

# 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定 青稞酒中多种塑料添加剂

薄海波<sup>1</sup>, 姚志敏<sup>2</sup>, 星玉秀<sup>3</sup>, 姚利红<sup>1</sup>, 吉生军<sup>1</sup>, 王静莹<sup>1</sup>

(1.青海师范大学化学化工学院化学系, 青海 西宁 810008; 2.青海出入境检验检疫局, 青海 西宁 810000;

3.青海省公安厅刑事科学技术研究管理中心, 青海 西宁 810000)

**摘要:**建立青稞酒中抗氧化剂、增塑剂、紫外线吸收剂、着色剂、表面活性剂和阻燃剂6个类别34个组分塑料添加剂的超高效液相色谱-串联质谱快速筛查检测方法。青稞酒样品中加水稀释至酒精度20%左右, 盐析条件下用乙腈提取; 色谱条件: Waters HSS T3 C<sub>18</sub>柱(2.1 mm×150 mm, 1.7 μm), 甲醇-0.1%乙酸铵为流动相梯度洗脱, 流速为0.2 mL/min; 串联质谱条件: 以电喷雾离子源正离子模式电离, 在多反应监测模式下分析; 外标法定量。结果表明: 34种塑料添加剂在较宽的质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于0.99, 两个添加量水平的回收率在71.2%~106.7%之间, 精密度(相对标准偏差)在4.2%~15.4%之间, 青稞酒中34种塑料添加剂的最低检出限为5~50 μg/L。测定12批次青稞酒样品, 共检出15种塑料添加剂。本方法适用于青稞酒中不同类别、物理和化学性质差异较大的多种塑料添加剂的定性确证、高灵敏度定量、快速筛查青稞酒中跨类别、多组分塑料添加剂。

**关键词:**塑料添加剂; 超高效液相色谱-串联质谱仪; 青稞酒

## Simultaneous Determination of Multiple Kinds of Plastic Additives in Highland Barley Liquor from Qinghai by Ultra-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

BO Haibo<sup>1</sup>, YAO Zhimin<sup>2</sup>, XING Yuxiu<sup>3</sup>, YAO Lihong<sup>1</sup>, JI Shengjun<sup>1</sup>, WANG Jingying<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai Normal University, Xining 810008, China;

2. Qinghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xining 810000, China;

3. Security Department of Criminal Science and Technology, Qinghai Public Security Bureau, Xining 810000, China)

**Abstract:** The aim of study was to develop a novel method using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) to determine 34 components, which are categorized into 6 kinds of plastic additives including antioxidant, plasticizer, ultraviolet light absorber, colorant, surfactant and fire retardant, in highland barley liquor. Samples were diluted with water to a 20% alcohol content, and extracted with acetonitrile under salting-out conditions. The UPLC system was equipped with a Waters HSS T3 C<sub>18</sub> analytical column (2.1 mm × 150 mm, 1.7 μm) utilizing methanol-0.1% ammonium acetate as mobile phase in gradient elution mode with a flow rate of 0.2 mL/min. An electrospray ionization ion source under positive ion mode (ESI<sup>+</sup>) for multiple reaction monitoring analysis was used, and quantification was performed by an external standard method. The calibration curves exhibited a good linearity in wide concentration ranges with correlation coefficients of over 0.99 for all analytes. The average recoveries from spiked highland barley liquor at two concentrations ranged from 71.2% to 106.7% with relative standard deviations (RSDs) from 4.2% to 15.4%. The limits of detection (LODs) were between 5 and 50 μg/L. A total of fifteen kinds of plastic additives were found in 12 batches of samples. Therefore, the new method allowed simultaneous determination of different kinds of plastic additives that differ widely in physicochemical properties. It is a promising method for the identification and quantitation of plastic additive compounds in liquor.

**Key words:** plastic additives; ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); highland barley liquor

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201712046

中图分类号: O657.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 12-0298-06

收稿日期: 2016-08-06

基金项目: 青海省科技计划项目 (2014-ZJ-722)

作者简介: 薄海波 (1962—), 女, 教授, 博士, 研究方向为食品分析。E-mail: 1025104004@qq.com

引文格式:

薄海波, 姚志敏, 星玉秀, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定青稞酒中多种塑料添加剂[J]. 食品科学, 2017, 38(12): 298-303. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201712046. <http://www.spkx.net.cn>

BO Haibo, YAO Zhimin, XING Yuxiu, et al. Simultaneous determination of multiple kinds of plastic additives in highland barley liquor from Qinghai by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Science, 2017, 38(12): 298-303. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201712046. <http://www.spkx.net.cn>

塑料制品在加工过程中加入了种类繁多的塑料添加剂以改善其理化性能, 其中很多物质如迁移到食物, 过量摄入将对人体造成危害。塑料包装的应用日益广泛, 食品用塑料包装占总塑料包装制品约45%~55%<sup>[1]</sup>。20世纪80年代以来, 塑料包装与含有油脂或酸性物质的食品接触致塑料中的添加剂向食品迁移逐渐成为食品安全领域引人关注的热点问题<sup>[2-6]</sup>。我国和欧盟及美、日、韩、澳大利亚等国均对食品包装中塑料添加剂限量提出了越来越严格的标准<sup>[7-8]</sup>。白酒中的酒精是大多数塑料添加剂的良好溶剂, 与塑料制品接触会导致塑料添加剂迁移至青稞酒中<sup>[9-10]</sup>。不同种类塑料添加剂物质的物理、化学性质差异很大, 目前检测塑料添加剂的方法多数只针对单一类别的化合物。最常见的是邻苯二甲酸酯类增塑剂等弱极性物质, 多采用气相色谱法<sup>[2-6, 9-13]</sup>、气相色谱-质谱联用法<sup>[14-17]</sup>。抗氧化剂和紫外线吸收剂多为极性化合物, 一般用高效<sup>[18-23]</sup>或超高效液相色谱法<sup>[24]</sup>及其与多种质谱联用方法, 大气压化学源质谱<sup>[23]</sup>包括单级四极杆质谱<sup>[25]</sup>、串联四极杆质谱<sup>[26-29]</sup>和高分辨的飞行时间质谱<sup>[30-31]</sup>等。其他类别的塑料添加剂如一些新兴的磷酸酯增塑剂、表面活性剂、阻燃剂、发泡剂、增色剂等研究报道相对较少<sup>[32-34]</sup>。这些报道多为单种类或同类别物质的检测。而在实际应用中, 往往不知道某种塑料包装材料中添加了哪种增塑剂, 建立食品中多种塑料添加剂的高通量检测方法对提高有害物质筛查效率、强化食品安全检测十分必要。

本实验借助超高效液相色谱-串联质谱高效的分离能力和确证性及高灵敏度定量性能, 建立的分析方法同时测定了青稞酒中性质差异很大的6大类34种塑料添加剂。为了建立一个能够适应宽极性范围的多种塑料添加剂同时测定的高通量快速筛查分析方法, 本实验从常用的塑料添加剂中选择了有代表性的34种物质, 包括多种抗氧化剂、酞酸酯类增塑剂、磷酸酯类增塑剂、柠檬酸酯类增塑剂、丁二酸酯类增塑剂, 以及紫外线吸收剂、着色剂、阻燃剂、表面活性剂等。通过选择和优化样品前处理和色谱质谱分析条件, 建立了适用的分析方法并将该方法应用于青海地产青稞酒中塑料添加剂的检测。检测结果表明, 青海地产青稞酒中有多种塑料添加剂检出, 检出量均在 $10^{-6}$  g/L量级, 说明该方法对评估青稞酒中塑料添加剂残留的潜在风险具有实际意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

青稞酒样品随机购于各大小超市。酒精度为42%~46%。随机编写实验编号。青稞酒样品的实验编号、商品名称和包装材料信息详见表1。

表1 青稞酒样品的实验编号、名称和包装材料  
Table 1 List of highland barley liquor samples with different packaging materials tested in this study

编号	样品名称	包装材料	编号	样品名称	包装材料	编号	样品名称	包装材料
1	青稞陈酿	玻璃瓶	5	威远金泉	陶瓷瓶	9	世义德散酒	塑料桶
2	八坊生态青稞酒	玻璃瓶	6	互助头曲酒	陶瓷瓶	10	醅饴聚宝瓶	玻璃瓶
3	久丰陈酿	陶瓷瓶	7	贵德清青稞酒	玻璃瓶	11	丹葛尔青稞散酒	塑料桶
4	天佑德	陶瓷瓶	8	青海醇青稞酒	玻璃瓶	12	原之铃原浆青稞酒	玻璃瓶

微孔滤膜(0.22  $\mu$ m, 有机系和水系) 美国安捷伦公司; 甲醇、乙腈(农残级) 德国默克公司; 甲醇、乙醇、甲酸(均为色谱纯) 山东禹王实业总公司化学试剂厂; 氯化钠、乙酸铵(均为分析纯) 天津大茂化学试剂厂; 34种塑料添加剂标准品(纯度均不小于95%, 随机编号, 见表2) 上海安谱实验科技股份有限公司。

标准储备溶液配制(1 mg/mL): 准确称取各标准品0.100 0 g, 用合适的溶剂溶解(23、24、33号标准物质采用环己烷, 其余均为乙醇), 定容于100 mL棕色容量瓶, 1~4  $^{\circ}$ C冷藏。实验用水: 超纯水, 自制。

### 1.2 仪器与设备

ACQUITY H-class超高效液相色谱-串联质谱仪(配有电喷雾离子源(ionization ion source, ESI)和MassLynx数据处理系统) 美国Waters公司; MILLIPORE ULPHW-I超纯水制备系统 美国Millipore公司; EURUS氮气发生器 法国F-DGSi公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 超高效液相色谱分离条件

色谱柱: Waters HSS T3色谱柱(150 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7  $\mu$ m), 柱温: 28  $^{\circ}$ C; 流动相A: 0.1%乙酸铵溶液, 流动相B: 甲醇, 梯度洗脱程序: 0~2.0 min, 65%~25% A; 2.0~5.0 min, 25%~5% A; 5.0~10.0 min, 5% A; 10.0~13.5 min, 5%~0% A; 13.0~15.0 min, 0% A; 15.0~17.0 min, 0%~65% A; 17.0~20.0 min, 65% A; 流速: 0.2 mL/min; 进样量: 5  $\mu$ L。

1.3.2 串联质谱分析条件

离子源：ESI<sup>+</sup>，多反应监测模式检测；毛细管电压：2 kV；离子源温度：120 ℃；去溶剂气（N<sub>2</sub>）温度：350 ℃，流量：650 L/h；锥孔气（N<sub>2</sub>）流量：50 L/h；碰撞气（高纯Ar，99.99%）流量：0.02 mL/min。34 种标准物质的质谱分析参数见表2。

表2 34种塑料添加剂的标准物质信息及其质谱分析参数  
Table 2 Information about and mass spectrometric parameters of standards of 34 plastic additives

序号	化合物名称	CAS号	分子式	种类	保留时间/min	监测离子对(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
1	3-羟基-2-萘甲酸	92-70-6	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	f	2.12	188.18/170.95* 188.18/114.89	22 22	14 28
2	己二酸二乙酯	141-28-6	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	a	2.97	202.25/110.84 202.25/156.94*	20 20	16 8
3	苯甲酸3-羟基苯酯	136-36-7	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	b	4.06	214.22/104.85* 214.22/76.83	18 18	12 34
4	二甲苯酮	119-61-9	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	b	4.26	182.22/104.82* 182.22/76.85	26 26	14 28
5	邻苯二甲酸二丙酯	131-16-8	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	a	4.77	251.02/148.99* 251.02/191.01	14 14	14 8
6	丁基邻苯二甲酸酐乙酯	85-70-1	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	a	5.26	336.38/148.87* 336.38/204.97	14 14	16 6
7	双(2-乙基己基)磷酸酯	298-07-7	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>8</sub> P	d	5.59	322.42/98.74* 322.42/112.97	14 14	10 8
8	己二酸二异丁酯	141-04-8	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	a	5.96	258.35/184.98* 258.35/128.86	24 24	10 12
9	邻苯二甲酸丁酯	85-68-7	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	a	6.04	312.36/90.82* 312.36/148.88	16 16	20 12
10	磷酸三丁酯	126-73-8	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> P	a	6.45	266.31/98.75* 266.31/154.93	30 30	18 10
11	柠檬酸三丁酯	77-94-1	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>7</sub>	a	6.84	360.44/184.95* 360.44/128.84	16 16	14 20
12	邻苯二甲酸二异丁酯乙醇	84-69-5	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	a	6.87	278.34/148.86* 278.34/156.81	26 26	18 12
13	4,4-硫代双(6-叔丁基间甲酚)	96-69-5	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> S	c	6.98	358.54/194.96* 358.54/138.85	28 28	18 24
14	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	a	7.36	278.34/148.86* 278.34/204.97	16 16	14 8
15	2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑	2440-22-4	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O	b	8.88	225.25/106.88* 225.25/119.89	38 38	20 20
16	邻苯二甲酸二戊酯	131-18-0	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	a	8.04	307.09/148.97* 307.09/219.04	18 18	14 8
17	邻苯二甲酸二异戊酯	605-50-5	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	a	8.86	307.09/148.97* 307.09/219.04	18 18	14 8
18	磷酸2-乙基己基二苯酯	1241-94-7	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> O <sub>6</sub> P	e	9.03	362.40/76.83* 362.40/250.94	34 34	42 10
19	2-氨基-3,3-二苯基丙炔酸-2-乙基己基酯	6197-30-4	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	b	9.26	361.48/249.98* 361.48/231.97	14 14	8 20
20	邻苯二甲酸二环己酯	84-61-7	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	a	11.31	331.15/148.97* 331.15/166.96	24 24	12 22
21	磷酸三苯酯	115-86-6	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> P	e	11.13	326.28/182.86* 326.28/235.01	8 8	6 6
22	邻苯二甲酸苄酯2-乙基己基酯	27215-22-1	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub>	a	11.79	368.47/90.81* 368.47/148.86	24 24	16 16
23	2,2-亚甲基双(6-叔丁基对甲酚)	119-47-1	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	c	12.15	340.50/177.01* 340.50/120.91	18 18	12 20
24	2-羟基-4-正辛氧基二甲苯酮	1843-05-6	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	b	12.68	326.43/136.90* 326.43/214.97	34 34	28 18
25	邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯	117-81-7	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	a	11.40	390.56/148.86* 390.56/112.97	28 28	26 12
26	2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑	3147-75-9	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	b	11.53	323.43/56.87* 323.43/91.85	44 44	28 48

续表2

序号	化合物名称	CAS号	分子式	种类	保留时间/min	监测离子对(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
27	己二酸双(2-乙基己基)酯	103-23-1	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	a	13.92	370.57/128.85* 370.57/146.92	26 26	18 12
28	2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二(1-甲基-1-苯乙基)苯酚	70321-86-7	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	b	14.08	447.57/90.94* 447.57/119.02*	34 34	50 38
29	2-(5-氯-2-苯三唑基)-6-叔丁基对甲酚	3896-11-5	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>3</sub> O	b	14.94	315.85/6.87* 315.82/59.99	40 40	28 20
30	磷酸三(2-乙基己基)酯	78-42-2	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>6</sub> P	a	15.07	434.63/98.74* 434.63/112.97	18 18	14 12
31	癸二酸双(2-乙基己基)酯	122-62-3	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	a	15.40	426.67/185.01* 426.67/70.91	30 30	18 24
32	2-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)苯并三唑	25973-55-1	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O	b	15.54	351.49/42.83* 351.49/70.85	44 44	36 28
33	2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)-5-氯苯并三唑	3864-99-1	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>3</sub> O	b	15.89	357.88/56.87* 357.88/40.81	44 44	38 46
34	邻苯二甲酸二甲酯	131-11-3	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	b	16.76	194.96/162.85* 194.96/148.98	46 46	6 12

注：塑料添加剂种类：a.增塑剂，b.紫外吸收剂，c.抗氧化剂，d.表面活性剂，e.阻燃剂，f.着色剂。\*.定量离子对。

1.3.3 样品前处理

准确量取20.0 mL青稞酒样品于125 mL分液漏斗中，加20 mL水，调节酒精度至20%左右，加20 mL乙腈、6 g氯化钠。振荡，静置分层，取上层有机相。水相用10 mL乙腈重复提取一次。合并有机相，在40 ℃条件下减压浓缩近干，用甲醇溶解并定容至5.0 mL。经0.22 μm有机系微孔膜过滤。待仪器分析。同时做试剂空白实验。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂的选择

测定的34种塑料添加剂的极性范围分布较宽，选择适合的提取溶剂对于各组分均能够获得好的回收率至关重要。乙腈是一种性能优良的溶剂，可溶解极性和非极性有机物。参照文献[20,24,28]，实验选择乙腈在盐析条件下萃取，各组分回收率均得到比较理想的结果。

2.2 超高效液相色谱分离条件的优化

2.2.1 色谱柱的选择

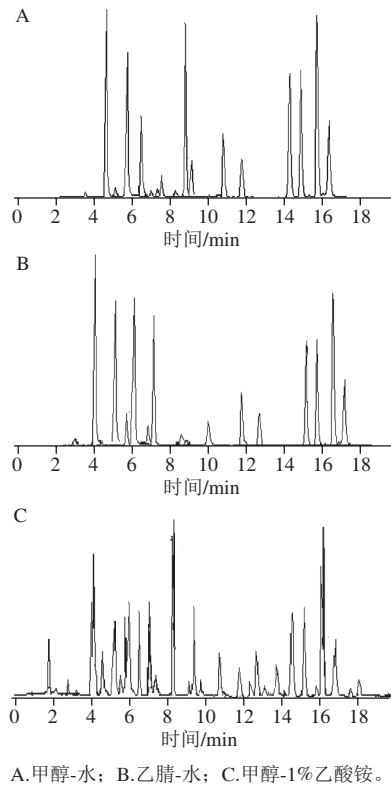
实验对比了Waters BEH C<sub>18</sub>、Agilent Eclipse Plus C<sub>18</sub>和ACQUITY HSS T3三种分析柱（规格均为2.1 mm×150 mm，1.7 μm）。用34种塑料添加剂混合标液综合考察三者的分离度和峰形情况。结果显示，只有ACQUITY HSS T3分离效果最好，多数组分的峰形尖锐对称，故确定为本实验用色谱柱。该色谱柱为低配体密度C<sub>18</sub>色谱柱，分析物能更容易进入颗粒材料的孔结构中，可为极性和疏水性分子提供均衡的保留性能，满足了宽极限范围的多种塑料添加剂对分离柱的特殊要求。

2.2.2 流动相的选择与优化

首选甲醇和水为流动相，调节配比和洗脱梯度；在分离效果相对好的梯度洗脱条件下（图1A），用乙腈代替甲醇，对比二者的分离效果。结果显示，乙腈对



分离度没有明显提升(图1B),且乙腈价格高、毒性大,故选择甲醇和水为基础流动相。为进一步改善峰形和分离度,在水相中加入不同体积分数的甲酸、乙酸、乙酸铵,并进一步优化洗脱程序。结果显示,水相用0.1%乙酸铵溶液,在设定的洗脱条件下,分离效果满意(图1C)。实验使用了较长的超高效液相色谱柱,使分离系统柱前压力偏高,综合考虑仪器承受能力和分离时间,选择流速为0.20 mL/min。



A. 甲醇-水; B. 乙腈-水; C. 甲醇-1%乙酸铵。

图1 不同流动相下二级质谱总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatograms with different mobile phases by UPLC-MS/MS analysis

### 2.3 串联质谱分析条件的优化

在ESI<sup>+</sup>和ESI<sup>-</sup>离子化模式下,分别用34种塑料添加剂标准物质的0.1 μg/mL单标溶液进行全扫描,以选择适当的电离方式和准分子离子峰。实验表明,34种塑料添加剂均可在离子源ESI<sup>+</sup>电离方式下电离。确定各塑料添加剂的母离子后,采用子离子扫描方式进行二级质谱分析,对子离子进行了优化选择,确定定量离子和辅助定性离子;通过优化毛细管电压、锥孔电压、碰撞能量等质谱参数,使34种塑料添加剂的准分子离子与特征碎片离子产生的离子对强度达到最大。在此条件下,各标准物质的保留时间、定量及定性离子对、锥孔电压、碰撞能量等主要质谱参数见表2。

### 2.4 方法的线性范围和检出限

用乙醇逐级稀释标准储备液,配制系列混合标准工

作液。在设定的仪器分析条件下进样测定。混合标准溶液的二级质谱总离子流图见图2。以各组分量离子峰面积(y)对应质量浓度(x)进行线性回归,得出34种塑料添加剂的线性方程。以信噪比为3估算检出限。线性范围、相关系数和各组分的检出限等详见表3。

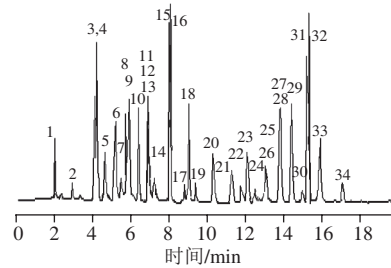


图2 优化条件下混合标液的二级质谱总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatogram of mixed standards under the optimized conditions

### 2.5 回收率和精密度实验结果

表3 34种塑料添加剂的线性方程、线性范围、相关系数、添加回收率及精密度(n=6)

Table 3 Linear equations, linear ranges, correlation coefficients and recoveries for 34 plastic additives (n = 6)

塑料添加剂名称	线性范围/ (μg/L)	回归方程	相关系数 (r <sup>2</sup> )	检出限/ (μg/L)	添加量/ (μg/L)	回收率/%	相对标准 偏差/%
3-羟基-2-萘甲酸	50~250	y=41.6x+93.8	0.997 8	15	20, 50	76.5, 81.8	9.8, 5.4
己二酸二乙酯	30~250	y=286.7x+149.6	0.995 8	10	20, 50	79.8, 85.0	8.9, 6.5
苯甲酸3-羟基苯酯	50~250	y=321.4x+190.9	0.952 6	20	20, 50	91.1, 88.1	8.5, 10.9
二甲苯酮	10~200	y=198.5x+221.6	0.998 6	5	10, 50	77.6, 79.3	8.8, 4.2
邻苯二甲酸二丙酯	10~200	y=453.8x+111.4	0.997 7	5	10, 50	74.7, 81.8	11.8, 12.5
丁基邻苯二甲酸二乙酯	10~200	y=301.9x-102.2	0.999 1	5	10, 50	82.0, 89.6	8.9, 13.1
双(2-乙基己基)磷酸酯	40~200	y=586.4x+114.7	0.999 0	18	20, 50	84.4, 90.6	7.8, 9.7
己二酸二异丁酯	50~250	y=176.1x+57.4	0.997 6	20	20, 50	91.1, 85.5	12.7, 14.1
邻苯二甲酸丁酯	10~200	y=276.4x+113.0	0.996 6	5	10, 50	94.5, 89.9	8.7, 11.8
磷酸三丁酯	50~250	y=76.3x+42.5	0.997 5	25	25, 100	90.8, 73.4	15.4, 6.6
柠檬酸三丁酯	10~200	y=76.3x+88.3	0.995 2	5	10, 50	81.8, 71.7	14.1, 10.2
邻苯二甲酸二异丁酯乙醇	10~200	y=234.8x+109.1	0.996 9	5	10, 50	94.4, 77.5	8.9, 11.7
4,4'-硫代双(6-叔丁基间甲酚)	40~200	y=418.5x+92.5	0.996 3	20	20, 50	85.0, 77.7	13.8, 8.8
邻苯二甲酸二丁酯	10~200	y=406.1x+254.1	0.995 0	5	10, 50	80.3, 75.5	8.3, 9.9
2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑	20~200	y=486.5x-261.2	0.995 6	10	10, 50	87.7, 81.9	12.8, 4.7
邻苯二甲酸二戊酯	10~200	y=1148.5x+130.9	0.996 6	5	10, 50	80.9, 80.8	8.7, 12.3
邻苯二甲酸二异戊酯	10~200	y=988.1x+314.7	0.996 6	5	10, 50	71.2, 78.2	7.6, 11.0
磷酸二乙基己基酯	20~200	y=492.1x+93.3	0.996 2	10	20, 50	90.3, 93.1	8.5, 13.8
2-氧基-3,3'-二苯基丙烷二乙基己基酯	20~200	y=167.0x+77.7	0.995 9	10	20, 50	82.0, 85.1	14.8, 7.1
邻苯二甲酸二己基酯	20~200	y=218.8x+138.5	0.999 5	10	20, 50	91.0, 82.0	14.6, 14.4
磷酸三苯酯	50~250	y=644.5x-137.2	0.998 0	50	50, 100	88.0, 90.7	15.2, 16.2
邻苯二甲酸二己基酯	20~200	y=419.0x+114.3	0.996 2	10	20, 50	80.6, 82.0	15.6, 9.7
2,2-亚甲基双(6-叔丁基对甲酚)	50~250	y=327.1x+102.0	0.995 7	30	50, 100	106.7, 82.5	9.4, 14.7
2-羟基-4-正辛氧基二甲苯酮	10~200	y=247.7x+76.8	0.999 3	5	10, 50	85.3, 82.7	8.9, 11.2
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	20~200	y=203.5x+33.6	0.997 0	10	20, 50	85.5, 86.5	7.6, 9.2
2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑	30~200	y=906.9x-84.6	0.998 8	20	20, 50	92.7, 73.3	9.3, 13.8
己二酸二(2-乙基己基)酯	20~200	y=337.6x+42.6	0.998 6	10	20, 50	89.9, 89.9	6.9, 10.5
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二(1-甲基-1-苯乙基)苯酚	10~200	y=277.8x+139.8	0.997 7	5	10, 50	84.0, 89.6	7.6, 9.2
2-(5-氯-2-苯基三唑基)-6-叔丁基对甲酚	30~200	y=138.8x+34.3	0.997 4	10	20, 50	84.5, 95.1	15.7, 10.3
磷酸三(2-乙基己基)酯	10~200	y=349.1x-124.8	0.995 2	5	10, 50	91.1, 93.4	14.1, 14.2
癸二酸二(2-乙基己基)酯	10~200	y=61.3x-27.8	0.995 2	5	10, 50	82.6, 98.9	10.8, 9.8
2-(3,5-二叔戊基-2-羟基苯基)苯并三唑	20~200	y=37.6x+42.6	0.999 6	10	20, 50	81.5, 71.1	12.6, 14.4
2-(3,5-二叔丁基-2-羟基苯基)-5-氯苯并三唑	50~250	y=151.2x+40.1	0.997 1	30	50, 100	82.5, 101.0	11.7, 9.2
邻苯二甲酸二甲酯	10~200	y=593.4x+140.2	0.926 6	5	10, 50	88.7, 98.0	13.3, 7.9

准确量取经测定不含有34种塑料添加剂的10号青稞酒样品20.0 mL,分别添加高、低2个水平标准溶液,每个添加量做6个平行样,进行添加回收率和精密度实验。用超高效液相色谱-串联质谱在设定的分析条件下进样测定。两个添加水平的平均回收率为71.2%~106.7%,精密度(相对标准偏差)在4.2%~15.4%之间(表3)。

2.6 青稞酒样品测定结果

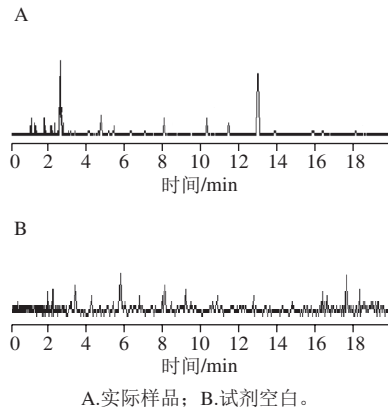


图3 青稞酒样品和试剂空白溶液的二级质谱总离子流图  
Fig. 3 Total ion chromatograms of highland barley liquor and blank solution

表4 12批次青稞酒样品中检出的塑料添加剂检测结果 (n=3)  
Table 4 Summary of analytical results for the determination of plastic additives in 12 batches of highland barley liquor (n=3)

塑料添加剂	μg/L											
	样品编号											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
己二酸二乙酯	—	—	—	—	—	—	—	—	5.1	—	—	—
邻苯二甲酸二丙酯	—	—	—	—	—	6.9	—	—	—	—	—	—
邻苯二甲酸二异丁酯	4.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
己二酸二异丁酯	—	—	6.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
邻苯二甲酸丁苯酯	5.4	—	—	—	—	—	—	—	—	9.5	—	—
邻苯二甲酸二丁酯	—	—	—	—	—	4.6	—	—	—	5.7	—	—
磷酸三(2-乙基己基)酯	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.8	—
2-氧基-3,3-二苯基丙酸-2-乙基己基酯	—	—	—	—	6.6	—	—	—	—	—	—	—
己二酸双(2-乙基己基)酯	—	—	—	—	—	—	—	10.5	—	—	—	—
2-羟基-4-正辛氧基-2-苯甲酮	—	—	—	5.2	—	—	—	—	—	—	8.6	—
癸二酸双(2-乙基己基)酯	—	—	—	—	—	—	—	—	9.8	—	—	—
2-(3,5-二叔戊基-2-羟苯基)苯并三唑	—	—	—	—	7.1	—	—	—	—	—	—	—
邻苯二甲酸二环己酯	—	5.5	—	—	12.1	—	9.1	8.9	—	6.4	—	—
邻苯二甲酸二甲酯	6.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,4-硫代双(6-叔丁基间甲酚)	—	—	7.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—

注: — 未检出。

按照1.3.3节方法处理12种青稞酒样品,在1.3.1节和1.3.2节条件下进样测定。实际样品和试剂空白溶液的二级质谱总离子流图见图3。有11个样品检出了塑料添加剂,共检出15种,其中增塑剂12种,紫外线吸收剂2种,抗氧化剂1种。结果见表4。白酒生产和贮运过程中,所用青稞等原料、生产用水、生产设备和输送管路内衬材质以及产品包装材料等均可能与塑料材质接触。尤其是青稞酒的包装材料,尽管多数样品采用玻璃或陶

瓷瓶灌装,但瓶盖或盖子内衬及密封材料均为各种塑料材质。本实验在多数青稞酒样品中检出多个种类的塑料添加剂,说明有塑料材质中的塑料添加剂直接或间接迁移到青稞白酒中。

3 结论

本实验建立了超高效液相色谱-串联质谱法测定白酒中抗氧化剂、增塑剂、紫外线吸收剂、着色剂、表面活性剂和阻燃剂6个类别、34个组分塑料添加剂的分析方法。实验考察了方法的精密度、加标回收率、线性范围、检出限等技术参数。结果表明:方法线性范围宽、线性良好、精密度高、重复性好、回收率满意,方法准确可靠。实测青稞酒样品中有多种塑料添加剂检出,检出的量均在μg/L量级。说明本方法灵敏度可以满足青稞酒样品中跨类别多组分塑料添加剂快速筛查和准确测定。

参考文献:

[1] 杨惠娣. 食品包装用塑料添加剂发展动向[J]. 塑料助剂, 2014(6): 4-12. DOI:10.3969/j.issn.1672-6294.2001.06.002.

[2] FIGGE K. Migration of components from plastics packaging materials into packed goods-test methods and diffusion models[J]. Progress Polymer Science, 1980, 6: 187-252. DOI:10.1016/0079-6700(80)90002-7.

[3] CHANG S S, SENICH G A, SMITH L E. Migration of low molecular weight additives in polyolefins and copolymers: NBSIR 82-2472[S]. Washington DC: National Bureau of Standards, 1982. DOI:10.6028/nbs.ir.82-2472.

[4] 高松, 王志伟, 胡长鹰. 微波条件下纸包装油墨中增塑剂向食品(模拟物)的迁移[J]. 食品科学, 2014, 35(3): 6-9. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201403002.

[5] 朱勇, 王志伟. 食品包装用PVC膜增塑剂迁移的研究[J]. 包装工程 2015, 27(1): 40-41. DOI:10.3969/j.issn.1001-3563.2006.01.014.

[6] 马丽, 丁红艳, 薛少宗. 邻苯二甲酸酯类增塑剂QSRR研究及在青稞酒包装材料中的应用[J]. 食品科学, 2013, 34(8): 220-223. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201308047.

[7] 王超, 陈少鸿. 国外食品接触材料法律法规汇编[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013.

[8] 国家卫生和计划生育委员会. 食品接触材料及制品生产通用卫生规范: GB 31603—2015[S]. 北京: 中国质检出版社, 2015.

[9] 陈雅. 塑料桶装青稞酒增塑剂迁移规律及检测方法研究[D]. 成都: 西华大学, 2013: 24-34.

[10] 吴晓红, 蒋彩云, 李小华, 等. 白酒接触塑料中增塑剂迁移规律研究[J]. 广州化工, 2015, 43(1): 105-107.

[11] 杨悠悠, 谢云峰, 田菲菲, 等. 常见食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量及食品包装材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定[J]. 色谱, 2013, 31(7): 674-678. DOI:10.3724/SP.J.1123.2013.05001.

[12] 杨琼, 张明时, 陈文生, 等. 气相色谱法测定食用油脂中6种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 中国粮油学报, 2013, 23(5): 171-174.

[13] 廉慧锋, 杜利君, 刘国红, 等. 气相色谱法同时测定食品接触材料纸制品中6种抗氧化剂[J]. 农产品加工, 2013(3): 65-68. DOI:10.3969/j.issn.1671-9646(X).2013.03.044.

[14] ZHANG Y, WANG X J, LI L, et al. Simultaneous determination of 23 flavor additives in tobacco products using gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1306(9): 72-79. DOI:10.1016/j.chroma.2013.07.059.

- [15] 王成云, 沈雅蕾, 张恩颂, 等. 气相色谱/串联质谱法同时测定食品接触用塑料中的24种禁用芳香胺迁移量[J]. 塑料助剂, 2011(6): 44-49. DOI:10.3969/j.issn.1672-6294.2011.06.015.
- [16] 郭春海, 薄海波, 段文仲, 等. 气相色谱-质谱法测定聚氯乙烯包装材料和食品模拟物中的46种增塑剂[J]. 色谱, 2011, 29(1): 42-48. DOI:10.3724/SP.J.1123.2011.00042.
- [17] CHERTA L, PORTOLES T, ONGHENA M, et al. Identification of substances migrating from plastic baby bottles using a combination of low-resolution and high-resolution mass spectrometric analysers coupled to gas and liquid chromatography[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2015, 50(11): 1234-1244. DOI:10.1002/jms.3644.
- [18] DOPICO GARCIA M S, LOPEZ V J M, BOUZA R, et al. Extraction and quantification of antioxidants from low-density polyethylene by microwave energy and liquid chromatography[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 521(2): 179-188. DOI:10.1016/j.aca.2004.05.087.
- [19] DOPICO-GARCÍA S, LÓPEZ-VILARIÑO J M, GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ M V. Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 10(18): 53-62. DOI:10.1016/j.chroma.2003.08.025.
- [20] 李成发, 李英, 陈枝楠, 等. 高效液相色谱法同时测定食品接触材料中抗氧化剂和紫外吸收剂迁移量[J]. 色谱, 2014, 32(6): 616-622. DOI:10.3724/SP.J.1123.2014.02010.
- [21] GALTTO M J, TORRESA, GUARDS A, et al. Experimental and theoretical study of LDPE versus different concentrations of irganoc1076 and different thickness[J]. Food Research International, 2010, 44(11): 566-574. DOI:10.1016/j.foodres.2010.12.009.
- [22] 李静. 塑料食品包装材料中紫外光稳定剂含量的检测方法研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2011. DOI:10.7666/d.y1975649.
- [23] PETRUSEVSKI V, JOLEVSKA S T, RIBARSKA J T, et al. Development of complementary HPLC-DAD/APCI MS methods for chemical characterization of pharmaceutical packaging materials[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2016, 124(1): 228-235. DOI:10.1016/j.jpba.2016.03.005.
- [24] 艾连峰, 郭春海, 葛世辉, 等. 超高效液相色谱法同时测定食品接触材料和食品模拟物中6种紫外吸收剂[J]. 分析测试学报, 2011, 30(1): 13-17. DOI:10.3969/j.issn.1004-4957.2011.01.003.
- [25] KÄRRMAN A, van BAVEL B, JARNBERG U. Development of a solid-phase extraction-HPLC/single quadrupole MS method for quantification of perfluorochemicals in whole blood[J]. Analytical Chemistry, 2005, 77(3): 864-870. DOI:10.1021/ac049023c.
- [26] CHARLÈNE P, AGNETA K, FLORENT L. Human exposure assessment to a large set of polymer additives through the analysis of urine by solid phase extraction followed by ultra high performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1423(11): 111-123. DOI:10.1016/j.chroma.2015.10.091.
- [27] MORTENSEN G K, MAIN K M, ANDERSSON A M, et al. Determination of phthalate monoesters in human milk, consumer milk, and infant formula by tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)[J]. Anal Bioanalytical Chemistry, 2005, 382(6): 1084-1092. DOI:10.1007/s00216-005-3218-0.
- [28] 蔡发, 段小娟, 车志春, 等. 液相色谱-串联质谱法测定食品中的12种抗氧化剂[J]. 分析测试学报, 2012, 31(12): 45-49.
- [29] 林维宣, 孙兴权, 马杰. 液相色谱-串联质谱法同时测定防晒化妆品中的11种紫外吸收剂[J]. 色谱, 2013, 31(5): 410-415. DOI:10.3724/SP.J.1123.2012.11015.
- [30] MORETA C, TENA M T. Determination of plastic additives in packaging by liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1414(10): 77-87. DOI:10.1016/j.chroma.2015.08.030.
- [31] WANG H, YUAN J J. Identification and quantification of unknown antioxidants in plastic materials by ultrasonic extraction and ultra-performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. European Journal of Mass Spectrometry, 2016, 22(1): 19-29. DOI:10.1255/ejms.1404.
- [32] 陈信华, 王琼. 塑料用着色剂基本要求及有关测试方法[C]//第九届全国染料与染色学术研讨会暨信息发布会论文集. 北京: 中国化工学会, 2004: 48-52. DOI:10.3969/j.issn.1672-1179.2005.03.010.
- [33] 袁慧娟, 宋国新, 胡耀铭. 气相色谱-质谱方法检测磺酸类阴离子表面活性剂[J]. 分析化学研究简报, 2016, 31(6): 1629-1632. DOI:10.3321/j.issn:0253-3820.2006.11.027.
- [34] KHARITONOVA T V, RUDNEV A V, IVANOVA N I. Quantitative determination of cationic and nonionic surfactant in aqueous solution of their mixture by capillary zone electrophoresis[J]. Colloid Journal, 2014, 65(2): 244-274. DOI:10.1023/A:1023385612778.