

顶空 -GCMS 法测定食品中环氧乙烷和 2- 氯乙醇含量

GCMS-443

摘要： 本文使用岛津 HS-20 顶空进样器结合 GCMS-QP 2020NX 气相色谱质谱联用仪，建立了测定食品中环氧乙烷和 2- 氯乙醇含量的顶空 - 气相色谱质谱法。环氧乙烷和 2- 氯乙醇在配制标样浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数 R 均在 0.999 以上，仪器检出限分别为 0.13 和 0.02 μg 。以 6 针平行进样测试考察方法重复性，两个组分的峰面积 RSD 均小于 7.0%。方法重复性良好，操作简单，可应用于食品中环氧乙烷和 2- 氯乙醇含量的测定。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 顶空进样 环氧乙烷 2- 氯乙醇 食品

2020 年以来，欧洲地区多次从芝麻、芝麻油、方便面蔬菜包等食品中检出致癌物环氧丙烷和其衍生物 2- 氯乙醇，相关产品的预警和召回延伸到全球多个国家和地区，引发了人们对食品中环氧乙烷安全问题的担忧。

环氧乙烷是一种低分子量有机化合物，分子式是 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ，常温下是气体。正常情况下食品中不含有环氧乙烷，但是，如果原料杀菌时处理不当，或者使用含有环氧乙烷的接触材料，环氧乙烷就可能残留在食品中。此外，在对谷物、香辛料等进行杀菌的过程中，环氧乙烷与氯反应后还会生成 2- 氯乙醇。环氧乙烷有神经毒性，属于一类致癌物；2- 氯乙醇具有急性毒性，并有一定的致突变性，能对人体内的肺、肾、中枢神

经系统和心血管系统造成损伤。

当前国内外关于食品中环氧乙烷、2- 氯乙醇的监管标准不一。在美国，食品中环氧乙烷和 2- 氯乙醇分开管控，各种食品中环氧乙烷限量在 7~50 mg/kg 之间，2- 氯乙醇限量为 940 mg/kg；而欧盟管控的环氧乙烷实际是 2- 氯乙醇和环氧乙烷含量之和，各种食品中限值在 0.02~0.1 mg/kg 之间。当前我国食品行业尚没有关于环氧乙烷和 2- 氯乙醇的管控标准或法规。

本研究建立了测定食品中环氧乙烷和 2- 氯乙醇含量的顶空气相色谱质谱联用法，方法重复性良好，灵敏度较高，可为食品中环氧乙烷和 2- 氯乙醇含量的测定提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

HS-20 顶空自动进样器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

HS-20 条件：

平衡温度：90°C

平衡时间：20 min

定量环温度：110°C

GCMS 条件：

色谱柱：Rtx-1701, 60 m \times 0.32 mm \times 1 μm

柱温程序：35°C (5 min) _20°C /min _200°C (4 min)

载气控制方式：恒流量

柱流量：1.5 ml/min

进样方式：分流进样

分流比：10:1

采集模式：SCAN/SIM，离子信息表见表 1

传输线温度：120°C

样品瓶加压用气压：105 kPa

进样时间：1 min

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

接口温度：240°C

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

1.3 样品前处理

称取 1 g 样品于顶空进样瓶中，加入纯水 5 mL，压盖密封，顶空平衡后 GCMS 分析。

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液 TIC 图

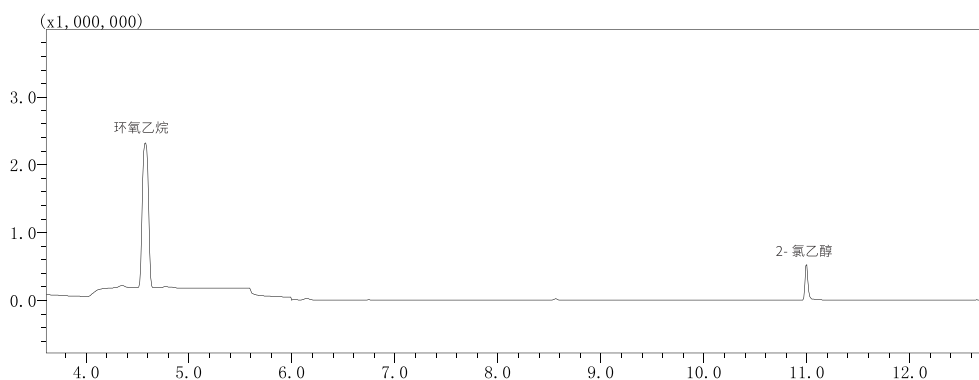


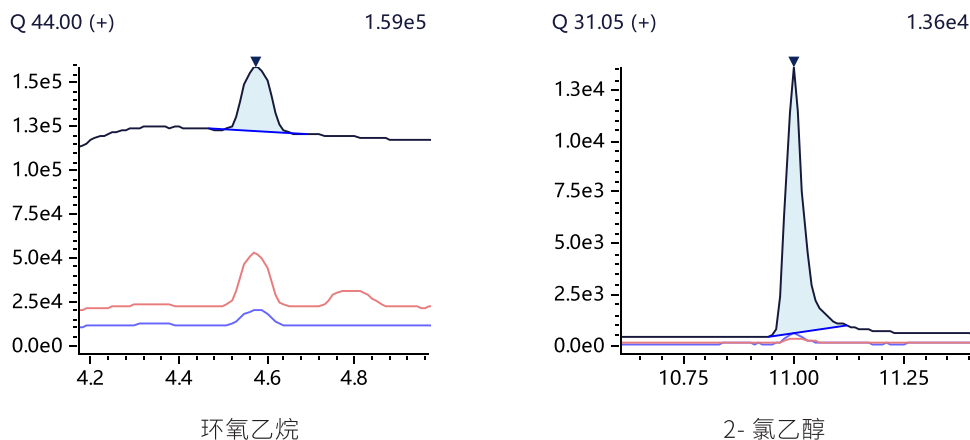
图 1 环氧乙烷和 2-氯乙醇标准品 (质量均为 50 μg) TIC 图

表 1 目标组分信息表

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	环氧丙烷	Ethylene Oxide	75-21-8	4.573	44	29、43
2	2-氯乙醇	2-Chloroethanol	107-07-3	11.007	31	80、49

2.2 标准曲线与检出限

将环氧乙烷和 2-氯乙醇储备液以纯水为溶剂进行稀释，配制成浓度为 100 mg/L 的中间溶液。向 20 mL 顶空瓶中加入 5 mL 纯水，再分别加入一定体积标准中间溶液，使各顶空瓶中环氧乙烷和 2-氯乙醇绝对量分别为 0.5、2.5、5.0、10.0、25.0 和 50.0 μg 。以各化合物绝对量 (μg) 为横坐标，响应面积为纵坐标，制作标准曲线 (图 2)。以 3 倍信噪比计算仪器检出限。线性相关系数和检出限见表 2。



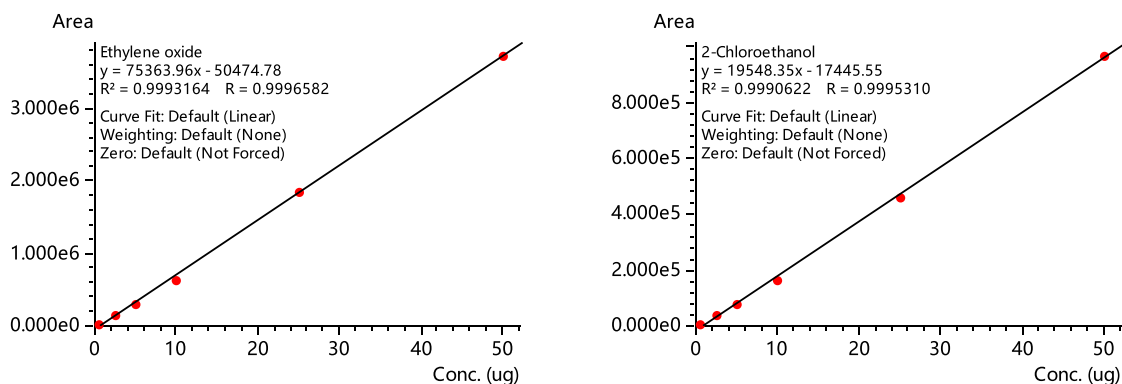


图 2 目标物 MC 图 (质量 2.5 μg) 和标准曲线

表 2 目标物标准曲线信息和检出限

No.	组分名称	质量范围 (μg)	相关系数 (R)	仪器检出限 (μg)
1	环氧丙烷	0.5~50	0.9996	0.13
2	2- 氯乙醇	0.5~50	0.9995	0.02

2.3 重复性实验

配制 6 份各化合物质量均为 0.5 μg 的标准样品, 连续进样, 考察仪器峰面积的重复性, 测定结果见表 3。

表 3 重复性实验结果 (n=6)

组分名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	面积 6	平均面积	RSD (%)
环氧乙烷	29126	29696	31011	25739	27953	28794	28720	6.20
2- 氯乙醇	6836	6225	6827	6027	6311	6127	6392	5.53

2.4 样品测试

按照 1.3 步骤处理某市售芝麻和方便面样品, 样品中均未检出环氧乙烷或 2- 氯乙醇。样品谱图如图 3、图 4 所示。

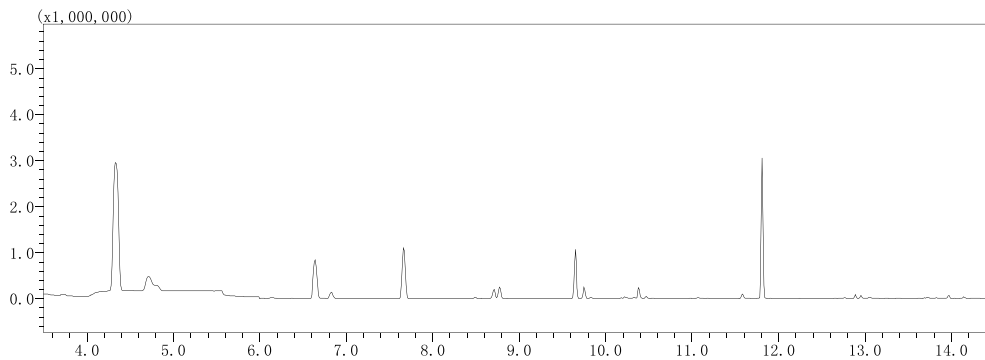


图 3 芝麻样品谱图

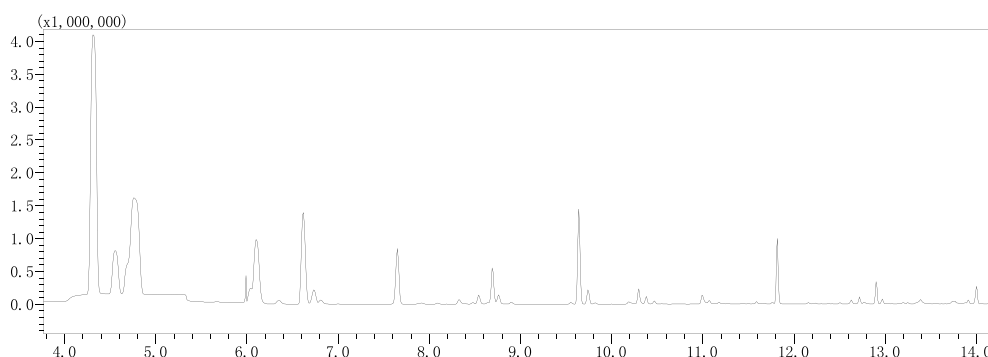


图4 方便面样品谱图

2.5 加标回收率

对上述芝麻和方便面样品进行加标回收实验，各组分加标绝对量为 5.0 $\mu\text{g/g}$ ，按 1.3 处理并做 3 个平行样。样品加标回收率结果见表 4。

表4 样品和加标样品中丙烯酰胺测试结果

样品	组分名称	实际测得值 ($\mu\text{g/g}$)			平均回收率 (%)
		1	2	3	
芝麻	环氧乙烷	4.31	4.12	4.20	84.2
	2-氯乙醇	5.33	5.24	5.34	106.0
方便面	环氧乙烷	3.87	3.89	4.24	80.0
	2-氯乙醇	5.56	5.01	5.40	106.4

■ 结论

本方法采用岛津 HS-20 顶空进样器结合 GCMS-QP2020 NX，建立了食品中环氧乙烷和 2-氯乙醇的测定方法。在配制浓度范围内，环氧乙烷和 2-氯乙醇标准曲线线性良好，线性相关系数均在 0.999 以上，仪器检出限分别为 0.13 μg 和 0.02 μg 。以目标组分绝对量为 0.5 μg 的标样连续进 6 次平行样，峰面积 RSD 均小于 7.0%，重复性良好。在 5.0 $\mu\text{g/g}$ 加标量条件下，环氧乙烷和 2-氯乙醇不同食品基质的加标平均回收率在 80.0-106.4% 之间。该方法简单方便，可用于食品中环氧乙烷和 2-氯乙醇的测定。

岛津应用云

