

doi: 10.12452/j.fxcsxb.26041001

QuEChERS-高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱 法测定即热型预制菜中的PAEs类塑化剂

史洪飞*, 刘柯宇, 周修齐, 郭明鑫, 周亦飞, 钟锦程, 张一方,
谭欣, 孔哲

(南京警察学院 刑事科学技术学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 该研究建立了即热型预制菜中17种邻苯二甲酸酯类(PAEs)塑化剂的高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱测定方法。样品采用正己烷涡旋振荡提取, 氮吹至近干, 乙腈复溶, 向复溶液中加入QuEChERS吸附剂(PSA和GCB)净化, 0.22 μm 滤膜过滤。采用CHIRALPAK IG-3色谱柱(2.1 mm $\times$ 150 mm, 3 μm), 以0.1%甲酸水溶液和乙腈为流动相梯度洗脱, 四极杆飞行时间质谱正离子模式检测, 实现了17种PAEs类塑化剂的质谱分辨和其中3对同分异构体的基线分离。17种PAEs类塑化剂的线性关系良好, 相关系数(r^2)均不小于0.997 1, 检出限为0.02~0.92 $\mu\text{g/L}$, 定量下限为0.08~3.08 $\mu\text{g/L}$; 平均回收率为74.2%~122%, 相对标准偏差为0.80%~4.1%, 并通过实际样品验证。该方法分析速度快, 准确性好, 稳定性强, 适用于即热型预制菜中PAEs类塑化剂的精确测定。

关键词: QuEChERS; 高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱法; 邻苯二甲酸酯类塑化剂; 即热型预制菜

中图分类号: O657.7; TS207.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)11-0001-07

Determination of Phthalate Plasticizers in Pre-prepared Dishes Using QuEChERS Coupled with High-performance Liquid Chromatography-Quadrupole Time-of-flight Mass Spectrometry

SHI Hong-fei*, LIU Ke-yu, ZHOU Xiu-qi, GUO Ming-xin, ZHOU Yi-fei, ZHONG Jin-cheng,
ZHANG Yi-fang, TAN Xin, KONG Zhe

(College of Criminal Science and Technology, Nanjing Police University, Nanjing 210023, China)

Abstract: A high-performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (HPLC-QTOF-MS) method was established for determining 17 phthalate ester (PAE) plasticizers in instant pre-prepared dishes. The samples were extracted using vortex-assisted extraction with *n*-hexane, concentrated to near dryness under nitrogen, and reconstituted using acetonitrile. The reconstituted solution was purified using quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe (QuEChERS) adsorbents (primary-secondary amine and graphitized carbon black) and filtered through a 0.22- μm membrane before the analysis. Chromatographic separation was performed using a CHIRALPAK IG-3 column (2.1 mm $\times$ 150 mm, 3 μm) using 0.1% formic acid aqueous solution and acetonitrile as the mobile phases under gradient elution conditions. The detection was performed in the positive-ion mode using QTOF-MS. The proposed method achieved high-resolution detection of the 17 PAEs and baseline separation of three pairs of isomers. Good linear relationships were obtained for all analytes, with correlation coefficients (r^2) not less than 0.997 1. The limits of detection and quantification were 0.02–0.92 $\mu\text{g/L}$ and 0.08–3.08 $\mu\text{g/L}$, respectively. The average recoveries ranged from 74.2% to 122%, with relative standard deviations of 0.80%–4.1%. The proposed method is rapid, accurate, and stable, and is suitable for the precise quantitative determination of PAEs in instant pre-prepared dishes.

Key words: QuEChERS; high-performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry; phthalate ester plasticizers; pre-prepared dishes

收稿日期: 2026-04-10; 修回日期: 2026-06-29

基金项目: 2023年国家大学生创新重点项目(202312213017Z)

* 通讯作者: 史洪飞, 硕士, 高级实验师, 研究方向: 毒物、毒品的理化检验, E-mail: 2657900976@qq.com

预制菜又称预制菜肴,根据食用方式的不同,可划分为即烹、即食、即热和即配 4 类^[1]。其中即热型预制菜是指提前烹饪完毕后进行包装,仅需再次加热即可食用的预制菜,常见于外卖行业。自 2023 年中央一号文件首次明确提出“规范和发展预制菜产业”以来,该行业规模不断扩大^[2]。然而,伴随预制菜行业的高速发展,各类食品安全隐患逐渐显现,其中的塑化剂污染问题亟需得到重视^[3]。作为一种常见塑化剂,邻苯二甲酸酯类物质(PAEs)被广泛应用于工业生产,各类即热型预制菜包装中普遍存在塑料成分,在预制菜冷藏储存和加热制熟过程中,PAEs 类塑化剂均存在迁移到食物中的可能^[4]。研究表明,PAEs 属于典型的内分泌干扰物,其代谢产物可抑制雄激素合成并干扰男性生殖系统功能^[5],对肝脏及代谢过程具有潜在毒性,并表现出一定的致癌风险^[6]。因此,基于行业发展现状与潜在风险,建立即热型预制菜中 PAEs 类塑化剂的检测方法具有现实必要性和重要意义。

目前,PAEs 类塑化剂的检测方法主要有气相色谱法(GC)^[7-8]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[9-12]、高效液相色谱法(HPLC)^[13-14]、高效液相色谱-质谱联用法(HPLC-MS)^[15-18]、红外光谱法^[19]等。其中,GC-MS 法是现行国标《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》(GB 5009.271-2016)^[20]使用的方法,具有仪器普及率高、运行成本低的优势。液质联用高分辨质谱具有高分辨率和高灵敏度等优势,相较于 GC-MS,可以更好地在复杂食品基质中实现微量 PAEs 类塑化剂的高效定性定量分析。QuEChERS 是当前应用广泛的样品前处理技术,具有操作简便、处理速度快和成本低等优势^[21]。针对即热型预制菜这类成分复杂、基质干扰较强的样品体系,采用 QuEChERS 方法能够实现对目标物的高效提取与净化,整体上提高检测效率与方法的实用性。目前基于液质联用高分辨质谱检测即热型预制菜中 PAEs 类塑化剂的相关报道较少。本研究建立了检测即热型预制菜中 17 种 PAEs 类塑化剂的高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(HPLC-QTOF-MS)方法,可为即热型预制菜中 PAEs 类塑化剂的含量测定提供技术支撑,同时为复杂基质中塑化剂成分的检验鉴定提供方法参考。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

Agilent 1290-6545 高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱仪(美国 Agilent 公司); ME104E 电子天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司); LabDancer 涡旋振荡仪(德国 IKA 公司); Pico17 微量高速离心机(美国 ThermoFisher 公司); Master-RS 超纯水仪(上海和泰有限公司);微波炉(美的公司)。

1.2 材料与试剂

17 种塑化剂(名称见表 1)混合标准溶液购自天津阿尔塔科技有限公司,纯度为 99%,浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$;甲醇、乙腈(质谱纯,美国 Merck 公司);甲酸、正己烷(色谱纯,阿拉丁试剂有限公司);无水硫酸镁(分析纯,阿拉丁试剂有限公司); C_{18} 净化剂、PSA 净化剂、GCB 净化剂(40~60 μm ,青岛邦凯高新技术材料有限公司);预制菜样品均购自电商平台。

1.3 标准溶液配制

混合标准储备溶液:准确移取 17 种 PAEs 混合标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$)0.1 mL,用乙腈定容,混匀制成 1 mg/L 的混合标准储备溶液,置于棕色试剂瓶中,于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存备用。

混合标准工作溶液:准确移取适量上述混合标准储备溶液,用乙腈稀释成质量浓度为 1、10、50、100、150、200 $\mu\text{g/L}$ 的系列混合标准工作溶液,根据仪器响应可适当调整梯度,现配现用。

1.4 加标样品制备

选择经预实验筛查未检出目标 PAEs 的即热型预制菜样品作为空白基质样品。称取 1.0 g 样品于 10 mL 离心管中,分别准确移取 10 μL 质量浓度为 1、5、10 mg/L 的混合标准储备溶液于离心管中,振荡 5 min,制成 17 种 PAEs 加标量分别为 10、50、100 $\mu\text{g/kg}$ 的加标样品。

1.5 实验条件

1.5.1 前处理方法 预制菜样品在前处理前,先用微波炉加热 10 min 模拟实际食用前的加热过程。液体样品:充分混匀,准确称取 1.0 g 于 10 mL 离心管中;固体样品:粉碎后准确称取 1.0 g 于 10 mL 离心管中;固液混合样品:将固体和液体分离,按样品中固液质量比例分别称取共计 1.0 g,合并于 10 mL 离心管中。向上述样品中加入 5 mL 正己烷,振荡 5 min,10 000 r/min 离心 3 min;取上层正己烷

1 mL, 氮吹至近干, 加入 1 mL 乙腈涡旋复溶, 加入 0.01 g GCB、0.01 g PSA, 振荡 5 min, 以 10 000 r/min 离心 3 min, 上层清液经 0.22 μm 滤膜过滤后待测。

1.5.2 色谱条件 色谱柱: CHIRALPAK IG-3(2.1 mm $\times$ 150 mm, 3 μm); 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$; 流动相: A 为 0.1% 甲酸水溶液, B 为乙腈; 进样量为 5 μL ; 流速: 0.3 mL/min。梯度洗脱程序: 0~0.5 min, 5% B; 0.5~3.0 min, 5%~70% B; 3.0~7.0 min, 70%~95% B; 7.0~9.0 min, 95% B; 9.0~9.5 min, 95%~5% B; 9.5~10.0 min, 5% B。

1.5.3 质谱条件 Dual AJS ESI 离子源, 正离子模式。毛细管电压 3 500 V, 鞘气温度 330 $^{\circ}\text{C}$, 流速 10.0 mL/min。干燥气温度 320 $^{\circ}\text{C}$, 流速 7.5 mL/min。一级质谱采用全扫描(MS)模式采集数据, 扫描范围为 m/z 100~1 000, 采集速率为 2 spectra/s。二级质谱采用目标离子采集(Target MS/MS)模式, 扫描范围为 m/z 50~500, 采集速率为 3 spectra/s。数据采集过程中使用参比液进行实时质量校准, 正离子参比分别为 121.050 863 和 922.009 798。17 种 PAEs 的分子式、准分子离子、保留时间、精确质量数、诱导解离电压及碰撞能(CE)等参数列于表 1。

表 1 17 种塑化剂的保留时间、离子精确质量数、诱导解离电压和碰撞能

Table 1 Chromatographic retention time, ion-exact masses, induced dissociation voltages and collision energies of the 17 PAEs

Compound	Abbreviation	Molecular formula	Ion type	Retention time/min	Precursor ion (m/z)	Fragment ion (m/z)	Fragmenter /V	CE/eV
邻苯二甲酸二甲酯	DMP	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	4.52	195.065 2	163.039 5	90	6
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	4.83	223.096 5	149.023 3	80	6
邻苯二甲酸二烯丙酯	DAP	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	5.04	247.096 5	189.055 2	80	6
邻苯二甲酸二丙酯	DPRP	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	5.26	251.127 8	149.023 3	80	7
邻苯二甲酸二异丙酯	DIPRP	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	5.03	251.127 8	149.023 3	80	7
邻苯二甲酸二丁酯	DBP	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	5.76	279.159 1	149.023 3	70	8
邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	5.57	279.159 1	149.023 3	70	8
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	4.47	283.117 6	59.049 7	70	8
邻苯二甲酸二戊酯	DPP	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	6.32	307.190 4	149.023 3	80	7
邻苯二甲酸二异戊酯	DIPP	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	6.10	307.190 4	149.023 3	70	7
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_6$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	4.75	311.148 9	73.065 3	80	7
邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	6.02	313.143 4	91.054 2	70	7
邻苯二甲酸二苯酯	DPHP	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	6.05	319.096 5	225.055 2	70	7
邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	7.11	331.190 4	149.023 3	80	8
邻苯二甲酸二己酯	DNHP	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	7.00	335.221 7	149.023 3	70	8
邻苯二甲酸二苄酯	DBZP	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	6.19	347.127 8	91.054 2	80	8
邻苯二甲酸二(2-丁氧基乙基)酯	DBMP	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	5.64	367.211 5	57.070 4	90	8

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化

本文对比了 Caprisil C_{18} -X(2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.8 μm)、ACQUITY UPLC HSS T3(2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.8 μm)、CHIRALPAK IG-3(2.1 mm $\times$ 150 mm, 3 μm) 3 种色谱柱对 17 种 PAEs 的分离效果。目标物包括 3 组同分异构体: DPRP 和 DIPRP(m/z 251.127 8)、DBP 和 DIBP(m/z 279.159 1)、DPP 和 DIPP(m/z 307.190 4), 实现 3 组同分异构体的基线分离是色谱优化的关键。结果显示, 对于 DPRP、DIPRP 和 DBP、DIBP 2 组同分异构体, 普通的 C_{18} 柱很难达到基线分离效果, 而 CHIRALPAK IG-3 柱更长, 键合相为直链淀粉-三(3-氯-5-甲基苯基氨基甲酸酯), 相较于 C_{18} 键合相有更多的分离机制, 对 3 组同分异构体均有良好的分离效果, 所以最终选择 CHIRALPAK IG-3 柱。17 种 PAEs(质量浓度均为 100 $\mu\text{g/L}$) 的提取离子色谱图见图 1。

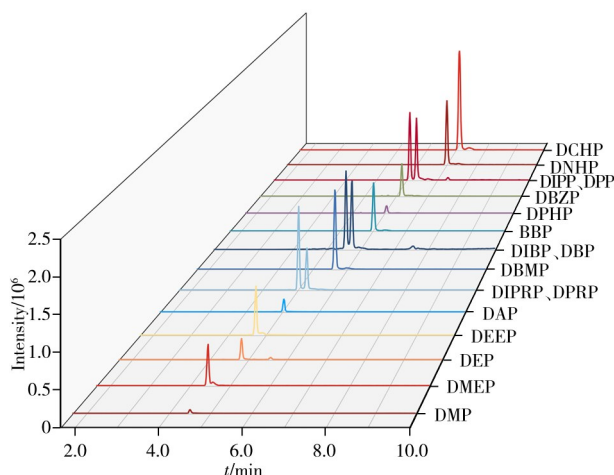


图 1 17 种 PAEs 的提取离子色谱图

Fig. 1 Extracted ion chromatograms of the 17 PAEs

2.2 质谱条件优化

离子化是质谱检测中的关键步骤,通过优化离子源参数可以有效提高目标物响应。离子源中的毛细管出口电压对化合物的电离和响应有较大影响,高电压会导致严重的源内裂解,降低母离子响应,导致检测的假阴性^[22],而低电压下离子传输效率差,同样会导致母离子响应降低。本研究在MS采集模式下,考察了毛细管出口电压在50~140 V范围内17种PAEs的响应变化情况。结果表明,17种PAEs的分子量偏小,容易发生源内裂解,电压在100 V以上时源内裂解情况明显,最后确定各目标物的最佳毛细管出口电压如表1所示。

2.3 提取溶剂的优化

PAEs类化合物的极性整体偏低,不同单体由于酯侧链长度及支链结构的差异,其极性存在明显差异。本实验选取3种极性不同的提取溶剂,分别代表强极性(甲醇)、中等极性(乙腈)和弱极性(正己烷),考察其对PAEs的提取效果,以17种PAEs的加标回收率为评价指标。如图2所示,甲醇的回收率为33.0%~74.7%,乙腈的回收率为43.3%~93.2%,正己烷的回收率为61.9%~126%,极性较强的甲醇和乙腈对PAEs的提取效率较低,回收率整体偏低,正己烷的整体提取效果更好,但正己烷易溶解基质中的脂类等物质且与反相色谱的流动相体系不互溶,最终选择正己烷作为提取溶剂,后续通过乙腈复溶和QuEChERS去除脂类杂质。

2.4 净化条件优化

即热型预制菜样品基质复杂,通常含有较多脂质、蛋白质、色素及各类食品添加剂,易引起目标化合物色谱峰拖尾及峰形畸变,从而对定性定量分析造成干扰。本研究选用QuEChERS方法对样品进行前处理,选择空白麻婆豆腐、番茄炒鸡蛋和鱼香肉丝样品作为加标基质,分别考察0.01 g C₁₈、PSA、GCB及0.02 g无水硫酸镁4种净化材料的净化效果,以加标回收率为评价指标。结果显示,C₁₈和一些PAEs均具有长碳链结构,对目标物的吸附作用明显,回收率偏低;加入PSA和GCB吸附基质中的色素、脂肪酸后,无明显的基质效应,回收率较高,分别为71.9%~118%、81.6%~123%;无水硫酸镁对回收率无明显改善(见图3)。最终选择加入0.01 g PSA和GCB作为净化剂。

2.5 方法学验证

2.5.1 方法线性及灵敏度 按照“1.5”的色谱-质谱参数,对系列混合标准工作溶液进行检测,分别以化合物的质量浓度和定量离子峰面积为 x 轴和 y 轴,利用AgilentMassHunter QuantMyWay软件绘制标准曲线。如表2所示,17种PAEs的线性相关系数(r^2)均不小于0.997 1,满足定量分析要求。检测适当浓度的加标样品,以目标化合物的3倍信噪比($S/N=3$)时对应的浓度为检出限(LOD),以 $S/N=10$ 时对应的浓度为定量下限(LOQ),得到17种PAEs的检出限为0.02~0.92 $\mu\text{g/L}$,定量下限为0.08~3.08 $\mu\text{g/L}$ 。结果证明,该方法具有良好的检测灵敏度和线性范围,能够满足实际应用需求。

2.5.2 回收率和精密度 按照优化后的前处理和实验方法进行回收率实验,选择3份空白样品,参照“1.4”制备浓度为10、50、100 $\mu\text{g/kg}$ 的加标样品,每个浓度水平在相同条件下进行6次平行预处理和测定,对方法的加标回收率和相对标准偏差(RSD)进行计算。17种PAEs的平均回收率为74.2%~122%,

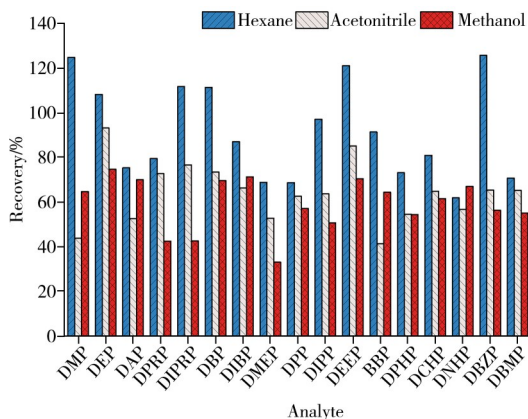


图2 提取溶剂对17种PAEs提取效果的影响

Fig. 2 Effects of various solvents on the extraction of the 17 PAEs

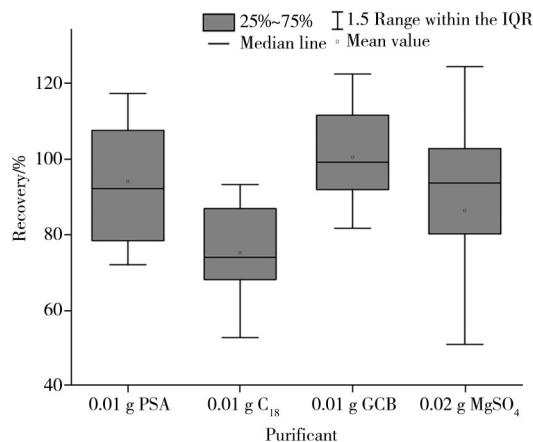


图3 净化剂的添加量对17种PAEs的加标回收率

Fig. 3 Effects of purificant dosage on the recoveries of the 17 PAEs

RSD 为 0.80%~4.1%(见表 3)。验证结果显示,方法准确度和精密度均较好,符合实际分析需求。

表 2 17 种 PAEs 的线性范围、回归方程、相关系数、检出限与定量下限
Table 2 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients, and limits of detection(LODs) and quantification(LOQs) for the 17 PAEs

Compound	Linear range/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Linear equation	r^2	LOD/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
DMP	5~200	$y=1.674\ 7\times10^4x+1.244\ 8\times10^6$	0.999 2	0.92	3.08
DEP	2~200	$y=2.272\ 5\times10^4x+7.694\ 3\times10^3$	0.999 7	0.31	1.03
DAP	5~200	$y=2.025\ 8\times10^4x+6.635\ 8\times10^4$	0.997 9	0.77	2.59
DPRP	1~200	$y=9.418\ 3\times10^4x+1.153\ 8\times10^5$	0.999 3	0.16	0.55
DIPRP	1~200	$y=1.392\ 6\times10^5x+1.521\ 9\times10^5$	0.999 7	0.26	0.89
DBP	5~200	$y=3.012\ 9\times10^4x+5.617\ 9\times10^4$	0.999 6	0.89	2.97
DIBP	2~200	$y=2.418\ 1\times10^4x+1.950\ 5\times10^5$	0.998 5	0.53	1.7
DMEP	2~200	$y=5.397\ 7\times10^4x+2.111\ 0\times10^5$	0.997 1	0.47	1.58
DPP	2~200	$y=9.872\ 3\times10^4x\sim8.946\ 2\times10^4$	0.998 9	0.74	1.48
DIPP	2~200	$y=3.527\ 8\times10^4x+3.866\ 9\times10^4$	0.999 3	0.88	2.94
DEEP	1~200	$y=8.143\ 6\times10^4x+1.330\ 1\times10^4$	0.999 7	0.28	0.94
BBP	5~200	$y=4.214\ 5\times10^4x+1.459\ 9\times10^5$	0.997 9	0.72	2.41
DPHP	5~200	$y=2.033\ 1\times10^4x+6.517\ 6\times10^5$	0.998 1	0.76	2.55
DCHP	2~200	$y=1.117\ 1\times10^5x+2.376\ 1\times10^5$	0.999 1	0.36	1.20
DNHP	2~200	$y=1.349\ 5\times10^5x+1.661\ 8\times10^5$	0.999 7	0.38	1.27
DBZP	2~200	$y=4.803\ 7\times10^4x+7.890\ 2\times10^4$	0.999 3	0.53	1.76
DBMP	1~200	$y=6.235\ 8\times10^4x+1.610\ 6\times10^5$	0.999 0	0.02	0.08

表 3 17 种 PAEs 的加标回收率和相对标准偏差($n=6$)
Table 3 Average recoveries and RSDs of the 17 PAEs($n=6$)

Compound	Spiked /($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Sample 1		Sample 2		Sample 3	
		Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
DMP	10	74.2	1.0	76.5	1.1	79.6	1.0
	50	77.8	1.1	84.2	1.2	75.1	1.1
	100	80.2	1.6	79.8	2.0	80.5	1.8
DEP	10	114	1.7	111	1.9	102	1.9
	50	84.1	2.2	81.7	2.1	83.7	2.7
	100	79.3	1.4	85.8	2.1	76.3	1.6
DAP	10	74.2	2.6	84.9	3.2	75.2	3.0
	50	99.6	1.9	112	1.4	106	2.6
	100	90.1	2.8	95.8	3.4	89.6	2.5
DPRP	10	75.8	1.2	77.6	2.1	75.1	3.0
	50	108	0.90	119	3.7	113	1.7
	100	86.7	1.8	93.5	1.7	86.2	2.5
DIPRP	10	79.6	3.2	86.1	2.4	78.4	3.6
	50	114	2.1	113	1.6	107	2.3
	100	113	3.6	114	3.0	110	2.8
DBP	10	110	2.5	122	2.4	117	1.3
	50	77.4	1.7	80.8	2.8	76.8	2.8
	100	91.7	3.4	97.4	3.0	90.3	3.0
DIBP	10	92.1	3.1	99.0	1.4	98.5	1.4
	50	101	3.6	113	2.4	98.2	2.2
	100	88.4	2.7	94.1	3.0	92.1	1.2
DMEP	10	94.5	3.0	101	1.7	93.4	1.6
	50	103	1.3	105	3.4	103	3.3
	100	87.5	2.5	99.1	1.2	91.0	1.1
DPP	10	99.1	2.9	101	3.1	99.5	3.0
	50	101	3.0	110	2.5	102	2.5
	100	92.8	3.2	91.9	2.9	90.4	3.1
DIPP	10	93.4	1.9	102	2.6	94.1	1.9
	50	100	1.8	103	1.0	102	0.90
	100	102	4.0	110	3.5	101	3.2
DEEP	10	89.3	2.3	92.8	2.7	91.7	0.80
	50	94.8	4.1	105	2.8	96.8	2.9
	100	102	1.0	97.1	3.7	95.0	3.0

(续表 3)

Compound	Spiked /($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Sample 1		Sample 2		Sample 3	
		Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
BBP	10	91.6	2.8	108	1.4	104	2.4
	50	106	3.1	117	3.0	111	1.7
	100	109	2.9	96.2	2.8	112	2.8
DPHP	10	108	3.9	118	3.4	113	2.2
	50	109	3.6	116	0.90	111	1.9
	100	115	1.9	85.6	3.9	109	3.4
DCHP	10	107	3.8	79.4	1.6	112	1.5
	50	114	1.4	114	1.8	109	3.7
	100	109	3.1	115	1.5	109	1.1
DNHP	10	112	3.5	88.5	3.3	115	3.3
	50	88.5	2.4	91.7	2.4	87.0	2.4
	100	81.9	2.9	83.2	3.1	81.3	2.9
DBZP	10	77.1	1.8	82.3	3.8	78.6	2.5
	50	88.2	2.3	92.1	1.1	87.5	1.3
	100	82.9	3.5	89.5	2.8	82.8	3.5
DBMP	10	83.2	4.1	89.4	2.9	82.2	2.8
	50	114	2.6	114	3.4	111	3.1
	100	112	3.2	118	2.5	113	2.4

2.5.3 实际样品检测 采用本方法对网购的 5 份铝箔包装样品(梅干菜烧肉、肉末茄子、辣子鸡丁、家常豆腐、玉米排骨汤)和 5 份塑料包装样品(糖醋里脊、黑椒牛柳、黄豆炖猪蹄、咖喱鸡丁、茶树菇老鸭汤)进行检测。在 1 份玉米排骨汤样品中检出 DPP 和 DIPP, 含量分别为 3.93 、 $2.30 \mu\text{g}/\text{kg}$, 1 份咖喱鸡丁样品中检出 DIBP 和 DBP, 含量分别为 7.82 、 $21.53 \mu\text{g}/\text{kg}$, 样品检测的提取离子(EIC)色谱图见图 4。结果表明, 该方法适用于实际检测。

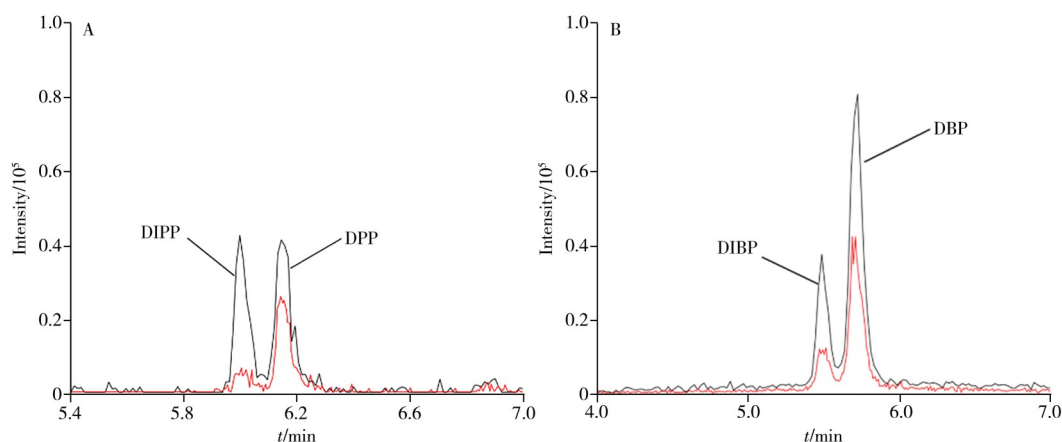


图 4 阳性样品中 DIPP、DPP(A)和 DIBP 和 DBP(B)的 EIC 色谱图

Fig. 4 EICs of DIPP and DPP(A), DIBP and DBP(B) in the positive samples

2.5.4 不同方法的对比 将本方法与已报道的预制菜中 PAEs 类塑化剂检测方法进行比较, 结果见表 4。现有检测方法中, GC-MS/MS 法^[23]应用较为广泛, 方法体系成熟, 但由于常用 DB-5MS 等弱极性色谱柱对水分耐受性较差, 样品前处理过程中需同时进行脱脂与脱水操作, 步骤较为繁琐、耗时较长, 多次转移与净化时易引入背景污染和杂质干扰。HPLC-UV 法^[24]存在色谱分离时间较长、方法灵敏度较低及定量下限较高的问题。SPME-GC-MS/MS 法^[25]具有较好的富集与净化效果, 能够有效降低基质干扰, 但固相微萃取纤维成本较高, 重复使用寿命有限, 且基质中的辣椒素成分会对内标产生干扰。本研究基于高分辨质谱对不同预制菜基质进行方法开发, 建立了快速简便的前处理方法, 实现了 17 种 PAEs 类塑化剂的质谱分辨和其中 3 对同分异构体的基线分离, 提高了复杂样品中 PAEs 类塑化剂的定性与定量分析能力。

表 4 预制菜中 PAEs 检测方法对比

Table 4 Comparison of the analytical methods used for determining the PAEs in preprepared dishes

Method	Linear range/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recovery/%	RSD/%	Target analytes	Ref.
GC-MS/MS	20~200	0.22~5.40	79.6~117.2	0.6~3.7	16 PAEs	[23]
HPLC-UV	50~1 000	1~20	70~120	<15	17 PAEs	[24]
SPME-GC-MS/MS	0.02~5	0.092~28.33	75.8~115.9	1.05~5.47	18 PAEs	[25]
QuEChERS-HPLC-QTOF-MS	2~200	0.02~0.92	74.2~122	0.80~4.1	17 PAEs	This research

3 结 论

本文基于 QuEChERS-高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱,建立了即热型预制菜中 17 种 PAEs 类塑化剂的提取检测方法。该方法灵敏度高、稳定性强,适用于即热型预制菜中低含量、多种类 PAEs 类塑化剂的定性、定量分析,可作为即热型预制菜中塑化剂测定的方法学参考与技术依据。

参考文献:

- [1] Zhang J W, Peng Z F. *Qual. Mark.* (张嘉唯, 彭智锋. 质量与市场), **2022**, (S1): 16-19.
- [2] Xu K X, Liu H M. *Sci. Technol. Cereals, Oils Foods* (许可欣, 刘惠明. 粮油食品科技), **2025**, 33(6): 249-255.
- [3] Sun Y J. *Food Saf. Guide* (孙雨佳. 食品安全导刊), **2025**, (14): 13-15.
- [4] Yan J L, Sun W Z, Wang X J, Liu Y, Li N, Zhang Q, Wang Y, Li J, Yan J L, Zhang Q. *Food Addit. Contam. B*, **2019**, 12(3): 151-158.
- [5] Moghazy M, Papathanasiou M, Tzoupis H, Papavasileiou K D, Xing C, Lauschke V M, Afantitis A, Melagraki G. *Int. J. Mol. Sci.*, **2025**, 26(18): 8761.
- [6] Ran B, Wang X Y, Liu B H, Ye J J, Liu L R, Yin Z F, Huang Z L. *Discover Oncol.*, **2025**, 16(1): 1853-1853.
- [7] Farajzadeh M A, Mogaddam M R A. *Anal. Chim. Acta*, **2012**, 728: 31-38.
- [8] Yang A M, Zhang L H, Wang W. *J. Xi'an Gongcheng Univ. Sci.* (杨阿敏, 张洛红, 王蔚. 西安工程大学学报), **2016**, 30(5): 566-571.
- [9] Huang Y J, Yang M H, Wang S Y, Wang L N, Song J Y, Wang L, Wei J. *J. Instrum. Anal.* (黄玉娟, 杨明辉, 王顺扬, 王丽娜, 宋家音, 王璐, 韦婧. 分析测试学报), **2026**, 45(7): 1489-1498.
- [10] Yang C, Zhang G, Shah K, Brown L, Yang Z, Hollebone B, Lambert P, Beaulac V. *Environ. Adv.*, **2024**, 18: 100597.
- [11] Liang X M, Zhang W Y, Chen G J, Kong F X, Xun Q, Guo X Z, He R Y, Xia H T. *J. Food Saf. Qual.* (梁秀美, 张维一, 陈官菊, 孔凡轩, 荀倩, 郭秀珠, 何如意, 夏海涛. 食品安全质量检测学报), **2025**, 16(18): 50-59.
- [12] Yang Q, Lu J L, Ran L, Zhang N, Qiu Y. *Plast. Sci. Technol.* (杨倩, 陆嘉莉, 冉露, 张念, 邱月. 塑料科技), **2025**, (6): 144-151.
- [13] Wu X Q, Ding Y C, Cao X Z, Tang J, Zhou J. *Textile Auxiliaries* (吴晓琼, 丁友超, 曹锡忠, 汤娟, 周佳. 印染助剂), **2014**, 31(11): 48-52.
- [14] Zhou J, Pan S L, Ding Y C, Guo Y F, Cao X Z, Qian K. *Textile Auxiliaries* (周佳, 潘生林, 丁友超, 郭亚飞, 曹锡忠, 钱凯. 印染助剂), **2015**, 32(12): 48-52.
- [15] Aldegunde Louzao N, Lolo Aira M, Herrero Latorre C. *Chem. Proc.*, **2024**, 16(1): 1.
- [16] He Y Y, Zhu Z Y, Sun Y, Zhang Z N. *Arid Environ. Monit.* (何媛媛, 朱祖月, 孙宇, 章泽南. 干旱环境监测), **2025**, 39(3): 97-104.
- [17] Zhou J B, Chen Y, Qi G W, Chu J W. *Chem. Anal. Meter.* (周佳波, 陈勇, 齐供伟, 褚君尉. 化学分析计量), **2025**, 34(7): 54-59.
- [18] Lin W J, Zhang Y Y, Huang Y F, Wang J J, Li M Q, Lü H X, Huang X M. *Food Sci.* (林伟健, 张艺严, 黄育坊, 王姣姣, 李敏倩, 吕辉雄, 黄晓梅. 食品科学), **2025**, 46(13): 365-375.
- [19] Hu Y J, Han J J, Hu M Z. *Dyeing Finish. Technol.* (胡勇杰, 韩健健, 胡敏专. 染整技术), **2019**, 41(9): 54-58, 63.
- [20] GB/T 5009.271-2016. National Food Safety Standard: Determination of Phthalates in Foods. National Standards of the People's Republic of China (食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定. 中华人民共和国国家标准).
- [21] Shi H F, Xu B P, Xu C X. *J. Anal. Sci.* (史洪飞, 徐伯芑, 徐成鑫. 分析科学学报), **2024**, 40(2): 219-224.
- [22] He Z Y, Xu Y P, Zhang Y W, Liu B J, Liu X W. *Agric. Food Chem.*, **2019**, 67(38): 10800-10812.
- [23] Zeng T, Yang R, Li X J, Gan S P, Liu M, Lu Z J Z, Li Y, Bai Z J. *Food Sci.* (曾涛, 杨荣, 李晓晶, 甘平胜, 刘苗, 卢祝靛子, 李燕, 白志军. 食品科学), **2025**, 46(9): 329-336.
- [24] Shi Y M, Xu D M, Zhou Y, Zhou S, Fang E H, Yan L J, Li W B, Kong F X. *J. Instrum. Anal.* (施雅梅, 徐敦明, 周昱, 周爽, 方恩华, 严丽娟, 李文斌, 孔凡霞. 分析测试学报), **2011**, 30(12): 1372-1376.
- [25] Cai W P, Zeng J H, Bai Y Y, Chen L H. *Strait J. Prev. Med.* (蔡伟鹏, 曾家慧, 白艳艳, 陈丽惠. 海峡预防医学杂志), **2025**, 31(3): 9-13.