

食品接触材料中非有意添加物的检测方法

魏 帅, 鲍 蕾*

(雀巢(中国)食品安全研究院, 北京 100015)

摘 要: 食品接触材料中的非有意添加物(non-intentionally added substance, NIAS)作为影响食品安全的重要因素而日益受到关注。对 NIAS 的化合物种类鉴定和含量测定是对食品接触材料进行安全评估和监管的前提条件。目前, 主流的分析策略是依据待测 NIAS 的挥发特性, 分别选择气相色谱(gas chromatography, GC)或高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)进行分离和定量, 利用质谱(mass spectrometry, MS)谱图特征和色谱出峰时间(retention time, RT), 借助质谱数据库对 NIAS 进行定性。与欧洲国家相比, 我国在 NIAS 分析检测领域起步较晚, 亟需补强食品接触材料 NIAS 物质数据库和物质鉴定领域的研究基础。下一步建议加强化学结构分析的基础研究, 培养食品接触材料中 NIAS 鉴定人才团队, 构建食品接触材料中 IAS 和 NIAS 物质的信息数据库, 最终提高食品接触材料 NIAS 检测技术水平。

关键词: 食品接触材料; 非有意添加物; 检测方法; 化合物鉴定

Analytical methods of non-intentional added substance in food contact material

WEI Shuai, BAO Lei*

(Nestle (China) Food Safety Institute, Beijing 100015, China)

ABSTRACT: The non-intentionally added substance (NIAS) in food contact material is receiving growing concern as an important food safety factor. The identification and determination of NIAS is the prerequisite for the safety assessment and supervision of food contact materials. Currently, the mainstream analysis strategy is using gas chromatography (GC) and high-performance liquid chromatography (HPLC) to separate and quantify the volatile, semi-volatile, and non-volatile NIAS respectively, further identify NIAS by comparing the mass spectrometry (MS) spectral fingerprints and chromatographic retention time with MS libraries. Comparing with European countries, China is relatively late to start its NIAS analysis research, still lack of the experience of identification, and do not have a sufficient database. In order to improve our NIAS identification and determination capability, we should strengthen our basic research on chemical structure analysis, cultivate the talent team in NIAS identification, and establish the database of migration compounds in food contact materials.

KEY WORDS: food contact material; non-intentional added substance; analytical method; compound identification

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFE0110800)

Fund: Supported by the National Key R&D Program (2017YFE0110800)

*通讯作者: 鲍蕾, 研究员, 主要研究方向为食品安全。Email: lei.bao@rd.nestle.com

*Corresponding author: BAO Lei, Professor, Nestle Food Safety Institute of China, No.6, Jiuxianqiao Road, Chaoyang District, Beijing100015, China. E-mail: lei.bao@rd.nestle.com

1 引言

食品接触材料是现代食品工业的重要组成部分,担负着在食品产业链中生产加工、保护食品、方便储运、宣传食品成分功能等重要作用。中国国家标准对食品接触材料的定义为“在正常使用条件下,各种已经或预期可能与食品接触、或其成分可能转移到食品中的材料,包括食品生产、加工、包装、运输、储存、销售和使用过程中用于食品的包装材料、容器、工具和设备,及可能直接或间接接触食品的油墨、粘合剂、润滑油等,不包括洗涤剂、消毒剂和公共输水设施”^[1]。在食品生产加工、运输储藏、贩卖消费过程中,这些材料将不可避免的与食品发生接触,并可能产生化学物质的迁移,造成非食品成分的引入,进而影响食品安全^[2-5]。

近年来,因食品接触材料中有害物质迁移而导致的食品安全风险正逐步受到重视。我国目前正在建立以 GB 4806 和 GB 31604 为代表的食品接触材料产品和检测方法标准体系,并且已经制定了一部分危害物的含量标准、最大迁移限量及相应的检测方法,对食品接触材料的安全风险进行管理控制^[6]。但在实际工作中发现,食品接触材料成分非常复杂,除了生产原料和在制造过程中添加的各种添加剂外,还存在着很多杂质、以及生产过程中形成的反应中间产物或分解产物、反应副产物,这些物质来源复杂,种类未知,含量难以定量,给食品接触材料的安全评估及风险管理带来了巨大挑战^[7]。这些非有意添加进入食品接触材料的物质被定义为非有意添加物(non-intentionally added substance, NIAS)。

欧盟是最早提出 NIAS 概念的地区,欧盟 EC 10/2011 中对 NIAS 的定义为“食品接触材料中的杂质,或生产过程中形成的反应中间产物或分解产物、反应副产物”^[8]。由于 NIAS 的种类和来源复杂,其分类方式存在多种差异。按照来源不同,NIAS 可分为杂质、寡聚物、反应中间体、污染物、副产物/非预期反应产物、降解物等;此外,NIAS 还可以根据其成分的确定和复杂程度,分为成分明确或成分可预测的 NIAS 和成分不明确的 NIAS;最常见的分类是根据挥发性的差异,分为挥发性化合物、半挥发性化合物和不挥发性化合物。

科学、准确的检测方法,是开展 NIAS 食品安全风险评估的前提条件^[2,9]。为了解决 NIAS 的定性和定量检测难题,不同领域的科学家从不同角度展开了研究,开发基于光谱、色谱、色谱质谱联用等技术的检测方法^[10,11]。然而,由于 NIAS 成分及来源复杂,涉及包材种类繁多,目前国际上还没有一套识别和鉴定 NIAS 的标准方法流程。本文将重点综述食品接触材料中 NIAS 检测方法的研究进展,讨论 NIAS 检测的一般流程及原则,最后分析 NIAS 检测技术开发所面临的机遇和挑战,旨在为食品接触材料中

NIAS 分析检测和结构鉴定提供科学借鉴。

2 非有意添加物的检测方法

由于 NIAS 物质理论上包含有机化合物和无机物,一般来说,无机 NIAS 物质,包括重金属元素、无机污染物等,多数可采用常规的原子吸收分光光谱(atomic absorption spectroscopy, AAS)、电感耦合等离子质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)等方法进行鉴定,在此不做重点陈述。本文将重点讨论有机化合物形态的 NIAS 检测方法。

针对不同挥发能力的 NIAS,目前的分析策略也不尽相同。常见的用于 NIAS 分析的方法有气相色谱串联质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)和液相色谱串联质谱(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)。其中 GC 中的火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID),或 HPLC 中的紫外检测器、二极管阵列检测(photo-diode array, PAD)检测器、荧光检测器用于定量,而质谱(MS)信号则用于多用于定性。

2.1 样品前处理

2.1.1 挥发性非有意添加物

挥发性 NIAS 一般采用顶空进样 GC-FID/MS 方法进行分析。其原理是将待测样品置于密闭的进样小瓶中,通过加热升温使挥发性组分从样品基体中挥发出来,在气相和待测样品相之间达到平衡,之后抽取顶部气体注入气相色谱分析,从而实现对样品中的可挥发性物质的测定。

目前,国际上已有较多采用顶空进样 GC-MS 分析食品接触材料中挥发性 NIAS 物质的研究报道。为了分析制造工艺对聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)塑料瓶中的挥发性 NIAS 的影响,Kassouf 等^[12]采用顶空固相微萃取气质联用技术(head space-solid phase micro extraction/GC-MS, HS-SPME/GC-MS)分析了 PET 原料颗粒、瓶坯和成品瓶中的挥发性 NIAS,该研究通过称取 1~3 g 样品,置入容量为 20 mL 的玻璃样品瓶中,加热至 70~80 °C 来加速样品中的 NIAS 物质挥发,利用固相微萃取技术吸附浓缩后,注入 GC-MS 检测,研究结果表明,HS-SPME 技术可以较好的提取样品中的挥发性 NIAS 物质,最终在 PET 原料颗粒和瓶坯中检出了乙二醇、乙苯和二甲苯等多种挥发性 NIAS 物质,证实了 PET 瓶在吹塑的过程中可导致挥发性 NIAS 明显减少。Song 等^[13]采用 HS-SPME/GC-MS 技术,检测回收的和全新的聚苯乙烯(polystyrene, EPS)塑料中的挥发性物质种类及含量,研究称取样品质量低至 0.1 g,同样置于 20 mL 玻璃样品瓶中进行挥发及固相微萃取吸附浓缩,研究结果表明,更小的称样量同样可以保证挥发性 NIAS 物质的提取浓度,该研究在 EPS 样品中共检测出 99 种可挥发性 NIAS,证实了回收

EPS 中的邻二甲苯、苯乙酮、乙苯、 α -乙基苯乙烯、2-苯基丙烯醛、丙基苯、2-苯基-1-丙烯、十一烯酸、苯甲酸乙酯、2-乙基-1-己醇、癸醛、苯甲醛、异丙苯、2,4-二苯基-1-丁烯、十二醛、苯甲醛和壬醛等 17 种 NIAS 物质含量较全新 EPS 更高。顶空进样技术除了可用于塑料中可挥发性 NIAS 的检测外,也在其他材料中有广泛应用。Oliveira 等^[14]采用 HS-SPME/GC-MS 技术测定了辐照处理后复合材料中的 NIAS 成分变化,共鉴定出 29 种化合物,通过与未经辐照处理的样品比较,确定了 1,3-二叔丁基苯、2,6-二叔丁基-1,4-苯醌、4-叔丁基苯酚等 4 种 NIAS 成分为辐照降解产物。这些研究报道中可以发现,采用顶空进样 GC-MS 技术可以实现对塑料及复合材料中挥发性 NIAS 物质的分析,部分材料中可实现对近一百种 NIAS 物质的有效分离和检出。

除了上述的静态顶空前处理方式外,吹扫捕集动态顶空方法(purge and trap, P&T)也被应用于 NIAS 的分析中。该方法原理是采用流动的气体将样品中的挥发成分“吹扫”出来,再使用捕集器将挥发性化合物吸附下来,随后经过热解析过程将样品注入 GC 进行分析。与静态顶空技术相比,P&T 方法具有富集效率更高的特点。Feng 等^[15]采用 P&T 与固相微萃取技术结合的前处理方法,对硅胶奶嘴中的非目标化合物进行提取,经 GC-MS 分析鉴定,结果共分离出了 140 种化合物,其中包括烷烃、硅氧烷、芳烃、醛类、三甲基硅醇、丁基羟基甲苯、N-二丁基甲酰胺、苯并噻唑等多种物质,显示了 P&T 方法具有非常高效的提取效率。Ibarra 等^[16]采用吹扫捕集动态顶空串联 GC-MS(P&T-GC-MS)技术分析了塑料中的 NIAS 组分,共检测出包括烷烃、环烷烃、烯烃、醛、醇、芳香类化合物、环酰胺、酚、邻苯二甲酸酯等类的 38 种化合物。从该研究结果可以看出,除了部分挥发性化合物被检出外,一些半挥发性化合物,如邻苯二甲酸酯类,也可以通过 P&T-GC-MS 方法检出。证明 P&T 前处理方式相对于静态顶空技术拥有更强的化合物富集效率。

2.1.2 半挥发性和不挥发性非有意添加物

半挥发性 NIAS 检测一般采用有机试剂萃取 GC-MS 方法,其原理是利用有机试剂提取包装材料中的半挥发性 NIAS 化合物,通过前处理浓缩及净化后,注入 GC-FID-MS 分析。与半挥发性 NIAS 检测类似,不挥发性 NIAS 也需要采用有机试剂萃取,不同的是萃取所采用的溶剂不同,且检测需要选用 HPLC-MS 方法。

半挥发性化合物的检测研究报道较多,我国已经有利用有机试剂萃取 GC-MS 方法对食品接触材料中半挥发性化合物进行检测的研究报道。杨岳平等^[17]分析了紫外、微波等条件下,抗氧化剂 168 的降解产物。实验采用正己烷为提取剂,提取样品中的半挥发性 NIAS 组分,经 GC-MS 测定,得到 2 种降解产物类的 NIAS 化合物。其中,

第一种降解产物的保留时间 $t=8.506$ min,经标准品确证为 2,4-二叔丁基苯酚;第二种降解产物的保留时间 $t=14.442$ min,质谱特征为 m/z 191.1, m/z 206.2, m/z 237.1,推测其为抗氧化剂 168 脱去一个 2,4-二叔丁基苯酚生成的化合物,定性为(2,4-二-叔丁基苯基)三磷酸酯。

除了采用正己烷作为提取剂外,常用的有机试剂还有甲醇、乙腈、丙酮、正己烷、异辛烷等。赵佳莹等^[18]研究了不同提取剂对橄榄油中多环芳烃的提取效率,结果表明,不同提取剂对多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)的提取效率存在差异,正己烷、环己烷和异丙醇为溶剂时,样品回收率相似,而乙腈作为提取剂时,各样品的回收率普遍较低,证明不同有机试剂的提取效果存在明显的差异。面对不同材质,提取溶剂的效率存在明显差异,Ibarra 等^[16]采用乙腈作为提取溶剂,对塑料中的有意添加物和非有意添加物进行分析,研究表明,乙腈提取过的溶剂中检出了超过 100 种的有机化合物,证明在塑料中的潜在迁移物的研究过程中,乙腈具有非常优秀的提取效率。选择合适的提取溶剂,可以提高 NIAS 的提取效率,使得更多的 NIAS 物质被仪器有效检出。近年来,已经有越来越多的研究采用 2 种或 2 种以上的有机溶剂来提取 NIAS,包括二氯甲烷-环己烷、乙腈-正己烷、正己烷-丙酮、甲醇-正己烷-甲基叔丁基乙醚等^[19]。张艳等^[20]对农药检测前处理的研究表明,不同溶剂对物质的提取效率存在差异,不同极性的 2 种溶剂混合,往往能得到更好的提取效果,丙酮和正己烷混合溶液对绝大多数农药的提取效果均高于单一溶剂丙酮、苯、正己烷。

除试剂选择外,一些辅助提取方法也对增加溶剂的提取效率起到重要作用。Shen 等^[21]分析了均质、超声、振荡等处理方式对塑料产品中邻苯二甲酸酯类塑化剂提取率的影响,结果表明超声辅助提取配合优化的丙酮提取溶剂可以获得更高的样品回收率。在进行分析时同时也应考虑到,针对不同的物质并不应一味的追求高的提取效率。过高提取效率下,一些过多溶出的杂质会给待测物的检测造成负面的影响,导致低浓度的待测物无法在后续的 GC-MS 或 LC-MS 检出。

2.2 样品分离及检测技术

2.2.1 挥发和半挥发性非有意添加物

对于挥发和半挥发性 NIAS,目前通用的技术是利用 GC 柱将化合物分离,采用 FID 检测器分析化合物的含量,利用 MS 对分析化合物离子碎片特征,对分离产物进行定性。

采用 GC-MS 对食品接触材料中的物质进行非靶筛查开展的较早,目前已经积累了较多的研究报道。2005 年,Skjevrak 等^[22]报道了挪威食品安全局采用 P&T-GC-MS 方法对聚烯烃饮料瓶、烧水壶、聚酰胺(polyamide, PA)餐具和复合包材中的可挥发性化合物进行监测,确定了油墨、粘合剂、部分添加剂、溶剂和颜料是非有意添加物的主要前体来

源。伴随着 GC-MS 商业用的质谱图库越来越丰富和完善,采用 GC-MS 开展食品接触材料中 NIAS 物质检测和鉴定的报道越来越多,鉴定出的物质种类也在不断丰富。

随着色谱技术的发展,全二维气相色谱技术的应用也逐步普及。相比于传统的单一气相色谱,全二维气相色谱是把分离原理不同的 2 支气相色谱柱以串联方式连接,经第 1 根柱子分离后的所有馏出物经浓缩聚集后以周期性的脉冲形式释放到第 2 根柱子里进行继续分离,最后进入色谱或质谱检测器分析。这样在单一气相色谱柱中无法完全分开的组分(共馏出物)在第 2 根色谱柱中进一步分离,解决了传统一维气相色谱无法有效分离复杂样品的问题。Biedermann 等^[23]采用 HPLC-GC-MS 分析了检测了包装用纸板中的潜在的可迁移物,结果表明 HPLC-GC 分析图谱中存在较多的无法分开的组分,研究人员采用全二维气相色谱串联飞行时间质谱(two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry, GC×GC-TOF-MS)对 HPLC 的分馏产物进行分析,共检测出超过 250 种超过 0.1 mg/kg 的可迁移物质,证明了再生纸板用作食品接触材料时,可能存在多种 NIAS 物质。目前,二维气相色谱质谱已经在回收纸板、聚烯烃、橡胶、酚醛树脂等食品接触材料中的化合物分析上有了应用,并展现出了良好的效果^[24]。

质谱的发展和改进也对 NIAS 的检测分析带来了促进作用,相对于普通质谱,高分辨质谱可以提供更为精确的质谱 m/z 数,更有利于 NIAS 物质的准确鉴定。目前,应用于食品接触材料检测的高分辨质谱类型主要有飞行时间质谱(time of flight-mass spectrometry, TOF-MS)、四极杆飞行时间质谱(quadrupole electrostatic field orbital well high resolution-mass spectrometry, QTOF-MS)、四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱(quadrupole-orbitrap- mass spectrometry, Q-Orbitrap-MS)等。2015 年, Martinez-Bueno 等^[25]使用 GC-QTOF-MS 测定了添加了新型活性纳米材料的聚丙烯(polypropylene, PP)塑料,得到 m/z 149.0237, m/z 176.0464 和 m/z 177.0543 的高分辨精确质谱图,考虑到 m/z 149 为邻苯二甲酸酯的特征峰,判定该 NIAS 物质为邻苯二甲酸二乙酯。相比于 QTOF、Q-Orbitrap-MS 具有更高的质谱分辨率,2017 年, Martinez-Bueno 等^[26]团队使用 Q-Orbitrap-MS 作为质谱检测器测定了由聚乳酸(poly-lactic acid, PLA)、甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA)和氧化锌纳米粒子(Zinc oxide nanoparticles, ZnO NPs)制成的单层膜中的 NIAS 物质,一共鉴定出了 7 种 NIAS 物质,其中 3 种为通过 GC 分离的半挥发性化合物(三丙二醇二丙烯酸酯、10-环己烯和 α -生育酚醋酸酯),4 种为 LC 分离的不挥发性化合物(N, N-二乙基十二酰胺、N-[(9Z)-9-十八烯-1-基]乙酰胺、1-棕榈酰甘油、硬脂酸甘油酯),证明 Q-Orbitrap-MS 在不同挥发能力 NIAS 物质的检测上具有很好的应用潜力

2.2.2 不挥发性非有意添加物

鉴于不挥发性 NIAS 的特性,一般选用 HPLC-MS 方法进行检测。虽然 LC 外接的检测器类型较 GC 更为丰富,包括紫外检测器、PAD 检测器、荧光检测器,但这些检测器的信号都很难用于 NIAS 的分析上来。虽然 LC-MS 在检测 NIAS 过程中存在诸多的弊端,但目前为止,检测除了少部分物质可以在 GC-MS 上检测外,多数非挥发性的 NIAS 似乎只能采用 LC-MS 技术来完成分析。Gallart-Ayala^[27]等综述了利用 LC-MS 技术分析食品包材中污染物的研究进展,分析了 LC-MS 技术在双酚 A、缩水甘油醚、油墨中的光引发剂,全氟化合物和邻苯二甲酸酯类化合物分析上的应用。总体看来,随着技术的发展,一些新的技术引入 LC-MS 体系将会有效提高检测的效率和精度,例如增加超高效液相色谱(ultra high performance liquid chromatography, UHPLC)在线分离,或选用三重四极杆串联质谱(triple quadrupole tandem mass spectrometry, QQQ-MS)甚至高分辨质谱(high resolution mass spectrometry, HRMS)。Vera 等^[28]采用 UPLC-MS/TOF 技术测定了 26 种聚丙烯塑料薄膜中的不挥发性 NIAS 物质,共鉴定出 74 种化合物,16 种化合物来源于材料中的 NIAS 物质,包括抗氧化剂、增塑剂、润滑剂等添加剂成分,57 种物质被认定为 NIAS,其中一部分来源于食品接触材料添加剂的降解产物,如 irganox 1010 和 1076 的降解产物,还有部分添加剂和前体材料引入的杂质,如 N, N-双(2-羟乙基)乙二胺,还有或一些物质来源并不清晰,如羟基神经酰胺等。

2.3 非有意添加物化合物的定量

拥有高纯度的标准品是物质定量的重要条件。由于绝大多数 NIAS 化合物没有商业化的标准品,目前的远红外气相质谱(gas chromatography-far infrared detector/mass spectrometry, GC-FID/MS)和远红外高效液相色谱质谱(high performance liquid chromatography-far infrared detector/mass spectrometry, HPLC-FID/MS)检测方法只能做到半定量,而标准品的选择是影响半定量结果准确性的重要因素。在 GC 半定量标准品的选择上,德国弗劳恩霍夫过程工程与包装研究所的 Gruner 等^[29]做了研究探索,对食品接触材料中 55 种半挥发性迁移物的含量进行分析,结果表明采用丁基羟基茴香醚(butyl hydroxyanisole, BHA)作为标准品,可对大多数目标物进行可靠的定量。考虑到 BHA 具有多数食品接触材料中 NIAS 物质的结构存在类似点,如存在类似苯环的环状结构,且很少在食品接触材料中检出,其出峰时间临近范围内干扰较少,所以推荐 BHA 作为半定量标准品。除 BHA 外,一些实验室也采用其他的标准物质进行 NIAS 半定量研究,包括二氟联苯(difluorobiphenyl)^[30]、4, 4'-二溴代二苯(4, 4'-dibromobiphenyl)^[31]、1, 4, 7-三氧杂环十三烷-8, 13-二酮(1, 4, 7-trioxacyclotridecane-8, 13-dione)、2, 4, 7, 9-四甲基-5-

癸炔-4, 7-二醇(2, 4, 7, 9-tetramethyl-5-decyne-4, 7-diol)等^[32]。但这些物质的有效性和通用性还有待于多实验室的共同验证。对于液相色谱的半定量研究, 由于液相色谱的检测器对不同物质的响应值不同, 即当相同质量的不同物质通过检测器时, 产生的峰面积(或峰高)不一定相等, 所以目前还没有通用的标准品可用于物质的液相色谱半定量分析。

不挥发性 NIAS 的定量只能在对物质结构鉴定的基础上, 采用与待测 NIAS 一致的标准品来进行定量分析。Brenz 等^[33]选用了包括偏苯三甲酸(trimellitic acid)、1, 2-丙二醇(1, 2-propanediol)在内的 25 种多元醇和多元羧酸作为定量标准品, 采用液相色谱-二极管阵列-串联质谱检测法(liquid chromatography-diode-array detector-mass spectrometry, LC-DAD-MS)对聚酯类食品接触材料中的聚酯化合物前体含量进行分析, 结果证明借助于丰富的标准品, DAD 检测器可以较为准确的检测出食品接触材料中聚酯化合物前体的含量, 其中芳香酸的回收率可达到 92%~105%, 脂肪酸回收率可达到 96%~106%, 多元醇回收率为 87%~114%, 除少量痕量物质外, 主要的待测物质的变异系数在 0.1%~3.2%之间。对于一些有标准物质的 NIAS 物质, 也可以采用质谱的内标定量方法。Llorca 等^[34]采用全氟正辛酸(perfluoro-n-[1, 2, 3, 4-¹³C₄]octanoic acid, MPFOA)、全氟辛烷磺酸(perfluoro-[1, 2, 3, 4-¹³C₄]octanesulfonic acid, MPFOS)、全氟癸酸(surrogate perfluoro-n-[1, 2-¹³C₂]decanoic acid, MPFDA)等 3 种 C₁₃ 标记的全氟化合物作为内标, 对婴幼儿配方粉等婴幼儿预包装食品中的全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)、全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)、全氟-7-甲基辛酸(perfluoro-7-methyl octanoic acid, ipPFNA)、全氟壬酸(perfluorononic acid, PFNA)、全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, PFDA)、全氟癸烷磺酸(perfluorodecanesulfonic acid, PFDS)等 6 种全氟化合物进行定量分析, 除婴幼儿配方粉中的 PFDS 外(回收率约为 50%), 其余检测指标的回收率均在 80%~110%范围内。

2.4 非有意添加物化合物的定性

相对于采用 FID 检测器定量, NIAS 的质谱信号定性难度更大。目前多数研究均通过质谱信号图谱与标准物质图谱数据库比对, 并结合 GC 或 LC 的保留时间, 完成 NIAS 物质的比对鉴定。较通用的有质谱数据库有 NIST 和 Wiley, 同时部分机构也依据自身的积累, 建立了针对性更强的食品接触材料潜在迁移物数据库。

目前已有部分利用气相色谱的出峰时间和质谱图谱对挥发性和半挥发性 NIAS 物质进行定性的研究报道。Félix 等^[35]采用顶空固相微萃取气质联用(head space-solid phase micro extraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)技术分析了聚氨酯

(polyurethane, PU)粘合剂和塑料薄膜中的 NIAS, 共检测出 63 种挥发性和半挥发性迁移物, 其中 2 种定性为 NIAS, 研究人员通过分析比对 ChemSpider 和 SciFinder 数据库, 确认这 2 种 NIAS 分别为 1, 6-二氧酰基十二烷-7, 12-二酮和 1, 4, 7-三氧环十三烷-8, 13-二酮, 判定 2 种物质是来源于复合塑料薄膜中 PU 粘合剂。同时研究中也发现了 3 种物质无法精确定性, 其中 2 种的质谱离子碎片特征峰为 m/z 58 和 72, 初步判断为含氮化合物, 另外一种的质谱碎片特征峰为 m/z 111、55、129 和 83。通过 ChemSpider 或 SciFinder 手动鉴定物质非常耗时, 同时也需要更多的化学背景知识来确定搜索的关键参数。更多的研究人员会选用 NIST/EPA/NIH 质谱库或 Wiley Registry 数据库。Ibarra 等^[36]在研究食品接触材料中的 IAS 和 NIAS 物质及其向食品中的迁移特性的过程中, 将 Xcalibur 上采集到的提取和迁移实验质谱信号数据导入包含 NIST/EPA/NIH 11 Mass spectral (2.0 版)和 Wiley Registry™(第 8 版)的数据库进行分析, 根据化合物的出峰时间和特定的质谱谱图特征, 共鉴定出了 17 种化合物, 其中有 3 种化合物被认定为 NIAS 物质, 第 1 种是 2, 4-二叔丁基酚(2, 4-ditert-butylphenol), 为塑料制品中常用 2 种抗氧化剂 Irgafos 168 和 Irganox1010 的降解产物; 第 2 种是 2, 6-二叔丁基-1, 4-苯醌(2, 6-di-tert-butyl-1, 4-benzoquinone), 为抗氧化剂 Irganox 1010 的副产物; 最后一种是叔丁基-1-杂螺(4, 5)-癸二烯-二酮(tert-butyl-1-oxaspiro (4, 5)deca-6-9-diene-2, 8-dione), 为抗氧化剂 Irganox 1010, Irgafos168 和 Irganox PS 802 的降解产物。

由于缺乏商业化的 LC-MS 质谱数据库, 对未知不挥发性 NIAS 鉴定的研究报道较少, 多数采用 LC-MS 对食品接触材料中化合物分析的研究均是建立在已知的标准品的。但仍有部分研究者报道了采用对非挥发性化合物进行鉴定的方法。Aznar 等^[37]采用 UPLC-Q-TOF-MS 分析了新型活性材料中不挥发性 NIAS 物质。与气相色谱不同, 液相色谱首先需要比对空白提取溶液和样品溶液色谱图, 通过差异分析来确定样品峰, 再通过样品峰的质谱特征分析, 比对 ChemSpider 和 SciFinder 中化合物数据库, 最终分析确定物质种类。在该研究结论中也强调, 由于缺少商业化的质谱数据库, 未知物的鉴定难度增大, 需要更多的化学知识背景, 材料原料信息及更多的分析时间。

除了采用质谱图谱解析方法为 NIAS 物质定性外, Nerin 等^[38]的综述中提及了可以采用核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)的方法解析化合物的分子结构, 举例说明了 NMR 可对碳酸饮料中及药物中的危害物进行结构鉴定, 但目前为止仍没有采用 NMR 对食品接触材料中 NIAS 物质结构鉴定的报道。NMR 在进行化合物鉴定时需要足够样品数量的高浓度纯品, 而 NIAS 物质往往含量比较低, 纯品提取非常困难, 一般情况下无法满足 NMR 鉴定所需的条件。以上研究结果可以看出, 鉴定结构复杂

的 NIAS 物质, 需要数据量丰富的数据库支持, 也需要食品接触材料上游供应商提供的材料合成前体及添加剂信息, 更需要分析人员具有较为深厚的化学结构基础。

2.5 非有意添加物的其他检测方法

除了结构相对复杂的有机类 NIAS 物质, 无机类 NIAS 物质的检测相对简单, 基本沿用无机物检测的常用方法, 如元素类 NIAS 物质, 通常采用电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)进行检测。Martinez-Bueno 等^[25]采用 LC-QTOF-MS, GC-QTOF-MS 和 ICP-MS 结合, 鉴定了新型抗菌食品接触材料中的 NIAS 物质和金属氧化物的迁移规律, 证实了酸性食品模拟材料中有较多的含 Zn 化合物迁出, 对新型抗菌食品材料在酸性食品包装上的应用提出了安全警示。

随着光谱方法的发展, 其对化合物的检测的潜力得到了极大开发。Kassouf 等^[39]以含有 4 种不同增塑剂成分的聚乳酸(polylactic acid, PLA)为模型塑料配方, 在从衰减全反射(attenuated total reflection, ATR)中红外(mid infrared, MIR)光谱指纹中提取定性和定量信息的基础上, 采用独立成分分析(independent component analysis, ICA)技术, 建立了利用光谱技术鉴定 PLA 中塑化剂的分析方法, 为靶向分析塑料制品中的已知 NIAS 物质奠定了基础。

3 非有意添加物的迁移测试

迁移测试是通过让食品接触材料浸于食品模拟物中来模拟食品接触条件, 通过测定食品模拟物中的迁移量, 得到从食品接触材料向食品中迁移的物质种类和迁移量规律。欧盟法规规定了 5 种模拟物, 它们分别为食品模拟物 A, 水或 10%乙醇; 模拟物 B, 3%醋酸; 模拟物 C, 20%乙醇; 模拟物 D1, 50%乙醇; 模拟物 D2, 橄榄油或其他允许使用的油、95%乙醇; 模拟物 E, 聚 2, 6-二苯基苯醚, 具体使用范围见表 1^[8]。

与欧盟食品模拟物的规定相比, 目前中国国家标准

中所规定的食品模拟物存在几点不同: 一是脂类食品模拟物, 欧盟选取植物油的同时, 为了方便实验室测试, 也推荐采用 95%的乙醇替代; 二是酸性模拟物乙酸的浓度, 中国标准规定为 4%, 而欧盟法规规定为 3%; 三是缺少干性食品模拟物。使用范围见表 2, 具体包括亲水性食品模拟物(10%乙醇或水、4%乙酸); 含酒精食品模拟物(20%乙醇、50%乙醇、实际浓度或 95%乙醇); 油脂及表面含油脂食品模拟物(植物油)^[40]。

针对干性食品模拟物, 英国标准局 2004 年发布的 EN14338:2003 推荐使用聚苯醚(polyphenylene oxide, MPPPO), 常见的商业名称为 Tenax, 作为纸和纸板中迁移测试的模拟物^[41]。随后, 欧盟法规 EC 10/2011 将固体模拟物细化定为聚 2, 6-二苯基苯醚, 粒径 60~80 目筛, 孔径 200 nm。Houwe 等^[42]研究报道表明, Tenax 已广泛用于包括糖、面粉、蛋糕、奶粉、大米、盐、谷物、肉类、巧克力、水果蔬菜等多种食品材料的迁移模拟实验中, 目前还没有发现 Tenax 在模拟这些固体食物的过程中存在低估迁移水平的情况。近年来, 我国专家也逐步开始对 Tenax 作为固体食品模拟物的性能进行研究, 正在建立多项采用 Tenax 作为干性食品模拟物的迁移实验方法, 并建议国家标准尽快完善固体品模拟物的相关法规及标准^[43,44]。

Onghena 等^[43]比较了奶瓶采用欧盟标准迁移实验规范进行食品模拟物进行迁移测试实验, 和模拟真实使用条件, 包括微波处理, 洗碗机, 蒸汽消毒等处理后结果的差异。研究结果表明, 采用欧盟法规规定的使用 50%乙醇-水模拟物(模拟脂类食品, 牛奶)70 °C提取 2 小时可以检出 2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇二异丁酸酯(2, 2, 4-trimethyl-1, 3-pentanediol-diisobutyrate, TXIB), 氮杂环十三烷-2-酮等多种物质迁出, 但迁出量在欧盟法规限量范围内。而微波处理、洗碗机、蒸汽消毒等处理的迁移结果相比标准迁移实验并没有新物质产生, 且含量并不比标准迁移实验有明显升高, 证明了欧盟法规所规定的迁移实验可以很好的模拟和替代真实使用情况。

表 1 欧盟法规规定的食品模拟物
Table 1 Food simulants in EU regulation

食品类别	食品模拟物
所有食品类别	模拟物 A, 蒸馏水或同等品质的水或 10%乙醇; 模拟物 B, 3%乙酸; 模拟物 D2, 植物油、95%乙醇。
除酸性食品之外的所有其他食品类别	模拟物 A, 蒸馏水或同等品质的水或 10%乙醇; 模拟物 D2, 植物油、95%乙醇。
水性、含酒精食品及乳制品	模拟物 D1, 50%乙醇。
水性、酸性、含酒精食品及乳制品	模拟物 D1, 50%乙醇; 模拟物 B, 3%乙酸。
水性食品和含酒精食品(乙醇含量≤20%)	模拟物 C, 20%乙醇。
水性食品、酸性食品和含酒精食品(乙醇含量≤20%)	模拟物 C, 20%乙醇; 模拟物 B, 3%乙酸。
干性食品	模拟物 E, 聚 2, 6-二苯基苯醚, 60~80 目筛, 200 nm。

表 2 中国国家标准规定的食品模拟物
Table 2 Food simulants in China national standard

食品类别	食品模拟物
所有食品类别	水性食品模拟物: 10 乙醇或水、4%乙酸; 含酒精食品模拟物: 20%乙醇、50%乙醇、实际浓度或 95%乙醇; 油脂及表面含油脂食品模拟物: 植物油。
除酸性食品之外的所有其他食品类别	含酒精食品模拟物: 20%乙醇、50%乙醇, 实际浓度或 95%乙醇; 植物油。
非酸性食品、含酒精饮料、部分乳及乳制品	50%乙醇、实际浓度或 95%乙醇
非酸性食品、酸性食品、含酒精饮料、部分乳及乳制品	4%乙酸、50%乙醇、实际浓度或 95%乙醇
非酸性食品、含酒精饮料(乙醇含量≤20%)	20%乙醇
非酸性食品、酸性食品、含酒精饮料(乙醇含量≤20%)	4%乙酸 20%乙醇

寇海娟等^[44]对我国和欧洲食品接触材料迁移实验方法进行了比较分析, 研究认为与欧美国家相比, 我国的标准还存在一定差距, 建议在迁移实验方面, 应借鉴国外先进的研究成果, 细化食品分类, 开发新的模拟物, 进行适用性研究。随着技术的发展, 近年来中国在迁移实验条件及方法选择上的研究逐步深入, 为了评估我国食品接触材料中危害物的迁移特征, 王成云等^[45]采用欧盟标准规定的 3%乙酸、10%、20%、50%的乙醇, 并采用调整后的油脂类模拟物异辛烷对 1847 个市售塑料类的食品接触材料可迁出物质进行分析, 检测结果表明 13 个样品中的二丁基羟甲苯(butylated hydroxytoluene, BHT)特定迁移限量超出限值, 5 个样品中的二苯甲酮(benzophenone, BP)特定迁移限量超过限值, 为食品接触材料的科学监管提出了建议。

4 展 望

食品接触材料中的 NIAS 物质并非新兴产物, 它伴随着食品接触材料出现而产生, 也伴随着食品工业的发展一直存在于食品消费领域。随着消费者对于食品安全的关注, 仪器分析水平的不断提高, NIAS 逐步被食品安全科研人员、政府管理机构和消费者所认知, 特别是新型食品接触材料的不断涌现, NIAS 的安全风险逐步得到重视。目前, GC-MS、LC-MS^[46]特别是 GC-HRMS、LC-HRMS 技术的应用, 为 NIAS 的分析提供了有效的工具, 借助 NIST/EPA/NIH、Wiley Registry 等物质鉴定数据库, 可对食品接触材料中高关注度的 NIAS 进行结构鉴定及含量分析。对目前的研究文献来源进行分析, 可以看出多数 NIAS 的研究来自欧洲实验室, 与欧盟相比, 我国在 NIAS 分析检测领域起步较晚, 在鉴定领域的经验还需要进一步提高。下一步应利用现有检测设备基础优势, 补强化学结构分析的基础研究, 培养食品接触材料中 NIAS 鉴定人才团队, 开展食品接触材料中 NIAS 物质的风险调研, 构建食品接触材料中 NIAS 物质的信息数据库, 最终形成我国食

品接触材料中 NIAS 鉴定及安全评估的体系, 保障食品接触材料质量安全。

参考文献

- [1] GB 4806.1-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品通用安全要求[S].
GB 4806.1-2016 National food safety standard-General safety requirements for food contact materials and products [S].
- [2] 钟怀宁, 陈俊骥, 冯婕莉, 等. 食品接触材料中非有意添加物的安全评估[J]. 中国食品卫生杂志, 2017, 29(2): 238-243.
Zhong HN, Chen JQ, Feng JL, *et al.* Safety assessment of non-intentionally added substance migrated from food contact material [J]. Chin J Food Hyg, 2017, 29(2): 238-243.
- [3] 董占华, 卢立新, 刘志刚. 陶瓷食品包装材料中铅、镉向真实食品的迁移研究[J]. 食品工业科技, 2013, 40(9): 258-262.
Dong ZH, Lu LX, Liu ZG Migration of lead and cadmium from ceramic food packaging materials into foods [J]. Sci Technol Food Ind, 2013, 40(9): 258-262.
- [4] 戴岳, 段敏, 李强, 等. 基于 RASFF 通报分析我国食品接触用金属材料及制品安全[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(12): 4865-4869.
Da Y, Duan M, Li Q, *et al.* Analysis on the safety of metallic food contact materials and products in china based on RASFF [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(12): 4865-4869.
- [5] Nowacka M, Rybak K, Wiktor A, *et al.* The quality and safety of food contact materials-paper and cardboard coated with paraffin emulsion [J]. Food Control, 2018, 93: 183-190.
- [6] 朱蕾. 我国食品接触材料标准新体系构建[J]. 中国食品卫生杂志, 2017, 29(4): 385-392.
Zhu L. Establishment of new standard system of food contact materials in China [J]. Chin J Food Hyg, 2017, 29(4): 385-392.
- [7] 隋海霞, 刘兆平. 我国食品接触材料安全性评估体系构建[J]. 中国食品卫生杂志, 2018, 30(6): 551-557.
Sui HX, Liu ZP. Establishment of safety assessment system for food contact materials in China [J]. Chin J Food Hyg, 2018, 30(6): 551-557.
- [8] Regulation 10/ 2011 of 4 January 2011 on plastics materials and articles intended to come into contact with food [EB/OL]. [2019-9-30]. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/cs_fcm_plastic-guida

- nce_201110_reg_en.pdf.
- [9] 王芳, 刘曙, 沈康俊, 等. 食品接触材料及制品非有意添加物风险评估与监管[J]. 中国塑料, 2019, 33(4): 89–95.
Wang F, Liu S, Shen KJ, *et al.* Risk assessment and supervision of non-intentionally added substance in food contact materials and articles [J]. Chin Plastics, 2019, 33(4): 89–95.
- [10] Felix JS, Isella F, Bosetti O. *et al.* Analytical tools for identification of non-intentionally added substances (NIAS) coming from polyurethane adhesives in multilayer packaging materials and their migration into food stimulants [J]. Anal Bioanal Chem, 2012, 403(10): 2869–2882.
- [11] Peters RJB, Groeneveld I, Sanchez PL, *et al.* Review of analytical approaches for the identification of non-intentionally added substances in paper and board food contact materials [J]. Trend Food Sci Technol, 2019, (85): 44–54.
- [12] Kassouf A, Maalouly J, Chebib H, *et al.* Chemometric tools to highlight non-intentionally added substances (NIAS) in polyethylene terephthalate (PET) [J]. Talanta, 2013, 115: 928–937.
- [13] Song XC, Wrona M, Nerin C, *et al.* Volatile non-intentionally added substances (NIAS) identified in recycled expanded polystyrene containers and their migration into food simulants [J]. Food Packag Shelf, 2019, 20: 1–11.
- [14] Oliveira CP, Rodriguez-Lafuente A, Fátima FSN, *et al.* Multiple headspace-solid-phase microextraction as a powerful tool for the quantitative determination of volatile radiolysis products in a multilayer food packaging material sterilized with γ -radiation [J]. J Chromatogr A, 2012, 1244: 61–68.
- [15] Di F, Yang H, Qi D, *et al.* Extraction, confirmation, and screening of non-target compounds in silicone rubber teats by purge-and-trap and SPME combined with GC-MS [J]. Polym Test, 2016, 56: 91–98.
- [16] Ibarra VG, Quirós ARB, Losada PP, *et al.* Non-target analysis of intentionally and non-intentionally added substances from plastic packaging materials and their migration into food simulants [J]. Food Packag Shelf, 2019, 21: 325.
- [17] 杨岳平, 胡长鹰, 钟怀宁, 等. 抗氧剂 168 的降解及其降解产物的测定 [J]. 现代食品科技, 2016, 32(6): 304–309.
Yang YP, Hu CY, Zhong HN, *et al.* Degradation of Irgafos 168 and determination of its degradation products [J]. Mod Food Sci Technol, 2016, 32(6): 304–309.
- [18] 赵佳莹, 李晓敏, 卢晓华, 等. 高效液相色谱-荧光检测法测定橄榄油中 4 种多环芳烃 [J]. 色谱, 2017, 35(7): 748–754.
Zhao JY, Li XM, Lu XH, *et al.* Determination of four polycyclic aromatic hydrocarbons in olive oil by high performance liquid chromatography-fluorescent detection [J]. Chin J Chromatogr, 2017, 35(7): 748–754.
- [19] Gallart-Ayala H, Núñez O, Lucci P. Recent advances in LC-MS analysis of food-packaging contaminants [J]. Trac-Trend Anal Chem, 2013, 42: 99–124.
- [20] 张艳. 农药残留分析中不同提取溶剂的评价 [J]. 甘肃农业科技, 2006, (9): 28–29.
Zhang Y. Evaluation different extraction solvent in analysis of pesticide residues [J]. Gansu Agric Sci Technol, 2006, (9): 28–29.
- [21] Shen HY. Simultaneous screening and determination eight phthalates in plastic products for food use by sonication-assisted extraction/GC-MS methods [J]. Talanta, 2005, 66(3): 734–739.
- [22] Skjevrak I, Brede C, Steffensen IL, *et al.* Non-targeted multi-component analytical surveillance of plastic food contact materials: identification of substances not included in EU positive lists and their risk assessment [J]. Food Addit Contam, 2005, 22(10): 1012–1022.
- [23] Biedermann M, Grob K. Assurance of safety of recycled paperboard for food packaging through comprehensive analysis of potential migrants is unrealistic [J]. J Chromatogr A, 2013, 1293: 107–119.
- [24] Biedermann M, Grob K. Advantages of comprehensive two-dimensional gas chromatography for comprehensive analysis of potential migrants from food contact materials [J]. Anal Chim Acta, 2019, 1057: 11–17.
- [25] Martínez-Bueno MJ, Cimmino S, Silvestre C, *et al.* Characterization of non-intentionally added substances (NIAS) and zinc oxide nanoparticle release from evaluation of new antimicrobial food contact materials by both LC-QTOF-MS, GC-QTOF-MS and ICP-MS [J]. Anal Method, 2016, 39(8): 7209–7216.
- [26] Martínez-Bueno MJ, Hernando MD, Uclés S, *et al.* Identification of non-intentionally added substances in food packaging nano films by gas and liquid chromatography coupled to orbitrap mass spectrometry [J]. Talanta, 2017, 172: 68–77.
- [27] Gallart-Ayala H, Núñez O, Lucci P. Recent advances in LC-MS analysis of food-packaging contaminants [J]. Trend Anal Chem, 2013, 42(1): 99–124.
- [28] Vera P, Canellas E, Nerin C. Identification of non-volatile migrant compounds and NIAS in polypropylene films used as food packaging characterized by UPLC-MSQTOF [J]. Talanta, 2018, 188(10): 750–762.
- [29] Gruner A, Chan SY, Störmer A, *et al.* Semi-quantitative determination of potential migrants in food packaging materials-Part 2: Semi-volatile compounds [C]. Prague: Poster at ILSI 4th international symposium on food packaging-scientific developments supporting safety and quality, 2008.
- [30] Koster S, Bani E, Marie H, *et al.* Guidance on best practices on the risk assessment of non-intentionally added substances (NIAS) in food contact materials and articles [M]. Belgium: International Life Sciences Institute, 2015.
- [31] Murat P, Ferret PJ, Coslédan S, *et al.* Assessment of targeted non-intentionally added substances in cosmetics in contact with plastic packaging, analytical and toxicological aspects [J]. Food Chem Toxicol, 2019, 128: 106–118.
- [32] Canellas E, Vera P, Nerin C, *et al.* UPLC-ESI-Q-TOF-MSE and GC-MS identification and quantification of non-intentionally added substances coming from biodegradable food packaging [J]. Anal Bioanal Chem, 2015, 407(22): 6781–6790.
- [33] Brenz F, Linke S, Simat T, *et al.* Qualitative and quantitative analysis of monomers in polyesters for food contact materials [J]. Food Addit Contam, 2017, 34(2): 307–319.
- [34] Llorca M, Farré M, Picó Y, *et al.* Infant exposure of perfluorinated compounds: levels in breast milk and commercial baby food [J]. Environ Int, 2010, 36(6): 584–592.
- [35] Félix JS, Isella F, Bosetti O, *et al.* Analytical tools for identification of non-intentionally added substances (NIAS) coming from polyurethane adhesives in multilayer packaging materials and their migration into food stimulants [J]. Anal Bioanal Chem, 2012, 403(10): 2869–2882.
- [36] Ibarra VG, Quirós ARB, Losada PP, *et al.* Identification of intentionally

- and non-intentionally added substances in plastic packaging materials and their migration into food products [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2018, 410: 3789–3803.
- [37] Aznar M, Rodriguez-Lafuente A, Alfaro P, *et al.* UPLC-Q-TOF-MS analysis of non-volatile migrants from new active packaging materials [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2012, 404: 1945–1957.
- [38] Nerin C, Alfaro P, Aznar M, *et al.* The challenge of identifying non-intentionally added substances from food packaging materials [J]. *Anal Chim Acta*, 2013, 775: 14–24.
- [39] Kassouf A, Ruellan A, Bouveresse DJR, *et al.* Attenuated total reflectance-mid infrared spectroscopy (ATR-MIR) coupled with independent components analysis (ICA): A fast method to determine plasticizers in polylactide (PLA) [J]. *Talanta*, 2016, 147: 569–580.
- [40] GB 31604.1-2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移实验通则[S].
GB 31604.1-2015 National food safety standard-General principles of migration experiment for food contact materials and products [S].
- [41] BS EN 14338: 2003 Paper and board intended to come into contact with foodstuffs- conditions for determination of migration from paper and board using modified polyphenylene oxide (MPPO) as a simulant [S].
- [42] Houwe KVD, Van LJ, Lynen F, *et al.* The use of Tenax® as a simulant for the migration of contaminants in dry foodstuffs: A review [J]. *Packag Technol Sci*, 2018, 31: 781–790.
- [43] Onghena M, Hoeck EV, Negreira N, *et al.* Evaluation of the migration of chemicals from baby bottles under standardized and duration testing conditions [J]. *Food Addit Contam*, 2016, 33, (4): 893–904.
- [44] 寇海娟, 商贵芹, 邵晨杰. 我国和欧盟食品接触材料迁移实验方法的分析比较[J]. *包装工程*, 2012, 33(3): 35–38.
Kou HJ, Shang GQ, Shao CJ. Analysis and comparison of migration test method of food contact material in our country and European Union [J]. *Packag Eng*, 2012, 33 (3): 35–38.
- [45] 王成云, 李成发, 林君峰, 等. 超高效液相色谱/静电场轨道阱高分辨质谱法同时测定塑料食品接触材料中光稳定剂和抗氧化剂的特定迁移量[J]. *色谱*, 2017, 35(5): 509–519.
Wang CY, Li CF, Lin JF, *et al.* Simultaneous determination of the specific migration amounts of light stabilizer and antioxidants in plastic materials in contact with foodstuffs by ultra-high-performance liquid chromatography/orbitrap high resolution mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2017, 35(5): 509–519.
- [46] 魏晓晓, 高峡, 刘伟丽. GC-MS 和 LC-MS 技术用于食品接触高分子中非有意添加物的检测研究[J]. *分析仪器*, 2019, (3): 51–55.
Wei XX, Gao X, Liu WL. Determination of non-intentionally added substances in food contact polymer materials by GC-MS and LC-MS [J]. *Anal Instrum*, 2019, (3): 51–55.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介

魏 帅, 博士, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: Shuai.wei@rd.nestle.com

鲍 蕾, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: lei.bao@rd.nestle.com