

顶空进样气相色谱质谱法同时检测食品包装材料中的10种残留溶剂

刘宝圣*, 段永生, 马育松, 郭春海
(河北出入境检验检疫局, 石家庄 050051)

摘要: **目的** 建立顶空气相色谱-质谱检测食品包装材料中10种残留有机溶剂的分析方法。**方法** 采用GC-MS选择离子监测(SIM)模式进行定量分析。**结果** 10种溶剂在0.001~0.1 mg/m²浓度范围线性关系良好, 相关系数在0.9999~1.0000, 对最低浓度点进行了重现性实验, RSD均小于10%, 回收率79.0%~106.2%, 精密度1.08%~8.02%。**结论** 此方法快速、准确可以满足国内外对食品包装材料中10种残留有机溶剂的同时检测。**关键词:** 食品包装材料; 溶剂残留; 顶空气相色谱质谱(HS-GC/MS); 选择离子扫描(SIM)

Determination of 10 residual solvents in food packaging material by headspace gas chromatography-mass spectrometry

LIU Bao-Sheng*, DUAN Yong-Sheng, MA Yu-Song, GUO Chun-Hai
(Hebei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shijiazhuang 050051, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 10 residual solvents released from the food packaging material by the headspace gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** The method was established by gas chromatography mass spectrum with selected ion monitor (GC-MS/SIM). **Results** The linear range of 10 residual solvents were 0.001~0.1 mg/m² with correlative coefficient of 0.9999~1.00000. The coefficient of variation was <10% on the lowest concentration. The average recoveries were 79.0%~106.2% with the relative standard deviations (RSD) of 1.08%~8.02%. **Conclusion** This analysis method is rapid and accurate, and it can be used for the simultaneous determination of 10 residual solvents released from the food packaging material.

KEY WORDS: food packaging material; residual solvents; headspace-gas chromatography/mass spectrometry; selected ion monitoring

食品包装材料是用来保护食品不受污染, 保持品质稳定性。但是包装材料在与食物的接触过程中, 残留在材料中的溶剂、降解产物以及油墨等挥发性有机物都会向食物迁移, 尤其是被世界卫生组织确定为致癌物质的苯类溶剂, 对食品安全和生命健康构

成威胁^[1-5]。比如甘肃省兰州某塑料彩印公司生产的“有毒食品袋”事件, 就是苯类溶剂残留超标。食品包装材料的安全问题已经成为当今国际上普遍关注的热点问题之一。各国纷纷对溶剂残留的范围以及检测方法做出了规定。中华人民共和国在2008年修订的

*通讯作者: 刘宝圣, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: liubs2013@163.com

*Corresponding author: LIU Bao-Sheng, Engineer, Technical Center of He Bei Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, No.318, Heping Road, Shijiazhuang 050051, China. E-mail: liubs2013@163.com

国家标准 GB/T 10004-2008 中将溶剂残留的限量降为 5 mg/m^2 , 规定苯系物残留不得超过 0.01 mg/m^2 ^[6]。目前残留溶剂分析的主要手段是吹扫捕集(P&T)、顶空(HS) 进样-GC/FID 或者 HS 进样-GC/MS 全扫描法^[7-16]。吹扫捕集原理是液体或固体中挥发性化合物被富集到装有吸附剂的捕集阱中, 然后被反吹进入气相色谱, 其硬件构造和需要优化的参数都比顶空进样复杂^[7]。HS-GC/FID 法是靠保留时间来定性, 在应对争议性检测结果时, 很难给出肯定的数据报告。顶空气相色谱质谱采用 SCAN 模式对残留溶剂分析, 所得结果一般用于目标物和未知化合物的谱库检索和判定^[15-16]。而采用 SIM 模式, 更有利于对目标化合物的定量, 并且一定程度上解决了被测物和干扰物在色谱柱上共流出的问题, 降低了背景干扰, 提高了信噪比, 可实现 0.001 mg/m^2 的定量限。本实验建立了使用 HS-GC/MSD 测定食品包装材料中醇类、酯类、苯类共 10 种常见的有机挥发性溶剂的方法, 考察了方法的校准曲线、定量限、重现性、回收率以及峰形。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

7697 顶空进样器(美国 Agilent 公司); 7890 A 气相色谱仪(美国 Agilent 公司); 5975 C 质谱仪(美国 Agilent 公司); *N,N*-二甲基乙酰胺(天津永大试剂公司); 异丙醇、乙酸乙酯、苯、乙酸丙酯、甲苯、乙酸丁酯、乙苯、邻、间、对-二甲苯(百灵威公司); 20 mL 顶空进样瓶(美国 Agilent 公司)。

1.2 标准溶液的配制

快速称量异丙醇、乙酸乙酯、苯、乙酸丙酯、甲苯、乙酸丁酯、乙苯、邻、间、对-二甲苯各 0.5 g 于已盛有少量 *N,N*-二甲基乙酰胺的 100 mL 容量瓶, 定容至刻度, 摇匀, 得到各化合物浓度为 5.0 mg/mL 标准储备液。根据需要配制成所需浓度的标准工作液。

1.3 样品处理

将用来作为食品包装的材料(包装膜或包装袋)裁取 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$, 剪成 $10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 碎片, 放入在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 预热过 20 mL 顶空瓶中, 迅速密封, 待测定。

1.4 分析条件

1.4.1 GC/MS 条件

进样口温度: $200 \text{ }^\circ\text{C}$; 分流比: 8:1; 顶空传输管

线: 脱活 0.45 mm 熔融石英毛细管; 色谱柱: DB-624 ms, $60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 1.4 \text{ } \mu\text{m}$; 柱流速: 1.2 mL/min ; 柱箱升温程序: $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 5 min, 以 $18 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 升至 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 2 min; 传输杆温度: $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 。溶剂延迟: 7.00 min; 离子化方式: EI; 离子化能量: 70 eV ; 分析模式: SIM; 离子源温度: $230 \text{ }^\circ\text{C}$, 四级杆温度: $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.4.2 顶空进样器条件

顶空温度: $80 \text{ }^\circ\text{C}$; 阀/样品环: $90 \text{ }^\circ\text{C}$; 传输管线: $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 。样品瓶体积: 20 mL; 样品环规格: 1 mL; 样品瓶平衡时间: 30 min; 进样时间: 0.5 min; 样品瓶加压值: 15 psi; 样品瓶最终进样压力: 10 psi; 压力平衡时间: 0.10 min; 样品瓶终压保持时间: 0.05 min; 样品瓶充气速率: 50 mL/min ; 样品瓶升压速率: 20 psi/min ; 提取后样品瓶放空: 是; 进样后吹扫流量: 180 mL/min , 吹扫时间: 4 min。

2 结果与讨论

2.1 分流比的选择

低的分流比, 虽然可获得更好的灵敏度, 但是在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, *N,N*-二甲基乙酰胺会形成较大的液膜, 导致分析物不易凝聚, 使峰形展宽, 尤其对异丙醇影响较大。本方法选择 8:1 的分流比在减少 *N,N*-二甲基乙酰胺进入到色谱柱的同时也保证了足够的灵敏度。

2.2 色谱柱和柱温的选择

实验选择 DB-624 ms 柱, 其膜厚为 $1.4 \text{ } \mu\text{m}$, 长度为 60 m, 化合物与的固定液作用力强、时间长, 可以获得良好的分离度。而选择较高的升温速率, 是为了使 10 种化合物在完全分离的条件下, 缩短运行时间。

2.3 顶空进样器的条件的优化

在不同平衡温度和不同平衡时间的条件下, 对浓度为 0.001 mg/m^2 标准溶液进行实验, 结果显示平衡时间设为 30 min 时, 在 60、70、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的平衡温度下, 随着温度升高, 各化合物响应值相应提高; 而平衡时间在 15、20、30、40 min 时, 温度设为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 每种化合物响应值基本不变, 最终确定平衡温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 平衡时间设为 30 min, 符合国家标准中规定, 在此条件下, 可获得分析所需的灵敏度和线性校准范围。样品瓶压力设为 10 psi, 比单独加热产生的压力略高, 这样可使稀释程度最小化。进样后吹扫流量

的选择, 最大限度的把残留在管路中的溶剂清除干净, 避免样品间交叉污染。

2.4 质谱检测

10 种残留溶剂的选取是依照毒性或生产中使用率, 并参考 ASTM F1884-04、EN 13628-1-2002 和 GB/T 10004-2008 方法建立了 SIM 采集表。实验先采用全扫描模式对标样进行采集, 得到化合物的质谱图, 为排除化合物之间相同碎片离子的干扰, 降低判断难度为目的, 确定每个化合物选择 4 个离子, 保证定性准确, 并且分成 7 个扫描时间段, 使每一个组别中包含尽可能少的化合物。见表 1。

2.5 精密度

把浓度为 0.001 mg/m² 和 0.01 mg/m² 的标准溶液

分别平行进样分析 7 次, 得到各化合物的精密度范围在 0.59%~8.29%。结果见表 2。

2.6 线性范围和定量限

把浓度为 5.0 mg/mL 10 种化合物的标准溶液分别稀释成 0.1、0.05、0.01、0.005、0.001 mg/mL 的系列标准溶液。向 20 mL 顶空瓶中加入 10 μL 系列标准溶液, 得到相当样品浓度为 0.1, 0.05, 0.01, 0.005, 0.001 mg/m² 的系列溶液, 经实验分析, 结果表明浓度为 0.001~0.1 mg/m² 内线性良好。相关系数 r^2 均大于 0.9999。考虑到各化合物的残留限量要求, 选择 0.001 mg/m² 作为方法定量限, 已低于最严格限量的苯类溶剂的 10 倍, 可满足检测要求。结果见表 3, 标准色谱图见图 1。

表 1 10 种溶剂的定量和定性离子

Table 1 Quantitative and qualitative ions of 10 kinds of solvent

化合物名称	CAS 号	目标离子	特征离子 Q1	特征离子 Q2	特征离子 Q3	驻留时间(ms)	SIM 组别
异丙醇	67-63-0	45(100)	43(19)	27(7)	29(7)	50	1
乙酸乙酯	141-78-6	43(100)	61(17)	45(15)	29(13)	50	2
苯	71-43-2	78(100)	77(22)	51(13)	52(12)	50	3
乙酸丙酯	109-60-4	61(100)	43(271)	73(58)	42(30)	50	4
甲苯	108-88-3	91(100)	92(60)	65(10)	39(7)	50	5
乙酸丁酯	123-86-4	43(100)	56(51)	73(24)	41(18)	50	6
乙苯	100-41-4	77(100)	91(34)	105(8)	106(5)	50	7
间、对二甲苯	1330-20-7	77(100)	91(54)	105(23)	106(12)	50	7
邻二甲苯	1330-20-7	77(100)	91(54)	105(23)	106(12)	50	7

表 2 不同浓度标准溶液的精密度

Table 2 The precision of the standard solution of different concentrations

化合物名称	浓度(mg/m ²)	RSD%	浓度(mg/m ²)	RSD%
异丙醇	0.001	8.29	0.010	1.40
乙酸乙酯	0.001	2.08	0.010	1.50
苯	0.001	0.59	0.010	1.47
乙酸丙酯	0.001	1.58	0.010	1.32
甲苯	0.001	0.88	0.010	1.41
乙酸丁酯	0.001	2.75	0.010	2.03
乙苯	0.001	1.08	0.010	1.23
间、对二甲苯	0.001	1.52	0.010	1.10
邻二甲苯	0.001	1.52	0.010	1.89

表3 线性方程、相关系数和定量限
Table 3 Linear equation, correlation coefficient and the limit of quantification

被测组分	线性方程	相关系数	线性范围(mg/m ²)	定量限(mg/m ²)
异丙醇	$Y=9286X-4077$	0.9999	0.001~0.100	0.001
乙酸乙酯	$Y=11116X+13715$	1.0000	0.001~0.100	0.001
苯	$Y=24064X+439$	1.0000	0.001~0.100	0.001
乙酸丙酯	$Y=10828X-4447$	0.9999	0.001~0.100	0.001
甲苯	$Y=26872X-1003$	1.0000	0.001~0.100	0.001
乙酸丁酯	$Y=9555X-5442$	0.9999	0.001~0.100	0.001
乙苯	$Y=37949X-6657$	1.0000	0.001~0.100	0.001
间、对二甲苯	$Y=10824X-2589$	0.9999	0.001~0.100	0.001
邻二甲苯	$Y=3849X-538$	1.0000	0.001~0.100	0.001

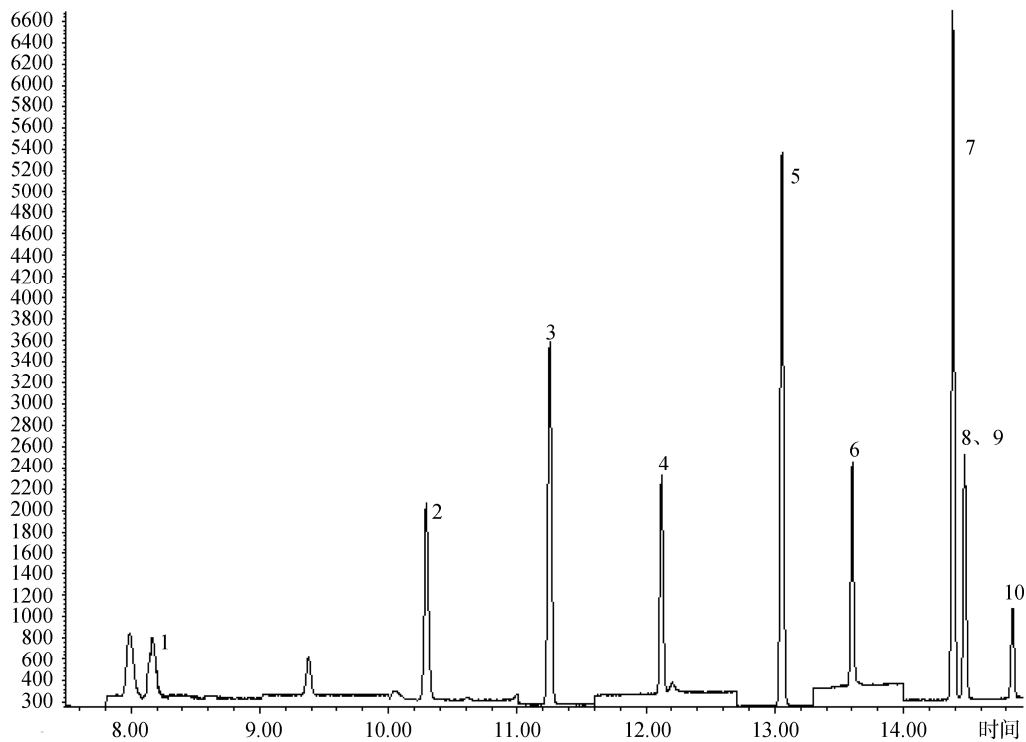


图1 10种挥发性有机溶剂标准溶液的离子流图

Fig.1 The ion chromatogram of 10 kinds of volatile organic solvents standard solution

1: 异丙醇; 2: 乙酸乙酯; 3: 苯; 4: 乙酸丙酯; 5: 甲苯; 6: 乙酸丁酯; 7: 乙苯; 8, 9: 间、对二甲苯; 10: 邻二甲苯.

2.7 回收率及精密度

将食品保鲜袋样品装入顶空瓶, 开盖在 90 °C 烘烤 4 小时, 以尽量使残留溶剂挥发完全, 作为空白样品。分别对 0.001、0.005、0.01 mg/m² 三个浓度进行回收率实验, 每个水平测定 6 次, 实验表明空

白样品残留有部分挥发性溶剂, 数值在 0.02~0.24 μg/m², 低于 0.001 mg/m² 的定量限, 也远低于各化合物的国家限量要求。实验结果扣除空白值后, 回收率和相对标准偏差见表 4, 样品及添加色谱图见图 2。

表 4 10 种目标化合物在不同加标水平下的加标回收率及相对标准偏差($n=6$)
Table 4 Spiked recoveries and RSDs of 10 target compounds spiked in three levels ($n=6$)

添加组分	添加浓度(mg/m^2)	空白值($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	平均回收率/%	精密度/%
异丙醇	0.001~0.01	0	89.0~104.2	2.15~6.32
乙酸乙酯	0.001~0.01	0.23	92.0~106.2	3.72~6.58
苯	0.001~0.01	0.06	88.0~101.4	1.08~5.35
乙酸丙酯	0.001~0.01	0	91.0~99.4	5.42~6.14
甲苯	0.001~0.01	0.04	95.0~100.2	3.55~6.24
乙酸丁酯	0.001~0.01	0	88.0~104.4	4.02~8.02
乙苯	0.001~0.01	0	79.0~98.8	2.05~5.62
间、对二甲苯	0.001~0.01	0.06	81.0~96.3	3.82~6.57
邻二甲苯	0.001~0.01	0.06	83.0~99.4	2.12~6.22

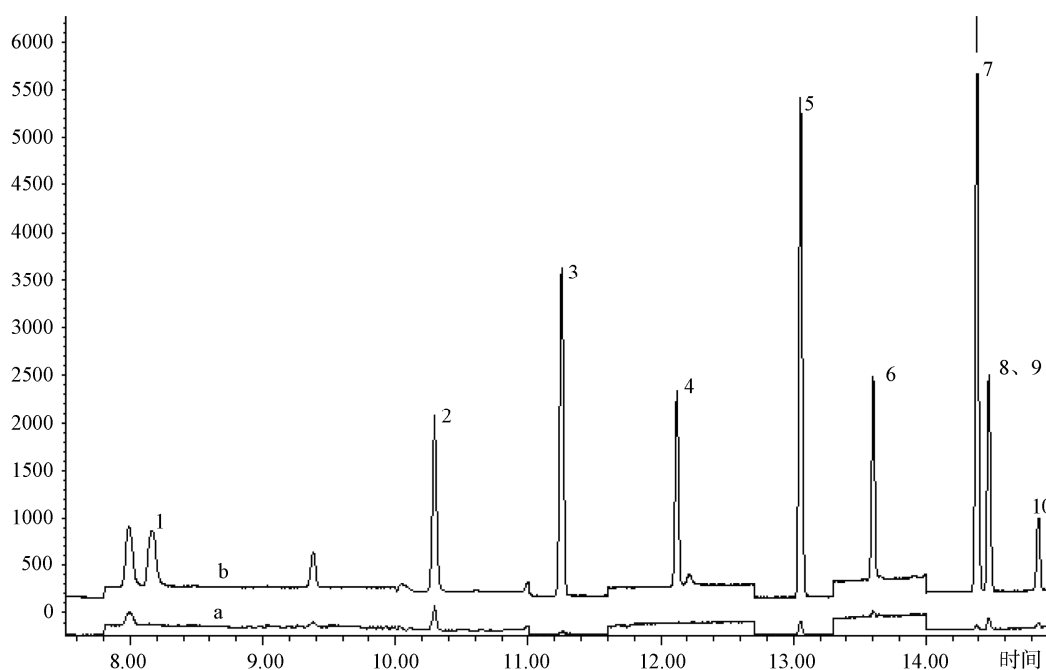


图 2 样品空白和样品添加的离子流叠加图

Fig. 2 The overlapping ion chromatogram of blank sample and spiked test sample

a: 样品空白图; b: 样品添加图

1: 异丙醇; 2: 乙酸乙酯; 3: 苯; 4: 乙酸丙酯; 5: 甲苯; 6: 乙酸丁酯; 7: 乙苯; 8, 9: 间、对二甲苯; 10: 邻二甲苯

2.8 实际样品分析

实验对在方便面调料, 粉丝、海鲜等食品领域所应用的塑料包装袋和塑料包装复合膜进行了检测。结果表明大多数检测结果都满足限量要求, 个别产品仍存在甲苯超过 $0.01 \text{ mg}/\text{m}^2$ 的情况。

3 结论

本研究通过对顶空进样器, 气相色谱以及质谱

参数的优化, 使各化合物浓度在 $0.001 \text{ mg}/\text{m}^2$ 到 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^2$ 范围内线性良好, 最低浓度下的 RSD 小于 10%, 化合物峰形也很好。结果表明采用 SIM 分析方式, 可获得低于国标限值 1 个数量级的定量限, 对有毒挥发性气体的分析鉴定提供了可靠的检测方法。

参考文献

- [1] 戴宏民, 戴佩华. 食品包装材料的迁移规律及预防对策[J]. 包装工程, 2012, 11: 32-36, 40.

- Dai HM, Dai PH. Migration of food packaging materials and its preventive measures [J]. *Packag Eng*, 2012, 11: 32–36, 40.
- [2] 毛希琴, 郑顺利, 于利军, 等. 比较国内外塑料食品包材及溶剂残留管理现状[J]. *包装工程*, 2008, 29(3): 42–46.
Mao XQ, Zheng SL, Yu LJ, *et al.* Comparative study of management system of plastic food–packaging materials world wide [J]. *Pack Eng*, 2008, 29(3): 42–46.
- [3] 李东立, 张敬勇, 许文才, 等. 软包装材料微观结构与溶剂残留研究[J]. *包装工程*, 2013, 34(7): 1–6.
Li DL, Zhang JY, Xu WC, *et al.* Research on microstructure and solvent residue of flexible packaging material [J]. *Packag Eng*, 2013, 34(7): 1–6.
- [4] 邵栋梁. 塑料食品包装材料的卫生安全性分析[J]. *包装与食品机械*, 2010, 28(1): 51–58.
Shao DL. Analysis of health and safety of plastic food packaging materials [J]. *Packag Food Mach*, 2010, 28(1): 51–58.
- [5] 周丽. 食品包装安全-溶剂残留及顶空直接进样检测方法[J]. *食品工业*, 2013, 34(1): 184–186.
Zhou L. Safety of food packaging: the solvent residual and the headspace direct injection method [J]. *Food Ind*, 2013, 34(1): 184–186.
- [6] GB/T 10004-2008 包装用塑料复合膜、袋干法复合、挤出复合[S].
GB/T 10004-2008 Plastic laminated films and pouches for packaging Dry lamination and extrusion lamination [S].
- [7] 许华, 张经华, 陈舜琼, 等. 吹扫捕集-GC/MS 法分析食品接触材料中的挥发性有机物[J]. *现代科学仪器*, 2008, (1): 85–86.
Xu H, Zhang JH, Chen SZ, *et al.* Analysis of volatile organic compounds of materials in contact with food by purge & trap-GC/MS technique [J]. *Mod Sci Instrum*, 2008, (1): 85–86.
- [8] 安宏飞, 宋敏, 梁宁. 顶空气相色谱法测定有机废水中多种残留溶剂的含量[J]. *现代化工*, 2012, 32(8): 116–119.
An HF, Song M, Liang N. Determination of residual solvents in organic wastewater by headspace gas chromatography [J]. *Mod Chem Ind*, 2012, 32(8): 116–119.
- [9] 张承明, 徐若飞, 孔维松, 等. 顶空气相色谱法测定卷烟包装材料中的溶剂残留[J]. *理化检验-化学分册*, 2007, 43(5): 397–399.
Zhang CM, Xu RF, Kong WS, *et al.* Determination of residual organic solvents in cigarette packing materials by head–space gas chromatography [J]. *Phy Tes Chem Anal (Part B: Chem Anal)*, 2007, 43(5): 397–399.
- [10] 李伟, 许华, 常宇文, 等. 顶空-气相色谱法同时测定塑料食品包装袋中 11 种有机溶剂残留量[J]. *化学试剂*, 2007, 29(8): 481–482.
Li W, Xu H, Chang YW, *et al.* Determination of 11 kinds of solvent residues in plastic food packing material by headspace gas chromatography [J]. *Chem Reag*, 2007, 29(8): 481–482.
- [11] 陈自力, 王瑾, 陈小珍, 等. 顶空-气相色谱法同时测定食品包装复合膜中 13 种有机溶剂残留[J]. *理化检验: 化学分册*, 2010, 46(8): 911–913, 916.
Chen ZL, Wang J, Chen XZ, *et al.* Simultaneous determination of 13 residual organic solvents in compound plastic film for food packaging by head–space gas chromatography [J]. *Phys Tes Chem Anal (Part B: Chem Anal)*, 2010, 46(8): 911–913, 916.
- [12] 徐春祥, 杨洋, 高俊伟. 食品包装复合膜中 15 种溶剂残留的同时测定方法[J]. *食品科学*, 2008, 29(9): 496–498.
Xu CX, Yang Y, Gao JW. Simultaneous determination of 15 kinds of residual organic solvents in laminated films used for food packages by head–space gas chromatography [J]. *Food Sci*, 2008, 29(9): 496–498.
- [13] 陈艳彬, 周围. 顶空-气相色谱法测定塑料食品包装袋中 6 种苯系物残留量[J]. *食品科技*, 2008, 33(12): 298–300.
Chen YB, Zhou W. Determination of 6 kinds of benzene substances in plastic food packing material by headspace–gas chromatography [J]. *Food Sci Tech*, 2008, 33(12): 298–300.
- [14] 魏琳琳. 顶空-气相色谱法测定食品用复合塑料包装袋中 23 种有机溶剂残留量[J]. *质量技术监督研究*, 2012, 19(1): 21–23.
Wei LL. Determination of 23 kinds of solvent residues in plastic food packing material by headspace gas chromatography [J]. *Qual Tech Supervis Res*, 2012, 19(1): 21–23.
- [15] 谢利, 于江任, 鹏刚, 等. 顶空/气相色谱-质谱法分析方便面印刷包装材料中挥发性有机物[J]. *分析化学研究报告*, 2011, 9(39): 1368–1372.
Xie L, Yu JR, Peng G, *et al.* Analysis of volatile organic compounds in printing and plastic packaging materials of instant noodles by headspace gas chromatography–mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2011, 9(39): 1368–1372.
- [16] 于江, 马庭瑞. HS-GC/MS 法检测食品塑料包装中的挥发性有机物[J]. *包装工程*, 2009, 06: 30–31.
Yu J, Ma TR. Determination of VOCs in the plastic food package by HS–GC/MS [J]. *Pack Eng*, 2009, 06: 30–31.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



刘宝圣, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: liubs2013@163.com