

高效液相色谱-串联质谱法测定食品接触材料及制品中 33 种初级芳香胺的迁移量

孟宪双¹, 孙小杰², 李 焘¹, 白 桦¹, 马 强¹

(1. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176; 2. SCIEX 亚太技术支持中心, 北京 100015)

摘要:建立了高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)法测定食品接触材料及制品中 33 种初级芳香胺的迁移量。根据食品特性以及食品与食品接触材料的接触特点,不同基质样品分别采用 20%乙醇、50%乙醇和 3%乙酸溶液作为食品模拟浸泡液进行迁移实验。迁移溶液以甲醇和 0.05%甲酸水溶液为流动相,经五氟苯基色谱柱梯度洗脱,在电喷雾正离子模式下以动态多反应监测模式检测,外标法定量。33 种初级芳香胺在 20%乙醇、50%乙醇和 3%乙酸(氨水调至 pH 7.0)迁移溶液中的绝对基质效应分别为 86.1%~97.3%、88.7%~104.0%和 62.7%~81.3%,在各自线性范围内的线性关系良好($r>0.99$),检出限和定量限分别为 0.02~1.04 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.07~3.26 $\mu\text{g/kg}$ 。本方法的迁移实验针对性强、灵敏可靠,可实现食品接触材料及制品中初级芳香胺迁移量的准确测定。

关键词:初级芳香胺;迁移量;高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS);食品接触材料及制品

中图分类号:O657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2022)04-0418-08

doi:10.7538/zpxb.2021.0198

Determination of the Migration of 33 Primary Aromatic Amines from Food Contact Materials and Articles by High-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

MENG Xian-shuang¹, SUN Xiao-jie², LI Tao¹, BAI Hua¹, MA Qiang¹

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China;

2. SCIEX Asia Pacific Application Support Center, Beijing 100015, China)

Abstract: The commonly used analytical techniques for the detection of primary aromatic amines (PAAs) in food contact materials (FCMs) include gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), capillary electrophoresis (CE), high-performance liquid chromatography (HPLC), HPLC-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS), HPLC-high resolution mass spectrometry (HPLC-HRMS), etc. The migration of PAAs was determined in various types of FCMs using the above-mentioned techniques, such as laminated flexible packaging materials, polyamide cookware, plastic bags, and napkins. For the migration experiment, those methods generally adopted a single contact time and

contact temperature, which may deviate from the migration amount occurred in the actual application. In contrast, European Union Directive (EU) No 10/2011 (annex III) specified the time/temperature conditions for migration test of food simulants and plastics. Therefore, it is reliable to detect the migration of PAAs based on the expected food contact situations including food nature, contact time, and contact temperature for different types of FCMs. In this study, a method of high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) was developed for the determination of the migration of 33 PAAs from FCMs and articles. 20% ethanol, 50% ethanol and 3% acetic acid solutions were used as food simulant solutions to simulate the hydrophilic, lipophilic and acidic food. For FCMs, such as disposable paper cups, colored plastic knives and forks, food bags, plastic milk bottles, pacifiers, etc., they were cut into rectangles with the side lengths of 0.5-1.0 cm. FCM samples of 5 g were weighed in a volumetric flask, and food simulant immersion solution of 100 mL was added. According to the physiochemical properties of the main ingredients in food and whether the FCMs and articles are expected to repeat contact with food, the conditions of food simulant solution and migration experiments were optimized. Chromatographic separation of the migration solution was performed on a Kinetex F5 column by a gradient elution of 0.05% formic acid-methanol solution. The detection was completed in positive electrospray ionization (ESI^+) and scheduled multiple reaction monitoring (MRM) mode. The external standard method was used for quantitation. The absolute matrix effects (AMEs) of the 33 PAAs in the migration solution of 20% ethanol, 50% ethanol, and 3% acetic acid (pH 7.0) were 86.1%-97.3%, 88.7%-104.0%, and 62.7%-81.3%, respectively. Good linearity ($r > 0.99$) was obtained within their respective linear ranges. The limits of detection (LODs) and quantitation (LOQs) were 0.02-1.04 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 0.07-3.26 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. This method is sensitive, reliable, and suitable for the accurate determination of the migration of PAAs from FCMs and articles.

Key words: primary aromatic amines; migration; high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS); food contact material and articles

初级芳香胺(PAAs)是一类典型的化学危害物质,可通过皮肤、胃肠道和呼吸道进入人体,导致机体细胞 DNA 结构和功能的变化,从而对人体健康造成严重危害^[1]。在制造过程中,食品接触材料及制品中聚合物材料使用的颜料^[2]、纸张和纸板中使用的油墨^[3]以杂质形式残留是 PAAs 的主要来源,食品接触塑料制品中的聚氨酯胶粘剂或油漆中的芳香族异氰酸酯水解,以及作为着色剂的偶氮染料也能降解生成 PAAs。此外,在以聚酰胺制成的食品接触材料中也检出了 PAAs^[4-5]。其他聚合物、人造橡胶或添加剂等也可能含有 PAAs 残留^[5]。因此,对于塑料类食品接触材料及制品,欧盟指令(EU) No 10/2011^[6]规定

了食品接触材料中残留的 PAAs 向食品中的迁移总量不得超过 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。对于餐巾纸及其他由纸或纸板制成的食品接触材料,德国联邦风险评估研究所^[3]规定:除上述欧盟要求的 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 限量外,被归为 1A 和 1B 类致癌物的 PAAs 在食品或食品模拟物中的检出量不得超过 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

目前,常用的食品接触材料中 PAAs 的检测方法包括气相色谱-质谱(GC-MS)^[7]、毛细管电泳(CE)^[8-9]、高效液相色谱(HPLC)^[10-11]、液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)^[4,12-16]、液相色谱-高分辨质谱(LC-HRMS)^[17]等。研究人员基于上述分析技术,测定了层压软包装材料^[7]、聚酰胺炊具^[4]、塑料袋^[11]及餐巾纸^[18]

等食品接触材料中 PAA 的迁移量。但上述方法均采用单一的接触时间和接触温度,可能与实际应用中的迁移量存在偏差。同时,欧盟指令(EU)No 10/2011 附件 III^[6]规定了有关食品模拟物和塑料迁移测试的时间/温度条件。

基于此,本实验拟采用高效液相色谱-三重四极杆-线性离子阱复合质谱,建立食品接触材料及制品中 33 种初级芳香胺迁移量的分析方法。根据食品特性以及食品与食品接触材料的接触特点,分别设计迁移实验,使其更接近实际应用场景,有针对性地进行食品模拟物中 PAA 总迁移量的测试。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

ACQUITY UPLC 超高效液相色谱仪:美国 Waters 公司产品,配有二元泵、在线真空脱气机、自动进样器和柱温箱;QTRAP 6500 三重四极杆-线性离子阱复合质谱仪:美国 SCIEX 公司产品,配有电喷雾离子源(ESI)和 Analyst 数据处理软件;XS105 分析天平:瑞士 Mettler Toledo 公司产品;CR21G 高速冷冻离心机:日本 Hitachi 公司产品;0.22 μm 有机微孔滤膜:天津津腾实验设备有限公司产品。

1.2 材料与试剂

33 种初级芳香胺:纯度 $\geq 98\%$,分别购自美国 Sigma-Aldrich 公司、德国 Dr. Ehrestorfer 公司和美国 Supelco 公司;甲醇、甲酸(LC-MS 级),乙醇、乙酸(分析纯):美国 Thermo Fisher 公司产品;超纯水:由 Milli-Q50 超纯水机制备,美国 Millipore 公司产品。

1.3 标准溶液的配制

分别称取 10 mg(精确至 0.1 mg)初级芳香胺标准品至 10 mL 棕色容量瓶,用 90% 甲醇水溶液溶解并定容,制得 1 000 mg/L 标准储备溶液,于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 避光保存。分别量取 1 mL 上述标准溶液至 50 mL 棕色容量瓶,用 90% 甲醇水溶液定容,制得 20 mg/L 混合标准溶液;然后用初始流动相将其稀释成适宜浓度的系列混合标准工作溶液,用于标准工作曲线的绘制。

1.4 迁移实验

依据欧盟指令(EU)No 10/2011 的指导原则,本实验中亲水性、亲脂性及 pH 4.5 以下的食品分别采用 20% 乙醇、50% 乙醇和 3% 乙酸溶液(V/V)作为食品模拟物浸泡液。对于一次性纸杯、具色塑料刀叉、食品袋、塑料奶瓶及奶嘴等食品接触材料,均制成边长为 0.5~1.0 cm 的矩形。称取 5 g 食品接触材料样品于容量瓶中,加入 100 mL 食品模拟物浸泡液,根据食品主要成分的理化特性以及预期是否重复接触食品,选择相应的食品模拟物浸泡液和迁移实验条件:1) 一次性纸杯等短期接触亲水性食品的,以 20% 乙醇溶液为浸泡液在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温浸泡 2 h;2) 塑料奶瓶及奶嘴等长期重复接触亲水性食品的,以 20% 乙醇溶液为浸泡液在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温浸泡 7 天,进行 3 次迁移实验,每次使用新的食品模拟物浸泡液,迁移量以 3 次总和计;3) 具色塑料刀叉、食品袋等预期短期接触亲脂性食品的,以 50% 乙醇溶液为浸泡液在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温浸泡 2 h;4) 预期长期接触亲脂性食品的,以 50% 乙醇溶液为浸泡液在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温浸泡 7 天;5) 预期短期接触酸性食品的,以 3% 乙酸溶液在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温浸泡 2 h;6) 预期长期接触酸性食品的,以 3% 乙酸溶液在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温浸泡 7 天。取适量迁移溶液,在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下以 10 000 r/min 离心 10 min,取上清液,供测试。

1.5 实验条件

1.5.1 色谱条件 色谱柱:Phenomenex Kinetex F5 柱(100 mm $\times$ 3.0 mm $\times$ 2.6 μm);柱温 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$;流动相:0.05% 甲酸水溶液(A)和甲醇(B);梯度洗脱程序:0~3 min(30%~55%B),3~7 min(55%~90%B),7~9 min(90%B),9.0~9.1 min(90%~30%B),9.1~12 min(30%B);流速 0.3 mL/min;进样量 5 μL 。

1.5.2 质谱条件 电喷雾离子源正离子模式(ESI⁺),毛细管温度 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$,喷雾电压 1.2 kV,去簇电压 45 V,载气为氮气,气帘气压力 $2.1\times 10^5\text{ Pa}$,碰撞气压力 $6.2\times 10^4\text{ Pa}$,鞘气压力 $4.5\times 10^5\text{ Pa}$,辅助加热气压力 $4.1\times 10^5\text{ Pa}$,数据采集模式为动态多反应监测(scheduled MRM)。33 种初级芳香胺的保留时间、前体离子、碎片离子、碰撞能量等信息列于表 1。

表 1 33 种初级芳香胺的保留时间、前体离子及碎片离子等信息

Table 1 Information of retention time, precursor and fragment ions for the 33 PAAs

序号 No.	初级芳香胺 PAAs	分子式 Molecular formula	油分配系数 log <i>P</i>	保留时间 <i>t</i> _R /min	加合方式 Adduct	前体离子 Precursor ion (<i>m/z</i>)	碎片离子 Fragment ion (<i>m/z</i>)	碰撞能量 Collision energy/eV
1	苯胺	C ₆ H ₇ N	0.94	1.75	[M+H] ⁺	94.1	77.1 [*] /51.0	26/37
2	邻甲苯胺	C ₇ H ₉ N	1.40	2.33	[M+H] ⁺	108.1	93.0/91.1 [*]	25/20
3	间苯二胺	C ₆ H ₈ N ₂	−0.31	1.46	[M+H] ⁺	109.0	92.1 [*] /65.0	22/32
4	2,4-二甲苯胺	C ₈ H ₁₁ N	1.86	3.04	[M+H] ⁺	122.1	105.1/77.1 [*]	21/36
5	2,6-二甲苯胺	C ₈ H ₁₁ N	1.86	3.89	[M+H] ⁺	122.1	105.1/77.1 [*]	31/37
6	2,4-二氨基甲苯	C ₇ H ₁₀ N ₂	0.15	1.49	[M+H] ⁺	123.1	106.1 [*] /77.1	19/40
7	2,6-二氨基甲苯	C ₇ H ₁₀ N ₂	0.15	1.61	[M+H] ⁺	123.1	106.1/77.1 [*]	36/36
8	邻甲氧基苯胺	C ₇ H ₉ NO	1.09	2.09	[M+H] ⁺	124.1	109.1 [*] /65.1	21/32
9	4-氯苯胺	C ₆ H ₅ ClN	1.76	3.63	[M+H] ⁺	128.1	93.1 [*] /75.0	25/28
10	2,4,5-三甲苯胺	C ₉ H ₁₃ N	2.32	3.91	[M+H] ⁺	136.0	121.1/91.1 [*]	23/33
11	2-甲氧基-5-甲基苯胺	C ₈ H ₁₁ NO	1.55	3.05	[M+H] ⁺	138.1	123.1 [*] /78.1	23/34
12	4-甲氧基间苯二胺	C ₇ H ₁₀ N ₂ O	−0.26	3.03	[M+H] ⁺	139.0	124.1 [*] /108.1	22/26
13	2-萘胺	C ₁₀ H ₉ N	2.17	4.10	[M+H] ⁺	144.1	127.0 [*] /77.1	33/47
14	4-氨基联苯	C ₁₂ H ₁₁ N	2.77	4.90	[M+H] ⁺	170.1	153.1/152.0 [*]	29/40
15	邻氨基联苯	C ₁₂ H ₁₁ N	2.68	5.47	[M+H] ⁺	170.1	153.1/152.0 [*]	30/41
16	联苯胺	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	1.56	1.73	[M+H] ⁺	185.0	168.1 [*] /167.0	41/33
17	4-阿基苯甲酯	C ₁₂ H ₁₁ N ₃	3.19	6.03	[M+H] ⁺	198.1	105.1 [*] /77.1	22/17
18	4,4'-二氨基-2-苯甲烷	C ₁₃ H ₁₄ N ₂	1.64	1.75	[M+H] ⁺	199.1	106.1 [*] /77.0	31/51
19	4,4'-二氨基-2-苯醚	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O	0.51	1.72	[M+H] ⁺	201.1	184.0/108.1 [*]	23/27
20	邻联甲苯胺	C ₁₄ H ₁₆ N ₂	2.48	3.09	[M+H] ⁺	213.0	196.1/180.1 [*]	28/46
21	4,4'-二氨基-2-苯硫醚	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ S	2.18	4.09	[M+H] ⁺	217.1	200.0/124.1 [*]	23/26
22	邻氨基偶氮甲苯	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	4.29	6.87	[M+H] ⁺	226.0	121.1/91.0 [*]	31/26
23	4,4'-二氨基-3,3'-二甲基联苯基甲烷	C ₁₅ H ₁₈ N ₂	2.56	3.12	[M+H] ⁺	227.0	120.1 [*]	30
24	联大茴香胺	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂	1.58	3.16	[M+H] ⁺	245.1	230.1 [*] /187.1	28/42
25	3,3'-二氯联苯胺	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ N ₂	3.21	6.13	[M+H] ⁺	253.1	217.1 [*] /182.1	27/39
26	4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)	C ₁₃ H ₁₂ Cl ₂ N ₂	3.47	6.21	[M+H] ⁺	267.1	231.1 [*] /140.1	26/47
27	3-氨基-4-甲基苯甲酰胺	C ₈ H ₁₀ N ₂ O	0.79	1.95	[M+H] ⁺	151.0	108.1 [*] /93.0	18/31
28	3-氨基-4-甲氧基苯胺	C ₇ H ₈ ClNO	1.57	2.88	[M+H] ⁺	158.1	123.1 [*] /80.1	26/44
29	4-氯-2-氨基苯甲醚	C ₇ H ₈ ClNO	2.06	5.01	[M+H] ⁺	158.1	143.0 [*] /108.1	22/36
30	1,5-二氨基萘	C ₁₀ H ₁₀ N ₂	0.89	1.75	[M+H] ⁺	159.0	143.1/115.1 [*]	26/41
31	4-氯-2,5-二甲氧基苯胺	C ₈ H ₁₀ ClNO ₂	2.04	4.94	[M+H] ⁺	188.0	173.1 [*] /130.0	19/39
32	3-氨基-4-甲氧基苯甲酰胺	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂	2.00	2.67	[M+H] ⁺	243.0	227.1/212.1 [*]	26/31
33	2-甲氧基-4-硝基苯胺	C ₇ H ₈ N ₂ O ₃	1.85	4.97	[M+H] ⁺	169.1	152.0 [*] /122.1	20/26

注：* 表示定量离子

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化

由于初级芳香胺类化合物的苯胺母核结构带有伯胺基团,一般具有弱碱性,适宜采用ESI⁺模式检测。本实验考察了目标待测物在有机溶剂甲醇和乙腈中的质谱响应。结果表明,33种初级芳香胺在甲醇中的响应强度优于乙腈,推测可能由于甲醇具有一定的供质子能力,因此,后续优化实验采用甲醇作为流动相中的有机相。为获得良好的色谱峰形及较高的质谱响应,分别考察了0.01%、0.05%、0.1%甲酸水溶液、甲醇作为流动相时的情况。结果表明,绝大多数化合物在流动相为0.05%甲酸水溶液-甲醇时的色谱峰形最优,同时具有较高的质谱响应强度。因此,选择0.05%甲酸水溶液-甲醇作为流动相。

绝大多数初级芳香胺类化合物的极性较弱,本实验考察了Waters HSS T3(100 mm×2.1 mm×1.8 μm)、Phenomenex Kinetex F5(100 mm×3.0 mm×2.6 μm)和Waters BEH Amide(100 mm×2.1 mm×1.7 μm)3种适用于弱极性化合物色谱柱的分离结果。结果表明,绝大多数初级芳香胺类化合物在Phenomenex Kinetex F5色谱柱上的峰形相对最优,分离效果最佳,同时对同分异构体2,4-二甲基苯胺/2,6-二甲基苯胺、2,4-二氨基甲苯/2,6-二氨基甲苯、4-氨基联苯/邻氨基联苯、3-氯-4-甲氧基苯胺/4-氯-2-氨基苯甲醚实现了分离,示于

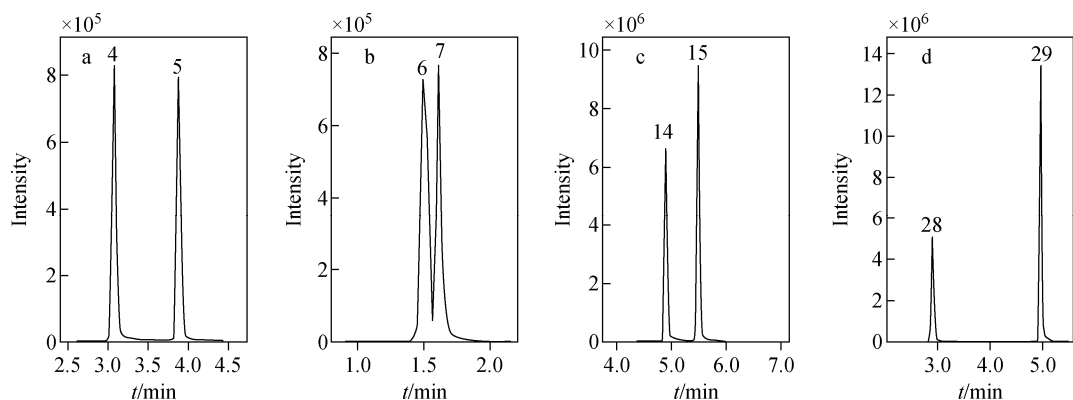
图1。因此,选择Phenomenex Kinetex F5色谱柱作为33种初级芳香胺化合物的分离柱。

2.2 迁移实验条件优化

依据欧盟指令(EU)No 10/2011指导原则,按照食品的亲水性、亲脂性、pH值,以及食品接触材料及制品与食品是否重复接触、接触时间等特点,设计了6种迁移实验:将食品接触材料及制品分为短期接触亲水性食品类(如一次性纸杯)、长期且重复接触亲水性食品类(如塑料奶瓶)、预期短期接触亲脂性食品类(如具色塑料刀叉、食品袋等)、预期长期接触亲脂性食品类(如饼干、面包等食品的包装袋)、预期短期接触酸性食品类和长期接触酸性食品类(如塑料醋桶)。按照符合性测试中关于接触时间和接触温度的规定,分别设置了测试时间和测试温度,将不同场景下的迁移条件进行细分,可在最大程度上合理测定初级芳香胺的迁移量,获得准确的迁移量实验结果。

2.3 基质效应考察

采用电喷雾质谱分析样品,一般需要对基质效应(ME)进行考察。本研究考察了33种初级芳香胺的绝对基质效应(AME),即在不考虑回收率的情况下,比较待测物在基质存在条件下和纯溶液条件下的质谱响应,将二者的比值定义为绝对基质效应,结果示于图2。当AME=1时,表示不存在基质效应;AME<1时,存在离子抑制效应;AME>1时,存在离子增强效应。本实验将不含待测物的空白样品按



注:a.2,4-二甲基苯胺/2,6-二甲基苯胺;b.2,4-二氨基甲苯/2,6-二氨基甲苯;
c.4-氨基联苯/邻氨基联苯;d.3-氯-4-甲氧基苯胺/4-氯-2-氨基苯甲醚

图1 4对同分异构体的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of four pairs of isomers

照迁移实验条件处理后,用迁移溶液配制与纯溶液中待测物相同浓度的试样,其中各待测物在 20%乙醇和 50%乙醇迁移溶液中的基质效应分别为 86.1%~97.3%和 88.7%~104.0%,总体在 80%~120%之间,宜采用标准工作溶液进行定量;待测物在 3%乙酸迁移溶液中的峰形较差,不利于定量,采用氨水调至 pH 7.0 时峰形明显改善,其基质效应在 62.7%~81.3%之间。因此,采用空白样品的 3%迁移溶液(pH 7.0)配制基质匹配标准工作曲线进行定量。

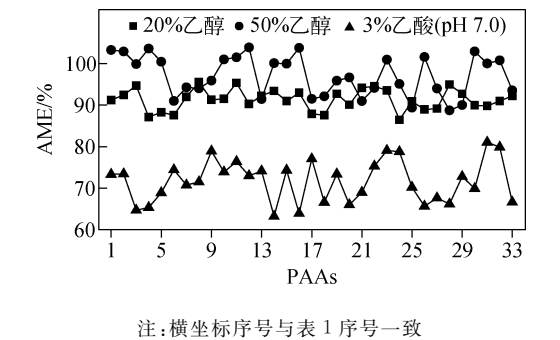


图 2 33 种初级芳香胺的绝对基质效应
Fig. 2 Absolute matrix effects of the 33 PAAs

2.4 线性关系、检出限、定量限及重复性

本实验采用至少 5 个浓度水平的初级芳香胺溶液进行线性回归,以色谱峰面积为纵坐标(y),待测物浓度为横坐标(x)进行加权最小二乘法回归计算,权重系数设为 $1/x^2$ 。33 种初级

芳香胺的线性相关系数、检出限、定量限及重复性结果列于表 2。实验结果表明,33 种初级芳香胺在各自的线性范围内线性关系良好,线性相关系数(r)介于 0.990 4~0.999 5 之间,检出限和定量限分别为 0.02~1.04 $\mu\text{g/kg}$ 和 0.07~3.26 $\mu\text{g/kg}$,能够满足欧盟指令(EU)No 10/2011 中规定的 10 $\mu\text{g/kg}$ 迁移量限值的检测要求。本实验考察了定量限浓度迁移溶液测试的重复性($n=5$),每隔 2 h 测定 1 次,20%乙醇、50%乙醇和 3%乙酸(pH 7.0)迁移溶液中测定的初级芳香胺精密度分别为 1.9%~9.5%、1.4%~7.5%和 2.4%~8.8%,表明重复性较好,可满足实际测定需求。

2.5 实际样品迁移量测定

选择当地市场和网络商店销售的一次性纸杯、具色塑料餐具、食品包装袋、塑料奶瓶等样品,按照其所接触食品的性质、接触时间等特点进行针对性迁移实验。结果表明,在 1 例塑料刀叉样品的迁移溶液中检出邻甲苯胺、2,6-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷和 3,3'-二氯联苯胺,迁移量分别为 0.80、1.56、0.62 和 3.11 $\mu\text{g/kg}$,总迁移量为 6.09 $\mu\text{g/kg}$;在 1 例塑料包装食品袋中检出邻甲苯胺、邻氨基偶氮甲苯和 2,4-二甲基苯胺,迁移量分别为 0.81、0.76 和 0.42 $\mu\text{g/kg}$,总迁移量为 1.99 $\mu\text{g/kg}$;均未超出欧盟指令(EU)No 10/2011 规定的 10 $\mu\text{g/kg}$ 迁移量限值。

表 2 33 种初级芳香胺的线性相关系数、检出限、定量限及重复性						
Table 2 Linear correlation coefficient, LOD, LOQ and repeatability of the 33 PAAs						
序号 No.	初级芳香胺 PAAs	线性相关系数 Linear correlation coefficient (r)	线性范围 Linear range/ ($\mu\text{g/kg}$)	检出限 LOD/ ($\mu\text{g/kg}$)	定量限 LOQ/ ($\mu\text{g/kg}$)	重复性 RSD/%
1	苯胺	0.9950	1.80~2000	0.58	1.80	6.8,5.4,5.5
2	邻甲苯胺	0.9989	0.80~1000	0.24	0.80	9.5,3.5,5.8
3	间苯二胺	0.9918	1.24~2000	0.40	1.24	4.0,3.7,4.5
4	2,4-二甲基苯胺	0.9989	0.82~1000	0.20	0.82	4.8,5.8,6.5
5	2,6-二甲基苯胺	0.9952	0.66~1000	0.18	0.66	4.1,7.5,5.8
6	2,4-二氨基甲苯	0.9971	0.90~1000	0.22	0.90	5.0,1.7,8.8
7	2,6-二氨基甲苯	0.9981	0.56~500	0.16	0.56	2.5,2.7,4.5
8	邻甲氧基苯胺	0.9959	0.30~500	0.10	0.30	8.8,1.9,5.4
9	4-氯苯胺	0.9964	0.42~500	0.10	0.42	9.5,2.4,3.9
10	2,4,5-三甲基苯胺	0.9956	0.68~500	0.20	0.68	3.8,2.2,6.3
11	2-甲氧基-5-甲基苯胺	0.9931	0.09~100	0.02	0.09	3.1,2.1,8.5

续表 2

序号 No.	初级芳香胺 PAAs	线性相关系数 Linear correlation coefficient (<i>r</i>)	线性范围 Linear range/ (μg/kg)	检出限 LOD/ (μg/kg)	定量限 LOQ/ (μg/kg)	重复性 RSD/%
12	4-甲氧基间苯二胺	0.9948	1.00~1000	0.20	1.00	2.2,4.6,6.9
13	2-萘胺	0.9904	0.32~500	0.15	0.32	6.1,1.5,2.6
14	4-氨基联苯	0.9917	0.76~1000	0.20	0.76	6.2,3.7,3.5
15	邻氨基联苯	0.9968	0.60~1000	0.20	0.60	5.7,1.5,3.4
16	联苯胺	0.9926	0.38~500	0.10	0.38	7.8,3.9,2.4
17	4-阿基苯甲酯	0.9926	0.07~100	0.02	0.07	4.3,1.4,3.5
18	4,4'-二氨基二苯甲烷	0.9985	0.36~500	0.10	0.36	6.6,6.0,7.9
19	4,4'-二氨基二苯醚	0.9926	0.07~100	0.02	0.07	1.9,7.1,7.5
20	邻联甲苯胺	0.9969	0.90~1000	0.20	0.90	3.2,6.1,5.2
21	4,4'-二氨基二苯硫醚	0.9969	0.96~1000	0.20	0.96	7.8,6.1,3.7
22	邻氨基偶氮甲苯	0.9978	0.08~100	0.02	0.08	8.5,6.1,3.5
23	4,4'-二氨基-3,3'-二甲基联苯基甲烷	0.9935	0.30~500	0.15	0.30	3.3,2.7,4.5
24	联大茴香胺	0.9974	2.60~2500	1.00	2.60	2.1,4.3,5.6
25	3,3'-二氯联苯胺	0.9919	0.60~1000	0.20	0.60	5.4,6.3,5.4
26	4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)	0.9976	0.36~500	0.10	0.36	5.9,2.6,7.8
27	3-氨基-4-甲基苯甲酰胺	0.9917	0.35~500	0.11	0.35	3.3,2.2,8.6
28	3-氯-4-甲氧基苯胺	0.9959	0.67~1000	0.20	0.67	4.9,5.3,7.4
29	4-氯-2-氨基苯甲醚	0.9962	0.31~500	0.10	0.31	6.1,2.5,7.8
30	1,5-二氨基萘	0.9982	1.36~1500	0.40	1.36	6.5,4.1,6.5
31	4-氯-2,5-二甲氧基苯胺	0.9919	0.39~500	0.12	0.39	6.7,3.5,3.2
32	3-氨基-4-甲氧基苯甲酰胺苯胺	0.9995	3.26~3000	1.04	3.26	2.9,5.8,3.8
33	2-甲氧基-4-硝基苯胺	0.9979	0.35~500	0.11	0.35	3.7,3.1,3.6

3 结论

本研究建立了高效液相色谱-三重四极杆-线性离子阱复合质谱法检测食品接触材料及制品中 33 种初级芳香胺的迁移量。根据食品特性以及食品与食品接触材料的接触特点分别设计了迁移实验。在优化的实验条件下,既可实现同分异构体的分离,又可满足实际检测的灵敏度。基质效应考察表明,3%乙酸迁移溶液中存在较明显的绝对基质效应,而 20%乙醇和 50%乙醇迁移溶液中的绝对基质效应不显著。本方法的线性关系、检出限、定量限、重复性、精密度等参数均符合实际检测要求,可用于实际食品接触材料及制品中 33 种初级芳香胺迁移量的测定。

参考文献:

[1] TANG M S, PFEIFER G P, DENISSENKO M F, FENG Z, HU W, PAO A, ZHENG Y,

ZHENG J B, LI H, CHEN J X. Mapping polycyclic aromatic hydrocarbon and aromatic amine-induced DNA damage in cancer-related genes at the sequence level[J]. Int J Hyg Environ Health, 2002, 205(1/2): 103-113.

[2] German Federal Institute for Risk Assessment. Colorants for plastics and other polymers used in commodities[EB/OL]. (2019-01-06) [2021-11-24]. <https://bfr.ble.de/kse/faces/resources/pdf/090-english.pdf>.

[3] German Federal Institute for Risk Assessment. Primary aromatic amines from printed food contact materials such as napkins or bakery bags [EB/OL]. (2014-08-24)[2021-11-24]. <http://www.bfr.bund.de/cm/349/primary-aromatic-amin-es-from-printed-food-con-tact-materials-such-asnapkins-or-bakery-bags.pdf>.

[4] SENDÓN R, BUSTOS J, SÁNCHEZ J J, PASEIRO P, CIRUGEDA M E. Validation of a liquid chromatography-mass spectrometry meth-

- od for determining the migration of primary aromatic amines from cooking utensils and its application to actual samples[J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2010, 27(1): 107-117.
- [5] TRIER X, OKHOLM B, FOVERSKOV A, BINDERUP M L, PETERSEN J H. Primary aromatic amines (PAAs) in black nylon and other food-contact materials, 2004-2009[J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2010, 27(9): 1 325-1 335.
- [6] European Commission. Commission regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011-on plastic materials and articles intended to come into contact with food[S]. Official Journal of the European Union, 2011.
- [7] BREDE C, SKJEVRAK I, HERIKSTAD H. Determination of primary aromatic amines in water food simulant using solid-phase analytical derivatization followed by gas chromatography coupled with mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2003, 983(1/2): 35-42.
- [8] SENTELLAS S, MOYANO E, PUIGNOU L, GALCERAN M T. Determination of heterocyclic aromatic amines by capillary electrophoresis coupled to mass spectrometry using in-line preconcentration[J]. Electrophoresis, 2003, 24(17): 3 075-3 082.
- [9] WANG X, CHEN Y. Determination of aromatic amines in food products and composite food packaging bags by capillary electrophoresis coupled with transient isotachophoretic stacking[J]. J Chromatogr A, 2009, 1 216(43): 7 324-7 328.
- [10] LI R, ZHANG Y, LEE C C, LU R, HUANG Y. Development and validation of a hydrophilic interaction liquid chromatographic method for determination of aromatic amines in environmental water[J]. J Chromatogr A, 2010, 1 217(11): 1 799-1 805.
- [11] OUYANG X K, LUO Y Y, WANG Y G, YANG L Y. Validation a solid-phase extraction-HPLC method for determining the migration behaviour of five aromatic amines from packaging bags into seafood simulants[J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2014, 31(9): 1 598-1 604.
- [12] MORTENSEN S K, TRIER X T, FOVERSKOV A, PETERSEN J H. Specific determination of 20 primary aromatic amines in aqueous food simulants by liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2005, 1 091(1/2): 40-50.
- [13] SCHUBERT J, KAPPENSTEIN O, LUCH A, SCHULZ T G. Analysis of primary aromatic amines in the mainstream waterpipe smoke using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2011, 1 218(33): 5 628-5 637.
- [14] MCCALL E, KEEGAN J, FOLEY B. Primary aromatic amine migration from polyamide kitchen utensils: method development and product testing[J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2012, 29(1): 149-160.
- [15] PEZO D, FEDELI M, BOSETTI O, NERIN C. Aromatic amines from polyurethane adhesives in food packaging: the challenge of identification and pattern recognition using quadrupole-time of flight-mass spectrometry^E[J]. Anal Chim Acta, 2012, 756: 49-59.
- [16] YAVUZ O, VALZACCHI S, HOEKSTRA E, SIMONEAU C. Determination of primary aromatic amines in cold water extract of coloured paper napkin samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2016, 33(6): 1 072-1 079.
- [17] MATTAROZZI M, LAMBERTINI F, SUMAN M, CARERI M. Liquid chromatography-full scan-high resolution mass spectrometry-based method towards the comprehensive analysis of migration of primary aromatic amines from food packaging[J]. J Chromatogr A, 2013, 1 320: 96-102.
- [18] MERKEL S, RICHTER S, WEYER J, KAPPENSTEIN O, PFAFF K, LUCH A. Inter-laboratory comparison study on the determination of primary aromatic amines in cold water extracts of coloured paper napkins[J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2015, 32(8): 1 367-1 372.

(收稿日期:2021-11-24;修回日期:2022-03-01)