

食品企业周边空气中异味挥发性有机物测定方法比较

胡冠九, 高占啟, 陈素兰, 王荟, 朱冰清, 王骏飞

(国家环境保护地表水环境有机污染物监测分析重点实验室, 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要:以1个典型食品生产企业(酱菜厂)周边的异味挥发性有机物监测为例,介绍了罐采样-GC/MS、便携式GC/MS、SPME-GC/MS以及SPME-异味分析系统等4种监测方法的实际应用,从定性、定量监测结果等方面,比较了4种监测方法的特点。罐采样-GC/MS、便携式GC-MS 2种方法适用于定性、定量检测,在有标准样品的前提下,定量结果总体可比;SPME-GC/MS以及SPME-异味分析系统2种方法更适用于定性检测。

关键词: 食品企业; 空气; 异味; 挥发性有机物; 监测方法

中图分类号: O657.63

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2017)05-0001-04

The Comparison of Detection Methods for Odorous VOCs in the Ambient Air Around Food Industry

HU Guan-jiu, GAO Zhan-qi, CHEN Su-lan, WANG Hui, ZHU Bing-qing, WANG Jun-fei

(State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring and Analysis for Organic Pollutants in Surface Water, Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: The four detection methods for odorous organic compounds in the ambient air around a typical food industry (pickles factory) were introduced, including Canister sampling-GC/MS, Portable GC-MS, SPME-GC/MS and SPME-off flavor analyzer. Based on the qualitative and quantitative results, the characteristics of the four methods were compared. Both methods of Canister sampling-GC/MS and Portable GC-MS were suitable to qualification and quantitation, and their quantitative results were comparable when calibrated with the standard samples. While the methods of SPME-GC/MS and SPME-off flavor analyzer preferred to qualification.

Key words: Food industry; Air; Odor; VOCs; Monitoring method

近年来,食品生产、加工业产生的异味扰民问题逐渐得到环境管理部门的重视。食品企业典型的异味物质主要有醛类、酮类、醇类、酸类、酯类等^[1],与目前环境标准方法中^[2]监测的挥发性有机物(VOCs)物种如苯系物类、卤代烃类、氯苯类等并不完全相同。如何建立或选择较为合理的监测方法,能够同时测定出多组分、低含量的异味挥发性物质,进而科学评价异味的健康风险,是目前迫切需要解决的技术问题。

现以某酱菜公司周边空气中VOCs监测为例,比较了罐采样-气相色谱/质谱(GC/MS)、便携式GC/MS、固相微萃取(SPME)-GC/MS以及SPME-异味分析系统等4种方法的适用性,旨在为食品行业周边空气中VOCs监测提供技术支撑。

1 食品企业周边空气中VOCs监测

酱菜生产过程中会产生VOCs,时常有异味,容易引起周边居民投诉。本研究选择的某酱菜公司,主要生产酱菜、腐乳、酱油、花色酱等系列调味品,生产能力较大,属于“中华老字号”企业,具有一定代表性。

根据《环境空气质量监测点位布设技术规范(试行)》(HJ 664—2013)和《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55—2000)的要求布设采样点并采集空气样品。点位布设于公司外围周边

收稿日期:2017-08-04;修订日期:2017-08-18

基金项目:江苏省环保科研课题基金资助项目(2015024)

作者简介:胡冠九(1969—),女,研究员级高工,博士,主要从事环境监测科研及管理工作。

开阔地带,距可能扰动空气流的障碍物至少2 m以上,采样位置距离地面1.5 m以上。4种监测方法(含样品采集和分析)分述如下。

1.1 苏玛罐-GC/MS法

将抽成负压(真空度250 Pa以下)的采样罐(硅涂层苏玛罐,6 L,美国Entech公司)带至采样点,打开采样罐阀门,待罐内压力与采样点大气一致后,关闭阀门,带回实验室分析。使用GC/MS分析仪(Aglient6890N-5973,美国安捷伦公司)分析样品,该GC/MS配备大气预浓缩仪(ENTECH 7106A,美国Entech公司)。

冷阱浓缩仪温度设置为:一级冷阱:捕集-150℃,解析10℃;二级冷阱:捕集-150℃,解析180℃;三级聚焦:聚焦-160℃,烘烤200℃。GC条件为:DB-5MS色谱柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm);程序升温:35℃ $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 150℃ $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200℃(4 min);进样口温度140℃;载气流速1.0 mL/min;进样体积为400 mL。MS条件为:EI源;电子能量70 eV;接口温度250℃;离子源温度230℃;全扫描模式;扫描范围:35~300 u。

内标法定量^[2],内标物分别为一溴一氯甲烷(ISTD1)、1,2-二氟苯(ISTD2)、氯苯-d5(ISTD3)和4-溴氟苯(ISTD4)。若检出物质无相应的标准气体,采用保留时间接近的内标物进行半定量。

在进样体积为400 mL时,本方法的检出限为0.2~2 μg/m³,样品回收率为80.6%~109%,满足空气中痕量VOCs分析要求。

1.2 便携式-GC/MS法

采用HAPSITE便携式GC/MS(美国Inficon公司)配置的手持探头采集大气样品,用Tri-bed浓缩器浓缩样品,采样时间2 min,采样体积300 mL。GC条件:SPB-1色谱柱(30 m × 0.32 mm × 1.0 μm);程序升温:50℃(7 min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 110℃ $\xrightarrow{15^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180℃(80 s)。MS条件:全扫描模式;扫描范围45~280 amu;电子能量70 eV;扫描时间0.94 s。内标法定量^[3],若检出物质无相应的标准气体,采用内标物(五氟溴苯)进行半定量。在进样体积为300 mL时,该方法的检出限为0.09~2.4 μg/m³,样品回收率为91.6%~111.9%,满足空气中痕量VOCs分析要求。

1.3 SPME-GC/MS

采用65 μm PDMS/DVB SPME纤维头(美国

Supelco公司)采集大气样品,采样时间20 min。

使用GC/MS分析仪(Aglient6890N-5975C,美国安捷伦公司)进行样品分析。GC条件:DB-5MS色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);程序升温:50℃(5 min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250℃(10 min);MS条件:EI源,电子能量70 eV;离子源温度200℃,传输线温度250℃。通过质谱库检索对所测组分进行定性分析。

1.4 SPME-异味分析系统

采样方式同1.3 SPME-GC/MS。

异味分析系统由硬件和软件两方面构成。硬件为三重四极杆串联GC/MS仪(TQ8040,日本岛津公司),采用SPME方式进样。GC条件:InertCap Pure Wax色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);50℃(5 min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250℃(10 min);MS条件:EI源,70 eV,离子源温度200℃,传输线温度250℃,Scan/MRM同时采集数据。

软件包括方法包和数据库,方法包中有一系列分析方法和批处理文件,可通过分析正构烷烃的混合样品并使用保留指数修改功能,简单预测检出异味物质的保留时间;数据库中有约150种异味物质分析所需的参数和感官信息(气味种类、臭气阈值等)。

通过方法数据包和数据库可建立多种异味物质的筛查方法,使用质谱库信息、保留指数信息对所测异味成分进行定性,也可以利用预先建立的校准曲线对检出的物质进行半定量,最后将估算出的浓度与臭气阈值进行比较,确认引起异味的物质^[4]。

2 结果与讨论

2.1 检出物质种类及浓度

某酱菜公司周边空气中,用苏玛罐-GC/MS方法共检出15种VOCs,主要是醇类、酮类、酯类、醛类以及苯系物类,其值为1.43~85.2 μg/m³;用便携式-GC/MS方法共检出12种VOCs,检出种类与苏玛罐-GC/MS方法的类似,其值为0.92~82.3 μg/m³,见表1。苏玛罐-GC/MS法的样品色谱图见图1,图中峰号对应的检出物见表1,ISTD1~ISTD4为内标物。

用SPME-GC/MS定性检出11种VOCs,种类同苏玛罐-GC/MS方法;用SPME-异位分析系统则定性检出30种VOCs,除了上述提及的种类外,还有极性较强的酸类和酚类等检出,见表2。

表1 苏玛罐 - GC/MS 检测结果和便携式 - GC/MS 法测定结果

序号	苏玛罐 - GC/MS 法		便携式 - GC/MS 法	
	检出物	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	检出物	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$
1	1,3 - 丁二烯 ^①	4.12	乙醇 ^②	82.3
2	乙醇 ^②	85.2	2 - 丁酮 ^②	4.04
3	丙酮 ^①	32.8	正庚烷 ^①	1.27
4	1,4 - 戊二烯	27.9	乙酸丁酯	1.00
5	环丙烷	3.45	苯甲醛	0.92
6	1,2,4 - 丁三醇	50.2	柠檬烯	1.92
7	乙酸乙烯酯 ^①	24.9	苯乙酮 ^①	1.73
8	正己醇 ^①	36.0	正十二烷 ^①	2.76
9	2 - 丁酮 ^{①②}	4.53	苯 ^{①②}	3.20
10	乙酸乙酯 ^①	30.3	乙苯 ^{①②}	4.01
11	苯 ^{①②}	9.95	甲苯 ^{①②}	4.41
12	甲苯 ^{①②}	4.31	苯乙烯 ^{①②}	1.21
13	乙苯 ^{①②}	4.16		
14	壬醛	12.2		
15	苯乙烯 ^{①②}	1.43		

① 有标准样品进行准确定量;② 2 种方法共同检出的物质。

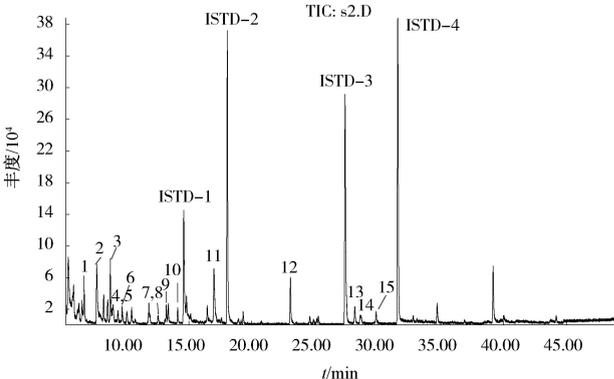


图1 苏玛罐 - GC/MS 法检出物质的 TIC 图

表2 SPME - GC/MS 和 SPME - 异位分析系统定性检出物质

序号	SPME - GC/MS 法	SPME - 异位分析系统
1	乙酸乙酯 ^①	乙酸乙酯 ^①
2	甲苯 ^①	α - 蒎烯
3	乙酸丁酯 ^①	甲苯 ^①
4	乙苯 ^①	乙酸丁酯 ^①
5	柠檬烯 ^①	乙苯 ^①
6	十二醛 ^①	对二甲苯
7	苯甲醇 ^①	间二甲苯
8	2 - 丁酮	邻二甲苯
9	苯	柠檬烯 ^①
10	正庚烷	苯乙烯
11	壬醛	乙酸
12		癸醛
13		苯甲醛

续表

序号	SPME - GC/MS 法	SPME - 异位分析系统
14		2 - 壬醇
15		2 - 壬烯醇
16		辛醇
17		异丁酸
18		丁酸
19		水杨醛
20		十二醛 ^①
21		戊酸
22		己酸
23		十一醇
24		苯甲酚 ^①
25		苯酚
26		辛酸
27		壬酸
28		发酸
29		月桂酸
30		香草醛

① 2 种方法共同检出的物质。

2.2 4 种监测方法比较

企业周边空气中 VOCs 多种多样,由于所用的样品采集方式不同,以及检测时所用的色谱柱不同,造成不同采样和分析方法下,检出的 VOCs 种类不同。对于有标准气体、可以用校准曲线定量的 VOCs,除去采样因素的影响,原理上同一采样点、不同分析方法下的定量结果应该具有可比性。

2.2.1 定性结果比较

2.2.2.1 采样方式引起的定性结果差异原因分析

苏玛罐采集的是瞬时样,只有那些能进入真空采样罐且不易被吸附的 VOCs,才能在后续冷阱浓缩、解析后的 GC/MS 检测中被检出;便携式 - GC/MS 采集的是易被 Tribed 浓缩管富集的 VOCs,该浓缩管装有三种填料 - 活性炭、Tenax 和特殊硅胶;SPME 采样所用的 PDMS/DVB SPME 纤维头涂有聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯固定相,适合具有一定极性的挥发性物质的富集采样^[5]。

由于不同的采样方式,在同一采样点采集到的 VOCs 组分可能不完全相同,因此会使该点位的最终定性检测结果有差异。

2.2.2.2 色谱柱引起的定性结果差异原因分析

根据“相似相溶”原理,非极性的固定相适合分析非极性化合物。苏玛罐 - GC/MS 法用 DB - 5 MS 柱,其固定相是低色谱流失的 5% 苯基甲基聚硅氧烷,便携式 - GC/MS 法用 SPB - 1 柱,其固定相是二甲基聚硅氧烷,上述 2 种色谱柱都属于非

极性柱,适用于非极性物质如小分子的醇类、酮类以及苯系物等的分离分析。但由于这2种色谱柱的极性略有不同,因此除样品采集因素外,在后续检测过程中,2种GC/MS方法的定性结果也有所不同。InertCap Pure Wax柱是键合了聚乙二醇固定相的毛细管柱,具有强极性,适用于分析酸性和碱性化合物,另外,异位分析系统中的数据库对低浓度、极性物质的分析也有优势。

2.2.2 定量结果比较

在有标准样品(气)的情况下,苏玛罐-GC/MS检测结果和便携式-GC/MS法这2种方法都可以实现样品的校准和定量,见表3。

表3 便携式-GC/MS与苏玛罐-GC/MS共同检出物质质量浓度比较

序号	组分	$\rho^{①}/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$\rho^{②}/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	相对偏差/%
1	乙醇	82.3	85.2	-1.7
2	2-丁酮	4.04	4.53	-5.7
3	苯	3.20	9.95	-51.3
4	乙苯	4.01	4.16	-1.8
5	甲苯	4.41	4.31	1.1
6	苯乙烯	1.21	1.43	-8.3

①便携式-GC/MS检出物;②苏玛罐-GC/MS检出物。

在无标准气时,由于便携式-GC/MS法用的内标(五氟溴苯)与苏玛罐-GC/MS法用的4种内标不同,因此2种方法相同检出物质的半定量结果略有差异,如乙醇,便携式-GC/MS法和苏玛罐-GC/MS法半定量结果分别为82.3和85.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (表1),相对偏差为-1.7%。

2种方法中,1个有标准气校准、另1个没有时,2种方法相同检出物质的半定量结果也略有差异,如2-丁酮,便携式-GC/MS法半定量结果为4.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,苏玛罐-GC/MS法定量结果为4.53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (表1),相对偏差为-5.7%。

2.2.3 方法特点比较

4种监测方法的优、缺点见表4。总体而言,苏玛罐-GC/MS和便携式GC/MS适合于定性、定量分析^[6-7],SPME-GC/MS和SPME-异味分析系统适合于定性、半定量分析;苏玛罐-GC/MS是目前经典的VOCs分析方法,可同时测定组分数量多、质控措施很全面;便携式GC/MS在现场快速检测方面有优势;SPME-GC/MS和SPME-异味分析系统目前多用于科研监测,尚未成为标准化的方法。

表4 4种监测方法特点

监测方法	优点	缺点
苏玛罐-GC/MS	采样快速,可直接进样分析,灵敏度高,样品保存时间长	时效性差,不能现场监测,运输易致样品损失,实验室条件要求高
便携式GC/MS	可现场分析,操作简单,实验条件要求不高	很难捕捉特定样品,耗费高
SPME-GC/MS	采集、浓缩于一体,操作简单	只能半定量,时效性差,不能现场监测,运输易致样品损失
SPME-异味分析系统	系统数据库有150种异味化合物的方法参数,无须标准品,可对样品进行准确定性、半定量分析,目标检测物的选择性和灵敏度较高	只能半定量,可能不报告嗅阈值高的检出物质,运输易致样品损失

3 结论

测定食品企业周边空气中异味VOCs的4种方法各有特色:便携式-GC/MS可现场检测,苏玛罐-GC/MS可多次做样,SPME-GC/MS采样方便,SPME-异味分析系统有内置的异味物质MRM方法和感官信息。前2种方法可定性、定量,后2种以定性、半定量为主。

样品采集/富集方式、色谱柱的极性等因素影响检出组分的种类和定量结果:便携式GC/MS和苏玛罐GC/MS对共同检出的物质的定量结果具有可比性;SPME-异味分析系统定性检出的酸类、酚类等极性组分较多。

[参考文献]

- [1] 胡冠九,陈素兰,高占敏,等. 食品生产企业周边空气中的异味监测[J]. 环境监控与预警,2016,8(5):1-5,18.
- [2] 环境保护部. 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法:HJ 759-2015[S]. 北京:中国环境科学出版社,2015.
- [3] 徐锋,钱晓曙,孙志刚. 便携式GC/MS热脱附法直接测定环境空气中挥发性有机物[J]. 环境监测管理与技术,2010,22(2):48-50,54.
- [4] 杨彦彦,范军,黄涛宏. 异味分析系统在筛查食品包装纸中异味物质的应用[J]. 现代科学仪器,2016,6:64-67.
- [5] 李碧芳,胡玉玲,赖丛芳,等. 自制聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯固相萃取膜富集水样中邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 中山大学学报(自然科学版),2004,43(6):121-127.
- [6] 刘殿丽,王明刚,来艳春,等. 气相色谱-质谱法测定大气中98种挥发性有机物[J]. 环境监控与预警,2015,7(5):34-36.
- [7] 刘晔,陈逸尘,王古月. 便携式气相色谱-质谱仪在应急监测中的应用[J]. 环境监控与预警,2010,2(3):14-17.

栏目编辑 李文峻