

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2020.05.020

QuEChERS 气相色谱质谱法测定花生油中 17 种邻苯二甲酸酯类物质

高霞, 陈辉, 李玉秀, 李文君, 谭敏

- (1. 湖南新程检测有限公司, 湖南 株洲 412000;
2. 工业和信息化部电子第五研究所, 广东 广州 510000)

摘要: 建立一种花生油中邻苯二甲酸酯类化合物检测方法, 花生油样品以正己烷饱和乙腈提取, 经 25 mg 乙二胺-N-丙基硅烷 (PSA) 和 25 mg 十八烷基硅烷键合硅胶 (C18) 净化, GC-MS 选择离子监测 (SIM) 模式下检测, 外标法定量。17 种邻苯二甲酸酯类物质在 0.02~3.0 mg/L 浓度范围内呈良好线性, 相关系数 (r) 均在 0.999 以上, 检出限 (LOD) 在 0.01~0.02 mg/kg 之间, 定量限 (LQD) 在 0.03~0.05 mg/kg 之间, 加标回收率和精密度分别在 76.8%~108.4% 和 1.10%~5.18%。方法操作简单快捷、灵敏度高、准确性好, 可用于测定花生油中 17 种邻苯二甲酸酯类化合物。

关键词: QuEChERS; 气相色谱-质谱; 花生油; 邻苯二甲酸酯类

中图分类号: TS227 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2020)05-0138-06

Detection of 17 Phthalates in Peanut Oil by Advanced QuEChERS Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

GAO Xia, CHEN Hui, LI Yu-xiu, LI Wen-jun, TAN Min

- (1. Hunan Xincheng Testing Co., Ltd., Zhuzhou, Hnnan 412000, China;
2. The Fifth Electronics Research Institute of Ministry of Industry And Information Technology of The People's Republic of China, Guangzhou, Guangdong 510000, China)

Abstract: To establish a method for the determination of phthalic acid esters in Peanut oil, Peanut oil samples were extracted with n-hexane saturated acetonitrile, purified by 25 mg PSA and 25 mg C18 and detected by GC-MS selected ion monitoring (SIM) mode detection, external standard method quantitative. The standard solution of 17 phthalates showed a good linearity in the concentration range of 0.02~3.0 mg/L, and the correlation coefficient (r) is above 0.999, the detection limit (LOD) was 0.01 mg/kg to 0.02 mg/kg, and the quantitative limit (LQD) was 0.03 mg/kg to 0.05 mg/kg. the recovery of standard addition was 92.47% to 108.72%, and the relative standard deviation was 1.10% to 5.94%. The method is simple, rapid, sensitive and accurate. and can be used for the determination of 17 phthalates in Peanut oils.

Key words: QuEChERS; Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC/MS); peanut oils; phthalates

邻苯二甲酸酯, 又称酞酸酯, 缩写 PAEs, 作为一种塑料改良剂, 邻苯二甲酸酯广泛应用于玩具、食品包装材料、医用血袋和胶管、乙烯地板和壁纸、清洁剂、润滑油、个人护理用品等产品

中。研究表明, 邻苯二甲酸酯在人体和动物体内发挥着类似雌性激素的作用, 可干扰内分泌, 若长期食用可能引起生殖系统异常、甚至造成畸胎、癌症的危险^[1]。目前我国塑料瓶/桶装花生油广泛被人们食用, 邻苯二甲酸酯类塑化剂极易浸出和挥发到花生油中, 并通过存储期间与包装的接触及塑料包装的老化, 使花生油中的塑化剂不断积

收稿日期: 2020-03-04

作者简介: 高霞, 女, 1983 年出生, 硕士, 工程师, 研究方向为食品质量与安全。

累^[3-8], 因此, 检测花生油中 PAEs 具有重要意义。

目前 PAEs 检测方法主要有气相色谱法^[1-3]、液相色谱法^[1,4]、气相色谱-质谱法^[1,5-9]、气相色谱-串联质谱法^[1,10]和液相色谱-串联质谱法^[1,11]等。气相色谱和液相色谱仪器灵敏度较低, 方法检出限高; 气相色谱-质谱仪灵敏度高, 方法检出限低、选择性好、定量准确; 气相色谱-串联质谱和液相色谱串联质谱仪器设备价格昂贵, 仪器普及率低。前处理方法主要有凝胶色谱 (GPC)^[1,5]、固相萃取 (SPE)^[1,3,6-7]、QuEChERS^[8-9]等。GPC 仪器设备价格昂贵, 所用的溶剂纯度要求高, 用量大, 成本高, 不适合日常批量样品检测; 固相萃取操作过程复杂, 检测成本高; QuEChERS 方法与 GPC 和 SPE 方法相比, 具有快速 (quick)、简单 (easy)、廉价 (cheap)、有效 (effective)、可靠 (rugged)、安全 (safe) 等特点。

本研究以正己烷饱和乙腈提取、改进 QuEChERS 方法分离净化, 通过气相色谱-质谱联用仪检测花生油中 17 种邻苯二甲酸酯类物质。与常规方法相比, 本方法提高了检测效率, 经验证, 邻苯二甲酸酯类物质检出限低至 0.01 mg/kg, 定量限低至 0.03 mg/kg, 精密度低至 1.10%。本方法操作简单快捷、灵敏度高、准确性好, 可用以快速测定花生油中 17 种邻苯二甲酸酯类化合物。

1 材料与方 法

1.1 仪器设备

TSQ7000 气相色谱-质谱联用仪、TG-5MS 色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm): 美国 Thermo fisher 公司; VORTEX-6 涡旋混合器: 其林贝尔公司; H2050R 冷冻离心机: 长沙湘仪公司; FG-24 固相萃取仪、CM-24 圆形水浴氮吹仪: 广州丹安公司。

1.2 材料试剂

乙二胺-N-丙基硅烷 (PSA)、十八烷基硅烷键合硅胶 (C18): 美国 Supelco 公司;

16 种邻苯二甲酸酯混标 (1 000 mg/L, 溶剂为正己烷, 包括: 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 (DMEP)、邻苯二甲酸二-

4-甲基-2-戊基酯 (BMPP)、邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯 (DEEP)、邻苯二甲酸二正戊酯 (DPP)、邻苯二甲酸二己酯 (DHXP)、邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)、邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯 (DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)、邻苯二甲酸二-2-乙基己酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二苯酯 (DPhP)、邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)、邻苯二甲酸二壬酯 (DNP)): 上海安谱公司;

邻苯二甲酸二烯丙酯 (DAP, 98.3 %): 德国 Dr.E 公司;

乙腈 (色谱纯)、正己烷 (色谱纯): 美国 TEDIA 公司; 花生油样品 (塑料瓶装): 市售。

1.3 气相色谱-质谱条件

色谱条件: 进样口温度 300 °C; 不分流进样, 进样体积: 1 μL; 载气 (高纯氮气) 流速 1 mL/min; 程序升温: 初始温度 60 °C (保持 1 min), 以 20 °C/min 升至 220 °C (保持 1 min), 再以 5 °C/min 升至 250 °C (保持 1 min), 再以 20 °C/min 升至 280 °C (保持 10 min)。

质谱条件: 传输线温度 300 °C; 离子源温度 320 °C; 电离方式 EI; 电离能量 70 eV; 监测方式, SIM 模式; 溶剂延迟 6.5 min。

1.4 17 种邻苯二甲酸酯保留时间和特征离子

表 1 为采用 1.3 条件 SIM 模式下 17 种邻苯二甲酸酯保留时间和特征离子。

1.5 标准溶液的配制

1.5.1 邻苯二甲酸二烯丙酯 (DAP) 标准贮备液
称取适量 DAP, 以正己烷为溶剂配制浓度为 1 000 mg/L 的标准贮备液。

1.5.2 17 种邻苯二甲酸酯标准中间液

分别移取适量 16 种邻苯二甲酸酯混标和 DAP 标准贮备液, 以正己烷配制成浓度为 10 mg/L 的 17 种邻苯二甲酸酯标准中间液。

1.6 样品前处理

准确称取 0.5 g 混匀后的花生油样品于 10 mL 玻璃具塞离心管中, 加入 5 mL 正己烷饱和乙腈, 涡旋 5 min, 5 000 r/min 离心 5 min, 转移上清液于预先加入 25 mg PSA 和 25 mg C18 的离心管中, 涡旋 5 min, 10 000 r/min 离心 5 min, 取上清液于 40 °C 水浴中氮气吹干, 加入 2.0 mL 正己烷, 涡

表 1 17 种邻苯二甲酸酯保留时间和特征离子

序号	化合物	保留时间/min	定量离子/(m/z)	定性离子/(m/z)
1	邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	7.834	163	77,133,194
2	邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	8.699	149	105,177,222
3	邻苯二甲酸二烯丙酯 (DAP)	9.620	149	41,132,189
4	邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)	10.456	149	104,167,223
5	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	11.200	149	104,205,223
6	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 (DMEP)	11.530	149	59,104,176
7	邻苯二甲酸二-4-甲基-2-戊基酯 (BMPP)	12.282	149	85,167,251
8	邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯 (DEEP)	12.594	149	72,104,193
9	邻苯二甲酸二正戊酯 (DPP)	12.972	149	104,219,237
10	邻苯二甲酸二己酯 (DHXP)	15.096	149	104,233,251
11	邻苯二甲酸丁苯酯 (BBP)	15.258	149	91,104,206
12	邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯 (DBEP)	16.712	149	85,101,193
13	邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)	17.447	149	104,167,249
14	邻苯二甲酸二-2-乙基己酯 (DEHP)	17.646	149	113,167,279
15	邻苯二甲酸二苯酯 (DPhP)	17.763	225	77,104,153
16	邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)	19.304	149	104,261,279
17	邻苯二甲酸二壬酯 (DNP)	20.987	149	167,275,293

旋溶解,经 0.22 μm 微孔滤膜过滤,待气相色谱-质谱联用仪分析。

1.7 加标回收实验

向花生油样品中准确加入 17 种邻苯二甲酸酯标准中间液 (1.5.2) 适量,制备 3 个水平的添加样品,每个水平重复 6 次。添加水平分别为 0.5、1.0、5.0 mg/kg。按照 1.6 的方法处理样品,按照 1.3 的方法分析,外标法定量,扣除样品本底,计算加标回收率和相对标准偏差。

2 结果与分析

2.1 标准品、加标实验用样品及样品加标总离子流图

标准品、加标实验用样品及样品加标总离子流图分别见图 1~3。

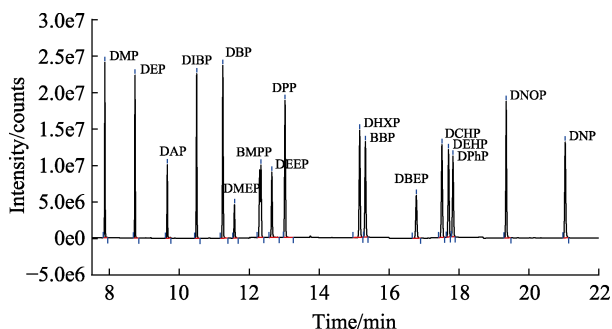


图 1 17 种邻苯二甲酸酯标准品总离子流色谱图

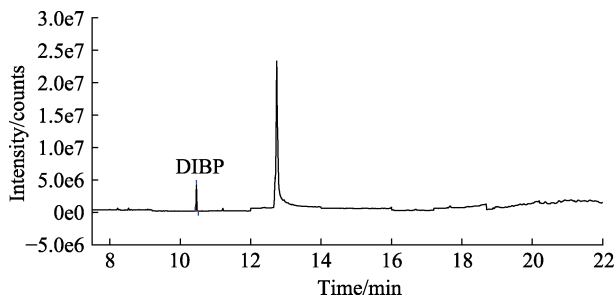


图 2 加标试验用样品总离子流色谱图

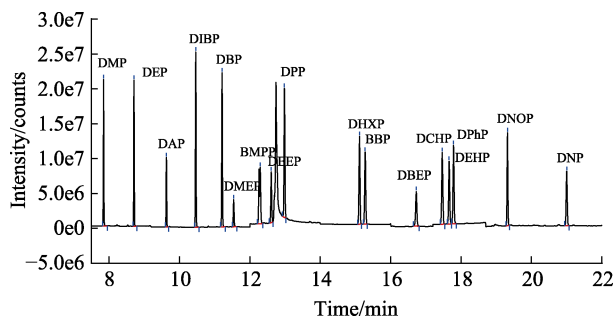


图 3 样品加标总离子流色谱图

2.2 QuEChERS 净化条件的优化

QuEChERS 常用吸附剂 PSA 可有效去除脂肪酸、有机酸、极性色素以及糖类干扰物,同时它也是很有用的螯合剂,C18 可除去非极性的干扰物如脂类、花青素、蜡质等,本研究使用 PSA 和 C18 两种吸附剂净化油脂样品,考察两种吸附剂用量对净化效果的影响。

2.2.1 PSA 用量的优化

考察 C18 用量为 25 mg, PSA 用量对净化效果的影响, 分别往 5 mL 预先加入 1.0 mg/kg 的 17 种邻苯二甲酸酯的油脂提取液中, 添加 5、10、25、50 和 100 mg PSA, 结果 (表 2) 表明, PSA 用量在 25 mg 以上时, 各邻苯二甲酸酯类加标回收率在 80%~110% 之间的比例最高, 均为 94%

以上, 考虑成本和净化效果, 确定 PSA 用量为 25 mg。

2.2.2 C18 用量的优化

考察 PSA 用量为 25 mg, C18 用量对净化效果的影响, 分别往 5 mL 预先加入 1.0 mg/kg 的 17 种邻苯二甲酸酯的油脂提取液中, 添加 2.5、5、10、25 和 50 mg C18, 结果 (表 3) 表明,

表 2 不同 PSA 用量对 17 种邻苯二甲酸酯加标回收率影响的统计结果 (n=3)

%

序号	化合物	加标回收率				
		PSA (5 mg)	PSA (10 mg)	PSA (25 mg)	PSA (50 mg)	PSA (100 mg)
1	DMP	75.1	82.9	88.4	85.6	82.8
2	DEP	129.3	117.4	108.2	104.6	106.8
3	DAP	58.4	69.7	76.9	78.3	77.8
4	DIBP	80.2	88.5	92.4	95.3	90.9
5	DBP	71.8	80.5	87.7	92.9	91.6
6	DMEP	123.2	116.5	108.3	106.3	105.4
7	BMPP	110.4	105.2	101.4	104.2	98.5
8	DEEP	90.5	94.8	93.2	95.7	98.1
9	DPP	82.3	85.2	89.4	93.6	94.8
10	DHXP	73.4	83.8	89.1	91.4	92.3
11	BBP	117.5	107.3	101.4	103.2	100.9
12	DBEP	107.5	105.8	102.3	100.9	101.6
13	DCHP	87.1	92.4	95.1	96.2	97.1
14	DEHP	75.3	79.8	83.1	85.2	84.5
15	DPhP	123.5	113.4	106.2	104.6	105.3
16	DNOP	85.2	89.3	93.1	95.2	96.1
17	DNP	80.1	85.3	88.4	90.2	91.6

表 3 不同 C18 用量对 17 种邻苯二甲酸酯加标回收率影响的统计结果 (n=3)

%

序号	化合物	加标回收率				
		C18 (2.5 mg)	C18 (5 mg)	C18 (10 mg)	C18 (25 mg)	C18 (50 mg)
1	DMP	68.4	75.8	80.4	88.4	89.4
2	DEP	120.1	115.6	111.5	108.2	106.3
3	DAP	62.5	70.4	75.7	76.9	79.2
4	DIBP	82.6	87.1	91.2	92.4	95.4
5	DBP	74.9	81.8	84.6	87.7	90.3
6	DMEP	128.4	121.6	114.9	108.3	107.8
7	BMPP	121.3	107.1	103.6	101.4	100.9
8	DEEP	82.0	85.1	88.5	93.2	94.0
9	DPP	80.7	82.8	84.9	89.4	90.5
10	DHXP	69.9	78.1	85.0	89.1	93.6
11	BBP	114.8	109.7	104.2	101.4	101.7
12	DBEP	81.6	91.3	97.7	102.3	99.5
13	DCHP	78.5	83.8	89.6	95.1	98.9
14	DEHP	66.8	72.3	78.4	83.1	85.2
15	DPhP	128.3	119.5	110.8	106.2	104.1
16	DNOP	71.9	81.4	88.7	93.1	95.0
17	DNP	80.9	76.1	83.2	88.4	90.5

C18 用量在 25 mg 以上时, 各邻苯二甲酸酯类加标回收率在 80%~110%之间的比例最高, 均为 94%以上, 考虑成本和净化效果, 确定 C18 用量为 25 mg。

2.3 方法的线性范围、检出限和定量限

分别移取 17 种邻苯二甲酸酯标准中间液 (1.5.2) 适量, 以正己烷配制成浓度为 0.0、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、1.50、3.00 mg/L 的标准系列工作液, 建立 17 种邻苯二甲酸酯标准曲线, 同时按 3 倍信噪比 (S/N) 和 10 倍信噪比

(S/N) 计算方法的检出限和定量限, 各邻苯二甲酸酯的线性回归方程、相关系数、检出限和定量限见表 4。

2.4 加标回收率和精密度

分别往花生油样品中添加 3 个浓度水平 (0.5、1.0、5.0 mg/kg) 的 17 种邻苯二甲酸酯混合标准工作液, 每个添加浓度重复测定 6 次, 计算添加回收率和测定结果的相对标准偏差。17 种邻苯二甲酸酯加标回收率和精密度分别在 76.8%~108.4%和 1.10%~5.18%, 结果见表 5。

表 4 17 种邻苯二甲酸酯回归方程、相关系数、检出限和定量限

序号	化合物	回归方程	相关系数/r	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
1	DMP	$Y=412\ 756 X-12\ 522$	0.999 5	0.01	0.03
2	DEP	$Y=381\ 870 X-14\ 199$	0.999 5	0.01	0.03
3	DAP	$Y=148\ 885 X-6\ 870$	0.999 5	0.01	0.03
4	DIBP	$Y=422\ 872 X-16\ 151$	0.999 6	0.01	0.03
5	DBP	$Y=472\ 265 X-22\ 273$	0.999 5	0.02	0.05
6	DMEP	$Y=101\ 727 X-2\ 991$	0.999 3	0.01	0.03
7	BMPP	$Y=335\ 124 X-11\ 619$	0.999 5	0.01	0.03
8	DEEP	$Y=172\ 409 X-5\ 408$	0.999 3	0.02	0.05
9	DPP	$Y=442\ 652 X-25\ 957$	0.999 2	0.01	0.03
10	DHXP	$Y=288\ 199 X-18\ 797$	0.999 5	0.01	0.03
11	BBP	$Y=246\ 946 X-15\ 729$	0.999 5	0.01	0.03
12	DBEP	$Y=95\ 368 X-7\ 621$	0.999 6	0.02	0.05
13	DCHP	$Y=248\ 477 X-11\ 922$	0.999 3	0.02	0.05
14	DEHP	$Y=219\ 617 X-11\ 604$	0.999 6	0.02	0.05
15	DPhP	$Y=321\ 292 X-17\ 100$	0.999 7	0.01	0.03
16	DNOP	$Y=179\ 966 X-10\ 636$	0.999 2	0.01	0.03
17	DNP	$Y=111\ 537 X-5\ 710$	0.999 3	0.01	0.03

表 5 17 种邻苯二甲酸酯加标回收率和精密度

%

序号	化合物	加标量/(0.5 mg/kg)		加标量/(1.0 mg/kg)		加标量/(5.0 mg/kg)	
		平均回收率(n=6)	精密度(n=6)	平均回收率(n=6)	精密度(n=6)	平均回收率(n=6)	精密度(n=6)
1	DMP	86.2	2.50	90.4	1.52	101.4	4.06
2	DEP	108.4	2.63	105.2	1.19	102.7	3.40
3	DAP	76.8	2.02	81.1	1.84	86.5	2.64
4	DIBP	91.6	1.89	93.0	3.04	98.7	1.41
5	DBP	87.2	1.10	90.6	2.53	95.1	3.33
6	DMEP	103.7	2.64	105.5	3.94	102.4	2.94
7	BMPP	103.7	4.52	100.3	2.64	100.7	2.59
8	DEEP	92.5	5.18	94.9	3.67	98.7	3.37
9	DPP	88.5	3.35	91.2	3.00	97.2	1.43
10	DHXP	89.6	3.98	92.6	1.47	96.8	1.93
11	BBP	106.0	1.82	100.6	3.17	100.7	2.33

续表 5

序号	化合物	加标量/(0.5 mg/kg)		加标量/(1.0 mg/kg)		加标量/(5.0 mg/kg)	
		平均回收率(n=6)	精密度(n=6)	平均回收率(n=6)	精密度(n=6)	平均回收率(n=6)	精密度(n=6)
12	DBEP	106.9	4.00	101.5	3.72	101.9	3.17
13	DCHP	93.3	3.56	97.1	2.79	98.9	1.56
14	DEHP	82.3	2.09	85.9	3.36	92.9	3.15
15	DPhP	104.2	3.01	105.2	3.37	100.5	3.97
16	DNOP	91.3	2.23	95.0	2.32	97.9	2.37
17	DNP	85.8	3.79	90.7	3.84	97.1	1.62

2.5 市售花生油样品测试

采用建立的方法对某市售花生油样品进行测试,市售花生油样品总离子流图见图 4,检测结果见表 6。

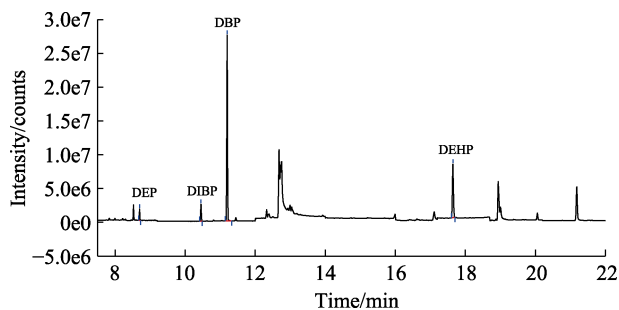


图 4 市售花生油样品总离子流色谱图

表 6 市售花生油样品检测结果 mg/kg

序号	化合物	检测结果
1	DEP	0.23
2	DIBP	0.39
3	DBP	5.41
4	DEHP	2.67

3 结论

花生油中邻苯二甲酸酯类化合物可以以正己烷饱和乙腈提取,改进的 QuEChERS 方法净化,气相色谱-质谱联用仪检测。

此方法检测花生油中 DMP、DEP、DIBP、DBP、DMEP、BMPP、DEEP、DPP、DHXP、BBP、DBEP、DCHP、DEHP、DPhP、DNOP、DNP 和 DAP17 种邻苯二甲酸酯类化合物混合标准溶液在 0.02~3.0 mg/L 浓度范围内各化合物相关系数 (r) 在 0.999 以上,检出限 (LOD) 在 0.01~0.02 mg/kg 之间,定量限 (LQD) 在 0.03~0.05 mg/kg 之间。

DMP、DEP、DIBP、DBP、DMEP、BMPP、

DEEP、DPP、DHXP、BBP、DBEP、DCHP、DEHP、DPhP、DNOP、DNP 和 DAP17 种邻苯二甲酸酯类化合物在花生油样品中添加水平为 0.5、1.0 和 5.0 mg/kg 时,平均加标回收率和精密度分别在 76.8%~108.4% 和 1.10%~5.18% 范围内,方法回收率好、重现性稳定。

本方法可快速、准确测定花生油中 17 种邻苯二甲酸酯类化合物。

参考文献:

- [1] 徐蓉蓉. 食用油中邻苯二甲酸酯检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(10): 3944-3949.
- [2] 杨艺超, 张明明, 孙远明, 等. 食用油中邻苯二甲酸酯的污染现状及安全评价[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(11): 110-113.
- [3] 李康雄, 钟海雁, 罗凡, 等. 油茶籽油中邻苯二甲酸酯的气相色谱分析方法建立及应用[J]. 中国油脂, 2016, 41(1): 56-59.
- [4] 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.
- [5] 吴雪, 董海峰, 汤焯, 等. 凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱法测定食用油中 8 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 中国油脂, 2016, 41(5): 53-55.
- [6] 李永波, 邹柯婷, 秦国富, 等. 菜籽油及其塑料油桶中邻苯二甲酸酯类塑化剂含量检测分析[J]. 粮食与油脂, 2016, 29(9): 60-63.
- [7] 邹柯婷, 秦国富, 李永波. 市售菜籽油中 16 种邻苯二甲酸酯类塑化剂的含量监测分析[J]. 中国油脂, 2016, 41(8): 62-65.
- [8] 董蔚, 郭凯, 李贺贺. QuEChERS-GC-MS 联用法检测大麦中 14 种邻苯二甲酸酯类塑化剂及基质效应的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(24): 156-163.
- [9] 孙啸涛, 刘淼, 曾凤鸣. QuEChERS 结合 GC-MS 法快速检测酿酒玉米中 14 种邻苯二甲酸酯类塑化剂[J]. 食品工业科技, 2018, 39(8): 199-209.
- [10] 丁春瑞, 赵建勇. GPC-GC-MS /MS 测定植物油中邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 中国油脂, 2016, 41(1): 64-67.
- [11] 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. 