

食品用纸包装容器中17种残留溶剂的测定研究

王美华^{1,2}, 屠瑶^{1,2}, 沈之丞^{1,2}, 吴欣荣^{1,2}

(1. 浙江省质量检测科学研究院, 杭州 310013; 2. 浙江方圆检测集团股份有限公司, 杭州 310013)

摘要: **目的** 研究食品用纸容器中易残留的17种有机溶剂的检测方法。**方法** 配制17种溶剂的混合标准溶液,利用顶空-气相色谱技术进行了定量分析,研究色谱柱类型、平衡时间、平衡温度对方法的影响,绘制标准校正曲线,同时对60批次食品用纸包装容器样品进行了残留溶剂检测。**结果** 色谱柱、平衡时间和平衡温度对方法的分析灵敏度均有影响,在HP-INNOWax(60 m×0.32 mm,0.50 μm)色谱柱、平衡温度为100℃和平衡时间为30 min的优化条件下,17种溶剂能在30 min内有效分离,试验的加标回收率为91.2%~98.6%,相对标准偏差为1.56%~4.97%。60批次食品用纸包装容器样品中苯系溶剂检出率为16.7%,残留溶剂检出率为91.7%。**结论** 通过优化参数可以建立一种快速可靠的食品用纸包装容器残留溶剂的检测方法,实际样品中残留溶剂检出率较高,对其进行研究和监测对维护食品安全十分重要。

关键词: 食品用纸包装容器; 有机溶剂残留; 气相色谱

中图分类号: TS77;O657.7⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-3563(2014)01-0013-05

Determination of 17 Residual Solvents in Paper Packages and Containers for Food

WANG Mei-hua^{1,2}, TU Yao^{1,2}, SHEN Zhi-cheng^{1,2}, WU Xin-rong^{1,2}

(1. Zhejiang Institute of Quality Inspection Science, Hangzhou 310013, China;

2. Zhejiang Fangyuan Test Group Co., Ltd., Hangzhou 310013, China)

ABSTRACT: Objective To study the detection method for 17 possible residual organic solvents which were easily left in the paper container for food. **Methods** Mixed standard solution of 17 organic solvents was prepared and quantitatively analyzed by head-space gas chromatography. The effects of chromatographic column, equilibrium time and equilibrium temperature were studied, and the calibration curve was drawn. Meanwhile, 60 paper samples were determined. **Results** The chromatographic column, the equilibrium time and the equilibrium temperature had influence on the sensitivity of the analytical method. Under the optimal conditions of HP-INNOWax(60 m×0.32 mm,0.50 μm), 100℃ and 30 min, 17 solvents could be effectively separated within 30 min, the recovery of standard addition was 91.2%~98.6%, and the relative standard deviation was 1.56%~4.97%. The detection rates of benzene solvents and total residual solvents in 60 paper packaging samples were 16.7% and 91.7%, respectively. **Conclusion** A fast and reliable approach to determine residual solvents in paper packages and containers can be established by optimizing parameters. Because of the high detection rate, it is important to research and monitor residual solvents in paper packages and containers from the view of maintaining the food safety.

KEY WORDS: paper packages and containers for food; residual organic solvents; gas chromatography

收稿日期: 2013-10-15

基金项目: 浙江省科技计划项目公益技术研究社会发展项目(2013C33036);浙江省质量技术监督系统科研计划项目(20120208)

作者简介: 王美华(1965—),女,浙江杭州人,高级工程师,浙江省质量检测科学研究院/浙江方圆检测集团股份有限公司包装纸张检测部主任,主要从事食品包装与危险化学品包装研究及检测。

随着人们对环保的要求越来越高,绿色食品包装已经成为当今食品包装行业发展的趋势,纸质包装容器以其良好的物理、机械以及环保等多方面的优良性能,已成为食品包装工业的重要包装材料^[1-2]。食品用纸质包装容器在生产过程以及后续的加工过程中会添加一些化学物质,如在制浆过程中要加入蒸煮剂、漂白剂等,在造纸过程中会用到施胶剂、防水剂、增强剂等化学药品,而在生产过程中一些有毒物质也有可能伴随产生,如溶剂和纸容器表面的印刷油墨等。这些化学物质中包含着大量的有机溶剂,这些残留的有机溶剂可能通过渗透以及叠放接触从纸容器向食品中转移,最终污染到食品^[3-7]。美国联邦《食品、药品与化妆品》条例、欧盟 GMP (Good Manufacturing Practice“良好制作规范”)等发达国家法规均对食品用纸质包装容器中的残留溶剂等有害物质做了限量规定^[8-10]。由于种种原因,目前我国尚未制定纸包装容器中残留有机溶剂分析的标准方法,也未对产品中残留溶剂的限值进行规定。现有针对残留溶剂检测方法的文献报道大多集中在其他包装产品^[11-17],目前尚无一次性分离检测 17 种纸包装容器中常见有机溶剂的报道。

文中采用顶空-气相色谱法,建立了对食品用纸容器中易残留的 17 种有机溶剂(苯系溶剂 5 种——苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯,其他溶剂 12 种——丙酮、乙醇、丁酮、正丁醇、异丙醇、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、甲醇、正己烷、丙二醇甲醚)残留量的定量分析方法,同时应用该方法对 60 批次食品用纸质包装容器中的有机溶剂残留量进行了测定。

1 实验

1.1 仪器工作条件

气相色谱仪:Agilent 7890A,配有氢火焰离子化检测器(FID)以及 70 位顶空自动进样器(G1888)。

工作参数:色谱柱选用 HP-INNOWax (60 m×0.32 mm,0.50 μm) 毛细管柱,填充物为聚乙二醇(PEG),检测器(FID)的温度为 250℃,进样口的温度为 150℃,分流进样,分流比为 5:1。载气为高纯氮气(纯度≥99.999%),流量为 1.5 mL/min。

升温程序:在起始温度为 40℃下保留 4 min,然

后以 1℃/min 的速度升至 50℃,保留 1 min 后以 1.5℃/min 的速度升至 65℃,保留 6 min,待所有溶剂峰出峰以后以 50℃/min 速度升至 160℃,保持 2 min,以确保下一次实验前色谱柱中不再留有残留溶剂。

顶空参数:样品平衡温度(炉温)为 100℃,环路温度为 110℃,传输线温度为 130℃,样品平衡时间为 30 min。

1.2 方法

1.2.1 标准校正曲线绘制

将 17 种溶剂(苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、丙酮、乙醇、丁酮、正丁醇、异丙醇、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、甲醇、正己烷、丙二醇甲醚)各取 0.1 mg,置于 100 mL 容量瓶中,以二硫化碳为溶剂溶解,混合均匀并定容至刻度线,配制成混合标准储备溶液。用微量进样器分别吸取标准储备液 5, 10, 20, 50, 100 μL,置于 20 mL 顶空进样瓶中,密封后使用气相色谱仪进行测定。为了消除基质吸收效应,将标准溶液与和测试样品相同大小且已经测试明确未含任意一种溶剂的纸板一起置于顶空瓶中进样,以出峰面积与对应的各有机物质量绘制标准校正曲线。

1.2.2 样品预处理

从每种纸容器样品中随机选取 2 只,每只截取 100 cm²,并裁成 5 cm×1 cm 大小的条状,将之置于 20 mL 顶空瓶中,密封后通过顶空进样器进样。根据其出峰面积与标准校正曲线求得待测样品中各有机溶剂的含量。

2 结果

2.1 色谱柱的影响

为了实现一次性对 17 种有机溶剂的完全分离,首先考察色谱柱极性、内径、柱长和膜厚对分离效果的影响,试验分别选用了 5 种毛细管柱:HP-INNOWax (60 m×0.32 mm,0.50 μm),DB-1 (30 m×0.25 mm,0.25 μm),HP-5 (30 m×0.32 mm,0.25 μm),DB-1701 (30 m×0.25 mm,0.25 μm) 和 HP-INNOWax (30 m×0.25 mm,0.25 μm)。试验发现,17 种溶剂的分离效果与色谱柱的极性相关,非极性柱(DB-1)分离效果最差,弱极性柱(HP-5)次之,中等极性柱(DB-1701)分离情况有所提升但仍不佳,多个溶剂峰不

能实现基线分离,强极性柱(HP-INNOWax)的分离效果最好。由于受到柱长、膜厚和内径等参数的限制,HP-INNOWax(30 m×0.25 mm,0.25 μm)毛细管柱无法分离邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯的溶剂峰。HP-INNOWax(60 m×0.32 mm,0.50 μm)毛细管柱能够一次性对17种溶剂实现基线分离,并且峰形对称、灵敏度高、重现性好,因此试验选择HP-INNOWax(60 m×0.32 mm,0.50 μm)毛细管柱进行分析,标准溶液的气相色谱图见图1。

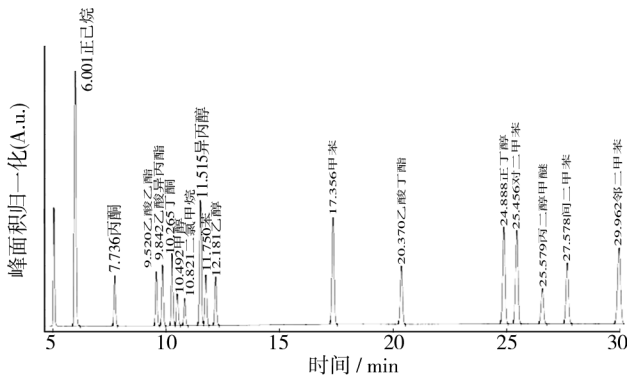


图1 17种溶剂的气相色谱图
Fig.1 Chromatogram of 17 solvents

2.2 样品平衡温度的影响

为了考察样品平衡温度(炉温)对分析灵敏度的影响,试验分别选取了40,60,80,100,110℃作为平衡温度,对加入等量标准溶液的5个顶空瓶平衡30 min后,依次测定17种溶剂的峰面积,测定结果见图2。从图2中可以发现,随着平衡温度的升高,峰面积先迅速增大后趋于稳定。这是因为平衡温度与蒸汽压相关,蒸汽压会随着平衡温度的升高而升高,使得顶空气体浓度升高,峰面积增大,分析灵敏度提高。

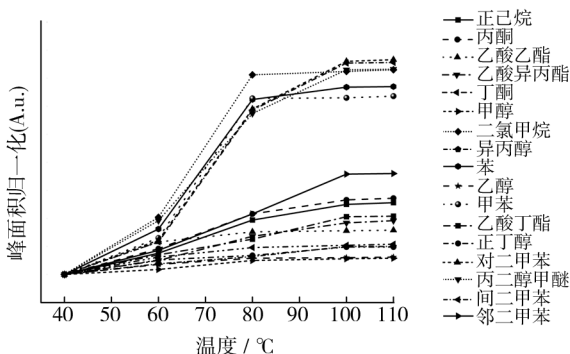


图2 平衡温度与峰面积的关系

Fig.2 The relationship between the equilibrium temperature and peak area

在平衡温度达到100℃后,顶空气体饱和,峰面积基本稳定,从顶空瓶耐压性和系统密封性的角度考虑,将平衡温度选择为100℃。

2.3 顶空进样平衡时间的影响

为了考察平衡时间对分析灵敏度的影响,试验选取了10,20,30,40,50,60 min作为平衡时间,对6个加入等量标准溶液的顶空瓶在100℃的平衡温度下平衡后测定17种溶剂的峰面积,测定结果见图3。从图3中可以发现,随着平衡时间的延长,各溶剂峰面积先增大,当平衡时间超过30 min时,峰面积趋于稳定。这表示顶空瓶中已达到相平衡,此时再延长平衡时间意义不大,因此将平衡时间定为30 min。

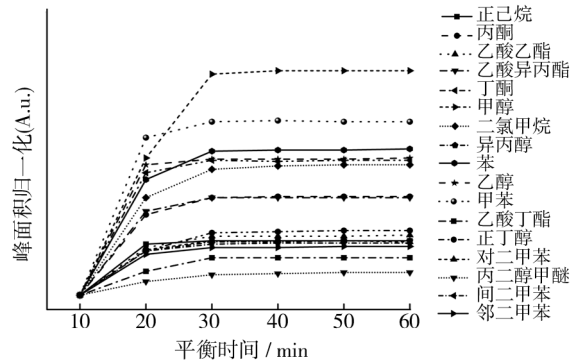


图3 平衡时间与峰面积的关系

Fig.3 The relationship between the equilibrium time and peak area

2.4 标准校正曲线及回收实验

通过上述方法绘制标准校正曲线,17种溶剂能够在30 min内完成分离和测定,其保留时间、线性拟合方程和线性相关系数见表1,线性范围为0.05~1.0 mg/m²。

为了考察该方法的准确性,试验通过加标回收计算回收率和相对标准偏差(RSD),其结果见表2。由表2可知,17种溶剂的加标回收率为91.2%~98.6%,相对标准偏差为1.56%~4.97%。

2.5 样品分析

应用上述方法对60批次不同类型的食品用纸容器样品(纸杯、纸碗、食品包装纸、汉堡盒、爆米花桶等)中的有机溶剂残留量进行了分析(含量低于0.05 mg/m²视为未检出,若单一组分含量高于1.0 mg/m²,则采用另一组校正曲线进行定量分析),结果见表3。

表1 17种溶剂的保留时间、线性拟合方程和相关系数
Tab.1 Retention times, linear fitting equations and correlation coefficients of the 17 solvents

序号	保留时间 /min	化合物名称	线性拟合方程	线性相关系数
1	6.00	正己烷	$y=67.7x+151$	0.994
2	7.74	丙酮	$y=18.5x-23.7$	0.998
3	9.57	乙酸乙酯	$y=18.5x-27.0$	0.998
4	9.84	乙酸异丙酯	$y=18.5x-33.0$	0.998
5	10.27	丁酮	$y=24.3x-35.2$	0.998
6	10.49	甲醇	$y=11.1x-4.70$	0.998
7	10.82	二氯甲烷	$y=6.19x-13.6$	0.998
8	11.51	异丙醇	$y=53.0x-63.5$	0.999
9	11.75	苯	$y=20.1x-27.9$	0.998
10	12.18	乙醇	$y=17.6x-6.99$	0.999
11	17.36	甲苯	$y=40.8x-8.42$	0.997
12	20.37	乙酸丁酯	$y=123.1x-6.83$	0.997
13	24.89	正丁醇	$y=51.3x-65.1$	0.999
14	25.46	对二甲苯	$y=48.6x-64.0$	0.999
15	26.58	丙二醇甲醚	$y=17.1x-30.7$	0.998
16	27.68	间二甲苯	$y=32.0x-46.4$	0.998
17	29.96	邻二甲苯	$y=40.4x-7.35$	0.997

表2 回收率试验结果

Tab.2 Results of recovery tests

化合物名称	加入量/ μg	回收量/ μg	回收率/%	RSD/%
正己烷	0.85	0.78	91.8	3.23
	8.50	7.75	91.2	3.01
丙酮	0.85	0.82	96.5	2.86
	8.50	8.12	95.5	2.34
乙酸乙酯	0.85	0.83	97.6	3.56
	8.50	8.32	97.9	2.98
乙酸异丙酯	0.85	0.82	96.5	4.07
	8.50	8.38	98.6	3.26
丁酮	0.85	0.83	97.6	3.87
	8.50	7.81	91.9	3.23
甲醇	0.85	0.80	94.1	2.45
	8.50	7.92	93.2	2.08
二氯甲烷	0.85	0.78	91.8	3.54
	8.50	7.82	92.0	3.15
异丙醇	0.85	0.81	95.3	2.10
	8.50	8.02	94.4	1.76
苯	0.85	0.83	97.6	2.37
	8.50	8.11	95.4	2.09
乙醇	0.85	0.79	92.9	3.22
	8.50	7.74	91.1	3.07
甲苯	0.85	0.82	96.5	2.99
	8.50	8.32	97.9	2.64
乙酸丁酯	0.85	0.80	94.1	2.07
	8.50	8.09	95.2	1.56
正丁醇	0.85	0.81	95.3	2.85
	8.50	8.00	94.1	2.29
对二甲苯	0.85	0.83	97.6	3.18
	8.50	7.96	93.6	2.86
丙二醇甲醚	0.85	0.83	97.6	2.65
	8.50	8.23	96.8	2.43
间二甲苯	0.85	0.82	96.5	2.57
	8.50	8.07	94.9	2.08
邻二甲苯	0.85	0.80	94.1	3.75
	8.50	8.12	95.5	3.26

表3 60种食品用纸质包装容器中有有机溶剂残留量检测结果
Tab.3 Residual amounts of organic solvents found in 60 samples of paper packages and containers for food

样品编号	苯系总量 / $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	溶剂残留总量 / $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	样品编号	苯系总量 / $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	溶剂残留总量 / $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$
1	未检出	1.6	31	未检出	0.27
2	未检出	1.1	32	未检出	0.87
3	0.17	1.6	33	0.23	2.2
4	0.16	1.7	34	未检出	未检出
5	未检出	2.6	35	未检出	0.85
6	未检出	1.9	36	未检出	1.5
7	未检出	0.55	37	未检出	1.1
8	未检出	1.8	38	未检出	0.80
9	未检出	0.25	39	未检出	0.62
10	未检出	1.8	40	未检出	0.75
11	0.29	0.91	41	未检出	2.8
12	未检出	1.2	42	未检出	0.48
13	未检出	1.0	43	未检出	1.3
14	未检出	0.38	44	未检出	0.50
15	0.16	1.7	45	未检出	0.58
16	未检出	1.2	46	未检出	0.91
17	未检出	1.0	47	0.44	2.8
18	0.22	1.2	48	0.30	2.2
19	未检出	1.8	49	未检出	0.84
20	未检出	未检出	50	未检出	3.8
21	未检出	0.89	51	0.51	3.4
22	未检出	0.69	52	未检出	未检出
23	未检出	未检出	53	未检出	1.2
24	未检出	0.38	54	未检出	0.45
25	未检出	1.2	55	未检出	0.53
26	未检出	0.38	56	未检出	1.2
27	未检出	0.92	57	未检出	1.1
28	未检出	未检出	58	未检出	0.78
29	未检出	1.1	59	未检出	0.40
30	0.3	2.9	60	未检出	1.5

60批次样品中有10批次样品检出了苯系溶剂残留,以苯为主,55批次样品中检出了溶剂残留,以丙酮、甲醇、正己烷等溶剂为主。

3 结语

基于顶空-气相色谱技术,建立了同时分析17种食品用纸质包装容器中有有机溶剂残留量的检测方法。该方法操作简单,分析准确高效,可应用于食品用纸质包装容器中残留溶剂的检测工作。应用该方法对60批次食品用纸质包装容器样品进行分析,发现在16.7%的样品中检出了苯系溶剂残留,91.7%的样品中有残留溶剂检出。实际样品检测数据表明,建立一

种快速可靠的定量分析方法,对食品用纸包装容器产品中的残留溶剂进行分析和监控是十分有必要的。

参考文献:

- [1] 刘延莉,黎继烈,李忠海,等. 纸质食品包装材料的研究现状[J]. 包装工程,2010,31(7):108—113.
LIU Yan-li, LI Ji-lie, LI Zhong-hai, et al. Present Situation of Paper Food Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(7): 108—113.
- [2] TRIANTAFYLLOU V I, AKRIDA-DEMERTZIK, De MERTZIS P G. A Study on the Migration of Organic Pollutants from Recycled Paperboard Packaging Materials to Solid Food Matrices [J]. Food Chemistry, 2007, 101(4): 1759—1768.
- [3] 宋欢,王天娇,李波,等. 纸质食品包装材料中化学物分析检测技术研究进展[J]. 食品科学, 2009, 30(17): 339—344.
SONG Huan, WANG Tian-jiao, LI Bo, et al. Research Progress of Detection Technology of Chemicals in Food Packaging Paper Materials [J]. Food Science, 2009, 30(17): 339—344.
- [4] 黄崇杏,王志伟,王双飞,等. 纸质食品包装材料中的残留污染物[J]. 包装工程,2007,28(7):12—15.
HUANG Chong-xing, WANG Zhi-wei, WANG Shuang-fei, et al. Residual Contaminants in Paper Food Packaging Materials [J]. Packaging Engineering, 2007, 28(7): 12—15.
- [5] BIEDERMANN M, INGENHOFF J E, BARBANERA M, et al. Migration of Mineral Oil into Noodles from Recycled Fibers in the Paperboard Box and the Corrugated Board Transport Box as well as from Printing Inks: A Case Study [J]. Packag Technol Sci, 2011, 24: 281—290.
- [6] AURELA B, OHRA-AHO T. Migration of Alkylbenzenes from Packaging into Food and Tenax [J]. Packag Technol Sci, 2001, 14: 71—77.
- [7] VAISANEN O M, MENTU J, SALKINOJA-SALONEN M S. Bacteria in Food Packaging Paper and Board [J]. Journal of Applied Bacteriology, 1991, 71: 130—133.
- [8] 黄崇杏,王志伟,王双飞,等. 国内外食品接触纸质包装材料安全法规的现状[J]. 包装工程,2008,29(9):204—207.
HUANG Chong-xing, WANG Zhi-wei, WANG Shuang-fei, et al. Present Situation of the Safety Regulations of Food-contact Paper Based Packaging Materials at Home and Abroad [J]. Packaging Engineering, 2008, 29(9): 204—207.
- [9] ANON. Code of Federal Regulations [M]. Washington DC: Office of the Federal Register National Archives and Records Administration, 1998.
- [10] ESCABASSE J Y, OTTENIO D. Food-contact Paper and Board Based on Recycled Fibers: Regulatory Aspects—New Rules and Guidelines [J]. Food Additives and Contaminants, 2002(19): 79—92.
- [11] 董文丽,李云静,张万峰. 复合包装膜残留溶剂在食品中的迁移特性研究[J]. 包装工程,2011,32(21):27—29.
DONG Wen-li, LI Yun-jing, ZHANG Wan-feng. Migration Analysis of Residual Solvents of Food Packaging Materials in Food [J]. Packaging Engineering, 2011, 32(21): 27—29.
- [12] 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—31.
YU Jiang, MA Ting-rui. Determination of VOCs in the Plastic Food Package by HS-GC/MS [J]. Packaging Engineering, 2009, 30(6): 30—31.
- [13] 秦金平,高俊伟,徐春祥. 顶空法研究塑料薄膜对有机溶剂的吸附性能[J]. 包装工程,2008,29(7):6—8.
QIN Jin-ping, GAO Jun-wei, XU Chun-xiang. Study on Organic Solvents Adsorption Performance of Plastic Films by Headspace Gas Chromatography [J]. Packaging Engineering, 2008, 29(7): 6—8.
- [14] 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 Cheng-ming, XU Ruo-fei, KONG Wei-song, et al. Determination of Residual Organic Solvents in Cigarette Packing Materials by Head-Space Gas Chromatography [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2007, 43(5): 397—399.
- [15] CHEN T K, PHILLIPS J G, DURR W. Analysis of Residual Solvents by Fast Gas Chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 811: 145—150.
- [16] EZQUERRO O, PONS B, TENA M T. Development of a Headspace Solid-phase Microextraction-gas Chromatography-mass Spectrometry Method for the Identification of Odour-causing Volatile Compounds in Packaging Materials [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 963(1/2): 381—392.
- [17] 赵文良,巩余禾. 顶空气相色谱法测定复合食品包装袋的溶剂残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(12): 2540—2542.
ZHAO Wen-liang, GONG Yu-he. Determination of Residual Organic Solvents in Composite Laminated Food Packaging Bag by Head-space Gas Chromatography [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008, 18(12): 2540—2542.