

塑料食品包装材料中受限物迁移研究进展

王 茜, 曹念念, 潘磊庆*

(南京农业大学食品科技学院, 南京 210095)

摘 要: 塑料食品包装材料为了达到应有的机械强度, 韧性, 常常需要在包装材料中添加一些加工助剂, 但这些加工助剂在包装材料包装食品的过程中, 会迁移到食品中, 从而对人体产生危害。本文综述了塑料食品包装材料中添加的四大类受限物质, 包括增塑剂、抗氧化剂、热稳定剂以及紫外吸收剂, 检索了在中国期刊全文数据库 CNKI 和 Web of Science 中相关文献的信息, 系统地分类分析了查阅到的文献, 并且介绍了 4 类添加剂的作用机制和目前国内国外对 4 类添加剂发生迁移的研究现状, 比较了我国与发达国家关于 4 类受限物质的法律法规及迁移限量, 提出了减少食品中受限物质迁移量的方法措施以及加强我国塑料食品接触材料中受限物质使用与管理的建议。

关键词: 受限物; 迁移; 增塑剂; 抗氧化剂; 热稳定剂; 紫外吸收剂

Research progress on migration of restricted substances in plastic food packaging materials

WANG Qian, CAO Nian-Nian, PAN Lei-Qing*

(College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

ABSTRACT: In order to achieve the mechanical strength and toughness of the plastic food packaging materials, it is often necessary to add some processing AIDS in the packaging materials, but these processing AIDS will migrate into the food in the process of packaging materials packaging food, resulting in harm to the human body. This paper reviewed 4 categories of restricted substances in plastic food packaging materials, including plasticizers, antioxidants, heat stabilizers and ultraviolet absorbents, retrieved relevant literature information In CNKI China journal full-text database and Web of Science, systematically classified and analyzed the consulting the literature. It introduced the mechanism of action of 4 kinds of additive and current research status of domestic and foreign migration of 4 types of additives, and compared the laws and regulations and migration limits of 4 types of restricted substances between China and developed countries. It put forward the measures to reduce the amount of migration of restricted substances in food and suggestions on strengthening the use and management of restricted substances in contact materials of plastic food in China.

KEY WORDS: restricted substance; migration; plasticizer; antioxidant; heat stabilizer; ultraviolet absorbent

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0400703)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Plan (2018YFD0400703)

*通讯作者: 潘磊庆, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为食品包装材料安全性评价。E-mail: pan_leiqing@njau.edu.cn

*Corresponding author: PAN Lei-Qing, Professor, College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China. E-mail: pan_leiqing@njau.edu.cn

1 引言

随着人们对食品安全问题关注度的提高, 食品包装材料中的受限物质迁移到食品中的问题也得到高度关注^[1-3]。在食品接触塑料包装材料的过程中, 包装材料中添加的加工助剂等会向食品基质中迁移, 其中常见的是增塑剂、抗氧化剂、热稳定剂和紫外吸收剂, 消费者随食品一同摄入, 进而危害消费者的健康^[4-7]。本综述利用中国期刊全文数据库 CNKI 进行检索, 发现目前国内对食品包装中受限物质测定较多, 而对受限物质向食品中迁移的研究文献相对较少。本文分析并总结了在食品包装材料中最普遍迁移到食品中的 4 大类受限物质, 包括增塑剂、抗氧化剂、热稳定剂以及紫外吸收剂, 展望了今后我国食品包装材料受限物的发展趋势, 旨在为之后规范食品接触材料中受限物的迁移提供实际参考。

2 增塑剂

在中国期刊全文数据库 CNKI 关键词中输入“增塑剂迁移”这一关键词, 共找到中文文献 150 篇, 外文文献 98 篇^[8]。其中国内北京化工大学和华南理工大学均发表 7 篇, 是发表相关文章最多的 2 所高校。图 1 是 2000 年至 2019 年有关增塑剂迁移国内外发表的文献数量。由图 1 可以看出, 我国发表的有关增塑剂迁移的文章整体上是较国外发表的文章数量多的。只是在 2003 年和 2007 年超过了我国发表的相关文献, 可见我国在增塑剂迁移这方面较国外还是研究的较多的。在 2014 年至 2016 年, 是我国发表相关文章最多的 3 年, 2014 年最多有 19 篇, 可见在我国这 3 年是研究增塑剂迁移最热门的 3 年, 从 16 年之后呈现下降趋势, 2019 年截止到目前, 只有 1 篇。国外对增塑剂迁移的发表的文献数量并没有太大起伏, 2014 年发表的文献有 7 篇, 是数量最多的年份, 从 16 年开始也呈现下降趋势。可见国内外近几年对于增塑剂迁移的研究均较少。在 Web of Science 上输入关键词“food packaging material AND plasticizer migration”查找到的文献共有 264 篇^[9], 是多于在 CNKI 上查找到的文献数量, 其中发表文献数量最多的一年是 2018 年, 有 22 篇, 当然这其中也有国内学者发表的文章, 其中 Yang 等^[10]研究了邻苯二甲酸盐从塑料包装向方便食品的迁移及其累积健康风险评估, 对 283 种方便食品和塑料包装材料中 PAEs 的含量进行了分析。对婴儿、儿童和年轻人的健康危害进行了评估。在脂肪含量丰富的样本中, 邻苯二甲酸二乙基己酯(Bis(2-ethylhexyl)ortho-phthalate, DEHP)的含量在检出限量以下至 5.23 mg/kg 之间。邻苯二甲酸二丁酯(Di-n-butyl ortho-phthalate, DBP)的含量范围从肉类的 0.511 mg/kg 到蛋糕的 2.54 mg/kg。方便食品在接近保质期时 PAEs 的含量

远远高于刚加工好的包装。儿童比成人更容易受到邻苯二甲酸酯类(phthalic acid esters, PAEs)的不利影响并且女性对 PAEs 的敏感性高于男性。

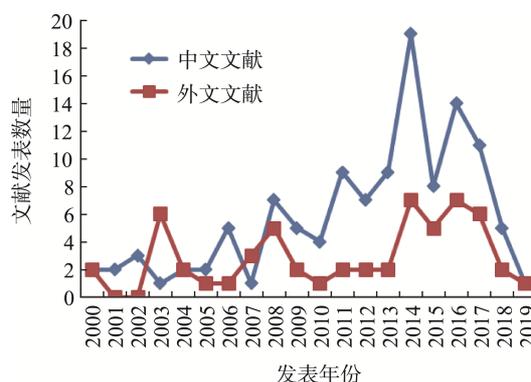


图1 国内外文献发表数量及趋势对比

Fig.1 Comparison of the number and trend of published literatures at home and abroad

增塑剂, 又称塑化剂, 通过削弱分子间作用力, 增加塑料大分子链间的距离, 从而达到增加塑料包装材料的可塑性和柔韧性的目的^[11,12]。增塑剂主要包括邻苯二甲酸酯类增塑剂^[13]、聚酯增塑剂^[14]以及环氧增塑剂^[15]。增塑剂中 80%是邻苯二甲酸酯类增塑剂^[16-18]。在中国期刊全文数据库 CNKI 关键词中输入“邻苯二甲酸酯类增塑剂”, 共找到 748 篇参考文献^[8], 其中 DEHP 有 105 篇, DBP 有 70 篇, 是研究最多的两类邻苯二甲酸酯类增塑剂。

通过阅读文献, 国外对 PAEs 在包装材料中的迁移规律有了较多研究, 并且对生物基包装材料中的增塑剂迁移研究的也较多。Irfan 等^[19]利用傅里叶变换红外光谱研究生物增塑剂的原位迁移分析以及测定扩散系数, 通过在 70°C 的加热板上加热, 观察其在短期热老化下的动力学并通过热重量分析法估算迁移增塑剂的含量。Zhong 等^[20]研究酯化淀粉基薄膜中直链淀粉和支链淀粉的比例对微波加热过程中增塑剂迁移的影响, 通过调节直链淀粉和支链淀粉的比例, 制备了具有不同多尺度结构的疏水酯化淀粉基薄膜, 发现了增塑剂与酯化淀粉分子相互作用、晶体结构和聚集结构等多尺度结构对微波加热过程中邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)迁移是有抑制作用的, 该研究为控制 DEP 迁移提供了一种新的方法, 有利于酯化淀粉基可生物降解材料在食品包装中的应用。Coltro 等^[21]研究了聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)中塑化剂在 4 种食品模拟物中的迁移, 发现食品模拟物的脂肪含量、温度、及迁移时间对迁移量均有影响。杜珍妮^[22]研究了不同温度、不同的食品模拟物类型, 对 PVC 塑料中 4 种塑化剂在食品模拟物中迁移的影响, 同时对不同温度、时间下的真实食品及食品模拟物中的迁移进行了比较, 建立了相应的迁移模型, 发现脂肪含量越高, 温度越高, 迁移时间越长, 增塑剂的

迁移量越大,所以应该尽量减少用塑料包装材料长时间包装高温食品,且尽量避免包装油脂含量高的食品。在我们的生活中,如果要长时间储存一些油脂食品,可以避免用塑料包装来盛放,选用一些瓷或玻璃制的盛放容器来盛放,并且当油脂食品经过了一些高温处理,例如煎、炸、烹、煮,应该放置在瓷或玻璃制的盛放容器中,避免接触塑料制品,这样可以减少增塑剂的迁移量,减少对人体的危害。

对于邻苯二甲酸酯类的测定最常见的检测方法是气质联用法以及高效液相色谱法。张磊等^[23]建立检测塑料包装材料中 8 种邻苯二甲酸酯类(PAEs)的高效液相色谱法,并采用所建立的方法分析了 7 种塑料材质、包装不同类型食品的 27 个塑料包装材料中的 PAEs 含量,结果发现所有抽检样品中均含有 DBP,且 44%的样品中含有 DEHP,其中 1 个样品还含有邻苯二甲酸丁苄酯(butyl benzyl phthalate, BBP),其他的 PAEs 未被检出,说明我国目前食品塑料包装材料所用增塑剂主要以 DBP 和 DEHP 为主。但同时也有学者开发了一些新方法检测 PAEs 的含量。Chen 等^[24]采用漫反射紫外光谱法结合膜过滤快速、灵敏地测定饮料中增塑剂 DEHP,该方法是基于膜过滤富集和漫反射紫外光谱,将 DEHP 溶液通过膜,利用紫外分光光度计的积分球附件直接在膜表面定量,在选定的最佳条件下,检测限为 0.0079 mg/L,对实际饮料进行分析,回收率为 99%~105%,相对标准偏差为 1.0%~5.0%。

我国 GB9685-2016《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》^[25]用特定迁移限量(specific migration limit, SML)来对食品包装材料中的迁移物定量,其中邻苯二甲酸二(a-乙基己酯)的迁移量最高为 1.5 mg/kg,邻苯二甲酸二烯丙酯的特定迁移量最低为 0.01 mg/kg。方丽等^[26]采用气相色谱-质谱法对食品包装材料中 22 种邻苯二甲酸酯类的残留量进行分析,结果表明一次性塑料杯、塑料保鲜袋及塑料保鲜膜的塑化剂的检测中,样品中只检测出邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)、DBP 和 DEHP,且低于国家限定的迁移量。欧盟法规 No. 10/2011^[27]规定食品接触材料塑料及制品中 DEHP、BBP 及 DBP 的添加量必须低于 0.1%,并且食品包装中的添加量:DEHP+DBP+BBP≤0.1%且邻苯二甲酸二异壬酯(diisononyl phthalate, DINP)+邻苯二甲酸二异癸酯(di-isodecylphthalate, DIDP)+邻苯二甲酸二正辛酯(di-n-octyl phthalate, DNOP)≤0.1%,其中邻苯二甲酸二丁酯的 SML 为 0.3 mg/kg。美国联邦法规第 21 章 174-178 节中^[28]规定,单项邻苯添加量[DEHP, DBP, BBP, DIDP, 邻苯二甲酸二己酯(di-n-hexyl Phthalate, DnHP)]≤0.1%。在食品接触材料这一项,欧盟要求三项 PAEs 添加量的和小于等于 0.1%,而美国只是要求单项 PAEs 的添加量小于等于 0.1%,由此可以看出,对于邻苯二甲酸酯类增塑剂,欧盟的允许添加限

量较于美国是更加严格的,而目前我国对增塑剂迁移量的要求与欧盟的要求是一致的,可见我国对增塑剂的迁移这方面还是十分重视的,但对食品安全的要求应该没有最严只有更严,应该从塑料食品包装材料的生产源头就开始严格要求,每个环节层层严厉把关,把增塑剂向食品中的迁移量降到最低,同时对消费者每日摄入的食物中增塑剂的迁移总量进行安全风险评估,并且推荐消费者使用绿色环保健康的食品包装,相关学者开发可生物降解,对人体无害的新型生物基食品包装,这样社会个人多方面共同努力,才能实现“零迁移”的食品安全。

3 抗氧化剂

塑料在加工和使用过程中受到氧、光、热等外界作用,分子链会断裂生成自由基,这种自由基如果不及时消灭会引起塑料分子断裂,最终使塑料相对分子质量变得很低而失去价值。因此在加工过程中,常需要加入一定成分的抗氧化剂来捕获自由基^[29,30]。最常见的抗氧化剂是酚类抗氧化剂,酚类抗氧化剂会通过释放氢原子来捕获自由基^[31-33]。

在文献检索库中输入“包装材料抗氧化剂”,检索到的文献类型与文献数量如下表 1^[8],对于包装材料中抗氧化剂的研究是最多的,其中包括综述,例如塑料包装材料中抗氧化剂的研究进展,还有一些学位论文,包括毒理学研究,复合抗氧化剂的开发等。检索到对于迁移的研究有 16 篇,包括迁移量,迁移规律,迁移行为的研究。检测方法主要是气质联用法与液相色谱法。由表 1 可以看出叔丁基对羟基茴香醚(butyl hydroxy anisd, BHA)和丁基羟基甲苯(butylated hydroxytoluene, BHT)是 2 种研究最热门的抗氧化剂,检测方法的文献有 8 篇,主要是气质联用法和高效液相色谱法。目前也有学者开发一些新的检测方法, Tu 等^[34]以纳米金粒子包覆光纤为基体的表面增强拉曼光谱多相检测抗氧化剂的方法。以水包油乳液为模型多相体系,成功地表征了 3 种模型分析物的抗氧化性能。该方法能够快速、同时、无损地分析复杂多相体系中的多种抗氧化剂。

表 1 包装材料抗氧化剂检索的文献类型与数量
Table 1 Literature types and quantities of antioxidants in packaging materials

文献类型	文献数量
1. 包装材料中抗氧化剂的研究	21
2. 迁移研究	16
3. 检测方法	8
4. BHT	7
5. BHA	4

郭春海等^[35]发现,食品包装材料的厚度越薄,迁移的效率就越高。抗氧化剂越易迁出。胡长鹰等^[36,37]发现迁移温度升高,迁移的时间越长,抗氧化剂的迁移量增加,在一定范围内,迁移量与温度和时间均成正相关。因此在生活中尽量减少塑料包装长时间盛放高温食品,并且在微波加热或解冻食品时,将食品从塑料包装中取出,避免在微波加热食品时还带着塑料包装,同时尽量避免用塑料保鲜盒高温长时间盛放食品,可以使用瓷或玻璃制品来盛放,这样可以降低抗氧化剂的迁移量,保护身体健康。

我国的国家标准 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》^[25]以及欧盟食品接触塑料材料和制品的最新法规(EU)No10/2011^[27]规定了抗氧化剂允许用在食品中的种类,以及使用范围,特定迁移量等。表2列举了中国 GB 9685-2016 和欧盟(EU)No10/2011 中对常见酚类抗氧化剂的使用范围、最大使用量及特定迁移限量。由表可以看出中国和欧盟在 BHA、BHT 及 2,6-二甲基苯酚的特定迁移限量的要求是一样的,我国是通过在食品包装中最大比例添加量规定最大使用量,而欧盟是通过与食品接触后的迁移量来规定迁移量,二者的侧重点不同。但无论哪个国家,都应该重视抗氧化剂的迁移问题,不只是塑料包装材料中的增塑剂会迁移到食品中,一些食品为了长期保存,例如月饼^[38],也会向食品中直接添加抗氧化剂,目前有好多学者研究一些植物的抗氧化性能,所以不止有关部门应该加强监管,科研人员同时也应该开发对人体无毒无害,并且可以应用于食品包装材料和食品的绿色环保的抗氧化剂,才可以从根本上减少甚至杜绝抗氧化剂的迁移。

4 热稳定剂

食品塑料包装材料需要在高温下加工成型,但在温度很高的时候会出现变色、性能下降的现象,所以需要向包装材料中添加热稳定剂保证顺利成型并且生产出高质量的塑料食品包装材料^[39-41]。热稳定剂的作用机制主要包括 2 方面,一方面是通过捕捉自由基来阻止氧化反应^[42];另一方面是与多烯结构发生加成,防止多烯结构的大共轭体系形成^[43,44]。热稳定剂主要包括铅盐类热稳定剂、有机锡类热稳定剂、金属皂类热稳定剂、有机化合物类热稳定剂以及复合稳定剂^[45]。

如图 2 所示,是 5 种热稳定剂在中国期刊全文数据库 CNKI 中查找到的文献数量,其中有机化合物类热稳定剂文献数量最多,有 86 篇^[8],是目前研究最热门的热稳定剂,有机化合物类热稳定剂包括亚磷酸酯类热稳定剂^[46]、环氧化合物类热稳定剂^[47]等。其中环氧大豆油是目前国内外众多学者争相研究的一类热稳定剂,环氧大豆油迁移性小,并且毒性低,是被认为较安全的热稳定剂。国外有些专家发现环氧大豆油(epoxidized soybean oil, ESBO),不仅可以作为热稳定剂,甚至还有别的功能。Ge 等^[47]发现丙烯酸环氧大豆油(Acrylic epoxy soybean oil, AESO)基涂料可以降低淀粉基材料的水分敏感性和渗透性,通过将涂料涂在淀粉基薄膜上,系统地研究了 AESO 浓度、光引发剂含量和工艺条件对涂膜性能的影响,特别是涂膜对吸湿性、透气性和力学性能的影响。采用扫描电镜和傅里叶变换红外光谱对改性表面进行了表征。结果表明,由于交联 AESO 作为疏水层,淀粉基薄膜的水敏性显著降低。经 AESO 处理后,透湿性降低 10 倍以上。这对淀粉基生物包装材料的广

表 2 中国和欧盟标准中常见酚类抗氧化剂使用范围及 SML
Table 2 Scope of use and SML of common phenolic antioxidants in Chinese and EU standards

国家	名称	使用范围及最大使用量/%	SML/(mg/kg)
中国	叔丁基羟基茴香醚(BHA)	聚乙烯,聚丙烯,聚苯乙烯,丙烯腈-苯乙烯,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯,聚酰胺,聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚碳酸酯,聚氯乙烯,聚偏二氯乙烯,不饱和聚酯: 0.1	30
	叔二丁基羟基甲苯(BHT)	聚乙烯,聚丙烯: 0.5; 聚苯乙烯,丙烯腈-苯乙烯,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯,不饱和聚酯: 1; 聚酰胺,聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚碳酸酯,聚氯乙烯,聚偏二氯乙烯: 0.13	3
	2,6-二甲基苯酚	聚乙烯,聚丙烯,聚苯乙烯: 0.5	0.05
	2-6-甲基-4-苯酚	聚乙烯: 0.35; 聚丙烯,聚苯乙烯: 0.5; 聚酰胺: 0.1	5
	2-4,6-二-苯酚	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯: 1.2; 聚对苯二甲酸乙二醇酯: 0.5; 聚碳酸酯: 3	
欧盟	BHA	与食品接触侧的涂层不超过 0.06 mg/dm ²	30
	BHT	与食品接触侧的涂层不超过 0.06 mg/dm ²	3
	2,6-二甲基苯酚		0.05
	Irganox1076		6

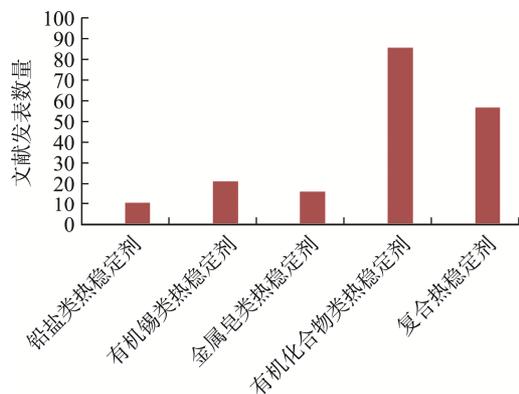


图 2 5 类热稳定剂的相关文献数量

Fig.2 Number of literature on 5 types of thermal stabilizers

泛应用起到了重要作用。研究最少的是铅盐类热稳定剂,铅盐类热稳定剂是最早使用的一类热稳定剂,但因其含有重金属铅,毒性较大,目前已经开始逐渐被淘汰,所以对其迁移行为也研究较少^[48]。

我国 GB/T 10002.1 规定饮水用 PVC 管材不得使用铅盐热稳定剂。由此可见国家对铅盐类热稳定剂的控制还是很严格的,目前其已经面临淘汰。硫醇甲基锡目前通过了美国食品和药物管理局(food and drug administration, FDA)的认证,其规定最高允许添加量为 1.2%,这已经足够满足 PVC 加工时的耐热需求^[49]。我国 GB 9685-2016^[25]对环氧大豆油的 SML 为 60 mg/kg,其中规定生产婴幼儿专用食品接触材料或制品时,SML 不得高于 30 mg/kg,这与欧盟的限量标准一致。由于铅盐类热稳定剂毒性较大,现在有机化合物类热稳定剂逐渐替代铅盐类热稳定剂,尤其是环氧大豆油作为一类新型且毒性低的添加剂逐渐被大众广泛使用,所以笔者认为应从 3 个方面加强对热稳定剂迁移量的监管,首先,食品安全相关部门应该重视食品中热稳定剂的迁移问题,严格把控塑料包装材料中热稳定剂的添加量,同时加强对塑料包装中热稳定剂迁移的检测。其次,使用毒性低的环氧大豆油替代毒性较大的热稳定剂。最后,相关学者开发对人体无毒的新型食品包装使用热稳定剂,才可以有效降低热稳定剂的迁移。

5 紫外吸收剂

食品包装材料在使用的过程中会受到热、氧、光、微生物等的作用,丧失对应的物理机械性能,其中光对包装材料的影响尤为明显。紫外线吸收剂可以有效地吸收波长为 290~410 nm 的紫外线^[50],来减缓塑料包装材料中光氧化分解作用。紫外吸收剂按照化学结构可以分为五类:邻羟基二苯甲酮类、苯并三唑类、水杨酸酯类、三嗪类、取代丙烯腈类^[51]。苯并三唑类紫外吸收剂是产量最大的紫外吸收剂,也是目前研究的最多的一类紫外吸收剂。

图 3 是在 CNKI 中国期刊全文数据库搜索“紫外吸收

剂”,查找到的相关文献类型,共查找到 32 篇文献,其中对于紫外吸收剂基础研究的文献是最多的,有 14 篇,其中包括包装材料紫外吸收剂研究进展的综述,还包括其在某些特殊膜中的应用研究;其次是紫外吸收剂的迁移研究,查找到有 7 篇文献,其中包括迁移量的测定以及迁移规律的研究。检测方法检索到 5 篇文献^[8],全部使用高效液相色谱法测定,韩博等^[52]利用高效液相色谱法测定了紫外吸收剂向固态模拟物的迁移量,构建了 UV-531、UV-327、UV-9 和 UV-P 的迁移模型。

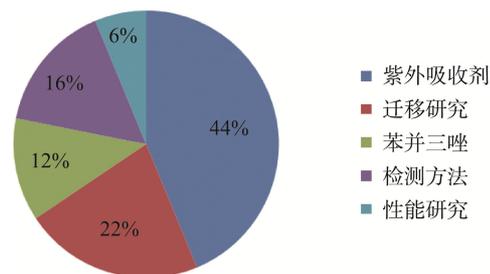


图 3 紫外吸收剂各类型文献所占百分比图

Fig.3 Percentage of literature on UV absorbers

食品包装材料在包装食品的过程中,紫外吸收剂也会迁移到食品中,GB9685 规定了紫外吸收剂的使用范围、最大使用量及特定迁移量。艾连峰等^[53]发现在高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)中 UV-9, UV-329, UV-326 和 UV-327 共 4 种紫外吸收剂,在 4 种食品模拟物中,只在脂肪类食品模拟物中有迁出,所以 HDPE 对包装脂肪类食品存在一定的迁移危害,迁移量随着时间的延长而增加,并且迁移初期迁移速率较快,一定时间后迁移过程可达到动态平衡,温度越高,迁移速率越快,到达平衡的时间越短。所以添加有紫外吸收剂的塑料食品包装材料应该尽可能避免接触脂肪食品,同时避免高温接触脂肪食品,可以用来包装一些水性食品。

表 3 列举了常见的 9 种紫外吸收剂的使用范围,最大使用量,同时对比了中国和欧盟的特定迁移量,可以看出紫外吸收剂最大使用量为 0.2%~3.8%,其中 8 种紫外吸收剂的特定迁移量中国和欧盟的限量是一样的,只有 UV-2 中国的迁移量只有 0.05 mg/kg,而欧盟有 5 mg/kg,可见我国对于紫外吸收剂的要求还是较为严格的。

6 结论与展望

食品塑料包装中需要添加增塑剂、抗氧化剂、热稳定剂以及紫外吸收剂才能达到应有的包装机械性能,目前对这些加工助剂主要的检测方法集中在气相色谱法、液相色谱法、气质联用法及液质联用法,也有些学者开发了一些新方法。但是这些加工助剂通常对人体是有危害的,所以国家标准限定了使用范围、最大使用量以及特定迁移量,

表3 9种紫外吸收剂使用范围、最大使用量及特定迁移量
Table 3 Range, maximum usage and specific migration of 9 uv absorbers

名称	使用范围	最大使用量/%	特定迁移量/(mg/kg)	
			中国 ^[25]	欧盟 ^[27]
UV-0	涂料	按生产需要适量使用	6.0	6.0
UV-24	聚乙烯, 聚丙烯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯	0.30	6.0	6.0
UV-2	聚氯乙烯	0.30	0.05	5.0(食品中的限量)
UV-9	聚乙烯, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯	0.30	6.0	6.0
UV-71	聚酰胺 聚对苯二甲酸乙二醇酯	按生产需要适量使用 0.20	30.0	30.0
UV-3	聚对苯二甲酸乙二醇酯 聚氯乙烯	0.50 0.30	0.05	0.05
UV-531	聚乙烯, 聚丙烯, 丙烯腈-苯乙烯, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯 聚碳酸酯	0.50 3.80	6.0	6.0
UV-326	聚丙烯, 聚乙烯	0.50	30.0	30.0
UV-327	聚酰胺, 聚碳酸酯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯	按生产需要适量使用	30.0	30.0

并且目前我国标准的迁移限量和欧盟、美国基本是一致的,说明我国对这一部分的研究是与国际上接轨的。相比于国外对食品包装材料中受限物质的研究进程,我国对其迁移研究开始的较晚,与国外相比仍存在较大差距,所以在这方面的研究仍需加强。

由于食品包装中添加的增塑剂、抗氧化剂等通常对人体有一定的危害,现在的食品包装上的标签只是标明了食品中添加的添加剂,并未指明包装材料的添加剂,所以笔者认为应该在食品标签上说明包装材料中使用的添加剂,并且对其迁移行为做简要的介绍,这样不仅可以让大众知晓何种添加剂会发生迁移,还可以规范包装材料生产,减少没有按照法律法规生产的行为。与此同时,食品安全有关部门加强监管,从食品包装材料生产到与食品接触的各个环节层层把关,降低添加剂迁移到食品的行为。此外,科研人员应该开发新型绿色的食品添加剂,研发生物基食品包装材料与加工助剂生态化必将是未来的发展趋势。

参考文献

- [1] Guo YJ, Chen YJ, Li HW, *et al.* Detection and analysis of phthalic acid esters contented in liquor in Ji'nan area [J]. *Shandong Chem Ind*, 2015, 44(9): 98-100.
- [2] 邵秋荣, 丁晓, 邵劲勤, 等. GC-MS 法测定 ABS, SAN 中残留苯乙烯和丙烯腈单体[J]. *化学分析计量*, 2015, 24(1): 80-82.
Shao QR, Ding X, Shao JQ, *et al.* Determination of residual styrene and acrylonitrile monomers in ABS and SAN by GC-MS [J]. *Chem Anal Metrol*, 2015, 24(1): 80-82.
- [3] 黄翠莉, 周隼, 唐穗平, 等. 紫外线吸收剂和稳定剂污染及检测方法研究进展[J]. *食品与机械*, 2017, 33(11): 212-220.
Huang CL, Zhou S, Tang SP, *et al.* Research progress of ultraviolet absorber and stabilizer pollution and detection methods [J]. *Food Mach*, 2017, 33(11): 212-220.
- [4] 徐毅, 薛山, 贺雅非, 等. 食品包装中增塑剂 DEHP 毒性特点及迁移研究进展[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(21): 385-389.
Xu Y, Xue S, He ZF, *et al.* Toxicity characteristics and migration of plasticizer DEHP in food packaging [J]. *Food Ind Sci Technol*, 2013, 34(21): 385-389.
- [5] 薛山, 赵国华. 食品包装材料中有害物质迁移的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(2): 404-409.
Xue S, Zhao GH. Research progress on migration of hazardous substances in food packaging materials [J]. *Food Ind Sci Technol*, 2012, 33(2): 404-409.
- [6] Cui CH, Sun SY, Cui SM. Determination of plasticizers in *Schisandra chinensis* oil [J]. *Pharm Today*, 2016, 26(10): 717-720.
- [7] 陈星玓. 塑料食品包装材料化学迁移的数值方法[J]. *北京工商大学学报: 自然科学版*, 2011, 29(1): 66-69.
Chen XD. Numerical method for chemical migration of plastic food packaging materials [J]. *J Beijing Technol Business Univ: Nat Sci Ed*, 2011, 29(1): 66-69.
- [8] 中国知网[EB/OL]. [2019-12-13]. <https://www.cnki.net>
China national knowledge infrastructure [EB/OL]. [2019-12-13]. <https://www.cnki.net>
- [9] Web of Science [EB/OL]. [2019-12-13]. <http://apps.webofknowledge.com>
- [10] Yang JL, Song WZ, Wang XJ, *et al.* Migration of phthalates from plastic packages to convenience foods and its cumulative health risk assessments [J]. *Food Add Amp, Contamin. Part B, Surveill*, 2019, 12(3): 8.
- [11] Zhang L, Wu Q, Liang JH, *et al.* Simultaneous determination of 8 kinds of phthalic acid esters in plastic food packaging materials by high performance liquid chromatography [J]. *Food Sci*, 2012, 33(20): 184-188.

- [12] 高文超, 曹进, 丁宏. 食品包装材料中邻苯二甲酸酯类塑化剂迁移研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(7): 2383–2388.
Gao WC, Cao J, Ding H. Research progress on the migration of phthalate plasticizers in food packaging materials [J]. *Chin J Food Saf Qual*, 2017, 8(7): 2383–2388.
- [13] 焦逊, 赵鹏, 徐龙华, 等. PVC 保鲜膜中 DEHP 和 DEHA 向猪肉中迁移规律研究[J]. 食品科学技术学报, 2018, 36(4): 55–60.
Jiao X, Zhao P, Xu LH, *et al.* Migration of DEHP and DEHA from PVC plastic wrap to pork [J]. *Chin J Food Sci Technol*, 2018, 36(4): 55–60.
- [14] Du ZN, Miao HJ, Li JG, *et al.* Research on the migration regularity and the modeling building of plasticizers in food contact material PVC [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(11): 4627–4634.
- [15] Liu XF, Chen DW, Lv JC, *et al.* Determination of the 18 types of phthalates plasticizer in part whiter spirits in Beijing [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2016, 26(3): 347–349.
- [16] Wang Y, Liu HY, Zhang GF, *et al.* Determination of plasticizers in finished and bulk oil in Yantai [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(10): 4267–4271.
- [17] Peng FL, Ji WL, Peng DH, *et al.* Establishment and application of ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for detecting six environmental endocrine disruptors in urine [J]. *J Environ Occup Med*, 2016, 33(5): 499–503.
- [18] Jia P, Bo C, Hu L, *et al.* Synthesis of a novel polyester plasticizer based on glyceryl monooleate and its application in poly (vinyl chloride) [J]. *J Vinyl Add Technol*, 2016, 22(4): 514–519.
- [19] Irfan S, Sergei W, Valentin C. In situ migration analysis and diffusion coefficient determination of bio-based plasticizer from NBR using FTIR-ATR and estimation of migrated plasticizer contents by TGA analysis [J]. *Macromol Symp*, 2019, 384(1): 1800158.
- [20] Zhong YP, Liu SY, Chen H, *et al.* Effect of amylose/amylopectin ratio of esterified starch-based films on inhibition of plasticizer migration during microwave heating [J]. *Food Control*, 2017, 82.
- [21] Coltro L, Pitta BJ, da Costa PA, *et al.* Migration of conventional and new plasticizers from PVC films into food stimulants: A comparative study [J]. *Food Control*, 2014, 44(1): 118–129.
- [22] 杜珍妮. 含乳食品接触材料中塑化剂的检测及迁移规律研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2016.
Du JN. Detection and migration of plasticizer in contact materials of dairy food [D]. Wuhan: Wuhan University of Light Industry, 2016.
- [23] 张磊, 吴青, 梁健华, 等. 高效液相色谱法同时测定食品塑料包装材料中 8 种邻苯二甲酸酯的含量[J]. 食品科学, 2012, 33(20): 184–188.
Zhang L, Wu Q, Liang JH, *et al.* Simultaneous determination of eight phthalates in food plastic packaging materials by high performance liquid chromatography [J]. *Food Sci*, 2012, 33(20): 184–188.
- [24] Chen J, Zhou J, Chen M, *et al.* Determination of migration of plasticizer in plastic drinking straw with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Environ Health*, 2016, 33(8): 744–746.
- [25] 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[S].
GB 9685-2016 Food safety national standard-Standard for use of additives in contact materials and products of food [S].
- [26] 方丽, 林泽鹏, 林晨, 等. 气质联用法测定食品包装材料中 22 种邻苯二甲酸酯残留方法的探讨[J]. 食品工业, 2015, 36(1): 291–296.
Fang L, Lin ZP, Lin C, *et al.* Determination of 22 kinds of phthalates residues in food packaging materials by GC-MS [J]. *Food Ind*, 2015, 36(1): 291–296.
- [27] European Commission (EU) .No10/2011 Commission Regulation of on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S].
- [28] US Food & Drug Administration. Title 21, Code of Federal Regulation [S].
- [29] 邹恩广, 徐用军. 塑料制品加工技术[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2008.
Zou EG, Xu YJ. Processing technology of plastic products [M]. Beijing: China Textile Press, 2008.
- [30] 汪仕韬, 邵卫卫, 薛娜娜, 等. 食品包装用塑料中酚类抗氧化剂检测研究进展[J]. 塑料科技, 2016, 44(3): 89–92.
Wang ST, Shao WW, Xue NN, *et al.* Progress in determination of phenolic antioxidants in food packaging plastics [J]. *Plastics Sci Technol*, 2016, 44(3): 89–92.
- [31] Triantafyllou VI, Akrida-Demertzi K, Demertzis PG. A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices [J]. *Food Chem*, 2007, 101(4): 1759–1768.
- [32] 刘忠瑞, 孙立文, 李洋洋, 等. 塑料食品包装材料中双酚 A 的迁移量检测 [J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(10): 2350–2355.
Liu ZR, Sun LW, Li YY, *et al.* Detection of the migration of bisphenol A in plastic food packaging materials [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(10): 2350–2355.
- [33] 焦艳娜, 丁利, 肖家勇, 等. 气相色谱-质谱法同时测定塑料包装材料中多种有毒有害物质[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(4): 981–987.
Jiao YN, Ding Li, Xiao JY, *et al.* Simultaneous determination of various toxic and harmful substances in plastic packaging materials by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(4): 981–987.
- [34] Tu Q, Lin ZS, Liu JN, *et al.* Multi-phase detection of antioxidants using surface-enhanced Raman spectroscopy with a gold nanoparticle-coated fiber [J]. *Talanta*, 2020, 206: 120197.
- [35] 郭春海, 陈瑞春, 马育松, 等. 食品接触材料聚乙烯和聚丙烯中 9 种抗氧化剂在食品模拟物中的迁移规律研究[J]. 包装工程, 2011, 32(17): 20–24.
Guo CH, Chen RC, Ma YS, *et al.* Migration of 9 antioxidants from food contact materials polyethylene and polypropylene in food simulants [J]. *Packag Eng*, 2011, 32(17): 20–24.
- [36] 胡长鹰, 黄肖红. HDPE 膜中抗氧化剂 1076 向替代脂肪类食品模拟物迁移的研究[J]. 食品工业科技, 2009, 30(2): 244–247.
Hu CY, Huang XH. Study on migration of antioxidant 1076 in HDPE film to substitute fat food simulants [J]. *Food Ind Sci Technol*, 2009, 30(2): 244–247.
- [37] Alotto MJ, Torr A, Guara A, *et al.* Experimental and theoretical study of LDPE versus different concentrations of Irganox1076 and different thickness [J]. *Food Rs Int*, 2011, 44(2): 566–574.
- [38] 辛丽娜, 刘常凯, 何林飞. HPLC 法同时测定月饼中 9 种抗氧化剂的研究方法[J]. 中国食品添加剂, 2019, 30(9): 176–181.
Xin LN, Liu CK, He LF. Simultaneous determination of 9 antioxidants in mooncakes by HPLC [J]. *Chin Food Add*, 2019, 30(9): 176–181.
- [39] Shi XR, Lou DX. The current situation and its development of thermal stabilizers for processing of PVC [J]. *Polyvinyl Chloride*, 2009, 37(2):

- 1-5.
- [40] Yi QS, Zhao BL, Li XY, *et al.* Study on a new synthesis method of mercaptan methyl tin [J]. *Plast Add*, 2015, (5): 44-47.
- [41] 杨惠娣. 聚氯乙烯及其热稳定剂现状与发展趋势[J]. *中国塑料*, 2019, 33(4): 111-119.
- Yang HD. Current situation and development trend of PVC and its heat stabilizer [J]. *Chin Plast*, 2019, 33(4): 111-119.
- [42] Si C, Xu XP, Zhang JH, *et al.* Efficiency and mechanism for the stabilizing action of N, N'-bis(phenylcarbamoyl) alkyldiamines as thermal stabilizers and co-stabilizers for poly(vinyl chloride) [J]. *Polym Degrad Stab*, 2014, 105: 178-184.
- [43] 王晓萌. 热稳定体系研究及其对PVC综合性能的影响[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- Wang XM. Study on thermal stability system and its influence on PVC comprehensive performance [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [44] 中国塑料加工工业协会. 中国塑料工业年鉴[M]. 北京: 中国塑料加工工业协会, 2016.
- China plastics processing industry association. China plastics industry yearbook [M]. Beijing: China Plastics Processing Industry Association, 2016.
- [45] Gupta S, Agarwal DD, Banerjee S. Synergistic combination of metal stearates and β -diketones with hydrocalcites in poly(vinyl chloride) stabilization [J]. *J Appl Polymer Sci*, 2009, 112: 1056-1062.
- [46] 施珣若. 塑料制品中限制使用有毒物质的法规标准及国内环保热稳定剂的现状[J]. *塑料助剂*, 2014, (4): 27-30.
- Shi XR. Regulations and standards on the use of toxic substances in plastic products and the status quo of domestic environmental protection thermal stabilizers [J]. *Plast Add*, 2014, (4): 27-30.
- [47] Ge XY, Yu L, Liu ZS, *et al.* Developing acrylated epoxidized soybean oil coating for improving moisture sensitivity and permeability of starch-based film [J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 11: 239.
- [48] 易强顺, 赵保良, 李祥彦, 等. 一种新型硫醇甲基锡的合成方法研究[J]. *塑料助剂*, 2015, (5): 44-47.
- Yi QS, Zhao BL, Li XY, *et al.* Study on a new synthesis method of mercaptan methyl tin [J]. *Plast Add*, 2015, (5): 44-47.
- [49] 邵栋梁. 塑料食品包装材料的卫生安全性分析[J]. *包装与食品机械*, 2010, 28(1): 51-54.
- Shao DL. Analysis of hygiene safety of plastic food packaging materials [J]. *Packag Food Mach*, 2010, 28(1): 51-54.
- [50] 黄翠莉, 周仨, 唐穗平, 等. 紫外线吸收剂和稳定剂污染及检测方法研究进展[J]. *食品与机械*, 2017, 33(11): 212-220.
- Huang CL, Zhou S, Tang SP, *et al.* Research progress of ultraviolet absorbers and stabilizers pollution and detection methods [J]. *Food Mach*, 2017, 33(11): 212-220.
- [51] 池晓智, 温作杨, 邵晓林. 光稳定剂在聚合物材料中的研究进展[J]. *广州化工*, 2015, 43(20): 41-42, 63.
- Chi XZ, Wen ZY, Shao XL. Research progress of light stabilizer in polymer materials [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2015, 43(20): 41-42, 63.
- [52] 韩博, 丁利, 齐威, 等. 食品包装纸中紫外吸收剂向固态模拟物的迁移行为[J]. *食品科学*, 2017, 38(8): 258-263.
- Han B, Ding L, Qi W, *et al.* Migration behavior of uv absorbent to solid state simulators in food packaging [J]. *Food Sci*, 2017, 38(8): 258-263.
- [53] 艾连峰, 郭春海, 葛世辉, 等. 食品包装材料HDPE中4种紫外吸收剂的迁移规律研究[J]. *包装工程*, 2011, 32(13): 4-7, 31.
- Ai LF, Guo CH, Ge SH, *et al.* Study on migration rules of 4 UV absorbents in HDPE food packaging materials [J]. *Packag Eng*, 2011, 32(13): 4-7, 31.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



王茜, 硕士研究生, 主要研究方向为包装材料中增塑剂的检测。

E-mail: 2018808110@njau.edu.cn



潘磊庆, 教授, 博士生导师, 主要研究方向农产品无损检测。

E-mail: pan_leiqing@njau.edu.cn