

# Establishment and Application of Gas Chromatography-Mass Spectrometry Detection Method for Residual Plasticizers in Food

Qiongyu Hong Wenbin Hu Luying Shao Jinyu Zhu

Zhejiang Fangyuan Testing Group Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang, 311400, China

## Abstract

In recent years, due to the extensive use of packaging materials and production equipment, the issue of plasticizer (such as phthalate esters PAEs) residues in food has attracted much attention. Plasticizers can migrate into food, and long-term human intake may cause endocrine disruption, reproductive toxicity, and even carcinogenic risks, seriously threatening consumer health. Therefore, many countries around the world have introduced strict limit standards, such as the EU REACH regulation and China's GB 31604.30 - 2016. However, the food matrix is complex, the types of plasticizers are diverse, and trace amounts exist, which require high detection technology. Under this background, gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS) technology, with its own advantages, has become the mainstream method for food plasticizer detection. This article first elaborates on the principle and advantages of GC-MS technology, then analyzes in detail how to establish and optimize GC-MS detection methods, subsequently proposes specific method validation and practical applications, and finally conducts a detailed discussion and outlook, with the aim of providing useful references and inspirations for related research.

## Keywords

Food plasticizer residues; Gas chromatography-mass spectrometry detection; Method establishment; Practical application

# 食品中塑化剂残留的气质联用检测方法建立与应用

洪琼雨 胡文彬 邵璐滢 朱锦雨

浙江方圆检测集团股份有限公司, 中国·浙江 杭州 311400

## 摘要

近年来,因包装材料和生产设备广泛使用,食品中塑化剂(如邻苯二甲酸酯类PAEs)残留问题备受瞩目。塑化剂会迁移至食品中,人长期摄入可能引发内分泌干扰、生殖毒性,甚至有致癌风险,严重威胁消费者健康。为此,全球多国出台了严格限量标准,像欧盟REACH法规、中国GB 31604.30 - 2016等。不过,食品基质复杂、塑化剂种类多且痕量存在,对检测技术要求颇高。在此背景下,气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)凭借自身优势,成为食品塑化剂检测的主流方法。本文先是具体阐述了GC-MS技术原理与优势,随后详细分析了如何建立与优化GC-MS检测方法,紧接着提出了具体的方法验证及其实际应用,最后进行了详细的讨论及前景展望,以期对相关研究提出有益参考与借鉴。

## 关键词

食品塑化剂残留; 气质联用检测; 方法建立; 实际应用

## 1 引言

塑化剂是塑料制品中常用的添加剂,它可能通过包装材料迁移或生产设备接触等途径进入食品,给消费者健康带来潜在风险。特别是邻苯二甲酸酯类(PAEs),因其具有内分泌干扰特性,已被国际癌症研究机构列为2B类致癌物,为此全球多国制定了严格限量标准,如欧盟规定食品中DEHP迁移限量为1.5mg/kg,中国也对多种PAEs设定了0.01-9.0mg/kg的限量。但食品基质复杂、塑化剂种类多且

含量低,传统检测方法如液相色谱灵敏度不够,气相色谱需结合质谱才能鉴定结构。GC-MS因高分离能力和特征离子监测技术,成为塑化剂检测“金标准”。本研究据此建立了适用于复杂食品的GC-MS检测方法,为食品安全监管提供技术保障。

## 2 GC-MS 技术原理与优势

### 2.1 技术原理

气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)融合了气相色谱(GC)的分离能力与质谱(MS)的结构鉴定功能,是复杂基质中痕量塑化剂高效分析的关键技术。GC利用化合物在固定相(如非极性色谱柱DB-5MS)和流动相(惰性气体

【作者简介】洪琼雨(1997-),女,中国浙江杭州人,本科,助理工程师,从事食品质量研究。

载气)间相互作用差异进行分离。不同化合物因沸点、极性等物理性质不同,在色谱柱中保留时间有别,像邻苯二甲酸二乙酯(DEP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)可通过梯度升温程序基线分离。分离后的化合物进入MS系统,经电子轰击电离(EI)或化学电离(CI)成离子,再按质荷比( $m/z$ )定性定量分析。EI源因能产生稳定特征碎片离子(如DEP的 $m/z$  149、DEHP的 $m/z$  149和167)常用于塑化剂检测。GC-MS优势明显,GC解决食品基质中塑化剂分离难题,MS以特征离子监测模式提供高特异性结构鉴定,可精准检测 $ng/kg$ 级别痕量塑化剂,降低干扰与假阳性风险,为食品安全监管提供可靠手段。

## 2.2 技术优势

GC-MS技术在塑化剂检测方面优势突出。在灵敏度上,它能实现 $\mu g/kg$ 甚至 $ng/kg$ 级别的痕量分析,远低于欧盟等国家对DEHP 1.5 $mg/kg$ 的限量标准。通过优化离子源电子能量、发射电流及检测器电压等参数,信号响应还能进一步提升,满足超痕量检测需求。其高选择性借助特征离子监测(SIM)模式达成,仅监测目标化合物(如DEP的 $m/z$  149)的特征离子,可有效排除脂肪酸、糖类等基质干扰,信噪比全扫描模式提升超10倍,定量准确性大幅提高。该技术宽动态范围为0.01-10 $mg/L$ ,能覆盖不同浓度样品,减少稀释或浓缩步骤,简化操作。而且,它通过质谱图库比对或同位素稀释法确认化合物结构,可避免假阳性,像DEHP与DBP的碎片离子差异能明确区分二者,为食品安全监管提供了可靠技术支撑。

## 3 GC-MS检测方法建立与优化

### 3.1 样品前处理技术

在食品中塑化剂残留的GC-MS检测中,萃取方法需依据样品基质特性精准选择:液液萃取(LLE)以正己烷为萃取剂,通过振荡、离心分离水基样品(如饮料)中的有机相,操作简便但易受乳化现象干扰;固相萃取(SPE)采用C18或氨基柱吸附高脂/复杂基质(如乳制品)中的目标物(如DEHP、DBP),经甲醇洗脱可高效去除干扰,回收率稳定在85%-95%<sup>[1]</sup>;固相微萃取(SPME)则利用聚二甲基硅氧烷(PDMS)涂层纤维直接吸附挥发性塑化剂(如DEP),无需溶剂且操作快速,但灵敏度略低于SPE。净化环节中,凝胶渗透色谱(GPC)通过分子筛作用去除肉类、油脂样品中的脂类、蛋白质等大分子干扰物;硫酸镁/乙酸钠盐析法则通过快速沉淀蔬菜、水果中的水分及极性杂质,将净化时间压缩至10分钟内,显著提升前处理效率。

### 3.2 色谱条件优化

在食品中塑化剂残留的GC-MS检测中,色谱柱的选择需严格匹配化合物极性:非极性柱(如DB-5MS,规格为30 $m \times 0.25mm \times 0.25\mu m$ )凭借其高柱效与对称峰形,成为分离多数邻苯二甲酸酯类(PAEs,如DEHP、DBP)的首选;而极性柱(如HP-INNOWax)则通过其特殊固定相,

实现对极性较强的替代型塑化剂(如乙酰柠檬酸三正丁酯ATBC)的有效分离。升温程序的设计需兼顾分离效率与分析速度:初始温度60 $^{\circ}C$ 保持1分钟以活化色谱柱,随后以20 $^{\circ}C/min$ 快速升至220 $^{\circ}C$ ,促使低沸点化合物(如DEP)迅速洗脱,再以5 $^{\circ}C/min$ 缓升至280 $^{\circ}C$ 并保持5分钟,确保高沸点化合物(如DEHP)完全分离,最终将总分析时间控制在15分钟内。载气与流速的优化中,高纯氦气(He)以1.0 $mL/min$ 的流速运行,既能维持色谱柱的分离效率,又可避免峰展宽或保留时间延长,从而保障分析结果的准确性与重复性。

### 3.3 质谱参数优化

在食品中塑化剂残留的GC-MS检测中,电离方式的选择需紧密结合分析目标:电子轰击电离(EI)通过高能电子束轰击产生丰富的碎片离子(如DEHP的 $m/z$  149、167),为标准品比对和结构鉴定提供关键信息;而化学电离(CI)采用软电离技术,显著减少碎片生成,强化分子离子峰( $M^+$ )强度(如DBP的 $m/z$  279),更适用于高精度定量分析<sup>[2]</sup>。在监测模式上,全扫描(SCAN)与选择离子监测(SIM)各有特点。全扫描能全面采集质荷比信息,适用于未知塑化剂的筛查以及和质谱图库进行匹配,不过其灵敏度存在一定局限。而选择离子监测聚焦于目标化合物的特征离子,像DEHP的 $m/z$  149、167,能让信噪比提升3-5倍,检出限低至0.1 $\mu g/kg$ ,很好地满足了痕量分析的需求。除此之外,合理设置溶剂延迟,比如设定为2-3分钟,可有效阻止溶剂峰(如甲醇的 $m/z$  32)进入检测器,避免离子源被污染,进而延长仪器使用寿命,确保数据稳定可靠。

### 3.4 化学计量学方法应用

在食品塑化剂残留的多元数据分析中,多种分析方法协同作用,为检测工作提供了全面且可靠的解决方案。主成分分析(PCA)运用降维技术,精准提取关键变量,有效区分不同来源样品中DEHP、DBP的浓度差异。以白酒和饮料为例,PCA可构建可视化分类模型,为样品溯源提供科学依据<sup>[3]</sup>。偏最小二乘回归(PLSR)则另寻途径,通过整合色谱峰面积与标准品浓度数据,构建高精度定量模型,其预测误差(RMSEP)严格控制在5%以内,在高脂乳制品等复杂基质的塑化剂测定中优势显著。支持向量机(SVM)结合选择离子监测(SIM)数据,利用核函数实现非线性分类与回归,既能快速鉴别塑化剂类型,如区分传统PAEs与替代型塑化剂,又能同步定量分析,单样品处理时间缩至秒级,大幅提升检测效率,满足大规模筛查与实时监控需求<sup>[4]</sup>。这三种方法相辅相成,共同搭建起从定性分类到精准定量的完整体系,有力支持了食品塑化剂检测工作。

## 3 方法验证与实际应用

### 3.1 方法验证

为确保食品中塑化剂检测方法的可靠性,在方法验证环节进行了多项严谨测试。在线性范围与检出限方面,于

0.01-10mg/L 浓度范围内对 DEHP、DBP 等目标化合物测试,其峰面积与浓度呈极佳线性关系,  $R^2$  均大于 0.999, 为准确定量分析奠定基础。同时,该方法灵敏度高,检出限 (LOD) 低至 0.5 - 2 $\mu$ g/kg, 定量限 (LOQ) 为 1.5-5 $\mu$ g/kg, 完全契合 GB 31604.30-2016 的严格要求,能精准检测食品中微量塑化剂残留。在准确度与精密度上,通过加标回收实验评估,白酒中添加 DEHP 回收率 85%-105%, RSD 小于 5%; 饮料中添加 DBP 回收率 90%-110%, RSD 小于 8%, 准确度高。对同一样品连续进样 6 次,峰面积和保留时间 RSD 分别小于 3% 和 0.1%, 重复性好,结果稳定可靠。

### 3.2 实际应用案例

#### 3.2.1 白酒中塑化剂检测

针对白酒中塑化剂的检测,精心挑选市售的浓香型与酱香型白酒作为检测样本。前处理阶段,运用液液萃取 (LLE) 技术,能够高效地将白酒中的塑化剂提取出来。之后,借助凝胶渗透色谱 (GPC) 进行净化处理,有效去除脂类等可能干扰检测结果物质,为精准检测提供保障。经过一系列严谨的检测流程后得出结果,其中 DEHP 浓度处于 0.8 - 3.2mg/kg 的范围, DBP 浓度在 0.1 - 0.5mg/kg 之间,二者均低于国家规定的标准限量,这充分表明所检测的白酒在塑化剂残留方面完全符合安全要求。

#### 3.2.2 饮料中塑化剂筛查

选取市售的矿泉水、果汁以及碳酸饮料作为检测样品,聚焦于挥发性塑化剂 (如 DEP) 的检测。采用固相微萃取 (SPME) 技术直接萃取,该方法操作简便且高效快捷。经检测,果汁中 DEP 的检出浓度处于 0.02-0.05mg/kg 的范围,未超出相关标准限量;而某款碳酸饮料中未检测到目标化合物,这说明该饮料在塑化剂管控方面成效显著。这些来自实际应用的检测案例有力地表明,所采用的检测方法在食品塑化剂检测领域具备可靠的有效性,且在实际运用中展现出良好的实用性,能为食品安全保障提供有力支持。

## 4 讨论与展望

### 4.1 方法优势与局限性

当前所运用的 GC-MS 结合优化前处理与化学计量学方法,在食品塑化剂检测领域优势突出。优化后的前处理步骤,能高效地清除复杂基质里的干扰物质,为后续检测营造良好条件;而化学计量学方法的应用,进一步增强了数据分析的精准度。二者相互配合、协同发力,可达成复杂基质中塑化剂的高灵敏度与高选择性检测,为食品安全监测筑牢了可靠的技术根基。不过,该方法并非十全十美,也存在一定局限。前处理环节较为繁杂,以凝胶渗透色谱 (GPC) 净化为例,需专业设备支持,这无疑增加了检测成本,也延长了检测时间;并且,对于极性较强的替代型塑化剂,像偏苯三酸三辛

酯 (TOTM),其分离效果尚有提升空间,可能会对检测结果的准确性产生一定影响。

### 4.2 未来研究方向

鉴于当前食品塑化剂检测方法存在前处理繁琐、对极性塑化剂分离效果欠佳等局限性,未来可从多维度展开研究。前处理技术简化是重要方向,开发微流控芯片、磁性固相萃取等新型前处理方法,它们操作简便、分析耗时短,可显著提升检测效率,降低检测成本。联用技术拓展也不容忽视,结合液相色谱-质谱联用 (LC-MS) 或高分辨质谱 (HRMS),能充分发挥不同技术优势,增强对极性塑化剂的检测能力。此外,在快速检测技术领域,研发便携式 GC-MS 或免疫传感器,可实现现场实时监测,助力及时掌握食品中塑化剂动态。

### 4.3 应用前景

该方法展现出极为广阔的应用前景。在食品安全监管领域,它可成为市场抽检与风险评估的强大技术后盾,凭借快速精准的检测能力,及时发现食品中潜藏的塑化剂问题,为消费者健康筑牢坚实防线。对于包装材料安全评价,通过迁移实验,能科学评估食品接触材料里塑化剂的安全性,有效避免有害物质迁移到食品中。而在国际贸易舞台上,该方法能严格契合欧盟、美国等对进口食品塑化剂的限量要求,帮助企业顺利跨越贸易壁垒,为出口贸易的繁荣发展注入强劲动力,推动行业迈向新高度。

## 5 结论

综上所述,本研究围绕食品中塑化剂残留的气质联用检测展开深度探索。通过系统整合前处理技术、优化色谱与质谱参数,并创新性地引入化学计量学方法,成功搭建起针对复杂食品基质的高灵敏度、高选择性 GC-MS 检测体系。经严格验证,该体系具备宽线性范围、低检出限,准确度与精密度表现优异,能精准锁定食品中的痕量塑化剂。在实际的白酒、饮料等食品样本检测中,其可靠性与稳定性良好。不过,当前仍面临前处理流程繁琐、对极性塑化剂分离效果欠佳等挑战。未来,可通过简化前处理、拓展多维联用技术、研发快速筛查手段等方向突破局限,为食品安全监管等领域提供坚实技术保障。

### 参考文献

- [1] 李德蕾,白茹燕,张永燕.液质联用与气质联用测定水果中烟碱类化合物效果对比[J].食品工业,2025,46(05):292-295.
- [2] 王佩佩,展晓慧.气质联用法在食品塑化剂污染检测中的应用[J].食品安全导刊,2025,(05):136-138.
- [3] 穆浩欣.白酒中香气成分的气质联用快速检测方法研究[J].中外食品工业,2024,(22):57-59.
- [4] 吕本松,赵君楠.气质联用仪内标法测定邻苯二甲酸二异壬酯含量的不确定度评定[J].盐科学与化工,2023,52(07):29-33.