

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2023.02.020

吕亚宁, 张逸君, 胡亚蓉, 等. 顶空-气相色谱法测定芝麻和茶叶中环氧乙烷的残留量[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(2): 154-162.

LU Y N, ZHANG Y J, HU Y R, et al. Determination of ethylene oxide residue in sesame and tea by headspace gas chromatography[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2023, 31(2): 154-162.

顶空-气相色谱法测定芝麻和茶叶中环氧乙烷的残留量

吕亚宁^{1,2}, 张逸君¹, 胡亚蓉^{1,2}, 占昊¹, 晏敏¹, 韩芳^{1,2}

(1. 合肥海关技术中心, 安徽 合肥 230022;

2. 食品安全分析与检测安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230022)

摘要: 环氧乙烷常用于食品杀菌剂, 且极易在食品中造成残留, 目前我国暂无可用于食品中环氧乙烷含量测定的相关标准。为解决进出口食品中环氧乙烷残留量测定问题, 建立了顶空-气相色谱法测定食品中环氧乙烷的残留量的快速方法。对芝麻、茶叶等食品基质中环氧乙烷的提取条件参数进行正交优化, 结果表明: 使用二甲基乙酰胺溶剂超声提取方法最佳, 提取温度对环氧乙烷的回收率影响最为显著, 超声功率和时间次之, 最佳提取条件为温度 40 °C, 超声功率 200 W, 时间 30 min, 回收率最高为 89.25%。使用 HP-PLOT/Q 气相色谱柱, 在载气最佳流速为 2 mL/min 时环氧乙烷的分离效果最好, 且峰形对称无拖尾。在方法测定条件下, 环氧乙烷在 0.01~1.0 mg/L 浓度范围内线性良好, 相关系数为 0.999, 相对标准偏差 $RSD \leq 2.96\%$, 总体回收率介于 76.9%~91.6% 之间, 能够满足食品中环氧乙烷含量检测的要求。该方法实验流程简单, 可快速对食品中的环氧乙烷进行检测及定量。

关键词: 芝麻; 茶叶; 环氧乙烷; 顶空气相色谱

中图分类号: TS207 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2023)02-0154-09

Determination of Ethylene Oxide Residue in Sesame and Tea by Headspace Gas Chromatography

LU Ya-ning^{1,2}, ZHANG Yi-jun¹, HU Ya-rong^{1,2}, ZHAN Hao¹, YAN Min¹, HAN Fang^{1,2}

(1. Hefei Customs Technology Center, Hefei, Anhui 230022, China;

2. Anhui Province Key Laboratory of Analysis and Detection for Food Safety, Hefei, Anhui 230022, China)

Abstract: Ethylene oxide is often used as a food bactericide and is easy to cause residues in food. At present, there is no relevant standard for the determination of ethylene oxide content in food in China. To solve the problem of determining ethylene oxide residues in imported and exported foods, a method for the determination of ethylene oxide residues in different kinds of food was established by headspace gas chromatography. The extraction conditions and parameters of ethylene oxide were optimized by orthogonal design, and it has found that the ultrasonic extraction method with dimethylacetamide was the best. The

收稿日期: 2022-11-11

基金项目: 安徽省科技重大专项项目(202003a06020001)

Supported by: Major Science and Technology Projects in Anhui Province (No. 202003a06020001)

作者简介: 吕亚宁, 女, 1985 年出生, 硕士, 工程师, 研究方向为食品检测与分析。E-mail: 88195722@qq.com.

extraction temperature had the most significant effect on the recovery of ethylene oxide, followed by ultrasonic power and time. The optimum extraction conditions were 40 °C of the temperature, the 200 W of the ultrasonic power and 30 min of the time. Under this condition, the recovery was the highest up to 89.25%. Using HP-PLOT/Q Column, the separation effect of ethylene oxide was the best when the flow rate of carrier gas was 2 mL/min. Under the determination conditions of this method, the linearity of ethylene oxide was good in the concentration range of 0.01~1.0 mg/L, and the correlation coefficient was 0.999. The relative standard deviation was lower than 2.96 and the overall recovery was between 76.9% and 91.6%. All these results suggested that, this method has met the requirements for the detection of ethylene oxide content in food. This method is the first time used to determine the ethylene oxide in food by headspace gas chromatography. The experimental process is simple and can quickly detect and quantify ethylene oxide in food.

Key words: sesame; tea; ethylene oxide; headspace gas chromatography

环氧乙烷 (Ethylene Oxide, C₂H₄O) 是一种广谱高效的杀菌剂, 在常温常压下为无色气体, 4 °C 时冷凝为液体, 沸点为 10.4 °C。环氧乙烷通过对细胞繁殖所必需的蛋白质进行烷基化来破坏细菌的内部结构, 从而达到灭菌的效果。除用于工业生产外, 有些国家也作为熏蒸剂用于不同种类的农产品中^[1]。

环氧乙烷虽然具有很好的杀菌效果, 但属于有毒气体, 具有较强的吸附性。当食品经过环氧乙烷杀菌后, 因其强吸附性导致无法全部从食品中脱除进而吸附在食物中造成残留。当人体过量食用或吸入后可致心肌、肝脏、神经系统和生殖系统的损坏, 导致癌症。NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health, 美国国家职业安全卫生研究所, 1989) 将环氧乙烷作为可疑致癌物^[1]。欧美国家已经不再使用环氧乙烷作为食品熏蒸剂, 并且严格控制食品中环氧乙烷的残留水平, 因此欧洲多次发生涉及环氧乙烷的召回事件, 仅 2022 年以来欧盟食品和饲料快速预警系统就通报了 114 起涉及到环氧乙烷的事件, 涉及泡面、调味品、果汁、罐头等多种产品。欧盟最早发现环氧乙烷污染的产品是来自印度的一批芝麻, 之后在用其生产的面包、酱料等其他含芝麻的食品中也发现了环氧乙烷残留。欧盟对芝麻中环氧乙烷残留量的限量要求为 0.05 mg/kg。加拿大卫生部有害生物管理局设定了芝麻籽中环氧乙烷最大残留量限值 (MRLs) 为 7 mg/kg。继芝麻

之后, 环氧乙烷污染问题延伸到了其他食品上, 包括茶叶、大米、坚果、干菜等食物, 作为可能影响茶产业前景的隐患, 茶叶环氧乙烷问题也被特别关注^[2]。我国并未将环氧乙烷作为批准登记的农药或添加剂使用, 也没有制定其在食品中的检测方法和限量标准, 因此更加需要关注并加大监控^[3]。

我国是芝麻进口大国和茶叶出口大国, 但缺少国际货物贸易中环氧乙烷残留量的检测标准, 且关于植物源性食品中环氧乙烷的研究也较少。2020 年欧盟发布了在食品中检测环氧乙烷的气相色谱-串联质谱法, 但是该方法需采用 PTV (Program Temperature Volume Injector, 程序升温进样口) 进样, 对仪器设备要求较高, 且需要使用同位素内标, 实验成本较高, 推广较为困难。国内对环氧乙烷的检测方法多针对于医用材料、食品接触材料, 环氧乙烷在医疗用品上的检测一般用顶空-气相色谱法^[4-7]。关于食品中的环氧乙烷测定方法研究较少, 有文献在使用顶空气相色谱-质谱法检测食品中的环氧乙烷时, 使用水作为提取试剂, 但是环氧乙烷在加热的情况下和水接触容易水解为乙二醇, 顶空平衡时间越长, 环氧乙烷的损失越大, 造成回收率低, 测定结果不准确^[8-9]。

顶空气相色谱常被用于环境检测, 如水中的挥发性有机物, 空气中的有毒有害气体。而环氧乙烷易挥发, 采用顶空气相色谱能够避免繁琐的前处理对分析造成干扰。本研究以芝麻和茶叶样品为实验对象, 根据环氧乙烷性质, 建立了顶空

气相色谱对芝麻和茶叶中环氧乙烷的测定方法。利用二甲基乙酰胺提取后直接进样分析,检测过程简单高效,实验成本低,使用气相色谱检测,对仪器要求较低,更方便推广。通过优化提取和进样方法,能显著提高回收率、精密度,排除了环氧乙烷与基质、溶剂之间的相互干扰,实现了对其含量的准确测定,方法高效准确,获得了良好的效果,具有推广于其他各类食品中环氧乙烷残留量检测的前景。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

7890A 气相色谱仪,配有氢火焰离子化(FID)检测器、7697A 顶空进样器、HP-PLOT\Q(30 m × 320 μm × 20 μm)气相色谱柱:美国 Agilent 公司;液晶超声波清洗器:昆山洁力美超声仪器有限公司。

黑芝麻、白芝麻、黄芝麻均为市售;茶叶:高山绿茶、红茶、黄茶;二甲基乙酰胺(DMAC, HPLC grade, ≥ 99.8%):Aladdin;环氧乙烷标准品(EO, 10 000 mg/L):ANPEL。

环氧乙烷标准溶液:准确吸取适量环氧乙烷标准品,用 DMAC 配成浓度为 10 mg/L 的标准储备液。进样前用二甲基乙酰胺稀释成适当浓度。

1.2 样品前处理

将样品充分粉碎后,过 40 目筛,准确称取 2.0 g 样品,加入 10 mL DMAC 混匀后超声提取 30 min。于 4 °C 下以 8 000 r/min 离心 5 min,取上清液于 20 mL 顶空进样瓶中,待进样。

1.3 仪器条件

气相色谱仪条件:进样口温度 110 °C,检测器(FID)温度:260 °C,氢气流量:40 mL/min,空气流量:400 mL/min,载气为高纯氮气,流速 2 mL/min,隔垫吹扫流量:3 mL/min,色谱柱:HP-PLOT\Q(30 m × 320 μm × 20 μm),升温程序:40 °C 保持 10 min,以 15 °C/min 速率升到 200 °C,保持 5 min。

顶空进样器参数:加热器 80 °C,定量环 90 °C,传输线 100 °C。

1.4 数据分析

采用 SPSS 21.0 对实验数据进行统计学分析,

$P < 0.05$ 表示数据具有显著性差异。每组数据重复测试 6 次,并使用 EXCEL 2007 作图。

2 结果与讨论

2.1 提取条件优化

2.1.1 提取试剂的选择

选择提取溶剂时要考虑到对目标物的溶解性和去除基质杂质的能力,同时由于环氧乙烷在常温下是气态,因此还要保证其提取后的稳定性^[10]。根据环氧乙烷易溶于水、有机试剂和油脂的特点,实验对比了水、甲醇和 DMAC 对环氧乙烷的提取效果,结果见图 1。由图可见水作提取剂回收率较低,一方面可能是芝麻样品中含有较多的油脂,在提取时除应考虑目标物的极性,还应考虑样品的状况,油脂和水的极性差异大,提取效果受到影响。另一方面,环氧乙烷在水中易发生水解反应,这也是造成茶叶回收率低的原因。使用甲醇作为提取剂时,发现色谱峰拖尾严重。主要原因可能是甲醇沸点较低,在顶空的气液平衡中,甲醇作为溶剂也不可避免的混入较多,且保留时间与环氧乙烷较接近,因此造成干扰和拖尾。使用 DMAC 作为提取剂时,加标回收能取得 90% 以上回收率,且环氧乙烷的色谱图峰形对称良好,无拖尾和分叉现象。在后续的基质加标实验,也发现无明显基质效应,因此选用 DMAC 作为提取溶剂。

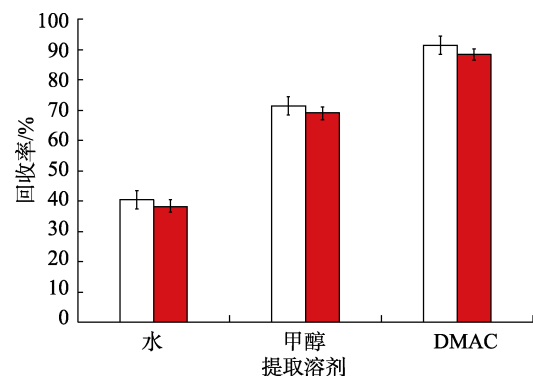


图 1 不同提取溶剂对环氧乙烷的提取效果

Fig.1 The effect of different extraction solvents on the content of ethylene oxide

2.1.2 提取方式的选择

分别向芝麻和茶叶样品中加入 10 mL DMAC 作为提取溶剂,比较超声和涡旋条件下样品中环

氧乙烷的提取效率。图 2A 结果显示超声提取效果显著高于涡旋提取效果。可能因为超声可以通过高频震动作用于环氧乙烷分子, 促使其获得更大动能扩散于 DMAC 中, 而涡旋主要通过离心力使样品中的环氧乙烷浸出溶于 DMAC, 效果不及前者。

选择超声作为环氧乙烷最佳提取方式, 并进一步对超声提取的相关参数进行优化。图 2B、2C 和 2D 分别为不同的超声功率、时间和温度对样品中环氧乙烷回收率的影响。结果显示, 芝麻中环氧乙烷的回收率和茶叶中环氧乙烷的回收率受条件参数的影响呈现出相似的变化趋势, 但在相同的参数水平下茶叶中的环氧乙烷回收率低于芝麻样品。随着超声功率和温度的上升, 环氧乙烷的回收率先增大后减小, 而随着超声时间的增加, 回收率逐渐上升后趋于平稳。选择超声功率、时间和温度进行正交实验, 得到超声提取的最优参

数为超声功率 200 W, 温度为 40 °C, 时间 30 min, 该条件下, 环氧乙烷的回收率为 $89.25\% \pm 1.34\%$ 。

目前的研究主要集中于口罩及包装材料中环氧乙烷残留的检测, 雷等^[11]使用水作溶剂利用顶空气相色谱测定口罩中环氧乙烷的残留量, 其回收率为 72.0%~87.2%, 低于本研究使用 DMAC 作为提取溶剂的回收率。而刘等^[9]使用水作为溶剂测定药品包装材料中的环氧乙烷残留量的回收率高于本研究, 为 96.8%~109.9%。可能由于包装材料大都为高分子聚合物, 基质较为简单, 顶空过程中环氧乙烷可以从提取溶剂中释放出来。本研究中, 芝麻和茶叶中基质较为复杂, 含有大量色素、油脂、蛋白等有机质, 使得部分环氧乙烷吸附在其中不易从提取溶剂中释放出来造成回收率偏低。但通过优化实验, 环氧乙烷回收率可以达到 89.25%, 可以满足一般检测方法对回收率的要求。

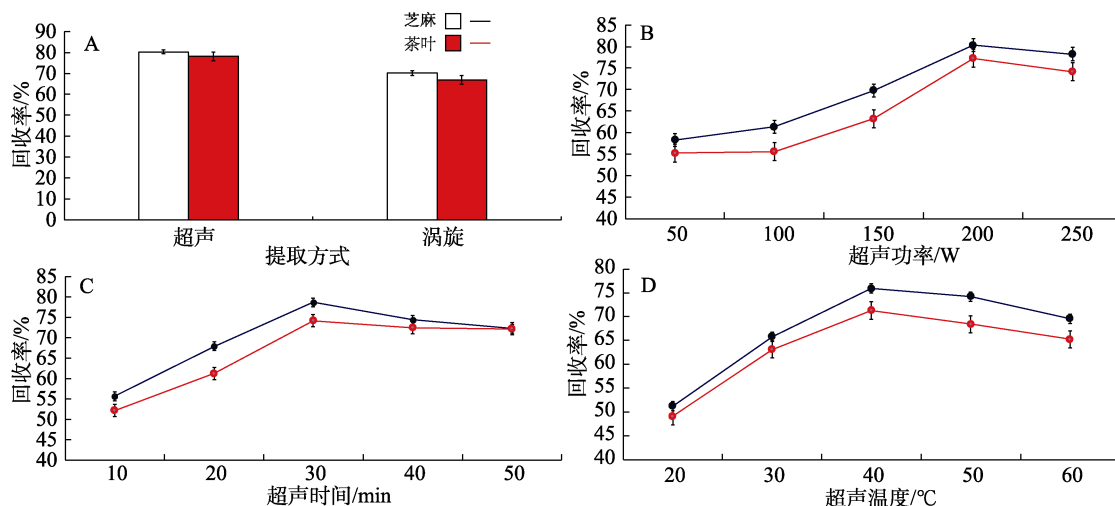


图 2 提取方式的选择及超声参数优化

Fig.2 The selection of extraction methods and optimization of ultrasonic parameters

2.2 仪器分析条件的优化

2.2.1 色谱柱的选择

实验考察了多种固定相的气相色谱柱对于目标物的响应以及和基质的分离情况, 三种色谱柱分别为 DB-1701 (30 m × 320 μm × 1 μm), DB-WAX (30 m × 250 μm × 1 μm), HP-PLOT\Q (30 m × 320 μm × 20 μm)。图 3 结果显示, 环氧乙烷标准溶液进样浓度为 0.2 mg/L 时, 使用 DB-WAX 柱与另外两种色谱柱相比较, 环氧乙烷响应值偏低约 30%, 说明该柱吸附环氧乙烷的能

力较弱, 分离度偏低^[12-14]。比较 DB-1701、HP-PLOT\Q 对环氧乙烷和基质的分离情况, 发现环氧乙烷标准溶液在两种色谱柱上均能获得对称峰形, 无拖尾和分叉现象。但当进基质标时, 使用 DB-1701 柱, 环氧乙烷与样品基质峰有重叠, 而使用 HP-PLOT\Q 柱, 环氧乙烷目标峰能很好地与基质峰分离, 故最终选用 HP-PLOT\Q 色谱柱。

对于色谱柱的选择需要根据环氧乙烷和基质中其他物质的极性大小来选择, 使目标物环氧乙

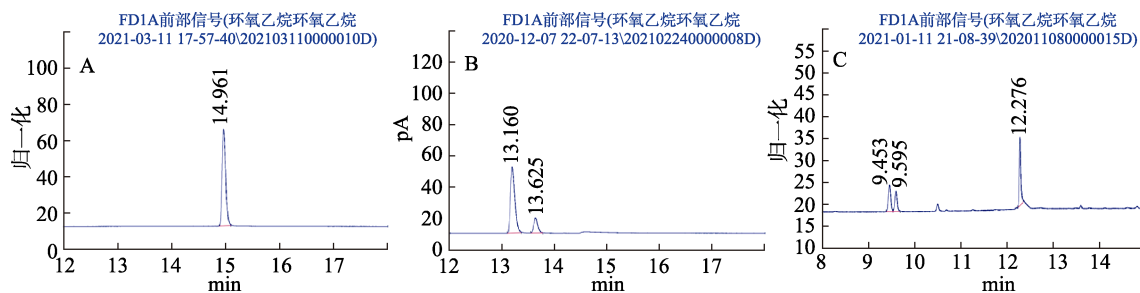


图 3 DB-1701 (A), HP-PLOT/Q (B), DB-WAX (C) 三种色谱柱对环氧乙烷的分离色谱图
Fig.3 Separation chromatograms of ethylene oxide by DB-1701 (A), HP-PLOT/Q (B) and DB-WAX (C)

烷能够与基质峰完全分离。之前的报道,李等^[15]同样使用 HP-PLOT/Q 色谱柱,并利用顶空气相色谱测定了无纺布中的环氧乙烷残留量。

2.2.2 顶空参数的优化

将顶空加热器温度设定为 60、70、80 和 90 °C 分别进行实验,平衡时间均为 60 min。图 4B 显示当温度在 80 °C 以下时,温度增加对环氧乙烷的回收率有提高作用。80 °C 以上,温度升高对环氧乙烷的回收率影响不明显。温度过高会使顶空瓶中压力升高,可能会造成顶空进样针损坏,所

以选择 80 °C 作为最终顶空加热器温度。

将顶空加热器设定为 80 °C,将顶空瓶平衡时间分别设定为 10、30、60、120、240 min 进行实验,从图 4A 中发现当时间在 60 min 以下时,回收率与样品平衡时间呈正相关;平衡时间在 60 min 以上时,回收率在 85%~90% 范围内,较稳定。平衡时间超过 60 min 时对回收率无显著性影响,所以将平衡时间设定为 60 min。DMAC 沸点较高,若平衡时间不足,溶剂里的环氧乙烷在顶空瓶中达不到平衡^[16-18]。

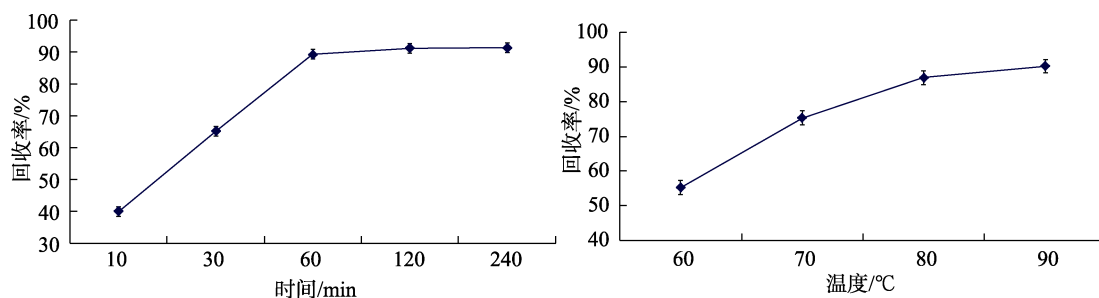


图 4 顶空温度 (A) 和时间 (B) 环氧乙烷回收率的影响
Fig.4 Effect of headspace temperature (A) and time (B) on ethylene oxide recovery

2.2.3 色谱参数

根据环氧乙烷的沸点及出峰时间,将初始温度设为 40 °C,最终温度设定为 200 °C。载气流速是气相色谱分析中获得良好分析的重要参数,当载气流速过高时,峰宽变小,保留时间前移,所得目标峰可能会与基质中的杂质峰无法分开;过低则有可能导致目标峰变宽,峰形前伸或拖尾,且灵敏度降低^[19-20]。实验对比了不同载气流速对环氧乙烷出峰情况的影响,结果见图 5。

从图 5A 中可以看出当流速为 5 mL/min,环氧乙烷标准物质的出峰时间为 1.8 min,但主峰与杂质峰无法很好的分离。当载气流速为 1 mL/min 时,环氧乙烷峰响应较小,很难在低浓度下出峰。

从图 5B 中可以看出,将流速调整为 2 mL/min 时,出峰时间为 13.5 min,环氧乙烷能够与杂质峰完全分离,且峰形对称度较高无明显拖尾,所以最终将载气流速设定为 2 mL/min。将样品提取液经氮吹后与 0.2 mg/L 环氧乙烷标准溶液混合后制备成基质标,将 0.2 mg/L 环氧乙烷标准溶液、样品的空白基质溶液以及基质标通过优化后的色谱条件进行顶空气相色谱分析。从图 5C、5D 中可看出,空白样品的基质峰与环氧乙烷的色谱分离度良好,且无明显拖尾现象。

载气流速的选择主要取决于色谱柱的内径大小,为了获得较好的分离度和峰形,通常内径大小一致的色谱柱对流速要求相对固定。李等^[15]及

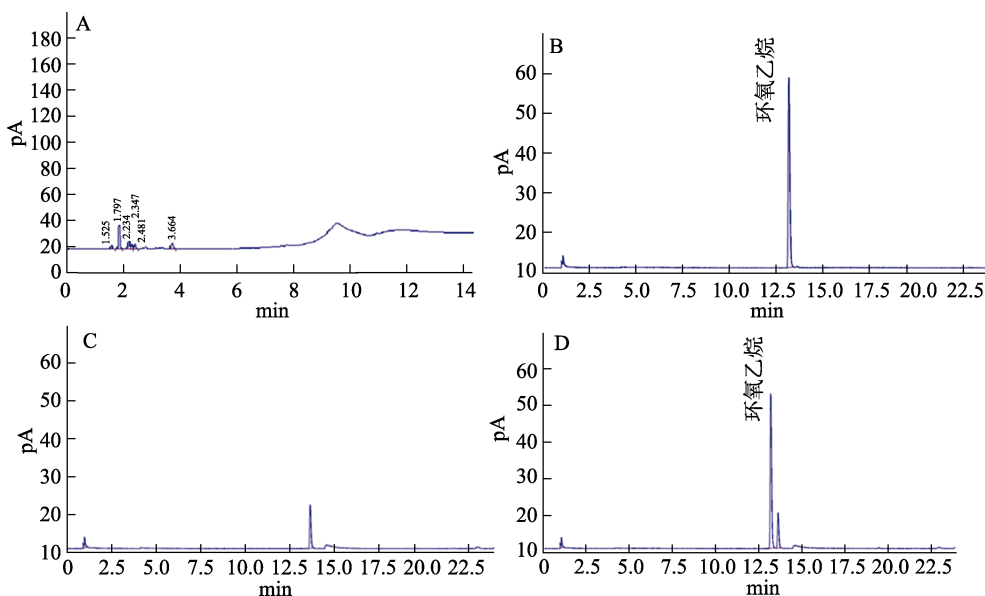


图 5 载气流速 5 mL/min (A) 与 2 mL/min (B) 时 0.2 mg/L 环氧乙烷标准溶液气相色谱图及 2 mL/min 流速下空白基质 (C) 及基质标 (D) 色谱图

Fig.5 The gas chromatogram of 0.2 mg/L ethylene oxide standard solution when the carrier gas flow rates were 5 mL/min (A) 2 mL/min (B), the gas chromatogram of the blank substrate (C), the substrate with ethylene oxide (D)

辛等^[21]通过气相色谱测定环氧乙烷含量时采用的色谱柱内径与本研究一致,均为 0.32 mm,控制载气流速均在 1.0~2.0 mL/min 之间。

2.3 方法回收率及重复性实验

2.3.1 内标物的选择

环氧乙烷的沸点较低,在测定的过程中容易挥发,会导致测定结果偏低,可以通过在其中加入内标物进行定量。内标物要求既不能干扰环氧乙烷出峰,也不能受到基质的干扰且能够在色谱过程中完全分离。内标物需要与目标物质具有相似的结构、极性、挥发性及溶解度,且在样品中的含量极低。经过筛选,发现乙醚与环氧乙烷结构类似,且沸点较低,具有良好的水溶性及脂溶性,较为符合这几项要求,可以作为环氧乙烷气相色谱分析中的最佳内标物。

2.3.2 线性范围和检出限

取 10 mg/L 的环氧乙烷标准品,逐级稀释为 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 和 0.5 mg/L 的标准溶液,并迅速加入 10 mg/L 的乙醚标准工作液 50 μ L 作为内标,在上述色谱操作条件下进行分析,以标准溶液与内标物浓度比为横坐标 (x),标准溶液与内标物峰面积比为纵坐标 (y) 绘制标准曲线,得环氧乙烷的线性方程为 $y=239.6x-0.3355$,相关系数为 0.999,呈现良好的线性关系,满足定量要

求。以 3 倍和 10 倍信噪比计算检出限 (LOD) 和定量下限 (LOQ),环氧乙烷的方法检出限分别为 0.02 mg/kg,定量下限为 0.07 mg/kg。

2.3.3 回收率及精密度

通过在空白基质中添加标准品,测定回收率来验证方法的准确度。在芝麻和茶叶中分别选择检出限、定量限及 PMRL 2019-29 中建议的最大允许残留量 (MRLs) 三个水平进行回收实验,每个水平重复进行 6 次平行测定,以标准校准曲线内标法定量,得到的添加回收率及方法的相对标准偏差汇总于表 1 和表 2。从表 1 中可以看出芝麻样品中回收率范围为 84.3%~91.6%,方法的相对标准偏差为 1.50%~2.34%;表 2 中茶叶样品的回收率为 76.9%~85.9%,方法的相对标准偏差为 2.20%~2.96%。通过回收率及精密度实验可发现该方法精密度高,重复性好,能够满足检测需要。

2.4 实际样品分析

为了验证本实验方法的实际应用能力,按照上述实验方法,对不同种类的芝麻和茶叶样品进行了环氧乙烷的测定。目前该方法的检出限为 0.02 mg/kg 低于欧盟标准,因此可以满足限量要求。从表 3 的结果中可以看出在黑芝麻中检测出环氧乙烷,含量为 0.075 mg/kg,高于欧盟标准但低于 PMRL 2019-29 中建议的最大允许残留量,其

余芝麻及茶叶样品中均未检出环氧乙烷残留。通过加标回收考察该方法的准确性, 三种芝麻样品的加标回收率在 80.25%~101.25%之间, 相对标准偏差 RSD<3.44%, 三种茶叶样品加标回收率在 75.23%~86.65%之间, 相对标准偏差 RSD<2.11%。芝麻和茶叶中加标回收率, 均满足检验测定要求, 方法准确度高, 所得结果较为可靠。

表 1 芝麻中环氧乙烷残留量回收率和精密度实验结果
Table 1 Test results of recovery and precision of ethylene oxide residue in sesame samples

项目	添加量/(mg/kg)	回收率/%	平均回收率/%	RSD(n=6)/%
环氧乙烷	0.02	84.7	84.3	2.34
		87.2		
		85.6		
		84.2		
		82.1		
		82.2		
	0.07	89.6	92.2	1.50
		93.5		
		92.6		
		92.6		
		91.7		
		92.9		
	7.00	93.2	91.6	2.47
		89.4		
		92.5		
88.6				
94.5				
91.6				

表 2 茶叶中环氧乙烷残留量回收率和精密度实验结果
Table 2 Test results of recovery and precision of ethylene oxide residue in tea samples

项目	添加量/(mg/kg)	回收率/%	平均回收率/%	RSD(n=6)/%
环氧乙烷	0.02	78.52	81.06	2.20
		79.25		
		81.64		
		84.59		
		82.12		
		80.25		
	0.07	81.65	81.44	2.84
		79.85		
		85.12		
		84.23		
		80.25		
		77.58		
	7.00	76.98	81.64	2.96
		81.79		
		85.98		
83.12				
81.25				
80.69				

目前环氧乙烷含量的测定方法主要有顶空气相色谱法、气质联用法、比色分析法。巩等^[22]利用气相色谱串联三重四级杆质谱法测定方便面中环氧乙烷的残留量, 其检出限为 0.02 mg/kg, 定量限为 0.1 mg/kg 与该研究相近, 但前处理需要经过浸提及 QuEChERS 净化处理, 较为复杂。邓等^[23]借助超声萃取技术及乙酰丙酮的氧化性将环氧乙烷转变为有色化合物进而通过分光光度法测定其含量。该方法虽然较为简单易行, 但其检出限较高为 2.0 mg/kg, 无法满足对微量环氧乙烷残留的测定。而顶空气相色谱法前处理简单便捷, 同时具有较高的回收率及较低的检出限, 较为适用并推广于基质复杂的食品中环氧乙烷残留测定。

表 3 三种芝麻及茶叶样品的分析测定结果
Table 3 The results of ethylene oxide residues in three sesame and tea samples

样品	检测指标	检测值/(mg/kg)	回收添加水平/(mg/kg)	回收率/%	RSD(n=6)/%
黑芝麻	环氧乙烷	0.075±0.008	0.1	80.25~94.24	3.44
白芝麻	环氧乙烷	ND	0.1	91.22~98.73	2.58
黄芝麻	环氧乙烷	ND	0.1	87.23~101.25	2.39
高山绿茶	环氧乙烷	ND	0.1	75.23~84.12	2.11
红茶	环氧乙烷	ND	0.1	79.25~84.22	1.28
黄茶	环氧乙烷	ND	0.1	82.12~86.65	1.79

3 结论

本研究建立了顶空气相色谱法结合内标定量检测食品中环氧乙烷残留量的方法, 在芝麻和茶叶样品上进行检测实验, 获得了较好效果。该检测方法采用 DMAC 为溶剂, 以 200 W 功率在 40 °C 下超声提取 30 min, 可有效提取出样品中的环氧乙烷, 选用 HP-PLOT\Q 色谱柱能有效分离空白样品的基质峰与环氧乙烷, 实验操作简单。在不同水平的添加回收实验中, 回收率良好且均高于 75%。该方法前处理简单、耗时短, 仅需 40 min 就可以完成实验前处理进行上机检测, 因此可以减少实验过程中环氧乙烷的流失, 提高检测的准

确度。研究表明,使用该方法检测环氧乙烷的回收率及灵敏度均能满足实验室要求,具有适用并推广于各类食品中环氧乙烷残留量测定的前景,填补了顶空法快速测定食品中环氧乙烷检测方法的空缺,为进出口食品中环氧乙烷的含量检测提供了可靠方法,也为建立食品中环氧乙烷的检测标准及限量要求提供参考。

参考文献:

- [1] 谢萌,林丹,李文莲,等. 职业暴露环氧乙烷的致癌风险[J]. 职业与健康, 2017, 33(8): 1044-1047.
XIE M, LIN D, LI W L, et al. Carcinogenic risk of occupational exposure to ethylene oxide[J]. Occupational and health, 2017, 33(8): 1044-1047.
- [2] 钟福亚,郑新强,梁月荣. 茶叶中环氧乙烷残留被关注[J]. 茶叶, 2021, 47(2): 108-109.
ZHONG F Y, ZHENG X Q, LIANG Y R. The residue of ethylene oxide in tea leaves being concerned[J]. Journal of Tea, 2021, 47(2): 108-109.
- [3] 张鹏,刘贺,刘玮琦,等. 食品中环氧乙烷检测研究进展及分析建议[J]. 中国口岸科学技术, 2022, 4(1):7.
ZHANG P, LIU H, LIU W Q, et al. Research progress and analysis suggestions on detection of ethylene oxide in food[J]. China Port Science and Technology, 2022, 4(1): 7.
- [4] 闫顺华,罗明,朱毅忠,等. 气相色谱法测定医疗防护用品中环氧乙烷残留量[J]. 化学分析计量, 2021, 30(3): 56-59.
YAN S H, LUO M, ZHU Y Z, et al. Determination of ethylene oxide residue in medical protective articles by gas chromatography[J]. Chemical analysis and Metrology, 2021, 30(3): 56-59.
- [5] 江丰,吴婉琴,黎星,等. 顶空/气相色谱-质谱法测定食品中环氧乙烷及其代谢物 2-氯乙醇残留量[J]. 食品科技, 2021, 46(7): 295-300.
JIANG F, WU W Q, LI X, et al. Determination of ethylene oxide and its metabolite 2-chloroethanol residues in food by headspace/gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food technology, 2021, 46(7): 295-300.
- [6] 毛红,余元骏. 2种色谱柱测定医用棉签不同取样部位环氧乙烷残留量的比较研究[J]. 中国药业, 2016, 25(12): 71-74.
MAO H, YU Y J. Comparative study on determination of ethylene oxide residues in different sampling parts of medical cotton swab by two chromatographic columns[J]. China Pharm, 2016, 25(12): 71-74.
- [7] 熊冬生,林福兰. 气相色谱法测定医用高分子材料硅凝胶中环氧乙烷的残留[J]. 光谱实验室, 2004, 1: 146-149.
XIONG D S, LIN F L. Determination of ethylene oxide in medical polymer materials silica gel by gas chromatography[J]. Spectrum Laboratory, 2004, 1: 146-149.
- [8] 孙娜娜. 无菌医疗器械中环氧乙烷的残留问题分析[J]. 科学技术创新, 2020, 16: 189-190.
SUN N N. Analysis of ethylene oxide residue in sterile medical devices[J]. Scientific and technological innovation, 2020, 16: 189-190.
- [9] 刘爱娟,孟凯,陈蕾,等. 气相色谱法分析药品包装材料中环氧乙烷残留量[J]. 药物分析杂志, 2022, 42(7): 1216-1222.
LIU A J, MENG K, CHEN L, et al. The residual ethylene oxide in drug packaging materials was analyzed by gas chromatography[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2022, 42(7): 1216-1222.
- [10] 何孝祥,汤泽铨,李继涛,等. 环氧乙烷水解生成乙二醇的研究[J]. 浙江化工, 2020, 51(11): 3.
HE X X, YANG Z B, LI J T, et al. Study on hydrolysis of ethylene oxide to ethylene glycol[J]. Zhejiang Chemical, 2020, 51(11): 3.
- [11] 雷春妮,王波,高黎红,等. 顶空-气相色谱法快速测定医用口罩中环氧乙烷的残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(5): 536-538.
LEI C N, WANG B, GAO N H, et al. Rapid determination of ethylene oxide residues in medical masks by headspace gas chromatography[J]. Physical and Chemical Inspection (Chemistry Division), 2020, 56(5): 536-538.
- [12] 金忠军,刘树江,郝玉升,等. 气相色谱法检测人工真皮皮耐克中环氧乙烷残留量[J]. 化学工程师, 2019, 33(6): 34-36.
SONG Z J, LIU S J, HAO Y S, et al. Determination of cycloethane residue in artificial leather Nike by gas chromatography[J]. Chemical Engineer, 2019, 33(6): 34-36.
- [13] 梁佰恩,李永南,王延平. 调味粉中环氧乙烷残留量的气相色谱检测[J]. 食品科技, 2014, 39(4): 288-292.
LIANG L E, LI Y N, WANG Y P. Determination of ethylene oxide residue in seasoning powder by gas chromatography[J]. Food technology, 2014, 39(4): 288-292.
- [14] GIMENO P, AUGUSTE M, HANDLOS V, et al. Identification and quantification of ethylene oxide in sterilized medical devices using multiple headspace GC/MS measurement[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2018, 5(158):119-127.
- [15] 李应培,邓琪锦,区丽华,等. HS-GC-MS 测定无纺布中的环氧乙烷残留量[J]. 中国纤检, 2022, (10): 60-62.
LI Y P, DENG Q J, OU L L, et al. Determination of ethylene oxide residues in non-woven fabrics by HS-GC-MS[J]. China Fiber Inspection, 2022, (10): 60-62.
- [16] 魏国勤. 经消毒处理的聚合物制品中环氧乙烷残留量的气相色谱法测定[J]. 国外医学(卫生学分册), 1981, 2: 112.
WEI G Q. Determination of ethylene oxide residues in sterilized polymer products by gas chromatography[J]. Foreign medicine (hygiene volume), 1981, 2: 112.
- [17] 舒心,汪梦蝶,施春阳. 顶空气相色谱法测定甲硝唑原料药中环氧乙烷含量[J]. 临床医药文献电子杂志, 2019, 6(11): 181-182+184.
SHU X, WANG M D, SHI C Y. Determination of ethylene oxide

- in Metronidazole API by Headspace Gas Chromatography[J]. *Electronic Journal of clinical medical literature*, 2019, 6(11): 181-182+184.
- [18] 曹意晨, 黄朝辉, 郑瑛倩, 等. 顶空气相色谱法测定常用饮用水中环氧乙烷的残留量[J]. *中南药学*, 2018, 16(7): 1000-1002. CAO Y C, HUANG C H, ZHENG Y Q, et al. Determination of ethylene oxide residues in drinking water by Headspace Gas Chromatography[J]. *Central South pharmacy*, 2018, 16(7): 1000-1002.
- [19] 李博, 张莉, 汪东风, 等. 固相萃取-气相色谱法检测 8 种有机磷农药的方法及条件优化[J]. *中国农学通报*, 2010, 26(19): 88-93. LI B, ZHANG L, WANG D F, et al. Determination of eight organophosphorus pesticides by solid phase extraction gas chromatography and optimization of conditions[J]. *Bulletin of Chinese agronomy*, 2010, 26(19): 88-93.
- [20] 葛海霖, 朱明华, 邵令娴, 等. 气相色谱毛细管柱操作参数最优化探索[J]. *化学学报*, 1985(11): 1020-1025. GE H L, ZHU M H, SHAO L X, et al. Optimization of operating parameters of gas chromatography capillary column[J]. *Journal of Chemistry*, 1985, 11: 1020-1025.
- [21] 辛莹, 刘勤. 顶空-气相色谱法快速测定冰淇淋中环氧乙烷残留量[J]. *食品安全导刊*, 2021, (29): 96-98. XIN Y, LIU Q. The method of headspace gas chromatography for rapid determination of residual epoxyethane in ice cream[J]. *Food Safety Guide*, 2021, (29): 96-98.
- [22] 巩凡, 郝莉花, 李珍珠, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定方便面中环氧乙烷及其代谢物 2-氯乙醇[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(24): 9349-9354. GONG F, HAO L H, LI Z Z, et al. Simultaneous determination of ethylene oxide and its metabolite 2-chloroethanol in instant noodles by gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality Inspection*, 2021, 12(24): 9349-9354.
- [23] 邓明亮, 杨萍, 伏广伟. 乙酰丙酮比色法测定口罩中环氧乙烷的残留量[J]. *中国纤检*, 2017(6): 95-97. DENG M L, YANG P, FU G W. Acetylacetone colorimetric method was used to determine the residual ethylene oxide in respirators[J]. *China Fiber Inspection*, 2017(6): 95-97. 完
- 备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lyspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。