

气质联用法同时测定米面制品中的9种含卤素增塑剂

皮小弟, 李叶青, 曾石峭, 成莲, 殷兆平, 徐育成

(广东省河源市质量计量监督检测所, 广东河源 517000)

摘要: 以米面制品为原料, 加标制成含卤增塑剂的试样, 以乙酸乙酯为溶剂超声提取, 探讨了固液比、超声功率和超声时间对含卤增塑剂提取率的影响, 并通过响应曲面法确定提取含卤增塑剂最优条件, 建立了同时对米面制品中9种含卤增塑剂进行超声提取GC-MS检测的方法, 9种含卤增塑剂为氯化石蜡-52 (CP-52)、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮 (CMI)、1,1,2,3,3,3-六氟-1-丙烯 (HFP)、氯化石蜡-42 (CP-42)、氯桥酸酐 (CA)、二氟一氯甲烷 (R-22)、2-(2-羟基-3-特丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 (UV-326)、季铵盐-15、五氯硬脂酸甲酯 (MPCS)。结果表明, 提取含卤增塑剂的优选条件为: 固液比1:13 (*m/V*), 超声时间20 min, 超声功率120 W。在此条件下, GC-MS测定9种含卤增塑剂保留时间标准差 ≤ 0.007 , 峰面积标准差 ≤ 0.061 , 检出限为0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~15 mg/kg (*m/m*), 加标试样平均回收率在87.54~97.65%之间, 相对标准偏差为4.63~7.81%。该方法能满足米面制品中该9种含卤增塑剂的检测要求。

关键词: 含卤素类增塑剂; 超声辅助提取; GC-MS; 同时检测

文章编号: 1673-9078(2014)3-250-254

Simultaneous Determination of Nine Kinds Halogen-containing Plasticizers in Rice and Flour Products by GC-MS

PI Xiao-di, LI Ye-qing, ZENG Shi-qiao, CHENG Lian, YIN Zhao-ping, XU Yu-cheng

(Heyuan Supervision Testing Institute of Quality and Metrology, Guangdong, Heyuan517000, China)

Abstract: Nine kinds of halogen-containing plasticizers including chlorendic anhydride (CA), 1,1,2,3,3,3-hexafluoro-1-Propene (HFP), difluoro-chloromethane (R-22), 5-Chloro-2-Methyl- 4-Isothiazolin -3-One (CMI), chlorinated paraffin 42 (CP-42), chlorinated paraffin 52 (CP-52), 1-(3-Chloroallyl)-3,5,7-triazia-1-azoniaadamantane chloride (Quaternium-15), 2 - (2 - hydroxy - 3 - tert-butyl -5 - methyl-phenyl) -5- (UV-326), and pentachlorophenol methyl stearate (MPCS) were extracted by ultrasonic with ethyl acetate as solvent.. Rice and flour products were made from spiked samples as halogen-containing plasticizer. The effects of solid-liquid ratio, ultrasonic power and ultrasonic extraction time on halogen-containing plasticizers extraction yield were investigated. The optimum condition of extraction was obtained by response surface methodology test. The optimal process conditions were solid-liquid ratio of 1:13 (*m/V*), extraction time of 20 min and ultrasonic power of 120 W. Under these conditions, the standard deviations of retention time and peak area were no more than 0.007 and 0.061 respectively. Detection limit of the nine kinds of halogen-containing plasticizers varied between 0.01 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~15 mg/L , the average recovery were between 87.54~97.65%, and the relative standard deviations were 4.63~7.81%.Therefore, the method was suitable for the extraction of the nine plasticizers mentioned above in rice and flour products.

Key words: Halogen-containing plasticizers; sonication-assisted extraction; GC-MS; simultaneous determination

2011年5月, 台湾饮料业爆出“塑化剂风波”, 引起社会各界广泛关注, 不法分子在食品添加剂“起云剂”中加入了塑化剂, 造成下游食品受到污染。2012年11月, 酒鬼酒被爆出邻苯二甲酸甲酯超标260%。同年12月, 香港爆出“国酒茅台”增塑剂至少超标1.3倍。增塑剂, 又称塑化剂, 是工业上被广泛使用的高分子材料助剂, 是一种增加材料的柔软性或使材料液化的添加剂, 可以合法用于工业用途^[1], 目前常

收稿日期: 2013-10-17

基金项目: 广东省促进科技服务业发展计划项目 (2011B040300018)

作者简介: 皮小弟(1983-), 男, 质量工程师, 从事食品检测类工作

用的品种主要包括邻苯二甲酸酯类、对苯二甲酸酯类、脂肪酸酯类、烷基磺酸苯酯类和氯化石蜡类等。食品中严禁加入增塑剂, 其中的增塑剂一般都是迁移进入, 与企业的生产设备、工艺和包装有关。然而, 在某些地方, 在利益的驱使下, 为提高产品的某些品质, 不法商家将其直接用在食品中也是可能的, 食品模拟物及食品饮料中邻苯二甲酸酯类增塑剂的研究均陆续有报道^[10-13]。卫生部2011年第16号公告将塑化剂的主要成分邻苯二甲酸酯列入《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单(第六批)》。长期食用增塑剂超标的食品, 会损害男性生殖能力, 促

使女性早熟以及对免疫系统造成伤害,严重时甚至可导致肝癌,对人体造成严重危害^[2]。含卤增塑剂主要是含氯类增塑剂,该类增塑剂一般毒性较大,对眼睛、皮肤及呼吸系统有刺激性。

目前文献的研究,方法多为增塑剂单组分测定或仅针对几种增塑剂的测定,方向多集中在塑料制品中增塑剂含量及塑料包装材料中增塑剂的迁移量方面,且增塑剂种类多为邻苯二甲酸酯类等^[3-9]。而对于食品中非法添加非食品用含卤素化合物类增塑剂的检测研究少有文献报导。本文在建立了GC-MS方法同时测定氯化石蜡等9种含卤素化合物类增塑剂含量方法的基础上,优化超声浸提米面制品中含卤增塑剂的条件,以期建立一整套快速、可靠的检测方法。

1 材料与方法

1.1 试验仪器与主要试剂

气相色谱-质谱联用仪(GC7890A/5975C),安捷伦;超声波清洗器(AS10200A),南京科捷分析仪器有限公司。标准物质:氯化石蜡-52(CP-52)、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(CMI)、1,1,2,3,3,3-六氟-1-丙烯(HFP),德国Dr. Ehrenstorfer公司;氯化石蜡-42(CP-42),美国Chemservice公司;氯桥酸酐(CA),美国Accu Standard公司;二氟一氯甲烷(R-22),美国o2si smart solutions公司;2-(2-羟基-3-特丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑(UV-326),上海安谱科学仪器有限公司;季铵盐-15,苏州亚科化学试剂股份有限公司;五氯硬脂酸甲酯(MPCS),武汉海正工贸发展有限公司。主要试剂:甲醇、乙酸乙酯,色谱纯,Honeywell上海有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 标准物质的配制

将季铵盐-15用少量甲醇溶解,再用乙酸乙酯定容;其他标准物质直接用乙酸乙酯溶解并定容;最后用乙酸乙酯稀释成9种标准物质的混合溶液。

1.2.2 试验用米面制品的制作

准确称取一定量的米(面)粉于可密封瓶中,加入一定量的上述混合标准溶液,密封,待溶液充分浸入米(面)后,震荡摇匀,即为试样,备用。

1.2.3 试样的提取

称取试样2 g(精确到0.01 g),按照相应的固液比准确吸取一定体积的乙酸乙酯,加入50 mL玻璃离心管中,设定相应的超声功率和时间冰水浴浸提;浸提完毕后4000 r/min离心,取上层清液,40 °C氮吹近干,定

容至1 mL,过0.22 μm有机滤膜,得滤液,待测。

1.2.4 色谱-质谱条件

采用HP-5MS色谱柱;进样口温度280 °C;载气1.2 mL/min;色谱-质谱接口温度270 °C;不分流进样;进样量:1 μL;离子源温度:230 °C。采用程序升温,起始柱温35 °C,保留1 min,以10 °C/min升温至220 °C,再以20 °C/min升温至300 °C,保留5 min。

1.2.5 数据计算与统计分析方法

$$\text{物质的提取率} \% = \frac{\text{提取液中该物质的峰面积}}{\text{相同浓度混合标准液中该物质的峰面积}} \times 100\%$$

统计分析采用SAS 9.0软件,运用主成分方法进行综合评价分析。

2 结果与分析

2.1 超声提取单因素试验

2.1.1 超声提取固液比单因素试验

研究设定超声功率120 W,浸提时间20 min,分析比较了固液比1:5、1:6、1:8、1:10、1:12和1:15等不同固液比条件下各物质的提取率的差异,结果见图1。

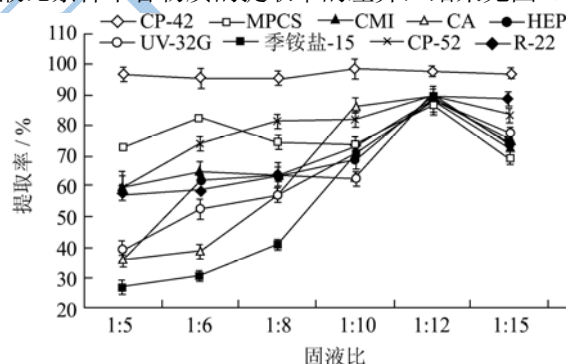


图1 固液比对标准物质提取率的影响

Fig.1 The influence of the solid-liquid ratio on the extraction rate of the standard material

由图1可知,不同物质随固液比的增大呈现不同的变化。除MPCS和CMI有先增大后减小的趋势外,其余物质都是呈增大趋势,到1:12时提取率达到最大值,而后有减小趋势。利用SAS 9.0软件,运用主成分方法进行综合评价分析,得出1:12为最佳提取固液比。故而选取固液比1:12进行进一步的试验。

2.1.2 超声提取时间单因素试验

研究固定固液比1:12,超声功率120 W,分析比较超声浸提时间5、10、15、20、25、30和35 min等不同浸提时间条件下各物质的提取率的差异,结果见图2。

由图2可知,超声浸提20 min是一个节点,在此之前所有物质的提取率均小于该点。20 min后不同物质提取率呈现不同的变化:R-22和HFP平稳变化;CA和

UV-326小幅减小; 其余物质均减小后又回升, 接近或小幅超过20 min的提取率, 除CP-42外并呈现减小的趋势。利用SAS 9.0软件, 运用主成分方法进行综合评价分析, 得出20 min为最佳提取时间。选取超声提取20 min进一步试验。

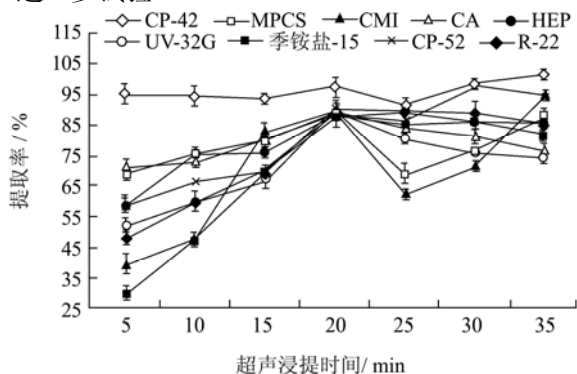


图2 超声时间对标准物质提取率的影响

Fig.2 The influence of the ultrasonic extraction time on the extraction rate of the standard material

2.1.3 超声提取功率单因素试验

研究固定固液比1:12, 超声浸提时间20 min, 分析比较超声浸提功率90、120、150、180、210和240 W等不同浸提功率条件下各物质的提取率的差异, 结果见图3。

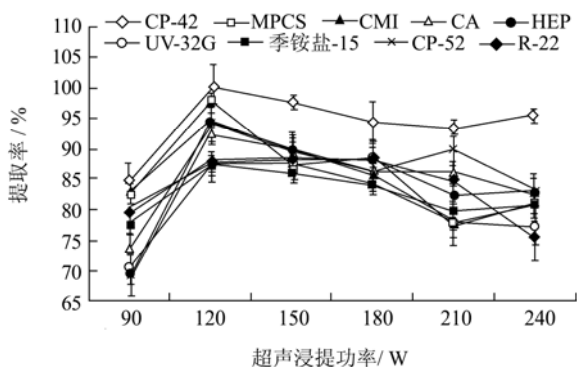


图3 超声功率对标准物质提取率的影响

Fig.3 The influence of the ultrasonic extraction power on the extraction rate of the standard material

由图3可知, 随着超声功率的增大, 各物质的提取率均先增大后呈现减小的趋势, 超声功率120 W时, 各物质的提取率达到或接近最大值。利用SAS 9.0软件, 运用主成分方法进行综合评价分析, 得出120 W为最佳提取功率。故选取超声功率120 W来继续优化提取。

2.2 超声提取最佳条件的确定

2.2.1 响应面优化

由单因素结果, 选取具有代表性变化规律的UV-326 作为代表进行进一步的优化试验。根据Box-Behnken 响应面设计, 超声提取条件优化的响应

曲面实验方案及结果见表1。

表1 Box-Behnken响应面试验设计及结果

Table 1 Box-Behnken response surface experimental design and results

试验号	X ₁ (固液比)	X ₂ (浸提时间/min)	X ₃ (超声功率/W)	UV-326 提取率/%
1	1:12.5	25	90	65.18
2	1:12.5	20	120	86.32
3	1:12.5	20	120	87.85
4	1:12.5	20	120	88.61
5	1:12.5	15	90	57.88
6	1:15	20	90	72.38
7	1:15	25	120	71.48
8	1:10	20	150	70.55
9	1:15	20	150	70.11
10	1:12.5	20	120	89.18
11	1:12.5	25	150	70.35
12	1:15	15	120	60.17
13	1:10	20	90	56.73
14	1:12.5	15	150	74.77
15	1:10	25	120	58.11
16	1:10	15	120	50.86
17	1:12.5	20	120	85.52

利用 Design Expert 7.0 软件对本试验中不同因子做出的响应面分析图见图4~6。

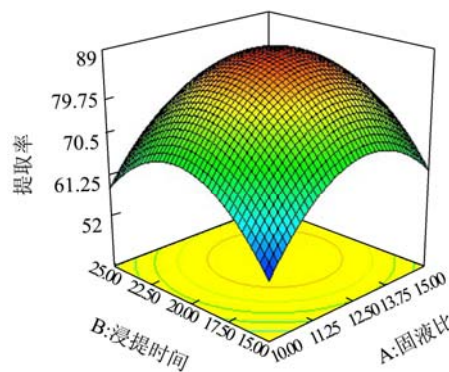


图4 固液比与超声浸提时间对UV-326提取率的影响

Fig.4 The influence of solid-liquid ratio and ultrasonic extraction time on the UV-326 extraction rate

从图4~6可以看出, 响应值 UV-326 提取率随着固液比、超声时间和超声功率呈现先增大后下降的趋势, 且3个响应曲面均为开口向下的凸形曲面, 说明3个因素在所选择范围之内均能产生最佳的响应值, 进一步证明了3因素的选择及其试验范围合理有效。

通过对模型的拟合分析, 得到最佳的UV-326 提取条件为: 固液比 1:12.84, 超声时间 20.34 min, 超声功率 127.87 W, 此条件下UV-326 提取的预测值为

88.46 %。

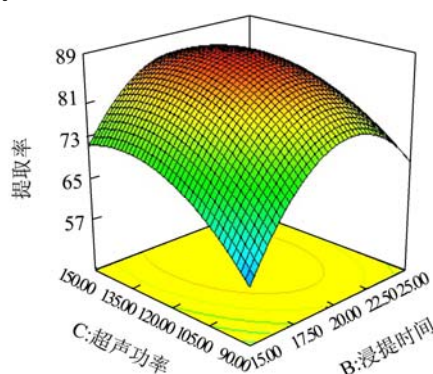


图5 超声功率与浸提时间对UV-326提取率的影响

Fig.5 The influence of ultrasonic extraction power and ultrasonic extraction time on the UV-326 extraction rate

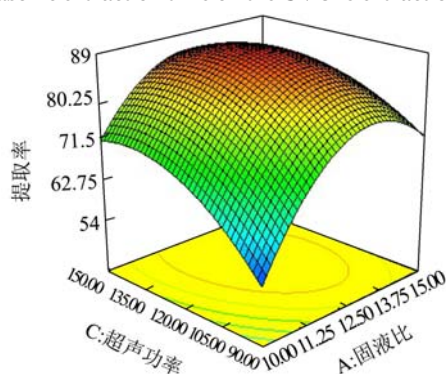


图6 固液比与超声功率对UV-326提取率的影响

Fig.6 The influence of ultrasonic extraction power and solid-liquid ratio on the UV-326 extraction rate

2.2.2 最优提取条件的验证

为了方便实际应用，将方案优化为：固液比1:13，超声时间20 min，超声功率120 W。3次重复

表2 标准物质曲线回归方程、相关系数、检出限及重现性 (n=6)

Table 2 Regression equations of standard curve, correlation coefficient, detection limit and reproducibility(n=6)

物质名称	回归方程	相关系数	回归方程中浓度C的单位	检出限	保留时间RSD	峰面积RSD
CP-52	$S=6.7E+6C+37173$	0.9999	mg/L	0.05 mg/kg	0.003	0.015
CMI	$S=3.1E+7C+1.5E+5$	0.9997	mg/L	15 mg/kg	0.005	0.029
HFP	$S=1.9E+5C+2.5E+5$	0.9962	μg/L	2 μg/kg	0.002	0.061
CP-42	$S=2.3E+5C-10827$	0.9998	μg/L	0.1 μg/kg	0.004	0.029
CA	$S=1.6E+8C-30321$	0.9999	mg/L	0.05 mg/kg	0.003	0.021
R-22	$S=2.5E+7C-81951$	0.9999	g/L	0.1 g/kg	0.005	0.010
UV-326	$S=26805C+1990.8$	0.9999	μg/L	0.01 μg/kg	0.007	0.020
季铵盐-15	$S=75406C+49731$	0.9993	mg/L	0.1 mg/kg	0.003	0.031
MPCS	$S=6.2E+6C-1.3E+5$	0.9998	mg/L	0.02 mg/kg	0.001	0.027

3 结论

本文探讨了固液比、超声功率和超声时间对含卤

试验结果表明，此条件下实际测得的UV-326平均提取率为89.08%，与理论预测值的相对误差为0.70%。同时，R-22、CP-42、MPCS、CMI、CA、HFP、季铵盐-15及CP-52的平均提取率在87.51~97.32%之间。证明该模型准确性高，能较好的反映米面制品中氯化石蜡等9种含卤素化合物类增塑剂的提取条件。

2.3 GC-MS检测方法线性关系、检出限及方法

重现性试验

按照1.2.1的方法配制5个系列混合标准溶液，测定，以标准物质浓度C与峰面积S作线性回归，求得9种物质的回归方程 $S = aC + b$ 和相关系数。再从谱图中选取6个较大的基线峰，取其平均值，以3倍基线峰面积通过各物质标准曲线算出其检出限。混合标样重复测定6次，得到各物质的保留时间和峰面积的标准偏差，见表2。从表2可知，9种含卤增塑剂的回归相关系数均大于0.99，保留时间标准差 ≤ 0.007 ，峰面积标准差 ≤ 0.061 ，检出限为0.01 μg/L~15 mg/L。说明该方法用于检测本9种含卤增塑剂结果较准确、可靠，重现性好。

2.4 方法的准确度和精密度

采用提取优化方案固液比1:13，超声时间20 min，超声功率120 W，按照1.2.3所示方法进行提取，1.2.4所示方法测定。做6个平行样，同时做两个空白平行样，计算回收率和相对标准偏差。结果表明，9种含卤增塑剂的平均回收率为87.54~97.65%，相对标准偏差为4.63~7.81%，可满足试验的要求。

增塑剂提取率的影响，得到单因素优化条件为：固液比1:12、超声功率120 W和超声时间20 min；通过响应曲面法确定提取含卤增塑剂最优工艺为：固液比1:13，超声时间20 min，超声功率120 W。在此提取条件下，

采用GC-MS法测定该9种含卤增塑剂回归相关系数均大于0.99, 保留时间标准差 ≤ 0.007 , 峰面积标准差 ≤ 0.061 , 检出限为 $0.01 \mu\text{g/L} \sim 15 \text{mg/L}$, 加标试样平均回收率在87.54~97.65%之间, 相对标准偏差为4.63~7.81%。该方法操作简单, 线性良好, 检测限低。

参考文献

- [1] 唐恩涛,姚莉芹.氯化石蜡行业现状及发展趋势[J].中国氯碱,2005,2:1-3
TANG En-tao, YAO Li-qin. Industry status of chlorinated paraffin and its development trends [J]. China Chlor-Alkali 2005, 2: 1-3
- [2] 刘慧杰.邻苯二甲酸酯类化合物的毒理学效应及对人群健康的危害[J].第三军医大学学报,2004,26(19):1778-1781
LIU Hui-jie. Toxicological effect and risks of phthalate acid esters on the health of population [J]. ACTA Academiae Medicinae Militariae Tertiae, 2004, 26(19): 1778-1781
- [3] 刘红河,黄晓群,王晖,等.食品中邻苯二甲酸酯的二极管阵列检测高效液相色谱法[J].职业与健康,2006,22(11):801-803
LIU Hong-he, HUANG Xiao-qun, WANG Hui, et al. Diode Array High Performance Liquid Chromatography in Determining Phthalic Acid Esters in Foods [J]. Occupation and Health, 2006, 22(11): 801-803
- [4] Hao-Yu Shen. Simultaneous screening and determination eight phthalates in plastic products for food use by sonication-assisted extraction/GC-MS methods [J]. Talanta, 2005, 66(3): 734-739
- [5] J M Cano, M L Marin, A Sanchez, et al. Determination of adipate plasticizers in poly(vinyl chloride) by microwave-assisted extraction [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 963: 401-409
- [6] Jen-Fon Jen, Tzu-Chi Liu. Determination of phthalate esters from food-contacted materials by on-line microdialysis and liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1130(1): 28-33
- [7] 汪瑗,朱若华,陈惠,等.毛细管气相色谱法测定塑料包装及包装内食品中酞酸酯[J].食品科学,2006,27(7):195-198
Chen Hui, Wang Yuan, Zhu Ruohua, et al. Analysis of Phthalates in Food-Packaging Bags and the Food by Capillary Gas Chromatography [J]. Modern Scientific Instruments, 2006, 27(7): 195-198
- [8] 王丽霞,邵蕾,王明林,等.超声波萃取-气相色谱法测定塑料袋装食品中邻苯二甲酸酯[J].粮食与油脂,2006,9:38-40
WANG Li-xia, SHAO Lei, WANG Ming-lin. Determination of Phthalates Ester in Food of Plastics Bags by Ultrasonic Solvent Extraction and Gas Chromatography [J]. Cereals & Oils, 2006, 9: 38-40
- [9] SN/T 2250-2009.塑料原料及其制品中增塑剂的测定气相色谱-质谱法[S]
SN/T 2250-2009. Determination of plasticizers in plastics and plastic articles-Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) method [S]
- [10] 郑向华,林立毅,方恩华等.固相萃取-气相色谱-质谱法测定食品中23种邻苯二甲酸酯[J].色谱,2012,30(1):27-32
ZHENG Xianghua, LIN Liyi, FANG Enhua, et al. Determination of 23 phthalate esters in food by solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese journal of chromatography, 2012, 30(1): 27-32
- [11] 史玉坤,杨自力,喻利娟,等.气相色谱-质谱法测定饮料中邻苯二甲酸酯类增塑剂[J].现代预防医学,2011,38(13):2547-2549
SHI Yu-kun, YANG Zi-li, YU Li-juan, et al. Determination of phthalate in drinks by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Modern Preventive Medicine, 2011, 38(13): 2547-2549
- [12] 马丽,丁红艳,薛少宗,等.邻苯二甲酸酯类增塑剂 QSRR 研究及在包装白酒中应用[J].食品科学,2013,34(8):220-223
MA Li, DING Hong-yan, XUE Shao-zong, et al. Determination and Application of Phthalic Acid Esters in Liquor Packaging [J]. Food Science, 2013, 34(8): 220-223
- [13] 王家文,杜琪珍,夏会龙,等.冬瓜中 DEHP 气相色谱-质谱联用检测方法的建立[J].食品科学,2010,31(4):183-186
WANG Jia-wen, DU Qi-zhen, XIA Hui-long, et al. GC-MS Determination of Di-2-ethylhexyl Phthalate in Fruits of *Benincasa hispida* [J]. Food Science, 2010, 31(4): 183-186