

气相色谱-质谱法测定食品接触材料表面印刷油墨中的光引发剂

韩伟¹, 于艳军¹, 李宁涛¹, 王利兵^{2*}

(1. 天津出入境检验检疫局工业产品安全技术中心, 天津 300042;

2. 湖南出入境检验检疫局技术中心, 食品安全科学技术湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410004)

摘要: 建立了食品接触材料表面印刷油墨中光引发剂 (PIs) 二苯甲酮 (BP)、4-甲基二苯甲酮 (MBP)、对二甲氨基苯甲酸乙酯 (EDAB)、*N,N*-二甲氨基苯甲酸异辛酯 (EHDAB) 和 1-羟基环己基苯基甲酮 (Irgacure 184) 的气相色谱-质谱 (GC-MS) 分析方法。样品以乙酸乙酯为萃取溶剂进行索氏提取, 萃取溶液经净化分离和富集以后, 以 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷为固定相 (DB-5MS), 采用选择离子扫描 (SIM) 方式对上述 5 种 PIs 进行了定性和定量分析。5 种 PIs 在 5.0 ~ 200.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内的线性关系良好 ($R^2 > 0.9995$)。在 2 种浓度的添加水平下, 回收率为 66.7% ~ 89.4%。相对标准偏差 $< 10\%$ 。方法的定量限为 0.0017 ~ 0.0036 mg/dm^2 。该方法的样品前处理过程简单, 易操作, 适用于常规进出口食品接触材料表面印刷油墨中 PIs 的快速检测。

关键词: 气相色谱-质谱; 光引发剂; 印刷油墨; 食品接触材料

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-8713(2011)05-0417-05

Determination of photoinitiators in printing inks used in food contact materials

HAN Wei¹, YU Yanjun¹, LI Ningtao¹, WANG Libing^{2*}

(1. Technical Center for Safety of Industrial Products, Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300042, China; 2. Technical Center for Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Hunan

Key Laboratory of Food Safety Science & Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: A new analytical method based on gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) techniques was developed for the determination of five photoinitiators (PIs), benzophenone (BP), 4-methylbenzophenone (MBP), ethyl-4-dimethylaminobenzoate (EDAB), 2-ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoate (EHDAB) and 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone (Irgacure 184), in the printing inks used in food contact materials. The test solutions were extracted from selected food contact materials using Soxhlet extractor with ethyl acetate as the extraction solvent. By adding 50 and 200 $\mu\text{g/L}$ of a standard mixture of photoinitiators into the extracts of the blank packaging materials, the recoveries obtained were in the range of 66.7% - 89.4%. The repeatability of the method was assessed by determining the contents of the photoinitiators in five types of food contact materials, and the results were lower than 10%. The instrumental detection limits (IDLs) and method quantification limits (MQLs) were in the range of 2.9 - 6.0 $\mu\text{g/L}$ and 0.0017 - 0.0036 mg/dm^2 , respectively. The method was applied in the analysis of about twenty real samples (yogurt carton, milk carton, fruit juice carton and plastic bags samples). The most significant pollutants were BP and MBP. The concentrations of Irgacure 184, EDAB and EHDAB found in three individual samples were 0.84 mg/dm^2 , 0.2 mg/dm^2 and 1.2 mg/dm^2 , respectively. The work proposed a new method to analyze the migration level of initiators from the inks.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); photoinitiators; printing ink; food contact materials

* 通讯联系人: 王利兵, 博士, 研究员, 从事危险品及包装安全检验技术研究。E-mail: wanglb@hnciq.gov.cn.

收稿日期: 2010-12-17

在人们日益注重食品安全理念的推动下,光固化油墨以其无溶剂残留、毒性低和无环境污染的特点逐渐取代了传统挥发性溶剂型油墨在食品接触材料表面的应用^[1]。然而,2005年11月发生在意大利、法国、西班牙和葡萄牙的雀巢婴儿配方奶召回事件却警示消费者光固化油墨并非没有安全隐患^[2]。导致此次召回事件的罪魁祸首即为配方奶纸盒表面印刷油墨中的光引发剂 2-异丙基硫杂蒽酮(ITX)和 *N,N*-二甲氨基苯甲酸异辛酯(EHDAB)。尽管后来由欧洲食品安全局(ESFA)提供的毒理学评估报告表明 ITX 和 EHDAB 不具有遗传毒性和生殖毒性^[3],但由于其高度亲脂性,细胞长时间低含量接触 ITX 和 EHDAB 会引发细胞膜的破裂,最终导致细胞某些功能的丧失^[4]。

除 ITX 和 EHDAB 外,二苯甲酮(BP)和 4-甲基二苯甲酮(MBP)也是两种较为常用的 PIs,这两种 PIs 在聚氨酯和聚烯烃类油墨中应用较为广泛^[5]。然而,由 Rhodes 等^[6]完成的毒理学试验结果表明,BP 和 MBP 对试验动物不仅具有致癌作用,而且还有皮肤接触毒性和生殖毒性。因此欧盟委员会食物链和动物健康常务委员会(SCFCAH)于 2009 年 5 月规定食品包装印刷油墨中 BP 和 MBP 的总迁移量不得高于 0.6 mg/kg^[7]。

目前,印刷油墨中 PIs 的检测主要有气相色谱法(GC)和液相色谱法(LC),且检测对象多为液态食品基质中的 ITX^[8-12]。近年来,多种 PIs 的同时检测技术也有报道,如利用 LC-二极管阵列检测器(DAD)和 LC-质谱(MS)对液态食品及其包装纸盒表面印刷油墨中 PIs 的检测^[12,13];采用 GC-MS 和 LC-MS/MS 对液体食品和纸质包装盒表面印刷油墨中 PIs 的迁移研究等^[14]。2009 年,国内上海海洋大学的生茂强等^[15]对液体饮料中 ITX 和 EHDAB 的残留建立了 LC-MS/MS 检测方法,该方法的定量限为 0.1 μg/kg。

针对欧盟对食品接触材料印刷油墨中 PIs 的迁移限量要求,本研究采用 GC-MS 对 20 余种食品接触材料(包括纸质和塑料包装等)中的 5 种 PIs(见图 1)含量进行了测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

标准溶液和试样溶液中目标组分的分离在 Perkin Elmer Clarus 600 GC 上完成,组分的定性和定量采用 Perkin Elmer Clarus 600C 型 MS 检测器完成,数据采集和处理经 Turbo Mass (5.4.0.1569

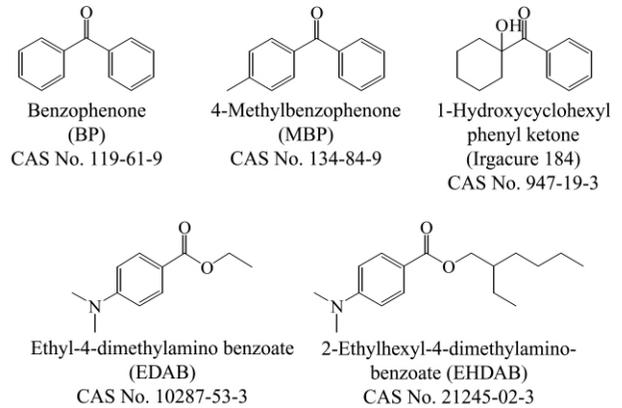


图 1 5 种 PIs 的分子结构
Fig. 1 Chemical structures of five PIs

版本)软件包完成;旋转蒸发仪(BUCHI, Rotavapor R-215, 瑞士);氮吹仪(Organomation Associates, N-EVAP 112, 美国)和索氏提取器。

分析用标准品 BP(纯度为 99.0%) 和 EHDAB(纯度为 98.0%) 购自 J&K Chemical 公司, MBP(纯度为 97.0%) 和 EDAB(纯度 > 99.0%) 购自 Acros 公司, Irgacure 184(纯度 > 98.0%) 购自东京化成工业株式会社。甲醇(HPLC 级) 购自 Merck 公司, 正己烷(HPLC 级) 和乙酸乙酯(HPLC 级) 购自 DIK-MA 公司, 二氯甲烷(HPLC 级) 购自天津赛孚世纪科技发展有限公司。实验用水取自 MilliPore Elix 5 纯水仪系统。

实验样品取自天津地区食品包装生产企业, 抽检样品为在表面印刷有油墨的单层塑料包装、复合塑料包装、纸塑复合包装及纸质包装材料。样品在溶剂萃取前先在恒温恒湿环境中放置 24 h 以上。

分别称取 0.01 g 的上述 5 种标准品, 用少量甲醇溶解后转移至 100 mL 容量瓶中, 用甲醇定容。分别移取上述 5 种溶液 1 mL 转移至同一个 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容。该混合标准母液的质量浓度为 10 mg/L。根据需要, 取不同体积的混合标准母液用甲醇配制不同浓度的混合标准溶液。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

塑料和纸塑复合类的样品在萃取之前先用清水将塑料层表面清洗干净, 晾干; 裁取 120 cm² 大小的试样, 将其裁剪成约 1 cm² 大小的碎片。用细纱布将碎片捆扎以后置于索氏萃取器中, 按 2 mL/cm² 的比例在平底烧瓶中加入萃取溶剂。打开加热装置萃取 2 ~ 10 h。萃取完毕后, 将萃取液置于旋转蒸发仪上蒸发至干, 然后加入约 10 mL 的甲醇并利用超声波辅助溶解萃取残渣, 将甲醇溶液用氮吹仪浓缩

至近干,再加入 2 mL 甲醇溶解。吸取 1.5 mL 甲醇溶液经 0.2 μm 亲水性聚丙烯滤膜过滤,滤液收集于样品瓶中,供 GC-MS 分析。

1.2.2 GC-MS 条件

GC 条件:色谱柱为 5% 苯基-95% 甲基聚硅氧烷 (DB-5MS) 固定相柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.50 μm)。柱温升温程序:初始温度 120 $^{\circ}\text{C}$,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$;再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$,

保持 8 min。进样口温度为 220 $^{\circ}\text{C}$;进样分流比为 1:5;进样量为 2 μL 。

MS 条件:离子源为电子轰击电离源 (EI);源温度为 200 $^{\circ}\text{C}$;电离能量为 70 eV;扫描方式为选择离子扫描 (SIM);离子传输管温度为 280 $^{\circ}\text{C}$;扫描初始设置溶剂延迟,延迟时间为 4 min。在此条件下 5 种 PIs 的定性离子、定量离子对以及色谱保留时间参数如表 1 所示。

表 1 选择离子扫描模式下 5 种 PIs 的质谱参数
Table 1 MS parameters of five PIs in SIM mode

Photoinitiator	Retention time/min	Qualitative ion (m/z) (Relative abundance/%)	Quantitative ion (m/z)
BP	7.78	105(100), 77(70), 182(44)	105, 77
Irgacure 184	8.44	99(100), 105(76), 77(73), 81(73)	99, 105
EDAB	8.54	148(100), 193(60), 164(47)	148, 193
MBP	9.11	119(100), 196(40), 77(32), 91(31)	119, 196
EHDAB	13.77	165(100), 148(46), 277(15)	165, 277

2 结果与讨论

2.1 GC-MS 条件的优化

利用 GC-MS 自动进样器进样分析,混合标准溶液经色谱柱分离后,由 MS 进行定性。质谱扫描先采用全扫描方式对 5 种目标化合物进行定性。经 MS 辨识后 5 种 PIs 采用如表 1 所示的定性离子进行选择离子扫描。在优化的质谱条件下,5 种 PIs 的总离子流色谱图 (TIC) 如图 2 所示。从图 2 中可看出 5 种 PIs 的峰形尖锐,且分离度较好。

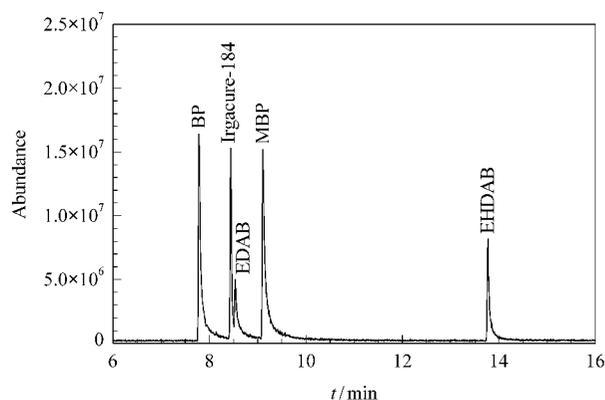


图 2 5 种光引发剂混合标准溶液 (1 mg/L) 的总离子流色谱图
Fig. 2 Total ion current chromatogram (TIC) of the mixed standard solution of five PIs (1 mg/L)

2.2 萃取溶剂的选择

对样品进行处理前,分别以甲醇、正己烷、乙酸乙酯和二氯甲烷对 5 种 PIs 标准品进行了溶解度试验,发现 5 种 PIs 均能在上述 4 种溶剂中溶解,随后利用这 4 种溶剂对液体牛奶盒试样进行了索氏提取。提取之前,在阴性样品表面均匀喷洒一定含量

的混合标准溶液,待溶剂挥发干以后,按照 1.2.1 节所述的方法对样品进行处理,索氏提取时间为 2 h。通过比较仪器检测结果与原始 PIs 的添加量,发现乙酸乙酯和二氯甲烷的提取效果较好 (见图 3)。综合考虑环境友好性和回收率因素,本实验采用乙酸乙酯为萃取溶剂进行目标化合物的提取。

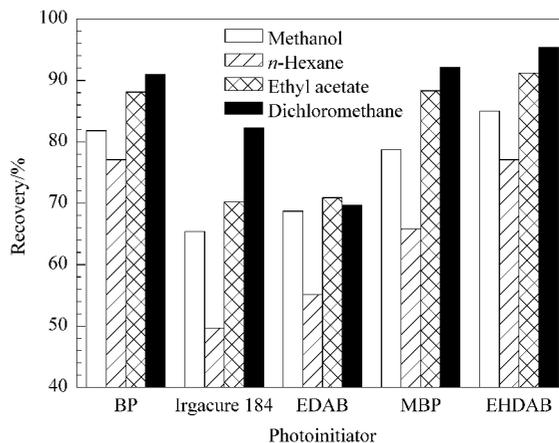


图 3 不同萃取溶剂对 5 种 PIs 回收率的影响 (萃取时间 2 h)
Fig. 3 Effects of different solvents on the recoveries of five PIs with a 2 h extraction

2.3 萃取时间的选择

萃取溶剂确定后,考察了萃取时间对 PIs 提取效率的影响,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,除 EDAB 外,2 h 的萃取能够将印刷油墨中绝大部分的目标化合物提取出来,萃取效率最低的 EDAB 的回收率为 35.7%。随着萃取时间的延长,EDAB 在 4 h 时的回收率达到 60.1%,而其他 4 种 PIs 的回收率仅有少许提高;达到 8 h 后,5 种 PIs 的回收率均能达到 70% 以上。兼顾萃取效率和回收率,本

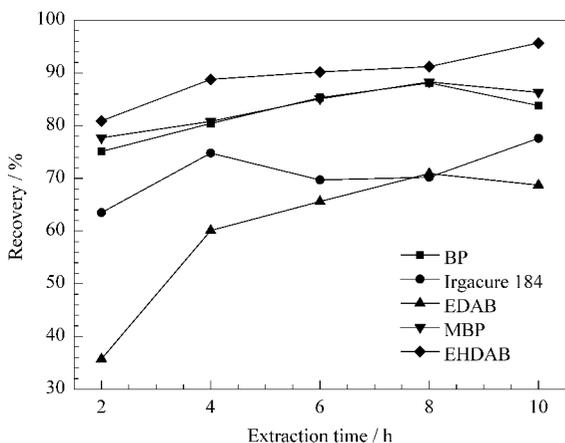


图 4 萃取时间对 5 种 PIs 回收率的影响 (萃取溶剂: 乙酸乙酯)
Fig. 4 Effects of extraction time on the recoveries of five PIs with ethyl acetate as the extraction solvent

试验确定实际样品的萃取时间为 8 h。

2.4 方法的线性关系和定量限

以 5 份相同的液体牛奶纸盒为例,经索氏提取后,在提取液中分别加入体积不等的混合标准溶液,使其质量浓度分别为 0、5.0、20.0、50 和 200.0 $\mu\text{g/L}$,对加入标准系列溶液的提取液进行 GC-MS 分析,以目标物选择离子的峰面积(y)为纵坐标、以其质量浓度(x , $\mu\text{g/L}$)为横坐标做标准曲线。5 种 PIs 的线性回归方程、相关系数、仪器检出限(IDL,按 3 倍空白样品 20 次测定值的标准偏差计算)和方法定量限(MQL,逐级稀释基质混合标准溶液并按信噪比(S/N) ≥ 3 计算)见表 2。

表 2 5 种 PIs 的线性方程、相关系数、仪器检出限 (IDL) 和方法定量限 (MQL)

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, instrumental detection limits (IDL), method detection limits (MQL) of the five PIs by GC-MS

Photoinitiator	Linear equation	R^2	IDL/ (mg/L)	MQL/ (mg/dm^2)
BP	$y = 7340.29x - 21457.94$	0.9995	0.0029	0.0017
Irgacure 184	$y = 4610.02x - 17401.07$	0.9998	0.0038	0.0023
EDAB	$y = 5720.76x - 21804.34$	0.9997	0.0038	0.0023
MBP	$y = 7353.66x - 25575.84$	0.9996	0.0035	0.0021
EHDAB	$y = 1300.81x - 7772.65$	0.9998	0.0060	0.0036

y : peak area; x : mass concentration, $\mu\text{g/L}$.

2.5 方法的回收率和精密度

在一份空白的包装材料萃取液中添加适量的混合标准溶液,使得空白试样中 5 种 PIs 的质量浓度分别为 50 和 200 $\mu\text{g/L}$,按照 1.2.1 节所述的方法进行分离、净化和浓缩,利用 GC-MS 对平行的 6 份试样进行测试,结果见表 3。该方法针对 5 种 PIs 的平均回收率为 66.7% ~ 89.4%,相对标准偏差

(RSD) 均小于 10%,说明该方法的技术指标能够满足食品接触材料表面印刷油墨中 PIs 的基本要求,可以作为进出口食品接触材料中 PIs 的快速检测方法加以应用。

表 3 空白样品中 5 种 PIs 的回收率和精密度 ($n=6$)
Table 3 Recoveries and precisions (RSDs) of five PIs spiked in a blank sample ($n=6$)

Photoinitiator	Spiked/($\mu\text{g/L}$)	Recovery / %	RSD / %
BP	50	78.2	2.3
	200	85.5	5.1
Irgacure 184	50	77.3	3.6
	200	88.2	5.7
EDAB	50	66.7	9.1
	200	75.3	8.9
MBP	50	82.3	2.1
	200	89.4	3.1
EHDAB	50	73.1	5.5
	200	77.5	4.7

2.6 实际样品的测定

利用建立的 GC-MS 方法对 2010 年 9 月 ~ 12 月抽检自天津地区食品加工企业的产品进行了表面印刷油墨中 PIs 的检测。对 20 余种塑料、纸质以及纸塑复合食品接触材料的检测结果表明,MBP 在纸塑复合的液态食品包装材料表面的印刷油墨中检出率较高,含量水平为 0.32 ~ 0.56 mg/dm^2 ;而其他 4 种 PIs 在印刷油墨中存在较少,仅在 1 份样品中检出。表 4 列出了 5 个阳性结果的食品接触材料中 PIs 的含量水平。

表 4 天津地区生产企业食品接触材料产品表面印刷油墨中 PIs 的迁移量

Table 4 Concentration levels of PIs in food packaging products manufactured by Tianjin local factories

Sample	Irgacure 184	BP	EDAB	MBP	EHDAB
Yogurt carton 1	-	1.3	-	0.56	-
Yogurt carton 2	-	-	-	-	1.2
Milk carton	0.84	-	-	0.32	-
Fruit juice carton 1	-	0.12	-	-	-
Fruit juice carton 2	-	-	0.2	-	-

-: not detected.

3 结论

建立了检测食品接触材料表面印刷油墨中 5 种光引发剂含量的 GC-MS 方法。该方法操作相对简单,定量限和重复性等指标能够满足作为常规检测方法的要求,为出入境食品接触材料商品中有害物质快速检测提供了一种可靠的分析方法。

参考文献:

[1] Sagarika B, Robin H B. Pharm Dev Technol, 2007, 12(2): 115
[2] The Health and Consumer Protection Directorate-General of

- the European Commission manages the Rapid Alert System for Food and Feed (RASFF). Migration of Isopropylthioxanthone (ITX) from Carton Packaging//Annual Report 2005. [2010-12-01]. http://ec.europa.eu/food/food/rapid-alert/report2005_en.pdf
- [3] Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food on a Request from the Commission Related to 2-Isopropyl thioxanthone (ITX) and 2-Ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoate (EHDAB) in Food Contact Materials. (2005-12). <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/293.pdf>
- [4] Momo F, Fabris S, Stevanato R. *Biophys Chem*, 2007, 127(1/2): 36
- [5] Di Gianni A, Bongiovanni R, Priola A, et al. *Int J Adhes Adhes*, 2004, 24(6): 513
- [6] Rhodes M C, Bucher J R, Peckham J C, et al. *Food Chem Toxicol*, 2007, 45(5): 843
- [7] European Commission Health and Consumers Directorate-General. Standing Committee on the Food Chain and Animal Health, Section Toxicological Safety (Conclusions of the Meeting of 06 March 2009). (2009-03-06). http://ec.europa.eu/food/committees/regulatory/scfeah/toxic/conclusions_060309.pdf
- [8] Morlock G, Schwack W. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 385(3): 586
- [9] Papilloud S, Baudraz D. *Food Addit Contam*, 2002, 19(2): 168
- [10] Benetti C, Angeletti R, Binato G, et al. *Anal Chim Acta*, 2008, 617(1/2): 132
- [11] Rothenbacher T, Baumann M, Fügél D. *Food Addit Contam*, 2007, 24(4): 438
- [12] Sanches-Silva A, Pastorelli S, Cruz J M, et al. *J Dairy Sci*, 2008, 91(3): 900
- [13] Sanches-Silva A, Pastorelli S, Cruz J M, et al. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(8): 2722
- [14] Sagratini G, Caprioli G, Cristalli G, et al. *J Chromatogr A*, 2008, 1194(2): 213
- [15] Sheng M Q, Deng X J, Guo D H, et al. *Journal of Instrumental Analysis* (生茂强, 邓晓军, 郭德华, 等. 分析测试学报), 2009, 28(1): 12