

# 顶空气相色谱法测定食品包装复合膜中挥发性有机物

许涵秋\*

(龙岩市产品质量检验所, 龙岩 364000)

**摘要:** **目的** 建立1种利用岛津GC-2010 plus气相色谱仪及Equity-1色谱柱用于食品包装复合膜中常见15种挥发性有机物(苯类、酯类、酮类、醇类等)含量的顶空-气相色谱检测方法, 为有效检测挥发性有机物提供参考。**方法** 采用顶空-气相色谱法, 选用Equity-1(30m×0.53mm×5.0μm)的毛细管色谱柱进行各挥发性有机物的分离测定。**结果** 所建立的方法分离效果理想, 该法在含量0.01~1.00 mg/m<sup>2</sup>线性关系良好, 15种挥发性有机物的线性相关系数均大于0.999(除了邻二甲苯为0.998外), 加标回收率为82%~111%, 相对标准偏差(n=5)为2.9%~7.1%, 检出限均达到10<sup>-3</sup>数量级。**结论** 所建立的岛津色谱仪方法能够满足实际分析的要求。

**关键词:** 食品包装; 挥发性有机物; 顶空; 气相色谱

## Determination of residual organic solvents in laminated films used for food packages by HS-GC

XU Han-Qiu\*

(Inspection of Products Quality of Longyan City, Longyan 364000, China)

**ABSTRACT: Objective** To determine 15 residual organic solvents in laminated films used for food packages by SHIMADZU Gas Chromatography and Equity-1 capillary column. **Methods** All the 15 organic residues are separated and determined with Equity-1 capillary chromatographic column(30m×0.53mm×5.0μm) by Head-Space-Gas Chromatography(HS-GC). **Results** All the 15 organic residues were separated well (without m-xylene and p-xylene), the standard curves were linear in the range of 0.01-1.00 mg/m<sup>2</sup>,  $r > 0.999$ (except o-xylene), the recoveries were 82%~111% with Relative Standard Deviation (RSD)(n=5) in the range from 2.9% to 7.1%, and detection limits ( $S/N=3$ ) reaching the level of 10<sup>-3</sup>. **Conclusion** The method by Shimadzu GC chromatograph can meet the needs of practical analysis.

**KEY WORDS:** food package; volatile organic compounds (VOCs); headspace; gas chromatography

### 1 引言

随着食品科技和包装工业的迅速发展, 许多新型的包装材料和包装形式不断出现, 这给人们的生活带来很大的便利, 同时也对食品带来不安全因素,

对于食品安全有着双重意义<sup>[1]</sup>。塑料复合膜材料由于将各层薄膜复合在一起, 具防潮、防气、防光、耐热、耐油、热封性好等优良性质, 成为比较理想的食品塑料软包装材料。包装材料与食品的接触过程中, 材料中的残留溶剂会向食品迁移, 影响食品安全, 故需对

\*通讯作者: 许涵秋, 中级质量工程师, 主要研究方向为食品分析与方法开发。E-mail: rachelogo@163.com

\*Corresponding author: XU Han-Qiu, Engineer, Inspection of Products Quality of Longyan City, Longyan 364000, China. E-mail: rachelogo@163.com

其进行监测<sup>[2]</sup>。

复合包装膜材料中残留溶剂主要来源于生产、印刷过程中使用的油墨和黏合剂<sup>[3]</sup>,可能残留的挥发性有机物主要包括苯类溶剂(苯、甲苯、二甲苯等)和其他溶剂(异丙醇、丙酮、丁酮等)<sup>[4]</sup>。国家标准 GB/T 10004-2008《包装用塑料复合膜、袋干法复合、挤出复合》<sup>[5]</sup>对溶剂残留限量作出了强制性规定:溶剂残留总量 $\leq 5.0\text{mg}/\text{m}^2$ ,其中苯类溶剂不得检出。但是关于复合膜材料中溶剂残留的检测方法,目前我国国家标准尚无<sup>[6]</sup>,这使得国家对复合膜材料的质量监管缺乏标准规范的技术手段支持<sup>[2]</sup>。

有关顶空气相色谱法分析挥发性有机物组分已有报道<sup>[7-13]</sup>,也有文献采用吹扫捕集<sup>[14]</sup>、固相微萃取<sup>[15]</sup>等前处理技术结合气相色谱或气质联用仪检测<sup>[4]</sup>食品包装材料中的有机挥发物。

本研究采用顶空-气相色谱联用方法,可以同时测定食品包装复合膜中常见 15 种挥发性有机物(苯类、酯类、酮类、醇类等),保留时间短,选择 22 mL 的顶空瓶,灵敏度更高,检测下线更低,在低线性范围内( $0.01\sim 1.00\text{mg}/\text{m}^2$ )线性关系良好、回收率较好、定量准确、重现性好。由于实际样品的挥发性有机物含量一般较低,因而对实际检测更加实用。

本研究旨在提供 1 种基于岛津 GC-2010 plus 气相色谱仪及 Equity-1 色谱柱对挥发性有机物进行测定的详细的顶空-气相色谱联用方法,对实际检测提供 1 种可能。

## 2 材料与方法

### 2.1 试剂与仪器

苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、丙酮、丁酮、甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇、N-N 二甲基乙酰胺(DMA)均为色谱纯,纯度 $\geq 99.5\%$ 。

日本 Shimadzu GC-2010 plus 型气相色谱仪,配有氢火焰离子化检验器(FID:hydrogenflameionizationdetector);美国 Perkin Elmer TurboMatrix40 型顶空进样器,Perkin Elmer 专用 22 mL 顶空进样瓶(带聚四氟乙烯硅橡胶塞)。

### 2.2 实验条件

顶空条件:顶空瓶加热温度  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,传输线温度  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ,进样温度  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ,样品预热平衡时间 30 min,

顶空加压时间 2.0 min,进样时间 0.04 min。

色谱条件:色谱柱 Equity-1( $30\text{ m}\times 0.53\text{ mm}\times 5.0\text{ }\mu\text{m}$ ),载气为高纯氮气,流速  $2.0\text{ mL}/\text{min}$ (恒定),进样口温度  $220\text{ }^\circ\text{C}$ ,检测器温度  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ,进样量 1 mL,分流进样,分流比 10:1。柱温:初始  $40\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 5 min,以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度升温至  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ,再以  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度升温至  $220\text{ }^\circ\text{C}$ ,保持 5 min。

### 2.3 标准曲线绘制

准确称取苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、丙酮、丁酮、甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇各 0.4 g,混合后加入 N-N 二甲基乙酰胺(DMA: N,N-dimethylacetamide)定容至 50 mL,摇匀后,作为标准储备液。再依次用 N-N 二甲基乙酰胺(DMA)稀释成 0.800、0.160、0.080、0.016 mg/mL 系列标准使用液,迅速放入冰箱保存。分别加入不同浓度标准溶液各  $10\text{ }\mu\text{L}$ ,于含有经  $70\text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤的  $0.01\text{ m}^2$ 试样薄膜作底物的顶空瓶中,密封后按本文中“2.2”的分析条件进行测定。以溶剂含量为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

### 2.4 样品处理方法

精确裁取面积为  $0.01\text{ m}^2$ 的样品,迅速裁成  $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的碎片放入顶空瓶中,密封后按本文中“2.2”的分析条件进行测定。

## 3 结果与分析

### 3.1 标准溶液色谱图

15 种挥发性有机物得到了较理想的分离,详见图 1。

### 3.2 标准曲线

分别将  $10\text{ }\mu\text{L}$ 的 0.800、0.160、0.080、0.016 mg/mL 的 4 种浓度混合标准溶液加入到含有经  $70\text{ }^\circ\text{C}$ 烘烤的  $0.01\text{ m}^2$ 试样薄膜作底物的顶空瓶中,密封后按选定条件进样分析,以峰面积对有机物的质量作图,利用最小二乘法进行线性拟合,得出相应的回归方程及其相关系数,同时测定检出限,结果见表 1。

由标准曲线相关系数及检出限可知,本方法的线性关系较好,相关系数均大于 0.999(除了邻二甲苯为 0.998 外),检出限均达到  $10^{-3}$ 数量级,远低于规定限量,满足实际分析的要求。

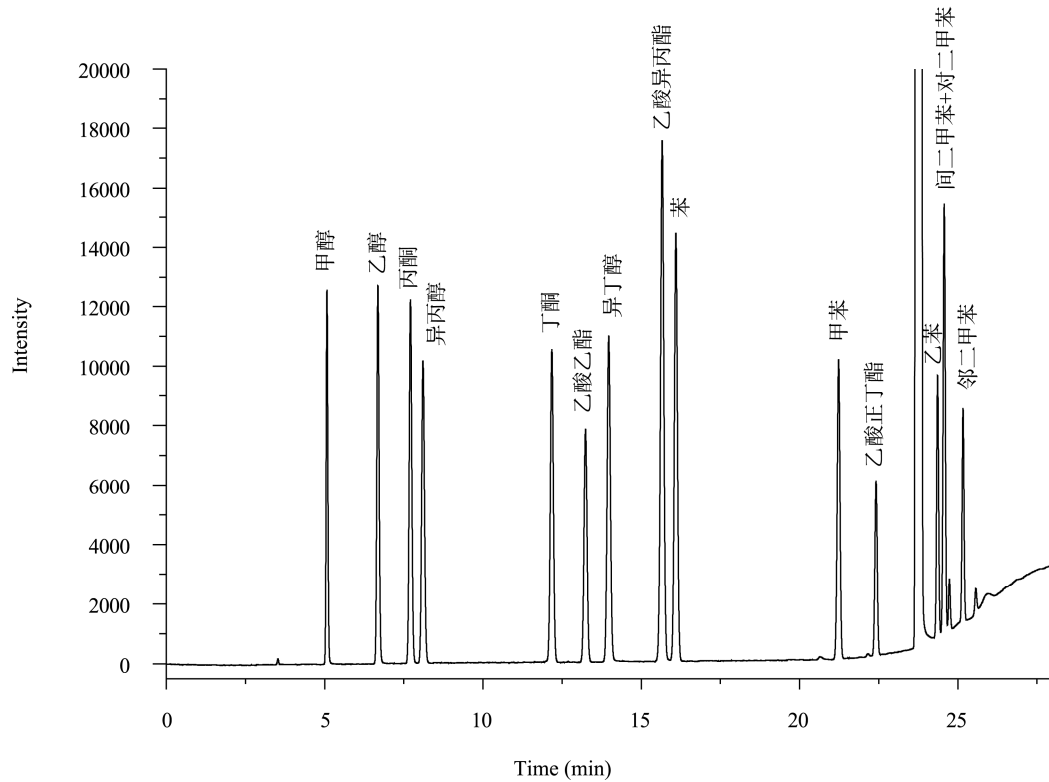


图1 15种溶剂残留的气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of 15 kinds of organic solvents residues

表1 标准曲线方程和检出限

Table 1 Standard curve equations and detection limit

化合物	标准曲线	相关系数( $r$ )	线性范围( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	检测限( $\text{mg}/\text{m}^2$ )
甲醇	$Y=0.16587861301X$	0.99956	0.016~0.78	$4 \times 10^{-3}$
乙醇	$Y=0.125075890455X$	0.99972	0.016~0.78	$4 \times 10^{-3}$
丙酮	$Y=0.116050300889X$	0.99830	0.016~0.79	$4 \times 10^{-3}$
异丙醇	$Y=0.120962815954X$	0.99982	0.015~0.75	$5 \times 10^{-3}$
丁酮	$Y=0.115529893069X$	0.99936	0.016~0.78	$5 \times 10^{-3}$
乙酸乙酯	$Y=0.175720321131X$	0.99922	0.017~0.86	$8 \times 10^{-3}$
异丁醇	$Y=0.111918507351X$	0.99990	0.017~0.84	$6 \times 10^{-3}$
乙酸异丙酯	$Y=6.78775257948e^{-2}X$	0.99975	0.017~0.84	$3 \times 10^{-3}$
苯	$Y=8.61655990466e^{-2}X$	0.99921	0.016~0.82	$4 \times 10^{-3}$
甲苯	$Y=0.139809826052X$	0.99953	0.017~0.84	$5 \times 10^{-3}$
乙酸正丁酯	$Y=0.223947802299X$	0.99979	0.013~0.67	$7 \times 10^{-3}$
乙苯	$Y=0.21914015379X$	0.99947	0.017~0.83	$6 \times 10^{-3}$
间二甲苯+对二甲苯	$Y=0.241921807569X$	0.99940	0.033~1.6	$6 \times 10^{-3}$
邻二甲苯	$Y=0.282826980954X$	0.99799	0.017~0.84	$9 \times 10^{-3}$

### 3.3 回收率实验

精确裁取 3 份 0.01 m<sup>2</sup> 食品塑料封口袋于顶空瓶中, 其中 1 份加入 10 μL 0.16 mg/mL 的混合标准溶液, 1 份加入 10 μL 0.016 mg/mL 的混合标准溶液, 还有 1 份加入 10 μL N-N 二甲基乙酰胺(DMA), 密封后均按本文中“2.2”分析条件进行测定。通过加入已知量的混合标准溶液的测定量计算回收率, 结果见

表 2。

### 3.4 重现性实验

准确裁取 6 份 0.01 m<sup>2</sup> 食品塑料封口袋于顶空瓶中, 分别加入 10 μL 0.08 mg/mL 的混合标准溶液, 密封后均按本文中“2.2”分析条件进行测定。通过加入已知量的混合标准溶液的测定量计算标准偏差, 结果见表 3。

表 2 样品加标回收率  
Table 2 Recoveries and precisions

化合物	本底值 (ng)	加标值 1 (ng)	加标回收值 1 (ng)	回收率 1 (%)	加标值 2 (ng)	加标回收值 2 (ng)	回收率 2 (%)
甲醇	0	155.6	144.6	92.9	1556.0	1370.4	88.1
乙醇	0	156.7	140.7	89.8	1566.6	1374.4	87.7
丙酮	0	158.5	145.5	91.8	1584.9	1417.3	89.4
异丙醇	0	149.4	166.1	111.2	1493.9	1330.7	89.1
丁酮	0	155.9	148.2	95.1	1559.1	1427.5	91.6
乙酸乙酯	0	172.8	188.9	109.3	1728.4	1615.6	93.5
异丁醇	0	168.7	149.9	88.9	1687.0	1541.9	91.4
乙酸异丙酯	0	167.9	147.2	87.7	1678.6	1506.7	89.8
苯	0	163.8	152.9	93.3	1637.6	1466.0	89.5
甲苯	0	167.3	179.2	107.1	1673.4	1506.1	90.0
乙酸正丁酯	0	133.5	128.5	96.3	1335.4	1179.6	88.3
乙苯	0	166.5	153.7	92.3	1664.9	1436.7	86.3
间二甲苯+对二甲苯	0	329.1	277.8	84.4	3290.6	2710.7	82.4
邻二甲苯	0	169.0	164.8	97.5	1689.8	1447.6	85.7

表 3 方法精密度  
Table 3 Results of precision tests

化合物	本底值(ng)	加标值(ng)	RSD(%)
甲醇	0	778.0	2.9
乙醇	0	783.3	3.5
丙酮	0	792.5	4.6
异丙醇	0	747.0	3.1
丁酮	0	779.5	5.8
乙酸乙酯	0	864.2	4.9
异丁醇	0	843.5	5.3
乙酸异丙酯	0	839.3	4.0
苯	0	818.8	5.4
甲苯	0	836.7	7.1
乙酸正丁酯	0	667.7	6.5
乙苯	0	832.4	5.5
间二甲苯+对二甲苯	0	1645.3	6.0
邻二甲苯	0	844.9	7.0

## 4 结 语

本研究采用基质添加标样法绘制标准曲线,利用岛津 GC-2010 plus 气相色谱仪及 Equity-1 色谱柱,可一次性分离食品包装复合膜中常见 15 种挥发性有机物(除了间二甲苯与对二甲苯外),检测限低、重现性好,为拥有相关仪器设备条件的检测提供参考,为相关标准的修订提供参考。

## 参考文献

- [1] 樊永祥, 王竹天. 国内外食品包装材料安全管理状况及对策分析[J]. 中国食品卫生杂志, 2006, 18(4): 342-345.  
Fan YX, Wang ZT. Comparison and analyze on international food packaging regulation[J]. Chin J Food Hyg, 2006, 18(4): 342-345.
- [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): 42-52.  
Mao XQ, Zheng SL, Yu LJ, *et al.* Comparative study of management system of plastic food-packaging materials worldwide[J]. Packaging Eng, 2008, 29(3): 42-52.
- [3] 徐春祥, 杨洋, 高俊伟, 等. 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 C, Yang Y, Gao J, *et al.* 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.
- [4] 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, 30(6): 30.  
Yu J, Ma TR. Determination of VOCs in the Plastic Food Package by HS-GC/MS[J]. Packaging Eng, 2009, 30(6): 30.
- [5] 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].
- [6] GB/T 21302-2007. 包装用复合膜、袋通则[S].  
GB/T 21302-2007. General Rules of Laminated Films and Pouches for Packaging[S].
- [7] YBB00312004. 国家食品药品监督管理局国家药品包装容器(材料)方法标准[S].  
YBB00312004. The Test Method for Residue of Solvent in Packaging Material[S].
- [8] 梁振益, 邓广强, 罗盛旭, 等. 毛细管气相色谱法测定塑料食品包装袋中苯、乙酸乙酯的残留量[J]. 化学分析计量, 2004, 13(1): 40-41.  
Liang ZY, Deng GQ, Luo SX, *et al.* Determination of residual benzene and ethyl acetate in the plastic packing bags for food by capillary gas chromatography[J]. Chem Anal Mete, 2004, 13(1): 40-41.
- [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]. PTCA(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 Reagent, 2007, 29(8): 481-482.
- [11] 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 Technol, 2008, 33(12): 298-300.
- [12] 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]. PTCA(Part B: Chem anal), 2010, 46(8): 911-913, 916.
- [13] 附录 VIII P 残留溶剂测定法. 中国药典 2010(第三部)[S].  
Determination of Residual Solvent, China Pharma 2010 (Third Series)[S]. Appendix VIII P.
- [14] 许华, 张经华, 陈舜琮, 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]. Modern Sci Instr, 2008, (1): 85-86.
- [15] 魏黎明, 李菊白, 李辰. 固相微萃取-气相色谱法测定塑料食品包装袋中的痕量挥发性有机物[J]. 分析测试技术与仪器, 2003, 9(3): 178-181.  
Wei LM, Li JB, Li C. Determination of trace volatile organic compounds in packing films by solid-phase microextraction/gas chromatograph (SPME/GC)[J]. Anal Test Tech Instr, 2003, 9(3): 178-181.

(责任编辑: 邓伟)

## 作者简介



许涵秋, 中级质量工程师, 主要研究方向为食品分析与方法开发。  
E-mail: rachelogo@163.com