

顶空-气相色谱法测定食品接触材料中 14 种溶剂残留量

韩 陈*, 赵 镭, 李文慧

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114)

摘 要: **目的** 建立顶空-气相色谱法测定食品接触材料中 14 种溶剂残留量的分析方法。**方法** 样品剪裁后, 装入 20 mL 顶空瓶中, 加入一定量的溶剂基质于顶空瓶中, 加盖密封, 混合均匀后, 于气相色谱仪测定。通过优化溶剂基质和体积、氮气和空气、样品面积和碎片大小等前处理条件, 实现了对 14 种溶剂残留量的常规、快速分析。**结果** 14 种溶剂在 0.01~6.40 mg/m² 浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.9970, 方法检出限为 0.01 mg/m², 回收率为 81.0%~113.0%, 相对标准偏差为 0.3%~9.6%。**结论** 本方法适用于纸基食品接触材料和涂漆筷子等食品接触材料中溶剂残留量的检测, 可以为食品接触材料产品研究和提高企业产品质量提供依据。

关键词: 顶空-气相色谱法; 食品接触材料; 溶剂残留量

Determination of 14 kinds of solvent residues in food contact materials by headspace gas chromatography

HAN Chen*, ZHAO Lei, LI Wen-Hui

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China)

ABSTRACT: **Objective** To establish a method for the determination of 14 residual solvents in food contact materials by headspace gas chromatography. **Methods** The samples were cut and put into a 20 mL headspace bottle. Then a certain amount of solvent matrix was added into the headspace bottle. After being sealed and mixed well, the samples were determined by gas chromatography. By optimizing the pretreatment conditions such as solvent matrix and volume, nitrogen and air, sample area and fragment size, the conventional and rapid analysis of 14 residual solvents was realized. **Results** This 14 solvents had good linear relationship within the concentration range of 0.01–6.40 mg/m², and the correlation coefficients were all greater than 0.9970. The limits of detection were 0.01 mg/m². The recoveries were 81.0%–113.0% and relative standard deviations were 0.3%–9.6%. **Conclusion** This method is suitable for the determination of residual solvents in paper-based food contact materials and painted chopsticks, which can provide basis for the research of food contact materials and the improvement of product quality.

基金项目: 上海市质量监督检验技术研究院科研项目(KY-2019-12-QH)、上海市科学技术委员会研发公共服务平台建设项目(14DZ2293000)

Fund: Supported by Research Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research (KY-2019-12-QH), and Shanghai Science and Technology Commission R&D Public Service Platform Construction Project (14DZ2293000)

*通讯作者: 韩陈, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料及产品质量安全。E-mail: shhanchen@163.com

*Corresponding author: HAN Chen, Senior Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China. E-mail: shhanchen@163.com

KEY WORDS: headspace gas chromatography; food contact materials; residual solvents

1 引 言

食品接触材料, 包括屋顶包、垫片、纸杯、涂漆筷子和复合膜袋等涂层食品接触材料, 纸基食品接触材料和涂漆筷子等表面涂层由于使用油墨和粘合剂等助剂, 可能有微量苯类、酯类、醇类和酮类等化合物残留, 这些溶剂残留物进入人体内后, 轻度中毒会引起头晕、头痛、恶心、呕吐、步态蹒跚、轻度意识障碍及眼和上呼吸道刺激症状; 重者发生昏迷、抽搐、血压下降及呼吸循环衰竭, 主要会引起呼吸道刺激、呼吸加快、头痛甚至昏迷和呼吸心跳停止而死亡^[1,2]。《日本食品卫生法规》^[3]相关文件 I 中要求食品接触材料中苯类化合物之和(苯乙烯、甲苯、乙苯、异丙苯、丙苯) ≤ 5000 mg/kg, 2018 年 12 月国家市场监督管理总局发布的《食品用塑料包装容器工具产品生产许可证实施细则》^[4]中对溶剂残留量作出强制性规定: 溶剂残留总量 ≤ 5.0 mg/m², 苯类溶剂残留量 ≤ 0.5 mg/m², 比旧版《食品用塑料包装、容器、工具等制品生产许可审查细则》更为严格, 但是未对溶剂残留具体化合物种类进行规定。GB/T 10004-2008《包装用塑料复合膜、袋干法复合、挤出复合》^[5]中规定复合膜袋的溶剂残留总量 ≤ 5.0 mg/m², 苯类溶剂残留量不得检出, GB/T 10004-2008 针对复合膜袋中溶剂残留的测定, 由于采用手动进样方式存在着精密度和准确度不高的缺点, 并且前处理比较单一^[6], 比如缺乏溶剂基质等方面研究, 因此有必要建立测定食品接触材料中溶剂残留的前处理方法。

目前文献中测定食品接触材料中溶剂残留方法主要有气相色谱法^[7-13]以及气相色谱-质谱联用法^[1]等, 国家标准 GB/T 10004-2008^[5]规定了包装用塑料复合膜、袋中溶剂残留的测定方法。这些文献和标准中测定溶剂残留的纸基食品接触材料样品前处理比较单一, 几乎没有文献研究涂漆筷子在不同前处理条件下测定溶剂残留。本研究采用顶空进样, 通过探究溶剂基质和体积、氮气和空气、样品面积和碎片大小对食品接触材料中溶剂残留测定结果的影响, 建立了适用于纸基食品接触材料和涂漆筷子等食品接触材料的前处理方法, 以期食品接触材料产品的研究和企业产品质量的提高提供依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪 器

Agilent 7890A 气相色谱仪和顶空进样器(美国安捷伦科技公司); ML204 子天平(感量 0.1 mg, 瑞士特勒-托利多公司)。

2.1.2 试 剂

乙醇、丙酮、异丙醇、丁酮、乙酸乙酯、苯、乙酸异丙酯、正丁醇、甲苯、乙酸丁酯、二甲苯(邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯)(纯度 > 99.0%, 德国 Dr. Ennenstorfer GmbH 公司), 上述均带证书。

N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺(色谱纯, 美国天地公司); 橄榄油(国药集团化学试剂有限公司)。

本次样品主要来源于市场购买样品。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理方法

取 0.002 m² 的样品, 将样品裁成约 10 mm×30 mm 的样品, 装入 20 mL 顶空瓶中, 充入氮气, 加入 40 μ L 的 N,N-二甲基乙酰胺于顶空瓶中, 加盖密封, 混合均匀后, 于气相色谱仪平行测定。

2.2.2 气相色谱条件

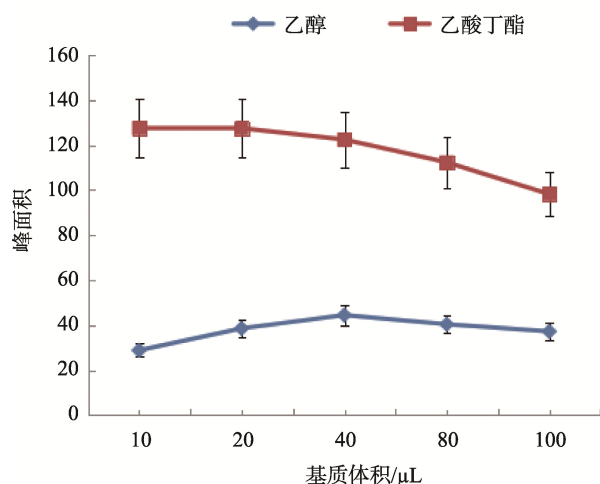
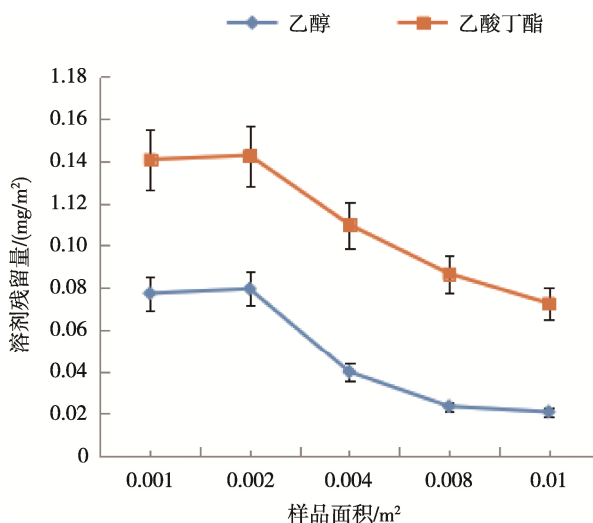
色谱柱: DB-624 毛细管柱(60 m×0.32 mm, 1.8 μ m); 载气: N₂; 载气流速: 3.0 mL/min; 进样口: 温度 200 $^{\circ}$ C, 进样量 1 mL, 分流比 5:1; 柱温: 40 $^{\circ}$ C 保持 3 min, 2 $^{\circ}$ C/min 升温到 70 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 20 $^{\circ}$ C/min 升温到 180 $^{\circ}$ C, 保持 3.5 min, 火焰检测器温度: 250 $^{\circ}$ C; 氢气流量 30 mL/min; 空气流量: 400 mL/min。顶空条件: 样品平衡时间 30 min; 顶空瓶温度 80 $^{\circ}$ C; 传输线温度 100 $^{\circ}$ C; 压力平衡时间 1 min, 进样时间 1 min。

3 结果与分析

3.1 溶剂基质和体积的选择

考虑到不影响溶剂残留标样, 根据文献^[14,15], 本研究选取 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和橄榄油等惰性溶剂, 分别量取相同面积的阳性样品, 分别移取相同体积上述溶剂于 20 mL 顶空瓶中, 按照 2.2.1 和 2.2.2 实验方法测试。结果显示, 阳性样含有乙醇和乙酸丁酯, 3 种基质中乙醇和乙酸丁酯化合物色谱峰面积基本不变, 均可作为基质, 但考虑到 N,N-二甲基乙酰胺常用性和对气相色谱中 14 种溶剂残留色谱峰无影响, 本研究选择 N,N-二甲基乙酰胺作为溶剂基质。

然后分别量取相同面积的阳性样品, 分别加入 10、20、40、80 和 100 μ L N,N-二甲基乙酰胺于 20 mL 顶空瓶中, 按照 2.2.1 和 2.2.2 实验方法测试。结果显示如图 1, 可知基质体积越大时, 乙酸丁酯色谱峰面积先增大后减少, 乙酸丁酯峰面积在 40 μ L 与 20 μ L 时变化不大, 而乙醇的峰面积先增大后降低, 40 μ L 时乙醇峰面积最大, 综合考虑, 本研究溶剂基质体积选为 40 μ L。

图 1 溶剂基质体积对乙醇和乙酸丁酯峰面积的影响($n=3$)Fig.1 Influence of solvent matrix volume on the peak area of ethanol and butyl acetate ($n=3$)图 2 样品面积对乙醇和乙酸丁酯残留量的影响($n=3$)Fig.2 Influence of sample area on the residue of ethanol and butyl acetate ($n=3$)

3.2 空气和氮气的选择

探讨空气和氮气的影响,分别量取相同面积的阳性样品,置于氮气吹扫过的顶空瓶和未用氮气吹扫的顶空瓶中,迅速密封瓶口,分别对溶剂残留进行测定,结果显示乙醇和乙酸丁酯化合物色谱峰面积基本不变,说明置于空气和氮气中对阳性样品的溶剂残留测定没有影响,考虑到样品的复杂性,本研究选择用氮气保护。

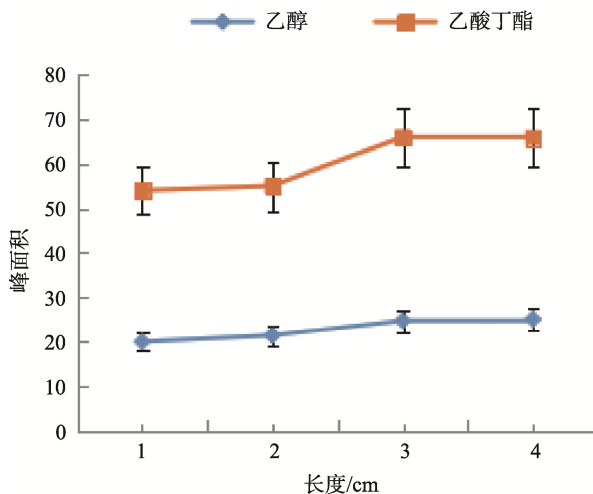
3.3 样品面积和碎片长度的选择

分别量取 0.001、0.002、0.004、0.008 和 0.010 m^2 的阳性样品于 20 mL 顶空瓶中,分别对溶剂残留进行测定,图 2 结果显示乙醇和乙酸丁酯残留量在 0.001、0.002 m^2 顶空面积下最大,之后残留量逐渐减小,可能由于面积越大,乙醇和乙酸丁酯残留量可能不能充分释放,本次选择阳性样品面积 0.002 m^2 。

分别量取长度为 1、2、3 和 4 cm 的阳性样品于 20 mL 顶空瓶中,分别对溶剂残留进行测定,图 3 结果显示乙醇和乙酸丁酯在 3 cm 长度下色谱峰面积最大,之后 4 cm 色谱峰面积变化不大,但是长度越大对,本次选择阳性样品长度选择为 3 cm。

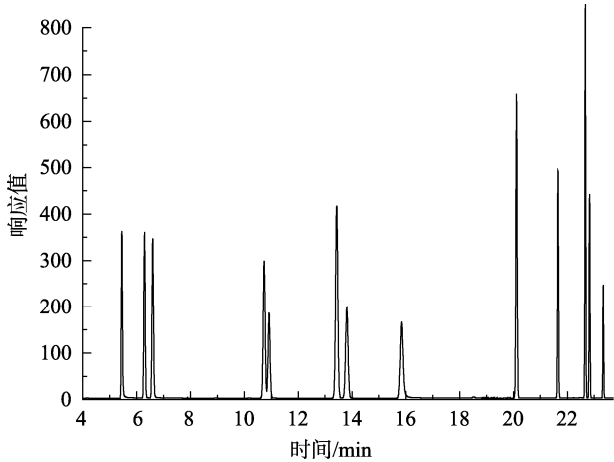
3.4 色谱柱的选择

考虑溶剂残留挥发性的特点,本研究选择 DB-624 (60 $m \times 0.32$ mm, 1.8 μm)毛细管柱。14 种溶剂残留分离结果显示,DB-624(60 $m \times 0.32$ mm, 1.8 μm)色谱柱,分离效果最完全,也最能达到有效分离以及定量分析的要求,本研究选择 DB-624 柱为色谱柱,14 种溶剂残留的色谱图见图 4。

图 3 样品长度对乙醇和乙酸丁酯峰面积的影响($n=3$)Fig.3 Influence of sample length on peak area of ethanol and butyrate acetate ($n=3$)

3.5 线性范围、检出限及精密度

在实验条件最优化基础上,向 20 mL 顶空瓶中分别加入空白食品接触材料,然后分别加入配制系列标准溶液,按照 2.2.1 和 2.2.2 实验方法测试,14 种溶剂残留的线性方程、相关系数、方法的检出限见表 1。14 种溶剂在 0.01~6.40 mg/m^2 浓度范围内,线性相关系数均大于 0.9970,方法定量限为 0.01 mg/m^2 ,方法灵敏度高,可满足化学分析方法测试要求。



注: 1.乙醇; 2.丙酮; 3.异丙醇; 4.丁酮; 5.乙酸乙酯; 6.苯; 7.乙酸异丙酯; 8.正丁醇; 9.甲苯; 10.乙酸丁酯; 11.乙苯; 12.间、对二甲苯; 13.邻二甲苯。

图 4 标准溶液的色谱图(DB-624 色谱柱)
Fig.4 Chromatogram of the standard solution (DB-624 chromatographic column)

3.6 方法的回收率和精密度

选取食品接触材料作空白样品, 向 20 mL 顶空瓶中分别加入 0.08、0.50 和 3.20 mg/m² 14 种溶剂残留水平的混合标准溶液后, 按照 2.2.1 和 2.2.2 实验方法测试, 平行测定 3 次, 计算其加标回收率以及相对标准偏差 (relative

standard deviation, RSD) (见表 2)。14 种溶剂残留低、中、高 3 个浓度水平回收率为 81.0%~113.0%, RSD 值为 0.3%~9.6%, 方法精密度较高, 可满足不同浓度范围内的测试要求。

3.7 实际样品测定

本次实验共有 20 批次食品接触材料产品, 共有 10 批次有检出溶剂残留, 14 种溶剂残留量测定结果范围见表 3。本次实验 10 批次食品接触材料产品除含有较高残留的乙酸乙酯外, 还有含量较高的乙醇、丙酮、异丙醇、甲苯和乙酸丁酯, 其中有一批次还含有甲苯, 目前国家标准 GB/T 10004-2008《包装用塑料复合膜、袋干法复合、挤出复合》中规定复合膜袋的溶剂残留总量≤5.0 mg/m², 苯类溶剂残留量不得检出, 该批次食品接触材料产品中苯类化合物存在一定风险。

4 结 论

本研究建立了顶空-气相色谱法测定食品接触材料中 14 种溶剂残留的检测方法, 采用 DB-624 色谱柱 (60 m×0.32 mm, 1.8 μm), 优化溶剂基质和体积、空气和氮气、样品面积和碎片长度等前处理条件, 实现了在食品接触产品中 14 种溶剂残留的常规、快速分析, 建立适用于纸基食品接触材料和涂漆筷子等食品接触材料前处理方法和仪器分析方法, 可以为食品接触材料产品的研究和企业产品质量的提高提供依据。

表 1 方法的线性方程、线性范围、相关系数和检出限 Table 1 Linear equations, ranges, correlation coefficients and limits of detection and quantity of this method				
化合物	线性方程	线性范围/(mg/m ²)	相关系数 r^2	方法定量限/(mg/m ²)
乙醇	$Y=24717X-4.035$	0.01~6.40	0.9999	0.01
丙酮	$Y=27970X-5.813$	0.01~6.40	0.9984	0.01
异丙醇	$Y=28010X-4.399$	0.01~6.40	0.9998	0.01
丁酮	$Y=33729X-9.339$	0.01~6.40	0.9984	0.01
乙酸乙酯	$Y=22809X-7.766$	0.01~6.40	0.9974	0.01
苯	$Y=58839X-17.05$	0.01~6.40	0.9978	0.01
乙酸异丙酯	$Y=27732X-10.80$	0.01~6.40	0.9973	0.01
正丁醇	$Y=27483X+3.546$	0.01~6.40	0.9970	0.01
甲苯	$Y=54542X-13.34$	0.01~6.40	0.9981	0.01
乙酸丁酯	$Y=28622X-5.482$	0.01~6.40	0.9991	0.01
乙苯	$Y=47387X-5.837$	0.01~6.40	0.9992	0.01
间、对二甲苯	$Y=48967X-2.659$	0.01~6.40	0.9992	0.01
邻二甲苯	$Y=46750X-0.4573$	0.01~6.40	0.9998	0.01

表 2 14 种标准溶液加标回收率和相对标准偏差(n=3) Table 2 Spiked recoveries and relative standard deviations (RSDs) of 14 kinds of standard solutions (n=3)			
化合物	加标理论值/(mg/m ²)	回收率/%	RSD/%
乙醇	0.08	104.1	2.3
	0.50	95.5	1.9
	3.20	95.5	3.3
	0.08	99.6	5.0
丙酮	0.50	96.6	7.9
	3.20	88.8	3.3
	0.08	101.1	3.6
	0.50	96.1	1.4
异丙醇	3.20	94.2	3.6
	0.08	104.3	4.6
	0.50	96.5	8.4
	3.20	88.7	3.1
丁酮	0.08	113.0	4.5
	0.50	97.5	7.4
	3.20	85.9	3.4
	0.08	102.1	5.9
乙酸乙酯	0.50	99.4	8.3
	3.20	88.3	2.9

续表 2			
化合物	加标理论值/(mg/m ²)	回收率/%	RSD/%
乙酸异丙酯	0.08	99.1	4.8
	0.50	101.9	9.6
	3.20	89.5	3.5
	0.08	88.9	6.4
正丁醇	0.50	94.4	4.5
	3.20	104.9	0.3
	0.08	93.5	5.9
	0.50	99.8	6.6
甲苯	3.20	88.4	2.2
	0.08	96.0	4.5
	0.50	103.0	3.6
	3.20	92.4	2.0
乙酸丁酯	0.08	81.0	5.8
	0.50	101.9	3.4
	3.20	90.3	1.3
	0.08	102.2	6.7
间、对二甲苯	0.50	103.2	3.9
	3.20	92.0	1.1
	0.08	106.2	6.2
	0.50	110.1	2.9
邻二甲苯	3.20	99.5	1.1

表 3 样品分析结果(mg/kg) Table 3 Analytical result of samples(mg/kg)						
样品	乙醇	丙酮	异丙醇	乙酸乙酯	甲苯	乙酸丁酯
1 ~ 20	0 ~ 0.10	0 ~ 0.16	0 ~ 0.19	0 ~ 0.67	0 ~ 0.28	0 ~ 0.14

参考文献

[1] 高家敏, 曹进, 丁宏. 食品及食品包装材料溶剂残留检测方法研究概况[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(7): 9-16.
Gao JM, Cao J, Ding H. Survey on the detection methods of solvent residues in food and food packaging materials [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(7): 9-16.

[2] GB 9685-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S].
GB 9685-2016 National food safety standard-Standard for the use of additives for food contact materials and products [S].

[3] 中华人民共和国商品检验局. 日本食品卫生法规[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1979.
Commodity Inspection Bureau of the People's Republic of China. Food hygiene regulations of Japan [M]. Beijing: Science and Technology Literature Press, 1979.

[4] 食品用塑料包装容器工具产品生产许可证实施细则[Z]. 2018.
Implementation rules for production license of food plastic packaging containers and tools [Z]. 2018.

[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 Packaging plastic composite film, bag dry composite, extrusion composite [S].

[6] 唐璎, 王俊丽. 顶空气相法同时测定食品烘焙用纸包装中 8 种溶剂残留方法研析[J]. 中国包装, 2018, 38(10): 44-48.
Tang Y, Wang JL. Simultaneous determination of eight solvent residues in food baking paper packaging by headspace gas chromatography [J] China Packag, 2018, 38(10): 44-48.

[7] 王蕾, 翁云宣, 赵艳, 等. 食品接触用塑料制品安全国家标准与检验问题探讨[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(24): 6345-6354.
Wang L, Weng YX, Zhao Y, et al. Interpretation of safety standard and inspection of plastic products for food contact [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(24): 6345-6354.

[8] 李红权, 孙良娟, 欧安, 等. 气相色谱法测定木制食品接触材料中游离甲醛[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(8): 962-964.
Li HQ, Sun LJ, Ou A, et al. Determination of free formaldehyde in wood food contact materials by gas chromatography [J]. Phys Test Chem Anal

- Part B, 2012, 48(8): 962–964.
- [9] 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 organic solvent residues in compound plastic packaging bags for food by headspace gas chromatography [J]. Qual Technol Monitor Res, 2012, 19(1): 21–23.
- [10] 吴柏仪. 食品包装纸中溶剂残留现状分析[J]. 现代食品, 2016, (24): 29–30.
- Wu BY. Analysis of solvent residues in food packaging paper [J]. Mod Food, 2016, (24): 29–30.
- [11] 于洋, 李姣姣, 陶闰红, 等. 顶空毛细管气相色谱法测定吡啶青绿中溶剂残留量[J]. 沈阳药科大学学报, 2018, (12): 1035–1039.
- Yu Y, Li JJ, Tao RH, *et al.* Determination of solvent residues in indocyanine green by headspace capillary gas chromatography [J]. J Shenyang Pharm Univ, 2018, (12): 1035–1039.
- [12] 韩陈, 孙多志, 左莹, 等. 顶空-气相色谱法测定食品接触材料中 14 种苯类化合物[J]. 食品工业, 2019, 40(4): 295–298.
- Han C, Sun DZ, Zuo Y, *et al.* Determination of 14 benzene compounds in food contact materials by headspace gas chromatography [J]. Food Ind, 2019, 40(4): 295–298.
- [13] 刘丞, 张智力, 王恬. 顶空气相法同时测定纸杯中 22 种溶剂残留[J]. 中华纸业, 2018, 39(16): 34–38.
- Liu C, Zhang ZL, Wang T. Simultaneous determination of 22 solvent residues in paper cups by headspace gas chromatography [J]. Zhonghua Paper, 2018, 39 (16): 34–38.
- [14] Shahbazikhah P, Asadollahi-Baboli M, Khaksar R, *et al.* Predicting partition coefficients of migrants in food simulant/polymer systems using adaptive neuro-fuzzy inference system [J]. J Braz Chem Soc, 2011, 22(8): 1446–1451.
- [15] 韩陈, 袁琳嫣, 孙衍, 等. 顶空-气相色谱法测定聚丙烯腈类食品接触材料中 3 种腈类化合物迁移量规律[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, (6): 1684–1689.
- Han C, Yuan LY, Sun K, *et al.* Determination of migration of 3 nitrile compounds in polyacrylonitrile food contact materials by headspace gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2019, (6): 1684–1689.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



韩 陈, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料及产品质量安全。
E-mail: shhanchen@163.com