量分别为 1.5、9.0、0.3 mg/kg<sup>[9-11]</sup>。国内外执行标准越来越严厉, 对我国乳及乳制品行业的健康发展提出了新的挑战。

目前, 关于 PAEs 的文献和检测标准方法较多, 主要有气相色谱法<sup>[12]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[13,14]</sup>、液相色谱法<sup>[15,16]</sup>以及液相色谱-质谱法<sup>[17,18]</sup>等, 其中色谱法定性容易出现假阳性, 四级杆质谱法灵敏度不够高, 对于一些含量低的样品无法准确定量; 同时现有方法对于乳及乳制品进行检测时涉及的 PAEs 种类较少已不能满足实际检测的需要。三重四级杆气质联用法采用多重反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式, 结合气相色谱的高分离效能及 MRM 特征离子对进行定性和定量, 能保证定性判断的准确可靠和定量检测的高灵敏度<sup>[19]</sup>, 尤其适合于乳粉这样基质复杂的样品分析。目前使用气相色谱-三重四级杆质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)检测食品中 PAEs 的方法已有报道, 但大多是基质成分较为简单的果汁、白酒、黄瓜等食品<sup>[16,19,20]</sup>, 而对牛奶、奶粉等乳制品的检测未见报道。

液态乳及乳粉基质复杂, 脂肪和蛋白质含量高, 前处理的关键在于去除脂肪和蛋白质。本研究采用凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)净化, 由于脂肪和蛋白质等高分子化合物在 GPC 柱上的保留很弱, 较快流出色谱柱, 而小分子有机物则被保留在柱上, 达到了较好的

净化效果。本研究对提取溶剂、净化方式等进行了优化, 建立了 GC-MS/MS 同时测定液体乳及乳粉中 17 种 PAEs 的方法, 并利用该方法对市场上液体乳及乳粉中 PAEs 进行了监控, 对于了解目前市场上乳品中 PAEs 的污染情况、保护消费者健康有着重要的意义。

## 2 材料与方法

### 2.1 试剂与仪器

17 种邻苯二甲酸酯标准品(纯度 > 95%, 美国 Sigma 公司); 邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(bis(4-methyl-2-pentyl)phthalate, DMPP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(dimethoxyethyl phthalate, DMEP)、邻苯二甲酸二戊酯(diethyl phthalate, DPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(diethoxyethyl phthalate, DEEP)、邻苯二甲酸二己酯(dihexyl phthalate, DHXP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(benzyl butyl phthalate, BBP)、DEHP、苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(bis(2-butoxyethyl) phthalate, DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(dicyclohexyl phthalate, DCHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(di-n-octyl ortho-phthalate, DNOP)、邻苯二甲酸二苯酯(diphenyl phthalate, DPhP)、DINP、邻苯二甲酸二壬酯(dinonyl phthalate, DNP), 用正己烷溶解并配置成 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准储备液, 4  $^{\circ}\text{C}$  避光保存; 乙酸乙酯、正己烷、乙腈(色谱纯, 美国 Fluka 公司); 氯化钠(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 实验用水均为 Milli-Q 高纯水。

TSQ Quantum GC 气相色谱-串联质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司); J2 Scientific MPS GPC (美国 J2Scientific 公司); Hitachi 离心机(日本 Hitachi 公司); Vortex-2 Gene 涡旋混合器(美国 Scientific 公司); Laborota 4000 型旋转蒸发器(德国 Heidolph 公司); Turbo Vap 型氮气吹干仪(美国 Zymark 公司); Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore 公司)。

### 2.2 仪器条件

#### 2.2.1 三重四级杆气质联用仪条件

色谱条件: 色谱柱: DB-35MS (30  $\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ ); 载气为纯度高于 99.999% 的氦气; 流速 1.0  $\text{mL}/\text{min}$ ; 进样口温度: 250  $^{\circ}\text{C}$ ; 不分流进样; 进样体积 1  $\mu\text{L}$ ; 程序升温: 初始柱温 60  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 1  $\text{min}$ , 以 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 220  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 1  $\text{min}$ , 再以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率升至 280  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 15  $\text{min}$ 。

质谱条件: 电子轰击(EI)离子源; 电离能量 70 eV; 离子源温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ; 传输线温度 280  $^{\circ}\text{C}$ ; 溶剂延迟 7  $\text{min}$ ; 灯丝电流: 100  $\mu\text{A}$ ; MRM 多反应监测模式; 采用“EZ Method”设定方法, 在“start time”设定为“该目标物保留时间

RT-0.5 min”,在“end time”设定为“该目标物保留时间RT+0.5 min”;各种化合物的母离子、子离子、碰撞能量及保留时间见表1。

### 2.2.2 GPC 净化条件

净化柱: 22 g S-X<sub>3</sub> Bio-Beads 填料, 粒径 38~75 μm; 流动相: 乙酸乙酯; 流速: 4.7 mL/min; 进样量: 5 mL; 收集 8~12 min 洗脱液。

### 2.3 样品前处理

液态乳: 称取 5 g 样品于玻璃离心管中, 加入氯化钠至水相饱和, 加入 10 mL 乙腈涡旋提取 2 min, 超声提取 10 min, 5000 r/min 离心 5 min, 收集上清液。残渣用 5 mL 乙腈重复提取 1 次, 合并上清液于 40 °C 氮吹至近干, 用乙酸乙酯溶解并定容至 10 mL, 过 GPC, 收集 8~12.5 min 洗脱液于 40 °C 旋蒸至近干, 用正己烷定容至 0.5 mL, 过有机膜, 待测。

奶粉: 称取 2 g 样品于玻璃离心管中, 加入 15 mL 40~50 °C 超纯水, 涡旋溶解, 后按液态乳步骤操作。

## 3 结果与分析

### 3.1 提取试剂选择

实验比较了甲醇、石油醚、正己烷、乙腈、三氯甲烷 5 种提取试剂的提取效果, 结果表明: 甲醇提取效果好, 但其与水互溶, 难以浓缩; 石油醚及正己烷提取时, 由于脂溶性强, 在提取过程中易发生乳化现象导致提取效果差; 三氯甲烷虽然沉淀蛋白效果明显, 但毒性较强; 乙腈作为提取溶剂时可以沉淀蛋白质、脂肪等大分子物质, 提取效率高且提取液清澈、本底干扰少。因此, 选择乙腈作为提取溶剂。实验发现, 超声 10 min 即可提取完全。

### 3.2 色谱方法选择

PAEs 是一类极性较弱的化合物, 含有苯环, 色谱柱应选用非极性或弱极性的固定相。实现选取了 DB-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 和 DB-35MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 石英毛细管柱进行比较, 结果发现 DB-35MS 的峰形、分离度及响应均优于 DB-5MS 毛细管柱。由于

表 1 PAEs 的保留时间、监测离子对、碰撞能量、检出限、定量限、线性相关系数及线性范围  
Table 1 Retention time, monitoring ion pairs, collision energies, LODs, LOQs, correlation coefficients, and linear ranges of PAEs

化合物	保留时间 /min	监测离子对	碰撞能量 /V	检出限 /(μg/kg)	定量限 /(μg/kg)	相关系数	线性范围 /(mg/L)
DMP	8.3	162.9/77.0*;162.9/91.9	20;25	3	10	0.9998	0.02~2.5
DEP	9.1	148.9/93.0*;148.9/65.1	15;25	3	10	0.9991	0.02~2.5
DIBP	10.8	148.9/93.0*;148.9/65.1	15;25	6	20	0.9974	0.02~2.5
DBP	11.8	148.9/93.0*;148.9/65.1	15;25	10	40	0.9971	0.02~2.5
DMPP	12.5	148.9/93.0*;148.9/65.1	15;25	50	150	0.9994	0.2~2.5
DMEP	13	148.9/93.0*;148.9/65.1	15;25	50	150	0.9999	0.2~2.5
DPP	13.9	148.9/93.0*;148.9/65.1	15;25	10	40	0.9998	0.02~2.5
DEEP	14.1	148.9/93.0*;148.9/65.1	15;25	50	150	0.9996	0.2~2.5
DHXP	16.2	148.9/93.0*;148.9/65.1	15;25	25	80	0.9997	0.02~2.5
BBP	17.6	148.9/93.0*;148.9/65.1	15;25	25	80	0.9996	0.02~2.5
DEHP	18.5	148.9/93.0*;148.9/65.1	15;25	10	40	0.9956	0.02~2.5
DBEP	18.6	148.9/93.0*;148.9/65.1	15;25	6	20	0.9996	0.02~2.5
DCHP	20	148.9/93.0*;148.9/65.1	15;25	25	80	0.9997	0.02~2.5
DNOP	21.4	148.9/93.0*;148.9/65.1	15;25	50	150	0.9998	0.2~2.5
DPhP	21.5	225.0/77.0*;225.0/141.9	25;20	3	10	0.9999	0.02~2.5
DINP	22.9	293.0/148.7*;148.9/70.8	15;20	60	200	0.9973	0.2~2.5
DNP	24.4	148.9/93.0*;148.9/65.1	15;25	50	150	0.9998	0.2~2.5

注: \*表示定量离子对

DB-35MS 毛细管柱固定相为 35% 的苯基聚甲基硅氧烷, 属于中等极性柱, 极性稍强于 DB-5MS, 对 17 种 PAEs 均有很好的响应和分离度, 且 DB-35MS 为低流失柱, 故实验选用 DB-35MS 毛细管柱。由于 DINP 含有多种同分异构体, 沸程较宽, 其色谱图由出现在一定范围内的一系列色谱峰组成, 呈现出“五指峰”的峰形, 见图 1。

### 3.3 质谱方法选择

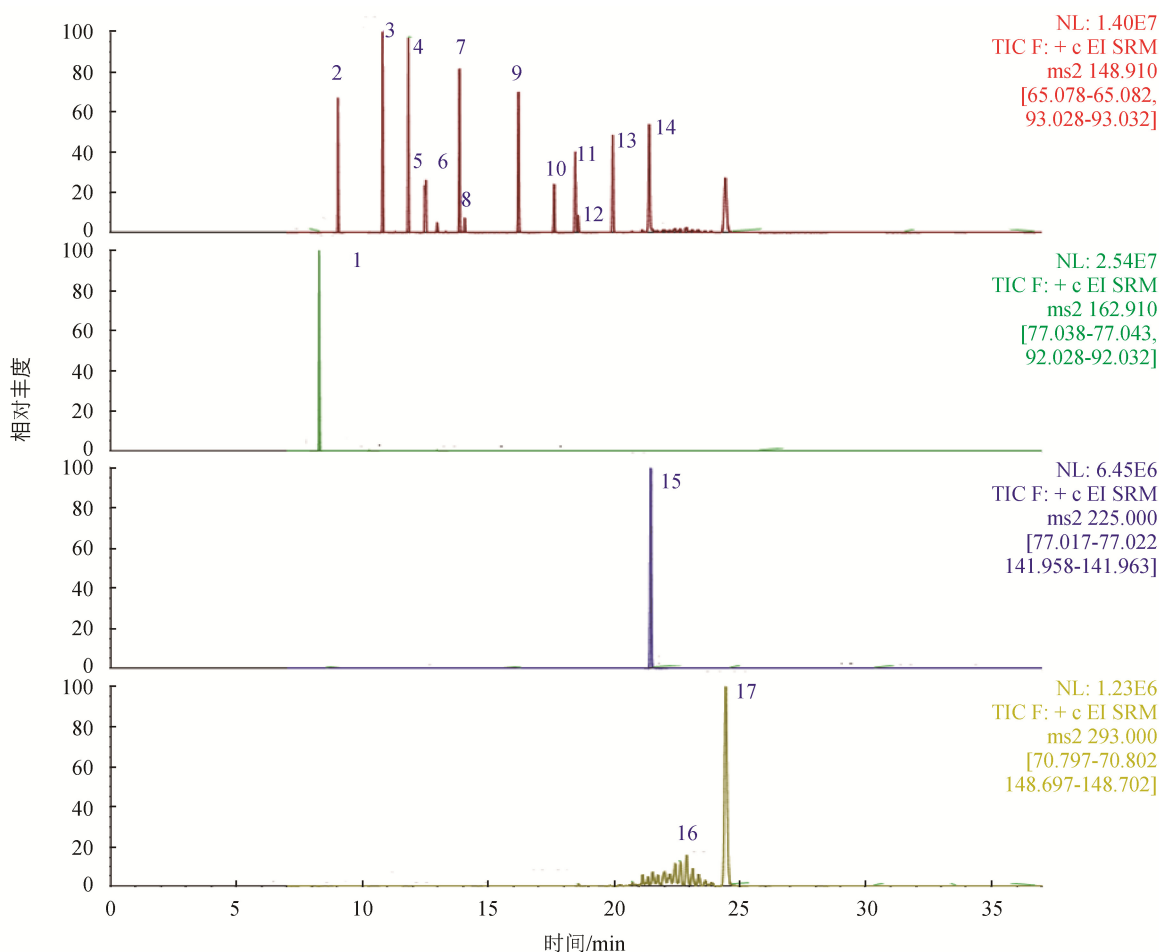
为了保证定性和定量结果的准确性, 必须对待测物的离子对(母离子和子离子)、碰撞能量、扫描时间、驻留时间及监测反应离子的数目等一系列气质条件和参数进行优化, 以期达到最佳的检测效果。本实验在固定色谱条件下, 首先采用一级全扫描(full scan)方式获取待测物的母离子, 之后采用子离子扫描(product scan)获得产物离子, 最后采用 MRM, 按保留时间分配采集进行扫描, 优化的质谱条件见表 1。图 2 为奶粉、牛奶空白及加标的总离子流

色谱图。

本实验采用 Thermo 公司的“EZ Method”设定方法, 按照每个目标化合物的保留时间来分别设定每个化合物的扫描参数(设定保留时间 $\pm 0.5$  min, 保证该目标物被完全包含在这个有一点宽容的范围内, 即使以后保留时间有所偏移也不会造成被无法扫描到)。它克服了传统的时间段法需要增加时间段的分段数目来兼顾扫描点数和扫描精度, 以及由于色谱条件的稍微改变(如柱头被切除一段等), 目标物的保留时间就会全部偏移而导致目标峰被切或丢失等缺点。

### 3.4 GPC 净化条件的优化

实验尝试了 GPC、N-丙基乙二胺(PSA)柱、 $C_{18}$  柱、石墨化碳柱、硅胶柱和 QuEChERS 方法进行净化, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 强极性的 PSA 柱对 PAEs 的保留较弱, 回收率偏低;  $C_{18}$  柱对 PAEs 的保留时间较长, 尤其 DINP 严重拖尾, 不易洗脱; 石墨化碳柱对 PAEs 的吸附强,



注: 1: DMP; 2: DEP; 3: DIBP; 4: DBP; 5: DMPP; 6: DMPEP; 7: DPP; 8: DEEP; 9: DHXP; 10: BBP; 11: DEHP; 12: DBEP;

13: DCHP; 14: DNOP; 15: DPhP; 16: DINP; 17: DNP

图 1 17 种邻苯二甲酸酯标准品的提取离子色谱图

Fig.1 Extracted ion chromatograms of 17 kinds of PAEs

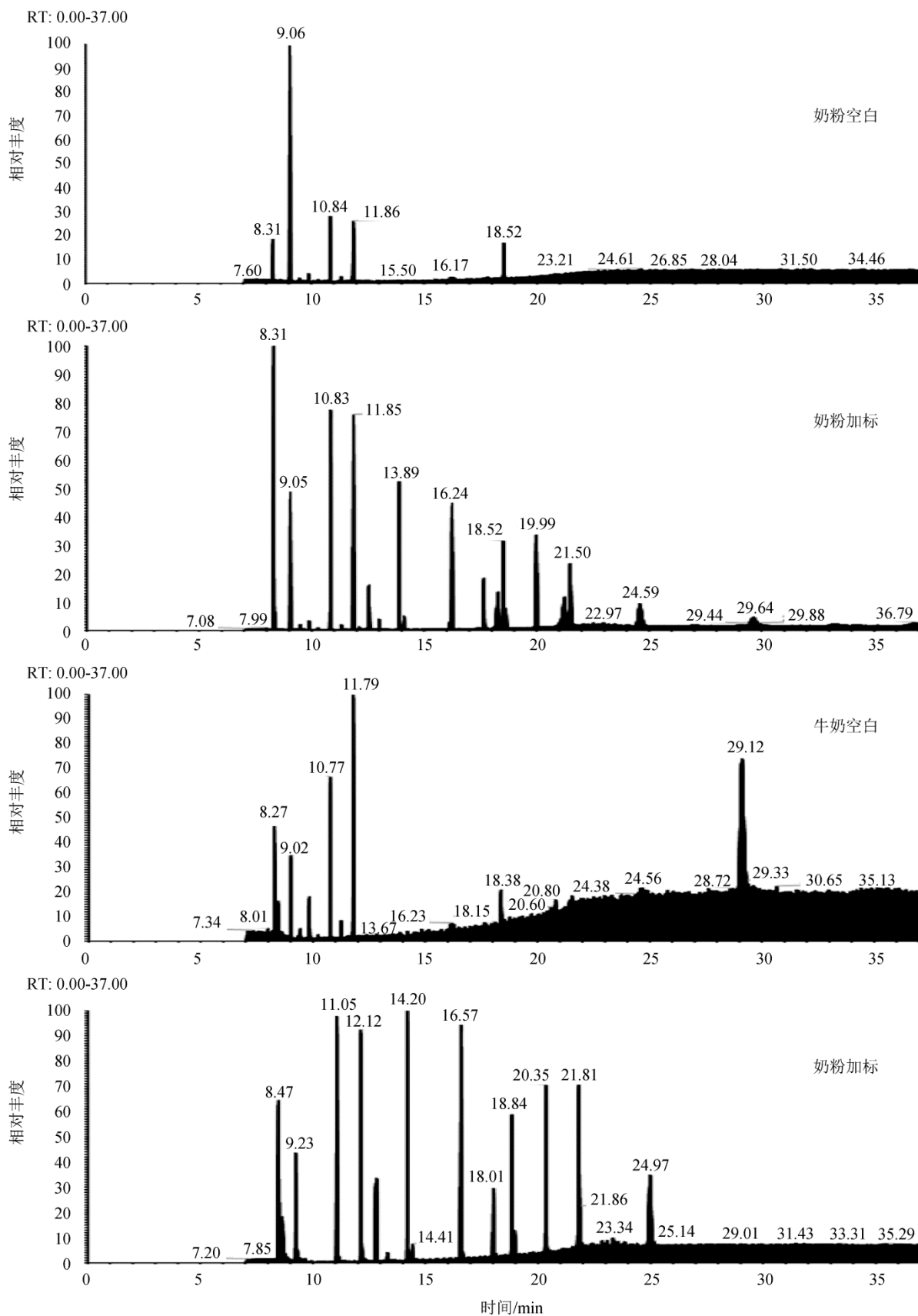


图 2 样品空白及样品基质添加总离子流图

Fig.2 Total ion chromatograms of blank sample and sample spiked with 17 kinds of PAEs standards

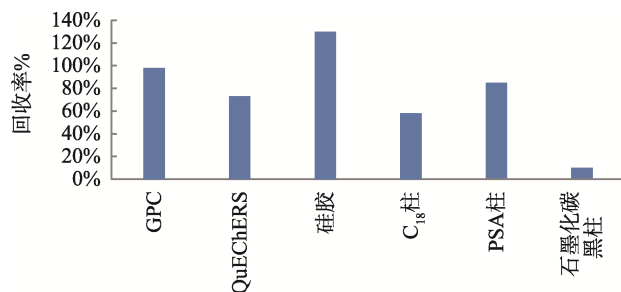


图 3 不同净化方法对 PAEs 的提取效率

Fig.3 Extraction efficiencies of different purification methods

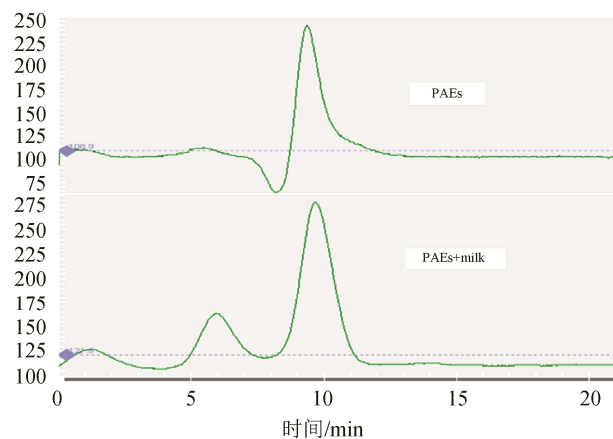


图 4 PAEs 混合标准溶液和添加 PAEs 混合标准溶液的牛奶的 GPC 洗脱曲线

Fig.4 GPC elution curves of mixed PAEs standard and milk sample spiked with mixed PAEs standards

回收几乎为零；硅胶柱在储存过程中会吸附环境中的 PAEs，考虑到塑料包装的硅胶填料可能会出现 PAEs 本底，使得 PAEs 的平均回收率为 125%，给 PAEs 的定量带来假阳性；QuEChERS 方法净化不完全且回收率低。乳及乳制品基质复杂，脂肪、蛋白质等大分子含量高，GPC 净化方法完全依靠分子大小进行分离，能有效去除脂肪及蛋白质等大分子，17 种 PAEs 在 264 nm (凝胶渗透色谱自带固定波长紫外检测器)有紫外吸收，相对分子质量均小于 500，在凝胶柱上能与相对分子质量较大的脂肪、蛋白质分开。

用 17 种增塑剂混合标准溶液进行实验，以确定合适的收集时间段，图 4 可知，大分子干扰物质在 8 min 之前已经全部流出，而目标物在 8 min 后才被洗脱出来，至 12 min 全部流出。因此选取收集 8~12 min 的洗脱液可完全去除大分子基体干扰物质，从而避免了大分子对目标物的保留。

### 3.5 空白实验

由于 PAEs 广泛存在于环境当中，为了减少本底对检测结果所带来的干扰，实验过程中要严格控制空白。实验

中所用有机试剂均需采用色谱纯级，试剂在使用之前需检测本底，必要时可以通过重蒸来降低试剂的本底，要确保试剂的本底低于方法的检出限方可使用；实验用水选择超纯水；实验过程中应使用玻璃容器及玻璃洗头的移液器，所用玻璃容器使用前需严格清洗，用清水及超纯水清洗干净后于色谱纯丙酮浸泡数小时，230 °C 烘烤 2 h，以降低空白值，对于不能烘烤的器皿，需用正己烷洗涤数次。为降低 PAEs 的污染，实验过程中应避免使用塑料制品，同时做空白实验。

### 3.6 方法学考察

#### 3.6.1 方法线性范围、检出限和定量限

取 17 种 PAEs 标准储备液逐级稀释至所需系列浓度的标准溶液，在优化的色谱及质谱条件下进行分析检测。以峰面积为纵坐标，标准溶液的浓度为横坐标，建立标准曲线(见表 1)。结果表明，17 种 PAEs 均呈现良好线性关系。采用空白样品添加目标物的方法，根据特征离子质量色谱峰信噪比  $S/N=3$  计算方法检出限， $S/N=10$  计算方法定量限，结果见表 1。

#### 3.6.2 回收率和精密度

选取空白牛奶及奶粉样品，分别添加 3 个不同浓度水平(50、200 和 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )的标准溶液，按上述前处理方法进行加标回收和精密度实验，每个添加浓度重复测定 6 次，其回收率和精密度结果见表 2。结果表明，17 种 PAEs 的添加回收率为 78.2%~115.4%，相对标准偏差为 2.65%~9.95%。

### 3.7 实际样品测定

用所建立的方法随机对市场上销售的 36 个不同包装、不同品牌的牛奶及酸奶进行了检测(结果见表 3)。由表 3 可知，在 36 份样品中，22 份样品检出含有 PAEs，检出率为 61%。有 4 份样品检出 DMP，含量为 13~58  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；有 1 份样品检出 DEP，含量为 43  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；有 11 份样品检出 DIBP，含量范围为 21~83  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；有 12 份样品检出 DBP，含量范围为 41~108  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；有 13 份样品检出 DEHP，含量范围为 44~171  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；其他均未检出。我国 GB 9685-2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》中规定了 DEHP 和 DBP 在食品中的特定迁移限量值分别为 1.5 mg/kg 和 0.3 mg/kg，因此，在检测的样品中未发现不合格样品。

17 种 PAEs 中检出 5 种，分别是 DMP、DEP、DIBP、DBP 和 DEHP，值得注意的是 DIBP、DBP 和 DEHP 是欧盟确定的高度关切物质。DIBP、DBP 和 DEHP 是工业上应用较为广泛的 PAEs，因此有可能为其生产过程中的塑料管道，储存用的塑料容器或包装，还有环境空气中带入污染的。其中，DEHP 的含量普遍高于其他 PAEs，因为 DEHP 是塑料中主要的增塑剂，它的生产量和使用量都远高于其他的邻苯二甲酸酯类化合物。所以，包装中受限物质的迁移对乳品的安全存在一定的风险，在乳品的运输、生产、

包装保存等环节应控制一下其接触的材料, 避免受限物质的迁移。

### 4 结 论

本研究建立了液体乳及乳粉中 17 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的气相色谱-三重四极杆质谱的检测方法, 方法操作简单、线性关系良好、检测限低, 各项技术指标均能满足日常检测分析的要求。利用所建的方法对 36 个实际样品进行检测, 发现了 22 份阳性样品, 应引起我们的重视。企业在生产过程中应该注意考虑各个环节, 避免 PAEs 有害物质污染产品, 确保消费者的身体健康。

表 2 17 种 PAEs 的加标回收率和相对标准偏差(n=6)  
Table 2 Recoveries and RSDs of 17 kinds of PAEs (n=6)

化合物	添加浓度 /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	牛奶		奶粉	
		回收率 /%	RSD/%	回收率 /%	RSD/%
DMP	50	100.3	9.81	101.8	8.91
	200	98.8	6.67	95.5	6.58
	500	102.9	3.39	111.8	4.98
DEP	50	80.4	8.93	85.9	6.84
	200	84.2	5.34	89.7	6.16
	500	90.4	6.84	92.9	7.61
DIBP	50	87.2	6.67	84.9	8.58
	200	80.1	7.63	83.3	7.17
	500	81.2	7.46	95.4	6.98
DBP	50	91.5	4.84	88.7	8.46
	200	100.6	8.74	95.2	9.07
	500	99.3	2.91	96.4	7.48
DMPP	50	78.2	4.12	80.2	8.59
	200	88.4	9.61	88.7	7.48
	500	89.3	5.87	92.2	5.89
DMEP	50	84.3	7.78	82.5	7.18
	200	83.7	3.18	89.5	6.57
	500	94.6	9.95	96.8	5.54
DPP	50	95.9	5.36	89.8	8.25
	200	94.3	4.3	106.6	5.75
	500	89.1	6.18	99.7	3.56

续表 2

化合物	添加浓度 /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	牛奶		奶粉	
		回收率 /%	RSD/%	回收率 /%	RSD/%
DEEP	50	80.1	9.32	84.1	8.85
	200	98.4	4.71	103.3	4.47
	500	114.0	8.85	109.7	8.41
DHXP	50	87.7	6.93	82.1	6.58
	200	94.7	9.95	89.4	9.45
	500	89.4	4.83	93.9	4.59
BBP	50	100.9	4.29	95.9	4.08
	200	107.7	7.93	103.1	7.53
	500	100.8	5.73	105.8	5.44
DEHP	50	110.3	9.85	85.8	9.36
	200	107.6	4.38	93.0	4.16
	500	106.6	6.92	100.9	6.57
DBEP	50	99.1	2.79	84.1	2.65
	200	99.4	8.73	97.4	8.29
	500	106.4	3.38	101.7	3.21
DCHP	50	103.0	4.93	87.2	4.68
	200	89.2	5.61	93.7	5.33
	500	94.3	3.75	99.0	3.56
DNOP	50	91.7	8.74	96.3	8.30
	200	94.5	3.83	99.2	3.64
	500	97.7	8.49	102.6	8.07
DPhP	50	97.5	5.57	92.4	5.29
	200	115.4	7.92	91.2	7.52
	500	99.5	4.31	104.5	4.09
DNP	50	80.9	4.83	84.9	4.59
	200	90.5	5.87	95.0	5.58
	500	98.8	4.94	103.7	4.69
DINP	50	105.6	8.47	90.9	8.05
	200	91.3	9.38	95.9	8.11
	500	89.6	5.93	94.1	6.43

表 3 实际样品中 17 种邻苯二甲酸的检测结果( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )  
Table 3 Determination results of 17 kinds of PAEs in different actual samples ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

包装	类型	DMP	DEP	DIBP	DBP	DEHP	包装	类型	DMP	DEP	DIBP	DBP	DEHP
纸盒	牛奶	—	—	20	—	92	塑料杯	酸奶	—	—	—	—	—
纸盒	牛奶	—	—	—	—	—	塑料杯	酸奶	—	—	—	58	67
纸盒	牛奶	—	—	—	—	48	塑料杯	酸奶	—	—	69	—	84
纸盒	牛奶	—	—	—	—	49	塑料袋	酸奶	—	—	—	—	—
纸袋	牛奶	—	—	—	—	—	塑料袋	酸奶	—	—	26	—	—
塑料袋	牛奶	—	—	—	44	—	塑料袋	酸奶	—	—	—	—	—
塑料袋	牛奶	—	—	—	—	—	塑料袋	酸奶	—	—	—	58	—
塑料袋	牛奶	—	—	—	—	—	塑料袋	酸奶	—	—	—	—	—
塑料袋	牛奶	—	—	—	—	—	塑料袋	酸奶	—	—	22	80	—
塑料袋	牛奶	—	—	29	108	—	塑料袋	酸奶	—	—	—	—	—
纸盒	酸奶	—	—	31	42	—	玻璃杯	酸奶	13	—	—	66	62
纸盒	酸奶	—	—	—	—	—	玻璃杯	酸奶	—	—	—	—	171
塑料瓶	酸奶	—	—	—	—	69	塑料袋	奶粉	—	—	57	84	—
塑料瓶	酸奶	—	—	27	41	44	塑料袋	奶粉	58	—	53	90	46
塑料瓶	酸奶	—	—	—	—	—	桶装	奶粉	—	—	22	40	61
塑料瓶	酸奶	—	—	—	—	46	桶装	奶粉	—	—	—	—	—
塑料桶	酸奶	14	43	—	—	—	纸盒	奶粉	33	—	—	67	—
塑料杯	酸奶	—	—	—	—	—	纸盒	奶粉	—	—	83	—	34

## 参考文献

- 张丹, 于江, 许彦阳. 食品中邻苯二甲酸酯分析与风险评估技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(8): 3277-3284.  
Zhang D, Yu J, Xu YY. Recent developments on analysis and risk assessment of PAEs in food samples [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(8): 3277-3284.
- Chi C, Xia M, Zhou C, *et al.* Determination of 15 phthalate esters on air by gas-phase and particle-phase simultaneous sampling [J]. J Environ Sci, 2017, (57): 33-40.
- 易守福, 徐文泱, 梁锋, 等. 食品接触材料中邻苯二甲酸酯类物质迁移的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(9): 3574-3581.  
Yi SF, Xu WY, Liang F, *et al.* Research progress of migration of phthalic acid esters in food contact materials [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(9): 3574-3581.
- 陈洪涛, 王力清, 黄翠莉, 等. 邻苯二甲酸酯毒理学研究进展[J]. 食品与机械, 2012, 28(5): 251-254.  
Chen HT, Wang LQ, Huang CL, *et al.* Research advances on toxicology of phthalate esters [J]. Food Mach, 2012, 28(5): 251-254.
- 陈满英, 邹旭凤, 刘杏宜, 等. 食品及食品包装材料中塑化剂的检测研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(4): 1305-1311.  
Chen MY, Zou XF, Liu XY, *et al.* Research progress on determination of plasticizers in food and food packaging materials [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(4): 1305-1311.
- Ni XJ, Xing XP, Cao YH, *et al.* Determination of phthalates in food packing materials by electrokinetic chromatography with polymeric pseudostationary phase [J]. Food Chem, 2016, (190): 386-391.
- 杨光, 孙长华, 丁松乔, 等. 白酒中塑化剂的检测与分析 [J]. 酿酒, 2015, 42(3): 78-80.  
Yang G, Sun CH, Ding SQ, *et al.* Detection and analysis of plasticizer in liquor [J]. Liquor Mark, 2015, 42(3): 78-80.
- Xu D, Deng X, Fang E, *et al.* Determination of 23 phthalic acid esters in food by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2014, 1324(1): 49-56.
- 易守福, 李莎, 陈同强, 等. 食品包装材料中邻苯二甲酸酯的迁移规律研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(2): 500-505.  
Yi SF, Li S, Chen TQ, *et al.* Migration of phthalate esters in food packaging materials [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(2): 500-505.
- 薛山, 赵国华. 食品包装材料中有害物质迁移的研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33(2): 404-409.  
Xue S, Zhao GH. Research progress on migration of harmful substances from food packaging materials [J]. Sci Technol Food Ind, 2012, 33(2): 404-409.
- 李蓉, 薄艳娜, 卢俊文, 等. 气相色谱-三重四级杆串联质谱法同时测定烘烤食品中 28 种邻苯二甲酸酯[J]. 色谱, 2016, 34(5): 502-511.  
Li R, Bo YN, Lu JW, *et al.* Determination of 28 phthalate esters in baked foods by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2016, 34(5): 502-511.



- [12] 马康, 汤福寿, 何雅娟, 等. 食品包装材料中 13 种增塑剂的毛细管气相色谱法测定[J]. 分析测试学报, 2011, 30(3): 284-288.  
Ma K, Tang FS, He YJ, *et al.* Determination of thirteen plasticizers in food packaging materials by capillary column gas chromatography [J]. *J Instrum Anal*, 2011, 30(3): 284-288.
- [13] 许蓉蓉, 覃兴侯. 固相分散萃取-气相色谱-质谱法测定药酒中 15 种邻苯二甲酸酯的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(7): 2956-2962.  
Xu RR, Qin XN. Determination of 15 phthalic acid esters in medicinal liquor by dispersive solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(7): 2956-2962.
- [14] Rajendran RB, Preethi G, Poopal RK, *et al.* GC-MS determination of phthalate esters in human urine: A potential biomarker for phthalate bio-monitoring [J]. *J Chromatogr B*, 2018, (1079): 15-24.
- [15] Determination of phthalates in bottled water by automated on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography with uv detection [J]. *Talanta*, 2017, (168): 291-297.
- [16] 湛社霞, 卢佑演, 刘刚, 等. 饮料中 6 种塑化剂的 GC-MS 和 HPLC 测定方法比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(4): 496-511.  
Zhan SX, Lu YY, Liu G, *et al.* Comparison of GC-MS and HPLC in determination of 6 kinds of PAEs in beverage [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2014, 24(4): 496-511.
- [17] Solid phase extraction using molecular imprinted polymers for phthalate determination in water and wines samples by HPLC-ESI-MS [J]. *J Microchem*, 2017, (132): 233-237.
- [18] 肖家勇, 李莉, 丁利, 等. 凝胶渗透色谱-高效液相色谱-串联质谱法测定食品中邻苯二甲酸酯类化合物的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(1): 91-96.  
Xiao JY, Li L, Ding L, *et al.* Determination of phthalates in food by gel permeation chromatography-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(1): 91-96.
- [19] 宫俊杰, 孙欣, 王明林, 等. 改进 QuEChERS 方法结合气相色谱串联质谱检测黄瓜中的邻苯二甲酸酯类[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(1): 338-344.  
Gong JJ, Sun X, Wang ML, *et al.* Determination of 15 kinds of phthalate esters in cucumber using gas chromatography-tandem mass spectrometry with QuEChERS method [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(1): 338-344.
- [20] 刘秀峰, 陈东宛, 吕金昌, 等. 北京部分市售白酒中 18 种邻苯二甲酸酯类塑化剂含量的检测[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(3): 347-349.  
Liu XF, Chen DW, Lv JC, *et al.* Determination of the 18 kinds of phthalates plasticizer in part whiter spirits in Beijing [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2016, 26(3): 347-349.

(责任编辑: 苏笑芳)

## 作者简介



王 敬, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测技术。  
E-mail: wangjingld@126.com