

SPE-GC-ECD 法测定塑料食品包装材料中的短链氯化石蜡

程淑艳

(晋中师范高等专科学校, 晋中 030600)

摘要: **目的** 建立固相萃取-气相色谱法 (SPE-GC-ECD) 测定塑料食品包装材料中 7 种短链氯化石蜡 (SCCPs) 的检测技术。**方法** 利用丙酮和正己烷的混合溶液在 50 °C 下超声萃取塑料食品包装材料中 7 种 SCCPs 成分, SCCPs 经硅胶固相萃取柱净化, 采用气相色谱-电子捕获检测器进行定性与定量测定。**结果** 在 0.1~100.0 mg/kg 范围内, SCCPs 质量浓度与色谱峰面积呈良好的线性关系, 线性相关系数均大于 0.9997; 检出限为 0.01~0.10 mg/kg, 加标回收率为 86.4%~102.7%, 相对标准偏差为 1.2%~3.7%。**结论** 该方法准确度高、精密度好、检出限低, 可为塑料食品包装材料中 SCCPs 的检测提供新方法。

关键词: 食品包装材料; 短链氯化石蜡; 固相萃取; 气相色谱

中图分类号: TB487; TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)11-0148-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.11.026

Determination of Short Chain Chlorinated Paraffins in Plastic Food Packaging Materials by SPE-GC-ECD

CHENG Shu-yan

(Jinzhong Teachers College, Jinzhong 030600, China)

ABSTRACT: The work aims to establish the solid phase extraction-gas chromatography to determine seven short chain chlorinated paraffins (SCCPs) in plastic food packaging materials. Seven kinds of SCCPs in plastic food packaging materials were ultrasonically extracted by the mixed solution of acetone and n-hexane at 50 °C, purified by silica gel column chromatography and qualitatively and quantitatively determined by gas chromatography-electron capture detector. In the range of 0.1~100.0 mg/kg, the mass concentration and chromatographic peak area had a good linear relation and the linear correlation coefficients were all greater than 0.9997. The detection limit ranged from 0.01 mg/kg to 0.10 mg/kg, the recoveries ranged from 86.4% to 102.7%, and RSD ranged from 1.2% to 3.7%. The method has high accuracy, good precision and low detection limit, which can provide a new method for the detection of SCCPs in plastic food packaging materials.

KEY WORDS: food packaging materials; short chain chlorinated paraffins; solid phase extraction; gas chromatography

短链氯化石蜡 (SCCPs) 是正构烷烃经氯化衍生而生的多氯化烷烃混合物, 其碳链长度为 C₁₀ 至 C₁₃, 常作为阻燃剂、润滑剂和增塑剂, 被广泛生产和应用于油漆、胶黏剂、橡胶、纺织品、皮革和食品包装材料中^[1-4], 但在其生产、流通和使用等环节易释放到环境介质 (大气、水、土壤、生物) 中^[5-7]。SCCPs 是一种持久性有机污染物 (POPs), 具有远距离迁移的能力, 对生物具有毒性和蓄积性。EU 2015/2030 规定物品中 SCCPs 的质量分数需小于

0.15%^[3,5]; 美国、加拿大、日本、挪威对 SCCPs 的生产和使用也陆续进行了限制或禁用^[7]; 我国目前并未采取相关措施来控制 SCCPs 的生产和使用。

关于 SCCPs 的研究重点主要是其生物毒性及机理、环境介质中的分布及检测方法^[7-9], 目前主要使用气相色谱法分析 SCCPs^[10-12], 而关于塑料食品包装材料中 SCCPs 含量检测方法的研究较少。文中利用丙酮与正己烷混合溶液在 50 °C 下超声萃取塑料食品包装材料中 7 种 SCCPs 成分, 经硅胶固相萃取柱

收稿日期: 2017-12-14

作者简介: 程淑艳 (1981—), 女, 晋中师范高等专科学校实验师, 主要研究方向为化学分析。

(SPE) 净化, 采用气相色谱-电子捕获检测器 (GC-ECD) 对塑料食品包装材料中 SCCPs 进行定性 与定量测定。

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂:短链氯化石蜡(碳链长度为 C₁₀ 至 C₁₃, 平均氯化程度为 56%) 混合标准溶液, 质量浓度为 100 μg/mL, 纯度≥99.5%, 其标准物质信息见表 1, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司; 硅胶固相萃取柱 (1 mg/(6 mL)), 美国 waters 公司; 正己烷、二氯甲烷、环己烷、乙酸乙酯、丙酮, 均为分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器: 7890A 型气相色谱仪, 配置电子捕获检测器 (ECD), 5982-9110 型固相萃取装置, 美国 Agilent 公司; BSA124S 型分析天平, 赛多利斯 (上海) 贸易有限公司; KQ-50DE 超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司。

表 1 短链氯化石蜡标准物质信息
Tab.1 Information on standard substance of SCCPs

编号	分子式	相对分子质量	氯的质量分数/%
A	C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	314.5	0.56
B	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	349.0	0.61
C	C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	328.5	0.54
D	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	501.0	0.71
E	C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	342.5	0.52
F	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	377.0	0.56
G	C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	356.5	0.50

1.2 气相色谱条件

HP-5MS 毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样口温度为 300 ℃; 微电子捕获检测器 (μECD) 温度为 320 ℃; 进样量为 0.5 μL, 分流比为 20:1, 流量为 1.0 mL/min; 氢气流速为 35 mL/min, 空气流速为 400 mL/min, 尾吹气 (氮气) 流速为 30 mL/min, 隔膜吹扫气流速为 5 mL/min。柱温程序化升温程序: 初始温度为 100 ℃, 以 10 ℃/min 升至 210 ℃, 保留 5 min; 以 2 ℃/min 升至 230 ℃; 以 5 ℃/min 升至 250 ℃, 保留 10 min。

1.3 样品前处理

准确称取样品 2 g (精度至 0.1 mg) 置于 20 mL 锥形瓶中, 加入体积比为 1:1 的正己烷和丙酮混合液 10 mL, 50 ℃超声萃取 10 min, 以 10 000 r/min 的速率离心 5 min, 取出上清液氮吹浓缩至 3 mL 后, 转移至硅胶固相萃取柱中, 用体积比为 1:6 的乙酸乙酯和正己烷混合液 6 mL 进行洗脱, 收集洗脱液, 氮吹近干后, 用正己烷定容至 1 mL, 用 0.22 μm 聚

四氟乙烯微孔滤膜过滤, 供气相色谱分析。

1.4 标准曲线的建立

分别准确称取 SCCPs 各化合物标准品 10.0 mg 于 10 mL 容量瓶中, 用正己烷溶解后定容至刻度, 制成质量浓度为 1.0 mg/mL 的标准储备液。分别准确移取 SCCPs 标准储备液适量, 用正己烷作稀释溶剂, 分别配制 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 50.0, 100.0 μg/mL 的标准溶液。按照 1.2 节气相色谱条件进行分析, 以 SCCPs 标准溶液的峰面积为纵坐标, 质量浓度 (μg/mL) 为横坐标绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 萃取溶剂的选择

考察分析正己烷、丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、正己烷/丙酮 (体积比为 1:1) 等有机溶剂对 7 种 SCCPs 的萃取效果, 见图 1。由图 1 可以看出, 正己烷、丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯作为萃取溶剂, 均可提取塑料食品包装材料中的 SCCPs, 但其萃取回收率的大小不同, 按 SCCPs 平均萃取回收率高低顺序排列依次为 正己烷/丙酮 (94.1%) > 正己烷 (87.3%) > 丙酮 (86.3%) > 二氯甲烷 (78.8%) > 乙酸乙酯 (77.6%), 其中正己烷/丙酮对 7 种 SCCPs 萃取回收率的效果最好, 萃取回收率在 87.1%~98.2% 之间, 平均提取率为 94.1%。由此, 文中实验选择正己烷/丙酮作为 SCCPs 萃取溶剂。

2.2 色谱柱的选择

考察分析 DB-5MS, DB-WAX, DB-225, Rtx-5MS, HP-5MS 等不同极性毛细管色谱柱对 7 种 SCCPs 的分离效果。试验结果显示, HP-5MS 毛细管色谱柱可有效分离 7 种 SCCPs, 峰形良好, 尖锐且对称, 见图 2。由此, 文中实验的色谱分析柱选择 HP-5MS。

2.3 固相萃取柱的选择

考察分析不同极性的固相萃取 Oasis MCX (阳离子), Oasis WCX (弱阳离子), Oasis WAX (弱阴离子), Oasis MAX (阴离子), Oasis HLB (亲水-亲酯), SPE-SIL (硅胶), SPE-C18 (C18 反相) 对塑料食品包装材料中 SCCPs 的平均净化效果, 见图 3。由图 3 可以看出, 不同极性的固相萃取柱对 SCCPs 均起到了富集净化的效果, 但富集净化的效果存在差异, 其中 SPE-SIL (硅胶) 对 SCCPs 的萃取净化效果较好, 平均回收率达 94.2%, 且在 HP-5MS 色谱柱上可有效分离。由此, 文中实验的固相萃取柱选择 SPE-SIL。

2.4 固相萃取洗脱液的选择

采用甲醇、丙酮、乙酸乙酯和正己烷作为洗脱液

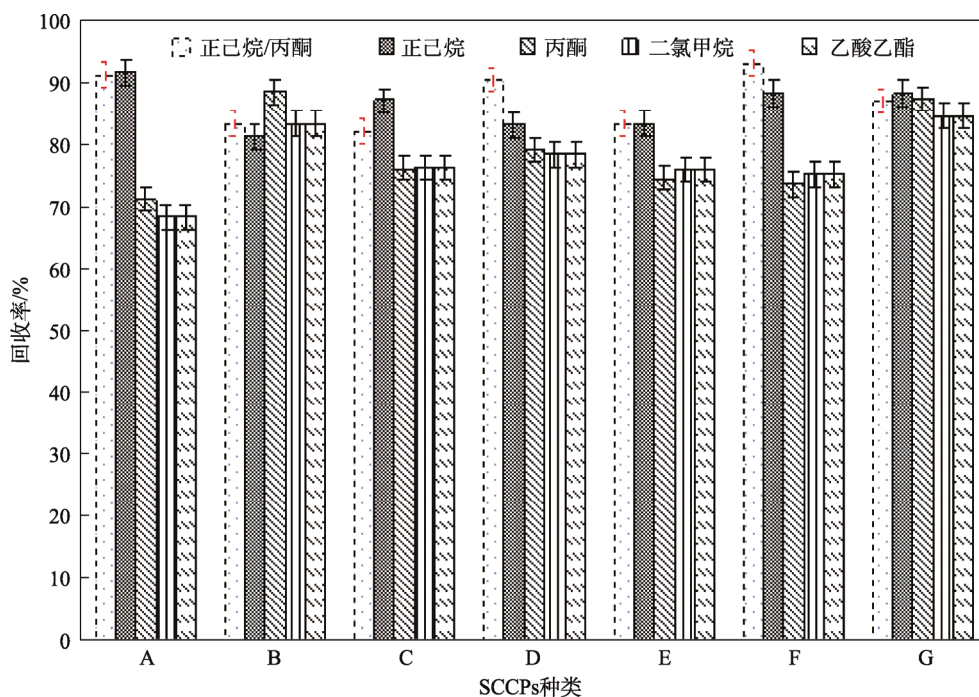


图1 萃取溶剂对 SCCPs 萃取回收率的影响

Fig.1 The effect of extraction solvent on recovery rate of SCCPs

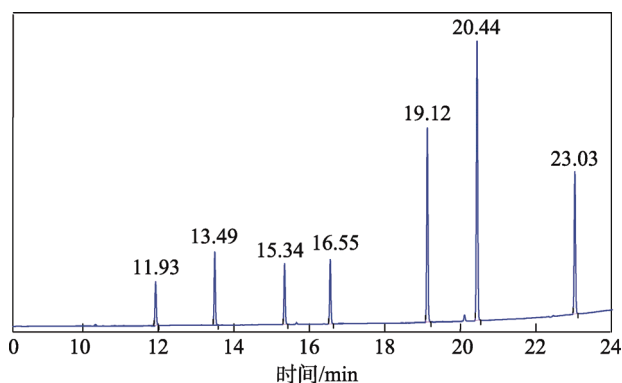


图2 HP-5MS 色谱柱中 7 种 SCCPs 气相色谱

Fig.2 Gas chromatograms of seven kinds of SCCPs in HP-5MS column

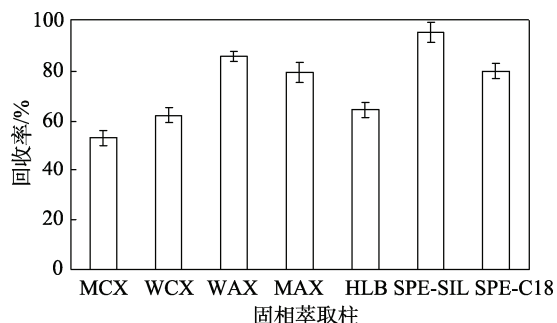


图3 固相萃取柱对 SCCPs 净化回收率的影响

Fig.3 Effect of solid phase extraction column on the purification recovery rate of SCCPs

对固相萃取柱 SPE-SIL 进行洗脱试验, 结果见图 4。由图 4 可知, 当使用体积比为 1 : 6 的乙酸乙酯和正己烷混合液作为洗脱溶液时 7 种 SCCPs 的洗脱效果最好, 洗脱回收率为 96.1%。由此, 文中实验选择体积

比为 1 : 6 的乙酸乙酯和正己烷混合液作为洗脱液。

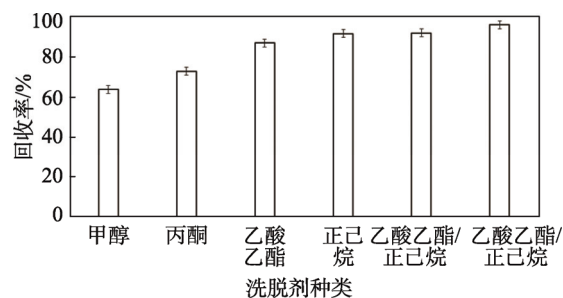


图4 洗脱剂对固相萃取回收率的影响

Fig.4 Effect of eluent on recovery rate of solid phase extraction

2.5 线性范围与检出限

在空白塑料食品包装材料基质中加入不同质量浓度的 SCCPs 混合标准溶液, 按 1.2 节气相色谱条件和 1.3 节样品前处理进行 SCCPs 测定, 以 SCCPs 标准溶液的峰面积为纵坐标, 质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 为横坐标, 采用外标法计算线性回归方程, 并绘制标准工作曲线, 所得结果见表 2。由表 2 可知, 7 种 SCCPs 在 $0.1 \sim 100.0 \text{ mg/kg}$ 的范围内, 线性关系良好, 线性相关系数均大于 0.9997。依据信噪比大于 3 确定检出限 (LOD), 得到 7 种 SCCPs 的检出限为 $0.01 \sim 0.10 \text{ mg/kg}$ 。

2.6 回收率与精密度

在空白塑料食品包装材料基质中分别添加高、中、低 3 种质量浓度的 SCCPs 标准溶液, 进行加标回收试验, 所得结果见表 3。由表 3 可知, 加标回收率为 $86.4\% \sim 102.7\%$, 相对标准偏差 (RSD) 为 $1.2\% \sim 3.7\%$ 。

表 2 线性范围和检出限
Tab.2 Linear range and detection limit

SCCPs 类别	线性范围/(mg·kg ⁻¹)	回归方程	相关系数	检出限/(mg·kg ⁻¹)
C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	0.1 ~ 100	y=463.03x+13.61	0.9998	0.01
C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	0.1 ~ 100	y=364.48x-13.26	0.9997	0.01
C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	0.5 ~ 100	y =416.38x-62.36	0.9999	0.10
C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	0.1 ~ 100	y=240.684x+26.61	0.9997	0.01
C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	0.5 ~ 100	y=616.48x+30.33	0.9998	0.10
C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	0.1 ~ 100	y=134.88x+36.86	0.9997	0.01
C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	0.1 ~ 100	y=182.36x+26.60	0.9998	0.01

表 3 回收率与精密度(n=6)
Tab.3 Recovery rate and precision (n=6)

SCCPs 类别	加标量/ (mg·kg ⁻¹)	塑料食品包装材料 1		塑料食品包装材料 2		塑料食品包装材料 3	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	0.1	88.3	2.7	86.4	2.6	81.3	2.5
	50.0	90.3	2.3	86.6	2.3	101.4	2.7
	100.0	89.8	3.4	97.8	3.1	94.3	2.8
C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	0.1	93.4	3.7	93.5	2.3	94.8	2.5
	50.0	89.8	2.3	95.7	2.3	91.3	2.4
	100.0	94.1	3.2	95.3	2.6	93.4	1.9
C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	0.5	95.3	3.5	93.5	1.3	91.3	2.1
	50.0	91.8	2.1	95.3	3.1	98.3	2.4
	100.0	95.8	2.2	86.3	3.7	86.4	1.2
C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	1.0	91.3	2.8	94.7	2.7	90.3	2.3
	50.0	89.4	2.7	96.5	1.8	102.7	3.4
	100.0	93.3	2.0	93.5	2.3	93.3	1.7
C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	0.5	89.4	3.4	95.0	1.2	93.2	2.8
	50.0	93.8	2.2	99.5	1.5	96.8	3.1
	100.0	88.4	2.6	94.7	2.5	94.2	1.9
C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	0.1	89.4	2.3	89.6	2.3	92.3	2.1
	50.0	88.7	2.8	96.1	2.1	91.6	1.8
	100.0	93.8	1.4	91.6	1.8	94.3	1.9
C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	0.1	84.3	2.8	95.3	1.7	97.6	2.3
	50.0	93.3	2.4	89.7	2.3	86.2	1.6
	100.0	94.8	2.4	95.7	1.8	94.8	2.3

2.7 实际样品的检测

随机选取市售 30 种塑料食品包装材料作为实际待测试样，按文中所建立的固相萃取-气相色谱法进行 SCCPs 测定。结果显示，30 份待测试样中，4 份检出 SCCPs，其中检出量高达 671.4 mg/kg，这说明塑料食品包装材料中含有部分 SCCPs 成分，食品相关产品监管部门应加强行政监督。

3 讨论

目前气相色谱法是检测 SCCPs 的主要方法^[13—15]，但由于 SCCPs 结构复杂，氯化位点选择特异性低、

氯化比例不固定，大多数存在多种同分异构体，色谱峰常呈现“五指峰”形状，且 SCCPs 和中链氯化石蜡（MCCPs，碳链长度为 C₁₄ 至 C₁₇）的极性和沸点相近，分离比较困难，目前关于 SCCPs 的检测报道主要集中在大气、水、土壤、生物等环境介质中。文中利用丙酮和正己烷混合溶液在 50 ℃下超声萃取塑料食品包装材料中的 7 种 SCCPs 成分，经硅胶固相萃取柱净化，建立了气相色谱法测定塑料食品包装材料中 SCCPs 的检测方法，其检出限为 0.01 ~ 0.10 mg/kg，加标回收率为 86.4% ~ 102.7%，RSD 为 1.2% ~ 3.7%，该方法为塑料食品包装材料中 SCCPs 的污染现状及管理控制提供新的检测方法。

4 结语

利用丙酮与正己烷混合溶液在 50 ℃下超声萃取塑料食品包装材料中 7 种 SCCPs 成分,经硅胶固相萃取柱净化,建立了气相色谱法测定塑料食品包装材料中 SCCPs 的检测方法,该法准确度高、精密度好、检出限低,可为塑料食品包装材料中 SCCPs 的检测提供技术参考。

参考文献:

- [1] 王迎军,王亚韡,曾力希,等.短链氯化石蜡环境分析方法新进展[J].环境化学,2017,36(8):1700—1710.
WANG Ying-jun, WANG Ya-wei, ZENG Li-xi, et al. New Developments in Environmental Analysis of Short Chain Chlorinated Paraffins[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(8): 1700—1710.
- [2] 朱志保,周琴,赵远.短链氯化石蜡的研究进展[J].化工进展,2015,34(8):3165—3187.
ZHU Zhi-bao, ZHOU Qin, ZHAO Yuan. Research Progress on Short-chained Chlorinated Paraffins[J]. Progress in Chemistry, 2015, 34(8): 3165—3187.
- [3] 张海军,高媛,马新东,等.短链氯化石蜡(SCCPs)的分析方法、环境行为及毒性效应研究进展[J].中国科学:化学,2013,43(3):255—264.
ZHANG Hai-jun, GAO Yuan, MA Xin-dong, et al. Scheme Analysis of Short-chain Chlorinated Paraffins(SCCPs), Environmental Behavior and Toxicity Effects[J]. Chinese Science: Chemistry, 2013, 43(3): 255—264.
- [4] 张怡.食品复合塑料包装材料中污染物萃取条件的优化[J].包装工程,2017,38(1):108—113.
ZHANG Yi. Optimization of Extraction Conditions of Pollutants in Food Composite Plastic Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(1): 108—113.
- [5] 袁博,王亚韡,傅建捷,等.氯化石蜡分析方法的研究及土壤样品中氯化石蜡的测定[J].科学通报,2010,55(19):1879—1885.
YUAN Bo, WANG Ya-wei, FU Jian-jie, et al. Studies on the Analysis of Chlorinated Paraffins and Determination of Chlorinated Paraffins in Soil Samples[J]. Science Bulletin, 2010, 55(19): 1879—1885.
- [6] DAN X, GAO L, ZHENG M, et al. Human Exposure to Short and Medium-chain Chlorinated Paraffins via Mothers' Milk in Chinese Urban Population[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(1): 608—614.
- [7] MOURIK L M, LEONARDS P E, GAUS C, et al. Recent Developments in Capabilities for Analyzing Chlorinated Paraffins in Environmental Matrices: A Review[J]. Chemosphere, 2015, 136(9): 259—272.
- [8] MARVIN C H, SVERKO E, TOMY G T. Dioxin and Related Compounds[M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2016.
- [9] WU J, GAO W, LIANG Y, et al. Spatio-temporal Distribution and Alpine Behavior of Short Chain Chlorinated Paraffins in Air at Shergyla Mountain and Lhasa on the Tibetan Plateau of China[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(19): 11136—11144.
- [10] TÖLGYESSY P, NAGYOVÁ S, SLÁDKOVIČOVÁ M. Determination of Short Chain Chlorinated Paraffins in Water by Stir Bar Sorptive Extraction-thermal Desorption-gas Chromatography-triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2017(4): 77—80.
- [11] XU L, WEN H, WEN F, et al. Determination of Short Chain Chlorinated Paraffins in Metalworking Fluid by Solid Phase Extraction Coupled with Gas Chromatography[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 20(12): 147—153.
- [12] 幸苑娜,冯岸红,林志惠,等.气相色谱-电子捕获负离子源-质谱法测定短链氯化石蜡的研究进展[J].理化检验(化学分册),2015,51(10):1479—1486.
XIN Yuan-na, FENG An-hong, LIN Zhi-hui, et al. Development of Gas Chromatography-electron Capture Negative Ion Source-mass Spectrometry for the Determination of SCCPs[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Chinese), 2015, 51(10): 1479—1486.
- [13] YUMAK A, BOUBAKER K, PETKOVA P, et al. Molecular Structure Stability of Short-chain Chlorinated Paraffins(SCCPs): Evidence from Lattice Compatibility and Simha-somcynsky Theories[J]. Journal of Molecular Structure, 2015(10): 255—260.
- [14] MA X, CHEN C, ZHANG H, et al. Congener-specific Distribution and Bioaccumulation of Short-chain Chlorinated Paraffins in Sediments and Bivalves of the Bohai Sea, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, 79(1): 299—304.
- [15] WANG X T, WANG X K, ZHANG Y, et al. Short-and Medium-chain Chlorinated Paraffins in Urban Soils of Shanghai: Spatial Distribution, Homologue Group Patterns and Ecological Risk Assessment[J]. Science of the Total Environment, 2014(9): 144—152.