

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20231212007

外卖餐具中16种合成酚类抗氧化剂的含量及迁移分析

付清¹, 王赵劼¹, 柯建杨¹, 柳鑫¹, 宫智勇¹, 荆涛², 方敏^{1*}

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023; 2. 华中科技大学同济医学院公共卫生学院, 武汉 430030)

摘要: **目的** 测定外卖餐具中16种合成酚类抗氧化剂(synthetic phenolic antioxidants, SPAs)的含量, 分析外卖餐具中这类污染物的迁移行为。**方法** 本研究通过液相色谱-串联三重四极杆质谱法和气相色谱-串联三重四极杆质谱法, 测定了6大类不同品牌外卖餐具中16种SPAs的含量。分别以纯净水、4%醋酸(V/V)、10%乙醇水溶液(V/V)、50%乙醇水溶液(V/V)和95%乙醇水溶液(V/V)为食品模拟物, 开展不同品牌外卖餐具中主要SPAs的迁移实验。**结果** 外卖餐具中均可以检出1种以上SPAs, 其中2,6-二叔丁基对甲酚及其代谢物的含量和检出率最高, 2,4-二叔丁基苯酚和新兴化合物2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)次之, 然而2,4-二叔丁基苯酚是外卖餐具最主要的迁移物。**结论** 外卖餐具中合成酚类抗氧化剂广泛存在。2,4-二叔丁基苯酚在外卖餐具中大量迁出, 其健康危害需要引起足够关注。

关键词: 食品包装材料; 合成酚类抗氧化剂; 迁移实验; 质谱分析

Content and migration analysis of 16 kinds of synthetic phenolic antioxidants in takeaway tableware

FU Qing¹, WANG Zhao-Jie¹, KE Jian-Yang¹, LIU Xin¹, GONG Zhi-Yong¹, JING Tao², FANG Min^{1*}

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China; 2. School of Public Health, Tongji Medical College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China)

ABSTRACT: Objective To determine the content of 16 kinds of synthetic phenolic antioxidants (SPAs) in takeaway tableware, and analyze the migration behavior of such pollutants in takeaway tableware. **Methods** In this study, the content of 16 kinds of SPAs in 6 categories of take-away tableware with different brands were determined by liquid chromatography-tandem triple-quadrupole mass spectrometry and gas chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry. Pure water, 4% acetic acid (V/V), 10% ethanol aqueous solution (V/V), 50% ethanol aqueous solution (V/V) and 95% ethanol aqueous solution (V/V) were used as food simulants to develop take-away tableware with different brands. **Results** More than one SPAs could be detected in take-away tableware, among which the content and detection rate of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol and its metabolites were the highest, followed by 2,4-di-tert-butyl-phenol and emerging compound 2,2'-methylenebis-(4-methyl-6-tert-butylphenol), but 2,4-di-tert-butyl-phenol was the main migration of take-away tableware. **Conclusion** SPAs are widely found in

基金项目: 国家自然科学基金项目(32001772)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (32001772)

*通信作者: 方敏, 副教授, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: fangmin0227@whpu.edu.cn

*Corresponding author: FANG Min, Associate Professor, Wuhan Polytechnic University, No.68, Xuefu South Road, Wuhan 430023, China. E-mail: fangmin0227@whpu.edu.cn

take-away tableware. 2,4-di-tert-butyl-phenol moves out in large quantities in take-away tableware, and its health hazards need to be paid enough attention.

KEY WORDS: food packaging materials; synthetic phenolic antioxidants; migration experiments; mass spectrometry analysis

0 引言

2023 年, 国家卫生健康委公告: 允许二丁基羟基甲苯, 又名 2,6-二叔丁基对甲酚, 作为一种食品添加剂新品种^[1], 且 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》规定: 食用油脂、油炸食品、饼干、方便面等食品中, 食品抗氧化剂丁基化羟基甲苯和丁基羟基茴香醚的最大允许使用量为 200 mg/kg, 混合使用时总量不超过 100 mg/kg。然而, 这两个化合物属于合成酚类抗氧化剂 (synthetic phenolic antioxidants, SPAs) 家族, 也被广泛添加在各种消费品和工业产品中, 提高产品的化学稳定性, 减缓产品在使用过程中由于光照和温度变化引起的变黄、老化等问题^[2]。随着现代生活节奏的加快, 食用外卖快餐已经成为城市日常生活中不可或缺的一部分, 网上外卖用户已经超 4 亿人次^[3]。食品包装材料, 特别是塑料制品生产过程中会大量使用上述 SPAs^[4]。在食品添加和包装材料转移的双重作用下, 食品中 SPAs 的污染现况不清, 人群暴露风险未知。

相比于传统的二丁基羟基甲苯和丁基羟基茴香醚等单酚类结构的 SPAs, 食品包装材料生产过程中会使用到双酚结构的 SPAs, 具有内分泌干扰毒性^[5-6]、神经毒性^[7]、生殖毒性和发育毒性^[8-9], 引起了人们对这些新兴 SPAs 的日益关注。最近研究报告表明: 新兴 SPAs 在人体多种生物样本广泛存在, 如血清^[10-11]、尿液^[12]、指甲^[13]、乳汁^[14], 且检测率均较高。乔杰院士团队^[15]发现 SPAs 及其代谢物高暴露会增加女性人群卵巢储备功能减退, 发生风险。然而, 饮食作为人群暴露污染物的主要途径, 食品包装材料中新兴 SPAs 的污染现况不清楚^[16-17]。DU 等^[16]研究发现传统和新兴 SPAs 在婴儿奶粉中普遍存在, 且部分新兴 SPAs 的浓度远高于传统 SPAs, 推测可能来源于包装材料、机械加工或原料的污染。

本研究以典型和新兴 SPAs 为研究对象, 采用液相色谱-串联三重四极杆质谱和气相色谱-串联三重四极杆质谱方法, 分析 6 大类不同品牌外卖餐具中 16 种 SPAs 的含量, 并开展主要 SPAs 化合物的迁移实验, 阐明外卖餐具中 SPAs 的迁移特征, 为分析食品中 SPAs 的来源, 开展食品及其包装材料安全监管提供必要的技术支撑和理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

本研究的外卖餐具均是网上电商的高销量商品, 分别为白色外卖盒、黑色外卖盒、纸碗、透明外卖盒、塑料

碗、锡箔纸 6 大类, 每类选择 6 个主要品牌产品, 且每个产品采购 30 个以上商品。最终共选取 36 个外卖餐具产品进行研究。其中, 纸碗的材质是聚乙烯淋膜纸, 塑料碗和外卖盒是聚丙烯材料, 锡箔纸为锡箔材料。

2,6-二叔丁基对甲酚(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, BHT)、2,6-二叔丁基苯醌(2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinone, BHT-Q)、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoic acid, BHT-COOH)、2,6-二叔丁基-4-羟基苯酚[2,6-di-tert-butyl-4-(hydroxymethyl)phenol, BHT-OH]、丁基羟基茴香醚(3-tert-butyl-4-hydroxyanisole, BHA)、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde, BHT-CHO)、2,6-二叔丁基-4-羟基-4-甲基-2,5-环己二烯-1-酮(2,6-di-tert-butyl-4-hydroxy-4-methyl-2,5-cyclohexadienone, BHT-quinol)、对叔辛基苯酚(4-tert-octylphenol, 4-tOP)、2,4-二叔丁基苯酚(2,4-di-tert-butyl-phenol, 2,4-DTBP)、三叔丁基苯酚(2,4,6-tri-tert-butylphenol, AO246)、4-仲丁基-2,6-二叔丁基苯酚(2,6-di-tert-butyl-4-s-butylphenol, DTBSBP)、2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)[2,2'-methylenebis(4-methyl-6-tert-butylphenol), AO2246]、2,2'-亚甲基双-(4-乙基-6-叔丁基苯酚)[2,2'-methylenebis(6-tert-butyl phenol-4-ethylphenol), AO425]、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)[4,4'-butylidenebis(3-methyl-6-tert-butylphenol), AO44B25]、4,4'-硫代双(6-叔丁基间甲酚)[4,4'-thiobis(6-tert-butyl-m-cresol), AO44S25](标准物质, 美国 Aladdin 公司); 同位素内标 BHT-d21、13C-TBBPA(标准物质, 剑桥同位素实验室公司); 乙腈、甲醇、正己烷、二氯甲烷(色谱纯, 美国 Sigma 公司)。

1.2 仪器与设备

CPA 225D 电子分析天平(精度 0.01 mg, 德国 Sartorius 公司); KQ-600DE 超声波清洗器(昆山市超声波仪器有限公司); IKA MS3 漩涡混合器(德国 IKA 公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司); AB SCIEX QTRAP® 6500 液相色谱串联四极杆质谱仪(上海 SCIEX 分析仪器贸易有限公司); Agilent 7010B 气相色谱串联三重四极杆质谱仪(美国安捷伦科技有限公司); CT-1 氮气发生器(武汉科林普丰仪器有限公司); SCIENTZ-10N 冷冻干燥机(宁波新芝生物科技股份有限公司); Eppendorf 5430/R 台式高速冷冻离心机(德国艾本德股份公司); Lindberg/Blue M 马弗炉(赛默飞世尔科技公司); ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样本预处理

研究在文献基础上进一步优化样本预处理方法^[16-17], 具体操作如下: 取200 mg剪碎的外卖餐具样品至玻璃试管中, 加入50 μL 乙腈溶解的混合内标溶液和3 mL 二氯甲烷/正己烷(3/1, V/V), 超声萃取30 min。待萃取完成后, 3000 r/min离心5 min, 转移萃取液至另一新玻璃试管。随后, 向装有样品的玻璃试管加入3 mL 乙腈, 重复超声萃取2次。将3次萃取液合并在一起后分为两个部分(4.5 mL+4.5 mL)。一部分在氮气氛围下吹至近干, 用200 μL 乙腈复溶后, 过0.22 μm 有机滤膜, 用于液相色谱-串联三重四极杆质谱(liquid chromatography-tandem triple-quadrupole mass spectrometry, LC-MS/MS)。另一部分同样在氮气氛围下吹至近干, 用200 μL 正己烷复溶后, 过0.22 μm 有机滤膜, 用于气相色谱串联三重四极杆质谱(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)分析。

1.3.2 仪器条件

(1) 色谱条件

由于痕量BHT和BHT-d21在液相色谱串联质谱中响应较差, 本研究采用GC-MS/MS进行测定^[18], 进样口温度230 $^{\circ}\text{C}$, 高纯氮气作载气, 不分流进样。采用程序升温方式, 升温程序: 在45 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min, 然后以30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至130 $^{\circ}\text{C}$, 保持3 min, 再以12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至180 $^{\circ}\text{C}$, 再以7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至240 $^{\circ}\text{C}$, 保持5 min, 再以12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至325 $^{\circ}\text{C}$, 保持5 min, 载气流量1 mL/min。

另外15种分析物采用LC-MS/MS进行测定^[19], 色谱柱: Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} 柱(2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μm), 并使用Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} 捕集柱消除背景干扰; 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 流动相: 溶剂A和B分别为超纯水和甲醇; 进样体积: 5 μL ; 流速: 0.3 mL/min; 梯度洗脱程序: 初始35% B, 0.5 min 35% B, 1 min 80% B, 3 min 80% B, 5 min 100% B, 8 min 100% B, 8.1 min 35% B, 10 min 35% B。

(2) 质谱条件

SPAs仪器分析的保留时间和质谱参数等信息见表1。

1.3.3 外卖餐具迁移实验

本研究参照欧盟关于食品接触塑料的专项指令(2002/72/EC)、美国食品与药物管理局推荐的《行业指南: 食品接触物质上市前提交的准备: 化学建议》和GB 5009.156—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移实验 预处理方法通则》以及实验探究的需要^[20-23], 迁移实验选取5种食品模拟物, 包括食品模拟物A: 纯净水; 食品模拟物B: 4%醋酸(V/V); 食品模拟物C: 10%乙醇水溶液(V/V); 食品模拟物D: 50%乙醇水溶液(V/V)和食品模拟物E: 95%乙醇水溶液(V/V)。依据实际生活场景, 本研究从外卖餐具表面裁剪一个边长为2.5 cm的正方形材料, 并将其浸泡在上述5种食品模拟物(10 mL)中, 在25 $^{\circ}\text{C}$ 常温条件下振荡(300 r/min) 3 h。弃去餐具材料后, 将食品模拟物液体分为两部分, 分别通过冷冻干燥至近干。一部分用200 μL 乙腈复溶后, 用于LC-MS/MS分析。另一部分用200 μL 正己烷复溶后, 用于GC-MS/MS分析。

表1 SPAs仪器分析的保留时间及质谱参数

Table 1 Retention times and relative parameters of mass spectrometry of SPAs

分析物	保留时间/min	母离子(m/z)	锥孔电压/eV	子离子1 (m/z)	碰撞能量 1/eV	子离子2 (m/z)	碰撞能量 2/eV
BHA	2.76	179.1	8	149.1	26	164.11	12
4-tBP	2.57	149.1	2	133.3	18	-	-
2,4-DTBP	4.98	205.4	22	189.1	26	-	-
AO246	6.14	261.3	54	245.3	32	-	-
4-tOP	4.78	205.1	6	133.4	20	-	-
DTBSBP	6.26	261.2	52	231.3	32	245.6	32
BHT-COOH	2.20	249.1	14	189.2	28	205.17	38
BHT-CHO	4.36	233.1	34	217.2	30	-	-
BHT-quinol	4.36	235.2	38	205.2	30	220.18	12
BHT-Q	4.36	220.1	5	203.6	25	148.2	25
BHT-OH	3.09	235.2	8	160.1	24	217.28	24
AO2246	5.92	339.2	14	147.1	52	163.16	28
AO44B25	5.85	381.3	76	163.1	32	339	32
AO425	6.22	367.2	56	162.1	48	177.22	30
AO44S25	5.22	357.2	60	179.1	48	194.13	32
AO4426	6.66	423.3	4	393.4	48	407.44	44

注: -代表该化合物的子离子2的信息不存在。

1.3.4 质量控制

样本分析时, 尽量使用玻璃器皿, 且均在酸缸中浸泡 24 h, 取出后用纯净水冲洗干净, 并于马弗炉中 480°C 烘烤 6 h 及以上。样品分析时, 要对质谱仪器进行灵敏度和准确度校验, 每分析 20 个样本, 要分析一次程序空白、质控添加样本(2 μg/kg)、溶剂空白和工作曲线。

1.4 数据处理

采用数据处理软件对采集化合物的质谱数据进行分析, 并利用 SPSS 25.0 对数据进行分析。采用描述性统计分析外卖餐具样品及迁移实验中 SPAs 与 TPs 的浓度分布特征, Spearman 分析探索不同 SPAs 化合物之间的相关关系。 \sum TPs 定义为 BHT-Q、BHT-CHO、BHT-OH、BHT-quinol、BHT-COOH 的浓度之和, \sum SPAs 定义所有化合物的浓度之和。双侧检验时以 $P < 0.05$ 作为具有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 外卖餐具中合成酚类抗氧化剂的含量和分布特征

本研究采用内标法实现食品包装材料中 SPAs 的分析, 方法的线性范围为 0.1~1000.0 μg/kg ($r^2 > 0.999$), 检出限(limit of detection, LOD)为 0.01~0.07 ng/g, 加标回收率为 87.3%~106.5%, 平行测量的相对标准偏差 < 10% ($n=7$)。在检测的所有外卖餐具中 SPA 的浓度和分布如表 2 所示。所有外卖餐盒中都可以广泛检出 SPAs, 其中 7 种 SPAs 的检出率

高于 70%, 分别为 BHT (100.0%)、BHT-Q (100.0%)、BHA (97.2%)、BHT-COOH (91.7%)、DTBSBP (86.1%)、2,4-DTBP (85.5%)和 BHT-CHO (75.0%)。从检出浓度角度看, 2,4-DTBP 的浓度最高(中位数: 1073.3 μg/kg), 其次是 BHT-Q(中位数: 371.8 μg/kg)、BHT-CHO(中位数: 188.6 μg/kg)和 BHT(中位数: 68.8 μg/kg)。由此可见, 外卖餐盒中高检出的化合物均为传统的单酚类 SPAs, 其中 BHT 被国家卫生健康委认定为食品添加剂新品种, 而其在外卖餐盒中也广泛存在。BHT 在食品及其包装材料中双重添加导致的健康风险需要引起足够关注。由于 DTBSBP 符合持久性、生物积累性和对水生生物固有性的生态分类标准, 因此在加拿大已被列为是生态风险评估的高优先级。在本研究中 DTBSBP 虽然浓度不高, 但是检出率达到 86.1%。最新研究显示: 少量孕妇血浆样品检测到此种化合物, 也需要开展食品安全监管^[24]。至于新兴双酚结构的 SPAs 而言, 虽然该类化合物也能够被检出, 但是整体检出含量和检出率都偏低, 但需要引起重视的是 AO2246, 其检出率达到 61.1%, 且平均值达到 349.0 μg/kg, 说明这个化合物尽管没有在所有外卖餐具中使用, 但是在已经使用的餐具中添加量非常高。很多文献已经报道了 AO2246 具有内分泌干扰毒性、生殖毒性、发育毒性等效应^[25-27]。相关分析结果显示: 除了 BHT 及其代谢物(BHT-Q、BHT-CHO、BHT-OH、BHT-quinol、BHT-COOH)存在中等强度相关外, 大部分化合物直接相关关系非常弱。由此可见, BHT-Q、BHT-CHO、BHT、AO2246、2,4-DTBP 是外卖餐盒中主要的 SPAs 化合物。

表 2 外卖餐具中 SPAs 的含量
Table 2 Content of the SPAs in takeaway tableware

分析物	检出率/%	平均值/(μg/kg)	中位数/(μg/kg)	范围/(μg/kg)
BHT-Q	100.0	434.4	371.8	<LOD~1617.5
BHT-CHO	75.0	264.1	188.6	<LOD~916.4
BHT-OH	66.7	6.1	3.8	<LOD~30.4
BHT-quinol	69.4	7.2	5.6	<LOD~24.3
BHT-COOH	91.7	7.5	3.4	<LOD~37.7
\sum TPs	100.00	719.4	709.1	3.70~2134.5
BHT	100.0	188.4	68.8	<LOD~4290.8
BHA	97.2	7.5	0.1	<LOD~149.4
4-tOP	41.7	7.0	ND	<LOD~25.2
2,4-DTBP	85.5	2484.0	1073.3	<LOD~39563.6
DTBSBP	86.1	0.6	0.1	<LOD~4.7
AO246	13.9	2.5	2.1	<LOD~26.9
AO2246	61.1	349.0	0.1	<LOD~7332.0
AO44B25	6.1	0.1	0.1	<LOD~0.50
AO44S25	11.1	0.1	ND	<LOD~0.90
AO4426	11.1	4.2	0.1	<LOD~78.8
AO425	30.6	0.1	ND	<LOD~0.53
\sum SPAs	100.00	5704.3	3275.8	4.49~69485.7

注: ND 表示未检出。

2.2 不同类型外卖餐具中合成酚类抗氧化剂的浓度差异分析

本研究涉及的外卖餐具分为: 白色外卖盒、黑色外卖盒、纸碗、透明外卖盒、塑料碗、锡箔纸 6 大类, 涉及 22 家企业。表 3 的结果显示: BHT 及 BHT-Q 在上述 6 大类餐具中广泛存在且浓度较高, BHT-CHO 在锡箔纸中含量很低。BHT 代谢物的浓度整体要高于 BHT, 说明 BHT-Q 等代谢物可能来源于其他化合物的降解过程^[28-29]。例如 Irganox 1076 和 Irganox 1135 降解的终产物就是 BHT-Q^[30]。2,4-DTBP 在纸碗和透明外卖餐具中含量非常高, 含量是其他餐具的一倍以上。新兴双酚结构的 AO2246 广泛用于锡箔纸, 且含量是其他外卖餐盒的 8~1000 倍以上。

2.3 外卖餐盒中 SPAs 和 TPs 的迁移研究

本研究探索了外卖餐具中 SPAs 的迁移情况。其中: BHT-COOH 和 BHA 的迁移率为 0%, 基本不会发生溶出现象。迁移液中大部分化合物的检出率小于 50%, 依然只有

高浓度的 BHT-Q、BHT-CHO、BHT、AO2246、2,4-DTBP 被检出。分析物检出率关系大致呈现如下规律: 食品模拟物 A(蒸馏水)<食品模拟物 B (4%醋酸)<食品模拟物 C (10%乙醇水溶液)<食品模拟物 D (50%乙醇水溶液)<食品模拟物 E (95%乙醇水溶液)。其中, 2,4-DTBP 是本研究中迁出浓度最高的化合物, 而塑料碗是最容易迁出的食品包装材料(图 1)。挪威食品安全局发现: 在环境温度下暴露水中 72 h 后, 聚烯烃饮料瓶迁移的 2,4-DTBP 最高浓度达 25 mg/L^[31]。QIAN 等^[32]以正己烷为食品模拟物, 探索塑料材质食品接触产品的迁移效果, 证明 2,4-DTBP 同样是最广泛检出的分析物之一。本研究在一次性塑料碗 95%乙醇溶液的食品模拟物中测得 2,4-DTBP 的最高迁移浓度为 44.39 μg/kg。欧盟委员会第 10/2011 号条例规定通用迁移总量为 60 mg/kg, 然而在 2016 年, 欧盟委员会又删除了通用迁移总量, 并提出食品中的 LOD 为 0.01 mg/kg。可见, 2,4-DTBP 等新型污染物的毒性和风险仍在不断研究和评估, 塑料碗中 2,4-DTBP 的迁出需要引起关注^[33]。

表 3 不同类型外卖餐盒中主要 SPAs 的含量特征(中位数, μg/kg, n=6)
Table 3 Content characteristics of main SPAs in different types of take-away lunch boxes (median, μg/kg, n=6)

类别	BHT-Q	BHT-CHO	BHT	AO2246	2,4-DTBP
白色外卖餐盒	435.3	368.1	127.4	12.9	865.6
黑色外卖餐盒	288.2	318.3	63.8	0.1	722.0
透明外卖餐盒	405.9	372.6	17.1	0.1	1668.9
纸碗	288.2	318.3	63.8	0.1	2164.4
塑料碗	501.6	504.5	66.7	0.1	410.7
锡箔纸	276.5	0.1	78.6	102.22	1097.7

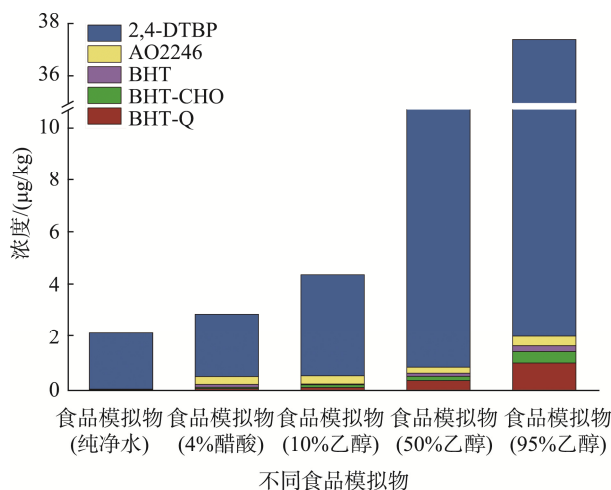


图 1 食品模拟物环境下塑料碗中主要 SPAs 的中位数迁移浓度(μg/kg)

Fig.1 Median migration concentration of major SPAs in plastic bowls in food simulators (μg/kg)

3 讨论与结论

本研究测定了 6 大类 36 个外卖餐具中 16 种 SPAs 含量, 并采用食品模拟物探索 SPAs 的迁出情况, 得到以下结论: (1) 所有外卖餐盒中都可以广泛检出 SPAs, 其中 BHT-Q、BHT-CHO、BHT、AO2246、2,4-DTBP 是外卖餐盒中主要的 SPAs。(2) 2,4-DTBP 是外卖餐盒中最主要的 SPAs 迁移物, 特别是在纸碗中迁移量最高。BHT 被国家卫生健康委认定为食品添加剂新品种, 而其在外卖餐盒中也广泛存在, 由此导致的双重风险需要引起足够关注。AO2246 已经在部分食品包装材料中广泛应用, 其健康风险也需要引起关注。此外, 对于新兴双酚结构的 SPAs, 目前文献主要关注水质、淤泥、土壤等环境介质污染水平, 食品及其包装材料中新兴 SPAs 赋存情况尚不清楚。当然本研究也存在一些不足之处: (1) 外卖餐具还有更多类型, 包含杯子、打包纸盒、泡面桶、自热火锅等等, 后期进一步分析更多种包装材料中 SPAs 的含量和分布; (2) 本研究采

用 5 种食品模拟物来探索 SPAs 的迁出情况, 后期需要开发复杂样本中 SPAs 分析方法, 进一步研究不同生活场景下, 包装材料中各种真实食品中 SPAs 的含量, 准确评估食品来源和包装材料迁移来源, 为食品及其包装材料中 SPAs 的安全监管提供理论依据。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. 食品添加剂新品种受理情况公告[DB/OL]. https://zfwf.nhc.gov.cn/kzx/slgs/sptjxpzsp/202309/t20230907_2592.html [2023-12-12].
National Health Commission of the People's Republic of China. Announcement on acceptance of new varieties of food additives [DB/OL]. https://zfwf.nhc.gov.cn/kzx/slgs/sptjxpzsp/202309/t20230907_2592.html [2023-12-12].
- [2] LIU R, MABURY SA. Synthetic phenolic antioxidants in personal care products: Occurrence, human exposure, and discharge via greywater [J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(22): 13440–13448.
- [3] 中国互联网络信息中心. 第 48 次中国互联网络发展状况统计报告 [DB/OL]. <https://www.cnnic.cn/n4/2022/0401/c136-5278.html> [2022-09-23].
China Internet Network Information. Center's 48th Statistical Report on Internet Development in China [DB/OL]. <https://www.cnnic.cn/n4/2022/0401/c136-5278.html> [2022-09-23].
- [4] JAMSHIDIAN M, TEHRANY EA, CLEYMAND F, *et al.* Effects of synthetic phenolic antioxidants on physical, structural, mechanical and barrier properties of poly lactic acid film [J]. *Carbohydr Polymers*, 2012, 87(2): 1763–1773.
- [5] XU XQ, LIU AM, HU XY, *et al.* Synthetic phenolic antioxidants: Metabolism, hazards and mechanism of action [J]. *Food Chem*, 2021, 353: 129488.
- [6] WANG W, XIONG P, ZHANG H, *et al.* Analysis, occurrence, toxicity and environmental health risks of synthetic phenolic antioxidants: A review [J]. *Environ Res*, 2021, 201: 111531.
- [7] SHI ZY, LIANG XF, ZHAO YQ, *et al.* Neurotoxic effects of synthetic phenolic antioxidants on dopaminergic, serotonergic, and GABAergic signaling in larval zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Sci Total Environ*, 2022, 830: 154688.
- [8] CHAI YN, SHENG DL, JI XW, *et al.* Developmental and neurobehavioral toxicity of 2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenol) (antioxidant AO2246) during the early life stage of zebrafish [J]. *Sci Total Environ*, 2023, 899: 166306.
- [9] YANG XY, SUN ZD, WANG WY, *et al.* Developmental toxicity of synthetic phenolic antioxidants to the early life stage of zebrafish [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 643: 559–568.
- [10] LIU RZ, MABURY SA. Synthetic phenolic antioxidants and transformation products in human sera from United States donors [J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2018, 5(7): 419–423.
- [11] DU BB, ZHANG Y, LAM JC, *et al.* Prevalence, biotransformation, and maternal transfer of synthetic phenolic antioxidants in pregnant women from South China [J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 13959–13969.
- [12] XU YQ, HU Y, WANG X, *et al.* Profiles of novel high-molecular-weight synthetic antioxidants in urine and associated child exposure in China [J]. *Sci Total Environ*, 2023, 870: 161844.
- [13] LI C, CUI XY, CHEN Y, *et al.* Synthetic phenolic antioxidants and their major metabolites in human fingernail [J]. *Environ Res*, 2019, 169: 308–314.
- [14] ZHANG Y, DU BB, GE J, *et al.* Co-occurrence of and infant exposure to multiple common and unusual phenolic antioxidants in human breast milk [J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2020, 7: 206–212.
- [15] HAO YX, WANG YY, YAN LY, *et al.* Synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in follicular fluid and association with diminished ovarian reserve: A case-control study [J]. *Environ Health Perspect*, 2023, 131(6): 67005.
- [16] DU BB, LIANG WW, PAN ZB, *et al.* Prevalence of novel and traditional synthetic phenolic antioxidants in baby food from China: A dominant pathway for infant exposure [J]. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 6119–6128.
- [17] WANG WY, WANG X, ZHU QQ, *et al.* Occurrence of synthetic phenolic antioxidants in foodstuffs from ten provinces in China and its implications for human dietary exposure [J]. *Food Chem Toxicol*, 2022, 165: 113134.
- [18] CHEN YW, ZHANG YJ, XU L. A rapid method for analyzing synthetic phenolic antioxidants in food grade lubricant samples based on headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometer [J]. *Food Anal Method*, 2021, 14: 2524–2533.
- [19] DU BB, SHEN MJ, PAN ZB, *et al.* Trace analysis of multiple synthetic phenolic antioxidants in foods by liquid chromatography-tandem mass spectrometry with complementary use of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization [J]. *Food Chem*, 2022, 375: 131663.
- [20] GEUEKE B, GROH KJ, MAFFINI MV, *et al.* Systematic evidence on migrating and extractable food contact chemicals: Most chemicals detected in food contact materials are not listed for use [J]. *Crit Rev Food Sci*, 2002, 63: 9425–9435.
- [21] PETROSINO F, COPPOLA G, CHAKRABOTRY S, *et al.* Modeling of specific migration from food contact materials [J]. *J Food Eng*, 2023, 357: 111652.
- [22] ABDULAZEEZ ZM, YAZICI F, ABDURRAHM AN. Influence of UV light, ultrasound, and heat treatment on the migration of bisphenol A from polyethylene terephthalate bottle into the food simulant [J]. *Food Chem*, 2023. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.138162
- [23] 罗美芬, 郦明浩. 学校食堂在用密胺和不锈钢餐具检测及风险分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(6): 2497–2502.
LUO MF, LI MH. Detection and risk analysis of melamine and stainless steel tableware in school canteen [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(6): 2497–2502.
- [24] SUN ZF, GAO RF, CHEN XM, *et al.* Exposure to butylated

- hydroxytoluene compromises endometrial decidualization during early pregnancy [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2021, 28(31): 42024–42036.
- [25] ZHANG X, LU XQ, LI HX. Isolation and identification of a novel allelochemical from *Ruppia maritima* extract against the cyanobacteria *Microcystis aeruginosa* [J]. *Environ Technol Innov*, 2021, 21: 101301.
- [26] YANG XX, SONG WT, LIU N, *et al.* Synthetic phenolic antioxidants cause perturbation in steroidogenesis *in vitro* and *in vivo* [J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 850–858.
- [27] OILAWA S, NISHINO K, OIKAWA S, *et al.* Oxidative DNA damage and apoptosis induced by metabolites of butylated hydroxytoluene [J]. *Biochem Pharmacol*, 1998, 56: 361–370.
- [28] WU Y, VENIER M, HITES RA. Identification of unusual antioxidants in the natural and built environments [J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2019, 6(8): 443–447.
- [29] YANG YP, HU CY, ZHONG HN, *et al.* Effects of ultraviolet (UV) on degradation of irgafos 168 and migration of its degradation products from polypropylene films [J]. *J Agric Food Chem*, 2016, 64(41): 7866–7873.
- [30] RANI M, SHIM WJ, GMHR M, *et al.* Benzotriazole-type ultraviolet stabilizers and antioxidants in plastic marine debris and their new products [J]. *Sci Total Environ*, 2017, 579: 745–754.
- [31] 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.
- [32] QIAN SS, JI HX, WU XX, *et al.* Detection and quantification analysis of chemical migrants in plastic food contact products [J]. *PLoS One*, 2018, 13(12): e0208467.
- [33] PACK EC, LEE KY, JUNG JS, *et al.* Determination of the migration of plastic additives and non-intentionally added substances into food simulants and the assessment of health risks from convenience food packaging [J]. *Food Packag Shelf Life*, 2021, 30: 100736.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



付 清, 硕士研究生, 主要研究方向为食品营养安全。

E-mail: 2653556466@qq.com



方 敏, 副教授, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: fangmin0227@whpu.edu.cn