

[13] Lambropoulou D A, Albanis T A. Development of an analytical procedure for the determination of emerging and priority organic pollutants in leafy vegetables by pressurized solvent extraction followed by GC-MS determination [ J ]. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2007, 389: 1663-1683.

[14] Hyeoung K, Steven J, Lucia G, et al. Variability of matrix effects in liquid and gas chromatography-mass spectrometry analysis of pesticide residues after QuEChERS sample preparations of different food crops [ J ]. Journal of Chromatography A, 2012, 1270: 235-245.

## 实验技术与方法

# 腌制食品中敌敌畏和敌百虫检测的前处理方法研究

陈达炜, 吕冰, 李荷丽, 苗虹, 赵云峰

(国家食品安全风险评估中心 卫生部食品安全风险评估重点实验室, 北京 100021)

**摘要:**目的 采用超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS),对腌制食品中敌敌畏和敌百虫的前处理方法进行研究。方法 样品用含0.1%甲酸的乙腈溶液超声提取后,分别经分散固相萃取(d-SPE)或凝胶渗透色谱(GPC)净化;采用BEH C<sub>18</sub>色谱分离柱,以乙腈-0.1%甲酸水溶液梯度洗脱,正离子多反应监测模式测定,外标法定量。结果 敌敌畏和敌百虫在一定浓度范围内呈良好线性, $r$ 均 $>0.999$ 。d-SPE净化方法对敌敌畏和敌百虫的检出限均为1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,定量限为2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;而GPC净化方法的检出限和定量限分别为0.5和1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。以空白样品(选取火腿和腊肉为代表性基质)进行2、10、20和40  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 水平的加标回收试验,d-SPE和GPC两种净化方法对敌敌畏和敌百虫的平均回收率均分别在81.7%~104.2%之间和72.4%~89.8%之间,RSD均 $<7.8\%$ 。采用d-SPE和GPC两种净化方法对阳性样品的测定结果无明显差异。结论 本方法快速、准确、灵敏度高,适用于火腿和腊肉等腌制食品中非法添加敌敌畏和敌百虫的监测。对采集的8份火腿、腊肉和咸鱼干样品进行检测,1份火腿样品检出痕量敌敌畏。

**关键词:**液相色谱-串联质谱法;敌敌畏;敌百虫;腌制食品;违法添加;食品安全;农药

中图分类号:R155;O657.63 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2014)03-0244-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2014.03.009

## Study on the pretreatment methods for determination of dichlorvos and trichlorfor in pickled foods

CHEN Da-wei, LV Bing, LI He-li, MIAO Hong, ZHAO Yun-feng

(Key Laboratory of Food Safety Risk Assessment of Ministry of Health,

China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

**Abstract: Objective** The pretreatment methods for determination of dichlorvos and trichlorfor in pickled foods were developed using ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** Samples were ultrasonically extracted with acidified acetonitrile and cleaned up with dispersivesolid phase extraction (d-SPE) or gel-permeation chromatography (GPC) respectively. The extract components were separated and gradient eluted on a BEH C<sub>18</sub> column with acetonitrile-0.1% formic acid solutions, and external standard calibration was used for quantification. **Results** The linearity was satisfying within certain range of concentration, and the coefficients of determination ( $r$ ) were above 0.999 for dichlorvos and trichlorfor. The limits of detection (LODs) and the limits of quantitation (LOQs) were 1.0 and 2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for d-SPE cleanup, 0.5 and 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for GPC cleanup, respectively. The recoveries of the spiked samples at the levels of 2, 10, 20, and 40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ranged from 81.7% to 104.2% for d-SPE cleanup, and from 72.4% to 89.8% for GPC cleanup, with the relative standard deviations (RSDs) less than 7.8%. There was no significant difference between the results obtained by the two kinds of cleanup. **Conclusion** The proposed

收稿日期:2014-03-19

基金项目:国家质量监督检验检疫总局公益性行业科研专项项目(2012104003)

作者简介:陈达炜 男 助理研究员 研究方向为食品安全 E-mail:dila2006@163.com

通讯作者:苗虹 女 研究员 研究方向为食品安全 E-mail:miaoh@cfsa.net.cn

method is rapid, simple, sensitive and specific enough for the supervision of the illegal use of dichlorvos and trichlorfor in pickled foods. Dichlorvos was detected in 1 out of 8 pickled foods collected from local market.

**Key words:** Liquid chromatography-tandem mass spectrometry; dichlorvos; trichlorfor; pickled foods; adulterant; food safety; pesticide

敌百虫属于有机磷类农药,是一种高效、低毒的广谱杀虫剂。敌百虫在水产养殖中多用于防治鱼体内、外的寄生虫病以及清除水中有害生物,过量使用敌百虫会造成残留药物污染,对人畜安全造成一定影响<sup>[1-2]</sup>。敌百虫的化学结构很不稳定,遇热、遇碱易降解成敌敌畏,而敌敌畏的毒性明显增强。在腌制品中,敌百虫和敌敌畏也常在加工过程中被作为防腐防虫剂违法添加<sup>[3]</sup>。2011年卫生部发布的《食品中可能违法添加的非食用物质名单》中明确规定禁止在火腿、腊肉、咸鱼等制品中添加敌敌畏和敌百虫。因此,对于腌制品中敌敌畏和敌百虫的残留检测,建立一套简便、准确、灵敏度高的检测方法至关重要。

敌敌畏和敌百虫的残留检测早期主要是采用气相色谱-荧光检测器法(GC-FPD)<sup>[4-5]</sup>、气相色谱-氮磷检测器法(GC-NPD)<sup>[6]</sup>和高效液相色谱法(HPLC)<sup>[7-8]</sup>,其中HPLC法多采用紫外检测器在200 nm左右下检测,但流动相在此波长有吸收,容易产生干扰;气相色谱法(GC)虽灵敏度尚可,但由于敌百虫在气相色谱分析过程中易分解成敌敌畏,因此对敌敌畏和敌百虫的准确测定产生影响。目前,随着质谱技术的发展,对敌敌畏和敌百虫常用的检测方法主要有气相色谱-质谱法(GC-MS)<sup>[9]</sup>和高效液相色谱-质谱法(HPLC-MS)<sup>[10-11]</sup>。但GC-MS也与GC一样存在敌百虫热分解成敌敌畏的问题,于慧娟等<sup>[12]</sup>采用GC-MS研究了敌百虫在气相色谱分析过程中产生的分解产物。因此,建立同时检测敌敌畏和敌百虫的HPLC-MS是较为理想的选择。目前,关于敌敌畏和敌百虫同时测定的高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)虽有报道<sup>[11]</sup>,但针对腌制品基质的检测尚未见报道。

本文通过对火腿和腊肉等腌制品中敌敌畏和敌百虫提取、净化方法研究,建立了以分散固相萃取(d-SPE)或凝胶渗透色谱(GPC)两种不同净化方式的前处理方法。对两种净化方法的检测结果进行比较,结果显示两种净化方法对实际阳性样品的测定结果无明显差异。所建立的方法简便、快速、准确、灵敏度高,适合火腿和腊肉等腌制品中敌敌畏和敌百虫的检测,在打击非法添加的实际工作中具有很强的实用性。

## 1 材料与方 法

### 1.1 主要仪器与试剂

于北京市各大超市采集火腿、腊肉等腌制品

品,其中火腿4份、腊肉2份、咸鱼2份。

Xevo TQ-S型超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱仪(美国Waters)、Thermo Scientific Q Exactive 四级杆-静电场轨道阱高分辨质谱系统、Dionex UltiMate 3000快速高效液相色谱系统、GPC AccuPrep MPSTM凝胶渗透色谱仪(美国J2 Scientific)、涡旋混合器、旋转蒸发仪。

环己烷、乙酸乙酯、乙腈、甲醇均为色谱纯,甲酸、甲酸铵均为HPLC级,NaCl、无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>均为分析纯,PSA粉末、C<sub>18</sub>粉末均购自天津博纳艾杰尔公司,敌敌畏、敌百虫标准品(纯度>98%,德国DR. Ehrenstorfer),试验用水为超纯水。

### 1.2 方 法

#### 1.2.1 样品处理

制备:参照SN/T 1920—2007《进出口动物源性食品中敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷残留量的检测方法液相色谱-质谱/质谱法》<sup>[10]</sup>中“试样的制备与保存”一项进行火腿和腊肉等试样的制备。

提取:取10 g试样(精确至0.01 g)于50 ml聚丙烯离心管中,加入2 ml水,涡旋混匀,加入10.0 ml含0.1%甲酸的乙腈溶液,超声提取30 min,加入2 g NaCl和6 g无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,涡旋混匀,5 000 r/min离心5 min,取上清液,待净化。

d-SPE净化:准确移取上清液1.0 ml于15 ml聚丙烯离心管中,加入50 mg PSA粉末、50 mg C<sub>18</sub>粉末和200 mg无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,涡旋混匀,以5 000 r/min离心2 min,取上清液0.5 ml,加水定容至1.0 ml,过0.22 μm有机相滤膜后,进行超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)测定。

GPC净化:准确移取上清液5.0 ml,旋转蒸发至近干,用10.0 ml环己烷-乙酸乙酯(1:1, V/V)复溶,取5.0 ml进行GPC净化,用环己烷-乙酸乙酯(1:1, V/V)以5.0 ml/min的流速洗脱,收集第9~16 min的流出液。将流出液旋转蒸发至干,用1.0 ml 50%的甲醇水溶液复溶,过0.22 μm有机相滤膜后,进行UPLC-MS/MS测定。

#### 1.2.2 标准溶液配制

分别准确称取敌敌畏和敌百虫农药标准品各10 mg(精确至0.1 mg)于各自10 ml容量瓶中,以甲醇定容,配制成1 000 mg/L的单标储备溶液,置于-18℃贮存。用甲醇逐级稀释单标储备溶液,并配制成各浓度的混合标准工作液,置于4℃贮存。

### 1.2.3 仪器条件

液相色谱条件: Waters ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> 色谱柱(2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm)。流动相 A 为含 0.1% 甲酸的水溶液, B 为含 0.1% 甲酸的乙腈。梯度洗脱程序见表 1, 进样量 10 μl, 流速 300 μl/min, 柱温 30 °C。

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	80	20
5	20	80
6	0	100
7.5	0	100
10	80	20

质谱参数: 采用 ESI 正离子的离子化模式, 进行多反应监测(MRM)扫描, 毛细管电压 2.3 kV, 解离气流速 1 000 L/h, 解离温度 400 °C, 锥孔气流速 150 L/h, 碰撞气流速 0.3 ml/min。敌百虫和敌敌畏分别以 257 > 109、221 > 109 作为定量离子对, 以 257 > 79、221 > 79 作为定性离子对, 具体详细分析参数见表 2。

表 2 敌敌畏和敌百虫的 UPLC-MS/MS 分析参数

Table 2 The analytical parameters for dichlorvos and trichlorfon by UPLC-MS/MS

化合物	保留时间/min	母离子/(m/z)	子离子/(m/z)	锥孔电压/kV	碰撞能量/eV
敌百虫	1.88	257	109*	15	18
			79		30
敌敌畏	3.15	221	109*	12	22
			79		34

注: \* 为定量离子

## 2 结果与分析

### 2.1 液相色谱质谱条件的优化

本试验采用 UPLC BEH C<sub>18</sub> 色谱柱分析, 因流动相的组成会影响化合物的峰形及离子化效率, 比较了液相色谱质谱常用的乙腈-水和甲醇-水体系, 结果发现效果相近, 鉴于乙腈-水系统的分析时间更短, 因此选用乙腈-水体系。为进一步增加离子化效率, 在体系中添加 0.1% 甲酸, 使目标化合物峰形更为尖锐, 从而提高方法的灵敏度。为防止色谱分离过程中敌百虫遇热降解成敌敌畏, 本试验设置柱温为 30 °C。

质谱采用 ESI 正离子模式进行检测。取 100 μg/L 的敌敌畏和敌百虫混合标准溶液, 以 10 μl/min 的流速流动注射连续进样方式在正离子模式下进行质谱参数的优化, 最终所采用的优化参数见表 2, 敌敌畏和敌百虫标准溶液的总离子流图见图 1。

### 2.2 样品提取溶剂的优化

根据 GB/T 5009.161—2003《动物性食品中有

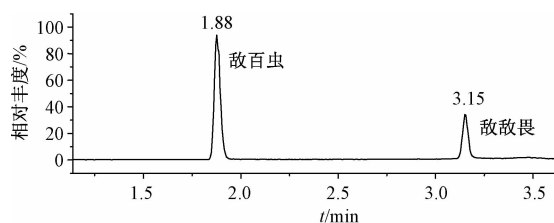


图 1 敌敌畏和敌百虫标准溶液(100 μg/L)的总离子流图  
Figure 1 The chromatograms for dichlorvos and trichlorfon at 100 μg/L

机磷农药多组分残留量的测定》<sup>[5]</sup>和 SN/T 1920—2007<sup>[10]</sup>的提取方法, 两者均采用二氯甲烷或者二氯甲烷与丙酮的混合溶剂进行提取。本试验将这些提取溶剂与乙腈进行比较发现提取效率无明显差异, 鉴于乙腈较二氯甲烷或者二氯甲烷与丙酮的混合溶剂而言能够更好地沉淀动物性食品中的脂肪和蛋白等杂质, 故本试验采用乙腈作为提取溶剂; 且根据文献报道<sup>[13]</sup>, 在乙腈溶剂中加入一定的酸有助于防止敌百虫的降解, 故在乙腈中加入 0.1% 的甲酸作为提取溶剂。

### 2.3 GPC 净化洗脱条件的优化

将 10 ml 1 mg/L 的敌敌畏和敌百虫混合标准溶液注入 GPC, 绘制敌敌畏和敌百虫的流出曲线。用环己烷-乙酸乙酯(1:1, V/V)以 5 ml/min 的流速洗脱, 弃去前 8 min 的流出液, 而后以 1.5 min 为一段进行收集, 收集液经浓缩后用 5 ml 50% 甲醇复溶后直接将每段流出液分别按照 1.2.3 仪器条件进样分析。获得敌敌畏和敌百虫的 GPC 流出曲线(图 2), 敌敌畏和敌百虫在 8 ~ 16 min 洗脱时间内的回收率在 95% 以上。

### 2.4 净化效果比较

目前, 对于动物源性样品的净化主要是采用 GPC 和液液萃取(LLE)两种净化方式, 如 GB/T 5009.161—2003<sup>[5]</sup>采用了 GPC 的方法, SN/T 1920—2007<sup>[10]</sup>采用了 LLE 的净化方式。本试验采用了以 PSA 和 C<sub>18</sub>相结合的 d-SPE 的净化方法, 并将其净化效果与 GPC 和 LLE 净化效果进行比较, 其中 d-SPE 和 GPC 的提取净化方法按照 1.2.1 样品处理操作, 而 LLE 净化方法按照 SN/T 1920—2007<sup>[10]</sup>操作, 结果见图 3。三种净化效果相当, 而用阴性样品进行加标回收试验, d-SPE 和 GPC 的净化方法的回收率均在 70% 以上, 而 LLE 净化方法的回收率偏差较大, 部分回收低于 70%, 这可能是由于 LLE 净化方法操作较为复杂。故本试验采用 d-SPE 和 GPC 的净化方法, 并分别进行方法学考察。

### 2.5 目标物的确证

根据欧盟指令 2002/657/EC<sup>[14]</sup>, 每个组分需有

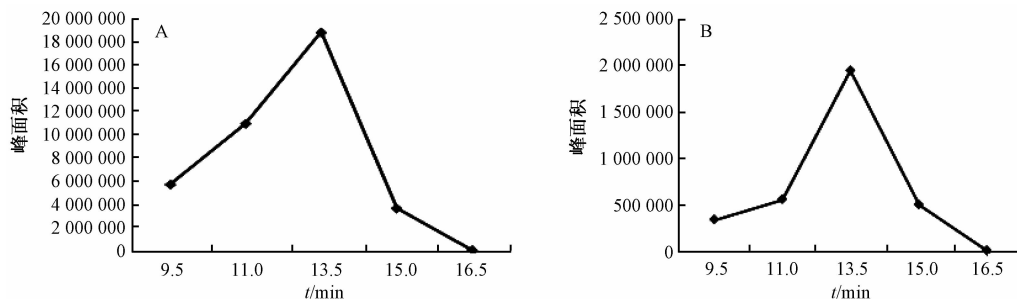


图2 敌百虫(A)和敌敌畏(B)的 GPC 流出曲线

Figure 2 The elution curves for trichlorfon (A) and dichlorvos (B) on GPC

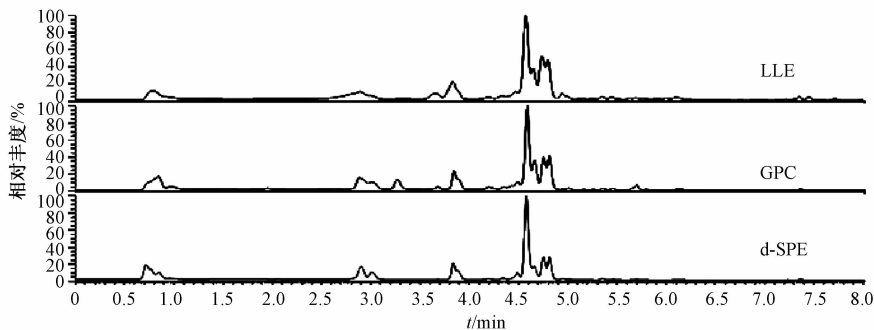


图3 三种净化方法的总离子流图

Figure 3 Ion chromatograms for three purification methods

一个母离子,2个子离子,其中一个作为定量离子。以敌敌畏和敌百虫特征碎片离子丰度及保留时间进行定性分析。要求所检测的化合物色谱峰信噪比( $S/N$ ) >3;保留时间的偏差 <5%;实际样品中被测组分的监测离子相对丰度不超过浓度相当的标准溶液相对丰度的  $\pm 20\%$ 。

2.6 线性范围和检出限及定量限

配制敌敌畏和敌百虫的系列混合标准溶液,按

本试验的色谱和质谱条件进行测定。结果表明敌敌畏和敌百虫在一定的浓度范围内均呈良好的线性关系,相关系数  $r > 0.999$ 。在空白样品中分别添加 0.5、1、2、5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  四个水平的敌敌畏和敌百虫混合标准,按已建立的方法测定,以最接近 3 倍信噪比的加标水平进行计算,3 倍信噪比对应的加标水平为检出限,10 倍信噪比对应的加标水平为定量限,具体结果见表 3。

表3 检测农药的线性及检出限

Table 3 LOQ and linear formulation of analytes

净化方法	目标物	线性方程	$r$	线性范围 /( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	检出限 /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	定量限 /( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
d-SPE	敌敌畏	$y = 13\ 128.6x - 6\ 466.0$	0.999 4	0.5 ~ 50	1.0	2.0
	敌百虫	$y = 38\ 051.1x - 15\ 256.3$	0.999 7	0.5 ~ 50	1.0	2.0
GPC	敌敌畏	$y = 14\ 270.4x + 39\ 216.5$	0.999 8	1.0 ~ 100	0.5	1.0
	敌百虫	$y = 38\ 761.2x - 57\ 974.9$	0.999 9	1.0 ~ 100	0.5	1.0

2.7 准确度和精密度

分别取火腿和腊肉空白样品进行加标回收试验,添加敌敌畏和敌百虫的浓度为 2、10、20 和 40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  四个水平。按照 1.2.1 样品处理进行提取净化,用 UPLC-MS/MS 测定,每个浓度水平重复 6 次,回收率及  $RSD$  结果见表 4。四个加标水平下, GPC 净化方法敌敌畏和敌百虫的回收率在 72.4% ~ 89.8% 之间,  $RSD$  为 1.5% ~ 7.8%; d-SPE 净化方法敌敌畏和敌百虫的回收率在 81.7% ~ 104.2% 之间,  $RSD$  为 2.5% ~ 6.4%。结果表明两种方法的回

收率均较好,证明方法的准确度和精密度均较好。

2.8 实际样品测定

采用本文所建立的两净化方法,对北京市市售的 4 份火腿、2 份腊肉和 2 份咸鱼干进行检测,检出 1 份火腿样品中含有痕量敌敌畏, d-SPE 和 GPC 两种净化方法检出含量分别为 4.2 和 4.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,对阳性火腿样品检测结果的  $RSD$  为 5.0%,表明两种净化方法的测定结果无明显差异。

采用灵敏度更高的高分辨质谱仪对阳性检出样品进行定性确证,图 4 为阳性火腿样品在分辨率

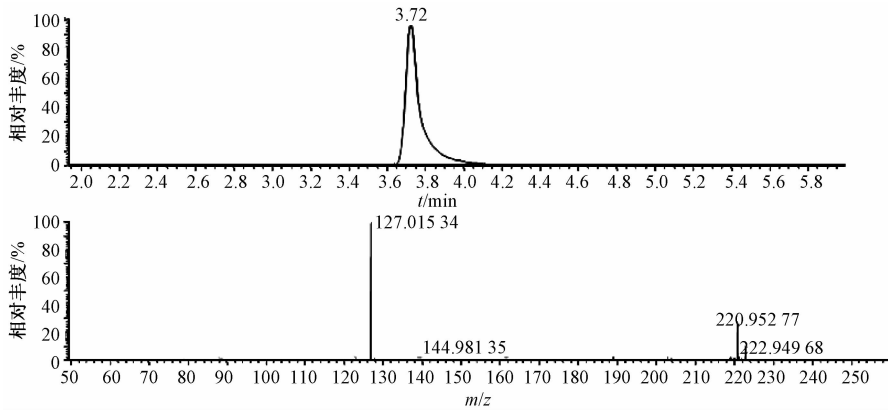


图4 火腿阳性样品的选择离子色谱图和二级碎片质谱图

Figure 4 Ion chromatogram and MS spectrum for the positive sample

表4 不同净化方法下样品加标回收率试验结果( $n=6$ )

净化方法	目标物	样品	加标水平 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	平均回 收率/%	RSD /%
d-SPE	敌敌畏	火腿	2	81.7	6.4
			10	83.7	5.3
			20	89.1	3.7
			40	94.2	4.2
		腊肉	2	86.7	5.1
			10	86.8	2.9
	敌百虫	火腿	20	91.3	5.5
			40	96.8	3.5
			2	93.4	4.6
			10	88.6	3.8
		腊肉	20	91.5	4.4
			40	104.2	3.0
GPC	敌敌畏	火腿	2	76.4	4.8
			10	79.2	6.1
			20	73.1	2.7
			40	83.2	2.3
		腊肉	2	80.9	6.3
			10	76.8	7.8
	敌百虫	火腿	20	81.9	2.5
			40	89.8	1.5
			2	75.4	2.9
			10	83.7	3.1
		腊肉	20	78.1	4.7
			40	86.2	3.3

为 70 000 下的敌敌畏选择离子色谱图以及二级碎片质谱图。监测到的敌敌畏母离子为  $m/z$  220.952 77, 子离子为  $m/z$  127.015 34, 其母离子与子离子的丰度比也与标准品类似, 从而通过高分辨质谱进一步确证了敌敌畏在火腿样品中的痕量残留。

### 3 小结

本研究通过对火腿和腊肉等腌制食品中敌敌畏和敌百虫的前处理研究, 建立了以凝胶渗透色谱和分散固相萃取两种净化方法的 UPLC-MS/MS 检测方法。结果表明, 两种净化方法均能给出准确、可靠的测定结果, 分散固相萃取净化具有更加简便快速的优势。所建立的方法灵敏度高, 定量限均在  $2.0 \mu\text{g}/\text{kg}$  以下。两种净化方法对实际样品的测定结果无明显差异, 均适用于火腿和腊肉等腌制食品中敌敌畏和敌百虫残留的测定。

### 参考文献

- [1] 刘永, 杨长志, 康庆贺. 热裂解气相色谱法测定动物源性食品中敌百虫残留量[J]. 分析实验室, 2008, 27(2): 119-122.
- [2] 周炯林, 徐培渝. 有机磷农药遗传毒性研究进展[J]. 国外医学: 卫生学分册, 2007, 34(6): 339-344.
- [3] 张晶, 任一平. 火腿、鳊鲞中敌百虫和敌敌畏的气相色谱快速检测[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(12): 1475-1477.
- [4] 王耀, 胡浩光, 谢翠美, 等. 加速溶剂萃取-凝胶渗透色谱净化-气相色谱测定咸鱼中的敌敌畏[J]. 食品科学, 2010, 31(14): 268-271.
- [5] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.161—2003 动物性食品中有机磷农药多组分残留量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [6] 殷德荣, 周晓萍, 王立媛. GC/NPD 双毛细管柱检测鳊鲞中敌百虫和敌敌畏[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(2): 185-186.
- [7] 赵英, 刘迎贵, 亚萍, 等. 高效液相色谱法测定兽用敌百虫的含量[J]. 中国兽药杂志, 2005, 39(3): 23-25.
- [8] 鲍红荣. 高效液相色谱法测定血清中敌敌畏的质量浓度[J]. 中国药业, 2010, 19(17): 14-15.
- [9] HU Y C, WAN L, ZHANG J M, et al. Rapid determination of pesticide residues in Chinese materia medica using QuEChERS sample preparation followed by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Acta Pharmaceutica Sinica B, 2012, 2(3): 286-293.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准. SN/T 1920—2007 进出口动物源性食品中敌百虫、敌敌畏、蝇毒磷残留量的检测方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

- [11] 黄冬梅,蔡友琼,于慧娟,等.液相色谱-串联质谱法测定南美白对虾中敌百虫、敌敌畏残留量[J].中国渔业质量与标准,2012,2(3):50-54.
- [12] 于慧娟,蔡友琼,李庆,等.气相色谱-质谱法研究敌百虫在气相色谱分析过程中产生的分解产物[J].色谱,2006,24(1):23-25.
- [13] 黄捷,白桂昌,吕铁峰,等.快速高分离液相色谱-串联质谱法测定水产品中敌百虫残留[J].中国卫生检验杂志,2010,20(7):1666-1668.
- [14] European Commission. Commission decision 2002/657/EC of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC (1996) concerning the performance of analytical methods and the interpretation of result [S]. European Commission Official Journal,2002.

## 实验技术与方法

# 气相色谱-串联质谱法测定白酒中 18 种邻苯二甲酸酯

苗宏健<sup>1</sup>,梁栋<sup>1</sup>,鲁杰<sup>1</sup>,陈达炜<sup>1</sup>,梁丽娜<sup>2</sup>,赵云峰<sup>1</sup>

(1. 国家食品安全风险评估中心 卫生部食品安全风险评估重点实验室,北京 100021;

2. 赛默飞世尔科技有限公司,北京 100044)

**摘要:**目的 建立白酒中 18 种邻苯二甲酸酯 (PAEs) 的气相色谱-串联质谱 (GC-MS/MS) 测定方法。方法 样品中加入 PAEs 同位素内标,调整样品的酒精度,以甲苯萃取,采用 GC-MS/MS 以多反应监测模式 (MRM) 测定。结果 苯二甲酸二异壬酯 (DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP) 在 0.1 ~ 10 μg/ml,其他 16 种 PAEs 在 0.01 ~ 1.0 μg/ml 范围内呈良好线性关系, $r^2 \geq 0.991$ ;方法检出限为 3.1 ~ 150.0 μg/L,定量限为 9.9 ~ 500.0 μg/L;在 3 个加标水平下,样品平均回收率为 98.5% ~ 119.8%,RSD 为 0.6% ~ 15.6%。结论 本方法提高了白酒中 PAEs 检测的特异性,适合于白酒中多组分 PAEs 的同时检测。

**关键词:**白酒;邻苯二甲酸酯;同位素内标稀释技术;气相色谱-串联质谱法;食品污染物;塑化剂;食品安全  
中图分类号:R155;O657.7<sup>+</sup>1;TS262.3;TQ414.1 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2014)03-0249-06  
DOI:10.13590/j.cjfh.2014.03.010

## The determination of 18 phthalates in white spirits by gas chromatography-tandem mass spectrometry

MIAO Hong-jian, LIANG Dong, LU Jie, CHEN Da-wei, Liang Li-na, ZHAO Yun-feng  
(Key Laboratory of Food Safety Risk Assessment of Ministry of Health,  
China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

**Abstract: Objective** A gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) method for the detection of 18 phthalates (PAEs) in white spirits was developed. **Methods** The samples were spiked with isotope internal standards, adjusted by alcohol concentration, and finally extracted with toluene. The supernatant were determined by GC-MS/MS. **Results** The calibration curves of 18 phthalates obtained were linear with correlation coefficients above 0.991. It was effective in the determination of phthalates in white spirits. The limits of detection were 3.1-150.0 μg/L and the limits of quantification were 9.9-500.0 μg/L. The recoveries were 98.5% -119.8% with the RSD of 0.6% -15.6% at different spiking levels. **Conclusion** The method improved the specificity for PAEs detection in white spirits and was applicable for multi-component PAEs detection.

**Key words:** White spirits; phthalates; isotope internal standards diluted technology; gas chromatography-tandem mass spectrometry; food contaminant; plasticizing agent; food safety

收稿日期:2014-03-18

基金项目:食品接触材料中有害物质迁移量关键检测技术研究(2011BAK10B05-02)

作者简介:苗宏健 男 助理研究员 研究方向为食品接触材料中有害物质的检测技术 E-mail:mono\_1984@163.com

通讯作者:赵云峰 男 研究员 研究方向为食品理化检测技术 E-mail:zhaoyf703@126.com