

食品中農藥環氧乙烷之檢驗方法建立

林書緯 蔡瑩潔 游蕎瑤 楊舒涵 賴怡甄 劉玉婷
洪于淨 彭冠智 林汝青 高雅敏 曾素香 王德原

食品藥物管理署研究檢驗組

摘要

環氧乙烷(ethylene oxide, EtO)為生產聚合物質或介面活性劑時之中間產物，且容易與環境及基質中的氯反應，產生2-氯乙醇(2-chloroethanol, 2-CE)。EtO主要應用在醫療設備滅菌，在美國及加拿大亦可作為燻蒸劑，施用於辛香料、香草植物、乾燥蔬菜及芝麻等作物，惟我國、歐盟、日本及澳洲目前皆未核准作為燻蒸劑使用。109年歐盟食品與飼料快報系統(Rapid Alert System for Food and Feed, RASFF)及國際新聞報導，於多種食品陸續驗出EtO，其殘留風險為國際關注之議題，本研究參考歐盟參考實驗室-單一殘留方法(EURL-SRM)之前處理流程(QuEChERS及QuOil)搭配氣相層析串聯質譜儀(GC-MS/MS)，針對EtO及2-CE進行方法開發。經評估後，芝麻、植物膠、食用空膠囊及香辛料為採用QuOil前處理流程，取檢體2 g，以90%乙腈溶液振盪萃取，植物性膠囊則以乙腈溶液振盪萃取，芝麻檢體之萃取時間為30分鐘，植物膠及食用膠囊檢體為2分鐘，辛香料檢體為10分鐘，後經淨化後以氣相層析串聯質譜儀進行分析。冰淇淋基質則採用QuEChERS前處理流程，以乙腈溶液振盪萃取1分鐘後，經淨化後進行分析。因EtO之定性離子對訊號較弱，受基質干擾嚴重，考量歐盟監測結果，陽性檢體均檢出高量2-CE而未檢出EtO，並以轉換係數(0.55)推算EtO之含量，故本研究開發之方法以2-CE為檢測標的，再推算EtO之含量。考量2-CE具微量環境背景值，本檢驗方法之定量極限設定為0.1 mg/kg (相當於環氧乙烷0.055 mg/kg)。確效結果顯示，各類基質於添加0.1 mg/kg及0.2 mg/kg之2-CE，其回收率、重複性及中間精密度皆符合衛生福利部食品藥物管理署(下稱食藥署)公布之食品化學檢驗方法之確效規範。

關鍵詞：環氧乙烷、2-氯乙醇、氣相層析串聯質譜儀

前言

於2020年8月底，歐盟食品與飼料快速警報系統(Rapid Alert System for Food and Feed, RASFF)⁽¹⁾接獲比利時通報，自印度輸出之芝麻檢出高量之環氧乙烷(Ethylene oxide, EtO)，之後歐盟各國也陸續通報各類食品中檢出EtO，截至2022年4月，RASFF共計接獲830則環氧乙

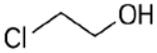
烷檢出通報，品項包含乳化劑、薑、人參、肉桂、芝麻、植物膠、食用空膠囊、冰淇淋、泡麵及其調味包等多種原料及加工品，其殘留風險成為國際關注之議題，故亟需開發檢驗方法供輸入食品邊境查驗及後市場監測使用。

EtO為具甜味之易燃氣體，係為生產聚合物質或介面活性劑之中間產物，常被作為醫療器材之滅菌劑，目前美國⁽²⁾及加拿大⁽³⁾允許

EtO做為燻蒸劑(Fumigant)，使用於辛香料、香草植物、乾燥蔬菜及芝麻等作物中以達到微生物控制之效果。當EtO施用於作物後，以揮發及進一步反應成代謝物為主要的消散路徑，文獻⁽⁴⁾指出反應之代謝物包含乙二醇(Ethylene glycol)、2-氯乙醇(2-Chloroethanol, 2-CE)、2-溴乙醇(2-Bromoethanol)及二氧陸園(Dioxane)等，其中2-CE為主要代謝物。美、加之EtO及2-CE之殘留容許量(Maximum residue level, MRL)分別為7及940 ppm^(2,3)，而我國、歐盟、日本及澳洲目前均未核准使用於作物燻蒸，惟歐盟針對蔬果類、辛香料及乾豆類訂有殘留容許量，其殘留定義為EtO及2-CE合併計，以EtO表示，MRL則依作物類別介於0.02-0.1 ppm間。歐盟參考實驗室曾針對市售20件芝麻檢體進行監測⁽⁴⁾，結果顯示2-CE的檢出量介於未檢出至19.1mg/kg (n.d.-10.5 mg/kg，以EtO表示)，且沒有檢出其他代謝物如二溴乙醇或二氧陸園等，有鑑於實際檢出情況，國際間針對環氧乙烷之殘留定義皆以EtO及2-CE為主。2-CE除為施用EtO後之主要代謝物外，該化合物本身亦為化工原料，主要用於紙業及底片之製造、工業用溶劑及潤滑劑等，我國並未核可作為農藥使用，過去我國曾有非法作為催芽劑使用於葡萄及馬鈴薯中之案例⁽⁵⁾。2-CE與EtO之物化特性如表一。

本研究為參考歐盟參考實驗室-單一殘留方法(EURL-SRM)⁽⁴⁾中推薦之QuEChERS及QuOil前處理流程搭配GC-MS/MS，針對芝麻及高油脂檢體、關華豆膠及刺槐豆膠檢體、食用空膠囊、香辛植物類檢體及冰淇淋檢體等不同基質中EtO及2-CE進行方法開發，QuEChERS為以乙腈為萃取溶劑，再加入鹽類與無水硫酸鎂，藉由鹽析效應使乙腈與水分離，無水硫酸鎂則可去除乙腈萃取液中之水分；在淨化步驟，於萃取液中加入硫酸鎂與固相吸附劑進行淨化，係為適用基質廣泛之前處理流程，因於QuEChERS萃取系統中，檢體係

表一、環氧乙烷及2-氯乙醇之物化性質

中文名稱	環氧乙烷	2-氯乙醇
英文名稱	Ethylene oxide	2-Chloroethanol
CAS no.	75-21-8	107-07-3
分子式	C ₂ H ₄ O	C ₂ H ₃ ClO
分子量	44.05 g/mol	80.52 g/mol
性狀	具甜味之易燃氣體	無色液體
沸點	10.7 °C	129 °C
熔點	-111.3 °C	-63 °C
pKa/logK _{ow}	No dissociation in water/-0.3	14.31/0.14
結構		

於水及乙腈中進行萃取，若分析高油脂含量之檢體時，則會因疏水性作用力使油脂聚集成油滴，使乙腈難以穿透，造成萃取率下降。而QuOil為針對高油脂含量檢體所設計之檢驗方法，與QuEChERS相比，QuOil為使用95或100%乙腈進行萃取，再直接於萃取液中加入無水硫酸鎂與固相吸附劑進行淨化，因萃取系統中水分較少，故油脂可以於乙腈中分散，藉此提升萃取效率。經評估前處理流程及確效試驗後公布「食品中殘留農藥檢驗方法-環氧乙烷之檢驗」⁽⁶⁾檢驗方法，以維護食品安全，確保國人健康。

材料與方法

一、檢體來源

本檢驗方法建立及測試所需檢體係購自台北市超級市場及有機商店，包括芝麻、刺槐豆膠、關華豆膠、辣椒粉、冰淇淋等，均貯存於室溫或冷凍備用，食用植物性膠囊及動物性膠囊為膠囊製造廠商提供，貯存於室溫備用。

二、試藥

(一) 試藥及溶劑

乙腈(液相層析級)購自Merck公司(Darmstadt, Germany); 氯化鈉、檸檬酸鈉、檸檬酸氫二鈉、無水硫酸鎂、Octadecylsilane, end-capped (C18 EC)、Primary secondary amine (PSA)及Graphitized carbon black (GCB)購自Agilent Technologies公司(Santa Clara, CA, USA)。

(二) 標準品

2-氯乙醇(2-Chloroethanol) (純度99.5%)，購自Chem Service Inc. (West Chester, PA, USA); 環氧乙烷(Ethylene Oxide) (純度99.5%)，購自LGC Limited (Teddington, UK)。

(三) 同位素內部標準品

2-氯乙醇-d₄ (2-Chloroethanol-d₄) (純度97.88%)，購自HPC standards GmbH (Borsdorf, Germany)。

三、儀器設備與裝置

(一) 離心機(Allegra 25R Centrifuge, Beckman Coulter, USA)。

(二) 旋渦混合器(Vortex-Genie 2 mixer, Scientific Industries, USA)。

(三) 粉碎均質機(Robot coupe Blixer 3, Robot-Coupe, France)。

(四) 高速分散裝置(GenoGrinder[®], SPEX SamplePrep, USA)。

(五) 去離子水製造機(Milli-Q SP Advantage A10 System, Millipore, USA)。

(六) 氣相層析串聯質譜儀(Agilent Intuvo 9000 / 7000D, Agilent Technologies, USA)。

四、試劑之調製

取乙腈450 mL，加去離子水50 mL，混合均勻，使成90%乙腈溶液。

五、內部標準溶液之調製

取2-氯乙醇-d₄同位素內部標準品約10 mg，精確稱定，以乙腈溶解並定容至10 mL，作為內部標準原液，冷凍避光貯存；臨用時取適量標準原液，以乙腈稀釋至5及50 µg/mL，供作內部標準溶液。

六、標準溶液之配製

取環氧乙烷及2-氯乙醇對照用標準品約10 mg，精確稱定，以乙腈溶解並定容至10 mL，作為標準原液，冷凍避光貯存；臨用時取適量標準原液，以乙腈稀釋至1 µg/mL，供作標準溶液。

七、氣相層析串聯質譜儀測定條件

(一) 氣相層析儀

層析管柱及升溫梯度如表二。

(二) 串聯質譜儀

離子源採電子游離(Electron ionization, EI)，搭配多重反應偵測模式(Multiple reaction monitoring, MRM)進行偵測。質譜儀分析參數及MRM偵測離子對如表三。

表二、氣相層析儀之分析條件

Parameter	Condition			
GC column	DB-624 UI, 60 m × 0.25 mm × 1.4 µm			
Flow gas	Helium			
Gradient program	Rate (°C/min)	Value (°C)	Hold time (min)	
	Initial	-	40	5
	Ramp	30	240	9
Flow rate	1 mL/min			
Injection volume	1 µL			
Injector temperature	220°C			
Inject mode	split 1: 3			
Ionization temperature	230°C			
Ionization mode	EI, 70 eV			

表三、環氧乙烷及2-氯乙醇以氣相層析串聯質譜儀分析之MRM參數

分析物		離子化模式	離子對	碰撞能量(eV)
英文名稱	中文名稱		前驅離子(m/z)>產物離子(m/z)	
Ethylene oxide	環氧乙烷	EI	44 > 29*	5
			44 > 42	10
2-Chloroethanol	2-氯乙醇	EI	80 > 44*	0
			80 > 31	4
2-Chloroethanol-d ₄	2-氯乙醇-d ₄	EI	84 > 33*	5

*定量離子對

八、標準曲線之製作

精確量取1 µg/mL標準溶液10-200 mL、5 µg/mL內部標準溶液10 µL及適量乙腈，使體積為1 mL，混合均勻，分別注入氣相層析串聯質譜儀中，依表二之條件進行氣相層析串聯質譜分析。就2-氯乙醇與內部標準品之波峰面積比，與對應之2-氯乙醇濃度，製作0.01-0.2 µg/mL之標準曲線。

九、基質效應評估

基質效應評估方式以標準曲線之斜率與基質匹配檢量線之斜率來計算，公式如下：

基質效應(%) = (基質匹配檢量線之斜率-標準曲線之斜率)/標準曲線之斜率 × 100%。

十、添加回收及重複性試驗

取空白檢體精確稱定，分別加入適量標準溶液，使檢體內2-氯乙醇含量為0.1 µg/g及0.2 µg/g。靜置30分鐘，依所建立之方法⁽⁶⁾進行5重複回收試驗，同時作空白試驗，計算5重複試驗間之平均回收率及變異係數(coefficient of variation, CV)。中間精密度為取同日及異日進行之5重複回收試驗計算得之，添加濃度之回收率及變異係數參考食藥署食品化學檢驗方法之確效規範⁽⁷⁾，以評估本方法之準確性及重複性是否符合規範。

結果與討論

一、測試樣品之選擇

考量國際相關輿情及消費者食用風險，本研究將測試基質分為高油脂檢體、植物膠、食用空膠囊、香辛植物類檢體及冰淇淋檢體，分別選擇芝麻、關華豆膠及刺槐豆膠檢體、動物性及植物性空膠囊、辣椒粉、香草冰淇淋等作為代表性基質。

二、質譜儀之最適分析條件

本研究利用電子游離(Electron ionization, EI)配合MRM模式偵測。由直接進樣方式將待測物注入質譜儀中以氮氣進行碰撞，使待測分子碎裂，自前驅離子所形成之碎片中，挑選2個訊號較強之產物離子作為MRM偵測離子。選出質譜片段後，進一步將對照用標準品經GC-MS/MS分析，以訊號較強之產物離子為定量離子對，以訊號次高之產物離子為定性離子對，相關MRM參數整理於表三。

本研究取空白芝麻基質檢液，分別加入EtO及2-CE標準品溶液，使其檢液濃度為10~200 ng/mL，分別以氣相層析串聯質譜儀進行分析。結果如表四，EtO濃度於50 ng/mL以下時，定性離子對之訊噪比(S/N ratio)小於3，推測EtO之定性離子對訊號較弱，於基質存在下，訊號受基質干擾嚴重，而2-CE之分析結果中，每一添加濃度點之定性離子對之訊噪比

表四、以氣相層析串聯質譜儀分析芝麻中環氧乙烷及2-氯乙醇之敏感度

添加濃度 (ng/mL)	EtO		2-CE	
	定量離子 對之S/N	定性離子 對之S/N	定量離子 對之S/N	定性離子 對之S/N
10	32.56	不成峰	32.56	21.93
20	18.45	2.29	43.10	39.99
25	16.74	2.31	73.34	86.50
50	48.33	2.40	64.50	139.96
100	96.31	3.93	367.25	269.05
200	145.12	6.50	547.96	1232.18

註: S/N ratio採用peak to peak 模式

(S/N ratio)皆大於3，符合食品化學檢驗方法之確效規範⁽⁷⁾之要求，評估結果顯示EtO敏感度不佳，難以符合現行歐盟MRL規範，且於歐盟參考實驗室-單一殘留方法(EURL-SRM)⁽⁴⁾之監測結果中，陽性檢體均為檢出高量2-CE而未檢出EtO，該文獻⁽⁴⁾並指出產品之生產、加工、保存及運送過程中，皆有可能受環境中2-氯乙醇污染，部分芝麻檢體中存在濃度低於0.1 mg/kg之2-氯乙醇，研判應非施用環氧乙烷所致，故本研究之目標分析物以2-CE為主，又因2-CE具微量環境背景值，故參考該文獻將本檢驗方法之LOQ設定為0.1 mg/kg，以利區分環境背景值。故本研究後續以環氧乙烷其代謝物2-氯乙醇為檢驗標的，結果以環氧乙烷計。

三、檢體前處理流程之建立

(一)高油脂檢體

本研究選擇芝麻做為油脂含量較高檢體之代表，比較歐盟參考實驗室-單一殘留方法(EURL-SRM)⁽⁴⁾所提之QuEChERS及QuOil前處理流程，結果顯示以QuEChERS前處理流程，添加0.1 mg/kg 2-CE之回收率為87.2%；以QuOil前處理流程，2-CE回收率為98.2%。另參考歐盟後續公開之EUPT-SRM 16能力試驗初步報

告⁽⁸⁾，該文獻指出若萃取溶劑中無添加水會使檢體無法充分浸潤(soaking)，導致低估實際檢體中2-CE之含量，故使用含有水之90%乙腈溶劑作為萃取劑，並進行萃取時間之評估，結果顯示萃取時間為30分鐘最佳(圖一、(A))。針對高油脂檢體最適前處理流程如圖二。

(二)植物膠

比較QuEChERS及QuOil前處理流程，並修改淨化粉劑成分為僅含PSA及無水硫酸鎂。實驗過程中發現於QuEChERS流程中，植物膠加入預冷去離子水後會導致凝膠，進而影響萃取效率，故採用QuOil前處理流程。另以有檢出2-CE之刺槐豆膠檢體，以QuOil前處理流程，探討不同萃取時間對於2-CE之影響，結果顯示萃取2、5、10、20及30分鐘之2-CE波峰面積差異不大，故植物膠檢體之萃取時間為2分鐘(圖一、(B))。植物膠檢體最適前處理流程如圖二。

(三)食用空膠囊

食用空膠囊依原料來源可分為動物性及植物性，由於二者原料特性不同，故分別進行探討。在空膠囊檢體取樣前，需先經粉碎均質，為探討有無使用乾冰粉碎均質對結果的影響，採用有檢出2-CE之食用空膠囊檢體進行比較，結果發現未使用乾冰之組別中，動物性膠囊於研磨過程會因熱而形成膠狀物，附著於均質機上，且進一步分析之結果顯示，植物性空膠囊及動物性空膠囊之2-CE波峰面積均較使用乾冰者低，推測研磨過程產熱亦會造成部分2-CE流失，故食用空膠囊在粉碎均質的過程中需使用乾冰。植物性空膠囊之主原料為羥丙基甲基纖維素(hydroxypropyl methylcellulose, HPMC)，特性為易溶於冷水中，形成膠體溶液，若使用90%乙腈溶劑作為萃取劑，檢液黏稠且混濁無法進行

過濾，經評估後使用乙腈溶劑搭配QuOil前處理流程為最佳。動物性空膠囊之主原料為明膠(Gelatin)，特性為於熱水中會形成不規則膠狀物，在冷水中則不易溶解，經評估後使用90%乙腈溶劑搭配QuOil前處理流程為最佳(圖二)。

(四) 辛香料

本研究以有檢出2-CE之泡麵調味粉包檢體比較QuEChERS及QuOil前處理流程，並考量泡麵調味粉包含有辣椒等含色素量較高之辛香料，故調整淨化粉劑成分為含PSA、無水硫酸鎂及GCB，實驗結果顯示，使用QuEChERS前處理流程及QuOil前處理流程之結果差異不大，故於成本與效益之權衡下，選擇QuOil前處理流程。後續以調味粉包檢體以QuOil前處理流程，探討不同萃取時間對於2-CE之影響，結果顯示萃取時間於超過15分鐘後，2-CE

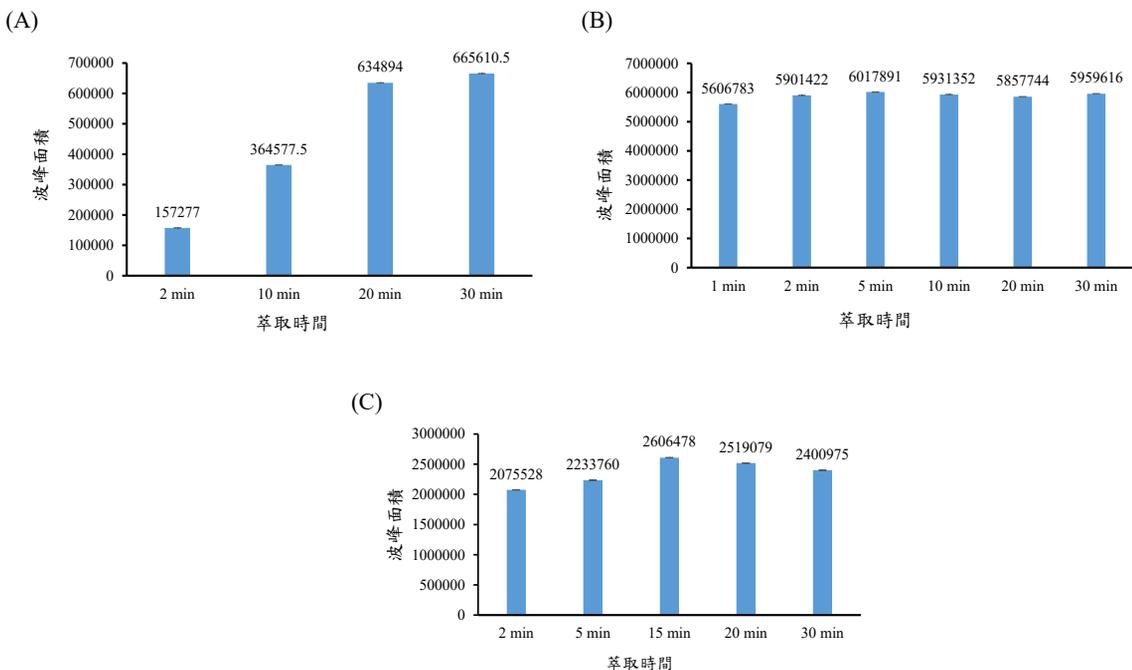
波峰面積隨萃取時間之增加而減少，考量時間成本及萃取效益後，針對辛香料檢體之萃取時間設定為10分鐘(圖一、(C))，整體前處理流程為圖二。

(五) 冰淇淋

冰淇淋基質係以鮮奶油或奶油等乳製品為原料，並加入調味成分混合製成，市售冰淇淋之含量最多為水、乳脂及牛奶，其次為調味料及乳化劑等，故本研究選擇採用QuEChERS前處理流程搭配含有C18之淨化粉劑，以去除基質中水分及脂肪，減少對於儀器之損害及干擾(圖二)。

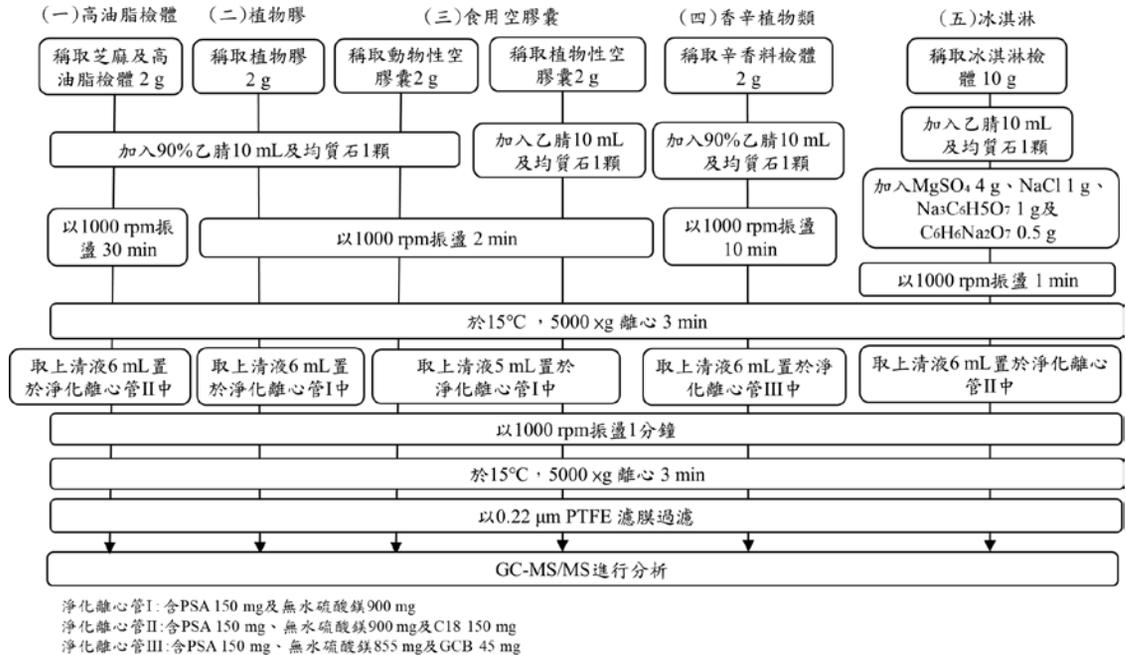
四、基質效應評估

本研究利用標準曲線之斜率與基質匹配檢量線之斜率來評估基質效應之程度。實驗結果顯示生黑芝麻之基質效應為-12.85%、生白芝麻為8.51%、熟黑芝麻為9.42%、熟



圖一、(A)芝麻檢體、(B) 刺槐豆膠及(C)泡麵調味粉包檢體中2-氯乙醇於不同萃取時間所得之波峰面積

食品中農藥環氧乙烷之檢驗方法建立



圖二、各類基質之前處理流程

白芝麻為8.94%、關華豆膠為-14.51%、刺槐豆膠為-7.48%、辣椒粉為1.35%及香草冰淇淋為3.12%，各類基質之基質效應落於-14.51~9.42%之間(表五)。依歐盟文獻⁽⁹⁾指出基質效應在-20~20%間視為不明顯，推測是樣品在離子化過程之變異性所造成。

表五、2-氯乙醇於各類基質之基質效應

基質	基質效應(%)
生黑芝麻	-12.85
生白芝麻	8.51
熟黑芝麻	9.42
熟白芝麻	8.94
關華豆膠	-14.51
刺槐豆膠	-7.48
辣椒粉	1.35
香草冰淇淋	3.12

五、確效試驗

於確效試驗中，本研究添加0.1及0.2 mg/kg之2-CE於檢體中，並以建立之流程進行確效試驗，結果顯示，於添加0.1 mg/kg 2-CE中，芝麻、關華豆膠、刺槐豆膠、辣椒粉、植物性膠囊、動物性膠囊及香草冰淇淋之平均回收率分別為88.4、103.7、96.3、118.4、100.2、109.1及107.0%，於添加0.2 mg/kg 2-CE中，上述基質之平均回收率分別為82.2、107.8、104.0、105.8、105.6、95.1及104.7%，各添加濃度重複性及中間精密度皆小於20%(表六)，結果均符合「食品化學檢驗方法之確效規範」⁽⁷⁾。

六、適用性基質查證試驗

為因應國際上多種加工品皆檢驗出環氧乙烷殘留，故本研究針對泡麵相關產品(如麵體、調味粉包、油包等)、芝麻相關加工品(如

表六、2-氯乙醇於各類基質之回收率、變異係數及定量極限

基質	Intra-day precision ^a				Inter-day precision ^b
	0.1 mg/kg		0.2 mg/kg		0.2 mg/kg
	平均回收率(%)	重複性(%)	平均回收率(%)	重複性(%)	中間精密度(%)
芝麻	88.4	9.7	82.2	9.9	10.3
關華豆膠	103.7	13.7	107.8	6.0	8.6
刺槐豆膠	96.3	12.7	104.0	13.0	8.2
辣椒粉	118.4	13.4	105.8	2.7	11.5
植物性膠囊	100.2	3.7	105.6	3.4	5.1
動物性膠囊	109.1	2.2	95.1	5.5	7.4
香草冰淇淋	107.0	2.3	104.7	3.0	8.7

^an=5^bn=10

表七、加工食品之方法查證結果

基質	前處理方式	2-CE ^a		
		添加濃度	平均回收率 (%)	RPD (%)
麵包預拌粉			101.7	12.5
芝麻醬			91.4	8.2
芝麻油			103.1	19
泡麵麵體-1	高油脂	0.2 mg/kg	88.3	7.8
泡麵麵體-2			108.4	22.3
泡麵麵體-3			95.7	1.7
泡麵調味油包-1			102.6	7.7
泡麵調味油包-2			103.3	19.9
泡麵調味粉包-1	香辛植物類	0.2 mg/kg	117.3	7.8
泡麵調味粉包-2			116.3	17.2
巧克力冰淇淋	冰淇淋	0.1 mg/kg	106.7	16.7
抹茶冰淇淋			103.6	12.2

^an = 2

芝麻油、芝麻醬等)、烘焙原料及冰淇淋進行方法查證試驗。麵包預拌粉、芝麻醬、芝麻油、泡麵麵體及其油包為含油脂量較高之加工產品，故以圖二之高油脂檢體前處理流程進行試驗，泡麵調味粉包為含色素之香辛植物類檢體，故以圖二之香辛植物類前處理方式進行試驗，巧克力及抹茶冰淇淋為以圖二之冰淇淋前處理流程進行試驗，結果如表七，其中4件加

工品之RPD (%)超過15%外，其餘加工品之添加回收結果符合「食品化學檢驗方法之確效規範」⁽⁷⁾，推測為加工品基質複雜、不均勻等因素，而造成穩定性不佳之情形發生。本方法已公開於食藥署官網⁽⁶⁾，供外界參考，應用於例行性檢驗工作，加強邊境及後市場監測，保障消費者健康。

參考文獻

1. European Commission. 2022. Rapid Alert System for Food and Feed. [https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/screen/search]
2. Code of Federal Regulations. 2022. [https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-E/part-180/subpart-C/section-180.151]
3. Health Canada. 2022. Maximum Residue Limits for Pesticides. [http://oasdmz01.hc-sc.gc.ca/mrl-lrm/index-eng.php]
4. EU Reference Laboratory Requiring Single Residue Methods. 2020. Analysis of ethylene oxide and its metabolite 2-chloroethanol by the QuOil or the QuEChERS method and GC-MS/MS (Version 1.1). [https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?LabID=200&CntID=1164&Theme_ID=1&Pdf=False&Lang=EN].
5. 行政院農業委員會農業知識入口網。2017。葡萄催芽劑2-氯乙醇中毒與處理。[https://kmweb.coa.gov.tw/theme_data.php?theme=news&sub_theme=variety&id=54582]。
6. 衛生福利部食品藥物管理署。2022。食品中殘留農藥檢驗方法－環氧乙烷之檢驗(TFDAP0022.03)。[http://www.fda.gov.tw/tc/includes/GetFile.ashx?id=f637828461780647681&type=2&cid=40116]。
7. 衛生福利部食品藥物管理署。2021。食品化學檢驗方法之確效規範。110年11月01日修正。[http://www.fda.gov.tw/tc/includes/GetFile.ashx?id=f637713826789525112&type=2&cid=38868]。
8. EU Reference Laboratory Requiring Single Residue Methods. 2021. EU proficiency test. Preliminary report. Test item: Hulled Sesame Seeds (Milled). [https://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/srm/SRM16_PreliminaryReport.pdf].
9. EU Science Hub - European Commission. 2021. Guidance document on pesticide analytical methods for risk assessment and post-approval control and monitoring purposes[https://ec.europa.eu/food/system/files/2021-02/pesticides_mrl_guidelines_2020-12830.pdf].

Development of a GC-MS/MS Method for the Determination of Ethylene Oxide Residues in Foods

SHU-WEI LIN, TSAI-YING JIE, CHIAO-YU YU, SHU-HAN YANG,
I-CHEN LAI, YU-TING LIU, YU-CHING HUNG, GUAN-JHIH PENG,
NU-CHING LIN, YA-MIN KAO, SU-HSIANG TSENG
AND DER-YUAN WANG

Division of Research and Analysis, TFDA

Abstract

Ethylene oxide (EtO) is a chemical intermediate in the manufacture of polymer substances or surfactants. It is mainly used for the sterilization of medical equipment, also in the United States and Canada, EtO has long been used as a food fumigant for dry food products, such as herbs, spices, nuts and oily seeds, while this usage is not allowed in Taiwan, EU, Japan and Australia. As EtO is applied to agricultural products, it will rapidly react with chloride or chloride ions from the environment to yield 2-chloroethanol (2-CE). Many countries do not have explicit MRLs for EtO, e.g. Taiwan, Japan, EU and Australia. Since late 2020, “EtO crisis” has been reported in the news or published in the RASFF portal, and there were various foods detected with the unauthorized substance, ethylene oxide (EtO), such as sesame, gum, chili powder and instant noodles. This residual risk is a concern to public health. This study refers to the analytical methods of the European Union Reference Laboratory (EURL) to evaluate EtO and 2-CE in the matrices of oilseeds, gum, spices, ice cream, gelatin and HPMC empty capsules. Ice cream was extracted by a QuEChERS method, other matrices were extracted by QuOil. For HPMC empty capsules, we used acetonitrile as the extraction solvent. In other matrices, we used 90% acetonitrile as the extraction solvent, and then added extraction aids to extract 2-CE by a mechanical shaker for 30 minutes in the case of intact oily seeds, 10 minutes in the case of spices, and 2 minutes in the case of gum and empty capsules. The extracts were centrifuged for 3 minutes at 5000 ×g, 15°C, then the supernatants subjected to a dispersive SPE to clean up, and analyzed 2-CE by a GC-MS/MS (gas chromatography/tandem mass spectrometer). The results showed that the qualitative ion of EtO is too weak. In real samples, EtO quickly disappears in food through evaporation or reactions, so the exposure of consumers to EtO-related residues through food consumption will be mainly 2-CE. Therefore, this method is to determine the amount of 2-CE expressed as EtO. Considering that 2-CE has a trace environmental background value, the limit of quantification (LOQ) of 2-CE in this study was 0.1 mg/kg (0.055 mg/kg as EtO). All the validation results at the levels of 0.1 and 0.2 mg/kg of 2-CE spiked into various matrices met the requirements of the Validation Guideline of the Food Chemical Testing Method published by the TFDA.

Key words: ethylene oxide, 2-chloroethanol, GC-MS/MS