



食品工业科技

Science and Technology of Food Industry

ISSN 1002-0306, CN 11-1759/TS



## 《食品工业科技》网络首发论文

题目: 气相色谱-三重四极杆串联质谱法同时测定乳粉中 22 种邻苯二甲酸酯  
作者: 王金翠, 王晰锐  
DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021060214  
网络首发日期: 2021-09-01  
引用格式: 王金翠, 王晰锐. 气相色谱-三重四极杆串联质谱法同时测定乳粉中 22 种邻苯二甲酸酯. 食品工业科技. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021060214>



**网络首发:** 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认:** 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

# 气相色谱-三重四极杆串联质谱法同时测定乳粉中 22 种邻苯二甲酸酯

王金翠<sup>1</sup>, 王晰锐<sup>2</sup>

(1.黑龙江省天润检验检测研究院有限公司, 黑龙江哈尔滨 150009; 2.黑龙江省药品审核查验中心, 黑龙江哈尔滨 150001)

**摘要:**建立了气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定乳粉中 22 种邻苯二甲酸酯含量的方法。乳粉样品以水溶解, 通过乙腈提取, 以氯化钠盐析后, 采用气相色谱-三重四极杆串联质谱的多反应监测模式(MRM) 进行定量分析。结果表明, 采用基质匹配标准曲线, 在 5 ng/mL~500 ng/mL 范围内, 22 种邻苯二甲酸酯线性关系良好, 相关系数( $r$ )均大于 0.99, 方法检出限在 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  范围, 定量限在 3.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~15.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  范围。在奶粉基质中 3 个加标水平下邻苯二甲酸酯的平均回收率在 82.4%~111.4%之间, 平行测定 6 次相对标准偏差(RSD)2.4%~9.5%。该方法高效便捷、灵敏度高、稳定性好, 适用于乳粉中 22 种邻苯二甲酸酯检测。

**关键词:** 气相色谱-三重四极杆串联质谱 (GC-MS/MS), 邻苯二甲酸酯类, 乳粉

中图分类号: TS207.3 文献标志码: A

## Determination of 22 Phthalate Esters in Milk Powder by GC-MS/MS

WANG Jin-cui<sup>1</sup>, WANG Xi-rui<sup>2</sup>

(1.Heilongjiang Province Tianrun Inspection and Research Institute Co., Ltd, Haerbin 150009, China;  
2.Heilongjiang Provincial Center for Drug Inspection, Haerbin 150001, China )

### Abstract:

A suitable GC-MS/MS method was established for the determination of 22 phthalate esters in milk powder. The milk powder samples were dissolved in water, extracted by acetonitrile, salted out by NaCl, then quantitated by GC-MS/MS in multiple reaction monitoring mode (MRM). As a result, 22 PAEs possessed an excellent linear relation by using matrix-matched standard curve under 5~500 ng/mL, the correlation coefficients were all greater than 0.99, LOD was 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , LOQ was 3.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~15.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The recoveries were 82.4%~111.4% at three spiked level with relative standard deviation( $n=6$ ) of 2.4%~9.5%. This analytical method is simple, quick, sensitive and stable, which can be used for a monitoring and screening analysis of 22 PAEs in milk powder.

**Key words:** gas chromatography tandem triple quadruple mass spectrometry (GC-MS/MS); phthalate esters; milk powder

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2021060214

邻苯二甲酸酯类 (Phthalate Esters, PAEs) 为邻苯二甲酸的酯化衍生物, 是目前使用最普遍的一类增塑剂和软化剂, 自 20 世纪初, PAEs 就广泛地在酒类、油脂、乳制品、儿童食品等各类食品及食品包装材料中检出, 同时在人体脂肪、血清、毛发中也曾检出 DBP, DEHP 等 PAEs 类物质<sup>[1-2]</sup>。有文献指出, PAEs 不仅会危害人体免疫以及消化系统, 损害动物及人类生殖系统, 大剂量摄入还会对动物产生致畸和致突变作用, 更有动物实验曾验证 DBP 会产生致 DNA 损伤的危害<sup>[3-9]</sup>。

目前, DBP、DEP、DEHP、DMP、DOP 及 BBP 已被美国环保总局列入“优先污染物名单”; 欧盟 (2004/73/EC) 公告也将 DBP、DEP 列为第 2 类生殖毒性化合物<sup>[10]</sup>, 针对邻苯二甲酸酯类污染, 我国 2011 年出台的《卫办监督函 (2011) 551 号》已规定食品、食品添加剂中的 DBP、DEHP 及 DINP 的最大残留量分别为 0.3 mg/kg、1.5 mg/kg、9 mg/kg。在对 PAEs 类污染物进行监测的过程中发现, 油脂及其制品、乳及乳制品等脂溶性较强, 在生产、加工、储运过程中接触塑料管道或塑料包装的食品, 易通过浸泡、摩擦、溶解等物理或化学作用存在较大的迁移风险, 在温度较高、接触时间较长托情况下更易发生 PAEs 迁移<sup>[11-14]</sup>。

食品中邻苯二甲酸酯类物质检测方法主要有气相色谱法 (GC)、液相色谱法 (HPLC)、气相色谱-质谱法 (GC-MS)、液相色谱-质谱/质谱法 (LC-MS/MS) 等<sup>[15-18]</sup>。相对于质谱方法, GC 和 HPLC 法存在定性能力不足的问题, 且在检测通量方面存在较大局限性<sup>[19-20]</sup>, LC-MS/MS 法常常存在本底干扰, 系统空白较难控制, GC-MS 是目前较为常用的测定方法<sup>[21]</sup>。然而, 在 GC-MS 检测过程中发现大多数邻苯二甲酸酯类化合物都存在一个相同的碎片离子, 其余离子碎片响应值都较低, 用于成分较复杂的乳粉等样品检测时存在检测方法灵敏度不高、专属性不强等问题<sup>[22-27]</sup>。而相对于 GC-MS, GC-MS/MS 具有的多反应监测 (MRM) 模式, 不仅具有更好的专属性, 也在很大程度上降低复杂样品基质干扰, 提高检测灵敏度<sup>[28]</sup>。本研究以乳粉为研究对象, 利用盐析的原理以液液萃取的方式提取 PAEs, 样品制备过程简单, 结合 GC-MS/MS 检测方法, 建立一种灵敏度更高、专属性更强的乳粉中 PAEs 检测方法。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与仪器

GCMS-7000D 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪 (配电子轰击离子 (EI) 源), 安捷伦科技有限公司; 3-18K 台式低温离心机, 德国 SIGMA 公司; MS105DU 电子天平, 德国梅特勒公司; Talboys 涡旋混合器, 上海安谱实验科技股份有限公司; KQ5200DE 超声振荡器, 昆山市超声仪器有限公司; WS21 水浴震荡摇床, 德国 WIGGENS; NRY-100C 空气震荡摇床, 上海培因实验仪器有限公司。

乙腈 (色谱级)、甲醇 (色谱级)、正己烷 (色谱级)、乙酸乙酯 (色谱级) 德国 Fisher 公司; 氯化钠 (优级) 科密欧; 邻苯二甲酸酯标准品均购于德国 Dr. Ehrenstorfer-Schafers 公司: 邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二烯丙酯 (DAP)、邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)、邻苯二甲酸二丙酯 (DPrP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯 (DEEP)、邻苯二甲酸二己酯 (DHXP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP) 标准品的纯度均为 99.0%; 邻苯二甲酸二异丙酯 (DIPrP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯 (DBEP) 标准品的纯度均为 98.5%; 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二异戊酯 (DIPP)、邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)、邻苯二甲酸二苯酯 (DPhP)、邻苯二甲酸二壬酯 (DNP)、邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP) 标准品的纯度均为 99.5%; 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 (DMEP) 的纯度 94.0%; 邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 (BMPP) 的纯度 98.0%; 邻苯二甲酸二戊酯 (DPP) 的纯度 99.2%; 邻苯二

甲酸丁苄酯(BBP)的纯度 97.0%；邻苯二甲酸二己酯(DHP)的纯度 98.2%；邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)的纯度 97.5%；水（屈臣氏蒸馏水）。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 乳粉中 PAEs 的提取

称取混合均匀的乳粉试样 2.00 g 置于 25 mL 具塞玻璃离心管中，加入 5 mL 水，5 g 氯化钠，待分散混匀后，再加入 10 mL 乙腈，涡旋混匀 1 min，超声提取 10 min 后 4000 r/min 下离心 5 min，收集上清液。再向残渣中加入 10 mL 乙腈重复提取一次后合并上清液于另一玻璃离心管中。将上清液于 40 °C 氮吹至近干，加入 5 mL 乙腈涡旋清洗管壁，再继续吹至近干，用 2 mL 乙腈复溶，放入 -18 °C 冰箱冷藏 2 小时，10000 r/min 低温（4 °C）离心 5 min，取上清液，即为待测样品溶液。

### 1.2.2 空白样品基质溶液及基质标准溶液的配制

取不含邻苯二甲酸酯类化合物的乳粉样品，按照样品前处理方法，制成空白样品基质溶液。用乙腈溶解邻苯二甲酸酯类标准品，配制成浓度为 1.0 mg/mL 的单标储备液，吸取一定体积单标储备液，用乙腈稀释成浓度为 1.0 µg/mL 的混合标准溶液，再用空白基质溶液稀释成系列混合标准溶液(5、10、50、100、500 ng/mL)。

### 1.2.3 GC-MS/MS 条件

#### 1.2.3.1 气相色谱条件

色谱柱：HP-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 µm)；载气：高纯氮气；流速：1.0 mL/min；升温程序：初始柱温 50 °C，保持 2 min，以 30 °C/min 升至 160 °C，保持 2 min，以 3 °C/min 升至 220 °C，保持 2 min，以 5 °C/min 升至 240 °C，保持 2 min，以 2 °C/min 升至 280 °C，保持 5 min，以 10 °C/min 升至 300 °C，保持 2 min；进样量：1 µL，不分流进样；进样口温度为 250 °C；溶剂延迟：4 min。

#### 1.2.3.2 质谱条件

离子源：EI；离子源温度：230 °C；四极杆温度：150 °C；传输线温度：280 °C；淬灭气：高纯氮气，2.5 mL/min；碰撞气：高纯氮气，1.5 mL/min；采集模式：多反应监测（MRM），邻苯二甲酸酯类化合物 MRM 采集参数见表 1：

表 1 22 种邻苯二甲酸酯类化合物 MRM 参数

Table 1 MRM parameters of 22 PAEs

名称	保留时间 (min)	定量离子对 (m/z)	定性离子对 (m/z)	碰撞能量 (eV)
DMP	6.5	163/77	163/77	26,18
DEP	8.1	177/65	177/149	35,10
DIPrP	9.1	167/120	167/149	30,18
DAP	10.6	149/65	149/93	30,20
DPrP	11.2	209/120	209/149	30,15
DIBP	13.1	223/57	223/149	30,18
DBP	15.4	149/65	149/93	25,18
DMEP	16.3	149/65	149/121	30,25
DIPP	18.0	149/65	149/93	29,20
BMPP	18.2	167/121	167/149	30,21
DEEP	19.2	149/65	149/93	28,16
DPP	20.1	149/65	149/93	30,20

DHXP	25.0	149/65	149/93	29,20
BBP	25.1	206/123	206/149	20,10
DBEP	28.7	149/65	149/93	28,19
DCHP	29.6	249/149	249/167	20,12
DHP	30.3	265/57	265/149	20,11
DEHP	30.5	149/65	149/93	29,19
DNOP	30.2	293/71	293/167	30,18
DPhP	34.5	225/77	225/141	45,20
DIDP	35.2	307/85	307/149	24,10
DNP	36.1	149/65	149/93	26,18

### 1.3 数据处理

采用外标法进行定量，以控制变量法优化实验条件，通过标准加入法，计算目标物质加标回收率进行结果评价。使用仪器配套工作站进行数据处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 实验本底的控制

邻苯二甲酸酯类广泛存在于环境、以及各类实验耗材中，因此实验室必须进行本底值的控制和系统评价。所用的有机试剂应为色谱级或质谱级，无机试剂需要经过高温烘烤（200 °C，2 h）；在实验过程中避免使用任何未经本底考察的塑料制品；玻璃器皿使用前应洗净，先以丙酮浸泡 2 h，再置于干燥箱干燥（100 °C，12 h），冷却后使用；使用过程中避免使用尼龙材质滤膜；检测样品的同时，需做两次试剂空白试验，取其平均值作为系统本底值，当实验室的系统空白小于方法的检出限的三分之一，本底值可以忽略不计，否则应扣除空白值。

### 2.2 乳粉中 PAEs 提取条件的优化

以市售乳粉为测试样品，以加标回收的方式，在 40 µg/kg 加标水平下，考察正己烷、乙酸乙酯、乙腈、甲醇四种经过初步筛选的溶剂对 PAEs 的提取效率，结果发现乙腈提取效

率最高，22种 PAEs 回收率在 84.5%~109.1% 之间，乙酸乙酯提取回收率最低，为 67.3%~104.2%。这可能是由于乳粉中存在较多的脂溶性物质，而正己烷、乙酸乙酯易与油脂互溶，导致过多脂溶性杂质被溶出，产生较大基质干扰，此外，正己烷、乙酸乙酯均为弱极性溶剂，对中等极性的 PAEs 提取效果不佳；以乙腈、甲醇为溶剂，由于其脂溶性较弱，基质干扰较小，通过检验数据还可以发现，相比于甲醇，乙腈对 PAEs 具有更好的提取效率，四种提取溶剂回收率大小顺序为乙腈 > 甲醇 > 正己烷 > 乙酸乙酯。

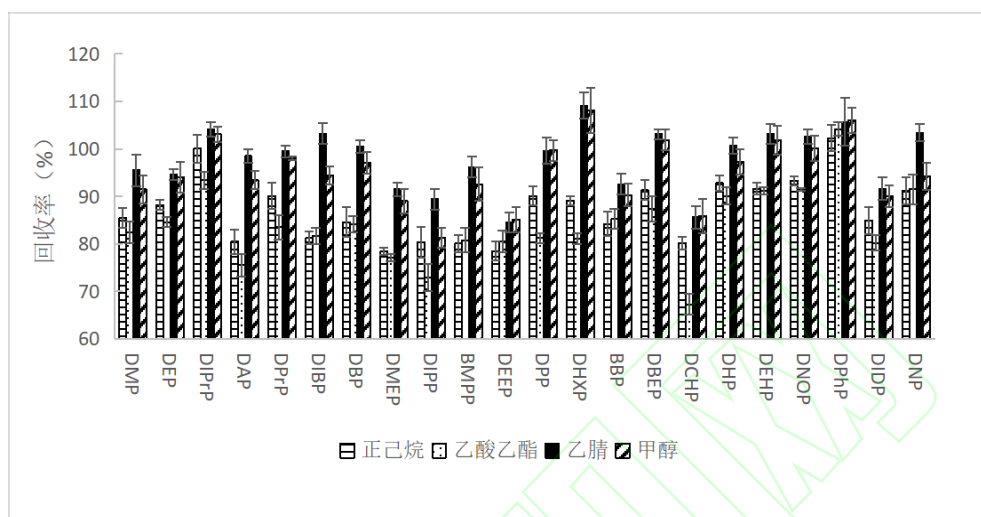


图 1 提取溶剂对 PAEs 回收率的影响

Fig.1 Effects of extraction solvents on the recoveries of PAEs

本研究还对 PAEs 提取方式和提取时间进行了考察，分别以水浴震荡、空气震荡、超声提取，图 2 结果表明，超声提取 22 种 PAEs 回收率在 84.5%~109.1% 之间，水浴震荡提取回收率在 83.8%~104.3% 之间，而空气震荡提取回收率在 80.4%~101.0% 之间，超声提取方式加标回收率最高，并且相对于超声提取 10 min 的条件，超声提取 15 min 时提取效率并未有显著提高，因此确定以乙腈为提取溶剂，超声提取 10 min 为乳粉中 PAEs 最优提取条件。

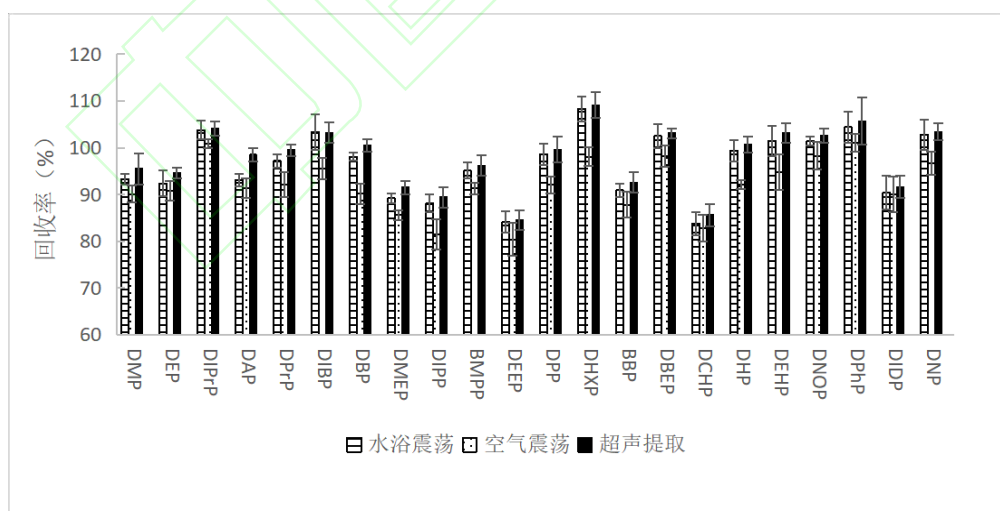


图 2 提取方式对 PAEs 回收率的影响

Fig.2 Effects of extraction methods on the recoveries of PAEs

### 2.3 基质效应的考察

GC-MS/MS 残留分析中普遍存在基质效应，多表现为基质增强效应，通过以空白基质样品溶液配制标准溶液，与同浓度纯溶剂（乙腈）配制标准溶液的响应值进行比对，以 ME 值评价基质效应， $ME = (\text{空白基质中待测物的响应值} / \text{乙腈中待测物的响应值}) \times 100\%$ ， $ME < 0.85$  评价为基质抑制， $ME > 1.15$  评价为基质增强效应， $0.85 \leq ME \leq 1.15$  则认为其基质效应较小<sup>[29]</sup>。结果发现，22 种待测物 ME 值均大于 1，仅 5 种待测物表现为较小的基质效应，其余 17 种待测物在基质中均存在基质增强效应，因此，以纯溶剂曲线进行校准会产生较大偏差，需要以基质匹配标准曲线进行校准，用以消除基质效应，保证定量结果的准确性，具体结果如图 1 所示。

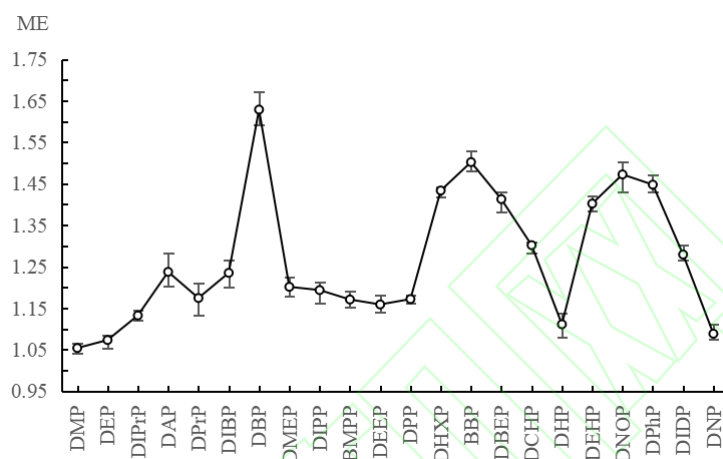


图 3 乳粉中 22 种邻苯二甲酸酯类的基质效应

Fig. 3 Matrix effects of 22 phthalate esters in milk powder

## 2.4 GC-MS/MS 分析参数优化

采用邻苯二甲酸酯含量均为  $1 \mu\text{g/mL}$  的单组分标准品溶液，以全扫描方式分别对 22 种目标化合物进行全扫描，结合 NIST 谱库检索结果确定各自的保留时间。在单离子扫描模式（SIM）下，根据所获得的一级质谱图选取质荷比较大、信号响应较强的 1~2 离子碎片作为母离子完成第一次筛选；再以不同的碰撞能（ $5 \text{ V} \sim 40 \text{ V}$ ）使一级筛选下获得的母离子断裂，形成子离子，为每个母离子选取 1~2 个信号响应强的离子作为子离子，完成目标物的二级质谱条件筛选。以其中强度较大的离子对作为定量离子对，另一个则作为定性离子对，22 种化合物的保留时间及质谱采集参数如表 1 所示。

在研究过程中发现，虽然大多数 PAEs 仅有一个较大的分子量为 149 碎片离子，而二级质谱（GC-MS/MS）独有的多反应监测(MRM)模式，可将 149 作为母离子，在一定碰撞能量下继续断裂生成子离子，经过两次筛选，避免了一级质谱 SIM 采集模式下大多数邻苯二甲酸酯类物质均以 149 作为离子碎片所引起的检测方法专属性不好、选择性较差的问题，进而提高了检测灵敏度。

## 2.5 线性范围、检出限、定量限、准确度与精密度

基于能显示基线噪声的分析方法，以加标样品中目标物定量离子对信噪比 3 倍为检出限，当取样质量为  $2 \text{ g}$ ，样品终体积为  $2 \text{ mL}$  的条件下计算方法检出限，22 种邻苯二甲酸酯类化合物方法检出限在  $1 \sim 5 \mu\text{g/kg}$  之间；通过对基质标准溶液的线性关系考察，发现在  $5 \sim 500$

ng/mL 范围内, 各物质线性关系良好, 相关系数均大于 0.99; 以市售乳粉为测试样品, 以上述优化后的方法, 通过加标回收的方式考察方法准确度和精密度, 22 种邻苯二甲酸酯类化合物, 在 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的加标水平下, 回收率在 82.4%~111.4%之间, 在 40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的加标水平下, 回收率在 84.5%~109.1%之间, 在 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的加标水平下, 回收率在 90.6%~103.7%之间, 每个加标水平进行 6 次平行测定, 全部组分相对标准偏差均小于 10%。

表 2 线性方程、相关系数、检出限、定量限、回收率与相对标准偏差(n=6)  
Table 2 Linearity, correlation coefficient(r), limits of detection, limits of quantitations(LOQ), recovery and relative standard deviation(RSD)(n=6)

名称	线性方程	r	LOD ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	LOQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	20 $\mu\text{g}/\text{kg}$		40 $\mu\text{g}/\text{kg}$		100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
					回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
DMP	$y = 716.4329x - 2,124.5776$	0.9998	2.0	6.0	85.5	6.5	95.5	5.4	94.6	5
DEP	$y = 511.0813x - 1,090.6100$	0.9997	1.5	4.5	90.6	7.6	94.6	5.3	99.6	4.8
DIPrP	$y = 29.4383x + 251.3077$	0.9995	5.0	15.0	108.6	9.4	104.1	9.1	100.5	8.6
DAP	$y = 113.7019x + 332.8511$	0.9998	5.0	15.0	97.2	5.8	98.5	5.6	96.4	2.4
DPrP	$y = 113.7019x + 332.8511$	0.9998	1.5	4.5	102.4	7.6	99.5	6.9	98.9	5.5
DIBP	$y = 788.0209x - 5,284.3863$	0.9995	1.0	3.0	105.5	5.7	103.2	4.6	100.4	4
DBP	$y = 923.4587x - 4,593.8114$	0.9997	1.5	4.5	101.5	6.7	100.5	7.2	100.8	4.6
DMEP	$y = 405.8061x + 3,467.9845$	0.9994	5.0	15.0	82.7	7.6	91.5	6	94.3	5.1
DIPP	$y = 60.9955x + 228.0040$	0.9999	3.5	10.5	91.4	5.0	89.4	4.4	92.4	3
BMPP	$y = 207.7539x + 846.3300$	0.9998	5.0	15.0	95.4	9.5	96.2	9	98.4	6.5
DEEP	$y = 141.0544x + 156.1659$	0.9995	5.0	15.0	82.4	9.2	84.5	8.6	90.6	7.9
DPP	$y = 56.6199x + 309.9573$	0.9996	1.5	4.5	101.5	7.6	99.6	6.9	99.7	4.2
DHXP	$y = 730.5186x - 4,523.7755$	0.9994	3.5	10.5	111.0	7.9	109.1	7.6	100.5	5.1
BBP	$y = 271.1764x - 1,570.2663$	0.9995	3.5	10.5	88.4	6.1	92.6	5.2	93.4	5.0
DBEP	$y = 216.9078x + 1,372.6676$	0.9993	5.0	15.0	104.5	9.5	103.1	8.0	101.2	4.6
DCHP	$y = 52.7013x + 568.9236$	0.9992	2.5	7.5	83.1	7.1	85.6	6.9	91.7	5.1
DHP	$y = 295.1025x + 1,717.3625$	0.9992	5.0	15.0	102.4	7.3	100.7	7.4	101.5	5.1
DEHP	$y = 43.8330x + 293.4148$	0.9998	2.5	7.5	105.4	9.1	103.1	9.2	100.7	4.5
DNOP	$y = 287.2110x + 1,368.9423$	0.9997	4.5	13.5	108.7	7.9	102.6	8.1	99.8	4.5
DPhP	$y = 141.9837x + 815.9663$	0.9993	1.5	4.5	111.4	8.5	105.7	9.1	101.5	5.0
DIDP	$y = 610.9741x - 453.5601$	0.9996	4.0	12.0	90.6	91.6	6.0	5.6	92.5	4.5
DNP	$y = 110.5184x + 39.2512$	0.9998	5.0	15.0	104.6	7.8	103.4	7.6	5.0	103.7



### 3 讨论与结论

本研究将样品用水溶解后以乙腈为溶剂提取乳粉中 PAEs, 以 GC-MS/MS 的 MRM 模式进行检测, 本方法样品制备过程简单, 很大程度上减少了实验室前处理过程及耗材带来的本底污染, 以空白基质配制标准曲线很大程度上降低了基质效应, 22 种 PAEs 在 20~100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标水平下, 回收率在 82.4%~111.4% 之间, 符合 GB/T 27404-2008<sup>[30]</sup>对检验方法回收率的要求 (80%~120%), 该法不但能够有效降低样品基质干扰, 提高乳粉中 PAEs 检测灵敏度, 而且前处理过程快速便捷, 可以减少样品前处理过程中邻苯二甲酸酯类物质引入, 是一种高效便捷、灵敏度高、稳定性好的乳粉中邻苯二甲酸酯类物质检测方法。

#### 参考文献:

- [1]贺小敏, 施敏芳. 梁子湖水体和沉积物中邻苯二甲酸酯分布特征及生态健康[J]. 中国环境监测, 2021, 37(2): 115-127.  
He Xiaomin, Shi minfang. Distribution characteristics and ecological and health risk assessment of phthalic acid esters in surface Water and sediment of Liangzi Lake, China [J]. Environmental Monitoring in China, 2021, 37(2): 115-127.
- [2]任梦圆, 贾晓倩, 王盈, 等. 北京市海淀区孕妇膳食频率与头发中邻苯二甲酸酯水平的关联研究[J]. 中国生育健康杂志, 2021, 32(2): 101-105.  
Ren Mengyuan, Jia Xiaoqian, Wang Ying, et al. Association between food frequency and hair concentration of phthalates among pregnant women in Haidian Districe, Beijing[J]. Chinese Journal of Reproductive Health, 2021, 32(2): 101-105.
- [3]CRINNION W J. Toxic effects of the easily avoidable phthalates and parabens[J]. Ahem Med Rev, 2010, 15(3): 190-196.
- [4]Xu C, Wang X, Tang S. Effects of DI-(2-Ethylhexyl)Phthalate on rat ovarian unction[J]. Journal of Medical Biochemistry, 2011, 30(4):309-316.
- [5]马林, 马明月. 邻苯二甲酸酯类对生殖毒性的影响及其机制的研究进展[J]. 沈阳医学院学报, 2017, 19(4): 359-363.  
Ma Lin, Ma Mingyue. Research progress of effects of phthalates on reproductive Toxicity and its mechanisms[J]. Journal of Shenyang Medical College, 2017, 19(4): 359-363.
- [6] Harris TR, Colacino JA, Schecter A. Dietary intake is associated with phthalate body burden in a nationally representative sample.[J]. Environmental Health Perspectives, 2010, 118(7): 998~1003
- [7]段晨晖, 房彦军, 梁俊, 等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂的体外细胞毒性评价[J]. 生态毒理学报, 2019, 14 (6) : 23-31  
Duan Chenhui, Fang Yanjun, Liang Jun, et al. In vitro cytotoxicity evaluation of phthalate plasticizers[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14 (6) : 23-31
- [8]范萍, 王丽. 气相色谱-三重四级杆质谱法测定肥胖儿童血清中 6 种邻苯二甲酸酯[J]. 现代预防医学, 2017, 44(18): 3395-3398, 3415.  
Fan Ping, Wang Li. Determination of 6 phthalic acid esters (PAEs) in serum of obese children by gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry[J]. Modern Preventive Medicine, 2017, 44(18): 3395-3398, 3415.
- [9]段晨晖, 房彦军, 梁俊, 等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂的体外细胞毒性评价[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(6): 23-31.  
Duan Chenhui, Fang Yanjun, Liang Jun, et al. In vitro cytotoxicityW evaluation of phthalate plasticizets[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(6): 23-31.
- [10]王笑妍, 薛燕波, 者东梅等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂概况及法规标准现状[J]. 中国塑料, 2019, 33(6): 95-105.  
Wang Xiaoyan, Xue Yanbo, Zhe Dongmei, et al. Overview of phthalate plasticizers, current regulations and standards[J]. China Plastics, 2019, 33(6): 95-105.
- [11]Bonini M, Errani E, Zerbinati G, et al. Extraction and gas chromatographic evaluation of plasticizers content in food packaging films[J]. Microchemical Journal, 2008, 90(1): 31-36.
- [12]王楠, 胡长鹰, 程娟, 等. 纸质包装材料中邻苯二甲酸酯类物质向 Tenax 和奶粉的迁移[J]. 食品工业科技, 2014, 35(9): 63-67.

Wang Nan, Hu Changying, Cheng Juan, et al. Migration of phthalate acid esters of paper-made food packaging into Tenax and milk powder[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(9): 63-67.

[13] 王守法, 周耀斌, 宁啸骏, 等. 气相色谱-质谱法测定婴幼儿乳粉中 16 种邻苯二甲酸酯类迁移物[J]. 包装与食品机械, 2013, 31(6): 61-64.

Wang Shoufa, Zhou Yaobin, Ning Xiaojun, et al. Determination of 16 phthalate esters migrants content in infant milk powder by GC-MS[J]. Packaging and Food Machinery, 2013, 31(6): 61-64.

[14] 潘静静, 钟怀宁, 李丹, 等. 食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的风险管控[J]. 中国油脂, 2019, 44(4): 85-90.

Pan Jingjin, Zhong Huainin, Li Dan, et al. Risk management of phthalate plasticizers in food contact materials and products[J]. China Oils and Fats, 2019, 44(4): 85-90.

[15] Russo M V, Avino P, Perugini L, et al. Extraction and GC-MS analysis of phthalate esters in food matrices: a review[J]. Rsc Advances, 2015, 46(5): 37023-37043.

[16] Yan H., Du J., Liu B., et al. Simultaneous determination of four phthalate esters in bottled water using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-FID detection[J]. The Analyst: The Analytical Journal of the Royal Society of Chemistry: A Monthly International Publication Dealing with All Branches of Analytical Chemistry, 2010, 135(10): 2585-2590.

[17] 中华人民共和国国家标准. 食品中邻苯二甲酸酯的测定: GB 5009.271-2016[S]. 北京.

[18] 张玉环, 雷亚楠, 鲁皓, 等. 食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(1): 202-209.

Zhang Yuhuan, Lei Yanan, Lu Hao, et al. Research progress on the detection of phthalic acid ester plasticizers in food[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(1): 202-209.

[19] 梁中秀. 邻苯二甲酸酯检测技术的研究进展[J]. 广东化工, 2019, 46(2): 132-133.

Liang Zhongxiu. The research progress of phthalate esters detection technology[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(2): 132-133.

[20] 张微. 邻苯二甲酸酯在食品检测中的研究进展[J]. 分析检测, 2019, (7): 194-196.

Zhang Wei. Progress of phthalate esters in food detection[J]. Modern Food, 2019, (7): 194-196.

[21] Zaater M F, Tahboub Y R, Al SAYYED A N. Determination of phthalates in Jordanian bottled water using GC-MS and HPLC-UV: Environmental study[J]. Journal of Chromatographic Science, 2014, 52(5): 447-452.

[22] 阮小娇, 盛华栋, 周玮, 等. 固相萃取净化-气相色谱-三重四极杆串联质谱法同时测定奶粉中多氯联苯和邻苯二甲酸酯[J]. 质谱学报, 2020, 41(3): 278-289.

Ruan Xiaojiao, Sheng Huadong, Zhou Wei, et al. Determination of polychlorinated biphenyls and phthalate esters in milk powders by GC-MS/MS with solid phase extraction[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2020, 41(3): 278-289.

[23] Krishna-Kumar Selvaraj, Vimalkumar Krishnamoorthi, Poopal Rama Krishnan, et al. GC-MS determination of phthalate esters in human urine: a potential biomarker for phthalate bio-monitoring[J]. Journal of Chromatography, B. Analytical technologies in the biomedical & life sciences, 2018. 107915-24

[24] 张国民, 温素素. 气相色谱-质谱法测定食品中 17 种邻苯二甲酸酯类塑化剂的含量[J]. 理化检验 化学分册, 2020, 56: 46-54.

Zhang Guomin, Wen Susu. Determination of 17 phthalates plasticizers in food by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2020, 56: 46-54.

[25] REN R, JIN Q, HE H L, et al. Determination of 17 phthalate esters in infant milk powder and dairy products by GC-MS with 16 internal standards[J]. Chromatographia, 2016, 79(13/14): 903-910.

[26] 黄海智, 叶兴乾, 盛华栋, 等. 食品中邻苯二甲酸酯的前处理及检测技术研究进展[J]. 分析实验室, 2019, 38(1): 119-124.

Huang Haizhi, Ye Xingqian, Sheng Huadong, et al. Advances on the development of pretreatment and detection techniques for analysis of phthalate esters in food [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2019, 38(1): 119-124.

[27] LENG G, CHEN W J, ZHANG M F, et al. Determination of phthalate esters in liquor samples by vortex-assisted surfactant-enhanced-emulsification liquid-liquid microextraction followed by GC-MS[J]. Journal of Separation Science, 2014, 37(6): 684-690.

[28]王敬, 艾连峰, 马育松, 等.气相色谱-三重四极杆质谱法测定液体乳及乳粉中的 17 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(4):1009-1017.

Wang Jing, Ai Lianfeng, Ma Yusong, et al. Determination of 17 kinds of phthalic acid esters in milk and milk power by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(4):1009-1017.

[29]许文娟, 王振刚, 丁葵英, 等. QuEChERS / 液相色谱-串联质谱法测定 5 种蔬菜中 17 种氨基甲酸酯类农药的 基质效应研究 [J] .分析测试学报, 2017, 36(1):54 -60.

[30]实验室质量控制规范 食品理化检测:GB/T 27404-2008[S]. 北京.

Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food: GB/T 27404-2008 [S].Beijing.

