

白酒中 16 种塑化剂的 GC-MS 分析

摘要：建立了白酒中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物的 GC-MS 分析方法。采用正己烷提取样品中塑化剂，提取液直接进 GC-MS 分析测定；采用选择离子监测模式扫描，外标法定量。方法简便、快速在检测浓度范围内线性关系良好，精密度良好，检出限完全满足食品中塑化剂检测要求。

关键词：白酒，邻苯二甲酸酯，GC-MS,外标法

近日，媒体爆出白酒塑化剂超标事件，在国内又掀起了“塑化剂”热潮。我们最为关注的塑化剂属于邻苯二甲酸二酯类物质（简称 PAEs）；研究表明，PAEs 具有雌激素的特征及抗雄激素生物效应，会干扰动物和人体正常的内分泌功能，引起动物与人体内分泌系统紊乱，在体内长期积累会导致畸形、癌变。白酒产品中的塑化剂主要来源于塑料接酒桶、塑料输酒管、酒泵进出乳胶管、封酒缸塑料布、成品酒塑料内盖、成品酒塑料袋包装、成品酒塑料瓶包装、成品酒塑料桶包装等。

本文建立了白酒中塑化剂的 GC-MS 分析方法，前处理过程简单、快速，方法定性定量准确，灵敏度高，完全满足检测要求。

1 实验部分

1.1 方法原理

样品在一定温度下加热除去乙醇等易挥发物质，冷却后用正己烷萃取，静置分层后取上清液进 GC-MS 分析。

1.2 仪器与试剂

气质联用仪 GC-MS3100（北京东西分析仪器有限公司产品）

涡旋振荡器，水浴锅，分析天平（感量 0.0001g）。

10mL 圆底玻璃具塞试管

16 种邻苯二甲酸酯标样

正己烷（色谱纯）

1.3 样品处理

准确量取 5mL 白酒样品于 10mL 玻璃具塞试管中，95℃水浴加热 30min（期间振荡混匀数次），除去乙醇等易挥发物质，然后冷却至室温，加入 2mL 正己烷，加盖密封后涡旋振荡器上振荡提取 1min，静置分层后取上层清液进 GC-MS 分析。

1.4 分析条件

色谱条件：Equity-5™(30m×0.25mm×0.25μm)石英毛细管柱，柱前压 100KPa，载气流量 1ml/min，吹扫流量：2ml/min，进样口 280℃，柱温：60℃保持 1min，以 20℃/min 升至 220℃，保持 1min；然后以 5℃/min 升至 300℃保持 5min。不分流进样，60S 后打开分流阀，分流比：50：1；进样量 1μL。

质谱条件：EI 源，电子能量 70eV，离子源 200℃，接口 280℃，溶剂延迟：6min。扫描方式：全扫描定性，扫描范围：44.5u~450u，扫描周期：0.6s，倍增器高压：1300V；选择离子扫描定量，定量离子见表 1。

选择监测离子时间分段设置如下：

6.25 min ~ 10min: 77,149,163,177,194

10min ~ 14.6min : 45,59,72,85,104,149,167,205,219,223,237,251

14.6min ~ 16.6min : 91,149,206,233,251

16.6min ~ 19.3min : 77,85,101,149,167,193,225,249,279

19.3min ~ 28min: 57,71,149,279

表 1 邻苯二甲酸酯类化合物定量和定性选择离子表

序号	中文名称	保留时间	英文简称	定性定量离子	CAS 号
1	邻苯二甲酸二甲酯	8.06	DMP	77,163,194	131-11-3
2	邻苯二甲酸二乙酯	9.00	DEP	149,177	84-66-2
3	邻苯二甲酸二异丁酯	10.96	DIBP	149,205,223	84-69-5
4	邻苯二甲酸二丁酯	11.77	DBP	149,205,223	84-74-2
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	12.12	DMEP	59,104,149	117-82-8
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	12.93	BMPP	85,149,167,251	146-50-9
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	13.24	DEEP	45,72,149	605-54-9

8	邻苯二甲酸二戊酯	13.64	DPP	149,219,237	131-18-0
9	邻苯二甲酸二己酯	15.74	DHXP	149,233,251	84-75-3
10	邻苯二甲酸丁基苄酯	15.92	BBP	91,149,206	85-68-7
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	17.25	DBEP	101,149,193	117-83-9
12	邻苯二甲酸二环己基酯	17.99	DCHP	149,167,249	84-61-7
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	18.12	DEHP	149,167,279	117-81-7
14	邻苯二甲酸二苯酯	18.34	—	77,225	84-62-8
15	邻苯二甲酸二正辛酯	20.44	DNOP	149,279	117-84-0
16	邻苯二甲酸二壬酯	21.20	DNP	57,71,149	84-76-4

2 实验结果

2.1 样品谱图

16 种邻苯二甲酸酯出峰顺序依次为：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(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)，邻苯二甲酸丁基苄酯 (BBP)，邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯 (DBEP)，邻苯二甲酸二环己基酯 (DCHP)，邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)，邻苯二甲酸二苯酯，邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)，邻苯二甲酸二壬酯 (DNP)。

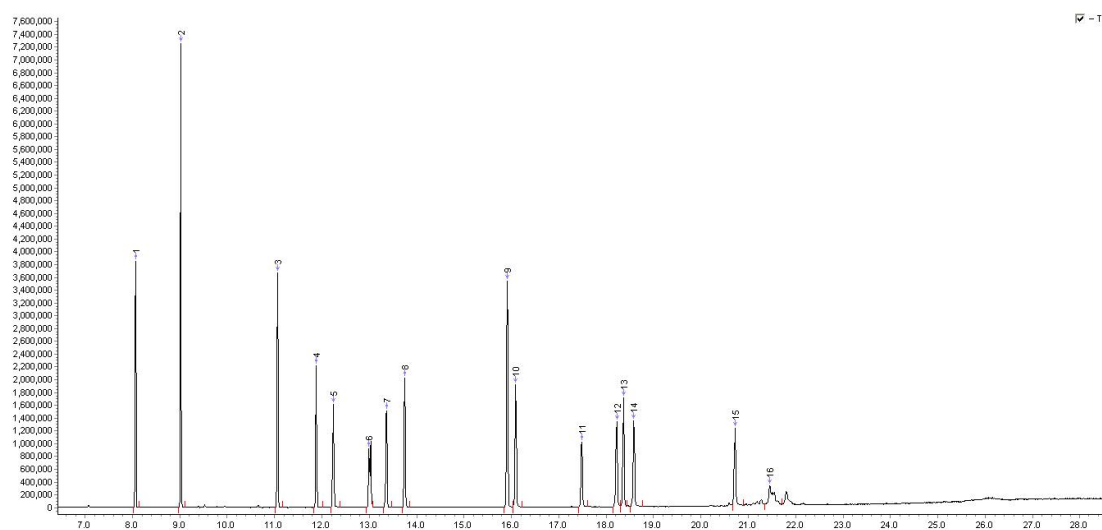


图 1 邻苯二甲酸酯混合标准溶液全扫描 TIC 图

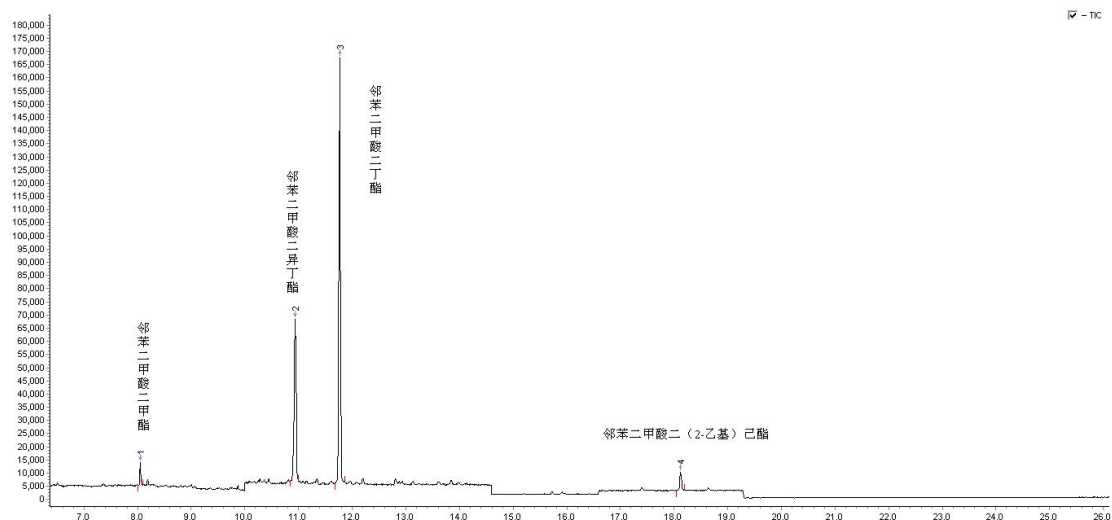


图 2 某白酒样品选择离子扫描色谱图

2.2 标准曲线

以正己烷为溶剂，配制一定浓度的标准系列溶液，按照上述方法进行 GC-MS 分析，以浓度为横坐标，定量离子峰面积为纵坐标建立标准曲线。

表 2 邻苯二甲酸酯类化合物标准曲线方程及相关参数

序号	中文名称	保留时间	相关系数	线性方程
1	邻苯二甲酸二甲酯	8.06	0.9991	$y = 2E+06x - 94104$
2	邻苯二甲酸二乙酯	9.00	0.9990	$y = 3E+06x + 16477$
3	邻苯二甲酸二异丁酯	10.96	0.9980	$y = 3E+06x + 187214$
4	邻苯二甲酸二丁酯	11.77	0.9986	$y = 2E+06x + 56025$
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	12.12	0.9990	$y = 2E+06x + 106025$
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	12.93	0.9985	$y = 2E+06x - 111007$
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	13.24	0.9991	$y = 2E+06x - 103508$
8	邻苯二甲酸二戊酯	13.64	0.9978	$y = 2E+06x + 26828$
9	邻苯二甲酸二己酯	15.74	0.9987	$y = 4E+06x - 157116$

10	邻苯二甲酸丁基苄酯	15.92	0.9976	$y = 2E+06x - 110666$
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	17.25	0.9981	$y = 858722x - 144477$
12	邻苯二甲酸二环己基酯	17.99	0.9979	$y = 2E+06x + 53810$
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	18.12	0.9981	$y = 2E+06x + 62018$
14	邻苯二甲酸二苯酯	18.34	0.9989	$y = 1E+06x - 313909$
15	邻苯二甲酸二正辛酯	20.44	0.9996	$y = 2E+06x + 85830$
16	邻苯二甲酸二壬酯	21.20	0.9981	$y = 2E+06x + 16830$

2.3 样品测试

选取市售的三种白酒，按照以上方法对样品进行处理后进样分析，结果见表 3。

表 3 白酒样品测试结果

单位 mg/kg

序号	化合物名称	样品 A	样品 B	样品 C
1	邻苯二甲酸二甲酯	N.D	0.03	N.D
2	邻苯二甲酸二乙酯	N.D	N.D	N.D
3	邻苯二甲酸二异丁酯	N.D	0.06	N.D
4	邻苯二甲酸二丁酯	0.08	0.48	N.D
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	N.D	N.D	N.D
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	N.D	N.D	N.D
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	N.D	N.D	N.D
8	邻苯二甲酸二戊酯	N.D	N.D	N.D
9	邻苯二甲酸二己酯	N.D	N.D	N.D
10	邻苯二甲酸丁基苄酯	N.D	N.D	N.D
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	N.D	N.D	N.D
12	邻苯二甲酸二环己基酯	N.D	N.D	N.D
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	N.D	0.12	N.D
14	邻苯二甲酸二苯酯	N.D	N.D	N.D
15	邻苯二甲酸二正辛酯	N.D	N.D	N.D
16	邻苯二甲酸二壬酯	N.D	N.D	N.D

2.4 结论

采用国产仪器 GC-MS3100 检测白酒中的塑化剂；方法简便、快速，可同时检测 16 种邻苯二甲酸酯类化合物，在测定浓度范围内线性关系良好，精密度良好，完全满足食品中塑化剂检测要求。