

养殖罗非鱼肉中邻苯二甲酸酯残留分析

马保华¹, 王兆梅^{2,*}, 李娜², 胡冬生¹, 陈俊生², 张慧敏²

(1.南海出入境检验检疫局, 广东佛山 528200;

2.华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

摘要:以美国国家环境保护局列出的6种有内分泌紊乱作用的优先控制污染物邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)为目标物,乙腈为提取溶剂,加标鱼肉样品经过超声萃取、OPT固相萃取富集和气相色谱-氢火焰离子化检测器检测,6种PAEs分离特异性好,检出限0.2~3.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,回收率33.7%~92.9%,相对标准偏差8.7%~14.6%。广东省主要养殖基地的罗非鱼体内PAEs污染主要有邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DnBP)和邻苯二甲酸二乙酯(DEP),其中DnBP含量高达38mg/kg(体重,干重),其余三种PAEs的含量在0.2~12.8mg/kg之间。相关分析表明,鱼肉中PAEs的种类、含量与其所处的养殖水中PAEs情况存在显著相关($P < 0.01$)。养殖水体中PAEs富集是造成鱼类PAEs污染的主要原因之一,建议加强水源质量监控以减少鱼体PAEs污染。
关键词:邻苯二甲酸酯, 鱼肉, 养殖水体, 固相萃取

Analysis of phthalate esters residue in the tissue of cultured fishes

MA Bao-hua¹, WANG Zhao-mei^{2,*}, LI Na², HU Dong-sheng¹, CHEN Jun-sheng², ZHANG Hui-min²

(1.Naihai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Foshan 528200, China;

2.College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract:Six U. S. EPA priority pollutants of Phthalic acid esters (PAEs) with potential effect on disordered endocrine were adopted as objective compounds. Acetonitrile was selected as extraction agent. Fish meat samples added with PAEs standards were treated by ultrasound radiation, enriched by solid-phase extraction on OPT column and followed by GC-FID detection. Six PAEs were separated well in GC spectra. The low detection limits of PAEs were 0.2~3.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The recoveries of the 6 PAEs were 33.7%~92.9% and the relative standard deviations were in the range of 8.7%~14.6%. The main PAEs pollutants in the fish sample from typical aquatic breeding areas in Guangdong province were DMP, DEHP, DnBP and DEP. The DnBP content in fish sample was as high as 38mg/kg and the other three PAEs content was in the range of 0.2~12.8mg/kg. Correlation analysis indicated that the PAEs category and content in fish sample was closely related to that in the relative breeding aquatic water ($P < 0.01$). The accumulation of PAEs in aquaculture water was one of the crucial reasons for PAEs pollution in fishes. It suggested that measures for monitoring and controlling of water resource should be adopted in order to eliminate PAEs pollution in fishes.

Key words: phthalic acid esters; fish meat; aquaculture water; solid phase extraction

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)04-0056-05

邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)是常用的塑料增塑剂,目前的增塑剂品种中90%以上为PAEs,其主要作用是柔软塑料、增加可塑性,在建材、汽车、家居、包装和医药产品等产业广泛使用。PAEs属于高污染的一类环境激素污染物,在人体中蓄积可导致

生殖毒性、致畸、致癌和致过敏等严重危害^[1-2],因此,PAEs暴露已经成为威胁我国居民身体健康和子孙后代生存繁衍的重要公共卫生问题,政府也将PAEs污染列为重要环境问题之一^[3-4]。在塑料制品中,PAEs与聚烯烃类塑料分子间只是物理熔合而非化学结合,极易溶出,进入环境和生物体。随着对PAEs毒性的深入认识,PAEs污染问题引起了研究者的广泛关注,研究发现,多种生物制品中存在一定程度的PAEs污染,如文献报道我国长江、黄河水两大主要淡水水域均存在较严重的PAEs污染^[5-6],ZENG等研究指出,广州市湖泊浅表水中PAEs残留量高达6 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[7];Jarosova等对50多个饲料及其原料进行了

收稿日期:2010-12-13 *通讯联系人

作者简介:马保华(1975-),男,硕士,兽医师,主要从事食品检验与动物检疫工作。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(B5100800);广东检验检疫局科技计划项目(2006GDK13);华南理工大学广东省大学生创新实验项目(S1010561061)。

PAEs 分析,发现水产养殖饲料中 PAEs 污染普遍存在^[8]。罗非鱼养殖是广东省的特色产业,水产养殖的水体由于缺乏流动性,易于产生 PAEs 富集,而且由于周边环境工业发展和塑料回收加工的不规范管理而污染水源,以及饲料的塑料包装携带 PAEs 等均可导致养殖水体和水产品的污染。同时,PAEs 属于非极性化合物,在水产品体内代谢慢,易于产生富集,养殖水体中污染的 PAEs 可通过水产品吸收富集而引起水产品质量安全问题^[9-10]。我国现行无公害水产品质量标准和检测方法标准缺乏 PAEs 内容。建立水产品及其养殖水中增塑剂残留检测方法对于促进我国水产品质量提升和扩大出口具有重要意义。本文建立了鱼肉中多种 PAEs 同时检测的方法,并对广东省主要的罗非鱼养殖基地的养殖水和罗非鱼中 PAEs 污染状况进行了分析。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

PAEs 单品及混合标准品 包括美国国家环境保护局列为优先控制污染物的 6 种化合物(表 1), 1mg/mL,正己烷作溶剂,美国 ULTRA Scientific 公司(North Kingstown, RI);甲醇、二氯甲烷 色谱纯;实验用水 为去有机物水,由 Millipore 纯水器制得;无水硫酸钠 分析纯,马福炉内于 350℃ 烘 4h,保存备用。

Supelco12 管防交叉污染固相萃取装置 美国 Supelco 公司;GM-0.33 II 型隔膜真空泵 天津沸腾实验用品有限公司;固相萃取柱 安捷伦 SampliQ 优化聚合物技术(OPT)小柱(60mg, 3mL);DC-12 型氮吹仪 上海安谱科学仪器有限公司;Transonic T1-H-25 型超声波装置 美国 Laval Lab 公司;Alpha2-4 型冷冻干燥 德国 Christ 公司;Agilent Technologies 6890N 气相色谱仪 氢火焰离子化检测器(FID), HP-5MS 石英毛细管柱(30m × 0.25mm × 0.25μm);实验中使用的所有玻璃器具 在洗液(10%, w:v 的氢氧化钠乙醇溶液)中隔夜浸泡,自来水洗净,再分别用蒸馏水、丙酮淋洗后在烘箱中以 80℃ 烘烤 2h,以降低空白值;为降低邻苯二甲酸酯的污染,实验过程中避免使用塑料制品。

1.2 样品采集

根据水产养殖基地的地理位置、养殖面积、经营历史与模式、周围环境条件等,分别选择广州、珠海、中山、茂名等代表性的罗非鱼养殖地进行采样。用玻璃三角瓶取样 1L,每个鱼塘取平行样 3 个,水样取回后用 0.5μm 的滤膜过滤,然后放置在 4℃ 冰箱中备用。在养殖水取样的同时,在相应的鱼塘中捕捞健康的罗非鱼,体重为(250 ± 20)g,取背脊鱼肉,搅碎,冻干备用。

1.3 实验方法

1.3.1 鱼肉中 PAEs 分析

1.3.1.1 加标鱼肉样品的制备与前处理 从市场上购买健康的罗非鱼,体重为(250 ± 20)g。实验前在 1.0m × 0.5m × 0.5m 水族箱中暂养 3d,节食,实验水温 10~12℃。实验期间,空气增氧机充氧,每天换水 2 次。

取背脊鱼肉,搅碎,得到鱼糜,分别按 1、100mg/kg(鱼肉,干重)向鱼糜中加入 PAEs 混合标准品,充分搅匀后冻干,得到含有 PAEs 的加标鱼肉样品。

1.3.1.2 鱼肉中 PAEs 的分离 称 5g 冻干鱼粉(加标样品或鱼塘取样),加入 15mL 乙腈,超声 10min(超声功率 200W,频率 20kHz)之后,将萃取剂移入 100mL 离心管中,再向三角瓶中加入 15mL 萃取溶剂,重复上述步骤 3 次。合并 3 次的提取液,中速定量滤纸过滤,用乙腈彻底转移并冲洗滤纸和漏斗后,加入适量无水 Na₂SO₄ 除水,将萃取溶液以 8000r/min 离心 10min 后将萃取溶剂吹氮挥发至 5mL,以待过柱。

1.3.1.3 PAEs 的固相萃取与净化 取 60mg、3mL OPT 小柱,先用 2mL 正己烷丙酮混合洗脱溶剂(v:v = 30:1),清洗固相萃取小柱的柱床,再依次用 2mL 甲醇和 2mL 二次蒸馏水缓慢通过萃取小柱,以活化固相萃取柱;在上样速率 1mL/min 下将上述萃取溶剂连续地通过萃取柱,采用以上洗脱剂 30mL,以 2mL/min 将目标物洗脱,氮吹浓缩定容到 2mL 供气相色谱测定。

1.3.1.4 气相色谱检测 PAEs 色谱柱:HP-5MS 石英毛细管柱(30m × 0.25mm × 0.25μm);进样口温度:250℃;FID 检测器温度:300℃;升温程序:初始柱温 150℃,保持 0.5min,以 20℃/min 升温至 260℃,保持 5min;载气为氮气,流速 2mL/min;进样量 1μL;进样方式为不分流进样。

1.3.2 养殖水中邻苯二甲酸酯含量分析 从冰箱中取出养殖水样品,升温至室温后向固相萃取柱上样,取养殖水样 500mL,在柱子被抽空前向活化后的 OPT 固相萃取柱上样,在 8mL/min 流速下使其连续地通过萃取柱,待水样全部通过后,用 2mL 重蒸馏水清洗柱体,并用平稳的气流继续抽吸 10min,使待测组分富集在柱上。然后,采用洗脱体积 20mL 正己烷丙酮混合洗脱溶剂(v:v = 30:1)以 2mL/min 流速将待测物从固相柱上洗脱下来,浓缩定容到 2mL 供气相色谱测定,气相色谱分析条件如 1.3.1 所述。

1.3.3 检测限 检测限(Limit of Detection, LOD)是指方法可检测到的最小样品量,以分析标准偏差的 3 倍来计算,高于 LOD 认为目标物存在,低于 LOD 则认为在可测量的范围内目标物没有检出。

1.3.4 回收率 加标回收对 PAEs 回收的计算公式如下:

$$\text{回收率}(\%) = \frac{(\text{测定值} - \text{空白值})}{\text{添加量}} \times 100\%$$

1.3.5 数据分析 样品中 PAEs 含量为三次测量结果的平均值,相关分析采用 SPSS 软件分析。

2 结果与讨论

2.1 鱼肉中 PAEs 分析方法的建立

空白鱼样经过节食和频繁换水净养等步骤,以最大限度地测出鱼体中可能含有的邻苯二甲酸酯类,如图 1-a 所示,为空白鱼样鱼肉萃取物的气相色谱图,可见,样品中仍可检出一定量的 DMP、DEP 和 DnBP,由于 PAEs 的交叉污染非常严重,实验中的药

表1 鱼肉中 PAEs 检测方法的评价

Table 1 Evaluation of the PAEs detection methods in fish meat

邻苯二甲酸酯类(PAEs)	保留时间 (min)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	线性相关 系数	相对标准 偏差(%)	加标平均回收率(%)	
					加标量 (100mg/kg)	加标量 (1mg/kg)
邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	2.699	0.2	1.000	10.2	66.4	57.2
邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	3.336	0.6	0.999	9.8	84.7	79.7
邻苯二甲酸二正丁酯(DnBP)	5.222	0.4	0.999	8.7	92.9	89.2
邻苯二甲酸丁基苯基酯(BBP)	7.349	0.8	0.995	10.6	76.2	66.3
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)	8.810	1.3	0.999	10.7	86.3	80.1
邻苯二甲酸正二辛酯(DnOP)	10.682	3.8	0.997	14.6	51.2	33.7

表2 养殖鱼肉中 PAEs 化合物含量(n=3, mg/kg 干重)

Table 2 The content of PAEs in cultured fish(n=3, mg/kg dry weight)

编号	养殖基地	DMP	DEP	DnBP	DEHP	BBP	DnOP	ΣPAEs
1#	广州竹料	-	2.2	11.3	12.8	0.2	-	26.5
2#	广州增城	10.8	4.7	38.2	6.7	0.5	-	60.9
3#	番禺东涌	-	1.3	2.2	1.6	0.2	-	5.3
4#	番禺石基	3.8	0.9	4.0	2.3	0.9	-	11.9
5#	白云区江高	6.5	7.4	9.4	3.1	0.2	-	26.6
6#	白云区神山	4.1	4.9	12.2	3.8	-	-	25.0
7#	珠海三灶	0.4	0.3	0.5	0.2	0.5	-	1.9
8#	珠海平沙	0.4	0.4	0.1	-	0.8	-	1.7
9#	中山民众	1.1	0.2	0.5	0.4	1.3	-	3.5
10#	中山板芙	0.8	-	1.1	0.5	1.9	-	3.3
11#	茂名金塘	-	-	0.3	0.5	0.2	-	1.0
12#	茂名公馆	-	0.4	0.6	0.2	-	-	1.2

注:“-”表示未检测到。

品瓶、样品瓶、取样器、仪器部件、绞肉机等造成的污染无法避免,分析空白中检测到 DMP、DEP 和 DnBP 的空白值为 8.9、11.3、28.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其他 3 种 PAEs 的空白值低于检测限。因此,在以后的样品分析中,同时做 3 次平行的空白值分析,在分析的结果中均扣除相应的空白平均值。如图 1-b 所示,6 种 PAEs 在气相色谱图中可以很好地分离,线性范围在 1~100mg/kg 之间,相关系数均大于 0.995,线性关系良好,因此,在实验范围内,可以根据气相色谱的峰面积值推算 PAEs 化合物的含量。6 种 PAEs 的检出限在 0.2~3.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。以加标鱼样中 PAEs 进行高(100mg/kg)、低浓度(1mg/kg)的回收率实验和精密度测定分析,结果显示,平均加标回收率在 33.7%~92.9% 之间(见表 1),各平行测试结果波动较小,大部分组分的相对标准偏差 RSD 不超过 11%,说明此方法准确率高,精密度好,稳定可靠。研究中发现,大分子量的长链邻苯二甲酸酯类 DnOP 和 DEHP 的加标回收率和 LOD 较低,RSD 相对较高,这主要是因为长链 PAEs 分子量大、沸点高,且较容易吸附在玻璃器皿上面。

2.2 养殖罗非鱼肉中 PAEs 残留分析

在广东省的广州、番禺区、白云区、珠海、中山、茂名等 6 个重要的罗非鱼养殖基地采集罗非鱼样,进行 PAEs 含量分析,结果如表 2 所示,6 中 PAEs 化合物总量在 1.0~60.9mg/kg 之间,DnBP 在所有样品中都有检出,最高含量达 38.2mg/kg,DEP 和 DEHP 的检出率在 90% 以上,DnOP 在所有鱼肉样本中均未检出,这与李湘等关于“珠三角地区养殖鱼未受到 DnOP 污染”的结论一致^[11]。以上关于鱼肉中 PAEs

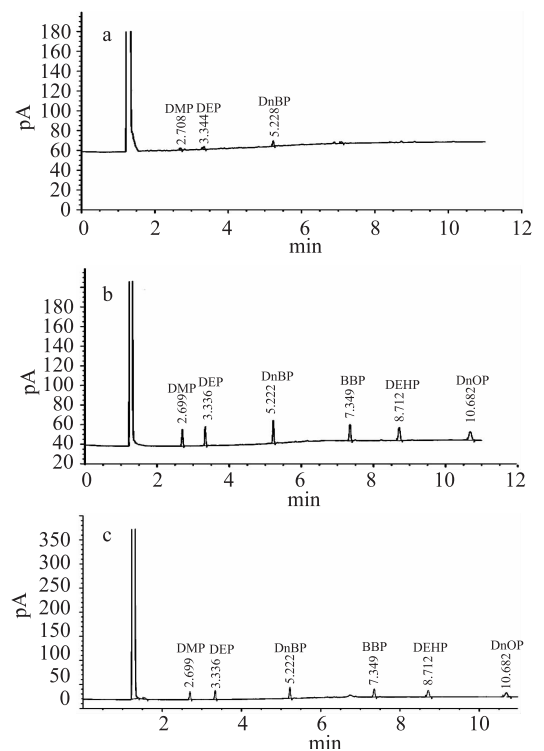


图1 样品中邻苯二甲酸酯的气相色谱图

Fig.1 GC chromatograms of PAEs in fish samples

注:a 为空白鱼样,b 为 PAEs 标准品,
c 为加标鱼样(加标量为 100mg/kg)。

污染种类的调查与我国主要淡水流域的 PAEs 污染种类基本一致^[5-6]。在邻苯二甲酸酯中,DnBP 和

表3 罗非鱼肉与养殖水中 PAEs 化合物含量的相关关系
Table 3 Correlation between PAEs content in fish meat and that in aquaculture water

养殖水样 中含量	鱼样中含量						
	DMP	DEP	DnBP	DEHP	BBP	DnOP	ΣPAEs
DMP	0.851 **	0.951	0.607 *	0.23	-0.163	-0.201	0.700 *
DEP		0.973 **	0.749 *	0.562	-0.441	-0.190	0.840 **
DnBP			0.972 **	0.474	-0.96	-0.131	0.914 **
DEHP				0.660 *	-0.248	-0.334	0.825 **
BBP					0.891 **	0.109	-0.397
DnOP						-	-0.291
ΣPAEs							0.996 **

注: * 表示显著差异 ($P < 0.05$), ** 表示极显著差异 ($P < 0.01$); “-” 表示未算出。

DEHP 的分子量低, 具有较强的水溶性, 易于在生物样本中交叉污染。随着对 DnBP 和 DEHP 毒性的认识, 发达国家 DEHP 和 DnBP 的用量已减少, 但由于 DnBP 和 DEHP 的增塑性最好, 我国目前主要使用的仍是 DnBP 和 DEHP, 我国提出 DEHP 和 DnBP 为饮用水中优先控制污染物, 但对水产品中 PAEs 残留尚未有规定。DMP 的污染在广州、番禺两个样本中差异较大, 其中广州竹料鱼样本中未检出, 而广州增城的鱼样中 DMP 高达 10.8mg/kg, 同一水源地区的鱼样中个别 PAEs 化合物的差异可能与饲料中 PAEs 污染有关, 如 Jarosova 等检测到 DMP 是饲料及其原料中主要的 PAEs 污染物之一^[8]。

各养殖基地中, 以广州养殖基地的鱼样中 (PAEs 最高 (竹料、增城和白云区分别 26.5、60.9、26.6mg/kg), 邻近广州城区的番禺区也有不同程度的污染, 相对而言, 远离广州市区的沿海城市珠海、茂名、中山等地的鱼样中 PAEs 污染程度相对较轻。鱼样中 PAEs 污染的地域相关性可以从整个城市水质状况解释^[5-6]。

从以上 12 个养殖基地采集鱼样时, 同时在同一鱼塘采集养殖水样进行 PAEs 检测, 将水样中 PAEs 含量与鱼样中各 PAEs 化合物含量进行相关分析, 结果如表 3 所示, 12 个样本中, 鱼样中的 PAEs 总量和相应养殖水中 PAEs 总量呈极显著正相关 ($P < 0.01$), 说明鱼塘中养殖水 PAEs 污染越严重, 则从该鱼塘所采集到的罗非鱼中 PAEs 总量越大, 罗非鱼污染越严重, 显示鱼样中 PAEs 残留与养殖水体中 PAEs 污染直接相关; 除 DnOP、DEHP 外, 鱼样与养殖水中各种 PAEs 化合物含量均存在极显著正相关 ($P < 0.01$), 表明鱼样和养殖水中 PAEs 污染种类具有高度一致, DnOP 由于在鱼样中未检出, 所以无法进行相关分析, 鱼样与养殖水样中 DEHP 含量尽管存在显著相关 ($P < 0.05$), 但不同于其它 PAEs 化合物, 未达到极显著水平, 这是因为 DEHP 为非极性化合物, 在生物体内有高度蓄积性, 其在水生生物中的富集因子为 1.9 (10^9 , 略低于 DnOP, 远高于其它 PAEs 化合物^[12]), 所以鱼样中 DEHP 含量差异比水样中大。以上分析表明, 养殖水体中污染的 PAEs 可通过水产品吸收富集而影响水产品质量安全。因此, 改善养殖水体环境, 对于维护水产品质量安全十分必要。

3 结论

建立了超声提取-固相萃取分离和气相色谱检测鱼样中 PAEs 残留的分析方法, 检出限 0.2~3.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 回收率 33.7%~92.9%, 相对标准偏差 8.7%~14.6%。广东省主要水产养殖基地的罗非鱼样本普遍受到 PAEs 污染, 其中 DnBP 和 DEHP 是主要的污染化合物, 所有样本均未检出 DnOP。相关分析表明, 养殖水体中 PAEs 化合物总量偏高是造成罗非鱼 PAEs 污染的主要原因。

参考文献

- [1] STAPLES C A, PETERSON D R, PARKERTON T F, et al. The environmental fate of phthalate esters: A literature reviews [J]. Chemosphere, 1997, 35: 667-749.
- [2] GOMEZ-HENS A, AGUILAR-CABALLOS M P. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2003 (22): 847-857.
- [3] MATSUMOTOA M, HIRATA - KOIZUMIA M, EMA M. Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: a review of recent studies on reproduction [J]. Regulatory Toxicology Pharmacology, 2008, 50: 37-49.
- [4] 钱伯章. 欧盟邻苯二甲酸酯新标准将实施 [J]. 精细石油化工进展, 2006 (7): 27.
- [5] WANG F, XIA X H, SHA Y J. Distribution of phthalic acid esters in Wuhan section of the Yangtze River [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154: 317-324.
- [6] SHA Y J, XIA X H, YANG Z F, et al. Distribution of PAEs in the middle and lower reaches of the Yellow River [J]. Environmental Monitoring Assessment, 2007, 124: 277-287.
- [7] ZENG F, WEN J, CUI K, et al. Seasonal distribution of phthalate esters in surface water of the urban lakes in the subtropical city [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 169: 719-725.
- [8] JAROSOVA A, HARAZIM J, KRATKA L, et al. Screening of phthalic acid esters in raw materials, premixes and feed additives [J]. Environmental Chemistry Letters, 2010 (8): 387-391.
- [9] HUANG P C, TIEN C J, SUN Y M, et al. Occurrence of phthalates in sediment and biota; Relationship to aquatic factors and the biota-sediment accumulation factor [J]. Chemosphere, 2008, 73: 539-544.
- [10] FATOKI O S, NOMA A. Solid phase extraction method for

顶空-固相微萃取-气质联用技术快速测定 黄酒中氨基甲酸乙酯的方法研究

刘俊,徐岩*,陈双,赵光鳌

(江南大学酿酒科学与酶技术中心,酿酒微生物与应用酶学实验室,食品科学与技术国家重点实验室,教育部工业生物技术重点实验室,江南大学生物工程学院,江苏无锡 214122)

摘要:黄酒中含有微量氨基甲酸乙酯(Ethyl Carbamate, EC),对人体健康有潜在不利影响,对其含量的准确测定是监管与控制的基础。采用顶空-固相微萃取-气质联用技术(HS-SPME-GC-MS),建立了完全自动化、快速简便测定黄酒中EC的方法。结果表明,以氨基甲酸丙酯为内标,优化的参数为:添加NaCl至0.39g/mL酒样,采用聚丙烯酸酯(PA)萃取头70℃下萃取45min。此方法线性相关系数R为0.9983,回收率为90.21%~99.07%,相对标准偏差小于2.5%,检测限低至1.19 μ g/L。此EC快速测定方法无需繁琐的预处理过程,自动快速高效,连续分析中单个样品平均总需时只要50min,且无有机溶剂危害,推荐作为黄酒中EC含量测定的标准方法之一。

关键词:顶空固相微萃取,气相色谱-质谱法,氨基甲酸乙酯,黄酒

Rapid determination of ethyl carbamate in Chinese rice wine by HS-SPME and GC-MS

LIU Jun, XU Yan*, CHEN Shuang, ZHAO Guang-ao

(Lab of Brewing Microbiology and Applied Enzymology, Center for Brewing Science and Enzyme Technology, State Key Laboratory of Food Science and Technology, Key Laboratory of Industrial Biotechnology Ministry of Education, School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Ethyl carbamate (EC) is known to be harmful to human health and usually found in Chinese rice wine. The supervision and control of EC premise on the accurate determination. A fully automated procedure using headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) followed by gas chromatographic-mass spectrometric (GC-MS) detection was developed for quick determination of EC in Chinese rice wine. Using propyl carbamate (n-PC) as internal standard, the optimised HS-SPME extraction was 45min at 70 $^{\circ}$ C with Polyacrylic (PA) fibre after the addition of NaCl to 0.39g/mL. This method exhibited good linearity with a regression coefficient of 0.9983. The recovery, relative standard deviation, and limits of detection were 90.21%~99.07%, lower than 2.5%, and 1.19 μ g/L, respectively. The HS-SPME-GC-MS procedure requiring little operator effort was suitable for the automated, rapid, convenient, and inexpensive determination of EC in Chinese rice wine. One sample only took altogether 50min in continuous detection. And this solvent-free procedure was recommended as one of the standard procedures for the determination of EC in Chinese rice wine.

Key words: HS-SPME; GC-MS; ethyl carbamate; Chinese rice wine

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)04-0060-05

收稿日期: 2011-09-07 *通讯联系人

作者简介: 刘俊(1981-),男,博士研究生,研究方向:黄酒相关工艺技术。

基金项目: 国家支撑计划重点项目(2007BAK36B02, 2008BAI63B06)。

selective determination of phthalate esters in the aquatic environment [J]. Water Air Soil Pollution, 2002, 140: 85-98.

[11] 李潇, 聂湘平, 潘德博, 等. 养殖鱼体邻苯二甲酸酯含量与分布特征[J]. 环境与健康杂志, 2008(3): 202-205.

氨基甲酸乙酯(Ethyl Carbamate, EC)主要产生于发酵食品和饮料中,对人体健康有潜在不利影响^[1-2]。包括黄酒、清酒、葡萄酒在内的酒饮料和食品中含有微量的 μ g/L级别的EC^[3-4],对其含量的准确测定是监管与控制其含量的前提,所以关于EC检

[12] H W Wofford, CD Wilsey, GS Neff, et al. Bioaccumulation and metabolism of phthalate esters by oysters, brown shrimp, and sheepshead minnows [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1981, 5(2): 202-210.