文章编号：1003-8507(2011)13-2547-03 中图分类号：R115 文献标识码：A 【实验技术及其应用】

气相色谱-质谱法测定饮料中邻苯二甲酸酯类增塑剂

史玉坤[1]，杨自力[1]，喻利娟[1]，魏要武[1]，杨梅桂[1]，王春[2]，李晓东[2]

摘要：［目的］建立饮料中邻苯二甲酸酯类增塑剂测定方法，并对其在市售饮料中的情况进行研究。［方法］采用正己烷提取，水浴氮吹浓缩，气相色谱-质谱法检测。［结果］实验条件下，8 种邻苯二甲酸酯类能很好分离检测，线性相关系数 γ＞0.997，相对标准偏差 RSD 在 3.69%~6.39%之间，加标回收率在 79%~99%之间。检测 89 份样品，DIBP 检出率为 12%，DBP 检出率为 93%，DEHP 检出率为 12%。［结论］该测定方法操作简便，分离效果好。检测结果显示，饮料中存在邻苯二甲酸酯类污染物。

关键词：气相色谱-质谱法；邻苯二甲酸酯；饮料

DETERMINATION OF PHTHALATES IN DRINKS BY GAS CHROMATOGRAPHY -MASS SPECTROMETRY

SHI Yu-kun, YANG Zi-li, YU Li-juan, et al. (*Nantong Center for Disease Control and Prevention, Nantong 226007, China*)

Abstract: [Objective] To establish detection method for phthalates in drinks, then apply this method in local market. [Methods] Phthalates were extracted with n-Hexane, and concentrated by water bath nitrogen blowing method. The analysis was performed by GC-MS and SCAN. [Results] 8 kinds of phthalates could be completely separated under the condition of gas chromatography and mass spectroscope. The relative coefficient (γ) was above 0.997, relative standard deviation (RSD) was 3.69%-6.39%, and recovery rate with added specimen ranged from 79% to 99%. The detection rate of DIBP, DBP and DEHP in 89 drink samples was 12%, 93% and 12% respectively. [Conclusion] This detection method is simple, effective and applicable. Results show that phthalates could be detected in all kinds of drinks in market.

Key words: GC-MS; Phthalates; Drinks

邻苯二甲酸酯类（Phthalates，简称 PAEs）作为增塑剂和耐寒剂已广泛用于塑料制品中，由于邻苯二甲酸酯类增塑剂并没有真正聚合到塑料的高分子碳链上，因此，随着塑料制品的使用，作为主要增塑剂的邻苯二甲酸酯类物质会溶出。

过去人们一直以为邻苯二甲酸酯类化合物安全无毒，但新近研究表明其可致大鼠小鼠肝肿大、肝细胞过氧化物酶体增多、胚胎毒性、致畸性和睾丸等雄性生殖系统的损害，是一种环境激素类内分泌干扰化合物，具有生殖与发育毒性；动物实验已证实有些种类的邻苯二甲酸酯对动物有致突变、致癌作用[1]。我国是增塑剂生产和消费大国，塑料制品涉及食品包装及容器、化妆品、饮水管材及容器等人们日常生活的方方面面。增塑剂的检测及污染研究已在国内引起人们的重视[2-5]，但有关饮料中增塑剂研究报道较少[6]。为了解塑料瓶装饮料中邻苯二甲酸酯类增塑剂的情况，本研究对市场上出售的多种塑料包装饮料进行了增塑剂测定研究。

本方法采用毛细管柱气相色谱-质谱联用法的 SCAN 全谱扫描技术，结合有机溶剂提取等前处理方法，对 89 份饮料中的增塑剂状态进行了分析研究，以期能更准确、更全面地对邻苯二甲酸酯类的污染作出评价。

基金项目：南通市社会发展基金资助项目（S 2006033，S 5039）

作者简介：史玉坤（1961-），男，学士，主任技师，研究方向：卫生检验

作者单位：1.南通市疾病预防与控制中心检验科，南通，226007；2.南通大学公共卫生学院职业医学与环境毒理教研室

1 材料与方法

1.1 仪器

FinniganTRACE-DSQ 色谱-质谱联用仪，EI 源，DB-5MS 毛细管色谱柱（30 m × 0.25 mm × 0.25 μm）。

1.2 试剂

邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、邻苯二甲酸二乙酯（DEP）、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）、邻苯二甲酸二正戊酯（DAP）、邻苯二甲酸二（乙基已基）酯（DEHP）、邻苯二甲酸二正辛酯（DOP）均为色谱级。正已烷等试剂均为分析纯并经蒸馏纯化；NaCl 经 500℃灼烧 4 h。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的制备 用正已烷将邻苯二甲酸酯类配成质量浓度为 1.000 g/L 的标准贮备溶液；使用时根据需要再用正已烷稀释成系列浓度为 0.1、0.5、1.0、5.0、8.0、10.0 μg/ml 的标准工作液。

1.3.2 样品的制备 取 100 ml 饮料样品于 150 ml 分液漏斗中，加入 NaCl 固体 2 g，加 5 ml 正已烷，置于超声波清洗器中超声萃取 10 min，静止分出正已烷层，水相加 5 ml 正已烷再提一次，合并两次正已烷提取液，用 30 ml 纯水洗一次，正已烷层挥发定容至 5 ml，供质谱测定用。

1.3.3 GC-MS 分析条件 色谱柱：DB-5 MS 毛细管柱（30 m × 0.25 mm × 0.25 μm）；载气为氦气，流量为 1.0 ml/min；进样方式为手动，分流比50∶1；进样量为 1 μl；进样口温度为 280℃；柱温程序为采用程序升温法，初温 120℃，1 min 后以

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

30℃/min 升温至 230℃，保持 1 min，再以 15℃/min 升温至 280℃，保持 5 min。

EI 电离方式；电子轰击能：70 eV；接口温度：250℃；离子源温度：250℃；溶剂延时 3.00 min。

实验中各组分的定性分析采用扫描模式（SCAN），扫描质量范围为 40~400 amu；定量测定采用选择离子模式（SIM）。

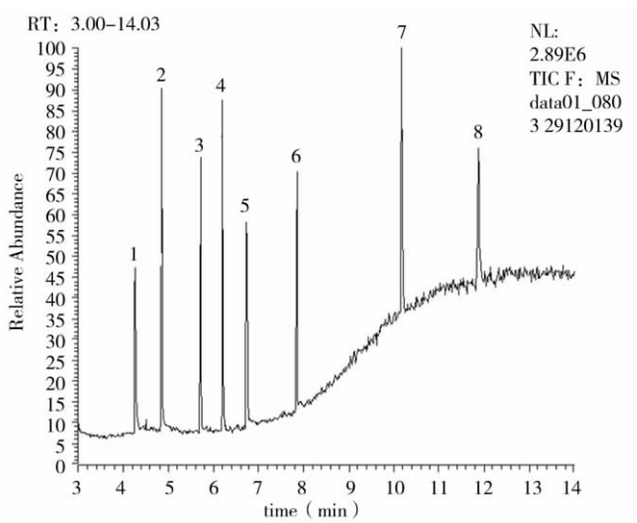
2　结果与讨论

2.1　提取溶剂的选择

试验了正已烷、环已烷、二氯甲烷、三氯甲烷、苯、乙醚等常用萃取溶剂，对邻苯二甲酸酯都有良好的萃取效果，考虑到正已烷的挥发性毒性相对较小，且易得到色谱级的试剂，故选用正已烷作提取溶剂。

2.2　标准色谱图

按质谱分析条件对 8 种邻苯二甲酸酯浓度为（10 μg/ml）的混合标溶液进行了分析，得 8 种邻苯二甲酸酯总离子流色谱图（见图 1）。在此条件下 8 种邻苯二甲酸酯能良好地分离。8 种化合物的特征离子见表 1。



注：1、DMP；2、DEP；3、DPRP；4、DIBP；5、DBP；6、DAP；7、DEHP；8、DOP

图 1　8 种邻苯二甲酸酯类总离子流色谱图

表 1　各种增塑剂的特征离子

增塑剂名称	RT	定性离子	定量离子
1 DMP	4.27	135163194	163
2 DEP	4.85	149177222	149
3 DPRP	5.72	149191209	149
4 DIBP	6.20	149167223	149
5 DBP	6.74	149205223	149
6 DAP	7.85	149219237	149
7 DEHP	10.18	149167279	149
8 DOP	11.89	149261279	279

2.3　线性范围及检测限

利用外标法按峰面积与 8 种邻苯二甲酸酯类浓度之间的线性关系定量，8 种邻苯二甲酸酯类浓度在 0~10 μg/ml 内线性良好，线性方程相关系数依次为 DMP Y= 477 81 X-160 87（r = 0.998 2），DEP Y= 488 07 X + 131 18（r = 0.9979），DPRP Y= 488 07 X-193 68（r = 0.999 0）、DIBP Y =573 89 X+ 412 14（r = 0.999 3），DBP Y= 680 72 X + 411 71（r = 0.997 6），DAP Y = 753 25 X+ 119 17（r = 0.997 2），DEHP Y =580 38 X+831 19（r = 0.999 3），DOP Y = 584 92 X+ 132 028（r = 0.999 6）。其中：X 为组分的浓度，Y 为峰面积。

以基线噪声（S=3N）确定方法检出限，8 种邻苯二甲酸酯最低检测限分别为 0.26、0.26、0.18、0.14、0.13、0.20、0.51 和 0.57 μg/ml。

2.4　精密度试验

重复测定 1 μg/ml 8 种邻苯二甲酸酯类混合标准 6 次，检验方法的精密度，DMP、DEP、DPRP、DBP、DEHP、DIBP、DAP、DOP 其峰面积的相对标准偏差分别为 3.69%、、4.45%、3. 89%、4. 94%、5. 77%、4. 52%、6.39%、4.80%。

2.5　准确度试验

选择茶饮料及果汁饮料样品进行加标回收试验，在测定试样中，加入 8 种邻苯二甲酸酯类的标准混合溶液，其回收率分别为：DMP 81%~83%，DEP 91%~93%，DPRP 93%~94%，DIBP 96%~98%，DBP 95%~99%，DAP 97%~98%，DEHP 81%~85%，DOP 79~84%。结果见表 2。

表 2　样品中增塑剂的添加萃取回收率（n = 2）

样品	化合物	加标量（μg）	测定值（μg）	回收率（$\times 10^{-2}$）
绿茶	DMP	10	8.34	83
	DEP	10	9.28	93
	DPRP	10	9.31	93
	DIBP	10	9.76	98
	DBP	10	9.52	95
	DAP	10	9.77	98
	DEHP	10	8.13	81
	DOP	10	8.39	84
橙汁	DMP	10	8.08	81
	DEP	10	9.10	91
	DPRP	10	9.38	94
	DIBP	10	9.56	96
	DBP	10	9.92	99
	DAP	10	9.70	97
	DEHP	10	8.51	85
	DOP	10	7.91	79

2.6　饮料中增塑剂检测结果

采集了市售塑料瓶装饮料，包括茶饮料、果汁类饮料、芬达雪碧类饮料及啤酒等瓶装饮料 89 份，用本法进行提取，采用 SCAN 全谱扫描方式对饮料中增塑剂的种类、含量进行分析研究。依据待测样品色谱峰的保留时间和特征离子并结合计算机 NIST 谱库检索对饮料中增塑剂的种类进行定性；分别用 m/z 163、149 作为特征离子进行 SIM 法选择离子监测，色谱峰面积外标法对饮料中增塑剂的含量进行定量，检测结果见表 3。

检测结果表明，89 份饮料样品，有 11 份检出 DIBP，范围为 0.004 7~0.29 mg/L，检出率 12%；有 83 份检出 DBP，浓度在 0.008 3~0.45 mg/L 之间，检出率 93%；11 份检测到

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 3 89 份饮料测定浓度范围（mg/L）

饮料种类	样品数	DIBP		DBP		DEHP	
		检出份数	范围	检出份数	范围	检出份数	范围
茶饮料	26	1	0.01	24	0.0089～0.16	1	0.029
碳酸类	19			18	0.0088～0.13	1	0.34
乳饮料	5			5	0.013～0.45	2	0.016～0.021
果汁类	34	10	0.0047～0.29	33	0.0083～0.11	6	0.015～0.039
啤酒类	5			3	0.017～0.041		
合计	89	11	0.0047～0.29	83	0.0083～0.45	10	0.015～0.34

DEHP，含量在 0.015~0.34 mg/L 之间，占样品数的 11%。

检测结果显示饮料中均检出多种 PAEs 物质，以邻苯二甲酸二丁酯（DIBP）、邻苯二甲酸二异丁酯（DBP），邻苯二甲酸二(2-乙基已基）酯（异辛酯）（DEHP）为主，其中，邻苯二甲酸二丁酯含量在各种饮料中均处于相对较高水平。

这说明饮料中确实存在一定程度的 PAEs 污染物质，这与我国这 3 种增塑剂用量较大的情况一致，其污染的途径还有待进一步研究。

参考文献：

[1] 赵文红. 酞酸酯类增塑剂毒理研究进展 [J]. 环境与职业医学，2003，20（2）：135-138.
[2] 郑和辉，赵立文，刘玉敏，等. 饮用水中邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱测定法 [J]. 环境与健康杂志，2005，22（5）：377-378.
[3] 蔡智鸣，史馨，张前龙，等. GC-MS 测定人血清中酞酸酯类环境污染物 [J]. 理化检验-化学分册，2006，42（2）：115-119.
[4] 杨艳伟，朱英. 化妆品中 10 种邻苯二甲酸酯类化合物的高效液相色谱测定法 [J]. 环境与健康杂志，2006，23（4）：360-362.
[5] 王春，李晓东，杨自力，等. 南通市饮用水中邻苯二甲酸酯类含量调查 [J]. 环境与健康杂志，2007，24（6）：438-440.
[6] 刘超，李来生，王上文，等. 液相色谱一电喷雾质谱联用法测定饮料中的邻苯二甲酸酯 [J]. 色谱，2007，25（5）：766-767.

（收稿日期：2010-05-10）

（上接第 2544 页）

地氟醚等全麻药麻醉后能抑制血小板聚集率，也会使血浆粘度下降。

另外，本动物实验观察到，围手术期输液引起的血液稀释能直接降低血液粘度，明显降低红细胞聚集性和刚性，改善了红细胞的流变学特性，可作为临床上治疗围术期高粘滞血症的有效方法之一。

机械通气下静脉全身麻醉降低血浆粘度，可能与纤维蛋白原含量以及血小板功能的变化有关；对血液粘度无明显影响，但有使红细胞流变性恶化的趋势。围麻醉期应注意血液流变性和凝血功能的监测。

参考文献：

[1] 唐显玲，王春艳，李著华. 全身麻醉对高血压病人围麻醉期血液流变性影响的临床研究[J]. 中国血液流变学杂志，2006，（1）：61-63.
[2] 邓燕，王建华. 单纯全身麻醉和全身麻醉联合硬膜外阻滞对食管手术患者血流动力学的影响 [J]. 徐州医学院学报，2009，29（11）：747-749.
[3] Reinhart WH，Felix Ch. Influence of propofol on erythrocyte morphology，blood viscosity and platelet function [J]. Clin Hemorheol Microcirc，2003，29（1）：33-40.
[4] 王迪浔，金惠铭. 人体病理生理学[M]. 第 2 版. 北京，人民卫生出版社，2002. 695-711.
[5] 赵凯，吴俭，庄心良. 硬膜外阻滞和全身麻醉对Ⅱ型糖尿病患者血液流变学的影响 [J]. 临床麻醉学杂志，2003，19（1）：6-8.
[6] Dogan IV，Ovali E，Eti Z，et al. The in vitro effects of isoflurane，sevoflurane，and propofol on platelet aggregation [J]. Anesth Analg，1999，88（2）：432-436.

（收稿日期：2011-02-20）

（上接第 2546 页）

[1] 涂传清，余卓丽，王笑碧，等. 肿瘤坏死因子-βG252A、C804A 基因多态性与脑梗死的关系[J]. 血栓与止血学，2008，14（4）：149-152.
[2] 吴恳，金水晶，张勇，等. 海南汉族高血压及高血压脑梗塞与 ACE 基因多态性的关系 [J]. 心血管康复医学杂志，2008，17（5）：441-444.
[3] 张国忠，潘速跃，陆兵勋，等. 肿瘤坏死因子 及β基因多态性与脑梗死关系的研究 [J]. 中国现代医学杂志，2007，7（7）：813-816.
[4] 刘志威，黎巨成，李少明，等. 动脉硬化性脑梗塞与 TNFα-C804A 基因多态性的关系的初步探讨 [J]. 解剖学研究，2009，31（4）：259-262.
[5] Um JY，An NH，Kim HM. TNF-alpha and TNF-beta gene polymorphisms in cerebral infarction [J]. J Mol Neurosci，2003，21（2）：167-71.
[6] 李艳，汪明，张平安，等. 肿瘤坏死因子-B 基因 G252A、C804A 多态性与冠状动脉粥样硬化性心脏病的相关性 [J]. 中华医学遗传学杂志，2004，21（6）：583-586.
[7] 涂传清，余卓丽，王笑碧，等. 肿瘤坏死因子-βG252A、C804A 基因多态性与脑梗死的关系 [J]. 血栓与止血学，2008，14（4）：149-152.

（收稿日期：2011-02-26）

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net