

固相萃取-气相色谱-质谱法测定食品中 23 种邻苯二甲酸酯

郑向华¹, 林立毅¹, 方恩华¹, 黄永辉², 周 爽¹,
周 昱¹, 郑小严², 徐敦明^{1*}

(1. 厦门出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 福建 厦门 361026;

2. 福建省产品质量检验研究院, 福建 福州 350002)

摘要: 建立了同时检测食品中 23 种邻苯二甲酸酯类化合物的固相萃取-气相色谱-质谱(GC-MS)分析方法。样品经正己烷或乙腈提取、玻璃 ProElut PSA 固相萃取柱净化, GC-MS 选择离子监测模式(SIM)测定。考察了不同种类食品的提取、净化方法。23 种邻苯二甲酸酯的线性范围除邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)为 0.5~5 mg/L 外, 其余均为 0.05~5 mg/L, 相关系数(r)除 DIDP 外均大于 0.99。方法的检出限(信噪比为 3)为 0.005~0.05 mg/kg, 定量限(信噪比为 10)为 0.02~0.2 mg/kg。在 10 种食品基质中 3 个加标水平的平均回收率为 77%~112%, 相对标准偏差(RSD, $n=6$)为 4.1%~12.5%。该方法稳定、可靠, 操作简单, 适用于食品中邻苯二甲酸酯类化合物的检测与确证。

关键词: 固相萃取; 气相色谱-质谱; 邻苯二甲酸酯; 增塑剂; 食品

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-8713(2012)01-0027-06

Determination of 23 phthalate esters in food by solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry

ZHENG Xianghua¹, LIN Liyi¹, FANG Enhua¹, HUANG Yonghui², ZHOU Shuang¹,
ZHOU Yu¹, ZHENG Xiaoyan², XU Dunming^{1*}

(1. Inspection and Quarantine Technology Center, Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361026, China; 2. Fujian Inspection and Research Institute for Product Quality, Fuzhou 350002, China)

Abstract: A method for the simultaneous determination of 23 phthalate esters in food samples by solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (SPE-GC-MS) was developed and evaluated. The samples were extracted with hexane or acetonitrile, and cleaned up with a glass ProElut PSA SPE column. The identification and quantification were performed by GC-MS in selected ion monitoring (SIM) mode. The extraction processes of different foods were investigated. The calibration curves of phthalate esters showed good linearity in the range of 0.05–5 mg/L (0.5–5 mg/L for diisononyl phthalate (DINP), diisodecyl-phthalate (DIDP)) with the correlation coefficients (r) between 0.984 8 and 0.999 6. The limits of detection of phthalate esters in food samples ranged from 0.005 to 0.05 mg/kg ($S/N=3$) and the limits of quantification ranged from 0.02 to 0.2 mg/kg ($S/N=10$). The average recoveries of 23 analytes spiked in 10 kinds of food matrices ranged from 77% to 112% with the relative standard deviations (RSDs, $n=6$) of 4.1%–12.5%. The method is suitable for the determination of 23 phthalate esters simultaneously in foodstuffs with easy operation, high accuracy and precision.

Key words: solid-phase extraction (SPE); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); phthalate esters (PAEs); plasticizer; foods

* 通讯联系人: 徐敦明, 博士, 高级工程师, 主要从事食品安全分析。Tel: (0592) 3269935, E-mail: xudm@xmciq.gov.cn.

基金项目: 国家质检总局行业标准制修订计划项目(2011B341J)和厦门出入境检验检疫局科技项目(2011XK005)。

收稿日期: 2011-08-15

邻苯二甲酸酯(PAEs),又称酞酸酯,是一类能起到软化作用的化学品,它被普遍应用于玩具、食品包装、乙烯地板、壁纸、清洁剂、指甲油、喷雾剂、洗发水和沐浴液等数百种产品中^[1]。近年来的研究表明^[2],PAEs具有雌激素的特征及抗雄激素生物效应,可通过饮水、进食、皮肤接触和呼吸等途径进入人体,会干扰人体正常的内分泌功能,引起内分泌系统紊乱,在体内长期积累会导致畸形、癌变和突变。这类化合物已成为全球性的主要环境有机污染物。目前美国、欧盟已针对邻苯二甲酸酯类化合物制定相关法规及限量标准,以减少邻苯二甲酸酯类化合物对人体造成进一步的危害。2011年5月台湾地区发生“起云剂”事件后,我国卫生部紧急发布公告,将塑化剂邻苯二甲酸酯类物质列入食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用食品添加剂名单,这意味着塑化剂将作为卫生监管部门今后的监督管理重点之一。

目前有关PAEs测定方法主要有气相色谱法^[3-5]、高效液相色谱法^[6-8]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[9-14]、气相色谱-串联质谱法^[15]、液相色谱-质谱法^[16,17]、液相色谱-串联质谱法^[18,19]等,分析的基质主要集中在环境基体^[17,20]、塑料材料及制品中^[13,14]、食品中肉制品^[7,10]、乳品^[8,11,19]、白酒^[12]、蔬菜^[16]等有少量报道,但研究的基体比较单一,而涉及多种食品基质的少数研究^[9,18]最多也只考察了15种PAEs。本文以包含目前国际上关注度较高的邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二烯丙酯的23种PAEs为目标物,建立了食品中PAEs的GC-MS分离和检测方法,方法稳定、可靠,可满足食品中邻苯二甲酸酯类化合物的检测与确证的需要。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

Varian320气相色谱-质谱联用仪(美国Varian公司);配电子轰击离子源(EI);离心机(上海安亭科学仪器厂);氮吹仪、振荡器、超声提取器等。

23种邻苯二甲酸酯标准品(纯度均在95%以上):邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二异丙酯(DIPrP)、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、邻苯二甲酸二丙酯(DPrP)、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)、

邻苯二甲酸二异戊酯(DIPP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二庚酯(DHP)、邻苯二甲酸二苯酯(二苯酯、DPhP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP),均购自Dr. Ehrensterfer公司;ProElut PSA玻璃固相萃取柱(1g,6mL,迪马公司)。

实验用水均为全玻璃重蒸馏水,试剂均为重蒸馏分析纯或色谱纯,储存于玻璃瓶中。所用玻璃器皿洗净后,用去离子水淋洗3次,于丙酮中浸泡1h,在200℃下烘干2h,冷却至室温备用。

番石榴汁、固体乳酸菌饮料、调味精粉、葡萄果冻、柠檬香精、水果酥、柚子酱、鸡蛋面、食用橄榄油、木瓜牛奶等供试样样品均为厦门口岸送检样品。

1.2 标准工作液的配制

分别称取适量PAEs标准品100mg(精确至0.1mg),用正己烷溶解并定容于100mL容量瓶中,配制成1000mg/L的标准储备液,于4℃冰箱中避光保存。使用前根据需要将标准储备液用正己烷稀释至所需浓度,配制系列标准溶液。

1.3 样品提取方法

1.3.1 液体试样

不易乳化液体试样:称取混合均匀的液体试样5.0g(精确到0.01g)(含有二氧化碳气体的先除去二氧化碳)于25mL具塞磨口玻璃试管中,加入氯化钠至水相饱和,加入5.0mL正己烷,涡旋1min,4000r/min离心2min,取上清液于另一洁净玻璃管中,氮吹浓缩至近干,加入2.0mL正己烷,混匀待净化。

易乳化液体试样:称取混合均匀的液体试样5.0g(精确到0.01g)(含有二氧化碳气体的先除去二氧化碳)于25mL具塞磨口玻璃试管中,加10mL乙腈,涡旋1min,4000r/min离心2min,取上清液到一洁净的25mL玻璃离心管中,加入氯化钠至水相饱和,涡旋1min,静置或离心分层,取乙腈层到另一洁净玻璃管中,氮吹浓缩至近干,加入2.0mL正己烷,混匀待净化。

1.3.2 不含油脂的固体或半固体试样

称取混合均匀固体或半固体试样5.0g(精确到0.01g)于50mL具塞磨口玻璃试管中,加水10

mL(视试样水分含量,可适当调整加水量),加入氯化钠至水相饱和,加入 10.0 mL 乙腈,涡旋 1 min,超声提取 20 min,4 000 r/min 离心 2 min,收集上清液。重复提取一次,合并上清液。将提取液氮吹至近干,加入 2.0 mL 正己烷,混匀待净化。

1.3.3 含油脂的试样

准确称取混合均匀试样 1.0 g(精确到 0.01 g)于 25 mL 具塞磨口玻璃试管中,加入 2 mL 正己烷和 10 mL 乙腈,涡旋混合 2 min,4 000 r/min 离心 2 min,分层,取出乙腈层。以 10 mL 乙腈重复提取样品一次,合并两次提取液,氮吹至近干,加入 2.0 mL 正己烷,混匀待净化。

1.4 净化

玻璃 PSA 固相萃取柱依次用 5 mL 丙酮、5 mL 正己烷活化后,加入待净化液,流速控制在 1 mL/min 内,收集流出液;再依次加入 5 mL 正己烷、5 mL 4% 丙酮-正己烷溶液,收集流出液,合并两次收集的流出液,于 40 °C 氮吹至近干,用正己烷定容至 1 mL,供 GC-MS 分析。

1.5 GC-MS 条件

1.5.1 GC 条件

载气:氮气(纯度 99.99%),TG-5MS 石英毛细管柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度:280 °C;进样量:1.0 μL,不分流进样;流量:1.5 mL/min,恒流;升温程序:初始温度为 60 °C,保持 1 min,以 20 °C/min 升温至 220 °C,保持 1 min,以 5 °C/min 升温至 300 °C,保持 30 min。

1.5.2 MS 条件

EI 源,电子加速电压 70 eV;离子源温度 230 °C;传输线温度 280 °C;溶剂延迟 10 min,选择离子监测模式(SIM),23 种邻苯二甲酸酯类化合物的保留时间、特征离子见表 1。

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择

邻苯二甲酸酯难溶于水,但溶于大多有机溶剂。本研究比较了实验室较为常用的甲醇、乙腈、丙酮和正己烷作为提取剂的提取效果,结果表明,丙酮提取效果较差;甲醇提取效果好,但其与水互溶,难以浓缩;正己烷与乙腈的提取效果不存在显著差异,均可满足分析要求,但正己烷不溶于水,与水易分层,而乙腈具有较好的除脂及沉降蛋白的作用,因此选择正己烷或乙腈作为提取溶剂,处理样品时根据不同的样品基体进行选择。

实验表明,提取含油脂试样时,仅用乙腈提取,

表 1 23 种邻苯二甲酸酯类化合物的保留时间和特征离子

Table 1 Retention times and characteristic ions of 23 phthalate esters

No.	PAE	Retention time/min	Characteristic ion (<i>m/z</i>)
1	DMP	11.07	163 [*] , 77, 135, 194
2	DEP	13.78	149 [*] , 121, 177, 222
3	DIPrP	15.12	149 [*] , 167, 209, 105
4	DAP	17.37	149 [*] , 76, 132, 189
5	DPrP	17.99	149 [*] , 76, 191, 209
6	DIBP	20.30	149 [*] , 167, 205, 223
7	DBP	22.74	149 [*] , 121, 205, 223
8	DMEP	23.75	59 [*] , 104, 149, 207
9	DIPP	25.73	85 [*] , 69, 149, 167
10	BMPP	25.81	149 [*] , 85, 104, 167
11	DEEP	26.91	72 [*] , 149, 104, 176
12	DPP	27.94	149 [*] , 104, 219, 237
13	DHXP	32.30	149 [*] , 76, 104, 251
14	BBP	32.56	149 [*] , 91, 104, 206
15	DBEP	34.80	149 [*] , 85, 101, 193
16	DCHP	35.91	149 [*] , 104, 167, 249
17	DEHP	36.10	167 [*] , 104, 149, 279
18	DHP	36.16	265 [*] , 104, 247, 149
19	DPhP	36.57	225 [*] , 77, 104, 153
20	DNOP	40.86	279 [*] , 149, 167, 261
21	DINP	43.56	293 [*] , 127, 149, 167
22	DIDP	45.73	307 [*] , 141, 149, 167
23	DNP	45.95	293 [*] , 149, 167, 85

* quantitative ion. DMP: dimethyl phthalate; DEP: diethyl phthalate; DIPrP: diisopropyl phthalate; DAP: diallyl phthalate; DPrP: dipropyl phthalate; DIBP: diisobutyl phthalate; DBP: dibutyl phthalate; DMEP: bis(2-methoxyethyl) phthalate; DIPP: di-iso-amyl phthalate; BMPP: bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate; DEEP: bis(2-ethoxyethyl) phthalate; DPP: dipentyl phthalate; DHXP: dihexyl phthalate; BBP: benzyl butyl phthalate; DBEP: bis(2-*n*-butoxyethyl) phthalate; DCHP: dicyclohexyl phthalate; DEHP: bis(2-ethylhexyl) phthalate; DHP: di-*n*-heptyl phthalate; DPhP: diphenyl phthalate; DNOP: di-*n*-octyl phthalate; DINP: diisononyl phthalate; DIDP: diisodecyl phthalate; DNP: dinonyl phthalate.

氮气吹干后仍会有少量油脂溶出,给后续净化带来麻烦;而采用正己烷和乙腈混合溶剂提取时,由于正己烷溶脂能力强,经振荡提取后油脂分配在正己烷层,而待测组分则大部分分配在乙腈层,取乙腈层吹干后,几乎没油脂析出,有效地避免了油脂对后续净化的干扰。

2.2 固相萃取条件的选择

2.2.1 固相萃取柱的选择

食品中的脂肪及色素可被提取剂同时萃取,若不净化将严重干扰测定,乙二胺-*N*-丙基硅烷(PSA)固相材料同时含有伯胺和仲胺基团,可通过弱阴离子交换或极性作用去除食品中的脂肪酸、其他有机酸、糖及色素^[9,10]。本文考察了 ProElut PSA 柱分别与 Sep-pak C₁₈ 柱及 Envi-Carb 石墨化碳柱串联的净化方法,实验表明石墨化碳柱对邻苯二甲酸酯

吸附强,加标回收率几乎为零;而 C_{18} 柱则对 DHP、DPhP、DNOP、DINP、DIDP 和 DNP 6 种被测物吸附较强,其加标回收率均小于 50%,因此选择仅使用 PSA 萃取柱。实验表明仅用 PSA 小柱也能实现净化目的。

考察了不同公司的多种 PSA 小柱,结果显示塑料外壳的 PSA 小柱均检出不同浓度的 DEHP 本底(本底值在 0.05 mg/L 与 0.2 mg/L 之间),给 DEHP 的定量带来影响,因此选用玻璃的 ProElut PSA 柱。

2.2.2 洗脱条件的选择

净化过程中发现不同洗脱溶剂的净化效率差别较大。分别比较了乙酸乙酯、正己烷、甲醇、乙腈、正己烷-4% 丙酮混合溶剂的净化效果,结果表明正己烷、甲醇、乙腈的洗脱效率不高,回收率低;乙酸乙酯

洗脱效率高,但亦容易洗脱油脂类杂质;而先采用 5 mL 正己烷,再用 5 mL 正己烷-4% 丙酮混合溶剂淋洗既能有效去除杂质干扰,又能保证待测物回收率。

2.3 色谱条件的选择

PAEs 是一类极性较弱的化合物,含有苯环,色谱柱应选用非极性或弱极性的固定相。实验表明非极性的 TG-5MS 型毛细管柱在适当条件下对 23 种 PAEs 均有很好的响应和分离度,故将其作为试验用色谱柱。在选定的色谱条件下大部分组分能得到很好的分离,见图 1。DINP、DIDP 各自含有多种同分异构体,沸程较宽,其色谱图由出现在一定范围内的一系列色谱峰组成,呈现出“五指峰”的峰形。DINP 与 DNOP 和 DIDP 有部分重叠,但分别提取 279、293 和 307 作为 DNOP、DINP 和 DIDP 的定量离子就可以很好地将 3 个组分区分、定量,见图 2。

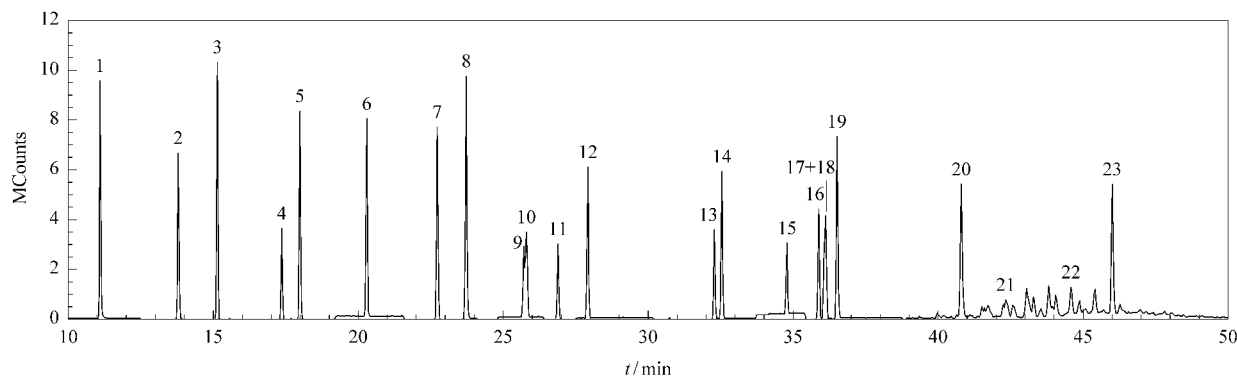


图 1 23 种邻苯二甲酸酯的选择离子监测色谱图

Fig. 1 SIM chromatogram of 23 phthalate esters

For peak identifications, see Table 1.

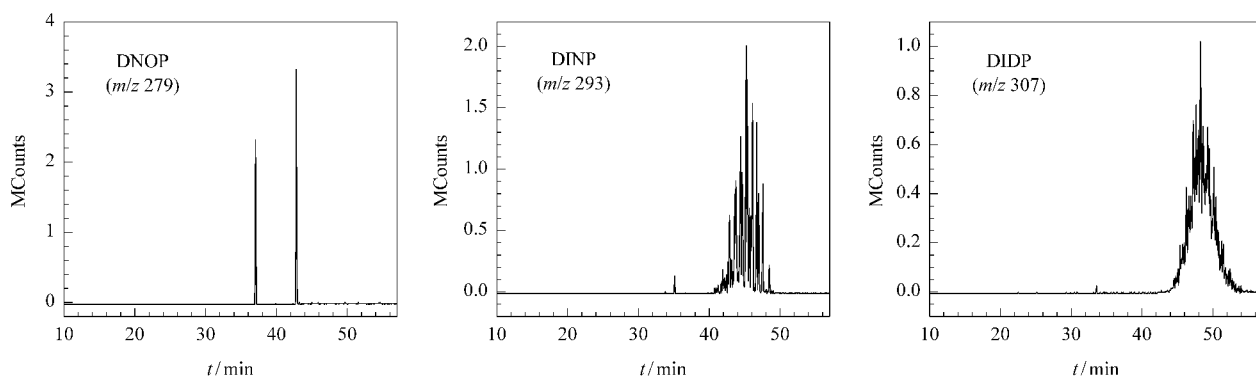


图 2 DNOP、DINP 和 DIDP 的提取离子色谱图

Fig. 2 Extracted ion chromatograms of DNOP, DINP and DIDP

2.4 方法的线性范围和检出限

本研究采用外标法进行定量,以各目标化合物的质量浓度为横坐标,响应值的峰面积为纵坐标建立标准曲线,线性范围、回归方程及相关系数见表 2。除 DIDP 外线性相关系数均高于 0.99。在基体中

进行添加回收试验,在优化的色谱条件下,按信噪比 (S/N) 为 3 计算方法的检出限 (LOD),按 S/N 为 10 计算方法的定量限 (LOQ),方法的 LOD 和 LOQ 分别为 0.005 ~ 0.05 mg/kg 及 0.02 ~ 0.2 mg/kg (见表 2)。

表 2 23 种 PAEs 的线性范围、回归方程、相关系数、检出限和定量限
Table 2 Linear ranges , linear equations , correlation coefficients (*r*) , limits of detection (LODs) and limits of quantitation (LOQs) of 23 PAEs

PAE	Linear range/(mg/L)	Linear equation	<i>r</i>	LOD/(mg/kg)	LOQ/(mg/kg)
DMP	0.05 – 5	$y = 213.8x - 1.239$	0.9950	0.005	0.02
DEP	0.05 – 5	$y = 15980x - 3.491$	0.9961	0.009	0.03
DIPrP	0.05 – 5	$y = 2503x + 1.965$	0.9960	0.006	0.02
DAP	0.05 – 5	$y = 100.4x - 2.271$	0.9968	0.017	0.06
DPrP	0.05 – 5	$y = 2265x - 2.705$	0.9973	0.007	0.03
DIBP	0.05 – 5	$y = 2372x + 3.765$	0.9969	0.011	0.04
DBP	0.05 – 5	$y = 237.6x - 1.185$	0.9982	0.011	0.04
DMEP	0.05 – 5	$y = 328.6x - 2.789$	0.9973	0.010	0.04
DIPP	0.05 – 5	$y = 77.65x - 1.765$	0.9956	0.011	0.04
BMPP	0.05 – 5	$y = 100.4x - 5.112$	0.9979	0.011	0.04
DEEP	0.05 – 5	$y = 98.89x - 2.143$	0.9996	0.007	0.03
DPP	0.05 – 5	$y = 200.8x - 1.224$	0.9992	0.012	0.04
DHXP	0.05 – 5	$y = 1096x + 5.324$	0.9959	0.008	0.03
BBP	0.05 – 5	$y = 1912x - 5.100$	0.9965	0.007	0.03
DBEP	0.05 – 5	$y = 84.54x + 1.065$	0.9938	0.005	0.02
DCHP	0.05 – 5	$y = 2142x - 8.373$	0.9982	0.009	0.03
DEHP	0.05 – 5	$y = 3001x + 5.877$	0.9973	0.010	0.04
DHP	0.05 – 5	$y = 1577x - 7.844$	0.9977	0.011	0.04
DPhP	0.05 – 5	$y = 260.7x - 2.724$	0.9968	0.012	0.04
DNOP	0.05 – 5	$y = 2435x + 9.032$	0.9978	0.011	0.04
DINP	0.5 – 5	$y = 9.980x - 5.366$	0.9939	0.044	0.2
DIDP	0.5 – 5	$y = 1.425x - 1.053$	0.9848	0.050	0.2
DNP	0.05 – 5	$y = 1928x - 2.173$	0.9987	0.005	0.02

x: mass concentration of PAE ,mg/L; *y*: peak area of PAE. LOD: *S*/*N* =3; LOQ: *S*/*N* =10.

2.5 方法的精密度和准确度

为验证方法的准确度 ,对番石榴汁、固体乳酸菌饮料、调味精粉、葡萄果冻、柠檬香精、水果酥、柚子酱、鸡蛋面、食用橄榄油、木瓜牛奶 10 种食品基质进行了加标回收试验 ,其中 DINP 和 DIDP 的加标水平为 0.5、1.0、2.0 mg/kg ,其余 PAEs 的加标水平

为 0.05、0.1、1.0 mg/kg。按照 1.3 节、1.4 节前处理方法进行处理 ,每一水平分别做 6 份平行试验 ,计算平均回收率和相对标准偏差(RSD) 。结果表明 23 种分析物的加标回收率范围为 77%~112% ,相对标准偏差为 4.1%~12.5% ,其精密度和准确度满足分析要求。食用橄榄油的加标回收试验结果见表 3。

表 3 橄榄油中 23 种 PAEs 的加标回收率及相对标准偏差(*n* =6)
Table 3 Spiked recoveries and relative standard deviations (RSDs) of 23 PAEs in olive oil (*n* =6)

Compound	Spiked/(mg/kg)	Found/(mg/kg)	Recovery/ %	RSD/ %	Compound	Spiked/(mg/kg)	Found/(mg/kg)	Recovery/ %	RSD/ %
DMP	0.05	0.0421	84.2	6.5	DBP	0.05	0.0559	111.8	9.4
	0.1	0.0833	83.3	7.7		0.1	0.0926	92.6	8.8
	1.0	0.953	95.3	8.5		1.0	0.977	97.7	10.2
DEP	0.05	0.0442	88.4	8.6	DIPP	0.05	0.0501	100.2	8.5
	0.1	0.0952	95.2	9.3		0.1	0.0898	89.8	10.1
	1.0	0.864	86.4	9.4		1.0	1.012	101.2	8.1
DIPrP	0.05	0.0488	97.6	7.6	DMEP	0.05	0.0544	108.8	8.2
	0.1	0.0964	96.4	8.4		0.1	0.0859	85.9	6.8
	1.0	0.922	92.2	9.5		1.0	1.044	104.4	6.2
DAP	0.05	0.0509	101.8	9.5	BMPP	0.05	0.0527	105.4	8.6
	0.1	0.0883	88.3	9.3		0.1	0.0987	98.7	7.1
	1.0	0.922	92.2	8.8		1.0	1.055	105.5	9.2
DPrP	0.05	0.0413	82.6	8.1	DEEP	0.05	0.0468	93.6	8.4
	0.1	0.0892	89.2	6.5		0.1	0.0897	89.7	6.6
	1.0	0.965	96.5	6.4		1.0	1.014	101.4	6.5
DIBP	0.05	0.0533	106.6	9.2	DPP	0.05	0.0541	108.2	7.2
	0.1	0.0983	98.3	9.5		0.1	0.0929	92.9	7.6
	1.0	0.945	94.5	8.1		1.0	0.988	98.8	9.5

表 3 (续)
Table 3 (Continued)

Compound	Spiked / (mg/kg)	Found / (mg/kg)	Recovery / %	RSD / %	Compound	Spiked / (mg/kg)	Found / (mg/kg)	Recovery / %	RSD / %
DHXP	0.05	0.0458	91.6	9.1	DPhP	0.05	0.0421	84.2	7.3
	0.1	0.0987	98.7	6.8		0.1	0.0999	99.9	7.7
	1.0	0.911	91.1	8.4		1.0	0.919	91.9	8.9
BBP	0.05	0.0547	109.4	9.5	DNOP	0.05	0.0502	100.4	9.8
	0.1	0.1021	102.1	9.4		0.1	0.0958	95.8	7.5
	1.0	1.011	101.1	8.7		1	0.991	99.1	6.8
DBEP	0.05	0.0448	89.6	8.1	DINP	0.5	0.524	104.8	7.6
	0.1	0.0987	98.7	9.2		1.0	0.989	98.9	9.1
	1.0	0.968	96.8	6.4		2.0	1.87	93.5	7.4
DCHP	0.05	0.0532	106.4	8.4	DIDP	0.5	0.427	85.4	8.9
	0.1	0.0989	98.9	8.7		1.0	0.898	89.8	8.1
	1.0	1.082	108.2	9.3		2.0	1.77	88.5	7.6
DHP	0.05	0.0453	90.6	8.4	DNP	0.05	0.0433	86.6	7.9
	0.1	0.1012	101.2	8.3		0.1	0.0789	78.9	6.1
	1.0	0.966	96.6	7.6		1.0	0.926	92.6	5.6
DEHP	0.05	0.0458	91.6	5.9					
	0.1	0.0889	88.9	9.5					
	1.0	0.927	92.7	9.1					

2.6 实际样品的分析

2011 年 6 月以来,本实验室采用该方法对来自厦门口岸的 1 500 个样次的进出口食品进行了 PAEs 物质检测,结果表明 DEHP、DINP、DBP 的检出率较高。根据 GB 9685-2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》中规定的 DEHP、DINP、DBP 在食品中的特定迁移量限值分别是 1.5 mg/kg、9.0 mg/kg、0.3 mg/kg 为判断依据,共检出不合格食品 32 样次,涉及饮料、香精香料、糖果、饼干、油脂类食品、油脂等;其中 DEHP 15 样次,含量在 2.1 mg/kg 与 15.2 mg/kg 之间;DBP 14 样次,含量在 0.3 mg/kg 与 7.8 mg/kg 之间;DINP 3 样次,含量在 9.6 mg/kg 与 20.8 mg/kg 之间。

3 结论

建立了 SPE-GC-MS 法测定食品中 23 种 PAEs 化合物的分析方法。该方法的灵敏度、精密度和检出限都能满足日常检测分析的要求,具有快速、灵敏度高的特点,适合于食品中 PAEs 化合物的分析。运用所建立的方法对实际样品进行了检测,共检测进出口食品 1 500 个样次,其中 32 样次不合格。

参考文献:

- [1] Li Z B, Cai C L, Liu X M. Plastics Additives (李钟宝, 蔡晨露, 刘秀梅. 塑料助剂), 2010(4): 8
- [2] Ge H Y. Acta Academiae Medicinae CPAF (葛红雨. 武警医学院学报), 2011, 20(1): 73
- [3] Yang Y F, Mu Q, Yan D L. Chemical Research (杨玉芳, 穆强, 鄢德利. 化学研究), 2010, 21(5): 48
- [4] Pang S M, Yuan M, Zhao G L, et al. Journal of South China Normal University: Natural Science Edition (庞世敏, 袁敏, 赵桂兰, 等. 华南师范大学学报: 自然科学版), 2010(4): 70
- [5] Liu P Y, Gao L, Shen J, et al. Chinese Journal of Chromatography (刘芃岩, 高丽, 申杰, 等. 色谱), 2010, 28(5): 517
- [6] Li M Y, Hu Y C, Xu J, et al. Journal of Xihua University: Natural Science Edition (李明元, 胡银川, 徐锦, 等. 西华大学学报: 自然科学版), 2011, 30(1): 21
- [7] Wang M L, Chen H T, Zhang H N, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (王美丽, 陈海婷, 张会娜, 等. 分析试验室), 2009, 28(6): 49
- [8] Yin X Y, Xu Q, Wu S Y, et al. Chemical Journal of Chinese Universities (殷雪琰, 许茜, 吴淑燕, 等. 高等学校化学学报), 2010, 31(4): 690
- [9] Lu C S, Li W, Tu H Y, et al. Journal of Instrumental Analysis (卢春山, 李玮, 屠海云, 等. 分析测试学报), 2010, 29(10): 1036
- [10] Wang L Z, Wang R L, Liu Y N, et al. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis (王连珠, 王瑞龙, 刘溢娜, 等. 理化检验: 化学分册), 2008, 44(6): 502
- [11] Huang Y H. Food Research and Development (黄永辉. 食品研究与开发), 2010, 31(11): 167
- [12] Shao D L. Chemical Analysis and Meterage (邵栋梁. 化学分析计量), 2010, 19(6): 33
- [13] He P. China Plastics Industry (何芃. 塑料工业), 2010, 38(9): 60
- [14] Huang Y H. Plastics Science and Technology (黄永辉. 塑料科技), 2011, 39(1): 94
- [15] Cavaliere B, Macchione B, Sindona G, et al. J Chromatogr A, 2008, 1205: 137
- [16] Wang L X, Kou L J, Pan F Y, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (王丽霞, 寇立娟, 潘峰云, 等. 分析化学), 2007, 35(11): 1559
- [17] Lin Z P, Ikononou M G, Jing H W, et al. Environ Sci Technol, 2003, 37: 2100
- [18] Liu H H, Huang X Q, Wang H, et al. Modern Preventive Medicine (刘红河, 黄晓群, 王晖, 等. 现代预防医学), 2008, 35(1): 119
- [19] Sorensen L K. Rapid Commun Mass Spectrom, 2006, 20: 1135
- [20] Fang L P, Niu Z Y, Cai F, et al. Polymer & Additives (房丽萍, 牛增元, 蔡发, 等. 聚合物与助剂), 2006(4): 30