

食品接触涂层中光引发剂迁移量测定方法研究

熊小婷¹, 饶 璞¹, 刘春生², 陈意光¹, 宋梓锋¹,
林 醇¹, 李慧勇¹, 黄晓钢¹, 何国山¹

(1. 广州质量监督检测研究院, 国家包装产品质量检验检测中心(广州), 广州市 NQI-质量安全科技协同创新中心,
广东 广州 511447; 2. 广州市食品检验所, 广东 广州 511410)

摘要: 本研究比较了不同光引发剂在液相色谱-四极杆飞行时间质谱(LC-QTOF MS)和气相色谱-三重四极杆质谱(GC-MS/MS)中的响应灵敏度和稳定性, 并依此建立了食品接触涂层中 12 种光引发剂迁移量的 LC-QTOF MS 测定方法和 11 种光引发剂迁移量的 GC-MS/MS 测定方法。对于 LC-QTOF MS 方法, 采用酸化甲醇稀释样品后上机测试。采用 Hypersil GOLD AQ 色谱柱, 以 0.1% 甲酸水-甲醇为流动相进行梯度洗脱, 电喷雾离子源正离子(ESI⁺), 多反应监测-高分辨(MRM HR)模式监测。方法检出限为 0.002 5~0.01 mg/kg, 回收率为 60.9%~124%, 相对标准偏差(RSD)为 0.9%~11.6%。对于 GC-MS/MS 方法, 采用正己烷萃取样品, 萃取液上机测试。采用 CD-5 色谱柱, MRM 模式监测。方法检出限为 0.000 4~0.002 mg/kg, 回收率为 77.0%~128%, RSD 为 0.4%~8.1%。使用这 2 种方法检测 13 批次食品接触涂层样品的迁移液, 其中在 5 份迁移液中检出光引发剂 TPO 和 2,4-二乙基噻唑酮。本研究建立的方法前处理简单、灵敏度高, 具有较好的准确性和精密度, 适用于食品接触涂层制品中光引发剂的检测。

关键词: 光引发剂; 涂层; 迁移量; 液相色谱-四极杆飞行时间质谱(LC-QTOF MS); 气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)04-0577-10

doi: 10.7538/zpxb.2023.0122

Determination of Migration of Photoinitiators in Food Contact Coating

XIONG Xiao-ting¹, RAO Pu¹, LIU Chun-sheng², CHEN Yi-guang¹, SONG Zi-feng¹,
LIN Chun¹, LI Hui-yong¹, HUANG Xiao-gang¹, HE Guo-shan¹

(1. Collaborative Innovation Center for NQI-Quality Safety of Guangzhou, National Quality Inspection and Testing Center for Packaging Products (Guangzhou), Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 511447, China; 2. Guangzhou Institute for Food Inspection, Guangzhou 511410, China)

Abstract: Photoinitiators have been commercially applied in ultra-violet photocuring ink, varnish, coating, lacquers since 1970s. The significant advantages of efficient, energy-saving and environmental-friendly make them more and more popular in automobile industry, package industry, etc. Photoinitiators can reach foodstuff by vapour or diffusion from the food contact layer of the package. Although UV ink is just printed in the outer surface of the package, the residue photoinitiators can transfer to the inner surface by “set-off” effect. Different photoinitiator has different chemical and physical properties, and shows different response by different testing instrument. In this

study, two methods of liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry (LC-QTOF MS) and gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS) were developed for determination of migration for 23 photoinitiators in food contact coating. The response of the photoinitiators by two methods was compared for method selection. For the LC-QTOF MS method, an Hypersil GOLD AQ C18 column was utilized and 0.1% formic acid water-methanol was used as mobile phase. QTOF MS was performed by electrospray ion source positive ion mode (ESI^+) and multiple reaction monitor high resolution (MRM HR) mode. Simple dilution with acidified methanol was used for migration solution pretreatment and internal standard method was used for quantification. The limits of detection are from 0.002 5 to 0.01 mg/kg. Recoveries range from 60.9% to 124%, and the relative standard deviations (RSDs) are between 0.9% and 11.6%. For GC-MS/MS method, a CD-5 column was used, and the MS/MS was operated under MRM mode. Liquid-liquid extraction with *n*-hexane was used for migration solution pretreatment and internal standard method was also used for quantification. The limits of detection range from 0.000 4 to 0.002 mg/kg. The recoveries range from 77.0% to 128%, with RSDs are between 0.4% and 8.1%. Migration solution of 13 batches of metal coating samples were tested, while 5 of them are positive of photoinitiator TPO or 2,4-diethyl-9H-thioxanthen-9-one, while the maximum detection value of photoinitiator TPO is 0.050 2 mg/kg, the detection values of 2,4-diethyl-9H-thioxanthen-9-one are all less than 0.002 mg/kg. The two methods are easy, sensitive and accuracy, which can determine the migration of photoinitiators in food contact coating.

Key words: photoinitiator; coating; migration; liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (LC-QTOF MS); gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS)

光引发剂又称光固化剂,是一类在紫外光区或可见光区吸收一定波长能量后产生自由基、阳离子等,并引发单体聚合交联固化的化合物。由于光固化反应比热固化反应更节能环保,从20世纪70年代开始,采用含光引发剂的光固化油墨、涂料在印刷、印铁行业得到了推广应用^[1-3]。2020年,中国光引发剂总产量超过4.5万吨,产值超42亿元^[4]。

残留在食品包装产品印刷层的光引发剂可通过堆码扩散等途径污染食品包装产品的食品接触层,进而污染食品,造成食品安全风险。欧盟食品和饲料快速预警系统(RASFF)从2005年开始发布了多起食品中检出光引发剂的事件^[1]。瑞士食品接触材料及制品条例(2013版)中规定了数十种可用于食品接触用油墨的光引发剂及特定迁移限量;美国联邦规章法典(CFR)规定非食品接触面的涂层和油墨中光引发剂需符合间接食品添加剂指引,供应商需提供阻隔确保光引发剂不会迁移到食品中;我国GB 9685—2016^[5]仅列入可在油墨中使用的光引发剂二苯甲酮(特定迁移限量为0.6 mg/kg),未列入可在涂层

中使用的光引发剂。

目前,对油墨、涂层中光引发剂含量的测定主要采用乙酸丁酯、乙腈、甲醇-四氢呋喃等有机溶剂提取稀释,气相色谱-质谱(GC-MS)定性定量分析,检出限可达5 mg/kg^[6-8]。光引发剂迁移量的测定主要采用简单的样品前处理后,液相色谱-三重四极杆质谱(LC-MS/MS)测定,方法检出限可达0.01 mg/kg。有文献报道^[9-10],在实际样品迁移液中检出2-异丙基硫杂蒽酮、光引发剂150、光引发剂307和光引发剂379,检出量为0.05~18 mg/kg。Yovana等^[11]建立了食品接触材料中9种光引发剂和7种芳香族伯胺迁移量的液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱法,检出限为0.5~5 $\mu\text{g/kg}$,并在实际样品的破坏性迁移测试(样品剪碎后再进行迁移实验)中检出二苯甲酮和对二甲氨基苯甲酸异辛酯。Liang等^[12]建立了基于快速制备萃取-气相色谱-串联质谱测定食品接触纸包装中18种光引发剂的方法,检出限在0.060~0.614 mg/kg之间。Li等^[13]建立了人体血浆中22种光引发剂的液相色谱-串联四极杆质谱法,检出限为0.5~4.0 ng/L,并在14份人体

血浆中检测到15种光引发剂, 血浆中光引发剂总含量中位值为746 ng/L。

由于光引发剂种类繁多, 仅通过1种仪器难以同时高灵敏度、高稳定性地分析不同化学结构的光引发剂。本研究拟比较光引发剂在液相色谱-四极杆飞行时间质谱(LC-QTOF MS)和气相色谱-三重四极杆质谱(GC-MS/MS)中的响应灵敏度和稳定性情况, 据此建立食品接触涂层中23种光引发剂迁移量的测定方法, 并应用于实际样品检测。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

Aquity UPLC H-Class Plus 超高效液相色谱仪: 美国 Waters 公司产品; X500B 四极杆飞行时间质谱仪: 美国 SCIEX 公司产品, 配有电喷雾离子源(ESI)、大气压化学离子源(APCI)及 SCIEX OS 集成软件; 7890B-7000D 气相色谱-三重四极杆质谱仪: 美国安捷伦公司产品; Milli-Q IQ7000 超纯水器: 美国 Millipore 公司产品; SECURA225D-1CN、BSA224S 分析天平: 德国 Sartorius 公司产品。

1.2 材料与试剂

HC-C18 固相萃取小柱(1 g/6 mL): 上海安谱实验科技公司产品; HLB 固相萃取小柱(200 mg/6 mL): 岛津(上海)实验器材有限公司产品。

4,4'-双(二乙氨基)二苯酮、4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、2,4-二乙基硫杂蒽-9-酮、安息香双甲醚、二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、邻苯甲酰苯甲酸甲酯、2-异丙基硫杂蒽酮、4-异丙基硫杂蒽酮、4-(二甲氨基)苯甲酸乙酯、光引发剂 819、光引发剂 907、邻苯二甲酸二正辛酯- d_4 (DNOP- d_4)标准品: 纯度 $\geq 97\%$, 上海安谱实验科技公司产品; 光引发剂 127、邻苯二甲酸二戊酯 (DPP)标准品: 纯度 96%, 广州佳途科技股份有限公司产品; 对二甲氨基苯甲酸异辛酯标准品: 纯度 97%, 北京曼哈格生物科技有限公司产品; 4-氯二苯甲酮、光引发剂 369、光引发剂 379、光引发剂 TPO、光引发剂 2959: 纯度 $\geq 97\%$, 河北百灵威超精细材料有限公司产品; 光引发剂 150: 纯度 99%, 广东翁江化学试剂有限公司产品; 正己烷、甲醇、乙醇、甲酸、四氢呋喃: 色谱纯, 上海安谱实验科技公司产品; 乙酸、乙酸铵、氯化

钠: 分析纯, 广州化学试剂厂产品; 实验用水为超纯水。

13 批次食品接触金属涂层样品: 实验室留样, 其中 4 份为三片罐铁罐样品, 7 份为铝罐(瓶)样品, 2 份为金属涂层片样品。

1.3 溶液配制

单独标准储备液(1 000 mg/L): 分别称取约 10 mg 光引发剂或内标物于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇(适用于 LC-QTOF MS 方法)或四氢呋喃(适用于 GC-MS/MS 方法)定容, 混匀, 配制成光引发剂单独标准储备液 A(由甲醇配制)和 B(由四氢呋喃配制)、内标物单独标准储备液 A(由甲醇配制)和 B(由四氢呋喃配制), 转移至试剂瓶中, 于 4 °C 保存。

混合标准中间液 1A: 分别移取一定体积的光引发剂单独标准储备液 A 于 100 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释定容, 混匀, 转移至试剂瓶中, 于 4 °C 保存。

混合标准中间液 1B: 分别移取一定体积的光引发剂单独标准储备液 B 于 100 mL 容量瓶中, 用四氢呋喃稀释定容, 混匀, 转移至试剂瓶中, 于 4 °C 保存。

混合标准中间液 2A: 移取 0.5 mL 混合标准中间液 1A 于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释定容, 混匀, 转移至试剂瓶中, 于 4 °C 保存。

混合标准中间液 2B: 移取 0.5 mL 混合标准中间液 1B 于 10 mL 容量瓶中, 用四氢呋喃稀释定容, 混匀, 转移至试剂瓶中, 于 4 °C 保存。

内标中间液 1(5 mg/L): 移取 0.05 mL 内标物单独标准储备液 A 于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容, 混匀, 于 4 °C 保存。

内标中间液 2(1 mg/L): 移取 0.01 mL 内标物单独标准储备液 B 于 10 mL 容量瓶中, 用正己烷定容, 混匀, 于 4 °C 保存。

标准工作液 1: 分别移取 0.1、0.05 mL 混合标准中间液 1A, 0.5、0.2、0.1 mL 混合标准中间液 2A 于 5 个 10 mL 容量瓶中, 加入 0.1 mL 内标中间液 1 和 0.08 mL 乙酸后, 用甲醇定容, 混匀, 使用前配制。

标准工作液 2: 分别移取 0.1、0.05 mL 混合标准中间液 1B, 0.5、0.2、0.1 mL 混合标准中间液 2B 于 5 个 10 mL 容量瓶中, 加入 0.5 mL 内标中间液 2, 用正己烷定容, 混匀, 使用前配制。

标准工作液中各化合物浓度列于表 1。

表1 各化合物所用检测方法及标准工作液浓度

Table 1 Corresponding instrument methods and standard solution concentrations of the analytes

序号 No.	化合物 Compound	方法 Method	移液体积 Volume/mL	浓度Concentration			
				混合中间液 1A/1B/(mg/L)	混合中间液 2A/2B/(mg/L)	内标物* /(μg/L)	标准工作液 /(μg/L)
1-1	光引发剂2959	LC-QTOF MS	2	20	1	DPP, 50	10, 20, 50, 100, 200
1-2	光引发剂907		0.2	2	0.1		1, 2, 5, 10, 20
1-3	光引发剂369		0.2	2	0.1		1, 2, 5, 10, 20
1-4	光引发剂379		0.1	1	0.05		0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10
1-5	光引发剂127		2	20	1		10, 20, 50, 100, 200
1-6	4-(二甲氨基)苯甲酸乙酯		0.4	4	0.2		2, 4, 10, 20, 40
1-7	光引发剂150		2	20	1		10, 20, 50, 100, 200
1-8	4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮		1	10	0.5		5, 10, 25, 50, 100
1-9	光引发剂TPO		2	20	1		10, 20, 50, 100, 200
1-10	4,4'-双(二乙氨基)二苯酮		0.2	2	0.1		1, 2, 5, 10, 20
1-11	光引发剂819		0.2	2	0.1		1, 2, 5, 10, 20
1-12	对二甲氨基苯甲酸异辛酯		0.2	2	0.1		1, 2, 5, 10, 20
2-1	二苯甲酮	GC-MS/MS	1	10	0.5	DPP, 50	5, 10, 25, 50, 100
2-2	2-甲基二苯甲酮		0.2	2	0.1		1, 2, 5, 10, 20
2-3	3-甲基二苯甲酮		0.4	4	0.2		2, 4, 10, 20, 40
2-4	4-甲基二苯甲酮		0.4	4	0.2		2, 4, 10, 20, 40
2-5	4-氯二苯甲酮		0.4	4	0.2		2, 4, 10, 20, 40
2-6	安息香双甲醚		0.2	2	0.1		1, 2, 5, 10, 20
2-7	邻苯甲酰苯甲酸甲酯		0.2	2	0.1		1, 2, 5, 10, 20
2-8	4-异丙基硫杂蒽酮		0.4	4	0.2	DNOP-d ₄ , 50	2, 4, 10, 20, 40
2-9	2-异丙基硫杂蒽酮		0.4	4	0.2		2, 4, 10, 20, 40
2-10	4-苯基二苯甲酮		0.4	4	0.2		2, 4, 10, 20, 40
2-11	2,4-二乙基噻唑酮		0.4	4	0.2		2, 4, 10, 20, 40

注: *表示样品上机溶液中内标物浓度与工作液中内标物浓度相同;

序号“1-”和“2-”对应的化合物分别表示用LC-QTOF MS和GC-MS/MS检测, 以下同

水、4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇、95%乙醇食品模拟物和化学替代溶剂按照GB 5009.156—2016^[14]配制。

1.4 样品处理

1.4.1 迁移实验 按照GB 5009.156—2016^[14]和GB 31604.1—2015^[15]对样品进行迁移实验。对于有标称净含量的金属罐等容器类样品, 按标称净含量将相应体积的食品模拟物注入样品中; 对于未明确标称净含量的容器类样品, 以加入食品模拟物液面与容器类样品上边缘的距离不超过1 cm的原则注入食品模拟物; 对于涂片等非容器类样品, 按常规试样接触面积与食品模拟物体积比 $S/V(6\text{ dm}^2\text{ 接触面积对应 }1\text{ L 或 }1\text{ kg 食品模拟物})$ 将相应体积的食品模拟液注入迁移池中, 浸泡样

品的食品接触面, 按指定的温度和时间进行迁移实验。将完成迁移实验的迁移液转移至试剂瓶中, 放置至室温, 补齐相应食品模拟物到原体积。将不能立即进行前处理的迁移液置于4℃冰箱中避光保存, 待下一步处理前恢复至室温。

1.4.2 迁移液前处理 LC-QTOF MS方法: 移取2 mL食品模拟物于10 mL刻度管中, 加入0.08 mL乙酸、0.1 mL内标中间液1, 用甲醇定容, 混匀, 取约1 mL过0.22 μm滤膜后, 待测。

GC-MS/MS方法: 对于水、4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇等食品模拟物, 移取2 mL于装有 $(0.75\pm0.05)\text{ g}$ 氯化钠的10 mL刻度管中, 加入0.1 mL内标中间液2和1.9 mL正己烷, 涡旋萃取0.5 min, 静置, 取上清液于小瓶中, 待测; 对于50%

乙醇, 移取 2 mL 食品模拟物于装有 (1.8±0.05) g 氯化钠的 10 mL 刻度管中, 加入 3 mL 水、0.1 mL 内标中间液 2 和 1.9 mL 正己烷, 涡旋萃取 0.5 min, 静置, 取上清液于小瓶中, 待测; 对于 95%乙醇, 移取 2 mL 食品模拟物于装有 (3.6±0.05) g 氯化钠的 25 mL 刻度管, 加入 8 mL 水、0.1 mL 内标中间液 2 和 1.9 mL 正己烷, 涡旋萃取 0.5 min, 静置, 取上清液于小瓶中, 待测。

1.5 实验条件

1.5.1 LC-QTOF MS 条件 Hypersil GOLD AQ 色谱柱 (100 mm×2.1 mm×1.9 μm); 流动相: 0.1% 甲酸水 (A)-0.1% 甲酸甲醇 (B); 梯度洗脱程序: 0~0.5 min (40%B), 0.5~3.5 min (40%~95%B), 3.5~6.0 min (95%B), 6.0~6.5 min (95%~40%B),

6.5~10.0 min (40%B); 柱温为室温; 进样量 2 μL。

电喷雾离子源正离子 (ESI⁺) 模式; 多反应监测-高分辨 (MRM HR) 模式检测; 喷雾电压 4 500 V; 喷雾气压强 379 kPa; 辅助加热气压强 379 kPa; 气帘气压强 241 kPa; 温度 600 °C; 碰撞气 (CAD gas) 为 7; TOF MS 质量扫描范围 m/z 150~600, 碰撞能 5 V, 去簇电压 50 V; TOF MS/MS 采集时间 0.05 s, 去簇电压 50 V, 碰撞能 20 V; 碰撞能扩展 10 V。

1.5.2 GC-MS/MS 条件 CNW CD-5 色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样口温度 260 °C; 进样体积 1 μL; 不分流进样; 升温程序: 初始温度 60 °C, 以 30 °C/min 升温至 180 °C, 以 10 °C/min 升温至 290 °C, 保持 3 min; 电子轰击 (EI) 离子源。

各化合物的质谱定量离子对列于表 2。

表 2 各化合物的监测离子对、保留时间和工作曲线

Table 2 Ion pairs, retention time, working curves of the analytes

序号 No.	化合物 Compound	离子对 Ion pair (m/z)	保留时间 Retention time/min	工作曲线 Working curve	相关系数 Correlation coefficient (r^2)
1-1	光引发剂 2959	225.11>179.108	2.31	$y=0.1220x-0.00748$	0.997
1-2	光引发剂 907	280.14>165.074	3.06	$y=0.4781x-0.00381$	0.998
1-3	光引发剂 369	367.24>176.142	3.41	$y=0.8191x-0.00405$	0.998
1-4	光引发剂 379	381.25>190.088	3.75	$y=0.7703x-0.00231$	0.995
1-5	光引发剂 127	341.18>295.170	4.02	$y=0.1911x-0.00785$	0.996
1-6	4-(二甲氨基)苯甲酸乙酯	194.12>166.090	4.36	$y=0.5678x-0.00576$	0.995
1-7	光引发剂 150	409.24>317.225	4.63	$y=0.1096x-0.00442$	0.996
1-8	4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮	269.16>254.144	4.65	$y=0.3225x-0.00069$	0.991
1-9	光引发剂 TPO	349.14>147.070	4.78	$y=0.5683x-0.01086$	0.997
1-10	4,4'-双(二乙氨基)二苯酮	325.23>176.108	5.11	$y=0.4220x-0.00376$	0.998
1-11	光引发剂 819	441.16>147.082	5.29	$y=0.2803x-0.00121$	0.997
1-12	对二甲氨基苯甲酸异辛酯	278.21>166.086	5.70	$y=1.4599x-0.00687$	0.996
1-II (内标)	邻苯二甲酸二戊酯	307.19>149.024	5.25	—	—
2-1	二苯甲酮	182>181(10)*, 105(15), 77(35)	7.26	$y=1.292x-0.0051$	0.998
2-2	2-甲基二苯甲酮	195>194(20), 177(15), 165(35)	7.51	$y=0.535x-0.0005$	0.999
2-3	3-甲基二苯甲酮	196>181(5), 119(10), 91(35)	8.05	$y=1.292x-0.0092$	0.999
2-4	4-甲基二苯甲酮	196>119(10), 181(5), 91(35)	8.29	$y=1.063x+0.0004$	0.999
2-5	4-氯二苯甲酮	216>105(15), 181(5)	8.74	$y=0.911x-0.0123$	0.999
2-6	安息香双甲醚	151>77(35), 105(15), 91(15)	9.19	$y=2.682x-0.0004$	0.999
2-7	邻苯甲酰苯甲酸甲酯	240>163(5), 105(20), 77(40)	9.71	$y=0.431x-0.0023$	0.999
2-II (内标)	邻苯二甲酸二戊酯	149>121(15), 65(25)	11.33	—	—
2-8	4-异丙基硫杂蒽酮	254>239(15), 224(30), 105(30)	13.55	$y=2.571x-0.0079$	0.999
2-9	2-异丙基硫杂蒽酮	254>239(15), 224(30), 105(30)	13.65	$y=2.408x-0.0137$	0.999
2-10	4-苯基二苯甲酮	258>181(15), 153(35)	14.19	$y=2.815x-0.0306$	0.999
2-11	2,4-二乙基噻唑酮	268>253(20), 239(20)	14.66	$y=1.666x-0.0092$	0.999
2-12 (内标)	邻苯二甲酸二正辛酯-d ₄	153>125(15), 69(25)	15.90	—	—

注: *表示第1个碎片离子为定量离子; 括号中数值为碰撞能 (eV)

2 结果与讨论

2.1 实验条件的选择

2.1.1 前处理方法的选择 对于 LC-QTOF MS 方法,考察了采用 HLB 或 C18 小柱进行净化的效果。结果表明,对二甲氨基苯甲酸异辛酯在乙腈、丙酮、酸化乙腈、酸化丙酮、乙酸铵溶液-乙腈、乙酸铵溶液-丙酮等多种洗脱溶剂的回收率均低于 60%,可能原因是小柱对该化合物产生了不可逆吸附。因此,最终选择简单的稀释法,以避免不同类型食品模拟物直接上机产生不同的溶剂效应对色谱分离效果产生影响。同时,采用内标法提高方法的稳定性。部分化合物的回收率偏低,表明样品溶液仍存在一定的基质效应。

对于 GC-MS/MS 法,采用正己烷液-液萃取方式,并加入氯化钠以避免乳化并降低食品模拟物和正己烷的互溶。由于 50%乙醇、95%乙醇和正己烷存在一定的互溶度,比较了直接水稀释和氮吹去除乙醇后再用水重新定容 2 种前处理方式。结果表明,氮吹会使安息香双甲醚、2-甲基二苯甲酮等部分沸点较低的化合物损失。因此,采用水稀释后萃取的方法。

由于涂层制品中存在可进一步钝化衬管的化学成分,导致涂层样品溶液中各检测物均具有信号增强效应,且高沸点化合物的信号增强效应更明显,故采用 DPP 和 DNOP- d_4 2 种内标进行内标法校准。即使采用双内标法,部分化合物在中、低浓度的回收率仍偏高,超过 120%。

2.1.2 色谱柱的选择 对于 LC-QTOF MS 方法,比较了 Hypersil GOLD AQ 柱 (100 mm $\times$ 2.1 mm $\times$ 1.9 μ m)、Ultimate XB-Phenyl 柱 (50 mm $\times$ 2.1 mm $\times$

3 μ m) 和 Hypersil GOLD C18 柱 (50 mm $\times$ 2.1 mm $\times$ 1.8 μ m) 的分离效果。3 种色谱柱均能有效分离目标化合物,但 Hypersil GOLD AQ 柱具有更窄的峰形和更强的信号(大部分化合物的峰宽小于 0.1 min),故选用 Hypersil GOLD AQ 柱作为 LC-QTOF MS 方法的色谱柱。

对于 GC-MS/MS 方法,比较了 CD-5 柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m)、CD-1 柱 (25 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.10 μ m) 和 CD-WAX 柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m) 的分离效果。相对于 CD-5 柱,CD-1 柱对各化合物的保留较弱,高沸点化合物有更高的信噪比,如 2-异丙基硫杂蒽酮、4-苯基二苯甲酮、2,4-二乙基噻唑酮在 CD-1 柱的信噪比分别是 CD-5 柱的 1.6、3 和 1.3 倍。CD-WAX 柱对各化合物的保留增强,但高沸点化合物 2-异丙基硫杂蒽酮、4-异丙基硫杂蒽酮、2,4-二乙基噻唑酮在柱温升至 240 $^{\circ}$ C 并保持 10 min 后仍未出峰,4-苯基二苯甲酮的峰信号大大降低。因此,选择 CD-5 柱作为 GC-MS/MS 方法的色谱柱。

在优化的条件下,2 种方法的标准溶液色谱图示于图 1。

2.1.3 检测方法的选择 考虑到光引发剂在不同类型的质谱仪上表现不同,本研究对前述 23 种光引发剂以及 1-羟基环己基苯基甲酮、苯甲酰甲酸甲酯、光引发剂 1173 进行 LC-QTOF MS 和 GC-MS/MS 分析,并比较各化合物的响应稳定性和灵敏度,具体情况列于表 3。可见,光引发剂 907、4-(二甲氨基)苯甲酸乙酯、对二甲氨基苯甲酸异辛酯在 LC-QTOF MS 和 GC-MS/MS 上均有较好的稳定性和灵敏度,由于这 3 种化合物均含有叔胺基极性基团,在水溶液中难以用

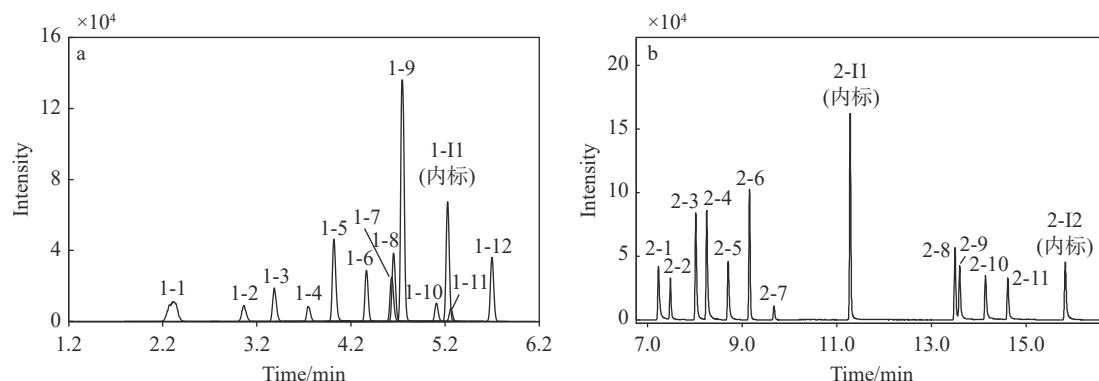


图 1 标准溶液的 LC-QTOF MS 提取离子色谱图(a)和 GC-MS/MS 总离子流图(b)

Fig. 1 Extraction ion chromatogram of LC-QTOF MS (a) and total ion chromatogram of GC-MS/MS for standard solution

表3 化合物在不同方法的响应情况

Table 3 Response of the analytes by different methods

化合物 Compound	方法 Method	
	LC-QTOF MS	GC-MS/MS
光引发剂2959	++	—
光引发剂907	+++	+++
光引发剂369	+++	+
光引发剂379	+++	—
光引发剂127	++	—
4-(二甲氨基)苯甲酸乙酯	+++	+++
光引发剂150	++	—
4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮	+++	++
光引发剂TPO	+++	—
4,4'-双(二乙氨基)二苯酮	+++	++
光引发剂819	+++	—
对二甲氨基苯甲酸异辛酯	+++	+++
二苯甲酮	+	+++
2-甲基二苯甲酮	++	+++
3-甲基二苯甲酮	++	+++
4-甲基二苯甲酮	++	+++
4-氯二苯甲酮	+	+++
安息香双甲醚	++	+++
邻苯甲酰苯甲酸甲酯	++	+++
4-异丙基硫杂蒽酮	++	+++
2-异丙基硫杂蒽酮	++	+++
4-苯基二苯甲酮	++	+++
2,4-二乙基噻唑酮	++	+++
1-羟基环己基苯基甲酮	+	+
苯甲酰甲酸甲酯	—	+
光引发剂 1173	+	—

注：—表示分解或无响应；+表示响应较弱或不稳定；++表示响应强且较稳定；+++表示响应最强且较稳定

正己烷充分萃取，故选用 LC-QTOF MS 法检测。1-羟基环己基苯基甲酮、苯甲酰甲酸甲酯、光引发剂 1173 在 2 种方法上的响应均不佳，故本文未将这 3 种化合物纳入。此外，光引发剂 2959 等 9 种化合物在 LC-QTOF MS 有更优的灵敏度和稳定性，故采用 LC-QTOF MS 法检测；二苯甲酮等 11 种化合物在 GC-MS/MS 有更优的灵敏度和稳定性，故采用 GC-MS/MS 法检测。

2.2 实验结果

2.2.1 线性关系和方法检出限 对 1.3 节的标准溶液进行分析，以目标物浓度为横坐标，目标物峰面积/内标物峰面积为纵坐标绘制标准曲线，各化合物的工作曲线和相关系数列于表 2。可见，线性相关系数(r^2)均高于 0.990，方法检出限($S/N \geq 3$)在 0.000 4~0.01 mg/kg 之间，列于表 4。

2.2.2 准确度和精密度 取食品接触用涂层样品，分别用水、4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇、95%乙醇食品模拟物进行迁移实验，向迁移液中加入低、中、高 3 个浓度水平的目标物，按 1.4.2 节方法处理后测定，每个水平重复 6 次，计算回收率和相对标准偏差，结果列于表 4。可见，LC-QTOF MS 法的回收率为 60.9%~124%，相对标准偏差(RSD)为 0.9%~11.6%；GC-MS/MS 法的回收率为 77.0%~128%，RSD 为 0.4%~8.1%，2 种方法均具有较好的回收率和精密度。

2.3 实际样品检测

本实验测试了 13 批次食品接触金属涂层样品迁移液中的光引发剂含量，其中 5 批次样品中检出光引发剂 TPO 和 2,4-二乙基噻唑酮，其他光引发剂均未检出。光引发剂 TPO 的最大检出量为 0.050 2 mg/kg，2,4-二乙基噻唑酮的检出量小于 0.002 mg/kg。阳性样品检测结果列于表 5。

表4 各食品模拟中的加标回收率和相对标准偏差

Table 4 Recoveries and relative standard deviations of different food simulants

序号 No.	加标浓度 ¹⁾ Spiked level/(mg/kg)	检出限 LOD/(mg/kg)	加标回收率(相对标准偏差/%) Adding recovery (RSD/%)/%					
			水 Water	4%乙酸 4%AcOH	10%乙醇 10%EtOH	20%乙醇 20%EtOH	50%乙醇 50%EtOH	95%乙醇 95%EtOH
1-1	0.05	0.01	105(2.6)	104(6.3)	108(4.5)	112(3.9)	117(5.3)	118(4.0)
	0.25		104(4.5)	99.9(4.0)	99.2(3.9)	103(4.3)	109(5.0)	104(3.9)
	1.00		104(4.2)	104(1.8)	103(3.9)	102(3.4)	106(1.7)	102(2.5)
1-2	0.005	0.002	101(3.1)	104(1.5)	100(6.8)	106(2.4)	114(6.8)	110(4.4)
	0.025		102(3.2)	99.7(1.8)	94.3(4.4)	98.1(2.5)	105(3.5)	104(4.4)
	0.100		102(1.7)	104(1.0)	102(2.7)	102(2.3)	105(0.9)	105(1.6)

续表

序号 No.	加标浓度 ¹⁾ Spiked level/(mg/kg)	检出限 LOD/(mg/kg)	加标回收率(相对标准偏差/%) Adding recovery (RSD/%)/%					
			水 Water	4%乙酸 4%AcOH	10%乙醇 10%EtOH	20%乙醇 20%EtOH	50%乙醇 50%EtOH	95%乙醇 95%EtOH
1-3	0.005	0.002	77.3(6.1)	78.9(5.6)	74.7(3.3)	86.7(2.8)	71.8(3.7)	87.8(6.1)
	0.025		69.7(3.8)	69.2(1.2)	66.9(3.5)	66.9(5.8)	69.3(5.8)	69.9(5.4)
	0.100		63.1(2.4)	67.6(4.5)	64.7(1.6)	63.6(3.9)	66.2(3.5)	67.9(4.0)
1-4	0.0025	0.0025	82.7(5.7)	75.8(8.5)	73.3(7.4)	70.8(8.2)	73.6(4.9)	105(3.4)
	0.0125		79.7(2.7)	69.2(4.1)	61.5(7.9)	60.9(6.0)	60.9(4.7)	98.8(2.5)
	0.0500		84.4(3.4)	76.8(3.4)	71.6(2.0)	70.3(2.5)	71.5(5.5)	103(2.8)
1-5	0.05	0.01	108(4.2)	116(5.0)	110(5.3)	117(2.5)	113(4.8)	123(5.2)
	0.25		108(2.6)	106(3.8)	105(4.9)	109(2.8)	112(4.9)	109(3.8)
	1.00		113(2.2)	116(1.0)	114(3.7)	112(3.7)	116(2.4)	119(3.6)
1-6	0.01	0.004	100.9(8.7)	99.3(8.7)	96.1(6.1)	103(9.4)	105(8.0)	101(7.2)
	0.05		94.3(7.0)	96.2(6.9)	100.5(3.4)	93.8(6.8)	95.5(5.7)	93.5(6.0)
	0.200		117(4.0)	119(2.0)	121(3.3)	119(2.3)	120(2.5)	124(2.5)
1-7	0.05	0.01	100.4(6.2)	97.0(7.0)	100.5(4.6)	102(5.3)	104(6.2)	103(7.7)
	0.25		112(3.9)	104(5.0)	96.8(4.8)	104(4.2)	107(4.0)	100.5(4.5)
	1.00		99.5(3.5)	101(3.4)	97.7(4.9)	97.8(4.6)	101(1.7)	99.6(2.6)
1-8	0.025	0.004	108(2.3)	108(3.2)	109(3.1)	114(1.8)	111(3.0)	109(2.3)
	0.125		99.7(2.9)	99.5(1.8)	98.1(4.7)	99.6(3.4)	97.1(4.8)	98.0(4.6)
	0.500		109(4.7)	112(1.6)	110(4.5)	106(4.9)	114(2.5)	111(4.1)
1-9 ²⁾	0.05	0.004	87.0(5.5)	71.3(6.5)	85.0(4.7)	110(4.9)	92.0(4.6)	109(3.5)
	0.25		104(7.6)	95.9(4.6)	101(7.4)	111(6.2)	107(5.5)	115(2.5)
	1.00		103(7.6)	107(4.8)	101(5.2)	107(6.0)	116(5.9)	121(3.0)
1-10	0.005	0.002	96.7(2.8)	100.7(5.4)	96.5(9.4)	100.2(4.9)	117(6.3)	111(7.7)
	0.025		97.2(3.2)	95.9(4.1)	93.9(4.8)	100.0(2.3)	103(4.4)	104(3.8)
	0.100		96.2(3.1)	98.3(2.0)	98.6(3.7)	94.3(3.7)	94.0(1.6)	95.5(2.1)
1-11	0.005	0.002	119(4.9)	98.2(5.9)	112(3.8)	117(7.2)	112(7.7)	114(5.2)
	0.025		104(2.8)	90.1(4.5)	91.0(3.0)	94.0(4.9)	101(5.5)	86.0(6.6)
	0.100		115(5.1)	123(4.4)	116(4.6)	117(5.1)	114(4.8)	115(4.2)
1-12	0.005	0.002	117(11.6)	111(6.8)	110(9.1)	119(9.0)	119(4.1)	120(9.8)
	0.025		98.4(6.5)	97.6(5.3)	93.9(8.0)	98.5(2.4)	101(4.5)	108(3.9)
	0.100		102(3.5)	103(2.0)	101(2.9)	97.9(3.4)	102(2.5)	104(2.6)
2-1	0.005	0.002	99.1(1.3)	93.6(2.6)	99.7(5.6)	101(1.9)	89.8(5.0)	81.0(1.6)
	0.020		110(3.2)	103(2.3)	102(2.1)	101(1.2)	101(3.2)	97.3(1.0)
	0.050		110(1.8)	110(2.3)	102(2.3)	97.4(1.9)	96.0(2.5)	97.1(2.1)
2-2	0.001	0.0004	90.5(6.1)	94.0(4.9)	104(2.7)	96.8(7.1)	116(2.6)	102(6.0)
	0.005		91.3(3.5)	92.6(3.2)	98.9(2.9)	99.5(3.8)	107(2.0)	105(2.1)
	0.020		106(3.1)	99.6(2.8)	95.8(3.5)	96.8(2.0)	98.8(3.4)	98.0(3.5)
2-3	0.002	0.0008	101(4.7)	105(3.4)	116(5.2)	110(3.3)	85.0(2.7)	105(2.5)
	0.010		99.3(2.9)	109(2.3)	108(1.2)	107(1.7)	107(4.3)	113(2.9)
	0.040		105(2.1)	102(1.2)	98.5(1.3)	97.7(1.6)	98.6(3.3)	99.1(1.9)
2-4	0.002	0.0008	102(4.1)	107(3.2)	114(4.3)	100.8(3.9)	109(4.4)	94.7(4.0)
	0.010		96.2(4.1)	105(2.9)	104(2.8)	103(3.3)	104(5.3)	110(2.2)
	0.040		113(2.1)	110(1.6)	98.9(1.3)	97.5(1.2)	99.5(3.4)	99.6(2.2)
2-5	0.002	0.0008	100.6(5.8)	110(5.1)	128(6.6)	122(2.1)	113(4.2)	115(2.8)
	0.010		98.8(3.2)	106(1.7)	115(2.3)	112(2.4)	118(2.9)	117(3.8)

续表

序号 No.	加标浓度 ¹⁾ Spiked level/(mg/kg)	检出限 LOD/(mg/kg)	加标回收率(相对标准偏差/%) Adding recovery (RSD/%)/%					
			水 Water	4%乙酸 4%AcOH	10%乙醇 10%EtOH	20%乙醇 20%EtOH	50%乙醇 50%EtOH	95%乙醇 95%EtOH
2-6	0.040	0.0004	111(2.1)	109(1.5)	102(1.7)	102(1.1)	104(2.1)	104(1.3)
	0.001		97.0(1.8)	92.2(2.1)	110(2.7)	103(1.6)	99.9(4.3)	100.3(2.7)
	0.005		95.6(2.0)	96.0(3.6)	102(1.3)	102(2.5)	103(3.8)	104(1.7)
2-7	0.020	0.0004	106(2.5)	97.1(1.1)	98.1(2.4)	97.0(0.8)	100.8(3.8)	98.4(0.6)
	0.001		92.3(8.1)	112(7.1)	111(4.1)	105(3.6)	100.8(5.2)	99.5(6.4)
	0.005		105(3.0)	109(3.1)	105(1.6)	102(5.9)	102(4.2)	99.2(3.9)
2-8	0.020	0.0008	108(1.3)	104(1.9)	100.9(2.7)	98.8(0.4)	98.0(3.4)	93.6(2.4)
	0.002		89.8(4.3)	95.2(4.9)	115(2.7)	112(4.9)	104(3.2)	128(5.7)
	0.010		94.3(3.4)	99.7(4.1)	123(2.4)	123(2.9)	128(5.9)	123(2.0)
2-9	0.040	0.0008	90.5(2.9)	98.9(1.3)	108(0.8)	108(1.0)	120(3.0)	110(2.8)
	0.002		77.0(4.8)	87.0(5.0)	112(2.9)	112(2.4)	99.2(2.6)	113(3.7)
	0.010		99.7(3.8)	107(3.6)	109(5.9)	109(3.4)	114(5.9)	110(2.1)
2-10	0.040	0.0008	90.3(2.9)	96.5(2.4)	105(1.8)	106(3.5)	107(2.6)	111(3.2)
	0.002		113(2.1)	120(3.6)	118(3.1)	113(1.8)	96.3(5.9)	115(5.4)
	0.010		118(4.4)	113(3.5)	109(1.6)	107(2.1)	111(5.7)	110(2.1)
2-11 ³⁾	0.040	0.0008	103(4.2)	108(3.6)	106(1.8)	104(1.1)	105(3.1)	99.4(2.8)
	0.002		95.7(6.8)	94.5(6.3)	91.0(1.1)	101(4.3)	120(3.9)	96.3(1.4)
	0.025		99.3(2.9)	103(2.8)	110(4.4)	110(2.3)	113(2.2)	98.1(2.2)
	0.040		94.4(3.6)	99.3(1.8)	113(1.9)	110(1.5)	100.8(2.2)	108(1.5)

注: 1) 食品模拟物密度以 1 kg/L 计; 2) 对于水、4%乙酸、10%乙醇食品模拟物的加标浓度为 0.05、0.25、1.00 mg/kg, 对于 20%乙醇、50%乙醇、95%乙醇食品模拟物的加标浓度为 0.25、1.00、2.40 mg/kg; 3) 对于水、4%乙酸、10%乙醇、20%食品模拟物的加标浓度为 0.002、0.025、0.040 mg/kg, 对于 50%乙醇、95%乙醇食品模拟物的加标浓度为 0.025、0.040、0.100 mg/kg

表 5 食品接触金属涂层中光引发剂迁移阳性样品结果

Table 5 Positive sample results of photoinitiators migration in food contact metal coating

样品 Sample	迁移条件 Migration condition	检出成分(特定迁移量/(mg/kg)) Compound (Specific migration/(mg/kg))
三片罐	10%乙醇, 60 ℃, 10天	光引发剂TPO(0.0502), 2,4-二乙基噻唑酮(<0.002)
三片罐	水, 125 ℃, 30 min	光引发剂TPO(<0.05), 2,4-二乙基噻唑酮(<0.002)
三片罐	4%乙酸, 60 ℃, 10天	光引发剂TPO(<0.05)
三片罐	10%乙醇, 60 ℃, 10天	光引发剂TPO(<0.05)
涂层片	10%乙醇, 121 ℃, 30 min + 60 ℃, 10天	光引发剂TPO(<0.05)

3 结论

本研究比较了不同光引发剂在 LC-QTOF MS 和 GC-MS/MS 上的响应灵敏度和稳定性, 在此基础上, 建立了食品接触涂层中 12 种光引发剂的 LC-QTOF MS 测定方法和 11 种光引发剂的 GC-MS/MS 测定方法。采用这 2 种方法检测了 13 批次食品接触涂层制品, 在其中 5 批次样品中检出了光引发剂 TPO 和 2,4-二乙基噻唑酮, 最大检出量达到 0.050 2 mg/kg。这 2 种方法的前处理简单、灵敏度高, 准确性和精密度好, 检出

限能够满足相关法规标准, 可为食品接触涂层制品中光引发剂的质量安全风险防控提供技术和数据支撑。

参考文献:

[1] APARICIO J L, ELIZALDE M. Migration of photoinitiators in food packaging: a review[J]. *Packaging Technology and Science*, 2015, 28(3): 181-203.

[2] 王珍, 韩玉玺, 王忠卫, 侯计金, 于青. 含氮光引发剂对丙烯酸酯涂料光固化性能的影响[J]. *涂料工业*, 2023, 53(11): 1-7, 15.

- WANG Zhen, HAN Yuxi, WANG Zhongwei, HOU Jijin, YU Qing. Study on the effects of *N*-containing photoinitiator on the light curing properties for acrylate coatings[J]. *Paint & Coating Industry*, 2023, 53(11): 1-7, 15 (in Chinese).
- [3] 刘学文, 张诗禹, 杨晨熙, 石鑫, 张英强, 徐微. 大分子光引发剂研究进展[J]. *应用技术学报*, 2023, 23(2): 125-130.
- LIU Xuewen, ZHANG Shiyu, YANG Chenxi, SHI Xin, ZHANG Yingqiang, XU Wei. Progress of polymeric photoinitiators[J]. *Journal of Technology*, 2023, 23(2): 125-130(in Chinese).
- [4] 中国感光学会辐射固化专业委员会. 2020年中国辐射固化行业经济运行情况[J]. *精细与专用化学品*, 2021, 29(9): 1-4.
- Rad Tech China-China Association for UV & EB Technology. Economic operation of China's radiation curing industry in 2020[J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2021, 29(9): 1-4(in Chinese).
- [5] GB 9685—2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [6] GB/T 41764—2022 辐射固化涂料中光引发剂含量的测定 气相色谱-质谱联用法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [7] 王玉, 李莹, 李海山, 王静. 气相色谱-质谱法同时测定环保型烟标胶印紫外光固化油墨中 10 种光引发剂的残留量[J]. *理化检验-化学分册*, 2022, 58(2): 161-165.
- WANG Yu, LI Ying, LI Haishan, WANG Jing. Simultaneous determination of residues of 10 photoinitiators in ultraviolet curing offset ink for eco-friendly cigarette labels by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B (Chemical Analysis))*, 2022, 58(2): 161-165(in Chinese).
- [8] 顾瑶, 刘俊康, 姚鑫, 刘敬成. 光固化指甲涂层中残余单体和光引发剂含量的快速同时测定[J]. *石油化工*, 2023, 10: 1 417-1 422.
- GU Yao, LIU Junkang, YAO Xin, LIU Jingcheng. Rapid and simultaneous determination of residual monomer and photoinitiator content in photocured nail coatings[J]. *Petrochemical Technology*, 2023, 10: 1 417-1 422(in Chinese).
- [9] 余婧, 徐文洪, 赵红清, 向俊, 李灿, 汤春甫. 液相色谱串联质谱法测定食品塑料包装材料中 22 种光引发剂及其迁移量[J]. *化学分析计量*, 2021, 30(12): 31-37.
- YU Jing, XU Wenyang, ZHAO Hongqing, XIANG Jun, LI Can, TANG Chunfu. Determination of the content and migration of 22 photoinitiators in food plastic packaging materials by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2021, 30(12): 31-37(in Chinese).
- [10] 黎梓城, 董彝, 陈燕芬, 钟怀宁, 李丹, 郑建国, 潘静静. UPLC-MS/MS 法同时测定食品接触用油墨中 20 种光引发剂的迁移量[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(11): 1 633-1 638.
- LI Zicheng, DONG Ben, CHEN Yanfen, ZHONG Huaining, LI Dan, ZHENG Jianguo, PAN Jingjing. Simultaneous determination of the migration of 20 photoinitiators in food contact inks by UPLC-MS/MS[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2021, 40(11): 1 633-1 638(in Chinese).
- [11] SANCHIS Y, COSCOLLA C, YUSÀ V. Comprehensive analysis of photoinitiators and primary aromatic amines in food contact materials using liquid chromatography high-resolution mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2019, 191: 109-118.
- [12] LIANG Q, WANG Z, DU W, LIU W, CAO J, REN J, LIAN W, LU H, LI H. Determination of 18 photoinitiators in food paper packaging materials by FastPrep-based extraction combined with GC-MS[J]. *Food Chemistry*, 2022, 377: 131 980.
- [13] LI J, ZHANG X, MU Y, HE Y, QIU T, LI W, ZENG L. Determination of 21 photoinitiators in human plasma by using high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry: a systemically validation and application in healthy volunteers[J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1 643: 462 079.
- [14] GB 5009.156—2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [15] GB 31604.1—2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.

(收稿日期: 2023-10-24; 修回日期: 2023-12-29)