

气相色谱串联质谱法测定植物油中壬基酚

吴维吉¹, 李旭², 刘佳², 李凤旭², 王晋威², 李荃²

(1. 中国天津粮油批发交易市场, 天津 300171; 2. 天津市粮油质量检测中心, 天津 300171)

摘要:采用气相色谱—串联质谱(GC-MS/MS)研究植物油中壬基酚的测定方法。乙腈作为提取溶剂,通过涡旋提取和分散基质固相萃取净化。测定结果表明,该方法壬基酚含量在0.02~1 mg/L范围内呈良好线性关系,相关系数为0.999 2,在0.02、0.06和0.2 mg/kg三个水平上做加标回收实验,结果回收率为82.3%~94.7%。方法检出限为0.02 mg/kg。

关键词:植物油;气相色谱—串联质谱(GC-MS/MS);分散基质固相萃取;壬基酚

中图分类号:TS 207.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2016)06-0067-04

Determination of nonylphenol in vegetable oil by gas chromatography – tandem mass spectrometry

WU Wei - ji¹, LI Xu², LIU Jia², LI Feng - xu², WANG Jin - wei², LI Quan²

(1. China Tianjin Grain & Oil Wholesale Trade Market, Tianjin 300171;

2. Tianjin Grain & Oil Quality Inspection Center, Tianjin 300171)

Abstract: A method based on gas chromatography – tandem mass spectrometry (GC – MS/MS) was developed for the determination of nonylphenol (NP) in vegetable oil. The oil sample was extracted by ocean eddies with acetonitrile as solvent and purified by dispersive solid phase extraction. The results showed a good linear relationship when the content of nonylphenol was in the range of 0.02 ~ 1 mg/L, correlation coefficient was 0.999 2, The recovery rate on 0.02 mg/kg, 0.06 mg/kg and 0.2 mg/kg were in the range of 82.3% ~ 94.7%. The limit of detection was 0.02 mg/kg.

Key words: vegetable oil; gas chromatography tandem mass spectrometry (GC – MS/MS); dispersive solid phase extraction; nonylphenol

壬基酚(nonylphenol, NP, 化学分子式 C₁₅H₂₄O)是壬基酚聚氧乙烯醚(nonylphenol ethoxylates, NPEs)的生物代谢产物。是一种内分泌干扰物,对人体的内分泌系统、生殖系统和免疫系统有毒害作用。壬基酚作为增塑剂在食品包装工业中应用很广,它有可能从包装材料迁移到食品中,对人体健康造成损害^[1]。目前,在水资源、土壤等环境样品中研究壬基酚污染现状的较多,而研究食品迁移的壬基酚相对较少。NIU^[2]利用凝胶渗透色谱净化、同位素稀释—液相色谱—质谱联用技术,对某地的植物油样品进行了分析,结果为阳性的样品约占81%。植物油包装用各种塑料较多,有壬基酚迁移的可能性。因此,本实验开展植物油样品中壬基酚的初步筛查,探索其可能存在的安全隐患。

壬基酚检测方法有高效液相色谱法^[3-4]、气相色谱—质谱法^[5-6]、液相色谱—质谱法等^[7-14]。本实验采用涡旋提取,基质分散固相萃取净化的样品前处理方法,可将固相萃取吸附剂直接分散到样品或者提取液中,吸附干扰物,保留目标物质,再采用气相色谱—三重四极杆串联质谱(GC-MS/MS)分析植物油中的壬基酚。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与amp;仪器

1.1.1 仪器

TRACE 1310/TSQ QUANTUM XLS 气相色谱—三重四极杆质谱联用仪:Thermo Fisher 公司;XW-80A 微型漩渦混合仪:上海沪西分析仪器厂;LD5-2B 雷勃尔离心机:北京雷勃尔离心机有限公司。

1.1.2 试剂

壬基酚标准物质:Dr. Ehrenstorfer 公司;乙腈、

收稿日期:2016-05-12

作者简介:吴维吉,1964年出生,男,高级工程师。

通讯作者:刘佳,1982年出生,男,高级工程师。

甲醇(均为色谱纯):Fisher公司;PSA粉(40~63 μm),C₁₈粉(40~63 μm):上海安谱仪器公司。

1.1.3 原料

塑料桶装18个食用植物油样品,来自厂家抽样。

1.2 测定方法

1.2.1 色谱条件

色谱柱:TR-5MS石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度250℃;传输线温度280℃;不分流进样,进样量1 μL;载气:氦气,流速1 mL/min;升温程序:60℃保持1 min,以20℃/min升至280℃,保持4 min。

1.2.2 质谱条件

电子轰击离子源(EI),能量70 eV,灯丝电流50 μA,碰撞气为氦气,压力为1.0 mTorr。离子源温度250℃,溶剂延迟时间5 min,采取选择反应监测模式(SRM)进行数据收集。

1.2.3 样品前处理方法

在10 mL具塞玻璃离心管中称取2.0 g植物油试样,加入3 mL乙腈,涡旋提取3 min,在1 000 r/min下离心10 min。重复提取3次,合并3次提取的上清液,用乙腈定容至10 mL。取1 mL提取液至预先加入50 mg C₁₈粉、50 mg PSA粉的玻璃净化管中,涡旋2 min,在1 000 r/min下离心5 min。用微量玻璃注射器取上清液600 μL至自动进样器的样品瓶中,上GC-MS/MS进样分析。

1.2.4 系列标准溶液的配制

称取100 mg壬基酚标准品(精确至0.1 mg)至100 mL容量瓶,加乙腈溶解并定容,配置成1 g/L的标准储备溶液。用乙腈分别稀释成0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0 mg/L的标准工作溶液,待上机测定。配置标准曲线时采用玻璃移液管而非移液枪。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的确定

对标准溶液进行单四级杆全扫描,确定壬基酚的最大丰度碎片,将其作为母离子(Parent ion)。然后进行子离子扫描,在其产生的二级离子碎片中,选择丰度最大的作为子离子(Product ion)。最后改变电子碰撞能量,选择子离子强度最大的碰撞能量为最优碰撞能量。优化后的壬基酚的保留时间、监测

离子(m/z)及碰撞电压(CE)见表1。总离子流图见图1。

表1 SRM模式下壬基酚的保留时间、监测离子及碰撞电压

	t _R /min	母离子/(m/z)	子离子/(m/z)	CE/V
NP	9.58~9.91	135	107	15

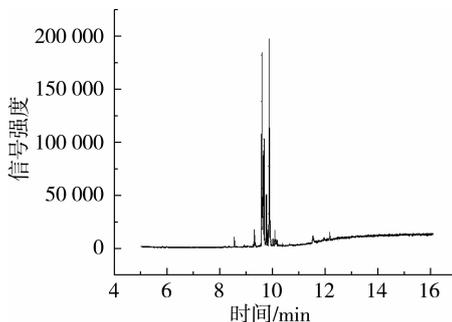


图1 壬基酚总离子流图

2.2 前处理条件的确定

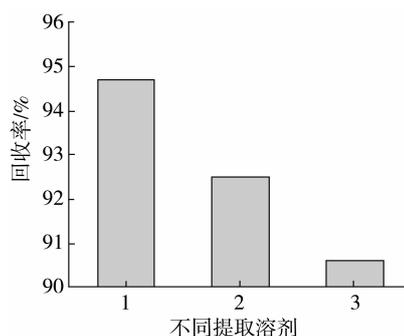
2.2.1 实验器材选取

壬基酚作为增塑剂在塑料制品中普遍存在。实验中证明使用塑料材质的器具会产生比较高的本底,因此在前处理过程中应全部使用玻璃器具。所有玻璃器具放置于铬酸洗液中浸泡过夜,再用去离子水冲洗干净,烘干。

2.2.2 提取溶剂及次数确定

分别用乙腈、甲醇、乙腈丙酮1:1混合溶液处理0.2 mg/kg的加标基质,对其回收率进行比较,见图2。结果表明,乙腈的提取效率最高,因此将乙腈确定为提取试剂。

实验证明分别用3、3、3 mL乙腈进行三次涡旋提取,油脂中的壬基酚就可以被充分提取出来。图3是不同提取次数的回收率比较,可见提取次数为3次回收率最高。



1 乙腈;2 甲醇;3 乙腈丙酮混合溶液

图2 不同提取溶剂的回收率对比图

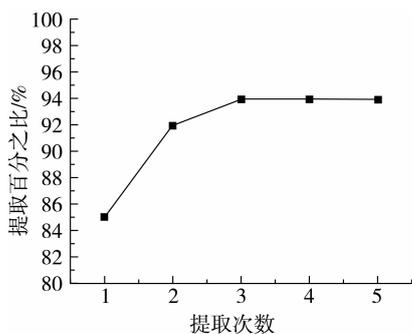


图3 不同次数下壬基酚提取的百分比

2.2.3 净化方法确定

植物油的提取液中主要干扰物为油脂和脂肪酸等极性杂质。比较了凝胶渗透色谱法、冷冻法、固相萃取柱法、分散基质固相萃取法四种净化方式。凝胶渗透色谱法和固相萃取柱法消耗的试剂较多,并且净化液需要浓缩方可进样,步骤较为繁琐。冷冻法能够较好的除去油脂,但是对极性杂质没有净化作用。最终采用分散基质固相萃取方式进行净化。

通过对 C₁₈粉、PSA 粉、石墨化炭黑粉和弗洛里硅土粉四种净化物质的比较发现,石墨化炭黑粉和弗洛里硅土对壬基酚均有一定程度的吸附。C₁₈粉和 PSA 粉的回收率均在 100% 左右。PSA 能够吸附游离脂肪酸、色素等极性萃取物,C₁₈的作用是吸附油脂。当 PSA 粉和 C₁₈粉的用量在 50 mg(每 mL 提取液)时,就能取得比较好的净化效果。最终选择的净化物为 50 mg PSA 粉和 50 mg C₁₈粉。

2.3 线性范围及检出限

按照上述的 GC-MS/MS 条件,对各浓度的标准溶液进行测定,每个浓度的标准溶液平行测定两次,得到峰面积的平均值。以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标进行线性拟合,得到标准曲线的回归方程、相关系数及检出限见表 2。定量曲线见图 4。方法在 0.02~1 mg/L 的含量范围内线性良好。逐渐减少空白样品中壬基酚的加标量,以仪器能够检测出的最小含量作为检出限。实验发现,油脂中壬基酚含量为 0.02 mg/kg 时能够被检出并准确定量,故以此作为方法检出限。

表2 回归方程、相关系数、检出限

回归方程	相关系数(r)	检出限/(mg/kg)
NP $Y = 55\ 899.6 + 3\ 881.76X$	0.999 2	0.02

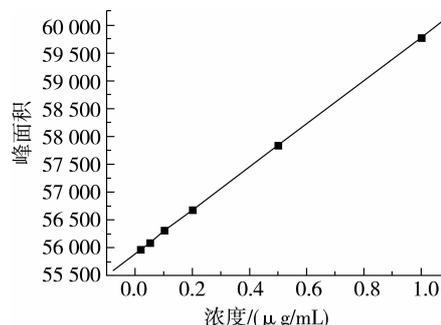


图4 壬基酚标准曲线

2.4 方法的精密度和回收率

分别取 40、120 和 400 μL 浓度为 1 mg/L 的标准溶液,加入 2.0 g 空白植物油试样中(含量分别为 0.02、0.06 和 0.2 mg/kg),按上述方法进行处理。在同一天内分别测定 7 次,计算日内精密度。连续测定 5 天,计算日间精密度。结果见表 3。所测样品的日内精密密度为 1.05%~4.67%,日间精密密度为 4.32%~9.69%。计算回收率的平均值,均大于 80%,满足食品中痕量污染物的检测要求。

表3 方法的精密度和回收率

化合物	添加量/(mg/kg)	日内精密密度/%	日间精密密度/%	平均回收率/%
NP	0.02	4.67	9.69	82.3
	0.06	3.64	6.88	86.4
	0.2	1.05	4.32	94.7

2.5 实际样品验证检测

按照上述方法对 18 个食用植物油样品进行检测,结果阳性样品数为 12 个,占样品总数的 67%。检出的壬基酚含量在 0.038~0.089 mg/kg 之间。目前我国对壬基酚的限量并无统一要求。丹麦环保署规定壬基酚的每日耐受量为 5 μg/kg·bw·day^[15]。按我国居民每日摄入食用油 42 g 计^[16],则测得的壬基酚最高含量仅相当于 0.062 3 μg/kg·bw,远远小于丹麦的安全标准。因此所检植物油样品中的壬基酚含量对人体是安全的。

3 结论

本实验采用涡旋提取,基质分散固相萃取净化,GC-MS/MS检测植物油中的壬基酚。该方法壬基酚含量在0.02~1 mg/L范围内线性关系良好,相关系数为0.999 2,加标回收率为82.3%~94.7%,方法检出限为0.02 mg/kg。前处理简便、快捷,定量准确,适用于植物油样品的快速筛查。对实际样品的筛查发现,壬基酚在植物油中检出率较高,表明壬基酚能够从环境迁移到植物油中,对此应当引起关注。尽管目前壬基酚含量在人体的安全范围内,但不应忽视存在的安全隐患和风险。

参考文献:

[1] 谢明勇, 刘晓珍, 陈杰杰, 等. 壬基酚在食品中的污染现状及其生物毒性概述[J]. 食品科学技术学报, 2014, 32(1): 1-7.

[2] Niu Y, Zhang J, Wu Y, et al. Simultaneous determination of bisphenol A and alkylphenol in plant oil by gel permeation chromatography and isotopic dilution liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218: 5248-5253.

[3] 陈素清, 梁华定, 黄微雅, 等. 流动注射在线预富集-高效液相色谱法测定水中的4-壬基酚和双酚A[J]. 分析化学, 2008, 36(7): 959-963.

[4] 蔡全英, 黄慧娟, 吕辉雄, 等. 超声提取/高效液相色谱法测定土壤中的4-壬基酚[J]. 分析测试学报, 2012, 31(2): 185-189.

[5] 黄会, 邓旭修, 张华威, 等. 凝胶渗透色谱-固相萃取-气相色谱-质谱法测定水产品中辛基酚、壬基酚和双酚A[J]. 食品科学, 2013, 34(24): 116-120.

[6] ROS O, VALLEJO A, BLANCO-ZUBIAGUIRRE L, et al. Microextraction with polyethersulfone for bisphenol-A, alkylphenols and hormones determination in water samples by means of gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis[J]. Talanta 2015, 134: 247-255.

[7] HUERTA B, JAKIMSKA A, LLORCA M, et al. Development of an extraction and purification method for the determination of multi-class pharmaceuticals and endocrine disruptors in freshwater invertebrates[J]. Talanta 2015, 132: 373-381.

[8] ALEXANDROS G A, NIKOLAOS S T. BISPHENOL A. 4-t-octylphenol, and 4-nonylphenol determination in serum by Hybrid Solid Phase Extraction-Precipitation Technology technique tailored to liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B, 2015, 986-987: 85-93.

[9] 张奎文, 叶赛, 那广水, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定环境水体中双酚A、辛基酚、壬基酚[J]. 分析实验室, 2008, 27(8): 62-66.

[10] 牛宇敏, 张晶, 张书军, 等. 同位素稀释液相色谱-串联质谱法测定动物性食品中的双酚A、壬基酚及辛基酚[J]. 分析化学, 2012, 40(4): 534-538.

[11] 马强, 白桦, 王超, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定纺织品和食品包装材料中的壬基酚、辛基酚和双酚A[J]. 分析化学, 2010, 38(2): 197-201.

[12] 邵兵, 韩灏, 李冬梅, 等. 加速溶剂萃取-液相色谱-质谱/质谱法分析动物组织中的壬基酚、辛基酚和双酚A[J]. 色谱, 2005, 23(4): 362-365.

[13] 郭新东, 冼燕萍, 陈立伟, 等. 液相色谱串联质谱法测定化妆品中的双酚A、辛基酚及壬基酚[J]. 分析测试学报, 2012, 31(7): 848-852.

[14] 罗纪军. 液相色谱串联质谱法测定乳制品中双酚A和壬基酚[J]. 现代农业科技, 2015(1): 288-289, 291.

[15] ELSA N, GRETE Ø, INGER T, et al. Environmental Project, Toxicological evaluation and limit values for nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, tricresyl phosphates and benzoic acid[M]. Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, DK, 2000.

[16] 翟凤英, 何宇纳, 马冠生, 等. 中国城乡居民食物消费现状及变化趋势[J]. 中华流行病学杂志, 2005, 26(7): 485-488. ㉞

● 欢迎订阅 发布广告

- 中文核心期刊
- 中国科技核心期刊
- RCCSE中国核心学术期刊
- 国内外公开发行期刊
- 入选《中国知识资源总库·科技精品期刊》
- 《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊
- 《中国期刊网》全文数据库收录期刊
- 万方数据-数字化期刊群全文收录期刊
- 俄罗斯《文摘杂志》(AJ, VINITI) 收录期刊
- 美国《化学文摘》(CA) 收录期刊
- 波兰《哥白尼索引》(IC) 收录期刊
- 英国《食品科技文摘》(FSTA) 收录期刊
- 英国《全球健康》(Global Health) 收录期刊
- 英国《国际农业与生物科学研究中心》(CABI) 收录期刊
- 美国《乌利希指南》(UPD) 收录期刊

《中国调味品》 CHINA CONDIMENT

《中国调味品》杂志是中文核心期刊。于1976年创刊,是调味品行业国内外公开发行的专业技术刊物。三十多年来我刊本着为行业服务,推动行业技术进步的宗旨,以先进性、实用性、信息量大的特点办刊,受到业内人士欢迎。

《中国调味品》主要刊载食品添加剂、酱油、食醋、酱腌菜、豆腐乳、方便面、香辛料、鲜味剂、甜味剂、核苷酸、复合调味料及有关调味技术等领域的新技术、新工艺、新设备等内容。设有“专论与综述”、“试验研究”、“烹饪与调味”、“工艺技术”、“食品添加剂”、“分析检测”、“行业资讯”等专栏。

为人用调味品 食品工业

刊号: ISSN 1000-9973 邮发代号: 14-13 月刊 大16开 正文140页 12.00元/期 144.00元/年
CN 23-1299/TS

地址: 哈尔滨利民经济开发区南京路东6号 邮编: 150025 电话(传真): 0451-87137077 87137088
E-mail: zgtwp1976@163.com

开户行: 哈尔滨利民经济开发区支行 户名: 哈尔滨市食品工业研究所有限公司 账号: 1278011151860079

《中国调味品》杂志社 全国调味品科技情报中心站