

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240516003

方便面、大米和花椒中环氧乙烷、2-氯乙醇、 二氧化六环和环氧丙烷残留量的测定

陈仁熙, 梁伟方, 黄小倩, 张秀芹*

(华测检测认证集团股份有限公司, 深圳 518101)

摘 要: **目的** 建立 QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱法测定方便面、大米和花椒中环氧乙烷、2-氯乙醇、二氧化六环和环氧丙烷的残留量的方法。**方法** 样品经粉碎后用乙腈提取, 提取液经分散固相萃取净化, 分流进样, DB-WAX 毛细管色谱柱分离, 多反应监测模式检测, 外标法定量。**结果** 各化合物在 10~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 相关系数 r^2 均大于 0.99; 环氧乙烷、2-氯乙醇、二氧化六环和环氧丙烷检出限均为 0.01 mg/kg, 定量限均为 0.02 mg/kg; 环氧乙烷、2-氯乙醇、二氧化六环和环氧丙烷的回收率范围分别为 77.2%~111.8%、86.5%~114.1%、89.2%~114.0%、83.0%~108.6%, 相对标准偏差分别为 2.2%~11.3%、1.9%~11.4%、3.0%~11.9%、2.5%~11.7%。**结论** 该方法操作简单、分析速度快、结果准确, 可用于方便面、大米和花椒中环氧乙烷、2-氯乙醇、二氧化六环和环氧丙烷残留量的测定。

关键词: 环氧乙烷; 2-氯乙醇; 二氧化六环; 环氧丙烷

Determination of ethylene oxide, 2-chloroethanol, dioxide and propylene oxide residues in instant noodle, rice and pepper

CHEN Ren-Xi, LIANG Wei-Fang, HUANG Xiao-Qian, ZHANG Xiu-Qin*

(Centre Testing International Group Co., Ltd., Shenzhen 518101, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of the amount of ethylene oxide, 2-chloroethanol, dioxide and propylene oxide in instant noodle, rice and pepper by QuEChERS-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. **Methods** Samples were extracted by acetonitrile, purified by dispersed solid phase extraction, divided into samples, separated by DB-WAX capillary column, detected by multiple reaction monitoring mode, and quantified by external standard. **Results** Each compound showed a good linear relationship in the range of 10–500 $\mu\text{g/L}$, the correlation coefficient r^2 was greater than 0.99; the limits of detection for ethylene oxide, 2-chloroethanol, dioxide and propylene oxide were 0.01 mg/kg, the limits of quantification were 0.02 mg/kg; the recovery rates of ethylene oxide, 2-chloride ethanol, dioxide and propylene oxide ranged from 77.2%–111.8%, 86.5%–114.1%, 89.2%–114.0%, 83.0%–108.6%, respectively, the relative standard deviations were 2.2%–11.3%, 1.9%–11.4%, 3.0%–11.9%, and 2.5%–11.7%, respectively. **Conclusion** This method has simple operation steps, rapid analysis speed and accurate results. It can be used for the determination of ethylene

*通信作者: 张秀芹, 博士, 正高级兽医师, 主要研究方向为兽药、饲料、食品中微生物、药物残留、污染物等。E-mail: zhangxiuqin@cti-cert.com

*Corresponding author: ZHANG Xiu-Qin, Ph.D, Senior Veterinarian, Centre Testing International Group Co., Ltd., Shenzhen 518101, China. E-mail: zhangxiuqin@cti-cert.com

oxide, 2-chlorine ethanol, dioxide and propylene oxide in instant noodle, rice and pepper.

KEY WORDS: ethylene oxide; 2-chloroethanol; dioxide; propylene oxide

0 引言

环氧乙烷, 是一种广谱杀菌剂, 能杀灭包括芽孢、结核杆菌、细菌、病毒和真菌等微生物, 被广泛应用于低温条件下的医学消毒和工业灭菌^[1-3]。环氧乙烷在 2012 年被列为一类致癌物质^[4], 在使用环氧乙烷进行灭菌的过程中, 残留的环氧乙烷可能会与食品中的氯接触后发生反应, 生成更加稳定难以除去的 2-氯乙醇^[5], 且在一定的酸性条件下, 可以转化为二氧六环^[6], 会抑制神经系统, 对人体具有毒性, 长期接触会有致突变和致癌变的危险^[7]。虽然国际上已经有多个国家禁止使用环氧乙烷进行食品杀菌, 但仍有一些国家使用环氧乙烷作为熏蒸剂控制香料和食品等的虫害^[8]。环氧丙烷, 是一种具有高反应活性的无色无味液体, 可制备强吸湿性、保湿性、抗菌性能的羟丙基壳聚糖^[9-10]、低表面张力的氟碳表面活性剂^[11]、以及良好催化活性的碳酸丙烯酯等^[12], 环氧丙烷同样可作为香料、坚果等的熏蒸剂^[13]。环氧丙烷对人黏膜和皮肤有刺激性, 可损伤眼角膜和结膜, 引起呼吸系统疼痛^[14], 其残留量过多会对食品、药品及其包装材料、辅料等造成安全隐患, 2017 年 10 月 27 日, 世界卫生组织将环氧丙烷在 2B 类致癌物清单中^[15]。

目前, 欧盟规定了食品中环氧乙烷和 2-氯乙醇总和限量为 0.02~0.10 mg/kg, 韩国和日本对其限量暂无规定, 但都执行 0.01 mg/kg^[16]。对于环氧丙烷, 目前各国规定了香辛料、坚果中环氧丙烷的残留限量为 10~300 mg/kg, 食品接触材料中的限量为 1 mg/kg, 迁移量限量为未检出(检出限: 0.01 mg/kg)^[17]。国内外对环氧乙烷及其代谢物 2-氯乙醇、二氧六环, 以及环氧丙烷的测定主要有气相色谱-质谱法^[18-19]、顶空-气相色谱法^[20-22]、顶空-气相色谱-质谱法^[23-24]、顶空-气相色谱-三重四极杆质谱法^[25-26]等。这些方法多是针对环氧乙烷或 2-氯乙醇的, 并且这些方法的检出限最低只能达到 0.03 mg/kg, 存在一定的局限性。目前, 我国还没有制定这 4 种物质在食品中的残留限量, 也没有相应的检测方法。因此, 急需建立一种操作简单快速、重现性好、灵敏度高、检出限能达到 0.01 mg/kg 且能同时测定环氧乙烷、2-氯乙醇、二氧六环和环氧丙烷残留量的方法。

2021 年, 欧盟在韩国方便面中发现环氧乙烷超标, 以及一些国家使用环氧乙烷、环氧丙烷作为熏蒸剂控制香辛料、粮食等食品中的害虫。鉴于此, 本研究选取了方便面、香辛料中典型样品花椒和粮食中典型样品大米为研究对象, 并拟使用 QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质

谱法同时测定方便面、花椒和大米中的环氧乙烷、2-氯乙醇、二氧六环和环氧丙烷的残留量, 用于批量测定, 同时也为监管部门提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 样品来源

实验检测的方便面、大米和花椒样品均为随机购买市售产品。

1.2 仪器与试剂

TSQ 9000 气相色谱-三重四极杆质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司); VORTEX 3 涡旋混合器、HS501 水平振荡器(德国艾卡公司); H1850R 冷冻离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); ME204E 分析天平(感量 0.1 mg, 瑞士 Mettler Toledo 公司); DB-WAX 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)、DB-624 色谱柱(30 m×0.25 mm, 1.4 μm)、PLOT 色谱柱(30 m×0.32 mm, 10 μm)(美国安捷伦公司)。

环氧乙烷(5000 μg/mL)、2-氯乙醇标(1000 μg/mL)、二氧六环(纯度 99.8%)(天津阿尔塔科技有限公司); 环氧丙烷(纯度 99.9%, 坛墨质检科技有限公司); 水(超纯水, 电阻率=18.2 MΩ·cm); 乙腈(色谱纯)、乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(primary secondary amine, PSA, 40~60 μm)、十八烷基硅烷键合硅胶(octadecylsilane chemically bonded silica, C₁₈, 40~60 μm)(德国默克公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

环氧乙烷标准储备溶液: 准确移取 1.00 mL 环氧乙烷标准品至 10 mL 容量瓶中, 用乙腈稀释定容至刻度, 混匀静置, 配制成 500 mg/L 标准储备溶液, -18℃以下保存。

2-氯乙醇标准储备溶液: 准确移取 1.00 mL 2-氯乙醇标准品至 10 mL 容量瓶中, 用乙腈稀释定容至刻度, 混匀静置, 配制成 100 mg/L 标准储备溶液, -18℃以下保存。

环氧丙烷、二氧六环标准储备溶液: 称取环氧丙烷、二氧六环标准品各 10 mg, 精密称定, 加乙腈适量使溶解并定容至 10 mL 容量瓶, 配制成 1000 mg/L 的标准储备液, -18℃以下保存。

混合标准中间溶液: 分别精密量取环氧乙烷、2-氯乙醇、环氧丙烷、二氧六环标准储备溶液 200、1000、100、100 μL, 于 10 mL 容量瓶, 用乙腈稀释至刻度, 配制成 10 μg/mL 混合标准中间溶液, -18℃以下保存。

混合标准工作溶液: 分别精密量取 10 μg/mL 混合标准中间溶液 500、200 和 100 μL, 于 3 个 10 mL 容量瓶, 用乙腈稀释至刻度, 配制成 500、200 和 100 μg/L 的混合标准工作溶液; 再分别移 500、200 和 100 μg/L 混合标准工作溶液各 1 mL, 于 3 个 10 mL 容量瓶, 用乙腈稀释至刻度, 配制成 50、20 和 10 μg/L 混合标准工作溶液。混合标准工作溶液系列质量浓度为 500、200、100、50、20、10 μg/L, 临用时现配。

1.3.2 前处理方法

称取 10 g±0.1 g 样品, 置于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入 10 mL 冷却至 5°C 的乙腈, 涡旋振荡 30 s, 水平振荡提取 30 min, 在 5°C 下 10000 r/min 冷冻离心 5 min 后(含水量较大的样品在离心前先加入约 6 g 的氯化钠, 涡旋振荡 30 s), 取 4 mL 上层清液至装有 100 mg PSA 和 100 mg C₁₈ 粉末的 15 mL 聚丙烯离心管中, 涡旋振荡 2 min, 在 5°C 下 10000 r/min 冷冻离心 5 min 后, 取上层清液过 0.22 μm 滤膜, 待分析。

基质混合标准工作溶液的配制: 称取阴性样品, 按照前处理方法至取上层清液过 0.22 μm 滤膜, 分别准确移取 1 mL 样液至 6 个 2 mL 进样瓶中, 氮吹至干后, 用 1 mL 混合标准工作溶液系列复溶, 待分析。

1.3.3 测试条件

色谱条件。DB-WAX 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 色谱柱温度: 40°C 保持 6 min, 然后以 30°C/min 升至 255°C, 保持 1 min; 载气: 氮气, 纯度≥99.999%, 流速 1.5 mL/min。进样口温度: 120°C; 进样量: 2 μL; 进样方式: 分流进样, 分流比 10:1。

质谱条件。电子轰击源(electron impact source, EI), 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式; 离子源温度: 270°C; 传输线温度: 250°C; 待测化合物定性、定量离子对及碰撞能量等参数见表 1。

表 1 环氧乙烷、2-氯乙醇、环氧丙烷和二氧六环的定性、定量离子对及碰撞能量参数

Table 1 Qualitative and quantitative ion pairs and collision energy parameters of ethylene oxide, 2-chloroethanol, propylene oxide and dioxide			
分析物	定性离子对 (m/z)	定量离子对 (m/z)	碰撞能量 /eV
环氧乙烷	44.0/29.0	44.0/29.0	5
	44.0/14.1		20
环氧丙烷	58.0/43.0	58.0/43.0	5
	58.0/28.1		10
二氧六环	88.0/57.0	88.0/57.0	10
	88.0/58.0		10
2-氯乙醇	31.1/29.0	31.1/29.0	15
	80.0/31.0		10

1.4 数据处理

实验使用 Thermo Chromeleon 变色龙 7 软件对仪器采集数据进行定性定量分析, MRM 模式采集, 通过保留时间和定性离子对进行定性, 通过定量离子对基质标准曲线进行定量。选用 Microsoft Excel 2016 软件进行数据统计和图表绘制。准确度和精密度实验重复测定 6 次, 其他实验重复测定 3 次。

2 结果与分析

2.1 仪器条件优化

2.1.1 前处理和进样方式的选择

目前, 气相法测定环氧乙烷、2-氯乙醇、环氧丙烷和二氧六环的前处理提取方法主要是顶空法和 QuEChERS 浸提法^[27]。顶空法灵敏度相对较低, 且取样量小, 不适用于微量测定, 并且使用顶空法时, 多使用水作为提取溶剂, 有研究表明^[28], 用水作为提取溶剂时, 环氧乙烷不稳定, 易水解成乙二醇。并且 2-氯乙醇的沸点为 129°C, 不易挥发, 对结果有影响。因此, 本研究采用 QuEChERS 法进行前处理, 并以液体进样进行测定。

2.1.2 色谱柱、标准溶液配制溶剂的选择

目前文献中气相色谱法、气相色谱-质谱法和气相色谱-三重四极杆质谱法测定环氧乙烷、2-氯乙醇、环氧丙烷和二氧六环, 主要使用 DB-624 或 DB-WAX 涂壁开管毛细管柱, 部分使用 PLOT 多孔层开管毛细管柱^[29], 因此本研究对比了 DB-624 (30 m×0.25 mm, 1.4 μm)、DB-WAX (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 和 PLOT (30 m×0.32 mm, 10 μm) 的使用效果。而环氧乙烷、2-氯乙醇、环氧丙烷和二氧六环可溶于乙腈、甲醇和水。由于环氧乙烷在水中不稳定, 影响测定, 因此不考虑。使用甲醇和乙腈作为溶剂, 在使用 DB-624 和 DB-WAX 色谱柱分析时, 由于环氧乙烷、环氧丙烷沸点低于甲醇、乙腈, 出峰时间在它们之前, 且发现环氧丙烷和甲醇溶剂峰分离不开, 严重影响定量, 使用乙腈作为溶剂则可以完全分离开。在使用 PLOT 色谱柱分析时, 环氧乙烷、环氧丙烷的出峰时间在溶剂峰之后, 分离效果很好, 但是同等浓度的环氧乙烷、环氧丙烷和 2-氯乙醇的响应比在 DB-624 和 DB-WAX 的响应低 2 ~3 倍, 且峰形也较 DB-624 和 DB-WAX 的差。综合考虑, 选取 DB-WAX 柱进行分析, 选取乙腈作为配标溶剂。使用乙腈配制的同等浓度标准溶液在 DB-624、DB-WAX 和 PLOT 柱分析时的响应见表 2。

2.1.3 进样口分流比的选择

实验以 100 μg/L 和 10 μg/L 的混合标准工作溶液为基质, 除进样口分流比外, 其余条件均按照 1.3.3 设定, 分别考察了不分流、分流比为 5:1、10:1、15:1、20:1 时, 环氧乙烷 4 种化合物的情况。结果表明, 当使用不分流进样

表 2 100 μg/L 环氧乙烷、2-氯乙醇、环氧丙烷和二氧化六环在不同色谱柱的响应比较

色谱柱	响应值			
	环氧乙烷	环氧丙烷	二氧六环	2-氯乙醇
DB-624	979	4448	285	468
DB-WAX	1369	4542	303	811
PLOT	756	2095	420	398

时, 环氧乙烷和环氧丙烷峰形分叉、拖尾严重, 无法进行定性定量。随着分流比增大, 环氧乙烷和环氧丙烷拖尾情况减弱, 且响应也逐步减小。环氧丙烷和 2-氯乙醇在不分流时峰形尖锐对称, 随着分流比的增大, 响应也逐步减小, 当分流比达到 15:1 时, 环氧丙烷检出限水平质量浓度 10 μg/L 的峰形接近噪声, 信噪比(S/N)无法满足要求。综上, 选择进样口分流比为 10:1。

2.1.4 进样量的选择

实验以 100 μg/L 和 10 μg/L 的混合标准工作溶液为基质, 除进样体积外, 其余条件均按照 1.3.3 设定, 分别考察了进样量为 1.0、2.0、3.0 μL 时, 环氧乙烷 4 种化合物的情况。结果表明, 当进样量为 1.0 μL 时, 各化合物检出限水平质量浓度 10 μg/L 峰形较差, 出现锯齿峰; 进样量为 3.0 μL 时, 100 μg/L 环氧乙烷和环氧丙烷拖尾严重; 进样量为 2.0 μL 时, 10 μg/L 各化合物峰形良好, 信噪比满足要求。综上, 选择进样量为 2.0 μL。

2.1.5 进样口温度的选择

由于环氧乙烷、2-氯乙醇在高温条件下可能分解成乙醛^[6,30], 因此本研究也考察了进样口温度对 4 种化合物的影响情况。实验以 100 μg/L 的混合标准工作溶液为基质, 除进样口温度外, 其余条件均按照 1.3.3 设定, 分别考察了进样口温度为 90、120、150、250℃时, 环氧乙烷 4 种化合物的情况, 具体见图 1。结果显示, 2-氯乙醇的响应随进样口温度的升高而降低, 二氧六环的响应随进样口温度的升高而升高, 进样口温度在 120~250℃之间环氧丙烷的响应变化不明显, 当进样口温度为 120℃时, 环氧乙烷的响应最高, 为获得环氧乙烷最优响应又不影响 2-氯乙醇的响应, 最终选择进样口温度为 120℃。

2.1.6 色谱柱流速的选择

实验以 100 μg/L 的混合标准工作溶液为基质, 除色谱柱流量外, 其余条件均按照 1.3.3 设定, 分别考察了色谱柱流量为 0.8、1.0、1.5、2.0 mL/min 时, 环氧乙烷 4 种化合物的情况, 具体见图 2。结果表明, 当色谱柱流速为 1.5 mL/min 时, 各化合物的响应值最高, 因此选择色谱柱流量为 1.5 mL/min。

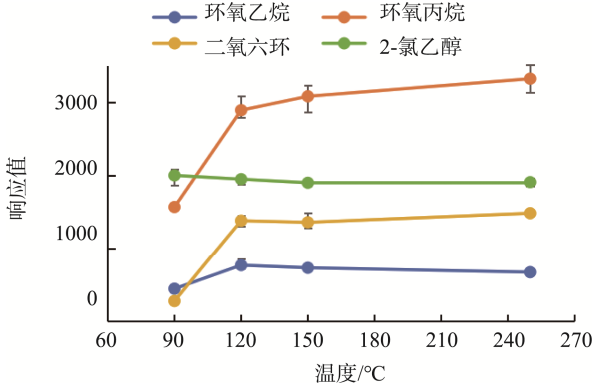


图1 环氧乙烷、2-氯乙醇、环氧丙烷和二氧化六环在不同进样口温度下的响应趋势图

Fig.1 Response trends of ethylene oxide, 2-chloride ethanol, ethylene propylene oxide and dioxane at different inlet temperatures

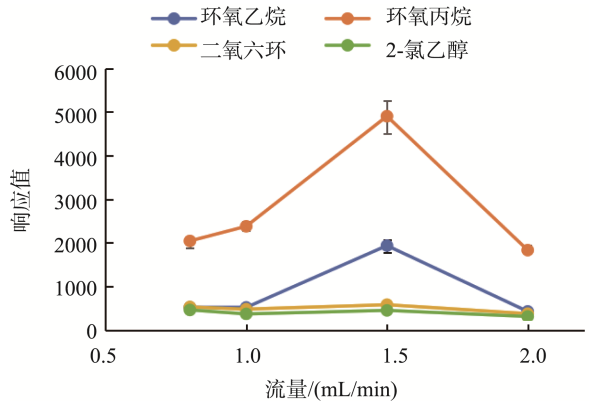


图2 环氧乙烷、2-氯乙醇、环氧丙烷和二氧化六环在不同色谱柱流速下的响应趋势图

Fig.2 Response trends of ethylene oxide, 2-chloride ethanol, propylene oxide and dioxane rings at different column flow rates

2.1.7 特征离子的选择

本研究使用的是 Thermo TSQ 9000 气相色谱-串联质谱仪, 配制 1.0 mg/L 的环氧乙烷、环氧丙烷、二氧六环和 2-氯乙醇溶剂单一标准溶液, 首先进行 Full Scan 全扫描, 得到 4 种化合物的全扫描质谱图, 选择响应最高的离子作为母离子。再分别对其进行子离子扫描, 选择 2~3 个响应高的离子作为子离子。然后再优化每个离子对的碰撞电压, 以获得稳定性好、响应强度高的离子碎片。经过优化筛选, 最终确定了表 1 的质谱参数。

2.2 前处理条件优化

2.2.1 提取方式的选择

提取方式主要有索氏提取、均质提取、超声提取和振摇提取等。其中索氏提取消耗溶剂量较大且单个样品提取时间长; 均质提取容易产生交叉污染, 单个样品操作完成后需要仔细清洗, 耗时也较长。而超声提取和振摇提取操作就相对简便, 可以大批量同时操作, 因此本研究考察了超声提取和振荡提取方式对 4 种化合物提取效率的影响。在阴性样品

上做 0.1 mg/kg 水平加标, 分别进行超声提取 30 min 和振荡提取 30 min, 之后的前处理操作同 1.3.2, 然后上机测试, 以加标回收率来表示提取的效果, 具体数据见表 3。结果表明, 使用振荡提取时, 4 种化合物回收率接近 100%, 而使用超声提取时, 回收率只有 51.6%~67.4%, 可能原因是超声过程中会产热, 而环氧乙烷、环氧丙烷、二氧六环的沸点相对较低, 从而导致挥发损失了, 因此最终选择振荡提取。

表 3 振荡和超声提取回收率分析(%)
Table 3 Analysis of recovery from oscillation and ultrasound extraction(%)

分析物 回收率	环氧乙烷	环氧丙烷	二氧六环	2-氯乙醇
超声提取	67.3	51.6	59.4	67.4
振荡提取	97.0	96.8	99.2	112.9

2.2.2 提取时间的选择

本研究考察了振荡提取时间对 4 种化合物提取效率的影响, 在阴性样品上做 0.1 mg/kg 水平加标, 分别进行振荡提取 5、10、15、20、25、30 min, 之后的前处理操作同 1.3.2, 然后上机测试, 以加标回收率来表示提取的效果, 具体数据见图 3。结果表明, 环氧乙烷和二氧六环提取时间在 5~15 min 时, 回收率随提取时间的增大而增大, 提取时间在 15~30 min 时, 环氧乙烷的回收率稳定在 90%~100%之间, 而二氧六环回收率又逐渐降低, 提取 30 min 时回收率为 91.4%; 环氧丙烷的回收率随提取时间的增大而增大, 提取 30 min 时回收率达到 87.7%; 2-氯乙醇的回收率随提取时间的影响不大, 稳定在 80%~90%之间。为使各化合物都能获得较好的回收率, 最终选择提取时间为 30 min。

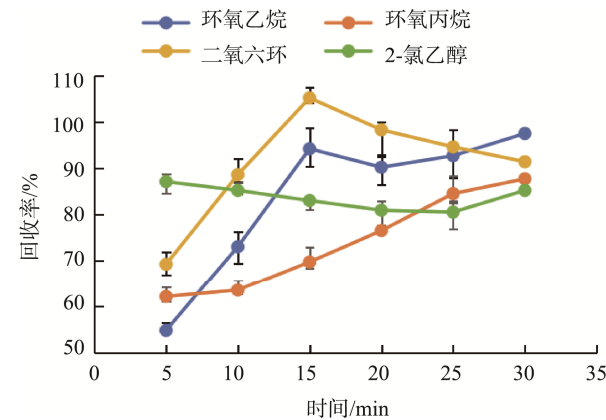


图3 振荡提取时间对回收率影响分析

Fig.3 Analysis of the influences of oscillation extraction time on recovery

2.2.3 净化用 PSA 粉和 C₁₈ 粉用量的选择

PSA 粉可除去样品中色素等极性干扰物, C₁₈ 粉可除去样品中脂肪等弱极性干扰物, 从而使样液更干净, 减少对仪器的污染, 因此本研究考察了 PSA 粉和 C₁₈ 粉用量

对环氧乙烷 4 项化合物回收率的影响。PSA 粉和 C₁₈ 粉用量梯度均设计为 4 mL 提取样液中分别为 100、200、300、400 mg, 具体数据见图 4 和图 5。随着 PSA 粉用量的增大, 4 种化合物均呈现回收率降低的趋势, 因此选择 PSA 粉用量为 100 mg。随着 C₁₈ 粉用量的增大, 环氧乙烷的回收率明显降低, 而对于其他 3 个化合物, 回收率没有明显的变化, 因此为兼顾环氧乙烷的回收率, 选择 C₁₈ 粉用量为 100 mg。

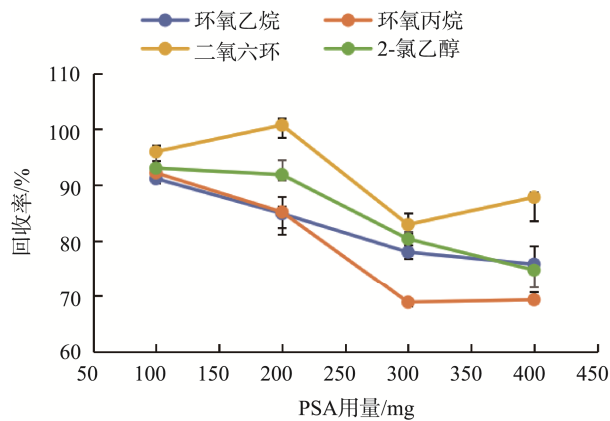


图4 PSA粉用量的变化对回收率影响分析

Fig.4 Analysis of the influences of PSA powder dosage change on the recovery rate

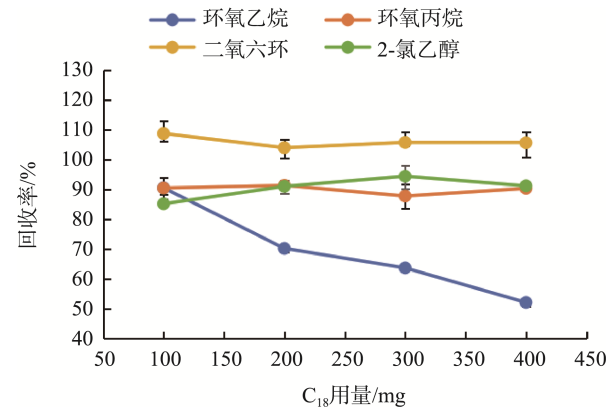


图5 C₁₈粉用量变化对回收率影响分析

Fig.5 Analysis of the influences of C₁₈ powder dosage change on recovery

2.2.4 基质效应

本研究同时考察了基质效应对实验结果的影响, 分别配制 100 μg/L 的方便面、大米、花椒基质混合标准溶液和溶剂混合标准溶液, 同时上机分析, 计算各化合物基质标准溶液响应和溶剂标准溶液的响应比, 即为基质效应^[31], 具体结果见表 4。可看出, 花椒、大米中各化合物基质效应在 83.2%~107.8%, 属于弱基质效应; 而在方便面中各化合物基质效应在 73.0%~77.8%, 属于中等抑制基质效应。因此为获得更加准确的结果, 本研究采用基质标准曲线进行定量。

表 4 不同基质中环氧乙烷、环氧丙烷、二氧六环和 2-氯乙醇的基质效应情况(%)

Table 4 Matrix effects of ethylene oxide, propylene oxide, six-ring dioxide, and 2-chloroethanol in different matrices (%)			
化合物	方便面	大米	花椒
环氧乙烷	73.0	94.6	94.4
环氧丙烷	77.8	83.2	99.5
二氧六环	74.2	97.0	97.6
2-氯乙醇	76.5	107.8	107.3

2.3 线性范围

按照 1.3.2 的方式配制基质混标准曲线,按照 1.3.3 的条件进行分析,以各化合物浓度为横坐标,以各化合

物响应为纵坐标,绘制标准曲线,具体数据见表 5。结果曲线相关系数均大于 0.99,符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的要求,表明各化合物在 10~500 µg/L 范围内呈良好的线性关系。

2.4 检出限和定量限

本研究以信噪比法确定方法检出限和定量限,以 3 倍信噪比(S/N)作为检出限,得出本研究方法环氧乙烷、环氧丙烷、二氧六环和 2-氯乙醇的检出限均为 0.01 mg/kg。定量限要求信噪比(S/N)≥10,考虑到化合物在各国的残留限量水平,定量限不宜过高,将定量限均定为 0.02 mg/kg,能够满足日常的需求。方便面、大米、花椒中 4 种化合物的定量限水平加标谱图见图 6~8。

表 5 不同基质混合标准曲线信息
Table 5 Information on mixed standard curves for different substrates

基质	化合物	线性范围/(µg/L)	线性方程	相关系数(r ²)
方便面	环氧乙烷	10~500	Y=18.9311X+89.5411	0.9999
	环氧丙烷	10~500	Y=97.8188X+593.2792	0.9999
	二氧六环	10~500	Y=4.2104X+30.0177	0.9997
	2-氯乙醇	10~500	Y=8.0275X+6.7943	0.9998
大米	环氧乙烷	10~500	Y=7.5040X+21.5771	0.9977
	环氧丙烷	10~500	Y=57.7109X-641.3720	0.9960
	二氧六环	10~500	Y=2.0878X-0.6098	0.9971
	2-氯乙醇	10~500	Y=5.8143X-34.7946	0.9948
花椒	环氧乙烷	10~500	Y=8.6934X-4.3777	0.9999
	环氧丙烷	10~500	Y=51.4565X+104.3902	0.9995
	二氧六环	10~500	Y=1.8073X+7.0272	0.9991
	2-氯乙醇	10~500	Y=4.6537X+29.1791	0.9995

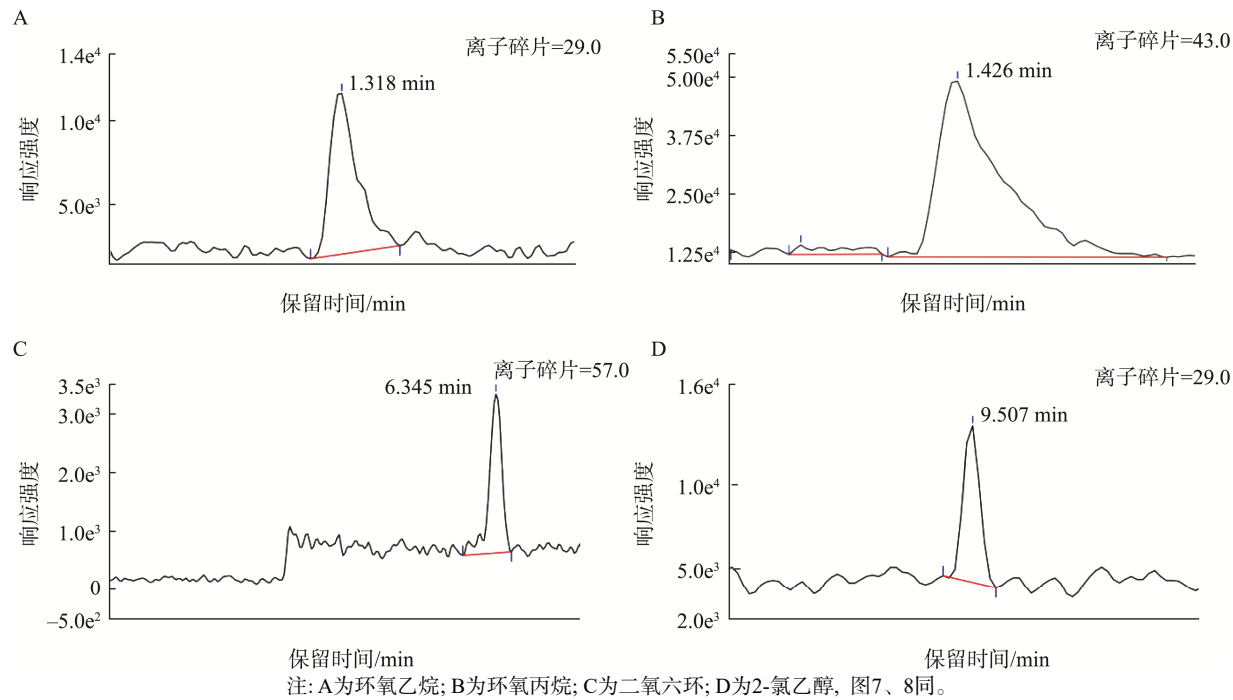


图6 方便面中4种化合物定量限水平(0.02 mg/kg)谱图

Fig.6 Limits of quantitation level (0.02 mg/kg) of 4 kinds of compounds in instant noodles

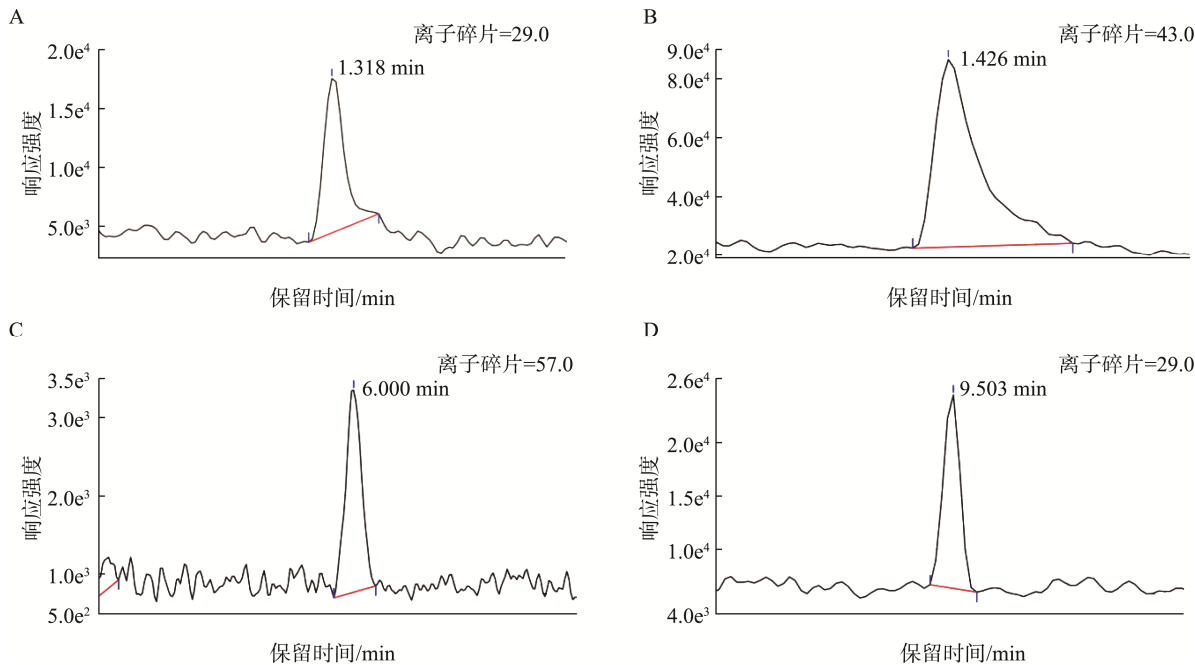


图7 大米中4种化合物定量限水平(0.02 mg/kg)谱图
Fig.7 Limits of quantitation level (0.02 mg/kg) of 4 kinds of compounds in rice

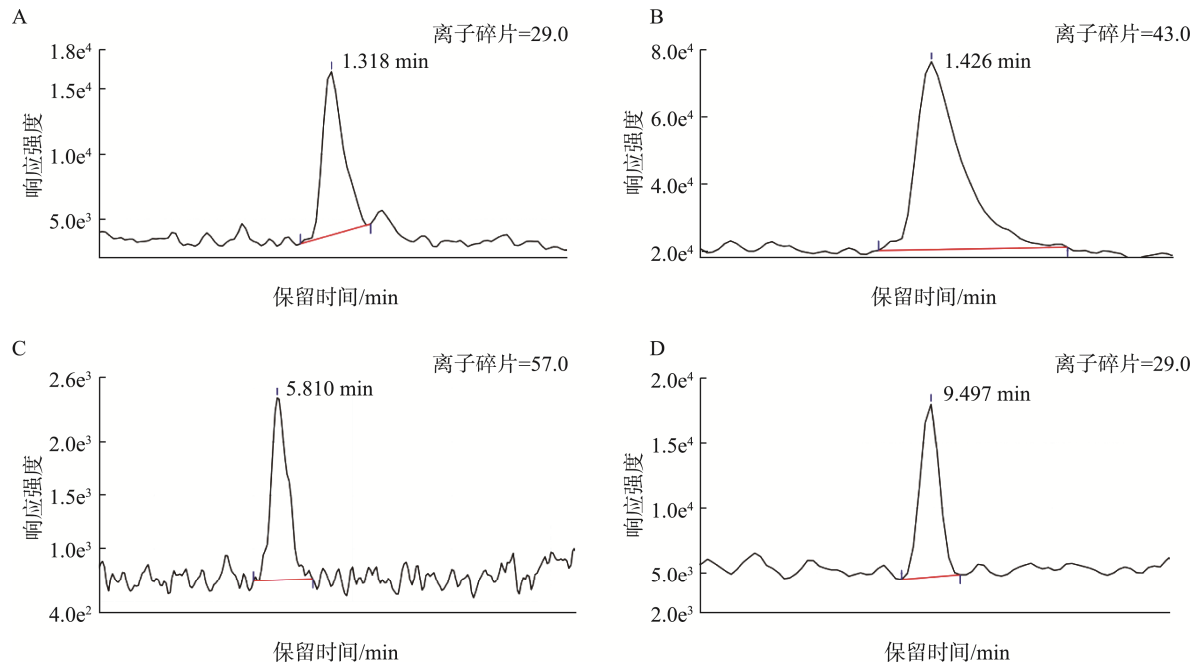


图8 花椒中4种化合物定量限水平(0.02 mg/kg)谱图
Fig.8 Limits of quantitation level (0.02 mg/kg) of 4 kinds of compounds in in pepper

2.5 精密度和准确度

选取方便面、大米和花椒阴性样品, 按照 1.3.2 前处理, 1.3.3 仪器条件上机, 分别做 1 倍定量限、2 倍定量限、10 倍定量限水平的加标, 以验证方法准确度和精密

度($n=6$), 具体结果见表 6。从结果可以看出来, 各加标水平的回收率和相对标准偏差均满足 GB/T 27404—2008 的要求, 准确度和精密度良好。实际样品分析选取了市售常见的方便面、大米和花椒样品 15 个, 结果均未检出 4 种化合物。

表 6 方便面、大米和花椒 3 种加标水平下各化合物的回收率和相对标准偏差

Table 6 Recovery and relative standard deviation of each compound at the 3 kinds of standard levels of instant noodles, rice and pepper

化合物	加标水平 /(mg/kg)	方便面		大米		花椒		GB/T 27404—2008 附录 F 要求	
		回收率 /%	相对标准 偏差/%	回收率/%	相对标准 偏差/%	回收率 /%	相对标准 偏差/%	回收率 /%	相对标准 偏差/%
环氧乙烷	0.02	99.6	11.3	77.2	8.0	94.6	7.0	60~120	21
	0.04	96.1	2.2	111.8	10.3	104.6	5.5	60~120	21
	0.20	85.2	2.8	87.3	5.0	90.6	7.6	80~110	15
环氧丙烷	0.02	92.1	11.7	108.6	4.6	83.0	10.1	60~120	21
	0.04	88.9	7.2	105.8	5.6	95.5	5.5	60~120	21
	0.20	88.5	5.5	83.1	2.5	91.8	6.5	80~110	15
二氧六环	0.02	109.8	7.4	103.1	8.9	99.9	9.8	60~120	21
	0.04	100.8	9.3	106.7	6.5	114.0	11.9	60~120	21
	0.20	89.2	4.3	96.3	3.0	101.8	5.4	80~110	15
2-氯乙醇	0.02	95.3	8.9	114.1	6.8	88.4	11.4	60~120	21
	0.04	91.0	3.5	109.4	4.0	97.5	8.7	60~120	21
	0.20	86.5	4.7	90.0	1.9	89.3	8.2	80~110	15

3 结 论

本研究通过优化提取溶剂、提取方式、提取时间、净化条件和仪器条件，建立了气相色谱三重四极杆质谱法同时测定方便面、大米和花椒中环氧乙烷、环氧丙烷、二氧六环和 2-氯乙醇残留量的分析方法，4 种化合物在 10~500 μg/L 范围内线性相关系数(r^2)均大于 0.99，回收率范围在 77.2%~114.1% 之间，相对标准偏差范围在 1.9%~11.9% 之间。经实际样品验证，该方法操作简单、分析速度快、灵敏度高、重复性好，结果准确。在多种复杂基质中，4 种化合物检出限均能达到 0.01 mg/kg，满足国际上各国的限量要求，可为我国创建食品安全国家标准以及食品安全监管提供技术参考。

参考文献

[1] 朱建民, 刘兆滨, 董振鹏, 等. 环氧乙烷灭菌现状与发展[J]. 中国消毒学杂志, 2021, 38(5): 373–376.
ZHU JM, LIU ZB, DONG ZP, *et al.* Current status and development of ethylene oxide sterilization [J]. Chin J Disinfect, 2021, 38(5): 373–376.

[2] 朱珠, 杨德虎, 黄婷婷, 等. 医用口罩及医用防护服中环氧乙烷的测定方法研究[J]. 化工设计通讯, 2021, 47(9): 100–101.
ZHU Z, YANG DH, HUANG TT, *et al.* Determination of ethylene oxide in medical masks and medical protective suits [J]. Chem Eng Design Commun, 2021, 47(9): 100–101.

[3] 陈慧, 周晓丽, 黄浩, 等. 3 种低温灭菌方式下不同包装材料灭菌效果比较[J]. 护理学杂志, 2021, 36(11): 49–51.
CHEN H, ZHOU XL, HUANG H, *et al.* Sterilization effect of various packaging materials under 3 types of low temperature sterilization [J]. J Nurs Sci, 2021, 36(11): 49–51.

[4] 薄亚莉, 王卉. 环氧乙烷健康危害研究现状[J]. 职业与健康, 2019, 35(15): 2157–2160.
BO YL, WANG H. Research status on health hazards of ethylene oxide [J]. Occup Health, 2019, 35(15): 2157–2160.

[5] BESSAIRE T, STROHEKER T, ERIKSEN B, *et al.* Analysis of ethylene oxide in ice creams manufactured with contaminated carob bean gum (E410) [J]. Food Add Contamin: Part A, 2021, 38(12): 2116–2127.

[6] 程磊, 郭文旭, 王丹丹, 等. 顶空气相色谱-电子捕获检测器法测定明胶空心胶囊中 2-氯乙醇残留量[J]. 分析测试技术与仪器, 2023, 29(3): 299–303.
CHENG L, GUO WX, WANG DD, *et al.* Determination of 2-chloroethanol residues in gelatin hollow capsules by headspace gas chromatography-electron capture detector method [J]. Anal Test Technol Inst, 2023, 29(3): 299–303.

[7] TATEO F, BONONI M. Determination of ethylene chlorohydrin as marker of spices fumigation with ethylene oxide [J]. J Food Comp Anal, 2006, 19(1): 83–87.

[8] 刘芳芳, 吴昊. 环氧乙烷再次敲响食品安全警钟[N]. 中国质量报, 2021-12-21(6).
LIU FF, WU H. Ethylene oxide has once again sounded the food safety alarm bell [N]. China Quality Daily, 2021-12-21(6).

[9] WANG WJ, YE SX, LIANG JX, *et al.* Architecting branch structure in terpolymer of CO₂, propylene oxide and phthalic anhydride: an enhancement in thermal and mechanical performances [J]. Chin J Polym Sci, 2022, 40(5): 462–468.

[10] RUI RA, LEE TS, SOO TB, *et al.* Determination of zinc glutarate complexes synthesis factors affecting production of propylene carbonate from carbon dioxide and propylene oxide [J]. Chem Eng J, 2017, 327(11): 120–127.

[11] 李永飞, 高鹏. 氟碳表面活性剂的合成及性能测定[J]. 精细石油化工进展, 2017, 18(6): 17–18, 21.
LI YF, GAO P. Synthesis and performance measurement of fluorocarbon surfactant [J]. Adv Fine Petrochem, 2017, 18(6): 17–18, 21.

[12] 郭立颖, 邓莉莉, 金先超, 等. 硅胶固载复合离子液体催化 CO₂ 与环氧丙烷合成碳酸丙酯[J]. 石油学报(石油加工), 2018, 34(1): 71–77.
GUO LY, DENG LL, JIN XC, *et al.* Composite ionic liquids immobilized on silica gel as efficient catalysts for the synthesis of propylene carbonate from CO₂ and propylene oxide [J]. Acta Petrolei Sinica (Pet Process Sect), 2018, 34(1): 71–77.

[13] 李玉芳. 我国氯醇法环氧丙烷合成技术研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2024, 32(3): 53–55.

- LI YF. Synthesis technology research progress of propylene oxide by chlorohydrin process in China [J]. *Fine Special Chem*, 2024, 32(3): 53–55.
- [14] 张凤菊, 王丽敏, 由希华, 等. 顶空-车载气相色谱-质谱法测定水中环氧丙烷的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2023, 59(11): 1341–1344.
- ZHANG FJ, WANG LM, YOU XH, *et al.* Determination of propylene oxide in water by vehicle mounted gas chromatography-mass spectrometry with headspace [J]. *Phy Test Chem Anal (Part B: Chem Anal)*, 2023, 59(11): 1341–1344.
- [15] 绍兴市市场监督管理局. 2 类致癌物清单(共 380 种, 含 2A 类 81 种, 2B 类 299 种)[EB/OL]. [2018-10-08]. https://scjg.sx.gov.cn/art/2018/10/8/art_1484741_21679211.html [2024-05-19].
- Shaoxing Market Supervision Administration. List of class 2 carcinogens (380 species in total, including 81 in class 2A and 299 in class 2B) [2018-10-08]. https://scjg.sx.gov.cn/art/2018/10/8/art_1484741_21679211.html [2024-05-19].
- [16] 王维茜, 柏文良, 李芸, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法同时测定食品中环氧乙烷和 2-氯乙醇残留[J]. *食品科技*, 2024, 49(1): 317–323.
- WANG WQ, BAI WL, LI Y, *et al.* Simultaneous determination of ethylene oxide and 2-chloroethanol residues in food by QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci Technol*, 2024, 49(1): 317–323.
- [17] 上海海关工业品与原材料检测技术中心. 上海海关工业品中心牵头标准获 2022 年度食品安全国家标准修订立项[EB/OL]. [2022-09-06]. <https://sghexport.shobserver.com/html/baijiahao/2022/09/06/846333.html> [2024-05-19].
- Shanghai Customs District Industrial products and raw materials Testing technology Center. The lead standard of Shanghai Customs Industrial Products Center was revised by the national food safety standard in 2022 [EB/OL]. [2022-09-06]. <https://sghexport.shobserver.com/html/baijiahao/2022/09/06/846333.html> [2024-05-19].
- [18] 刘昭, 张振, 闫小玉, 等. 痕量环氧丙烷的分析检测技术进展[J]. *精细石油化工进展*, 2023, 24(2): 49–52.
- LIU Z, ZHANG Z, YAN XY, *et al.* Progress in the analysis and detection technology of trace propylene oxide [J]. *Adv Fine Petrochem*, 2023, 24(2): 49–52.
- [19] 巩凡, 郝莉花, 李珍珠, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定方便面中环氧乙烷及其代谢物 2-氯乙醇[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(24): 9349–9354.
- GONG F, HAO LH, LI ZZ, *et al.* Simultaneous determination of ethylene oxide and its metabolite 2-chloroethanol in instant noodles by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(24): 9349–9354.
- [20] 王澍, 江小明, 何东平, 等. 食品中环氧乙烷及其代谢物 2-氯乙醇的测定[J]. *粮食与油脂*, 2023, 36(9): 145–149.
- WANG S, JIANG XM, HE DP, *et al.* Determination of ethylene oxide and its metabolite 2-chloroethanol in foods [J]. *Cere Oils*, 2023, 36(9): 145–149.
- [21] 曹雪莹, 冯卫, 黄寿辉. 顶空气相色谱法测定鲸蜡醇聚醚-4 中环氧乙烷和二氧六环含量[J]. *广州化工*, 2021, 49(10): 78–80.
- CAO XY, FENG W, HUANG SH. Determination of ethylene oxide and dioxane in 4-polyoxyethylene cetyl ether by headspace gas chromatography [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2021, 49(10): 78–80.
- [22] 王丹, 康战国. 多领域中环氧丙烷的检测研究进展[J]. *化工与医药工程*, 2022, 43(6): 49–52.
- WANG D, KANG ZG. Research progress in detection of epoxyp propane in various fields [J]. *Chem Pharm Eng*, 2022, 43(6): 49–52.
- [23] 黄宗雄. 纺织品中两种含氧杂环类 REACH 法规高度关注物质的同时检测[J]. *中国纤检*, 2022, (2): 58–60.
- HUANG ZX. Simultaneous detection of two aerobic heterocyclic REACH regulations in textiles [J]. *China Fiber Insp*, 2022, (2): 58–60.
- [24] 周静, 徐红斌, 周泽琳, 等. 乳及乳制品中环氧乙烷及 2-氯乙醇的检测[J]. *乳业科学与技术*, 2023, 46(1): 24–29.
- ZHOU J, XU HB, ZHOU ZL, *et al.* Determination of ethylene oxide and 2-chloroethanol in milk and dairy products [J]. *J Dairy Sci Technol*, 2023, 46(1): 24–29.
- [25] 张鹏, 刘贺, 刘玮琦, 等. 食品中环氧乙烷检测研究进展及分析建议[J]. *中国口岸科学技术*, 2022, 4(1): 14–20.
- ZHANG P, LIU H, LIU WQ, *et al.* Research progress and suggestions on the determination of ethylene oxide in food [J]. *China Port Sci Technol*, 2022, 4(1): 14–20.
- [26] 岳大磊, 张子豪, 李全忠, 等. 吹扫捕集-气相色谱-串联质谱法测定儿童防护口罩中环氧乙烷、环氧丙烷[J]. *化学分析计量*, 2021, 30(12): 1–5.
- YUE DL, ZHANG ZH, LI QZ, *et al.* Determination of ethylene oxide and propylene oxide in protective masks for children by purge-and-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chem Anal Met*, 2021, 30(12): 1–5.
- [27] JOOKYUNG K, HYUNYOUNG Y, JAESEOK K, *et al.* Development of fluorescence-linked immunosorbent assay for rapid detection of *Staphylococcus aureus* [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2024, 108(1): 1–10.
- [28] 何孝祥, 汤泽铨, 李继涛, 等. 环氧乙烷水解生成乙二醇的研究[J]. *浙江化工*, 2020, 51(11): 23–25.
- HE XX, TANG ZB, LI JT, *et al.* Study on the hydrolysis of ethylene oxide to ethylene glycol [J]. *Zhejiang Chem Ind*, 2020, 51(11): 23–25.
- [29] 吕亚宁, 张逸君, 胡亚蓉, 等. 顶空-气相色谱法测定芝麻和茶叶中环氧乙烷的残留量[J]. *粮油食品科技*, 2023, 31(2): 154–162.
- LV YN, ZHANG YJ, HU YR, *et al.* Determination of ethylene oxide residue in sesame and tea by headspace gas chromatography [J]. *Sci Technol Cere Oils Foods*, 2023, 31(2): 154–162.
- [30] SKINGLE DC, STIMSON VR. The thermal decomposition of 2-chloroethanol [J]. *Aust J Chem*, 1976, 29(3): 609–615.
- [31] 马玉芬, 刘少典, 程倩, 等. 蔬菜农药残留检测中基质效应对检测结果的影响[J]. *农业研究与应用*, 2023, 36(2): 27–36.
- MA YF, LIU SD, CHENG Q, *et al.* Influence of matrix effect on pesticide residues detection in vegetables [J]. *Agric Res Appl*, 2023, 36(2): 27–36.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)

作者简介



陈仁熙, 工程师, 主要研究方向为食品中药物残留、污染物、添加剂等。

E-mail: chenrenxi@cti-cert.com



张秀芹, 博士, 正高级兽医师, 主要研究方向为兽药、饲料、食品中微生物、药物残留、污染物等。

E-mail: zhangxiuqin@cti-cert.com