

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240426004

塑料食品包装中受限物质检测研究进展

杨欣¹, 隋玲¹, 侯新彤¹, 张寒凝¹, 石红梅^{1,2*}

(1. 河北医科大学公共卫生学院, 石家庄 050017; 2. 河北省环境与人群健康重点实验室, 石家庄 050017)

摘要: 食品安全问题关系国计民生, 近年来食品安全质量有了明显提高, 但容易忽视却现实存在的食品安全隐患即食品接触材料, 尤其是大量使用的塑料食品包装材料中有害物质迁移到食品中对食用者造成的潜在危害无时不在。本文综述了塑料食品包装材料中 4 大类添加剂, 包括增塑剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、荧光增白剂 4 类受限物质迁移至食品及食品模拟液中的风险及存在的安全问题、食品模拟物及迁移试验、受限物质检测研究现状, 比较了我国与发达国家关于食品接触材料受限物质的法律法规及迁移限量, 提出制备受限物质质控标准品对受限物质检测准确性和风险评估的重要性等。本文对加强我国塑料食品接触材料中受限物质的使用与监管、检测结果的方法学验证技术的开发, 塑料食品接触材料添加剂的使用范围、使用限量及受限物质迁移限量值的制定, 及对基于受限物质的食品安全风险评估等均具有明确的参考意义和数据支持。

关键词: 受限物质; 迁移; 塑料食品包装; 标准质控品; 检测

Research progress in the detection of restricted substances in plastic food packaging

YANG Xin¹, SUI Ling¹, HOU Xin-Tong¹, ZHANG Han-Ning¹, SHI Hong-Mei^{1,2*}

(1. School of Public Health, Hebei Medical University, Shijiazhuang 050017, China;
2. Hebei Key Laboratory of Environment and Human Health, Shijiazhuang 050017, China)

ABSTRACT: Food safety is related to the national economy and the people's livelihood. Food safety and quality have been significantly improved in recent years, but it is easy to ignore the actual food safety hazards that food contact materials, especially the harmful substances in the mass use of plastic food packaging materials, migrate to food and cause potential harm to consumers. This paper reviewed 4 types of additives in plastic food packaging materials, including plasticizer, ultraviolet absorber, antioxidant, fluorescent whitening agent, the risk and safety problems of 4 types of restricted substances migrating to food and food simulants, research status of restricted substance detection, food simulants and migration tests, etc. The laws, regulations and migration limits of restricted substances in food contact materials between China and developed countries are compared, and puts forward the importance of preparing restricted substances quality control products for the detection accuracy and risk assessment of restricted substances. This paper had clear reference significance and data support for strengthening the use and

基金项目: 河北省自然科学基金项目(H2022206045)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Hebei (H2022206045)

*通信作者: 石红梅, 博士, 教授, 主要研究方向为食品、环境中有毒有害物质的检验。E-mail: Shihm@hebm.edu.cn

*Corresponding author: SHI Hong-Mei, Ph.D, Professor, Hebei Medical University, No.361, Zhongshan East Road, Shijiazhuang 050017, China. E-mail: Shihm@hebm.edu.cn

supervision of restricted substances in plastic food contact materials in China, the development of methodological verification technology for test results, the use range and amount of additives in plastic food contact materials and the formulation of migration limit value of restricted substances, and the food safety risk assessment based on restricted substances.

KEY WORDS: restricted substances; migration; plastic food packaging; standard quality control products; detection

0 引言

食品包装是食品不可分割的重要组成部分, 被称为“特殊食品添加剂”。由于塑料重量轻、化学性质稳定、易加工、耐腐蚀、阻隔性好, 具有良好的食品保护作用, 因此塑料包装成为人们生活中应用最为广泛的食品包装^[1-2]。近年来, 在外卖一次性塑料食品餐具领域, 我国外卖订单量呈现井喷式增长; 2020 年以来, 受疫情影响, 主要外卖 APP 的活跃用户数量继续实现高速增长, 2022 年我国网上外卖用户规模达 5.21 亿, 占网民整体的 48.8%, 全国每天的外卖订单超过 3000 万单。外卖食物常用的塑料包装材料有塑料袋、塑料碗、塑料勺子以及塑料杯子, 按外卖包装每年 15% 的增长速率计算, 食品塑料包装材料年消耗量在 24 万 t 以上。食品塑料包装的安全性是关乎国计民生的重大公共卫生问题之一^[3-4], 需要引起重视。

本文将对食品塑料包装材料中的 4 大类主要受限物质迁移至食品及食品模拟液中的风险及存在的安全问题、食品模拟物及迁移试验、受限物质检测研究现状、国内外法律法规和检测标准、受限物质迁移质控标准品研制、存在的问题等几个方面对当前塑料食品包装材料受限物质的迁移安全性研究进行综述, 以期为加强我国塑料食品接触材料中受限物质的使用与监管、检测结果的方法学验证技术的开发, 塑料食品接触材料添加剂的使用范围、使用剂量及受限物质迁移限量值的制定, 及对基于受限物质的食品安全风险评估等提供参考。

1 受限物质风险来源及存在的安全问题

常见的食品塑料包装用聚合物材料主要有聚乙烯 (polyethylene, PE)、聚丙烯 (polypropylene, PP)、聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC)、聚碳酸酯 (polycarbonate, PC)、聚对苯二甲酸乙二酯 (polyethylene terephthalate, PET) 等, 有塑料薄膜、塑料瓶、塑料盒、塑料袋和塑料桶等多种包装形式。

塑料包装材料均为单体聚合而成, 为改善聚合物材料的加工和使用性能, 提高食品包装的性能和外观等, 在塑料包装材料生产过程中往往加入各种化学添加剂或助剂, 包括增塑剂、抗氧化剂、增粘剂、润滑剂、稳定剂、抗静电物质和颜料等^[5-6]。添加剂与塑料聚合物之间通常以范德

华力或者氢键结合, 因此易迁移释放^[1]; 单体聚合过程中的某些单体分子的残留, 可能导致低聚物的形成; 且不同聚合物包装材料性质不同, 其组成成分在高温、光照、辐射等条件下会发生降解而产生一些低分子量有害物质。根据欧洲化学品管理局在《分类》内所分配的统一危害分类, 在可能与塑料包装有关的 906 种化学品中, 63 种对人类健康危害最高, 7 种被划分为持久性、生物累积性和毒性物质, 15 种被划分为内分泌干扰化学品 (endocrine disrupting chemicals, EDC), 34 种在联合国环境规划署最近的 EDC 报告中被认定为 EDC 或潜在 EDC^[6]。这些被鉴定的危险化学品在一定条件下就会从包装材料中向与其直接接触的食品中迁移, 并通过饮食进入人体并逐渐累积, 进而产生各种毒性效应损害人体健康^[7-12]。

因此, 食品包装材料的安全性是衡量食品安全的一个重要指标。欧盟是我国食品接触产品的主要出口市场, 欧盟食品和饲料类快速预警系统 (rapid alert system for food and feed, RASFF) 是全球重要的食品接触材料的安全信息交流平台, 每年对进入欧盟的食品接触材料的安全性进行通报, 在各国出口欧盟的食品接触材料中, 历年来我国食品接触产品的通报数量在通报总数中持续保持最高占比 (见表 1, RASFF 网站统计)。从通报产品和原因来看, 塑料制品一直居于榜首, 增塑剂仍然是需要注意的受限物质。2023 年上半年 RASFF 通报了涉及 12 种食品接触材料的安全性问题, 塑料制品的占比高达 47.3% (见图 1), 其中通报我国的 6 例为塑料包装材料中增塑剂迁移量不合规, 均为邻苯二甲酸酯类物质的迁移, 因此食品塑料包装材料的合规性需要引起高度重视。邻苯二甲酸酯类仍是当前食品塑料包装材料中添加最多的化学助剂, 需要严格控制其使用量; 抗氧化剂、紫外线吸收剂以及荧光增白剂也是塑料制品加工过程中较普遍添加的化学助剂。双酚 A (bisphenol A, BPA) 为主要抗氧化剂, 我国明确规定在婴幼儿食用级制品中不允许添加; PVC 和 PC 等塑料中加入紫外线吸收剂预防塑料的降解、老化、劣化, 但用于食品塑料包装中的紫外线吸收剂需要严格控制其用量才能保证食品安全, YAO 等^[13]测定了来自北京的 6 种不同类型的塑料制品, 检测出了 13 种紫外线吸收剂; 荧光增白剂是发泡餐盒制品中常见的添加剂, 可以为餐盒增白增亮, 在发泡餐具样品中的检出率很高^[14]。

表 1 RASFF 历年来自对食品接触材料的通报
Table 1 RASFF announced on food contact materials over the years

年份	通报总数	我国通报总数	占比/%
2018	138	99	71.7
2019	172	127	73.8
2020	122	94	77.0
2021	271	144	53.1
2022	209	144	68.9

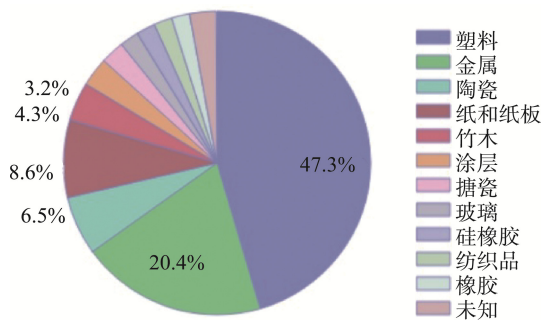


图 1 2023 年上半年 RASFF 通报的食品接触材料安全性涉及的材料情况

Fig.1 In the first half of 2023, the RASFF notified the status of materials in food contact materials

2 食品接触材料的法律法规及检测标准

随着全球食品产业的发展和公众对食品安全的高度关注,食品接触材料的合规性越来越重要。当前食品接触材料法规逐渐从单一的安全标准向综合性、环保性、系统性、可持续性发展,各国通过制定或不断修订,加严对食品接触材料的监管。

2.1 欧盟 EEC(E/e-mark)相关法规及研究现状

欧盟有一系列关于食品接触材料的法规,包括关于化学品注册、评估、授权和限制(concerning the registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals, REACH)法规,分类、标签和包装(classification, labeling and packaging, CLP)法规,(EC)No1935/2004 和 (EU)No10/2011、(EU)2020/1245(AMD)关于食品接触材料和制品的指令、测试法规等,这些法规详细规定了食品接触材料的使用范围、限制物质、测试方法等。其中 (EU)No10/2011 和 (EU)2020/1245(AMD)对塑料和特定塑料材料拟与食品接触的物品进行了规定,规定了塑料食品接触材料(food contact materials, FCM)中允许使用的所有添加剂和单体的最大特定迁移限量(specific migration limit, SML)以及迁移实验的规则。

2023 年上半年欧盟发布(EU)No10/2011 第 16 次修订草案,重点修订了 5 种邻苯二甲酸酯类的迁移限量,包括

邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸苄基丁酯(benzyl butyl phthalate, BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯[bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]、邻苯二甲酸饱和 C8-C10 支链伯醇二酯(diisononyl phthalate, DINP) (C9 含量超过 60%)、邻苯二甲酸饱和 C9-C11 伯醇二酯(1,2-benzenedicarboxylic acid, di-C9-11-branched alkyl esters, C10-rich, DIDP) (C10 含量超过 90%),其中 BBP 的迁移限值由原来的小于 0.3 mg/kg 降低到小于 0.12 mg/kg; BBP 的迁移值从小于 30 mg/kg 降低到小于 6 mg/kg,加严了其限制性要求。因此,使用增塑剂的产品需特别注意可能引起的安全风险。

2.2 美国 FDA 法规及研究现状

《食品添加剂使用卫生标准》是由美国食品和药品管理局(Food and Drug Administration, FDA)制定并颁布的,对食品添加剂执行严格的规定。美国对不同种类的食品接触产品执行不同的测试标准。根据药品和化妆品法案(FD&C 法案)和第 21 条法典,拟用作制造、包装、运输或保存食品的材料成分的物质(也称为食品接触物质)作为间接食品添加剂进行监管(联邦法规 21 CFR),只有当所含的所有食品接触物质都获得 FDA 许可时,食品接触材料或物品才符合要求。

美国 FDA 已于 2022 年 5 月撤销了 25 种以往授权用于食品接触材料的邻苯二甲酸酯类增塑剂,修订后仅许可 9 种邻苯二甲酸酯[DINP、DIBP、DIDP、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二环己酯(dicyclohexyl phthalate, DCHP)、邻苯二甲酸二(α-乙基己基)酯[bis(2-ethylhexyl) phthalate, DOP]、DBP、乙基邻苯二甲酸乙二醇酯(ethylphalyl ethylglycolate, EPEG)]用于食品接触材料及制品,并要求行业提供使用相关授权的 8 种邻苯二甲酸酯作为增塑剂的特定食品的接触途径、使用水平、膳食暴露和安全数据的信息。

2.3 我国相关法规及研究现状

我国近年来对于食品包装的安全问题非常重视,《食品安全法》已经明确将食品接触材料纳入食品安全的监管范畴,并通过法律形式加以规定。于 2016 实行的《中国食品接触材料法规体系》,标志着我国食品接触材料法规框架体系已经建成。近年来陆续发布了关于食品接触材料的系列强制性国家标准,包括 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》和 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》两项基础性标准;适用于不同材料的 14 个 GB 4806 系列产品标准;适用于生产环节管理的 GB 31603《食品接触材料及制品生产通用卫生规范》以及配套的 GB 31604 系列检测方法标准(当前有 60 个)等。这些标准的设立和不断修订,有利于我国对食品接触材料的监管更

好地与国际接轨, 为公众提供更加有力的安全保障。现行有效的 GB 9685—2016 对食品接触材料添加剂使用、接触的食品及受限物质的迁移有了更严格的要求和规定。即将实施的 GB 4806.7—2023《食品安全国家标准 食品接触用塑料材料及制品》完善了用于塑料食品包装的塑料树脂名单、限量及使用要求, 补充规定了添加剂的 SML、最大残留量(quantitative maximum, QM)和特定迁移限量总量[specific migration limits (total), SML(T)]要求。我国对常见的食品塑料包装中受限物质的限量要求见表 2, 可以看出欧盟相对我国在受限物质使用限量上规定的更为严格。

建立健全食品接触材料标准体系是确保食品接触材料安全的重要手段。欧美等国家主要是通过法规形式管理和约束食品接触材料及制品行业。我国食品接触材料领域主要通过法律法规和国家标准共同构建体系, 目前我国有关食品接触材料的国家标准有 77 项, 行业标准有 165 项, 这些标准对于食品接触材料的安全提供了有效的监督管理。但我国的标准体系仍存在许多不足, 从检验标准来看, 我国食品接触材料法规在标准体系的完整性、受限物质的限量标准、检测条件、检测技术方面与欧盟等先进的标准体系存在一定的差距^[15]。

3 塑料包装材料中主要受限物质、毒性及检出情况

GB 9685—2016 中以正面清单的形式列示了 1294 种允许使用的添加剂, 并且按照所添加材质的不同, 分为塑料、涂料和涂层、橡胶、油墨、粘合剂、纸和纸板、硅橡胶等 7 类材料中允许使用的添加剂清单。在塑料食品包装材料中, 增塑剂、抗氧化剂、紫外吸收剂及荧光增白剂 4 类为常见添加剂。

3.1 增塑剂

增塑剂是一类可以在一定程度上与聚合物混溶的低挥发有机物, 是用来增加塑料制品柔韧度的添加助剂, 种类繁多, 是目前使用率最高的添加助剂。常见的为邻苯二甲酸酯类(phthalates, PAEs), 占比塑化剂消耗量的 85%, GB 9865—2016 允许在食品接触用塑料材料及制品中使用的邻苯二甲酸酯类、己二酸类及癸二酸类增塑剂有 DBP、DEHP、DINP、DAP、己二酸二异辛酯[bis(2-ethylhexyl) adipate, DOA]、癸二酸二辛酯(dioctyl sebacate, DOS)、3,4-二氨基苯磺酸(3,4-diaminobenzenesulfonic acid, DBS)、己二酸二异壬酯(diisononyl adipate, DINA)(见表 3)。

表 2 中国、欧盟、美国在塑料食品接触材料中常见受限物质迁移限量对比

Table 2 Comparison of migration limits for common restricted substances in food plastic contact materials in China, the European Union, and the United States

序号	名称	中国限量规定		欧盟限量规定		美国限量规定	
		使用限量	迁移限量/(mg/kg)	使用限量	迁移限量/(mg/kg)	使用限量	迁移限量/(mg/kg)
1	DIBP	PVC: 10%	-	-	-	-	-
2	DBP	PE、PP、PS、AS、ABS、PA、PET、PC、PVC、PVDC: 10%	0.3	AS、ABS、PA、PET、PC、PVC、PVDC: 0.05%	0.3	-	-
3	BBP	-	-	0.1%	30	不超过苯酯的 1%	0.5
4	DEHP	PE、PP、PS、AS、ABS、PA、PET、PC、PVC: 按需求	1.5	0.10%	1.5	-	-
5	DINP	PE、PP、PS、AS、ABS、PA、PET、PC、PVCD、PVC、UP: 按需要	9.0	0.10%	9.0	不超过 43% 乙烯基氟化共聚物	0.5
6	DAP	PE、PP、PS、AS、ABS、PA、PET、PC、PVCD、PVC、UP: 按需要	0.01	-	ND	-	-
7	BHA	PE、PP、PS、AS、ABS、PA、PET、PC、PVC、PVDC: 0.1%	30	按需要	30	-	-
8	BHT	PE、PP: 0.5%; PS、AS、ABS、US: 1%; PA、PET、PC、PVC、PVDC: 0.13%	3	按需要	3	-	-

注: -表示未有相关规定。聚苯乙烯(polystyrene, PS); 苯乙烯-丙烯腈共聚物(acrylonitrile-styrene copolymer, AS); 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(acrylonitrile butadiene styrene plastic, ABS); 聚酰胺(nylon, PA); 聚偏二氯乙烯(polyvinylidene chloride, PVDC); 不饱和聚酯(unplasticized, UP); 邻苯二甲酸二戊酯(di-N-pentyl phthalate, DAP), 表 3 同。

表 3 我国食品接触用塑料材料及制品中增塑剂类添加剂的许可品种和要求
Table 3 Licensed varieties and requirements for PAEs additives in food contact materials and articles in China

名称	使用范围和最大使用量	特定迁移量 (mg/kg)	其他要求
DBP	PVC: 5%	0.3 (SML)	生产的材料或制品不得用于接触脂肪性食品、乙醇含量高于 20% 的食品和婴幼儿食品
DINP	PVC: 43%	-	
DEHP	PVC: 5%	1.5 (SML)	
DAP	PVC: 按生产需要适量使用	ND (SML, DL=0.01)	
DOS	PVC 密封垫片: 2%	-	-
DOA	PP、PE、PS、AS、ABS、PA、PET、PC、PVC: 35%	-	-
DBS	PS、ABS、PC、PVDC 按生产需要适量生产	-	-
DINA	PVC: (1)接触非脂肪性、非酒精性类食品时, 使用量不超过 24%, PVC 厚度不超过 0.127 mm; (2)在冷藏或者冷冻条件下接触含脂肪或者油脂 30%以下的非酒精类食品时, 使用量不超过 24%, PVC 厚度不得超过 0.127 mm; (3)接触非脂肪性、非酒精类食品时, 使用量不超过 35%, PVC 厚度不得超过 0.051 mm; (4)在冷藏或者冷冻条件下接触含脂肪或油脂 40%以下的非酒精类食品时, 使用量不超过 35%, PVC 厚度不得超过 0.051 mm	-	-

毒理学研究显示, 增塑剂能与人体内的激素受体结合, 从而影响人体内的正常激素量, 改变激素平衡状态, 还可能干扰生殖系统, 诱发青春期生理改变、睾丸发育不全综合征等。邻苯二甲酸酯类物质还会损害内脏器官, 甚至具有致癌性^[16-21]。在食品塑料包装材料中增塑剂的检测以及迁移行为的研究中, 最常见的增塑剂种类为 DEHP, 其对肝脏、生殖系统、发育过程、免疫系统、胚胎发育、神经系统均具有毒性作用, 并可能致癌, 同时对内分泌系统产生干扰^[22]。除了邻苯二甲酸酯类增塑剂, 较为常用的增塑剂种类还有己二酸类和癸二酸类增塑剂, 其中二(2-乙基己基)己二酸酯[bis(2-ethylhexyl) adipate, DEHA]较常用, 它是一种干扰人体激素平衡的化学物质, 会导致男性精子数量减少, 增加先天缺陷、乳腺癌和基因突变的风险, 甚至引发精神疾病^[23], 在现行的塑料食品包装国家标准中禁止使用, 但由于其价格低廉, 还是有生产厂家代替 DOA 使用, 对人体产生危害。

国内外学者均对食品塑料包装材料中的增塑剂进行了检测以及对其迁移行为进行了研究。ANDA-FLORES 等^[24]对墨西哥市售的保鲜膜进行了调查, 确定和量化了邻苯二甲酸酯的含量, 在 5 种薄膜中唯一检出的邻苯二甲酸酯为 DEHP, 其中 3 种薄膜中含量小于 0.1%, 2 种含量分别为 24.8% 和 17.7%, 均超过了欧盟规定的使用限量。周迎鑫等^[25]对市售食品级保鲜膜中邻苯二甲酸酯迁移量及其向食品模拟物中的迁移行为进行分析, 在 3 种市售食品级 PVC 保鲜膜中均检测到 DEHP 的迁移。多项研究均表明在食品塑料包装材

料中 DEHP 的检出率较高。同时 WANG 等^[26]对外卖包装中邻苯二甲酸酯的含量进行检验并比较了各种情况下的迁移量, 结果表明食品包装材料中常检出的邻苯二甲酸酯类增塑剂为 DEHP、BBP 和 DBP, 大量的邻苯二甲酸酯迁移与高温和油性食品模拟物有关。蓝敏怡等^[27]的研究也证实了邻苯二甲酸酯的迁移与高温、油脂有关, 她们研究了市面上出售的一次性塑料餐盒中邻苯二甲酸酯类的含量, 并探讨了这些化合物向食物中的迁移规律, 结果表明浸出率受食品模拟物种类、温度以及时间的影响, 油类食品模拟物浸出率最高, 随着温度的升高和浸泡时间的延长, 提取率也会随之增加。在日常生活中要避免使用塑料容器盛放油脂类食物, 尽量使用玻璃罐装食用油等, 同时也要减少塑料食品袋盛装高温食物。

3.2 抗氧化剂

抗氧化剂作为塑料制品中常见的添加助剂之一, 防止塑料在热和氧化剂的作用下老化, 延缓塑料的老化过程。抗氧化剂毒性相对较小, 但长期摄入会对生物体神经系统和免疫系统造成影响。

酚类抗氧化剂是一种常用的合成抗氧化剂, 由于其潜在毒性, GB 9685—2016 严格禁止双酚 A 出现在儿童食品接触的材料中。常见的抗氧化剂有叔丁基-4-羟基苯甲醚 (butylated hydroxyanisole, BHA)、2,6-二叔丁基对甲酚 (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, BHT)、抗氧化剂 1010 ([β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯)、抗氧化

剂 1076 [β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八醇酯]等, 我国 GB 9685—2016 和欧盟都严格规定了一些抗氧化剂的 SML, 即从食品接触材料及制品中迁移到与之接触的食品或食品模拟物中的某种或某类添加剂的最大允许量。对于 BHA 和 BHT 的 SML 规定均为 30 mg/kg 和 3 mg/kg。

抗氧化剂通常极易在含有脂肪的食品中迁出, 通过消化道进入人体, 可能会导致染色体异常、肝脏增大等疾病, 同时对人体肾脏造成严重危害^[28]。动物实验显示 BHT、BHA 可能具有致癌性^[29]。

LIU 等^[30]在 7 种塑料制品的 257 个产品中检测到了 23 种可能的抗氧化剂, 并利用高效液相色谱-质谱法(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)检测了抗氧化剂在不同温度和时间下向食品模拟物中的迁移量, 研究显示抗氧化剂主要迁移到脂肪类食品模拟物中, 其中抗氧化剂 168 的浓度和出现频率最高, 其次是抗氧化剂 1010、抗氧化剂 107; PP 和 PE 中检测到 4 种抗氧化剂, PVC 中只检测到抗氧化剂 168, 在 PE 中检测到的抗氧化剂的频率最高。邹哲祥等^[31]建立了气相色谱法(gas chromatography, GC)测定塑料包装材料中 5 种抗氧化剂的迁移量的检验方法, 并在 PVC 塑料薄膜中检测出 BHA、BHT、DLTP(硫代二丙酸双十二烷酯)、DMTP(硫代二丙酸双十四烷酯)4 种抗氧化剂。

3.3 紫外线吸收剂

紫外线吸收剂可以有效吸收波长为 290~400 nm 的紫外线, 是塑料材料及制品中重要的添加剂, 也是我国食品接触材料广泛使用的一种光稳定剂。紫外线吸收剂按化学结构分为水杨酸酯类、苯酮类、苯并三唑类^[32]。苯并三唑类是目前使用最广泛的一种紫外线吸收剂种类, GB 9685—2016 中对塑料材料及制品中紫外线吸收剂的限量使用要求以及特定迁移量见表 4。紫外线吸收剂 UV-9 (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, UV-9)、紫外线吸收剂 UV-531 (2-hydroxy-4-n-octoxy-benzophenone, UV-531)是使用最多具有代表性的紫外线吸收剂, 适用于多种聚合物材料。研究表明, 紫外线吸收剂具有持久性有机污染物的特性, 并具有致癌、致诱变、致生殖毒性。

紫外线吸收剂最常见的检测方法为高效液相色谱法, 其次为气相色谱-质谱检测法。黄雪琳等^[33]建立了高效液相色谱法测定食品包装材料中光稳定剂 UV-9 和 UV-531 特定迁移量的分析方法, 结果显示紫外线吸收剂在油性食品模拟物(正己烷)中迁移量最多, 其次是酒精类和水性模拟物, 在酸性食品模拟物中迁移量最少, 迁移行为与增塑剂、抗氧化剂类似, 均与油脂性物质有关, 所以在日常生活中应避免用塑料包装材料盛装油脂类食物。HU 等^[34]利用无鞘毛细管电泳-电喷雾电离-串联质谱法检测了塑料食品包装材料中的二苯甲酮类(benzophenone-type ultraviolet, BP)紫外线吸收剂, 并利用该方法分析了从超市购买的 8 种不同

品牌塑料薄膜中的 6 种 BP 型紫外线吸收剂。结果显示在 PE 中检出 BP1 的含量为 35.00 ng/g, BP3 的含量为 535.40 ng/g; 在 PET 中检出 BP1 的含量为 16.72 ng/g, BP3 的含量为 41.06 ng/g, BP8 的含量为 150.76 ng/g。

表 4 GB 9685—2016 中紫外线吸收剂的限量使用要求以及特定迁移量

Table 4 Limit requirements and specific migration amounts of ultraviolet absorbers in GB 9685—2016

名称	使用范围和最大使用量/%	特定迁移量/(mg/kg)
UV-0	按生产需要适量使用	-
UV-9	PE、ABS、PET: 0.3	6
UV-329	PP: 0.3; PC: 0.5	-
UV-327	PA、PC、PET: 按生产需要 适量使用	-
UV-531	PE、PP、AS、ABS、PET: 0.5; PC: 3.8	6
UV-234	ABS: 1.2; PET: 0.5; PC: 3 PP、PE、PS、AS、ABS、	1.5
UV-3030	PA、PET、PC、PVC、PEI、 PPE、PBT: 0.5	0.05
UV-360	PET: 0.7; PC: 2	-
UV-328	PE、PP: 0.5	-
UV-326	PP、PE: 0.5	30
UV-1577	PET、PC: 0.5	0.05

注: -表示无规定。聚醚酰亚胺(polyetherimide, PEI); 聚苯醚(polyphenylene ether, PPE); 聚对苯二甲酸丁二酯(polybutylene terephthalate, PBT)。

3.4 荧光增白剂

荧光增白剂(fluorescent whitening agents, FWAs)属于一种荧光染料, 按化学结构可以分为 6 类: 三嗪氨基二苯乙烯型、吡啶啉型、萘二甲酰亚胺型、二苯乙烯联苯型、苯并噁啉型及香豆素型荧光增白剂。荧光增白剂可改善材料的白度和亮度, 随着塑料食品包装的种类逐渐增多, FWAs 也广泛应用于食品塑料包装中。GB 9585—2016 中列出了可用于食品包装材料的荧光增白剂, 主要有 FWA393、FWA184、FWA236 等, 其他型号的荧光增白剂均不得应用于食品容器、包装材料的生产。

FWA 对人类和动物均具有潜在危害, 暴露于高浓度 FWAs 会刺激呼吸道黏膜和皮肤, 甚至引起刺激性皮炎; FWAs 会与伤口中的某些蛋白质结合, 对机体血液和免疫系统造成一定程度的损害; 具有苯乙烯或芳香胺结构的 FWA 具有潜在的癌症风险^[35]; 人体过多的摄入荧光增白剂会造成肝脏损害, 严重者可诱发细胞癌变等。

目前荧光增白剂的主要检测方法为色谱法^[36], 相对于其他食品包装中的受限物质, 对食品塑料包装中的荧光增白剂研究较少。ALBERTO 等^[37]利用 HPLC-荧光检测器检测技术对塑料饮料杯中 6 种 FWA 进行定量分析, 该方法的检出限范围为 0.053~0.251 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为 0.107~0.504 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。周

良春等^[38]采用微波萃取高效液相色谱法对塑料及其制品中 5 种荧光增白剂含量进行测定,方法的检出限达到 0.013~0.025 mg/kg。两种方法均具有较高的灵敏度,为荧光增白剂的监督检验提供了可靠的检测手段。

4 食品模拟物及迁移试验

我国食品种类繁多,成分复杂。因此,食品中特定迁移受限物的研究需要借助食物模拟物来完成。食品模拟物是指能够模拟真实条件下与包装制品在接触过程中所表现出的迁移特性的物质,可以是一种溶剂或几种溶剂的混合物。GB 31604.1—2023《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》中规定了水性食品模拟物通常为蒸馏水或 10%乙醇水溶液;酸性食品通常以 4%乙酸水溶液代替;含乙醇食品,当乙醇含量 $\leq 20\%$,食品模拟物为 20%乙醇水溶液。20% $<$ 乙醇 $\leq 50\%$ 时,食品模拟物为 50%乙醇水溶液。乙醇 $> 50\%$ 时,以实际乙醇浓度或 95%乙醇水溶液模拟食品;含油脂食品,食品模拟物采用植物油。

食品塑料包装材料预期接触多种食品类别时,总迁移试验食品模拟物的选择应符合表 5 的规定。受限物质在塑料包装中的迁移规律受多种因素影响,包括温度、接触时间、接触食品的性质、包装材料的性质、受限物质的性质以及环境条件等。因此通则中还对食品接触材料中受限物质的迁移试验条件,包括预期接触温度、迁移试验温度、预期接触时间、迁移试验时间以及特定迁移升温加速试验条件、总迁移试验条件及迁移试验结果的校正等有明确规定。

5 食品中受限物质的检测方法

美国 FDA、欧盟委员会及欧盟成员国早在上世纪 60 年代起就开始了塑料食品包装迁移安全性的研究,研究内容涵盖食品及包装材料的分类、食品模拟物的选用、有害物质允许摄入量、迁移试验的设计与验证、迁移模型的建立及其求解、迁移模型的优化等,得到了大量食品接触材料安全方面的科学理论与实验数据,为制定相应的法令法

规提供了科学根据。

5.1 样品处理方法

近年来我国学者针对食品接触材料的研究成果逐年增多,主要集中在食品包装材料中受限物质的提取和检测方法研究上。样品的前处理是影响检测结果的关键步骤,其目的在于浓缩被测物质、消除基质干扰。常见的前处理方法有超声波萃取法、微波萃取法、超临界萃取法、固相萃取法、液-液萃取法、索氏提取法等经典的提取技术,以及加速溶剂萃取法^[39]、共晶溶剂提取法^[40]等样品提取新技术。超声波辅助提取法具有设备简单、操作方便、效率高的特点。固相萃取法由液固萃取柱和液相色谱技术相结合发展而来,省时省力。液-液萃取法是利用溶剂将目标物提取出来,与固相萃取法相比操作更加简单,常可作为气相色谱法和液相色谱法的前处理方法。ZHU 等^[40]采用中链脂肪醇作为氢键受体,抗氧化剂作为氢键供体,通过与中链脂肪醇直接形成疏水共晶溶剂进行提取和富集,对多种食品塑料包装瓶中抗氧化剂受限物质进行了提取和测定,在最佳提取条件下,提取在 2 min 内即可达到平衡,方法检出限可达到 0.15~0.25 $\mu\text{g/L}$,所建立的方法具有灵敏度高、富集因子高、抗干扰能力强等特点,是一种新的绿色提取技术。TSOCHATZIS 等^[41]利用液-液萃取结合气相色谱-质谱法建立了塑料食品包装中 84 种物质的多组分检测方法,该方法利用盐辅助-二氯甲烷提取了食品模拟物中的 84 种受限物质,所建方法的加标回收率达到 70%~115%,方法提取效率高,适用性强。

5.2 分析检测方法

食品包装材料及食品模拟物中迁移受限物质的分析检测方法通常根据其化学性质选择合适的色谱以及色谱质谱联用技术,具体见表 6。GC-MS 适用于分析极性较低的挥发性和半挥发性迁移物质检验,HPLC-MS 常用于鉴别热不稳定和非挥发性化合物,用高分辨率质谱联用气、液相色谱技术可评价塑料食品包装中化学物质向食品模拟物中

表 5 接触多种食品类别的食品模拟物
Table 5 Food simulants contacted to multiple food categories

食品类别	食品模拟物
所有食品类别	4%(体积分数)乙酸、10%(体积分数)乙醇(或水)、植物油
除酸性食品之外的所有其他食品类别	10%(体积分数)乙醇(或水)、植物油
干性食品、水性食品、酸性食品、含乙醇食品(乙醇含量 $\leq 50\%$)、乳及乳制品	4%(体积分数)乙酸、50%(体积分数)乙醇
干性食品、水性食品、含乙醇食品(乙醇含量 $\leq 50\%$)、乳及乳制品(pH ≥ 5)	10%(体积分数)乙醇(或水)、50%(体积分数)乙醇
干性食品、水性食品、酸性食品、含乙醇食品(乙醇含量 $\leq 20\%$)	4%(体积分数)乙酸、20%(体积分数)乙醇
干性食品、水性食品、含乙醇食品(乙醇含量 $\leq 20\%$)	20%(体积分数)乙醇

的迁移^[42-43], 还可对迁移物质进行全面的非靶向筛选^[44]。研究者们利用 GC-MS 技术研究了食品塑料包装中增塑剂、光引发剂以及多种受限物质的迁移行为^[44-47], TSOCHATZIS 等^[48]采用盐辅助-气相色谱-质谱法多组分快速检测食品模拟物中 75 种食品包装材料的添加剂。MIRALLES 等^[49]采用涡旋辅助液液萃取-GC-Q 静电轨道阱高分辨质谱法测定食品塑料包装材料中 60 种迁移物质。同时 GC-MS 是我国邻苯二甲酸酯类物质检测国家标准检测方法。

表 6 食品塑料包装材料中化学迁移物质的常用分析方法
Table 6 Common methods for the analysis of chemical migrants in food plastic packaging materials

物质分类	分析方法
有机挥发性化合物	GC-FID; GC-MS; SPME-GC-MS; GC-O-MS; GC-Q-Orbitrap-MS
有机非挥发性化合物	HPLC-UV; HPLC-fluorescence; UPLC-Q-TOF-MSE; UPLC-QqQ-MS; LTQ-Orbitrap; DART-MS; micro Raman
无机纳米离子	FFF-ICP-MS; SP-ICP-MS

注: 气相色谱-火焰离子化检测器(gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID); 气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS); 固相微萃取-气相色谱-质谱(solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS); 气相色谱-嗅闻-质谱(gas chromatography-olfactory-mass spectrometry, GC-O-MS); 气相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱系统(gas chromatography-Orbitrap-mass spectrometry, GC-Orbitrap-MS); 高效液相色谱-紫外检测器(high performance liquid chromatography-ultraviolet detector, HPLC-UV); 高效液相色谱-荧光检测器(high performance liquid chromatography-fluorescence, HPLC-fluorescence); 超高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱法(ultra-performance liquid chromatography-tandem quadrupole-time-of-flight mass spectrometry, UPLC-Q-TOF-MSE); 超高效液相色谱法-三重四极杆串联质谱(ultra-performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, UPLC-QqQ-MS); 线性离子阱-静电场轨道阱高分辨质谱(linear ion trap-orbitrap, LTQ-Orbitrap); 实时直接分析-质谱用(direct analysis in real time- mass spectrometry DART-MS); 显微拉曼光谱仪(micro Raman); 电离耦合等离子体质谱法(field-flow fractionation with inductively coupled plasma mass spectrometry, FFF-ICP-MS); 单颗粒电感耦合等离子体质谱(single particle inductively coupled plasma mass spectrometry, SP-ICP-MS)。

LC 及 HPLC-MS 在食品接触材料受限物质迁移研究中应用更广泛^[50]。肖晓峰等^[51]研究了塑料食品包装材料中 7 种苯甲酸酯类增塑剂的 HPLC-UV 检测方法; 熊小婷等^[52]采用高分离度快速液相色谱-串联质谱技术研究了聚碳酸酯食品包装中 9 种双酚类化合物在食品中的迁移; 王成云等^[53]采用超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱法同时测定了塑料食品接触材料中光稳定剂和抗氧化剂的特定迁移量; WANG 等^[54]采用超高效液相色谱/四极杆飞行时间质谱法鉴定聚氯乙烯/聚乙烯多层膜中的化学物质及其向

溶液中的迁移。VERA 等^[55]采用超高效液相色谱-质谱/四极杆质谱技术对 26 种用作食品接触材料的 PP 薄膜中非挥发性化合物在 4 种模拟剂中的迁移进行了研究, 鉴定出 76 种化合物, 其中 76% 是来自所使用添加剂降解的非故意添加物质(non-intentionally added substances, NIAS)。我国 GB 31604.58—2023《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 9 种抗氧化剂迁移量的测定》即采用 HPLC-MS 分析方法对食品接触材料及制品中的 9 种抗氧化剂迁移量进行检验(抗氧化剂 2246、抗氧化剂 246、BHA、2,4-二叔丁基苯酚、抗氧化剂 425、抗氧化剂 300、抗氧化剂 1010、抗氧化剂 1076、抗氧化剂 168)。

6 受限物质检测方法学验证与质控标准品的研制

当前对食品接触材料迁移至食品及食品模拟液中的受限物质的研究成果主要为结合仪器分析新技术进行检测方法学研究和发现更多的迁移物质, 对于受限物质的迁移规律及迁移模型方面的研究较少。无论食品包装材料中还是在食品模拟物中受限物质的测定方法均为采用添加回收率法来验证检测方法的准确性; 我国因缺少含有不同受限物质的标准品, 特有食品的迁移风险评估数据匮乏, 食品接触材料的食品安全真实风险情况还有待进一步深入研究。

进行食品接触材料中的某一个或多个化学成分对食品安全的风险评估, 需要得到含有一定量值的这个(些)组分的样品, 而现实中很难找到这类含有受限物质并有一定值的风险评估用样品; 且我国饮食文化久远, 食品种类复杂, 比起欧美等包装食品更为多样, 仅以食品模拟物来评估食品接触材料的迁移风险不能真实反映我国食品包装的卫生安全, 因此需要专门研制、开发该类质控样品。根据 JF 1006—1994《一级标准物质技术规范》, 质控样品最好的形式即为标准物质。

标准物质, 也称标准样品, 是分析过程质量保证的基础, 是具有一种或多种足够均匀和很好确定了特性值, 用以校准设备、评价测量方法或给材料赋值的材料或物质。根据 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》以及 GB/T 4883—2008《数据的统计处理和解释 正态样本离群值的判断和处理》, 标准物质可以在时间上保存量值, 在空间上溯源量值, 保证不同时间与空间测量结果的一致性与可比性, 从而被广泛应用于实验室认可和能力验证中, 用于各种分析测量的质量控制与质量评价, 如检测仪器的校准、测量方法的评价、对有关人员进行培训考核及测量不确定度评价等。国际标准化组织(International Organization for Standardization, ISO)在其宣传文件中指出, 计量、标准与合格评定将成为支撑未来全球经济可持续发展的三大支柱。目前, 尽管我国大部分实验室都有食品包装中受限物质的检测能力, 也在从事这方面的检测工作, 但我国有关塑料食品包装中受限物质的质控样品缺失, 国

际上在此方面的标准物质种类也较少。

在国际标准物质信息库、美国国家标准与技术研究院(National Institution of Standards and Technology, NIST)、欧盟标准物质信息平台(Institution of Reference Materials and Measurements, IRMM)、英国分析化学标准测试实验室(Laboratory of the Government Chemist, LGC)等世界主要标准物质研制供应机构提供的标准物质库中, NIST 有 PE 和 PP 中总迁移量、元素含量的标准物质, IRMM 和 LGC 有 PE 和 PP 中元素含量、多溴联苯醚的标准物质, 但有关塑料食品接触材料中多种有机添加剂的标准物质还未见报道。我国食品类标准物质的研究虽在迅速发展, 但从国家标准物质网站检索可知, 当前我国食品类标准物质主要为添加剂、色素、防腐剂、重金属及相关成分检测用标准物质, 与 NIST、IRMM、LGC 等世界主要标准物质研制供应机构相比, 我国食品分析标准物质不仅数量少, 浓度范围窄, 且存在大量空白, 如食品接触材料, 食品中营养成分、部分食品添加剂以及有毒有害成分等, 远不能满足食品检测的需要。在食品接触塑料材料受限物质的标准物质方面, 目前只能查阅到 5 个与受限物质迁移相关的质控样品, 数量少, 远不能满足检测工作的需要。

目前在食品接触材料受限物质检测技术方面, 大部分实验室采用添加回收率验证检测方法的准确性, 但添加受限物质与塑料中本底受限物质的迁移行为相差较大, 验证方式不够合理, 说明我国在食品接触材料受限物质的质量管理方面存在一定的问题。因此受限物质质控标准品的研制, 以其作为分析用标准物质, 使各种食品基质中受限物质的检测结果更具准确性、可靠性和溯源性(GB/T 15000.1-GB/T 15000.9《标准样品工作导则(1)-(9)》), 并在关键食品中进行风险评估试验, 得到食品中受限物质的实际风险情况, 对当前快速增长的食品塑料包装材料安全性评价具有重要的意义。

7 结束语

食品接触材料尤其是大量使用的塑料食品包装中有有害物质迁移到食品中造成的食品安全问题时有发生。近年来餐饮外卖、生鲜配送等宅经济呈井喷式增长, 食品塑料包装材料用量巨大, 食品接触材料受限物质检出普遍等, 给公众健康带来了巨大的安全风险。食品塑料包装材料受限物质质控标准品的制备, 可以作为食品包装材料分析用标准物质, 使食品包装材料检测的结果具有溯源性, 从而为塑料食品包装检测的质量控制及检测数据的准确性提供可靠保证。在关键食品中进行受限物质的准确定量和风险评估试验, 得到食品中受限物质的实际风险情况, 对当前快速增长的食品塑料包装材料安全性评价具有重要的科学意义。因此, 研制食品塑料包装材料受限物质标准品, 并据此研究受限物质迁移行为、迁移规律、迁移模型等, 与

添加回收率法进行比对, 进而对食品塑料包装材料安全性进行评价是非常必要的。

另外, 食品塑料包装材料的大量使用, “微塑料”向食品中迁移进入人体对机体的影响已成为另一个重要的研究课题。研究发现, 微塑料已侵入人类大脑、心脏、血液系统、胎盘等人体重要器官^[56-58]。因此, 我们只能通过尽量减少使用, 避免塑料食品包装中的受限物质及微塑料等带来的危害。

参考文献

- [1] GEUEKE B, GROH K, MUNCKE J. Food packaging in the circular economy: Overview of chemical safety aspects for commonly used materials [J]. *J Clean Prod*, 2018, 193: 491–505.
- [2] MENG W, SUN H, SU G. Plastic packaging-associated chemicals and their hazards—An overview of reviews [J]. *Chemosphere*, 2023, 331: 138795.
- [3] PANOU A, KARABAGIAS IK. Migration and safety aspects of plastic food packaging materials: Need for reconsideration? [J]. *Coatings*, 2024, 14(2): 168.
- [4] MUNCK J, ANDERSSON AM, BACKHAUS T, *et al.* Impacts of food contact chemicals on human health: A consensus statement [J]. *Environ Health*, 2020, 19(1): 25.
- [5] SINGH P, SAENGERLAUB S, WANI AA, *et al.* Role of plastics additives for food packaging [J]. *Pigm Res Technol*, 2012, 41(6): 368–379.
- [6] HAHLADAKIS JN, VELIS CA, WEBER R, *et al.* An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling [J]. *J Hazard Mater*, 2018, 344: 179–199.
- [7] GROH KJ, BACKHAUS T, CARNEY-ALMROTH B, *et al.* Overview of known plastic packaging-associated chemicals and their hazards [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 651(Pt 2): 3253–3268.
- [8] European Food Safety Authority. Update of the risk assessment of di-butylphthalate (DBP), butyl-benzyl-phthalate (BBP), bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), di-isononylphthalate (DINP) and diisodecylphthalate (DIDP) for use in food contact materials [J]. *EFSA J*, 2019, 17: 5838.
- [9] FATIMA PM, HOGG T. Exposure assessment of chemicals from packaging materials in foods: A review [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2007, 18: 219–30.
- [10] GELBKE HP, BANTON M, BLOCK C, *et al.* Risk assessment for migration of styrene oligomers into food from polystyrene food containers [J]. *Food Chem Toxicol*, 2019, 124: 151–167.
- [11] CONTE-JUNIOR CA, KATO LS. Safety of plastic food packaging: The challenges about non-intentionally added substances (NIAS) discovery, identification and risk assessment [J]. *Polymers*, 2021, 13(13): 2077.
- [12] STEVENS S, MCPARTLAND M, BARTOSOVA Z, *et al.* Plastic food packaging from five countries contains endocrine- and metabolism-disrupting chemicals [J]. *Environ Sci Technol*, 2024, 58(11): 4859–4871.
- [13] YAO ZZ, LI BR, LI C. Distribution properties of ultraviolet absorbers in different species of biodegradable plastics [J]. *Waste Manage Res*, 2023, 41(9): 1453–1459.
- [14] 许健, 陶琳, 张苗, 等. 液相色谱-串联质谱法测定发泡聚苯乙烯餐具中 8 种荧光增白剂的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2017, 5: 512–516.

- XU J, TAO L, ZHANG M, *et al.* LC-MS/MS determination of 8 fluorescent whitenings in foamed plastic tablewares [J]. *Phys Test Chem Anal (Part B: Chem Anal)*, 2017, 5: 512–516.
- [15] 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 laws and regulations of food contact materials in different countries [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2018, 27: 57–58.
- [16] CHANG WH, HERIANTO S, LEE CC, *et al.* The effects of phthalate ester exposure on human health: A review [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 786: 147371.
- [17] ERYTHROPEL HC, MARIC M, NICELL JA, *et al.* Leaching of the plasticizer di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) from plastic containers and the question of human exposure [J]. *Appl Microbiol Biot*, 2014, 98(24): 9967–9981.
- [18] 林彩云, 尹飞飞, 王惠子, 等. 邻苯二甲酸酯对育龄人群及其子代生殖健康影响的研究进展[J]. *海南医学院学报*, 2023, 29(16): 1261–1268, 1275.
- LIN CY, YIN FF, WANG HZ, *et al.* Research progress on the effects of phthalates on reproductive health of childbearing population and their offspring [J]. *J Hanan Med Univ*, 2023, 29(16): 1261–1268, 1275.
- [19] COSTA JM, KATO LS, GALVAN D, *et al.* Occurrence of phthalates in different food matrices: A systematic review of the main sources of contamination and potential risks [J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2023, 22(3): 2043–2080.
- [20] ZHONG HW, GUO JL, HU YB, *et al.* Phthalate exposure and DNA oxidative damage in young people of takeaway food lovers [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2022, 29(47): 71978–71987.
- [21] ZUGHAI BI TA, SHEIKH IA, BEG MA. Insights into the endocrine disrupting activity of emerging non-phthalate alternate plasticizers against thyroid hormone receptor: A structural perspective [J]. *Toxics*, 2022, 10(5): 263.
- [22] LIN CH, WU CY, KOU HS, *et al.* Effect of di(2-ethylhexyl) phthalate on helicobacter pylori-induced apoptosis in AGS cells [J]. *Gastroent Res Pract*, 2013, 2013: 924769.
- [23] XU XQ, LIU AM, HU SY, *et al.* Synthetic phenolic antioxidants: Metabolism, hazards and mechanism of action [J]. *Food Chem*, 2021, 353: 129488.
- [24] ANDA-FLORES YBD, CORDON-CARDONA BA, GONZALEZ-LEON A, *et al.* Effect of assay conditions on the migration of phthalates from polyvinyl chloride cling films used for food packaging in México [J]. *Food Packag Shelf*, 2021, 29: 100684.
- [25] 周迎鑫, 翁云宣, 吕怡晖. PVC 保鲜膜中邻苯二甲酸酯的迁移行为研究[J]. *中国塑料*, 2023, 8: 86–92.
- ZHOU YX, WENG YX, LV YH. Study on migration behavior of phthalate esters from PVC cling films [J]. *China Plast*, 2023, 8: 86–92.
- [26] WANG MH, LIU YF, LIANG GY, *et al.* Migration analysis and health impact assessment of phthalates in takeaway food packaging materials [J]. *J Food Saf*, 2023, 43(1): 13021.
- [27] 蓝敏怡, 李会茹, 应光国. 塑料餐盒中邻苯二甲酸酯的迁移风险研究[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2022, 2: 52–62.
- LAN MY, LI HR, YING GG. On the migration risk of phthalates in plastic containers [J]. *J Huanan Normal Univ (Nat Sci Ed)*, 2022, 2: 52–62.
- [28] 刘泽, 王玮, 孙枫林, 等. 食品接触塑料中抗氧化剂迁移及潜在危害的研究进展[J]. *预防医学论坛*, 2023, 3: 233–240.
- LIU Z, WANG W, SUN FL, *et al.* Research progress on migration and potential hazards of antioxidants in food contact plastics [J]. *Prev Med Trib*, 2023, 3: 233–240.
- [29] XU XQ, LIU AM, HU SY, *et al.* Synthetic phenolic antioxidants: Metabolism, hazards and mechanism of action [J]. *Food Chem*, 2021, 353: 129488.
- [30] LIU Z, YU HW, LU L, *et al.* Simultaneous determination and exposure assessment of antioxidants in food-contact plastic materials by HPLC-MS/MS [J]. *J Food Protect*, 2023, 86(8): 100121.
- [31] 邹哲祥, 李耀平, 林艳, 等. 气相色谱法测定食品包装材料中五种抗氧化剂迁移量[J]. *分析实验室*, 2017, 36(9): 1067–107.
- ZOU ZX, LI YP, LIN Y, *et al.* Determination of the migration of five antioxidants in food packaging materials by gas chromatography [J]. *Anal Lab*, 2017, 36(9): 1067–107.
- [32] 黄翠莉, 周伦, 唐穗平, 等. 紫外线吸收剂和稳定剂污染及检测方法研究进展[J]. *食品与机械*, 2017, 33(11): 212–220.
- HUANG CL, ZHOU Q, TANG SP, *et al.* Research progress for the contamination of ultra violet stabilizers and absorbers and their determination methods [J]. *Food Mach*, 2017, 33(11): 212–220.
- [33] 黄雪琳, 刘敏慧, 杨丽, 等. 食品塑料包装材料中光稳定剂在食品模拟物中迁移规律的研究[J]. *包装与食品机械*, 2021, 39(2): 33–36.
- HUANG XL, LIU MH, YANG L, *et al.* Study on migration rules of light stabilizers in food packaging materials to food simulants [J]. *Packag Food Mach*, 2021, 39(2): 33–36.
- [34] HU LH, TIAN MM, FENG WX, *et al.* Sensitive detection of benzophenone-type ultraviolet filters in plastic food packaging materials by sheathless capillary electrophoresis-electrospray ionization-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1604: 460469.
- [35] GUO R, LIANG X, SU M, *et al.* Occurrence, migration and health risks of fluorescent whitening agents and phthalates in bottled water [J]. *J Hazard Mater*, 2024, 476: 134631.
- [36] WU ZJ, XU YS, LI MC, *et al.* Determination of three fluorescent whitening agents (FWAs) and their migration research in food contact plastic packaging containers and food simulants by UPLC-MS/MS method [J]. *Rsc Adv*, 2016, 6(22): 17941–17946.
- [37] ALBERTO LJF, TSOCHATZIS ED, EMONS H, *et al.* Development and validation of an HPLC method with fluorescence detection for the determination of fluorescent whitening agents migrating from plastic beverage cups [J]. *J A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2018, 35(7): 1438–1446.
- [38] 周良春, 张晓飞, 马俊辉, 等. 微波萃取高效液相色谱法测定塑料及其制品中荧光增白剂[J]. *化学分析计量*, 2017, 1: 16–19, 24.
- ZHOU LC, ZHANG XF, MA JH, *et al.* Determination of fluorescent whitening agents in plastics and plastic articles by microwave extraction high performance liquid chromatography [J]. *Chem Anal Meter*, 2017, 1: 16–19, 24.
- [39] 凌云, 毕静波, 雍炜, 等. 超高效液相色谱法测定聚乙烯类食品接触材料中 8 种添加剂[J]. *色谱*, 2021, 5: 488–493.
- LING Y, BI JB, YUN W, *et al.* Simultaneous determination of eight additives in polyethylene food contact materials by ultrahigh-performance liquid chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2021, 5: 488–493.
- [40] ZHU WJ, JIN PN, YANG HR, *et al.* A green extraction strategy for the detection of antioxidants in food simulants and beverages migrated from plastic packaging materials [J]. *Food Chem*, 2023, 406: 135060.
- [41] TSOCHATZIS ED, LOPES JA, HOEKSTRA E, *et al.* Development and

- validation of a multi-analyte GC-MS method for the determination of 84 substances from plastic food contact materials [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2020, 412(22): 5419–5434.
- [42] TAYLOR RB, SAPOZHNIKOVA Y. Assessing chemical migration from plastic food packaging into food simulant by gas and liquid chromatography with high-resolution mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2022, 70(16): 4805–4816.
- [43] 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.
- [44] TAYLOR RB, SAPOZHNIKOVA Y. Assessing chemical migration from plastic food packaging into food simulant by gas and liquid chromatography with high-resolution mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2022, 70(16): 4805–4816.
- [45] 刘艳, 张强, 顾华, 等. 气相色谱-质谱同时测定食品包装材料中 9 种光引发剂[J]. *分析科学学报*, 2017, 33(6): 812–816.
LIU Y, ZHANG Q, GU H, *et al.* Simultaneous determination of nine photoinitiators in food packaging materials by GC-MS [J]. *J Anal Sci*, 2017, 33(6): 812–816.
- [46] 郭春海, 薄海波, 段文仲, 等. 气相色谱-质谱法测定聚氯乙烯包装材料食品模拟物中的 46 种增塑剂[J]. *色谱*, 2011, 1: 42–48.
GUO CH, BO HB, DUAN WZ, *et al.* Determination of 46 plasticizers in food contact polyvinyl chloride packaging materials and their migration into food simulants by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 1: 42–48.
- [47] PEÑALVER R, ARROYO-MANZANARES N, CAMPILLO N, *et al.* Targeted and untargeted gas chromatography-mass spectrometry analysis of honey samples for determination of migrants from plastic packages [J]. *Food Chem*, 2020, 334: 127547.
- [48] TSOCHATZIS ED, LOPES JA, GIKA H, *et al.* A fast SALLE GC-MS/MS multi-analyte method for the determination of 75 food packaging substances in food simulants [J]. *Food Chem*, 2021, 361: 129998.
- [49] MIRALLES P, YUSA V, SANCHIS Y, *et al.* Determination of 60 migrant substances in plastic food contact materials by vortex-assisted liquid-liquid extraction and GC-Q-Orbitrap HRMS [J]. *Molecules*, 2021, 26(24): 7640.
- [50] 蔡翔宇, 陈璐, 吴玉杰, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚乙烯复合食品接触材料中 16 种抗氧化剂特定迁移量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(15): 5974–5982.
CAI XY, CHEN L, WU YJ, *et al.* Simultaneous determination of specific migration limits of 16 kinds of antioxidants in food contact polyethylene glycol terephthalate/polyethylene composite materials by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(15): 5974–5982.
- [51] 肖晓峰, 王建玲, 刘艇飞, 等. 高效液相色谱-紫外法快速测定塑料类食品接触材料及制品中 7 种对苯二甲酸酯或苯甲酸酯的特定迁移量[J]. *色谱*, 2019, 37(12): 1383–1391.
XIAO XF, WANG JL, LIU TF, *et al.* Rapid analysis of the specific migration of seven terephthalates and benzoates from plastic food contact material and products by high performance liquid chromatography-ultraviolet detection [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(12): 1383–1391.
- [52] 熊小婷, 王继才, 王海洋, 等. RRLC-MS/MS 同时测定食品接触材料中 9 种双酚类化合物迁移量[J]. *质谱学报*, 2019, 40(2): 151–158.
XIONG XT, WANG JC, WANG HY, *et al.* Simultaneous determination of the migration of 9 bisphenols in food contact material by RRLC-MS/MS [J]. *J Chin Mass Spectr Soc*, 2019, 40(2): 151–158.
- [53] 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 stabilizers 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.
- [54] WANG YN, GAO X, LIU BJ, *et al.* Identification of chemicals in a polyvinyl chloride/polyethylene multilayer film by ultra-high-performance liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry and their migration into solution [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1625: 461274.
- [55] VERA P, CANELLAS E, NERÍN 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.
- [56] WEINGRILL RB, LEE MJ, BENNY P, *et al.* Temporal trends in microplastic accumulation in placentas from pregnancies in Hawai'i [J]. *Environ Int*, 2023, 180: 108220.
- [57] YANG YX, XIE EZH, DU ZY, *et al.* Detection of various microplastics in patients undergoing cardiac surgery [J]. *Environ Sci Technol*, 2023, 57(30): 10911–10918.
- [58] LIU ZY, SOKRATION A, DUAD AM, *et al.* Anionic nanoplastic contaminants promote Parkinson's disease-associated α -synuclein aggregation [J]. *Sci Adv*, 2023, 9(57): EAD18716.

(责任编辑: 于梦娇 蔡世佳)

作者简介



杨欣, 硕士, 主要研究方向为食品接触材料中受限物质迁移研究。
E-mail: yx04032021@163.com



石红梅, 博士, 教授, 主要研究方向为食品、环境中有毒有害物质的检验。
E-mail: Shihm@hebmu.edu.cn