

气相色谱-质谱法测定白酒中 16 种邻苯二甲酸酯

方志青¹, 林野², 王娅¹, 张颂富¹, 曹可名¹

(1. 贵州民族大学 化学与环境科学学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省疾病预防控制中心, 贵州 贵阳 550001)

摘要: 为检测白酒中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)的残留量,建立了液液萃取-气相色谱-质谱法测定白酒中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物。样品采用沸水浴加热先除去乙醇后再用正己烷提取测定,在 0.5~8.0 mg/L 范围内线性关系良好,相关系数均大于 0.997,检出限为 0.02~0.05 mg/L,样品加标回收率为 82%~106%,结果表明:该方法操作简便、分析快速,能够满足于白酒中 16 种 PAEs 的检测分析要求。

关键词: 气质联用;白酒;邻苯二甲酸酯类;测定

中图分类号:X 863 文献标志码:A 文章编号:1673—1689(2015)01—0108—04

Determination of 16 Phthalic Acid Esters in Spirit by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

FANG Zhiqing¹, LIN Ye², WANG Ya¹, ZHANG Songfu¹, CAO Keming¹

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Guizhou University for Nationalities, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Provincial Center For Disease Control And Prevention, Guiyang 550001, China)

Abstract: To determine the residual amounts of 16 Phthalic Acid in spirit, a liquid-liquid extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry was established. The results showed that linearity of response over 16 phthalic acid esters was good from 0.5 to 8.0 mg/L with higher correlation coefficients (>0.997). The limits of detection were from 0.02 to 0.05 mg/L, in addition, the relative standard deviations (RSDs) were in the range of 0.7%~2.8%. Spike recoveries ranged from 82% to 106% for all samples in same analysis condition. The conclusion indicated that this developed method is simple and quick response for the determination of 16 Phthalic Acid Esters in wine.

Keyword: gas chromatography/mass spectrometry, spirit, phthalic acid esters, determination

邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs),主要作为增塑剂应用于塑料、树脂、合成橡胶、食品包装、儿童玩具、化妆品等领域^[1],其具有雌激素活性及抗雄激素

生物效应,在体内长期积累会导致畸形、癌变和突变,因此成为目前国际上广泛关注的一类环境激素污染物^[2-5],美国国家环保局(EPA)公布的 65 类 129

收稿日期: 2014-03-18

基金项目: 贵州省科学技术基金项目(JLKM201202)。

作者简介: 方志青(1985—),女,苗族,贵州贵阳人,理学硕士,实验师,主要从事食品质量检测工作。

E-mail: fangzhiqing112@163.com

种优先控制的有毒污染物中包括了6种酞酸酯类化合物,分别为邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)。近几年来,我国的白酒行业中频频曝出PAEs污染事件,所以研究测定白酒中PAEs的方法显得尤为重要^[6-8]。食品中PAEs测定标准有GB/T21911-2008食品中邻苯二甲酸酯的测定,由于受到乙醇的干扰,采用此方法测定白酒中的PAEs并不理想^[9-11]。作者优化了白酒中16种PAEs的气相色谱-质谱检测方法,该方法具有简便、快捷、灵敏等特点,能够满足白酒中16种PAEs残留量的检测要求。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪7890A-5975C型,HP-5MS(30 m×0.25 mm,0.25 μm)弹性石英毛细管色谱柱;16种PAEs标准品;所有试剂均为色谱纯,水为超纯水。

1.2 仪器工作条件

气相色谱条件:HP-5MS(30 m×0.25 mm,0.25 μm)弹性石英毛细管色谱柱;进样口温度:250℃;程序升温:初始柱温100℃,保持1 min,以15℃/min速率升至127℃,保持1 min,再以5℃/min速率升至280℃保持4 min;载气为高纯氮气(纯度大

于99.999%);载气流量:1.2 mL/min;进样模式:不分流进样,进样量:1.0 μL。

质谱条件:电子轰击离子源(EI),离子源温度:230℃,能量70 eV;传输线温度:280℃;溶剂延迟:5 min。

1.3 试验方法

准确移取白酒样品5.0 mL于具塞比色管中,沸水浴中加热1 h除去乙醇,冷却后加入2.0 mL正己烷涡旋1 min,3 000 r/min离心3 min,取上层萃取液进行GC/MS分析。

2 材料与方法

2.1 样品处理条件优化

PAEs属于脂溶性物质,在乙醇中有很好的溶解性,而白酒中含有30%~60%体积分数的乙醇,若直接使用正己烷进行萃取实验,对测定结果影响较大^[12]。作者采用沸水浴加热先除去乙醇后再用正己烷提取测定,避免乙醇带来的干扰。取同一样品进行加标回收试验,平行测定6次。结果表明,去除乙醇的样品加标回收在82%~106%之间,具有较好的提取效果。

2.2 16种PAEs的色谱-质谱行为

质量浓度为2.0 mg/L的PAEs混合标准溶液按1.2项色谱条件分析,16种PAEs标准品的保留时间、定量及定性离子、丰度比等参数见表1。标准品及样品总离子流图见图1。

表1 16种邻苯二甲酸酯保留时间、定量及定性离子

Table 1 Retention time, quantitative ion and qualitative ion of 16 PAEs

序号	组分名称	保留时间/min	m/z	定性离子及其丰度比
1	邻苯二甲酸二甲酯	7.685	163	163:77:135:194(100:18:7:6)
2	邻苯二甲酸二乙酯	8.546	149	149:177:121:222(100:28:6:3)
3	邻苯二甲酸二异丁酯	10.247	149	149:223:205:167(100:10:5:2)
4	邻苯二甲酸二丁酯	10.987	149	149:223:205:121(100:5:4:2)
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	11.326	59	59:149:193:251(700:33:28:14)
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	12.019	149	149:251:167:121(100:5:4:2)
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	12.394	45	45:72:149:221(100:85:46:2)
8	邻苯二甲酸二戊酯	12.761	149	149:237:219:167(100:22:5:3)
9	邻苯二甲酸二己酯	14.900	104	104:149:76:251(100:96:91:8)
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	15.067	149	149:91:206:238(100:72:23:4)
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	16.516	149	149:223:205:278(100:14:9:3)
12	邻苯二甲酸二环己酯	17.159	149	149:167:83:249(100:31:7:4)
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	17.391	149	149:167:279:113(100:29:10:9)
14	邻苯二甲酸二苯酯	17.570	225	225:77:153:197(100:22:4:1)
15	邻苯二甲酸二正辛酯	19.828	149	149:279:167:261(100:7:2:1)
16	邻苯二甲酸二壬酯	20.526	57	57:149:71:167(100:94:48:13)

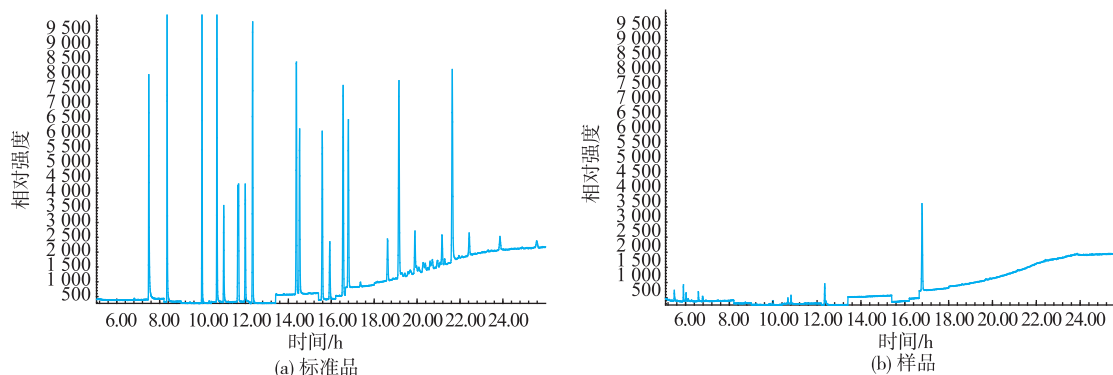


图 1 标准品和样品的 16 种 PAEs 总离子流图

Fig. 1 TIC Chromatogram of standard and samples

2.3 方法线性及检出限

将标准储备液配制成 0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 mg/L 标准系列溶液,按 1.2 项色谱条件分析绘制标准曲

线,结果 16 种 PAEs 都有良好的线性关系, γ 值均大于 0.997,同时按 3 倍信噪比(S/N)计算方法的检出限在 0.02~0.05 mg/L 之间,见表 2。

表 2 16 种 PAEs 的线性范围、回归方程、相关系数和检出限

Table 2 Linear ranges, linear equations, correlation coefficients (r) and limits of detection (LODs)

序号	组分名称	线性关系	γ	检出限/(mg/L)
1	邻苯二甲酸二甲酯	$Y=1.039e+005x+4.024e+003$	0.999 94	0.02
2	邻苯二甲酸二乙酯	$Y=9.937e+004x+3.020e+003$	0.999 96	0.03
3	邻苯二甲酸二异丁酯	$Y=1.426e+005x+1.139e+003$	0.999 98	0.03
4	邻苯二甲酸二丁酯	$Y=1.666e+005x-8.910e+002$	0.999 96	0.04
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	$Y=5.246e+004x-1.794e+003$	0.999 92	0.04
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	$Y=4.301e+004x-2.660e+003$	0.999 83	0.03
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	$Y=2.702e+004x-4.625e+003$	0.997 67	0.03
8	邻苯二甲酸二戊酯	$Y=1.736e+005x-3.320e+003$	0.999 93	0.02
9	邻苯二甲酸二己酯	$Y=1.690e+005x-1.895e+003$	0.999 93	0.04
10	邻苯二甲酸丁基苯基酯	$Y=7.168e+004x-2.386e+003$	0.999 88	0.03
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	$Y=3.084e+004x-7.275e+002$	0.999 80	0.04
12	邻苯二甲酸二环己酯	$Y=1.179e+005x-1.041e+003$	0.999 97	0.04
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	$Y=9.062e+004x-8.468e+002$	0.999 91	0.05
14	邻苯二甲酸二苯酯	$Y=1.297e+005x-2.169e+003$	0.999 97	0.05
15	邻苯二甲酸二正辛酯	$Y=1.534e+005x-2.962e+003$	0.999 96	0.05
16	邻苯二甲酸二壬酯	$Y=1.426e+004x-5.303e+002$	0.999 97	0.05

2.4 回收率和精密度

选取 1 号样品进行基体加标试验,加入 0.2 mg/L 的 16 种 PAEs 标准品 1.0 mL,按照 1.3 项处理样品,按 1.2 项测定,平行试验 6 次,计算平均回收率和相对标准偏差(RSD)。结果表明:16 种 PAEs 的平均回收率在 82%~106%之间,RSD 为 0.7%~2.8%,该方法具有良好的回收率和精密度。

2.5 样品分析

按试验方法测定贵阳市售中低端白酒样品(售价 100~400 元)20 份,其中仅 3 份样品未检出上述

16 种 PAEs。我国 GB9685-2008 标准中规定的食品中 DEHP、DBP 迁移限值 1.5、0.3 mg/kg 为标准,所测样品中有 4 份样品 DBP 超标,超标 1~3 倍;国标未限定的 DMP、DPP、DIBP 检出率较高,分别检出 12 份、14 份和 16 份;其余 11 项 PAEs 均未检出。由此可见,白酒在加工、贮藏和运输过程中受到了不同程度的 PAEs 污染。作者采用 GC-MS 法测定了白酒中 16 种 PAEs 残留量,方法准确、快速、灵敏度高,已用于相关样品的检测工作。

参考文献:

- [1] 吴德生. 内分泌干扰物与人类健康[J]. 环境与健康杂志, 2001, 18(7):195-197.
WU Desheng. Endocrine disruptors and health[J]. *Environ Health*, 2001, 18(7):195-197.(in Chinese)
- [2] 黄昕. 酞酸酯毒性作用及其机制的研究进展[J]. 环境与职业医学, 2004, 21(3):198-204.
HUANG Xin, LI Shuguang. Advances in the research on the phthalic acid esters toxicity effects and its mechanism [J]. *Environmental and Occupational Medicine*, 2004, 21(3): 198-204.(in Chinese)
- [3] 张聪敏. 单滴微萃取-气相色谱法测定塑料食品包装浸出液中邻苯二甲酸酯类物质 [J]. 食品与生物技术学报, 2011, 30(6): 863-867.
ZHANG Congmin. Determination of trace phthalic acid esters in leaching solution of plastic food packaging by Single-Drop Microextraction-Gas Chromatography[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2011, 30(6):863-867.(in Chinese)
- [4] 魏爱雪, 徐晓白. 环境雌激素对男性生育因子的破坏作用[J]. 环境化学, 2004, 23(6):707-712.
WEI Aixue, XU Xiaobai. The effect of environmental estrogens in the deterioration of male factor fertility [J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 23(6):707-712.(in Chinese)
- [5] 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 Mingyuan, HU Yinchuan. 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)
- [6] 林兴桃, 王小逸, 刘超, 等. 塑料水杯中邻苯二甲酸酯的迁移污染评价[J]. 北京工业大学学报, 2011, 36(9):1277-1281.
LIN Xingtiao, WANG Xiaoyi, LIU Chao, et al. Evaluation of phthalic acid esters contamination in plastic containers[J]. *Journal of Beijing University Technology*, 2011, 36(9):1277-1281.(in Chinese)
- [7] 周文敏. 环境优先污染物[M]. 中国环境科学出版社, 1989:11-13.
- [8] 李春丽, 朱学良. 三重四极杆气质联用法测定白酒中16种邻苯二甲酸酯类增塑剂 [J]. 食品工业科技, 2013, 34(21):310-316.
LI Chunli, ZHU Xueliang. Simultaneous determination of 16 kinds of phthalate plasticizers in wine by gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 34(21):310-316.(in Chinese)
- [9] 李春扬, 张晓磊, 饶静, 等. 白酒中邻苯二甲酸酯检测方法的选择和优化[J]. 酿酒科技, 2013, 224(2):102-106.
LI Chunyang, ZHANG Xiaolei, RAO Jing, et al. Selection and optimization of the measurement method of phthalate esters in liquor[J]. *Liquor Making Science Technology*, 2013, 224(2):102-106.(in Chinese)
- [10] 曹江平, 范盈盈, 解启龙, 等. 分散液液微萃取-高效液相色谱法测定白酒中的酞酸酯[J]. 食品科学, 2013:1-9.
CAO Jiangping, FAN Yingying, XIE Qilong, et al. Determination of Phthalate Esters in White Spirits by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Combined with High Performance Liquid Chromatography[J]. *Food Science*, 2013:1-9.(in Chinese)
- [11] 荣维广, 阮华, 马永建, 等. 气相色谱-质谱法检测白酒和黄酒18种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 分析实验室, 2013, 32(9):40-45.
RONG Weiguang, RUAN Hua, MA Yongjian, et al. Determination of 18 phthalate acid esters in liquor and rice wine samples by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2013, 32(9):40-45.(in Chinese)
- [12] 卓黎阳. 超高效液相色谱-串联四极杆质谱测定酒中15种邻苯二甲酸酯[J]. 分析实验室, 2013, 32(9):68-73.
ZHUO Liyang. Determination of 15 phthalates in alcohol by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2013, 32(9):68-73.(in Chinese)
- [13] 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 Dongliang. Determination of phthalate esters residues in white spirit by GC-MS [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2010, 19(6):33-35.(in Chinese)