

文章编号: 1673-1689(2011)04-0583-05

塑料桶装食用油中邻苯二甲酸酯 GC-MS 的测定方法

胡银川, 李明元*, 徐锦, 黄家莉, 邱雯
(西华大学生物工程学院, 四川成都 610039)

摘要: 为了检测塑料桶装食用油中邻苯二甲酸酯污染程度, 建立了气相色谱质谱检测食用油中邻苯二甲酸酯含量的方法。样品经正己烷溶解, 弗罗里硅土固相萃取柱净化, 氮气吹干, 二氯甲烷定容, 气相色谱质谱联用仪测定, 外标法定量。在 1.0~50.0 mg/L 范围内具有良好的线性关系 ($r > 0.9998$), 最低检测限小于 0.03 mg/L; 在 5、10、15 mg/kg 的添加水平, 邻苯二甲酸酯的加标回收率在 88.85%~101.83% 之间, 相对标准偏差在 1.44%~2.77% 之间; 在 0~24 h 内测定值的相对标准偏差在 2.06% 之内; 标准品精密度实验的相对标准偏差在 0.51% 之内, 样品精密度实验的相对标准偏差在 1.37% 之内。结果表明: 该方法简便、快速、稳定、灵敏、准确, 适合食用油中邻苯二甲酸酯定性和定量测定。

关键词: 气相色谱质谱; 邻苯二甲酸酯; 食用油; 塑料桶; 增塑剂

中图分类号: O 657.63

文献标识码: A

Study on the Determination Method of Phthalic Acid Esters in Plastic Bottled Edible Oil by GC-MS

HU Yin-chuan, LI Ming-yuan*, XU Jin, HUANG Jia-li, QIU Yi-wen
(College of Bioengineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: With the aim of control the pollution of phthalic acid esters in plastic bottled edible oil, the corresponding method for phthalic acid esters by GC-MS was developed in this manuscript. The sample was dissolved in hexane and purified by florisil solid-phase extraction column. Then it measured by GC-MS, using external standard method to quantitative analysis. In the 1.0~50.0 mg/L scope, it has the good linear relationship ($r > 0.9998$); lowest detectable limit smaller than 0.03 mg/L; the recovery rate of the phthalic acid esters at 5 mg/kg, 10 mg/kg and 15 mg/kg addition were ranged from 88.85% to 101.83%, the relatively standard deviation is in 1.44%~2.77%. When it measured between 0 to 24 hours, the relatives standard deviation is smaller than 2.06%. This method can effectively eliminate the interference of other matrix from edible oil. The relative standard deviation of standard and sample experimental precision are within 0.51% and 1.37%. The results shows that this method is simple, rapid, stable, sensitive

收稿日期: 2010-08-16

基金项目: 成都市科技局自然科学重点项目(10YT YB017SF-023); 四川省食品生物技术重点实验室开放基金项目(SZJJ2009-013); 西华大学研究生创新基金项目(YCJJ200940)。

* 通信作者: 李明元(1965-), 男, 四川泸州人, 农学博士, 教授, 主要从事食品营养与安全方面研究。

Email: Limingyuan611@sina.com

and accurate for qualitative and quantitative determination of phthalic acid esters from edible oil.

Key words: GC-MS, phthalic acid esters, edible oil, plastic container, plasticizer

邻苯二甲酸酯类(PAEs)是塑料工业中普遍使用的一类化学物质,主要用作增塑剂和软化剂,其作用是增大塑料的可塑性和韧性,提高塑料的强度^[1]。PAEs在塑料中为游离状态,极易迁移到食品中^[2]。PAEs是脂溶性物质,一旦进入人体,便很快积蓄在脂肪组织里,不易排泄出去,富集人体内^[3]。研究表明,PAEs的急毒性作用虽不明显,但可引起肝、肾、肺及心脏、生殖等多组织系统的中毒,其中以雄性生殖系统损害最为明显^[4-5]。塑料桶装食用油在使用过程中,PAEs会从塑料中溶出、并迁移到食用油中。食用油基质复杂、干扰众多,PAEs含量少。为检测食用油中PAEs污染的程度,作者采用自制的弗罗里硅土固相萃取柱对食用油中的PAEs进行富集净化,减少了基质的干扰,气相色谱-质谱法测定食用油中的PAEs的含量。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

GCMS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪: NIST05 LIB 标准库,日本岛津公司产品;马弗炉:深圳中达电炉厂产品;电子天平:上海精科天平有限公司产品;层析柱:上海华美实验仪器厂产品;恒流泵:上海青浦沪西仪器厂产品;旋转蒸发器:上海亚荣生化仪器厂产品;氮气吹扫仪:上海天呈科技有限公司产品;0.45 μm 微孔滤头:天津津腾实验设备有限公司产品。

正己烷、丙酮、二氯甲烷、无水硫酸钠:成都科龙试剂化工厂产品;弗罗里硅土、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP):上海安谱科学仪器有限公司产品;食用油(存放两年)、超纯水:市售。

1.2 标准工作液的配制

单标储备液:实验所用的单标储备液的质量浓度为1 000 mg/L,4℃冰箱中保存备用。混合标准系列溶液的制备:取一定量的1 000 mg/L的PAEs的单标储备液,用二氯甲烷配成50 mg/L的混合标准溶液,取50 mg/L的混合标准溶液适量用二氯甲烷分别稀释成质量浓度为1.00、2.00、5.00、10.00、50.00 mg/L的PAEs的标准系列,置于冰箱中4℃

保存。

1.3 色谱条件

色谱柱:DB-5TH 弹性石英毛细管柱(15 m × 0.25 mm × 0.10 μm);载气为高纯度氦气,载气流量1 mL/min;进样口温度:250℃;柱温条件:初始温度150℃,保持1 min,以每分钟60℃升温至240℃,保持1 min,以每分钟40℃升温至260℃,保持8 min。进样量1 μL;分流进样,分流比50:1。

1.4 质谱条件

电子轰击(EI)离子源;电离能量70 eV;离子源温度230℃;四极杆温度150℃;接口温度280℃;全扫描(SCAN)与离子监测方式(SIM)采集模式,扫描相对分子质量范围40~400;选择离子如表1。

表1 SIM模式下PAEs质谱测定的时间程序和特征离子

Tab. 1 Time program and characteristic ions for MS determination of PAEs in SIM mode

PAEs	扫描时间/ min	选择离子				定量 离子
DMP	2.35~3.91	163	133	77	164	163
DEP	2.35~3.91	149	177	176	150	149
DBP	3.91~6.35	149	150	205	223	149
DEHP	6.35~9.54	149	167	71	57	149
DnOP	9.54~11.42	149	150	279	43	149

1.5 样品处理

在200 mm × 10 mm的玻璃层析柱内放入少许脱脂棉,从下到上依次分别加入0.5 g无水硫酸钠、3.5 g经灼烧活化后的弗罗里硅土和0.5 g无水硫酸钠,敲击层析柱使其装填均匀,再放入少许脱脂棉。加10 mL含体积分数5%丙酮的正己烷淋洗吸附剂,去除吸附剂中的极性杂质;然后用30 mL正己烷淋洗以备用于样品处理。

称取食用油样品2 g(精确至0.1 mg),移入25 mL容量瓶中后用正己烷溶解定容至25 mL,然后将溶液通过自制的弗罗里硅土固相萃取柱富集,弃去流出液;再用30 mL正己烷淋洗柱子,弃去淋洗液;用49 mL的体积分数42%丙酮正己烷混合溶液以8 rpm洗脱吸附在柱上的PAEs,收集洗脱液于50 mL圆底烧瓶中,于55℃旋转蒸发浓缩至5 mL,然后用氮气流吹干,二氯甲烷溶解并定容至2 mL,混匀,微孔滤膜过滤,供GC-MS分析^[6]。

2 结果与讨论

2.1 线性关系与检出限

取 5 种 PAEs 的混合标准系列溶液 (1.0、2.0、5.0、10.0、50.0 mg/L), 按照上述色谱和质谱条件进行分析, 外标法定量。每次进样 1 μL, 平行测定 3

次, 以峰面积 y 对质量浓度 x (mg/L) 进行线性回归, 各组分的最低检出限以信噪比等于 3 计, 结果见表 2。由表 2 可知, 5 种 PAEs 的线性关系良好, 相关系数 R 均大于 0.999 8, 最低检出限小于 0.03 mg/L。图 1 为 50 mg/L 的 PAEs 标准品的选择色谱图 (SIM 模式)。

表 2 PAEs 的质量浓度线性范围、相关系数、线性方程及检出限

Tab. 2 Linear range, correlation coefficient, linear equations and detection limits of PAEs

组分名称	质量浓度 线性范围/(mg/L)	相关系数	线性方程	检出限/ (mg/L)
DMP	1.0~50.0	0.999 99	$y = 5\,355.613x - 931.94$	0.024
DEP	1.0~50.0	0.999 99	$y = 3\,955.13x + 260.85$	0.018
DBP	1.0~50.0	0.999 85	$y = 26\,349.07x - 20\,091.22$	0.013
DEHP	1.0~50.0	0.999 97	$y = 14\,523.71x - 1\,298.05$	0.021
DnOP	1.0~50.0	0.999 99	$y = 2\,118.62x + 138.34$	0.027

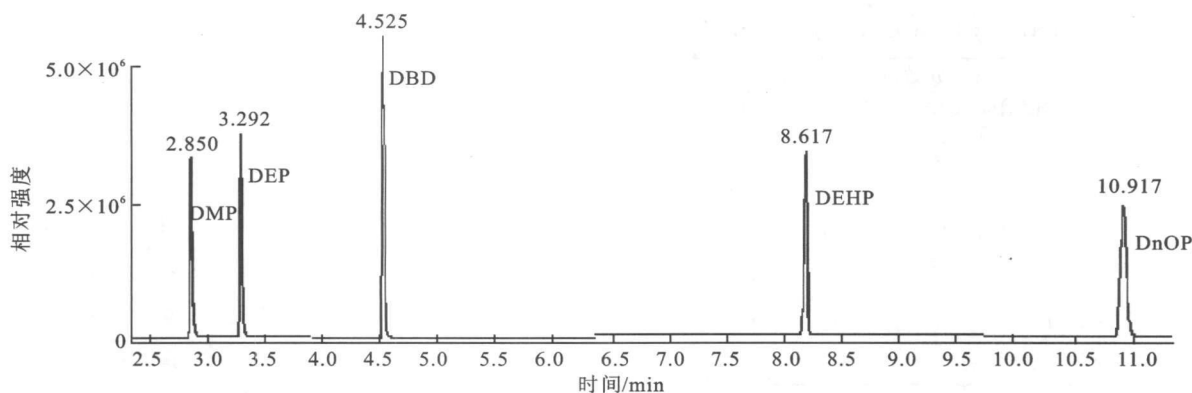


图 1 50 mg/L PAEs 标准品的选择离子色谱图

Fig. 1 Selected ion chromatogram of 50 mg/L PAEs

2.2 精密度实验

精密度是使用特定分析程序, 在受控条件下重复分析均一样品所得的测定值之间的一致程度, 分析方法的精密度通常以标准溶液、实际样品和样品加标 3 种方法检验, 作者采用标准样品和实际样品两种方法做精密度实验。

2.2.1 标准混合溶液测定方法精密度 吸取 50 mg/L 的标准混合溶液 1 μL, 连续进样 5 次, 记录测量值, 求 RSD。从表 3 可知, 样品中 DBP、DEHP、DMP、DEP、DnOP 的相对标准偏差分别为 0.34%、0.13%、0.51%、0.40%、0.03%, 表明本方法的精密度良好。

2.2.2 实际样品测定方法精密度 称取 2.00 g (精确至 0.1 mg) 混合均匀的食用油, 进行样品前处理, 每次进样 1 μL, 连续进样 5 次, 测定食用油中

PAEs 峰面积, 根据峰面积外标法计算含量, 结果见表 4。由表 4 可知, 样品中 DBP、DEHP 的相对标准偏差均在 5% 内, 表明本方法的精密度良好。

表 3 标准品测定的精密度

Tab. 3 Precision of standard measurement

实验 次数	质量分数/(mg/kg)				
	DBP	DEHP	DMP	DEP	DnOP
1	50.08	49.98	50.00	50.01	49.98
2	50.07	49.96	50.02	50.04	50.00
3	49.86	49.98	50.01	49.95	50.02
4	50.09	49.96	50.25	50.17	50.01
5	50.34	50.12	50.60	50.46	50.01
RSD/ %	0.34	0.13	0.51	0.40	0.03

表4 样品测定的精密度

Tab. 4 Precision of samples measurement

实验 次数	质量分数/(mg/kg)				
	DBP	DEHP	DMP	DEP	DnOP
1	26.75	17.27	N.D	N.D	N.D
2	26.24	17.24	N.D	N.D	N.D
3	26.97	17.30	N.D	N.D	N.D
4	26.90	17.79	N.D	N.D	N.D
5	27.04	17.55	N.D	N.D	N.D
RSD/%	1.19	1.37	/	/	/

2.3 重现性实验

分别称取 2.00 g (精确至 0.1 mg) 食用油 5 份, 进行样品前处理, 进样量各 1 μ L 上机检测。以每份中所含 PAEs 含量求相对标准偏差, 结果见表 5。由表 5 可知, 样品中 DBP、DEHP 的相对标准偏差分别为 1.77%、2.06%, 说明本方法的重现性好。

表5 重现性实验结果

Tab. 5 Experimental results of reproducibility

实验 次数	质量分数/(mg/kg)				
	DBP	DEHP	DMP	DEP	DnOP
1	26.85	18.22	N.D	N.D	N.D
2	25.79	17.78	N.D	N.D	N.D
3	27.05	17.43	N.D	N.D	N.D
4	26.90	18.01	N.D	N.D	N.D
5	27.04	17.50	N.D	N.D	N.D
RSD/%	1.77	2.06	/	/	/

2.4 稳定性实验

每隔一定时间用 GG-MS 测定同一份食用油处理液中 PAEs 含量, 看其是否稳定, 从而确定适当的测定时间。分别在 0、8、16、24 h 取 1 μ L 同一被测溶液测定 PAEs 峰面积, 求 PAE 含量, 结果见表 6。由表 6 可知, 样品中 DBP、DEHP 的相对标准偏差分别为 1.08%、1.62%, 说明 PAEs 在 24 h 稳定性良好。

表6 稳定性实验结果

Tab. 6 Experimental results of stability

时间/ h	质量分数/(mg/kg)				
	DBP	DEHP	DMP	DEP	DnOP
0	27.08	18.13	N.D	N.D	N.D
8	26.82	17.79	N.D	N.D	N.D
16	26.74	17.91	N.D	N.D	N.D
24	26.38	17.43	N.D	N.D	N.D
RSD/%	1.08	1.62	/	/	/

2.5 回收率实验

采用加标回收实验评价本方法的可靠性, 作者对样品进行了高、中、低 3 个不同水平的标准品添加回收实验, 每一水平分别做 3 次平行实验, 计算平均回收率和标准偏差。称取 9 份 2.00 g (精确至 0.1 mg) 混合均匀食用油样品, 事先测定样品的背景值。加入 5、10、15 mg/kg 的 PAEs 混合标准品, 按照前处理方法进行处理, 测定含量, 结果见表 7。由表 7 可知, PAEs 的回收率在 88.85%~101.83% 之间, 标准偏差在 1.44%~2.77% 之间, 说明本方法准确可靠。

表7 加标回收实验结果

Tab. 7 Experimental results of adding PAEs sample recoveries

PAEs	本底/ (mg/kg)	添加量/ (mg/kg)	实测/ (mg/kg)	回收 率/%	RSD/ %
DBP	26.75	5.0	31.49	94.67	2.13
DBP	26.75	10.0	36.36	95.93	1.91
DBP	26.75	15.0	41.60	98.98	1.78
DEHP	17.78	5.0	22.75	99.29	2.77
DEHP	17.78	10.0	27.97	101.83	2.43
DEHP	17.78	15.0	32.81	100.19	2.19
DMP	N.D	5.0	4.51	90.14	2.08
DMP	N.D	10.0	9.35	93.50	1.76
DMP	N.D	15.0	14.52	96.79	1.44
DEP	N.D	5.0	4.44	88.85	1.83
DEP	N.D	10.0	9.25	92.54	1.69
DEP	N.D	15.0	14.07	93.82	1.53
DnOP	N.D	5.0	4.48	89.66	2.62
DnOP	N.D	10.0	9.06	90.62	2.15
DnOP	N.D	15.0	14.38	95.85	1.86

3 结 语

作者建立的气相色谱-质谱法测定食用油中 PAEs 含量的分析方法, 将食用油用正己烷溶解定容, 过自制的弗罗里硅土固相萃取柱, 将洗脱液旋转蒸发, 然后用氮气流吹干, 用二氯甲烷定容, GG-MS 分析。在 1~50 mg/L 范围内呈现良好的线性关系 ($r > 0.9998$), 最低检测限小于 0.03 mg/L; 在 5、10、15 mg/kg 添加水平 PAEs 的回收率在 88.85%~101.83% 之间, 相对标准偏差在 1.44%~2.77%; 稳定性好, 在 0~24 h 内测定值的相对标准偏差为 2.06% 之内; 精密度好, 标准品测定的精

密度在 0.51% 之内, 样品测定的紧密度在 1.37% 之内。该方法简便、快速、稳定、灵敏、准确, 适合食用

油中 PAEs 定性和定量检测。

参考文献(References):

- [1] 石万聪, 石志博, 蒋平平, 等. 增塑剂及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 张敏, 吴素芳, 邱建辉, 等. 几种主要塑料添加剂的毒性规律[J]. 应用化工, 2006, 35(9): 712-715.
ZHANG Min, WU Su-fang, QIU Jian-hui, et al. Toxicity rule of several major additives for plastics[J]. **Applied Chemical Industry**, 2006, 35(9) 712-715. (in Chinese)
- [3] 李明元, 胡银川. 食品塑料包装中 PAEs 迁移危害研究现状[J]. 食品与生物技术学报, 2010, 29(1): 14-17.
LI Ming-yuan, HU Yin-chuan. Current research on the hazard of PAEs migration in plastic package of food[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2010, 29(1): 14-17. (in Chinese)
- [4] 刘慧杰. 邻苯二甲酸酯类化合物的毒理学效应及对人群健康的危害[J]. 第三军医大学学报, 2004, 26(19): 1778-1781.
LIU Yi-hui. Toxicological effect and risks of phthalate acid esters on the health of population[J]. **Journal of Third Military Medical University**, 2004, 26(19): 1778-1781. (in Chinese)
- [5] 靳秋梅. 邻苯二甲酸酯类化合物的生殖发育毒性[J]. 天津医科大学学报, 2004(10): 15-18.
JIN Qiu-mei. Toxicity of Phthalate esters on reproductive and developmental[J]. **Journal of Tianjin Medical University**, 2004(10): 15-18. (in Chinese)
- [6] Yukari Tsumura, Susumu Ishimitsu, Akiko Kaihara, et al. Phthalates, adipates, citrate and some of the other plasticizers detected in Japanese retail food: a survey[J]. **J Health Science**, 2002, 48(6): 493-502.

《食品与生物技术学报》征稿、征订启事

《食品与生物技术学报》(双月刊)是教育部主管、江南大学主办的有关食品科学与工程、生物技术与发酵工程及其相关研究的专业性学术期刊,为 CSCD 核心期刊、全国中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国期刊方阵双效期刊,目前被美国化学文摘(CA)等国内外 10 余家著名检索系统收录。主要刊发食品科学与工程,食品营养学,粮食、油脂及植物蛋白工程,制糖工程,农产品及水产品加工与贮藏,动物营养与饲料工程,微生物发酵,生物制药工程,环境生物技术等专业最新科研成果(新理论、新方法、新技术)的学术论文,以及反映学科前沿研究动态的高质量综述文章等,供相关领域的高等院校、科研院所、企事业单位的教学、科研等专业技术人员、专业管理人员以及有关院校师生阅读,热忱欢迎广大读者订阅。

《食品与生物技术学报》编辑部