

· 实验技术 ·

# 磁性固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定市售酒中16种邻苯二甲酸酯

王芳<sup>1</sup>, 杨风华<sup>1</sup>, 邵国健<sup>2</sup>, 胡明友<sup>2</sup>, 王晔<sup>2</sup>

1.湖州市疾病预防控制中心科教质管科, 浙江 湖州 313000; 2.湖州市疾病预防控制中心, 浙江 湖州 313000

**摘要:** **目的** 建立基于吡咯修饰磁性纳米材料的磁性固相萃取-气相色谱-串联质谱法 (GC-MS/MS), 测定市售酒中16种邻苯二甲酸酯 (PAEs)。 **方法** 通过水热合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁核, 采用化学氧化法制备聚吡咯修饰磁性纳米材料, 以酒精度10%, 萃取时间20 min, 乙酸乙酯洗脱10 min对啤酒、葡萄酒、黄酒和白酒样品进行磁性固相萃取, 加入1g 氯化钠减少乳化效应。采用DB-5MS毛细管色谱柱 (30 m×250  $\mu\text{m}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ ) 分离, 在电子轰击电离 (EI) 和动态多反应监测 (dMRM) 模式下, 采用GC-MS/MS检测16种PAEs, 外标法定量。测定16种PAEs的标准曲线、检出限、加标回收率和精密度, 对方法进行评价。 **结果** 吡咯以聚合物的形式成功接枝在磁性纳米颗粒的表面,  $\text{PPy@Fe}_3\text{O}_4$  表征良好。基质效应和乳化效应不明显。16种PAEs在50~5 000 ng/mL内线性关系良好,  $r$  值为0.999 5~0.999 9。在100、500和1 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 水平下, 16种PAEs的加标回收率为71.61%~110.50%, 相对标准偏差为3.78%~7.41%, 检出限为0.02~1.47  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。共检测市售酒样品40份, 检出PAEs 20份; 啤酒、葡萄酒、黄酒和白酒的检出率分别为30.00%、60.00%、40.00%、70.00%。 **结论** 本方法灵敏度高, 基质效应和乳化效应不明显, 聚吡咯修饰磁性复合纳米粒子对酒类样品中PAEs具有良好的吸附性, 可应用于多种酒类样品的PAEs检测。

**关键词:** 磁性纳米材料; 酒; 邻苯二甲酸酯; 气相色谱-串联质谱

中图分类号: R994.4 文献标识码: A 文章编号: 2096-5087 (2022) 08-0855-06

## Determination of 16 types of phthalic acid esters in commercial liquors by magnetic nanoparticles solid-phase extraction combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry

WANG Fang<sup>1</sup>, YANG Fenghua<sup>1</sup>, SHAO Guojian<sup>2</sup>, HU Mingyou<sup>2</sup>, WANG Ye<sup>2</sup>

1. Department of Education and Quality Management, Huzhou Center for Disease Control and Prevention, Zhejiang, Huzhou 313000, China; 2. Huzhou Center for Disease Control and Prevention, Zhejiang, Huzhou 313000, China

**Abstract: Objective** To develop a magnetic solid-phase extraction combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) based on pyrrole-modified magnetic nanoparticles to determine 16 types of phthalic acid esters (PAEs) in commercial liquors. **Methods**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nuclei were prepared by hydrothermal synthesis, and the polypyrrole-modified magnetic nanomaterials were prepared with the chemical oxidation method. Magnetic solid-phase extraction of beer, grape wine, rice wine and Chinese spirits was performed at 10% alcohol by volume, extraction duration of 20 min and ethyl acetate elution of 10 min, followed by addition of 1 g NaCl for reduction of emulsification effect. The 16 types of PAEs were determined using GC-MS/MS with DB-5MS capillary column (30 m×250  $\mu\text{m}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ ) under the mode of electron impact ionization (EI) and dynamic multiple reaction monitoring (dMRM), with quantitative analysis using the external standard method. The standard curve, detection limit, spike recovery rate and precision of GC-MS/MS for determination of 16 types of PAEs were evaluated. **Results** Pyrrole was successfully embedded onto the surface of magnetic nanoparticles in the form of polymer, and the magnetic nanoparticles modified by polypyrrole were well characterized, showing unapparent matrix and emulsification effects. There was a good linear relationship for the 16

DOI: 10.19485/j.cnki.issn2096-5087.2022.08.020

基金项目: 湖州市科学技术局公益性应用研究项目 (2020GYB09)

作者简介: 王芳, 硕士, 主管技师, 主要从事理化检验工作

types of PAEs at 50 to 5 000 ng/mL ( $r=0.999\ 5-0.999\ 9$ ), and the spike recovery rate of 16 types of PAEs ranged from 71.61% to 110.50% at 100, 500 and 1 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , with relative standard deviations of 3.78% to 7.41%, detection limits of 0.02 to 1.47  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . PAEs were detected in 20 out of 50 liquor samples, with 30.00%, 60.00%, 40.00% and 70.00% detection rates in beer, grape wine, rice wine and Chinese spirits, respectively. **Conclusions** This method is sensitive to determine 16 types of PAEs in liquor samples, with unapparent matrix and emulsification effects, and the polypyrrole-modified magnetic composite nanoparticles present high adsorption of PAEs in liquor samples, which is feasible for monitoring of PAEs in multiple types of liquor samples.

**Keywords:** magnetic nanoparticle; liquor; phthalic acid esters; gas chromatography-tandem mass spectrometry

邻苯二甲酸酯类 (phthalic acid esters, PAEs) 产量约占塑化剂总量的 80%, 其分子结构与生物激素类似; 痕量的 PAEs 可通过饮水、呼吸和皮肤接触等进入人体, 影响人体激素含量, 导致内分泌失调, 严重可致畸致癌<sup>[1-2]</sup>。国际癌症研究署和美国环境保护署将 PAEs 列为人类可能致癌物和优先污染物<sup>[3-4]</sup>。2011 年我国卫生部规定了食品和食品添加剂中邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP) 和邻苯二甲酸二异壬酯这 3 种常见 PAEs 的最大残留限量<sup>[5]</sup>。酒类样品在生产及运输过程中会产生内源性 PAEs, 塑料容器也会溶解出 PAEs<sup>[6]</sup>。近年来, 酒类样品的 PAEs 检测方法研究多集中于白酒<sup>[7-9]</sup>。白酒经蒸馏后成分相对简单, 而其他酒类的复杂基质会干扰 PAEs 的测定结果, 因此针对白酒的 PAEs 检测方法无法简单应用于其他酒类样品。磁性固相萃取是一种利用磁性纳米材料的选择吸附功能分离待测物的样品前处理方法<sup>[10]</sup>, 本研究采用对 PAEs 吸附效果良好的聚吡咯修饰磁性纳米材料 (PPy@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), 结合气相色谱-串联质谱法 (gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS) 检测常见酒类中 16 种 PAEs。

## 1 材料与方法

**1.1 仪器与试剂** 7890B 气相色谱仪-7000D 串联三重四极杆质谱仪 (安捷伦); 鼓风干燥箱 (上海博迅实业有限公司); Milli-Q 超纯水仪 (MILLIPORE 公司); 24 管氮吹仪 (ORGANOMATION 公司); 多管涡旋振荡器 (HELDOLPH 公司); LC-KH-50 高压反应釜 (力辰科技公司); 0.2  $\mu\text{m}$  一次性微孔滤膜 (上海安谱); 16 种 PAEs 混合标准溶液 [含 1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  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)、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)、邻苯二甲酸丁基苄基酯

(BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯 (DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)、DEHP、邻苯二甲酸二苯酯 (DPhP)、邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)、邻苯二甲酸二壬酯 (DNP), 批号: CDAA-M-320032-HD, 上海安谱]; 乙酸乙酯 (色谱纯), 丙酮 (色谱纯), 正己烷 (色谱纯), 甲醇 (色谱纯), 乙二醇 (分析纯), 氯化高铁 (分析纯), 聚乙二醇 10000 (化学纯), 一缩二乙二醇 (分析纯), 吡咯 (分析纯), 氯化钠 (分析纯), 均购自国药试剂公司。本实验使用的玻璃器皿临用前于马弗炉中 200  $^{\circ}\text{C}$  烘烤 2 h。

## 1.2 方法

**1.2.1 磁性纳米材料制备** 磁核 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 制备: 分别量取 30 mL 乙二醇和乙二醇, 加入 2 g 聚乙二醇 10000、5.4 g 三氯化铁水合物和 7.2 g 无水乙酸钠, 超声搅拌 30 min, 高压反应釜中加热至 195  $^{\circ}\text{C}$  反应 10 h, 冷却至室温。收集产物, 用乙醇和水清洗, 干燥箱中 80  $^{\circ}\text{C}$  干燥 6 h。

PPy@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 制备: 称取 1 g 磁核, 加入 9.1 g 氯化铁和 150 mL 超纯水, 在冰水混合物条件下机械搅拌 3 h, Fe<sup>3+</sup>将在同离子效应作用下吸附包裹在磁核表面。加入 20 mL 20% 的十二烷基苯磺酸钠溶液和 0.5 mL 吡咯, 搅拌 12 h。收集产物, 用乙醇和水清洗, 干燥箱中 60  $^{\circ}\text{C}$  干燥 10 h。委托南京源极聪新材料科技有限公司采用透射电镜和傅里叶红外光谱仪等表征 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 PPy@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米颗粒的粒度、物相和表面功能图。

**1.2.2 磁性固相萃取条件优化** 参照 GB 5009.271—2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》<sup>[11]</sup> 测定市售白酒、葡萄酒、黄酒和啤酒中 PAEs, 以不含 PAEs 的市售酒为空白酒样品。将白酒、葡萄酒、黄酒和啤酒的空白酒样品按 1:1:1:1 混合制成空白混合酒基质, 加入 16 种 PAEs 混合标准溶液, 每种 PAEs 的添加水平为 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。以样品加标回收率作为考核指标, 使用 40 mg 合成的纳米材料, 采用单因素条件优化试验依次对样品酒精度 (0、5%、10%、20%)、萃取时间 (10、15、20、30 min)、

洗脱剂(丙酮、乙酸乙酯、正己烷和甲醇)和洗脱时间(5、10、15、20 min)进行优化。酒精度优化时采用 80 °C水浴 30 min 去除样品中的乙醇,再添加乙醇调节酒精度。

1.2.3 GC-MS/MS 分析条件 气相色谱条件:进样口温度 280 °C;进样模式为脉冲不分流;进样量 1 μL;载气为氦气(纯度 99.999%),恒流模式,流速 1.0 mL/min;分离柱为 DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m×250 μm, 0.25 μm, 安捷伦);初始温度设为 60 °C,维持 1 min,以 20 °C/min 的速率升至 220 °C,再以 5 °C/min 的速率升至 290 °C,维持 2 min。

质谱条件:离子源温度 230 °C;传输线温度 280 °C;四级杆 1 为 150 °C,四级杆 2 为 150 °C;电离模式为电子轰击电离(electron impact ionization, EI);轰击能量 70 eV;碰撞气为氮气(纯度 99.999%);碰撞气流量 1.5 mL/min;数据采集模式为动态多反应监测(dynamic multiple reaction monitoring, dMRM),见表 1。

表 1 16 种 PAEs 的多反应监测条件  
Table 1 Multiple reaction monitoring conditions of 16 types of PAEs

PAEs	CAS	保留时间 Retention time/min	定量离子对 Quantitative ion pair m/Z (碰撞能量 Collision energy/eV)	定性离子对 Qualitative ion pair m/Z (碰撞能量 Collision energy/eV)
DMP	131-11-3	7.315	163>77 (25)	163>135 (15)
DEP	84-66-2	8.189	149>65 (23)	149>93 (15)
DIBP	84-69-5	9.794	149>65 (25)	149>93 (20)
DBP	84-74-2	10.429	149>65 (25)	149>93 (20)
DMEP	117-82-8	10.690	149>65 (25)	149>93 (20)
BMPP	146-50-9	11.272	149>65 (30)	149>93 (20)
DEEP	605-54-9	11.590	149>65 (25)	149>93 (20)
DPP	131-18-0	11.950	149>65 (25)	149>93 (20)
DHXP	84-75-3	13.797	149>65 (25)	251>149 (10)
BBP	85-68-7	13.901	206>149 (7)	91>65 (15)
DBEP	117-83-9	15.227	149>93 (20)	149>65 (25)
DCHP	84-61-7	15.807	249>149 (15)	149>65 (25)
DEHP	117-81-7	15.979	149>65 (30)	167>149 (20)
DPhP	84-62-8	16.089	225>77 (25)	149>65 (30)
DNOP	117-84-0	18.393	149>65 (30)	279>179 (13)
DNP	84-76-4	20.853	149>65 (30)	149>93 (20)

1.2.4 基质效应测定 使用乙酸乙酯溶剂配制 16 种 PAEs 混合标准溶液,添加至白酒、葡萄酒、黄酒和啤酒的空白酒样品中,每种样品各稀释为 4 个浓度梯度:50、200、1 000 和 2 000 ng/mL。测定在相同浓度下,乙酸乙酯溶剂、经前处理白酒基质、葡萄酒基质、黄酒基质和啤酒基质中的响应。比较酒类基质与乙酸乙酯中的响应值的比值。

1.2.5 乳化效应优化 为确保回收率>80%,在样品萃取过程中,分别采用以下方法避免乳化效应:(1)静置分层;(2)溶液洗脱后超声 15 min;(3)溶液洗脱后 10 000 r/min 离心 5 min,离心半径为 13.5 cm;(4)样品提取时加入 1g 氯化钠。

1.2.6 方法学验证 16 种 PAEs 标准溶液用乙酸乙酯配制成 100 μg/mL 的混标储备液,-20 °C避光保存,临用前将混标储备液用乙酸乙酯稀释至 50~5 000 ng/mL。以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。采用 10 倍信噪比法计算检出限。在 100、500 和 1 000 μg/kg 3 个加标水平进行加标回收率试验,每个浓度进行 6 次平行试验,计算平均回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

1.2.7 实际酒类样品测定 采集市售白酒、葡萄酒、黄酒和啤酒样品各 10 份,白酒、葡萄酒、黄酒和啤酒用超纯水分别稀释 10、5、2、2 倍,将酒精度稀释至 10% 以下并超声脱气。具塞玻璃试管中加入 40 mg PPy@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 1 g 氯化钠,再加入 20 mL 稀释的酒类样品,用涡旋振荡器振荡吸附 20 min,磁性分离;加入 2 mL 乙酸乙酯涡旋 10 min,磁性分离。取上清液采用 GC-MS/MS 分析,结果与 GB 5009.271—2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》<sup>[11]</sup> 比较。

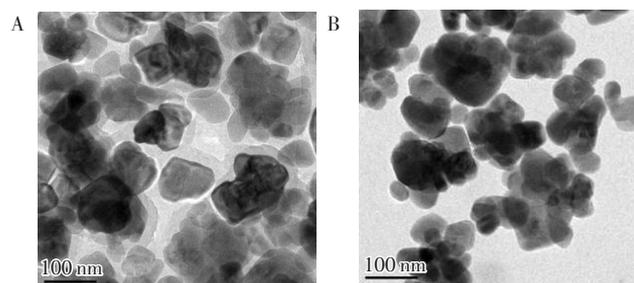
## 2 结果

### 2.1 PPy@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的表征与性能评价

2.1.1 纳米颗粒的粒度与分散性 透射电镜图显示吡咯单体被成功聚合在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁核表面,形成具有核壳结构的 PPy@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,材料平均粒径约 50 nm,聚吡咯厚度约 10 nm。见图 1。

2.1.2 红外光谱表征 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的红外光谱图显示 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs 纳米颗粒有 Fe-O-Fe 键的伸缩振动峰 568.14 cm<sup>-1</sup> 和 -OH 键的伸缩振动峰 3 438.12 cm<sup>-1</sup>,表明磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料表面富含羟基,便于后期在磁核表面进行功能化修饰。PPy@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的红外光谱图显示 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁核经吡咯氧化修饰后在 1 541.50 cm<sup>-1</sup>、1 162.57 cm<sup>-1</sup> 和 781.19 cm<sup>-1</sup> 处有特征吸收峰,波数 1 541.50 cm<sup>-1</sup> 对应聚吡咯环中的 C-N 结构,波数

1  $162.57\text{ cm}^{-1}$  和  $781.19\text{ cm}^{-1}$  对应面内或面外的 C-H 结构, 表明吡咯以聚合物形式成功接枝在磁性纳米颗粒表面。



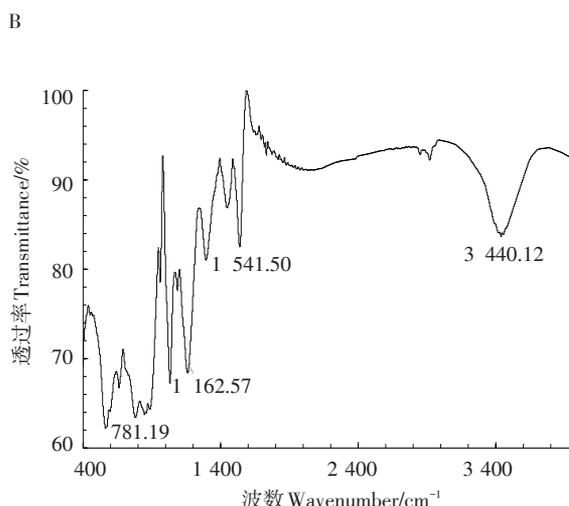
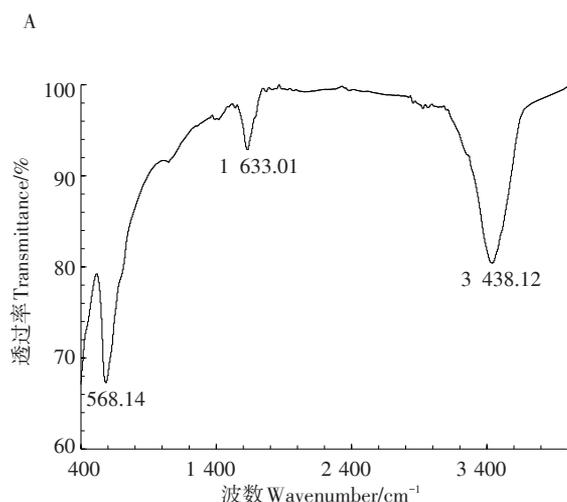
注: A表示 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; B表示 $\text{PPy@Fe}_3\text{O}_4$ 。Note: A,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; B,  $\text{PPy@Fe}_3\text{O}_4$ 。

图 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{PPy@Fe}_3\text{O}_4$  透射电镜图

Figure 1 Transmission electron microscopy of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{PPy@Fe}_3\text{O}_4$

2.2 磁性固相萃取条件优化 16 种 PAEs 在酒精度为 10% 的回收率为 76.50%~105.62%, 当酒精度高于 10% 后, PAEs 的回收率逐渐下降, 故选取酒精度 10% 为萃取条件。萃取时间为 10~30 min 时, 16 种 PAEs 的回收率逐渐增加, 20 min 时达到萃取平衡, 回收率为 74.50%~97.52%。4 种洗脱溶剂中, 乙酸乙酯效果较好, 回收率为 79.00%~98.86%, 尤其是对出峰靠后的 8 种 PAEs (DHXP、BBP、DBEP、DCHP、DPhP、DEHP、DNOP 和 DNP) 效果更明显, 见图 3。洗脱时间为 10 min 时, 洗脱效果达到平衡, 延长洗脱时间回收率不再提高, 见图 4。

2.3 基质效应 16 种 PAEs 在空白酒基质与乙酸乙酯中的响应值的比值均在 0.95~1.20 之间, 基质效应不明显, 在进行测定时不需要使用空白酒基质绘制标准曲线。



注: A表示 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; B表示 $\text{PPy@Fe}_3\text{O}_4$ 。Note: A,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; B,  $\text{PPy@Fe}_3\text{O}_4$ 。

图 2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{PPy@Fe}_3\text{O}_4$  红外光谱图

Figure 2 Infrared spectroscopy of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{PPy@Fe}_3\text{O}_4$

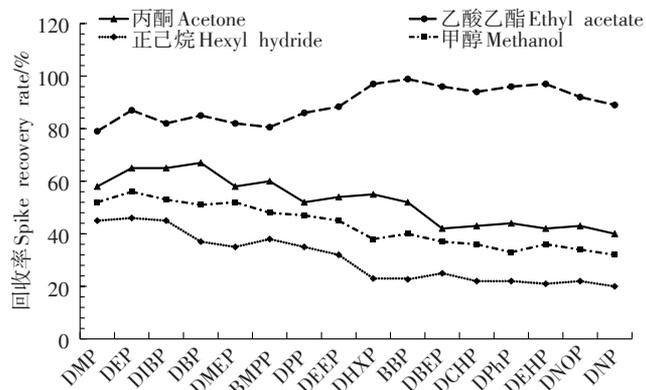


图 3 洗脱溶剂对萃取效果的影响

Figure 3 Influence of elution solvent on extraction efficiency

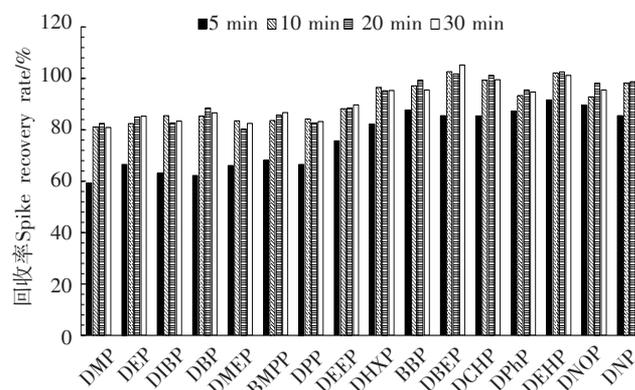


图 4 洗脱时间对萃取效果的影响

Figure 4 Influence of elution time on extraction efficiency

2.4 乳化效应 比较不同破乳方法发现, 静置 2 h 后样品仍难以分层, 效果较差; 洗脱后溶液超声 15 min, 回收率为 51.50%~72.11%; 洗脱后溶液 10 000 r/min 离心 5 min, 回收率为 72.60%~83.42%; 样品提取时加入 1g 氯化钠, 回收率最高, 为 85.20%~97.61%。

2.5 方法的检出限、回收率和精密度 浓度为 50~5 000 ng/mL 时, 16 种 PAEs 的线性关系良好,  $r$  值为 0.999 5~0.999 9。方法检出限为 0.02~1.47  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。16 种 PAEs 的加标回收率为 71.61%~110.50%, RSD 为 3.78%~7.41%。见表 2。

表 2 方法的检出限、回收率和精密度

Table 2 The limit of detection, recovery and RSD of the method

PAEs	$r$ 值	检出限Limit of detection/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	加标 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标 1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
			回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%
DMP	0.999 9	0.08	71.61	6.51	73.11	4.17	72.41	4.51
DEP	0.999 8	0.10	71.81	4.52	76.50	3.78	75.22	4.92
DIBP	0.999 7	0.05	75.62	3.80	75.61	5.25	74.31	4.21
DBP	0.999 6	0.02	79.63	5.50	82.11	4.24	85.61	5.91
DMEP	0.999 6	0.89	82.04	4.90	86.52	5.62	85.61	4.62
BMPP	0.999 9	0.20	86.11	6.21	87.50	5.11	86.41	4.21
DEEP	0.999 7	0.43	91.52	6.40	92.40	4.91	95.82	5.91
DPP	0.999 7	0.05	90.41	5.02	95.60	5.90	91.52	6.22
DHXP	0.999 6	0.18	94.22	6.10	93.71	5.24	95.63	6.11
BBP	0.999 6	0.29	95.21	5.91	96.12	4.94	94.54	4.92
DBEP	0.999 5	1.47	94.64	6.42	101.50	6.21	99.42	7.41
DCHP	0.999 8	0.09	96.12	6.72	98.31	5.11	103.70	6.90
DEHP	0.999 8	0.10	94.21	4.73	105.12	5.21	99.61	6.90
DPhP	0.999 9	0.29	101.20	4.21	98.84	6.21	95.61	6.40
DNOP	0.999 5	0.43	99.80	4.62	96.50	4.20	98.22	5.30
DNP	0.999 5	0.43	102.61	4.11	110.50	4.90	104.90	5.90

2.6 实际样品检测结果 共检测样品 40 份, 检出 PAEs 样品 20 份。其中, 啤酒检出 DIBP 1 份和 DBP 3 份, 检出值分别为 0.065 mg/kg 和 0.063~0.110 mg/kg, 检出率为 30.00%; 葡萄酒检出 DMP 3 份、DIBP 4 份和 DBP 6 份, 检出值分别为 0.026~0.052 mg/kg、0.045~0.097 mg/kg 和 0.043~0.170 mg/kg, 检出率为 60.00%; 黄酒检出 DMP 1 份、DIBP 2 份和 DBP 4 份, 检出值分别为 0.161、0.110~0.131 和 0.110~0.962 mg/kg, 检出率为 40.00%; 白酒检出 DMP 2 份、DIBP 6 份和 DBP 6 份, 检出值分别为 0.230~0.871 mg/kg、0.230~0.932 mg/kg 和 0.171~1.250 mg/kg, 检出率为 70.00%。

### 3 讨论

本研究通过水热合成法和化学氧化法合成了吡咯

修饰磁性纳米材料 PPy@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 选取 10% 酒精度、萃取时间 20 min、乙酸乙酯洗脱 10 min 为最佳萃取条件, 建立了测定酒中 16 种 PAEs 的 GC-MS/MS 方法。该方法回收率为 71.61%~110.50%, RSD 均 < 10%, 检出限为 0.02~1.47  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 优于 GB 5009.271—2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》<sup>[11]</sup> 中 PAEs 的检出限 0.1 mg/kg。研究显示, 4 种酒样均有 PAEs 检出, 其中黄酒和白酒的 PAEs 检出值较高, 提示黄酒和白酒生产企业应加强风险防范意识, 提高 PAEs 监测能力, 控制产品中 PAEs 的引入<sup>[12-13]</sup>。

吡咯是磁性固相萃取中常用的修饰改性材料, 通过  $\pi$ - $\pi$  相互作用、氢键作用、疏水作用和极性官能团之间的相互作用, 对低 PAEs 残留的样品能起到良好的富集作用<sup>[14]</sup>。本研究采用吡咯修饰磁性纳米材

料进行磁性固相萃取,通过二级质谱分析提高了仪器灵敏度,排除假阳性干扰;基质效应不明显,用外标法即可定量样品的 PAEs 浓度,不需使用空白或低 PAEs 残留样品绘制基质曲线;消除了乳化效应。与既往研究<sup>[15-16]</sup>相比,本研究建立的方法具有应用范围广、检出限低、操作简单和富集效果好等优点,可应用于多种酒类样品的检测分析。

#### 参考文献

- [1] 刘静,徐沛维,陈志健,等.人群邻苯二甲酸酯暴露水平研究综述[J].预防医学,2021,33(9):906-909,912.  
LIU J, XU P W, CHEN Z J, et al. The exposure levels of phthalic acid esters in population: a review [J]. Prev Med, 2021, 33 (9): 906-909, 912.
- [2] TAO Y, LI Z, YANG Y, et al. Effects of common environmental endocrine-disrupting chemicals on zebrafish behavior [J]. Water Res, 2022, 35 (6): 208-212.
- [3] SHEN C, WU T, ZANG X. Hollow fiber stir bar sorptive extraction combined with GC-MS for the determination of phthalate esters from children's food [J]. Chromatographia, 2019, 82: 683-693.
- [4] NET S, SEMPÉRÉ R, DELMONT A, et al. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices [J]. Environ Sci Technol, 2015, 49 (7): 4019-4035.
- [5] 中华人民共和国卫生部办公厅.通报食品及食品添加剂中邻苯二甲酸酯类物质最大残留量[EB/OL].(2011-06-22)[2022-06-29].<https://www.sc.gov.cn/10462/10464/10727/10735/2011/6/24/10166814.shtml>.
- [6] 熊思琦,范淑雯,牛溪滢.酒中痕量邻苯二甲酸酯类塑化剂的检测研究进展[C]//中国食品科学技术学会第十八届年会摘要集.北京:中国学术期刊电子出版社,2022:100-101.  
XIONG S Q, FAN S W, NIU X Y. Advance of the methods in determining the trace phthalic acid ester plasticizers in liquor [C] // Abstracts of the 18<sup>th</sup> Annual Meeting of CIFST. Beijing: China Academic Journal Electronic Publishing House, 2022: 100-101.
- [7] 黄河,黄婷,王媚,等.白酒中邻苯二甲酸酯塑化剂问题研究进展[J].酿酒科技,2022,10(1):97-103.  
HUANG H, HUANG T, WANG M, et al. Research progress in phthalic acid esters in Baijiu [J]. Liquor-Mak Sci Technol, 2022, 10 (1): 97-103.
- [8] 陈雅萍,唐海尧.网售白酒中邻苯二甲酸酯的测评与分析[J].广东化工,2021,48(13):213-214.  
CHEN Y P, TANG H Y. Evaluation and analysis of phthalates in Baijiu selling online [J]. Guangdong Chem Ind, 2021, 48 (13): 213-214.
- [9] DONG W, GUO R, XIAOTAO S, et al. Assessment of phthalate ester residues and distribution patterns in Baijiu raw materials and Baijiu [J]. Food Chem, 2019, 283: 508-516.
- [10] 张洁,王谢,马青青,等.QuEChERS结合磁性纳米材料前处理GC-MS/MS法同时检测蔬菜水果中28种农药残留[J].预防医学,2021,33(9):963-967.  
ZHANG J, WANG X, MA Q Q, et al. Detection of 28 pesticide residues in fruits and vegetables by GC-MS/MS and QuEChERS combined with magnetic nanoparticles [J]. Prev Med, 2021, 33 (9): 963-967.
- [11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局.食品安全国家标准食品中邻苯二甲酸酯的测定:GB 5009.271-2016[S].北京:中国标准出版社,2017.  
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, China Food and Drug Administration. National food safety standard-determination of phthalates in food: GB 5009.271-2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [12] 蒲彦利,宋寅生,和佳鹭,等.气相色谱-质谱联用法快速检测黄酒和醋中17种邻苯二甲酸酯[J].中国卫生检验杂志,2015,25(22):3842-3845.  
PU Y L, SONG Y S, HE J Y, et al. Rapid determination of 17 phthalic acid esters in rice wine and vinegar by GC-MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2015, 25 (22): 3842-3845.
- [13] 秦德萍,杨小珊,黄思瑜,等.重庆市售白酒中18种邻苯二甲酸酯类物质的含量调查及健康风险评估[J].现代食品,2021(13):164-168,171.  
QIN D P, YANG X S, HUANG S Y, et al. A survey of 18 types phthalates plasticizer concentrations in Chinese Baijiu of Chongqing and risk assessment [J]. Mod Food, 2021 (13): 164-168, 171.
- [14] 江萍,杨旖旎,胡顶峰,等.碳布/聚吡咯储能包装膜材料的制备及表征[J].包装工程,2019,40(7):60-65.  
JIANG P, YANG Y N, HU D F, et al. Fabrication and characterization of carbon cloth/polypyrrole film for energy storage packaging [J]. Packag Eng, 2019, 40 (7): 60-65.
- [15] 吕慧威,耿迪,解慧,等.啤酒中邻苯二甲酸酯检测方法优化及迁移量研究[J].中国酿造,2021,40(8):157-162.  
LÜ H W, GENG D, XIE H, et al. Optimization of detection method and migration amount for phthalate acid esters in beer [J]. China Brew, 2021, 40 (8): 157-162.
- [16] 毕荣宇,卢君,唐平,等.GC-MS/MS法测定不同香型白酒中邻苯二甲酸酯类的含量分析[J].中国酿造,2021,40(4):159-163.  
BI R Y, LU J, TANG P, et al. Determination of phthalate esters in different flavor Baijiu by GC-MS/MS [J]. China Brew, 2021, 40 (4): 159-163.

收稿日期:2022-04-08 修回日期:2022-06-29 责任编辑:吉兆洋