

综述

食品接触材料中光引发剂残留及其迁移规律研究进展

刘珊珊<sup>1</sup>,柯玮<sup>1</sup>,范子彦<sup>1</sup>,李中皓<sup>1</sup>,王庆华<sup>2</sup>,杨飞<sup>1</sup>,边照阳<sup>1</sup>,范多青<sup>2</sup>,唐纲岭<sup>1</sup>

(1. 国家烟草质量监督检验中心,河南 郑州 450001; 2. 红云红河集团技术中心,云南 昆明 650202)

**摘要:**本文归纳并评述了近年来有关光引发剂的国内外的管控要求、分析检测技术以及在各类食品基质中的迁移规律研究,分析并展望了光引发剂研究的发展趋势。

**关键词:**光引发剂; 食品接触材料; 研究进展; 食品污染物

**中图分类号:**R155;TQ414.1      **文献标志码:**A      **文章编号:**1004-8456(2014)05-0507-08

**DOI:**10.13590/j.cjfh.2014.05.025

**Research progress in residue analysis of photoinitiators in food contact materials and migration in food matrices**

LIU Shan-shan, KE Wei, FAN Zi-yan, LI Zhong-hao, WANG Qing-hua, YANG Fei, BIAN Zhao-yang, FAN Duo-qing, TANG Gang-ling

(National Tobacco Quality Supervision and Test Center, Henan Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** This paper reviews the developments of the management requirements, analytical techniques, and migration of the photoinitiators in various food matrices. The trends of the research on photoinitiators are also summarized and prospected.

**Key words:** Photoinitiators; food contact materials; research progress; food contaminants

食品包装中风险物质的控制是食品安全研究的重要内容。目前常用于食品包装印刷的溶剂型油墨往往具有一定量的有害溶剂残留,如苯系物、小分子醇类、酮类和脂类化合物等,存在严重的安全风险。为了解决这一问题,一些新的技术被引入到包装印刷之中,如基于紫外光固化油墨(UV油墨)的UV印刷技术。相对溶剂型油墨,UV油墨通过紫外光直接固化,本身不含有挥发性有机化合物(VOCs),接近零排放,环保性方面优势突出。光引发剂(photoinitiators,PIs)作为UV油墨的重要成分,是一类具有光敏基团的化合物,在紫外光的激发下能够产生自由基、阳离子等,引发单体聚合交联固化,被广泛应用于纸质或塑料包装材料的UV印刷<sup>[1]</sup>。但是,近年来的研究发现UV油墨固化完成后,其残留的光引发剂在一定的条件下可以通过化

学迁移或者物理接触污染包装内的食品,从而对人体的健康造成潜在危害<sup>[2]</sup>。

2005年,意大利、法国、西班牙和葡萄牙的雀巢婴儿配方奶召回事件引起全社会的强烈反响,罪魁祸首就是配方奶纸盒表面印刷油墨中的光引发剂2-异丙基硫杂蒽酮(2-ITX)和N,N-二甲氨基苯甲酸异辛酯(EHDAB),其迁移量高达120~300 μg/L<sup>[3]</sup>;2009年2月,德国和比利时当局向欧盟委员会(EC)发出警告,称有些麦片可能被4-甲基二苯甲酮(4-MBP)污染,存在食品安全风险;2011年,德国宣布召回从比利时进口的冷冻细面条,主要原因是面条包装上印刷油墨所含有的二苯甲酮(BP)渗透到面条中,导致面条被污染,迁移量达1747 μg/kg。进一步的毒理学研究表明,ITX作为一种脂溶性化合物,通过与细胞磷脂层之间的强作用力,可以影响细胞膜的移动和硬度<sup>[4]</sup>,可能对人体内分泌激素产生影响<sup>[5]</sup>。此外,BP和4-MBP这两种光引发剂也被证明具有致癌作用、皮肤接触毒性和生殖毒性<sup>[6-7]</sup>。

随着各项研究结果的公开,光引发剂具有的潜在危害引起了相关部门和专家学者的重视,针对食品接触材料印刷油墨中光引发剂的限制要求在欧盟、瑞士等国家的相关法律法规中已经开始体现,但许多PIs

收稿日期:2014-03-04

基金项目:国家烟草质量监督检验中心科技项目(512013CA0110);  
国家烟草专卖局标准项目专项(2012B008);红云红河烟草(集团)有限责任公司科技项目专项(HYHH2012CL03)

作者简介:刘珊珊 女 助理工程师 研究方向为烟草化学检验  
E-mail:vanessa\_liu1124@hotmail.com

通讯作者:范子彦 男 工程师 研究方向为烟草化学检验  
E-mail:fanzy@ztri.com.cn

物质由于缺少毒理学的评估,其具体限制要求还很不全面,处于逐步完善中,同时相应的检测方法和迁移规律的研究也取得了不同程度的进展。本文对光引发剂的限量标准、检测方法及相关迁移规律的研究进行了总结,为进一步研究提供参考。

### 1 限量要求

光引发剂通过化学迁移或者物理接触污染对食品造成污染,相关的毒理学研究也证明光引发剂对人体健康产生不利的影响,为了控制光引发剂的使用,欧美各国相继颁布法规和许可清单限制光引发剂的使用。2005 年,瑞士联邦家庭事务部(FDHA)颁布了 RS 817.023.21 法令,对食品接触材料和物品进行了规范。2011 年,该法令进一步补充了附录 6,其中第 V 部分规定了 96 种许可使用印刷油墨中的光引发剂物质,并规定了其特定迁移限量(SML)要求<sup>[8]</sup>,已评估的物质 27 种,

其中迁移量要求 0.05 mg/kg 的 21 种,0.6 mg/kg 的 4 种,3.3 mg/kg 的 1 种,5 mg/kg 的 1 种;未评估的物质 69 种。

2007 年,在欧盟“关于拟与食品接触的纸和纸板材料及制品”的部分成员国 Res AP(2002)决议 1 中,明确禁止使用米蚩酮光引发剂,同时要求其 SML<0.01 mg/kg<sup>[9]</sup>。2009 年 3 月欧盟食物链和动物健康常务委员会(EFSA)制定了印刷油墨食品包装的最大迁移限量,规定食品包装印刷油墨材料内的 4-MBP 及 BP 总的迁移极限值[SML(T)]须低于 0.6 mg/kg<sup>[10]</sup>。2013 年,欧盟印刷油墨协会(EuPIA)针对印刷用油墨中的 PIs 颁布了《低迁移 UV 光引发剂许可使用名单》,并相应规定了各种低迁移光引发剂的 SML<sup>[11]</sup>,见表 1。可知,目前国外对光引发剂的限定主要通过特定迁移量来实现,这种限量方式真实反映了光引发剂对食品的迁移污染情况。

表 1 EuPIA 对各种光引发剂的相关规定  
Table 1 Regulatory requirement on photoinitiators issued by EuPIA

适用包装类型	光引发剂类别	种类或个数	迁移量要求
所有包装	迁移量低、安全性有毒理学评估数据支持	16	迁移量 0.05 mg/kg 11 种,迁移量 0.15 mg/kg 1 种,迁移量 0.6 mg/kg 2 种,迁移量 3.3 mg/kg 1 种,迁移量 5 mg/kg 1 种
	迁移量低、部分具有较大分子量	18	迁移量 0.05 mg/kg 7 种,其余分子量>1000 Da
	安全性已经评估(一些市场要求不使用)	8	BP、2-MBP、3-MBP、4-MBP 迁移量 0.6 mg/kg, EDB、2-ITX、4-ITX、2-苯甲酰苯甲酸甲酯迁移量 0.05 mg/kg
达到限量要求的一些包装(如一些金属包装)	安全未被充分评估	64	迁移量<10 ppb(或其他限量要求)

注:BP:二苯甲酮;MBP:甲基二苯甲酮;EDB:对-N,N-二甲基苯甲酸乙酯;ITX:异丙基硫杂蒽

2013 年实施的食品及相关国家标准和行业标准中包括 3 项关于食品包装材料中光引发剂的检测要求,分别是 SN/T 3388—2012《食品接触材料 高分子材料 食品模拟液中二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮的测定 高效液相色谱法》<sup>[12]</sup>、SN/T 3550—2013《食品接触材料 纸、再生纤维材料 4,4'-双(二甲氨基)二苯酮和 4,4'-双(二乙基氨基)二苯酮的测定 GC-MS 法》<sup>[13]</sup>和 SN/T 3551—2013《食品接触材料 纸、再生纤维材料 二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮的测定 GC-MS 法》<sup>[14]</sup>。目前,我国的标准主要是针对光引发剂残留量的检测,还没有法律层面上的光引发剂限量要求。

### 2 分析检测方法

光引发剂在食品中的残留引起的食品安全事故被曝光以来,食品接触材料中光引发剂的残留检测及其在食品中迁移成为一个研究热点,通常待测物中光引发剂含量很低,需选择高灵敏的分析手段建立检测方法。色谱法由于其良好的分离能力,成为首选的分

析方法,而色谱与质谱联用技术结合了色谱的分离能力和质谱的定性能力,适用于低浓度目标物的检测和多种类目标物的筛查,因此在对光引发剂残留及迁移量的研究中,主要检测手段有气相色谱-质谱法/串联质谱法(GC-MS 或 GC-MS/MS)和液相色谱法(LC)、液相色谱-质谱法/串联质谱法(LC-MS 或 LC-MS/MS)。方法详细说明见表 2。

#### 2.1 气相色谱法

气相色谱串联质谱商业化较早,技术较为成熟,针对热稳定性较好,极性相对较低的几种光引发剂相关报道较多。2007 年,邓晓军等<sup>[16]</sup>对包装材料迁移到乳制品中的 ITX 进行分析,样品通过除蛋白和固相萃取小柱净化后采用 GC-MS 法进行筛选定量,定量限为 7.0 μg/L,并用 GC-MS/MS 对检出的阳性样品进行确证。同年,Gil-Vergara 等<sup>[17]</sup>使用加压溶剂萃取法对牛奶及乳饮料中的 EHDAB 和 ITX 进行提取后,分别使用 GC-MS 与 LC-MS/MS 进行检测,证明两种方法均适用实际样品检测且方法回收率和灵敏度达到要求。Sagratiini 等<sup>[29]</sup>对饮料

表 2 光引发剂分析方法简表

Table 2 Index of analytical methods for photoinitiators

样品基质	目标化合物	前处理方法	检测方法	检出限 (LOD) /定量限 (LOQ)	回收率 /%	参考文献
牛奶、酸奶和脂肪	ITX	环己烷和乙酸乙酯,快速溶剂萃取法 (ASE)	HPTLC-FLDHPTLC-ESI MS HPTLC-DART MS	LOD:128 pg ( HPTLC-ESI MS)	牛奶:41%,酸乳酪:70%,人造奶油:6%,豆油:12%	[ 15]
牛奶	ITX	除蛋白后,丙酮-正己烷 (1:1, V/V) 提取,固相小柱净化	GC-MS GC-MS/MS	LOQ: 7.0 μg/L ( SQ ), 5.0 μg/L(TQ)	74.9% ~ 89.6%	[ 16]
牛奶	ITX,EHA	乙酸乙酯,ASE 净化	GC-MS LC-MS/MS	LOQ:GC- MS 0.5 μg/L ( ITX ), 1 μg/L ( EHA ); LC-MS/MS 0.1 μg/L ( ITX ), 0.02 μg/L(EHA)	ITX: 70% ~ 99%, EHA:70% ~ 95%	[ 17]
牛奶	2-ITX,4-ITX	乙腈提取	LC-MS/MS(TQ)	LOQ:6.1 ng/ml(2-ITX),7.2 ng/ml(4-ITX)	2-ITX:98%,4-ITX:99%	[ 18]
牛奶、果汁、酸奶及相应的包装	ITX	包装材料:乙腈提取,HLB 柱净化;食品:除蛋白后,乙腈-水提取,HLB 柱净化	LC-MS/MS(TQ)	LOQ:0.5 μg/kg	97.0% ~ 103.0%	[ 19]
牛奶、婴幼儿牛奶	ITX	水-甲醇 (8:1, V/V) 提取,Isolute SPE 柱净化	GC-MS(SQ)	LOQ:0.5 μg/L	92.0% ~ 102.0%	[ 20]
牛奶	BP,ITX,Irgacure 184、907,651,EHA	氨化正己烷提取	HPLC-UV HPLC-MS	LOD:30 ng/ml	80.9% ~ 91.4% (添加水平:0.5 mg/kg)	[ 21]
奶粉和 LDPE 包装	BP,ITX,Irgacure 184、907,651,EHA	乙腈提取	LC-UV	LOD:17 ng/ml( Irgacure 184, 651,ITX ),33 ng/ml( Irgacure 907,BP,EHA)	63.5% ~ 97.8%	[ 22]
酸奶、牛奶和布丁	ITX	乙腈提取	LC-MS(SQ)	CCα: 6.2 μg/kg, CCβ: 7.2 μg/kg	>97%	[ 23]
牛奶及外包装	BP,EHDAB,ITX,TPO,Irgacure 184,369,907	乙腈提取,HLB 小柱净化	LC-MS/MS(TQ)	LOQ:0.1 ~ 5.0 μg/kg	80% ~ 111%	[ 24]
牛奶	CPK, EDMAB, 2, 2-DMPA, EHPABA,ITX, BP,4-MBP	SPME 条件: PDMS-DVB 涂层的纤维头,100 ℃ 下萃取 40 min	GC-MS	LOQ:0.2 ~ 1 μg/L	89% ~ 108%	[ 25]
牛奶	Irgacure 184,369,819、907, Darocure 1173, BP,EHDBA, EDB,2-CTX,BP,BDK,	乙腈提取,HLB 柱净化	HPLC-MS/MS(TQ)	LOD:1.0 μg/kg	74.3% ~ 112%	[ 26]
乳制品	BP, EHDBA, Irgacure 184,907, EDB,2-ITX, BDK	混合溶剂超声萃取,固相萃取小柱净化	LC-MS/MS	LOD:0.1 ~ 5.0 μg/kg	65% ~ 110%	[ 27]
婴幼儿食品,果汁,牛奶,饮料和肉汤	2-ITX,4-ITX	除蛋白后,乙腈提取,HLB 小柱净化	LC-MS/MS(TQ)	LOD:0.8 pg	果汁:85%,牛奶:30%	[ 28]
饮料 (牛奶,果汁,酒)	ITX,EHDAB,EDAB,Irgacure 184	正己烷,二氯甲烷提取,硅胶小柱净化	GC-MS LC-MS	LOD:0.2 ~ 1 μg/L; LOQ:1 ~ 5 μg/L	牛奶:42% ~ 108%,酒:50% ~ 84%,果汁:48% ~ 109%	[ 29]
饮料	ITX,EHDAB	乙腈水溶液提取,HLB 柱净化	HPLC-MS/MS(TQ)	LOQ:0.1 μg/kg	87% ~ 119%	[ 30]
软包装饮料 (果汁,牛奶)	2-ITX	正己烷萃取,氟罗里硅土小柱净化	GC-MS(SQ)	LOD:0.005 mg/kg	果汁:105.0% ~ 124.3% 牛奶:125.0% ~ 130.2%	[ 31]
带包装的食品 (婴儿食品,果汁,水,酒等)	HMPP,HCPK,EDMAB,BP,DMPA,PBZ,DEAB,2-ITX,4-ITX, DETX,EHDAB	乙腈提取,QuEChERS 法净化	HPLC-MS/MS(TQ)	LOD: >1 ng/kg	—	[ 32]
包装材料	BP,EHDAB, MBP, EDAB,Irgacure 184	索氏提取后净化富集	GC-MS	LOQ:0.001 7 ~ 0.003 6 mg/dm <sup>2</sup>	66.7% ~ 89.4%	[ 33]

续表 2

样品基质	目标化合物	前处理方法	检测方法	检出限 (LOD) /定量限 (LOQ)	回收率 /%	参考文献
卷烟包装纸	BP,4-MBP	乙腈提取	UPLC-PDA	LOD:0.002 1 mg/dm <sup>2</sup> (BP), 0.0018 mg/dm <sup>2</sup> (4-MBP)	100.7% ~106.9%	[34]
纸质包装材料	18 种 Pls	液液萃取,分散固相萃取,(d-SPE)净化	GC-MS	LOD:0.007 ~0.023 mg/m <sup>2</sup>	81.6% ~123.8%	[35]
液体食品模拟物	BP,EHDAB,EDAB,ITX,Irgacure 184,MBP	旋蒸浓缩	UPLC-PDA UPLC-MS/MS(TQ)	LOQ:0.002 ~0.19 μg/dm <sup>2</sup>	63.2% ~98.8%	[36]
食品模拟剂 (65%乙醇和正己烷)	ITX,EHDAB	浓缩/复溶、过滤	UPLC-DAD	LOD:0.005 μg/dm <sup>2</sup>	79.8% ~92.3%	[37]

注:EHA:对-N,N-二甲氨基苯甲酸异辛酯;Irgacure 184:1-羟基环己基苯基甲酮;Irgacure 907:2-甲基-1-(4-甲基基)苯基-2-吗啉基-1-丙酮;Irgacure 651(BDK):2,2-二甲氧基-2-苯基乙酮;TPO:2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦;CPK:1-羟基环己基苯基甲酮;EDMAB:4-二甲氨基苯甲酸乙酯;2,2-DMPA:安息香双甲醚;EHPABA:对二甲氨基苯甲酸异辛酯;Irgacure 369:2-苄基-2-二甲氨基基-1-(4-吗啉苯基)丁酮;Irgacure 819:苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦;Darocure 1173:2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮;EHDAB:对二甲氨基苯甲酸异辛酯;2-CTX:氯化硫杂蒽酮;EDAB:4-(N,N-二甲氨基)苯甲酸乙酯;HMPP:2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮;HCPK:1-羟基环己基苯基甲酮;DMPA:安息香双甲醚;PBZ:联苯基苯甲酮;DEAB:4,4-双(二乙基氨基)二苯酮;DETX:2,4-二乙基硫杂蒽酮;SQ 为单四级杆检测器;TQ 为三重四级杆检测器;一为相关数据未给出

包装及饮料中的 5 种光引发剂同时进行检测,使用正己烷和二氯甲烷提取后,使用固相萃取小柱进行净化,并建立了 5 种光引发剂的 GC-MS 和 LC-MS 检测方法,其中 GC-MS 检测定量限 ITX 为 0.5 μg/L, EHA 为 1 μg/L。2010 年, Negreira 等<sup>[25]</sup>采用固相微萃取法 (SPME) 结合 GC-MS,对纸质包装的牛奶中 7 种光引发剂进行检测,优化了固相微萃取的条件,大大简化了前处理过程,该方法检测限为 0.2 ~ 1.0 μg/L。针对食品接触材料中的光引发剂,韩伟等<sup>[33]</sup>以乙酸乙酯作为萃取试剂进行索氏提取,经净化富集后,使用 GC-MS 法对 5 种光引发剂进行分析,定量限为 0.001 7 ~ 0.003 6 mg/dm<sup>2</sup>,满足常规检测的要求。针对已建立方法目标物种类较少的缺点,李中皓等<sup>[35]</sup>采用分散固相萃取 (d-SPE) 技术进行净化,利用 GC-MS 建立了纸质包装材料中 18 种光引发剂的检测方法,验证试验结果表明,该方法检出限为 0.007 ~ 0.023 mg/m<sup>2</sup>,回收率为 81.6% ~123.8%,结果准确、操作简便,可用于样品高通量检测。

气相色谱串联质谱的使用较好地实现了光引发的检测,新技术的应用进一步简化了样品的前处理,提高了检测通量。但是随着 UV 印刷的广泛应用,光引发剂的种类也逐渐增多,对色谱分析的检测通量提出了新的要求。另一方面,光引发剂的管控也从残留量向迁移量转变,需要开发新的技术用于光引发剂特定迁移量的研究。

2.2 液相色谱法

相对与 GC-MS 或 GC-MS/MS 法,LC-MS/MS 更适用于分析高沸点和热不稳定化合物,其配备的 ESI 源和 APPI 源电离更温和,待测物极性范围更加广泛。部分光引发剂如 TPO、光引发剂 819、Irgacure 369 等,分子量较大,沸点较高,更适于采用液相色谱法进行检测。韩伟等<sup>[37]</sup>以 30 多种食品接触材料为原料,以 65% 乙醇和正己烷作为食品模拟物,采用超高压液相

色谱二极管阵列检测器 (UPLC-DAD) 快速检测食品接触材料中的 ITX 和 EHDAB,并对食品模拟物中的迁移量进行测定。李中皓等<sup>[34]</sup>采用超高压液相色谱法对卷烟包装纸中 BP 和 4-MBP 进行检测,其前处理方法简单,分析时间短,BP 检出限为 0.002 1 mg/dm<sup>2</sup>,4-MBP 为 0.001 8 mg/dm<sup>2</sup>,满足限量要求。

国外对纸包装中的光引发剂检测方法开发起步较早,1997 年, Castle 等<sup>[38]</sup>采用高效液相色谱 (HPLC) 结合气相色谱串联质谱法对上百种纸质包装中的光引发剂进行了检测,并模拟了气相迁移的过程。2002 年, Papilloud 等<sup>[39]</sup>利用固相萃取法作为样品前处理方法,使用 HPLC-DAD 对食品包装及食品模拟物中的 6 种光引发剂进行分析,方法检出限为 2.7 ~ 17 ppb,同时探讨了食品与包装接触方式不同对迁移程度的影响。2008 年, Sanches-Silva 等<sup>[21]</sup>对牛奶包装及牛奶中的 6 种光引发剂进行检测,使用氨化正己烷进行提取,浓缩后使用 HPLC 进行检测,方法线性好,回收率较高,检出限为 30 ng/ml,在此基础上,对奶粉中的光引发剂及迁移量进行了测定<sup>[22]</sup>。SHEN 等<sup>[24]</sup>基于液相色谱-串联质谱检测牛奶及包装材料中的 7 种光催化剂残留,方法使用乙腈提取残留物后用 HLB 固相萃取小柱净化,定量限为 0.1 ~ 5.0 μg/kg。Gallart-Ayala 等<sup>[32]</sup>在分析包装食品中 11 种光引发剂时,采用 QuEChERS 法净化样品,并利用 LC-MS/MS 建立了目标物的分析方法。

与气相色谱及气相色谱串联质谱法相比起来,LC-MS 联用技术检测范围更广,更适合与多残留分析方法的建立。此外,新型的质谱技术在不断的发展,其中原位电离技术——实时直接分析离子源 (DART)<sup>[40]</sup>以其无损,快速,基本无需样品前处理等优点被广泛用于食品安全监测中,快速、高通量也成为分析检测方法发展的方向。



### 3 国内外迁移研究现状

油墨迁移<sup>[41]</sup>是指油墨成分透过或穿过承印物接触到另一张、另一面或另一层承印物上,或该包装内的食品上,主要是由于油墨中迁移成分的分子结构性、连结料树脂分子的极性、印品贮存环境的温度和湿度及静电现象、塑料印刷基材本身的分子特性、印刷后期的残留溶剂和塑料增塑剂等共同作用的结果。光引发剂这类低分子量的物质在一定条件下从包装迁移到包装内部的食物上<sup>[42]</sup>,迁移方式主要有:粘脏(set-off)、渗透、气相传递,不同的食品接触材料及不同的贮藏条件均会对其迁移过程产生影响<sup>[43]</sup>。2011年,欧盟颁布了委员会条例(EU)No 10/2011<sup>[44]</sup>,关于拟与食品接触的塑料材料和制品,其中对食品接触材料的迁移模拟物、模拟迁移时间,模拟迁移温度进行了详细的规定。在该法令中推荐了6种迁移模拟物,如10%乙醇,3%乙酸,植物油等,并要求根据食品的种类以及包装材料的使用方式选择合适的时间和问题进行迁移模拟测试,这对食品中特定化学成分的迁移量研究提供了重要的法律依据。

Johns等<sup>[45]</sup>利用加入二苯甲酮的纸质模型对其在汉堡和薯片中的迁移进行了分析,对比了在低温(-20℃)及微波加热条件下的迁移效果,结果表明,在排除油墨粘脏污染后,低温可以降低迁移水平,而加热会减少挥发性成分的迁移,增加不挥发性成分的迁移。2003年,Anderson等<sup>[46]</sup>对谷物食品和玉米油中二苯甲酮迁移量进行了检测,试验结果表明,食品与包装纸的接触方式、接触面积及贮存方式、温度均对迁移量有影响。Triantafyllou等<sup>[47]</sup>分析了迁移入粗粒小麦粉和婴儿奶粉中的污染物,完善了目标化合物的提取条件和气相色谱分析条件,并研究了纸张中二苯甲酮、二甲苯、苯乙酮、二异丙基萘等10种化合物的迁移规律。针对包装内食品种类不同对迁移的影响,Rodriguez-Bernaldo等<sup>[48]</sup>考察了5种不同的干燥食品、7种光引发剂,试验结果表明高的孔隙率和高的脂肪含量会增大迁移量。

在迁移研究过程中,由于食品体系复杂,某种特征食品不能代表所有同类食品,因此常常采用食品模拟物来代替食品进行研究。所谓食品模拟物<sup>[49]</sup>是指能够模拟真实食品在真实条件下与包装接触过程中所表现的迁移特性的物质。早期光引发剂的迁移研究,通常采用水或正己烷对液体食品进行模拟。韩伟等<sup>[36]</sup>采用65%的乙醇和正己烷作为模拟物对食品接触材料中的6种PIs的迁移进行了研究,并对比了不同的迁移条件。WANG等<sup>[50]</sup>利

用液态食品模拟物研究光引发剂迁移到食品后的稳定性,通过不同暴露时间和暴露温度对比发现,Irgacure 184和Irgacure 651在高温下并不稳定。

对于与干性食品接触的食品包装材料,由于其与液态食品的迁移介质不同,欧盟建议的特定迁移方法采用改性聚苯醚(modified polyphenylene oxide, MPPO)作为食品模拟物,参照食品接触材料实际使用温度和接触时间进行特定迁移试验<sup>[9]</sup>。2003年,欧盟EN 14338—2003《拟于食品接触的纸与纸板——用改性聚苯醚做模拟物测定从纸和纸板迁移的条件》<sup>[51]</sup>对纸与纸板的迁移条件和方法进行了规定,即采用1 dm<sup>2</sup>的纸和纸板材料,4 g改性聚苯醚在特定的温度和迁移时间条件下进行迁移试验,然后用有机溶剂对MPPO进行提取,采用相应的分析方法检测特定迁移量。Jung等<sup>[52]</sup>使用MPPO作为食品模拟物对纸质包装材料中光引发剂的迁移采取进一步的研究,试验结果表明,在保质期前商品贮存的过程中,HCHPK、BP和MBP很容易通过气相进行迁移,且聚乙烯膜并不能有效地阻止迁移。Barnkob等<sup>[53]</sup>研究了相对湿度对二苯甲酮从纸质包装材料迁移到MPPO过程的影响,结果表明,相对湿度增加,迁移率减小。

国内针对食品接触材料中光引发剂的残留检测方法报道较多,但对其迁移研究并不多见。黄秀玲<sup>[54-56]</sup>针对纸塑复合食品包装材料,开展了光引发剂通过塑料涂层向食品模拟物的迁移实验,并建立了迁移预测模型。国内外对于光引发剂迁移规律研究的详细说明见表3。

### 4 结语

光引发剂所带来的安全风险已经得到了广泛关注,国内外相关组织发布一系列法律、法规和标准对光引发剂的使用进行限定,一些针对光引发剂的分析方法也被建立。已报道的分析方法检测目标比较集中,如BP、ITX及一些光敏剂等,主要用于一些特定商品的日常检测。这些方法检测的光引发剂种类较少,检测的样品基质比较单一,难以实现多种光引发剂同时检测。尽管一些新的前处理方式和检测技术应用到光引发剂的检测,但仍然难以有效满足众多光引发剂的高通量分析。因此,如何提高光引发剂的检测通量和检测灵敏度,使分析方法适用于更多光引发剂种类和更多样品基质将成为未来光引发剂研究的重要方向。

另一方面,光引发剂的安全风险与它向食品基质的迁移水平密切相关,光引发剂在不同食品基质中迁移规律是未来研究的重要内容。已报道的针

表 3 光引发剂迁移规律研究方法

Table 3 Test methods of migration of photoinitiators					
食品或食品模拟物	迁移单元	目标化合物	迁移条件	分析手段	参考文献
水	包装材料	BP, Irgacure 184、907、BDK、EHA、ITX	单面接触,室温贮存 3 d	HPLC	[21]
65% 乙醇和正己烷	食品接触材料	BP, EHDAB, MBP, EDAB, Irgacure 184, ITX	5 和 40 ℃ 保存 240 h	UPLC-PDA UPLC-MS/MS(TQ)	[36]
水(中性或酸性)	丙烯酸酯类材料	BP, Irgacure 184、651、907、EHA、ITX	单面接触,室温暗室内贮存 3 d	HPLC-DAD GC-MS	[42]
水性食品模拟物:10% 乙醇;脂肪代用品食品模拟物:95% 乙醇和异辛烷	纸板、塑料涂层材料	Irgacure 184、651	密封保存于 20、40、60 ℃、2、5、10 d 进行对比	GC-FID	[50]
蒸馏水	食品包装袋	BP,EDMAB,CPK,EHDAB,4-MBP,2,2-DMPA,OMBB	60 ℃密封保存 40 min	SPME/GC-MS	[57]
奶粉及乳制品	LDPE 包装模拟油墨	BP, Irgacure 184、651、907、EHA、ITX	单面接触,真空保存 30 d,比较 5、10、40 ℃3 种贮存温度	HPLC	[21]
酸奶及 50% 乙醇	PP 杯	ITX,EDAB,Irgacure 907	-18(酸奶)和 5 ℃(50% 乙醇)贮存,测试接触迁移和气相迁移	HPLC-DAD/FLD	[43]
汉堡和薯片	食品包装及模拟油墨	BP	储存于-20 ℃一周和冷藏后加热	GC-MS	[45]
早餐谷物食品和玉米油	纸质包装	BP	-20 ℃冷冻或 4 ℃冷藏一个月	GC-MS	[46]
粗粒小麦粉和婴儿奶粉	纸质材料及模拟污染物	BP	食品粉末与模拟纸质材料单面接触,70 和 100 ℃保存	GC-FID	[47]
干性零售食品(蛋糕、烤面包、面食、大米、早餐谷物发剂 EHA 等)	聚乙烯蜡(富集光引发剂处理后)	BP、4-HBP、2-HBP、4-MBP、PBZ、OMBB	模拟气相传递,聚乙烯蜡置于食物下方不接触,密闭 70 ℃保存	HPLC	[48]
蛋糕	纸与 PP、PET/SiOx/PE、PP/EVOH/PP 复合材料	BP	储存于 70 ℃ 2 d,和 40 ℃ 10 d	HPLC-DAD GC-MS	[58]
MPPO	纸质包装材料	BP,MBP,MOBB, EDAB, EHDAB,HBP,PBP	40 ℃ 10 d	HPLC-DAD HPLC-MS(SQ)	[52]
MPPO	纸板包装材料	BP	单面接触,34 ℃,不同相对湿度	GC-MS	[53]

注:BP;二苯甲酮;Irgacure 184;1-羟基己基苯甲基甲酮;Irgacure 907;2-甲基-1-(4-甲硫基)苯基-2-吗啉基-1-丙酮;Irgacure 651(BDK);2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮;EHA;对-N,N-二甲氨基苯甲酸异辛酯;ITX;异丙基硫杂蒽酮;EHDBA;对二甲氨基苯甲酸异辛酯;MBP;甲基二苯甲酮;EDAB;4-(N,N-二甲氨基)苯甲酸乙酯;CPK;1-羟基环己基苯基甲酮;4-MBP;4-甲基二苯甲酮;2,2-DMPA;安息香双甲醚;OMBB;邻苯甲酰苯甲酸甲酯;4-HBP;4-羟基二苯甲酮;2-HBP;2-羟基二苯甲酮;PBZ;联苯基苯甲酮;HBP;羟基二苯甲酮;PBP;4-基苯二苯甲酮;SQ 为单四级杆检测器,TQ 为三重四级杆检测器

对光引发剂的迁移规律研究,大多围绕几种较为热点的食品基质,如牛奶、果汁、碳酸饮料等,这些食品基质多为液态,迁移测试模拟物多采用液体模拟物。而种类繁多的干性食品中光引发剂的迁移测试研究鲜有报道,虽然欧盟推荐 MPPO 作为干性食品模拟物,但是针对不同印刷包装材料的前处理方法以及不同时间、温度对其迁移水平的影响仍然是有待研究的领域。

总之,光引发剂对食品安全的危害已得到广泛的认同,各种新的分析方法已经逐步地建立并在实际样品分析中得以应用,光引发剂在不同食品基质中的迁移规律研究也在逐步开展。随着 UV 印刷在食品包装材料中的广泛应用及新型光引发剂的不断推出,开展针对光引发剂的高检测通量分析方法以及干性食品中的迁移规律研究将成为光引发剂的研究热点。

参考文献

[ 1 ] Binderup M L, Pedersen G A, Vinggaard A, et al. Toxicity testing and chemical analyses of recycled fibre-based paper for food contact[ J ]. Food Additives & Contaminants, 2002, 19( S1 ): 13-28.

[ 2 ] EFSA. Opinion of the scientific panel of food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food on a request from the commission related to 2-isopropyl thioxanthone ( ITX ) and 2-ethylhexyl-4-dimethylamino benzoate ( EHDAB ) in food contact materials[ EB/OL ]. [ 2014-03-06 ]. [http://www.efsa.eu.int/science/afc/afc\\_opinions/catindex\\_en.html](http://www.efsa.eu.int/science/afc/afc_opinions/catindex_en.html).

[ 3 ] 2005 chronology of withdrawal of nestle and other liquid milks [ EB/OL ]. [ 2014-03-06 ]. [http://www.ibfan.org/site2005/abm/paginas/articles/arch\\_art/416-1.doc](http://www.ibfan.org/site2005/abm/paginas/articles/arch_art/416-1.doc).

[ 4 ] Momo F, Fabris S, Stevanato R. Interaction of isopropylthioxanthone with phospholipid liposomes [ J ]. Biophysical Chemistry, 2007, 127 ( 1 ): 36-40.

[ 5 ] Peijnenburg A, Riethof-Poortman J, Baykus H, et al. AhR-agonistic, anti-androgenic, and anti-estrogenic potencies of 2-isopropylthioxanthone ( ITX ) as determined by in vitro bioassays and gene

- expression profiling[J]. *Toxicology in Vitro*, 2010, 24(6): 1619-1628.
- [6] Di Gianni A, Bongiovanni R, Priola A, et al. UV-cured fluorinated coatings for plastics: effect of the photoinitiator and of the substrate filler on adhesion[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2004, 24(6): 513-518.
- [7] Rhodes M, Bucher J, Peckham J, et al. Carcinogenesis studies of benzophenone in rats and mice[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2007, 45(5): 843-851.
- [8] FDA. Ordinance of the FDA on articles and materials[EB/OL]. (2005-11-23) [2014-03-09]. [http://www.admin.ch/ch/f/rs/c817\\_023\\_21.html](http://www.admin.ch/ch/f/rs/c817_023_21.html).
- [9] Council of Europe. Policy statement concerning paper and board materials and articles intended to come into contact with foodstuffs[EB/OL]. (2009-12-02) [2014-03-06]. [http://www.coe.int/t/e/social\\_cohesion/soc-sp/public\\_health/food\\_contact/](http://www.coe.int/t/e/social_cohesion/soc-sp/public_health/food_contact/).
- [10] European Commission Health and Consumers Directorate-General. Standing committee on the food chain and animal health section toxicological safety conclusions of the meeting[EB/OL]. (2009-03-06) [2014-03-06]. <http://www.food.gov.uk/science/surveillance/fsisbranch2006/fsis1806>.
- [11] EuPIA. EuPIA Suitability list of photo-initiators for low migration UV printing inks and varnishes[EB/OL]. [2014-03-06]. [http://www.eupia.org/uploads/tx\\_edm/130219\\_corr2\\_EuPIA\\_Suitability\\_List\\_of\\_Photoinitiators\\_for\\_Low\\_migration\\_UV\\_Printing\\_Inks\\_and\\_Varnishes.pdf](http://www.eupia.org/uploads/tx_edm/130219_corr2_EuPIA_Suitability_List_of_Photoinitiators_for_Low_migration_UV_Printing_Inks_and_Varnishes.pdf).
- [12] 中华人民共和国江苏出入境检验检疫局. SN/T 3388—2012 食品接触材料 高分子材料 食品模拟液中二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮的测定 高效液相色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [13] 中华人民共和国浙江出入境检验检疫局. SN/T 3550—2013 食品接触材料 纸、再生纤维材料 4,4'-双(二甲氨基)二苯酮和 4,4'-双(二乙基氨基)二苯酮的测定 GC-MS 法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [14] 中华人民共和国宁波出入境检验检疫局. SN/T 3551—2013 食品接触材料 纸、再生纤维材料 二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮的测定 GC-MS 法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Gil-Vergara A, Blasco C, Picó Y. Determination of 2-isopropylthioxanthone 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.
- [18] 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 Communications in Mass Spectrometry*, 2007, 21(13): 1998-2002.
- [19] SUN C, CHAN S H, LU D, et al. Determination of isopropyl-9H-thioxanthene-9-one in packaged beverages by solid-phase extraction clean-up and liquid chromatography with tandem mass spectrometry detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1143(1): 162-167.
- [20] Allegrone G, Tamaro I, Spinardi S, et al. Development and validation of a solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of isopropyl-9H-thioxanthene-9-one in carton packaged milk[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1214(1): 128-133.
- [21] Sanches-Silva A, Pastorelli S, Cruz J, 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.
- [22] Sanches-Silva A, Pastorelli S, Cruz J M, et al. Development of a method to study the migration of six photoinitiators into powdered milk[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(8): 2722-2726.
- [23] Benetti C, Angeletti R, Binato G, et al. A packaging contaminant: isopropylthioxanthone (ITX) in dairy products[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 617(1): 132-138.
- [24] SHEN D X, LIAN H Z, 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.
- [25] Negreira N, Rodríguez I, Rubí 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.
- [26] 张建莹, 沈灿, 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, 25(7): 94-97.
- [27] 祝伟霞, 杨冀州, 刘亚风, 等. 液相色谱串联质谱测定液态乳制品中 7 种光引发剂的迁移量[J]. *分析试验室*, 2010, 29(12): 31-34.
- [28] Gallart-Ayala H, Moyano E, Galceran M. Liquid chromatography/tandem mass spectrometry (highly selective selected reaction monitoring) for the analysis of isopropylthioxanthone in packaged food[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1208(1): 182-188.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] Gallart-Ayala H, Núñez 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.
- [33] 韩伟, 于艳军, 李宁涛, 等. 气相色谱-质谱法测定食品接触材料表面印刷油墨中的光引发剂[J]. *色谱*, 2011, 29(5): 417-421.
- [34] 李中皓, 唐纲岭, 王庆华, 等. 超高效液相色谱法测定卷烟包装纸中的二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮[J]. *现代食品科技*, 2011, 27(10): 1276-1280.
- [35] 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.

- [36] 韩伟,于艳军,李宁涛,等. 食品接触材料表面印刷油墨中光引发剂的高效液相色谱-串联质谱法检测和迁移研究[J]. 分析化学,2011,39(9):1387-1393.
- [37] 韩伟,庞震,张媛媛,等. 超高压液相色谱法测定食品接触材料印刷油墨中光引发剂[J]. 食品安全质量检测学报,2013,4(4):1005-1009.
- [38] Castle L,Damant A P,Honeybone C A,et al. Migration studies from paper and board food packaging materials. Part 2. Survey for residues of dialkylamino benzophenone UV-cure ink photoinitiators[J]. Food Additives & Contaminants,1997,14(1):45-52.
- [39] Papilloud S,Baudraz D. Migration tests for substrates printed with UV ink systems in aqueous simulants[J]. Progress in Organic Coatings,2002,45(2):231-237.
- [40] Hajslova J,Cajka T,Vaclavik L. Challenging applications offered by direct analysis in real time (DART) in food-quality and safety analysis[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry,2011,30(2):204-218.
- [41] 高松,王志伟,胡长鹰,等. 食品包装油墨迁移研究进展[J]. 食品科学,2012,33(11):317-322.
- [42] Papilloud S,Baudraz D. Analysis of food packaging UV inks for chemicals with potential to migrate into food simulants[J]. Food Additives & Contaminants,2002,19(2):168-175.
- [43] Jung T,Simat T J,Altkofer W. Mass transfer ways of ultraviolet printing ink ingredients into foodstuffs[J]. Food Additives and Contaminants,2010,27(7):1040-1049.
- [44] European Commission. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food[J]. Official Journal of the European Union,2011,50:1-89.
- [45] Johns S M,Jickells S M,Read W A,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.
- [46] Anderson W, Castle L. Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food[J]. Food Additives & Contaminants,2003,20(6):607-618.
- [47] Triantafyllou V,Akrida-Demertzi K, Demertzis P. A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices[J]. Food Chemistry, 2007,101(4):1759-1768.
- [48] Rodriguez-Bernaldo de Q A,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.
- [49] 刘志刚,王志伟,胡长鹰. 塑料包装材料化学物迁移试验中食品模拟物的选用[J]. 食品科学,2006,27(6):271-274.
- [50] WANG Z W,HUANG X L,HU C Y. 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.
- [51] Council of Europe. Resolution AP 1 on paper and board materials and articles intended to come into contact with foodstuffs[EB/OL]. [2014-03-06]. [http://www.coe.int/t/e/social\\_cohesion/soc-sp/public\\_health/food\\_contact/PS%20PAPER%20AND%20BOARD%20Version%204%20E.pdf](http://www.coe.int/t/e/social_cohesion/soc-sp/public_health/food_contact/PS%20PAPER%20AND%20BOARD%20Version%204%20E.pdf).
- [52] Jung T,Simat T,Altkofer W,et al. Survey on the occurrence of photoinitiators and amine synergists in cartonboard packaging on the German market and their migration into the packaged foodstuffs[J]. Food Additives & Contaminants:Part A,2013,30(11):1993-2016.
- [53] Barnkob L L,Petersen J H. Effect of relative humidity on the migration of benzophenone from paperboard into the food simulant Tenax® and modelling hereof[J]. Food Additives & Contaminants:Part A,2013,30(2):395-402.
- [54] 黄秀玲. 纸塑复合包装材料 UV 墨光引发剂迁移试验与理论研究[D]. 无锡:江南大学,2009.
- [55] 黄秀玲,王志伟. UV 墨光引发剂在迁移实验条件下的稳定性[J]. 包装工程,2008,29(5):8-10.
- [56] 黄秀玲,王志伟. 光引发剂向食品模拟物的迁移行为[J]. 高分子材料科学与工程,2009,25(7):97-100.
- [57] 刘凡岩,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.
- [58] Pastorelli S, Sanches-Silva A, Cruz J M, 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.

## 欢迎订阅 2015 年《食品科学》杂志

2015 年《食品科学》杂志,大 16 开,360 页,信息量大,收纳范围广、信息传递快、内容丰富、印刷精美。每月 15 日、25 日出版。

栏目有:基础研究、工艺技术、分析检验、营养卫生、生物工程、包装贮运、专题论述、技术应用。

邮发代号:2-439 国内刊号:CN11-2206/TS 国外刊号:ISSN 1002-6630

全国各地邮局均可订阅 发行部常年办理邮购

半月刊 定价:40 元/册 全年定价 960 元

订阅方法:

1. 现金订阅:直接通过邮局汇款至北京市西城区禄长街头条 4 号《食品科学》编辑部收。

邮政编码:100050 手机:0-13621026321 联系电话:010-83155446/47/48/49/50 转 8010

传真:010-83155436 联系人:李向芳 网址:www.chnfood.cn 电子邮箱:chnfood@chnfood.cn

2. 银行汇款:

账户:中国食品杂志社 开户行:工行阜外大街支行 账号:0200049209024922112