

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2015.02.009

出口内涂罐包装的游离酚 GC-MS 法迁移分析

潘生林¹, 童捷¹, 翟苏婉³, 程晓澳¹, 刘向农², 樊仁杰¹

(1. 南京出入境检验检疫局, 江苏 南京 211106; 2. 扬州大学 测试中心, 江苏 扬州 225009;
3. 江苏出入境检验检疫局, 江苏 南京 200001)

摘要: 针对内涂环氧酚醛罐的出口食品包装产品, 分析了国内外对材料中酚类等有害物迁移研究的差异。采用气相色谱质谱 (GC-MS) 技术, 研究了内涂环氧酚醛罐中游离酚的定性定量分析检测, 并通过模拟产品不同使用环境和条件, 研究了游离酚向食品中的定向迁移特性。结果表明, 所提方法不仅能检测出样品中的游离酚, 背景干扰较少, 还可对相应的游离酚化合物进行定性定量同步检测, 且操作简单, 灵敏度较高。该方法可为进一步补充和完善环氧酚醛内涂罐卫生标准的分析方法提供参考。

关键词: 环氧酚醛; 内涂罐; 游离酚; GC-MS

中图分类号: TB487

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2015)02-0043-04

GC-MS Technique Migration Analysis of Free Phenol in Export Packaging of Coated Cans

Pan Shenglin¹, Tong Jie¹, Zhai Suwan³, Cheng Xiaobao¹, Liu Xiangnong², Fan Renjie¹

(1. Nanjing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 211106, China;
2. Inspection Center, Yangzhou University, Yangzhou Jiangsu 225009, China;
3. Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 200001, China)

Abstract: Focused on epoxy phenolic coated cans of export food packaging products, the differences between domestic and international migration studies regarding the free phenol toxic in the material were analyzed. Using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) technique, qualitative and quantitative analysis of free phenol detection in epoxy phenolic coated cans were studied. By simulating different experiment environment and conditions, the directional migration characteristics of food about free phenol were researched as well. The method could not only detect the free phenol with little background interference in the sample, but also achieve synchronous detection of qualitative and quantitative analysis of free phenol compound. The method is of the characteristics of simple operation and high sensitivity, and it could provide reference to the analysis method as further supplement and improve the sanitary standard of epoxy phenolic coated cans.

Key words: epoxy phenolic; coated cans; free phenol; GC-MS

收稿日期: 2014-12-20

基金项目: 南京出入境检验检疫局自主立项基金资助项目 (2011NJ02)

作者简介: 潘生林 (1980-), 男, 南京出入境检验检疫局工程师, 硕士, 主要从事进出口包装材料产品的质量安全检验与监管,
E-mail: shenglinpan@126.com

1 研究背景

随着工业技术的不断发展,金属罐类用于食品包装已经越来越普遍。对于内装食品而言,食品罐类金属罐包装的内涂材料起到了积极的防护作用,但与此同时,内涂材料中的有害物质也成为污染食品的可能来源^[1]。内涂环氧酚醛金属罐作为一种应用普遍的食品包装罐,在一定的使用条件下,其中的有害物质游离酚的迁移会对内装食品的安全带来潜在隐患。

目前,出口内涂罐的卫生要求必须按照输入国的法规要求实施监管与生产,部分国家还对特定的游离酚限量做出了具体要求^[2]。但是,我国关于内涂环氧酚醛罐的卫生标准要求仅对游离酚总量做出了规定。在国外,特别是欧盟和美国,对用于与食品接触的材料中的邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚等酚类抗氧化剂在其接触食品时可能发生的迁移情况作出了明确的限量要求。欧盟2002/16/EC指令《关于某些环境衍生物在食品中的使用》中,也有相应的限量要求,即双酚A不超过9 mg/kg,双酚F不超过1 mg/kg,五氯苯酚不超过0.15 mg/kg。我国仅要求制罐材料中己基间苯二酚的残留量应小于1 mg/kg。欧盟对于在与食品接触的塑料材料和制品的指令2002/72/EC中明确规定了添加剂向食品中的特定迁移限量(specific migration limit, SML),但是目前国内在卫生项目标准方面,对相应指标提出要求的较少,多为迁移总量要求。随着绿色包装材料的普及,国际、国内对酚类物质的限量要求有可能会进一步细化。

在关于内涂环氧酚醛食品罐游离酚的检测方法方面,我国采用的标准方法为化学滴定法以及分光光度法等,这些方法的灵敏度不够高,主要适用于测定迁移总量,而不适用于特定游离酚或多类别酚类物质的定性分析^[3-4],不利于出口产品检验监管时的技术筛查。

在试验模拟物的选用方面,我国的相关标准规定,游离酚的模拟条件为95℃的水浸泡条件,而没有采用较为苛刻的有机溶剂浸泡方法。此外,欧美等发达国家还会根据不同金属罐内装食品的性质进行特定试验^[5-8]。这些差异都对内涂罐等食品包装材料的检测方法、安全监管工作的进一步优化提出了现实需求。

基于以上原因,围绕出口内涂罐游离酚迁移的有效、定向分析,并针对性地开展安全监管对策研究非常重要^[9-11]。

以气相色谱质谱(gas chromatography mass

spectrometry, GC-MS)联用法对游离酚的迁移特性进行分析,不仅背景干扰较少,还可以对相应的游离酚化合物进行定性与定量分析,并且操作较为简单,适用于特定种类游离酚的定性定量分析^[12]。因此,本文拟采用GC-MS联用法,对内涂环氧酚醛的食品金属罐中游离酚的迁移特性进行研究,为进一步补充和完善环氧酚醛内涂罐材料游离酚的卫生标准及其分析方法提供参考依据;并在此基础上,针对目前出口内涂罐包装的检验监管现状,提出相应的安全监管对策。

2 试验

2.1 仪器与试剂

1) 主要仪器。Trace DSQ II型气质联用仪,由美国Thermo公司生产;DB-5MS型毛细管色谱柱,规格为30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,由美国Agilent公司生产。

2) 主要试剂。丙酮,色谱纯,由美国TEDIA试剂公司生产;苯酚、2,6-二叔丁基苯酚,均为分析纯,均由国药集团化学试剂有限公司生产;邻甲酚、2,4-二叔丁基苯酚,均为分析纯,由阿拉丁试剂有限公司生产;超纯水,色谱纯,由美国Fisher Scientific公司生产。

2.2 样品处理

将所选用的金属罐进行清洗,并且裁切成尺寸为10 mm × 20 mm的金属条;将每个金属罐裁成的金属条分别置于烧杯中,按照浸泡条件放置后,浸泡液于25℃下,N₂吹浓缩至1 mL。

2.3 气相色谱质谱条件

DB-5MS,规格为30 m × 0.25 mm × 0.25 μm;进样口温度为250℃,不分流,进样体积为1 μL;传输线温度为250℃;柱温升温程序如下:初始温度为60℃,保持6 min,然后以20℃/min的速率升温至300℃后,保持10 min;载气为氦气,恒流模式,流速为1.0 mL/min。

离子源为电子轰击(electron impact, EI)离子源,离子源温度为250℃;总离子流色谱图(total ion chromatography, TIC)为全扫描模式,m/z扫描范围为33~500;溶剂切除时间为3 min。

3 结果与分析

3.1 待测样品分析

取内涂环氧酚醛食品金属罐的浸泡液样品并浓缩,取浓缩浸出液1 μL,按照上述GC-MS检测条件

进样分析。所得样品浸出液的气相总离子流色谱图如图1所示。

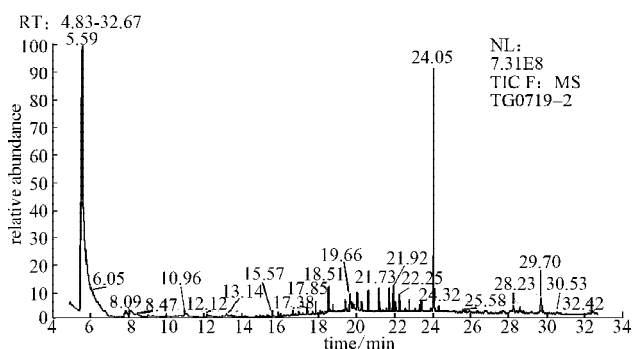


图1 浸出液总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of leaching solution

由图1所示的浸出液总离子流色谱图中可以得知,出峰时间为5.59 min和24.05 min时,内涂环氧酚醛食品金属罐浸泡液的总离子信号强度明显。从浸泡的总离子流色谱图中提取该化合物的特征离子191后,对其进行谱库检索,所得结果如图2所示。

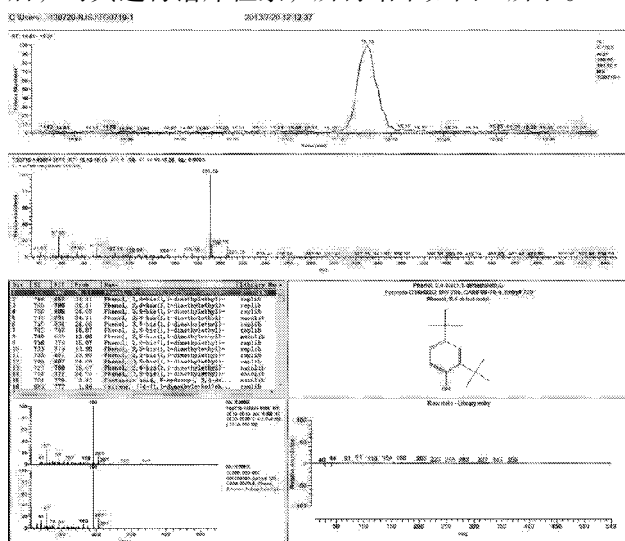


图2 浸出液谱库检索结果

Fig. 2 Database spectrum search results of leaching solution

由图2所示浸出液谱库检索结果可得知,内涂环氧酚醛树脂食品金属罐中可能含有的游离酚种类为2,4-二叔丁基苯酚($C_{14}H_{22}O$, CAS#96-76-4)。

3.2 标准曲线绘制

取质量浓度分别为0.10, 0.25, 0.50, 5.00 mg/L的标样溶液,按照上述GC-MS分析条件连续进样,每个样品平行进样2次,提取2,4-二叔丁基苯酚的特征离子191作为定量离子,计算其峰面积,从而绘制其标准曲线,所得结果如图3所示。

由图3可得出,2,4-二叔丁基苯酚的标准曲线线性相关度较好,相关系数为0.999,为快速、简便的

定量分析提供了可靠的方法保证。

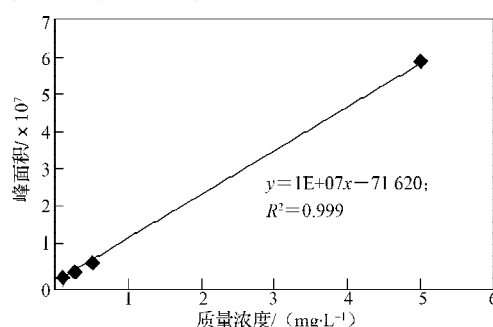


图3 2,4-二叔丁基苯酚的标准曲线

Fig. 3 Standard curve of 2,4-Di-ter-butylphenol

3.3 混合标样气质联用分析

针对混合标样,用丙酮作为溶剂,将苯酚、邻甲酚、2,4-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基苯酚配制不同质量浓度的酚类混合标准溶液,质量浓度分别为0.10, 0.25, 0.50, 5.00, 10.00 mg/L。4种酚类物质在GC-MS检测时的响应存在差异,针对当进样浓度为10.00 mg/L和0.10 mg/L的样品,计算得出苯酚的检测限为2.23 mg/L,邻甲酚的检测限为1.68 mg/L,2,4-二叔丁基苯酚和2,6-二叔丁基苯酚的检测限均为0.03 mg/L。

以上混合标样经GC-MS分析后,各酚类混合标准溶液(质量浓度为10 mg/L)的总离子流色谱图如图4所示。

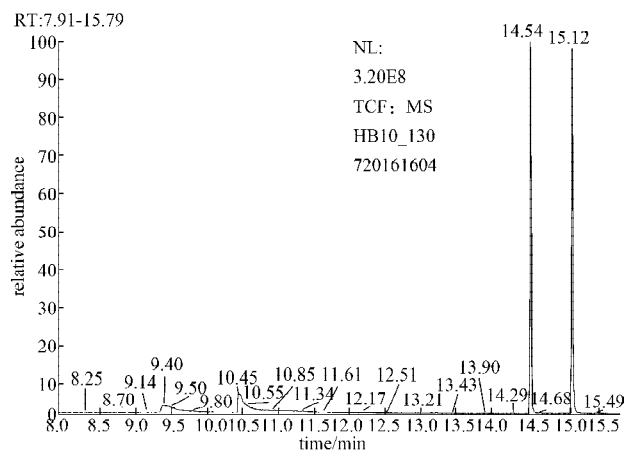


图4 总离子流色谱图

Fig. 4 Total ions chromatogram

由图4可知,出峰时间在14.54 min和15.12 min时,混合标准溶液的总离子信号强度最为明显;从总离子流色谱图中提取化合物的特征离子191后,根据混合标样成分检测限,可得检索谱库可能含有的游离酚种类为2,4-二叔丁基苯酚。

3.4 试样含量测定

取内涂环氧酚醛树脂食品金属罐3个,分别命名为JSG-01、JSG-02和JSG-JB。其中JSG-01和JSG-02为待测样品,JSG-JB为加标样品(即浸提液中添加

了质量浓度为 0.1 mg/L 的 2,4- 二叔丁基苯酚溶液 1 mL)。将 3 份样品按照前述方法进行处理, 每个样品平行进样 2 次, 进样量为 1 μ L。所得金属罐浸出液中 2,4- 二叔丁基苯酚的保留时间以及峰面积计算结果如表 1 所示。

表 1 样品中 2,4- 二叔丁基苯酚的保留时间及峰面积

Table 1 The retention time and peak area of 2,4-Di-ter-butylphenol in samples

样品名称	定量离子 m/z	保留时间	峰面积	平均峰面积
JSG-01	190.5 ~ 191.5	15.13	1 095 335	940 311
	190.5 ~ 191.5	15.13	785 288	
JSG-02	190.5 ~ 191.5	15.13	922 338	956 415
	190.5 ~ 191.5	15.13	990 492	
JSG-JB	190.5 ~ 191.5	15.14	1 789 798	1 732 135
	190.5 ~ 191.5	15.14	1 674 471	

分析表 2 中的数据, 可知加标样品的离子保留时间、峰面积及平均峰面积均高于待测样品的。按照涂层面积总和换算, 得到样品金属罐涂层中 2,4- 二叔丁基苯酚的含量: JSG-01 为 0.633 ng/cm², JSG-02 为 0.643 ng/cm², 取其均值, 为 0.638 ng/cm²。

4 结语

以上研究表明, 用 GC-MS 气相色谱柱联用 EI 质谱检测内涂环氧酚醛金属食品罐样品中的游离酚, 不仅背景干扰较少, 还可对相应的游离酚化合物进行定性定量同步检测, 操作简单, 灵敏度较高。该方法可为进一步补充和完善环氧酚醛内涂罐材料卫生标准的分析方法提供参考。

目前, 从内涂罐产品出口企业和检验检疫监管两个角度, 出口内涂罐存在的安全监管风险主要在于: 一是产品存在间接出口情况, 企业对于输入国及客户要求信息掌握不对称; 二是不同国家对于游离酚监管要求不一致, 受到技术壁垒和安全意识的影响会不断变化; 三是游离酚迁移稳定性定量的同步检测手段在检验检疫监管中的应用未形成; 四是企业对于关键材料的质量安全检测条件受限。对此, 建议检验检疫机构作为主导, 以控制风险环节为重点, 联合企业健全此方面的系统监管架构, 如图 5 所示。

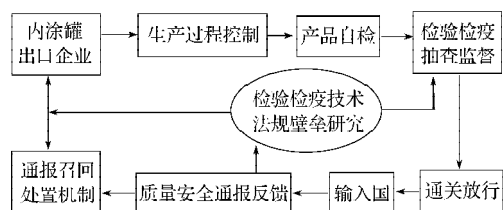


图 5 安全监管架构

Fig. 5 The structure of safety supervision

通过安全监管流程架构的建立, 强化检验检疫技术法规壁垒研究, 建立起出口内涂罐特定毒害物风险管控体系, 并以此为平台, 为出口企业外贸发展、产品质量安全保障提供有效的制度性应对策略。

参考文献:

- [1] 胡荣珍, 谢日生. 包装设计元素中材质的运用研究[J]. 包装工程, 2008, 29(3): 187-189.
Hu Rongzhen, Xie Risheng. Research of Material Application in Packaging Design[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(3): 187-189.
- [2] 李君君, 李力军, 徐惠诚, 等. 双酚 A 的健康影响以及各国对其在塑料制品中的限量要求[J]. 环境与健康杂志, 2012, 29(4): 22-24.
Li Junjun, Li Lijun, Xu Huicheng, et al. Health Effects of Bisphenol A and Their Limits in Plastics Products Abroad [J]. Journal of Environment and Health, 2012, 29(4): 22-24.
- [3] 吕振华. 风险管理在进口食品检验监管中的应用分析[J]. 农业与技术, 2012(10): 203-204.
Lü Zhenhua. The Application Analysis of Risk Management in the Imported Food Regulatory[J]. Agriculture and Technology, 2012(10): 203-204.
- [4] Sarah Pastorelli, Ana Sanches-Silva. Study of the Migration of Benzophenone from Printed Paperboard[J]. European Food Research and Technology, 2008, 227: 1585-1590.
- [5] 杨文丽, 李晓钟. 基于美国数据的食品包装安全法规效应分析[J]. 包装工程, 2012, 33(11): 24-31.
Yang Wenli, Li Xiaozhong. Effect of Food Packaging Safety Regulations Based on American Data[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(11): 24-31.
- [6] 国家质量监督检验检疫总局食品生产监管司. 食品接触材料及制品监管法律法规选编[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 25-50.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Food Production Supervision. The Law and Legislation of Supervision on Food Contact Material and Product[M]. Beijing: Standards Press of China, 2007: 25-50.
- [7] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB 9685—2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009: 1-224.
Health Department of People's Republic of China, Standardization Management Committee of People's Republic of China. GB 9685—2008, Hygienic Standards of Uses of Additives in Food Containers and Packaging Materials [S]. Beijing: Standards Press of China, 2009: 1-224.
- [8] 寇海娟, 商桂琴, 邵晨杰. 我国和欧盟食品接触材料迁移试验方法的分析比较[J]. 包装工程, 2012, 33(3): 35-38.
(下转第 58 页)