

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2023.03.019

彭星星, 耿丽娜, 高海军, 等. 冷冻法结合 GC-MS/MS 测定植物油中 19 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(3): 137-146.

PENG X X, GENG L N, GAO H J, et al. Determination of 19 phthalate acid esters in vegetable oil by freezing method combined with GC-MS/MS[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2023, 31(3): 137-146.

冷冻法结合 GC-MS/MS 测定植物油中 19 种邻苯二甲酸酯类化合物

彭星星¹, 耿丽娜², 高海军¹✉, 路辉丽¹

(1. 河南省食品和盐业检验技术研究院, 河南 郑州 450000;

2. 开封市粮食质量检验检测中心, 河南 开封 475000)

摘要: 为了建立一种快速、高效、便捷测定植物油中 19 种邻苯二甲酸酯类化合物的检测方法, 对冷冻法结合 GC-MS/MS 检测植物油中 19 种邻苯二甲酸酯类化合物含量的方法进行了研究。结果表明:

(1) 将前处理方法中 -18 °C 冷冻保存 24 h 改为 -36 °C 冷冻保存 12 h, 节省了样品前处理时间;

(2) 与 LS/T 6131—2018《粮油检验 植物油中邻苯二甲酸酯类化合物的测定》方法相比, 除了对邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯、邻苯二甲酸二异壬酯和邻苯二甲酸二异癸酯 8 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定外, 增加了对 11 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定, 包括邻苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯、邻苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸二正辛酯和邻苯二甲酸二壬酯; (3) 与 LS/T 6131—2018 方法中外标法定量相比, 增加了同位素内标法定量, 比较了同位素内标法和外标法在测定植物油中邻苯二甲酸酯类化合物的差异。结果表明, 植物油中 19 种邻苯二甲酸酯类化合物在 GC-MS/MS 上线性关系良好, 外标法和内标法相关系数均大于 0.990, 检出限和定量限均低于标准方法, 且内标法精密度和准确度优于外标法。

关键词: 冷冻法; GC-MS/MS; 植物油; 邻苯二甲酸酯类化合物

中图分类号: TS227; S-3 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2023)03-0137-10

Determination of 19 Phthalate Acid Esters in Vegetable Oil by Freezing Method Combined with GC-MS/MS

PENG Xing-xing¹, GENG Li-na², GAO Hai-jun¹✉, LU Hui-li¹

(1. Henan Province Food and Salt Industry Inspection Research Institute, Zhengzhou, Henan 450000, China;

2. KaiFeng Quality Inspection and Detection Center of Grain, Kaifeng, Henan 475000, China)

收稿日期: 2023-01-29

基金项目: 第三批全国粮食行业技能拔尖人才工作室项目

Supported by: The Third Batch of Top Skilled Talent Studio Projects of National Grain Industry

作者简介: 彭星星, 女, 1989 年出生, 硕士, 工程师, 研究方向为粮油食品检验。E-mail: 568464200@qq.com.

通讯作者: 高海军, 男, 1980 年出生, 硕士, 高级工程师, 研究方向为粮油食品检验。E-mail: 386610873@qq.com.

Abstract: In order to establish a rapid, efficient and convenient method for the determination of 19 phthalate esters in vegetable oil, a method for the determination of 19 phthalate acid esters in vegetable oil by freezing method combined with GC-MS/MS was developed. The results showed that: the pretreatment method of freezing for 24 hours at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ was changed to freezing for 12 hours at $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$ which could reduce the sample pretreatment time. In addition to the determination of 8 phthalate ester compound in LS/T 6131—2018, this method also determined 11 phthalate ester compounds, including DAP, DMEP, BMPP, DEEP, DPP, DHXP, BBP, DBEP, DPhP, DNOP and DNP. Compared with the external standard method of LS/T 6131—2018, this method added the isotope internal standard method. GC-MS/MS was used to compare differences between the internal standard method and the external standard method in determining the content of phthalate esters in vegetable oil. The results showed that there was a good linear relationship between the chromatographic peak responses values of 19 phthalate esters in vegetable oil on GC-MS/MS and their mass concentrations. The correlation coefficients of the regression curve equations of the external standard method and the internal standard method were greater than 0.990, and the detection limit and quantitative limit were lower than LS/T 6131-2018. The method met the requirements of 19 PAEs analysis. The precision and accuracy of internal standard method are better than that of external standard method, mainly because the internal standard method can avoid the content loss in the extraction process. The experimenter can use the corresponding quantitative method according to the actual situation.

Key words: freezing method; GC-MS/MS; vegetable oil; phthalate acid esters

邻苯二甲酸酯类(简称 PAEs)又称为塑化剂,是最常用的增塑剂之一。塑化剂常温下一般为无色无味透明的油状黏稠液体,属于脂溶性物质,在食用油中较好的溶解性使其更易于从塑料包装材料中迁移和溶出^[1]。近年的文献研究结果表明 PAEs 可通过多种途径侵害人体,如呼吸道、消化道和皮肤等,严重危害男性生殖健康,同时也会提高女性罹患乳腺癌的几率等^[2-4],我国卫生部规定不得在食品中添加该类物质^[5]。食用植物油作为居民日常饮食消费的重要组成部分,是人们日常生活的必需品,因此,测定食用油中 PAEs 的含量有重要的意义。

目前国内外有多种方法可以对 PAEs 的含量进行测定:如气相色谱法^[6-7]、气相色谱质谱联用法^[8-10]、气相色谱-三重四极杆质谱法^[11-13]、气相色谱-飞行时间质谱法^[14]、高效液相色谱法^[15-16]、液相色谱-串联质谱法^[17-18]等。王斌^[19]建立了一种使用 GC-MS 测定广藿香油中 15 种邻苯二甲酸酯类塑化剂的定性检查及含量的测定方法;钱国平等^[20]采用 GPC 自动净化浓缩前处理结合 GC/MS 建立了一种检测分析植物油中 18 种邻苯

二甲酸酯类化合物的方法;张明明等^[21]将 PAEs 转化 PA 后采用液相色谱法中的紫外检测器测定其含量。这些文献采用的前处理方法均繁琐耗时,会造成目标提取物的损失,且未有文献能够对植物油中 19 种 PAEs 进行测定方便快捷的测定。

目前我国测定植物油中邻苯二甲酸酯类化合物常用的标准方法有 GB 5009.271—2016《食品安全国家标准食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[22]和 LS/T 6131—2018《粮油检验植物油中邻苯二甲酸酯类化合物的测定》^[23]。其中 GB 5009.271—2016 适用范围广,然而前处理过程复杂,需经 SPE 柱净化易造成目标物损失;LS/T 6131—2018 前处理方法简单易操作无损失,尤为适合植物油中邻苯二甲酸酯的测定,然而该方法只能检测 8 种邻苯二甲酸酯类,不能满足植物油中多种邻苯二甲酸酯的测定。

本实验在 LS/T 6131—2018 的方法基础上,将 25 mL 具塞磨口玻璃试管改成 10 mL 具塞磨口玻璃试管,既满足实验需要又能通过减小玻璃试管直径来减少提取过程中提取液的损失,另外通过降低前处理中样品冷冻保存温度来缩短样品放

置时间。本实验除了方法中测定的 8 种邻苯二甲酸酯类化合物以外增加了其他 11 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定,能够同时测定植物油中 19 种邻苯二甲酸酯类化合物,并利用 GC-MS/MS 的 SIM 模式进行测定,且相对于方法中外标法的测定本实验通过添加氘代内标物增加了内标法的测定,并对外标法和内标法对植物油中 PAEs 含量测定的差异性进行了研究。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

大豆油:超市;四个植物油考核样品:中国检验检疫科学研究院测试评价中心;两个质控样:中国检验检疫科学研究院测试评价中心、广州谱恩科学仪器有限公司。

1.2 仪器与试剂

SCION TQ/456GC 型气相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪:德国布鲁克公司;BS2000S 型百分之一电子分析天平,感量为 0.01 g:赛多利斯仪器(北京)有限公司;MFV-24 型水浴氮吹仪:广州得泰仪器科技有限公司;DW-86L-386 型海尔超低温冰箱:青岛海尔特种电冰柜有限公司;5430R 型冷冻高速离心机:德国 Eppendorf (艾本德)公司。

乙腈:色谱纯,北京迈瑞达科技有限公司。

19 种邻苯二甲酸酯类标准样品及其 19 种内标名称、浓度和生产厂家如表 1 所示。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液制备

17 种 PAEs 混标的配制方法:吸取 0.75 mL

表 1 19 种 PAEs 及其同位素内标的名称、CAS 号、浓度、生产厂家、保留时间、分子式与特征离子
 Table 1 Name, CAS, concentration, manufacturer, retention times, chemical formula and target ions for 19 kinds of phthalic acid esters and isotopic internal standards

塑化剂名称	英文缩写	CAS 号	标样浓度/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	生产厂家	保留时间/ min	分子式	选择离子/ (m/z)
D4-邻苯二甲酸二甲酯	D4-DMP	93951-89-4	100	天津阿尔塔 科技有限公司	7.025	$\text{C}_{10}\text{D}_{10}\text{O}_4$	167,81,198,137
邻苯二甲酸二甲酯	DMP	131-11-3	1 000	坛墨质检科技 股份有限公司	7.040	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$	163,77,194,133
D4-邻苯二甲酸二乙酯	D4-DEP	93952-12-6	100	天津阿尔塔 科技有限公司	7.453	$\text{C}_{12}\text{D}_{14}\text{O}_4$	153,181,109,197
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	84-66-2	1 000	坛墨质检 科技股份有限公司	7.465	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$	149,177,105,222
D4-邻苯二甲酸二烯丙酯	D4-DAP	131-17-9	100	天津阿尔塔 科技有限公司	7.957	$\text{C}_{14}\text{D}_{14}\text{O}_4$	108,136,153,193
邻苯二甲酸二烯丙酯	DAP	131-17-9	1 000	坛墨质检科技 股份有限公司	7.967	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$	41,132, 149 ,189
D4-邻苯二甲酸二异丁酯	D4-DIBP	358730-88-8	100	天津阿尔塔 科技有限公司	8.375	$\text{C}_{16}\text{D}_{22}\text{O}_4$	153,227,108,171
邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	84-69-5	1 000	坛墨质检科技 股份有限公司	8.385	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	149,223,104,167
D4-邻苯二甲酸二正丁酯	D4-DBP	93952-11-5	100	天津阿尔塔 科技有限公司	8.754	$\text{C}_{16}\text{D}_{22}\text{O}_4$	153,227,209,108
邻苯二甲酸二正丁酯	DBP	84-74-2	1 000	坛墨质检科技 股份有限公司	8.764	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	149,223,205,104
D4-邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	D4-DMEP	1398065-54-7	100	天津阿尔塔 科技有限公司	8.900	$\text{C}_{14}\text{D}_{18}\text{O}_6$	80,153,108,76
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	117-82-8	1 000	坛墨质检科技 股份有限公司	8.912	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$	76,149,104,176
D4-邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	D4-BMPP	1398066-13-1	100	天津阿尔塔 科技有限公司	9.235	$\text{C}_{20}\text{D}_{30}\text{O}_4$	153,171,207,255

续表 1

塑化剂名称	英文缩写	CAS 号	标样浓度/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	生产厂家	保留时间/ min	分子式	选择离子/ (m/z)
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP	146-50-9	1 000	坛墨质检 科技股份有限公司	9.247	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$	149,167,104,251
D4-邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	D4-DEEP	1398066-12-0	100	坛墨质检科技 股份有限公司	9.410	$\text{C}_{16}\text{D}_{22}\text{O}_6$	80,153,108,197
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	605-54-9	1 000	坛墨质检科技 股份有限公司	9.424	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_6$	76,149,104,193
D4-邻苯二甲酸二戊酯	D4-DPP	358730-89-9	100	坛墨质检科技 股份有限公司	9.654	$\text{C}_{18}\text{D}_{26}\text{O}_4$	153,241,223,108
邻苯二甲酸二戊酯	DPP	131-18-0	1 000	坛墨质检科技 股份有限公司	9.666	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$	149,237,219,104
D4-邻苯二甲酸二己酯	D4-DHXP	1015854-55-3	100	天津阿尔塔 科技有限公司	10.900	$\text{C}_{20}\text{D}_{30}\text{O}_4$	153,255,108,237
邻苯二甲酸二己酯	DHXP	84-75-3	1 000	坛墨质检科技 股份有限公司	10.919	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$	149,251,104,233
D4-邻苯二甲酸丁基苄基酯	D4-BBP	93951-88-3	100	DR.Ehrenstorfer 公司	11.149	$\text{C}_{19}\text{D}_{20}\text{O}_4$	153,210,223,266
邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	85-68-7	1 000	坛墨质检科技 股份有限公司	11.173	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$	149,123,206,104
D4-邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	D4-DBEP	1398065-96-7	100	坛墨质检科技 股份有限公司	11.988	$\text{C}_{20}\text{D}_{30}\text{O}_6$	153,108,80,197
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	117-83-9	1 000	坛墨质检科技 股份有限公司	12.014	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$	149,150,176,193
D4-邻苯二甲酸二环己酯	D4-DCHP	358731-25-6	100	天津阿尔塔 科技有限公司	12.687	$\text{C}_{20}\text{D}_{26}\text{O}_4$	153,171,253,108
邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	84-61-7	1 000	坛墨质检 科技股份有限公司	12.714	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$	149,167,249,104
D4-邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	D4-DEHP	93951-87-2	100	天津阿尔塔 科技有限公司	12.959	$\text{C}_{24}\text{D}_{38}\text{O}_4$	153,171,283,117
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	117-81-7	1 000	坛墨质检 科技股份有限公司	12.990	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	149,167,104,150
D4-邻苯二甲酸二苯酯	D4-DPhP	1398065-61-6	100	坛墨质检科 技股份有限公司	13.282	$\text{C}_{20}\text{D}_{14}\text{O}_4$	229,80,108,157
邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	84-62-8	1 000	坛墨质检科技 股份有限公司	13.311	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	225,226,104,153
D4-邻苯二甲酸二正辛酯	D4-DNOP	93952-13-7	100	坛墨质检科技 股份有限公司	15.456	$\text{C}_{24}\text{D}_{38}\text{O}_4$	153,283,108,265
邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0	1 000	坛墨质检科技 股份有限公司	15.495	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	149,279,104,261
D4-邻苯二甲酸二异壬酯	D4-DINP	1332965-90-8	100	天津阿尔塔 科技有限公司	17.781	$\text{C}_{26}\text{D}_{42}\text{O}_4$	153,154,108,297
邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	28553-12-0	1 000	坛墨质检科技 股份有限公司	16.500	$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4$	293,127,149,167
D4-邻苯二甲酸二壬酯	D4-DNP	1202865-43-7	100	天津阿尔塔 科技有限公司	19.670	$\text{C}_{26}\text{D}_{42}\text{O}_4$	153,297,171,279
邻苯二甲酸二壬酯	DNP	84-76-4	1 000	坛墨质检科技 股份有限公司	19.755	$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4$	149,293,167,127
D4-邻苯二甲酸二异癸酯	D4-DIDP	1346604-79-2	100	天津阿尔塔 科技有限公司	23.326	$\text{C}_{26}\text{D}_{42}\text{O}_4$	153,154,125,311
邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	26761-40-0	1 000	坛墨质检科技 股份有限公司	19.500	$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4$	307,141,149,167

1 000 $\mu\text{g/mL}$ 17 种 PAEs 混标溶液置于 25 mL 容量瓶中, 加乙腈定容, 得到 30 $\mu\text{g/mL}$ 的中间液。

DINP 标液的配制方法: 吸取 1.0 mL 1 000 $\mu\text{g/mL}$ DINP 标液置于 10 mL 容量瓶中, 加乙腈定容, 得到 100 $\mu\text{g/mL}$ 的中间液。

DIDP 标液的配制方法: 吸取 1.0 mL 1 000 $\mu\text{g/mL}$ DIDP 标液置于 10 mL 容量瓶中, 加乙腈定容, 得到 100 $\mu\text{g/mL}$ 的中间液。

17 种 PAEs 内标的配制方法: 分别吸取 250 μL 100 $\mu\text{g/mL}$ 的 D4-DMP、D4-DEP、D4-DAP、D4-DIBP、D4-DBP、D4-DMEP、D4-BMPP、D4-DEEP、D4-DPP、D4-DHXP、D4-BBP、D4-DBEP、D4-DCHP、D4-DEHP、D4-DPhP、D4-DNOP、D4-DNP 标液置于 25 mL 容量瓶中, 加乙腈定容, 得到浓度为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的内标溶液。

D4-DINP 内标的配制方法: 吸取 250 μL 100 $\mu\text{g/mL}$ D4-DINP 标液置于 25 mL 容量瓶中, 加乙腈定容, 得到 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的中间液。

D4-DIDP 内标的配制方法: 吸取 250 μL 100 $\mu\text{g/mL}$ D4-DIDP 标液置于 25 mL 容量瓶中, 加乙腈定容, 得到 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的中间液。

17 种 PAEs 工作液: 准确移取 17 种邻苯二甲酸酯混标中间液, 配制成浓度为 0.01、0.08、0.75、3.0、15.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列溶液, 内标法需加入一定量的内标溶液使其每个梯度中内标浓度均为 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 。

DINP 工作液: 准确移取 DINP 储备液, 配制成浓度为 0.5、2.0、5.0、10.0、25.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列溶液, 内标法需加入一定量的内标溶液使

其每个梯度中内标浓度均为 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 。

DIDP 工作液: 准确移取 DIDP 储备液, 配制成浓度为 0.5、2.0、5.0、10.0、25.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列溶液, 内标法需加入一定量的内标溶液使其每个梯度中内标浓度均为 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 。

所有标液临用时配制, 所有标准储备液均保存在棕色玻璃密封瓶中, 避光放置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中, 有效期不超过 2 个月, 中间液和工作液均现配现用^[24]。

1.3.2 样品前处理方法

准确称取植物油样品 1.00 g (精确至 0.01 g), 将其放置于 10 mL 具塞磨口玻璃试管中, 准确加入 5 mL 乙腈, 涡旋振荡 1 min, 于 4 000 r/min 下离心 2 min, 收集上清液。重复提取一次, 合并上清液, 于 40 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹至干, 用乙腈定容至 1 mL, 涡旋振荡 1 min, 放入 -36 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中 12 h, 4 000 r/min 下 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻离心 2 min, 取上清液供上机分析。

1.3.3 色谱仪条件

进样口温度设为 280 $^{\circ}\text{C}$; 色谱柱选择 DB-5 MS 毛细管型 (60 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 进样量为 1 μL , 不分流进样; 柱温箱升温程序为: 初始温度为 80 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 45 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升至 260 $^{\circ}\text{C}$, 再以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升至 290 $^{\circ}\text{C}$, 保持 18 min。

1.3.4 质谱仪条件

质谱仪参数设置如表 2 所示。

1.4 数据分析

应用布鲁克气相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪软件 MSWS 8.2.1 对实验中数据进行分析处理。

表 2 质谱仪参数设置

Table 2 The parameter settings of mass spectrometer

参数	设置要求	参数	设置要求
载气	高纯氦气 (纯度为 99.999%)	碰撞气	高纯氩气 (纯度为 99.999%)
离子源	EI 源	扫描方式	选择离子监测 (SIM)
离子源温度	300 $^{\circ}\text{C}$	电子能量	70 eV
接口温度	280 $^{\circ}\text{C}$	溶剂延迟	5 min

2 结果与分析

2.1 质谱条件优化

质谱参数采取正离子模式, 对 19 种 PAEs 及

其内标物在 m/z 50~500 的范围内采用 Scan 模式进样, 得到每种化合物的保留时间, 采用 SIM 模式进行数据采集。19 种 PAEs 及其内标物的特征离子与保留时间如表 1 所示, 17 种 PAEs 及其内

标物的 SIM 色谱图如图 1 所示, DINP 及其内标物的 SIM 色谱图如图 1 所示, DIDP 及其内标物的 SIM 色谱图如图 3 所示。

从图 1~3 可以看出, 在优化后的仪器条件下, 19 种 PAEs 及 19 种同位素内标混合标准溶液峰型较好。实验选择 GC-MS/MS 的 SIM 模式进行测定, 可以满足样品中 19 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定要求。

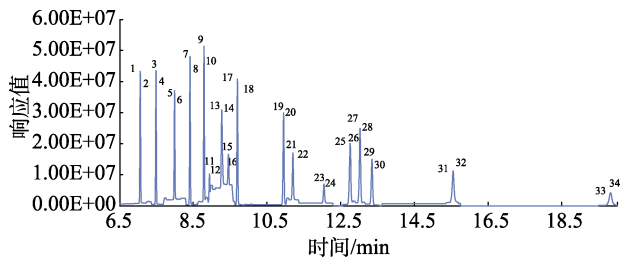


图 1 17 种 PAEs 及 17 种同位素内标的总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatogram of 17 kinds of PAEs and 17 kinds of isotopic internal standard

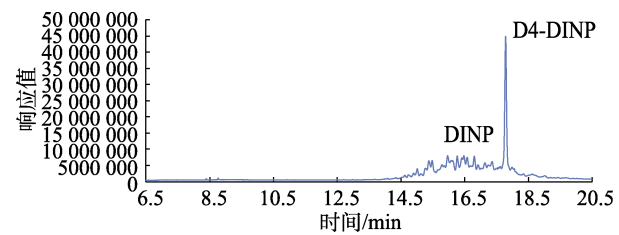


图 2 DINP 及 D4-DINP 的总离子流图

Fig.2 Total ion current chromatogram of DINP and D4-DINP

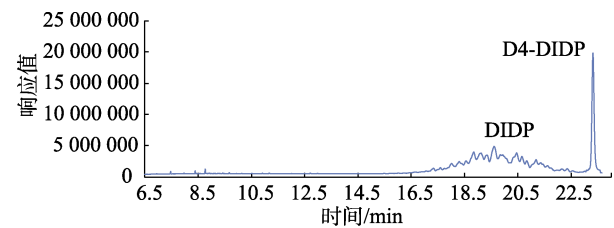


图 3 DIDP 及 D4-DIDP 的总离子流图

Fig.3 Total ion current chromatogram of DIDP and D4-DIDP

2.2 邻苯二甲酸酯类标准曲线方程

17 种 PAEs 的混标用乙腈溶液配制成 0.01~15.00 $\mu\text{g/mL}$ 的梯度标液上机进行测定, DINP 和 DIDP 的分别用乙腈溶液配制成 0.50~25.00 $\mu\text{g/mL}$ 的梯度标液上机进行测定, 测定结果分别采用内标法和外标法进行定量分析。参照朱海花等^[25]的方法, 取 19 种邻苯二甲酸酯类化合物最低水平加标量的样品进行分析, 测定信噪比, 分别以每种

邻苯二甲酸酯类化合物 3 倍、10 倍信噪比 (S/N) 计算检出限和定量限, 结果见表 3 和表 4。由表 3 可知, 17 种 PAEs 外标法回归曲线方程的相关系数均大于 0.990, 检出限在 0.001~0.004 mg/kg 范围内, 定量限在 0.002~0.014 mg/kg 范围内, 内标法回归曲线方程的相关系数均大于 0.990, 检出限在 0.001~0.005 mg/kg 范围内, 定量限在 0.002~0.017 mg/kg 范围内; 由表 4 可知, DINP 和 DIDP 外标法的回归曲线方程的相关系数均大于 0.990, 检出限分别是 0.080 和 0.085 mg/kg , 定量限分别是 0.267 和 0.285 mg/kg , 内标法回归曲线方程的相关系数均大于 0.990, 检出限分别是 0.117 和 0.112 mg/kg , 定量限分别是 0.390 和 0.375 mg/kg 。本方法定量限均低于 LS/T 6131—2018 中 PAEs 的定量限, 本方法的灵敏度高。

2.3 重复性和准确性

我国 GB 9685—2016《食品安全国家标准食品接触材料及制品用添加剂使用标准》^[26]中规定 DBP、DEHP、DINP 向食品中的最大迁移限量分别为 0.3、1.5、9.0 mg/kg , 因此选择加标回收浓度如下: 其中 DINP 和 DIDP 添加 3 个浓度 (4.0、9.0、16.0 mg/kg), 其余 17 种 PAEs 添加 3 个浓度 (0.3、1.5、3.0 mg/kg)。

取同样空白的大豆油样品 1.00 g, 17 种 PAEs 标液添加水平分别为 0.30、1.50 和 3.00 mg/kg 下做加标实验, 平行进样 6 次, 利用 6 次平行数据对平均回收率和 RSD 进行计算。如表 3 所示, 在添加水平为 0.30 mg/kg 时, 17 种 PAEs 在采用外标法和内标法测定时其平均回收率分别在 86.40%~95.75%和 88.04%~105.00%范围内, RSD 分别为 1.09%~2.56%和 0.51%~1.91%; 在添加水平为 1.50 mg/kg 时, 17 种 PAEs 在采用外标法和内标法测定时其平均回收率分别在 85.41%~99.29%和 87.35%~107.96%范围内, RSD 为 1.18%~2.99%和 0.61%~2.14%; 在添加水平为 3.00 mg/kg 时, 17 种 PAEs 在采用外标法和内标法测定时其平均回收率分别在 85.16%~95.58%和 90.10%~104.25%范围内, RSD 分别为 1.48%~2.94%和 0.97%~2.00%。

表 3 17 种邻苯二甲酸酯类化合物的校准曲线、相关系数、检出限、定量限、回收率及相对标准偏差
 Table 3 Calibration curve, R^2 , limits of detection, limits of quantitation, recoveries and relative standard deviations of 17 kinds of PAEs

塑化剂名称	校准曲线	相关系数/ R^2	信噪比 (S/N)	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)	加标 0.3 mg/kg (n=6)		加标 1.5 mg/kg (n=6)		加标 3.0 mg/kg (n=6)		
						平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	
DMP	外标法	$y=2.3371 \times 10^7 x - 2.7797 \times 10^4$	0.998 7	1 295.5	0.001	0.002	88.63±1.46	1.65	87.47±2.08	2.38	86.94±2.56	2.94
	内标法	$y=1.2353x+0.0276$	0.997 8	973.5	0.001	0.003	93.85±0.57	0.61	90.14±1.20	1.33	90.47±1.59	1.76
DEP	外标法	$y=2.2393 \times 10^7 x - 4.0381 \times 10^4$	0.997 7	936.6	0.001	0.003	86.40±1.96	2.27	90.62±1.97	2.17	89.80±2.32	2.58
	内标法	$y=1.3445x+0.0075$	0.999 9	449.6	0.002	0.007	92.40±0.67	0.73	93.46±1.33	1.42	94.14±1.88	2.00
DAP	外标法	$y=1.9838 \times 10^7 x - 6.3449 \times 10^4$	0.995 5	1 130.2	0.001	0.003	86.56±0.94	1.09	87.45±2.22	2.54	85.90±1.83	2.13
	内标法	$y=2.3314x+1.1892$	0.9976	960.6	0.001	0.003	96.02±0.74	0.77	90.79±1.63	1.80	91.23±1.63	1.79
DIBP	外标法	$y=2.4610 \times 10^7 x - 6.8239 \times 10^4$	0.994 1	937.6	0.001	0.003	93.52±1.20	1.28	92.63±1.09	1.18	92.06±1.36	1.48
	内标法	$y=1.1934x+0.0181$	0.9999	720.1	0.001	0.004	101.80±1.63	1.60	97.13±0.66	0.68	98.06±0.95	0.97
DBP	外标法	$y=2.7071 \times 10^7 x - 8.9927 \times 10^4$	0.992 6	1 622.6	0.001	0.002	94.07±2.19	2.33	90.61±2.01	2.22	88.71±2.43	2.74
	内标法	$y=1.1978x+0.0332$	0.999 9	1 706.5	0.001	0.002	96.57±1.65	1.71	94.28±1.50	1.59	90.71±1.43	1.58
DMEP	外标法	$y=5.6129 \times 10^6 x - 3.2202 \times 10^4$	0.992 0	573.8	0.002	0.005	92.42±2.32	2.51	87.17±2.49	2.86	86.22±2.12	2.46
	内标法	$y=1.3663x+0.0706$	0.997 0	369.4	0.002	0.008	95.53±0.51	0.53	91.67±1.25	1.36	91.05±0.96	1.05
BMPP	外标法	$y=1.7987 \times 10^7 x - 9.2419 \times 10^4$	0.992 4	1 466.1	0.001	0.002	88.89±2.28	2.56	95.96±2.66	2.77	94.21±1.94	2.06
	内标法	$y=1.2567x+0.0048$	0.998 1	959.6	0.001	0.003	96.06±0.67	0.70	99.79±0.94	0.94	99.55±1.22	1.23
DEEP	外标法	$y=7.3484 \times 10^6 x - 4.1904 \times 10^4$	0.991 6	337.2	0.003	0.009	89.02±2.24	2.52	88.48±1.99	2.25	90.72±1.93	2.13
	内标法	$y=1.3907x+0.0272$	0.999 3	284.8	0.003	0.011	97.00±0.69	0.71	96.81±0.59	0.61	94.72±1.17	1.24
DPP	外标法	$y=2.5463 \times 10^7 x - 1.5341 \times 10^5$	0.991 1	785.2	0.001	0.004	92.47±1.55	1.68	90.06±1.98	2.20	88.09±1.82	2.07
	内标法	$y=1.2430x+0.0018$	0.999 9	605.5	0.001	0.005	96.97±0.62	0.64	95.06±0.58	0.61	91.42±1.29	1.41
DHXP	外标法	$y=2.3204 \times 10^7 x - 1.5672 \times 10^5$	0.990 3	515.9	0.002	0.006	87.59±1.68	1.92	85.41±2.07	2.42	85.16±1.97	2.31
	内标法	$y=1.2721x-0.0015$	0.999 9	389.3	0.002	0.008	90.76±1.73	1.91	89.25±0.68	0.76	92.83±1.38	1.49
BBP	外标法	$y=1.3148 \times 10^7 x - 8.6420 \times 10^4$	0.991 6	570.7	0.002	0.005	95.56±2.09	2.19	99.29±2.75	2.77	95.58±2.22	2.32
	内标法	$y=1.5232x+0.0485$	0.994 1	533.5	0.002	0.006	105.00±1.21	1.15	107.96±0.99	0.92	104.25±1.52	1.46
DBEP	外标法	$y=6.2729 \times 10^6 x - 3.7086 \times 10^4$	0.991 7	222.0	0.004	0.014	93.75±1.12	1.19	88.21±2.16	2.45	92.94±2.18	2.35
	内标法	$y=1.1583x+0.0391$	0.999 3	173.0	0.005	0.017	102.69±0.63	0.61	92.38±1.64	1.78	97.10±1.61	1.66
DCHP	外标法	$y=1.6889 \times 10^7 x - 1.0557 \times 10^5$	0.991 5	359.9	0.003	0.008	91.60±1.29	1.41	86.08±2.57	2.99	88.17±2.35	2.67
	内标法	$y=1.4295x+0.0116$	0.999 9	283.9	0.003	0.011	95.44±0.76	0.80	91.25±1.39	1.52	91.01±1.46	1.60
DEHP	外标法	$y=2.5187 \times 10^7 x - 1.5853 \times 10^5$	0.991 4	409.7	0.002	0.007	92.00±1.62	1.76	88.84±2.35	2.65	90.61±2.12	2.34
	内标法	$y=1.7600x+0.0057$	0.999 9	315.0	0.003	0.010	95.33±0.49	0.51	93.06±1.43	1.54	95.94±1.64	1.71
DPhP	外标法	$y=1.6563 \times 10^7 x - 1.1147 \times 10^5$	0.992 4	1 734.5	0.001	0.002	91.72±1.47	1.60	92.65±1.65	1.78	91.46±1.96	2.14
	内标法	$y=1.5797x+0.0072$	0.999 8	1 366.2	0.001	0.002	95.43±1.16	1.22	97.65±0.79	0.81	97.46±1.40	1.44
DNOP	外标法	$y=1.6983 \times 10^7 x - 1.2278 \times 10^5$	0.991 6	309.3	0.003	0.010	95.75±2.00	2.09	91.93±2.59	2.82	90.20±1.88	2.08
	内标法	$y=1.3786x+0.0095$	0.999 5	234.0	0.004	0.013	100.45±1.70	1.69	97.26±2.08	2.14	94.87±1.71	1.80
DNP	外标法	$y=1.4547 \times 10^7 x - 1.1445 \times 10^5$	0.992 2	244.0	0.004	0.012	86.54±2.21	2.55	85.68±1.79	2.09	88.43±2.07	2.34
	内标法	$y=1.5230x-0.0076$	0.999 9	179.4	0.005	0.017	88.04±1.04	1.18	87.35±1.04	1.19	90.10±1.66	1.84

表 4 DINP 和 DIDP 的校准曲线、相关系数、检出限、定量限、回收率及相对标准偏差
Table 4 Calibration curve, R^2 , limits of detection, limits of quantitation, recoveries and relative standard deviations of DINP and DIDP

塑化剂名称	校准曲线	相关系数/ R^2	信噪比 (S/N)	检出限/ (mg/kg)	定量限/ (mg/kg)	加标 4.0 mg/kg (n=6)		加标 9.0 mg/kg (n=6)		加标 16.0 mg/kg (n=6)		
						平均回收率/ %	RSD/ %	平均回收率/ %	RSD/ %	平均回收率/ %	RSD/ %	
DINP	外标法	$y=3.6059 \times 10^6 x + 5.9858 \times 10^6$	0.999 0	150.0	0.080	0.267	91.16±2.59	2.84	92.98±1.69	1.82	92.51±1.87	2.02
	内标法	$y=0.5685x+1.0135$	0.996 7	102.6	0.117	0.390	96.32±1.84	1.91	94.82±1.05	1.11	95.17±0.87	0.91
DIDP	外标法	$y=1.3265 \times 10^6 x + 6.1216 \times 10^5$	0.996 0	140.5	0.085	0.285	91.74±2.15	2.34	91.11±2.16	2.37	89.90±2.48	2.76
	内标法	$y=0.6358x-1.6056$	0.997 7	106.8	0.112	0.375	95.41±1.60	1.68	94.90±1.51	1.59	92.23±1.63	1.77

DINP 和 DIDP 添加水平分别为 4.00、9.00 和 16.00 mg/kg 下做加标实验, 结果如表 4 所示, 在添加水平为 4.00 mg/kg 时, DINP 和 DIDP 在采用外标法和内标法测定其平均回收率分别为 91.16%、91.74%和 96.32%、95.41%, RSD 分别为 2.84%、2.34%和 1.91%、1.68%; 在添加水平为 9.00 mg/kg 时, DINP 和 DIDP 在采用外标法和内标法测定其平均回收率分别为 92.28%、91.11%和 94.82%、94.90%, RSD 分别为 1.82%、2.37%和 1.11%、1.59%; 在添加水平为 16.00 mg/kg 时, DINP 和 DIDP 在采用外标法和内标法测定其平均回收率分别为 92.51%、89.90%和 95.17%、92.23%, RSD 分别为 2.02%、2.76%和 0.91%、1.77%。由此可见本实验方法的重复性和准确性能

够满足实验中 19 种 PAEs 的分析测试要求, 且内标法比外标法更为准确。

2.4 实际样品分析

质控样品 1 (QC-CO-705) 中 DBP 的真值区间范围是 5.261~6.797 mg/kg, DEHP 的真值区间范围是 4.009~5.377 mg/kg, 质控样品 2 (P37803D) 中 DBP 的真值区间范围是 5.62~8.08 mg/kg, DEHP 的真值区间范围是 8.6~12.4 mg/kg, 分别采用外标法和内标法对邻苯二甲酸酯的两个质控样和四个植物油考核样品进行测定, 测定结果如表 5 所示。

由表 5 中结果可知, 外标法和内标法测定两个质控样和四个植物油考核样品中 PAEs 结果均为满意, 其中内标法测定结果的相对误差均小于外标法, 由此可见内标法比外标法测定结果更为准确。

表 5 用外标法和内标法测得质控样品及两个考核样品中邻苯二甲酸酯含量对比
Table 5 Comparison of PAEs in quality control sample and two assessment sample measured by external standard method and internal standard method

序号	样品名称	测定方法	DIBP			DBP			DEHP		
			测定值/ (mg/kg)	真值/ (mg/kg)	相对误差/ %	测定值/ (mg/kg)	真值/ (mg/kg)	相对误差/ %	测定值/ (mg/kg)	真值/ (mg/kg)	相对误差/ %
1	质控样品 1 QC-CO-705	外标法	—	—	—	5.780	6.029	4.13	4.47	4.693	4.75
		内标法	—	—	—	5.900	6.029	2.14	4.55	4.693	3.05
2	质控样品 2 P37803D	外标法	—	—	—	6.660	6.850	2.77	10.21	10.500	2.76
		内标法	—	—	—	6.780	6.850	1.02	10.34	10.500	1.52
3	考核样品 1 ACAS-PT1246 (2021)21-U433	外标法	0.766	0.788	2.79	0.614	0.652	5.83	1.00	1.09	8.26
		内标法	0.793	0.788	0.63	0.688	0.652	5.52	1.01	1.09	7.34
4	考核样品 2 ACAS-PT1246 (2021)21-S847	外标法	1.590	1.720	7.56	1.940	2.050	5.36	2.94	3.21	8.41
		内标法	1.640	1.720	4.65	2.090	2.050	1.95	2.98	3.21	7.16
5	考核样品 3 ACAS-PT1491 (2022)22-L940	外标法	—	—	—	0.512	0.547	6.40	0.034 5	<0.5	/
		内标法	—	—	—	0.515	0.547	5.85	0.036 4	<0.5	/
6	考核样品 4 ACAS-PT1491 (2022)22-N175	外标法	—	—	—	0.990	1.060	6.60	0.015 7	<0.5	/
		内标法	—	—	—	1.110	1.060	4.72	0.017 0	<0.5	/

注: “—”表示此处没有数据, “/”表示不做要求。

Note: “—”means there is no data, “/” means there is no requirement.

3 结论

本实验建立了冷冻法结合 GC-MS/MS 定量检测植物油中 19 种 PAEs 的方法。与 LS/T 6131—2018 中前处理方法相比,本实验方法将前处理中样品冷冻保存温度从 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降为 $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$,将保存时间从 24 h 减少为 12 h,通过降低温度来缩短样品澄清放置时间,从而节省了前处理时间。本实验还增加了其他 11 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定,能够同时测定植物油中 19 种邻苯二甲酸酯类化合物,且本实验通过添加氘代内标物增加了内标法的测定。

实验结果表明植物油中 19 种 PAEs 在 GC-MS/MS 上色谱峰响应值与其质量浓度之间线性关系良好,回归曲线方程的相关系数均大于 0.990,其中 17 种 PAEs 在质量浓度 $0.01\sim 15.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 之间线性关系良好, DINP 和 DIDP 在质量浓度 $0.50\sim 25.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 之间线性关系良好。本实验中外标法和内标法检出限和定量限远低于标准方法,均能满足实验检测需要。其中,内标法测定的 RSD 和相对误差均小于外标法,这说明内标法的精密度和准确度要好于外标法,外标法与内标法相比简单易操作,无需购买内标节省实验成本。因此检测人员可根据实验室具体情况选择合适的测定方法。

参考文献:

- [1] 刘海韵, 姜梅, 王颖, 等. 烟台市售塑料包装食用油中塑化剂监测及迁移分析[J]. 中国油脂, 2017, 42(4): 85-88.
LIU H Y, JIANG M, WANG Y, et al. Monitoring of plasticizer and analysis of its migration in edible oils of plastic packaging in Yantai[J]. China Oils Fats, 2017, 42(4): 85-88.
- [2] 徐颖, 郭立新, 蔡曹盛. 食用油中增塑剂溶出的原因分析及风险预测[J]. 中国油脂, 2012, 37(5): 48-50.
XU Y, GUO L X, CAI C S. Analysis and risk forecast of phthalate dissolved in edible oil[J]. China Oils And Fats, 2012, 37(5): 48-50.
- [3] 王金亮. 气相色谱质谱法测定食用油中邻苯二甲酸酯[J]. 预防医学论坛, 2017, 23(4): 308-310.
WANG J L. Determination of phthalate acid esters in edible oil by using gas chromatography-mass spectrometry[J]. Preventive Medicine Tribune, 2017, 23(4): 308-310.
- [4] 白羽, 杨丹, 惠菊. 食用植物油中邻苯二甲酸酯类塑化剂的分析[J]. 粮食与食品工业, 2019, 26(1): 1-4.
BAI Y, YANG D, HUI J. Analysis of phthalic acid ester plasticizer in edible vegetable oil[J]. Cereal & Food Industry, 2019, 26(1): 1-4.
- [5] 卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函(卫办监督函〔2011〕551号)[EB/OL]. [2011-06-22]. <https://wenku.baidu.com/view/1829c76481c758f5f71f678e.html>.
Letter from the General Office of the Ministry of Health on Notification of Maximum residues of phthalates in food and food additives. (Health Office Supervisory Letter [2011] 551) [EB/OL]. [2011-06-22]. <https://wenku.baidu.com/view/1829c76481c758f5f71f678e.html>.
- [6] 杨艺超, 张明明, 孙远明, 等. 食用油中 PAEs 的污染现状及安全评价[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(11): 110-113.
YANG Y C, ZHANG M M, SUN Y M, et al. Contamination status and safety evaluation of phthalates in edible oil[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2012, 27(11): 110-113.
- [7] 李康雄, 钟海雁, 罗凡, 等. 油茶籽油中 PAEs 的气相色谱分析方法建立及应用[J]. 中国油脂, 2016, 41(1): 56-59.
LI K X, ZHONG H Y, LUO F, et al. Establishment and application of GC analysis method of phthalate acid esters in oil-tea camellia seed oil[J]. China Oils And Fats, 2016, 41(1): 56-59.
- [8] 周华, 张蕴, 边天斌, 等. 气相色谱-质谱法测定食用油中 17 种邻苯二甲酸酯类物质[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(9): 1252-1254.
ZHOU H, ZHANG Y, BIAN T B, et al. Determination of 17 phthalate acid esters in edible oil by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, 24(9): 1252-1254.
- [9] LIN L, QIU J S, SHI G X, et al. Detection of phthalate esters from plastic packaging materials into edible oil by gas chromatography-mass[J]. Appl Mech Mater, 2013, 2659(395): 355-358.
- [10] MOSTAFA M H K, AHMED M G, AHMED S S, et al. Distribution of phthalate esters in Egyptian edible oil[J]. J Essent Oil Bear Plant, 2014, 17(6): 1343-1351.
- [11] 杨卫花, 赵浩军, 徐幸. 食用植物油中 17 种 PAEs 类化合物的测定[J]. 安徽农业科学, 2016(33): 86-89.
YANG W H, ZHAO H J, XU X. Determination of 17 phthalates in edible vegetation oil[J]. J Anhui Agric Sci, 2016(33): 86-89.
- [12] 李俊玲, 王冬梅, 王余萍. 固相萃取-三重串联四极杆气相色谱/质谱联用测定食用油中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(6): 782-785.
LI J L, WANG D M, WANG Y P. Determination of 16 phthalates esters in edible oil by solid phase extraction and gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry[J]. Chin J Health Lab Tecnol, 2014, 24(6): 782-785.
- [13] 曹慧, 郑军科, 施元旭, 等. 同位素稀释-GC-MS/MS 测定植物油 PAEs[J]. 中国油脂, 2017, 42(1): 80-83.
CAO H, ZHENG J K, SHI Y X, et al. Determination of PAEs in vegetable oil by GC-MS/MS with isotope dilution[J]. China Oils

- And Fats, 2017, 42(1): 80-83.
- [14] 曹桂红, 王兴宁, 黄春青, 等. 气相色谱-四极杆-飞行时间质谱仪分析油脂食品中多种邻苯二甲酸酯类化合物残留[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2017, 35(3): 92-97.
CAO G H, WANG X N, HUANG C Q, et al. Rapid determination of 23 phthalate esters in grease food by gas chromatography with quadrupole-time of flight mass spectrometry[J]. Journal of Guizhou Normal University (Natural Science Edition), 2017, 35(3): 92-97.
- [15] XIE Q L, SUN D K, HAN Y Y, et al. Determination of total phthalates in edible oils by high-performance liquid chromatography coupled with photodiode array detection[J]. Science, 2016, 39(5): 857-857.
- [16] 曹阳, 殷雪琰, 周方晴, 等. 尼龙 6 纳米纤维膜固相萃取-液相色谱法测定食用油中邻苯二甲酸酯[J]. 分析化学, 2013, 41(12): 1837-1843.
CAO Y, YIN X Y, ZHOU F Q, et al. Determination of phthalate esters in edible oil by high performance liquid chromatography with solid-membrane extraction based on electrospun Nylon 6 nanofibrous membrane[J]. Chin J Anal Chem, 2013, 41(12): 1837-1843.
- [17] 赵志红, 李言郡, 刘明, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测油脂样品中 18 种邻苯二甲酸酯含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(8): 3184-3192.
ZHAO Z H, LI Y J, LIU M, et al. Determination of 18 kinds of phthalic acid esters in fat samples by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(8): 3184-3192.
- [18] 樊继彩, 王姝婷, 黄希汇, 等. 食用油中 20 种邻苯二甲酸酯的超高效液相色谱-质谱联用法测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(5): 1063-1067.
FAN J C, WANG Z T, HUANG X H, et al. Determination of 20 phthalate acid esters in edible oil by UPLC-MS/MS[J]. Chin J Health Lab Technol, 2013, 23(5): 1063-1067.
- [19] 王斌, 梁伟龙, 林钦贤, 等. GC-MS 法测定广藿香油中塑化剂的含量[J]. 药学研究, 2021, 40(3): 167-170.
WANG B, LIANG W L, LIN Q X, et al. Determination of phthalic acid esters in patchouli oil by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Pharmaceutical Research, 2021, 40(3): 167-170.
- [20] 钱国平, 周洲, 张榴萍, 等. GPC-GC/MS 测定植物油中 18 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 粮食储藏, 2018, 47(6): 40-44.
QIAN G P, ZHOU Z, ZHANG L P, et al. Determination of 18 phthalate esters in vegetable oil by GPC-GC/MS[J]. Grain Storage, 2018, 47(6): 40-44.
- [21] 张明明, 孙远明, 杨艺超, 等. 高效液相色谱法测定食用油中邻苯二甲酸酯类污染物总量[J]. 中国油脂, 2012, 37(7):46-50.
ZHANG M M, LIU Y L, MA Y X, et al. Determination of total phthalates content in edible oil by HPLC[J]. China Oils and Fats, 2012, 37(7): 46-50.
- [22] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准, 食品中邻苯二甲酸酯的测定: GB 5009.271—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, State Food and Drug Administration. National standards for food safety. Determination of phthalate esters in foods:GB 5009.271—2016[S]. Bei Jing: China Standard Press, 2016.
- [23] 国家粮食局. 粮油检验植物油中邻苯二甲酸酯类化合物的测定: LS/T 6131—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
State Grain Administration. Grain and oil inspection. Determination of phthalate esters in vegetable oil: LS/T 6131—2018[S]. Bei Jing: China Standard Press, 2018.
- [24] 赵云霞, 蒋俊, 王祖翔, 等. GC-MS 同时测定油脂性的食品及食品添加剂中 16 种邻苯二甲酸酯类迁移物[J]. 分析实验室, 2012, 31(2): 95-100.
ZHAO Y X, JIANG J, WANG Z X, et al. Simultaneous determination of 16 phthalates migrants in oleaginous foods and food additives by GC-MS[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2012, 31(2): 95-100.
- [25] 朱海花, 徐强, 冯瑛, 等. GC-MS/M 同时测定杭白菊中 68 种农药残留[J]. 中国现代应用药学, 2018, 35(11): 1702-1708.
ZHU M H, XU Q, FENG Y, et al. Simultaneous determination of 68 pesticide residues in chrysanthemum morifolium by GC-MS/MS[J]. Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy, 2018, 35(11): 1702-1708.
- [26] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准, 食品接触材料及制品用添加剂使用标准: GB 9685—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National standards for food safety. National food safety standard-Standards for the use of additives for food contact materials and products: GB 9685—2016[S]. Bei Jing: China Standard Press, 2016. ㉞