

# 基于 HS-GC-MS/MS 法测定食品烘焙用纸中 9 种有机溶剂

周春红, 唐璎, 张志龙, 邓展瑞, 黄佳  
(甘肃省产品质量监督检验研究院, 兰州 730050)

**摘要:** **目的** 建立同时测定食品烘焙用纸包装中 9 种有机溶剂残留量(丁酮、苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、正丁醇)的方法。**方法** 通过优化自动顶空(HS)-气相色谱(GC)-串联三重四级杆质谱(MS/MS)仪器的自动顶空进样器、色谱、质谱检测。采用优化条件,样品平衡温度为 120 °C,顶空平衡时间为 30 min,用 Thermo TG-WAXMS 色谱柱分离化合物,进样分流比为 25:1,采用外标法定量,MRM(多反应监测模式)模式 GC-MS/MS 方式检测食品烘焙用纸。**结果** 采用该方法能完全分离 9 种有机溶剂,且线性良好(相关系数在 0.99 以上),方法检出限为 0.003~0.010 mg/m<sup>2</sup>,回收率为 93.8%~101.5%,RSD 范围为 1.3%~3.5%。**结论** 该方法与气相色谱检验方法比较,更简单快捷,分离效果好,结果准确,检出限更低,可用于实际检测大批量食品烘焙用纸包装产品中 9 种有机溶剂残留量。

**关键词:** 食品烘焙用纸; 溶剂残留; 气相色谱-串联三重四级杆质谱; 自动顶空

**中图分类号:** TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)21-0038-07

**DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.21.006

## Determination of 9 Solvent Residues in Food Baking Paper Packaging by HS-GC-MS/MS Method

ZHOU Chun-hong, TANG Ying, ZHANG Zhi-long, DENG Zhan-rui, HUANG Jia

(Gansu Province Product Quality Supervision and Inspection Research Institute, Lanzhou 730050, China)

**ABSTRACT:** The work aims to set up a method that can determine 9 kinds of organic solvent residues in food baking paper packaging (butyl ketone, benzene, toluene, terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, ethyl acetate, butyl acetate ester, n-butyl alcohol). The headspace sample injector, chromatography and mass spectrometry of automatic headspace (HS)-gas chromatography (GC)-series triple level 4 pole mass spectrometry (MS/MS) were optimized for determination. The optimized conditions were as follows: the sample equilibrium temperature was 120 °C, the headspace equilibrium time was 30 min, the compounds were separated by Thermo TG-WAXMS chromatographic column, and the injection flow ratio was 25 : 1. The quantification was carried out by external standard method and the determination was conducted by GC-MS/MS of MRM mode. 9 kinds of organic solvents could be completely separated, with good linear correlation coefficients of above 0.99, method detection limit between 0.003 ~ 0.010 mg/m<sup>2</sup>, recovery rate between 93.8% ~ 101.5% and RSD between 1.3% ~ 3.5%. The method is easier and faster compared with gas chromatography, with good separation effect, accurate result and lower detection limit and can be used to actually determine 9 kinds of organic solvent residues in paper packaging products.

**KEY WORDS:** food baking paper; solvent residue; gas chromatography-series triple level 4 pole mass spectrometry; automatic headspace

收稿日期: 2020-06-05

基金项目: 甘肃省质量技术监督局科技项目(SSCJG-ZJ-201907)

作者简介: 周春红(1965—),女,正高级工程师,主要研究方向为食品及食品相关包装产品。

近年来与食品直接接触用包装产品屡次检出苯系物残留量超出国家标准,食品包装引起的食品安全问题屡见不鲜。烘焙用纸既能用于食品包装,也能作为食品加工烹饪用纸,具有防水、耐高温的特点。在蛋糕烘焙房、快餐店、西式餐厅及韩式烧烤中被广泛应用,随着人们生活水平的提高,家庭中也频繁使用烘焙用纸用于烘焙、烹饪以及包装食品<sup>[1]</sup>。有部分食品烘焙用纸包装产品使用树脂、上光油等物质做胶粘剂含苯油墨印刷,这些物质在高温加热过程中有害的有机溶剂(如丁酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、苯系物等)会挥发出来进而迁移到食品中,长期使用有机溶剂残留量过高的食品用烘焙用纸,会危害人体健康。

目前检测有机溶剂残留量常用的检验方法是气相色谱法和气相质谱联用法,检测对象多为塑料包装,样品前处理方法有固相微萃取、顶空进样、吹扫捕集等方法<sup>[2-3]</sup>,尚未有食品烘焙用纸包装产品有机溶剂残留量的检测方法研究。气相色谱法检测有机溶剂残留存在局限性,且灵敏度不高,根据保留时间对目标物进行分析,易受检测样品基质的影响,容易产生假阳性。气相质谱联用法在准确度及检出限较气相色谱法有所提升,但是全扫描检验方面均不如气相色谱(GC)-串联三重四级杆质谱(MS/MS)法。GC-MS/MS法检测有机溶剂残留,后者灵敏度更高,检出限更低,且可以对样品全部有机溶剂残留进行全定性/定量检验,因双质谱检测是2次都只捕捉单离子,所以检测结果基本不受样品基质影响,结果更准确。3种前处理方式中,固相微萃取方式分析时间长,耗材成本高,对不同基质通用性弱。吹扫捕集虽然针对挥发性有机溶剂残留,但不具备顶空进样方式简便、快速且成本低等优点。

鉴于食品用烘焙用纸包装产品中有机溶剂残留方法研究检测方法研究较少,目前研究多在食品用纸包装烯烃类化合物<sup>[4]</sup>及应用气相色谱检测纸包装中有机溶剂残留<sup>[5]</sup>。文中研究采用自动顶空(HS)-气相色谱(GC)-串联三重四级杆质谱(MS/MS)法,针对食品用烘焙用纸产品中对人体危害大,易因生产工艺产生的9种有机溶剂残留(丁酮、苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、正丁醇),建立快速、准确、简便成本低,可定性全扫描样品有机溶剂残留且同时定量检测食品烘焙用纸中9种有机溶剂残留量的方法,为纸包装产品有机溶剂残留检验标准建立提供方法依据。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

主要试剂:苯(99.7%)、甲苯(99.7%)、对二甲苯(99.9%)、间二甲苯(99.8%)、邻二甲苯(99.5%)、丙酮(99.7%)、乙酸乙酯(99.8%)、丁酮(99.6%)、

乙酸丁酯(99.8%),标准溶液均为sigma;二甲基甲酰胺色谱纯,科密欧公司。

主要仪器:TSQ9000气相色谱(GC)-串联三重四级杆质谱(MS/MS)(内配EI源),Thermo scientific;TG-WAXMS柱(30 m (Length)×0.25 mm(I.D)×1 μm (Film)),Thermo scientific;Triplus 300自动顶空进样器,Thermo scientific;分析天平(精度为0.1 mg),梅特勒。

### 1.2 材料

主要材料:选择典型代表性的10批次样品(采集日常频繁使用,由小厂、小作坊生产的食品烘焙用纸产品),取10 cm×10 cm面积的样品(尽量取印刷油墨多的部位),快速裁成1 cm×1 cm的小块,置于20 mL顶空瓶中。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 标准溶液

各组分标准溶液:吸取苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、丁酮、乙酸丁酯、乙酸乙酯、正丁醇9种标准品各1 mL,置于100 mL的容量瓶中,用二甲基甲酰胺定容至100 mL,再取1 mL用二甲基甲酰胺定容至10 mL,配置成1 mg/mL储备液,密封4℃保存。

混标溶液配制:将苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、丁酮、乙酸丁酯、乙酸乙酯、正丁醇标准储备液用二甲基甲酰胺稀释成1000 μg/mL混标工作液,分别取混标工作液10, 20, 40, 60, 100, 200, 400, 1000 μL于20 mL的顶空瓶中,得到0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 5 mg/L的混标溶液。以混标溶液浓度为横坐标,对应的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。避免因食品烘焙用纸包装可能对有机溶剂本身有吸附造成误差,在做标准曲线时,加入不含所测有机溶剂残留的食品烘焙用纸包装样品,消除误差<sup>[6-8]</sup>。

#### 1.3.2 检测仪器条件

自动顶空进样器初设条件:样品预平衡时间为20 min;顶空瓶平衡温度为120℃;样品平衡时间为10 min;样品定量环温度为120℃;传输线温度为140℃;样瓶品加压时间为1 min;进样时间为1 min;进样体积为1 mL;GC循环时间为40 min<sup>[9-10]</sup>。

色谱条件: TG-WAXMS 色谱柱(30 m(Length)×0.25 mm(I.D)×1 μm(Film));柱流量为2 mL/min;分流进样,分流比为25:1;进样口温度为130℃;升温程序是初始温度为60℃,保持2 min,以15℃/min升温速度升至180℃,再保持8 min,再以20℃/min的速度升温至250℃,保持5 min<sup>[11-13]</sup>。

质谱条件:离子源(EI源)温度为230℃;电子能量为70 eV;MS四级杆温度为150℃;扫描方式为MRM(范围为35~400 m/z);扫描间隔0.4 s;传

输线温度为 200 °C<sup>[14-16]</sup>。苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、丁酮、乙酸丁酯、乙酸乙酯、正丁醇特征离子及采集时间见表 1。

### 1.3.3 计算公式

实验结果计算综合王美华等<sup>[17]</sup>研究以及 GB 5009.262—2016《食品安全国家标准食品中溶剂残留量测定》、GB/T 10004—2008《包装用塑料复合膜、袋干法复合、挤出复合》中的溶剂残留量的测定方法<sup>[17-19]</sup>。具体见式(1)。

$$W = \frac{P}{S \times 1000} \quad (1)$$

式中:  $W$  为溶剂残留量 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ );  $P$  为标准曲线对应溶剂残留量 ( $\mu\text{g}$ );  $S$  为试样面积 ( $\text{m}^2$ )。

## 2 结果与分析

### 2.1 自动顶空进样器条件优化

#### 2.1.1 顶空平衡温度的优化

样品顶空进样时的温度, 决定样品中有机溶剂逸散的程度, 如果温度过高, 顶空瓶密封盖中的杂质可能会挥发到样品中, 影响样品峰形及分离度。如果温度过低, 会导致样品中有机物逸散不完全, 造成结果偏低或者峰形重合。实验选择顶空温度分别为 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 °C, 根据定量离子峰面积, 结果见图 1。从图 1 可知, 随着顶空平衡温度的升高, 9 种有机溶剂定量离子的峰面积也相应增加, 当温度达到 100 °C 时, 随着温度升高, 峰面积增长缓慢, 结合谱图, 温度超过 140 °C 后, 谱图上出现杂质峰, 因此实验优化食品烘焙用纸样品检验顶空平衡温度为 120 °C。

#### 2.1.2 顶空平衡时间的优化

顶空平衡时间是采用顶空方式进样时, 待测有机溶剂在气固两相之间分配达到平衡需要的时间, 对结

果重现性和灵敏度有很大影响。设置平衡时间过短, 样品结果重现性不高, 检测灵敏度变弱; 平衡时间过长, 会延长检验时间。文中实验在 10 种不同基质样品中加入等量的有机溶剂混标, 根据定量离子峰面积, 得到 9 种有机溶剂化合物在不同基质, 不同平衡时间下, 最优平衡时间。实验结果见图 2, 结果表明, 随着平衡时间的延长, 相应有机溶剂定量离子的峰面积增加, 当平衡时间为 20 min 时。相应有机溶剂定量离子的峰面积趋于平缓, 考虑到不同基质样品之间平衡时间的差异, 将平衡时间延长至 30 min, 以满足不同基质样品都可以达到最优平衡时间。

### 2.2 色谱、质谱条件优化

#### 2.2.1 色谱柱选择

同时测定 9 种有机溶剂, 色谱柱的选择对于化合物的分离度及峰形有重要的作用。实验分别采用 Thermo TG-WAXMS (30 m×0.25 mm×1  $\mu\text{m}$ ); 安捷伦 DB-FFAP (30 m×0.32 mm×0.25  $\mu\text{m}$ ); 安捷伦 DB-5MS (60 m×0.25 mm×0.25  $\mu\text{m}$ ) 等 3 种极性有差异的色谱柱。实验结果表明, Thermo TG-WAXMS 色谱柱可以有效分离 9 种有机溶剂化合物, 峰形完整独立, 无拖尾现象。安捷伦 DB-FFAP 色谱柱各个化合物能完全分离, 但是甲苯、邻二甲苯峰形有拖尾现象。安捷伦 DB-5MS 色谱柱, 分离对二甲苯及间二甲苯时, 出峰时间有部分重叠。选择 Thermo TG-WAXMS 色谱柱分离烘焙用纸中 9 种有机溶剂。

#### 2.2.2 优化进样口分流比

由于 Thermo scientific TSQ9000 气相色谱-串联三重四级杆质谱仪采用平衡加压进样模式, 进样体积比仪器气相部分进样体积大, 所以在进样口设定分流比, 优化所测 9 种有机溶剂化合物的峰形。实验分别设定进样口分流比为 10 : 1, 15 : 1, 20 : 1, 25 : 1, 30 : 1, 35 : 1, 40 : 1, 以化合物的半峰宽来表示峰形, 结果见表 2。结果表明, 分流比对沸点较

表 1 9 种有机溶剂质谱 MRM 采集参数  
Tab.1 MRM mass parameter of 9 kinds of organic solvents

有机溶剂	定量离子对( $m/z$ )	碰撞能/eV	定性离子对( $m/z$ )	保留时间/min	碰撞能/eV	驻留时间/ms
丁酮	72/51	15	72/43	4.805	12	30
乙酸乙酯	70/59	18	61/43	5.216	12	30
苯	78/52	15	77/51	6.030	12	30
甲苯	91/65	12	92/65	8.659	27	30
乙酸丁酯	73/49	17	72/56	9.358	12	20
正丁醇	56/37	18	55/41	9.943	11	20
对二甲苯	106/76	24	106/91	10.476	12	20
间二甲苯	106/77	30	106/91	10.712	18	20
邻二甲苯	106/63	45	106/91	11.372	12	20

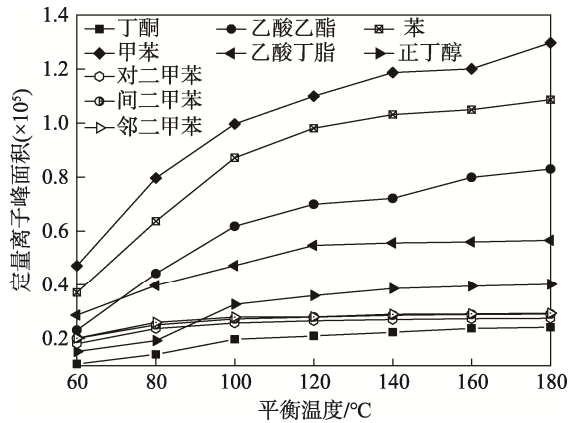


图 1 9 种有机溶剂化合物不同平衡温度下定量离子的峰面积

Fig.1 Peak areas of quantitative ion in 9 kinds of organic solvents at different equilibration temperature

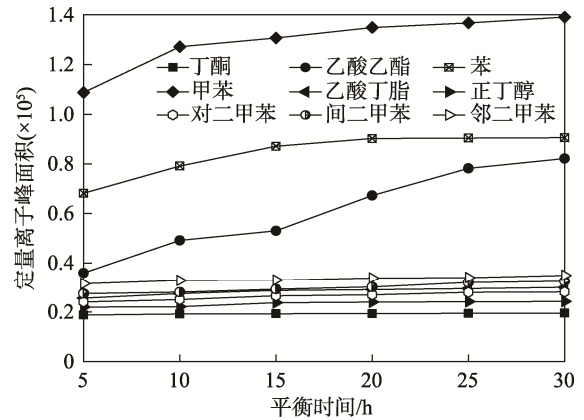


图 2 9 种有机溶剂化合物不同平衡时间定量离子的峰面积

Fig.2 Peak areas of quantitative ion in 9 kinds of organic solvents for different equilibration time

表 2 9 种有机溶剂化合物分流比与半峰宽对应关系  
Tab.2 Relationship between split ratio and peak width at half height of 9 kinds of organic solvents

化合物	分流比						
	10 : 1	15 : 1	20 : 1	25 : 1	30 : 1	35 : 1	40 : 1
丁酮	0.185	0.176	0.117	0.115	0.114	0.115	0.116
乙酸乙酯	0.218	0.192	0.183	0.132	0.084	0.085	0.084
苯	0.235	0.181	0.126	0.094	0.093	0.092	0.093
甲苯	0.176	0.151	0.103	0.081	0.082	0.081	0.080
乙酸丁脂	0.196	0.134	0.094	0.093	0.093	0.094	0.092
正丁醇	0.169	0.136	0.105	0.078	0.079	0.078	0.077
对二甲苯	0.204	0.153	0.112	0.114	0.113	0.112	0.111
间二甲苯	0.217	0.160	0.109	0.110	0.112	0.099	0.098
邻二甲苯	0.227	0.143	0.119	0.117	0.118	0.119	0.119

低的有机溶剂化合物的影响比较大，如苯、甲苯、丙酮、丁酮、乙酸乙酯，在分流比达到 25 : 1 时，化合物半峰宽变化趋于平缓，而沸点较高的有机溶剂，如对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、乙酸丁脂等，在分流比为 20 : 1 时，半峰宽变化趋于平缓。考虑有机溶剂化合物沸点不同，且分流比与响应值成反比，优化分流比为 25 : 1。

优化顶空、色谱、质谱条件后，9 种有机溶剂化合物 MRM (多反映监测模式) 下总离子流见图 3。

## 2.3 方法验证

### 2.3.1 线性关系、精密度和检出限

实验采用气相色谱-串联三重四级杆质谱 MRM 扫描模式，外标法同时测定 9 种有机溶剂，以 9 种有机化合物定量离子峰面积和对应化合物浓度做线性回归分析，9 种有机溶剂化合物在 0~50 mg/m<sup>2</sup> 浓度范围内线性良好，因为 MRM 的扫描方法是从母离子中选择 1 个离子，碰撞后，从形成的离子中也仅

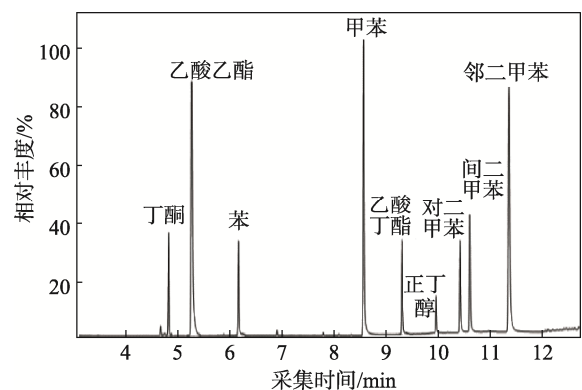


图 3 9 种有机溶剂在 MRM 模式下的总离子流  
Fig.3 Total ion chromatogram of 9 kinds of organic solvents in MRM mode

选 1 个离子，由于两次都只捕捉单离子，所以噪音和干扰被排除很多，该方法检测灵敏度高于用气相色谱及气相质谱检测方法，检出限及定量限分别设定为 3 倍及 10 倍信噪比 (S/N)，线性关系、检出限见表 3。

该方法检出限低于国标方法检出限(溶剂残留总量检出限  $0.1 \text{ mg/m}^2$ , 苯系物检出限  $0.01 \text{ mg/m}^2$ )。

### 2.3.2 回收率及精密度

将混标取 3 个浓度 (3, 10, 40  $\text{mg/m}^2$ ) 为添加

水平, 在方法检出限、3 倍方法检出限、10 倍方法检出限进行回收率实验, 每次实验平行测定 6 次, 回收率及精密度数据见表 4, 结果表明, 该方法的加标回收率在 93.8% ~ 101.5% 之间, 相对标准偏差。

表 3 9 种溶剂残留的线性回归方程及检出限

Tab.3 Linear equation and detection limit of 9 kinds of organic solvents

序号	化合物	线性方程	相关系数 ( $R^2$ )	方法检出限/ $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	定量限/ $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$
1	苯	$F(x)=76.8x+3.1$	0.9998	0.003	0.010
2	甲苯	$F(x)=14.9x+8.5$	0.9985	0.005	0.017
3	二 (对)	$F(x)=29.6x+10.2$	0.9979	0.003	0.010
4	甲 (间)	$F(x)=29.3x+5.9$	0.9987	0.005	0.017
5	苯 (邻)	$F(x)=34.7x+6.2$	0.9978	0.005	0.017
6	乙酸乙酯	$F(x)=43.6x+7.3$	0.9991	0.004	0.013
7	丁酮	$F(x)=28.4x+4.2$	0.9999	0.005	0.017
8	乙酸丁酯	$F(x)=60.5x+8.9$	0.9998	0.010	0.030
9	正丁醇	$F(x)=54.9x+1.0$	0.9967	0.005	0.017

表 4 精度和回收率实验结果 ( $n=6$ )

Tab.4 Experimental results of accuracy and recovery ( $n=6$ )

序号	化合物	加标液量/ $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	实测含量/ $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-2})$	回收率/%	标准偏差	回收率平均值/%
1	苯	3.00	2.90	96.7	$\pm 3.5$	97.8
		10.0	9.87	98.7	$\pm 1.7$	
		40.0	39.20	98.0	$\pm 2.5$	
2	甲苯	3.00	2.83	94.3	$\pm 1.9$	98.3
		10.0	9.91	99.1	$\pm 2.3$	
		40.0	40.6	101.5	$\pm 3.5$	
3	对二甲苯	3.00	2.92	97.3	$\pm 1.6$	97.6
		10.0	9.83	98.3	$\pm 2.8$	
		40.0	38.90	97.2	$\pm 3.0$	
4	间二甲苯	3.00	2.90	96.7	$\pm 2.7$	96.9
		10.0	9.76	97.6	$\pm 2.6$	
		40.0	38.60	96.5	$\pm 2.1$	
5	邻二甲苯	3.00	2.91	97.0	$\pm 1.6$	97.0
		10.0	9.50	95.0	$\pm 2.4$	
		40.0	39.6	99.0	$\pm 1.3$	
6	乙酸乙酯	3.00	2.86	95.3	$\pm 1.9$	97.3
		10.0	9.84	98.4	$\pm 2.8$	
		40.0	39.24	98.1	$\pm 2.0$	
7	丁酮	3.00	2.89	96.3	$\pm 2.6$	97.0
		10.0	9.56	95.6	$\pm 1.8$	
		40.0	39.61	99.0	$\pm 2.3$	
8	乙酸丁酯	3.00	2.95	98.3	$\pm 3.1$	96.3
		10.0	9.38	93.8	$\pm 1.6$	
		40.0	38.7	96.8	$\pm 1.7$	
9	正丁醇	3.00	2.93	97.7	$\pm 2.8$	95.8
		10.0	9.43	94.3	$\pm 1.9$	
		40.0	38.2	95.5	$\pm 3.2$	

(RSD) 为 1.3%~3.5%, 证明该方法回收率高, 精密度良好, 能满足检验要求。

### 2.3.3 样品分析

应用该实验方法, 分别测定 10 批次食品烘焙用纸包装产品的 9 种溶剂残留量, 检测结果见表 5。表 5 结果显示 10 批次食品烘焙用纸包装产品中, 9 种有机溶剂残留均有检出, 苯系物残留量仅有 1 批次未检出, 其余 9 批次均检出苯系物。此次检测 10 批次样

品虽然有机溶剂残留总量符合相关国家标准要求(溶剂残留量总量 $\leq 5.0 \text{ mg/m}^2$ ), 但残留量数值偏大, 苯系物残留量仅有 1 批次符合相关国家标准(不得检出, 标准检出限为  $0.01 \text{ mg/m}^2$ ), 由于此次检测样品多由小厂、小作坊生产, 故一定程度反映小规模生产的食品用烘焙用纸存在食品安全风险, 且这些产品是日常频繁使用的, 可能会给消费者的人体健康带来影响。

表 5 10 批次食品烘焙用纸包装溶剂残留检测结果  
Tab.5 Detection result of organic solvents in 10 batches of baking paper packaging

序号	化合物	10 批次食品烘焙用纸包装溶剂残留检测/( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ )									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	苯	0.12	0.03	<0.003	0.01	0.07	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	0.01
2	甲苯	0.08	0.05	0.16	0.02	0.11	0.01	<0.005	0.09	<0.005	0.03
3	对二甲苯	0.05	<0.003	<0.003	<0.003	0.01	<0.003	0.01	<0.003	<0.003	<0.003
4	间二甲苯	<0.005	0.02	<0.005	0.01	<0.005	<0.005	0.01	0.01	<0.005	<0.005
5	邻二甲苯	<0.005	<0.005	0.03	<0.005	0.01	0.01	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
6	乙酸乙酯	0.18	0.06	0.18	0.01	0.13	0.04	0.08	<0.004	<0.004	0.08
7	丁酮	<0.005	<0.005	0.02	<0.005	0.03	<0.005	0.01	<0.005	<0.005	<0.005
8	乙酸丁酯	<0.004	0.01	<0.004	<0.004	0.01	<0.004	<0.004	0.01	<0.004	<0.004
9	正丁醇	0.06	<0.005	0.04	<0.005	<0.005	<0.005	0.01	<0.005	<0.005	<0.005

## 3 结语

实验通过优化顶空平衡温度、平衡时间、色谱、质谱条件, 建立可以同时检测食品烘焙用纸包装产品 9 种溶剂残留量(丁酮、苯、甲苯、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、乙酸乙酯、乙酸丁酯、正丁醇)的气相色谱-串联三重四级杆质谱定性定量实验方法, 该方法样品前处理简便, 目标物损失少, 9 种有机溶剂加标回收率为 93.8%~101.5%, 相对标准偏差(RSD)为 1.3%~3.5%, 回收率高, 精密度良好, 能满足检验要求。与常用塑料包装产品有机溶剂残留量检验方法相比较, 该方法分离效果好, 准确度高, 9 种溶剂残留量检出限低于国标气相色谱法检出限(溶剂残留总量检出限  $0.1 \text{ mg/m}^2$ , 苯系物检出限  $0.01 \text{ mg/m}^2$ )。该方法通过验证可用于实际食品烘焙用纸包装产品溶剂残留量检测, 也可为今后制定相关检测标准提供方法依据。依据此次检测结果, 苯系物检出率过高, 建议生产企业使用不含苯的油墨印刷, 减少食品烘焙用纸产品苯系物残留量。

### 参考文献:

[1] GB 4806.8—2016, 食品安全国家标准 食品接触用纸制品[S].

GB 4806.8—2016, National Standard for Food Safety Food Contact with Paper Products[S].

- [2] AVI W, MORAN M, SHAI D. Determination of Organophosphorus Acids by Liquid Chromatography Positive Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry after Chemical Derivatization[J]. *Inter Mass Spectro*, 2016, 408(9): 20—27.
- [3] SANTIN G, ELJARRATA E, BARCELO D. Simultaneous Determination of 16 Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Fish by Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry[J]. *Chromatogr A*, 2016, 1441(2): 34—43.
- [4] 何敏恒, 林晓佳, 严婉盈, 等. 自动顶空-气相色谱-质谱联用法检测食品纸包装材料中 9 种烯烃类化合物[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(7): 2878—2885.  
HE Min-heng, LIN Xiao-jia, YAN Wan-ying, et al. Determination of 9 kinds of Alkene Compounds in Food Paper Package by Headspace-gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2016, 7(7): 2878—2885.
- [5] 孔祥威, 汤明河. 顶空气相法同时测定纸杯中 9 种溶剂残留[J]. *中国卫生检验杂志*, 2011, 21(5): 1129—1131.  
KONG Xiang-wei, TANG Ming-he. Simultaneous Determination of 9 kinds of residual Organic Solvent used

- for Paper Cups by Head-space Gas Chromatography[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2011, 21(5): 1129—1131.
- [6] 程水连, 何建国, 黄静, 等. 气相色谱-串联质谱法同时测定黑茶中9种农药残留[J]. 食品与机械, 2018, 34(9): 88—91.  
CHENG Shui-lian, HE Jian-guo, HUANG Jing, et al. Simultaneously Determination of Nine kinds of Pesticide Residues in Dark Tea by Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry(GC-MS/MS)[J]. Food & Machinery, 2018, 34(9): 88—91.
- [7] 周秀锦, 杨会成, 邵宏宏, 等. HS/GC-MS/MS 法检测海产品中二甲苯[J]. 分析测试学报, 2018, 37(7): 844—848.  
ZHOU Xiu-jin, YANG Hui-cheng, SHAO Hong-hong, et al. Determination of Three Xylene Isomers in Seafoods by GC-MS/MS Method with Headspace Injection[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(7): 844—848.
- [8] 周秀锦, 杨会成, 邵宏宏, 等. HS-GC-MS/MS 法检测海产品中的7种苯系物[J]. 分析试验室, 2019, 38(2): 141—146.  
ZHOU Xiu-jin, YANG Hui-cheng, SHAO Hong-hong, et al. Determination of Benzene Series in Seafood by Headspace GC-MS/MS[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2019, 38(2): 141—146.
- [9] SHOKOUH M, HASSAN S. Three-dimensional Grapheme Aerogel-supported Iron Oxide Nanoparticles as an Efficient Adsorbent for Magnetic Solid Phase Extraction of Organophosphorus Pesticide Residues in Fruit Juices followed by Gas Chromatographic Determination[J]. Chromatography A, 2016, 1443(3): 43—53.
- [10] FARAJZADEH A, PARISA K, NABIL A, et al. Development of a Green Liquid-liquid Microextraction Method Using a Solid Disperser Performed in a Narrow-bore Tube for Trace Analysis of Some Organophosphorus Pesticides in Fruit Juices[J]. Food Composition and Analysis, 2015, 43(5): 96—105.
- [11] 刘艇飞, 何军, 陈彤, 等. 气相色谱串联质谱法测定塑料制品中18种多环芳烃[J]. 分析试验室, 2017, 36(7): 823—826.  
LIU Ting-fei, HE Jun, CHEN Tong, et al. Determination of 18 Pahas in Plastic Articles by Gas Chromatography Triple Quadrupole Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(7): 823—826.
- [12] 王海棠, 于佩. 加速溶剂萃取-串联质谱法测定土壤中8种有机氯农药和16种多环芳烃[J]. 环境科技, 2017, 30(1): 63—70.  
WANG Hai-tang, YU Pei. Determination of 8 Organochlorine Pesticides and 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Using Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry Combined with Accelerated Solvent Extraction[J]. Environmental Science and Technology, 2017, 30(1): 63—70.
- [13] 高尧华, 滕爽, 周婷婷, 等. 气相色谱/串联三重四级杆质谱法测定辛辣食品中25种有机磷农药残留[J]. 化学试剂, 2017, 39(10): 1083—1087.  
GAO Yao-hua, TENG Shuang, ZHOU Ting-ting, et al. Determination of 25 Organophosphorus Pesticides in Spicy Food by Gas Chromatography/Triple Quadrupole Mass Spectrometry[J]. Chemical Reagents, 2017, 39(10): 1083—1087.
- [14] 林华影, 阮国洪, 李一丹, 等. 三重四级杆气相色谱串联质谱法测定水中20种指示性多氯联苯[J]. 中国卫生检验杂志, 2019, 29(10): 1167—1171.  
LIN Hua-ying, RUAN Guo-hong, LI Yi-dan, et al. Analysis of 20 Kinds of Indicative Polychlorinated Biphenyls in Water by Gas Chromatography-triple Quadrupole Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2019, 29(10): 1167—1171.
- [15] 周良春, 马俊辉, 张晓飞, 等. HS-GC-MS 法测定彩泥中28种挥发性有机物[J]. 化学试剂, 2019, 41(12): 1289—1294.  
ZHOU Liang-chun, MA Jun-hui, ZHANG Xiao-fei, et al. 28 Volatile Organic Compounds in Colour Mud Determination by Headspace Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Chemical Reagents, 2019, 41(12): 1289—1294.
- [16] 朱惠芳, 胡美华, 胡贵祥. 自动顶空固相微萃取与气相色谱-质谱联用同时测定饮用水中的4种氯酚[J]. 现代预防医学, 2015, 42(11): 2037—2041.  
ZHU Hui-fang, HU Mei-hua, HU Gui-xiang. Determination of Four Chlorophenols in Drinking Waters Using Gas Chromatography-mass Spectrometry Coupled with Auto Headspace Solid-phase micro Extraction[J]. Modern Preventive Medicine, 2015, 42(11): 2037—2041.
- [17] 王美华, 屠瑶, 沈之丞, 等. 食品用纸包装容器中17种残留溶剂的测定研究[J]. 包装工程, 2014, 35(1): 13—18.  
WANG Mei-hua, TU Yao, SHEN Zhi-cheng, et al. Determination of 17 Residual Solvents in Paper Packages and Containers for Food[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(1): 13—18.
- [18] GB 5009.262—2016, 食品安全国家标准食品中溶剂残留量测定[S].  
GB 5009.262—2016, Determination of Residual Solvents in Food According to National Standard for Food Safety[S].
- [19] 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].