

顶空-气相色谱-质谱联用法同时测定食品包装纸中的环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯丙烷和二氧六环

陆伟, 朱友, 别振英, 蔚亦沛, 罗旭, 纪立顺*

(中国烟草总公司山东省公司, 济南 250098)

摘要: **目的** 建立顶空-气相色谱-质谱联用法同时测定食品包装纸中环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯丙烷和二氧六环残留量的分析方法。**方法** 通过实验优化影响测定方法的主要因素, 确定平衡温度、平衡时间和色谱条件。**结果** 4种分析物的标准工作曲线线性相关系数均大于0.999, 方法定量限分别为0.46、0.45、0.83和1.56 $\mu\text{g/g}$, 回收率为94.3%~106.7%, 精密度(RSD)为0.7%~5.5% ($n=3$)。 **结论** 本方法操作简便、分析速度快、结果准确, 适用于食品包装纸中环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯丙烷和二氧六环残留量的同时检测。

关键词: 顶空-气相色谱-质谱联用法; 食品包装纸; 环氧乙烷; 环氧丙烷; 环氧氯丙烷; 二氧六环

Simultaneous determination of ethylene oxide, propylene oxide, epichlorohydrin, and dioxane in food packaging papers by headspace gas chromatography-mass spectrography

LU Wei, ZHU You, BIE Zhen-Ying, WEI Yi-Pei, LUO Xu, JI Li-Shun*

(China National Tobacco Corporation Shandong Branch, Jinan 250098, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of ethylene oxide, propylene oxide, epichlorohydrin, and dioxane in food packaging papers by headspace gas chromatography-mass spectrography.

Methods The main factors influencing the determination, including equilibrium temperature, equilibrium time and chromatographic conditions were optimized. **Results** The calibration curves for 4 kinds of analytes were linear with correlation coefficients all over 0.999. The limits of quantitation of the method were 0.46, 0.45, 0.83 and 1.56 $\mu\text{g/g}$, respectively. The recoveries ranged from 94.3% to 106.7 with relative standard deviations ($n=3$) in the range of 0.7% to 5.5%. **Conclusion** The proposed method is simple, rapid and accurate, and is suitable for the simultaneous determination of ethylene oxide, propylene oxide, epichlorohydrin, and dioxane in food packing paper.

KEY WORDS: headspace gas chromatography-mass spectrography; food packaging papers; ethylene oxide; propylene oxide; epichlorohydrin; dioxane

1 引言

聚乙烯醚^[1]、烷基聚乙二醇醚^[2,3]及烷基酚聚乙二醇醚^[4]等是制浆造纸过程中常用的分散剂、絮凝剂、消泡剂,

在酸性条件下会产生游离的环氧乙烷、环氧丙烷单体残留物, 它们对粘膜和皮肤具有刺激性, 可损伤眼角膜, 引起呼吸系统疼痛、皮肤灼伤和肿胀, 甚至组织坏死。另外, 一些造纸助剂如湿强剂^[5,6]、施胶剂^[7,8]、助留剂^[9,10]多是由环

*通讯作者: 纪立顺, 硕士, 高级工程师, 主要从事烟草及烟草制品检测。E-mail: jls1280@163.com

*Corresponding author: JI Li-Shun, Senior Engineer, China National Tobacco Corporation Shandong Branch, No. 1067 North Long-ao Road, High & Tech Zone, Jinan 250098, China. E-mail: jls1280@163.com

环氧氯丙烷制备的环氧树脂, 也会引入环氧氯丙烷残留, 它对皮肤和粘膜有强烈的刺激作用及致敏作用。二氧化六环常用于乳化剂、去垢剂^[11]。在一定的酸性条件下, 环氧乙烷可以转化为二氧化六环。这 4 种化合物均是挥发性强、沸点低的污染物, 分别被国际癌症研究机构(IARC)定义为人体致癌物质(1 类)、可能的人体致癌物质(2B 类)、可能的人体致癌物质(2A 类)和可能致癌物(2B 类)^[12]。欧盟《关于食品接触材料有害物质迁移限量的法律规定》(EU Regulation No. 10/2011)规定了食品接触材料中环氧乙烷、环氧丙烷和环氧氯丙烷的限量均为 1 mg/kg^[13]。因此, 开展食品包装纸中相关成分检测方法研究, 对于保障消费者健康安全具有重要意义。

目前, 上述 4 种化合物的测定方法有气相色谱法^[14]、顶空-气相色谱法^[15]、顶空-气相色谱-质谱法^[16]、吹扫捕集-气相色谱-质谱法^[17]和固相微萃取-气相色谱-质谱法^[18]。这些方法多是针对其中一种或两种目标物, 存在一定限制。本研究建立快速准确地同时测定食品包装纸中残留的环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯丙烷和二氧化六环的方法, 可用于食品包装纸产品质量的快速批量监测。

2 材料与方 法

2.1 试剂和仪器

标准品: 环氧乙烷(99.5%, 10000 mg/L, 上海安谱科技有限公司); 环氧丙烷(99.9%)、环氧氯丙烷(99.5%)和二氧化六环(99.9%)均购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH。

甲醇(色谱纯, 德国 Merck 公司), 实验用超纯水(电阻率 18.2 M·cm, 美国 Millipore 公司)。

电子天平(感量 0.1 mg, 瑞士 Mettler-Toledo); 7694E 顶空进样器(美国 Agilent 公司); 7890A-7953C 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司); 20 mL 顶空瓶(美国 Agilent 公司)。

2.2 实验方法

用不锈钢剪刀分别将食品包装纸样品剪成碎片, 准确称取 1.00 g 纸样, 置于 20 mL 顶空进样瓶中, 进行顶空-气相色谱-质谱法(headspace gas chromatography-mass spectrography, HS-GC-MS)分析。

顶空条件: 炉温: 80 °C, 样品环温度: 160 °C, 传输线温度: 180 °C; 样品瓶平衡时间: 20 min, 样品瓶加压压力: 138 kPa, 加压时间: 0.2 min, 充气时间: 0.2 min, 样品环平衡时间: 0.05 min, 进样时间: 1 min。

气相色谱条件: 色谱柱: Pora PLOT Q(50 m × 0.53 mm, 10 μm); 进样口温度: 180 °C; 载气: 氦气; 恒流模式, 流速: 2 mL/min, 分流比: 10:1; 程序升温: 初始温度 50 °C, 以 10 °C/min 升至 160 °C 保持 5 min, 2 °C/min 升至 200 °C, 保持 5 min。

质谱条件: 离子源: EI; 电离能: 70 eV; 离子源温度: 230 °C, 四级杆温度: 150 °C; 接口温度: 230 °C; 扫描离子监测模式。

3 结果与讨论

3.1 分析条件的选择

3.1.1 色谱柱条件

分别考察了 4 种化合物标准品在 DB-Waxetr(60 m×0.25 mm, 0.25 μm)、DB-624(60 m×0.25 mm, 1.4 μm)和 PoraPLOT Q(50 m×0.32 mm, 10 μm)3 种色谱柱上的分离效果。结果表明, 4 种物质在 PoraPLOT Q 色谱柱上可以获得较好的峰形和分离度, 且可以有效排除空气峰和标准品中少量甲醇的干扰, 故色谱柱选取 PoraPLOT Q(50 m×0.32 mm, 10 μm)。4 种目标化合物的保留时间和扫描离子监测参数如表 1 所示。

表 1 分析物保留时间和扫描离子监测参数
Table 1 Retention time and SIM parameters

分析物	保留时间(min)	定量离子(<i>m/z</i>)	定性离子(<i>m/z</i>)
环氧乙烷	10.88	44	29
环氧丙烷	14.67	58	43
环氧氯丙烷	30.03	57	44
二氧化六环	30.63	88	58

3.1.2 顶空条件的选择

本方法以纯水为基体, 分别考察了顶空瓶平衡温度为 60、70、80、90 °C 时 4 种物质的响应和精密度。结果表明, 除二氧化六环的响应值随着温度的升高而升高外, 其他 3 种物质在 80 °C 平衡时可获得最优效果。结合纸张挥发性化合物检测方法^[19], 本方法选定顶空瓶平衡温度为 80 °C。为确定最佳平衡时间, 使用同一浓度的混合标准溶液分别考察了不同平衡时间(5、10、15、20、30 min)对峰面积的影响。当平衡时间为 10 min 时, 环氧乙烷、环氧丙烷和环氧氯丙烷已达到最优条件。当平衡时间大于 15 min 时, 4 种物质的峰面积均趋于稳定。考虑到重复测定峰面积标准偏差的变化, 确定本方法样品的平衡时间为 20 min。

3.2 校准曲线和检出限

分别准确称取一定量的环氧丙烷、环氧氯丙烷和二氧化六环标准品于 50 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 得到其标准储备溶液。分别准确移取一定量的环氧乙烷标准品、环氧丙烷、环氧氯丙烷和二氧化六环标准储备溶液于 50 mL 容量瓶中, 用纯水定容至刻度, 得到浓度分别为 100、110、219.4、411.8 mg/L 的混合标准储备溶液, 置于 4 °C 冰箱中保存, 备用。分别移取 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mL 于 10 mL

容量瓶中,用纯水定容至刻度,得到系列工作标准溶液。以目标物质量(μg)为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。所得环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯丙烷和二氧化六环线性相关系数 R^2 分别为 0.9998, 0.997、0.9994 和 1.0000。检出限和定量限分别按照最低浓度工作标准溶液 11 次测定标准差的 3 倍和 10 倍计算,见表 2。

3.3 精密度、回收试验和实际样品分析

随机选取一种未检出 4 种分析物的食品包装纸为基质材料,并添加一定浓度的混合标准溶液进行精密度试验和

回收率测定。重复测定 6 次进行计算,结果见表 3。回收率实验按照 50%、100%和 200%分别添加低、中、高浓度级别标准工作溶液,结果见表 4。精密度和回收试验结果表明,该方法回收率较高,系统误差较小,试验结果符合定量分析要求。实际样品分析选取常见的食品包装纸进行检测。在全部 15 个样品(其中,1[#]~3[#]为糖果包装纸,4[#]~5[#]为巧克力包装纸,6[#]~8[#]为蛋糕包装纸,9[#]~10[#]为奶制品包装纸,11[#]~13[#]为卷烟小盒包装纸,14[#]~15[#]为烟用接装纸)均未检出 4 种目标成分。

表 2 4 种分析物的线性曲线方程、相关系数和检测限、定量限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection, and limits of quantitation of the 4 kinds of analytes

分析物	回归方程	相关系数	检出限(μg)	定量限($\mu\text{g/g}$)
环氧乙烷	$Y=16697X+8131.8$	0.9998	0.14	0.46
环氧丙烷	$Y=17372X+11012$	0.9997	0.14	0.45
环氧氯丙烷	$Y=5499.6X+10748$	0.9994	0.25	0.83
二氧化六环	$Y=5567.1X+1502.4$	1.0000	0.47	1.56

表 3 精密度试验结果($n=6$)

Table 3 Results of precision ($n=6$)

分析物	含量($\mu\text{g/g}$)	相对偏差(%)
环氧乙烷	9.449 \pm 0.212	2.2
环氧丙烷	19.074 \pm 0.426	2.2
环氧氯丙烷	25.584 \pm 0.587	2.3
二氧化六环	43.423 \pm 0.616	1.4

表 4 回收率试验结果($n=3$)

Table 4 Results of recoveries ($n=3$)

化合物	本底值($\mu\text{g/g}$)	添加量($\mu\text{g/g}$)	测得值($\mu\text{g/g}$)	回收率(%)	RSD(%)
环氧乙烷	9.449	5.000	14.366 \pm 0.242	98.3	4.9
		10.000	19.256 \pm 0.396	98.1	2.1
		20.000	28.795 \pm 0.311	96.7	1.6
环氧丙烷	19.074	5.500	24.260 \pm 0.286	94.3	5.5
		11.000	29.658 \pm 0.396	96.2	3.7
		22.000	40.137 \pm 0.647	95.7	3.1
环氧氯丙烷	25.584	10.950	36.276 \pm 0.432	97.6	4.0
		21.900	46.812 \pm 1.074	96.9	5.1
		43.800	67.216 \pm 0.418	95.1	1.0
二氧化六环	43.243	20.590	64.339 \pm 0.503	102.6	2.4
		41.180	85.946 \pm 0.281	103.7	0.7
		82.360	130.658 \pm 1.533	106.1	1.8

4 结 论

本研究建立了顶空-气相色谱-质谱联用法同时测定食品包装纸中的环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯丙烷和二氧化六环残留量的分析方法。经实际样品分析验证, 本方法操作简单、分析速度快、结果准确。环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯丙烷和二氧化六环 4 种分析物的线性范围满足监测要求, R^2 大于 0.999, 定量限分别为 0.46、0.45、0.83、1.56 $\mu\text{g/g}$, 回收率为 94.3%~106.7, RSD 小于 6%, 适用于食品包装纸中 4 种分析物残留量的测定。

参考文献

- [1] 宋兆萍. PEO 的性质及其在造纸中的应用[C]. 全国造纸化学品开发应用技术研讨会论文集, 2008.
Song ZP. The properties and application of PEO in paper-making [C]. The papermaking chemicals conference on development and application technology, 2008.
- [2] 李全朋, 赵传山. 聚乙二醇及其衍生物在制浆造纸中的应用[J]. 江苏造纸, 2009, (2): 32-34.
Li QP, Zhao CS. The application of polyethylene glycol and its derivatives in pulping and paper-making [J]. Jiangsu Paper, 2009, (2): 32-34.
- [3] 邓强. 一种用于造纸的湿强剂及其制备方法: 中国, CN103866639A [P]. 2014.
Deng Q. A wet-strengthening agent used in papermaking and its preparation method: China, CN103866639A [P]. 2014.
- [4] 殷邗清. 一种造纸用有机硅消泡剂的生产方法: 中国, CN102162204A [P]. 2011.
Yin HQ. A manufacturing method for an organic silicon defoamer for paper making: China, CN102162204A [P]. 2011.
- [5] 梁江海. 聚酰胺聚胺环氧氯丙烷造纸湿强剂的合成[J]. 造纸化学品, 2002, 14(2): 29-30.
Liang JH. Synthesis of polyamide-epichlorohydrin wet-strengthening agent [J]. Paper Chem, 2002, 14(2): 29-30.
- [6] 张国运, 杨秀芳, 肖翼. 聚酰胺多胺环氧氯丙烷树脂的改性与应用[J]. 西南造纸, 2006, 35(4): 22-23.
Zhang GY, Yang XF, Xiao Y. Modification and application of polyamide polyamine resin [J]. Southwest Pulp Paper, 2006, 35(4): 22-23.
- [7] 马叶红, 戴红旗, 万丽, 等. 脂肪酰胺施胶剂的合成及应用[J]. 造纸化学品, 2010, 22(z1): 36-41.
Ma YH, Dai HQ, Wan L, *et al.* Synthesis and application of fatty amide sizing agent [J]. Paper Chem, 2010, 22(z1): 36-41.
- [8] 张光华, 李慧, 李俊国, 等. 松香改性聚酰胺环氧氯丙烷树脂制备及对表面施胶性能的影响[J]. 中国造纸学报, 2007, 22(02): 55-58.
Zhang GH, Li H, Li JG, *et al.* Preparation of polyamide epichlorohydrin resin modified by rosin and application in paper surface sizing [J]. Trans China Pulp Paper, 2007, 22(02): 55-58.
- [9] 刘国俊, 张光华, 解攀. 助留剂对阳离子分散松香施胶剂施胶效果的影响[J]. 造纸化学品, 2008, 20(6): 15-18.
Liu GJ, Zhang GH, Xie P. Effect of retention aid on sizing performance of cationic dispersed rosin size [J]. Paper Chem, 2008, 20(6): 15-18.
- [10] 沈静, 刘温霞, 苏文强. 自留着型阳离子微粒乳化中性分散松香胶的研究[J]. 中国造纸, 2006, 25(04): 12-16.
Shen J, Liu WX, Su WQ. Development an application of microparticle emulsified neutral cationic dispersed rosin size with self-retention property [J]. China Pulp Paper, 2006, 25(04): 12-16.
- [11] 王玉飞, 施家威, 王立, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定生活饮用水中痕量 1,4-二氧化六环[J]. 色谱, 2015, 33(04): 441-445.
Wang YF, Shi JW, Wang L, *et al.* Analysis of 1,4-dioxane in drinking water by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2015, 33(04): 441-445.
- [12] International Agency for Research on Cancer. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1-116, In IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans [EB/OL]. http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php. International Agency for Research on Cancer, 2016-07-25.
- [13] European Commission. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [J]. Off J Eur Comm, 2011, 50, 1-89.
- [14] 蔡东倩, 顾海东. 气相色谱法测定环境空气中 1,2-环氧丙烷[J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(04): 31-32.
Cai DQ, Gu HD. Determination of 1,2-epoxypropane in ambient air using gas chromatography [J]. Admin Tech Environ Monit, 2001, 13(04): 31-32.
- [15] 王燕, 许雄飞, 丁庆云. 气相色谱法测定水中环氧氯丙烷的方法比较研究[J]. 中国环境监测, 2010, 26(05): 27-28.
Wang Y, Xu XF, Ding QY. Comparison of determining epichlorohydrin in the waters by gas chromatography [J]. Environ Monit China, 2010, 26(05): 27-28.
- [16] 王琪慧, 李铭, 詹雪芳. 顶空气相色谱-质谱联用法测定清洁类化妆品中的环氧丙烷[J]. 日用化学工业, 2016, 46(01): 58-60.
Wang QH, Li M, Zhan XF. Determination of propylene oxide in cleaning cosmetics by HS-GC/MS [J]. China Surf Deter Cosm, 2016, 46(01): 58-60.
- [17] 余涛, 谭倩, 陈秀杰. 吹扫捕集-气相色谱质谱联用法测定医疗用品中环氧乙烷残留量 [J]. 中国消毒学杂志, 2014, 31(10): 1047-1049.
Yu T, Tan Q, Chen XJ. Determination of ethylene oxide residues in medical supplies by purge-trap GC-MS [J]. Chin J Disinf, 2014, 31(10): 1047-1049.
- [18] 刘跃坤, 张特. 固相萃取-气相色谱-质谱联用检测生活饮用水中环氧氯丙烷的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(01): 38-40.
Liu YK, Zhang T. Study on the method of detecting epichlorohydrin in drinking water with solid phase extraction- gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2016, 26(01): 38-40.
- [19] YC/T 207-2014 烟用纸张中溶剂残留的测定顶空-气相色谱/质谱联用法[S].
YC/T 207-2014 Determination of solvent residuals on papers for cigarette headspace-gas chromatography/mass spectrometry [S].

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介

陆 伟, 工程师, 主要从事烟草及烟草制品检测。
E-mail: luv1981@163.com

纪立顺, 硕士, 高级工程师, 主要从事烟草及烟草制品检测。
E-mail: jls1280@163.com

“功能性食品微生物”专题征稿函

随着经济的发展和人们生活水平的不断提高, 人们对食品的要求已从单纯的温饱转向了“功能、营养和健康”的新要求; 膳食结构和组成是影响健康和疾病发生的重要因素, 在人们多年以来追求中医、西医或中西医结合预防和治疗疾病模式外, 渐渐转“医补”为“食疗”, 期望利用食品的功能性达到促进健康和干预疾病的目的。因此, 以功能性食品微生物为核心的功能性食品如益生菌、微生物源 PUFA、红曲等已逐渐深入人心, 这也推动了功能性食品微生物资源开发与应用的发展。在 21 世纪生物技术大发展的时代背景下, 利用食品微生物的特定功能性质, 开发系列健康的功能食品成为重要的发展趋势。目前, 以功能性微生物为核心的技术与产品已广泛用于食品、保健品、医药和饲料行业, 应用前景十分广阔。

功能性食品微生物是一类通过菌体细胞或代谢产物能够赋予食品具有特定功能性质、或者显著改进和优化食品制造工艺的微生物。鉴于此, 本刊特别策划了“功能性食品微生物”专题, 由江南大学食品学院的陈卫教授担任专题主编, 围绕(1)功能性食品微生物的资源发掘、高效筛选、分离鉴定, (2)功能性食品微生物的生物性质、功能机理与作用机制, (3)基于功能性食品微生物的食品生物加工与制造的基础和应用研究, (4)功能性食品微生物的评价与优化等进行论述, 预计 2017 年 1 月见刊。

本刊主编吴永宁研究员及专题主编陈卫教授特邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在 2016 年 11 月 30 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsqq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部