

# 食品接触纸质包装材料中有害物质的迁移及潜在危害的研究进展

李金凤, 邵晨杰\*

(常州进出口工业及消费品安全检测中心, 国家食品接触材料检测重点实验室, 常州 213000)

**摘要:** 食品接触用纸是指在正常或可预见的使用条件下, 预期与食品接触的各种纸及制品, 包括涂蜡纸、纸浆模塑制品及食品加工烹饪用纸等。由于在加工处理过程中需要加入各种添加剂, 其本身所含的助剂、单体、低聚体、降解物等化学残留物就可能通过吸收、溶解、扩散等途径迁移到食品中, 污染食品, 造成一定的食品安全隐患。本文通过对比国内外相关法规与标准对纸质食品接触材料检测项目、限量指标和检测标准等方面的规定, 对食品接触纸质包装材料中有害物质的迁移及其潜在危害进行总结, 并对食品接触纸质包装材料中有害物质全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonates, PFOS)、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)、荧光增白剂、特定芳香胺(specific aromatic amines, PAAs)、甲醛、五氯苯酚、丙烯酰胺、重金属、光引发剂的迁移及其潜在危害进行综述。

**关键词:** 食品接触纸质包装材料; 有害物质; 迁移

## Research progress on migration and potential harm of hazardous substances in food contact paper packaging materials

LI Jin-Feng, SHAO Chen-Jie\*

(State Key Testing Laboratory of Food Contact Materials, Changzhou Safety Testing Center for Entry-Exit Industrial and Consumable Products, Changzhou 213000, China)

**ABSTRACT:** Food contact paper refers to all kinds of paper and products expected to come into contact with food under normal or foreseeable conditions of use, including waxed paper, molded pulp products and food processing cooking paper. Due to the need to add a variety of additives in the processing process, the chemical residues contained in the additives, monomers, oligomers, degradants and other chemical residues may migrate to the food through absorption, dissolution, diffusion and other ways, polluting the food, causing certain food safety hazards. By comparing the relevant regulations and standards at home and abroad on the detection items, limit indexes and testing standards of paper food contact materials, this paper summarized the migration and potential hazards of harmful substances in food contact paper packaging materials, reviewed the migration and potential harm of perfluorooctane sulfonates(PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA), fluorescent whitening agent, specific aromatic amines (PAAs), formaldehyde, pentachlorophenol, acrylamide, heavy metal and photoinitiator in food exposed to paper packaging materials.

**KEY WORDS:** food-contact paper based packaging materials; harmful substances; migration

\*通讯作者: 邵晨杰, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料检验检测及标准法规。E-mail: Shaochj@dptc.org

\*Corresponding author: SHAO Chen-Jie, Engineer, Changzhou Safety Testing Center for Entry-Exit Industrial and Consumable Products, Building 29, No.47 Qingyang North Road, Tianning District, Changzhou, China. E-mail: Shaochj@dptc.org

## 1 引言

食品是人类生存的基础,食品安全问题已经成为全球关注的焦点,而食品包装与食品安全密切相关。食品包装必须保证被包装食品的卫生安全,而纸质包装材料因原料来源广、生产成本低、保护性能优良、易于回收处理等良好的物理性能优点在食品工业中应用的越来越广泛。据有关调查显示,纸类包装占总包装材料近40%<sup>[1,2]</sup>,造纸生产通常会包含制浆、打浆、调料,抄纸几个环节。在这些过程中会添加一些化学药品,如蒸煮剂、漂白剂、防腐剂、消泡剂、施胶剂、防水剂、增强剂,助滤剂、杀菌剂等<sup>[3]</sup>,上述化学物质很有可能会残留在成品纸张中。如果使用二次纤维造纸,原料中会有大量的油墨残余,包括荧光增白剂、特定芳香胺(specific aromatic amines, PAAs)、甲醛、五氯苯酚、丙烯酰胺、重金属、光引发剂等,都会对人体健康造成一些危害。

为了排除食品接触纸质包装材料中有害物质迁移所引发的威胁消费者健康的可能性,各国食品接触用纸的相关标准陆续发布<sup>[4-8]</sup>。由早期的研究材料残留化学物质的毒性到后来的迁移试验模型的建立,标准也一直在更新中,如现行有效的GB 4806.8-2016《食品安全国家标准食品接触用纸和纸板材料及制品》<sup>[9]</sup>替代了原有的GB 11680-1989《食品包装用原纸卫生标准》<sup>[10]</sup>和GB 19305-2003《植物纤维类食品容器卫生标准》<sup>[11]</sup>等,该标准从原料要求、感官要求、理化指标要求、微生物限量、添加剂要求、标签标识要求等方面对食品接触用纸和纸板的安全进行管控<sup>[12]</sup>。

本文通过对比国内外相关法规与标准对纸质食品接触材料检测项目、限量指标和检测标准等方面的规定,综述了食品接触纸质包装材料中有害物质的迁移及其潜在危害,并对食品接触纸质包装材料中有害物质的迁移及其潜在危害进行总结,为相关研究提供一定的参考。

## 2 国内外食品接触纸质包装材料的法令法规

### 2.1 国内法规要求

我国国标GB 4806.8-2016《食品安全国家标准食品接触用纸和纸板材料及制品》<sup>[9]</sup>中,对重金属铅、砷有限量要求:铅 $\leq 3.0$  mg/kg,砷 $\leq 1.0$  mg/kg;对甲醛有限量要求:甲醛 $\leq 1.0$  mg/dm<sup>2</sup>;对荧光性物质的检测要求为阴性。

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》<sup>[13]</sup>的附录C中,针对着色剂规定了七项重金属的迁移量限量,分别为钡 $\leq 1$  mg/kg、钴 $\leq 0.05$  mg/kg、铜 $\leq 5$  mg/kg、铁 $\leq 48$  mg/kg、锂 $\leq 0.6$  mg/kg、锰 $\leq 0.6$  mg/kg、锌 $\leq 25$  mg/kg。其中,针对所有着色剂均有纯度要求:芳香族伯胺(以苯胺计) $\leq 0.05\%$ ,其中对二氮

基联苯、 $\beta$ -萘胺和4-氨基联苯三种物质总和 $\leq 0.001\%$ 。对甲醛的限量要求为:甲醛 $\leq 15$  mg/kg;要求丙烯酰胺不得检出(检出限:0.01 mg/kg);同时对六种光引发剂有明确的限量要求:(2-羟基-4-甲氧基苯基)(2-羟苯基)甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、(2-羟基-4-甲氧基苯基)苯基甲酮、4,4'-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正己氧基二苯甲酮迁移总量要求 $\leq 6$  mg/kg。

《食品安全国家标准食品接触用复合材料及制品》(征求意见稿)对于含有芳香族异氰酸酯类材质的产品,或使用偶氮类着色剂的制品要求芳香族伯胺迁移量不得检出(检出限0.01 mg/kg);对于添加了着色剂的制品要求脱色试验结果为阴性<sup>[14]</sup>。

### 2.2 国外法规要求

在欧盟10号塑料法规(EU)No 10/2011<sup>[15]</sup>中,对于使用了着色剂的产品均有以下要求:9项重金属迁移量:钡 $\leq 1$  mg/kg、钴 $\leq 0.05$  mg/kg、铜 $\leq 5$  mg/kg、铁 $\leq 48$  mg/kg、锂 $\leq 0.6$  mg/kg、锰 $\leq 0.6$  mg/kg、锌 $\leq 5$  mg/kg、铝 $\leq 1$  mg/kg、镍 $\leq 0.02$  mg/kg;特定芳香胺迁移量不得检出(检出限:0.01 mg/kg)。

在欧盟Res AP(2002)1《关于预期接触食品的纸和纸板材料和制品》<sup>[16]</sup>决议中,对所有纸制品要求:镉残留量 $\leq 0.002$  mg/dm<sup>2</sup>,铅残留量 $\leq 0.003$  mg/dm<sup>2</sup>,汞残留量 $\leq 0.002$  mg/dm<sup>2</sup>,五氯苯酚残留量 $\leq 0.15$  mg/kg,甲醛迁移量 $\leq 15$  mg/kg,2,4-二羟基二苯甲酮、(2-羟基-4-甲氧基苯基)苯基甲酮、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮迁移总量要求 $\leq 6$  mg/kg;对再生纸制品要求:苯甲酮迁移量 $\leq 0.6$  mg/kg,芳香胺残留量 $\leq 0.1$  mg/kg,荧光增白剂不得检出。

德国关于食品接触用纸和纸板的规定见BfR建议书第XXXVI章节《食品接触用纸和纸板》(2017年9月更新)<sup>[17]</sup>该章节适用于预期接触或影响食品的单层或多层纸或纸板制造的产品(制品、材料),不同温度用途的纸和纸板所须符合的要求也存在差异。对一般食品接触用纸和纸板制品要求:受限偶氮染料不得检出,芳香胺迁移量不得检出;对再生纸为主要原料的纸制品要求:芳香伯胺不得检出,4,4'-二(二甲基氨基)苯甲酮迁移量不得检出,二苯甲酮迁移量 $\leq 0.6$  mg/kg。

美国对于食品接触材料纸和纸板的要求主要集中在CFR第21卷176章节“间接食品添加剂:纸和纸板成分”<sup>[18]</sup>,其中176章节的B部分为“仅用作纸张和纸板成分的物质”。相对于欧盟,美国对于纸和纸板材料及制品的法规要求更为细致,不仅对材料及制品本身做出了明确说明,而且对实际使用过程中所接触的食品类型和使用条件给出了相关限制说明。

韩国关于食品接触纸和纸板的法规为《器具、容器和包装的标准和规范》<sup>[19]</sup>,在第一部分“通用制造标准”中,除

应符合所有材质的通用要求外,纸制品器具、容器、包装的铅、镉、汞和六价铬四种金属的总含量不得超过 100 mg/kg。

### 3 迁移理论介绍

#### 3.1 迁移试验

迁移是指食品包装材料和食品接触时,材料中残留的化学物质或者用以改善包装材料物理性能的添加剂通过扩散或其他方式进入到食品中。该过程受多种因素的影响,如包装材料本身的性质,接触食品的性质,终产品的储存环境温度、湿度、温度、时间等<sup>[20]</sup>。迁移试验的原型就是模拟包装材料与食品接触的过程,为了使试验结果尽可能真实地反映出实际情况,迁移实验的条件应尽可能接近或略严格于产品的实际使用条件,试验条件将综合考量产品实际拟接触食品种类、产品使用温度和使用时间。在实际生产生活中食品种类繁多,使用条件复杂,使用温度范围跨度大,在实际测试过程中无法对接触对象、温度和接触时间等因素逐一进行模拟迁移,因此需要在尽可能反映实际情况的前提下对实验条件作出一定的规定。依据 EU No.10/2011<sup>[15]</sup>规定,为了更科学地评价材料的安全性,迁移试验应在可预见的最严苛条件(最高使用温度、最长接触时间)下进行,各国对试验条件的规定存在一定差异<sup>[21]</sup>。

#### 3.2 食品模拟物

由于不同食品的成分比较复杂,食品的成分不同,性质不同,可能会影响到实验结果,国际上普遍采用一定的化学试剂来模拟食品,即“食品模拟物”。食品模拟物能够接近真实的反映食品与食品接触材料中组分迁移的情况。具有某类食品的典型共性。通常将食品分为以下几种类型,即水性食品(非酸性(pH $\geq$ 5 或 4.5)、酸性(pH $<$ 5 或 4.5))、含酒精饮料(乙醇含量 $\leq$ 20%(体积分数)、20%体积分数 $<$ 乙醇含量 $\leq$ 50%体积分数、乙醇含量 $>$ 50%体积分数)及油脂类食品。我国国家标准规定分别用体积分数为 10%的乙醇、体积分数为 4%的乙酸、体积分数为 20%的乙醇、体积分数为 50%的乙醇、实际浓度或体积分数为 95%的乙醇、植物油、正己烷、异辛烷等来模拟上述几种类型的食品<sup>[20]</sup>。

## 4 食品接触纸质包装材料中潜在有害物质分析

### 4.1 PFOS 和 PFOA

全氟辛烷磺酰基化合物(perfluorooctane sulfonate, PFOS)和全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)是重要的全氟化表面活性剂,具有疏水疏油的特性,广泛应用于工业用品和消费产品,当前也有作为防油剂被用于食品接触用纸制品。由于全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)长期的广泛应用,人类生存的环境,食品中已检测到 PFCs 的存在<sup>[22]</sup>。PFOS 和 PFOA 被认为是持久性有机污

染物,在生物体内存在蓄积性和蓄积效应,且不易降解,半衰期很长。这类物质在一定的剂量下引起生物体发生一系列不良的生物学效应。实验研究表明,PFOA 可导致胰腺、肝脏等脏器癌症的发病率升高<sup>[23,24]</sup>,PFOS 可对机体的神经系统<sup>[25]</sup>、生殖系统、内分泌系统及免疫系统发生损伤<sup>[26]</sup>,并具有胚胎发育毒性和遗传毒性。

魏静娜等<sup>[27]</sup>对一次性纸杯中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸的膳食暴露研究,根据 GB 31604.1-2015《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》<sup>[20]</sup>的相关规定,选用蒸馏水、4%的乙酸水溶液、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇、植物油为模拟物。根据 GB 31604.35-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的测定》<sup>[28]</sup>,采用液相色谱串联质谱法测定市场上销量较大的 20 种一次性纸杯中 PFOA 及 PFOS 在与不同食品接触时向食品中的迁移量,PFOA 的检出率 98.3%,PFOS 检出率 61.7%,但 2 种 PFCs 的迁移量值均较低。由于此类化合物在人体内的半衰期很长,具有蓄积效应,所以应尽量减少摄入量,尤其减少盛放低浓度酒精饮料及浸泡在油脂类液体中的食品。

### 4.2 荧光增白剂

荧光增白剂是一种荧光染料,双三嗪基二苯乙烯型荧光增白剂由于其能显著提高纸张的白度,价格低,所以在造纸行业中被广泛地应用<sup>[29,30]</sup>。随着国家“限塑令”的提出,人们的环保意识越来越高,纸质包装材料的市场需求变大,人们对纸质材料外观白度要求越来越高,从而促使荧光增白剂在纸质食品包装材料中的滥用严重<sup>[31,32]</sup>。

荧光增白剂随温度的升高会不断迁移<sup>[33]</sup>,因此,用于盛放热食的包装材料产品的食品安全风险极高。为了保障食品安全,我国相关法规正在逐步完善,GB 9685-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》中不允许添加荧光增加剂<sup>[13]</sup>。目前现行有效的荧光增白剂的测定方法为 GB 31604.47-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 纸、纸板及纸制品中荧光增白剂的测定》<sup>[34]</sup>。

陈龙凤等<sup>[35]</sup>对渝东北地区纸质食品包装材料中荧光增白剂含量调查中发现,在纸袋、纸浆饭盒和花边垫纸中荧光增白剂 C.I.220 的滥用情况严重,检测到的 C.I.220 在纸质食品包装材料中最大值为 313 mg/kg,而张利锋等<sup>[36]</sup>对河南各地市采集的纸质食品包装用品检测结果显示 C.I.220 最大值为 259 mg/kg,同时在纸袋中检测到多种荧光增白剂。这可能与部分生产企利用回收废纸重新进行生产加工或者违规添加复配荧光增白剂有关。对荧光增白剂项目不合格的产品,建议报送标称生产企业的所在地的市场监督管理部门,加强对该生产企业的监督检查。

### 4.3 特定芳香胺(PAAs)

芳香族伯胺是重要的化学中间体和原料,具有特殊的气味,可用于生产一系列的工业产品,包括偶氮颜料、环氧聚合物、芳香族聚氨酯材料等。各类纸质包装材料为了美观通常会用到偶氮类染料。偶氮类染料与水基食品接触,会分解产生芳香胺<sup>[37]</sup>。由于不完全反应或是作为杂质、副产品或降解产物会迁移到环境或食品中,引发食品安全或环境问题。芳香族伯胺具有高毒性、致癌性或潜在致癌性<sup>[38]</sup>,如4-氨基联苯(CAS号:92-67-1)、联苯胺(CAS号:92-87-5)、2-萘胺(CAS号:91-59-8)、对氯苯胺(CAS号:106-47-8)、3,3'-二氯联苯胺(CAS号:91-94-1),其他芳香胺,如4,4'-二氨基二苯甲烷(CAS号:101-77-9)、4-氯-2-甲基苯胺(CAS号:95-69-2)、2,4-二甲基苯胺(CAS号:95-68-1)等12种或对器官有刺激作用或会影响人的血液系统、神经系统、泌尿系统等<sup>[37,39,40]</sup>。

芳香胺的致毒作用,已引起世界各国的高度关注。欧盟(EU)10/2011的第7次修订对初级芳香胺增加说明<sup>[41]</sup>,德国《食品、烟草制品、化妆品和其他日用品管理法》规定带颜色的纸制品需符合芳香胺迁移测试。不得含有化学有毒物质<sup>[42]</sup>。我国GB 9685-2016《食品接触材料及制品用添加剂使用标准》中未将上述有害芳香胺列入正清单范围中<sup>[13]</sup>。目前我国检测芳香胺迁移量的方法标准较少,仅有GB 31604.23-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 复合食品接触材料中二氨基甲苯的测定》<sup>[43]</sup>。

黄海智等<sup>[44]</sup>建立了固相萃取-高效液相色谱法同时测定包装纸中6种芳香胺迁移量的检测方法,检出限为0.01 mg/L,检测波长为240 nm和280 nm,在0.2~20 mg/L的浓度范围内线性良好,相关系数大于0.998,加标回收率在86.9%以上,相对标准偏差为2.0%~6.1%。

基于食品接触纸质包装材料中芳香胺高迁移风险,建议企业在生产时避免使用可能产生芳香胺的原料,从源头上杜绝风险。

### 4.4 甲醛

甲醛是一种有刺激性气味的无色气体,对人体有毒害、致敏、致畸、致癌的作用。长期摄入容易发生过敏反应,破坏肌膜,破坏中枢神经系统、肝脏和肾脏。引起嗅觉异常、肺功能异常,还可诱发哺乳动物细胞基因突变<sup>[45,46]</sup>。食品接触用纸材料及制品的生产过程中多个环节使用的原辅材料包括原纸、交联剂、胶水、油墨等均有可能引入甲醛,食品与纸制包装长期或高温条件下接触,残留的甲醛会迁移到食品中,长期接触会对人体造成不可逆转的伤害。因此,测定食品接触用纸材料及制品中的甲醛具有重要意义。GB 4806.8-2016《食品安全国家标准 食品接触用纸和纸板材料及制品》中规定了甲醛残留物指标为 $\leq 1.0 \text{ mg/dm}^2$ <sup>[9]</sup>。目前,食品接触纸质包装材料中甲醛的测定方法主要有分光

光度法、高效液相色谱法、气相色谱法等。

目前应用比较广泛的是用分光光度法测定,依据GB 31604.48-2016《食品安全国家标准食品接触材料及制品甲醛迁移量的测定》,食品模拟物与试样接触后,试样中的甲醛迁移至食品模拟物中。甲醛在乙酸铵存在的条件下与乙酰丙酮反应生成黄色的3,5-二乙酰-1,4-二羟二甲吡啶,用分光光度计在410 nm下测定试液的吸光度值<sup>[47]</sup>。

李克宏等<sup>[48]</sup>对食品用纸包装材料中甲醛含量的研究表明:热水浸提法测得的甲醛含量整体高于冷水浸提法测得的甲醛含量。李波平等<sup>[49]</sup>选取2种不同纸包装材料(一次性纸杯和蛋糕纸),采用常温水、热水、4%乙酸三种浸泡液在不同温度、不同时间浸泡条件下,研究纸包装中甲醛的迁移规律。结果表明影响甲醛迁移量大小的因素依次为:介质>温度>时间。

### 4.5 五氯苯酚

五氯苯酚(pentachlorophenol, PCP)是一种难溶于水的氯代芳香族有机污染物,是广泛使用的杀菌剂、杀虫剂、防霉剂及木材防腐剂<sup>[50]</sup>。灭菌效力高,但同时具有一定的生物毒性如易造成肝肾损伤、具有一定的致畸和致癌性等。在纸张生产过程中广泛使用。和甲醛一样,也被列在一类致癌物列表中。五氯苯酚有可能会随着与不同食品接触迁移到食品中继而发生富集,并与不同食品基质发生化学反应<sup>[51-53]</sup>。造成一定的食品安全问题。

为了保障消费者的健康,欧盟Res AP(2002)<sup>[16]</sup>指令法规限定PCP在纸质食品包装材料中的最大残留量为0.15 mg/kg。世界各国对食品及其包装材料中PCP建立了相关法规、分析方法,以充分保证食品的安全。

杨飞等<sup>[54]</sup>针对目前国内外相关法律法规的限制要求,建立了纸张中五氯苯酚的液相色谱-串联质谱联用分析方法。样品前处理过程简单,将纸张样品超声提取后直接进样,内标法定量。在1~20 ng/mL的浓度范围内线性良好,相关系数大于0.99,加标回收率在91.6%以上,相对标准偏差为<8% (n=5)。

### 4.6 丙烯酰胺

聚丙烯酰胺为水溶性高分子聚合物,无特殊气味。具有降阻性、粘合性、絮凝性和增稠性。在造纸工业中有着广泛的用途,其主要应用于2个方面:(1)提高细小纤维、填料和颜料等的留存率,以降低原材料的消耗和对环境的污染;(2)提高成纸抗张强度等性能。此外,聚丙烯酰胺作为高分子絮凝剂还可用于造纸废水处理和纤维回收。

聚丙烯酰胺本身没有毒性,但里面含有聚合过程中残留的丙烯酰胺单体。丙烯酰胺是一种公认的神经和遗传毒素,国际癌症研究机构将丙烯酰胺列为2类致癌物<sup>[55]</sup>,它具有较强的组织渗透性,可通过未破损的皮肤粘膜、呼吸道和消化道进入人体<sup>[56-59]</sup>。因此食品接触纸质包装材料

中可能会含有丙烯酰胺残留单体,对消费者健康产生潜在的危害。不同国家对丙烯酰胺的限量要求不同,(EU)No 10/2011 中对丙烯酰胺的限量要求为 $\leq 0.01\text{mg/kg}$ <sup>[15]</sup>,GB 9685-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》中,要求丙烯酰胺不得检出(检出限: $0.01\text{mg/kg}$ )<sup>[13]</sup>,美国《联邦规章法典》要求成品中单体残留量不得超过 0.05%<sup>[60]</sup>。

目前应用比较广泛的是用液相色谱进行测定,依据 GB 31604.18-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 丙烯酰胺迁移量的测定》,将水性模拟物直接进样,油类模拟物通过水萃取后进样,通过高效液相色谱(色谱柱为离子排斥柱)进行分离,采用紫外检测器进行检测,方法采用外标峰面积法定量<sup>[61]</sup>。由于丙烯酰胺极性较强,首选水、乙醇水溶液作为模拟物进行迁移试验。通常提高温度可以缩短丙烯酰胺的迁移时间。基于食品接触纸质包装材料中丙烯酰胺高迁移风险,建议企业在造纸时选用较纯的聚丙烯酰胺,降低单体的残留。

#### 4.7 重金属

由于在生产食品接触纸质包装的过程中会使用油墨、粘合剂、防腐剂等原因,存在重金属残留和迁移风险<sup>[62]</sup>,尤其是彩色的纸包装产品。铅、镉、砷、汞等重金属在使用过程中下会迁移到人体和食物中,存在一定的安全隐患<sup>[60]</sup>。该类有害化学成分无法通过自身的代谢排出,通过长期、反复作用,在人体肝、肾、骨骼、心脏和脑部蓄积,导致慢性中毒<sup>[63,64]</sup>。

对重金属元素,常用的检测方法为微波消解电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS),其原理为利用微波消解,导入电感耦合等离子体质谱仪,利用电感耦合等离子体的高温电离特性,将样品进行分离处理,并用四极杆质量分析器的快速扫描,在电感耦合等离子体发射光谱仪中待测元素谱线信号强度与试液中待测元素的浓度呈正比,与标准系列比较定量。该方法操作简单快速,结果精确。

马晓曼等<sup>[65]</sup>对 2018 年北京市市售食品用纸制品中重金属监测结果表明:铬和铅的检出率和含量较高,分别为 99.09%、98.18%,这与李延升等<sup>[66]</sup>研究结果一致。食品用纸制品重金属主要通过迁移污染食品而最终威胁人们的健康。需要引起重视。建议相关部门严格监控生产食品用纸的企业原料质量、加工和运输过程,督促企业改进造纸工艺。以保障食品包装材料的安全卫生。

#### 4.8 光引发剂

紫外(ultraviolet, UV)固化型油墨以能耗低、环保性等优势已逐渐取代了传统溶剂型油墨,而光引发剂(photoinitiator, PIs)是所有 UV 固化体系必不可少的成分<sup>[66,67]</sup>。被广泛应用于食品包装印刷行业<sup>[68]</sup>。研究发现 UV 油墨固化完成后,

残留的光引发剂在一定的条件下,可能会通过物理接触污染包装内的食品并进一步的迁移到食品中,而二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮是两种比较常用的光引发剂。毒理学研究表明,光引发剂不仅具有致癌作用,还有皮肤接触毒性和生殖毒性。从而对人体的健康造成潜在危害。

目前针对光引发剂常用的分析方法如气相色谱-质谱法、气相色谱-串联质谱法、液相色谱法、液相色谱-串联质谱法、超高效液相色谱法。刘伟等<sup>[69]</sup>建立 11 种光引发剂类化合物食品用纸杯特定迁移量的气相色谱-串联质谱(gas chromatography tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)检测方法,将试样模拟物中的光引发剂类化合物经反相固相萃取柱富集净化后,用中等级性的气相色谱柱进行分离后进行定量测定。检出限为 1~7  $\mu\text{g/L}$ ,定量限为 2~20  $\mu\text{g/L}$ ,11 种光引发剂在低、中、高 3 个添加水平的回收率在 65.0%~119.8%范围内,相对标准偏差为 1.2%~10.6%( $n=6$ )。

## 5 结论

综上所述,食品接触用纸质包装材料中潜在的有害物质种类较多,相关问题已引起国内外的广泛关注,相应限制性要求的标准法规正在一步步的健全,对应的测试方法标准也在逐步地开发和完善中。

此外,国内外法规对食品接触用纸和纸板的管控在原辅料的管理、理化指标的设定、测试条件和食品模拟物、信息传递和标签标识都存在差异。例如,中国、欧盟、德国、美国对允许使用的原辅料设置了正清单,韩国尚未采用清单管理;欧盟、美国对理化指标的设置相对全面,韩国从残留量和迁移量 2 个维度保证食品安全,我国的理化指标除残留量、迁移量要求外,对于预期与食品直接接触,且不经消毒或清洗直接使用的纸和纸板材料及制品,规定了微生物限量的要求;我国和欧盟、美国是根据产品的实际使用条件选择测试条件,韩国的测试条件的选择仅分为高低 2 个温度档;我国和欧盟的管理强调的是全维度的管控,而韩国未规定相关要求<sup>[9,13-19]</sup>。

我国 GB 4806.8-2016 从 2017 年 4 月正式实施至今已近 2 年,期间纸和纸板行业、协会及监管部门均对标准提出了改进建议,目前该标准已进入修订阶段。相信随着科学技术的发展和社会进步,我国食品接触纸质包装材料标准体系也会向更加完善、科学的方向不断发展。

## 参考文献

- [1] 王建清. 包装材料学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004.  
Wang JQ. Packaging materials [M]. Beijing: National Defence of Industry Press, 2004.
- [2] 余集泽. 浅谈食品包装纸中有毒有害物质的来源及其危害[J]. 湖北造纸, 2007, (2): 36-38.  
She JZ. On the source and harm of poisonous and harmful substances in food wrapping paper [J]. Hubei Paper, 2007, (2): 36-38.

- [3] 商贵芹, 陈少鸿, 刘君峰. 食品接触材料质量控制与检验监管实用指南[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.  
Shang GQ, Chen SH, Liu JF. Practical guide for quality control, inspection and supervision of food contact materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [4] 韩冰. 各国食品接触材料法规体系研究与对比[J]. 食品安全导刊, 2018, (27): 57-58  
Han B. Research and comparison of legal systems of food contact materials in various countries [J]. Chin Food Saf Magaz, 2018, (27): 57-58.
- [5] European Union. Resolution AP (2002) 1 on paper and board materials and articles intended to come into contact with foodstuffs [S].
- [6] European Union. Resolution AP (2005) 2 on packaging inks applied to the non-food contact surface of food packaging materials added to come into contact with foodstuffs [S].
- [7] 卓秀英. 食品接触材料安全性及国内外标准法规进展[J]. 广东化工, 2019, (9): 164-165.  
Zhuo XY. Progress of food contact material safety and domestic and foreign standards and regulations [J]. Guangdong Chem Ind, 2019, (9): 164-165.
- [8] 黄荣, 邹宇辉. 浅谈国内外食品接触材料及制品的标准体系现状及新趋势[J]. 食品安全导刊, 2018, (10): 9-10.  
Huang R, Zou YH. Status and new trend of standard system of domestic and foreign food contact materials and products [J]. Chin Food Saf Magaz, 2018, (10): 9-10.
- [9] 常州进出口工业及消费品安全检测中心. 食品接触材料系列新国标解读[J]. 轻工标准与质量, 2016, (6): 16-19.  
Changzhou Import and Export Industrial and Consumer Product Safety Testing Center. Interpretation of new national standards for food contact materials series [J]. Light Ind Stand Qual, 2016, (6): 16-19.
- [10] GB 4806.8-2016 食品安全国家标准 食品接触用纸和纸板材料及制品 [S].  
GB 4806.8-2016 National food safety standard-Food contact paper and cardboard materials and products [S].
- [11] GB 11680-1989 食品包装用原纸卫生标准[S].  
GB 11680-1989 Hygienic standards for raw paper used in food packaging [S].
- [12] GB 19305-2003 植物纤维类食品容器卫生标准[S].  
GB 19305-2003 Hygienic standards for plant fiber food containers [S].
- [13] 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 National food safety standard-Standard for use of additives in contact materials and products of food [S].
- [14] 《食品安全国家标准 食品接触用复合材料及制品》(征求意见稿)[EB/OL]. [2017-06-17]. <http://down.foodmate.net/info/sort/1/7537.html>  
National standard for food safety composite materials and products for food contact(draft for comments) [EB/OL]. [2017-06-17]. <http://down.foodmate.net/info/sort/1/7537.html>
- [15] European Union. Commission Regulation (EU) No 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S].
- [16] Council of Europe Committee of Ministers. Resolution AP(2002)1 on paper and board materials and articles intended to come into contact with foodstuffs [S].
- [17] BFR. XXXVI/1. Cooking papers, hot filter papers and filter layers [S].
- [18] US Food and Drug Administration. 21CFR176 Indirect Food Additives: Paper and paperboard components [S].
- [19] Korea Food and Drug Administration. Standards and specifications for food utensils, containers and packages [S].
- [20] GB 31604.1-2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S].  
GB 31604.1-2015 National food safety standard-General rules for testing migration of food contact materials and products [S].
- [21] 寇海娟, 商贵芹, 邵晨杰. 我国和欧盟食品接触材料迁移试验方法的分析比较[J]. 包装工程, 2012, (3): 35-38  
Kou HJ, Shang GQ, Shao CJ. Analysis and comparison of transfer test methods for food contact materials in China and the European Union [J]. Packag Eng, 2012, (3): 35-38.
- [22] Su HQ, Shi YJ, Lu YL, *et al.* Home produced eggs: An important pathway of human exposure to perfluorobutanoic acid (PFBA) and perfluorooctanoic acid (PFOA) around a fluorochemical industrial park in China [J]. Environ Int, 2017, (101): 1-6.
- [23] 孔祥云, 王华, 陈虹, 等. 全氟化合物的环境污染与毒性研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 3(6P): 5-9.  
Kong XY, Wang H, Chen H, *et al.* Environmental pollution and toxicity of perfluorinated compounds [J]. Environ Sci Technol, 2015, 3(6P): 5-9.
- [24] 宋乃宁, 李蕾, 李海山, 等. 全氟辛酸与全氟辛基磺酸钾 28d 重复暴露毒理学效应比较研究[J]. 毒理学杂志, 2013, 27(4): 302-306.  
Song NN, Li L, Li HS, *et al.* Comparative study on the toxicological effects of perfluorooctanoic acid and potassium perfluorooctyl sulfonate repeated exposure for 28 days [J]. J Toxicol, 2013, 27(4): 302-306.
- [25] 张玲. 全氟辛烷磺酸盐的胚胎发育毒性机制研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010.  
Zhang L. Analysis of the mechanism of embryonic developmental toxicity of perfluorooctane sulfonate [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2010.
- [26] 董光辉. 全氟辛烷磺酸(PFOS)对小鼠免疫毒性效应研究[D]. 沈阳: 中国医科大学, 2009.  
Dong GH. Analysis of the immunotoxicity of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on mice [D]. Shenyang: China Medical University, 2009.
- [27] 魏静娜, 王亚旭, 周茜, 等. 一次性纸杯中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸的膳食暴露研究[Z]. 2019.  
Wei JN, Wang YX, Zhou Q, *et al.* Dietary exposure to perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonic acid in disposable paper cups [Z]. 2019.
- [28] GB 31604.35-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的测定[S].  
GB 31604.35-2016 Food safety national standard-Food contact materials and products-Determination of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) [S].
- [29] 姜楠, 刘思洁, 李青, 等. 2014 年吉林省市售纸质食品包装材料中 11 种荧光增白剂含量分析[J]. 中国卫生工程学, 2016, (3): 253-255.  
Jiang N, Liu SJ, Li Q, *et al.* Analysis on the content of 11 fluorescent whitening agents in paper food packaging materials sold in jilin province in 2014 [J]. Chin Sanit Eng, 2016, (3): 253-255.
- [30] 王海云, 李倩, 赵冬丽, 等. 2016 年北京市食品用纸制品中荧光增白剂检测结果分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, (22): 3310-3311.

- Wang HY, Li Q, Zhao DL, *et al.* Analysis on the detection results of fluorescent whitening agent in food paper products in Beijing in 2016 [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2017, 7(22): 3310–3311.
- [31] 杜悦. 荧光增白剂对食品包装安全性的影响[J]. *印刷技术*, 2015, (16): 26–27.
- Du Y. Effect of fluorescent whitening agent on food packaging safety [J]. *Print Tech*, 2015, (16): 26–27.
- [32] 张益娜. 浅析食品用纸包装中荧光增白剂的危害及来源[J]. *现代食品*, 2016, (5): 13–14.
- Zhang YN. A brief analysis of the harm and source of fluorescent whitening agent in food paper packaging [J]. *Mod Food*, 2016, (5): 13–14.
- [33] 纪水琳. 食品及包装中荧光增白剂的检验方法及迁移动力学研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2018.
- Ji SL. Determination of fluorescent brighteners in food and packaging and study on migration kinetics [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2018.
- [34] GB 31604.47-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 纸、纸板及纸制品中荧光增白剂的测定[S].
- GB 31604.47-2016 Food safety national standard-Food contact materials and products-Determination of fluorescent brighteners in paper, board and paper products [S].
- [35] 程龙凤, 童磊, 幸艺芳, 等. 渝东北地区纸质食品包装材料中荧光增白剂含量调查[J]. *现代预防医学*, 2019, 46(10): 1769–1771.
- Cheng LF, Tong L, Xing YF, *et al.* Investigation on the content of fluorescent whitening agent in paper food packaging materials in northeast chongqing [J]. *Mod Prev Med*, 2019, 46(10): 1769–1771.
- [36] 张利锋, 张伟, 张欣烨, 等. 纸质食品包装材料中荧光增白剂含量调查[J]. *现代预防医学*, 2015, 42(23): 4271–4272.
- Zhang LF, Zhang W, Zhang XY, *et al.* Investigation on the content of fluorescent whitening agent in paper food packaging materials [J]. *Mod Prev Med*, 2015, 42(23): 4271–4272.
- [37] 孙利, 陈志峰, 储晓刚, 等. 浅析食品接触材料中的芳香胺问题[J]. *食品机械*, 2006, (6): 121–126.
- Sun L, Chen ZF, Chu XG, *et al.* Analysis of primary aromatic amines in food contact materials [J]. *Food Mach*, 2006, (6): 121–126.
- [38] Skipper PL, Kim MY, Sun HL, *et al.* Monocyclic aromatic amines as potential human carcinogens: Old is new again [J]. *Carcinogenesis*, 2010, 31(1): 50–58.
- [39] 孙秀敏. 偶氮染料提取方法的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012.
- Zhang XM. Analysis of the extraction method of azo dye [D]. Changchun: Jilin University, 2012.
- [40] Petersen JO, Pederson SKMA. Anacute case of primary aromatic aminemigrating from cooking utensils. Mem orandum for the danish veteiary and food administration [C]. Danish, 2004.
- [41] European Union. Commission regulation (EU) 2016/1416. Green package [S].
- [42] LFGB. Lebensmittel-, bedarfsgegenstände-und futtermittelgesetzbuch (lebensmittel-und futtermittelgesetzbuch-LFGB) [S].
- [43] GB 31604.23-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 复合食品接触材料中二氨基甲苯的测定[S].
- GB 31604.23-2016 Food safety national standard-Food contact materials and products-Determination of diaminotoluene in composite food contact materials [S].
- [44] 黄海智, 盛华栋, 李红艳, 等. 包装纸中丙烯酰胺及芳香胺迁移量的检测研究[J]. *包装工程*, 2018, 39(13): 27–31.
- Huang HZ, Sheng HD, Li HY, *et al.* Analysis of the migration of acrylamide and aromatic amine in wrapping paper [J]. *Mod Prev Med*, 2018, 39(13): 27–31.
- [45] 张秀芝, 辛雨家, 何鑫巍, 等. 甲醛的危害及检测[J]. *山西建筑*, 2013, 39(7): 208–209.
- Zhang XZ, Xin YJ, He XW, *et al.* Harm and detection of formaldehyde [J]. *Shanxi Architect*, 2013, 39(7): 208–209.
- [46] 牛凤兰, 宋德锋, 吕喆, 等. 甲醛的毒性及预防研究进展[J]. *现代预防医学*, 2010, 37(12): 2220–2222.
- Niu FL, Song DF, Lv Z, *et al.* The progression of the research on formaldehyde toxicity [J]. *Mod Prev Med*, 2010, 37(12): 2220–2222.
- [47] GB 31604.48-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 甲醛迁移量的测定[S].
- GB 31604.48-2016 Food safety national standard-Food contact materials and products-Determination of formaldehyde migration [S].
- [48] 李克宏, 白彦坤, 王东. 食品用纸包装材料中甲醛含量的研究[J]. *包装工程*, 2014, 35(3): 43–47.
- Li KH, Bai YK, Wang D. Determination of formaldehyde in paper packaging materials [J]. *Packag Eng*, 2014, 35(3): 43–47.
- [49] 李波平, 刘能盛, 李政军, 等. 纸质食品接触材料中甲醛与残留化学物迁移规律的研究[J]. *广东化工*, 2014, 41(11): 59–60.
- Li BP, Liu NS, Li ZJ, *et al.* Research on the law of formaldehyde migration and overall chemicals migration from paper-made food contact materials [J]. *Guangdong Chem*, 2014, 41(11): 59–60.
- [50] 刘德辉. 化学危险品最新实用手册[M]. 北京: 中国物资出版社, 1995.
- Liu DH. Latest practical manual for dangerous chemicals [M]. Beijing: China Materials Press, 1995.
- [51] 岳青青. 纸杯中有毒物质的迁移研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2012.
- Yue QQ. Analysis of the migration of harmful substances in paper cups [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2012.
- [52] 王天骄. 食品包装纸中有害化学物的分析测定及迁移研究[D]. 山西: 山西大学, 2011.
- Wang TJ. Analysis of determination and migration of harmful chemicals in food wrapping paper [D]. Shanxi: Shanxi University, 2011.
- [53] 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, 4(4): 1759–1768.
- [54] 杨飞, 李中皓, 边照阳, 等. LC-MS/MS 法测定烟用纸张中的五氯苯酚[J]. *烟草化学*, 2014, (8): 58–61.
- Yang F, Li ZH, Bian ZY, *et al.* Determination of pentachlorophenol in papers for cigarette product by LC-MS/MS method [J]. *Tobacco Chem*, 2014, (8): 58–61.
- [55] 宋雁, 李宁. 食品中丙烯酰胺对健康的影响[J]. *卫生研究*, 2005, 34(2): 241–243.
- Song Y, Li N. Effects of acrylamide in food on health [J]. *Health Res*, 2005, 34(2): 241–243.
- [56] 肖有玉, 毛敏明, 步江涛, 等. 高效液相色谱/串联质谱法测定卫生巾中丙烯酰胺迁移量[J]. *轻工标准与质量*, 2015, (2): 33–36.
- Xiao YY, Mao MM, Bu JT, *et al.* High performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry for determination of acrylamide migration in sanitary napkins [J]. *Light Ind Stand Qual*, 2015,

- (2): 33-36.
- [57] 左莹, 孙多志, 李洁君, 等. 阳离子交换高效液相色谱法测定纸巾纸和卫生纸中的丙烯酰胺单体残留量[J]. 检验检疫学刊, 2013, (5): 18-20.  
Zuo Y, Sun DZ, Li JJ, *et al.* The residual acrylamide monomer in tissue paper and toilet paper was determined by cation exchange high performance liquid chromatography [J]. *Inspect Quarant Sci*, 2013, (5): 18-20.
- [58] 赵丹宇, 郑云雁. 丙烯酰胺的安全性及国际组织的评价[J]. 中国食品卫生杂志, 2002, (5): 76-77.  
Zhao DY, Zheng YY. Safety and international organization evaluation of acrylamide [J]. *Chin J Food Hyg*, 2002, (5): 76-77.
- [59] FDA CRF 21Darts 170-189 Indirect additives used in food contact substances [S].
- [60] 余丽, 匡华, 徐丽广, 等. 食品包装用纸中残留污染物分析[J]. 包装工程, 2015, 36(1): 6-11. 69.  
Yu L, Kuang H, Xu LG, *et al.* Analysis of residual contaminants in food packaging paper [J]. *Packag Eng*, 2015, 36(1): 6-11.
- [61] 杭创明. 食品包装材料中的重金属来源和检测技术研究[J]. 化工管理, 2016, (27): 82.  
Hang CM. Analysis on the sources and detection techniques of heavy metals in food packaging materials [J]. *Chem Manag*, 2016, (27): 82.
- [62] GB 31604.18-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 丙烯酰胺迁移量的测定[S].  
GB 31604.18-2016 National food safety standard-Food contact materials and products-Determination of migration of acrylamide [S].
- [63] Chang L, Shen S, Zhang Z, *et al.* Study on the relationship between age and the concentrations of heavy metal elements in human bone [J]. *Ann Transl Med*, 2018, 6(16): 320.
- [64] Romaniuk A, Korobchanska AB, Kuzenko Y, *et al.* Mechanisms of morphogenetic disorders in the lower jaw under the influence of heavy metal salts on the body [J]. *Interv Med Appl Sci*, 2015, 7(2): 49-52.
- [65] 马晓曼, 赵静, 肖贵勇, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定纸质食品接触材料中有害重金属含量的研究[J]. 中国卫生检疫杂志, 2019, 29(20): 2552-2554.  
Ma XM, Zhao J, Xiao GY, *et al.* Determination of harmful heavy metals in paper food contact materials by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Health Quarant*, 2019, 29(20): 2552-2554.
- [66] 李延升, 祁珍祯, 张媛媛, 等. ICP-MS 法测定食品接触纸制品中铬、镍、砷、镉、铅、汞[J]. 化学分析计量, 2018, 27(2): 56-59.  
Li YS, Qi ZZ, Zhang YY, *et al.* Determination of Cr, Ni, As, Cd, Pb, Hg in food contact paper products by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chem Anal Meter*, 2018, 27(2): 56-59.
- [67] 姬厚伟, 张丽, 刘剑, 等. 食品及食品包装材料中光引发剂分析方法的研究进展[J]. 理化检验-化学分册, 2017, 53(2): 242-248.  
Ji HW, Zhang L, Liu J, *et al.* Recent progress of research of analytical methods for photoinitiators in food and food packaging materials [J]. *Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal*, 2017, 53(2): 242-248.
- [68] 王晓芳, 魏先福, 黄蓓青. 光引发剂对水性UV光油固化性能的影响[J]. 中国印刷与包装研究, 2012, 4(1): 46-50.  
Wang XF, Wei XF, Huang BQ. Effect of photo-initiator on curing characteristics of water-based UV varnish [J]. *China Print Packag Study*, 2012, 4(1): 46-50.
- [69] 刘伟, 张楠, 范赛, 等. 食品用纸杯中光引发剂特定迁移量的气相色谱-串联质谱测定方法[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(6): 2346-2352.  
Liu W, Zhang N, Fan S, *et al.* Determination of the migration of photoinitiators from paper cup into food stimulants by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(6): 2346-2352.

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



李金凤, 助理工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 1356680258@qq.com



邵晨杰, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料检验检测及标准法规。

E-mail: Shaochj@dptc.org