

# GCMS 法测定纸质食品接触材料水提液中 氯丙醇含量

GCMS-453

**摘要：**本文参考《食品安全国家标准 食品接触用纸和纸板材料及制品》征求意见稿附录 C 的测定方法，建立了气相色谱质谱法测定食品接触用纸和纸板材料及制品的水提液中 4 种氯丙醇含量的方法。纸和纸板样品按照标准附录 A 制得水提液，经硅藻土固相萃取小柱子净化，乙酸乙酯洗脱，洗脱液浓缩后经七氟丁酰基咪唑衍生，衍生液以 GCMS 检测，内标法进行定量。在 10~800 ng 的浓度范围内，4 种氯丙醇组分相关系数均大于 0.998；加标量在 100 µg/L 水平下平行处理 3 次，其目标物的平均回收率在 79.7~97.9% 之间，其 3 次平行的 RSD 在 1.3~3.6% 之间，本方法简便快捷、准确可靠，可用于纸质食品接触材料水提液中氯丙醇含量的测定。

**关键词：**气相色谱质谱仪 氯丙醇 纸质食品接触材料 水提液

氯丙醇是丙三醇结构上的羟基被氯原子取代而成的一类化合物，主要包括 3-氯-1,2-丙二醇 (3-MCPD)、2-氯-1,3-丙二醇 (2-MCPD)、1,3-二氯-丙醇 (1,3-DCP) 和 2,3-二氯-丙醇 (2,3-DCP)，具有毒性作用，易引起某些实验动物肿瘤，造成肾脏和生殖系统损伤，是国际公认的食品污染物。纸质材料可以制成杯、碟、碗等，被广泛用作食品容器和包装材料餐具等。纸制品生产过程中，常添加环氧氯丙烷以增强抗湿性。当纸制品接触到水、果汁和食物汤汁等时，其含有的环氧氯丙烷可分解成氯丙醇，迁移纸食品中，造成污染。目前，食品中氯丙醇含量监测主要是对食品加工贮藏过程中产生

的氯丙醇污染的测定，而纸质食品接触材料中的氯丙醇污染的监测尚未引起足够重视。

目前已有几种氯丙醇类物质的检测方法，其中主要包括液相色谱法、气相色谱法及气相色谱-质谱联用法等。

本文使用岛津公司 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，参考《食品安全国家标准 食品接触用纸和纸板材料及制品》征求意见稿附录 C 的测定方法，建立了同时测定纸质食品接触材料中 4 种氯丙醇含量的检测方法。该方法经济实用，可作为食品包装企业日常监控的手段。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX

### 1.2 分析条件

色 谱 柱：SH-Rxi-5 ms, 30 m×0.25 mm×0.25 µm

柱 温 程 序：50°C (1 min)\_2°C /min\_90°C \_40°C /min\_270°C (5 min)

进 样 口 温 度：250°C

柱 流 量：1.0 mL/min

进 样 方 式：不分流进样

离子源温度：250°C

不分流进样时间：1 min

接 口 温 度：280°C

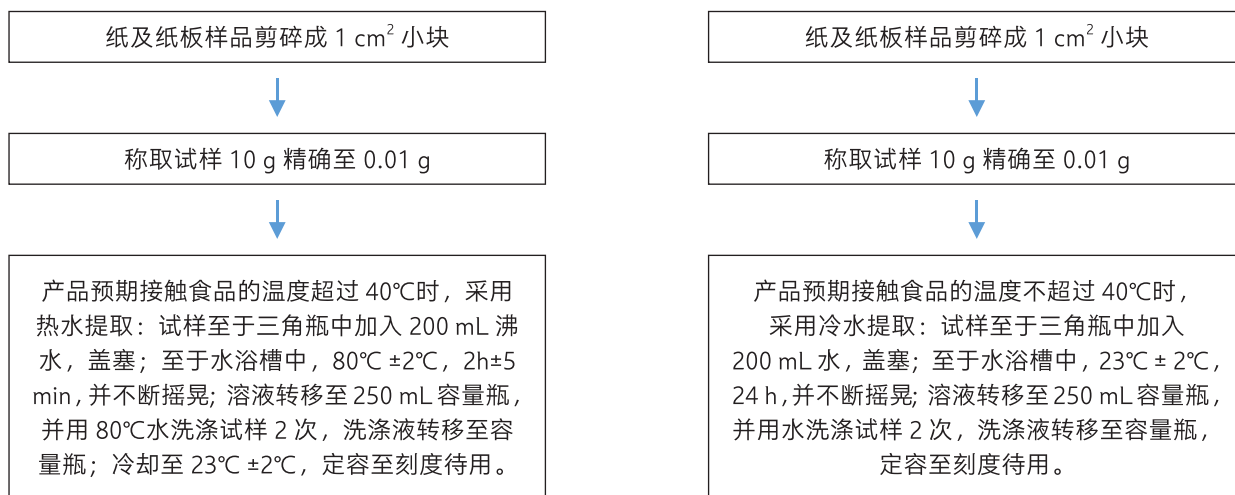
进 样 量：1 µL

采 集 方 式：SIM，化合物信息见表 1

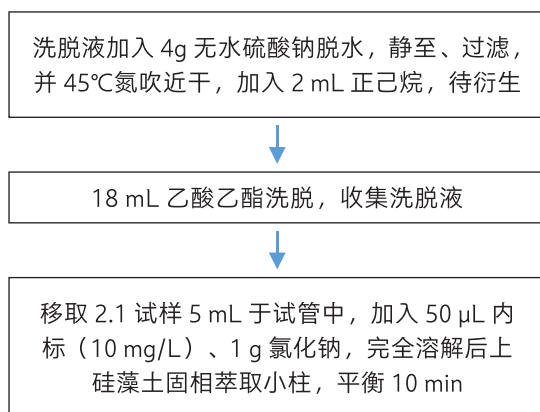
控 制 模 式：恒压

## ■ 样品前处理

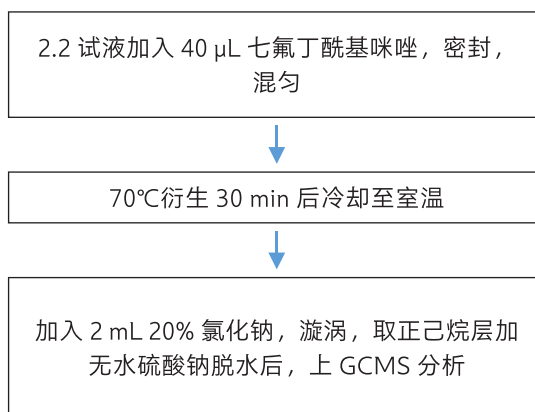
## 2.1 样品制备



## 2.2 试样净化及处理



## 2.3 衍生反应



## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准溶液色谱图

标准溶液色谱图如图 1 所示, 各化合物衍生物的质量色谱图见图 2。

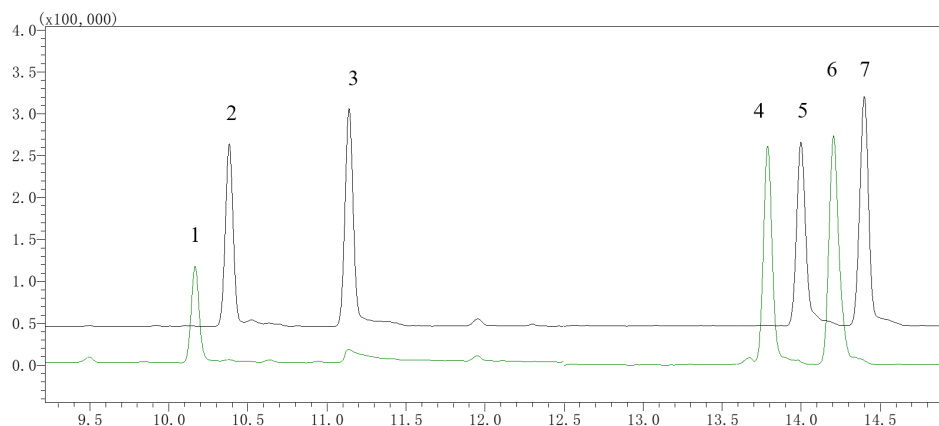


图 1 氯丙醇及内标衍生物的总离子流图

(1.D5-1,3-DCP; 2.1,3-DCP; 3.2,3-DCP; 4.D5-3-MCPD; 5.3-MCPD; 6.D5-2-MCPD; 7.2-MCPD)

表 1 化合物信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	D5-1,3- 二氯 -2- 丙醇	D5-1,3-DCP	1173030-20-6	10.164	79	81、278、280
2	1,3- 二氯 -2- 丙醇	1,3-DCP	6326-82-6	10.380	75	77、275、277
3	2,3- 二氯 -2- 丙醇	2,3-DCP	13401-56-4	11.137	75	77、111、253
4	D5-3- 氯 -1,2- 丙二醇	D5-3-MCPD	342611-01-2	13.785	257	278、294、296
5	3- 氯 -1,2- 丙二醇	3-MCPD	96-24-2	13.997	253	275、289、291
6	D5-2- 氯 -1,3- 丙二醇	D5-2-MCPD	-	14.204	257	79、294、296
7	2- 氯 -1,3- 丙二醇	2-MCPD	497-04-1	14.392	253	75、289、291

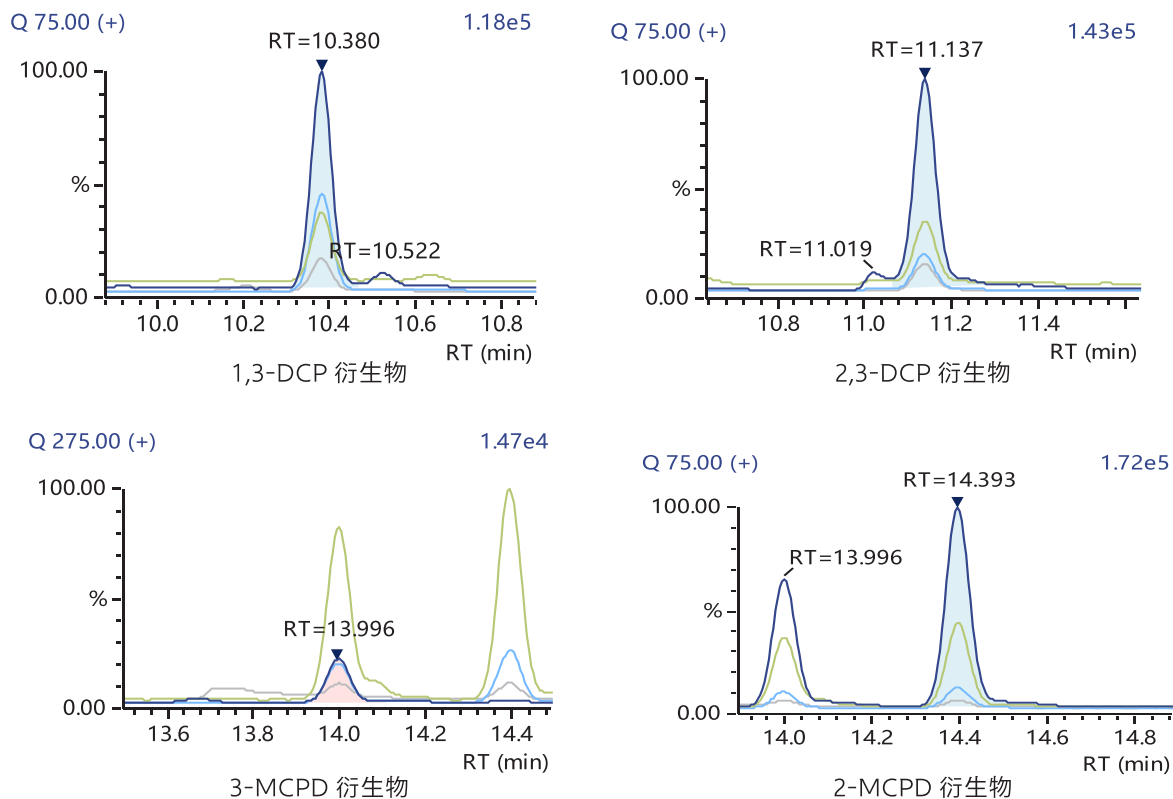


图 2 氯丙醇衍生物质量色谱图 (浓度: 200 ng)

### 3.2 标准曲线

取 6 支试管, 分别加入 5 mL 水, 并分别移取氯丙醇混合标准工作溶液 (1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 10、50、100、200、400、800  $\mu\text{L}$  于具塞玻璃管中, 混匀, 配制成含各氯丙醇质量分别 10.0、50.0、100、200、400、800 ng 的系列标准工作液, 并按照 2.2 后的步骤进行, 衍生液进 GCMS 分析。以浓度比为横坐标, 面积比为纵坐标, 建立标准曲线, 各物质的定量色谱图见图 2 所示, 各物质的标准曲线见图 3 所示。

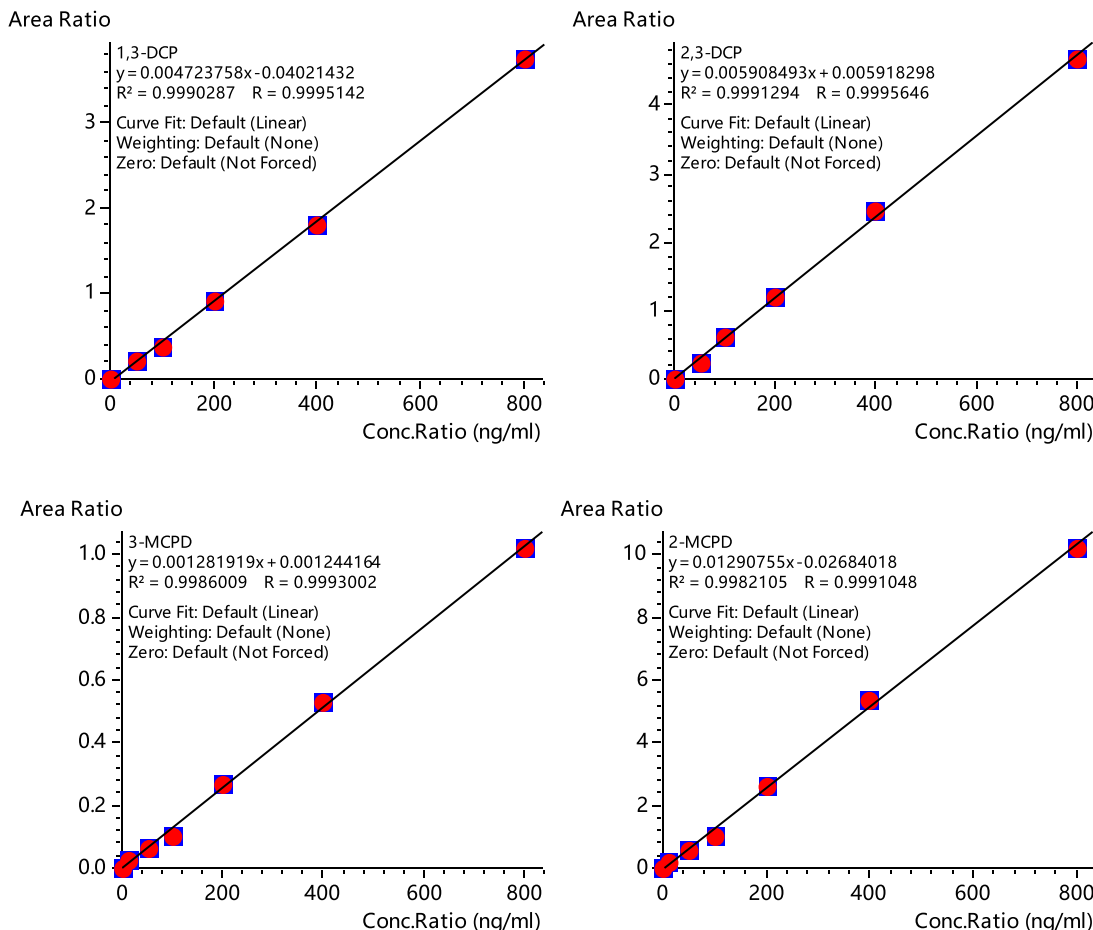


图 3 氯丙醇衍生物的标准曲线图

### 3.3 检出限及重复性结果

选择空白纸板样品，添加浓度水平 10  $\mu\text{g/L}$  各物质标准溶液进行实验，分别计算其信噪比，并按照 3 倍信噪比计算各物质的仪器检出限，其结果如表 2 所示。同时对浓度为 50 ng 的氯丙醇混合标样重复进样 6 次，其各物质的 RSD 值结果见表 2 所示。

表 2 化合物检出限及重复性结果

化合物名称	相关系数 (R)	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD% (n=6)
1,3-DCP	0.9995	0.32	0.57
2,3-DCP	0.9996	0.59	1.53
3-MCPD	0.9993	0.59	1.24
2-MCPD	0.9991	0.24	0.78

### 3.4 加标回收率及精密度实验

选择空白纸板样品添加 100  $\mu\text{g/L}$  的氯丙醇标样，按照 2 的前处理方式进行测定，其平均回收率及平行 3 次的 RSD% 结果见表 3 所示。

从表 3 可以看出，4 种氯丙醇的平均回收率在 79.7~97.9% 之间，其 3 次平行的 RSD 在 1.3~3.6% 之间。

表3 加标回收及精密度结果

基质	项目	本底值 (µg/L)	平均回收率 (%)	RSD% (n=3)
纸杯	1,3-DCP	3.08	95.0	1.6
	2,3-DCP	N.D.	79.7	3.6
	3-MCPD	7.89	97.9	1.7
	2-MCPD	4.24	90.8	1.3

注：N.D. 表示未检出。

## ■ 结论

本方法采用岛津公司 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，参考《食品安全标准 食品接触用纸和纸板材料及制品》标准征求意见稿附录 C 的前处理方式，建立了纸质食品接触材料水提液中 4 种氯丙醇含量同时测定的检测方法。该方法在 10~800 ng 范围内，4 种氯丙醇物质的线性关系良好，相关系数均大于 0.998，方法的检出限 (LOD) 在 0.24 µg/L ~0.59 µg/L 之间。加标量在 100 µg/L 水平下平行处理 3 次，其目标物的平均回收率在 79.7~97.9% 之间，其 3 次平行的 RSD 在 1.3~3.6% 之间，本方法简便快捷、准确可靠，可用于纸质食品接触材料中多种氯丙醇含量的测定。

岛津应用云

