

气相色谱-质谱法测定白酒中塑化剂残留前处理方法的优化

余建华*, 梁炽琼

(佛山市食品药品检验检测中心, 佛山 528000)

摘要: 目的 对气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)检测白酒中 17 种塑化剂的前处理方法进行优化。**方法** 对试样中乙醇含量、总酸、总酯及盐添加量 4 个方面的变化进行了考察。用正己烷提取, 离心后取上清液进行分析, 根据回收结果筛选出最优的处理参数, 并通过对质控样的测定以验证其实际的检测效果。**结果** 当试样中的乙醇含量为 10%(V/V)、盐添加量为 0.3 g/mL 时, 17 种塑化剂的回收结果较为理想; 总酸含量在 0~2.0 g/L 及总酯含量在 0~4.0 g/L 范围内, 其浓度的变化对测定结果无显著影响。在 0.10~1.00 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度范围内, 17 种塑化剂的检测响应值均具有良好的线性关系, 相关系数均大于 0.99; 方法的检出限范围为 0.02~0.06 mg/kg($n=10$), 定量限范围为 0.05~0.19 mg/kg($n=10$); 当在空白样品中的加标量为 0.10、0.50、1.00 mg/kg 时, 17 种塑化剂的平均回收率为 80.0%~120.0%, 相对标准偏差为 2.47%~6.97%($n=6$); 采用本方法对含有 14 种塑化剂的质控样进行测定, 所有测定结果与指定值间的相对偏差均小于 10%, 满足实际应用的精密度要求。**结论** 经前处理后的方法, 具有操作简易, 回收率高, 精密度好, 检测结果准确等优点, 可满足日常监督中对白酒塑化剂检测的需求。

关键词: 白酒; 塑化剂; 气相色谱-质谱法; 乙醇含量; 总酸; 总酯; 盐添加量

Optimization of pretreatment method for determination of plasticizer residues in Chinese liquor by gas chromatography-mass spectrometry

YU Jian-Hua*, LIANG Chi-Qiong

(Foshan Food and Drug Inspection and Testing Center, Foshan 528000, China)

ABSTRACT: Objective To optimize the pretreatment method of the gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) for detecting 17 phthalates in Chinese liquor. **Methods** Four parameters, the ethanol content, total acid, total ester and dosage of salt addition were investigated. The liquid supernatant was analyzed after extracting by n-hexane and centrifugation. According to the recovery rate results, the optimal parameters were obtained and verified by testing the quality control sample. **Results** The results showed that under the condition of 10%(V/V) ethanol content and 0.3 g/mL salt addition in liquor sample, the best recovery results of 17 phthalates could be acquired. The change of concentration in total acid in the concentration range of 0~2.0 g/L and total ester in the range of 0~4.0 g/L had no significant effect for the test results. The linear relations of 17 phthalates were good with all linear correlation and coefficients greater than 0.99 in the range of 0.10~1.00 $\mu\text{g/mL}$. The detection limit was 0.02~0.06 mg/kg ($n=10$) and the quantification limit was 0.05~0.19 mg/kg($n=10$). When the addition standard

*通讯作者: 余建华, 硕士, 工程师, 主要研究方向为气相色谱及气相色谱质谱相关的食品检测项目。E-mail: yjh_scau@163.com

*Corresponding author: YU Jian-Hua, Master, Engineer, Foshan Food and Drug Inspection and Testing Center, Floor11, Block C, 70 Guxin Road, Chancheng District, Foshan528000, China. E-mail: yjh_scau@163.com

concentration was 0.10, 0.50 and 1.00 mg/kg, the average recovery of 17 phthalates was 80.0%~120.0%, and the relative standard deviation(RSD) was between 2.47%~6.97%($n=6$). The liquor quality control samples containing 14 phthalates were tested by this method and the relative deviation between all the measured results and the specified value was less than 10%, showing the satisfied precision. **Conclusion** After optimization of pretreatment, the method has advantages with simply pretreatment, high recovery rate, good precision and accurate test results, which is able to satisfy the phthalates detection in Chinese liquor in daily supervision.

KEY WORDS: Chinese liquor; phthalates; gas chromatography-mass spectrometry; ethanol content; total acid; total ester; dosage of salt addition

1 引言

塑化剂,一般也称增塑剂,是一种在工业上被广泛使用的高分子材料助剂,常被添加于塑料的加工制作中,以增强产品柔韧性,便于加工。塑化剂的种类多达 100 余种,其中以邻苯二甲酸酯类化合物(phthalates, PAEs)的使用最为广泛,常见的邻苯二甲酸酯类塑化剂包括有:邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(di-(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)、邻苯二甲酸二异壬酯(diisononyl phthalate, DINP)等。PAEs 具有迁移效应,可由塑料中迁移出来,造成对土壤、水、特别是食品的污染^[1]。研究表明,PAEs 有类雌激素作用,大量摄入可干扰人体内分泌,容易造成生殖系统发育异常、生殖功能障碍等不良影响;此外,若 PAEs 在体内长期积累,可能会引发基因紊乱胚胎致畸等更为严重的问题^[2-5]。

白酒作为一种我国特有的蒸馏酒,因其气味芳香纯正,入口绵甜爽净,并具有以酯类为主体的复合香味而闻名于世界。水和酒精是白酒主要成分,除此之外,白酒中还含有高级醇、多元醇、醛类、羧酸、酯类、酸类等多种有机物质,对白酒的风格和质量起着重要的决定作用。白酒中塑化剂的污染主要源于生产过程中塑料输酒管道及与成品接触的相关塑料材质^[6,7],由于 PAEs 可溶于乙醇^[8],经迁移,PAEs 会从输送白酒的塑料管或存储白酒的塑料包装材料转移到酒中,迁移量与时间具有相关性,会增加白酒中的塑化剂残留量^[9-12]。目前对白酒中塑化剂的检测方法大都采用 GB 5009.271-2016《食品安全国家标准食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[13]进行测定。该方法的第一法为同位素内标法,其检测结果准确可靠,但最大的缺点是内标物基本被国外大的试剂公司所垄断,价格昂贵,且不易于购买获得^[14];第二法为外标法^[15],样品经加水稀释后即可直接提取上机测试,但该处理方法采用液-液萃取极易产生乳化现象^[16],且处理时并未充分考虑白酒间的差异(主要是酒精度的变化),加水稀释的量值不统一,检测时容易受到试样中乙醇的干扰,造成测定结果不稳定。为进一步优化前处理条件,确保检测结果的可靠性,本文采取气相

色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)^[17]的方法,以白酒的主要组成(乙醇、总酸、总酯)成分为出发点,同时加入盐,对各量值的变化影响进行逐一探究,以检测回收率作为指标,从中筛选出最优的处理参数,进行优化,从而建立一种准确度好,精密度高、可操作性强的塑化剂检测方法,并为白酒中塑化剂检测方法的持续改进提供必要的理论依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪器

7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司); XW-80A 涡旋混合器(上海精科实业有限公司); EPED-Z1-10T 实验室级纯水器(南京易普易达科技发展有限公司); TDL-5-A 离心机(上海安亭公司)。

2.1.2 试剂

正己烷(色谱纯)、乙醇(色谱纯)、乙酸(色谱纯)、乙酸乙酯(色谱纯)、氯化钠(优级纯)、16 种邻苯二甲酸酯类物质混标(1000 mg/L): 邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP, 99.0%)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP, 99.0%)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP, 98.5%)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP, 99.0%)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(dimethylglycol phthalate, DMEP, 98.0%)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(Bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate, BMPP, 99.0%)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(diethoxyethyl phthalate, DEEP, 99.0%)、邻苯二甲酸二戊酯(diamyl phthalate, DPP, 97.0%)、邻苯二甲酸二己酯(dihexyl phthalate, DHXP, 98.0%)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(benzyl butyl phthalate, BBP, 98.0%)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(di(butoxyethyl)phthalate, DBEP, 99.5%)、邻苯二甲酸二环己酯(dicyclohexyl phthalate, DCHP, 99.9%)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP, 98.0%)、邻苯二甲酸二苯酯(didecyl phthalate di-n-decyl phthalate, DPhP, 99.9%)、邻苯二甲酸二正辛酯(di-n-octyl phthalate, DNOP, 99.0%)、邻苯二甲酸二壬酯(dinonyl phthalate, DNP, 97.0%)(上海安普实验科技股份有限公司); 邻苯二甲酸二烯丙酯(diallyl phthalate, DAP,

99.1%)(德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司);白酒质控样品(样品编号:QC-DL-706,规格:50 mL,酒精度:37.5%)(中国检验检疫科学研究院测试评价中心);本实验用水均为一级水。

2.2 实验方法

2.2.1 标准溶液配制

(1)准确称取邻苯二甲酸二烯丙酯 0.025 g,用正己烷溶解,转移至 25 mL 容量瓶中,用正己烷定容至刻度线,配制成质量浓度为 1000 mg/L 的标准储备液,于 4 °C 冰箱保存待用。

(2)将 17 种邻苯二甲酸酯类物质标准储备液用正己烷逐级稀释至质量浓度为 0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 μg/mL 的标准系列溶液,于 4 °C 冰箱保存待用。

2.2.2 样品前处理

(1)乙醇含量的优化:用水分别配制乙醇浓度(体积比,下同)为 0%、5%、10%、20%、30%、50% 的实验液。准确量取 10 mL,向各管中分别添加 17 种邻苯二甲酸酯类标准物质,加入 2 mL 正己烷进行提取,使各标物的终浓度均为 0.5 μg/mL,涡旋 2 min,5000 r/min 离心 5 min,取上清液供 GC-MS 分析。重复测定 6 次,根据回收率确定检测过程中最佳的乙醇含量。

(2)盐添加量的优化:量取 10 mL 水溶液,分别在其中添加 0、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40 g/mL 氯化钠溶液,向各管中分别添加 17 种邻苯二甲酸酯类标准物质,加入 2 mL 正己烷进行提取,使各标物的终浓度均为 0.5 μg/mL,涡旋 2 min,5000 r/min 离心 5 min,取上清液供 GC-MS 分析。重复测定 6 次,根据回收率确定检测过程中最佳的盐添加量。

(3)总酸(以乙酸计)含量的优化:用水分别配制乙酸浓度为 0、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0 g/L 的实验液。准确量取 10 mL,向各管中分别添加 17 种邻苯二甲酸酯类标准物质,加入 2 mL 正己烷进行提取,使各标物的终浓度均为 0.5 μg/mL,涡旋 2 min,5000 r/min 离心 5 min,取上清液供 GC-MS 分析。重复测定 6 次,根据回收率考察总酸对检测结果的影响情况。

(4)总酯(以乙酸乙酯计)含量的优化:用 10% 的乙醇溶液分别配制乙酸乙酯浓度为 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 g/L 的试验液。准确量取 10 mL,向各管中分别添加 17 种邻苯二甲酸酯类标准物质,加入 2 mL 正己烷进行提取,使各标物的终浓度均为 0.5 μg/mL,涡旋 2 min,5000 r/min 离心 5 min,取上清液供 GC-MS 分析。重复测定 6 次,根据回收率考察总酯对检测结果的影响情况。

2.2.3 仪器工作条件

(1)色谱条件

色谱柱:HP-5MS 毛细管气相色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度:260 °C;升温程序:初始温度 60 °C,

保持 1 min;以 20 °C/min 升温至 220 °C,保持 1 min;再以 5 °C/min 升温至 250 °C,保持 1 min;再以 20 °C/min 升温至 290 °C,保持 7.5 min;载气:氦气,纯度≥99.999%;流速:1 mL/min;进样方式:不分流进样;进样量:1 μL。

(2)质谱条件

电子电离(electron ionization, EI)源:70 eV;温度:230 °C;色谱与质谱接口温度:280 °C;监测方式:选择离子扫描模式(selected ion monitoring, SIM);溶剂延迟:5 min。

3 结果与分析

3.1 乙醇含量的优化

白酒的主要成分是乙醇和水,两者占总重量的 98% 左右。酒样中过量乙醇的存在容易对 PAEs 的检测造成干扰。乙醇是极易溶于水的,要通过加热或旋蒸等方式完全去除白酒中的乙醇难以实现,且耗时耗力。因此,检测时乙醇的存在是难以避免的。同时,考虑到适量乙醇的存在可有效解决液-液萃取过程中的乳化问题。因此本文从白酒本身的特性出发,考察在不同乙醇浓度范围内,正己烷对 PAEs 提取效率的变化,以确定出检测时试样的最佳乙醇含量,结果见图 1。由图 1 可知,乙醇含量的变化对 17 种塑化剂的实际影响不尽相同。随着乙醇含量的增加,DMP、DEP、DAP、DMEP、DEEP、DHP 的回收率呈现出明显的递减趋势,这与其在试样液中溶解度增加而导致提取效率不断降低相关;而 BMPP、DPP、DHXP、DEHP、DNOP、DNP 则恰好相反,检测结果随着乙醇含量的增加而呈现出不断递增的趋势,分析其原因可能是在提取过程中,样品中的乙醇被不断萃取至正己烷中,对检测结果的干扰持续增大,从而导致实际的回收率不降反升。综合 17 种塑化剂的检测结果来看,当试样中的乙醇含量为 10% 时,其对检测结果的影响较为小,回收率在各自系列的测试结果中均有良好表现,故本文选取 10% 的乙醇作为塑化剂提取时的最佳浓度。

3.2 盐添加量的确定

盐析一般是指溶液中加入无机盐类而使某种物质溶解度降低而析出的过程。在塑化剂提取过程中,添加充足的盐可使样液快速达至饱和,从而降低塑化剂在其中的溶解度,提高萃取效率。本文在试验液中添加氯化钠,以考察不同盐添加量对塑化剂提取效率的影响,结果见图 2。从图 2 测定结果可知,17 种塑化剂的萃取回收率,随着氯化钠加入的量的增加,均呈现出递增的态势,当氯化钠的加入量达到 0.3 g/mL 时,样液中的盐浓度达到饱和,各塑化剂的回收率达到最优状态,继续增加氯化钠的量,样液因过饱和出现沉淀,无法溶解,且回收率亦趋于稳定而无显著变化。故本文选择 0.3 g/mL 的氯化钠作为塑化剂提取的最佳盐添加量。

3.3 总酸含量的确定

酸是白酒中主要的呈味物质之一,对白酒而言,其酸类物质主要由有机酸组成,来源于酒醅发酵过程中的乙酸、丙酸、丁酸、乳酸、己酸和高级脂肪酸等。本文以乙酸为研究对象,考察不同添加量对 PAEs 测定的影响,检测结果采用 SPSS(statistical product and service solutions)统计软件进行方差分析,结果见表 1。在 6 个不同乙酸浓度水平(0、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0 g/L)下,对 17 种塑化剂重复测定 6 次。根据自由度 $df_1=5$, $df_2=30$ 和显著水平 $\alpha=0.05$, 查得临界 F 值 $F_{0.05(5,30)}=2.53$, 而 17 中塑化剂的测定结果 F 值均小于 2.53, 即 $P>0.05$, 表明 6 个不同浓度的乙酸水平下对 17 中塑化剂的检测结果无显著差异。

3.4 总酯含量的确定

总酯是白酒中多种酯的总称,它是白酒中重要的呈

香呈味物质,主要包括乙酸乙酯、乳酸乙酯、己酸乙酯、戊酸乙酯等多种成分。本文以乙酸乙酯作研究对象,考察不同添加量对 PAEs 测定的影响,检测结果采用 SPSS 统计软件进行方差分析,结果见表 2。在 6 个不同乙酸乙酯浓度水平(0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 g/L)下,对 17 种塑化剂重复测定 6 次。根据自由度 $df_1=5$, $df_2=30$ 和显著水平 $\alpha=0.05$, 查得临界 F 值 $F_{0.05(5,30)}=2.53$, 而 17 中塑化剂的测定结果 F 值均小于 2.53, 即 $P>0.05$, 表明 6 个不同浓度的乙酸乙酯水平下对 17 中塑化剂的检测结果无显著差异。

3.5 标准谱图及工作标准曲线

17 种邻苯二甲酸酯类物质的标准谱图见图 3; 对浓度分别为 0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 $\mu\text{g/mL}$ 混标溶液依次测定,以峰面积(Y)为纵坐标,浓度(X)为横坐标,绘制标准曲线拟合线性方程。结果表明,各组分在 0.10~1.00 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内具有良好的线性关系,具体结果见表 3。

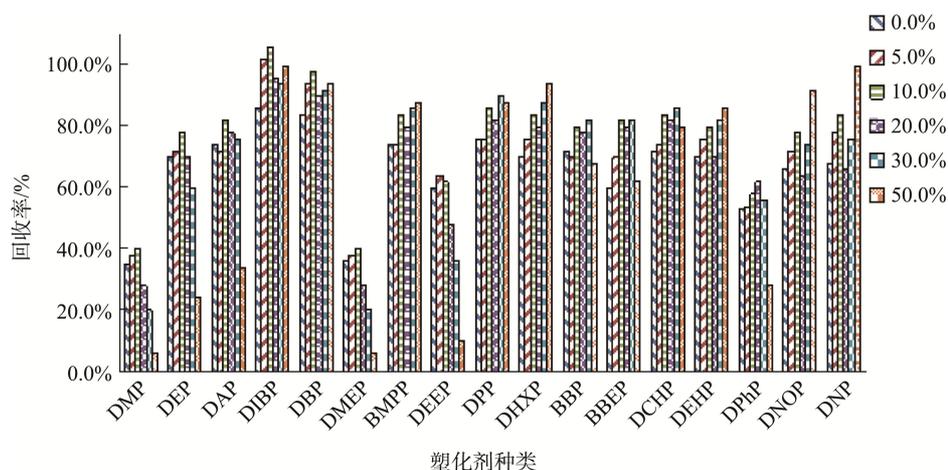


图 1 17 种塑化剂在不同乙醇含量实验液中的检测结果($n=6$)

Fig.1 Test results of 17 PAEs under different ethanol content levels ($n=6$)

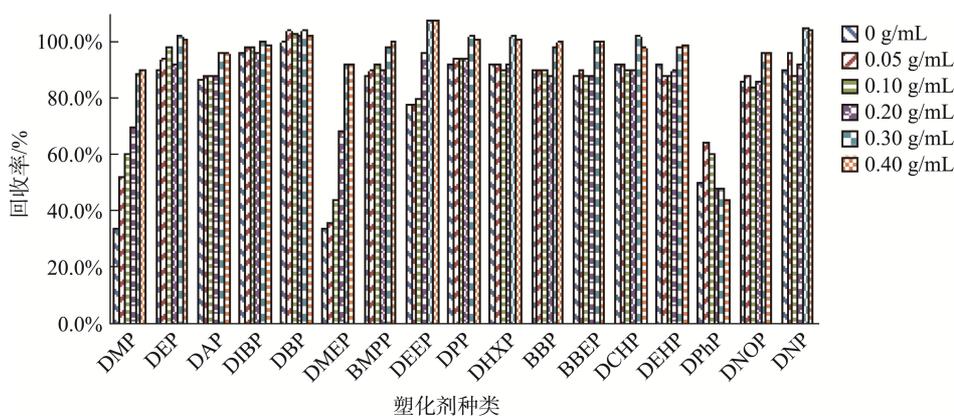


图 2 17 种塑化剂在不同盐添加量实验液中的检测结果($n=6$)

Fig.2 Test results of 17 PAEs under different salt addition levels ($n=6$)

表 1 17 种塑化剂在不同乙酸含量试验液中的统计分析结果
Table 1 Statistical analysis results of 17 PAEs in different acetic acid test solution

序号	PAEs 组分	自由度 df_1	自由度 df_2	F 值	$F_{0.05(5,30)}$	结果判定
1	DMP	5	30	1.999	2.53	无显著差异
2	DEP	5	30	1.857	2.53	无显著差异
3	DAP	5	30	2.017	2.53	无显著差异
4	DIBP	5	30	1.975	2.53	无显著差异
5	DBP	5	30	1.587	2.53	无显著差异
6	DMEP	5	30	1.697	2.53	无显著差异
7	BMPP	5	30	1.987	2.53	无显著差异
8	DEEP	5	30	1.798	2.53	无显著差异
9	DPP	5	30	2.118	2.53	无显著差异
10	DHXP	5	30	2.087	2.53	无显著差异
11	BBP	5	30	1.983	2.53	无显著差异
12	DBEP	5	30	2.207	2.53	无显著差异
13	DCHP	5	30	1.893	2.53	无显著差异
14	DEHP	5	30	2.007	2.53	无显著差异
15	DPhP	5	30	1.937	2.53	无显著差异
16	DNOP	5	30	1.798	2.53	无显著差异
17	DNP	5	30	2.307	2.53	无显著差异

表 2 17 种塑化剂在不同乙酸乙酯含量试验液中的统计分析结果
Table 2 Statistical analysis results of 17 PAEs in different ethyl acetate test solution

序号	PAEs 组分	自由度 df_1	自由度 df_2	F 值	$F_{0.05(5,30)}$	结果判定
1	DMP	5	30	1.897	2.53	无显著差异
2	DEP	5	30	2.137	2.53	无显著差异
3	DAP	5	30	2.217	2.53	无显著差异
4	DIBP	5	30	1.937	2.53	无显著差异
5	DBP	5	30	2.097	2.53	无显著差异
6	DMEP	5	30	1.938	2.53	无显著差异
7	BMPP	5	30	2.118	2.53	无显著差异
8	DEEP	5	30	1.937	2.53	无显著差异
9	DPP	5	30	1.792	2.53	无显著差异
10	DHXP	5	30	1.687	2.53	无显著差异
11	BBP	5	30	2.237	2.53	无显著差异
12	DBEP	5	30	1.908	2.53	无显著差异
13	DCHP	5	30	1.873	2.53	无显著差异
14	DEHP	5	30	1.907	2.53	无显著差异
15	DPhP	5	30	2.011	2.53	无显著差异
16	DNOP	5	30	1.738	2.53	无显著差异
17	DNP	5	30	1.809	2.53	无显著差异

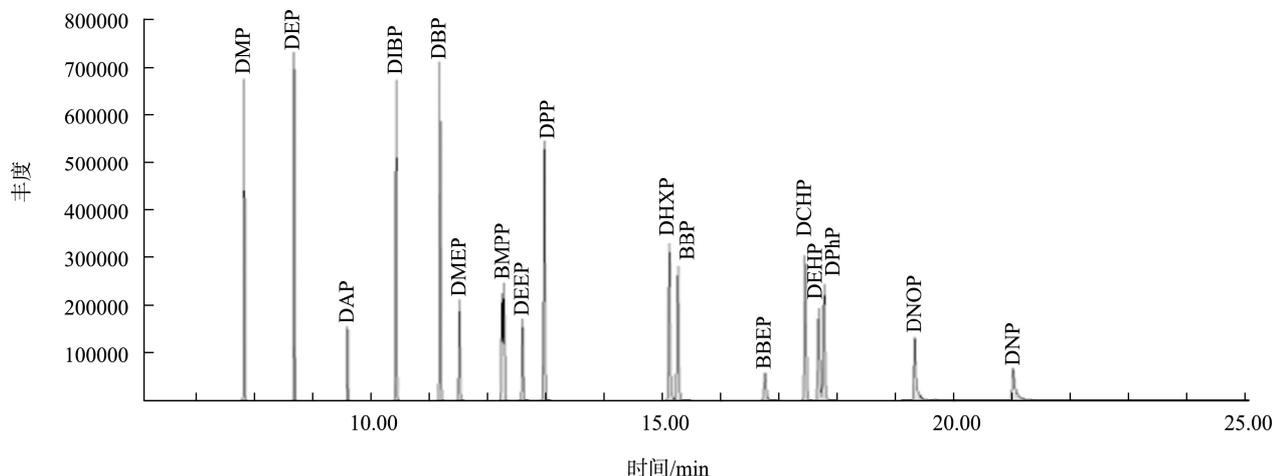


图 3 17 种邻苯二甲酸酯标准溶液(1.00 µg/mL)的总离子流色谱图

Fig.3 Total ion chromatography of 17 PAEs(1.00 µg/mL)

表 3 17 种邻苯二甲酸酯类物质的线性关系及相关系数
Table 3 Linear relationship and linear correlation coefficient of 17 PAEs

序号	PAEs 组分	线性关系	相关系数
1	DMP	$Y=3919000X-161000$	0.999061
2	DEP	$Y=3921000X-92450$	0.998970
3	DAP	$Y=1245000X-73650$	0.998902
4	DIBP	$Y=5374000X-193200$	0.999476
5	DBP	$Y=5611000X+146500$	0.999027
6	DMEP	$Y=526000X+2947$	0.999681
7	BMPP	$Y=2807000X-130800$	0.999083
8	DEEP	$Y=534900X-20060$	0.998653
9	DPP	$Y=5280000X-245000$	0.999074
10	DHXP	$Y=3822000X-138600$	0.997433
11	BBP	$Y=225000X-120700$	0.998938
12	DBEP	$Y=565400X-38470$	0.998034
13	DCHP	$Y=2743000X-50120$	0.999074
14	DEHP	$Y=2140000X+24420$	0.999242
15	DPhP	$Y=1879000X-39490$	0.998660
16	DNOP	$Y=2998000X-226100$	0.998631
17	DNP	$Y=2048000X-43480$	0.999835

3.6 方法的检出限及定量限

以酒精度为 50%空白酒样作测试样,称取 2 g 试样,添加 17 种邻苯二甲酸酯类标准物质,混匀,加水定容至 10 mL,加入 3 g 氯化钠,2 mL 正己烷进行提取,使其终浓度均为 0.05 µg/mL,涡旋 2 min,5000 r/min 离心 5 min,平行测试 10 次,根据各塑化剂组分测试结果的峰面积,计算出

标准差 S ,然后根据公式 $C_{LOD}=3S/r$ (r 为校准曲线斜率),计算出方法检出限;由公式 $C_{LOQ}=10S/r$ 计算出方法定量限,结果见表 4。由表 4 可知,当试样的酒精度为 50%,称样量为 2 g 时,17 种邻苯二甲酸酯类物质的检出限范围为 0.02~0.06 mg/kg,定量限范围为 0.05~0.19 mg/kg,优于国标中外标法的定量要求。

表 4 17 种邻苯二甲酸酯类物质的检出限及定量限($n=10$)
Table 4 Detection limit and quantification limit of 17 PAEs ($n=10$)

序号	PAEs 组分	标准差 s	校准曲线斜率 r	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
1	DMP	19869	3919000	0.02	0.05
2	DEP	37553	3921000	0.03	0.10
3	DAP	6838	1245000	0.02	0.05
4	DIBP	45923	5374000	0.03	0.09
5	DBP	68299	5611000	0.04	0.12
6	DMEP	10103	526000	0.06	0.19
7	BMPP	19228	2807000	0.02	0.07
8	DEEP	4186	534900	0.02	0.08
9	DPP	30414	5280000	0.02	0.06
10	DHXP	32497	3822000	0.03	0.09
11	BBP	3810	225000	0.05	0.17
12	DBEP	4556	565400	0.02	0.08
13	DCHP	33980	2743000	0.04	0.12
14	DEHP	24149	2140000	0.03	0.11
15	DPhP	29356	1879000	0.05	0.16
16	DNOP	25741	2998000	0.03	0.09
17	DNP	24205	2048000	0.04	0.12

3.7 方法回收及精密度试验

以酒精度为50%空白酒样作测试样,称取2g试样,添加17种邻苯二甲酸酯类标准物质,混匀,加水定容至10mL,加入3g氯化钠,2mL正己烷,涡旋2min,5000r/min离心5min,使其加标浓度分别为0.10、0.50、1.00mg/kg,每个水平重复测定6次($n=6$),方法的加标回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)检测结果见表5。由表5可知,17种塑化剂的平均回收率为80.0%~120.0%,相对标准偏差为2.47%~6.97%,表明本方法的重现性较好,方法准确可靠。

3.8 白酒质控样品比对试验

为进一步验证本方法的优化效果,本文从中国检验检疫科学研究院测试评价中心购入含14种邻苯二甲酸酯类物质的白酒质控样品。称取2.7g样品,加水定容至10mL(试样中的乙醇含量约为10%),加入3g氯化钠,2mL正己烷,涡旋2min,5000r/min离心5min,取上清液检测,重复测定6次($n=6$),计算测定结果与质控样指定值间的相对偏差(relative deviation, RD),结果见表6。由表6可知,所有测定结果与指定值间的相对偏差均小于10%,表明本方法的精密度高,满足实际的检测需求。

表5 17种邻苯二甲酸酯类物质的加标回收率及相对标准偏差($n=6$)
Table 5 Average recovery and relative standard deviation of 17 PAEs($n=6$)

序号	PAEs 组分	0.10 mg/kg		0.50 mg/kg		1.00 mg/kg	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
1	DMP	100.0	2.68	100.0	3.15	113.0	4.05
2	DEP	105.0	3.89	111.3	3.71	115.7	4.08
3	DAP	98.0	3.57	94.7	4.25	113.0	5.16
4	DIBP	97.0	4.12	104.0	4.59	111.7	5.21
5	DBP	100.0	3.87	106.7	4.15	110.3	4.98
6	DMEP	90.0	5.12	90.7	5.39	82.7	6.08
7	BMPP	120.0	3.90	107.3	2.97	117.3	3.87
8	DEEP	80.0	4.87	89.3	5.83	106.0	6.14
9	DPP	110.0	2.47	100.0	3.09	112.0	3.87
10	DHXP	110.0	3.05	96.7	3.48	113.0	4.21
11	BBP	100.0	4.25	80.7	3.97	103.3	4.61
12	DBEP	90.0	5.07	81.3	6.28	102.0	6.97
13	DCHP	105.0	3.80	94.0	3.58	110.3	4.08
14	DEHP	110.0	2.67	93.3	3.04	112.3	3.51
15	DPhP	85.0	4.25	80.7	5.03	90.0	5.97
16	DNOP	80.0	3.67	88.0	3.08	96.0	3.45
17	DNP	95.0	2.97	105.3	3.28	106.7	3.84

表6 白酒中14种邻苯二甲酸酯类物质质控样测定结果及评价($n=6$)
Table 6 Test results of liquor quality control sample with 14 different phthalates and evaluation($n=6$)

序号	PAEs 组分	指定值/(mg/kg)	测定结果/(mg/kg)	相对偏差/%
1	DMP	0.1300	0.1431±0.0052	4.80
2	DEP	0.2755	0.3042±0.0100	4.95
3	DIBP	0.6750	0.7060±0.0214	2.24
4	DBP	2.949	3.1278±0.0716	2.94
5	BMPP	0.2240	0.2399±0.0439	3.43
6	DEEP	0.2855	0.3388±0.0157	8.54
7	DPP	0.2555	0.2774±0.0072	4.11
8	DHXP	0.2630	0.3044±0.0032	7.30
9	BBP	0.2730	0.2780±0.0084	0.91
10	DBEP	0.4340	0.4968±0.0087	6.75
11	DCHP	0.2835	0.3235±0.0030	6.59
12	DEHP	0.477	0.4211±0.0038	6.22
13	DPhP	0.2780	0.3267±0.0095	8.15
14	DNOP	0.1170	0.0983±0.0097	8.69

4 结论与讨论

为优化白酒中塑化剂残留检测前处理方法,本文以白酒的主要组成成分为出发点,并对盐析作用在提取过程中效果加以考察。与国标 GB 5009.271-2016 中的第二法外标法相比,本文根据白酒中的酒精度含量(标示值),通过加水稀释,统一试样处理时的乙醇含量,并有效解决了因液-液萃取所产生的乳化现象;同时,通过加入足量的盐,使得试样液快速达至饱和,降低塑化剂化合物在其中的溶解度,提高萃取效率。此外,白酒中总酸及总酯含量的变化亦被作为主要指标进行了考察。通过对前处理方法的优化,本方法有效地降低了白酒基质对检测结果的干扰,确保了检测数据的稳定性和均一性。该方法的回收率高,精密度好,检测结果准确,可满足日常监督中对白酒塑化剂的检测需求,同时也为白酒中塑化剂检测方法的持续改进提供必要的理论依据。

参考文献

- [1] 徐忠, 陆步诗, 李新社, 等. GC-MS 法测定白酒塑化剂样品前处理方法的选择与优化[J]. 中国酿造, 2015, 34(1): 137-142.
Xu Z, Lu BS, Li XS, *et al.* Selection and optimization of pretreatment method for phthalates detection in Chinese liquor by GC-MS [J]. Chin Brew, 2015, 34(1): 137-142.
- [2] 彭学伟. 单体同位素分析技术在邻苯二甲酸酯降解中的应用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
Peng XW. Application of compound-specific isotope analysis in degradation of phthalic acid esters [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.
- [3] 唐双双, 朱新生. 气质联用法分析镇江香醋中邻苯二甲酸酯类的分布情况[J]. 中国酿造, 2013, 32(5): 150-153.
Tang SS, Zhu XS. Analysis on distribution of phthalate acid esters in Zhenjiang vinegar by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin Brew, 2013, 32(5): 150-153.
- [4] Guo Y, Wu Q, Kannan K. Phthalate metabolites in urine from China, and implications for human exposures [J]. Environ Int, 2011, 37(5): 893-898.
- [5] 熊丽, 周鸿. 江西省市售白酒中 17 种邻苯二甲酸酯类塑化剂含量检测与分析[J]. 实验与检验医学, 2019, 37(1): 60-61, 99.
Xiong L, Zhou H. Determination and analysis on 17 types of phthalates plasticizer in alcohol sold in Jiangxi Province [J]. Exp Lab Med, 2019, 37(1): 60-61, 99.
- [6] 范文来, 王栋. 近 10 年我国传统饮料酒白酒和黄酒品质安全研究现状与展望[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(15): 4811-4829.
Fan WL, Wang D. Current practice and future trends of alcoholic beverages safety of China traditional Baijiu and Huangjiu in recent decades [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(15): 4811-4829.
- [7] 巩子路, 吴宏萍, 薛锡佳, 等. 白酒中塑化剂的来源及其检测方法研究进展[J]. 酿酒, 2018, 45(3): 16-20.
Gong ZL, Wu HP, Xue XJ, *et al.* Research on the origin and detection method of plasticizer in Chinese liquor [J]. Liquor Mak, 2018, 45(3): 16-20.
- [8] 张前龙, 王宇, 曹云, 等. 食品塑料包装中酞酸酯类环境污染物气相色谱测定方法的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(12): 2833-2834, 2913.
Zhang QL, Wang Y, Cao Y, *et al.* Research on method for determination of phthalates by gas chromatography in plastic packing materials [J]. Chin J Health Lab Technol, 2009, 19(12): 2833-2834, 2913.
- [9] 蒋平平, 张书源, 祁丹, 等. 塑化剂风波与增塑剂行业对策[J]. 塑料助剂, 2011, (4): 1-5.
Jiang PP, Zhang SY, Qi D, *et al.* Plasticizer storm and the countermeasures of plasticizer industry [J]. Plast Addit, 2011, (4): 1-5.
- [10] 李羽翥, 祖新, 刘煜. GPC-GC-MS 法测定冰淇淋、果冻中的塑化剂[J]. 中国酿造, 2013, 32(6): 150-153.
Li YF, Zu X, Lin Y. Determination of phthalic acid esters in ice cream and fruit jelly by GPC-GC-MS [J]. Chin Brew, 2013, 32(6): 150-153.
- [11] 王连珠, 王瑞龙, 刘溢娜, 等. 分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定罐头食品中 6 种邻苯二甲酸酯[J]. 检验检疫科学, 2008, (6): 502-506.
Wang LZ, Wang RL, Liu YN, *et al.* Determination of six phthalates in canned food by GC-MS with dispersive solid-phase extraction [J]. Inspect Quarant Sci, 2008, (6): 502-506.
- [12] Cinelli G, Avino P, Notardonato I, *et al.* Rapid analysis of six phthalate esters in wine by ultrasound-vortex-assisted dispersive liquid-liquid micro-extraction coupled with gas chromatography-flame ionization detector or gas chromatography-ion trap mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2013, (769): 72-78.
- [13] GB 5009.271-2016 食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S].
GB 5009.271-2016 National food safety standard-Determination of phthalate in food [S].
- [14] 徐仲杰, 涂亚辉, 邓晓军, 等. 塑化剂残留检测用内标试剂邻苯二甲酸二苯酯-D4 的合成研究[J]. 化学试剂, 2019, 41(10): 1089-1092.
Xu ZJ, Tu YH, Deng XJ, *et al.* Synthesis of the internal standard reagent diphenyl phthalate-d4 for plasticizer residue test [J]. Chem Reagent, 2019, 41(10): 1089-1092.
- [15] 曹荣升, 王少磊, 王灵红, 等. 液-液萃取法检测白酒中塑化剂破乳化方法探讨[J]. 酿酒科技, 2019, (11): 79-82.
Cao RS, Wang SL, Wang LH, *et al.* Different demulsification methods for the determination of plasticizer in Baijiu by liquid-liquid extraction [J]. Liquor Mak Sci Technol, 2019, (11): 79-82.
- [16] 彭梦露. 气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术在白酒塑化剂中的应用研究[J]. 现代食品, 2019, (7): 176-179, 186.
Peng ML. Application of GC-MS in the application of liquor plasticizer [J]. Mod Food, 2019, (7): 176-179, 186.
- [17] 赵立群, 石金娥, 张宇, 等. 2018 年吉林省部分地区市售食用植物油产品中塑化剂含量的检测结果分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(6): 1465-1469.
Zhao LQ, Shi JE, Zhang N, *et al.* Analysis of plasticizer content in commercial vegetable oil products sold in some of areas of Jilin province in 2018 [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(6): 1465-1469.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



余建华, 硕士, 工程师, 主要研究方向为气相色谱及气相色谱质谱相关的食品检测项目。

E-mail: yjh_scau@163.com