

Application of Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry in the Determination of Plasticizer Residues in Edible Oil

Chunhui Wu Ting Wang Yingjie Li Yuxing He

Ordos City Inspection and Testing Center, Ordos, Inner Mongolia, 017010, China

Abstract

Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS/MS) technology, with its advantages of high separation efficiency, strong specificity, and high sensitivity, has become one of the key techniques for detecting trace pollutants in complex matrices. Supported by the practical testing experience of the Ordos Testing and Inspection Center, this article comprehensively elucidates the principles and characteristics of GC-MS/MS technology, and deeply analyzes the key technical points for detecting plasticizer residues in edible oils. It includes sample pretreatment, optimization of chromatographic conditions, setting of mass spectrometry parameters, and qualitative and quantitative analysis procedures. The study also discusses the specific application of this technology in detecting plasticizer residues in edible oils. The aim is to provide technical support for the efficient detection of plasticizer residues in edible oils, enhance the quality control capabilities of testing and inspection institutions, and promote the healthy development of the edible oil industry and consumer dietary safety.

Keywords

edible oil; plasticizer residue; gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS); detection technology; quality and safety

气相串联质谱法在食用油中塑化剂残留检测的应用

邬春晖 王婷 李英杰 何宇星

鄂尔多斯市检验检测中心, 中国·内蒙古 鄂尔多斯 017010

摘要

气相串联质谱 (GC-MS/MS) 技术依靠高分离效能、强特异性与高灵敏度等优势, 已成为复杂基质里痕量污染物检测的关键技术之一。本文凭借鄂尔多斯市检验检测中心的检测实践作支撑, 全面阐释GC-MS/MS技术的原理与特性, 深度剖析食用油中塑化剂残留检测的关键技术要点, 包含样品预先处理、色谱条件优化操作、质谱参数设定工作及定性定量分析流程, 研讨该技术在食用油塑化剂残留检测中的具体应用。意在为食用油里塑化剂残留的高效检测给予技术支持, 推动检验检测机构增强质量管控能力, 维护食用油产业的良性发展与消费者饮食保障。

关键词

食用油; 塑化剂残留; 气相串联质谱法; 检测技术; 质量安全

1 引言

食用油身为日常生活里必不可少的食品原料, 其质量的安全性直接关系到消费者的身体健康。塑化剂也称作增塑剂, 是一类普遍应用于塑料制品制作的人工合成有机化合物, 具备提升材料柔韧性及加工性能的功效。鉴于塑化剂跟塑料基质之间以非共价键相联结, 在某些条件下易于迁移到接触到的食品里, 食用油鉴于富含油脂成分, 对脂溶性塑化剂有着极强的吸附本领, 成为受塑化剂污染的高风险食品类别。塑化剂进入人体之后难以代谢排出, 长久蓄积会干扰内

分泌体系, 对生殖发育和免疫系统功能造成影响, 甚至存在潜在致癌的可能性, 故而各国均针对食品中塑化剂残留制定了严格的限量标准。

常用塑化剂检测办法如气相色谱法、高效液相色谱法等, 有着特异性欠佳、灵敏度不够、易被基质影响等弊病, 难以达成食用油中痕量塑化剂残留的精确检测要求。气相串联质谱 (GC-MS/MS) 技术整合了气相色谱的高效分离本领与串联质谱的高特异性、高灵敏度特性, 能有效消除复杂基质干扰, 完成痕量目标物的准确定性定量, 已在食品污染物检测领域大量运用。鄂尔多斯市检验检测中心作为区域内食品质量安全检验检测的关键机构, 担负着食用油生产企业质量监管、市场抽样及风险提示等重要任务, 在 GC-MS/MS 技术应用于食用油塑化剂残留检测方面积累了大量的实

【作者简介】邬春晖 (1994-), 男, 蒙古族, 中国内蒙古鄂尔多斯人, 本科, 工程师, 从事食品检验检测研究。

践经验。本文结合中心的检测业务,全方位探究 GC-MS/MS 技术在食用油塑化剂残留检测里的应用,为食品检验检测行业给予技术参考与实践借鉴。

2 GC-MS/MS 技术的原理与特点

GC-MS/MS 技术是从气相色谱 (GC) 与单级质谱 (MS) 基础上发展出来的联用技术,该技术的核心由气相色谱分离系统、串联质谱检测系统和数据处理系统组成^[1]。样品前处理后,通过进样口进入气相色谱柱,依据不同物质在固定相和流动相之间的分配系数差别,达成目标化合物与基质成分的分离;分离完毕的化合物逐一进入串联质谱仪,第一级质谱 (MS1) 把化合物分子转化成离子态,生成初级离子碎片;初始离子碎片进入碰撞池,和碰撞气体 (像氩气、氮气) 产生碰撞诱导解离,造就更具特征性的次级离子碎片;第二级质谱 (MS2) 对次级离子碎片实施筛选与检测,借助记录离子碎片的质荷比与强度,完成目标化合物的定性定量分析。在定性鉴别中,依据保留时间与特征离子对 (母离子-子离子) 的匹配状况开展判定;在定量检测中,运用外标法或者内标法,凭借特征离子对的峰面积与目标化合物浓度确立线性关系,完成痕量残留的精准测定。气相色谱柱可以有力分离食用油中繁杂的油脂基质与众多塑化剂同分异构体,为后续质谱检测消除基质干扰创造条件。

3 食用油中塑化剂残留 GC-MS/MS 检测的关键技术环节

3.1 样品前处理

食用油成分繁杂,饱含甘油三酯等油脂成分,若直接进样会对色谱柱和质谱仪造成污染,并且极大妨碍目标化合物的检测,所以样品前处理是保证检测结果精确性的关键步骤,其目的是达成塑化剂与油脂基质的有效分离,富集目标化合物,排除干扰物质。常使用的样品前处理方法包含液-液萃取法、固相萃取法 (SPE)、分散固相萃取法 (d-SPE)、凝胶渗透色谱法 (GPC) 等。液-液萃取法借助塑化剂与油脂在不同溶剂里溶解度的差别达成分离,操作便捷但分离成效有限;固相萃取法凭借吸附剂对目标化合物的特异性吸附与洗脱,达成高效分离纯化,是当前应用最为普遍的方法之一;分散固相萃取法操作迅速、成本不高,适宜进行批量样品处理;凝胶渗透色谱法可以按照分子体积差异对油脂与塑化剂进行分离,净化效果佳只是仪器成本偏多、分析周期偏长。

鄂尔多斯市检验检测中心在实际操作中运用“分散固相萃取+固相萃取”的联合净化方式,针对食用油试样,先利用分散固相萃取快速除去大部分油脂与大分子杂质,再经由固相萃取柱进一步精制,明显增强了目标化合物的回收率与净化效果。在样品预处理阶段,应严格管控溶剂选取、萃取时间长度、洗脱条件情形等参数,规避目标化合物损耗或带入污染物,同时保障操作环境与器具的干净,防止外源

性塑化剂对检测结果造成干扰。

3.2 色谱条件优化

色谱条件的改良直接关乎目标化合物的分离成效与检测精准度,关键改良参数涵盖色谱柱挑选、柱温设定、进样模式、载气流速等^[2]。选择色谱柱时需要综合考虑塑化剂的物理化学性质,常用的为毛细管色谱柱,固定相多数为聚硅氧烷类,如 DB-5MS、HP-5MS 等,这类色谱柱对非极性或弱极性的塑化剂有着良好的分离功效,可有效辨别不同种类塑化剂及其同分异构体。柱温程序选用程序升温样式,初始温度设置到较低状态,保证目标化合物的聚焦,之后渐渐升高温度,达成不同沸点塑化剂的逐个洗脱,防止峰重叠;升温比率得按照目标化合物的沸点不同而调整,保证分离效果与分析效率的协调。进样方法一般采用分流/不分流进样,面对痕量残留检测,可以采用不分流进样增强检测灵敏度,不过要把控进样量防止色谱柱过载;进样口温度应高于目标化合物的沸点,保证目标化合物充分气化。选用高纯度的氮气或氦气作为载气,流量得维持稳定,利用优化线速度增进分离效率与峰形质量。鄂尔多斯市检验检测中心借助单因素试验与正交试验,优化选定了食用油中多种塑化剂残留检测的最佳色谱环境,达成了目标化合物与基质杂质的有效分离,峰形匀称、分离程度好,为后续质谱检测筑牢了根基。

3.3 质谱参数设定

质谱参数的设置是确保检测特异性与灵敏度的要点,主要包含离子源选择、电离方式、碰撞能量、特征离子对筛选等。普遍应用的离子源为电子轰击电离源,该电离源电离效能高、碎片离子信息充足,适合大部分塑化剂的检测;电离能量一般设定为 70eV,会形成稳定的特征离子碎片。在串联质谱检测方式中,常采用多反应监测模式,此模式借助挑选特定的母离子与子离子对来开展监测,可有效消除基质干扰,增强检测灵敏度与特异性。特征离子对的甄选是质谱参数优化的要点,得通过直接进注标准品,在全扫描模式中取得目标化合物的分子离子峰,接着通过子离子扫描模式明确丰度较高、特异性强的子离子,构建特征离子对;同时对碰撞能量进行优化,令特征离子的响应强度升至最大值。就每一类塑化剂而言,选择 1 个定量离子对和 2-3 个定性离子对,利用定性离子对的相对丰度比跟标准品对照,保证定性结果的精准度。鄂尔多斯市检验检测中心针对常见的邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异辛酯等塑化剂,全面优化了质谱的各项参数,构建了专属的 MRM 检测方法,极大提升了检测的特异性与灵敏度。

3.4 定性与定量分析

定性分析运用保留时间与特征离子对相对丰度比双重判别标准:样本中目标化合物的保留时间跟标准品的保留时间偏差得在允许范围中;样品里定性离子对的相对丰度比跟标准品的相对丰度比偏差要满足相关标准规定,一般偏差不超出 $\pm 20\%$,经过双重核实保证定性结果的正确性,杜绝

假阳性判定^[3]。定量分析运用外标法或者内标法,外标法操作简易但易受基质效应和仪器波动干扰;内标法借助添加和目标化合物结构相仿、理化特性相近的内标物,能够有效修正基质效应与操作偏差,提升定量精准度。在实际检验操作中,应配制一系列不同浓度的标准工作液,绘制出标准曲线,标准曲线的相关系数(R^2)必须 ≥ 0.995 ,保证定量结果呈现良好的线性关系。样品检测时,把样品处理液注入 GC-MS/MS 仪,按照标准曲线计算出样品中目标化合物的浓度,同时设置好空白对照、平行样品以及加标回收实验,空白对照应无目标化合物被检出,平行样品的相对标准偏差(RSD)要 $\leq 10\%$,加标回收率应处于 80%-120% 的范围,保证检测结果的精确性与可靠性。鄂尔多斯市检验检测中心在定量分析当中采用内标法,成功消除了食用油基质的干扰,增强了定量结果的精确性。

4 GC-MS/MS 技术在食用油塑化剂残留检测中的具体应用

4.1 常见塑化剂残留检测

食用油中常见的塑化剂污染种类主要是邻苯二甲酸酯类,如邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)之类,这类塑化剂应用范围宽泛、迁移能力突出,是各国食品安全标准下的重点管控对象。GC-MS/MS 技术能够达成对这类常见塑化剂的同步检测,利用优化前处理方式与仪器条件,能够有效去除食用油基质干扰,做到痕量残留的精准测量。对于 DEHP 等具有较高迁移风险的塑化剂,GC-MS/MS 技术的检测界限可达到 ng/g 级别,远远低于国家所设定的标准限量,可迅速察觉潜在的污染隐患。

4.2 新型塑化剂残留检测

伴随邻苯二甲酸酯类塑化剂的使用受限,一批如脂肪族聚酯类、柠檬酸酯类、环氧类等新型塑化剂渐渐投入应用,这类新型塑化剂的安全性与迁移特性依旧需要进一步研究,其残留检测同样成为食品安全领域的新热点。GC-MS/MS 技术借助其极强的灵活性与适应性,能够通过对比色谱与质谱条件进行优化,达成对新型塑化剂残留的测定^[4]。按照新型塑化剂的理化特性,更改色谱柱类别、柱温程序设定与质谱参数值,挑选特征离子对,构建专属检测方法。鄂尔多斯市

检验检测中心高度留意塑化剂行业的发展态势,已展开对柠檬酸三丁酯、环氧大豆油等新型塑化剂的检测方法钻研,成功确立了对应的 GC-MS/MS 检测方法,为全面把控食用油中塑化剂残留风险提供了技术保障。

4.3 多组分同步检测

食用油中可能同时存在多种类型的塑化剂残留,传统检测手段难以达成多组分的同步高效检测。GC-MS/MS 技术借助优化色谱分离条件与质谱监测模式,能够在单次分析当中同时检测出数十种塑化剂残留,极大提升检测效率,减少检测成本,适宜批量样品的快速筛查与定量分析。鄂尔多斯市检验检测中心创设的多组分同步检测手段,可一并检测 30 余种常见及新型塑化剂残留,检测时长缩减到 15-20 分钟/样品,契合了市场抽检、企业质量管控等批量检测要求,明显增强了食用油塑化剂残留检测的覆盖广度与效率。

5 结论

GC-MS/MS 技术融合了气相色谱的高效分离性能与串联质谱的高特异性、高灵敏度长处,是食用油中塑化剂残留检测的理想技术举措。该技术依靠优化样品前处理、色谱条件以及质谱参数,能够有效消除食用油复杂基质的干扰,达成常见塑化剂、新型塑化剂的多组分同步检测,达成痕量残留的精准定性与定量要求。鄂尔多斯市检验检测中心在实践过程中构建的 GC-MS/MS 检测方法,既提高了检验检测机构的检测能力,而且为食用油生产企业的过程管控、市场监管部门的风险预警供给了科学凭据。

参考文献

- [1] 肖庚鹏,廖丹丹,李桂生,等.气相色谱-串联质谱法测定食用油中角鲨烯和氧化角鲨烯及角鲨烯热稳定性评价[J].色谱,2025,43(07):815-822.
- [2] 陈锂,张恺,杨杭,等.QuEChERS-气相色谱-串联三重四极杆质谱法测定食用油中7种抗氧化剂残留[J].食品安全质量检测学报,2025,16(07):55-62.
- [3] 王溪,钟诚,荣维广,等.大气压气相色谱-串联质谱法测定食用油中37种脂肪酸的含量[J].理化检验-化学分册,2024,60(12):1222-1230.
- [4] 胡贝贞,孙红,陈瑶,等.气相色谱-串联质谱法测定食用油中的青霉素残留量[J].中国粮油学报,2025,40(06):175-180.