

18种邻苯二甲酸盐 UPLC/MS/MS 分析

起云剂(又名浑浊剂、乳浊剂、增浊剂)也就是我们常说的乳化稳定剂. 主要应用于饮料和奶类制品. 在饮料中使用, 有助于释放与保留果汁饮料的香气, 包裹果汁饮料的异味、杂味, 也能增强果汁饮料口感的润滑性、厚实感, 尤其是有效改良果汁饮料的天然感观, 显著提高果汁饮料的品质质量. 起云剂的主要成分为风味油、单体香油、增重剂、乳化稳定剂、乳化剂、水, 它本身对人体并没有危害, 由于少数起云剂生产厂家为降低成本使用在食品中禁用的增塑剂类物质邻苯二甲酸盐代替原本应该使用的棕榈油, 从而引发了食品安全事件. 确保食品添加剂或者食品本身是否含有邻苯二甲酸盐类物质的一个途径就是使用分析手段对其进行检测.

邻苯二甲酸盐是一类结构比较相似的化合物, 在2011年6月, 中国卫生部将17种邻苯二甲酸盐类物质列入《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单(第六批)》名单, 如下: 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)

本方法介绍了两种基于沃特世超高效液相色谱技术(UPLC技术)分析18种(含台湾FDA要求)邻苯二甲酸盐的方法, 方法一为采用沃特世超高效液相色谱质谱联用技术(UPLC/MS/MS), 该方法具有分析速度快, 灵敏度高的特点. 适用于实验室拥有质谱系统并追求检测灵敏度的用户. 方法二为采用沃特世超高效液相色谱系统和二极管阵列检测器(UPLC/PDA)分析方法, 适用于暂时还不具有质谱系统的用户.

样品提取(台湾FDA方法)

取混匀后样品1g, 精确称量, 置于50mL容量瓶, 加入约45mL甲醇, 超声波振荡30min, 冷却后用MeOH定容到50mL. 静置后, 取上部溶液约5mL置于离心管中, 于3500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心10min, 取上清液装瓶, 待测. 对于基质比较复杂的样品, 对于提取后的样品可以采用进一步的固相萃取净化手段.

方法一: UPLC/MS/MS 方法实验条件

A. UPLC 条件: LC 系统: ACQUITY UPLC H Class 系统; 色谱柱: ACQUITY UPLC HSS C18, 1.7 μm , 2.1 mm \times 100 mm, 流动相 A: 0.1% FA 水溶液; 流动相 B: 乙腈; 流速: 0.4 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 梯度洗脱: 流速 0.04 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 0 min: 65% A + 35% B; 1.5 min: 25% A + 75% B; 2.0 min: 100% B; 6.2 min: 100% B; 7.5 min: 65% A + 35% B. 进样体积: 10 μL , 柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$, 样品温度: 10 $^{\circ}\text{C}$, 强洗溶剂: ACN, 弱洗溶剂: H_2O : ACN = 95:5; 运行时间: 7.5 min.

B. MS 条件: 系统: ACQUITY UPLC TQD, 离子化模式: ESI + 电离电压: 3.2 KV, 离子源温度: 120 $^{\circ}\text{C}$, 脱溶剂气温度: 400 $^{\circ}\text{C}$, 脱溶剂气流量: 650 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. 质谱条件见表1. 质谱结果见图1.

表1 部分MRM通道

		母离子/子离子	锥孔电压	碰撞能量
1	DMP	195.03 > 77.07	15	28
		195.03 > 163.10	15	12
2	DMEP	283.16 > 59.12	18	14
		283.16 > 207.11	18	8
3	DEEP	311.16 > 45.09	22	30
		311.16 > 73.09	22	14
4	DEP	223.10 > 149.03	18	18
		223.10 > 177.06	18	8
5	DPHP	319.16 > 77.06	20	30
		319.16 > 225.11	20	12
.....				
18	DIDP	447.46 > 71.08	24	20
		447.46 > 85.12	24	18

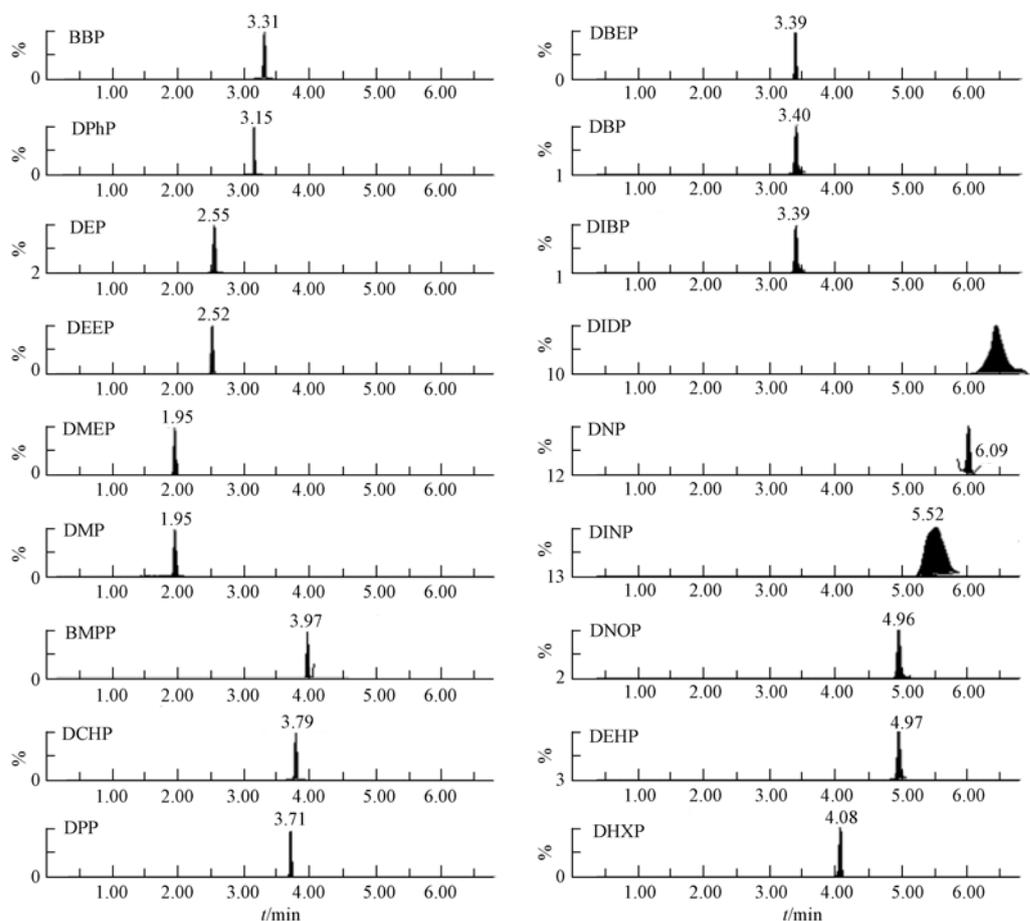


图 1 18 种邻苯二甲酸盐分析结果(浓度: 100 ppb)

方法二:UPLC/PDA 方法

UPLC/PDA 条件:仪器系统:Waters UPLC H-Class/PDA 色谱柱:ACQUITY UPLC HSS C18 (1.7 μm , 2.1 mm \times 100 mm) 波长:225 nm, 柱温:45 $^{\circ}\text{C}$, 流速:0.4 mL \cdot min $^{-1}$, 流动相:A-水,B-乙腈,进行梯度洗脱,分析结果见表 2.

表 2 18 种邻苯二甲酸盐分析结果

保留时间 /min	中文名称	英文名称	保留时间 /min	中文名称	英文名称
4.482	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	17.894	邻苯二甲酸二戊酯	DPP
4.896	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	18.013	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP
8.483	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	19.416	邻苯二甲酸二(4-甲基-2 戊基)酯	DMPP
8.622	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	19.929	邻苯二甲酸二己酯	DHXP
14.176	邻苯二甲酸二(2-丙基庚)酯	DPhP	22.644	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP
15.137	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	23.103	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP
15.311	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	23.727	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP
15.464	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	24.335	邻苯二甲酸二壬酯	DNP
15.616	邻苯二甲酸二-(3-丁氧基)乙酯	DBEP	24.570	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP