

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240927007

引用格式: 侯欣妍, 王家宁, 高美琪, 等. 标准物质在不同挥发性光引发剂迁移污染食品研究中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(8): 206–218.

HOU XY, WANG JN, GAO MQ, *et al.* Application of reference materials in the study of migration of contaminated food by different volatile photoinitiators [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(8): 206–218. (in Chinese with English abstract).

标准物质在不同挥发性光引发剂迁移 污染食品研究中的应用

侯欣妍, 王家宁, 高美琪, 弓爱君, 曹艳秋*

(北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083)

摘要: 目前, 食品包装材料中的光引发剂通过迁移污染食品已引起广泛关注。本文综述了国内外不同挥发性光引发剂对食品的污染研究以及标准物质在其中的应用情况。根据研究热度选择二苯甲酮(benzophenone, BP)、4-甲基二苯甲酮(4-methylbenzophenone, 4-MBP)、对-N,N-二甲氨基苯甲酸乙酯[ethyl 4-(dimethylamino)benzoate, EDB]、1-羟基环己基苯基甲酮(1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone, PI-184)和2-苯甲酰苯甲酸甲酯(methyl-o-benzoylbenzoate, OMBB)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(2-methyl-1-2-morpholino-1-propanone, PI-651)、对二甲氨基苯甲酸异辛酯[2-ethylhexyl-4-(dimethylamino)benzoate, EHA]和2-异丙基硫杂蒽酮(2-isopropylthioxanthone, 2-ITX)分别作为挥发性较强和较弱两类光引发剂的代表, 总结了光引发剂迁移污染机制、分析检测方法, 对比了国内外不同挥发性光引发剂污染、迁移研究的样品基质类型。并分析了国内外研究中的标准物质应用比例、标准物质来源及对新增标准物质的需求。分析发现, 目前国家标准物质资源共享平台可以提供本领域光引发剂研究最多的BP和ITX标准物质, 但对于其他目前关注较多的光引发剂, 如EDB、PI-651、PI-184和OMBB, 应列入新增计划。本文对我国光引发剂类标准物质的研制工作提供了建议, 为我国光引发剂污染研究提供了更广泛的技术支持。

关键词: 挥发性光引发剂; 标准物质; 迁移; 污染

Application of reference materials in the study of migration of contaminated food by different volatile photoinitiators

HOU Xin-Yan, WANG Jia-Ning, GAO Mei-Qi, GONG Ai-Jun, CAO Yan-Qiu*

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Currently, widespread concerns have been raised regarding food contamination caused by the migration of photoinitiators in food packaging materials. This article presented a review of the research on different

收稿日期: 2024-09-27

第一作者: 侯欣妍(2000—), 女, 硕士, 主要研究方向为食品中光引发剂的检测及迁移。E-mail: houxinyan12@163.com

*通信作者: 曹艳秋(1972—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全与环境分析、色谱分析和复杂体系组分的分离提纯及分析。E-mail: yqcaohx@163.com

volatile photoinitiators and their applications as standard substances both domestically and internationally. Based on the research focus, several compounds were selected as representatives of highly volatile and less volatile photoinitiators, including benzophenone (BP), 4-methylbenzophenone (4-MBP), ethyl 4-(dimethylamino)benzoate (EDB), 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone (PI-184), methyl-o-benzoylbenzoate (OMBB), 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (PI-651), 2-ethylhexyl-4-(dimethylamino)benzoate (EHA) and 2-isopropylthioxanthone (2-ITX). This paper summarized the mechanisms of photoinitiators migration and contamination, discussed analytical detection methods, compared the types of sample matrices used in the contamination and migration studies of different volatile photoinitiators both domestically and internationally, also analyzed the proportion of standard substances used in domestic and international research, their sources, and the demand for new standard substances. It was found that the current national standard substance resource sharing platform provides the most extensive collection of BP and ITX standard substances for photoinitiators research; however, it was recommended that other widely discussed photoinitiators, such as EDB, PI-651, PI-184 and OMBB, be included in new planning. Suggestions for the development of standard substances for photoinitiators in China were provided in this article, offering broader technical support for the study of photoinitiators contamination in the country.

KEY WORDS: volatile photoinitiator; reference material; migration; pollution

0 引言

光引发剂是紫外固化油墨的重要组成部分,在紫外固化体系中,光引发剂吸收适当光能后,生成自由基或离子等,引发聚合反应。在食品包装材料外表面的油墨印刷过程中,光引发剂不能被完全利用或去除时,光引发剂可能从食品包装材料外表面迁移至与食品接触的内表面,进而与食品接触,造成食品污染。

光引发剂的挥发性不同会对其透过食品包装向内迁移造成不同的影响,挥发性强的光引发剂更容易迁移到食品中。由于物质的挥发性与其自身的沸点和蒸气压有关,根据英国食品标准局(Food Standards Agency, FSA)项目编号 A03027 最终报告中的假设,沸点/蒸汽压力低于 350 °C 的物质有可能通过气相转移,将沸点温度低于 350 °C 的光引发剂定为挥发性较强的光引发剂,沸点温度高于 350 °C 的光引发剂定为挥发性较弱的光引发剂^[1]。

目前光引发剂迁移污染食品的现象在国内外都有报道,如 2022 年 CHEN 等^[2]在包装果汁和牛奶中检测到二苯甲酮 (benzophenone, BP)、4-甲基二苯甲酮 (4-methylbenzophenone, 4-MBP)、2-苯甲酰苯甲酸甲酯 (methyl-o-benzoylbenzoate, OMBB)、联苯基苯甲酮 (4-benzoylbiphenyl, PBZ) 和对二甲氨基苯甲酸异辛酯 [4-(dimethylamino)benzoic acid 2-ethylhexyl ester, EHA] 等 5 种光引发剂; 2019 年 VAVROUS 等^[3]在脂肪类食品中检测到 BP、2-异丙基硫杂蒽酮(2-isopropylthioxanthone, 2-ITX)、对-N,N-二甲氨基苯甲酸乙酯([ethyl 4-(dimethylamino)benzoate, EDB]) 和 OMBB 等。研究表明光引发剂具有致癌性、生殖毒性和皮肤过敏性等^[4], 因此光引发剂会对人类

健康造成潜在威胁。

标准物质(reference material, RM)是具有一种或多种足够均匀和很好地确定了特性的量值,用以校准测量装置、评价测量方法或给材料赋值的一种材料或物质。光引发剂类 RM 是食品中光引发剂污染研究的基础,可以保证研究结果具有一致性、准确性和可靠性。本文以“标准物质在不同挥发性光引发剂迁移污染食品研究中的应用”为主题,检索了近 20 年刊登在中国知网和 Web of science 数据库的文献(中文文章占比 30.4%, 英文文章占比 69.6%),对光引发剂标准物质来源、使用光引发剂标准物质研究者所在单位、光引发剂研究热度以及光引发剂标准物质在食品污染研究中的应用进行分析,比较国内外食品中光引发剂污染研究中相关标准物质的应用情况,对我国光引发剂类标准物质的研制工作提供建议,为我国光引发剂污染研究提供更广泛的技术支持。

1 食品中光引发剂污染研究

1.1 光引发剂简介

由于近 20 年(2003—2023 年)文献研究的光引发剂种类较多(38 种),光引发剂按照挥发性不同的具体分类如表 1 所示。

为了便于文献分析,选择文献中研究频次较高(前 25%)的 8 种光引发剂(包括挥发性较强的光引发剂和挥发性较弱的光引发剂各 4 种)为代表进行深度分析(图 1)。其中挥发性较强的典型光引发剂有 BP、4-MBP、EDB 和 1-羟基环己基苯基甲酮(1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone, PI-184); 挥发性较弱的典型光引发剂有 OMBB、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(2-methyl-1-2-morpholino-1-propanone, PI-651)、EHA 和 2-ITX。

毒理学研究表明 BP 和 4-MBP 有致癌的可能^[5], 也有生殖毒性和皮肤接触毒性, 2-ITX 和 EHA 会破坏细胞膜的结构, 对人体激素分泌产生影响^[6]。欧洲化学品管理局 (European Chemicals Agency, ECHA) 分类和标签清单中提到 EDB 具有生殖毒性; EHA 不仅具有生殖毒性, 还会引起呼吸道、眼睛和皮肤刺激; 2-甲基-2-(4-吗啉基)-4'-(甲硫基)苯丙酮[2-methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenone, PI-907]具有生殖毒性和皮肤过敏; PI-184 具有细胞毒性^[7],

表 1 光引发剂标准物质种类

Table 1 Types of standard substances for photoinitiators

分类	光引发剂名称
挥发性较强光引发剂	对甲氧基苯甲酰甲基
	2-羟基苯基苯甲酮
	2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮
	EDB
	BP
	2-甲基二苯甲酮
	3-甲基二苯甲酮
	4-MBP
	4-氯二苯甲酮
	PI-184
	3,4-二甲基二苯甲酮
	OMBB
	安息香乙醚
	安息香异丙醚
	4-羟基二苯甲酮
	4-(二甲氨基)二苯甲酮
	2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮
2,2'-二羟基-4-甲氧基苯甲酮	
2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	
PI-651	
2,4-二羟基二苯甲酮	
对二甲氨基苯甲酸异辛酯	
EHA	
2-ITX	
挥发性较弱光引发剂	2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮
	2-氯硫杂蒽酮
	PBZ
	2-甲基-1-(4-甲硫基)苯基-2-吗啉基-1-丙酮
	4,4-双(二甲氨基)二苯甲酮
	2,4-二乙基硫杂蒽酮
	1-(联苯基-4-基)-2-甲基-2-吗啉基丙烷-1-酮
	2,4,6-三甲基苯甲酰基磷酸乙酯
	1-氯-4-丙氧基硫杂蒽-9-酮
	4,4-双(二乙氨基)二苯甲酮
	2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦
	2-苯基苯-2-二甲胺-1-(4-吗啉基)丁酮
	2-(4-甲基苯基)-2-(二甲氨基)-1-(4-吗啉基)-1-丁酮
苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦	

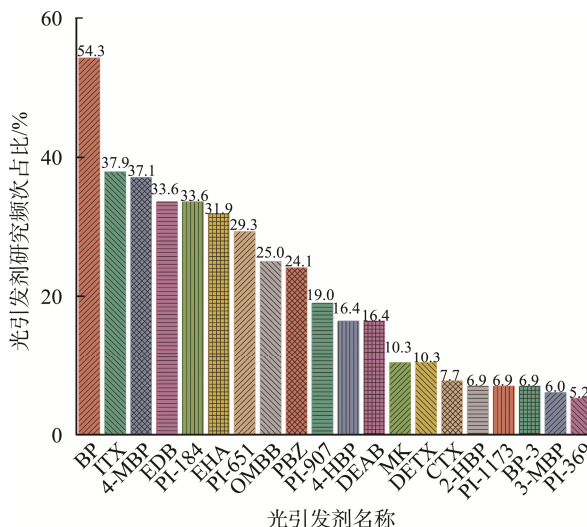


图 1 光引发剂研究热度

Fig.1 Research heat of photoinitiators

并且会引起皮肤刺激、呼吸道刺激和眼睛刺激; PI-651 和 OMBB 具有皮肤过敏性, 长时间暴露会对人体器官造成损害^[8]。且近年来研究发现, 光引发剂不仅会残留在人体血液中, 还会通过母婴传播影响后代^[9]。

为限制光引发剂的使用, 很多国家颁布相关法规和标准, 将光引发剂列入食品包装高危风险物质。欧盟的 ResAP(2002)1 决议中禁止在食品接触的纸和纸板材料及制品中使用光引发剂 EDB 和 4,4-双(二甲氨基)二苯甲酮 [4,4'-bis(dimethylamino)benzophenone, MK]。2013 年, 欧盟印刷油墨协会 (European Printing Ink Association, EuPIA) 针对印刷用油墨中的光引发剂颁布了《低迁移 UV 光引发剂许可使用名单》, 并规定了各种低迁移光引发剂的特定迁移量。欧盟《化学品注册、评估、授权和限制法规》(Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, REACH) 的高度关注物质 (substances of very high concern, SVHC) 清单中, 在 2020 年新增加了对 PI-907 的使用规定, 由于其具有生殖毒性被限制用于聚合物的生产。欧洲印刷油墨协会针对光引发剂的使用, 推出了《欧洲印刷油墨协会食品接触材料用光引发剂和光引发助剂的适用清单》, 列出了 21 种可用的光引发剂和光引发助剂的清单。我国 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》中也规定食品接触用油墨中 BP 特定迁移限量为 0.6 mg/kg。2016 年, 中国环境保护部公告第 63 号, 发布了标准 HJ 2542—2016《环境标志产品技术要求 胶印油墨》, 该标准明确提出能量固化油墨不添加 BP、2-ITX 和 PI-907^[10]。

1.2 光引发剂迁移的产生及机制

本文关注的食品中光引发剂的迁移指光引发剂从食品包装材料向包装内食品的转移。印刷油墨是食品包装材料中

常用的物质, 油墨中的光引发剂在油墨固化后可能会残留在食品包装外表面, 通过迁移的方式对食品造成污染。

光引发剂的迁移按照迁移方式的不同可以分为间接迁移和直接迁移。间接迁移即挥发性或半挥发性的光引发剂在生产、储存和食用的过程中通过气相转移到食品中^[8]。直接迁移即光引发剂通过渗透和偏移的方式转移到食品中^[11]。渗透指低分子量的光引发剂从包装外表面穿过包装材料的空隙转移到包装内表面, 与食品进行接触。偏移可以发生在食品包装之前, 指印刷后的包装材料在以卷轴或者堆叠的形式储存或相互嵌套时, 包装材料的内部食品接触层与外部印刷层接触, 导致其外表面印刷过程中残留的光引发剂转移到包装材料食品接触内表面^[12]。

光引发剂的迁移受多种因素的影响, 首要影响因素是光引发剂自身的物理化学性质, 包括分子量、物质的挥发性、亲脂性和极性等。一般来说, 物质的分子量越小越容易发生迁移; 物质的挥发性与其沸点和蒸气压有关, 蒸气压越大, 沸点越低, 物质的挥发性越强, 挥发性强的光引发剂更容易发生迁移; 亲脂性高的光引发剂更容易迁移到脂肪含量高的食品中^[13]; 极性大的光引发剂往往迁移能力更强。其次, 温度会影响光引发剂的扩散和分配, 在较高温度下, 光引发剂的迁移率较高^[8]。再者, 食品的性质和组成是影响迁移的重要因素, 食物的孔隙率对迁移有强烈的影响^[14]。最后, 包装材料的性质对光引发剂的迁移污染也有很大影响, 与金属、玻璃等包装材料相比, 通常容易发生迁移的包装材料是纸、纸板和塑料^[13]。

1.3 食品中光引发剂的污染情况

自 2005 年意大利在雀巢奶粉中检测出光引发剂 2-ITX 后, 许多国家相继报道各种光引发剂污染食品的事件。VAVROUS 等^[3]对捷克市场上的脂肪类食品中的 4 种光引发剂(BP、2-ITX、EDB、OMBB)进行检测, 发现 EDB 在黄油中的检出率为 100%, 在巧克力中的检出率为 15%, 同时也检测到少量的 BP、2-ITX 和 OMBB, 说明光引发剂在脂肪食品中的残留情况较为严重。SANCHES-SILVA 等^[15]对西班牙市场 26 个商业包装材料, 包括婴儿配方奶粉包装和酸奶、奶酪等乳制品包装中 6 种常见光引发剂(BP、2-ITX、EHA、PI-184、PI-651、PI-907)进行了检测, BP 含量远超欧盟标准(0.6 mg/kg), 且在乳制品内部检测到光引发剂, 说明光引发剂迁移情况严重。SAGRATINI 等^[16]对意大利市场 40 种食品饮料(牛奶、果汁和葡萄酒样品)及其包装中 5 种常见光引发剂(BP、EDB、EHA、2-ITX、PI-184)进行检测, 结果发现在 40 种饮料中, 最显著的污染是 BP, 在所有样品中发现的质量浓度范围为 5~217 $\mu\text{g/L}$, 有 11 种饮料中发现了光引发剂 EDB, 质量浓度范围为 0.13~0.8 $\mu\text{g/L}$ 。VAN 等^[17]对比利时市场 97 种干燥食品(谷物、面包、意大利面、大米)中 17 种光引发剂进行了检测, 在 89%的样品中, 至少检测到一种光引发剂, 发现频率最

高的是 BP、PI-651 和 EDB。

在国内, 食品包装上的光引发剂污染食品的情况也较为严重。CHEN 等^[2]对台湾地区各类包装果汁和牛奶中 16 种常用光引发剂进行了同时检测, 在市场上购买的 102 份不同包装材料的果汁牛奶样品中全部检出 BP, 质量浓度范围为 4.15~23.64 ng/mL , 同时还检测出联苯基苯甲酮(4-biphenylbenzophenone, PBZ)、4-MBP、OMBB、EHA 等 5 种光引发剂。GAN 等^[18]同时检测食用植物油中的 3 种光引发剂(4-MBP、OMBB、PI-651), 在浙江购买的 7 个食用植物油样品中, 有一个样品检测出 PI-651, 含量为 4.47 $\mu\text{g/g}$, 有一个样品中检测出 OMBB, 含量为 4.04 $\mu\text{g/g}$ 。LIU 等^[19]对牛奶中 10 种光引发剂同时检测, 在河北省市的 12 种不同品牌的牛奶样品中检测出 3 份含有 BP 的样品, 1 份样品中检测出 EHA, 2 份样品中检测出 2-ITX。LIU 等^[20]检测了 25 种大米谷物中的 10 种光引发剂, 其中, BP 和 4-MBP 的检出率分别为 100%和 88%。陶运来等^[21]对 15 份市售的牛奶样品进行 BP 和 4-MBP 两种光引发剂含量的检测。检测结果表明, 在 3 份牛奶样品中检出 BP, 含量在 0.05~0.25 mg/kg 之间。

1.4 食品中光引发剂的分析检测方法

1.4.1 前处理方法

由于食品样品基质较为复杂且通常目标分析物(光引发剂)的含量很低, 因此需要对食品样品进行前处理以准确检测食品中光引发剂含量。目前食品中光引发剂的前处理方法主要有液液萃取法(liquid-liquid extraction, LLE)^[17,21-25]、固相萃取法(solid-phase extraction, SPE)^[19,26-30]和 QuEChERS 法^[2,20,31-32]等。LLE 萃取结果准确度高, 稳定性强, 但通常需要其他操作辅助萃取, 比如振荡、超声和涡旋等, 溶剂消耗量大, 存在一定的环境污染风险^[33]。SPE 与传统的 LLE 相比较可以提高分析物的回收率, 更有效地将分析物与干扰物质分离, 减少样品预处理过程, 操作简单、省时、省力^[34], 但是重复结果不够稳定, 相对标准偏差较高。QuEChERS 法命名是根据其快速(Quick)、简单(Easy)、便宜(Cheap)、高效(Effective)、耐用(Rugged)和安全(Safe)的特点而来的^[35], 该方法操作简单、安全性高、提取效率高且成本低廉, 常用于提取各种食品中的残留物, 但是不适用于含水量低或者脂肪含量高的食品样品。

1.4.2 检测方法

目前文献报道较多的关于食品接触材料或食品中光引发剂的检测方法, 主要包括气相色谱-质谱法^[16,34,36-38](gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、高效液相色谱-质谱/串联质谱法^[3,39-40](high performance liquid chromatography-mass/tandem mass spectrometry, HPLC-MS, HPLC-MS/MS)和高效液相色谱法^[14,41-43](high performance liquid chromatography, HPLC)等。

GC-MS 结合了气相色谱的分离能力和质谱的结构解析优势,有灵敏度高、抗干扰能力强等优点,在统计文献范围内应用最为广泛,但是其分析对象限于在 300 °C 左右及以下可以汽化、并且能离子化的样品,如果样品不能汽化需采取其他方法分析。HPLC-MS/MS 由于具有对热不稳定性和难挥发大分子有机物的高分离能力,又结合了质谱检测器的高定性和灵敏度,可实现对复杂有机混合物准确的定性和定量分析^[44],在统计的光引发剂检测方法中占到四分之一,但是其仪器较为昂贵,检测成本较高。HPLC 法适用于分析检测分子量较大、沸点高、不易挥发、热稳定性差、极性高、有生理活性的物质,在调查的全部文献中 HPLC 法应用占比为 15%。HPLC 可以根据检测物质的性质不同选择不同的检测器,比如高效液相色谱-串联二极管阵列检测器^[45-46](high performance liquid chromatography-diode array detector, HPLC-DAD)可以检测紫外光至可见光区的吸收光谱,使用方便,便于分析复杂样品^[41-42];如果检测单一光引发剂或检测的多种光引发剂具有相同的最大吸收波长时,可以使用高效液相色谱-串联紫外检测器^[15,47](high performance liquid chromatography-ultraviolet detector, HPLC-UV)进行检测^[48],但是其检测灵敏度低于 GC-MS 和 HPLC-MS/MS。

2 标准物质在光引发剂污染研究中的应用

2.1 国家标准物质资源共享平台中光引发剂标准物质情况

在统计的文献范围内,检测中常用的典型挥发性光引发剂标准物质有 BP、4-MBP、EDB、PI-184、OMBB、PI-651、EHA 和 2-ITX。目前,国家标准物质资源共享平台研制的光引发剂标准物质有 2-ITX、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, BP-3)和 BP(表 2),样品数量为 5 种。其中, BP 标准物质的应用形式最为丰富,平台可以提供 3 种类型的 BP 标准物质—应用于 GC-MS 检

定用纯度标准物质、应用于 GC-MS 校准用溶液标准物质和 BP 的异辛烷混合溶液标准物质,可以满足研究最多的典型光引发剂 BP 的 GC-MS 检测需求。平台还提供 2-ITX 和 BP-3 纯度标准物质,但缺少光引发剂的食品基体标准物质。

表 2 国家标准物质资源共享平台中光引发剂标准物质
Table 2 Photoinitiator reference materials in the national sharing platform for reference materials

	标物名称	编号	规格
纯度标准物质	2-ITX 纯度标准物质	GBW(E)100186	200 mg
	BP-3 纯度标准物质	GBW(E)091167	-
	气相色谱/质谱联用仪检定用标准物质(BP)	GBW(E)130179	0.5 g 分装
溶液标准物质	气相色谱/质谱联用仪校准用标准物质(异辛烷中 BP 溶液)	GBW(E)130247	1.0 mL/瓶
	异辛烷中 BP 溶液标准物质	GBW(E)130345	1 mL/瓶

注: -表示无此项。

2.2 光引发剂标准物质来源分析

近 20 年不同挥发性光引发剂污染研究的文献使用的标准物质主要来自 21 家公司。其中美国 Sigma-Aldrich 公司^[39,49-52]提供最大比例的光引发剂标准物质,占 40.2%,其次为日本东京化成工业株式会社^[53-55](Tokyo Chemistry Industry),占 13.1%,德国 Fluka 公司^[56-58],占 9.3%,德国 Dr.Ehrenstorfer 公司^[59-61],占 7.5%,其他公司提供的标准物质占比均在 5%以下。国内有一家公司,上海安普实验科技股份有限公司^[44,62-63]能提供光引发剂标准物质,但提供比例较小(图 2)。

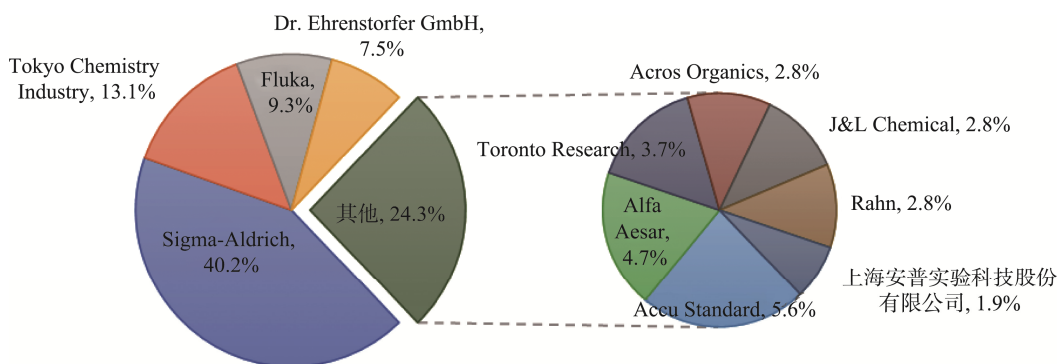


图 2 光引发剂标准物质来源
Fig.2 Source of photoinitiator reference material

2.3 光引发剂研究者所在单位分析

综合食品中光引发剂研究的整体情况, 食品中光引发剂污染研究的研究者所在单位大体可以分为 3 种类型: 高校/科研院所, 政府部门以及检测机构。其中, 高校/科研机构的研究者^[4,29,64-66]所占比例最高, 为 82.8%, 政府部门^[67-68]和检测机构^[69-70]的研究者所占比例较小, 分别为 9.2%和 8.0%(图 3)。由此可见, 对于食品中光引发剂的污染研究主要集中于高校/科研院所的实验室中。

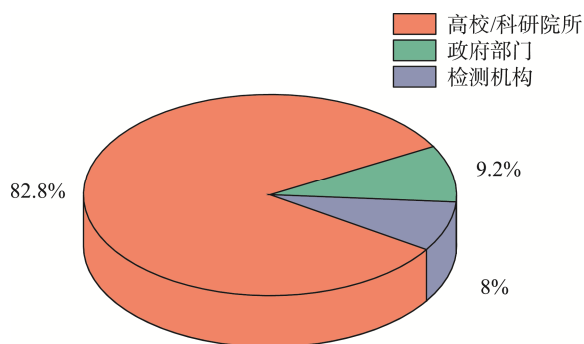


图 3 光引发剂研究者所在单位情况
Fig.3 Units of the investigators of photoinitiators

在国内外研究中, 高校/科研院所、政府部门和检测机构的标准物质使用比例均达到 50%以上(图 4), 对光引发剂类标准物质的需求量较大。在国内研究中, 高校/科研院所、政府部门和检测机构^[61]的标准物质使用比例均超过 60%, 政府部门和检测机构使用标准物质比例较高, 均为 80%以上(图 4a)。在国外研究中, 检测机构 100%使用标准物质进行研究, 政府部门使用比例为 66.7%, 高校/科研院所使用比例为 52.8%(图 4b)。可以看出在国内外的研究中, 我国高校/研究院所和政府部门使用标准物质的比例均高于国外平均水平, 但应用比例还有较大提高空间。

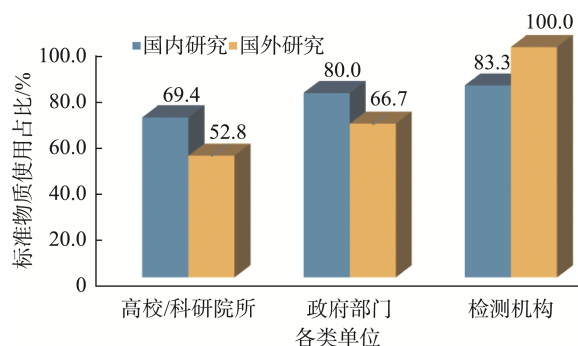


图 4 各类单位使用光引发剂标准物质比例
Fig.4 Proportion of photoinitiator reference materials used by various units

2.4 光引发剂研究热度分析

目前国内外关于食品中光引发剂污染研究中对不同挥发性的光引发剂的关注度不同。由于挥发性较弱的光引

发剂种类多于挥发性较强的光引发剂, 因此国内外对于挥发性较弱的光引发剂研究报道较多, 接近全部文献的六成, 其中国外研究报道文献贡献更大(图 5)。

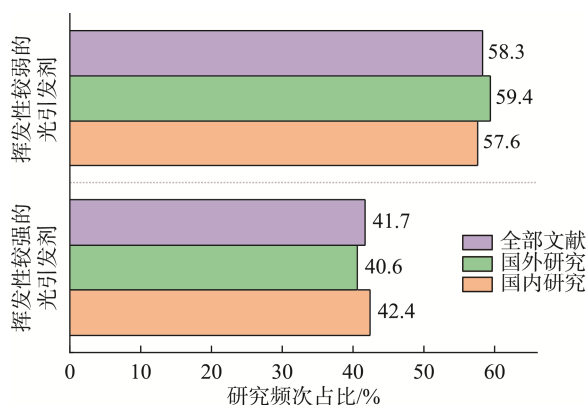


图 5 不同挥发性光引发剂研究热度
Fig.5 Research heat of different volatile photoinitiators

根据文献统计, 受关注度较高的挥发性较强的典型光引发剂有 BP、4-MBP、EDB 和 PI-184(图 6), 其中 BP 由于其结构简单、毒性较强且容易发生迁移, 受到最多关注。挥发性较弱的光引发剂有 ITX、EHA、PI-651 和 OMBB, 其中研究最多的是 ITX。就 8 种典型光引发剂研究整体情况分析, 由于挥发性较强的光引发剂更容易迁移到食品中造成食品污染, 因此 4 种挥发性强的光引发剂关注度高于挥发性弱的光引发剂。

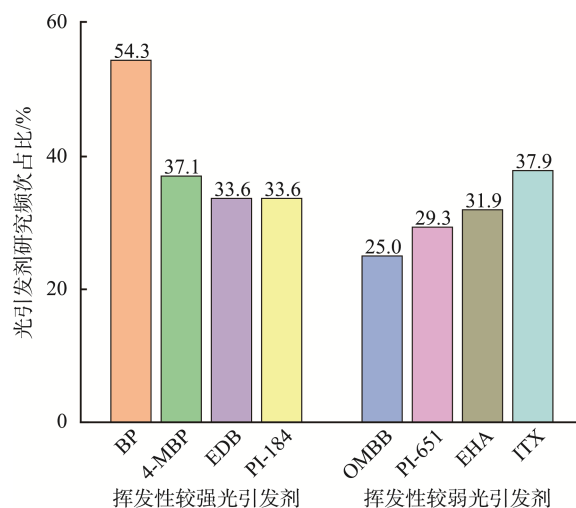


图 6 具有不同挥发性的典型光引发剂被关注比例
Fig.6 Attention ratio of typical photoinitiators with different volatility

在统计文献范围内, 国内外对光引发剂标准物质的使用量均有较大的需求。在国内研究中, 光引发剂 EDB、PI-184、OMBB、PI-651 和 ITX 的标准物质应用比例均高于 70%(图 7)。在国外研究中, 除 OMBB 外, 挥发性较强的典型光引发剂标准物质的使用比例与挥发性较弱的光引发剂相比整体较高, 光引发剂 BP、4-MBP 和 OMBB 的标

物质使用比例高于 70%(图 7)。因此建议国家标准物质资源共享平台在提供 BP、ITX 的基础上, 优先提供或者研发国内研究中需求较高的 EDB 和 PI-651 标准物质, 其次提供光引发剂 PI-184、OMBB、4-MBP 和 EHA 标准物质, 以满足研究需要。

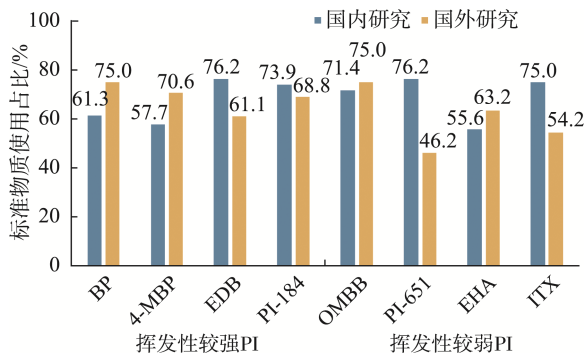


图 7 8 种不同挥发性典型光引发剂标准物质使用比例
Fig.7 Proportion of standard materials used in 8 kinds of different volatile typical photoinitiators

2.5 光引发剂标准物质在食品污染研究中的基体分布

食品中光引发剂的污染主要来源于食品包装材料中光引发剂的迁移, 食品中光引发剂污染研究基体包括食品包装材料^[71-76]和食品^[77-80]/食品模拟物^[81-85]两部分。在统计的文献范围内, 以食品/食品模拟物为研究对象的文章占比较高, 为 76.7%, 以食品包装材料^[86-91]为研究对象的文章占 23.3%(图 8)。在食品包装材料中光引发剂的研究中, 常用的食品包装材料有纸和塑料, 纸质材料包括牛皮纸、铜版纸以及再生纸等, 塑料材料有聚乙烯、聚丙烯以及复合塑料材料等。

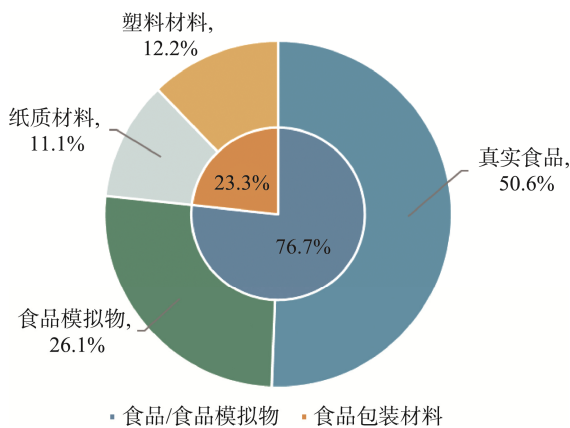


图 8 光引发剂研究基体分布
Fig.8 Matrix distribution of photoinitiator research

2.5.1 食品中光引发剂检测研究

按照 WS/T 464—2015《食物成分数据表达规范》中关于食品分类的规定, 将食品检测研究中用到的食品基质

分为谷类及制品(谷物、面条、大米等)、乳类及制品(牛奶、奶粉、酸奶等)、饮料(果汁、酒等)、油脂类(黄油、植物油)和休闲食品(巧克力、蛋糕、饼干等)。在近 20 年的国内外食品中光引发剂污染研究的文献范围内, 乳类及制品食品基质^[49]的研究比例最高, 为 30.6%, 这是由于光引发剂更容易迁移到脂肪含量高的食品中, 因此乳类及制品中更容易检测到光引发剂; 其次是谷类及制品^[92]和饮料类^[48]食品基质的研究文献, 占比分别为 27.4%和 21.0%; 以休闲食品^[93]和油脂类^[94]为检测基质的文献所占比例较低, 为 12.9%和 8.1%(图 9)。

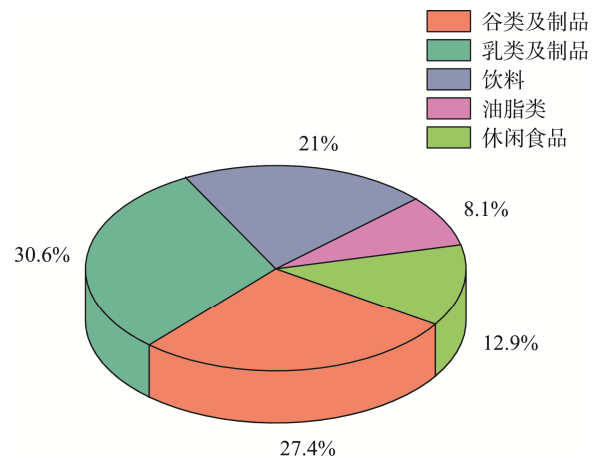


图 9 检测研究中食品基质种类及比例
Fig.9 Types and proportions of food substrates in the detection study

在调查的文献中, 国外研究中比例最高的食品基质为谷类及制品^[24], 其次为乳类及制品^[33]和休闲食品^[38], 最低的为油脂类^[3]; 国内研究中比例最高的食品基质为乳类及制品^[95], 其次为饮料类^[96]和谷类及制品^[20], 最低为油脂类^[18](图 10)。这表明乳类及制品食品基质在国内研究最为广泛, 而国外研究则更关注谷类及制品中光引发剂的污染情况。

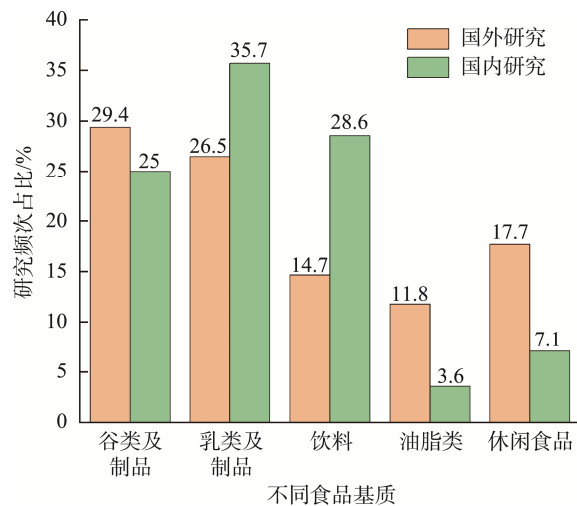


图 10 检测研究中不同食品基质占国内外研究比例
Fig.10 Proportion of different food matrices in the detection of domestic and foreign research

2.5.2 食品中光引发剂迁移研究

在光引发剂迁移污染食品的研究中, 由于食品基质较为复杂, 在探究光引发剂的迁移时可以用真实食品或食品模拟物进行实验, 但是食品模拟物与真实食品有较大差异, 得到的迁移结果与真实食品样品的迁移结果有偏差, 对实验结果的准确度和可靠性有一定影响。在调查的国外研究中, 使用真实食品^[97-98]进行探究所占比例高于使用食品模拟物^[99-100](图 11), 说明国外研究更倾向于使用真实食品进行迁移研究。国内研究中真实食品^[96,101]所占比例远低于食品模拟物^[102-103], 建议国内在进行迁移研究时多使用真实食品进行研究以保证迁移结果的真实可靠性。

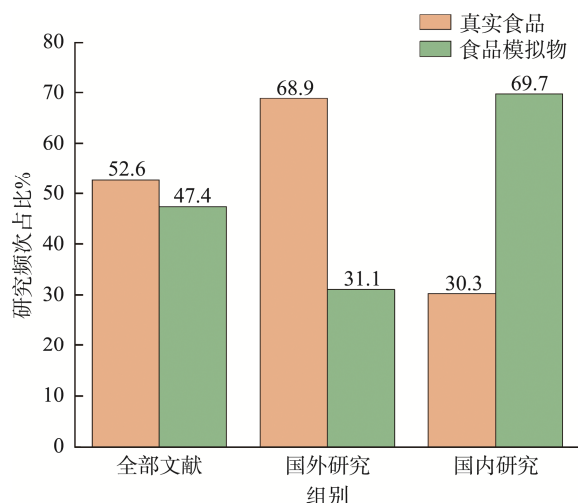


图 11 迁移研究中光引发剂基质
Fig.11 Photoinitiator matrix in migration study

从检索的文献整体分析, 使用真实食品进行光引发剂迁移污染研究的食品基质主要分布在谷类及制品、乳类及制品和休闲食品。国外研究中选择谷类及制品的文献最多(46.7%), 休闲食品为食品基质的迁移研究文献数量其次(33.3%), 文献比例最低的基质为乳类及制品, 仅占 20%; 国内研究中有三分之二的文献选择乳类及制品进行迁移研究, 选择谷类及制品和休闲食品的文献较少, 分别占 22.2%和 11.1%(图 12), 这与国内外检测研究中选择的食品基质情况一致。迁移研究中食品模拟物根据食品基质形态的不同可以分为固态模拟物和液态模拟物。在国内研究中, 使用液态模拟物进行迁移研究的文献比例(65.2%)高于使用固态模拟物的比例(34.8%), 而在国外研究中更多文献选择固态模拟物(57.1%)进行研究。

2.6 食品中光引发剂研究方向分析

文献分析表明, 目前食品中光引发剂污染研究主要有检测^[9,16,104-106]和迁移^[107-111]两个方向, 检测是对食品中光引发剂的含量进行检测, 迁移研究的是食品包装材料中的光引发剂向食品/食品模拟物中迁移污染的情况。在调查的全部文献中, 检测研究文献比例高于迁移研究(图 13),

这主要是由于国内研究中检测研究文献比例高于迁移研究, 国外研究中检测研究文献与迁移研究文献所占比例相同。由此可见, 目前食品中光引发剂的检测研究更为广泛, 对于不同食品基质类标准物质的需求较大。食品中污染物的研究进程一般包括发现-探因-去除/控制, 所以从光引发剂研究发展的趋势看, 国内研究略晚于国外研究。

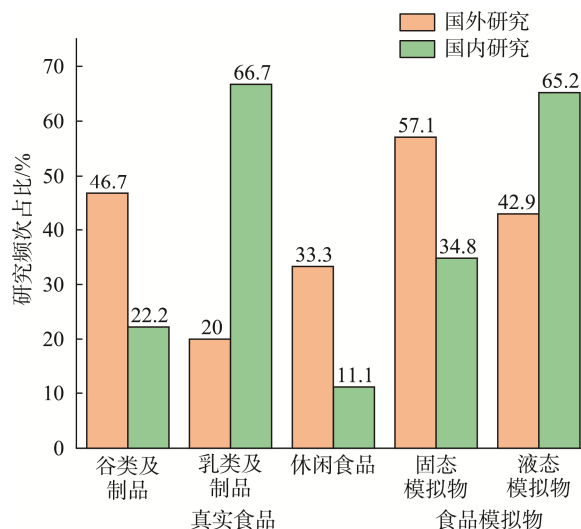


图 12 迁移研究中食品基质种类
Fig.12 Types of food matrix in migration study

同时本文统计了近 20 年国内外关于食品中光引发剂类物质的污染研究情况。整体来看, 国内外对于食品中光引发剂类物质的关注度呈现上升趋势(图 14), 说明国内外研究者对食品中光引发剂类物质的关注度不断提升。在 2003—2012 年期间, 国内对于食品中光引发剂类物质研究的文献比例少于国外, 说明国内的相关研究起步较晚。在 2013—2023 年期间, 国内的研究文献比例多于国外的研究

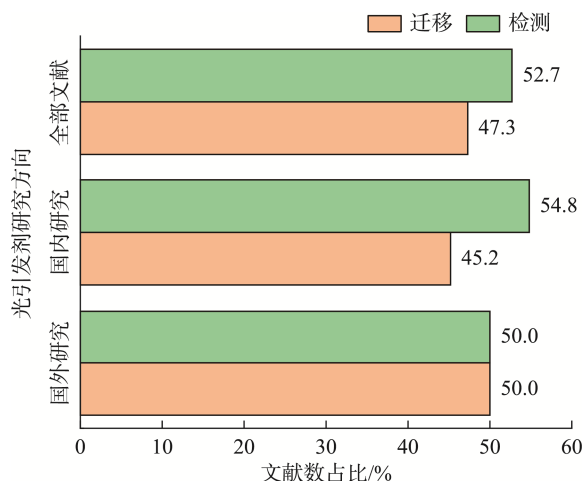


图 13 光引发剂研究方向
Fig.13 Research direction of photoinitiators

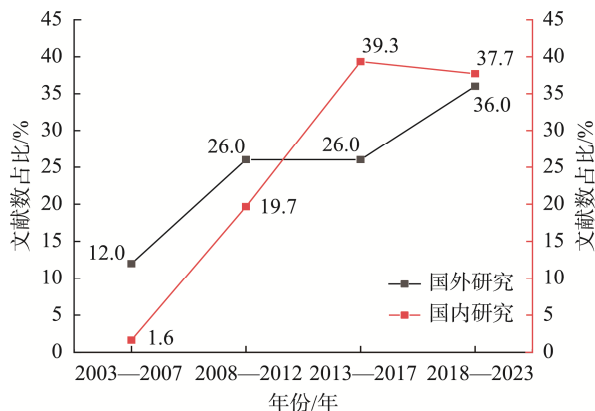


图 14 国内外光引发剂研究进展分析

Fig.14 Analysis of domestic and international research progress of photoinitiators

文献比例,说明国内对于食品中光引发剂类物质的研究正在不断加强,且近年来国内对于食品中光引发剂类物质的关注度高于国外。

3 结束语

食品包装材料中光引发剂迁移污染包装内食品的研究日益引人关注。不同光引发剂在迁移污染中表现不同,这些研究都离不开相关标准物质对检测结果准确性的保障。

文献分析表明,食品中光引发剂检测方法包括 GC-MS、HPLC-MS、HPLC-MS/MS 等,检测到的光引发剂有 38 种,包括挥发性较强光引发剂 11 种,挥发性较弱光引发剂 27 种,根据文献报道频次,选取报道热度较高的 BP、4-MBP、EDB、PI-184 和 OMBB、PI-651、EHA、ITX 分别代表挥发性较强和较弱两类光引发剂,对比国内外光引发剂研究情况发现:

(1)关于食品中光引发剂的迁移及污染研究,国内外都尚处于初步探索阶段,我国在研究中使用标准物质的比例高于国外平均水平,但仍有提高空间;

(2)本领域研究中,国内外对相关标准物质需求不同,国内需求较多的标准物质包括 EDB、PI-651、ITX、PI-184 和 OMBB;国外需求较多的包括 OMBB、BP、4-MBP 和 PI-184;而且国内对标准物质的需求更紧迫;

(3)国内外关注食品中光引发剂的迁移及污染研究侧重不同。与国外在迁移和检测研究关注度持平相比,国内更关注检测研究,表明我国在这个领域的研究深度上略晚于国外;

(4)在光引发剂迁移研究中,对于食品模拟物和真实食品的选择,国内以前者为主,国外主要选择后者;

(5)在食品中光引发剂检测研究中,国外检测的样品基体侧重谷类及制品、乳类及制品,而国内检测的样品基体突出关注乳类及制品,对饮料及谷类基体样品也有所侧重。

整体来看,食品中光引发剂的迁移及污染研究关注的光引发剂种类较多,除了文中讨论的具有代表性的 8 种光引发剂,像 PBZ、PI-907、DEAB 和 4-HBP 关注度也在逐年上升。随着国内本领域研究深度的拓展,对相关光引发剂标准物质的种类和类型都会产生更多的需求。因此,为完善标准物质资源库,提高标准物质供给能力,建议国家标准物质研制工作考虑以下几个方面:

(1)在调研的 38 种光引发剂中,8 种典型挥发性光引发剂的关注度较高。建议优先提供或者研制国内研究中使用比例较高的光引发剂 EDB 和 PI-651 标准物质,其次提供光引发剂 ITX、PI-184、OMBB、BP、4-MBP 和 EHA 标准物质,以满足研究需要。

(2)目前国家标准物质资源共享平台已经研制了各种光引发剂纯度标准物质和溶液标准物质,建议增设关注度较高的基体标准物质,如谷类及制品标准物质和乳类及制品标准物质。

(3)由于目前食品中挥发性光引发剂污染研究集中于高校/科研院所,因此建议加强沟通,针对潜在社会需求研制光引发剂标准物质,同时进一步提高高校和科研单位研究使用的光引发剂标准物质比例。可与国内相关科技公司合作制备相关标准物质,加速丰富国内标准物质供应。

参考文献

- [1] 赵镭,袁琳嫣,韩陈.气相色谱-质谱法测定食品包装行业用 UV 油墨中 11 种光引发剂的含量[J].食品安全质量检测学报,2020,11(7):2162-2167.
- [2] ZHAO L, YUAN LY, HAN C. Determination of 11 kinds of photoinitiators in UV inks for food packaging industry by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 11(7): 2162-2167.
- [3] CHEN HC, HUANG YF, HSIEH CS, et al. Determining the trace-level photoinitiators in juices and milk from various types of packages in Taiwan by a micro-QuEChERS-based UPLC-MS/MS [J]. Food Chemistry, 2022, 388: 132929.
- [4] VAVROUS A, SEVCIK V, DVORAKOVA M, et al. Easy and inexpensive method for multiclass analysis of 41 food contact related contaminants in fatty food by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(39): 10968-10976.
- [5] GAMIL M, ZAHAR NM, MAGDY N, et al. Greenness and whiteness evaluated triple divisor-continuous wavelet transform spectrophotometric and advanced chemometric methods for the simultaneous determination of four photoinitiators in saliva and intravenous injection solution [J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2023. DOI: 10.1016/j.scp.2023.101284.
- [6] CHEN HC, TSAI CJ, HUANG YF, et al. Dietary risk assessment of benzophenone derivatives using bread consumption estimates in a Taiwanese population [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(46): 102323-102334.
- [7] REITSMA M, BOVEE TFH, PEIJNENBURG AACM, et al. Endocrine-disrupting effects of thioxanthone photoinitiators [J]. Toxicological Sciences, 2013, 132(1): 64-74.
- [8] KAWASAKI Y, SENDO T. Three photoinitiators induce breast tumor growth in mouse xenografts with MCF-7 breast cancer cells [J]. Current

- Research in Toxicology, 2021, 2: 322–328.
- [8] APARICIO JL, ELIZALDE M. Migration of photoinitiators in food packaging: A review [J]. Packaging Technology and Science, 2015, 28(3): 181–203.
- [9] LIU R, MABURY SA. Photoinitiators in breast milk from United States donors: Occurrence and implications for exposure in infants [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2019, 6(12): 702–707.
- [10] WAGNER KC, BYRD GD. Evaluating the effectiveness of clinical medical librarian programs: A systematic review of the literature [J]. Journal of the Medical Library Association, 2012. DOI: 10.3138/jsp.44.1.105
- [11] CLEMENTE I, AZNAR M, NERIN C, *et al.* Migration from printing inks in multilayer food packaging materials by GC-MS analysis and pattern recognition with chemometrics [J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2016, 33(4): 703–714.
- [12] LAGO MA, RODRIGUEZ-BERNALDO DQA, SENDON R, *et al.* Photoinitiators: A food safety review [J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2015, 32(5): 779–798.
- [13] JI XM, LIANG JF, LIU JL, *et al.* Occurrence, fate, human exposure, and toxicity of commercial photoinitiators [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(32): 11704–11717.
- [14] RODRIGUEZ-BERNALDO DQA, PASEIRO-CERRATO R, PASTORELLI S, *et al.* Migration of photoinitiators by gas phase into dry foods [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(21): 10211–10215.
- [15] SANCHES-SILVA A, PASTORELLI S, CRUZ JM, *et al.* Development of an analytical method for the determination of photoinitiators used for food packaging materials with potential to migrate into milk [J]. Journal of Dairy Science, 2008, 91(3): 900–909.
- [16] SAGRATINI 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, 1194(2): 213–220.
- [17] VAN DHK, VAN HA, EVRARD C, *et al.* Migration of 17 photoinitiators from printing inks and cardboard into packaged food-results of a belgian market survey [J]. Packaging Technology and Science, 2016, 29(2): 121–131.
- [18] GAN Y, ZHU Y. Multi-residue analysis of chemical additives in edible vegetable oils using QuEChERS extraction method followed by supercritical fluid chromatography [J]. Molecules, 2022. DOI: 10.3390/molecules27051681
- [19] LIU P, ZHAO C, ZHANG Y, *et al.* Simultaneous determination of 10 photoinitiators in milk by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry [J]. Journal of Food Science, 2016, 81(5): 1336–1341.
- [20] LIU XR, HUANG YF, HUANG JJ. Identification of benzophenone analogs in rice cereal through fast pesticide extraction and ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Foods, 2022. DOI: 10.3390/foods11040572
- [21] 陶运来, 田素润. 凝胶渗透色谱-气相色谱-串联质谱法测定牛奶中的两种光引发剂[J]. 化学分析计量, 2018, 27(5): 11–15.
TAO YL, TIAN SR. Determination of two photoinitiators in milk by gel permeation chromatography-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Metrology, 2018, 27(5): 11–15.
- [22] TSENG ZR, WEI CC, WANG SY, *et al.* Discovery and quantification of irgacure-907 in commercial cow milk by using untargeted liquid chromatography high-resolution mass spectrometry [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021. DOI: 10.1016/j.jfca.2020.103762
- [23] 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, 2014, 8(4): 973–981.
- [24] LOCO V, JORI S, HOECK V, *et al.* Migration of photoinitiators from cardboard into dry food: Evaluation of Tenax (R) as a food simulant [J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2016, 33(5): 913–920.
- [25] 文韵漫, 张亚宁, 杨坚. 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[J]. 包装工程, 2012, 33(15): 6–9, 15.
WEN YM, ZHANG YN, YANG J. Determination of photoinitiators benzophenone and 4-methylbenzophenone in printing inks of food packaging materials by GC-MS [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(15): 6–9, 15.
- [26] CAI H, JI S, ZHANG J, *et al.* Determination of 11 photoinitiators and their migration into tea and milk by gas chromatography-tandem mass spectrometry (MSPD-GC-MS/MS) [J]. Analytical Methods, 2017, 9(20): 2957–2963.
- [27] HUANG YF, HUANG JJ, LIU XR. Development and validation of benzophenone derivatives in packaged cereal-based foods by solid-liquid extraction and ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Foods, 2022. DOI: 10.3390/foods11091362
- [28] 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.
ZHANG JZ, SHANG GZ, CAI HM, *et al.* Determination of 9 photoinitiators in plastic food packaging materials by matrix dispersive solid phase extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Industry Science and Technology, 2015, 36(17): 269–274.
- [29] 刘芃岩, 陈艳杰, 赵春霞, 等. 固相微萃取-气相色谱/质谱法测定果汁及茶饮料中的 10 种光引发剂[J]. 色谱, 2013, 31(12): 1232–1239.
LIU PY, CHEN YJ, ZHAO CX, *et al.* Determination of 10 photoinitiators in fruit juice and tea beverage by solid phase microextraction with gas chromatography/mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2013, 31(12): 1232–1239.
- [30] 徐文洪, 陈华. 气-质联用法同时检测高脂食品中 14 种光引发剂[J]. 食品与机械, 2018, 34(8): 54–59.
XU WY, CHEN H. Simultaneous detection of 14 photoinitiators in high-fat foods by gas-mass linking [J]. Food and Machinery, 2018, 34(8): 54–59.
- [31] GALLART-AYALA H, NUNEZ O, MOYANO E, *et al.* Analysis of UV ink photoinitiators in packaged food by fast liquid chromatography at sub-ambient temperature coupled to tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A 2011, 1218(3): 459–466.
- [32] 易守福, 陈同强, 唐万里, 等. QuEChERS 结合气相色谱-质谱法同时检测食品包装材料中 20 种光引发剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(22): 8393–8399.
YI SF, CHEN TQ, TANG WL, *et al.* Simultaneous determination of 20 photoinitiators in food packaging materials by QuEChERS combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 11(22): 8393–8399.
- [33] BAGNATI R, BIANCHI G, MARANGON E, *et al.* Direct analysis of isopropylthioxanthone (ITX) in milk by high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2007, 21(13): 1998–2002.
- [34] 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-MS(n)) [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 663(1): 55–59.
- [35] 李红丽. QuEChERS 结合超高效液相色谱串联质谱在动物源性食品兽药残留分析中的应用研究[J]. 现代食品, 2021(9): 144–146.

- LI HL. Application of QuEChERS combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry in the analysis of veterinary drug residues in animal-derived food [J]. *Modern Food*, 2021(9): 144–146.
- [36] BRADLEY EL, STRATTON JS, LEAK J, *et al.* Printing ink compounds in foods: UK survey results [J]. *Food Addit Contam Part B Surveill*, 2013, 6(2): 73–83.
- [37] NEGREIRA N, RODRIGUEZ I, RUBI E, *et al.* Solid-phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of ink photo-initiators in packed milk [J]. *Talanta*, 2010, 82(1): 296–303.
- [38] JICKELLS SM, POULIN J, MOUNTFORT KA, *et al.* Migration of contaminants by gas phase transfer from carton board and corrugated board box secondary packaging into foods [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2005, 22(8): 768–782.
- [39] JI S, ZHANG J, TAO G, *et al.* Influence of heating source on the migration of photoinitiators from packaging materials into Tenax (R) and popcorn [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, 1: 21.
- [40] CHANG HC, CHEN YJ, CHANG MH, *et al.* Novel multi-analyte method for detection of thirty photoinitiators in breakfast cereal and packaged juice [J]. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2019, 1130-1131: 121788.
- [41] PASEIRO-CERRATO R, RODRIGUEZ-BERNALDO QA, OTERO-PAZOS P, *et al.* Determination of diffusion and partition coefficients of model migrants by direct contact and vapour phase transfer from low-density polyethylene films into cake [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2018, 35(3): 555–562.
- [42] LAGO MA, RODRIGUEZ-BERNALDO DQA, SENDON R, *et al.* Simultaneous chromatographic analysis of photoinitiators and amine synergists in food contact materials [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406(17): 4251–4259.
- [43] DING S, CAO Y, GONG A, *et al.* Determination of photoinitiator 4-methylbenzophenone in milk by cloud point extraction [J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 39(20): 4027–4034.
- [44] 吴泽颖, 裴文艺, 毕中显, 等. 基于 GC-MS 法测定纸质包装中 4 种二苯甲酮类物质[J]. *包装工程*, 2021, 42(1): 109–115.
- WU ZY, PEI WY, BI ZY, *et al.* Determination of 4 benzophenones in paper packaging based on GC-MS [J]. *Packaging Engineering*, 2019, 42(1): 109–115.
- [45] SANCHES-SILVA A, ASTORELLI S, CRUZ J, *et al.* Development of a method to study the migration of six photoinitiators into powdered milk [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2008, 56(8): 2722–2726.
- [46] KOIVIKKO R, PASTORELLI S, RODRIGUEZ-BERNALDO QA, *et al.* Rapid multi-analyte quantification of benzophenone, 4-methylbenzophenone and related derivatives from paperboard food packaging [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2010, 27(10): 1478–1486.
- [47] PASTORELLI S, SANCHES-SILVA A, CRUZ JM, *et al.* Study of the migration of benzophenone from printed paperboard packages to cakes through different plastic films [J]. *European Food Research and Technology*, 2008, 227(6): 1585–1590.
- [48] SANCHES-SILVA A, PASTORELLI S, CRUZ JM, *et al.* Development of a multimethod for the determination of photoinitiators in beverage packaging [J]. *Journal of Food Science*, 2008, 73(2): 92–99.
- [49] ELIZALDE MP, APARICIO JL, RINCÓN M. Interpretation of the migration of benzophenone type photoinitiators into different food simulants and foodstuffs in terms of the physicochemical properties of the migrants [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020. DOI: 10.1016/j.fpsl.2019.100444
- [50] 刘伟, 张楠, 范赛, 等. 食品用纸杯中光引发剂特定迁移量的气相色谱-串联质谱测定方法[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(6): 2346–2352.
- LIU W, ZHANG N, FAN S, *et al.* Determination of specific migration amount of photoinitiator in food paper cup by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2016, 7(6): 2346–2352.
- [51] HAN B, DING L, SU R, *et al.* Migration of photoinitiators from paper to fatty food simulants: Experimental studies and model application [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2016, 33(5): 876–884.
- [52] LAGO MA, SENDON R, BUSTOS J, *et al.* Migration studies of two common components of UV-curing inks into food simulants [J]. *Molecules*, 2019. DOI: 10.3390/molecules24193607
- [53] 袁琳嫣, 韩陈, 李洁君. 液相色谱-串联质谱法测定纸质食品接触材料印刷紫外固化油墨中 18 种光引发剂的迁移量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2020, 56(7): 745–754.
- YUAN LY, HAN C, LI JJ. Determination of migration amount of 18 kinds of photoinitiators in UV-curable printing inks of paper food contact materials by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Physical and Chemical Examination (Chemistry Branch)*, 2019, 56(7): 745–754.
- [54] HUANG YF, CHIEN JT, CHEN HC, *et al.* Rapid determination of benzophenone derivatives in cereals using FaPEX coupled with ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2021, 29(2): 287–302.
- [55] BUGEY A, JANIN Y, EDDER P, *et al.* Targeted multidimensional gas chromatography using a heart-cutting device and cryogenic focusing for the determination of benzophenone derivatives in foodstuffs [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(12): 4177–4185.
- [56] ALTUNTAŞ U, HITAY V, ÖZÇELİK B. Development and validation of a rapid method for identification and quantitation of benzophenone and related 17 derivatives in paper and cardboard packaging materials by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Packag Technol Sci*, 2016, 29(10): 513–524.
- [57] HUANG XL, WANG ZW, HU CY, *et al.* Factors affecting migration of contaminants from paper through polymer coating into food simulants [J]. *Packaging Technology and Science*, 2013, 26: 23–31.
- [58] JUNG T, SIMAT TJ, ALTKOFER W. Mass transfer ways of ultraviolet printing ink ingredients into foodstuffs [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2010, 27(7): 1040–1049.
- [59] 洗丽英, 郑日有. 纸制品食品包装材料中光引发剂迁移量的测定[J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2020, 40(6): 63–64.
- XIAN LY, ZHENG RY. Determination of photoinitiator migration in food packaging materials of paper products [J]. *China Petroleum and Chemical Standards and Quality*, 2020, 40(6): 63–64.
- [60] VAVROUŠ A, VÁPENKA L, SOSNOVCOVÁ J, *et al.* Method for analysis of 68 organic contaminants in food contact paper using gas and liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Food Control*, 2016, 60: 221–229.
- [61] ZULCH A, PIRINGER O. Measurement and modelling of migration from paper and board into foodstuffs and dry food simulants [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2010, 27(9): 1306–1324.
- [62] 王珊珊, 王国娟, 张春辉. 包装印刷油墨中的有害物质分析[J]. *化纤与纺织技术*, 2022, 51(5): 55–57.
- WANG SS, WANG GJ, ZHANG CH. Analysis of harmful substances in packaging printing inks [J]. *Chemical Fiber and Textile Technology*, 2022, 51(5): 55–57.
- [63] 沈康俊, 赵洁, 吴之中, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测食品接触

- 材料及制品中 8 种二苯甲酮类物质的迁移量[J]. 分析实验室, 2022, 41(3): 322-329.
- SHEN KJ, ZHAO J, WU ZZ, *et al.* Determination of migration amount of 8 benzophenones in food contact materials and products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Analytical Laboratory, 2022, 41(3): 322-329.
- [64] 刘芑岩, 黄恩洁, 陈艳杰. 食品包装材料中 7 种光引发剂向水性模拟液中的迁移测定[J]. 色谱, 2012, 30(12): 1235-1240.
- LIU PY, HANG ENJ, CHEN YJ. Determination of migration of 7 photoinitiators in food packaging materials to water-based simulated solution [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(12): 1235-1240.
- [65] GARCIA IV, RODRIGUEZ BQA, PASEIRO LP, *et al.* Identification of intentionally and non-intentionally added substances in plastic packaging materials and their migration into food products [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2018, 410(16): 3789-3803.
- [66] SANCHES-SILVA A, ANDRE C, CASTANHEIRA I, *et al.* Study of the migration of photoinitiators used in printed food-packaging materials into food simulants [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(20): 9516-9523.
- [67] 刘珊珊, 李中皓, 杨飞, 等. LC-MS/MS 法测定纸质包装材料中 15 种光引发剂向改性聚苯醚模拟物的迁移量[J]. 质谱学报, 2015, 36(2): 168-176.
- LIU SS, LI ZH, YANG F, *et al.* Determination of migration amount of 15 kinds of photoinitiators to modified polyphenyl ether simulants in paper packaging materials by LC-MS/MS [J]. Chinese Journal of Mass Spectrometry, 2015, 36(2): 168-176.
- [68] BIEDERMANN M, INGENHOFF JE, ZURFLUH M, *et al.* Migration of mineral oil, photoinitiators and plasticisers from recycled paperboard into dry foods: A study under controlled conditions [J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2013, 30(5): 885-898.
- [69] 刘珊珊, 李中皓, 赵乐, 等. GC-MS/MS 法测定间接包装材料中 18 种光引发剂向改性聚苯醚模拟物的迁移量[J]. 烟草科技, 2015, 48(12): 33-40.
- LIU SS, LI ZH, ZHAO L, *et al.* Determination of migration amount of 18 kinds of photoinitiators to modified polyphenyl ether simulants in indirect packaging materials by GC-MS/MS [J]. Tobacco Science and Technology, 2015, 48(12): 33-40.
- [70] TSOCHATZIS ED, ALBERTO LJ, HOEKSTRA E, *et al.* Development and validation of a multi-analyte GC-MS method for the determination of 84 substances from plastic food contact materials [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2020, 412(22): 5419-5434.
- [71] PECHANCOVA R, QIU C, SMUTS J, *et al.* Comparative study of ink photoinitiators in food packages using gas chromatography with vacuum ultraviolet detection and gas chromatography with mass spectrometry [J]. Journal of Separation Science, 2019, 42(2): 556-565.
- [72] JUNG T, BROWATZKI C, SIMAT TJ. Multi-analyte methods for the detection of photoinitiators and amine synergists in food contact materials and foodstuffs—part I: HPLC-DAD screening of materials [J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2014, 31(3): 512-536.
- [73] CAI H, SHANG G, ZHANG J, *et al.* Determination of 10 photo-initiator residues in food plastic packaging by gel permeation chromatography extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Analytical Methods, 2015, 7(21): 9026-9031.
- [74] 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): 1817-1824.
- LI ZH, WU SB, LIU SS, *et al.* Rapid detection of 10 restricted photoinitiators in paper printing and packaging materials by ultra-high performance combined phase chromatography [J]. Analytical Chemistry, 2013, 41(12): 1817-1824.
- [75] 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): 1334-1340.
- LI ZH, FAN ZY, BIAN ZY, *et al.* Rapid detection of 18 photoinitiators in paper packaging materials by dispersed solid phase extraction purification gas chromatography-mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2013, 41(9): 1334-1340.
- [76] LIN QB, CAI LF, WU SJ, *et al.* Determination of four types of hazardous chemicals in food contact materials by UHPLC-MS/MS [J]. Packaging Technology and Science, 2015, 28(5): 461-474.
- [77] 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): 1536-1542.
- ZHANG YH, JIAO BN, ZHOU ZQ. Rapid detection of 8 photoinitiators in soft packaged beverages by gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with QuEChERS method [J]. Analytical Chemistry, 2012, 40(10): 1536-1542.
- [78] 张居舟, 陶固帅, 尚光志, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定食品塑料包装材料中 5 种光引发剂及其迁移规律[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(11): 1246-1251.
- ZHANG JZ, TAO GS, SHANG GZ, *et al.* Determination of five photoinitiators in food plastic packaging materials and their migration patterns by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Physical and Chemical Examination (Chemical Branch), 2017, 53(11): 1246-1251.
- [79] WANG ZW, HUANG XL, HU CY. A systematic study on the stability of UV ink photoinitiators in food simulants using GC [J]. Packaging Technology and Science, 2009, 22(3): 151-159.
- [80] JUNG T, SIMAT TJ. Multi-analyte methods for the detection of photoinitiators and amine synergists in food contact materials and foodstuffs-Part II: UHPLC-MS/MS analysis of materials and dry foods [J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2014, 31(4): 743-766.
- [81] DAWIDOWICZ AL, TYPEK R, DYBOWSKI MP, *et al.* Does the increase of radiation energy really reduce the risk of photoinitiator migration from polygraphic varnish to packed product? The influence of UV radiation dose on the migration of 4-phenylbenzophenone from polyacrylate varnish in food packaging [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2019. DOI: 10.1016/j.fpsl.2019.100308.
- [82] 黄秀玲, 刘志刚, 王志伟, 等. 纸塑复合食品包装材料中模拟污染物的 GC 检测技术[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(10): 124-127.
- HUANG XL, LIU ZG, WANG ZW, *et al.* GC detection technology of simulated pollutants in paper-plastic composite food packaging materials [J]. Food and Fermentation Industry, 2009, 35(10): 124-127.
- [83] GALBIATI E, PEREIRA J, SELBOURNE MDC, *et al.* Photoinitiators use in printed baby bibs and their migration into Tenax® by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Packaging Technology and Science, 2020, 34(4): 203-210.
- [84] CAI H, JI S, ZHANG J, *et al.* Migration kinetics of four photo-initiators from paper food packaging to solid food simulants [J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2017, 34(9): 1632-1642.
- [85] BLANCO-ZUBIAGUIRRE L, ZABALETA I, USOBIAGA A, *et al.* Target and suspect screening of substances liable to migrate from food contact paper and cardboard materials using liquid chromatography-high resolution tandem mass spectrometry [J]. Talanta, 2020, 208: 120394.
- [86] LI B, WANG ZW, LIN QB, *et al.* Determination of polymer additives-antioxidants, ultraviolet stabilizers, plasticizers and photoinitiators in plastic food package by accelerated solvent extraction coupled with high-performance liquid chromatography [J]. Journal of

- Chromatographic Science, 2015, 53(6): 1026–1035.
- [87] HUANG L, LOU C, CHEN N, *et al.* Simultaneous determination of di-(2-ethylhexyl) phthalate and five photoinitiators in food contact materials using ultrasonic-assisted extraction combined with supercritical fluid chromatography [J]. *Analytical Methods*, 2020, 12(13): 1720–1727.
- [88] LESTIDO CA, SENDON R, BUSTOS J, *et al.* GC-MS Screening for the identification of potential migrants present in polymeric coatings of food cans [J]. *Polymers (Basel)*, 2019. DOI: 10.3390/polym11122086
- [89] LAGO MA, ACKERMAN LK. Identification of print-related contaminants in food packaging [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2016, 33(3): 518–529.
- [90] 徐继俊, 徐莹. SPME 固相微萃取技术用于食品包装中光引发剂定量分析的研究进展[J]. *绿色包装*, 2018(1): 33–39.
- XU JJ, XU Y. Research progress of SPME solid phase microextraction technology for quantitative analysis of photoinitiators in food packaging [J]. *Green Packaging*, 2018(1): 33–39.
- [91] 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, 33(6): 812–816.
- LIU Y, ZHANG Q, GU H, *et al.* Simultaneous determination of 9 photoinitiators in food packaging materials by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Sciences*, 2017, 33(6): 812–816.
- [92] JUNG T, SIMAT TJ, ALTKOFER W, *et al.* Survey on the occurrence of photo-initiators and amine synergists in cartonboard packaging on the German market and their migration into the packaged foodstuffs [J]. *Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2013, 30(11): 1993–2016.
- [93] MEDINA-PÉREZ NI, ARRIZABALAGA-LARRAÑAGA A, SERÓ R, *et al.* Determination of benzophenone and related compounds in plastic packaged baby food by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. *Analytical Methods*, 2020, 12(3): 358–367.
- [94] MORLOCK G, SCHWACK W. Determination of isopropylthioxanthone (ITX) in milk, yoghurt and fat by HPTLC-FLD, HPTLC-ESI/MS and HPTLC-DART/MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 385(3): 586–595.
- [95] 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(1): 39–42.
- DENG XJ, GUO DH, LI B, *et al.* Determination of photoinitiator isopropyl thioxanthone residues in dairy products by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2007(1): 39–42.
- [96] 张耀海, 陈爱华, 赵其阳, 等. GC-MS 测定软包装饮料中光引发剂 2-异丙基硫杂蒽酮的残留量[J]. *食品工业科技*, 2010, 31(10): 367–369.
- ZHANG YH, CHEN AIH, ZHAO QY, *et al.* Determination of residual amount of photoinitiator 2-isopropyl thioxanthone in soft packaged beverages by GC-MS [J]. *Food Industry Science and Technology*, 2010, 31(10): 367–369.
- [97] SAGRATINI G, MAES J, GIARDINÀ D, *et al.* Determination of isopropyl thioxanthone (ITX) in fruit juices by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(20): 7947–7952.
- [98] GIL-VERGARA A, BLASCO C, PICO Y. Determination of 2-isopropyl thioxanthone and 2-ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoate in milk: Comparison of gas and liquid chromatography with mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 389(2): 605–617.
- [99] VAN DHK, VAN VS, EVRARD C, *et al.* Evaluation of the migration of 15 photo-initiators from cardboard packaging into Tenax(R) 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.
- [100] SANCHIS Y, COSCOLLA C, YUSA 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.
- [101] 李丹, 胡长鹰, 吴宇梅, 等. 高温下纸中 Irgacure-184 向奶粉迁移行为研究[J]. *包装工程*, 2011, 32(19): 25–27, 46.
- LI D, HU CY, WU YM, *et al.* Study on migration behavior of Irgacure-184 from paper to milk powder at high temperature [J]. *Packaging Engineering*, 2011, 32(19): 25–27, 46.
- [102] 余婧, 徐文洪, 赵红清, 等. 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 J, XU WY, ZHAO HQ, *et al.* Determination of 22 photoinitiators and their migration in food plastic packaging materials by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chemical Analysis and Metrology*, 2021, 30(12): 31–37.
- [103] 赵凯, 周勇, 丁枫芸, 等. 婴幼儿塑料奶瓶中二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮等光引发剂的 UHPLC-MS/MS 测定[J]. *塑料科技*, 2018, 46(3): 125–128.
- ZHAO K, ZHOU Y, DING FY, *et al.* Determination of photoinitiators such as benzophenone and 4-methylbenzophenone in infant plastic bottles by UHPLC-MS/MS [J]. *Plastic Science and Technology*, 2018, 46(3): 125–128.
- [104] 生茂强, 邓晓军, 郭德华, 等. 液相色谱-串联质谱法对光引发剂异丙基硫杂蒽酮与对-N,N-二甲氨基苯甲酸异辛酯残留量的检测[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(1): 12–17, 21.
- SHENG MQ, DENG XJ, GUO DH, *et al.* Determination of isopropyl thioxanthone and isooctyl p-N,N-dimethylaminobenzoate residue by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Analysis and Measurement*, 2009, 28(1): 12–17, 21.
- [105] SHEN DX, LIAN HZ, DING T, *et al.* Determination of low-level ink photoinitiator residues in packaged milk by solid-phase extraction and LC-ESI/MS/MS using triple-quadrupole mass analyzer [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 395(7): 2359–2370.
- [106] LI J, ZHANG X, MU Y, *et al.* Determination of 21 photoinitiators in human plasma by using high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry: A systematic validation and application in healthy volunteers [J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1: 1643.
- [107] RUBIO L, VALVERDE-SOM L, SARABIA LA, *et al.* The behaviour of Tenax as food simulant in the migration of polymer additives from food contact materials by means of gas chromatography/mass spectrometry and PARAFAC [J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1589: 18–29.
- [108] RAJBUX C, PEREIRA J, SELBOURNE MDC, *et al.* Assessment of baby Bibs. GC-MS screening, migration into saliva and insight of toxicity with QSAR tools [J]. *Food Control*, 2020, 1: 109.
- [109] JOHNS SM, JICKELLS SM, READ WA, *et al.* Studies on functional barriers to migration. 3. Migration of benzophenone and model ink components from cartonboard to food during frozen storage and microwave heating [J]. *Packaging Technology and Science*, 2000, 13(3): 99–104.
- [110] CHEN ML, CHEN CH, HUANG YF, *et al.* Cumulative dietary risk assessment of benzophenone-type photoinitiators from packaged foodstuffs [J]. *Foods*, 2022. DOI: 10.3390/foods11020152
- [111] ANDERSON WA, CASTLE L. Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2003, 20(6): 607–618.

(责任编辑: 于梦娇 蔡世佳)