

重点推介

## 纸质包装材料中挥发性有机物迁移量的测定

司晓喜<sup>1</sup>, 张蓉<sup>1,2</sup>, 朱瑞芝<sup>1</sup>, 张凤梅<sup>1</sup>, 何沛<sup>1</sup>, 申钦鹏<sup>1</sup>, 刘志华<sup>1</sup>

(1. 云南省烟草化学重点实验室, 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 昆明 650231;

2. 云南大学, 昆明 650091)

**摘要:** **目的** 研究纸质包装材料中挥发性有机物向食品模拟物中的迁移量。 **方法** 选取改性聚苯醚作为食品模拟物, 首次建立模拟物MPPO直接顶空进样-气相色谱/质谱联用法测定包装用纸中23种有机挥发物质迁移量的方法。 **结果** 该法测定23种挥发性物质的相关系数 $R$ 均大于0.998, 相对标准偏差为1.4%~4.6% ( $n=7$ ), 检出限为0.03~0.60 mg/m<sup>2</sup>, 加标回收率为81.2%~110.2%。 **结论** 该法无需前处理, 简单快速, 灵敏度高, 重现性好, 能满足包装用纸中23种有机挥发性物质迁移量的测定要求。

**关键词:** 挥发性有机物; 迁移量; 食品模拟物; 改性聚苯醚; 纸质包装材料

**中图分类号:** TB487; TB484.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)07-0001-07

## Determination of Migration of VOCs from Paper Packaging Materials into MPPO

SI Xiao-xi<sup>1</sup>, ZHANG Rong<sup>1,2</sup>, ZHU Rui-zhi<sup>1</sup>, ZHANG Feng-mei<sup>1</sup>, HE Pei<sup>1</sup>,  
SHEN Qin-peng<sup>1</sup>, LIU Zhi-hua<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Tobacco Chemistry, China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China;

2. Yunnan University, Kunming 650091, China)

**ABSTRACT:** This experiment aimed to study the migration of organic volatile compounds from different paper-based packaging materials into food simulants. The method was established using direct headspace sampling-gas chromatography/mass spectrometry (HS-GC/MS) for detecting the migration of 23 kinds of VOCs from paper packaging materials with modified polyphenylene oxide (MPPO) as food simulant. The linear correlation coefficients ( $R$ ) were greater than 0.998, and the relative standard deviations (RSDs) were from 1.4% to 4.6% ( $n=7$ ), with detection limits 0.03~0.60 mg/dm<sup>2</sup> and recoveries 81.2%~110.2%. The method was simple, quick, sensitive and reproducible. The method was applied to analyze the 23 VOCs in two types of paper packaging materials, and can meet the requirements for the determination of the migration of 23 organic volatile compounds from paper packaging materials.

**KEY WORDS:** volatile organic compounds; migration; food stimulant; MPPO; paper packaging materials

纸质包装材料由于在物理特性、机械操作以及环保易成型等多方面性能良好, 已成为重要的食品包装材料<sup>[1]</sup>。纸质包装材料在印刷和粘合过程中使用的油墨、粘胶剂等会导致挥发性有机物(VOCs)残留, 挥发性有机物对人体有致畸、致癌等伤害<sup>[2]</sup>。经研究发现,

这些挥发性有机物会迁移到被包装的食品中, 威胁食品安全<sup>[3-5]</sup>。欧盟使用“良好作业规范”对食品包装用纸进行管理, 确保残留溶剂的迁移量不会对人体健康产生危害, 欧盟 Res AP(2004)1 决议《关于拟与食品接触的涂层》限制溶剂残留总迁移量 $\leq 10$  mg/dm<sup>2</sup><sup>[6]</sup>。目

收稿日期: 2015-07-23

基金项目: 云南中烟工业有限责任公司科技开发项目(2015JC06)

作者简介: 司晓喜(1986—), 男, 云南昆明人, 硕士, 云南中烟工业有限责任公司工程师, 主要研究方向为烟草化学、烟气化学。

前,我国的纸基复合材料只对溶剂残留量作出相关规定,还没有针对纸质包装材料中挥发性有机物迁移量作出相关要求,因此,开展纸质包装材料中挥发性物质迁移量测定研究,会对纸质包装材料的安全性评价提供指导。

由于食品种类繁多,难于直接测定食品接触材料中的化学残留物向每一种食品释放或迁移的情况,目前国内外公认的做法是选取具有广泛代表性的食品模拟物来模拟相应性质的食品<sup>[7-8]</sup>。改性聚苯醚(MPPO,又名Tenax)是一种多孔聚合物,对挥发性物质有较好的吸附性,热稳定性好,欧盟指令82/711/EEC中推荐其作为干性食品的模拟物<sup>[9]</sup>,而纸质包装材料主要用于包装干性食品,因此,该次试验选择MPPO作为食品模拟物进行迁移量的研究。

测定挥发性有机物的前处理方法主要有固相微萃取法<sup>[10]</sup>、吹扫捕集法<sup>[11]</sup>、静态顶空法、动态顶空法<sup>[10,12-13]</sup>、热脱附法<sup>[14]</sup>等,其中顶空直接进样在分析挥发性和半挥发性化合物时具有简单快速、对仪器污染小、灵敏度高、重复性好等优点<sup>[15-17]</sup>。挥发性有机物的检测方法应用最多的是气相色谱法和气相色谱-质谱联用法,其中气相色谱-质谱联用法能获得目标物的定性信息,因而应用更广泛<sup>[12-13]</sup>。

文中以MPPO为食品模拟物,以23种有机挥发性物质为研究对象,拟建立模拟物中VOCs的快速测定方法,并依据欧盟指令82/711/EEC<sup>[9]</sup>,在拟与食品接触的条件下,对23种有机挥发性物质向食品模拟物MPPO中的迁移量进行测定,这对纸质包装材料的安全性评价提供数据支持和方法指导。

## 1 实验

### 1.1 仪器

仪器:Clarus 600 GC气相色谱仪,配Clarus 600 MS质谱检测器及Turbomatrix HS-40顶空自动进样器,美国Perkin Elmer公司;SK250H超声波清洗器,上海科导超声仪器有限公司;BT224S电子天平,感量:0.0001 g,德国赛多利斯科学仪器有限公司;DHG-9140 A电热恒温鼓风干燥箱,上海凯郎仪器设备厂;称量瓶,60 mm × 30 mm,昆明楚昊经贸有限公司。

### 1.2 试剂和材料

试剂和材料:甲醇、乙醇、丙酮、正丙醇、丁酮、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、正丁醇、苯、1-甲氧基-2-丙醇、

乙酸正丙酯、乙二醇单乙醚、4-甲基-2-戊酮、1-乙氧基-2-丙醇、环氧氯丙烷、甲苯、乙酸正丁酯、乙苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、环己酮标准品(纯度≥98%,日本TCI公司);三乙酸甘油酯(色谱纯,美国ACROS公司);改性聚苯醚(60/80目,德国CNW公司);涂布含有VOC油墨的白卡纸和铜板纸(云南彩丰油墨有限公司印刷制备),密封后保存于冰箱冷冻层中,存放不超过1周,开袋后立即使用。

## 2 方法

### 2.1 标准溶液的制备

分别称取挥发性有机化合物标样(精确至0.1 mg),以基质校正剂(三乙酸甘油酯)为溶剂,定容,配制标准储备溶液,使苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、4-甲基-2-戊酮质量浓度为1.0 mg/mL,环氧氯丙烷、甲醇、丙酮、丁酮、环己酮、正丁醇质量浓度为2.0 mg/mL,1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、正丙醇、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯质量浓度为5.0 mg/mL,乙二醇单乙醚、乙醇、乙酸正丙酯质量浓度为15.0 mg/mL。

以三乙酸甘油酯为溶剂,采用标准储备液制备系列标准工作溶液,该系列标准工作溶液至少配制5级,其质量浓度范围覆盖所测定样品的含量。使苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、4-甲基-2-戊酮的标准工作溶液质量浓度范围为0.001~0.1 mg/mL;环氧氯丙烷、甲醇、丙酮、丁酮、环己酮、正丁醇的标准工作溶液质量浓度范围为0.002~0.2 mg/mL;1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、正丙醇、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯的标准工作溶液质量浓度范围为0.005~0.5 mg/mL;乙二醇单乙醚、乙醇、乙酸正丙酯标准工作溶液质量浓度范围为0.015~1.5 mg/mL。

### 2.2 纸样处理

将白卡纸和铜板纸裁成5 cm × 5 cm的纸样,纸样制备应快速,并确保样品不受污染,每个样品制备2个平行样。

### 2.3 纸样初始浓度的测定

分别把白卡纸和铜板纸裁成5 cm × 5 cm的纸样,将所裁纸样印刷面朝里卷成筒状,立即放入20 mL专用顶空瓶中,准确加入1 mL三乙酸甘油酯,密封后置于静态顶空仪中,分析条件见2.6章节。

## 2.4 迁移实验

以磨口称量瓶作为迁移装置,参照BS EN 14338 (2003),将裁好的纸样平铺于模拟装置底部,拟与食品接触面朝上,准确称取1 g Tenax,均匀平铺于样品上,密封迁移装置。根据纸质包装材料可能与食品接触的具体情况,参照欧盟指令 82/711/EEC 和 EN: 13130-1:2004 选择迁移条件,将密封好的迁移装置置于温度为40 °C的烘箱中进行迁移实验,迁移时间为10 d。

## 2.5 迁移后模拟物的测定

将迁移实验后的食品模拟物 MPPO 分别收集并立即放入20 mL 专用顶空瓶中,准确加入1 mL 三乙酸甘油酯,密封后置于静态顶空仪中分析,过程见2.6 章节。

## 2.6 顶空-气相色谱/质谱分析

1) 顶空条件。平衡温度为100 °C,平衡时间为45 min,顶空瓶加压时间为0.5 min,进样针温度为160 °C,进样模式为体积进样,进样时间为0.2 min,拔针时间为0.5 min,传输线温度为180 °C,进样压力为25 psi (1psi=6894.757 Pa)。

2) 气相色谱条件。色谱柱为Supelco VOCOL 熔融石英毛细管柱(60 m × 0.32 mm, 1.8 μm),色谱柱压力为25 psi,进样口温度为150 °C,分流比为20:1,载气为氦气,柱流速为3.8 mL/min。程序升温,40 °C 下保持2 min,以4 °C/min 升至160 °C,再以10 °C/min 升至200 °C 保持10 min。

3) 质谱条件。传输线温度为220 °C,离子源温度为230 °C,电离能量为70 eV,溶剂延迟为4.1 min,扫描范围为29~200,扫描模式为选择离子分段扫描。选择离子及保留时间见表1。

## 3 结果与分析

### 3.1 样品前处理条件优化

纸样和模拟物均选取顶空直接进样的方法进行处理。其中纸样中VOCs的样品处理方法和检测方法参照黄惠贞等<sup>[13]</sup>建立的方法并稍作改动,样品裁剪尺寸为5 cm × 5 cm。

迁移实验后模拟物全部转移至顶空瓶中,以三乙酸甘油酯作为基质校正剂,以减弱基质效应,增加测定的准确性。考察基质校正剂加入体积(0.5, 1, 2,

表1 挥发性有机化合物的定量、定性离子和保留时间

Tab.1 Qualitative ions, quantitative ions and retention time of VOCs

序号	化合物	保留时间/ min	定量离子 ( <i>m/z</i> )	定性离子 ( <i>m/z</i> )
1	甲醇	4.26	31	29
2	乙醇	5.28	31	45
3	丙酮	6.48	43	58
4	正丙醇	7.96	31	59
5	丁酮	9.83	43	72
6	乙酸乙酯	10.12	43	61
7	乙酸异丙酯	11.87	43	61
8	正丁醇	11.99	56	41
9	苯	12.52	78	77
10	1-甲氧基-2-丙醇	12.76	47	45
11	乙酸正丙酯	14.38	43	61
12	乙二醇单乙醚	14.85	59	72
13	4-甲基-2-戊酮	15.84	43	58
14	1-乙氧基-2-丙醇	16.05	59	45
15	环氧氯丙烷	16.11	57	49
16	甲苯	17.38	91	92
17	乙酸正丁酯	19.00	43	56
18	乙苯	21.96	107	109
19	间、对二甲苯	22.19	91	106
20	邻二甲苯	23.66	91	106
21	苯乙烯	23.80	104	78
22	环己酮	25.17	55	98

3, 4 mL)对测定结果的影响,以23种VOCs的响应总和作为评价指标,结果见图1。当加入体积为0.5 mL时,相对标准偏差RSD大于10%,分析的重复性差,当基质校正剂体积为1 mL时,目标物总响应良好,且分析重复性好,同时考虑到节省溶剂,则选取基质校正剂体积为1 mL。

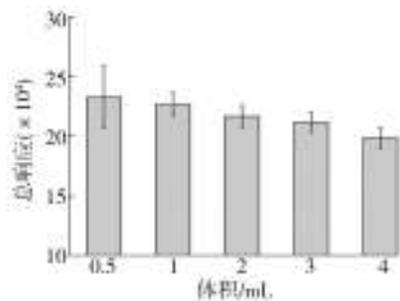


图1 基质校正剂加入体积对23种VOCs总响应的影响( $n=3$ )

Fig.1 The influence of the volume of the matrix correction agent on the total response of the 23 VOCs ( $n=3$ )

### 3.2 分析条件优化

23种待测挥发性物质沸点在56~145℃,为防止高沸点化合物在进样针和传输线中的残留,设定顶空进样针温度为160℃,传输线温度为180℃。

此外,顶空平衡时间和平衡温度也是顶空进样的重要参数。顶空分析中升温有利于挥发性物质的挥发,相应的吹扫时间也可以减小,但是过高的温度会使样品中干扰物增加,还可能发生副反应,使目标物质的测定受到干扰<sup>[10-11]</sup>。此外,选择合适的样品平衡时间使样品中挥发性物质达到分配平衡,有助于提高分析的重现性。分别考察了样品平衡温度(80, 90, 100, 110, 120℃),平衡时间(10, 20, 30, 40, 50, 60 min)对测定结果的影响,结果见图2。结果表明,温度过低不利于目标物的挥发,且分析物难于达到平衡,100℃以上时能达到较好的平衡状态。平衡时间过短,难于达到稳定的平衡状态,分析的重现性差,平衡40 min后,达到良好的平衡状态有利于提高分析的重现性。最终选取100℃下平衡40 min。

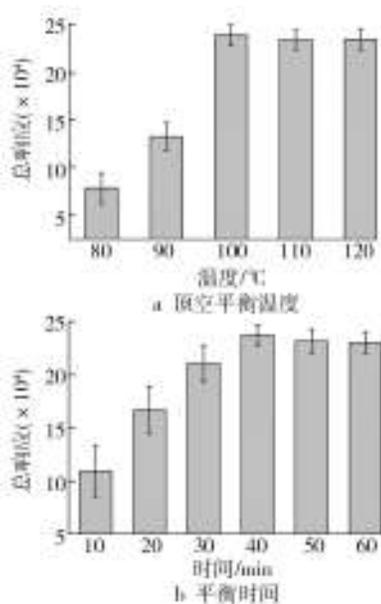


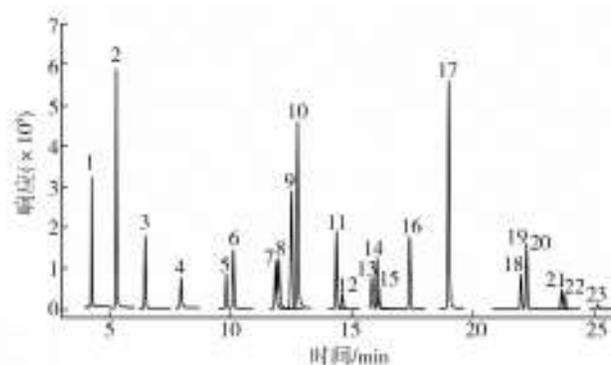
图2 顶空平衡温度和平衡时间对23种VOCs总响应的影响

Fig.2 The influence of equilibrium temperature and equilibrium time of headspace sampling on the total response of the 23 VOCs

### 3.3 方法建立和方法评价

加入空白MPPO作为基质建立标准曲线,分别取1 mL系列混合标准工作液于置有1 g空白MPPO的顶空瓶中,在优化的分析条件下进样测定,根据各挥发

性有机物的定量离子峰面积为纵坐标,以各挥发性有机物浓度为横坐标,绘制标准曲线。根据保留时间定性,峰面积外标法定量得到各组分的线性回归方程及相关系数。以7次平行测定的峰面积计算相对标准偏差,以3倍信噪比计算每个组分的检出限,以高、中、低等3个浓度水平的标准溶液进行加标测定回收率,其中苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、4-甲基-2-戊酮加标的高、中、低等3个质量浓度水平分别为0.08, 0.02, 0.005 mg/mL,环氧氯丙烷、甲醇、丙酮、丁酮、环己酮、正丁醇加标的高、中、低等3个质量浓度水平分别为0.16, 0.04, 0.01 mg/mL, 1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、正丙醇、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯加标的高、中、低等3个质量浓度水平分别为0.40, 0.10, 0.025 mg/mL,乙二醇单乙醚、乙醇、乙酸正丙酯加标的高、中、低等3个质量浓度水平分别为1.20, 0.30, 0.075 mg/mL,结果见表2。标准溶液的色谱分离见图3。



1.甲醇 2.乙醇 3.丙酮 4.正丙醇 5.丁酮 6.乙酸乙酯 7.乙酸异丙酯 8.正丁醇 9.苯 10.1-甲氧基-2-丙醇 11.乙酸正丙酯 12.乙二醇单乙醚 13.4-甲基-2-戊酮 14.1-乙氧基-2-丙醇 15.环氧氯丙烷 16.甲苯 17.乙酸正丁酯 18.乙苯 19.间二甲苯 20.对二甲苯 21.邻二甲苯 22.苯乙烯 23.环己酮

图3 23种挥发性物质标准工作溶液的顶空-气相色谱/质谱选择离子流

Fig.3 Selected ion chromatography of 23 VOC standard substances

结果表明,在所考察浓度范围内,23种有机挥发性物质线性回归良好,相关系数 $R$ 大于0.998,方法的相对标准偏差为1.4%~4.6%,标准加标回收率为81.2%~110.2%,方法满足可靠测试需求。

### 3.4 实际样品迁移量测定

采用以上所优化的方法,对涂布有VOCs的白卡纸和铜板纸(云南彩丰油墨有限公司印刷制备)按照2.4章节进行迁移实验。取3份纸样,按照2.3章节处

表2 方法的线性范围、相关系数、检出限、精密度和回收率

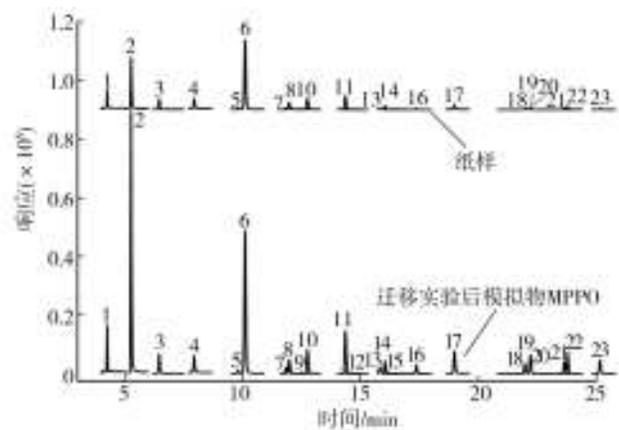
Tab. 2 The limit and linearity, correlation coefficient, detection of the method, precision and the recovery test ( $n=5$ )

序号	挥发性有机物	质量浓度范围/( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ )	相关系数 $R$	检出限/( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ )	精密度/%	回收率/%
1	甲醇	0.9 ~ 90.0	0.9996	0.10	3.3	84.9 ~ 103.1
2	乙醇	5.7 ~ 570.0	0.9999	0.40	2.4	85.3 ~ 104.3
3	丙酮	0.9~90.0	0.9996	0.50	2.9	82.6 ~ 101.7
4	正丙醇	2.2 ~ 220.0	0.9994	0.10	1.4	87.9 ~ 107.7
5	丁酮	1.3 ~ 130.0	0.9997	0.20	3.6	84.7 ~ 103.2
6	乙酸乙酯	2.4 ~ 240.0	0.9998	0.30	3.9	84.3 ~ 102.9
7	乙酸异丙酯	1.6 ~ 160.0	0.9997	0.30	4.6	83.2 ~ 102.3
8	正丁醇	0.9 ~ 90.0	0.9996	0.10	2.4	84.4 ~ 104.8
9	苯	0.4 ~ 40.0	0.9995	0.07	4.1	84.8 ~ 105.7
10	1-甲氧基-2-丙醇	3.9 ~ 390.0	0.9989	0.30	1.8	83.0 ~ 113.7
11	乙酸正丙酯	5.9 ~ 590.0	0.9997	0.10	2.8	82.5 ~ 107.7
12	乙二醇单乙醚	2.1 ~ 210.0	0.9985	0.10	1.9	84.5 ~ 107.7
13	4-甲基-2-戊酮	0.4 ~ 40.0	0.9991	0.04	2.4	88.6 ~ 103.8
14	1-乙氧基-2-丙醇	2.3 ~ 230.0	0.9981	0.30	3.0	81.2 ~ 103.9
15	环氧氯丙烷	0.7 ~ 70.0	0.9988	0.04	1.4	83.4 ~ 96.4
16	甲苯	0.4 ~ 40.0	0.9995	0.04	2.0	83.7 ~ 107.1
17	乙酸正丁酯	2.8 ~ 280.0	0.9997	0.60	4.3	83.0 ~ 103.1
18	乙苯	0.5 ~ 50.0	0.9994	0.03	1.7	82.6 ~ 106.4
19	间、对二甲苯	0.4 ~ 40.0	0.9995	0.04	2.3	82.2 ~ 105.4
20	邻二甲苯	0.4 ~ 40.0	0.9998	0.03	1.6	81.3 ~ 100.9
21	苯乙烯	0.5 ~ 50.0	0.9993	0.20	3.1	89.6 ~ 106.2
22	环己酮	0.8 ~ 80.0	0.9997	0.40	1.3	85.5 ~ 110.2

理,测定2种纸样中23种VOCs的初始浓度。根据纸质包装材料可能与食品接触的具体情况,参照欧盟指令82/711/EEC和EN:13130-1:2004选择迁移条件,由于待测样品拟与食品在常温下接触,存放时间不定,因此选取迁移温度为40℃,迁移时间为10d,通常认为该条件是最严格的。每个样平行测定3次,按照2.5章节处理迁移后的模拟物MPPO,测定模拟物中23种VOCs的迁移量。纸样和模拟物的顶空-气相色谱/质谱选择离子流色谱见图4,测定得到的纸样中23种VOCs的平均初始浓度及与食品接触条件下模拟物中23种VOCs的平均迁移量见表3。可以看出,在该条件下低沸点、小分子量的挥发性有机物迁移量已低于检出限,安全风险小,沸点偏高的挥发性有机物有一定的迁移量。

#### 4 结语

建立了模拟物MPPO直接顶空进样-气相色谱/质谱联用法测定纸样中23种挥发性有机化合物迁移量的方法。以MPPO为食品模拟物进行迁移实验,并优



1. 甲醇 2. 乙醇 3. 丙酮 4. 正丙醇 5. 丁酮 6. 乙酸乙酯 7. 乙酸异丙酯 8. 正丁醇 9. 苯 10. 1-甲氧基-2-丙醇 11. 乙酸正丙酯 12. 乙二醇单乙醚 13. 4-甲基-2-戊酮 14. 1-乙氧基-2-丙醇 15. 环氧氯丙烷 16. 甲苯 17. 乙酸正丁酯 18. 乙苯 19. 间-二甲苯 20. 对二甲苯 21. 邻二甲苯 22. 苯乙烯 23. 环己酮

图4 顶空-气相色谱/质谱选择离子流

Fig.4 Selected ion chromatography of paper sample and MPPO by headspace-gas chromatography/mass spectrometry

表3 纸样中23种VOCs的初始浓度及拟与食品接触条件下的迁移量( $n=3$ )Tab.3 The initial concentration of 23 VOCs in paper samples and migration quantity in the condition intended to come into contact with foodstuffs ( $n=3$ )

序号	挥发性有机物	白卡纸		铜版纸	
		初始质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ )	迁移量/( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ )	初始质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ )	迁移量/( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ )
1	甲醇	90.73 ± 4.32	—	30.13 ± 1.32	—
2	乙醇	70.91 ± 3.68	—	8.90 ± 0.38	—
3	丙酮	33.97 ± 1.92	—	0.41 ± 0.03	—
4	正丙醇	1.02 ± 0.07	—	2.70 ± 0.16	—
5	丁酮	1.98 ± 0.12	—	0.10 ± 0.01	—
6	乙酸乙酯	12.14 ± 0.76	—	2.01 ± 0.08	—
7	乙酸异丙酯	8.03 ± 0.54	—	0.79 ± 0.05	—
8	正丁醇	19.71 ± 1.21	—	1.31 ± 0.07	—
9	苯	0.33 ± 0.02	—	0.10 ± 0.01	—
10	1-甲氧基-2-丙醇	6.89 ± 0.28	—	10.24 ± 0.58	—
11	乙酸正丙酯	9.82 ± 0.41	—	4.30 ± 0.24	—
12	乙二醇单乙醚	2.11 ± 0.18	—	3.21 ± 0.24	—
13	4-甲基-2-戊酮	2.87 ± 0.16	0.40 ± 0.02	0.90 ± 0.05	—
14	1-乙氧基-2-丙醇	1.56 ± 0.09	—	6.25 ± 0.28	—
15	环氧氯丙烷	0.49 ± 0.03	—	0.91 ± 0.05	—
16	甲苯	0.97 ± 0.05	—	0.31 ± 0.02	—
17	乙酸正丁酯	11.42 ± 0.64	5.07 ± 0.31	3.21 ± 0.17	—
18	乙苯	3.31 ± 0.21	0.67 ± 0.04	0.67 ± 0.04	0.05 ± 0.01
19	间、对二甲苯	4.10 ± 0.14	0.88 ± 0.05	2.71 ± 0.14	0.10 ± 0.01
20	邻二甲苯	4.22 ± 0.18	0.71 ± 0.04	1.08 ± 0.06	0.31 ± 0.02
21	苯乙烯	27.06 ± 1.14	8.7 ± 0.51	0.76 ± 0.04	0.31 ± 0.02
22	环己酮	56.03 ± 2.63	5.09 ± 0.24	20.54 ± 1.21	0.19 ± 0.01

化了样品前处理条件,以及仪器分析条件如顶空平衡时间和平衡温度等。在优化的条件下,迁移后MPPO直接顶空进样测定迁移量,该法测定23种挥发性物质的相关系数 $R$ 均大于0.998,RSD为1.4%~4.6%( $n=7$ ),检出限为0.03~0.60  $\text{mg}/\text{dm}^2$ ,加标回收率为81.2%~110.2%。文中建立的方法前处理简单,环境友好,准确性高,重复性好,运用于实际纸样的测定结果良好,适合于纸质包装材料中VOCs迁移量的测定,并可为进一步研究不同挥发性物质的迁移规律提供方法和指导。在今后的工作中,将会进一步考察时间、温度等多种因素对不同挥发性物质迁移的影响,找出不同挥发性物质在不同纸质包装材料中的迁移规律,为纸质包装材料安全性研究提供理论基础和数值支持。

#### 参考文献:

[1] 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.
- [2] 余丽,匡华,徐丽广,等. 食品包装用纸中残留污染物分析[J]. 包装工程,2015,36(1):6—11.
- YU Li, KUANG Hua, XU Li-guang, et al. Residual Contaminant Analysis in Paper Packaging of Food[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(1): 6—11.
- [3] 岳青青. 纸质包装材料中可能存在的有害物质及其迁移研究现状[J]. 华东纸业,2011,42(4):61—64.
- YUE Qing-qing. Harmful Substance in Paper Packaging Material and Its Status of Migration Study[J]. Shanghai Paper Making, 2011, 42(4): 61—64.
- [4] POÇAS M D F, OLIVEIRA J C, PEREIRA J R, et al. Modeling Migration from Paper into a Food Simulant[J]. Food Control, 2011, 22(2): 303—312.
- [5] CASTLE L, OFFEN C P, BAXTER M J, et al. Migration Studies from Paper and Board Food Packaging Materials. I. Compo-

- sitional Analysis[J]. *Food Additives & Contaminants*, 1997, 14(1):35—44.
- [6] ESCABASSE J Y, OTTENIO J. Food-contact Paper and Board Based on Recycled Fibres: Regulatory Aspects—new Rules and Guidelines[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2002, 19(4): 79—92.
- [7] BARNKOB L L, PETERSEN J H. Effect of Relative Humidity on the Migration of Benzophenone from Paperboard into the Food Simulant Tenax and Modelling Hereof[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2013, 30(2): 395—402.
- [8] BRADLEY E L, CASTLE L, SPECK D R. A Comparison of the Migration of 'Spiked' and 'Intrinsic' Substances from Paper and Board into Raisins and into Tenax as a Food Simulant [J]. *Packaging Technology and Science*, 2015, 28(6): 509—517.
- [9] Paper and Board Intended to Come into Contact with Food-stuffs—Conditions for Determination of Migration from Paper and Board Using Modified Polyphenylene Oxide (MPPO) as a Simulant[S]. 82/711/EEI, London (UK): European Committee for Standardization.
- [10] 咸洋, 周宇艳, 程晓晓. 静态顶空/顶空固相微萃取—气相色谱—质谱法检测食品用塑料包装材料中挥发性有机化合物残留量的适用性研究[J]. *理化检验(化学分册)*, 2014, 50(6):725—729.  
XIAN Yang, ZHOU Yu-yan, CHENG Yu-xiao, et al. Comparative Study on Feasibility of Static Head-Space/Head-Space-Solid Phase Micro-extraction-GC-MS Detection of Residual Amounts of Volatile Organic Compounds in Plastic Packagings for Food[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2014, 50(6): 725—729.
- [11] 刘春波, 陆舍铭, 李希强, 等. 吹扫捕集-GC法检测卷烟包装材料中挥发性有机化合物[J]. *烟草科技*, 2009, 259(2): 42—45.  
LIU Chun-bo, LU She-ming, LI Xi-qiang, et al. Determination of Volatile Organic Compounds in Cigarette Packing Materials by Purge and Trap-Gas Chromatography[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2009, 259(2): 42—45.
- [12] 谢利, 余江, 任鹏刚, 等. 顶空/气相色谱-质谱法分析方便面印刷包装材料中挥发性有机物[J]. *分析化学*, 2011, 39(9):1368—1372.  
XIE Li, YU Jiang, REN Peng-gang, et al. Analysis of Volatile Organic Compounds in Printing and Plastic Packaging Materials of Instant Noodles by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(9): 1368—1372.
- [13] 黄惠贞, 梁晖, 刘秀彩, 等. 顶空—气相色谱/质谱联用法测定接装纸中挥发性有机化合物[J]. *中国烟草学报*, 2014, 20(1):15—20.  
HUANG Hui-zhen, LIANG Hui, LIU Xiu-cai, et al. Analysis of VOCs with HS-GC/MS in the Tipping Paper[J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2014, 20(1): 15—20.
- [14] 谢成屏, 李勇, 蓝敏剑. 热脱附—气相色谱质谱分析热环境下汽车沙发释放的挥发性有机物[J]. *分析化学*, 2011, 39(2):265—268.  
XIE Cheng-ping, LI Yong, LAN Min-jian, et al. Thermal Desorption-Gas Chromatography/Mass Spectrometric Analysis of Volatile Organic Compounds Emitted from Automobile Chair in Thermal Condition[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(2): 265—268.
- [15] CHARALAMBOUS G. Analysis of Foods and Beverages: Headspace Techniques[M]. Elsevier, 2012.
- [16] TRIÑANES S, PENA M T, CASAIS M C, et al. Development of a New Sorptive Extraction Method Based on Simultaneous Direct and Headspace Sampling Modes for the Screening of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Samples[J]. *Talanta*, 2015, 132:433—442.
- [17] KOVATSI L, GIANNAKIS D, ARZOGLU V, et al. Development and Validation of a Direct Headspace GC-FID Method for the Determination of Sevoflurane, Desflurane and Other Volatile Compounds of Forensic Interest in Biological Fluids: Application on Clinical and Post-Mortem Samples[J]. *Journal of Separation Science*, 2011, 34(9): 1004—1010.