

李昕颖, 赵永芳, 王圣仪, 等. 葡萄酒中木塞污染物检测技术研究进展 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(2): 442–453. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020120271

LI Xinying, ZHAO Yongfang, WANG Shengyi, et al. Advances in Detection Technology of Cork Taint Compounds in Wine[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(2): 442–453. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020120271

葡萄酒中木塞污染物检测技术研究进展

李昕颖^{1,2,3}, 赵永芳^{2,3}, 王圣仪^{2,3}, 崔宗岩^{2,3}, 康文怀¹, 王 飞^{2,3}, 秦 玲^{1,*}, 张 昂^{2,3,*}

(1. 河北科技大学食品与生物学院, 河北石家庄 050018;

2. 秦皇岛海关技术中心, 河北秦皇岛 066000;

3. 河北省葡萄酒质量安全检测重点实验室, 河北秦皇岛 066000)

摘 要: 目前, 国内葡萄酒市场日渐繁荣, 葡萄酒的品质受到越来越多的关注。木塞污染是影响葡萄酒品质的常见因素之一, 严重损害葡萄酒的风味。木塞污染物种类多、含量低, 检测困难, 建立健全葡萄酒木塞污染物检测技术体系有助于加强葡萄酒的质量安全控制, 促进产业发展, 同时也为相应监管能力的提升提供技术支撑。本文论述了近年来国内外葡萄酒木塞污染物的多种检测技术, 重点对浓缩萃取和仪器检测方法进行了阐述, 并对相应技术的优缺点进行比较, 旨在为葡萄酒木塞污染物检测技术的进一步发展提供参考。

关键词: 葡萄酒, 木塞污染物, 浓缩萃取, 仪器检测

中图分类号: TS261.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)02-0442-12

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020120271

本文网刊:



Advances in Detection Technology of Cork Taint Compounds in Wine

LI Xinying^{1,2,3}, ZHAO Yongfang^{2,3}, WANG Shengyi^{2,3}, CUI Zongyan^{2,3}, KANG Wenhui¹, WANG Fei^{2,3}, QIN Ling^{1,*}, ZHANG Ang^{2,3,*}

(1. College of Food Science and Biology, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. Technology Centre of Qinhuangdao Customs, Qinhuangdao 066000, China;

3. Hebei Key Laboratory of Wine Quality & Safety Testing, Qinhuangdao 066000, China)

Abstract: At present, the wine market in China is becoming more and more prosperous, and the quality of wine has increasingly become the primary concern of consumers. Cork taint is one of the common factors affecting the quality of wine, which seriously damages the flavor of wine. The detection of cork taint is difficult because of its large variety and low content. Therefore, the establishment and improvement of wine cork taint detection technology system will help strengthen the quality and safety control of wine, promote industrial development, and provide technical support for the improvement of corresponding regulatory capabilities. This paper discusses the research progress on detection techniques of wine cork taint in domestic and overseas, and focuses on the methods of concentration extraction and instrument detection. At the same time, it compares the advantages and disadvantages of detection methods, and provides a reference for the further development of cork taint detection technology.

Key words: wine; cork taint; concentration and extraction; instrument detection methods

葡萄酒以其独特的风味和丰富的营养深受消费者青睐, 且随着人们生活水平的不断提高, 消费者对葡萄酒品质也提出了更高要求。目前我国葡萄酒生产企业通过对栽培方式、酿酒原料、生产工艺等措施进行改善, 使得葡萄酒质量不断提升, 但其中仍存在

一些难以避免的问题, 如木塞污染物导致的葡萄酒质量缺陷。木塞污染物一般表现为腐烂纸板、霉菌气味, 具有高挥发性及低阈值的特性, 轻微污染就会导致葡萄酒异味^[1]。木塞污染物在葡萄酒存储过程中会逐渐迁移到酒中, 影响葡萄酒品质和可接受度, 给

收稿日期: 2020-12-30

基金项目: 海关总署科技计划项目 (2020HK216, 2020HK215); 河北省重点研发计划 (19226824D)。

作者简介: 李昕颖 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 葡萄酒质量安全研究, E-mail: lixin Ying09@163.com。

* 通信作者: 秦玲 (1974-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 葡萄酒栽培与酿造, E-mail: qlshx@126.com。

张昂 (1982-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品真实性及质量安全研究, E-mail: zhanganggrape@hotmail.com。

葡萄酒行业带来巨大经济损失^[2]。

木塞污染物主要为卤代苯甲醚、卤代苯酚类化合物,其产生机理或来源复杂,如 2,4,6-三氯苯酚(2,4,6-trichlorophenol, TCP)、五氯苯酚(pentachlorophenol, PCP)等氯酚类化合物主要在木塞前处理时作为阻燃剂、杀菌剂或防腐剂加入,也可以由多种来源的苯酚和氯(如某些清洁产品和消毒剂)在特定条件下反应生成;而氯酚类化合物在曲霉菌、青霉菌、木霉菌等微生物的作用下甲基化,最终生成氯代苯甲醚类化合物^[3]。其中最常见葡萄酒木塞污染是 2,4,6-三氯苯甲醚(2,4,6-trichloroanisole, TCA),除此之外还包括 2,4,6-三氯苯酚(2,4,6-trichlorophenol, TCP)、2,3,4,6-四氯苯酚(2,3,4,6-tetrachlorophenol, TeCP)、2,3,4,6-四氯苯甲醚(2,3,4,6-tetrachloroanisole, 2,3,4,6-TeCA)、2,3,4,5-四氯苯甲醚(2,3,4,5-tetrachloroanisole, 2,3,4,5-TeCA)、五氯苯甲醚(pentachloroanisole, PCA)、五氯苯酚(pentachlorophenol, PCP)、2,4,6-三溴苯甲醚(2,4,6-tribromoanisole, TBA)、2,4,6-三溴苯酚(2,4,6-Tribromophenol, TBP)等^[4-7]。

由于消费者对葡萄酒木塞污染物的感官阈值极低^[1,8],轻微污染即可产生较大影响,因此木塞污染物的检测方法应具有高选择性、高灵敏性等特点,这将有利于葡萄酒质量控制。本文论述了近十几年来葡萄酒中木塞污染物的前处理与仪器检测方法,前处理方法依其原理主要分为液相微萃取、固相萃取和固相微萃取等,检测方法主要有气相色谱法和气相色谱联用质谱法、离子迁移谱法、生物传感器法、酶联免疫分析法及电子鼻法等,同时讨论了各方法的优缺点,以期葡萄酒中木塞污染物检测技术的进一步发展提供参考。

1 葡萄酒中木塞污染物检测的前处理方法

由于葡萄酒中的 TCA、TBA 等污染物含量极低,因此对检测方法的灵敏度要求较高,通常采用浓缩萃取的方法对样品中污染物进行前处理,以提高灵敏度。目前,国内外研究报道中常见的木塞污染物前处理方法主要包括液相微萃取、固相萃取、固相微萃取等。

1.1 液相微萃取

液相微萃取技术(Liquid phase microextraction, LPME)是 Jeannot 于 1996 年提出的一种样品前处理技术^[9],其通过减少溶剂用量实现萃取的微型化,达到消除干扰物质提高分析物浓度的目的。LPME 技术的特点是有机溶剂用量少、操作简便、无需特殊仪器,且可通过改变溶剂种类实现选择性萃取,目前被广泛应用于食品中农兽药残留、生物毒素、环境污染物等的检测研究中。以下将介绍一些应用于葡萄酒中木塞污染物检测的液相微萃取方法,包括:顶空单液滴微萃取、离子液体单液滴微萃取、分散相液液微萃取、超声辅助乳化微萃取、涡旋辅助液液微萃取。

顶空单液滴微萃取(Headspace single drop microextraction, HS-SDME)是一种利用单滴溶剂作为萃取剂,通过控制温度将挥发性化合物吸附至密闭样品瓶上空的挂有单滴溶剂的针尖上的浓缩萃取方法(图 1)^[10-11]。其特点是所需萃取溶剂少,一般只需 1~5 μL ^[12],如 Martendal 等^[13]报道了一种 HS-SDME 结合气相色谱电子捕获法(GC-ECD)测定葡萄酒样品中 TCA 和 TBA 的方法,仅需 2 μL 正辛醇作为萃取剂,萃取时间 25 min,相对标准偏差(RSD)分别为 12.4% 和 16.7%。当然,作为萃取剂的单滴液体中除具有吸附能力的有机溶剂外离子液体也可作为萃取剂,离子液体一般由结构不对称的阴阳离子构成,在室温下接近液态,具有热稳定性好、粘度大、且不易脱落等特点,使得其成为单液滴微萃取中常用的萃取剂^[14-15]。Márquez-Sillero 等^[16]介绍了离子液体单液滴微萃取(Ionic liquid-based single drop microextraction, IL-SDME)结合离子迁移谱(Ion mobility spectrometry, IMS)测定水与葡萄酒中 TCA 的方法,水样直接用 IL-SDME 进行前处理,而葡萄酒则需通过固相萃取步骤来消除乙醇对离子迁移谱的干扰;作者以 2 μL 1-己基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺([Hmim][NTf₂])作为萃取剂,萃取时间 30 min,结果为 RSD<3%;离子液体 [Hmim][NTf₂] 对分析物具有很高的亲和力,既有较强的分析物提取能力又与 IMS 兼容,在检测器中的响应可以忽略不计,同时克服了 SDME 中有机溶剂不稳定导致的方法重现性低的缺点^[13]。

在葡萄酒中木塞污染物的液相微萃取方法中,较为常见的一种前处理方法为分散相液液微萃取(Dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)。DLLME 是通过分散剂将萃取剂分散成无数细小液滴,使得萃取剂与样品接触面积增大,相互作用增加,将目标物质从样品中快速萃取出^[17]。DLLME 中常见的萃取溶剂为丙酮,分散剂为四氯化碳(Pizarro 2010, Campillo 2010)^[18-19],如 Pizarro 等^[18]对同时测定葡萄酒样品中卤代苯甲醚和卤代苯酚的 DLLME 前处理方法中不同萃取剂(二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、四氯乙烯、氯苯和二硫化碳)和分散剂(甲醇、丙酮和乙腈)进行了选择,通过组合实验分析优化发现:丙酮(1.3 mL)作为分散剂,四氯化碳(150 μL)为萃取剂,乙酸酐(75 μL)作为衍生剂时萃取效率最佳,萃取可在几秒内完成。另外, Campillo 等^[19]研究了萃取时间对 DLLME 萃取效率的影响,结果表明 30 s~5 min 内,灵敏度无差异, DLLME 萃取效率与时间无关。由此可见,与 HS-SDME 相比, DLLME 在短时间内即可完成萃取,可减少萃取时间,该技术是一种简单、快速且廉价的方法。

在液相微萃取技术中,除了可以添加分散剂提高萃取效率,还可以通过超声辅助或涡旋混合达到增强萃取溶剂的分散性、提高萃取效率的目的^[20-21]。

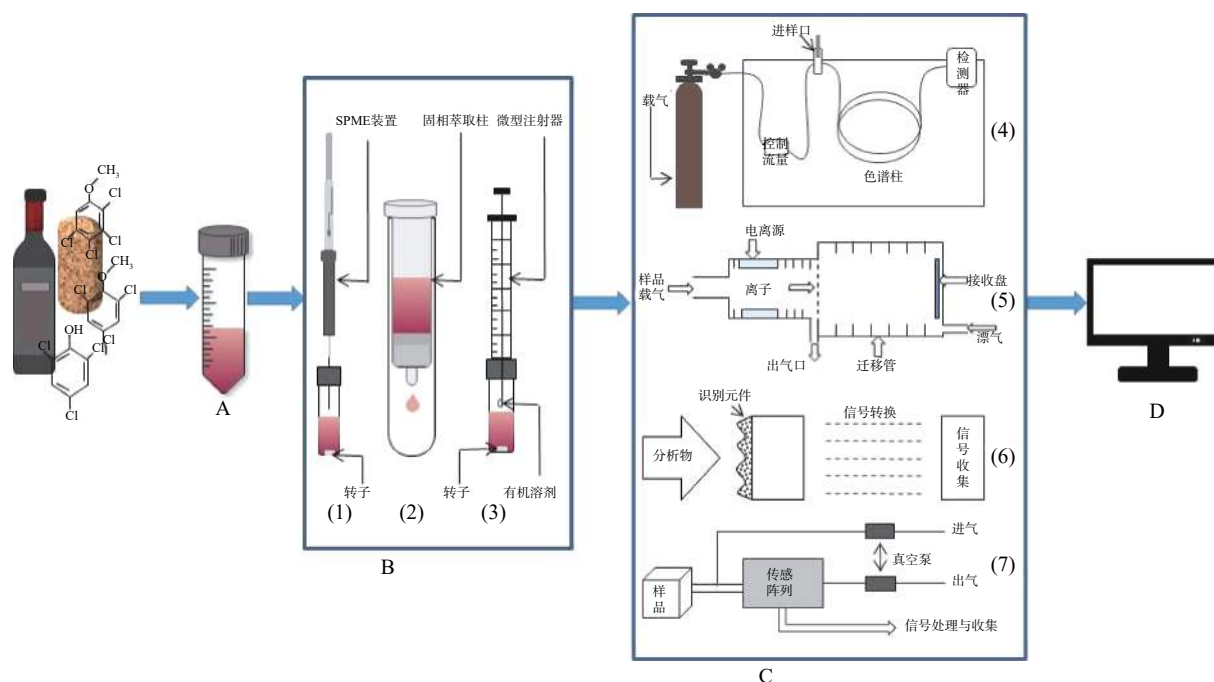


图1 葡萄酒木塞污染物检测流程图

Fig.1 Flow chart for detecting cork taint compounds in wine

注: A: 取样; B: 前处理; C: 分析检测; D: 数据处理; (1): HS-SPME 装置; (2): SPE 装置; (3): HS-SDME 装置; (4): 气相色谱串联不同检测器系统示意图; (5): 离子迁移谱系统示意图; (6): 生物传感器系统示意图; (7): 电子鼻系统示意图。

Fontana 等^[22]首次报道了将液液微萃取技术与超声辐射技术结合的方法,利用气相色谱离子阱质谱法(GC-ITMS/MS)测定葡萄酒中 TCA,具体以三氯乙烯作萃取溶剂,萃取 5 min,超声处理后离心,提取有机相进行检测,该方法的富集倍数 ≥ 400 。Pizarro 等^[23]将超声辅助乳化微萃取(Ultrasound-assisted emulsification-microextraction, USAEME)技术用于葡萄酒中 TCA, 2,3,4,6-TeCA, TBA, PCA, TCP, TeCP, TBP 和 PCP 的浓缩萃取,以四氯乙烯为萃取溶剂并借助超声波将其分散在葡萄酒中,萃取 5 min,萃取结束后使用 GC-ECD 检测,检出限均在 1.9~4.9 ng/L 之间,同时,通过对不同类型实际样品的分析,证明了该方法的适用性。此外,Pizarro 等^[24]还建立了涡旋辅助液液微萃取(Vortex assisted liquid-liquid microextraction, VALLME)与气相色谱-微电子捕获检测法(GC- μ ECD)结合测定葡萄酒中 TCA、2,3,4,6-TeCA、TBA、PCA 及其酚类前体物质的方法。与 DLLME 技术相比,USAEME 和 VALLME 技术避免了分散剂的使用,减少有机试剂用量。

1.2 固相萃取

固相萃取(Solid phase extraction, SPE)是一种通过填充吸附剂的萃取柱对分析物进行吸附,再使用洗脱剂将分析物洗脱出来以达分离目的技术(图1)^[25-26]。与普通液液萃取相比,SPE 所需溶剂较少,且固定相吸附性强,分离效果好,容易收集分析物。

Insa 等^[27]将 SPE 与大体积进样相结合,测定了葡萄酒样品中的 TCA 和 TBA,应用 LiChrolut EN 固相萃取柱(1 mL, 填料 50 mg)进行提取,12.5 mL

甲醇/水混合液(含 1% NaHCO_3)冲洗吸附剂以消除基质干扰,0.6 mL 二氯甲烷洗脱分析物后经 GC-MS 检测,该方法几乎无基质干扰,得到 TCA 和 TBA 检出限分别为 0.2 和 0.4 ng/L。据 Urunuela 等^[28]研究,对于葡萄酒中的 TCA、TeCA、PCA 使用 OASIS HLB 固相萃取柱提取,甲醇和正己烷洗脱,并结合大体积进样技术可提高灵敏度,且富集倍数达 500 倍;但实验通过比较分析物标准溶液和加标的葡萄酒样品中提取物产生的响应,结果表明基质效应显著,固相萃取柱中共提取物影响乙酰化和正己烷萃取。

1.3 固相微萃取

固相微萃取(Solid-phase microextraction, SPME)技术是在 SPE 基础上发展起的一种萃取技术,其主要原理是将涂有不同固定相涂层的纤维作为萃取头浸入样品溶液,起到对分析物的萃取与富集作用^[29]。SPME 装置与传统 SPE 相比,可将样品吸附、萃取、富集等过程集于一体,在完成前处理后可直接进样,操作简单,无需有机溶剂,有效避免环境污染^[30]。如表1所示,该技术是葡萄酒木塞污染物检测中常见的前处理技术。

SPME 中除直接将萃取头浸入样品溶液外,还可将萃取头置于样品液面上空,通过改变温度使挥发性成分进入顶空中,即顶空固相微萃取(Headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)(图1)。在 SPME 中纤维头的选择是影响萃取效果的关键因素之一,Jönsson 等^[31]比较了聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯(PDMS/DVB)和聚丙烯酸酯(PA)三种纤维,结果表明 PDMS-DVB 对

TCA 萃取率最高,但干扰较强,PA 和 PDMS 萃取率相近,PDMS 萃取 TBA 的效率最高,最终作者选择 PDMS 纤维用于葡萄酒中 TCA、TBA 的萃取,经 GC-MS 检测,LOD 值分别为 0.3 和 0.2 ng/L;同时,作者采用顶空取样可降低非挥发性基质成分吸附造成的纤维污染。Budziak 等^[32]采用了 NiTi-ZrO₂ 金属代替易碎的石英作为纤维头,可使 SPME 装置更加坚固,结合 GC-ECD 对葡萄酒中 TCA、TBA、PCA 进行检测,所有物质检出限均不超过 8.0 ng/L,该尝试为 SPME 技术提供了一种新的替代纤维。此外,磁力搅拌和超声波等辅助萃取方式也是影响萃取效率的因素。张素娟等^[33]对这两种辅助萃取方式进行了对比,发现超声波辅助萃取率更高,可提高方法的灵敏度,结合 GC-ECD 检测葡萄酒中 TCA 得到相应 LOD 值为 0.2 ng/L。近年来,在 HS-SPME 基础上改进,得到一种基于真空辅助顶空固相微萃取(Vacuum-assisted HS-SPME, Vac-HS-SPME)方法, Vac-HS-SPME 保留了常规 HS-SPME 的简单性,仅增加在进样前后对样品瓶抽真空的步骤^[34],优点是在室温下短时间内即可获得较高的萃取效率^[35]。Vakinti 等^[36]采用模拟酒样对 Vac-HSSPME 和 HS-SPME 的性能进行了比较研究,在两种前处理方法各自最优条件下检测 TCA、TeCA、PCA、TBA, Vac-HS-SPME 方法的检出限(0.13~0.19 ng/L)低于 HS-SPME(0.26~0.76 ng/L);同时, Vac-HS-SPME 无需 HS-SPME 中加热样品的过程,室温萃取更有利于保持样品原有成分,并最大限度减少吸附样品中的干扰成分。

搅拌棒吸附萃取(Stir bar sorptive extraction, SBSE)的基本原理与 SPME 相同,是通过涂有一层如 PDMS 等材料的搅拌棒吸附分析物的技术^[37-38],由于 SBSE 中 PDMS 等萃取介质含量比 SPME 多,因此萃取效率相对较高^[39]。目前,SBSE 有三种商品化涂层:PDMS、聚丙烯酸酯(PA)和乙二醇-硅胶(EG-silicone)^[40]。Zalacain 等^[41]采用 PDMS 涂层的磁性搅拌棒吸附葡萄酒中的 TCA、2,3,4,5-TeCA、PCA 等物质,室温下以 700 r/min 搅拌 60 min 后转入热脱附管并进行 GC-MS 分析,得到 TCA 的 LOD 值为 0.34 pg/L,远低于 SPME-GC-MS 方法(0.3 ng/L)。Cacho 等^[42]对比了 EG-silicone 和 PA 两种萃取相的萃取效率,发现 EG-silicone 比 PA 灵敏近 5 倍,且无需衍生即可测定酒中氯酚类物质。

注射器微萃取(Microextraction by packed sorbent, MEPS)是传统 SPE 的小型化,注射器内装有少量吸附剂,样品通过吸附剂时分析物被吸附,再用有机溶剂洗脱^[43],溶剂使用量远低于传统 SPE,所需样品量、萃取时间也低于 SPME 与 SBSE,带有吸附剂的注射器可多次使用,降低了整个分析的成本^[44-45]。在 MEPS 中,洗脱剂的选择是实验中最常优化的条件,García Pinto 等^[46]以 C₁₈ 为吸附剂,研究了乙醇、甲醇和乙酸乙酯等洗脱剂的效率,结果表明乙醇对

TCA、TeCA、TBA 和 PCA 的回收率分别为 97%、92%、93% 和 91%,高于其它洗脱剂,因此选择乙醇为洗脱剂洗脱卤代苯甲醚;萃取时间 15 min 远低于 SPME 的 40 min(Weingart 2010)^[47],SBSE 的 60 min(Ochiai 2011)^[48]。

2 葡萄酒中木塞污染物检测的仪器分析方法

木塞污染物具有种类多、含量极低的特点,在对葡萄酒中木塞污染物的检测研究中,除了筛选建立适宜的样品前处理(萃取、富集)方法外,选择性强、灵敏度高的分析检测手段亦非常重要。表 1 汇总了近十多年来国内外针对木塞污染物的检测方法,主要包括气相色谱法和气相色谱联用质谱法、离子迁移谱法、生物传感器法、酶联免疫分析法及电子鼻法等,在此予以重点介绍。

2.1 气相色谱和气相色谱联用质谱法

气相色谱是以气体为流动相,利用物质在两相中分配系数的不同进行分离^[82],是一种有效的化合物分离方法。由于葡萄酒基质的复杂性以及检测物的低含量,需要具有强分离能力与定性定量能力的分析技术来进行检测,以下将介绍几种常用的气相色谱(GC)联用不同检测器的分析方法。

当前,基于气相色谱联用多种检测器法检测木塞污染物的研究已有许多报道(表 1)。其中,气相色谱-嗅闻法(Gas chromatography-olfactometry, GC-O)是一种将气相色谱与嗅觉仪结合使挥发性物质分离再经人鼻对气味进行辨识的技术方法,GC-O 可同时发挥人的感官和现代化仪器两方面的优势^[83-84]。Fuente 等^[58]评价了 GC-O 在葡萄酒异味测定中的筛选作用,研究结果表明基于 GC-O 的筛选技术是一种快速、灵敏的葡萄酒缺陷检测工具,可作为不需要绝对定量的化合物检测的有效替代方法。而且虽然 GC-O 可用于样品中芳香活性成分的鉴定,但只能初步鉴定化合物,而无法对获得活性成分结构信息,GC-O-MS 将 GC-O 和 GC-MS 结合实现了对芳香物质的定性^[83]。Ochiai 等^[48]提出 SBSE 与多维-气相色谱-嗅闻质谱(MDGC-O-MS)结合鉴定葡萄酒中芳香物质,尽管 TCA 响应强度很低,但在与其嗅觉信号相对应的时间存在清晰的质量色谱图,并通过葡萄酒中 TCA 的加标回收率证明了该方法性能。

GC-ECD 中 ECD 是一种离子化检测器,是通过电负性组分进入检测器时捕获因 β -射线轰击载气而电离产生的电子,使基流下降产生信号,因此电负性越强,检测器灵敏度也随之越高。氯代苯甲醚及氯酚类木塞污染物均含有多个氯原子,电负性较强,选用 ECD 进行检测选择性好、灵敏度高^[85],因此 GC-ECD 以其高灵敏性在木塞污染物分析领域中的应用也逐渐增多(表 1)。Vlachos 等^[86]建立了基于 HS-SPME-GC-ECD 的葡萄酒中 TCA 检测方法,通过内标法消除基质效应,方法检出限为 0.177 ng/L。Özhan 等^[62]运用相同方法获得的 TCA 检出限为 0.2 ng/L,方法

表1 2009~2020年葡萄酒木塞污染物检测研究

Table 1 Literature on the detection of cork taints in 2009~2020

前处理方法	分析技术	样品	目标物质	LOD	机构(国别)	参考文献	
	HS-SDME	CE(LVSEP)	葡萄酒	TCP	TCP: 0.18 μg/L	首尔国立大学(韩国)	Park et al. 2012 ^[49]
	IL-SDME	IMS	葡萄酒	TCA	TCA: 0.20 ng/L	科尔多瓦大学 (西班牙)	Márquez-Sillero et al. 2011 ^[16]
LLE	DLLME	GC-MS	木塞葡萄酒	TCA 2,3,4,5-TeCA PCA TCP TeCP PCP TBA TCA TCP	木塞24~220 pg/g 葡萄酒4~108 ng/L	穆尔西亚大学 (西班牙)	Campillo et al. 2010 ^[19]
			木塞葡萄酒	2,3,4,6-TeCP TBA TeCP PCA TBP PCP	木塞0.03~0.2 ng/g, 葡萄酒6~30 ng/L	穆尔西亚大学 (西班牙)	Cacho et al. 2016 ^[50]
			葡萄酒	TCA 2,3,4,6-TeCA TBA PCA TCP TeCP TBP PCP	TCA: 2.3 ng/L TeCA: 2.2 ng/L PCA: 2.7 ng/L TBA: 2.6 ng/L TCP: 3.9 ng/L TeCP: 4.2 ng/L PCP: 5.3 ng/L TBP: 5.2 ng/L	拉里奥哈大学 (西班牙)	Pizarro et al. 2010 ^[18]
			葡萄酒	TCA 2,3,4,6-TeCA TBA PCA	TCA: 5 ng/L 2,3,4,6-TeCA: 8 ng/L TBA: 7 ng/L PCA: 12 ng/L	拉里奥哈大学 (西班牙)	Pizarro et al. 2011 ^[51]
LLE	SALE-DLLME	HPLC	葡萄酒	TCP 2,3,4,6-TeCP PCP	TCP: 0.21 ng/mL 2,3,4,6-TeCP: 0.5 ng/mL PCP: 0.34 ng/mL	西北农林科技大学 (中国)	Fan et al. 2014 ^[52]
	DLLME和RP-LLME	扫集—MEKC联用	葡萄酒	PCP TCP	PCP: 35 ng/L TCP: 35 ng/L	西北农林科技大学 (中国)	Sun et al. 2014 ^[53]
	USAEME	GC-ECD	葡萄酒	TCA 2,3,4,6-TeCA TBA PCA TCP TeCP TBP PCP	TCA: 1.9 ng/L 2,3,4,6-TeCA: 2.1 ng/L TBA: 2.3 ng/L PCA: 2.4 ng/L TCP: 4.0 ng/L TeCP: 3.7 ng/L TBP: 4.9 ng/L PCP: 4.8 ng/L	拉里奥哈大学 (西班牙)	Pizarro et al. 2012 ^[23]
	USAEME	GC-ITMS/MS	葡萄酒	TCA	0.6~0.7 ng/L	国立库约大学 (阿根廷)	Fontana et al. 2010 ^[22]
LLE	VALLME	GC-μ-ECD	葡萄酒	TCA 2,3,4,6-TeCA TBA PCA TCP TeCP TBP PCP	TCA: 2.0 ng/L 2,3,4,6-TeCA: 2.7 ng/L TBA: 1.9 ng/L PCA: 2.9 ng/L TCP: 2.3 ng/L TeCP: 3.0 ng/L TBP: 3.9 ng/L PCP: 4.4 ng/L	拉里奥哈大学 (西班牙)	Pizarro et al. 2014 ^[24]
			葡萄酒	TCA TeCA TBA PCA	TCA: 16.3 ng/L TeCA: 18.2 ng/L TBA: 17.8 ng/L PCA: 12.9 ng/L	穆尔西亚大学 (西班牙)	Cacho et al. 2016 ^[54]
			葡萄酒	TCA	TCA: 2μg/L	萨拉托夫州立大学 (俄罗斯)	Beloglazova et al. 2010 ^[55]
SPE	SPE	MDGC-MS	木塞葡萄酒	TCA TeCA TBA	TCA: 0.05 ng/L TeCA: 0.06 ng/L TBA: 0.09 ng/L	葡萄酒研究中心 (德国)	Schmarr et al. 2012 ^[56]
	UE-SPE	GC-MS	木塞	TCA TBA	TCA: 12 μg/L TBA: 18 μg/L	福建出入境检验检疫局技术中心(中国)	Tang et al. 2012 ^[57]
	SPE	GC-O	葡萄酒	TCA	—	西班牙萨拉戈萨大学 (西班牙)	Fuente et al. 2014 ^[58]

续表 1

前处理方法	分析技术	样品	目标物质	LOD	机构(国别)	参考文献
SPE	HS-SPME	GC-ECD	葡萄酒 TCA TBA PCA	TCA: 6.8 ng/L TBA: 7.1 ng/L PCA: 8.0 ng/L	巴西圣卡塔琳娜州联邦大学(巴西)	Budziak et al. 2009 ^[32]
	HS-SPME	GC-MS	葡萄酒 TCA	TCA: 0.06 ng/L	中国疾病预防控制中心营养与食品安全所(中国)	Liu et al. 2012 ^[59]
	HS-SPME	GC-MS	葡萄酒 TBA	TBA: 2 ng/L	澳大利亚CSIRO食品科学公司(澳大利亚)	Giannikopoulos et al. 2009 ^[60]
	HS-SPME	GC×GC-TOFMS	葡萄酒 TCA 2,3,4-TCA 2,3,6-TCA TeCA PCA TBA	0.09~2.92 ng/L	波兰波兹纳生命科学大学(波兰)	Jeleń et al. 2013 ^[61]
	HS-SPME	GC-ECD	葡萄酒 木塞 TCA 2,3,4,6-TeCA PCA TCP TeCP PCP	TCA: 0.2 ng/L 2,3,4,6-TeCA: 0.2 ng/L PCA: 0.2 ng/L TCP: 0.2 ng/L TeCP: 0.4 ng/L PCP: 0.5 ng/L	安卡拉大学(土耳其)	Oezhan et al. 2009 ^[62]
	HS-SPME	GC-ECD	木塞 TCA	TCA: 0.20 pg/L	河北科技大学(中国)	Zhang et al. 2014 ^[63]
	HS-SPME-UAE	GC-ECD	葡萄酒 TCA	TCA: 0.2 ng/L	山西省食品质量安全监督检验研究院(中国)	Zhang et al. 2012 ^[33]
	HS-SPME	GC-MS GC-ECD	葡萄酒 TCA	TCA: 10 ng/L(MS) TCA: 0.3 ng/L(ECD)	河北科技大学(中国)	Zhang et al. 2014 ^[64]
	HS-SPME	GC-MS	葡萄酒 TCA	TCA: 0.3 ng/L	河北科技大学(中国)	Zhao et al. 2016 ^[65]
	HS-SPME	GC-MS	葡萄酒 TCA	TCA: <0.5 ng/L	维也纳自然资源与生命科学大学(奥地利)	Weingart et al. 2010 ^[47]
	HS-SPME	GC-ITMS	木塞 TCA	—	赫罗纳大学(西班牙)	Prat et al. 2011 ^[66]
	1. PT 2. HS-SPME	1. GC-O定性 2. GC-ITMS	木塞 TCA	TCA: 1 ng/L(ITMS)	赫罗纳大学(西班牙)	Prat et al. 2009 ^[67]
	HS-SPME	GC-HRMS	葡萄酒 TCA 2,3,5,6-TeCA PCA TBA	0.2~0.4 ng/L	巴西利卡塔大学(意大利)	Bianco et al. 2009 ^[68]
	HS-SPME	GC-MS/MS	葡萄酒 TCA 2,3,4,6-TeCA PCA TBA	TCA: 0.10 ng/L 2,3,4,6-TeCA: <0.10 ng/L PCA: 0.10 ng/L TBA: 0.50 ng/L	加州大学戴维斯分校(美国)	Hjelmeland et al. 2012 ^[69]
	HS-SPME	GC-MS/MS	葡萄酒 TCA TCP TeCP PCA PCP	TCA: 0.01 ng/L TCP: 0.02 ng/L TeCP: 0.1 ng/L PCA: 0.02 ng/L PCP: 0.1 ng/L	宁波出入境检验检疫局技术中心(中国)	Chen et al. 2012 ^[70]
SPE	HS-SPME	MDGC-MS/MS	葡萄酒 木塞 TCA	葡萄酒0.06 ng/L 木塞0.05 ng/L	葡萄种植与酿酒研究所(德国)	Slabizki et al. 2015 ^[71]
	Vac-HS-SPME	GC-ECD	葡萄酒 TCA 2,3,4,6-TeCA PCA TBA	TCA: 0.16 ng/L 2,3,4,6-TeCA: 0.18 ng/L PCA: 0.19 ng/L TBA: 0.13 ng/L	克里特理工大学(希腊)	Vakinti et al. 2019 ^[36]
	SBSE	GC-MS	葡萄酒 TCA TCP TeCP 2,3,4,6-TeCA PCA PCP	氯代苯酚0.3~1.4 ng/L 氯代苯甲醛0.2~0.5 ng/L	穆尔西亚大学(西班牙)	Cacho et al. 2014 ^[42]
	SBSE	MDGC-O-MS	葡萄酒 TCA	—	GERSTEL K.K.(日本)	Ochiai et al. 2011 ^[48]
	MAE-SBSE	GC-MS(SIM)	木塞 TCA	TCA: 0.5 ng/L	盖森海姆研究所(德国)	Vestner et al. 2010 ^[72]
	MEPS	GC-μECD	葡萄酒 TCA PCA TBA	TCA: 1.8 ng/L PCA: 4.8 ng/L TBA: 3.3 ng/L	萨拉曼卡大学(西班牙)	García Pinto et al. 2012 ^[46]
类 QuEChERS	GC-TOF(定性) GC-MS/MS(定量)	葡萄酒 TCA	TCA	TCA: 8.3 ng/L	国家葡萄研究中心(印度)	Patil et al. 2011 ^[73]

续表 1

前处理方法	分析技术	样品	目标物质	LOD	机构(国别)	参考文献
其他前处理方法	HS	MCC-IMS	葡萄酒木塞	TCA	葡萄酒: 0.012 ng/L 木塞: 0.28 ng/g	科尔多瓦大学(西班牙) Márquez-Sillero et al. 2012 ^[74]
	HS	EN	葡萄酒	TCA	—	马德里农村农业和食品研究与发展研究所 IMIDRA(西班牙) Arroyo et al. 2009 ^[75]
	1. HS 2. PT	EN	葡萄酒	TCA	—	马德里应用物理研究所(CSIC)(西班牙) Santos et al. 2010 ^[76]
	PT	GC-O	木塞	TCA	—	萨拉戈萨大学(西班牙) Culleré et al. 2009 ^[77]
	DSI	GC-MS	木塞	TCA TBA 2,3,4,6-TeCA PCA	TCA: 1.6 ng/g TBA: 1.7 ng/g 2,3,4,6-TeCA: 2.6 ng/g PCA: 2.5 ng/g	穆尔西亚大学(西班牙) Cacho et al. 2016 ^[78]
	—	IMS	葡萄酒	TCA	TCA: 1.7 mg/L	巴塞罗那大学(西班牙) Karpas et al. 2012 ^[79]
	—	BERA	木塞	TCA	TCA: 0.2 ng/L	雅典农业大学(希腊) Apostolou et al. 2014 ^[80]
	—	BERA	葡萄酒	TCA	TCA: 0.1 ng/L	雅典农业大学(希腊) Varelas et al. 2011 ^[81]

注: —表示文中没有提及; 缩写: LLE(液液萃取); CE(毛细管电泳); LVSEP(大体积样品堆积); SALE-DLLME(盐析辅助液液萃取-分散相液液微萃取); RP-LLME(反相液液微萃取); 扫集-MEKC联用(扫集-胶束电色谱法); CPE(浊点萃取); MDGC-MS(多维气相色谱-质谱联用); HS-SPME-UAE(超声辅助-顶空固相微萃取); PT(吹扫捕集); GC-HRMS(气相色谱-高分辨质谱联用); MDGC-MS/MS(多维气相色谱-二级质谱联用); QuEChERS(快速、简单、经济、高效、稳定、安全); HS(顶空分析); DSI(直接进样); BERA(生物电识别法)。

稳定可靠。Riu 等^[87] 在研究葡萄酒中 TCA 时对 GC-MS 与 GC-ECD 两种分析方法进行了比较, 结果表明两种技术均可定量微量 TCA, 区别在于 GC-ECD 的灵敏度较 GC-MS 更高(GC-ECD 校准曲线斜率高于 GC-MS), 而 GC-MS 在 SIM 模式下无需全色谱分离因此运行时间更短(GC-ECD 约 35 min, GC-MS 约 5 min), 与 GC-MS 相比, ECD 的缺点主要是只适用于卤代化合物, 不能检测其他类污染物。

Giannikopoulos 等^[60] 采用 SPME 技术对葡萄酒进行浓缩萃取, GC-MS 在 SIM 模式下检测, 内标法定量, 测得葡萄酒中 TBA 检出限为 2 ng/L。赵英莲等^[65] 采用 HS-SPME-GC-MS 联用技术检测葡萄酒中的 TCA, GC-MS 采用 EI 离子源, TCA 检出限和定量限分别为 0.3 和 1 ng/L, 相对标准偏差小(RSD=1.03%), 方法精密可靠。刘卿等^[59] 运用 SPME 对葡萄酒样品进行浓缩萃取, 选择比 EI 源更加灵敏的 NCI(负化学电离)源在 SIM 模式下检测葡萄酒中的 TCA, 以 TCA-D₅ 为内标定量, 方法的 LOD、LOQ 值分别为 0.06、0.2 ng/L。除此外, 为了减少基质效应、提高检测灵敏度可选择串联质谱, 其高选择性在去除基质干扰等方面更具有优势。Ruiz-Delgado 等^[88] 通过 SPME 与 GC-MS/MS 结合方法检测葡萄酒中的 TCA, 质谱仪在选择反应监测(SRM)模式下以保证检测的高特异性和高灵敏度, TCA 定性离子和定量离子分别为 m/z 167、m/z 195, 方法检出限为 0.1 ng/L。陈树兵等^[70] 采用 HS-SPME 结合 GC-MS/MS(EI 源)方法同时测定葡萄酒中 TCA、TCP、TeCP、PCA 和 PCP, 5 种化合物的检出限均在 0.1 ng/L 以下。

除四级杆质谱外, 邓晓军等^[89] 研究了 HS-SPME-GC-ITMS/MS 检测葡萄酒中痕量污染物的方法, 以 2,4,6-三氯甲苯(TCT)为内标进行定量, 选取 TCA 母离子和子离子分别为 m/z 210 和 m/z 195, 方法定量

限为 2 ng/L。Jeleń 等^[61] 报道了一种采用全二维气相色谱飞行时间质谱仪(GC×GC-TOF-MS)检测葡萄酒中 TCA 的方法, 由于全二维气相色谱是由两支独立的色谱柱串联而成的分离系统, 可提高分辨率且峰容量更大, 方法线性范围在 5~2000 ng/L, 检出限在 0.09~2.92 ng/L; 同时, Jeleń 还对 GC×GC-TOF-MS 与 GC-MS/MS 和 GC-MS(SIM)进行了比较, GC×GC-TOF-MS 的检出限低于 GC-MS, 但高于 GC-MS/MS, 此外, GC×GC-TOF-MS 的优势是可以提供分析化合物完整的质谱信息, 有助于峰的鉴定。

2.2 离子迁移谱法

IMS 是通过挥发性和半挥发性有机化合物等离化离子的迁移率来区分不同化学物, 通过漂移时间的差异实现离子分离进而检测的分析技术, 是一种相对便宜、简单的替代分析技术^[90](图 1)。Márquez-Sillero 等^[16] 提出将 SDME 与 IMS 联用, 萃取后直接进入 IMS 分析, TCA 的 LOD 值为 0.2 ng/L, 且在毫秒内即可获得迁移率谱, 而 GC-MS 需要数 10 min^[59,65]。而 Karpas 等^[79] 探讨了 IMS 在无 GC 分离或其它预浓缩时在正、负两种模式下直接测定葡萄酒中 TCA 的能力, 结果与报道的检出限^[16] 相比比较高, 考虑到葡萄酒中 TCA 含量较低还需要在测定前进行预浓缩、分离步骤。

除此之外, Márquez-Sillero 等^[74] 对上述方法进行了改进, 提出了顶空集束毛细管柱-离子迁移谱(Headspace-multicapillary column-ion mobility spectrometry, HS-MCC-IMS)的新技术, MCC-IMS 是利用毛细管色谱进行样品预分离, 再进入离子迁移谱仪对物质检测的技术, 样品可直接加入顶空瓶中, 无需任何额外处理即可对葡萄酒样品中 TCA 含量进行直接分析, 酒样中 TCA 的 LOD 值分别为 0.012 ng/L。HS-MCC-IMS 技术由于所选择的负电离模式和多毛

细管柱而使其较常规 GC-MS 更具选择性,灵敏度也得到提高,此外,HS-MCC-IMS 的成本和维护费用也均低于 GC-MS。

2.3 生物传感器法

生物传感器法(Biosensor)测定特定物质的工作原理是在细胞中人工插入待测物特异性抗体,当待测物与细胞膜上的同源抗体位点结合会引起细胞膜电位的显著变化,因此,可以通过细胞对各种被测物的响应进行识别与检测(图 1)^[81,91]。

Varelas 等^[81]提出了一种基于哺乳动物细胞的新型生物传感器技术,即细胞通过渗透插入 TCA 特异性抗体(pAb₇₆)进行膜工程化,并将工程细胞固定在海藻酸钙凝胶中,传感器测量膜电位的变化而产生的电响应,方法的 LOD 值为 0.1 ng/L,传感器在 TCA 浓度为 1.02~12.0 ng/L 范围内呈线性响应。由于该方法对其他卤代苯甲醚物质也存在一定响应,可进一步提高其选择性。

2.4 酶联免疫吸附法

酶联免疫吸附法(Enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)是将抗原或抗体与特定固相载体结合,使其在载体表面与酶结合,此酶标抗原或抗体保留了免疫活性和酶活性,检测时通过酶反应底物的显色进行定性或定量的一种免疫分析方法^[92]。

Sanvicens 等^[93]首先对三种抗血清/包被抗原(As76/C14-CONA, As78/C9-OVA, As88/C-OVA)进行筛选,最终采用 As78/C9-OVA 作为抗血清/包被抗原, IgG-HRP 作为酶标抗体,在含 7% 乙醇的缓冲介质中,测定结果具有良好的准确性, IC₅₀ 值为 0.53 μg/L,检出限为 0.044 μg/L,干白和干红样中 TCA 的 LOD 值分别为 200 和 1 μg/L。该方法对 TCA 有较高特异性,但 TBA 和基质效应会对检测产生干扰,因此在样品检测中必须开发与免疫分析方法兼容的前处理方法来消除这种不良影响。Sanvicens 等^[94]对上述方法做了进一步优化,建立了一种基于 IS-SPE-ELISA 的葡萄酒中 TCA、TBA 高通量筛选分析方法,该方法将免疫亲和固相萃取与酶联免疫吸附技术结合,可选择性的提取固定相中的分析物,消除基质效应,显著提高了免疫化学分析方法的检测性。但与检测分析中常见的气相色谱质谱法相比,酶联免疫吸附技术特异性较强,一般只能对一种污染物进行检测,同时其他类似化合物会对检测结果产生影响,因此该方法在高要求的实际检测中应用受限。

2.5 电子鼻法

电子鼻(Electronic-nose, EN)是一种通过模拟动物的嗅觉系统,识别和分类芳香混合物的技术;能够重复测量,且无需将复杂混合物分离即可确定由独特气味特征模式表示的复杂混合物的特性^[75,95],响应时间短,重复性好。

Arroyo 等^[75]将感官评价分析与电子鼻对葡萄酒中挥发性异味成分的感知和识别阈值进行了比较

研究,结果表明,电子鼻在香气成分的识别阈值方面优于人鼻但感知水平不及人鼻,因此,电子鼻可以作为感官分析评价的补充,有助于在葡萄酒或软木塞的加工和储存过程中提早发现 TCA 等异味物质。

尽管电子鼻技术在香气成分的识别阈值上识别效果好,但由于给出的是混合气体的整体信息,因此单一成分精确定量能力不强,且检出能力与香气成分识别阈值和浓度有关,因此还不能作为葡萄酒中木塞污染物检测的准确定量工具。

3 展望

卤代苯甲醚及卤代苯酚污染会导致葡萄酒产生发霉异味,是影响葡萄酒品质的主要缺陷之一。葡萄酒中是否含有 TCA 等污染物是葡萄酒品质评价的一项重要指标,建立方便快捷、灵敏性高的检测方法可为葡萄酒质量监测提供技术保障。目前,有关葡萄酒中木塞污染物的检测研究已有许多报道,其中 HS-SPME 与 GC-MS 结合实现了从前处理到仪器检测的自动化,适合批量分析,已成为木塞污染物检测最常应用的手段。然而,现有分析检测技术也存在不少弊端,如面临设备昂贵、基质干扰强等问题,因此,准确、快速、便捷的检测方式是亟待研究的课题之一,新的检测技术也需向更快速、更高效、更环保的方向发展。

前处理方法中,液相微萃取虽可有效地用于目标分析物的提取,但还需寻找萃取效率高、环境友好的新型溶剂,也可与超声辅助等技术联用以提高萃取效率;固相微萃取无需使用有机溶剂,但常用的熔融石英萃取纤维昂贵易损,因此对于新型萃取纤维的研发也非常重要,以及缩短萃取时间也是固相微萃取方法亟待解决的问题;当然多种技术相结合以克服前处理时间长、基质效应、无法实现自动化等问题也是未来技术的发展方向。

色谱分析法是常见的仪器检测分析方法,GC-ECD 由于氯酚类污染物的高电负性对其有较高灵敏性,但不适用于含氯化物以外的其它木塞污染物的发现与检测,且定性能力不及 GC-MS 或 GC-MS/MS,而 GC-MS 的抗干扰能力和定性能力更强,同时近年来三重四级杆质谱的应用逐步提高了定量与定性能力,但设备成本较高,对于消除基质效应、提高检测速度等方面也还需改进;而离子迁移谱技术应用较少,未能与各种前处理方式进行有效结合而发挥出检测速度快、成本低等优势;生物传感器法、酶联免疫吸附法等检测方法,具有方便、快速、灵敏性强的特点能够满足现场检测的需要,但基质效应、特定抗体识别等因素对于该类技术的影响较大,无法实现对葡萄酒中多种污染物的准确定量,因此快速检测技术的研发仍需不断深入。

总之,在不断完善现有方法的同时,降低检测成本,探索新型检测技术,稳定、抗干扰、可全面检测多种污染物的快速检验方法的开发依旧是未来进一步

研究的方向,检测技术的提高必将推动葡萄酒行业的良性发展。

参考文献

- [1] CRAVERO M C, BONELLO F, ALVAREZ M D C P, et al. The sensory evaluation of 2, 4, 6-trichloroanisole in wines[J]. *Journal of the Institute of Brewing*, 2015, 121(3): 411–417.
- [2] CAPPELLIN L, LOPEZ-HILFIKER F D, POSPISILOVA V, et al. Thermal desorption-vocus enables on-line non-destructive quantification of 2, 4, 6-trichloroanisole in cork stoppers below the perception threshold[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(14): 9823–9829.
- [3] TARASOV A, RAUHUT D, JUNG R. “Cork taint” responsible compounds. Determination of haloanisoles and halophenols in cork matrix: A review[J]. *Talanta*, 2017, 175: 82–92.
- [4] COLLINS T S, HJELMELAND A, EBELER S E. Analysis of haloanisoles in corks and wines[J]. *Acs Symposium*, 2012, 1098(11): 109–127.
- [5] PEREIRA C S, MARQUES J J F, SAN ROMAO M V. Cork taint in wine: Scientific knowledge and public perception: A critical review[J]. *Crc Critical Reviews in Microbiology*, 2000, 26(3): 147–162.
- [6] CHATONNET P, BONNET S, BOUTOU S, et al. Identification and responsibility of 2, 4, 6-tribromoanisole in musty, corked odors in wine[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2004, 52(5): 1255–1262.
- [7] CALLEJÓN R M, UBEDA C, RÍOS-REINA R, et al. Recent developments in the analysis of musty odour compounds in water and wine: A review[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1428: 72–85.
- [8] CRAVERO M C. Musty and moldy taint in wines: A review[J]. *Beverages*, 2020, 6(2): 41.
- [9] JEANNOT M A, CANTWELL F F. Solvent microextraction into a single drop[J]. *Analytical Chemistry*, 1996, 68(13): 2236–2240.
- [10] 滕晨希. 液相微萃取综述[J]. *云南化工*, 2017, 44(8): 4–7. [TENG C X. A review of liquid phase microextraction[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2017, 44(8): 4–7.]
- [11] 马希斌, 梁桐. 液相微萃取技术的研究进展[J]. *煤炭与化工*, 2018, 41(8): 143–144, 150. [MA X B, LIANG T. Development of liquid phase microextraction technology[J]. *Coal and Chemical Industry*, 2018, 41(8): 143–144, 150.]
- [12] 叶烨, 相秉仁, 项素云. 单液滴微萃取技术及其在色谱分析中的应用[J]. *药学进展*, 2006, 30(3): 109–113. [YE Y, XIANG B R, XIANG S Y. Single drop microextraction and its application in chromatography[J]. *Progress in Pharmaceutical Sciences*, 2006, 30(3): 109–113.]
- [13] MARTENDAL E, BUDZIAK D, CARASEK E. Application of fractional factorial experimental and Box-Behnken designs for optimization of single-drop microextraction of 2, 4, 6-trichloroanisole and 2, 4, 6-tribromoanisole from wine samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1148(2): 131–136.
- [14] 孙思娜, 刘书彤, 陈庆阳, 等. 离子液体的性质和在萃取技术中的应用[J]. *山东化工*, 2020, 49(24): 61–63. [SUN S N, LIU S T, CHEN Q Y, et al. Properties and application in extraction technology of ionic liquids[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2020, 49(24): 61–63.]
- [15] KISSOUDI M, SAMANIDOU V. Recent advances in applications of ionic liquids in miniaturized microextraction techniques[J]. *Molecules*, 2018, 23(6): 1437.
- [16] MÁRQUEZ-SILLERO I, AGUILERA-HERRADOR E, CÁRDENAS S, et al. Determination of 2, 4, 6-trichloroanisole in water and wine samples by ionic liquid-based single-drop microextraction and ion mobility spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 702(2): 199–204.
- [17] 徐豪, 陈伟, 韩青, 等. 分散液液微萃取技术在农药残留分析中的应用概述[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(10): 3221–3227. [XU H, CHEN W, HAN Q, et al. Application of dispersive liquid-liquid microextraction in pesticide residue analysis[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(10): 3221–3227.]
- [18] PIZARRO C, SÁENZ-GONZÁLEZ C, PEREZ-DEL-NOTARIO N, et al. Optimisation of a dispersive liquid-liquid microextraction method for the simultaneous determination of halophenols and haloanisoles in wines[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(49): 7630–7637.
- [19] CAMPILLO N, VINAS P, CACHO J I, et al. Evaluation of dispersive liquid-liquid microextraction for the simultaneous determination of chlorophenols and haloanisoles in wines and cork stoppers using gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(47): 7323–7330.
- [20] 赵越, 熊亚兵, 杨中华, 等. 超声辅助乳液相微萃取分析绿茶饮料和番茄汁中有机磷农药残留[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(3): 658–666. [ZHAO Y, XIONG Y B, YANG Z H, et al. Analysis of organophosphorus pesticide residues in green tea and tomato juice by ultrasound-assisted emulsification microextraction (USAEME)[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(3): 658–666.]
- [21] OJEDA C B, ROJAS F S. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction (VALLME): The latest applications[J]. *Chromatographia*, 2018, 81: 89–103.
- [22] FONTANA A R, PATIL S H, BANERJEE K, et al. Ultrasound-assisted emulsification microextraction for determination of 2, 4, 6-trichloroanisole in wine samples by gas chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2010, 58(8): 4576–4581.
- [23] PIZARRO C, SÁENZ-GONZÁLEZ C, PÉREZ-DEL-NOTARIO N, et al. Development of an ultrasound-assisted emulsification-microextraction method for the determination of the main compounds causing cork taint in wines[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1229: 63–71.
- [24] PIZARRO C, PÉREZ-DEL-NOTARIO N, SÁENZ-MATEO A, et al. A simple and sensitive vortex assisted liquid-liquid microextraction method for the simultaneous determination of haloanisoles and halophenols in wines[J]. *Talanta*, 2014, 128: 1–8.
- [25] 孟玲芝, 刘坤, 刘荣光, 等. 固相萃取技术在农药残留检测中的应用[J]. *吉林农业*, 2018(12): 55. [MENG L Z, LIU K, LIU

- R G, et al. Application of solid phase extraction technology in the detection of pesticide residues[J]. *Agriculture of Jilin*, 2018(12): 55.]
- [26] BERRUETA L A, GALLO B, VICENTE F. A review of solid phase extraction: Basic principles and new developments[J]. *Chromatographia*, 1995, 40(7): 474–483.
- [27] INSA S, ANTICÓ E, FERREIRA V. Highly selective solid-phase extraction and large volume injection for the robust gas chromatography-mass spectrometric analysis of TCA and TBA in wines[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1089(1-2): 235–242.
- [28] URUNUELA A M, RODRÍGUEZ I, CELA R, et al. Development of a solid-phase extraction method for the simultaneous determination of chloroanisoles and chlorophenols in red wine using gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 549(1-2): 117–123.
- [29] LIU S Q, OUYANG G F. Solid phase microextraction: Chapter 1 introduction of solid-phase microextraction[M]. Springer Berlin Heidelberg, 2017: 1–16.
- [30] 傅若农. 固相微萃取 (SPME) 的演变和现状[J]. *化学试剂*, 2008(1): 13–22. [FU R N. Evolution and status of solid phase microextraction(SPME)[J]. *Chemical Reagents*, 2008(1): 13–22.]
- [31] JÖNSSON S, UUSITALO T, VAN BAVEL B, et al. Determination of 2, 4, 6-trichloroanisole and 2, 4, 6-tribromoanisole on ng L⁻¹ to pg L⁻¹ levels in wine by solid-phase microextraction and gas chromatography-high-resolution mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1111(1): 71–75.
- [32] BUDZIAK D, MARTENDAL E, CARASEK E. Application of an NiTi alloy coated with ZrO₂ solid-phase microextraction fiber for determination of haloanisoles in red wine samples[J]. *Microchimica Acta*, 2009, 164(1-2): 197–202.
- [33] 张素娟, 梁宝爱, 孙丽萍, 等. 超声波辅助-顶空固相微萃取-气相色谱法测定葡萄酒中痕量 2, 4, 6-三氯苯甲醚[J]. *食品工程*, 2012(1): 46–50. [ZHANG S J, LIANG B A, SUN L P, et al. Determination of 2, 4, 6-trichloroanisole (TCA) in corks by ultrasonic oscillation assisted headspace solid-phase micro-extraction and gas chromatography[J]. *Food Engineering*, 2012(1): 46–50.]
- [34] PSILLAKIS E. Vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction: A tutorial review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 986: 12–24.
- [35] PSILLAKIS E, YIANTZI E, KALOGERAKIS N. Downsizing vacuum-assisted headspace solid phase microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1300: 119–126.
- [36] VAKINTI M, MELA S M, FERNÁNDEZ E. Room temperature and sensitive determination of haloanisoles in wine using vacuum-assisted headspace solid-phase microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1602: 142–149.
- [37] DAVID F, SANDRA P. Stir bar sorptive extraction for trace analysis[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1152(1-2): 54–69.
- [38] 崔姣妍, 张琼瑶. 新型搅拌棒吸附萃取技术进展[J]. *当代化工*, 2019, 48(1): 117–120. [CUI J Y, ZHANG Q Y. Development of new stir bar sorptive extraction technology[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2019, 48(1): 117–120.]
- [39] NOGUEIRA J M F. Stir bar sorptive extraction[J]. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2017, 76: 463–481.
- [40] ZULOAGA O, ETXEBARRIA N, GONZÁLEZ-GAYA B, et al. 18-Stir-bar sorptive extraction, in handbooks in separation science, solid-phase extraction[M]. Elsevier, 2020: 493–530.
- [41] ZALACAIN A, ALONSO G L, LORENZO C, et al. Stir bar sorptive extraction for the analysis of wine cork taint[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1033(1): 173–178.
- [42] CACHO J I, CAMPILLO N, VIÑAS P, et al. Stir bar sorptive extraction polar coatings for the determination of chlorophenols and chloroanisoles in wines using gas chromatography and mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2014, 118: 30–36.
- [43] LIU Y, SAID R, ABDEL-REHIM M. Sorbent, device, matrix and application in microextraction by packed sorbent(MEPS): A review[J]. *Journal of Chromatography B*, 2017, 1043(1): 33–43.
- [44] 张欣达, 张伟, 杨琳燕, 等. 注射器微萃取的研究进展及应用前景[J]. *中国兽医杂志*, 2017(6): 86–90. [ZHANG X D, ZHANG W, YANG L Y, et al. Research progress and application prospect of syringe microextraction[J]. *Chinese Journal of Veterinary Medicine*, 2017(6): 86–90.]
- [45] PLOTKA-WASYLKA J, SZCZEPAŃSKA N, GUARDIAB M D L, et al. Miniaturized solid-phase extraction techniques[J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2015, 73: 19–38.
- [46] GARCÍA PINTO C, PÉREZ ANTÓN A, PÉREZ PAVÓN J L, et al. Coupling of microextraction by packed sorbents with gas chromatography with ionic liquid stationary phases for the determination of haloanisoles in wines[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1260: 200–205.
- [47] WEINGART G, SCHWARTZ H, EDER R, et al. Determination of geosmin and 2, 4, 6-trichloroanisole in white and red Austrian wines by headspace SPME-GC/MS and comparison with sensory analysis[J]. *European Food Research and Technology*, 2010, 231(5): 771–779.
- [48] OCHIAI N, SASAMOTO K. Selectable one-dimensional or two-dimensional gas chromatography-olfactometry/mass spectrometry with preparative fraction collection for analysis of ultra-trace amounts of odor compounds[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(21): 3180–3185.
- [49] PARK S T, KIM J, CHOI K, et al. Headspace-single drop microextraction with a commercial capillary electrophoresis instrument[J]. *Electrophoresis the Official Journal of the International Electrophoresis Society*, 2012, 33(19-20): 2961–2968.
- [50] CACHO J I, NICOLAS J, VINAS P, et al. Control of halophenol and haloanisole concentration in wine cellar environments, wines, corks and wood staves using gas chromatography with mass spectrometry[J]. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2016, 22(3): 391–398.
- [51] PIZARRO C, SÁENZ-GONZÁLEZ C, PÉREZ-DEL-NOTARIO N, et al. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for the simultaneous determination of the main compounds causing cork taint and Brett character in wines using gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of*

Chromatography A, 2011, 1218(12): 1576–1584.

[52] FAN Y Y, HU S, LIU S. Salting-out assisted liquid-liquid extraction coupled to dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of chlorophenols in wine by high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Separation Science*, 2014, 37(24): 3662–3668.

[53] 孙建芝, 贺晖, 刘书慧. 分散液液微萃取-反相液液微萃取-扫集-胶束电动色谱法测定红酒中的3种氯酚类物质[J]. *色谱*, 2014, 32(3): 256–262. [SUN J Z, HE H, LIU S H. Determination of three chlorophenols in red wine by sweeping-micellar electrokinetic chromatography coupled with dispersive liquid-liquid microextraction and reversed phase liquid-liquid microextraction[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(3): 256–262.]

[54] CACHO J I, CAMPILLO N, VIÑAS P, et al. Cloud point extraction and gas chromatography with direct microvial insert thermal desorption for the determination of haloanisoles in alcoholic beverages[J]. *Talanta*, 2016, 160: 282–288.

[55] BELOGLAZOVA N V, GORYACHEVA I Y, RUSANOVA T Y, et al. Gel-based immunotest for simultaneous detection of 2, 4, 6-trichlorophenol and ochratoxin A in red wine[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 672(1-2): 3–8.

[56] SCHMARR H G, KOSCHINSKI S, SANG W, et al. Trace level analysis of corky off-flavor compounds: Development of a new analytical method based on solid phase extraction and analysis by multidimensional gas chromatography with mass spectrometric detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1226: 96–102.

[57] 唐熙, 梁鸣, 李小晶, 等. 气相色谱-质谱法测定软木塞中2种霉味物质[J]. *色谱*, 2012, 30(7): 733–737. [TANG X, LIANG M, LI X J, et al. Determination of two mouldy compounds in cork by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2012, 30(7): 733–737.]

[58] FUENTE A D L, LOPEZ R, CACHO J, et al. Evaluation of gas chromatography-olfactometry for screening purposes of wine off-flavors[M]. *Flavour Science*. Elsevier Inc, 2014: 423–428.

[59] 刘卿, 钟其顶, 李敬光, 等. 固相微萃取-气相色谱-负化学源质谱法测定葡萄酒中2, 4, 6-三氯苯甲醚[J]. *卫生研究*, 2012, 41(4): 115–118. [LIU Q, ZHONG Q D, LI J G, et al. Determination of 2, 4, 6-trichloroanisole in wine by head-space solid phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Hygiene Research*, 2012, 41(4): 115–118.]

[60] GIANNIKOPOULOS G, WHITFIELD F B. Preparation and application of 2, 4, 6-tribromo-[13C6]-anisole for the quantitative determination of 2, 4, 6-tribromoanisole in wine[J]. *Food Chemistry*, 2009, 113: 307–312.

[61] JELEN H H, DZIADAS M, MAJCHER M. Different headspace solid phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry approaches to haloanisoles analysis in wine[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1313: 185–193.

[62] ÖZKAN D, ANLI R E, VURAL N, et al. Determination of chloroanisoles and chlorophenols in cork and wine by using HS-SPME and GC-ECD detection[J]. *Journal of the Institute of Brewing*, 2009, 115(1): 71–77.

[63] 张哲琦, 王玉春, 陈臣, 等. 顶空固相微萃取与气相色谱-电

子捕获技术联用检测软木塞中2, 4, 6-三氯苯甲醚[J]. *食品科学*, 2014, 35(12): 148–150. [ZHANG Z Q, WANG Y C, CHEN C, et al. Determination of 2, 4, 6-trichloroanisole in corks by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-electron-capture detection[J]. *Food Science*, 2014, 35(12): 148–150.]

[64] 张哲琦, 牟德华, 李艳. 优化GC检测2, 4, 6-三氯苯甲醚的萃取条件[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(24): 89–95. [ZHANG Z Q, MOU D H, LI Y. Optimization of extraction conditions of 2, 4, 6-trichloroanisole determination by gas chromatography[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(24): 89–95.]

[65] 赵英莲, 牟德华, 李艳. 顶空固相微萃取联合气相色谱-质谱检测葡萄酒中2, 4, 6-三氯苯甲醚[J]. *食品科学*, 2016, 37(10): 228–234. [ZHAO Y L, MOU D H, LI Y. Optimization of headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry for the determination of 2, 4, 6-trichloroanisole in wine[J]. *Food Science*, 2016, 37(10): 228–234.]

[66] PRAT C, BESALÚ E, BAÑERAS L, et al. Multivariate analysis of volatile compounds detected by headspace solid-phase microextraction/gas chromatography: A tool for sensory classification of cork stoppers[J]. *Food Chemistry*, 2011, 126(4): 1978–1984.

[67] PRAT C, TRIAS R, CULLERÉ L, et al. Off-odor compounds produced in cork by isolated bacteria and fungi: A gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry study[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2009, 57(16): 7473–7479.

[68] BIANCO G, NOVARIO G, ZIANNI R, et al. Comparison of two SPME fibers for the extraction of some off-flavor cork-taint compounds in bottled wines investigated by GC-HRMS[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2009, 393(8): 2019–2027.

[69] HJELMELAND A K, COLLINS T S, MILES J L, et al. High-throughput, sub ng/L analysis of haloanisoles in wines using HS-SPME with GC-Triple quadrupole MS[J]. *American Journal of Enology & Viticulture*, 2012, 63(4): 494–499.

[70] 陈树兵, 孟原, 施瑛, 等. 顶空-固相微萃取-气相色谱串联质谱法测定葡萄酒中多种氯酚及氯代茴香醚[J]. *食品科学*, 2012, 33(16): 154–157. [CHEN S B, MENG Y, SHI Y, et al. Determination of chlorophenols and chloroanisols in wine by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2012, 33(16): 154–157.]

[71] SLABIZKI P, LEGRUM C, WEGMANN-HERR P, et al. Quantification of cork off-flavor compounds in natural cork stoppers and wine by multidimensional gas chromatography mass spectrometry[J]. *European Food Research & Technology*, 2016, 242(6): 977–986.

[72] VESTNER J, FRITSCH S, RAUHUT D. Development of a microwave assisted extraction method for the analysis of 2, 4, 6-trichloroanisole in cork stoppers by SIDA-SBSE-GC-MS[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 660(1-2): 76–80.

[73] PATIL S H, BANERJEE K, UTTURE S C, et al. Development and validation of a simple analytical method for the determination of 2, 4, 6-trichloroanisole in wine by GC-MS[J]. *Food*

Chemistry, 2011, 124(4): 1734–1740.

[74] MÁRQUEZ-SILLERO I, CÁRDENAS S, VALCÁRCEL M. Headspace-multicapillary column-ion mobility spectrometry for the direct analysis of 2, 4, 6-trichloroanisole in wine and cork samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1265: 149–154.

[75] ARROYO T, LOZANO J, CABELLOS J M, et al. Evaluation of wine aromatic compounds by a sensory human panel and an electronic nose[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2009, 57(24): 11543–11549.

[76] SANTOS J P, LOZANO J, ALEIXANDRE M, et al. Threshold detection of aromatic compounds in wine with an electronic nose and a human sensory panel[J]. *Talanta*, 2010, 80(5): 1899–1906.

[77] CULLERÉ L, CACHO J, FERREIRA V. Comparative study of the aromatic profile of different kinds of wine cork stoppers[J]. *Food Chemistry*, 2009, 112(2): 381–387.

[78] CACHO J I, NICOLÁS J, VIÑAS P, et al. Direct sample introduction-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of haloanisole compounds in cork stoppers[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1475: 74–79.

[79] KARPAS Z, GUAMÁN A V, CALVO D, et al. The potential of ion mobility spectrometry(IMS) for detection of 2, 4, 6-trichloroanisole (2, 4, 6-TCA) in wine[J]. *Talanta*, 2012, 93: 200–205.

[80] APOSTOLOU T, PASCUAL N, MARCO M P, et al. Extraction-less, rapid assay for the direct detection of 2, 4, 6-trichloroanisole(TCA) in cork samples[J]. *Talanta*, 2014, 125: 336–340.

[81] VARELAS V, SANVICENS N, M-PILAR-MARCO, et al. Development of a cellular biosensor for the detection of 2, 4, 6-trichloroanisole(TCA)[J]. *Talanta*, 2011, 84(3): 936–940.

[82] 厉昌海, 林隆海. 关于气相色谱仪原理组成及使用的思考[J]. *现代制造技术与装备*, 2016(1): 29–31, 33. [LI C H, LIN L H. Considerations on the principle composition and application of gas chromatograph[J]. *Modern Manufacturing Technology and Equipment*, 2016(1): 29–31, 33.]

[83] SONG H, LIU J. GC-O-MS technique and its applications in food flavor analysis[J]. *Food Research International*, 2018, 114: 187–198.

[84] 王丽华, 孙志伟, 王晓宁. GC-O 吸闻技术应用于饮品异常风味筛查的研究[J]. *饮料工业*, 2019, 22(4): 6–12. [WANG L H, SUN Z W, WANG X N. Study on the application of GC-O technique for abnormal flavor detection of beverage[J]. *Beverage Industry*, 2019, 22(4): 6–12.]

[85] FONTANA A R. Analytical methods for determination of cork-taint compounds in wine[J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 37: 135–147.

[86] VLACHOS P, KAMPIOTI A, KORNAROS M, et al. Matrix

effect during the application of a rapid method using HS-SPME followed by GC-ECD for the analysis of 2, 4, 6-TCA in wine and cork soaks[J]. *Food Chemistry*, 2007, 105: 681–690.

[87] RIU M, MESTRES M, BUSTO O, et al. Comparative study of two chromatographic methods for quantifying 2, 4, 6-trichloroanisole in wines[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1138(1-2): 18–25.

[88] RUIZ-DELGADO A, ARREBOLA-LIEBANAS F J, ROMERO-GONZALEZ R, et al. Headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of haloanisoles in sparkling(cava and cider) and non-sparkling(wine) alcoholic beverages[J]. *Food Additives & Contaminants*, 2016, 33(10): 1535–1544.

[89] 邓晓军, 郭德华, 李波, 等. 葡萄酒中痕量木塞污染物的顶空固相微萃取-气相色谱串联质谱法检测[J]. *分析测试学报*, 2008, 27(12): 1375–1378. [DENG X J, GUO D H, LI B, et al. Determination of cork taint(2, 4, 6-trichloroanisole) in wine by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2008, 27(12): 1375–1378.]

[90] 徐硕, 金鹏飞, 徐文峰, 等. 离子迁移谱技术在中药和保健品中非法添加化学药物检测中的应用[J]. *中南药学*, 2020, 18(4): 620–626. [XU S, JIN P F, XU W F, et al. Ion mobility spectrometry in the detection of illegally adulterated chemical substances in Chinese medicines and health foods[J]. *Central South Pharmacy*, 2020, 18(4): 620–626.]

[91] KINTZIOS S, PISTOLA E, PANAGIOTOPOULOS P, et al. Bioelectric recognition assay(BERA)[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2001, 16(4–5): 325–336.

[92] 石超, 吕长鑫, 冯叙桥, 等. 酶联免疫吸附技术在食品检测分析中的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(10): 3269–3275. [SHI C, LV C X, FENG X Q, et al. Advances in food determination and analysis of enzyme-linked immunosorbent assay[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2014, 5(10): 3269–3275.]

[93] SANVICENS N, VARELA B, MARCO M P. Immunochemical determination of 2, 4, 6-trichloroanisole as the responsible agent for the musty odor in foods. 2. immunoassay evaluation[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2003, 51(14): 3932–3939.

[94] SANVICENS N, MOORE E J, GUILBAULT G G, et al. Determination of haloanisols in white wine by immunosorbent solid-phase extraction followed by enzyme-linked immunosorbent assay[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2006, 54(24): 9176–9183.

[95] WILSON A D, BAIETTO M. Applications and advances in electronic-nose technologies[J]. *Sensors*, 2009, 9(7): 5099–5148.