

食品接触材料中有害物质迁移的研究进展

曹瑜, 钟泽辉, 唐聪

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412000)

摘要: **目的** 综述目前食品接触材料中几种常用材料(纸、塑料、油墨)迁移与检测的研究进展, 并指出几种材料未来的发展趋势, 促使我国食品行业向着更绿色、更安全的方向发展。**方法** 概述纸质、塑料、油墨的发展趋势和材料中有害物质的来源; 对比几种材料的迁移规律及迁移模型; 总结几类常见有害物质的检测方法。**结论** 绿色环保的生物基材料是食品接触材料未来的发展方向, 同时也需重视可持续性生物基食品接触材料的化学安全性。因其产生的化学品对人体健康的影响不甚明朗, 因此需多方面研究生物基食品接触材料中化学物质的存在和迁移到食品中的情况, 并采取相应措施减少包装材料的使用, 降低材料中有害有毒物质对人体和环境的威胁。

关键词: 食品接触材料; 纸基材料; 塑料材料; 印刷油墨; 有害物质; 迁移

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)15-0112-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.15.015

Research Progress on the Migration of Harmful Substances in Food Contact Materials

CAO Yu, ZHONG Ze-hui, TANG Cong

(School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Hunan Zhuzhou 412000, China)

ABSTRACT: The work aims to briefly review the current research progress of migration and detection of several commonly used materials (paper, plastic and ink) in food contact materials and outline the development trend of these materials to promote the development of Chinese food industry in a greener and safer direction. The development trend of paper, plastic and ink and the sources of hazardous substances in the materials were generalized. The migration rules and migration models of these materials were compared. The detection methods of several common hazardous substances were summarized. Green and environmentally-friendly bio-based materials are the future direction of food contact materials, but attention should also be paid to the chemical safety of sustainable bio-based food contact materials, as the impact of the chemicals produced on human health is not clear. Therefore, the presence and migration of chemicals in bio-based food contact materials into food need to be studied from many aspects and measures must be taken to reduce the use of packaging materials to lower the threat of toxic and hazardous substances in the materials to humans and environment.

KEY WORDS: food contact materials; paper-based material; plastic materials; printing ink; hazardous substances; migration

收稿日期: 2022-12-02

基金项目: 湖南省自然科学基金(2022JJ90002); 2022年度湖南省大学生创新创业训练项目(5352, 5356)

作者简介: 曹瑜(1997—), 女, 硕士生, 主攻食品接触材料的安全与检测。

通信作者: 钟泽辉(1970—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为包装与印刷新材料与技术。

随着存储运输加工食品需求的快速增长, 食品接触材料 (Food Contact Materials, FCMs) 以食品包装、厨具、餐具等形式普遍应用于人类社会生活中。食品包装主要是为了保存食品或保护食品免受各种外部危害, 但食物与包装之间会发生“相互作用”, 因而食物中难免会出现化学物质的迁移、吸附或渗透现象, 包装中的低分子量物质会因分子扩散作用转移到食品中, 致使食品存在安全问题^[1]。

依据第 1935/2004/EC 号法规^[2]的原则, FCMs 在传输一定数量食物过程中需对危害人体健康、改变食物结构或者恶化其感官作用的物质呈现充分的惰性或反应。为了改善 FCMs 的一些功能, 或者满足不同包装产品的要求, 在包装材料的加工制造或运输处理过程中需加入不同作用的添加剂, 如在纸基材料中常会加入一些邻苯二甲酸酯类 (Phthalic Acid Esters, PAEs)、印刷油墨、漂白剂及某些碳氢化合物物质, 以满足包装环保需求, 这些物质会渗入食物链, 从而影响人体健康^[3]。

近年来, FCMs 中有害物质的迁移与检测这一热点备受国内外学者的关注, FCMs 主要应用于抗菌、高阻隔、活性、可降解、智能包装五大类食品包装中^[4], 其中存在食品接触用化学品数量较多的 3 种 FCMs 是印刷油墨、塑料和纸板^[5]。为此, 文中指出了近几年来这几种材料的发展方向, 并简要概述了其国内外的迁移和检测研究进展, 拟为建立几种常见 FCMs 中有害物质的迁移限量标准及安全性评价提出建议, 为我国未来食品产业的绿色、安全及稳定发展提供参考。

1 食品接触材料研究进展

1.1 纸基材料

食品包装材料是以可持续发展为基准, 研究重点是可回收、可生物降解和可再生的绿色包装。纸基材料在诸多食品包装材料中最为突出, 但其固有特质 (如结构为多孔, 存在极性羟基基团, 使其阻油、阻水及阻隔小分子通过的能力较差) 导致其在食品包装中的应用发展受到了较大限制。

多年来, 学者们采用多种方法来提高纸制品的耐水性和耐油性, 以增强它们的适用性。如采用纸张施胶、表面改性、化学改性, 或将其与铝或塑料层压来改善其性能^[6-7], 使用性能优越的多氟烷基物质 (Per- and Polyfluoroalkyl Substances, PFASs) 是提高其耐水性和耐油性的另外一种方法。由于 PFASs 是一种具有不同类型毒性的环境污染物^[8], 因此寻求具有防水、防油性质的绿色材料 (诸如壳聚糖等) 势在必行。为了使纸张具有耐水、耐油的特性, Kansal 等^[9]在纸张衬底上涂上了壳聚糖-玉米醇溶蛋白双层涂层, 通过测定其表面结构和力学性能, 确定该双层

涂布纸材料具有良好的耐水性、耐油性、热稳定性和力学性能。Chungsiriporn 等^[10]采用蜂蜡-壳聚糖溶液涂布油棕纤维纸, 并通过热压干燥, 改善了纤维的黏接性和致密性, 提高了其物理性能。纤维之间的孔隙被蜂蜡-壳聚糖溶液填充, 经压缩封闭后, 降低了纤维的水敏感性, 提高了纤维的抗拉强度。

为了使天然生物基包装产品获得更综合全面的效果, 除了克服纸基食品包装材料的防水防油性能缺陷外, 还需在耐高温等其他理化性能及其生产成本上进行突破, 从而使其在未来食品包装中拥有更广阔的发展前景。

1.2 塑料

目前, 石油基塑料聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯等材料是用于食品包装中的主要材料, 其难降解性及不可再生性是目前人们主要关注的问题^[11]。鉴于石油储量有限且面临枯竭的事实, 世界在促进可持续包装方面出现了新的发展趋势, 开发可代替传统塑料的可持续型材料、使用天然纤维和生物聚合物填充的复合材料是一个快速发展的领域。相关资料显示^[12], 在具有低碳环保、可降解及可再生等优势的生物聚合物中, 生物可降解塑料只占每年产量的 1%, 未来有巨大的发展潜力。

生物基材料在食品包装薄膜和涂层的制备中受到了极大的重视, 如在 HDPE 表面涂覆纤维素纳米纤维可提高其抗润脂性, 降低其透氧性^[13], 或将不同的包装材料与纤维素纳米颗粒结合, 可增强纤维的力学性能、阻隔性能和光学性能等^[14]。也有采用纳米纤维素和藻酸盐聚合物制备纳米复合薄膜, 结果表明, 该材料具有良好的抗拉强度^[15]。由于天然生物聚合物的亲水性较强, 其吸水量越高越能促进食物的氧化^[16], 因此耐湿性是限制其在食品包装中应用的主要原因之一。近年来, 各行业为了提高生物基聚合物材料的阻水、阻油等性能, 将其与其他物质共混^[17-18]。此外, 其他多功能的改性研究也是关注焦点, Silveira 等^[19]采用纳米银、槐脂及溶菌酶等材料制备聚乳酸涂料, 它对大肠杆菌、沙门氏菌、溶菌微球菌等具有预防作用, 可延长易腐食品的保质期, 在食品包装工业中拥有巨大的发展潜力。

基于生物基的一些特性 (如生物降解性、无毒和抗氧化性等), 人们逐渐认识到利用可持续发展的 FCMs 是实现环境和健康效益的最佳方式。通过将生物基材料与多糖、添加剂及其他材料结合使用, 使材料的各项性能皆得到明显改善。虽然将生物基材料作为 FCMs 应用于食品工业中越来越受欢迎, 但是国内外对生物基聚合物食品包装材料的化学安全性知之甚少^[20], 且还需确定如何进一步改进和优化这些材料, 以提高货架寿命, 保持食品在不同运输和储存条

件下的安全性。

2 食品接触材料中有毒有害物质的迁移研究进展

在供应链的不同阶段,食品中存在数量可观的有毒有害污染物,FCMs中的化学物质通过浸入、渗透和扩散等方式进入食品中的现象被称为“迁移”^[21]。FCMs中化合物及其污染物或降解产物的迁移存在严重安全风险,如陶瓷中的离子交换和水解驱动^[22]导致金属的释放,釉中含有的铅、镉及镍等重金属会迁移到食品中。下面列举了一些常见的FCMs安全卫生问题,见表1。

2.1 纸基材料

纸质包装材料中的纤维结构使其拥有相应的强度,但纤维结构对空气、水和油脂等小分子物质的阻隔能力不够,热密封性和强度也不够,所以化学物质在纸中的迁移速率比在塑料中的迁移速率高。通常在纸和纸板内施胶或将添加剂涂布在其表面,可增强其

印刷适性、力学性能和阻隔性能,或用铝、塑料及其他材料在层压纸上复合,以获得所需性能^[23]。复合纸包装材料可能存在即使油墨和黏合剂不与食品直接接触,一些有毒化学物质(如聚氨酯等胶黏剂)也可通过扩散作用迁移到食品或食物模拟物中的现象。

目前,关于纸和纸板包装中化学物质的实验和迁移模型相当有限,开发迁移建模方法和参数确定等方面的大部分研究都集中于聚合物材料的扩散模型,专注于纸基材料迁移模型的研究较少。多数研究者通过Fick第二扩散定律建立迁移模型^[24],以研究迁移规律,见式(1)。Xue等^[25]研究了印刷纸质食品包装材料有机污染物进入食品的迁移现象,通过引入线性阻滞系数 R_m 来修正菲克定律,得到了扩散方程,见式(2)。在扩散理论不能完全解释传质过程的情况下^[26],数学模型(如Weibull分布模型,见式(3))可以简单灵活地描述食品工程领域和食品包装系统中的几种传质过程^[27]。目前,国内外关于迁移模型的研究尚不多,未来Weibull分布模型可能会因其方法简便、限制条件少等优势在迁移研究领域蓬勃发展。

表1 常见食品接触材料分类及有害化学物质

Tab.1 Classification of common food contact materials and harmful chemical substances

材料类型	材料	主要用途	可迁移有害物质
塑料材料	PE	用于食品保鲜膜、奶瓶及水壶等食品容器	抗氧化剂及重金属等
	PP	用于制作餐具、耐高温餐盒等	
	PET	用于生产不同类型的瓶子和托盘等	乙醛、丙酸乙烯酯及其他寡聚体等
	PVC	软PVC制成薄膜用于包装新鲜水果和蔬菜,硬PVC用于肉制品、乳制品及果冻等的包装等	氯乙烯残留及重金属等
	PVDC	主要用于需杀菌和冷冻食物的包装等	增塑剂及重金属等
	PS	可用于酸奶、冰淇淋、果汁、肉类托盘、饼干托盘及鸡蛋盒等	苯乙烯残留、重金属等
	PA	薄膜制品用于鱼、肉和奶酪的多层食品包装,可用作烘烤袋和一些厨房器具	增塑剂、己内酰胺及重金属等
	PC	用于婴儿奶瓶、饮水杯、餐具等的生产制造。	游离酚等
纸质材料	植物纤维类	用于水果盒、干果盘、禽蛋托、咖啡托、环保餐具及蛋糕烘焙类包装	增塑剂、荧光增白剂及重金属等
	鸡皮纸	用于食品的内外包装,如纸质粮袋和零食的纸袋等	荧光增白剂、挥发性有机物、重金属等
	羊皮纸	用于包装糕点、茶和烟草等食品	
	牛皮纸	用于制作环保手提袋、外卖袋及干果的包装袋等	光引发剂、紫外吸收剂、增塑剂等
	防油涂布纸	适用于薯条、爆米花、鸡翅等油性快餐食品包装	全氟辛酸铵及全氟辛烷磺酸盐等
陶瓷材料	无釉、釉上或釉下彩陶瓷	多作为饮食器皿和厨房用具等	重金属等
金属材料	非涂层类	适用于果汁饮料、酒业、乳品及洁净水等液态物料	重金属等
	涂层类	可用于茶叶罐、奶粉罐及肉制品等罐装食品	游离酚、甲醛、重金属等
玻璃材料	细口瓶	适用于酒类、饮料和调味品等	
	广口瓶	主要用于蔬菜水果及肉制品等罐装食物	SiO ₂ 及重金属等

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$R_m \frac{\partial C}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

$$\frac{C(t)}{C_\infty} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (3)$$

式中: C 为聚合物材料中迁移体的浓度, mg/g ; D 为扩散系数, cm^2/s ; t 为扩散发生的迁移时间, s ; x 为包装与食品之间的距离, cm ; τ 为系统时间常数或尺度参数 (与工艺速率、扩散系数和材料厚度有关); β 为形状参数。

“迁移”是扩散、溶解和平衡等小分子物质运动的结果^[28]。有机污染物的迁移量随着脂肪含量的增大而增大, 如难降解物 PAEs 的迁移量随着时间的累积而逐渐增大。也有研究发现食品加工方法及其储存条件会对 FCMs 中化学物质的迁移产生影响, 可增大其迁移速率, 并影响其迁移行为^[29-30]。为了抑制或减少迁移的发生, 并控制迁移量, 在食物与包装之间增加一层特殊阻隔层是一种有效的方法^[31], 改变包装层之间的顺序也可达到不错的效果, Aznar 等^[32]在采用多层材料 (油墨/PET/铝/聚乙烯) 进行迁移实验时发现, 当油墨放在 PET 层下时, 迁移物的数量急剧减少。

近年来, 因循环经济的原因, 回收材料中非有意添加物 (Non Intentionally Added Substances, NIAS) 的数量越来越多, 来源变得越加丰富。如在纸张回收过程中, 用来漂白和强化纸张纤维的化学物质可能会释放到环境中, 从而引发环境问题; 用来改善纸基材料表面光学和印刷特性的染料、颜料和矿物产品可能存在铅等重金属安全问题^[33]。重复利用包装材料是减少开发自然资源的最佳方法, 可以减少给人类带来的安全隐患, 因此未来应该寻求更绿色、更安全的回收方式来减少 FCMs 中 NIAS 的数量和来源。

2.2 塑料

塑料食品接触材料 (Plastic Food Contact Materials, FCPs) 因其优异的性能被广泛应用于食品包装中, 但塑料在生产过程中可能会出现一些诸如增塑剂之类的有意添加物 (Intentionally Added Substances, IAS) 或其杂质, 以及在材料制造过程中因降解而产生的污染物, 或一些不完全反应的产物 (NIAS)。NIAS 包括数千种化合物, 其中绝大多数是未知的, 但其中的有毒物质 (如着色剂、单体、增塑剂及印刷油墨等) 会引发食品安全和环境污染问题^[34]。有研究^[35]分析了食品如何与包装材料相互作用产生 NIAS, 目前关于 FCPs 中 NIAS 的迁移变化和检测分析的研究还较少。

由于石油基塑料中有毒的 PAEs 和双酚 A (BPA)

等物质会给人体健康带来巨大危害^[36], 因此学者们一直专注研究其迁移变化。FCMs 向食品迁移的全过程受到众多变量的影响, 一方面, 一些常规因素 (如材料理化性质、接触时间和温度) 会影响 FCPs 的迁移。Liu 等^[37]证实了 DIBP 和 DBP 在聚乙烯薄膜上的迁移量会随着时间和温度的增加而增加。最近一项研究发现, BPA 的迁移路线一般从聚碳酸酯塑料包装迁移到食品和饮料中, BPA 的摄入量取决于包装材料的类型^[38]。另一方面, FCPs 中化学物质的初始浓度、表面结构及结晶度等也是影响迁移速率的参数, 其化合物的迁移量会随着某些影响因素的变化而发生动态变化。Wang 等^[39]评估了动物饲料包装中双酚化合物迁移到动物饲料中的量, 此结果首次证实 BPA 会从塑料包装中迁移到固体饲料中, 发现包装中 BPA 的初始浓度和接触时间是影响其迁移行为的 2 个关键因素。

FCPs 的迁移一般基于式 (1) 或式 (3) 展开, 且已研究多年。Paraskevopoulou 等^[40]利用威布尔模型对菲克定律生成的数据进行回归分析后发现, 时间常数、扩散系数和材料厚度为相关影响因素。目前, 此类研究模型的普适性不高。为了突破一些桎梏, Douziech 等^[41]开发了一种线性混合效应模型, 发现摩尔质量 (M) 与食品中的化学物质呈负相关, 与食物中的脂肪含量呈正相关。较大的化学物质 ($M_w > 400 \text{ g/mol}$) 从结晶度低 (45%) 的包装材料中迁移的程度高于结晶度高 (65%) 的包装材料。

目前, 关于新型生物可降解聚合物材料迁移的研究较少, 人们对它在与食物接触过程中的变化不甚清楚。有研究人员^[42]发现, 传统塑料、生物塑料和植物基材料具有相似的毒性。也有研究人员在与食品接触的生物基材料中引入纳米填料时发现^[43], 即使在动态应力条件下, 从聚合物基质中释放出的纳米硼镁石在纳米形态下也不会污染食品。总之, 目前尚缺乏确切结论来证明生物基食品包装材料的安全性。

2.3 印刷油墨

近年来, 因食品接触用油墨造成的食品安全问题频繁出现。Selin 等^[44]对由纸和纸板制成的饼干、蛋糕及婴儿配方奶粉等食品包装盒的毒性进行了评估, 发现这些被测试印刷包装盒油墨中含有具有基因毒性且可诱导氧化应激反应的物质, 因而必须研究油墨组分在食品中的迁移。

油墨的种类繁多, 因有机颜料在色彩强度、透明度和耐蚀性等方面具有卓越性能, 因而比传统矿物颜料更受欢迎, 且其污染物导致的安全隐患也较多。印刷油墨中的各类功能型添加剂是发生迁移现象最主要的污染源头, 学者们近几年也一直专注于光引发剂、增塑剂^[45], 以及有基因毒性和致癌性的初级芳香

胺^[46-47]等添加剂的研究。广泛存在于印刷油墨中的矿物油碳氢化合物因其源头复杂、定量分析困难及可能使人患癌等特性,受到人们的重视^[48]。目前,关于印刷油墨从 FCMs 迁移的研究主要集中在纸、纸板原材料、涂层纸或再生纸上^[49-51]。此外,一些原材料杂质、降解物,以及因材料各组分之间发生化学反应等变化而产生的一些 NIAS,可通过气相传播或包装材料的印刷面与非印刷面的堆叠现象而进入食物,但相关研究不多。

迁移量为零的油墨尚不存在,使油墨的迁移量无限接近于零、降低油墨迁移的危害、寻找油墨的替代品已成为世界各国发展绿色包装的重要任务。为了实现降低印刷油墨物质的迁移含量及减少其危害的目的,目前已有相关油墨研发专家开发并生产了一些低迁移油墨(如水性油墨、UV 油墨等环保型油墨),低迁移性 UV 印刷油墨成分(如光引发剂)在食品中的迁移受到了特别关注^[52],但 UV 油墨中的低分子量游离未反应单体或添加剂往往会通过基质迁移。研究人员还发现,印刷技术对迁移量有着较大的影响。Kurek 等^[53]发现,与其他印刷技术相比,使用胶印技术生产的印刷品的水蒸气透过率极低。此外,有研发机构在寻找油墨替代品上发轫,如巴斯夫公司研发了一些具有近零 VOC 等诸多特点的生物基天然涂料,以降低印刷油墨中有害化学物质的迁移风险。

目前,国内外较少研究印刷油墨的迁移模型。早期有人^[54]基于渗透过程和菲克第二定律建立了预测迁移模型,发现油墨渗透后纸张的厚度会影响污染物在纸层的分布。近几年来,国内外在油墨迁移模型上尚无较大创新,因此建立油墨的迁移模型、预测化学物质的迁移量仍是首要问题。

3 食品接触材料中有害物质的检测方法研究进展

目前,在 FCMs(包括可持续包装材料)中难免存在一些 IAS 或 NIAS,因而开发一项全面、可靠的化合物色谱分析技术对有害物质进行检测至关重要。

FCMs 迁移具有浓度低、成分复杂等特点,在实际应用中,一般根据分析物的挥发性来选择前处理方法。如对醇类、醛类及酯类等具有挥发性或半挥发性物质的前处理方法一般采用顶空萃取法。顶空萃取法在样品前处理过程中显示出有机溶剂少、前处理步骤简单快速、在线分析方便等优点,但仅限于高挥发性物质分析中。对于 FCMs 中的非挥发性物质(如全氟化合物、BPA 和 PAEs),常使用固液萃取(Solid-Liquid Extraction, SLE)和场来辅助提取目标物质,低浓度的目标物质可通过固相萃取(Solid-Phase Extraction,

SPE)、液液萃取(Liquid-Liquid Extraction, LLE)和固相微萃取(Solid Phase Micro-Extraction, SPME)对提取的目标分析物进行浓缩和纯化,之后再采用液相色谱(Liquid Chromatograph, LC)或液相色谱质谱(Liquid Chromatograph-Mass Spectrometer, LC-MS)等方法进行分析检测^[55],但这些前处理方式存在程序较复杂、耗时长、精度较低等缺陷。为了克服萃取效率低、成本高昂和时间长等问题,开发新型快速的在线自动化装置及专用吸附剂是 FCMs 样品前处理的新研究方向。

在 FCMs 有毒有害物质的检测过程中,有机物检测一般采用气相色谱-质谱联用(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)、GC、LC、LC-MS 等技术,如 PAEs 及有机挥发物可以通过 GC-MS 进行检测。近年来已有几种方法用于 PAEs 的预处理,如 SPE、LLE、微波提取、加速溶剂提取(Accelerated Solvent Extraction, ASE)等^[56],其中 ASE 因具有快速、高效、易于操作等优点,具有较好的应用前景。PAEs 样品检测方法包括高效液相色谱(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)、GC、GC-MS 等。由于 PAEs 的沸点较高,因而在大多数情况下采用 GC-MS 技术。此外,对于可能会迁移到食物中并被肠道吸收的塑料单体、低聚物和挥发性物质^[57-58](如双酚 A、甲醛和乙醛等低聚物),可以通过 LC-MS 技术检测,一般聚酯低聚物通常通过高效液相色谱质谱联用(High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, HPLC-MS)技术进行鉴定分析。

近年来,对一些痕量元素污染物(如重金属离子)的前处理方式一般采用无须过滤和离心的磁固相萃取技术^[59],主要通过原子荧光法、电感耦合等离子体原子发射光谱法及电感耦合等离子体-质谱法进行分析鉴别^[60]。近期也报道了室温离子液体和特异性同位素稀释质谱技术^[61],该检测方法具有较高的准确性、特异性和敏感性等优势,但存在设备价格高昂、方法不适合产品现场抽查等缺点,限制了其发展。其他常见的化学物质检测方法如表 2 所示。

在一些浓度低、基质复杂的材料(如矿物油等)中,无法用一维色谱或通用色谱技术完全区分,因此需采用特定的色谱耦合技术。对于未知的 NIAS,高分辨率质谱法^[62]可以有效提高分辨率,并寻找质谱库中不存在的新物质。在 FCMs 中,NIAS 的非靶向分析仍存在显著局限性。目前,液相高分辨高精度质谱(Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry, LC-HRMS)和气相色谱四级飞行时间质谱(Gas Chromatography Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry, GC-QTOF-MS)是 NIAS 非靶向分析常用的方法,但在如何完全提取 NIAS 等回收率高的分析物上仍然存在较大困难。

表 2 食品接触材料中化学物质的检测
Tab.2 Detection of chemical substances in food contact materials

添加剂种类	迁移物质	检测物质	食品模拟物	检测方法	提取方法	要点	参考文献
增塑剂	邻苯二甲酸酯类	烘焙纸和纸板	2 种浓度乙醇、Tenax 和大米等真实食品	LC-Orbitrap-MS	摇床振荡提取	高挥发性物质在高温中的迁移量存在损失	[63]
		淋膜纸、PP 盒盖	酸性食品模拟液	GC-MS	超声提取	DEP 和 DBP 的迁移率与温度及微波功率成正比	[64]
抗氧化剂	酚类抗氧化剂 ZKF、259 及 1035 等 9 种抗氧化剂	5 种塑料材料	蒸馏水、3 kg/L 乙酸和 10%乙醇	HPLC	溶剂萃取	建立的方法灵敏度高、富集因子高、抗干扰能力强	[65]
		橡胶密封垫圈	4%乙酸及 10%、20%、50%乙醇	LC-MS/MS	微波萃取	方法检出限和方法定量限分别为 0.16 mg/kg 和 0.5 mg/kg	[66]
单体和低聚物	双酚 A	PET	蒸馏水、3 kg/L 醋酸和 20%乙醇水、不同浓度的乙醇	LC-MS	超声提取	未加工 PET 瓶的 BPA 含量较低	[67]
	聚酯	金属罐头		HPLC-MS	溶剂萃取	模拟物中的迁移量高于真实食品	[68]
荧光增白剂	FWA135、FWA393 及 FWA367 等	外卖塑料食品包装	4%乙酸、20%乙醇、异辛烷	LC-MS/MS	LPME	检出限为 0.3~0.9 ng/kg, 定量限为 1~2.5 μg/kg	[69]
重金属	镉、铅	PET、PP	水、3%乙酸及 8%乙醇等	AAS	硝酸消解	重金属迁移量受到温度和环境影响	[70]
其他	PFASs	纸塑复合材料	50%、95%乙醇和 Tenax 及真实食品	LC-QqQ-MS/MS	超声提取	PFCA 向食品的迁移随碳数量的增加而减少	[71]

注: 食品模拟物的百分数皆表示体积分数。

4 结语

针对 FCMs 中有毒有害物质的迁移和检测方法, 国内外已取得一定进展, 但存在的缺陷也非常明显。

1) 针对塑料、纸基、油墨材料的理化性质、接触时间、温度和食品性质等影响迁移的因素进行了相关研究, 但针对高聚物材料的结构和性质对迁移过程的影响等方面的研究较少。

2) 食品包装材料是以可持续发展为导向, 其研究重点朝着可回收、可生物降解及可再生的绿色包装方向发展, 开发和合成功能全面、成本较低、用料安全的生物基材料是未来纸质、塑料、印刷油墨的发展方向。目前人们对生物基材料的化学安全性还不甚清楚。

3) 针对纸基、塑料和油墨等的迁移模型主要基于菲克模型展开, 但菲克模型的限制条件较多, 且一般仅适用于聚合物的迁移研究。国内外尚缺乏纸基及印刷油墨中化学物质的迁移机理及迁移模型方面的研究。

4) 目前, 对于非挥发性物质和挥发性物质, 两者前处理方法的主要区别是后者一般多采用顶空萃取法, 共同之处是均存在耗时过长、前处理复杂及成本较高等缺点。未来可将开发新型快速在线自动化装

置及专用吸附剂作为样品前处理方法的研究重点。

5) 对食品包装材料中的 NIAS 的高精密辨别能力不够, 许多检测方法往往局限于利用检测方法测定包装中化学物质, 缺乏对经济、快速、准确且简便的检测方法的开发和研究。

FCMs 以可持续发展、可回收、可生物降解的绿色包装为研究重点, 开发和合成功能全面、成本较低、用料安全的生物基材料是未来纸质、塑料、印刷油墨的发展方向。同时, 可不断减少其他类型 FCMs 的用量, 降低其对生态环境和人身的危害。此外, 科研人员应投入更大的精力攻破以上技术壁垒, 开发针对 FCMs 中有害物质的高效检测方法, 为相关标准的建立提供可靠依据, 为未来食品产业的稳定发展提供参考。

参考文献:

- [1] ONG H T, SAMSUDIN H, SOTO-VALDEZ H. Migration of Endocrine-Disrupting Chemicals into Food from Plastic Packaging Materials: An Overview of Chemical Risk Assessment, Techniques to Monitor Migration, and International Regulations[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2022, 62(4): 957-979.

- [2] EMATERINA K. Food Contact Materials-Regulation (EC) 1935/2004-European Implementation Assessment[J/OL]. European Asylum Support Office, 2016. <https://policycommons.net/artifacts/2144122/food-contact-materials/2899420/>.
- [3] DESHWAL G K, PANJAGARI N R, ALAM T. An Overview of Paper and Paper Based Food Packaging Materials: Health Safety and Environmental Concerns[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2019, 56(10): 4391-4403.
- [4] AGARWAL A, SHAIDA B, RASTOGI M, et al. Food Packaging Materials with Special Reference to Biopolymers-Properties and Applications[J]. *Chemistry Africa*, 2023, 6(1): 117-144.
- [5] ZIMMERMANN L, SCHERINGER M, GEUEKE B, et al. Implementing the EU Chemicals Strategy for Sustainability: The Case of Food Contact Chemicals of Concern[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 437: 129167.
- [6] 徐冰冰. 防水防油牛皮纸的制备及性能表征[D]. 北京: 北京林业大学, 2021: 2-10.
XU Bing-bing. Preparation and Characterization of Waterproof and Oilproof Kraft Paper[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2021: 2-10.
- [7] WANG Fei-jie, WANG Li-qiang, ZHANG Xin-chang, et al. Enhancement of Oil Resistance of Cellulose Packaging Paper for Food Application by Coating with Materials Derived from Natural Polymers[J]. *Journal of Food Engineering*, 2022, 332: 111039.
- [8] AWAD R, ZHOU Yi-hui, NYBERG E, et al. Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Human Milk from Sweden and China[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2020, 22(10): 2023-2030.
- [9] KANSAL D, HAMDANI S S, PING Ruo-qi, et al. Food-Safe Chitosan-Zein Dual-Layer Coating for Water- and Oil-Repellent Paper Substrates[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(17): 6887-6897.
- [10] CHUNGSIRIPORN J, KHUNTHONGKAEW P, WONGNOIPLA Y, et al. Fibrous Packaging Paper Made of Oil Palm Fiber with Beeswax-Chitosan Solution to Improve Water Resistance[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 177: 114541.
- [11] ROY CHONG J W, TAN Xue-fei, KHOO K S, et al. Microalgae-Based Bioplastics: Future Solution towards Mitigation of Plastic Wastes[J]. *Environmental Research*, 2022, 206: 112620.
- [12] HAVSTAD M R. Biodegradable Plastics[M]// *Plastic Waste and Recycling*. Amsterdam: Elsevier, 2020: 97-129.
- [13] VÄHÄ-NISSI M, KOIVULA H M, RÄISÄNEN H M, et al. Cellulose Nanofibrils in Biobased Multilayer Films for Food Packaging[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(19): 44830.
- [14] QASIM U, OSMAN A I, AL-MUHTASEB A H, et al. Renewable Cellulosic Nanocomposites for Food Packaging to Avoid Fossil Fuel Plastic Pollution: A Review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(1): 613-641.
- [15] LAVRIČ G, OBERLINTNER A, FILIPOVA I, et al. Functional Nanocellulose, Alginate and Chitosan Nanocomposites Designed as Active Film Packaging Materials[J]. *Polymers*, 2021, 13(15): 2523.
- [16] ZHAO Xiao-ying, CORNISH K, VODOVOTZ Y. Narrowing the Gap for Bioplastic Use in Food Packaging: An Update[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(8): 4712-4732.
- [17] RANASINGHE R A S N, WIJESSEKARA W L I, PERERA P R D, et al. Functional and Bioactive Properties of Gelatin Extracted from Aquatic Bioresources-A Review[J]. *Food Reviews International*, 2022, 38(4): 812-855.
- [18] MOEINI A, GERMANN N, MALINCONICO M, et al. Formulation of Secondary Compounds as Additives of Biopolymer-Based Food Packaging: A Review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 114: 342-354.
- [19] SILVEIRA V A I, MARIM B M, HIPÓLITO A, et al. Characterization and Antimicrobial Properties of Bioactive Packaging Films Based on Polylactic Acid-Sophorolipid for the Control of Foodborne Pathogens[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 26: 100591.
- [20] ETXABIDE A, YOUNG B, BREMER P J, et al. Non-Permanent Primary Food Packaging Materials Assessment: Identification, Migration, Toxicity, and Consumption of Substances[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2022, 21(5): 4130-4145.
- [21] ALAMRI M S, QASEM A A A, MOHAMED A A, et al. Food Packaging's Materials: A Food Safety Perspective[J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2021, 28(8): 4490-4499.
- [22] HENCH L L, CLARK D E, LUE E. Corrosion of

- Glasses and Glass-Ceramics[J]. *Nuclear and Chemical Waste Management*, 1980, 1(1): 59-75.
- [23] RAMÍREZ CARNERO A, LESTIDO-CARDAMA A, VAZQUEZ LOUREIRO P, et al. Presence of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Food Contact Materials (FCM) and Its Migration to Food[J]. *Foods*, 2021, 10(7): 1443.
- [24] 谢晓超, 梁健能. 食品接触包装材料迁移模型研究[J]. *质量与认证*, 2021(S1): 200-202.
XIE Xiao-chao, LIANG Jian-neng. Study on Migration Model of Food Contact Packaging Materials[J]. *China Quality Certification*, 2021(S1): 200-202.
- [25] XUE Mei-gui, TIAN Le-yuan, YANG Yu-chun, et al. Predictive Migration Model for Organic Contaminants from Printed Paper (Board) Food Packaging Materials into Food[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2015, 731: 471-475.
- [26] HELLÉN E, KETOJA J, NISKANEN K, et al. Diffusion through Fibre Networks[J]. *Journal of Pulp and Paper Science*, 2002, 28(2): 55-62.
- [27] DE FÁTIMA POÇAS M, OLIVEIRA J C, PEREIRA J R, et al. Modelling Migration from Paper into a Food Simulant[J]. *Food Control*, 2011, 22(2): 303-312.
- [28] SAMSUDIN H, AURAS R, MISHRA D, et al. Migration of Antioxidants from Polylactic Acid Films: A Parameter Estimation Approach and an Overview of the Current Mass Transfer Models[J]. *Food Research International*, 2018, 103: 515-528.
- [29] PANDISELVAM R, AYDAR A Y, KUTLU N, et al. Individual and Interactive Effect of Ultrasound Pre-Treatment on Drying Kinetics and Biochemical Qualities of Food: A Critical Review[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2023, 92: 106261.
- [30] BRANDSCH R, PEMBERTON M, SCHUSTER D, et al. Impact of Partitioning in Short-Term Food Contact Applications Focused on Polymers in Support of Migration Modelling and Exposure Risk Assessment[J]. *Molecules*, 2021, 27(1): 121.
- [31] RADUSIN T, NILSEN J, LARSEN S, et al. Use of Recycled Materials as Mid Layer in Three Layered Structures-New Possibility in Design for Recycling[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 259: 120876.
- [32] AZNAR M, DOMEÑO C, NERÍN 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 and Pigments*, 2015, 114: 85-92.
- [33] ZALEWSKI S. Design, Graphic Arts, and Environment[D]. Rochester: Rochester Institute of Technology, 1994: 55-63.
- [34] GROH K J, BACKHAUS T, CARNEY-ALMROTH B, et al. Overview of Known Plastic Packaging-Associated Chemicals and Their Hazards[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 3253-3268.
- [35] AURISANO N, WEBER R, FANTKE P. Enabling a Circular Economy for Chemicals in Plastics[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2021, 31: 100513.
- [36] CARMEN S. Microbial Capability for the Degradation of Chemical Additives Present in Petroleum-Based Plastic Products: A Review on Current Status and Perspectives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123534.
- [37] LIU Jing-min, LI Chun-yang, ZHAO Ning, et al. Migration Regularity of Phthalates in Polyethylene Wrap Film of Food Packaging[J]. *Journal of Food Science*, 2020, 85(7): 2105-2113.
- [38] KHAN M R, OULADSMANE M, ALAMMARI A M, et al. Bisphenol a Leaches from Packaging to Fruit Juice Commercially Available in Markets[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2021, 28: 100678.
- [39] WANG Rui-guo, HUANG Yuan, DONG Shu-jun, et al. The Occurrence of Bisphenol Compounds in Animal Feed Plastic Packaging and Migration into Feed[J]. *Chemosphere*, 2021, 265: 129022.
- [40] PARASKEVOPOULOU D, ACHILIAS D S, PARASKEVOPOULOU A. Migration of Styrene from Plastic Packaging Based on Polystyrene into Food Simulants[J]. *Polymer International*, 2012, 61(1): 141-148.
- [41] DOUZIECH M, BENÍTEZ-LÓPEZ A, ERNSTOFF A, et al. A Regression-Based Model to Predict Chemical Migration from Packaging to Food[J]. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 2020, 30(3): 469-477.
- [42] SPEIGHT J G. Handbook of industrial hydrocarbon processes[M]. Oxford: Gulf Professional Publishing, 2019: 666-691.
- [43] LAJARRIGE A, GONTARD N, GAUCCEL S, et al. Evaluation of the Food Contact Suitability of Aged Bio-Nanocomposite Materials Dedicated to Food Packaging Applications[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(3): 877.
- [44] SELIN E, SVENSSON K, GRAVENFORS E, et al. Food Contact Materials: An Effect-Based Evaluation of

- the Presence of Hazardous Chemicals in Paper and Cardboard Packaging[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2021, 38(9): 1594-1607.
- [45] BLANCO-ZUBIAGUIRRE L, ZABALETA I, PRIETO A, et al. Migration of Photoinitiators, Phthalates and Plasticizers from Paper and Cardboard Materials into Different Simulants and Foodstuffs[J]. *Food Chemistry*, 2021, 344: 128597.
- [46] LUO Ren-jie, LIN Qin-bao, ZHU Lei, et al. Detection of Primary Aromatic Amines Content in Food Packaging Ink and Migration from Printed Plastic Bags[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, 32: 100820.
- [47] GALBIATI E, JACXSENS L, DE MEULENAER B. Hazard Prioritisation of Substances in Printing Inks and Adhesives Applied to Plastic Food Packaging[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2021, 38(9): 1608-1626.
- [48] JAÉN J, DOMEÑO C, NERÍN C. Development of an Analytical Method for the Determination of Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons (MOAH) from Printing Inks in Food Packaging[J]. *Food Chemistry*, 2022, 397: 133745.
- [49] PAN Jing-jing, CHEN Yan-fen, ZHENG Jian-guo, et al. Migration of Mineral Oil Hydrocarbons from Food Contact Papers into Food Simulants and Extraction from Their Raw Materials[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2021, 38(5): 870-880.
- [50] PACK E C, JANG D Y, CHA M G, et al. Potential for Short-Term Migration of Mineral Oil Hydrocarbons from Coated and Uncoated Food Contact Paper and Board into a Fatty Food Simulant[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2020, 37(5): 858-868.
- [51] WAN Jiao-jiao, ZHANG Shu-chang, LIU Ling-ling, et al. Contribution of Packaging Materials to MOSH and POSH Contamination of Milk Powder Products during Storage[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2021, 38(6): 1034-1043.
- [52] LAGO M A, SENDÓN R, BUSTOS J, et al. Migration Studies of Two Common Components of UV-Curing Inks into Food Simulants[J]. *Molecules*, 2019, 24(19): 3607.
- [53] KUREK M, PLAZONIĆ I, PETRIC MARETIĆ K, et al. Effects of Non-Wood Fibres in Printed Paper Substrate on Barrier and Migration Properties[J]. *Tehnički Glasnik*, 2022, 16(3): 299-305.
- [54] GAO Song, WANG Zhi-wei, HU Chang-ying, et al. Investigation of Migration Model of Printing Inks on Paper Packaging[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2014, 37(2): 146-159.
- [55] OUYANG Xiao-yan, LU Zi-cheng, HU Yu-ling, et al. Research Progress on Sample Pretreatment Methods for Migrating Substances from Food Contact Materials[J]. *Journal of Separation Science*, 2021, 44(4): 879-894.
- [56] PEZHANFAR S, ALI FARAJZADEH M, HOSSEINI-YAZDI S A, et al. An MOF-Based Dispersive Micro Solid Phase Extraction Prior to Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for Analyzing Plasticizers[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2021, 104: 104174.
- [57] UBEDA S, AZNAR M, ROSENMAI A K, et al. Migration Studies and Toxicity Evaluation of Cyclic Polyesters Oligomers from Food Packaging Adhesives[J]. *Food Chemistry*, 2020, 311: 125918.
- [58] ECKARDT M, HETZEL L, BRENZ F, et al. Release and Migration of Cyclic Polyester Oligomers from Bisphenol a Non-Intent Polyester-Phenol-Coatings into Food Simulants and Infant Food-a Comprehensive Study[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2020, 37(4): 681-703.
- [59] JIANG Hai-long, LI Na, CUI Lin, et al. Recent Application of Magnetic Solid Phase Extraction for Food Safety Analysis[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 120: 115632.
- [60] 张泉雄, 钟红霞. 食品接触材料重金属迁移检测分析[J]. *化工管理*, 2020(14): 34-35.
- ZHANG Xiao-xiong, ZHONG Hong-xia. Detection and Analysis of Heavy Metal Migration in Food Contact Materials[J]. *Chemical Engineering Management*, 2020(14): 34-35.
- [61] FU Xian-shu, CHEN Er-jing, MA Biao, et al. Establishment of an Indirect Competitive Enzyme-Linked Immunosorbent Method for the Detection of Heavy Metal Cadmium in Food Packaging Materials[J]. *Foods*, 2021, 10(2): 413.
- [62] NERÍN C, BOURDOUX S, FAUST B, et al. Guidance in Selecting Analytical Techniques for Identification and Quantification of Non-Intentionally Added Substances (NIAS) in Food Contact Materials (FCMS)[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2022, 39(3): 620-643.
- [63] 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.

- [64] YANG Jin-ling, SONG Wei-zhong, WANG Xiao-jie, et al. Migration of Phthalates from Plastic Packages to Convenience Foods and Its Cumulative Health Risk Assessments[J]. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2019, 12(3): 151-158.
- [65] ZHU Wen-juan, JIN Ping-ning, YANG Hong-rui, et al. A Green Extraction Strategy for the Detection of Antioxidants in Food Simulants and Beverages Migrated from Plastic Packaging Materials[J]. *Food Chemistry*, 2023, 406: 135060.
- [66] 程畅. 食品接触用橡胶密封垫圈中抗氧化剂的检测与迁移研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021: 25-34.
CHENG Chang. Detection and Migration of Antioxidants in Rubber Gasket Ring for Food Contact[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021: 25-34.
- [67] DREOLIN N, AZNAR M, MORET S, et al. Development and Validation of a LC-MS/MS Method for the Analysis of Bisphenol a in Polyethylene Terephthalate[J]. *Food Chemistry*, 2019, 274: 246-253.
- [68] DRIFFIELD M, GARCIA-LOPEZ M, CHRISTY J, et al. The Determination of Monomers and Oligomers from Polyester-Based can Coatings into Foodstuffs over Extended Storage Periods[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2018, 35(6): 1200-1213.
- [69] ZHOU Wen-li, DING Li, CHENG Yun-hui, et al. Application of an Improved Hollow Fiber Liquid Phase Microextraction Technique Coupled to LC-MS/MS to Studying Migration of Fluorescent Whitening Agents from Plastic Food Contact Materials[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2022, 39(7): 1337-1347.
- [70] KHAN S, KHAN A. Migrating Levels of Toxic Heavy Metals in Locally Made Food Packaging Containers[J]. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2022, 65(1): 521-527.
- [71] ZABALETA I, BLANCO-ZUBIAGUIRRE L, BAHARLI E N, et al. Occurrence of Per- and Polyfluorinated Compounds in Paper and Board Packaging Materials and Migration to Food Simulants and Foodstuffs[J]. *Food Chemistry*, 2020, 321: 126746.

责任编辑: 彭颀