

活性白土中塑化剂含量测定的前处理条件优化

杜威^{1,2}, 陈宁²

(1. 临沂科技职业学院 现代农业学院, 山东 临沂 276000; 2. 山东金胜粮油食品有限公司, 山东 临沂 276699)

摘要:采用溶剂提取活性白土中的3种塑化剂(DBP、DEHP、DINP),提取液经SPE柱净化后,进气相色谱-质谱仪测定。以3种塑化剂的含量为考察指标,对活性白土中塑化剂含量测定的前处理条件进行了单因素实验和正交实验优化。结果表明,活性白土中塑化剂含量测定的最佳前处理条件为:甲醇饱和的正己烷溶液为提取溶剂,提取溶剂用量5 mL(活性白土1 g),提取时间3 min,提取温度20℃。在最佳前处理条件下,活性白土中3种塑化剂DEHP、DINP、DBP的含量分别为3.621、0.004、0.078 mg/kg。

关键词:塑化剂;活性白土;气相色谱-质谱法;前处理

中图分类号:TS224.6;TS225.19 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)11-0110-04

Optimization of pretreatment conditions for determination of plasticizer content in activated clay

DU Wei^{1,2}, CHEN Ning²

(1. School of Modern Agriculture, Linyi Vocational University of Science and Technology, Linyi 276000, Shandong, China; 2. Shandong Jinsheng Cereals & Oils Foods Co., Ltd., Linyi 276699, Shandong, China)

Abstract: Three plasticizers DBP, DEHP and DINP in activated clay were extracted with solvent, and the extracts were cleaned up by SPE column and injected into gas chromatography-mass spectrometer for determination. The content of three plasticizers was used as an indicator, and the pretreatment conditions for determining plasticizer content in activated clay were optimized by single factor experiment and orthogonal experiment. The results showed that the optimal pretreatment conditions for the determination of plasticizer content in activated clay were obtained as follows: methanol-saturated *n*-hexane used as extraction reagent and its dosage 5 mL(activated clay amount 1 g), extraction time 3 min, and extraction temperature 20℃. Under the optimal conditions, the contents of DEHP, DINP and DBP in activated clay were 3.621, 0.004, 0.078 mg/kg, respectively.

Key words: plasticizer; activated clay; gas chromatography-mass spectrometry; pretreatment

塑化剂主要是指邻苯二甲酸酯,是一大类脂溶性化合物,常见的有邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)等^[1-3]。塑化剂是一种在工业生产上被广泛使用的高分子材料助剂,又称增塑

剂^[4-5]。如果在食品生产过程中塑化剂的残留得不到有效控制,这些残留塑化剂的食物进入人体后就会对人体产生不可逆的影响,甚至引发癌症^[6-8]。为此,我国规定油脂类产品中DEHP、DINP、DBP的残留量分别不超过1.5、9.0、0.3 mg/kg。

毛油中含有较多的色素类杂质,会对油脂的品质产生较大的影响^[9-11]。目前,常用的解决办法是使用活性白土对油脂进行脱色处理^[12]。活性白土作为一种性能良好的脱色剂,对毛油中的色素类物质及部分杂质均具有良好的脱除效果^[13-14]。根据

收稿日期:2020-10-15;修回日期:2021-07-12

作者简介:杜威(1992),女,助教,硕士,研究方向为食品加工与检测(E-mail)965461912@qq.com。

通信作者:陈宁,工程师(E-mail)chenning690420@163.com。

前期的研究,活性白土自身也含有微量的塑化剂,这些微量的塑化剂虽不能直接引起油脂中的塑化剂超标,但是如果使用不当,在后续的精炼过程中随着加工过程或原辅料中迁入塑化剂的不断累积,最终油脂产品中塑化剂含量很有可能超标。因此,对活性白土中塑化剂的测定显得尤为重要。

目前,国内外已经有大量针对塑化剂含量检测方法的研究,如气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱法和液相色谱-质谱法等^[15]。但是,针对活性白土中塑化剂检测前处理方法的研究还不够充分,所以本实验采用溶剂提取活性白土中的塑化剂(DBP、DEHP、DINP),经SPE柱净化后进行GC-MS测定。对活性白土中塑化剂检测的前处理条件进行了单因素实验和正交实验优化,为完善活性白土中塑化剂检测的前处理方法提供参考。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

活性白土,市售食品级。甲醇、乙腈、丙酮、正己烷均为色谱纯。

1.1.2 仪器与设备

SPE柱,月旭科技有限公司;7890B-5977B型气相色谱-质谱联用仪,安捷伦科技(中国)有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 活性白土的前处理

称取1g活性白土于玻璃离心管中,加入提取溶剂,在一定温度下提取一定时间后,将提取液涡旋混合2min,以4000r/min离心2min,吸取上清液,在40℃下氮气吹至近干,加入2mL正己烷,振荡混匀,上样至预先用5mL丙酮和5mL正己烷处理的SPE柱,设定流速为1mL/min;依次用5mL正己烷和5mL4%丙酮溶液对SPE柱进行洗脱,收集流出液;将流出液在40℃氮气吹干;最后加入1mL正己烷,混匀后供GC-MS检测。

1.2.2 GC-MS条件

GC条件:HP-5MS毛细管色谱柱(30m×0.25mm,0.25μm);升温程序为初始柱温60℃,保持1min,以20℃/min升温至220℃,保持1min,再以5℃/min升温至280℃,保持8min;进样口温度280℃;不分流进样;载气为氦气(纯度≥99.99%);流速1mL/min;进样量1μL。

MS条件:电子轰击源(EI);电离能量70eV;传输线温度300℃;离子扫描模式(SIM);溶剂延迟5min。具体监控离子为:DBP,定性离子(m/z)149、

233、104、167,定量离子(m/z)149;DINP,定性离子(m/z)127、149、167、293,定量离子(m/z)149;DEHP,定性离子(m/z)149、167、279、113,定量离子(m/z)149。

1.2.3 数据处理

采用Excel软件作图并进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 活性白土前处理条件单因素实验

2.1.1 提取溶剂的影响

根据前期的实验结果,选取4种溶剂(正己烷、乙腈、甲醇、甲醇饱和的正己烷溶液),在提取溶剂用量10mL(活性白土1g)、提取时间3min、提取温度20℃条件下,按1.2.1方法对活性白土进行前处理,GC-MS测定3种塑化剂的含量,考察提取溶剂对活性白土中塑化剂提取效果的影响,结果如图1所示。

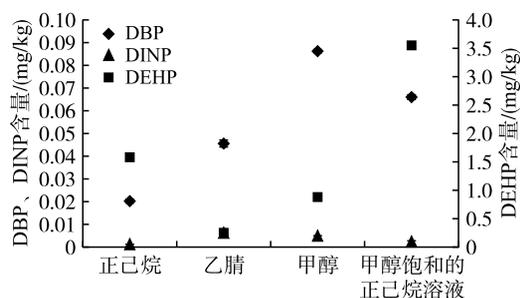


图1 提取溶剂对活性白土中塑化剂提取效果的影响

由图1可看出,4种提取溶剂对DINP含量的影响较小,而对DEHP和DBP含量的影响较大。综合来看,使用甲醇饱和的正己烷溶液提取的3种塑化剂含量总和(3.622mg/kg)远大于其余3种提取溶剂得到的塑化剂含量总和,因此选择甲醇饱和的正己烷溶液作为提取溶剂。

2.1.2 提取溶剂用量的影响

在提取溶剂为甲醇饱和的正己烷溶液、提取时间3min、提取温度20℃条件下,按1.2.1方法对活性白土进行前处理,GC-MS测定3种塑化剂的含量,考察提取溶剂用量对活性白土中塑化剂提取效果的影响,结果如图2所示。

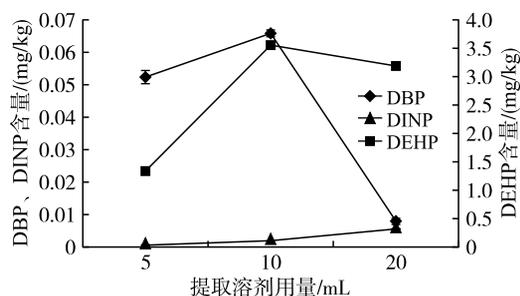


图2 提取溶剂用量对活性白土中塑化剂提取效果的影响

从图2可看出,提取溶剂用量对DINP含量的影响较小,而对DBP和DEHP含量的影响较大。当提取溶剂用量为10 mL时,对DBP、DEHP的提取效果最好。综合来看,提取溶剂用量为10 mL时得到的活性白土中3种塑化剂含量之和(3.622 mg/kg)最大,因此选择最佳提取溶剂用量为10 mL。

2.1.3 提取时间的影响

在甲醇饱和的正己烷溶液用量10 mL、提取温度20℃的条件下,按1.2.1方法对活性白土进行前处理,GC-MS测定3种塑化剂的含量,考察提取时间对活性白土中塑化剂提取效果的影响,结果如图3所示。

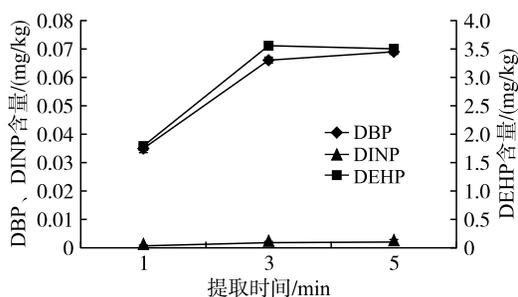


图3 提取时间对活性白土中塑化剂提取效果的影响

从图3可看出,提取时间对DINP含量的影响较小,而对DBP和DEHP含量的影响较大,并且提取时间为3 min和5 min时的塑化剂含量明显优于提取时间为1 min的。综合来看,提取时间为3 min时的3种塑化剂含量之和(3.622 mg/kg)高于1 min(1.821 mg/kg)和5 min(3.575 mg/kg)时的,因此选择最佳提取时间为3 min。

2.1.4 提取温度的影响

在甲醇饱和的正己烷溶液用量10 mL、提取时间3 min的条件下,按1.2.1方法对活性白土进行

前处理,GC-MS测定3种塑化剂的含量,考察提取温度对活性白土中塑化剂提取效果的影响,结果如图4所示。

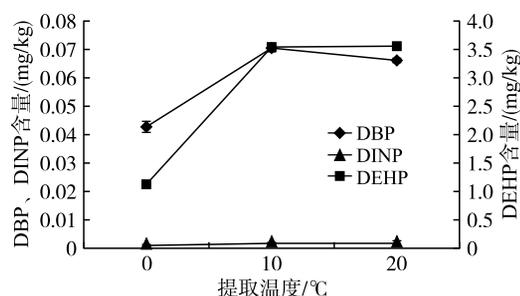


图4 提取温度对活性白土中塑化剂提取效果的影响

从图4可看出,提取温度对DINP含量的影响较小,而对DBP和DEHP含量的影响较大。随着提取温度的升高,DBP含量先增大后降低,DEHP含量先增大后变化不大。综合来看,提取温度为20℃时3种塑化剂含量之和(3.622 mg/kg)大于0℃(1.165 mg/kg)和10℃(3.605 mg/kg)时的,因此选择最佳提取温度为20℃。

2.2 活性白土前处理条件正交实验

在单因素实验结果的基础上,以甲醇饱和的正己烷溶液为提取溶剂,以提取溶剂用量、提取时间和提取温度为考察因素,3种塑化剂总量为指标,设计 $L_9(3^4)$ 正交实验,对活性白土的前处理条件进行优化。正交实验因素水平见表1,正交实验结果见表2。

表1 正交实验因素水平

水平	A 提取溶剂用量/mL	B 提取时间/min	C 提取温度/°C
1	5	1	0
2	10	3	10
3	20	5	20

表2 正交实验结果

实验号	A	B	C	DBP含量/(mg/kg)	DEHP含量/(mg/kg)	DINP含量/(mg/kg)	总含量/(mg/kg)
1	1	1	1	0.003	1.045	0.005	1.053
2	1	2	2	0.007	3.186	0.005	3.198
3	1	3	3	0.009	3.297	0.007	3.313
4	2	1	2	0.035	1.785	0.001	1.821
5	2	2	3	0.066	3.554	0.002	3.622
6	2	3	1	0.045	1.085	0.001	1.131
7	3	1	3	0.007	3.177	0.005	3.189
8	3	2	1	0.005	1.054	0.001	1.060
9	3	3	2	0.007	3.079	0.004	3.090
K_1	7.564	6.063	3.244				
K_2	6.574	7.880	8.109				
K_3	7.339	7.534	10.124				
R	0.990	1.817	6.880				

由表2可知,影响活性白土中塑化剂提取效果的因素主次顺序为C>B>A,即提取温度>提取时间>提取溶剂用量,提取温度的影响最大,这可能是由于较高的温度能够提高塑化剂的浸出速率,使活性白土中的塑化剂被更好地提取出来^[16]。实验得到的最佳组合为A₁B₂C₃,即提取溶剂用量为5 mL,提取时间为3 min,提取温度为20℃。在最佳前处理条件下,活性白土中DBP、DEHP、DINP的含量分别为0.078、3.621、0.004 mg/kg,3种塑化剂的总含量为3.703 mg/kg。

3 结论

采用溶剂提取活性白土中3种塑化剂DBP、DEHP、DINP,提取液经SPE柱净化后,进行GC-MS测定,对活性白土的前处理条件进行单因素实验和正交实验优化,得到的最佳前处理条件为:甲醇饱和的正己烷溶液作为提取溶剂,提取溶剂用量5 mL(活性白土1 g),提取时间3 min,提取温度20℃。在最佳前处理条件下,活性白土中3种塑化剂DBP、DEHP、DINP的含量分别为0.078、3.621、0.004 mg/kg,总含量为3.703 mg/kg。

参考文献:

- [1] 王瑞元,金青哲,安骏. 塑化剂与粮油制品的安全[J]. 中国油脂, 2013, 38(1):1-4.
- [2] 宋继霞,杨正慧,陈乐群. 食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的测定及迁移研究进展[J]. 化学分析计量, 2013, 22(1):100-102.
- [3] 刘仁绿,连宾. 白酒塑化剂及食品安全分析[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(5):220-226.
- [4] 曹九超,金青哲. 食用油中塑化剂的污染途径及分析方法的进展[J]. 中国油脂, 2013, 38(5):1-5.
- [5] 武帅峰,陈志国,杨甜婕. 食品安全事件对相关上市公司的溢出效应研究:以酒鬼酒塑化剂风波为例[J]. 财经理论与实践, 2014, 35(2):45-50.
- [6] 王金花. 食品中塑化剂检测技术评析[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2011, 29(5):10-11.
- [7] 赵静,徐方旭,孟实,等. 食品中“塑化剂”检测技术与应对策略[J]. 食品与发酵工业, 2013(6):145-149.
- [8] 杜隆誉. 提高活性白土质量的一些重要因素[J]. 中国油脂, 1981, 6(S1):402-408.
- [9] 刘玉兰,吴晓云,向国强,等. 加工助剂对油脂中铅含量及脱除效果的影响[J]. 中国油脂, 2015, 40(5):54-59.
- [10] 蔡扬,李贵宝. 油脂工业中所用吸附剂活性白土[J]. 中国油脂, 1994, 19(5):59-61.
- [11] 薛菁,张海生,薛婉瑞. 精炼对苦杏仁油品质及其氧化稳定性的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(4):13-16.
- [12] 宋新阳,鞠兴荣,陈冲,等. 精炼工艺条件对菜籽油活性物质的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(12):20-25.
- [13] 张杰,刘焕渝,易雪,等. 胭脂萝卜籽油精炼与理化性质分析[J]. 食品工业科技, 2020, 41(4):42-46.
- [14] 王未君,黄凤洪,刘昌盛,等. 几种脱色剂对菜籽油脱色效果的研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(1):17-21.
- [15] 陈满英,邹旭凤,刘杏宜,等. 食品及食品包装材料中塑化剂的检测研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(4):1305-1311.
- [16] 苏锡辉,宋健,邱志隆,等. 温度对食品级PVC中4种增塑剂迁移量的影响[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(1):190-192.

·公益广告·



油脂加工精准适度

《中国油脂》宣