

# 塑料食品接触材料中非有意添加物 检测方法研究进展

史艳琴<sup>1</sup>, 梁成珠<sup>1,2\*</sup>, 汤志旭<sup>2\*</sup>

(1. 中国海洋大学食品科学与工程学院, 青岛 266003; 2. 青岛海关技术中心, 青岛 266002)

**摘要:** 食品接触材料(food contact materials, FCMs)与食品安全密切相关。FCMs 能有效保护食品, 防止其腐败变质, 但在生产过程中可能会引发食品安全问题。从 FCMs 中迁移出的非有意添加物(non intentionally added substance, NIAS)成为影响食品安全的重要因素而引起社会各界的广泛关注。由于 NIAS 来源复杂, 且有很多 NIAS 结构未知, 其检测成为我国乃至全球食品接触材料安全评价的关键点及难点。本文以塑料食品接触材料和 NIAS 为主, 介绍塑料材料中的 NIAS 来源、种类、国内外相关法律法规、近年来研究现状以及分析方法, 以期塑料食品接触材料中 NIAS 的风险评估及检测方法提供参考。

**关键词:** 食品接触材料; 迁移; 非有意添加物; 高分辨质谱法

## Research progress on detection methods of non intentionally added substance in plastics food contact materials

SHI Yan-Qin<sup>1</sup>, LIANG Cheng-Zhu<sup>1,2\*</sup>, TANG Zhi-Xu<sup>2\*</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China;  
2. Qingdao Customs Technical Center, Qingdao 266002, China)

**ABSTRACT:** Food contact materials(FCMs) are closely related to food safety. FCMs can effectively protect food from spoilage, but they may cause food safety problems in the production process. Non intentionally added substance (NIAS) migrated from FCMs have become an important factor affecting food safety, which have attracted extensive attention from all walks of life. Because NIAS are very complex and a considerable number of them are unknown, their detection has become the key and difficult point in the safety evaluation of food contact materials in China and even in the world. This review, mainly focusing on plastic food contact materials and non intentionally added substance, introduced the sources and types of NIAS in plastic materials, relevant laws and regulations at home and abroad, research status and analysis methods in recent years, in order to provide reference for risk assessment and detection methods of NIAS in plastic food contact materials.

**KEY WORDS:** food contact materials; migration; non intentionally added substance; high resolution mass spectrometry

\*通讯作者: 梁成珠, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为动物检疫。E-mail: liangcz@163.com

汤志旭, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: zhixutang@126.com.

\*Corresponding author: LIANG Cheng-Zhu, Ph.D, Senior Engineer, Qingdao Customs Technical Center, Qingdao 266002, China, No.70, Qutangxia Road, Shinan District, Qingdao 266002, China. E-mail: liangcz@163.com

TANG Zhi-Xu, Master, Senior Engineer, Qingdao Customs Technical Center, Qingdao 266002, China, No.70, Qutangxia Road, Shinan District, Qingdao 266002, China. E-mail: zhixutang@126.com

## 1 引言

近年来,随着科技水平不断提高以及人们生活水平不断进步,社会各界对食品安全的问题也更加关注。目前食品安全涉及的范围不断扩大,从食品本身引发的安全问题到食品接触材料中有害物质迁移导致的安全问题,使得人们对食品安全的关注度越来越高<sup>[1]</sup>。

食品接触材料(food contact materials, FCMs)指所有与食品接触的材料和物品,包括食品包装和容器以及厨房设备、餐具和盘子等<sup>[2]</sup>。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》<sup>[3]</sup>对食品接触材料及制品定义如下:在正常使用条件下,各种已经或预期可能与食品或食品添加剂接触、或其成分可能转移到食品中的材料和制品,包括食品生产、加工、包装、贮存、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、消毒剂和公共输水系统。我国将食品接触材料分为奶嘴、搪瓷制品、陶瓷制品、玻璃制品、塑料树脂、塑料制品、纸和纸板材料、金属材料及制品、涂料及涂层、橡胶材料及制品共 10 个标准<sup>[4]</sup>。其中塑料产品已经渗透到我们的生活领域的各个方面,经数据调查市场上塑料食品接触材料超过 50%<sup>[5]</sup>,塑料接触材料因其质地轻柔、易于加工、便于销售运输且化学性质稳定,能很好地保护食品,成为近年来发展最快的一种包装材料<sup>[5,6]</sup>。到目前为止,常用的食品塑料包装材料有聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)、聚碳酸酯(polycarbonate, PC)、聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)等高分子材料<sup>[6]</sup>。

随着材料科技的进步和食品工业的发展,食品接触材料的功能要求已不仅仅是满足保护食品,便于储存和运输等最基本的功能,新功能如高阻隔、高透明、抗紫外、轻量化、智能化等层出不穷<sup>[7]</sup>。为了达到这些新功能,不同种类的加工助剂被用于食品接触材料的生产中,这也带来了诸多新发安全隐患。目前已有很多研究证明,FCMs 的安全隐患一方面来源于材料中已经被批准使用的化学物质包括单体、起始物及添加剂等向食品的超量迁移,另一方面来源于非有意添加物(non intentionally added substance, NIAS)迁移对食品造成的污染,而且 NIAS 所造成的污染日益成为食品接触材料安全隐患的主要来源<sup>[8-10]</sup>,引起越来越多人们的关注。

## 2 塑料食品接触材料中 NIAS 来源

我国国家标准 GB 4806.1-2016<sup>[3]</sup>和欧盟(EC) 10/2011<sup>[11]</sup>法规中对 NIAS 有明确的定义:指食品接触材料及制品中含有的非人为添加的物质,包括原辅材料带入的

杂质,在生产、经营和使用等过程中的分解产物、污染物以及残留的反应中间产物和一些污染物等。参考(EU) No 10/2011 法规<sup>[11]</sup>,对塑料食品接触材料中的 NIAS 的来源进行介绍。

### 2.1 杂质

塑料食品接触材料在生产加工过程中,一些单体、加工助剂等会因反应不充分而造成残留,这些残留杂质可能会迁移至食品中。这些杂质是 NIAS 的主要来源之一<sup>[9]</sup>。Nerín 等<sup>[12]</sup>利用液相色谱-飞行时间质谱法(liquid chromatograph-time of flight-mass spectrometry, LC-QTOF-MS)对食品模拟物和用活性物质包裹的鸡胸肉进行迁移分析,最终均检测出月桂酰精氨酸乙酯杂质,该杂质常被作为活性化合物加到抗菌食品包装材料中。

### 2.2 添加剂降解产物

在食品塑料材料制造过程中,为改善塑料加工成型过程中的流动性和制品成型后的性能,需要在加工制造过程中添加各种塑料助剂如抗氧化剂、增塑剂、光稳定剂、紫外吸收剂等,这些添加剂在加工过程中可能会降解为其他有害物质迁移到包装材料中,从而危害人体健康。Alin 等<sup>[13]</sup>研究聚丙烯包装材料中抗氧化剂的降解情况,结果发现抗氧化剂 Irgafos 168 和 Irganox 1076 的降解物 2,4-二叔丁基苯酚。Scarsella 等<sup>[14]</sup>对 258 份紫外光固化食品包装样品进行迁移研究,几乎所有样品中都检出聚酰亚胺和光解分解产物。

### 2.3 残留的反应中间产物

在食品接触材料及制品生产过程中,除了预期所产生的物质外,原料和原料之间、原料和添加剂之间以及添加剂之间会发生反应而产生其他副产物,这也是 NIAS 产生的重要途径之一<sup>[15]</sup>。Canellas 等<sup>[16]</sup>运用 LC-QTOF-MS 技术对塑料包装材料中生物可降解粘合剂化合物进行鉴定,最终发现有 5 种物质是 NIAS,是由粘合剂中所添加的化合物反应产生的副产物。

### 2.4 污染物

食品接触材料及制品生产过程中,污染源也会成为 NIAS 产生的途径之一<sup>[8,9]</sup>。污染物是一种非预期的物质,主要来源有以下几种情况:一是在生产过程中前一生产批次的残留化学品和环境污染物等;二是在原材料或成品的储存或运输中会造成一定的污染。例如存储运输中的润滑剂、清洗剂等。而对于一些未知的环境污染物,其物质和含量难以确定,为避免这种污染,在生产过程中一定要遵循良好的生产规范。

## 3 塑料食品接触材料中的高关注 NIAS

NIAS 种类繁多,数量庞大,为更方便研究食品塑料

接触材料中 NIAS 的迁移, 经查阅文献以及国内外法规, 整理 4 大类采用色谱-质谱技术分析且目前研究较热、关注度较高的 NIAS, 主要有邻苯二甲酸酯、初级芳香胺、全氟化合物以及烷基酚聚氧乙烯醚<sup>[8-10,16]</sup>。

### 3.1 邻苯二甲酸酯

邻苯二甲酸酯(phthalic acid ester, PAEs), 又称酞酸酯, 是以邻苯二甲酸酐为基本原料, 与各种醇进行酯化反应而得到, 用于塑料生产过程中, 增加塑料的柔软性<sup>[17]</sup>。在食品包装中使用较多的 PAEs 主要有邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯[bis (2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二正辛酯(di-n-octyl phthalate, DNOP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(Benzyl butyl phthalate, BBP)、邻苯二甲酸二异壬酯(di-isononyl phthalate, DINP)等<sup>[18]</sup>。研究表明<sup>[18]</sup>, PAEs 可通过皮肤接触、饮食等进入人体发挥类雌激素的作用, 影响人体内分泌, 降低生殖功能。2017 年世界卫生组织国际癌症机构公布的致癌清单中, 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯在 2B 类致癌物清单中。

### 3.2 初级芳香胺

初级芳香胺(primary aromatic amines, PAAs)是一类比甲醛更强的致癌物质<sup>[19]</sup>。食品接触材料中由于原料合成反应效率不高或材料本身释放, 可导致一些 PAAs 残留。研究表明聚氨酯(polyurethane, PU)粘合剂, 若未正确固化或成分混合不当, 剩余的未聚合芳香族异氰酸酯将与水接触, 产生芳香族伯胺等<sup>[20]</sup>; 此外一些含有偶氮染料的物质在一定条件下也会分解成芳香胺物质<sup>[21]</sup>。芳香胺物质一旦迁移至食品中会对人体健康造成一定的损害, 研究表明它有一定的致癌性, 若接触时间长可能会诱发白血病; 除此之外, 芳香胺中的一些物质如 3-氨基联苯、4-氨基联苯会抑制肠道细菌生长, 影响肠道菌群平衡<sup>[18]</sup>。

### 3.3 全氟化合物

全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)是新型持久性的有机污染物<sup>[22]</sup>, 是一种常用的氟表面活性剂。因其具有良好的表面活性、化学稳定性等特性, 被广泛应用于纺织品、工业生产及食品接触材料中<sup>[22,23]</sup>。研究表明<sup>[24]</sup>PFCs 可在生物体内聚集, 从而影响人体激素合成, 诱导生殖系统细胞凋亡, 干扰甲状腺分泌, 对人体健康危害极大。

### 3.4 烷基酚聚氧乙烯醚

烷基酚聚氧乙烯醚(alkylphenol ethoxylates, APEOs)是广泛使用的一种非离子表面活性剂, 其中, 壬基酚聚氧乙烯醚[nonylphenoxypoly (ethyleneoxy) ethanol, NPEOs]使用量最大, 占 80%; 其次是辛基酚聚氧乙烯醚(polyoxyeth

ylene octylphenol ether, OPEOs), 约占 15%~20%以上<sup>[25]</sup>。APEOs 具有一定的刺激性, 它会降解成毒性更强的物质, 通过各种途径侵入人体, 扰乱人体正常的激素分泌, 危害人体健康<sup>[26]</sup>。

## 4 关于塑料食品接触材料中有害物质的法律法规

鉴于 FCMs 中邻苯二甲酸酯、初级芳香胺、全氟化合物以及烷基酚聚氧乙烯醚等 NIAS 的污染以及一些被批准的化学物质的超量迁移等, 对人体健康具有潜在威胁, 欧盟、日本及中国等都对塑料食品接触材料中的有害化合物的使用制定了限制性标准<sup>[27]</sup>。

### 4.1 欧盟法规

欧盟关于食品接触材料的法规体系较为全面, 其制定立法是基于“肯定列表”原则。最早颁布的法规是 76/893/EEC 《关于食品接触材料和制品的法规》, 这是一项框架性指令。2004 年又颁布了新法规(EC) No 1935/2004<sup>[28]</sup>, 该法规是对以往内容的继承和发展。该法规要求产品必须设定可预知的使用条件, 保证产品上所有的各种材料不会危害人类健康, 要求 FCM 只能使用许可列表中的成分, 且不能引起食品的成分改变及感官改变。2011 年 5 月 1 日, 欧盟颁布的管控塑料类食品接触材料的新法规(EU) No 10/2011 《关于预期与食品接触的塑料材料和制品的委员会法规》正式生效, (EC)No 10/2011<sup>[9]</sup>是欧盟针对食品用塑料材料和制品的生产和投放市场制定的特定措施。该法规建立了一个被授权用于塑料配方和制造的化合物的肯定列表, 即所谓的有意添加物, 包含授权单体、其他起始物质、从微生物发酵中获得的大分子、添加剂和聚合物生产辅助剂的联合列表, 并为相当多的分子提供了迁移限制(specific migration limit, SML), 其释放量被限制在最大浓度为 0.010 mg/kg<sup>[9]</sup>。然而(EC)No 10/2011 中不能列出所有的 NIAS, 因此它们允许存在于食品材料和制品中, 但不再列入正面清单中<sup>[16]</sup>, 这些物质必须遵循(EC) No 1935/2004<sup>[28]</sup>中的通用安全要求, 不能对人类健康造成损害, 不能使食品感官质地发生变化。

### 4.2 美国法规

美国对于食品接触材料的监管主要以美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)制定的《符合性政策指南》<sup>[29]</sup>和《联邦规章典》第 21 章为依据<sup>[15]</sup>, 对 FCM 管理主要分为 3 种情况: 免于法规管理、食品添加剂审批以及食品接触物质通报。联邦法规 21 章里详细介绍了纸和纸板材料、塑料、橡胶等食品接触材料, 但并未提到 NIAS 概念, 但对于要进入市场的任何食品接触材料都必须经 FDA 权威机构认可。

### 4.3 国内法规

我国针对有关食品接触材料的法规和标准以国际法规为标准。随着食品接触材料的安全问题受到社会各界的广泛关注,我国对食品接触材料的相关法律法规体系也日益健全。中国和欧盟类似,在新发布的法规中同样也采用“肯定列表”的形式。

2016年11月18日,国家卫计委正式发布 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》<sup>[3]</sup>等 53 项食品接触材料及制品的安全国家标准。这批国标的发布,连同之前已经发布的最新版 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>[30]</sup>、GB 4806.6-2016《食品安全国家标准 食品接触用塑料树脂》<sup>[31]</sup>、GB 4806.7-2016《食品安全国家标准 食品接触用塑料材料及制品》<sup>[32]</sup>等国家标准,意味着我国食品接触材料的新国标体系已经基本形成。

在新发布的标准中,我国不仅对添加剂的具体使用做了要求,而且还以肯定列表的形式列出了不同食品接触材料中允许使用的添加剂清单,使其食品接触材料的安全管理更加规范和严格。GB 4806.1-2016<sup>[3]</sup>对 NIAS 定义也进行了阐述,要求迁移到食品中的量不应危害人体健康,不应食品成分、质构等发生改变。然而我国目前尚未出台关于食品接触材料和制品中 NIAS 的风险评估指导文件<sup>[10]</sup>。

## 5 目前塑料食品接触材料中 NIAS 分析方法

### 5.1 气相色谱法及气相色谱-质谱法

气相色谱-质谱法(gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS)是以气体为流动相(载气)的色谱方法,利用物质在两相中分配系数的微小差异进行分离<sup>[33]</sup>。GC-MS 可用于测定易挥发的小分子 NIAS,国际上有采用顶空进样 GC-MS 方法对塑料食品接触材料中的 NIAS 分析。Kassouf 等<sup>[34]</sup>利用 GC-MS 技术结合顶空固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)分析 PET 瓶和原料颗粒中的 NIAS,最终在 PET 瓶中检测到二甲苯、乙二醇等多种挥发性 NIAS。对于一些半挥发 NIAS 的检测可采用有机溶剂萃取 GC-MS,关于这种方法的检测报道国内已有很多。杨岳平等<sup>[35]</sup>研究了在紫外和微波条件下,采用正己烷为提取剂分析抗氧化剂 168 的降解产物,最终经过 GC-MS 检测得到 2 种降解产物,一种经标准品确证为 2,4-二叔丁基苯酚,另一种通过保留时间和质谱特征推测为抗氧化剂 168 脱去一个 2,4-二叔丁基苯酚生成的化合物。

### 5.2 液相色谱法及液相色谱-质谱法

液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spec

trometry, LC-MS)是近年来发展迅速、应用较多的一种分离技术。它以液体为流动相,根据固定相的不同分为液固色谱、液液色谱以及键合相色谱<sup>[10]</sup>。液相色谱与质谱的结合,使物质得以分离分析,近年来在食品、环境等领域的研究越来越普遍<sup>[15]</sup>。表 1 列举了目前塑料食品接触材料中关注度高的 4 大类 NIAS 的检测,可以看出一些芳香胺、全氟化合物的检测是采用 LC-MS 完成的。

### 5.3 高分辨质谱法

近年来,色谱和质谱技术的发展给食品接触材料中 NIAS 的检测带来一定的推动和促进作用。相对于普通质谱,高分辨质谱以其高灵敏度,提供精确的质谱  $m/z$  数等优势,更有利于食品接触材料中 NIAS 的准确鉴定,是近年来发展起来的高通量快速筛查仪器。目前高分辨质谱技术主要包括四极杆静电场轨道阱质谱法(orbitrap-mass spectrometry, Orbitrap-MS)、飞行时间质谱法(time of flight-mass spectrometry, TOF-MS)和傅里叶变换离子回旋共振质谱法(Fourier transform ion cyclotron resonance-mass spectrometry, FTICR-MS)等<sup>[50]</sup>。

在食品接触材料检测方面,国内的研究大多基于一些 GC-MS、LC-MS 技术,应用高分辨质谱研究的较少,而在国外利用 TOF-MS 进行 NIAS 的检测研究已有报道。Paula 等<sup>[51]</sup>在 4 种模拟物(95%和 10%乙醇、3%乙酸和 Tenax)中研究了 26 种聚丙烯薄膜中的非挥发性化合物的迁移,并用 UPLC-QTOF-MS 进行了分析。最终鉴定出 75 种化合物,其中有 76%是 NIAS,而这些物质有来自添加剂的降解,如 irganox 1010 和 1076 的降解产物、原辅材料带入的杂质以及未知来源的化合物。Aznar 等<sup>[52]</sup>利用 UPLC-QTOF-MS 技术对含有油墨和聚乙烯的多层包装材料中的未知迁移物进行非目标筛选,识别并鉴定出塑料中有意添加物有癸二酸酯和乙二醇醚,NIAS 有环状聚酯纤维。Bauer 等<sup>[53]</sup>利用 UPLC-QTOF-MS 识别塑料包装迁移到婴儿食品中的化学污染物。在研究中共检测到 42 种迁移物,其中有 3 种物质被鉴定为有意添加物,分别为氰菊酯 UV2908(光稳定剂)、三丁基锡化合物(增塑剂)和  $\epsilon$ -己内酰胺(添加剂)。检测到的其余迁移物是 NIAS,其中 35 种化合物是聚酯低聚物、29 种环状低聚物和 6 种线性低聚物。相比于 Q-TOF-MS, Orbitrap-MS 具有更高的分辨率<sup>[36]</sup>, Martínez-Bueno 等<sup>[54]</sup>应用 Orbitrap-MS 技术测定由聚乳酸和氧化锌纳米粒子组成的单层膜中的 NIAS,结果共鉴定出 7 种 NIAS,其中 3 种是通过 GC 分离出的半挥发物质,4 种是通过 LC 分离出的不挥发性化合物,由此证明了 Orbitrap-MS 对于不同挥发能力的 NIAS 的检测有很大的应用潜力。

表 1 食品接触材料中 NIAS 检测方法  
Table 1 Detection method for NIAS in food contact materials

基质	化合物	样品前处理	分析方法及条件	检出限	回收率	参考文献
塑料包装	16 种 PAEs	甲醇, 超声提取	GC-MS	0.05 mg/L	83.4%~97.0%	[36]
饮料瓶	11 种 PAEs	自合成磁性多壁碳纳米管, 磁性固相萃取	HPLC	0.00659~0.0533 $\mu\text{g/L}$	79.8%~114%	[37]
PE 保鲜膜	4 种 PAEs	正己烷, 超声提取	GC-MS/SIM	0.20~0.60 mg/kg	80.2%~104.8%	[38]
塑料包装	15 种 PAEs	正己烷, 索氏提取	ACQUITY UPC <sup>2</sup> HSS	1.0~2.2 mg/kg	78.1%~122.3%	[39]
塑料包装	11 种 PAEs	甲醇, 加速溶剂萃取	HPLC-LTQ-Orbitrap/MS	1 ng/mL	89.8%~101.3%	[40]
塑料制品	25 种 PAAs	叔丁基甲醚:乙醇(1:1), 固相萃取	GC-MS	0.0005~0.002 mg/kg	51.6%~118.4%	[41]
多层塑料包装	7 种 PAAs	3%乙酸, 模拟迁移试验	HPLC	0.51~9.86 $\mu\text{g/kg}$	-	[42]
具色塑料餐具样品	33 种 PAAs	二氯甲烷, 超声提取	HPLC-MS	0.03 ~ 0.5 $\mu\text{g/kg}$	72.5%~115%	[43]
厨房用具	19 种 PAAs	模拟液: 乙酸, 模拟迁移试验	UPLC-MS	0.36 ~ 0.95 g/kg	-	[44]
纸质包装袋	PFOA, FOS	模拟液, 固相萃取	LC-MS	0.01 ng/cm <sup>2</sup>	-	[45]
纺织品	PFOA	甲醇-水(1:1), 超声提取	GC-MS	12.6 $\mu\text{g/mL}$	80%~100%	[46]
食品接触材料	PFOA	甲醇, 超声提取	HPLC-ESI-MS/MS	0.5 $\mu\text{g/kg}$	91%~113.00%	[47]
食品	PFOA, PFOS	甲醇, 固相萃取	LC-MS	0.038 ng/g (PFOA) 0.002 ng/g (PFOS)	90.6%~101.2% 89.2%~98.4%	[48]
生活用纸	(NPEO) <sub>1-10</sub> (OPEO) <sub>1-10</sub>	乙腈, 超声提取	HPLC-MS	1.0~4.3 $\mu\text{g/kg}$	51.0%~117%	[49]
塑料包装材料	(NPEO) <sub>3-17</sub> (OPEO) <sub>5-17</sub>	模拟液, 溶剂萃取	HPLC-MS-MS	3.44~67.67 $\mu\text{g/dm}^2$	72.9%~113.9%	[26]

## 6 结 论

食品接触材料中有害物质的迁移是影响食品安全的一个重要因素, 尤其是 NIAS 的迁移, 但是 NIAS 并不是新兴产物, 它伴随着食品接触材料的出现而产生。随着消费者安全意识的提高以及检测技术的不断进步, NIAS 逐渐被科研人员和消费者所认知, 而且 NIAS 的安全风险也得到重视。目前食品接触材料中 NIAS 的检测技术 GC-MS、LC-MS 逐渐成熟, 高分辨质谱技术也逐渐发展起来, 尤其是高分辨质谱技术, 以其高分辨率和高精确质量数实现了低分辨质谱难以解决的非目标物分析的问题, 近年来该技术在食品分析领域的应用越来越广泛, 从农药兽药残留、添加剂检测到一些未知物的检测<sup>[55]</sup>, 对食品安全中的突发事件起到非常重要的作用。与国外相比, 我国 NIAS 检测发展起步较晚, 但随着检测技术的不断进步, 食品接触材料中的 NIAS 的检测会越来越成熟, NIAS 鉴定及安全评估体系也会越来越完善。

## 参考文献

- [1] 张佳宜. 食品接触材料中有害物质迁移分析[J]. 食品安全导刊, 2015, (21): 94.  
Zhang JY. Migration analysis of hazardous substances in food contact materials [J]. Chin Food Saf Magaz, 2015, (21): 94.
- [2] Cesen M, Lambropoulou D, Laimou-Geraniou M, *et al.* Determination of bisphenols and related compounds in honey and their migration from selected food contact materials [J]. J Agric Food Chem, 2016, 64(46): 8866-8875.
- [3] 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].
- [4] 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, (21):9-10.  
Huang R, Zou YH. Status quo and new trend of standards system for food contact materials and products at home and abroad [J]. Chin Food Saf Magaz, 2018, (21): 9-10.

- [5] 康智勇, 杨浩雄. 我国塑料食品包装的安全性分析[J]. 中国塑料, 2018, 32(10): 13-19.  
Kang ZY, Yang HX. Safety analysis of plastic food packaging in China [J]. China Plastics, 2018, 32(10): 13-19.
- [6] 张云强, 姜海辉, 陈寿花, 等. 塑料食品包装材料安全性分析及解决措施[J]. 齐鲁工业大学学报, 2014, (2): 60-64.  
Zhang YQ, Jiang HH, Chen SH, *et al.* Safety analysis and solutions of plastic food packaging materials [J]. J Qilu Univ Technol, 2014, (2): 60-64.
- [7] 姚睿娟, 张正周. 包装设计在食品工业中的应用研究进展[J]. 保鲜与加工, 2019, 19(4): 195-200.  
Yao RJ, Zhang ZZ. Application research progress of packaging design in food industry [J]. Storage Process, 2019, 19(4): 195-200.
- [8] 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 unintentional additives in food contact materials [J]. Chin J Food Hyg, 2017, 29(2): 238-243.
- [9] Nerin C, Alfaro P, Aznar M, *et al.* The challenge of identifying non-intentionally added substances from food packaging materials: A review [J]. Anal Chim Acta, 2013, 775: 14-24.
- [10] 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 unintentional additives in food contact materials and products [J]. China Plastics, 2019, 33(4): 89-95
- [11] European Commission. Commission regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [Z].
- [12] Nerin C, Vélez D, Aznar M, *et al.* Migrants determination and bioaccessibility study of ethyl lauroyl arginate (LAE) from a LAE based antimicrobial food packaging material [J]. Food Chem Toxicol: An Int J Published Briti Ind Biological Res, 2013, 56: 363-370.
- [13] Alin J, Hakkarainen M. Microwave heating causes rapid degradation of antioxidants in polypropylene packaging, leading to greatly increased specific migration to food simulants as shown by ESI-MS and GC-MS [J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(10).
- [14] Scarsella JB, Zhang N, Hartman TG. Identification and migration studies of photolytic decomposition products of UV-photoinitiators in food packaging [J]. Molecules, 2019, 24(19).
- [15] 葛琨, 胡玉玲, 李攻科. 食品接触材料样品前处理和检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(14): 4451-4460.  
Ge K, Hu YL, Li GK. Research progress of sample pretreatment and detection methods for food contact materials [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(14): 4451-4460.
- [16] Canellas E, Vera P, Nerin C. UPLC-ESI-Q-TOF-MS(E) 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.
- [17] 吕亮. 塑料包装产品中邻苯二甲酸酯类增塑剂使用含量情况调查报告[J]. 绿色包装, 2017, (5): 36-38.  
Lv L. Investigation report on the usage of phthalate plasticizers in plastic packaging products [J]. Green Packag, 2017, (5): 36-38.
- [18] 桂祖桐. 邻苯二甲酸酯增塑剂对健康和环境影响的评估及其对消费量的影响[J]. 塑料助剂, 2006, (3): 39-42.  
Gui ZT. Evaluation of phthalate plasticizers on health and environment and its impact on consumption [J]. Plast Addit, 2006, (3): 39-42.
- [19] 汤志旭, 牛增元, 陶强, 等. 液相色谱串联质谱法测定纸制食品接触材料中芳香族伯胺迁移量[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(4): 1025-1032.  
Tang ZX, Niu ZY, Tao Q, *et al.* Determination of aromatic primary amine migration in paper food contact materials by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2013, 4(4): 1025-1032.
- [20] 肖军. 水性聚氨酯复合粘合剂用于食品包装高效节能零污染[J]. 湖南包装, 2013, (4): 21-25.  
Xiao J. Water based polyurethane composite adhesive for food packaging with high efficiency, energy saving and zero pollution [J]. Hunan Packag, 2013, (4): 21-25.
- [21] 严俊, 周芸, 邓惠敏, 等. UPC-2-MS/MS 测定烟用纸张中偶氮染料释放的芳香胺[J]. 烟草科技, 2018, 51(10): 56-63.  
Yan J, Zhou Y, Deng HM, *et al.* Determination of aromatic amines released by azo dyes in cigarette paper by UPC-2-MS/MS [J]. Tob Sci Technol, 2018, 51(10): 56-63.
- [22] Liu J, Wang Y, Li J, *et al.* Perfluorinated compounds in seafood from coastal areas in China [J]. Environ Int, 2012, 42: 67-71.
- [23] 武晓果, 谢周清. 南北极全氟化合物的含量、分布及迁移[J]. 极地研究, 2009, 21(3): 197-210.  
Wu XG, Xie ZQ. Content, distribution and migration of perfluorinated compounds in the north and south poles [J]. Polar Res, 2009, 21(3): 197-210.
- [24] 马雪倩, 叶英辉. 全氟类化合物在人体与动物体内的生殖毒性[J]. 国际生殖健康/计划生育杂志, 2019, 38(4): 309-312.  
Ma XQ, Ye YH. Reproductive toxicity of perfluorinated compounds in human and animal [J]. Int J Rep Health Magaz, 2019, 38 (4): 309-312.
- [25] 徐东峰, 刘伯韬. 烷基酚聚氧乙烯醚检测方法的研究[J]. 中国纤检, 2015, (14): 82-85.  
Xu DF, Liu BT. Study on the detection method of alkylphenol polyoxyethylene ether [J]. Chin Fiber Inspect, 2015, (14): 82-85.
- [26] 杨菁, 闫婧, 吕刚, 等. 塑料食包材料烷基酚聚氧乙烯醚迁移量的测定[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(19): 148-154.  
Yang J, Yan J, Lv G, *et al.* Determination of migration of alkylphenol polyoxyethylene ether in plastic food packaging materials [J]. Food Res Dev, 2015, 36(19): 148-154.
- [27] 何嘉欣, 林庭庭. 各国食品接触材料法规体系对比探讨[J]. 食品安全导刊, 2019, (15): 58.  
He JX, Lin TT. A comparative study on regulations and systems of food

- contact materials in different countries [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2019, (15): 58.
- [28] European Commission. Regulation (EC) No 1935/2004 of the European parliament and of the council of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing directives 80/590/EEC and 89/109/EEC [S]. 2004.
- [29] 马爱进. 我国与欧盟、美国、日本食品接触材料及制品标准体系状况及对策建议[J]. *食品工业科技*, 2009, (2): 274–275.
- Ma AJ. Status and countermeasures of standards system for food contact materials and products between China and European Union, the United States and Japan [J]. *Food Ind Sci Technol*, 2009, (2): 274–275.
- [30] 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 for food contact materials and products [S].
- [31] GB 4806.6-2016 食品安全国家标准 食品接触用塑料树脂[S].
- GB 4806.6-2016 National food safety standard-Standard plastic resin for food contact [S].
- [32] GB 4806.7-2016 食品安全国家标准 食品接触用塑料材料及制品[S].
- GB 4806.7-2016 National food safety standard-Plastic materials and products for food contact [S].
- [33] 崔鑫. 基于气相色谱质谱联用的食品检验分析[J]. *现代食品*, 2018, (14): 97–99.
- Cui X. Analysis of food inspection based on gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Mod Food*, 2018, (14): 97–99.
- [34] 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.
- [35] 杨岳平, 胡长鹰, 钟怀宁, 等. 抗氧化剂 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 antioxidant 168 and determination of its degradation products [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2016, 32(6): 304–309.
- [36] 武婷敏, 赵莎, 盛倩, 等. 超声提取-气相色谱-质谱法测定塑料包装食品中 16 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. *化学分析计量*, 2019, 28(2): 94–98.
- Wu TM, Zhao S, Sheng Q, *et al.* Determination of 16 phthalate esters plasticizers in plastic packaging food by ultrasonic extraction gas chromatography mass spectrometry [J]. *Chem Anal Metrol*, 2019, 28(2): 94–98.
- [37] Yin S, Yang Y, Yang D, *et al.* Determination of 11 phthalate esters in beverages by magnetic solid-phase extraction combined with high-performance liquid chromatography [J]. *J AOAC Int*, 2019, 102(5).
- [38] 张玉才, 邓人攀, 木合塔尔·吐尔洪. 气相色谱-质谱/离子选择法对 PE 保鲜膜中邻苯二甲酸酯类的测定[J]. *中国测试*, 2017, 43(11): 37–41.
- Zhang YC, Deng RP, Mu TEH. Determination of phthalate esters in PE preservative film by gas chromatography-mass spectrometry/ion selection [J]. *Chin Test*, 2017, 43(11): 37–41.
- [39] 李雪敏. 食品塑料包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂检测方法和迁移研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- Li XM. Detection method and migration of phthalate plasticizers in food plastic packaging [D]. Chongqing: Chongqing University, 2017
- [40] 王晓兵, 丁利, 朱绍华, 等. 食品接触材料中邻苯二甲酸酯的 LTQ-Orbitrap 组合式高分辨质谱快速筛查和确证[J]. *包装工程*, 2011, 32(15): 43–47.
- Wang XB, Ding L, Zhu SH, *et al.* Rapid screening and confirmation of phthalates in food contact materials by LTQ Orbitrap combined high resolution mass spectrometry [J]. *Packag Eng*, 2011, 32(15): 43–47.
- [41] 李英, 李成发, 肖道清, 等. 气相色谱-质谱法同时测定塑料食品接触材料中 25 种芳香胺的迁移量[J]. *色谱*, 2013, 31(1): 46–52.
- Li Y, Li CF, Xiao DQ, *et al.* Simultaneous determination of 25 aromatic primary amines in plastic food contact materials by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatog*, 2013, 31(1): 46–52.
- [42] Cwiek-Ludwicka K, Pawlicka M, Starski A, *et al.* Studies on primary aromatic amines (PAAs) migration from multi-layer plastic food packaging by HPLC method [J]. *Rocz Panstw Zakl Hig*, 2011, 62(4): 371–375.
- [43] 满正印, 王全林, 李和生, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定具色塑料餐具中 33 种初级芳香胺的残留量和迁移量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2016, 52(10): 1142–1149.
- Man ZY, Wang QL, Li HS, *et al.* Determination of residual and migration of 33 primary aromatic amines in colored plastic tableware by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2016, 52(10): 1142–1149.
- [44] Perez MNF, Padula M, Moitinho D, *et al.* Primary aromatic amines in kitchenware: Determination by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1602: 217–227.
- [45] 刘征辉, 周茜, 魏静娜, 等. 食品接触材料中全氟化合物的迁移规律研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(12): 3845–3851.
- Liu ZH, Zhou X, Wei JN, *et al.* Migration of perfluorinated compounds in food contact materials [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(12): 3845–3851.
- [46] 何秀玲, 孙明星. GC-MS 法测定纺织品中全氟辛酸[J]. *印染*, 2010, 36(12): 36–42.
- He XL, Sun MX. Determination of perfluorooctanoic acid in textiles by GC-MS [J]. *China Dye Finish*, 2010, 36(12): 36–42.
- [47] 陈笑梅, 刘慧婷, 谢维斌, 等. 食品接触材料中全氟烷基磺酸盐化合物的 HPLC-MS/MS 测定[J]. *食品科学*, 2010, 31(8): 174–176.
- Chen XM, Liu HT, Xie WB, *et al.* Determination of perfluoroalkyl sulfonates in food contact materials by HPLC-MS/MS [J]. *Food Sci*, 2010, 31(8): 174–176.
- [48] Sungur Ş, Koroğlu M, Turgut F. Determination of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in food and beverages [J]. *Int J Environ Anal Chem*, 2018, 98(4): 360–368.
- [49] 左莹, 孙多志, 李洁君, 等. 高效液相色谱-质谱法测定生活用纸中的烷基酚聚氧乙烯醚[J]. *理化检验-化学分册*, 2015, 51(4): 440–445.
- Zuo Y, Sun DZ, Li JJ, *et al.* Determination of alkylphenol

- polyoxyethylene ether in tissue paper by high performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2015, 51(4): 440-445.
- [50] 魏帅, 鲍蕾. 食品接触材料中非有意添加物的检测方法[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(24): 8195-8203.
- Wei S, Bao L. Detection method of unintentional additives in food contact materials [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(24): 8195-8203.
- [51] Vera P, Canellas E, Nerin C. Identification of non volatile migrant compounds and NIAS in polypropylene films used as food packaging characterized by UPLC-MS/QTOF [J]. *Talanta*, 2018, 188: 750-762.
- [52] Aznar M, Domeño C, Nerin C, *et al.* Set-off of non volatile compounds from printing inks in food packaging materials and the role of lacquers to avoid migration [J]. *Dyes Pigm*, 2015, 114: 85-92.
- [53] Bauer A, Jesús F, Gómez Ramos MJ, *et al.* Identification of unexpected chemical contaminants in baby food coming from plastic packaging migration by high resolution accurate mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2019, 295: 274-288.
- [54] Martinez-Bueno MJ, Hernando MD, Ucles 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.
- [55] 熊岑, 李苑雯, 郑彦婕, 等. 静电场轨道阱质谱分析技术在食品分析中的应用进展[J]. *食品科学*, 2015, 36(13): 283-287.

Xiong C, Li YW, Zheng YJ, *et al.* Application progress of electrostatic field orbital trap mass spectrometry in food analysis [J]. *Food Sci*, 2015, 36(13): 283-287.

(责任编辑: 张晓寒)

## 作者简介



史艳琴, 硕士, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: shiyanqin6093@163.com

梁成珠, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为动物检疫。

E-mail: liangcz@163.com

汤志旭, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: zhixutang@126.com