

GC-MS 法测定食品包装材料印刷油墨中光引发剂二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮

文韵漫, 张亚宁, 杨 坚

(西南大学, 重庆 400715)

摘要: 建立了气相色谱-质谱(GC-MS)检测食品包装材料表面印刷油墨中光引发剂二苯甲酮(BP)和 4-甲基二苯甲酮(MBP)迁移量的方法。样品以正己烷为提取溶剂进行振荡提取和超声波辅助萃取, 提取液用 GC-MS 分析检测。结果表明: 该方法线性范围为 0.02~0.1 mg/mL, 检测限为 0.004~0.005 mg/mL, 在 0.01, 0.02, 0.10 mg/mL 3 个添加水平下, 2 种光引发剂的平均回收率为 88.2%~114.5%, 相对标准偏差($n=6$)为 5.13%~7.95%。该方法简单快速, 适用于食品包装材料的日常检测需要。

关键词: 食品包装材料; 气相色谱-质谱法(GC-MS); 光引发剂

中图分类号: TB487; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)15-0006-04

Determination of Benzophenone and 4-methylbenzophenone Photoinitiators in Printing Inks for Food Packaging Material by Gas Chromatography-mass Spectrometry

WEN Yun-man, ZHANG Ya-ning, YANG Jian

(Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: An analytical method based on gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) techniques was developed for determination of benzophenone and 4-methylbenzophenone photoinitiators in printing inks used for food packaging materials. The test samples were extracted from selected food packaging materials using oscillating extraction and ultrasonic assisted extraction with n-Hexane as the extraction solvent, and the extracts were analyzed by GC-MS. The results showed that the linearity range of the method is 0.02~0.1 mg/mL and the limits of detection for benzophenone and 4-methylbenzophenone are 0.004 mg/mL and 0.005 mg/mL; the average recoveries of the three adding levels (0.01, 0.02, 0.10 mg/mL) are 88.2%~114.5%, with the relative standard deviations ($n=6$) of 5.13%~7.95%. It was concluded that the method is simple and rapid, which is applicable for routine determination of food packaging materials.

Key words: food packaging material; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); photo initiators

光引发剂是紫外光固化油墨(又称 UV 油墨)中最重要的组成部分,在光照射时使配方体系中低聚物及稀释剂迅速由液态转变成固态^[1],对油墨的固化速度起着关键作用^[2]。紫外光固化油墨印刷适性强,固化干燥快,印刷色彩艳丽,最重要的是不使用有机溶剂,对环境污染小。但有研究发现,在油墨紫外光固化过程中未反应的光引发剂会通过食品包装材料挥发和迁移到其接触的食品中,对人体造成潜在的危害^[3]。2005 年,由于意大利食品相关部门检测出雀

巢婴儿配方奶粉包装表面油墨中存在光引发剂 2-异丙基硫杂蒽酮(ITX),并且渗入到牛奶中,雀巢公司从各国营销点召回大批产品^[4]。2007 年,德国有关部门在不同的饮料中发现有 ITX 的微量残余^[5]。Rhodes^[6]等人用小鼠进行的毒理学试验结果表明,光引发剂二苯甲酮(BP)和 4-甲基二苯甲酮(MBP)增加了小鼠患肝细胞腺瘤和组织细胞肿瘤的机率,具有一定的生殖毒性,对皮肤也有接触性伤害。2009 年,欧盟在谷物类早餐中检测出了光引发剂 4-甲基二苯甲

收稿日期: 2012-06-12

作者简介: 文韵漫(1988—),女,云南昆明人,西南大学硕士生,主攻食品包装工程与市场营销。

酮^[7]。

欧盟 2002/72/EC 指令中明确规定食品包装中二苯甲酮的迁移量不得超过 0.6 mg/kg,并于 2009 年 5 月进一步规定食品包装中二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮的总迁移量必须低于 0.6 mg/kg^[8]。

目前,我国对食品包装的监管不够完善,对光引发剂的残留检测较集中于 ITX 的检测方法,对于常用的光引发剂^[9]BP 和 MBP 没有检测标准和卫生标准。因此本实验依据欧盟法规对食品接触材料的要求对样品进行前处理,根据 BP 和 MBP 的特性建立了 GC-MS 检测方法,为深入研究不同光引发剂在食品包装材料中的化学迁移和测定提供有益参考。

1 实验

1.1 仪器与材料

HY-3 多功能振荡器,江苏金坛市佳美仪器有限公司;KQ3200DB 数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;DHG-9030 电热恒温鼓风干燥箱,上海齐欣科学仪器有限公司;RE-32 旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器;QP-2010 气相色谱-质谱联用仪,日本岛津公司;Milli-Q Biocel 纯水机,美国密理博公司。

二苯甲酮标准品,纯度 99%,Adamas 公司;4-甲基二苯甲酮标准品,纯度 > 98%,Adamas 公司,甲醇、乙腈,天津四友精细化学品有限公司,HPLC 级;正己烷、二氯甲烷,成都科龙化工试剂厂,HPLC 级。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

样品均取自重庆市大型超市。先将印有印刷表面的食品包装袋样品用自来水冲洗、餐具洗涤剂洗净,再经纯水反复冲洗后晾干;裁成 100 cm² 的试样,再将其分别裁剪成约 1 cm² 的碎片,置于具塞锥形瓶中,每块碎片加入 2 mL 正己烷浸泡液^[10],振荡提取 3 h,静置后利用超声波辅助萃取 30 min,萃取完毕后将萃取液置于旋转蒸发器蒸发至近干,加入 5 mL 正己烷溶解,过 0.45 μm 有机滤膜,滤液进 GC-MS 分析。

1.2.2 GC-MS 条件

1) 色谱条件。DB-5MS (5% 苯基-甲基聚硅氧烷)色谱柱(30.0 m×0.25 mm×0.25 μm);程序升温方式为:初始温度 90 °C,以 10 °C/min 升温至 230 °C,保留 5 min;柱箱温度:90 °C;进样口温度:250 °C;载气:氮气;进样方式:分流;压力:65.8 kPa;总流量:

8.8 mL/min;柱流量:0.96 mL/min;线速度:36.3 cm/s;吹扫流量:3.0 mL/min;进样量:1 μL;分流比:5.0。

2) 质谱条件。离子源:EI;电子能量:70 eV;离子源温度:200 °C;质谱口温度:250 °C;采集方式:Scan;溶剂延迟时间:3 min;阈值:1 000;扫描范围:40~400 amu。

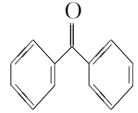
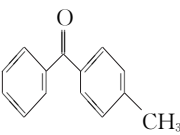
1.2.3 配制标准溶液与绘制标准曲线

1) 混合标准储备液。分别称取 0.1 g 二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮标准品(结构与性质见表 1),精确至 0.000 1 g,加入少量正己烷溶解后移至 100 mL 容量瓶中,用正己烷定容到刻度并摇匀,配制成 1 mg/mL 的混合标准储备液,4 °C 避光保存于冰箱中。

2) 混合标准工作液。移取不同体积的上述混合标准储备液至 100 mL 容量瓶中,用正己烷定容、摇匀,配置成系列混合标准工作液,按照 GC-MS 条件进行测定,以色谱峰面积为纵坐标,相应的质量浓度为横坐标绘制标准曲线,混合标准工作液用时需现配。

表 1 二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮的结构与性质

Tab.1 Chemical structures and properties of benzophenone and 4-methylbenzophenone

光引发剂	CAS No.	化学结构	分子式	相对分子质量
二苯甲酮 BP	119-61-9		C ₁₃ H ₁₀ O	182.22
4-甲基二苯甲酮 MBP	134-84-9		C ₁₄ H ₁₈ O	202.29

1.2.4 添加回收率实验

取经测定不含 BP 和 MBP 的食品包装袋裁成 100 cm² 试样,剪成 1 cm² 碎片后置于具塞锥形瓶中,以正己烷为提取溶剂,在提取液中添加 3 个水平的 BP 和 MBP 混合标准溶液使其最终质量浓度分别为 0.01,0.02,0.10 mg/mL,按照样品处理步骤进行添加回收实验($n=6$)。

2 结果与分析

2.1 GC-MS 色谱条件的选择

分别用 5% 苯基-甲基聚硅氧烷毛细管柱 DB-

5MS 和弹性石英毛细管柱 DB-FFAP 分离二苯甲酮和 4-甲氧基二苯甲酮,结果表明 BP 和 MBP 都属于弱极性物质,易挥发^[11],用 DB-5MS 能够较好地将其与杂峰分离,且出峰时间较早。2 种光引发剂的混合标准溶液离子色谱图及保留时间见图 1。

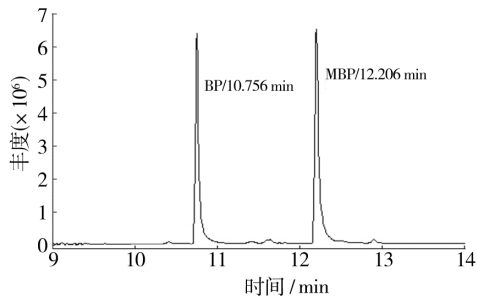


图 1 BP 和 MBP 混合标准溶液(0.1 mg/mL)总离子流色谱
Fig. 1 Total ion current chromatogram (TIC) of the mixed standard solution of BP and MBP (0.1 mg/mL)

2.2 提取溶剂的选择

首先试验了甲醇、正己烷、乙腈、二氯甲烷 4 种溶剂对 BP 和 MBP 标准品的溶解能力。结果表明,2 种标准品均能在 4 种溶剂中溶解。然后用这 4 种溶剂分别对食品包装袋样品进行提取试验。首先在 100 cm² 的样品表面涂覆适量的混合标准溶液,放入 50 °C 恒温干燥箱中干燥至恒量,然后对样品进行前处理。通过比较 GC-MS 检测结果与最初 BP 和 MBP 标准品的添加量,得出 4 种溶剂对 2 种光引发剂的提取效果,见图 2。结果可以看出,正己烷和乙腈对 2 种

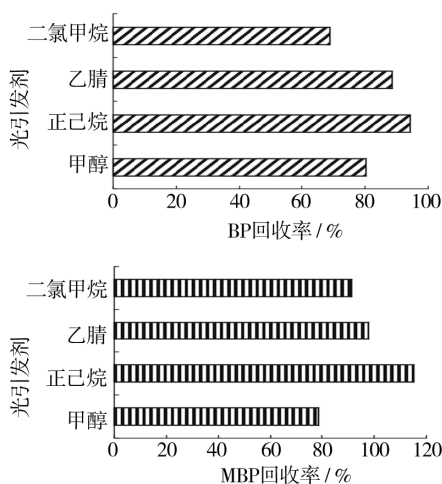


图 2 4 种提取溶剂对 BP 和 MBP 的提取效果
Fig. 2 Extracted effects of four solvent on BP and MBP

光引发剂同时提取的效果均较好,考虑到乙腈的毒

性,本实验采用低毒性的正己烷为提取溶剂进行试验。

2.3 提取时间对 BP 和 MBP 回收率的影响

确定正己烷为提取溶剂后,比较了提取时间对 2 种光引发剂回收率的影响见图 3,由图 3 看出,2 种光

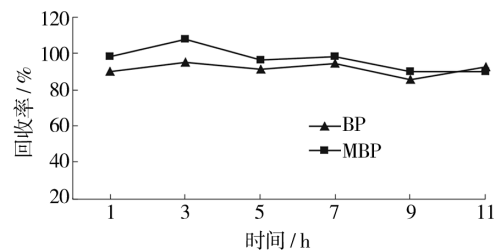


图 3 提取时间对 BP 和 MBP 回收率的影响
Fig. 3 Effects of extraction time on the recoveries of BP and MBP

引发剂的回收率在 3 h 时达到最高,随着时间的延长回收率逐渐下降,5 h 以后趋于平稳。BP 在 3 h 时回收率为 95.0%,MBP 为 107.7%;在 5 h 以后 BP 回收率为 85%~91%,MBP 回收率为 90%~96%。综合考虑回收率与试验时间,选取 3 h 为样品的提取时间。

2.4 标准曲线、线性关系和检出限

将混合标准工作液(质量浓度分别为 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 mg/mL)依次按照 GC-MS 条件进样分析,每个质量浓度平行测定 3 次,以峰面积的平均值为纵坐标,所对应的标准工作液质量浓度为横坐标作标准曲线,见图 4,得到线性回归方程、相关

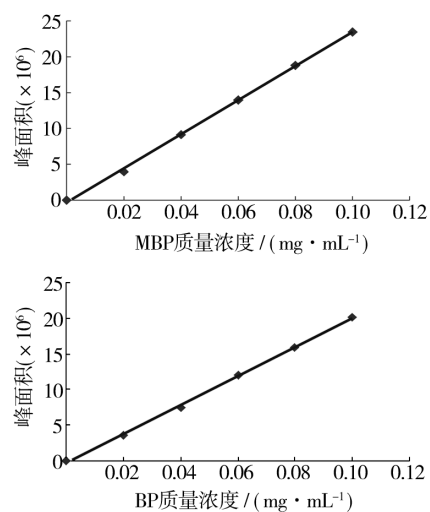


图 4 BP 和 MBP 的标准曲线
Fig. 4 Standard curve of BP and MBP

系数和检测限,见表 2。

表 2 2 种光引发剂的线性回归方程、相关系数和检出限

Tab.2 Equation of linear regression, coefficient of correlation, and limits of detection of BP and MBP by GC-MS

光引发剂	线性回归方程	R^2	线性范围 /(mg·mL ⁻¹)	检出限/ (mg·mL ⁻¹)
BP	$y=2\times 10^8x-314\ 185$	0.999 0	0.02~0.10	0.004
MBP	$y=2\times 10^8x-306\ 453$	0.999 2	0.02~0.10	0.005

从图 4 可以看出,2 种光引发剂的混合标准工作液在 0.02~0.1 mg/mL 的范围内线性都较好。将混合标准工作液逐级稀释,用信噪比($S/N=3$)确定方法的检测限。

2.5 方法的回收率和精密度

添加 BP 和 MBP 的混合标准溶液到空白样品中,进行回收率试验,结果见表 3,BP 回收率为 88.2%~

表 3 空白加标样品中 BP 和 MBP 的回收率及精密度 ($n=6$)

Tab.3 Recoveries and precision ($n=6$) of

BP and MBP in spiked blank samples

质量浓度 /(mg·mL ⁻¹)	平均测定值 /(mg·mL ⁻¹)		平均回收率 /%		RSD/%	
	BP	MBP	BP	MBP	BP	MBP
0.01	0.010	0.011	102.6	108.3	7.34	7.95
0.02	0.018	0.018	88.2	90.5	5.13	6.85
0.10	0.108	0.115	107.8	114.5	5.52	5.38

107.8%,相对标准偏差(RSD)为 5.13%~7.34%;MBP 的回收率为 90.5%~114.5%,相对标准偏差(RSD)为 5.38%~7.95%,两者的相对标准偏差均小于 10%,说明该方法具有较好的准确性。

3 结论

建立了检测食品包装材料表面印刷油墨中二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮迁移量的 GC-MS 方法。方法采用 DB-5MS 色谱柱,以正己烷为提取溶剂,BP 和 MBP 保留时间分别为 10.756,12.206 min。线性范围为 0.02~0.1 mg/mL,检测限为 0.004~0.005 mg/mL,在 3 个添加水平下,BP 回收率为 88.2%~107.8%,相对标准偏差为 5.13%~7.34%;MBP 的回收率为 90.5%~114.5%,相对标准偏差为 5.38%~7.95%。该实验方法操作相对简单快速,能够满足作为常规检测方法的要求。

参考文献:

- [1] 王克敏,肖浦,任繁荣,等. UV 固化塑料涂料中低迁移性光引发剂的研究进展[J]. 涂料技术与文摘,2010(4):18—22.
WANG Ke-min, XIAO Pu, REN Fan-rong, et al. Progress of Low Migration Photoinitiator in UV Curable Coatings for Plastics[J]. Coatings Technology & Abstracts,2010(4):18—22.
- [2] 余宗萍,廖申伟,罗荣荣. 常用光引发剂在紫外光固化涂料中的应用研究[J]. 上海涂料,2010,48(8):13—16.
YU Zong-ping, LIAO Shen-wei, LUO Rong-rong. Research of Common Photoinitiators Applied in UV-curable Coatings[J]. Shanghai Coatings,2010,48(8):13—16.
- [3] 王志伟,孙彬青,刘志刚. 包装材料化学物迁移研究[J]. 包装工程,2005,26(5):1—10.
WANG Zhi-wei, SUN Bin-qing, LIU Zhi-gang. On Migration of Constituents of Packaging Materials[J]. Packaging Engineering,2005,26(5):1—10.
- [4] 沈东旭,练鸿振,丁涛,等. 光引发剂残留分析研究进展[J]. 岩矿测试,2011,30(1):104—109.
SHEN Dong-xu, LIAN Hong-zhen, DING Tao, et al. A Review on the Analysis of Photoinitiator Residues[J]. Rock and Mineral Analysis,2011,30(1):104—109.
- [5] 张旻,胡燕平,宋捷,等. 两种高效光引发剂的体外细胞染色体畸变实验[J]. 生态毒理学报,2010,5(3):365—361.
ZHANG Min, HU Yan-ping, SONG Jie, et al. Effects of Two Highly Efficient Photoinitiators on Chromosome Aberrations in vitro[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2010,5(3):365—361.
- [6] RHODES M C, BUCHER J R, PECKHAM J C, et al. Carcinogenesis Studies of Benzo-phenone in Rats and Mice[J]. Food and Chemical Toxicology, 2007, 45(5): 843—851.
- [7] VAN HOECK E, DE SCHAETZEN T, PACQUET C, et al. Analysis of Benzophenone and 4-methylbenzophenone in Breakfast Cereals Using Ultrasonic Extraction in Combination with Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry (GC-MSn) [J]. Analytica Chimica Acta, 2010,663(1):55—59.
- [8] KOIVIKKO R, PASTORELLI S, RODRÍGUEZ-BERNALDO de Quirás A, et al. Rapid Multi-analyte Quantification of Benzophenone, 4-methylbenzophenone and Related Derivatives from Paperboard Food Packaging [J]. Food Additives and Contaminants, 2010, 27(10): 1478—1486.

(下转第 15 页)

- of Food Process Engineering, 2005, 28(2): 89—106.
- [5] MILLER D. Internal Flow Systems[M]. Cranfield: BHRA (Information Services, 1990.
- [6] 张凯, 王瑞金. Fluent 技术基础与应用实例[M]. 第 2 版. 北京: 清华大学出版社, 2010.
ZHANG Kai, WANG Rui-jin. Technical Basis and Application Example of Fluent [M]. 2ed Edition. Beijing: Tsinghua University Press, 2010.
- [7] 杨福馨, 王生泽. 精密灌装机械中的断流理论研究[J]. 包装工程, 2009, 30(5): 36—38.
YANG Fu-xin, WANG Sheng-ze. Study of Setting-off Theory for Accurate Filling Machinery [J]. Packaging Engineering, 2009, 30(5): 36—38.
- [8] 高希彦, 王燕. 数值仿真在泵阀参数优化中的应用[J]. 排灌机械工程学报, 2010(1): 63—67.
GAO Xi-yan, WANG Yan. Numerical Simulation in the Application of the Pump Valve Parameter Optimization [J]. Irrigation and Drainage of Journal of Mechanical Engineering, 2010(1): 63—67.
- [9] 杨福馨, 王生泽. 充填管口孔形对粘稠流体断流效果的影响研究[J]. 包装工程, 2010, 31(17): 94—96.
YANG Fu-xin, WANG Sheng-ze. Influence Research of the Filling Orifice Shape on the Flow Break Effect of Viscous Fluid[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(17): 94—96.
- [10] 郑淑娟, 权龙, 陈青. 阀芯运动过程液压锥阀流场的 CFD 计算与分析[J]. 农业机械学报, 2007, 38(1): 168—172.
ZHENG Shu-juan, QUAN Long, CHEN Qing. Analysis and CFD Simulation of the Flow Field in a Moving Pop-pet Valve[J]. Journal of Agricultural Machinery, 2007, 38(1): 168—172.
- [11] TAHIR S, MITAL M. Numerical Investigation of Laminar No-fluid Developing flow and Heat Transfer in a Circular Channel[J]. Applied Thermal Engineering, 2012, 39: 8—14.
- [12] PISHVAEI M, GRAILLAT C, P CASSAGNAUB T F. Modelling the Zero Shear Viscosity of Bimodal High Solid Content Latex; Calculation of the Maximum Packing Fraction[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61: 5768—5780.
- [13] RAHAMAN M F, BARI S, VEALE D. Flow Investigation of Product Fill Valve of Filling Machine for Packaging Liquid Products[J]. Journal of Food Process Engineering, 2008, 85: 252—258.
- [14] 唐晓明, 蒋旭光. 粘稠物料输送及其流变特性的测量[J]. 能源工程, 2007(1): 12—15.
TANG Xiao-ming, JIANG Xu-guang. Delivery and Measurement of the Rheological Properties of the Viscous Material[J]. Energy Engineering, 2007(1): 12—15.
- [15] 康顺, 石磊, 戴丽萍, 等. CFD 模拟的误差分析及网格收敛性研究[J]. 工程热物理学报, 2010, 31(12): 9—14.
TANG Shun, SHI Lei, DAI Li-ping, et al. Analyse of CFD Simulation Error and Study of GRID Convergence [J]. J of Engineering Thermophysics, 2010, 31(12): 9—14.
- [16] 唐志祥. 灌装阀的性能分析[J]. 广东工学院学报, 1994, 11(4): 98—104.
TANG Zhi-xiang. Performance Analysis of the Filling Valve[J]. Guangdong Journal of Engineering, 1994, 11(4): 98—104.

(上接第 9 页)

- [9] ANDERSON W A C, CASTLE L. Benzophenone in Cartonboard Packaging Materials and the Factors that Influence Its Migration Into Food[J]. Food Additives and Contaminants, 2003, 20(6): 607—618.
- [10] 王利兵. 食品包装安全学[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
WANG Li-bing. Food Packing Security[M]. Beijing: Science Publishing, 2011.
- [11] 赵文超, 王永林, 姚丽秀. 二苯甲酮系列光引发剂性能评价[C]. 第十届亚洲辐射固化国际会议. 北京, 2005: 90—95.
ZHAO Wen-chao, WANG Yong-lin, YAO Li-xiu. The Performance Evaluation of Benzophenone Series Photoinitiators[C]. The 10th International Conference on Radiation Curing, Beijing, 2005: 90—95.