

气—质联用法同时检测高脂食品中 14 种光引发剂

GC/MS for simultaneous determination of 14 photo-initiators in fatty food

徐文泱 陈 华

XU Wen-yang CHEN Hua

(湖南省食品质量监督检验研究院, 湖南 长沙 410017)

(Hunan Research Institute of Food Quality Supervision and Inspection, Changsha, Hunan 410017, China)

摘要:建立气相色谱—质谱联用仪测定高脂食品中 14 种光引发剂的方法。将均质后的试样经丙酮—正己烷(体积比 2:8) 20℃提取 15 min 后,振荡离心,上清液采用 HLB 管进行净化,收集洗脱液,并以 PSA 萃取管进一步净化。离心后提取上机。当加标水平为 0.000 2~0.001 0 mg/kg 时的回收率为 73.0%~92.4%,相对标准偏差为 4.1%~8.9%,检出限为 0.02~0.20 $\mu\text{g/kg}$ 。该方法操作快捷,技术参数均满足 GB/T 27404—2008 附录 F 中的要求,适用于高脂食品中 14 种光引发剂的同時分析。

关键词:气相色谱—质谱联用法;光引发剂;高脂食品;检测

Abstract: To establish a GC-MS method for determination of 14 photo-initiators in fatty food. The homogeneous samples were extracted by acetone-hexane(2:8, v:v) for 15 min at room temperature. The supernatant was purified by HLB column, and the eluent was then collected, which was further purified by PSA. The purified eluent was centrifuged and determined by GC-MS. The recoveries were between 73.0%~92.4% at spiked levels of 0.000 2~0.001 0 mg/kg, and the relative standard deviation of the methods were 4.1%~8.9%, with the LOD ranging from 0.02~0.20 $\mu\text{g/kg}$. It was in accordance with the requirement of technical parameters for analysis with fast and simple determination and high sensitivity. It was suitable for the simultaneous determination of 14 photo-initiators in fatty food.

Keywords: GC-MS; photo-initiators; fatty food; determination

光引发剂是紫外光印刷油墨中非常重要的组成部分,它受紫外光照射后,吸收光的能量,分裂成 2 个活性自由基,引发光敏树脂和活性稀释剂发生连锁聚合,使胶黏剂交联固化,作为油墨固化的催化剂被广泛用于紫外光油墨的印刷包装上^[1]。常见的小分子光引发剂主要分为水性均裂碎片型

光引发剂和水性氢转移型光引发剂。前者有水性安息香衍生物类(如安息香、安息香双甲醚、安息香乙醚、安息香异丙醚、安息香丁醚)、苯乙酮衍生物(如 α, α -二乙氧基苯乙酮、 α -羟烷基苯酮、 α -胺烷基苯酮、二苯基乙酮、 α, α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮)以及烷基苯酮类,水性氢转移型光引发剂的代表化学结构为蒽醌、硫杂蒽酮以及二苯甲酮,其中水性二苯甲酮类又可按其在二苯甲酮母核引入的基团分为阳离子、阴离子和非离子类型^[2]。光引发剂因其合成较为简单,品种多样,价格低廉而备受市场的青睐。

但由于光引发剂是溶脂性小分子物质,极易从包装材料迁移到食品中,造成食品污染^[3]。已有报道证实食品中也能检测出二苯甲酮、异丙基硫杂蒽酮等光引发剂^[4]。试验^[5-6]表明光引发剂苯甲酮可增加罹患肿瘤、尿道下裂的风险,引发多种过敏性皮肤病。因此,食品中多种光引发剂检测方法的建立可以为此类污染物的风险监测提供技术支持,提高食品质量安全监管能力,健全预警应急机制。

目前关于光引发剂的检测方法以食品包装材料方向居多^[7-9]。刘艳等^[10]建立了塑料及纸塑类包装材料中 9 种光引发剂的气相色谱质谱法。在食品中检测光引发剂的方法研究相对较少,主要集中在乳制品及饮料中光引发剂的检测^[11-13]上。前处理方法主要有固相萃取、固相微萃取技术和 QuEChERS 方法等,使用的仪器多为气相色谱—质谱联用仪和液相色谱串联质谱仪。张耀海等^[11]研究了 8 种光引发剂在橙汁、苹果汁、桃汁、菠萝汁和凉茶 5 种食品中的 GC/MS-MS 检测方法,结果表明,方法的回收率偏差较大,最低为 60.4%,最高达到 99.1%,结果的相对偏差最高接近 16%。另有文献^[12]采用 GC-MS 法对乳制品中的异丙基硫杂蒽酮检测方法进行了报道,检出限在 0.007 mg/kg 左右。

由于光引发剂多为脂溶性小分子物质,其向高脂高蛋白的食品中迁移概率更高。本研究拟选取 14 种有代表性的酮、醚、酯类光引发剂,拓展了研究食品种类,针对肉类、乳制品、糕点等高油富含蛋白质的食品,着力于建立一种灵敏度高、选择性好,回收率和精密度等技术参数均能达到方法学

基金项目:湖南省食品药品安全科技项目(编号:湘食药科 R201701)
作者简介:徐文泱(1985—),女,湖南省食品质量监督检验研究院工程师,硕士。E-mail: xuwenyang0714@163.com

收稿日期:2018-03-08

指标要求的高通量 GC-MS 检测方法,以同时检测出高脂食品中的 14 种光引发剂,为研究此类光引发剂的迁移规律提供依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

2-氯噻吨酮、苯甲酰甲酸甲酯、2-苯甲酰苯甲酸甲酯、2-甲基二苯甲酮、4-氯-二苯甲酮、四乙基米氏酮、2-羟基-甲基苯丙酮、2,4-二乙基硫杂蒽-9-酮、3 甲基-二苯甲酮、米氏酮、4-甲基二苯甲酮、安息香二甲醚、二苯甲酮、对二甲氨基苯甲酸异辛酯:99%,德国 Dr Ehrenstorfer 公司;

丙酮、正己烷、乙酸乙酯、石油醚、甲醇:色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司;

HLB 小柱:60 mg,3 mL,上海安谱实验科技股份有限公司;

PSA 试剂管:2 mL(150 mg MgSO₄,50 mg PSA,50 mg GCB,50 mg C₁₈),上海安谱实验科技股份有限公司;

试验用食品:市售。

1.2 仪器与设备

气相色谱—质谱联用仪:Agilent 7890A-5975C MSD 型,美国安捷伦科技公司;

高速冷冻离心机:Neofuge 1600R 型,力康生物医疗科技控股有限公司;

分析天平:SPS401F 型,奥豪斯仪器(上海)有限公司;

涡混振荡仪:CM-1000 型,东京理化器械株式会社。

1.3 方 法

1.3.1 色谱条件 色谱柱:Agilent 19091S-433 (30 m×250 μm×0.25 μm);进样口温度:250 ℃;柱流速:1 mL/min。进样量:1 μL;程序升温条件:初始温度为 60 ℃保持 1 min,以 20 ℃/min 升至 180 ℃保持 3 min,以 5 ℃/min 升至 280 ℃保持 5 min。

1.3.2 质谱条件 EI 源。离子源温度为 230 ℃,四极杆温度 150 ℃,分别采用 SCAN 模式和 SIM 模式,在整个确认试验中,14 种光引发剂的色/质谱图信息见表 1。针对检测的光引发剂品种多,保留时间相对集中的特点,在选择扫描离子时考虑以下几个原则:① 尽量选择丰度高的碎片离子;② 选择的监测离子扣除背景后,其信噪比应尽量大于 3。

当试样待测液保留时间和目标化合物一致(±0.5%),其质谱碎片离子质荷比吻合,丰度比与标准品的偏差符合表 2,则可对试样待测液中的光引发剂进行定性确认。

1.3.3 标准溶液的配制 准确称量 14 种标样各 0.1 g(精确至 0.000 1 g)于 10 mL 容量瓶中,稀释溶剂为丙酮,各光引发剂母液浓度为 10 g/L。分别移取 0.1 mL 母液于 100 mL 容量瓶中,以丙酮定容至刻度,此为标准储备液,各光引发剂的浓度均为 10 μg/mL。系列工作溶液现配现用。

1.3.4 样品前处理 将样品匀质后,准确称取 2~5 g(精确至 0.000 1 g),以 20 mL 丙酮—正己烷(体积比 2:8)提取,涡混振荡 15 min 后,于 4 000 r/min 离心 5 min,取上清液加入到活化后的 HLB 小柱,以 10 mL 丙酮—正己烷进行洗

表 1 14 种光引发剂的保留时间和质谱中的选择离子及丰度比

Table 1 Retention time and selected ion of 14 photoinitiators			
化合物	保留时间/min	选择离子(<i>m/z</i>)	丰度比/%
苯甲酰甲酸甲酯	11.4	59,105,77	100:32:28
2-羟基-甲基苯丙酮	12.1	105,77,51	100:53:18
二苯甲酮	19.7	105,182,77	100:58:56
2-甲基二苯甲酮	20.6	195,196,91	100:58:29
3-甲基二苯甲酮	22.1	119,196,105	100:73:57
4-甲基二苯甲酮	22.6	119,196,91	100:84:71
4-氯-二苯甲酮	23.8	105,139,216	100:84:71
安息香二甲醚	25.1	151,105,77	100:32:26
2-苯甲酰甲酸甲酯	26.1	163,105,77	100:55:43
对二甲氨基苯甲酸异辛酯	32.3	165,148,277	100:40:19
2-氯噻吨酮	33.0	246,218,248	100:52:38
2,4-二乙基硫杂蒽-9-酮	37.3	268,253,239	100:99:13
米氏酮	47.3	148,224,268	100:89:36
四乙基米氏酮	55.0	309,324,265	100:36:16

表 2 气相色谱—质谱定性确证相对离子丰度最大容许误差

Table 2 The maximum allowable error of relative ion abundance by gas chromatography-mass spectrometry			%
相对丰度	GC-MS 相对离子丰度最大允许误差		
(50,∞)	±10		
(20,50]	±15		
(10,20]	±20		
[0,10]	±50		

脱,收集洗脱液,浓缩至近干以丙酮定容到 2 mL,移取 1 mL 到 PSA 净化管中,离心后上机。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

试验考察了 2 种不同的色谱程序升温条件:

(1) 60 ℃保持 1 min,以 20 ℃/min 到 150 ℃保持 1 min,再以 2 ℃/min 升到 270 ℃保持 8 min。

(2) 60 ℃保持 1 min,以 20 ℃/min 到 240 ℃保持 0 min,再以 2 ℃/min 到 270 ℃保持 25 min。

从图 1、2 可以看到,在第(1)种程序升温条件下 14 种光引发剂仅出现了 9 个峰,且苯甲酰甲酸甲酯和 2-羟基-甲基苯丙酮的 2 峰分离度差,在第(2)种程序升温条件下 14 种光引发剂均能出峰,但峰与峰过于紧密,影响定量分析。因此将第(2)种程序升温条件进行改进。将出峰较多的前段升温程序放缓,即当 60 ℃保持 1 min 后,以 10 ℃/min 到 120 ℃保持 2 min,再以 5 ℃/min 到 240 ℃保持 5 min,以 2 ℃/min 升温至 270 ℃保持 15 min。由图 3 可以看到,14 种光引发剂均能检测出,并且峰形良好,分离度较佳。

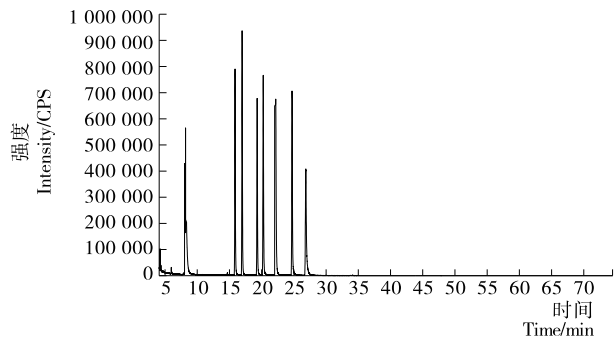


图 1 程序升温条件(1)的总离子流图

Figure 1 GC-MS chromatogram of the mixture of 14 photoinitiators with 1st column temperature programme

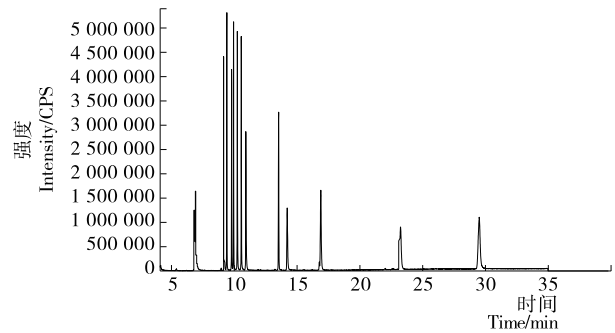


图 2 程序升温条件(2)的总离子流图

Figure 2 GC-MS chromatogram of the mixture of 14 photoinitiators with 2nd column temperature programme

14 种光引发剂均为脂溶性化合物,而高脂高蛋白食品种类繁多,基质相对复杂。而采用气/液相质谱联用仪定量分析复杂基质中化合物含量时应考虑基质效应。将空白样品经过前处理的提取净化以及浓缩至近干后,分别加入相同

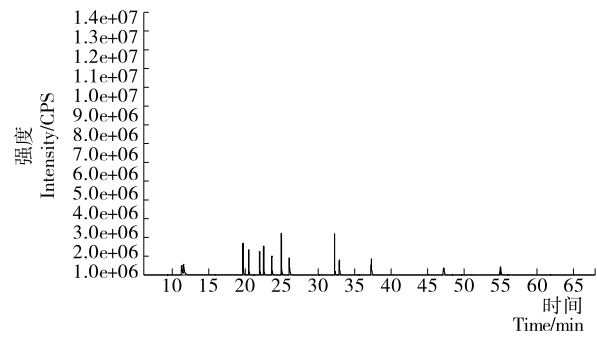


图 3 程序升温条件(3)的总离子流图

Figure 3 GC-MS chromatogram of the mixture of 14 photoinitiators with 3rd column temperature programme

体积不同浓度的标准溶液,振荡离心后即得相应质量浓度的基质标准工作溶液。按式(1)对基质效应的程度进行评估。当 $ME \geq 20\%$ 时,需考虑基质效应对结果准确度带来的影响。由表 3 可知, ME 均小于 20% ,在定量分析中无需考虑基质效应。可以看到本试验前处理条件下测得的光引发剂检出限低于文献[14]报道,对目标物的痕量检测具备一定优势。

$$ME = \left(\frac{M_1}{M_2} - 1 \right) \times 100\%,$$

(1)

式中:

ME ——基质效应, %;

M_1 ——基质匹配校准曲线斜率;

M_2 ——纯溶剂标准曲线斜率。

2.2 提取条件的确认

选取的 14 种光引发剂酮类、酯类结构居多,并有少量硫醚类物质。根据文献^[15-17]及其化学性质,选取甲醇、乙酸乙酯、丙酮以及乙腈为参考提取溶剂。在配制标准溶液过程中发现,2-氯噻吨酮不溶于甲醇和乙腈,改选用极性稍弱的丙酮和乙酸乙酯。由于乙酸乙酯的出峰时间早于苯甲酰甲酸

表 3 14 种光引发剂的回归方程、相关系数、线性范围及检出限

Table 3 Linear equation, correlation coefficients, linearity range and LOD of 14 photoinitiators

名称	回归方程	相关系数	线性范围/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	ME/%
苯甲酰甲酸甲酯	$y = 1.7 \times 10^5 x - 57$	0.997 1	0.004~0.040	0.20	20
2-羟基-甲基苯丙酮	$y = 6.4 \times 10^4 x + 17$	0.997 0	0.004~0.040	0.20	15
二苯甲酮	$y = 2.5 \times 10^6 x - 7.6 \times 10^3$	0.993 6	0.004~0.040	0.04	18
2-甲基二苯甲酮	$y = 2.2 \times 10^6 x - 3.1 \times 10^2$	0.997 2	0.004~0.040	0.04	11
3-甲基-二苯甲酮	$y = 1.5 \times 10^6 x - 3.6 \times 10^3$	0.996 7	0.004~0.040	0.04	4
4-甲基-二苯甲酮	$y = 2.3 \times 10^6 x - 2.0 \times 10^3$	0.995 7	0.004~0.040	0.04	8
4-氯-二苯甲酮	$y = 1.2 \times 10^6 x + 3.2 \times 10^3$	0.997 7	0.004~0.040	0.10	13
安息香二甲醚	$y = 4.3 \times 10^6 x - 1.2 \times 10^2$	0.994 8	0.004~0.040	0.02	12
2-苯甲酰甲酸甲酯	$y = 1.7 \times 10^6 x - 1.3 \times 10^3$	0.998 1	0.004~0.040	0.10	20
对二甲氧基苯甲酸异辛酯	$y = 3.9 \times 10^6 x - 1.8 \times 10^3$	0.997 6	0.004~0.040	0.02	17
2-氯噻吨酮	$y = 2.1 \times 10^6 x - 6.3 \times 10^3$	0.997 9	0.004~0.040	0.20	20
2,4-二乙基硫杂蒽-9-酮	$y = 2.2 \times 10^6 x - 7.6 \times 10^2$	0.998 6	0.004~0.040	0.20	19
米氏酮	$y = 5.3 \times 10^5 x - 1.8 \times 10^3$	0.995 2	0.004~0.040	0.20	4
四甲基米氏酮	$y = 1.7 \times 10^6 x - 4.3 \times 10^3$	0.997 6	0.004~0.040	0.20	19

甲酯的出峰时间,导致了它可能被乙酸乙酯的溶剂峰覆盖,且硫醚类物质在乙酸乙酯溶液中不稳定。因此,初步选择丙酮为试验的提取溶剂。由于高脂食品易发生乳化现象,在用有机溶剂萃取前先加入少量氯化钠以达到破乳的目的。已有研究^[14]表明,非极性溶剂和中等极性溶剂的结合使用有利于提高目标提取物的稳定性,并且有效地促进目标物和杂质的分离。因此,选取体积比1:1的丙酮—正己烷、丙酮—石油醚和丙酮—二氯甲烷作为提取溶剂进行回收率试验。提取和净化操作按1.3.4进行,图4为不同的提取溶剂与回收率关系示意图。

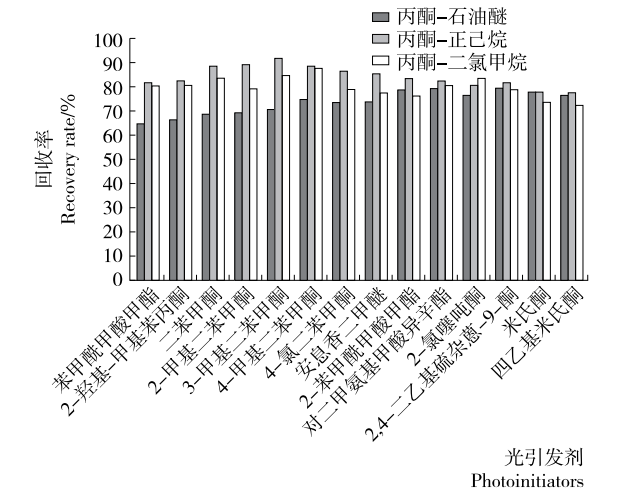


图4 不同的提取溶剂对回收率的影响

Figure 4 Effects of different solvents on the recoveries

由图4可知,丙酮—正己烷对14种光引发剂的平均回收率最高。进一步建立正交试验法考察萃取条件。分别选取提取溶剂的体积比、萃取温度、提取时间作为萃取条件的3个影响因素,设计了三因素三水平正交试验。试验设计见表4。试验结果和极差分析见表5。

结果表明,丙酮的比例减少有利于回收率的提高,可能是提取效率较高,在提取了目标物的同时杂质也较易溶在此溶剂中。由表5可知,最佳提取条件为丙酮和正己烷体积比2:8,萃取温度20℃,提取时间15 min。按该条件进行3次平行验证实验,光引发剂的平均回收率为93.1%,优于其他试验条件所得的回收率,因此确认提取条件为以丙酮—正己烷(体积比2:8)为提取溶剂,20℃下提取15 min即可最大效率地提取出所有目标化合物。

2.3 净化条件的优化

2.3.1 吸附剂的选择 QuEChERS方法是分散固相萃取技术的衍生和发展,其核心成分是N-丙基乙二胺吸附剂。目

表4 正交试验因素水平表

Table 4 Factors and levels of orthogonal experiment			
水平	A 丙酮—正己烷(体积比)	B 萃取温度/℃	C 提取时间/min
1	2 : 8	45	5
2	5 : 5	20	15
3	8 : 2	60	30

表5 正交试验结果与极差分析				
Table 5 Orthogonal experiment result				
试验号	A	B	C	14种光引发剂的平均回收率/%
1	1	1	1	90.1
2	1	2	2	93.8
3	1	3	3	87.5
4	2	1	2	87.9
5	2	2	3	88.4
6	2	3	1	83.2
7	3	1	3	85.5
8	3	2	1	84.2
9	3	3	2	88.1
k_1	90.5	87.8	85.8	
k_2	86.5	88.8	89.9	
k_3	85.9	86.3	87.1	
极差 R	4.6	2.5	4.1	

前,在食品及包装材料中光引发剂检测的报道中用到此类净化方法的较多^[11,18]。由于本试验中食品基质较为复杂,采用单一的QuEChERS方法进行净化可能无法取得较为理想的净化效果。因此,尝试采用HLB小柱和QuEChERS技术相结合的模式进行净化,以达到去除基质干扰,降低检出限的目的。由图5可以看出,单采用QuEChERS方法净化在加标浓度较低时的回收率大部分均低于采用两者相结合的方法进行净化的。HLB柱中的吸附剂是亲水亲脂平衡聚合物,它的作用基团是苯基、乙烯基和吡咯烷酮基,应用机理是通过非极性的相互作用来保留目标物。在其净化的基础上用PSA进行下一步净化以去除碳水化合物、脂肪酸、有机酸、酚类和色素,可有利于提高净化效果,去除基质的干扰,也能提高方法灵敏度,达到痕量分析的目的。图5的回收率也可显示将这两种净化吸附剂结合起来使用效果最优。

2.3.2 过柱体积 由于固相萃取柱容积的局限性,需要在尽

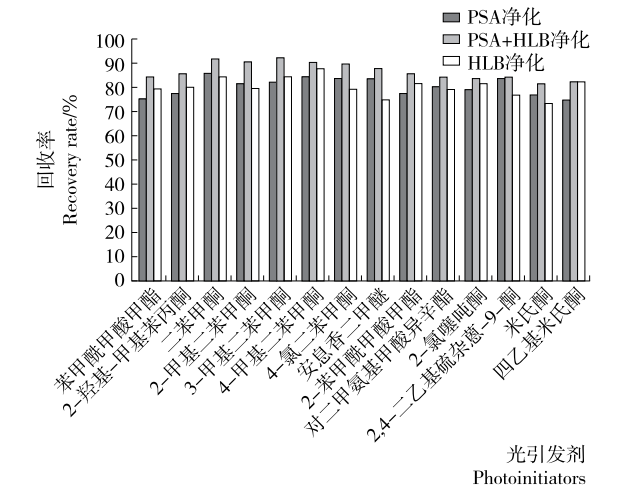


图5 3种净化方法对样品中14种光引发剂加标回收率的影响

Figure 5 Effects of three purification methods on the recoveries of 14 photoinitiators in the spiked samples

可能对样品体积进行浓缩的前提下保证萃取效率。因此,试验对由丙酮—正己烷提取后的上清液在进行 HLB 过柱净化时的溶液体积也进行了考察。分别选用 15,30,50 mL 待净化溶液过柱,考察不同体积对待测化合物回收率的影响。当过柱体积为 30 mL 时,所有的待测物回收率处于 3 种水平中的最高值。当溶液为 50 mL 时,所有的待测物回收率均有所

下降。而当待净化溶液为 15 mL 时,米氏酮和四甲基米氏酮的回收率相比 30 mL 时的下降最为明显,达到了 30%以上。

2.4 回收率和精密度

为了验证本方法的准确度和精密度,选取了 3 个有代表性的浓度做加标试验,进行 6 次平行样测试,方法的回收率和精密度见表 6。由表 6 可知,RSD 均<10%,在 3 个浓度下

表 6 14 种光引发剂的加标回收率及精密度
Table 6 The recoveries and RSD of 14 photoinitators

光引发剂	加入量/ (mg·kg ⁻¹)	回收率/%			相对标准偏差/%		
		腊肉	糕点	酸奶	腊肉	糕点	酸奶
苯甲酰甲酸甲酯	0.000 2	75.5	78.4	76.5	5.1	6.2	4.9
	0.000 5	80.2	81.0	83.5	6.2	4.1	6.2
	0.001 0	91.0	86.4	85.1	6.9	6.7	8.2
	0.000 2	79.3	76.2	79.5	6.5	8.2	7.7
2-羟基-甲基苯丙酮	0.000 5	85.3	82.8	78.3	6.2	6.6	4.9
	0.001 0	87.4	78.4	76.4	5.4	7.3	6.3
	0.000 2	80.3	79.3	77.2	6.6	6.8	7.8
二苯甲酮	0.000 5	86.9	73.9	75.2	4.2	6.2	7.7
	0.001 0	86.6	84.7	84.3	6.7	8.9	6.4
	0.000 2	89.1	88.0	94.2	4.7	7.4	6.4
2-甲基二苯甲酮	0.000 5	84.5	83.6	89.2	6.2	6.9	7.2
	0.001 0	90.2	92.4	89.1	7.5	5.2	8.7
	0.000 2	88.4	89.4	90.5	6.4	7.2	8.4
3-甲基二苯甲酮	0.000 5	90.2	86.0	87.6	8.2	7.1	8.3
	0.001 0	89.0	86.2	85.1	6.9	7.7	7.4
	0.000 2	85.3	85.4	79.4	6.1	5.5	6.6
4-甲基二苯甲酮	0.000 5	89.4	80.8	82.8	6.2	7.2	7.4
	0.001 0	90.4	88.3	90.4	6.1	4.7	5.5
	0.000 2	85.5	83.1	81.8	5.7	3.7	5.4
4-氯二苯甲酮	0.000 5	86.8	87.9	83.5	6.5	5.7	6.8
	0.001 0	90.4	91.4	86.4	6.6	7.3	8.4
	0.000 2	90.0	80.2	85.1	6.9	7.7	4.1
安息香二甲醚	0.000 5	89.5	85.3	88.3	8.1	5.6	7.4
	0.001 0	89.8	83.8	84.8	7.5	8.7	6.5
	0.000 2	90.8	81.6	81.6	8.4	7.5	7.3
2-苯甲酰甲酸甲酯	0.000 5	90.7	86.4	81.4	6.6	8.4	7.3
	0.001 0	85.0	84.8	84.5	6.3	6.6	3.8
	0.000 2	76.5	78.4	77.4	6.6	3.2	6.9
对二甲氨基甲酸异辛酯	0.000 5	83.2	84.0	80.6	5.4	7.1	5.1
	0.001 0	82.0	85.2	85.3	7.4	4.7	7.3
	0.000 2	75.4	75.9	78.3	5.3	6.5	7.8
2-氯噻吨酮	0.000 5	83.4	73.7	80.3	5.4	4.6	6.8
	0.001 0	76.4	71.4	78.3	6.3	5.2	6.4
	0.000 2	78.1	74.8	79.4	6.6	4.6	7.8
2,4-二乙基硫杂蒽-9-酮	0.000 5	76.5	78.6	75.5	8.1	4.2	7.9
	0.001 0	79.2	80.0	82.6	7.4	9.1	6.4
	0.000 2	73.0	75.3	76.1	6.8	3.5	7.4
米氏酮	0.000 5	81.4	84.9	83.7	5.7	5.9	6.9
	0.001 0	76.1	79.4	80.5	6.4	7.3	7.8
四乙基米氏酮	0.000 2	81.7	83.3	77.8	5.7	7.4	6.3
	0.000 5	80.1	79.1	83.2	5.3	7.2	6.8

的加标回收率均满足 GB/T 27404—2008 对方法确认技术参数的要求。本试验中 14 种光引发剂的回收率为 73.0%~92.4%，回收率的相对标准偏差为 4.1%~8.9%。

2.5 实际样品检测

采用本方法对 40 个样品(代表基质为酸奶、牛奶、腊肉和面包)进行了检测,共有 2 个牛奶样品分别检测出了二苯甲酮和 2-氯噻吨酮,其他样品中均未检出光引发剂。

3 结论

本试验建立了气相色谱—质谱联用法同时测定高脂高蛋白食品中 14 种光引发剂的方法。方法采用 HLB 固相萃取小柱和 PSA 净化管进行联合净化。所得的方法检出限为 0.02~0.20 μg/kg, 14 种光引发剂的回收率为 73.0%~92.4%,回收率的相对标准偏差均小于 10%,方法的检出限低,重现性好,准确度较高。从方法前处理到检测结果的确认少于 3 h,实现了 14 种光引发剂在此类食品中的快速高效检测。下一步将围绕食品类别与光引发剂检出及含量关系进行研究,并扩大食品类别及光引发剂的种类对方法的适用性进行进一步评估。

参考文献

[1] 金养智. 光引发剂的进展[J]. 影像技术, 2011, 23(3): 8-18.

[2] 韦星船, 杨前程, 李国荣, 等. 紫外光固化水性光引发剂的研究现状及进展[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(14): 587-591.

[3] HOUWE K V D, VELDE S V D, EVRARD C, et al. Evaluation of the migration of 15 photo-initiators from cardboard packaging into TenaxÅ® using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) [J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2014, 31(4): 767-775.

[4] 邓晓军, 郭德华, 李波, 等. 气相色谱-质谱法测定乳制品中光引发剂异丙基硫杂蒽酮的残留量[J]. 色谱, 2007, 25(1): 39-42.

[5] RHODES M C, BUCHER J R, PPECKHAM J C, et al. Carcinogenesis studies of benzophenone in rats and mice[J]. Food and Chemical Toxicology, 2007, 45(5): 843-851.

[6] COOK N, FREEMAN S. Report of 19 cases of photoallergic contact dermatitis to sunscreens seen at the Skin and Cancer Foundation[J]. Australasian Journal of Dermatology, 2015, 42(4): 257-259.

[7] 李中皓, 吴帅宾, 刘珊珊, 等. 超高效合相色谱法快速检测纸质印刷包装材料中 10 种受限制光引发剂[J]. 分析化学, 2013, 41(12): 1 817-1 824.

[8] 张居舟, 尚光志, 蔡荟梅, 等. 基质分散固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定塑料食品包装材料中 9 种光引发剂[J]. 食品工业科技, 2015, 36(17): 269-274.

[9] SANCHES-SILVA A, PASTORELLI S, CRUZ J M, et al. Development of a multimethod for the determination of photoinitiators in beverage packaging[J]. Journal of Food Science, 2010, 73(2): C92-C99.

[10] 刘艳, 张强, 顾华, 等. 气相色谱-质谱同时测定食品包装材料中 9 种光引发剂[J]. 分析科学学报, 2017(6): 812-816.

[11] 张耀海, 焦必宁, 周志钦. 气相色谱-串联质谱法结合 QuEChERS 方法快速检测软包装饮料中 8 种光引发剂[J]. 分析化学, 2012, 40(10): 1 536-1 542.

[12] 邓晓军, 郭德华, 李波, 等. 气相色谱-质谱法测定乳制品中光引发剂异丙基硫杂蒽酮的残留量[J]. 色谱, 2007, 25(1): 39-42.

[13] SAGRATIINI G, CAPRIOLI G, CRISTALLI G, et al. Determination of ink photoinitiators in packaged beverages by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1 194(2): 213-220.

[14] MATOVSKA K. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1 040(2): 259-272.

[15] 张建莹, 沈金灿, 岳振峰, 等. 液相色谱-串联质谱法测定牛奶中 11 种光引发剂残留量[J]. 江西农业学报, 2013(7): 94-97.

[16] ROTHENBACKER T, FUGEL M B D. 2-Isopropylthioxanthone (2-ITX) in food and food packaging materials on the German market[J]. Food Additives & Contaminants, 2007, 24(4): 438-444.

[17] ZHANG Y, JIAO B. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Combined With Micellar Electrokinetic Chromatography for the Determination of Some Photoinitiators in Fruit Juice[J]. Food Analytical Methods, 2015, 8(4): 973-981.

[18] 李中皓, 范子彦, 边照阳, 等. 分散固相萃取净化气相色谱-质谱联用法快速检测纸质包装材料中 18 种光引发剂[J]. 分析化学, 2013, 41(9): 1 334-1 340.

(上接第 44 页)

[7] 荀黎红, 吴丛雅. 高硒与疾病的研究进展[J]. 国外医学地理分册, 2005, 26(3): 106-117.

[8] 黄亮亮. 壳聚糖复合微胶囊的制备及性质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013: 2-4.

[9] 王大卫, 温宝芳, 商洪才. 原花青素/白芨多糖/壳聚糖微球的制备及理化特性研究[J]. 中国生化药物杂志, 2015, 35(7): 133-137.

[10] 冯婕, 刘中秋, 严铁琛, 等. 载普伐他汀钠的壳聚糖微球的制备及性能评价[J]. 南方医科大学学报, 2015, 35(6): 879-882.

[11] THIAGARAJAN Hemalatha, GUNASEKARAN Krithiga, BASKAR Santhosh Kumar, et al. Preparation and characterization of hydroxyapatite-coated selenium nanoparticles and their

interaction with osteosarcom (SaOS-2) cells[J]. Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.), 2014, 27(6): 1 152-1 158.

[12] MD Rabiul Hussain, RASHMI R Devi, TARUN K Maji. Controlled release of urea from chitosan microspheres prepared by emulsification and cross-linking method[J]. Iran Polymer and Petrochemical Institute, 2012, 21: 473-479.

[13] 王振旺. 乳化交联法制备壳聚糖微球及其包载药物的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007: 33-35.

[14] TADASHI Kokubo, HIROAKI Takadama. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity[J]. Biomaterials, 2006, 27: 2 907-2 915.

[15] 罗琳. 聚乳酸/β-磷酸三钙系可降解骨修复材料的生物降解性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2006: 32-33.