

# 气-质联用测定食品接触用纸制品中氯丙醇的迁移量

曾莹<sup>1</sup>, 陈燕芬<sup>1</sup>, 黄巧<sup>1</sup>, 吴泽春<sup>1</sup>, 李丹<sup>1</sup>, 钟怀宁<sup>1,2</sup>, 莫测辉<sup>2</sup>

(1. 广州海关技术中心, 广东广州 510623) (2. 暨南大学环境学院, 广东广州 510632)

**摘要:** 建立了气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 同时检测食品接触用纸制品中 1,3-二氯-2-丙醇 (1,3-DCP)、2,3-二氯-1-丙醇 (2,3-DCP)、2-氯-1,3-丙二醇 (2-MCPD) 与 3-氯-1,2-丙二醇 (3-MCPD) 四种氯丙醇迁移量的测定方法, 食品模拟物包括 4% 乙酸、10% 乙醇, 50% 乙醇与橄榄油。通过方法优化, 四种氯丙醇的方法检出限与定量限分别为 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  与 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 加标回收率为 87.3%~109%, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.1%~9.5% ( $n=6$ )。实验表明, 该方法准确度高, 重现性好, 可满足纸制品中氯丙醇迁移量的检测要求。应用此方法对 15 批次纸制品进行检测, 结果显示, 3-MCPD 迁移量的检出率与检出水平最高, 1,3-DCP 与 3-MCPD 迁移量的检出率分别为 33.3% 与 53.3%, 迁移量分别为 2.27~12.04  $\mu\text{g}/\text{kg}$  与 2.51~183.32  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 2,3-DCP 与 2-MCPD 迁移量均为未检出; 氯丙醇在水基模拟物的迁移水平比橄榄油模拟物的迁移水平高。纸制品中普遍检出 1,3-DCP 与 3-MCPD 迁移, 其对食品安全的影响需引起关注。

**关键词:** 氯丙醇; 迁移量; 纸制品; 食品接触材料; 气相色谱-质谱联用法

文章编号: 1673-9078(2021)06-312-319

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.6.0996

## Determination of Migration of Chloropropanols from Food Contact Paper Products by GC-MS

ZENG Ying<sup>1</sup>, CHEN Yan-fen<sup>1</sup>, HUANG Qiao<sup>1</sup>, WU Ze-chun<sup>1</sup>, LI Dan<sup>1</sup>, ZHONG Huai-ning<sup>1,2</sup>, MO Ce-hui<sup>2</sup>

(1. Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510623, China)

(2. School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

**Abstract:** A method for simultaneous determination of 1,3-dichloro-2-propanol (1,3-DCP), 2,3-dichloro-1-propanol (2,3-DCP), 2-chloro-1,3-propanol (2-MCPD) and 3-chloro-1,2-propanol (3-MCPD) from food contact paper products was established by using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). 4% acetic acid, 10% ethanol, 50% ethanol and olive oil were selected as food simulants according to GB standard. The method was optimized in this study, the limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) for each chloropropanols were 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , respectively. The spiked recoveries were 87.3%~109%, and the relative standard deviations were 1.1%~9.5% ( $n=6$ ). The method is demonstrated to be suitable for determination of migration of chloropropanols from food contact paper with well accuracy and reproducibility. The method was applied to detection of 15 food contact papers, the highest value for both detection frequency and migration was observed for 3-MCPD. The detection frequency of 1,3-DCP and 3-MCPD were 33.3% and 53.3%, respectively, and the migration level was 2.27~12.04  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and 2.51~183.32  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , respectively, while both migration of 2,3-DCP and 2-MCPD were not detected. It was also found that the migration of chloropropanols in the aqueous simulants was higher than that in olive oil. In view of the high detection frequency of 1,3-DCP and 3-MCPD, more attention should be paid to the risk caused by the migration of chloropropane in food contact paper.

**Key words:** chloropropanols; migration; paper products; food contact material; gas chromatography-mass spectrometry

引文格式:

曾莹,陈燕芬,黄巧,等.气-质联用测定食品接触用纸制品中氯丙醇的迁移量[J].现代食品科技,2021,37(6):312-319

ZENG Ying, CHEN Yan-fen, HUANG Qiao, et al. Determination of migration of chloropropanols from food contact paper products by GC-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(6): 312-319

收稿日期: 2020-10-28

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFF0203705); 广州海关科研项目 (2020GZCK-017)

作者简介: 曾莹(1990-), 女, 助理工程师, 研究方向: 食品包装安全

通讯作者: 钟怀宁(1972-), 男, 研究员, 研究方向: 食品接触材料污染物检测与评估

氯丙醇是甘油分子中有一个或者两个羟基被氯取代得到的一类物质的统称,包括 1,3-二氯-2-丙醇(1,3-DCP), 2,3-二氯-1-丙醇(2,3-DCP), 3-氯-1,2-丙二醇(3-MCPD), 2-氯-1,3-丙二醇(2-MCPD), 是造纸过程中产生污染物,主要来源于纸张中广泛使用的聚酰胺环氧氯丙烷树脂类湿强剂的水解<sup>[1,2]</sup>。欧洲食品安全局的专家评估后证实 3-MCPD 对肾脏和男性生育能力可能产生的长期不良影响<sup>[3-5]</sup>。1,3-DCP 证实具有基因毒性,能诱导小鼠细胞发生恶性转化<sup>[6]</sup>, 另外有研究证实 1,3-DCP 与 2,3-DCP 均对肝细胞有毒性<sup>[7]</sup>。

基于 3-MCPD 与 1,3-DCP 的毒性与风险,德国联邦食品与农业局对食品接触用纸与纸板材料中的这两种物质提出了明确的限值要求。纸制品的热水萃取物<sup>[8]</sup>或冷水萃取物中<sup>[9]</sup>, 1,3-DCP 含量为不得检出(检出限为 2  $\mu\text{g/L}$ ), 3-MCPD 含量不得超过 12  $\mu\text{g/L}$ <sup>[10]</sup>。水萃取物含量反映是纸制品中氯丙醇含量,无法评估其在接触食品时迁移到食品中的量。食品接触材料迁移实验能真实地反映食品接触材料及制品的组分向与之接触的食品的迁移,是评价食品接触材料合规性最直接最重要的手段<sup>[11]</sup>。获得氯丙醇的迁移水平,能够有效地评估食品接触材料中氯丙醇的安全风险。

目前食品接触材料的氯丙醇的检测研究常用的方法包括气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)<sup>[12]</sup>、气相色谱-氢离子火焰检测器(GC-FID)<sup>[13]</sup>与气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)<sup>[14-16]</sup>。气相色谱法检出限高(0.05~0.1 mg/kg), 气质法的研究都集中在纸制品水萃取物中 1,3-DCP 与 3-MCPD 的含量,氯丙醇迁移量检测的报道较少。白荣汉<sup>[16]</sup>报道了纸制品中 3-MCPD 在 4%乙酸、10%乙醇与异辛烷中的迁移量检测方法。但是对于其他三种氯丙醇,包括德标中有限值要求的 1,3-DCP 在其他模拟物(50%乙醇与橄榄油)中的迁移量检测未见报道。而且异辛烷作为油脂性模拟物的替代物,数值仅供参考,不能真实反映油脂性模拟物中的迁移水平。基于上述两个原因,为了调查氯丙醇迁移水平,本研究拟建立了同时检测纸制品中四种氯丙醇在不同模拟物中迁移量的检测方法,以满足了氯丙醇迁移测试的检测要求,为纸制品国家标准关于氯丙醇的安全性要求的制定提供技术支持与数据参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与材料

标准品: 2,3-二氯-1-丙醇(97%)、2-氯-1,3-丙二醇(98%), 百灵威公司; 2,3-二氯-1-丙醇-d<sub>5</sub>(2,3-DCP-d<sub>5</sub>, 95%)、2-氯-1,3-丙二醇-d<sub>5</sub>(2-MCPD-d<sub>5</sub>,

96%), 多伦多化学品研究品公司; 1,3-二氯-2-丙醇(98%)、3-氯-1,2-丙二醇(99.35%)、1,3-二氯-2-丙醇-d<sub>5</sub>(1,3-DCP-d<sub>5</sub>, 98.2%)、3-氯-1,2-丙二醇-d<sub>5</sub>(3-MCPD-d<sub>5</sub>, 98%)、N-七氟丁酰基咪唑(HFBI, 97%), 上海安谱公司。

试剂: 乙醇(色谱纯), 美国赛默飞世尔公司; 乙酸乙酯、乙酸、乙醇、氢氧化钾、氯化钠与无水硫酸钠(分析纯), 广州化学试剂厂; 硅藻土固相萃取小柱(5 g/20 mL), Copure®公司, 实验用水为一级水。

样品: 本研究检测的 15 批次食品接触用纸制品全部购于中国市场,包括烤盘纸、吸油纸、纸桶、纸杯、纸盒和纸碟各 2 批次,蛋糕纸托、纸碗、纸盘各 1 批次。

### 1.2 仪器与设备

气相色谱质谱联用仪(9000 GC/5975C), Agilent 公司; Turbo Vap LV 氮吹浓缩仪, 美国 Caliper 公司; ME204 电子天平, 瑞士梅特勒-托利仪器公司; Milli-Q 超纯水系统, 美国 MILLIPORE 公司; QL-866 涡旋振荡器, 其林贝尔仪器公司; 鼓风干燥箱, 三腾仪器公司。

### 1.3 溶液配制

食品模拟物配制根据 GB 5009.156<sup>[17]</sup>。

20%氯化钠溶液: 称取 20 g 氯化钠, 加入 80 mL 水并使氯化钠充分溶解。

氢氧化钾溶液(78.4 g/L): 称取 39.2 g 氯化钠于 500 mL 水中, 完全溶解。

氯丙醇混合标准储备液(1000 mg/L): 准确称取 1,3-DCP、2,3-DCP、2-MCPD、3-MCPD 标准物质各 100 mg, 用乙酸乙酯溶解, 转移至 100 mL 容量瓶中, 并定容至刻度, 摇匀。

氯丙醇混合标准中间液(10 mg/L): 取 1 mL 氯丙醇混合标准储备液于 10 mL 容量瓶, 用乙酸乙酯定容, 摇匀。

氯丙醇混合标准工作液(1 mg/L): 取 1 mL 氯丙醇混合标准中间液于 10 mL 容量瓶, 用乙酸乙酯定容, 摇匀。

混合内标标准储备液(1000 mg/L): 准确称取 1,3-DCP-D<sub>5</sub>、2,3-DCP-D<sub>5</sub>、2-MCPD-D<sub>5</sub>、3-MCPD-D<sub>5</sub> 标准物质各 100 mg, 用乙酸乙酯溶解, 转移至 100 mL 容量瓶中, 用乙酸乙酯定容至刻度, 摇匀。

氯丙醇混合内标标准工作溶液(10 mg/L): 取 0.1 mL 内标标准储备液于 10 mL 容量瓶, 用乙酸乙酯定容, 摇匀。

氯丙醇系列标准工作液: 4%乙酸, 10%乙醇, 50%乙醇模拟物: 取 5.00 mL 模拟物准确加入 50  $\mu$ L 氯丙醇标准工作溶液 (1.0 mg/L) 及 10、25、50、100  $\mu$ L 氯丙醇标准中间液 (10 mg/L), 得到氯丙醇浓度分别为 10.0、20.0、50.0、100、200  $\mu$ g/L 的标准工作曲线; 橄榄油模拟物: 取 20.0 g 橄榄油准确加入 20、40、100、200、400  $\mu$ L 氯丙醇标准工作溶液 (10 mg/L), 得到氯丙醇浓度分别为 10.0、20.0、50.0、100、200  $\mu$ g/kg 的标准工作曲线。标准工作液按照 1.5 进行处理。

## 1.4 迁移试验

迁移试验根据 GB 31604.1<sup>[18]</sup>进行, 依据样品预期可能接触的食品类型、时间与温度选择对应的迁移条件。本次实验的样品中 7# 与 8# 的纸杯选择 4%乙酸, 10%乙醇, 50%乙醇与橄榄油为模拟物, 其余样品的模拟物为 4%乙酸, 10%乙醇和橄榄油。

## 1.5 样品前处理

### 1.5.1 试样提取

10%乙醇: 准确移取 5.00 mL 溶液加入 1 g 氯化钠与 50  $\mu$ L 混合内标标准工作溶液, 涡旋振荡至完全溶解, 待上柱; 4%乙酸: 准确移取 5.00 mL 溶液加入 50  $\mu$ L 混合内标标准工作溶液后, 加入一定量氢氧化钾溶液调整溶液 pH=7, 加入 1.4 g 氯化钠涡旋振荡至完全溶解, 待上柱; 50%乙醇: 准确 5.00 mL 溶液加入 0.4 g 氯化钠与 50  $\mu$ L 混合内标标准工作溶液, 涡旋振荡至完全溶解, 60  $^{\circ}$ C 下氮吹至约 2 mL, 待上柱; 橄榄油: 称量 20.0 g 模拟物于离心管中, 加入 200  $\mu$ L 混合内标标准工作溶液, 涡旋溶解后加入 7 mL 20%氯化钠溶液, 涡旋振荡 1 min, 超声 10 min, 7000 r/min 离心 4 min, 取上层清液待上柱。

### 1.5.2 试样净化

将上述试液完全转移到硅藻土小柱平衡 10 min, 用乙酸乙酯洗脱, 洗脱液加入 4 g 无水硫酸钠后静置 10 min, 过滤后的洗脱液氮吹浓缩至近干 (约 0.5 mL) 后加入 2 mL 正己烷, 快速加入 40  $\mu$ L HFBI, 涡旋混合, 70  $^{\circ}$ C 衍生 30 min, 衍生后加入 2 mL 20%氯化钠溶液涡旋震荡后静置, 取上清液经无水硫酸钠干燥后待测。

## 1.6 色谱与质谱条件

色谱柱: HP-5MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m); 升温程序: 50  $^{\circ}$ C 保持 1 min, 2  $^{\circ}$ C/min 升至 90  $^{\circ}$ C 保持 1 min, 30  $^{\circ}$ C/min 升至 300  $^{\circ}$ C 保持 5 min; 进样量: 2  $\mu$ L; 进样模式: 不分流进样, 进样口温度: 250  $^{\circ}$ C。

离子源: 电子轰击 (EI) 源; 电离能量: 70 eV; 质谱接口温度: 280  $^{\circ}$ C; 离子源温度: 230  $^{\circ}$ C; 四极杆温度: 150  $^{\circ}$ C; 溶剂延迟: 5 min; 监测离子见表 1。

表1 氯丙醇衍生物及其内标衍生物特征离子

Table 1 Mass spectrum parameters for chloropropanol derivatives and the internal standard derivatives

编号	化合物	定量离子	定性离子
1	1,3-DCP-D <sub>5</sub> 衍生物*	79	81, 278, 280
2	1,3-DCP 衍生物	75	77, 275, 277
3	2,3-DCP-D <sub>5</sub> 衍生物*	79	81, 116, 257
4	2,3-DCP 衍生物	75	77, 111, 253
5	3-MCPD-D <sub>5</sub> 衍生物*	257	278, 294, 296
6	3-MCPD 衍生物	253	275, 289, 291
7	2-MCPD-D <sub>5</sub> 衍生物*	257	79, 294, 296
8	2-MCPD 衍生物	253	75, 289, 291

注: \*表示内标化合物。

## 1.7 数据处理

得到食品模拟物中氯丙醇的浓度后, 根据 GB 5009.156<sup>[19]</sup>对氯丙醇迁移量进行计算, 得到食品接触纸制品中氯丙醇的迁移量, 具体公式如下:

$$Y = \frac{(C - C_0) \times V_1 \times V_3}{V_2 \times S_1} \times \frac{S_2}{V_4}$$

式中: Y: 纸制品中氯丙醇向食品模拟物的迁移量 ( $\mu$ g/kg); C: 由标准工作曲线所得的样品溶液中氯丙醇的浓度 ( $\mu$ g/L 或  $\mu$ g/kg); C<sub>0</sub>: 由标准工作曲线求得的方法空白溶液中氯丙醇的浓度 ( $\mu$ g/L 或  $\mu$ g/kg); V<sub>1</sub>: 浸泡体积 (L 或 kg); V<sub>2</sub>: 测试用体积 (L 或 kg); V<sub>3</sub>: 定容体积 (L 或 kg); V<sub>4</sub>: 试样预期实际接触食品的体积 (L 或 kg); S<sub>1</sub>: 迁移实验中试样的浸泡接触面积 (dm<sup>2</sup>); S<sub>2</sub>: 试样实际接触面积 (dm<sup>2</sup>)。如样品的试剂接触面积/体积比未知, 则按照每 6 dm<sup>2</sup> 的试样面积与 1 kg 的食品接触进行迁移实验及计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前处理的优化

模拟物的前处理参考食品中氯丙醇含量的检测标准 GB 5009.191-2016<sup>[19]</sup>第二法进行。其中 10%乙醇与橄榄油两种模拟物可视为两种典型的食品, 参考标准进行前处理, 检出限能达到 2  $\mu$ g/kg。

4%乙酸模拟物参考标准进行前处理得到目标物响应低 (图 1b), 检出限不能达到 2  $\mu$ g/kg。试样净化过程中, 乙酸与目标物同时被洗脱, 酸性条件下衍生试剂 HFBI 不稳定, 导致衍生效率低。因此本课题组将迁移试验所得的 4%乙酸模拟物先用氢氧化钾中

和后再按照 10%乙醇模拟液处理。试验表明,中和处理后的得到衍生物响应提高了近 10 倍(图 1),检出限达到 2 μg/kg。

图 2b 展示了 50%乙醇模拟液直接按照 10%乙醇模拟液处理时的谱图,目标物与内标均没有出峰,表示衍生失败。50%乙醇模拟物参考标准进行前处理时,在实验的洗脱环节加入用于吸水的无水硫酸钠发生明显结块,表明洗脱液含有一定的水分。衍生试剂 HFBI 中对水分比较敏感,遇水可能失效导致衍生化不完全<sup>[20]</sup>。因此洗脱液有水存在时衍生反应可能会失败。推测洗脱液含水的原因可能是模拟液中乙醇的含量较高。50%乙醇与乙酸乙酯是相溶的。洗脱时,50%乙醇中的水与乙醇以及目标物因为良好的相容性同时被乙酸乙酯洗脱,进入洗脱液。因此 50%乙醇模拟物需要除去乙醇避免水进入洗脱液。所以本文采用氮气吹扫的方式除去乙醇后,按照 10%乙醇模拟液进行处理。图 2a 展示了除去乙醇后再进行前处理的谱图,目标物与内标物的出峰表明衍生成功。

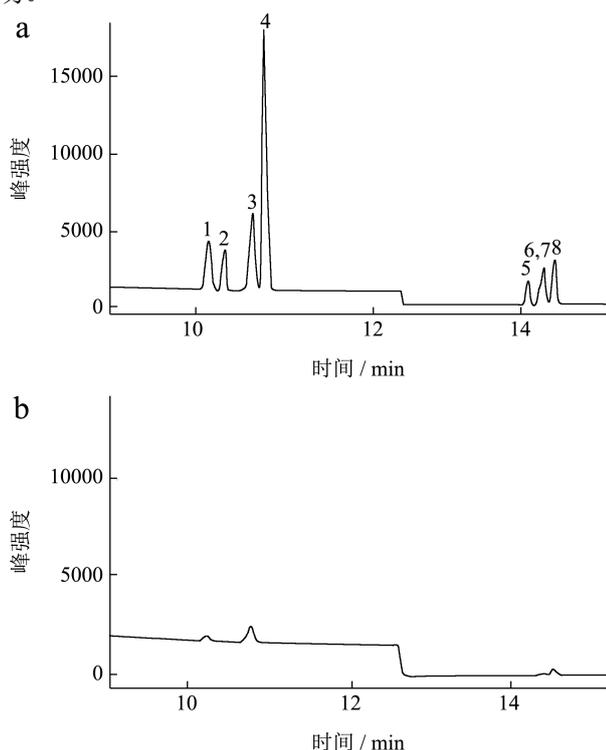


图 1 4%乙酸模拟物中中和后 (a) 与未中和 (b) 得到的氯丙醇及其内标衍生物响应对比图

Fig.1 The chromatograms of chloropropanols derivatives and their internal standard derivatives in 4% acetic acid before and after neutralization

注: 图中 1~8 分别为 1,3-DCP-D<sub>5</sub>、1,3-DCP、2,3-DCP-D<sub>5</sub>、2,3-DCP、3-MCPD-D<sub>5</sub>、3-MCPD、2-MCPD-D<sub>5</sub>、2-MCPD, 下同。

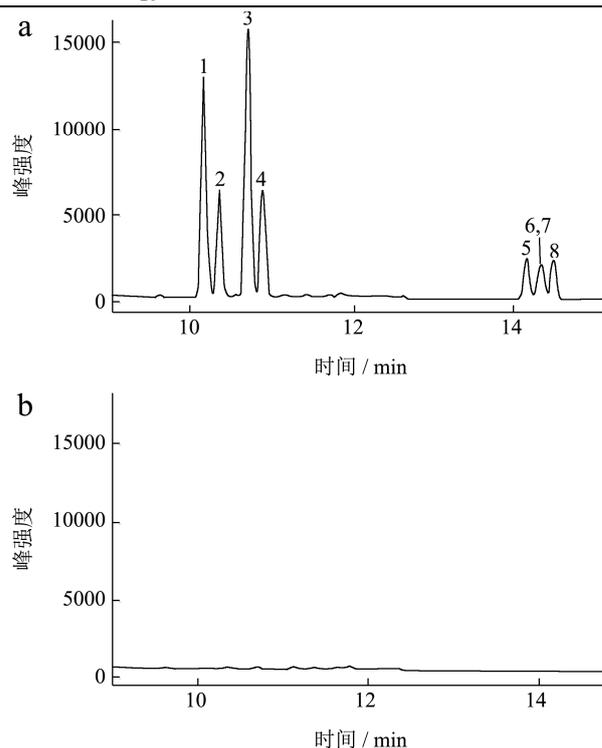


图 2 50%乙醇模拟物中除去乙醇 (a) 与未除去乙醇 (b) 得到的氯丙醇及其内标衍生物响应对比图

Fig.2 The chromatograms of chloropropanols derivatives and their internal standard derivatives in 50% ethanol removing ethanol and without removing ethanol

## 2.2 方法的线性范围, 检出限与定量限

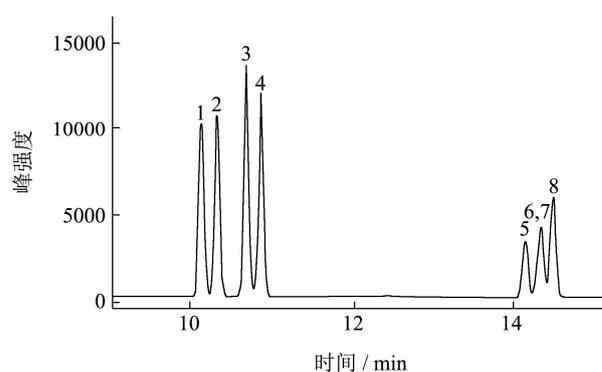


图 3 氯丙醇及其内标衍生物选择离子色谱图

Fig.3 The chromatograms of chloropropanols derivatives and the internal standard derivatives

经过方法优化后,四种模拟物中目标物及内标物质的衍生效率提高,得到的衍生物在色谱中得到了很好的分离,氯丙醇及其内标衍生物选择离子色谱图如图 3。四种氯丙醇线性关系良好,相关系数 R<sup>2</sup> 均大于 0.996,线性方程与相关系数如表 2。分别以 3 倍信噪比(S/N=3)时标准溶液的浓度和 10 倍信噪比(S/N=10)时标准溶液的浓度确定检出限与定量限,四种氯丙醇的方法检出限与定量限分别为 2 μg/kg 与 10 μg/kg。目

前已有文献中的 3-MCPD 迁移量检测方法<sup>[17]</sup>的检出限为 5 μg/kg, 本文的方法更加灵敏, 而且可以同时分

表 2 四种氯丙醇的线性方程与相关系数 R<sup>2</sup>

**Table 2 The standard curves and correlation coefficients (R<sup>2</sup>) of chloropropanols**

化合物		4%乙酸	10%乙醇	50%乙醇	橄榄油
1,3-DCP	线性方程	y=0.8860x-0.009653	y=0.9668x-0.1115	y=0.8968x+0.002639	y=1.653x+0.05623
	R <sup>2</sup>	0.9988	0.9987	0.9993	0.9996
2,3-DCP	线性方程	y=1.018x+0.05613	y=0.9248x-0.01249	y=0.9316x-0.01104	y=3.047x-0.08186
	R <sup>2</sup>	0.9997	0.9966	0.9991	0.9962
2-MCPD	线性方程	y=0.9378x-0.004233	y=2.207x-0.08703	y=2.106x-0.02178	y=8.973x-0.04046
	R <sup>2</sup>	0.9995	0.9984	0.9984	0.9998
3-MCPD	线性方程	y=1.232x-0.1250	y=1.194x-0.08192	y=1.0201x+0.007786	y=4.862x+0.1104
	R <sup>2</sup>	0.9963	0.9981	0.9987	0.9998

表 3 方法的加标回收率与相对标准偏差

**Table 3 The recoveries and RSD of chloropropanols at different concentrations (n=6)**

化合物	加标水平/(μg/kg)	4%乙酸	10%乙醇	50%乙醇	橄榄油	
1,3-DCP	加标回收率/%	10	90.8~107	91.8~103	90.7~104	87.3~109
		50	95.2~108	92.3~102	92.3~106	88.5~106
		100	93.2~103	95.6~104	91.9~106	89.0~103
	RSD/%	10	4.5	4.1	5.9	7.1
		50	6.7	4.9	3.8	8.7
		100	3.6	2.0	4.1	5.6
2,3-DCP	加标回收率/%	10	91.8~109	91.8~109	91.8~109	91.8~109
		50	89.7~102	92.3~102	92.3~102	92.3~102
		100	95.6~101	95.6~101	95.6~101	91.6~101
	RSD/%	10	3.8	4.4	6.9	9.5
		50	4.8	1.8	5.8	3.3
		100	2.0	2.3	2.1	5.9
2-MCPD	加标回收率/%	10	91.8~109	91.8~109	96.4~107	87.5~109
		50	97.3~102	92.3~104	95.6~103	89.1~102
		100	95.6~101	95.6~105	90.6~105	88.3~101
	RSD/%	10	4.4	3.3	6.6	7.1
		50	5.8	1.5	4.8	8.7
		100	3.3	2.7	4.1	2.6
3-MCPD	加标回收率/%	10	90.7~105	95.4~106	88.7~109	95.8~109
		50	88.6~105	97.9~103	95.3~106	98.9~102
		100	91.3~105	98.6~102	94.3~105	99.1~101
	RSD/%	10	2.4	5.9	6.9	5.5
		50	7.5	3.7	2.6	7.9
		100	3.3	1.1	1.8	1.2

### 2.3 方法回收率与精密度 (n=6)

在不含氯丙醇的纸制品模拟物中分别添加 10、50、100 μg/kg 三个浓度水平的氯丙醇混合标准溶液, 按 1.5 的前处理后测定, 结果见表 3。氯丙醇的加标回

收率为 87.3%~109%, 方法的 RSD 为 1.1%~9.5%。结果表明方法回收率高, 精密度好, 满足氯丙醇的检测要求。

### 2.4 质谱的确证

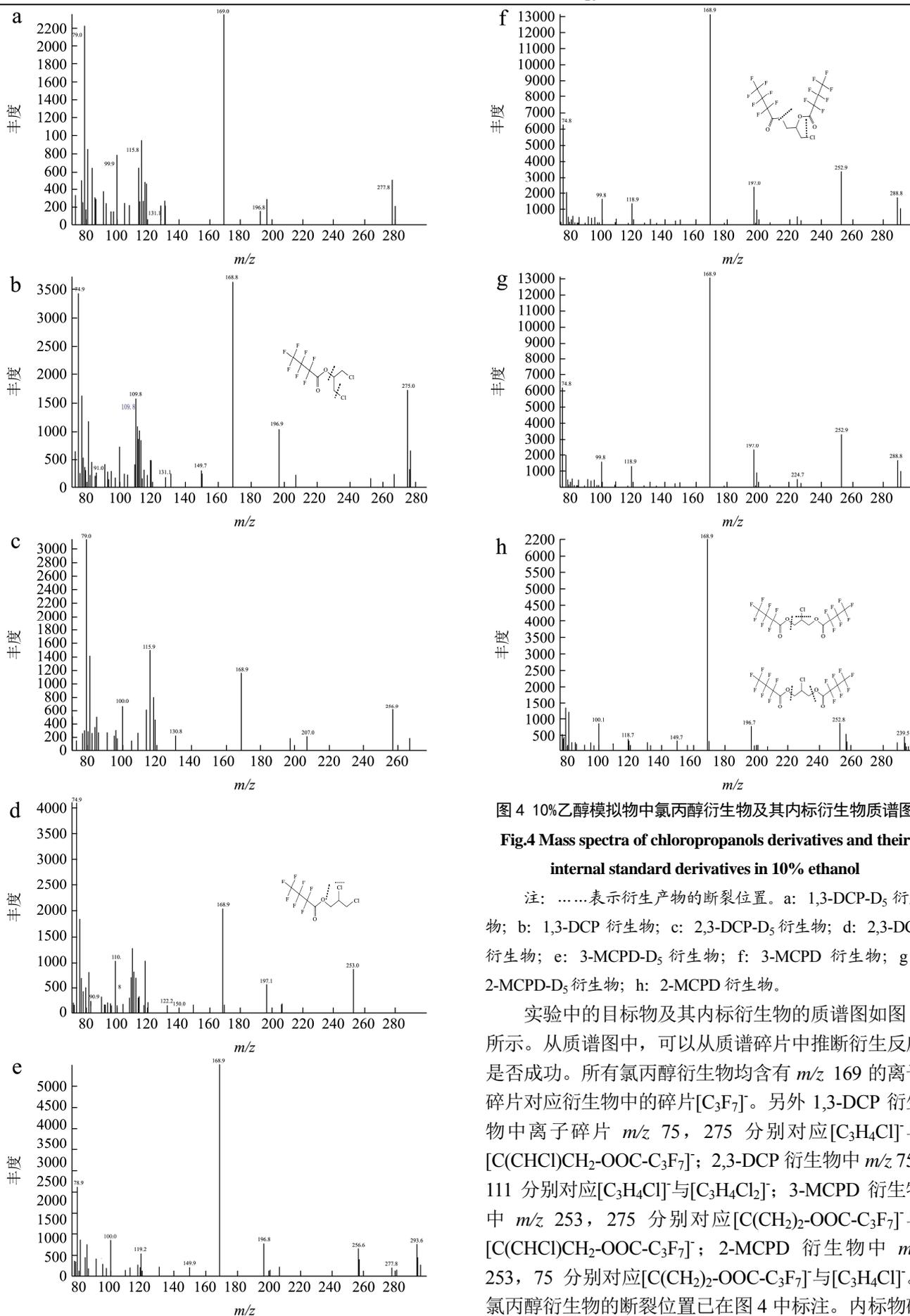


图 4 10%乙醇模拟物中氯丙醇衍生物及其内标衍生物质谱图

Fig.4 Mass spectra of chloropropanols derivatives and their internal standard derivatives in 10% ethanol

注: .....表示衍生产物的断裂位置。a: 1,3-DCP-D<sub>5</sub> 衍生物; b: 1,3-DCP 衍生物; c: 2,3-DCP-D<sub>5</sub> 衍生物; d: 2,3-DCP 衍生物; e: 3-MCPD-D<sub>5</sub> 衍生物; f: 3-MCPD 衍生物; g: 2-MCPD-D<sub>5</sub> 衍生物; h: 2-MCPD 衍生物。

实验中的目标物及其内标衍生物的质谱图如图 4 所示。从质谱图中, 可以从质谱碎片中推断衍生反应是否成功。所有氯丙醇衍生物均含有  $m/z$  169 的离子碎片对应衍生物中的碎片[C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>]。另外 1,3-DCP 衍生物中离子碎片  $m/z$  75, 275 分别对应[C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Cl]与[C(CHCl)CH<sub>2</sub>-OOC-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>]; 2,3-DCP 衍生物中  $m/z$  75, 111 分别对应[C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Cl]与[C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]; 3-MCPD 衍生物中  $m/z$  253, 275 分别对应[C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OOC-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>]与[C(CHCl)CH<sub>2</sub>-OOC-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>]; 2-MCPD 衍生物中  $m/z$  253, 75 分别对应[C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OOC-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>]与[C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Cl]。氯丙醇衍生物的断裂位置已在图 4 中标注。内标物碎

片离子为目标物对应氘代物的衍生化产物离子。从谱图的离子碎片可以证实衍生化成功。

## 2.5 样品测试结果与分析

采用本方法对 15 批次食品接触用纸制品中氯丙醇的迁移量进行检测, 阳性样品的结果如表 4 所示。对比 9 批次阳性样品的水基模拟物与橄榄油模拟物数

值, 橄榄油迁移量仅有 8#纸盒中检出 3-MCPD, 数值为 3.04  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 远远小于样品在 4%乙酸、10%乙醇中的迁移量数值 (127.86  $\mu\text{g}/\text{kg}$  与 147.49  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )。其他阳性样品中, 橄榄油模拟液均为未检出。由此可见, 水基模拟物比油脂性模拟物更加严苛。这与氯丙醇是极性化合物有关, 根据相似相溶原理, 氯丙醇在极性较大的水基模拟物中更容易发生迁移。

表 4 阳性样品中氯丙醇的迁移量检测结果

Table 4 Chloropropanols migration of positive samples

样品编号与类型	4%乙酸/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$		10%乙醇/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$		50%乙醇/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$		橄榄油/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	
	1,3-DCP	3-MCPD	1,3-DCP	3-MCPD	1,3-DCP	3-MCPD	1,3-DCP	3-MCPD
1#吸油纸	12.04	14.88	8.17	16.54	/	/	<2*	<2*
2#纸碟	<2*	183.32	<2*	117.12	/	/	<2*	<2*
3#纸碗	<2*	20.41	<2*	15.70	/	/	<2*	<2*
4#纸桶	3.03	<2*	<2*	<2*	/	/	<2*	<2*
5#纸桶	4.98	2.51	3.38	2.83	/	/	<2*	<2*
6#纸杯	<2*	<2*	<2*	<2*	<2*	4.33	<2*	<2*
7#纸杯	2.27	<2*	<2*	<2*	8.22	43.71	<2*	<2*
8#纸盒	<2*	127.86	<2*	147.49	/	/	<2*	3.04
9#纸盒	11.35	9.46	12.42	10.82	/	/	<2*	<2*

注: \*表示检出限; /表示该样品预期接触食品对应模拟物不包括 50%乙醇, 故不做检测。

15 批次纸制品中, 1,3-DCP 检出率为 33.3%, 迁移量为 2.27~12.04  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 3-MCPD 检出率为 53.3%, 迁移量为 2.51~183.32  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 2,3-DCP 与 2-MCPD 迁移量均为未检出。四种氯丙醇迁移量中, 3-MCPD 检出率与检出水平最高, 1,3-DCP 次之。鉴于 3-MCPD 与 1,3-DCP 的毒性, 两者的风险较高, 应受到更多的关注。

对比现有的氯丙醇迁移量的检测研究<sup>[17]</sup>, 文献中 5 款餐用纸制品的 3-MCPD 迁移量均为未检出。本文的检出率较高原因有两个方面: 一是本文选取的种类与样品数较多, 一共 9 种类型共 15 批次; 二是不同样品中的氯丙醇含量差异较大, 本文实验的样品中最高值为 183.32  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 有 6 批次的迁移量为小于检出限 (2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), 不同纸制品的迁移量相差 90 倍以上。纸制品中的氯丙醇主要来源于湿强剂中环氧氯丙烷的水解, 根据文献报道, 不同类型湿强剂中氯丙醇含量相差可达 1000 倍或以上<sup>[1]</sup>, 因此使用不同类型湿强剂的纸制品中残留的氯丙醇含量相差较大, 导致迁移量有较大差异。

## 3 结论

本文建立了同时测定纸制品中四种氯丙醇在不同模拟物中迁移量的气相色谱-质谱联用分析方法, 并将方法应用于 15 批次食品接触用纸制品的迁移量测

定。经过验证, 四种氯丙醇的检出限与定量限分别为 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  与 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 加标回收率为 87.3%~109%, 相对标准偏差为 1.1%~9.5%。该方法回收率高, 精密度好, 能满足纸制品中氯丙醇迁移量的检测要求。实际样品检测结果表明, 氯丙醇在水基模拟物的迁移水平比油脂性模拟物的迁移水平高。其中, 3-MCPD 检出率与检出水平最高, 1,3-DCP 次之, 因此 3-MCPD 与 1,3-DCP 迁移污染食品的风险需引起更多的关注。

## 参考文献

- [1] M T Crisp, R J Riehle. Regulatory and sustainability initiatives lead to improved polyaminopoly amide-epichlorohydrin (PAE) wet-strength resins and paper products [J]. Tappi Journal, 2018, 17(9): 519-532
- [2] G S Dmitriev, L N Zhanavskina, S N Khadzhiev. Effect of sodium chloride on the solubility and hydrolysis of epichlorohydrin in water [J]. Russian Chemical Bulletin, 2018, 67(9): 1627-1630
- [3] J Alexander, L Barregard, M Bignami. Risks for human health related to the presence of 3- and 2-monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food EFSA panel on contaminants in the food chain (CONTAM) [J]. EFSA J, 2016, 14(5): 4426

- [4] H K Knutsen, J Alexander, L Barregard. Update of the risk assessment on 3-monochloropropane diol and its fatty acid esters [J]. EFSA J, 2018, 16(1): 5083
- [5] M E Mossoba, M S T Mapa, M Araujo, et al. In vitro toxicological assessment of free 3-MCPD and select 3-MCPD esters on human proximal tubule HK-2 cells [J]. Cell Biology and Toxicology, 2020, 36(3): 209-221
- [6] D W Morry, F C Tsai, M S Sandy. Evidence on the carcinogenicity of 1,3-dichloro-2-propanol [R]. California: California Environmental Protection Agency, 2010
- [7] S Andres, K E Appel, A Lampen. Toxicology, occurrence and risk characterisation of the chloropropanols in food: 2-monochloro-1,3-propanediol, 1,3-dichloro-2-propanol and 2,3-dichloro-1-propanol [J]. Food & Chemical Toxicology, 2013, 58: 467-478
- [8] EN 645: 1994, Paper and Board Intended to Come into Contact with Foodstuffs - Preparation of A Cold Water Extract [S]
- [9] EN 647: 1994, Paper and Board Intended to Come into Contact with Foodstuffs - Preparation of A Hot Water Extract [S]
- [10] BfR XXXVI, Paper and Board for Food Contact [S]
- [11] 朱蕾,张俭波.食品接触材料及制品迁移试验标准实施指南[M].北京:中国标准出版社,2018:7  
ZHU Lei, ZHANG Jian-bo. Standard Implementation Guide for Migration Testing of Food Contact Materials and Products [M]. Beijing: China Standards Press, 2018: 7
- [12] R L Pesselman, M J Feit. Determination of residue epichlorohydrin and 3-chloropropanediol in water by gas chromatography with electron capture detection [J]. Journal of Chromatography A, 1988,439(2): 448-452
- [13] G V Pace. Migration studies of chloropropanols from paperboard packaging in contact with foodstuffs [J]. Dissertations & Theses Gradworks, 2011, 27(6): 884-891
- [14] B Q Lee, C W J B W M Radzi, S M Khor. A simultaneous derivatization of 3-monochloropropanediol and 1,3-dichloropropane with hexamethyldisilazane-trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate at room temperature for efficient analysis of food sample analysis [J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1432: 101-110
- [15] A Becalski, T Zhao, F Breton, et al. 2- and 3-Monochloropropanediols in paper products and their transfer to foods [J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2016, 33(9): 1499-1508
- [16] 白荣汉.食品接触用纸制品中 3-氯-1,2-丙二醇特定迁移量的测定[J].福建分析测试, 2020,29(1):50-53  
BAI Rong-han. Food contact paper products in 3-chloro-1,2-propanediol specific migration quantity determination [J]. Fujian Analysis & Testing, 2020, 29(1): 50-53
- [17] GB 5009.156-2016,食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S]  
GB 5009.156-2016, National Food Safety Standard General Rules for Pretreatment Method Migration Test of Food Contact Materials and Products [S]
- [18] GB 31604.1-2015,食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S]  
GB 31604.1-2015, National food Safety Standard General Rules of Migration Test of Food Contact Materials and Products [S]
- [19] GB 5009.191-2016,国家食品安全标准 食品中氯丙醇及其脂肪酸酯含量的测定[S]  
GB 5009.191-2016, National Food Safety Standard Determination of Chloropropanol and Its Fatty Acid Esters in Food [S]
- [20] I Baer, B de la Calle, P Taylor. 3-MCPD in food other than soy sauce or hydrolysed vegetable protein (HVP) [J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2010, 396: 443-456

---

(上接第 295 页)

- [30] WANG Qin, CHEN Xu, XIE Zi-xin, et al. Untargeted metabolomics of genetically modified cows expressing lactoferrin based on serum and milk [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(2): 686-696
- [31] Lee Yu-ran, Joo Hee-kyoung, Lee Eun-ok, et al. ATP binding cassette transporter A1 is involved in extracellular secretion of acetylated APE1/Ref-1 [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2019, 20(13): 3178-3192
- [32] YUE Run-qing, LU Cai-xia, HAN Xiao-hua, et al. Comparative proteomic analysis of maize (*Zea mays* L.) seedlings under rice black-streaked dwarf virus infection [J]. BMC Plant Biology, 2018, 18(1): 191