

基于 GC-MS 法测定纸质包装中 4 种二苯甲酮类物质

吴泽颖^{1,2,3}, 裴文艺¹, 毕中昱¹, 孟佳瑶¹, 陈明³, 祝惠惠³, 练鸿振²

(1.常州工学院, 江苏 常州 213032; 2.南京大学, 南京 210023;

3.常州进出口工业及消费品安全检测中心, 江苏 常州 213022)

摘要: **目的** 利用气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 法进行纸质包装中 4 种二苯甲酮类物质的测定。**方法** 优化超声提取纸质包装材料中二苯甲酮类光引发剂的方法, 提取液使用 GC-MS 进行分析, 采用全扫描和离子扫描方式确认每个物质的定性和定量离子。验证该方法的检出限、定量限、线性范围、相对标准偏差和回收率后用于实际样品的分析。**结果** 得到优化后的超声提取条件, 乙腈作为提取溶剂, 超声提取 2 次, 每次提取时间为 20 min。4 种二苯甲酮类物质的检出限为 0.01~0.05 mg/L, 定量限为 0.02~0.10 mg/L, 标准添加实验的结果显示, 相对标准偏差为 2.0%~2.6%, 回收率为 98%~105%。**结论** 该方法检出限和定量限均较低, 精密度和准确度较高, 适合于实际纸质包装样品中 4 种二苯甲酮类物质的分析。

关键词: 纸质包装; 气相色谱-质谱联用法; 二苯甲酮; 光引发剂

中图分类号: TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)01-0109-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.01.015

Determination of 4 Kinds of Benzophenones in Paper Packaging by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WU Ze-ying^{1,2,3}, PEI Wen-yi¹, BI Zhong-yu¹, MENG Jia-yao¹, CHEN Ming³,
ZHU Hui-hui³, LIAN Hong-zhen²

(1.Changzhou Institute of Technology, Changzhou 213032, China; 2.Nanjing University, Nanjing 210023, China;

3.Changzhou Safety Testing Center of Entry-Exit Industrial and Consumable Products, Changzhou 213022, China)

ABSTRACT: The work aims to determine the 4 kinds of benzophenones in paper packaging materials by GC-MS. The ultrasonic extraction method of benzophenone photoinitiators from paper packaging materials was optimized. The extract was then analyzed by GC-MS. Full scan and selected ion scan were used for the qualitative and quantitative analysis of each compound. The detection limits, quantification limits, linear ranges, relative standard deviations and recoveries of the established method were verified before the application in the real samples. The optimized ultrasonic extraction conditions were as follows: acetonitrile as extraction solvent, ultrasonic extraction twice and each extraction time of 20 min. The detection limits of 4 kinds of benzophenones were between 0.01-0.05 mg/L. The quantification limits were between 0.02-0.10 mg/L. Standard addition experiments showed that the relative standard deviations were between 2.0%-2.6% and recoveries between 98%-105%. The method, with low detection and quantification limits and relative standard deviations and high recoveries, is suitable for the analysis of 4 kinds of benzophenones in real paper packaging samples.

KEY WORDS: paper packaging; gas chromatography-mass spectrometry; benzophenone; photoinitiator

收稿日期: 2019-12-09

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFC1605400); 中国博士后科学基金 (2019M651788); 江苏省产学研合作项目 (BY2018138)

作者简介: 吴泽颖 (1986—), 女, 博士, 常州工学院副教授, 主要研究方向为食品包装中化学物质的分析。

目前,光引发剂已广泛用于商业,主要作为UV油墨的重要组成部分,用于印刷包装材料,包括纸和纸板等^[1]。2005年11月,首次在欧洲发现由光引发剂引起的食品污染问题^[2]。在儿童牛奶中检测到2-异丙基硫杂蒽酮,其迁移量水平在120~300 μg/L之间,造成超过3000万L牛奶从欧盟市场上召回。其后,欧盟食品和饲料快速预警系统(Rapid Alert System for Food and Feed, RASFF)又通报了超过100起与食品包装中光引发剂迁移相关的事件^[3]。研究表明,在食品中,如奶酪和饮料等,均有光引发剂检出。同时,不断有报道表明在环境中此类物质的出现及残留。二苯甲酮(Benzophenone, BP), 4-羟基二苯甲酮(4-Hydroxybenzophenone, POB)和2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, Advastab 45)在水、土壤、污泥和底泥中均有发现,且含量水平各不相同^[4-7]。Liu等^[8]通过对中国生活环境和污泥样品中光引发剂的分析,发现BP类物质在所有样品中均占主导地位。

BP类化合物的接触或摄入会对健康造成一定的影响^[9-10]。BP和4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮,又名米氏酮(Michler's ketone, MK)已经被证实小鼠和大鼠体内具有致癌效应^[11]。Rhodes等^[12]的试验结果表明,BP和4-甲基二苯甲酮(4-Methylbenzophenone, 4-MBP)能增加发生肿瘤的机率,对生殖功能会产生伤害,甚至造成更严重的细胞癌变。Hsieh等^[13]的研究表明,BP类化合物会引起性激素受体发生异常生理反应,有很大概率引起尿道下裂症状。Cuquerella等^[14]发现BP可提高人体暴露在阳光下发生皮肤癌的机率,甚至造成DNA的损伤。Hee-Kyung等^[15]的试验证明含BP类化合物成分的防晒护肤品会对皮肤的健康状况造成接触性伤害。

随着研究的深入,目前已经建立了多种用于食品和食品包装中BP类光引发剂的分析方法。其中,高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC),与多种检测器,包括光电二极管阵列检测器(diode-array detector, DAD)、荧光检测器(fluorescence detector, FLD)、质谱(mass spectrometry, MS)和串联质谱(tandem MS, MS/MS)等,联用的方法应用最广泛^[16-18]。由于BP类物质具

有挥发性,气相色谱与MS联用的方法(gas chromatography-MS, GC-MS)也有相关报道^[19-20]。文中拟针对4种新兴BP类化合物,建立GC-MS分析方法,结合超声提取,旨在简便快捷地测定纸质包装中这4种物质的含量。

1 实验

1.1 仪器、设备与试剂

主要材料:4种BP类物质的标准品,均购自上海安谱实验科技股份有限公司,其具体信息见表1;乙腈、甲醇、正己烷、二氯甲烷和乙酸乙酯,均为色谱纯,购自上海安谱实验科技股份有限公司;化学分析滤纸,购自杭州特种纸业有限公司。

主要仪器:GC-MS仪,型号为7890B-5977A,购自美国Agilent公司;超声波发生器,型号为JL-CQ250S,购自上海吉理超声仪器有限公司;旋转蒸发器,型号为RE-32,购自上海雅荣生化仪器设备有限公司;分析天平,型号为FA1004,购自上海越平科学仪器有限公司;移液枪,量程分别为1~5 mL和100~1000 μL,均购自康拉德科技有限公司,量程为50~200 μL,购自Genetix Biotech亚洲有限公司。

混合标准储备液:分别称取4种BP类物质标准品0.1 g,精确至0.0001 g,置于4个100 mL的棕色容量瓶中,用乙腈定容,为1000 mg/L标准储备液。用移液枪分别从1000 mg/L标准储备液中各移取100 μL于一个10 mL棕色容量瓶中,再加入乙腈定容并振荡混合,即为10 mg/L混合标准储备液。

混合标准工作液:对混合标准储备液进行逐级稀释,得到混合标准工作液。

样品:共102个,包括化妆品包装盒19个,食品包装盒56个,食品打包袋27个,均来自本地超市和饭店。

1.2 试验条件

1.2.1 样品前处理

将样品用剪刀剪成小于0.5 cm×0.5 cm的碎片。准确称取1 g样品,精确至0.1 mg,置于25 mL密封棕色瓶中,加入15 mL乙腈超声提取20 min,提取

表1 4种BP类物质标准品的信息
Tab.1 Information of standards of 4 kinds of BPs

序号	物质名称	缩写	CAS号	纯度/%
1	4-氯二苯甲酮(4-Chlorobenzophenone)	CBP	134-85-0	≥97.5
2	3,4-二甲基二苯甲酮(3,4-Dimethylbenzophenone)	DMBP	2571-39-3	≥97.7
3	2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮 (2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)phenylmethanone)	Advastab 45	131-57-7	>99
4	对二甲氨基二苯甲酮(4-(Dimethylamino)benzophenone)	DMABP	530-44-9	>99.5

2 次。合并滤液后，旋转蒸发至提取液低于 5 mL。将提取液转移到 5 mL 棕色容量瓶中，用乙腈定容至 5 mL，用 0.22 μm 的有机相滤膜过滤后进行 GC-MS 分析。

1.2.2 GC-MS 条件

GC-MS 条件：色谱柱，HP-5MS 30 m×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），购自美国 Aglient 公司；柱温，初始温度为 100 ℃，以 20 ℃/min 升温至 280 ℃，再以 10 ℃/min 升温至 320 ℃，保持 2 min；进样口温度为 250 ℃；柱流速为 0.6 mL/min，恒流模式；进样量为 1 μL；进样方式为分流进样，分流比为 20：1；离子源，电子轰击（EI）；电子轰击能量为 70 eV；离子源温度为 230 ℃；质谱四极杆温度为 150 ℃；溶剂延迟时间为 3 min；扫描方式为全扫描（SCAN）模式，*m/z* 50~300；选择离子监测（SIM）模式；定性定量离子见表 2，分辨率为窄峰宽。

表 2 4 种 BP 类物质的定性定量离子				
Tab.2 Qualitative and quantitative ions of 4 kinds of BPs				
物质	定性离子(<i>m/z</i>)	丰度比/%	定量离子(<i>m/z</i>)	相对丰度比/%
CBP	139	84.31	105	100
	216	62.41		
DMBP	210	71.16	133	100
	105	56.26		
Advastab 45	151	92.28	227	100
	228	78.25		
DMABP	225	81.05	148	100
	77	37.80		

2 结果与讨论

2.1 超声提取条件的优化

2.1.1 提取溶剂的选择

首先，基于乙腈、甲醇、正己烷、二氯甲烷和乙酸乙酯这 5 种溶剂对 4 种 BP 类物质的溶解能力进行了实验，结果表明这 4 种物质均能溶解于上述 5 种溶剂中，接着对上述 5 种溶剂对这 4 种 BP 类物质的提取能力进行了模拟实验。

通过对滤纸的标准添加实验和 GC-MS 分析结果，可以得出 5 种溶剂对 4 种目标化合物的提取效率，结果见图 1。由图 1 可得，在其他萃取条件相同的情况下，用乙腈作提取溶剂时，4 种 BP 类物质的提取效率最好。故选择乙腈作为提取溶剂。

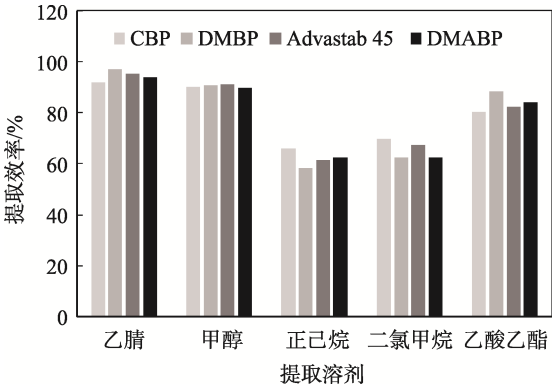


图 1 5 种溶剂对 4 种 BP 类物质的提取效率
Fig.1 Extraction efficiencies of 4 kinds of BPs with 5 different solvents

2.1.2 提取时间的选择

使用乙腈作为提取溶剂，分别考察不同提取时间对提取效率的影响。通过对滤纸的标准添加实验和 GC-MS 分析结果，可以得出不同提取时间对 4 种目标化合物的提取效率，结果见图 2。

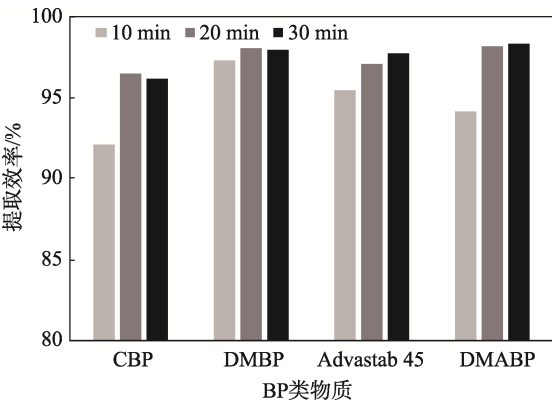


图 2 不同提取时间下 4 种 BP 类物质的提取效率
Fig.2 Extraction efficiencies of 4 kinds of BPs for different extraction time

由图 2 可得，在其他提取条件相同的情况下，随着提取时间的增加，物质的提取效率逐渐上升。提取时间从 20 min 增加到 30 min 时，对提取效率的影响不大，因此，考虑到提取时间及效率因素，最终选择超声提取时间为 20 min。

2.1.3 提取次数的选择

使用乙腈作为提取溶剂，单次提取时间为 20 min，分别考察不同提取次数对提取效率的影响。通过对滤纸的标准添加实验和 GC-MS 分析结果，可以得出不同提取次数对 4 种目标化合物的提取效率，结果见图 3。

由图 3 可得，在其他提取条件相同的情况下，随着提取次数的增加，物质的提取效率逐渐上升。提取次数为 2，3，4 时，提取效率的差别不大，因此，综合不同提取次数对 4 种 BP 类物质提取效率的影响和实验时间，最终选择超声提取次数为 2。

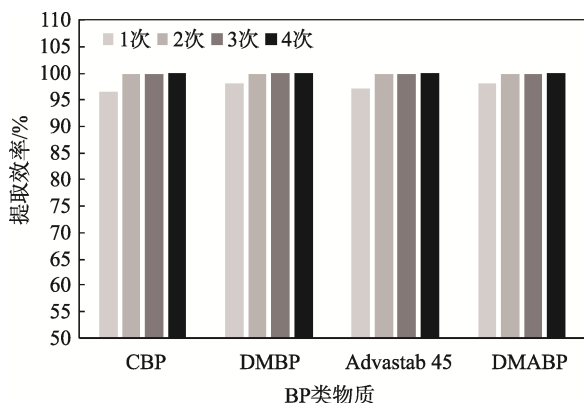


图3 不同提取次数下4种BP类物质的提取效率
Fig.3 Extraction efficiencies of 4 kinds of BPs under different extraction cycles

2.2 GC-MS 方法建立及验证

2.2.1 GC-MS 方法建立

根据上述分离条件,在SCAN模式下获得总离子流,见图4。

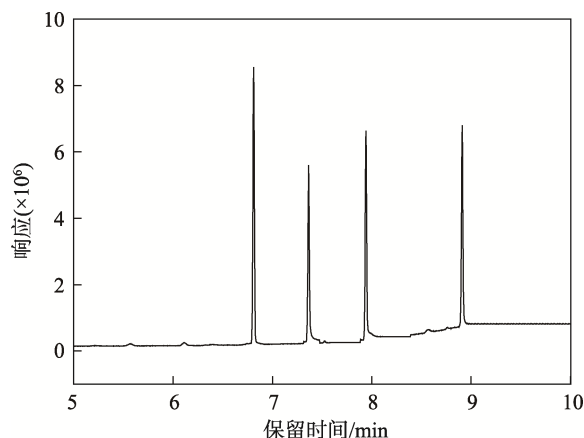


图4 4种BP类物质总离子流
Fig.4 Total ion chromatogram of 4 kinds of BPs

根据图4,其中CBP, DMBP, Advastab 45和DMABP的分离结果见表3。

表3 4种BP类物质GC-MS分析结果
Tab.3 GC-MS analysis results of 4 kinds of BPs

物质	保留时间/min	峰宽/min
CBP	6.811	0.079
DMBP	7.398	0.083
Advastab 45	7.942	0.082
DMABP	8.910	0.076

通过保留时间和峰宽计算分离度可知, CBP和DMBP的分离度为7.25, DMBP和Advastab 45的分离度为6.59, Advastab 45和DMABP的分离度为12.25, 均得到完全分离。

根据4种BP类物质的质谱图, 分别选择一个丰度最高的离子为定量离子, 2个丰度较高且有特征性的离子为定性离子, 结果见表1。

2.2.2 GC-MS 方法验证

2.2.2.1 检出限和定量限

对4种BP类物质混合标准溶液逐级稀释后进行GC-MS分析, 当信号与噪声比为3 ($S/N=3$) 时为检出限 (limit of detection, LOD), $S/N=10$ 时为定量限 (limit of quantification, LOQ), 可得到分析结果见表4。

表4 4种BP类物质的LOD和LOQ分析结果
Tab.4 LODs and LOQs of 4 kinds of BPs

物质	检出限/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	定量限/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
CBP	0.01	0.02
DMBP	0.02	0.04
Advastab 45	0.05	0.10
DMABP	0.03	0.05

由表4实验数据可知, 方法检出限和定量限较低。

2.2.2.2 线性范围

分别在4种BP类物质定量限以上3个数量级, 每个数量级配制5个不同浓度的溶液, 用建立的GC-MS方法进行分析, 分别以峰面积对浓度作线性回归曲线, 得到线性回归方程及其相关系数 R^2 , 见表5。

由表5可知, CBP, DMBP, Advastab 45和DMABP分别在0.02~20, 0.04~40, 0.10~100和0.05~50 mg/L 浓度范围内, R^2 较高 (≥ 0.997), 线性关系良好。

2.2.2.3 回收率和相对标准偏差

采用空白加标回收法测定回收率, 取3张滤纸, 滴加不同浓度水平的CBP, DMBP, Advastab 45和DMABP混合标准工作溶液, 每个浓度水平取6个平行样品, 避光保存, 搁置24 h, 使溶剂挥发, 1.2节所述进行前处理和GC-MS分析, 分别计算回收率和相对标准偏差, 结果见表6。

由表6可知, 在不同添加水平下CBP, DMBP, Advastab 45和DMABP等4种物质回收率在98.0%~105%之间, 相对标准偏差均小于2.6%, 方法准确性好, 精密度高。

2.2 实际样品分析

采用上述验证后的GC-MS方法对市场上采购的102个样品进行分析, 采用保留时间和定性离子进行定性, 定量离子进行定量, 共有9个化妆品包装盒和2个食品包装盒、5个打包袋中检出含有这4种BP类物质, 其分析结果见表7。

表 5 4 种 BP 类物质的线性范围分析结果
Tab.5 Linear range analysis results of 4 kinds of BPs

物质	线性回归方程	R^2	线性范围/(mg·L ⁻¹)
CBP	$y=128506.3x-39478.2$	0.998	0.02 ~ 20
DMBP	$y=246243.7x-159290$	0.998	0.04 ~ 40
Advastab 45	$y=271425.2x-568674.7$	0.997	0.10 ~ 100
DMABP	$y=277393.8x-295906.2$	0.997	0.05 ~ 50

表 6 4 种 BP 类物质的回收率和相对标准偏差分析结果
Tab.6 Recoveries and relative standard deviations of 4 kinds of BPs

物质	质量浓度/(mg·L ⁻¹)	6 次平均值/(mg·L ⁻¹)	回收率/%	相对标准偏差/%
CBP	0.02	0.021	105	2.0
	0.20	0.21	105	2.2
	2.00	2.02	101	2.1
	0.040	0.041	103	2.5
DMBP	0.400	0.410	103	2.5
	4.000	4.00	100	2.0
	0.1	0.10	100	2.4
Advastab 45	1	1.00	100	2.3
	10	9.97	99.7	2.6
	0.05	0.049	98.0	2.1
DMABP	0.5	0.51	102	2.3
	5	5.00	100	2.6

表 7 阳性样品分析结果
Tab.7 Analysis results of positive samples

样品	含量/(mg·kg ⁻¹)			
	CBP	DMBP	Advastab 45	DMABP
化妆品包装盒 1	未检出	0.021	未检出	未检出
化妆品包装盒 2	0.23	未检出	未检出	未检出
化妆品包装盒 3	未检出	10.06	未检出	4.15
化妆品包装盒 4	未检出	5.17	未检出	未检出
化妆品包装盒 5	未检出	0.66	未检出	0.71
化妆品包装盒 6	未检出	8.94	未检出	未检出
化妆品包装盒 7	未检出	<LOD	1.38	未检出
化妆品包装盒 8	未检出	4.50	4.06	3.68
化妆品包装盒 9	未检出	<LOD	0.60	未检出
食品包装盒 1	未检出	未检出	3.96	未检出
食品包装盒 2	未检出	0.55	<LOD	未检出
食品打包袋 1	0.22	未检出	未检出	未检出
食品打包袋 2	0.10	0.08	2.26	0.54
食品打包袋 3	未检出	未检出	0.50	未检出
食品打包袋 4	未检出	0.18	<LOD	未检出
食品打包袋 5	0.25	1.77	1.84	1.52

从表 7 中分析结果可以看出, 阳性样品中共有 9 个为化妆品包装盒, 占有所有化妆品包装盒样品的 47.4%; 2 个为食品包装盒, 占有所有食品包装盒样品的 3.6%; 5 个为食品打包袋, 占有所有打包袋样品的 18.5%。

相对于与食品相关的食品包装盒及打包袋, 化妆品包装盒中 4 种 BP 类物质检出率较高。由于化妆品包装盒不与食品直接接触, 其中含有的 4 种 BP 类物质不会通过食用方式直接被人体摄入, 但是在化妆品包装盒使用过后的丢弃、回收及处理过程中, 极有可能进入环境中, 通过环境积累效应对人体健康产生影响。同时, BP 类物质是否会进入空气中, 进而通过呼吸方式进入人体还不明确。

对于与食品相关的纸质包装, 样品分析结果显示 BP 的分布范围相对较小, 特别是食品包装盒。食品打包袋中, 打包袋 2 和 5 中均含有所分析的全部 4 种 BP 类物质, 浓度水平各不相同。由于这 2 个样品均为油炸食品的打包袋, 并且不存在功能性阻隔层, 因此 BP 类物质是否会在高温条件下, 随着与油性食品的接触迁移进入食品, 需要设计迁移实验进行探索研究。

在 4 种 BP 类物质中, DMBP 的检出率最高, 含量也最高, 在 16 个阳性样品中共有 12 个样品含有 DMBP, 占比 75.0%。其次为 Advastab 45, 检出率为 43.8%, DMABP 检出率为 31.2%, 而 CBP 检出率较低, 仅有 4 个样品含有这个物质。虽然这 4 种物质都属于 BP 类, 但是其在包装中使用范围及含量水平有较大差异。目前, 已有文献报道了 Advastab 45 在环境中的存在, 但并未说明其可能的来源, 对于文中研究的其他 3 种 BP 类物质尚无类似研究。

通过这 102 个样品的分析, 共有 16 个样品中含有所分析的 4 种 BP 类物质, 占有所有样品数的 15.7%, 可见这 4 种物质在纸质包装中已有一定范围的分布, 因此, 还需要进一步分析及研究以确定这些物质的使用是否会对人体健康和环境产生影响, 其在包装中使用的安全性也有待进一步的评估。

3 结 语

目前, BP 类物质已用于纸质包装的油墨中, 并且在环境中累积, 由于其存在潜在的内分泌干扰效应, 有必要建立包装中 BP 类物质的分析方法。

文中针对 CBP, DMBP, Advastab 45 和 DMABP 等 4 种 BP 类物质, 建立了 GC-MS 分析方法。纸质包装采用乙腈经超声提取后, 提取液可以直接进行 GC-MS 分析。方法验证结果显示其准确性好、精密度高、线性范围宽、检出限和定量限较低, 可以用于纸质包装中 4 种 BP 类物质的分析。

实际样品的分析结果显示, 这 4 种 BP 类物质在不同的纸质包装中有不同浓度和范围的存在, 因此有

必要进一步对其使用的安全性进行评估。

参考文献:

- [1] GALLART-AYALA H, NUNEZ O, LUCCI P. Recent Advances in LC-MS Analysis of Food-packaging Contaminants[J]. *Trac-trends in Analytical Chemistry*, 2013(42): 99—124.
- [2] RASFF. Migration of Isopropyl Thioxanthone (250 µg/L) from Packaging of Milk for Babies from Spain[EB/OL]. [2019-12-09] (2005-09-08). https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/portal/?event=notificationDetail&NOTIF_REFERENCE=2005.631
- [3] APARICIO J L, ELIZALDE M. Migration of Photoinitiators in Food Packaging: A Review[J]. *Packaging Technology and Science*, 2015, 28(3): 181—203.
- [4] JEON H K, CHUNG Y, RYU J C. Simultaneous Determination of Benzophenone-type UV Filters in Water and Soil by Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1131(1/2): 192—202.
- [5] OKANOUCHI N, HONDA H, ITO R, et al. Determination of Benzophenones in River-water Samples Using Drop-based Liquid Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography/Mass Spectrometry[J]. *Analytical Sciences*, 2008, 24(5): 627—630.
- [6] RODIL R, SCHRADER S, MOEDER M. Pressurised Membrane-assisted Liquid Extraction of UV Filters from Sludge[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(51): 8851—8858.
- [7] GAGO-FERRERO P, DIAZ-CRUZ M S, BARCELO D. Fast Pressurized Liquid Extraction with In-Cell Purification and Analysis by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry for the Determination of UV Filters and Their Degradation Products in Sediments[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 400(7): 2195—2204.
- [8] LIU R Z, LIN Y F, HU F B, et al. Observation of Emerging Photoinitiator Additives in Household Environment and Sewage Sludge in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(1): 97—104.
- [9] 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.
- [10] BRADLEY E L, STRATTON J S, LEAK J, et al. Printing Ink Compounds in Foods: UK Survey Results[J]. *Food Additives & Contaminants Part B-Surveillance*, 2013, 6(2): 73—83.
- [11] KITCHIN K T, BROWN J L. Dose-response Rela-

- tionship for Rat-liver DNA-Damage Caused by 49 Rodent Carcinogens[J]. *Toxicology*, 1994, 88(1/2/3): 31—49.
- [12] RHODES M C, BUCHER J R, PECKHAM J C, et al. Carcinogenesis Studies of Benzophenone in Rats and Mice[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2007, 45(5): 843—851.
- [13] HSIEH M H, GRANTHAM E C, LIU B, et al. In Utero Exposure to Benzophenone-2 Causes Hypospadias Through an Estrogen Receptor Dependent Mechanism[J]. *The Journal of Urology*, 2007, 178(4): 1637—1642.
- [14] CUQUERELLA M C, LHIAUBET-VALLET V, CADET J, et al. Benzophenone Photosensitized DNA Damage[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 45(9): 1558—1570.
- [15] HEE-KYUNG J, SAILENDRA N S, YOUN-JUNG K, et al. Toxicokinetics and Metabolisms of Benzophenone-type UV Filters in Rats[J]. *Toxicology*, 2008, 248(2/3): 89—95.
- [16] LIU R Z, LIN Y F, HU F B, et al. Observation of Emerging Photoinitiator Additives in Household Environment and Sewage Sludge in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(1): 97—104.
- [17] LAGO M A, DE QUIROS A R B, 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.
- [18] 龙飞, 卢平, 任璐, 等. 化妆品中 5 种二苯甲酮类紫外吸收剂的液相色谱串联质谱同时测定法[J]. *环境与健康杂志*, 2016, 33(1): 55—58.
- LONG Fei, LU Ping, REN Lu, et al. Simultaneous Determination of Five Kinds of Benzophenone-type Filters in Cosmetics by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J]. *Journal of Environment and Health*, 2016, 33(1): 55—58.
- [19] 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.
- [20] 许超, 曲明会, 徐珂, 等. 气相色谱-质谱法测定食品用塑料中二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮[J]. *塑料工业*, 2019, 47(7): 93—96.
- XU Chao, QU Ming-hui, XU Ke, et al. Determination of Benzophenone and 4-Methylbenzophenone in Plastics for Food by Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. *Plastics Industry*, 2019, 47(7): 93—96.