

高通量筛查和安全评估结合评价乳制品包装安全风险

邓玉明¹, 潘祥华², 唐蕾¹

(1. 内蒙古乳业技术研究院有限责任公司, 上海 200245;

2. 常州工业及消费品检验有限公司, 江苏 常州 213000)

摘要: **目的** 以乳制品包装为研究对象, 建立一套科学评价食品接触材料安全风险的方法, 全面评价食品接触材料在接触食品过程中带来的食品安全风险。**方法** 采用非靶向高通量筛查检测技术全面筛查食品模拟物中的重金属和有机物, 根据权威数据库和物质毒理学资料进行危害评估, 参考欧盟和美国膳食暴露量计算方法进行暴露评估, 结合评估结果计算风险系数, 最终表征食品接触材料的安全风险。**结果** 抽取了市面上的塑料、金属、涂料及复合包装等不同材质的乳制品包装进行检测, 检出铜、铬、锰和锡等元素, 以及有意添加物(如单体、溶剂、抗氧化剂、光引发剂、爽滑剂、增塑剂等)、非有意添加物质(如抗氧化剂降解产物、寡聚物等)。采用暴露评估和危害评估方法分别表征检出物的膳食暴露和健康指导值, 安全风险评估风险系数分布在 0.007%~9.4%之间, 安全风险较低。**结论** 建立的食品接触材料安全评价方法是一种有效评价食品接触材料安全风险的方法, 该方法具有一定的通用性, 企业、行业和政府部门等可用于识别食品接触材料的安全风险, 为减少和排除安全风险提供科学依据。

关键词: 高通量筛查技术; 危害评估; 毒理评估; 食品接触材料; 食品安全; 安全风险评价

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)07-0168-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.07.019

High-throughput Screening and Risk Assessment to Evaluate Safety Risk of Dairy Product Package

DENG Yu-ming¹, PAN Xiang-hua², TANG Lei¹

(1. Inner Mongolia Dairy Technology Research Institute Co., Ltd., Shanghai 200245, China;

2. Changzhou Industrial and Consumable Products Inspection Company Limited, Jiangsu Changzhou 213000, China)

ABSTRACT: The work aims to take dairy product package as research object to establish a set of methods that can scientifically evaluate the safety risk of food contact materials and comprehensively evaluate the food safety risks caused by food contact materials in the process of contacting food. Non-targeted high-throughput screening detection technology was used to screen the heavy metals and organic compounds in food simulants. Hazard assessment was carried out according to authoritative databases and material toxicology data. Exposure assessment was conducted with reference to the dietary exposure calculation methods of the European Union and the United States and the risk coefficient was calculated in combination with the assessment results. Finally, the safety risk of food contact materials was characterized. Dairy product packages made of different materials such as plastic, metal, coating and composite materials on the market were selected for detection. Elements such as copper, chromium, manganese and tin, intentional additives such as mono-

收稿日期: 2022-07-29

基金项目: 呼和浩特科技计划(2020-科技兴蒙-国创中心-8)

作者简介: 邓玉明(1979—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品包装技术。

通信作者: 唐蕾(1988—), 男, 工程师, 主要研究方向为食品包装安全性。

mers, solvents, antioxidants, photoinitiators, smoothing agents and plasticizers, and unintended additives such as antioxidant degradation products and oligomers were found through detection. The dietary exposure and health guidance values of the detected substances were characterized by exposure assessment and hazard assessment methods. The risk coefficient of safety risk assessment was 0.007%-9.4%, resulting in low safety risk. The safety assessment method of food contact materials established is an effective method to evaluate the safety risk of food contact materials. This method has certain universality, and can be used by enterprises, industries and government departments to identify the safety risk of food contact materials, and provide a scientific basis for reducing and eliminating the safety risk.

KEY WORDS: high-throughput screening technology; hazard assessment; toxicological assessment; food contact materials; food safety; safety risk assessment

近年来,在我国社会经济快速发展背景下,人们的生活条件明显提高,食品营养和安全问题已经引起大家的广泛关注。在整个食品生命周期内,食品接触材料是贯穿食品加工、运输、销售和储存等环节必不可少的材料。食品接触材料中的化学成分在与食品接触时,可能会向食品发生迁移,如果迁移量超过一定限度,就会影响食品安全。食品接触材料作为影响食品安全的重要因素之一,其安全性已成为重点关注的领域^[1-3]。

食品接触材料的成分非常复杂,除了生产原料和制造过程中添加的各种添加剂等有意添加物(Intentionally Added Substance, IAS)外,还包括添加剂中的杂质、合成反应的副产物、添加剂的分解/降解产物、生产过程中的污染物等非有意添加物(Non-Intentionally Added Substance, NIAS)。这些物质的来源种类未知,含量难以定量,目前仅依靠现行法规的合规性检测^[4]及个别风险物质(如三聚氰胺、双酚A^[5]、壬基酚、邻酯^[6]、甲醛、芳香胺^[7]等)的靶向测试,很难覆盖食品接触材料的所有成分,无法有效识别食品接触材料的整体安全风险^[8-10]。

乳制品作为国内主要的快速消费品之一,截至2017年底,我国乳制品行业市场规模已达3 980亿元^[11]。乳制品的包装材质多种多样,涉及金属、塑料、涂料、纸和复合材质等,因此建立统一方法对乳制品包装进行安全评估充满挑战。笔者拟利用非靶向高通量筛查技术,全面筛查包装中的风险物质,并进行危害评估和暴露评估,表征包装安全风险,建立一套乳制品包装安全评价的一般方法。因为适用于各种材质的乳制品包装,该方法预期也可同样推广应用于其他食品接触材料,为企业、接触材料行业、政府监管部门等识别食品接触材料的安全风险提供科学依据,根据具体的安全风险对症下药,减少甚至消除安全风险。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:二氯甲烷,农残级,上海安谱科学仪

器有限公司;乙酸,优级纯,国药集团化学试剂有限公司;乙醇,农残级,德国CNW科技公司;甲醇,色谱纯,德国CNW科技公司;丙酮,农残级,德国CNW科技公司;甲酸铵,色谱纯,罗恩试剂(Rhawn);氯化钠,分析纯,无锡市亚盛化工有限公司;无水硫酸钠,分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司;3,4-二氟苯胺、3,4-二氟苯酚、正二十烷、4-硝基苯酚四丁基铵,纯度99%,罗恩试剂(Rhawn);4,4'-二氟联苯、2-萘甲酸、4-羟基-4'-溴联苯,纯度>98%,Adams-beta;邻苯二甲酸二正辛酯-d₄、邻苯二甲酸二丙酯-d₄、花生酸,纯度>99%,上海安谱科学仪器有限公司;苊-d₁₂,纯度99.42%,LGC;克百威-d₃,纯度99.5%,o2si;重金属混标(铅、镉、砷、锰、汞、镍、锂、钴、铜、钼、锌、锡、锑、铬、铝、钡、铁),1 000 mg/L,坛墨质检。

气相用内标混合液A(10 mg/L):采用上述6个内标(3,4-二氟苯胺、3,4-二氟苯酚、正二十烷、4,4'-二氟联苯、邻苯二甲酸二正辛酯-d₄、苊-d₁₂)配制。液相用内标混合液B(0.2 mg/L):采用上述6个内标(克百威-d₃、邻苯二甲酸二丙酯-d₄、4-硝基苯酚四丁基铵、花生酸、2-萘甲酸、4-羟基-4'-溴联苯)配制。电感耦合等离子体质谱仪用内标混合液C(1 mg/L):采用上述重金属混标配制。

主要仪器:气相色谱-四级杆-飞行时间高分辨质谱联用仪,GC-QTOF,Agilent 8890 GC-7250QTOF,配备EI离子源;液相色谱-四级杆-飞行时间高分辨质谱联用仪 LC-QTOF,SCIX 500R,配备EI离子源;电感耦合等离子体质谱仪,ICP-MS,Agilent 7800;分析天平,Mettler Toledo。

1.2 方法

1.2.1 迁移试验方法

按照GB 31604.1—2015和GB 5009.156—2016的要求进行迁移试验。文中选用体积分数为4%的乙酸和50%的乙醇,一方面对应GB 31604.1—2015附录A乳制品的食品类别,另一方面同时覆盖了酸性模拟物和醇类模拟物,其他醇类模拟物(如体积分数10%的乙醇、20%的乙醇或95%的乙醇)可参考50%

乙醇的方法。

根据乳制品包装较常见的室温长期储存实际使用条件,浸泡条件依据 GB 31604.1—2015,选择对应的 60 °C、10 d 条件。浸泡条件不影响高通量筛查及风险评估,如材料实际接触条件对应其他浸泡条件,仍可应用文中所建方法。

1.2.2 高通量筛查测试方法

采用 ICP-MS 筛查重金属。采用 GC-QTOF 和 LC-QTOF 联合筛查有机物,包括挥发性、半挥发性和非挥发性物质。部分有机物(尤其是半挥发性物质^[12-13])可能通过 GC-QTOF 和 LC-QTOF 检出,不同仪器上的筛查结果可以视情况使用。基于从严考虑安全风险时,可使用其中的较大值进行风险评估。

1.2.2.1 GC-QTOF 筛查

制备前处理乙酸(4%)、乙醇(50%):取 50 mL 浸泡液,加入 100 μ L 内标混合液 A、饱和氯化钠溶液和二氯甲烷,在室温下取下层有机相于顶空瓶中氮吹至近干,定容至 1.0 mL,用于 GC-QTOF 测试。GC 参考条件:色谱柱 HP-5 MS UI,分流比 5:1。升温程序:初始温度为 40 °C,保持 3 min;以 10 °C/min 升温至 300 °C,保持 15 min;后运行,310 °C,保持 5 min。QTOF 参考条件:离子源为 EI,离子源温度为 230 °C,四极杆温度为 150 °C,溶剂延迟时间为 3.5 min。

1.2.2.2 LC-QTOF 筛查

制备前处理乙酸(4%)、乙醇(50%):移取 1.00 mL 浸泡液,加入 50 μ L 内标混合液 B 混匀,用于 LC-QTOF 测试。LC 参考条件:色谱柱为 Waters T3 柱,流动相为 5 mmol 甲酸铵水溶液(A)+甲醇(B),A 与 B 的初始体积比为 9:1;流速为 0.3 mL/min。QTOF 参考条件:正负离子模式;TOF MASS 的扫描范围(m/z)为 100~1 500,碰撞能量为 10 V;二级质谱扫描范围(m/z)为 30~1 000,碰撞能量为 35 V。

1.2.2.3 ICP-MS 筛查

制备乙酸(4%):浸泡液经滤膜过膜后备用,用于 ICP-MS 测试。制备乙醇(50%):将迁移试验所得模拟物试液蒸发至近干后,用乙酸(4%)重新定容,用于 ICP-MS 测试。

1.2.3 定性分析

物质峰面积达到对应内标峰面积的 50%以上,即可进行定性分析。依据仪器内部的 NIST 库(GC)、Library 库(LC)和实验室自建库进行检索,匹配度>70 分以上。同时根据样品材质信息及生产工艺进行筛选。对于检出物,需要实验员通过分子离子峰和裂解碎片峰进行解析和匹配,能否对未知化合物做出准确鉴别,高度依赖实验员对于样品的材质、添加剂、生产工艺所拥有的知识及丰富的经验。

1.2.4 定量分析

检出物采用内标半定量法。选择与待定量化合物结果或性质相近的一种内标物进行半定量。每批样本平行测试 3 次。

1.3 筛查结果安全风险评价方法

1.3.1 危害评估

根据筛查出的物质信息,在权威数据库中查询该物质的每日耐受摄入量(TDI)或每日容许摄入量(ADI)。对于无法获取该信息的物质,则通过查询毒理学资料,依据 GB 15193.18—2015《食品安全国家标准 健康指导值》计算其健康指导值(HBGV)。

1.3.2 暴露评估

根据筛查出物质的迁移量结果,参考欧盟和美国关于膳食暴露量的计算方法,计算该物质的膳食暴露量(E_{DI})。欧盟评估方法:假设体质量为 60 kg 的人在一生中日均摄入 1 kg 含有目标迁移物的食品接触材料的食品,食品与接触材料的接触面积为 6 dm²,食品始终与含有目标迁移物的相同接触材料接触,且食品中目标迁移物的含量为其最大特定迁移量(M_{max}),即 $E_{DI} = M_{max} \times 1 \text{ kg food}/(\text{person} \cdot \text{d}) \div 60 \text{ kg/person}$ 。

美国评估方法:假设每人每天消耗 3 kg 食品(包括固体和液体食品),即 $E_{DI} = \langle M \rangle \times C_F \times 3 \text{ kg food}/(\text{person} \cdot \text{d}) \div 60 \text{ kg/person}$, $\langle M \rangle$ 是食品模拟物中特定物质的总含量, C_F 为消费因子。

1.3.3 风险表征

基于从严评估风险的原则,选择 2 种暴露评估方法所得数值相对较大的 E_{DI} 结果与相应的 TDI/ADI/HBGV 值进行比较,获得该物质的风险系数。

2 结果与分析

2.1 内标物的选择

采用内标法进行半定量。由于全面筛查的风险物质可能存在不同的官能团、沸点及保留时间,因此在选择内标时尽量选择含有不同官能团的物质,以减小定量误差。另外,该内标应尽可能不在样品中出现。若在实际测试中检出内标物质,则应考虑更换内标。

欧盟关于 NIAS 风险物质评估指南^[14]中显示,经验证 4,4'-二氟联苯可用于匹配 23 种半挥发物质的半定量,覆盖有机物中常见的官能团,如胺、烃、酚、酯、醚、含卤/磷/硫物质。同时参考相关文献^[15-19]、书籍等资料,结合内标物的选择要求,得出极性、沸点尽可能覆盖较宽的范围,保留时间尽可能分布于各个测试时间范围内,最终确定的内标物质如表 1—3 所示。其中,GC-QTOF 用内标的典型色谱如

图 1 所示。

表 1 GC-QTOF 用内标物质

Tab.1 Substances of internal standards for GC-QTOF

序号	内标物质名称	CAS 号	保留时间/min
1	3,4-二氟苯胺	3863-11-4	10.098
2	3,4-二氟苯酚	2713-33-9	10.245
3	4,4'-二氟联苯	398-23-2	15.164
4	正二十烷	112-95-8	22.025
5	邻苯二甲酸二正辛酯- <i>d</i> ₄	93952-13-7	28.186
6	萘- <i>d</i> ₁₂	63466-71-7	29.522

表 2 LC-QTOF 正离子模式用内标物质

Tab.2 Substances of internal standards for LC-QTOF positive ion mode

序号	内标物质名称	CAS 号	<i>m/z</i> ([<i>M</i> + <i>H</i>) ⁺)	保留时间/min
1	对硝基苯酚 四丁基铵	3002-48-0	242.284 2	7.30
2	克百威- <i>d</i> ₇	362049-56-7	225.131 3	7.48
3	DNOP- <i>d</i> ₄	93952-13-7	395.309 4	12.13

表 3 LC-QTOF 负离子模式用内标物质

Tab.3 Substances of internal standards for LC-QTOF negative ion mode

序号	内标物质名称	CAS 号	<i>m/z</i> ([<i>M</i> - <i>H</i>) ⁻)	保留时间/min
1	2-萘甲酸	93-09-4	171.045 2	5.04
2	4-羟基-4'-溴联苯	29558-77-8	246.976 4	8.23
3	花生酸	506-30-9	311.295 6	10.73

2.2 检出物质分析

2.2.1 无机物

笔者抽取了市面上 11 种涉及不同材质的乳制品包装,采用文中建立的方法,检出的重金属物质主要包括铜、铬、锰和锡等元素,详见表 4。其中,铜、铬元素可能来自复合包装上的印刷油墨,将其作为无机颜料使用^[20];锰元素可能来自金属罐本身的马口铁基材,将其作为马口铁中的合金元素使用^[21];锡元素可能来自塑料中的有机锡热稳定剂^[22],它可使制品的透明度佳,得到优异的加工性能。

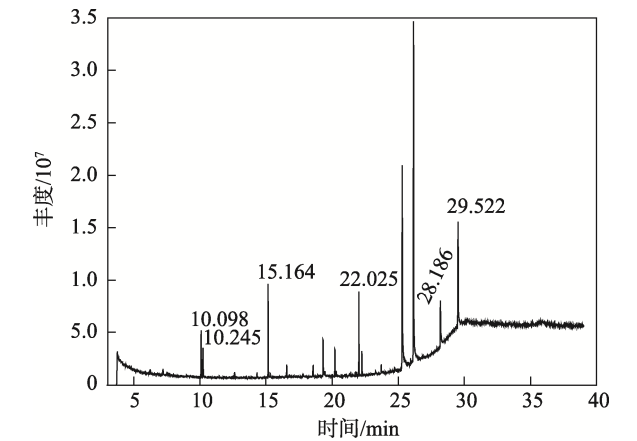


图 1 GC-QTOF 内标色谱

Fig.1 Chromatogram of internal standards for GC-QTOF

表 4 无机物筛查结果

Tab.4 Inorganic substance screening results

样品	迁移实验条件	检出物质	高通量筛查结果/(<i>mg</i> · <i>kg</i> ⁻¹)	可能溯源分析
复合包装	乙酸(4%), 60 °C, 10 d	铜 Cu	0.016 3	油墨
	乙酸(4%), 60 °C, 10 d	铬 Cr	0.012 0	油墨
涂层罐	乙醇(50%), 60 °C, 10 d	锰 Mn	0.018 3	基材
PVC 膜	乙醇(50%), 60 °C, 10 d	锡 Sn	0.110 0	热稳定剂

2.2.2 有机物

检出有机物除了在生产原料和制造过程中添加的各种添加剂(IAS),如残留的塑料单体(氯乙烯、乙苯、对苯二甲酸二乙酯等),以及塑料复合包装样本生产过程中用到的溶剂^[23]、添加剂(如抗氧剂 1076^[24]、光引发剂 4-甲基-4'-苯基二苯甲酮^[25])、爽滑剂(如芥酸酰胺^[26]、油酸酰胺、非邻酯类增塑剂环氧大豆油^[27]等)以外,还检出非有意添加物质(NIAS),如 2,4-二叔丁基苯酚^[28],它是 2 种常用抗氧剂——抗氧剂 168 和抗氧剂 1010 的降解产物;三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯,它是抗氧剂 168 的另外一种降解产物;环二聚 PET^[29]、开链 [TPA+EG],它们是 PET 的寡聚物。

部分有机物筛查结果详见表 5,图 2 和图 3 给出了典型样品 PVC 膜的 GC-QTOF 色谱图,以及检出物质巯基乙酸(2-乙基己酯)的质谱图。

从检出物质的种类来看,13 种乳制品包装的迁移风险物质以有机物为主,无机重金属的迁移量较少。在有机迁移风险物质中,除有意添加成分外,还需关注非有意添加物和包装生产用溶剂。

表 5 部分有机物筛查结果
Tab.5 Part of organic substance screening results

样品	检出物质	CAS 号	高通量筛查结果/ (mg·kg ⁻¹)	类别
PET 瓶	对苯二甲酸二乙酯	636-09-9	0.12	IAS
	开链[TPA+EG]	1137-99-1	0.23	NIAS
PVC 膜	环氧大豆油	8013-07-8	0.017	IAS
	油酸酰胺	301-02-0	0.015	IAS
复合膜 1	三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯	95906-11-9	0.047	NIAS
	芥酸酰胺	112-84-5	2.54	IAS
复合膜 2	2,6-二叔丁基苯酚	128-39-2	0.096	NIAS
	4-甲基-4'-苯基二苯甲酮	39148-55-5	0.031	IAS
复合膜 3	苯乙烯	100-42-5	0.039	IAS
	2,4-二叔丁基苯酚	96-76-4	0.067	NIAS
	抗氧化剂 1076	2082-79-3	0.011	IAS
复合膜 4	环二聚 PET		0.011	NIAS
	芥酸酰胺	112-84-5	0.021	IAS

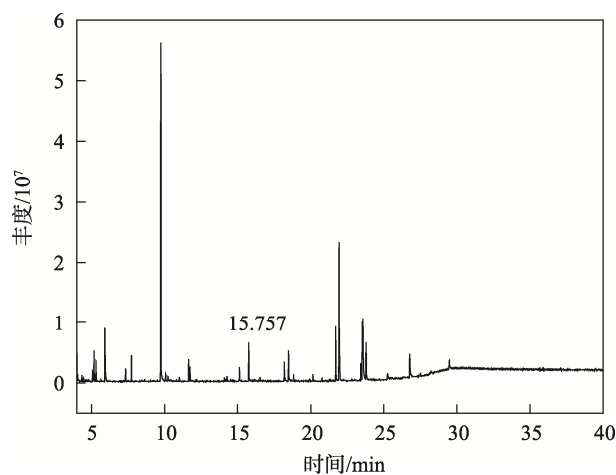


图 2 典型样品 PVC 膜 GC-QTOF 色谱
Fig.2 GC-QTOF chromatogram of typical sample PVC membrane

由于分子的热运动,它不停地做无规则运动,乳制品包装在与食品接触时,包装中所含化学物质有可能运动扩散到食品中,发生迁移。常见的迁移路线如图 4 所示。最常见的是包装与食品直接接触层发生溶出迁移,如表 5 所示,检测到 PET 瓶中对苯二甲酸二乙酯和 PVC 膜中抗氧化剂环氧大豆油的迁移,即发生了溶出迁移。

除溶出迁移外,非直接接触层中的物质可能会通过直接接触层扩散到食品中,发生渗透迁移,如上述

提到的涂层罐锰元素的迁移,就是从非直接接触层马口铁中通过直接接触层涂料层迁移到食品中,发生了渗透迁移。

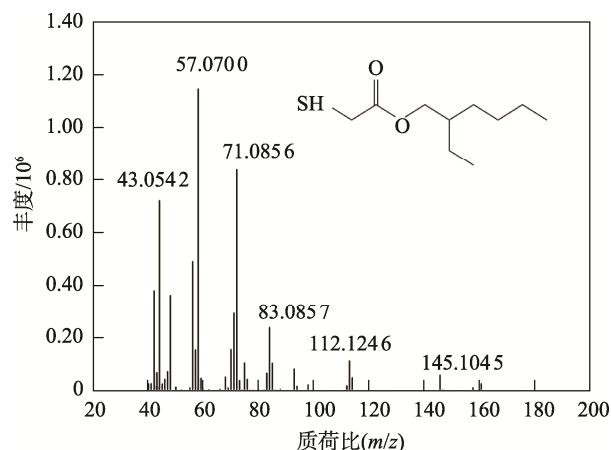


图 3 15.757 min 处对应物质巯基乙酸
(2-乙基己酯)质谱

Fig.3 Mass spectrum of mercaptoacetic acid (2-ethylhexyl ester) at 15.757 min

除溶出迁移和渗透迁移外,还存在其他一些特殊情况,导致乳制品包装中的化学物质迁移到食品中,如图 4 中所示的转印和黏脏情况。在生产复合膜或二片罐等食品包装的过程中,若表面印刷的油墨未完全

干燥,则在收卷或者堆叠过程中,上一层油墨与下一层直接接触,从而发生转印和黏脏。油墨中的物质迁移到直接接触层,进而迁移到食品中。如在上述复合膜中检出油墨无机元素的情况,即有可能发生了转印和黏脏情况。

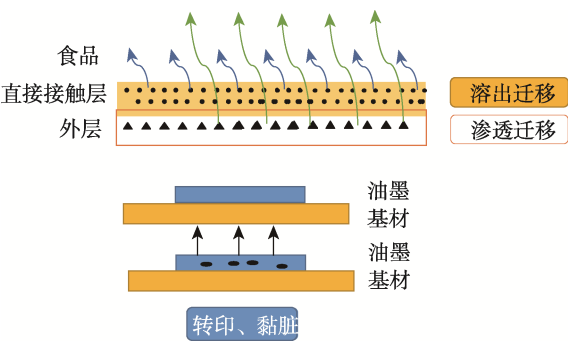


图 4 常见迁移路线
Fig.4 Common migration roadmap

2.3 安全风险评价分析

根据筛查定量结果,参考欧盟或者美国的计算方法(见 1.3.2 节),求得该物质的膳食暴露量(E_{DI}),并进行暴露评估。欧盟和美国的计算方法存在一定差异,导致求得的 E_{DI} 存在差异。文中根据食品安全从严考虑风险的角度,采用其中的较大值进行风险评估。

根据筛查定性结果,可在权威数据库(各个化学物质信息门户网站、各国医学图书馆物质数据库等)查询该物质的每日耐受摄入量(TDI)或每日容许摄

入量(ADI),进行危害评估。

对于相关 TDI 或 ADI 数据缺失的风险物质,参考 GB 15193.18—2015,查询毒理学数据计算健康指导值(HBGV)。如 2,6-二叔丁基苯酚,其生殖毒性未观察到的最大有害作用剂量(NOEL)为 150 mg/(kg·d),计算得到其健康指导值为 1.5 mg/(kg·d);对于缺少足够毒理学数据的情况,可参考结构相似物的毒理学数据进行危害评估,如 PET 的寡聚物开链二聚 PET,可参考对苯二甲酸二甲酯的毒理学数据。

通过风险表征(见 1.3.3 节)计算风险物质的风险系数。将暴露评估结果 E_{DI} 与危害评估的健康指导值相除,得到风险系数。目前所抽取的市面上乳制品包装检出物质的风险系数整体分布在 0.007%~9.4%之间,远小于国际公认的食品接触材料风险分配系数(20%)^[30]。由于不同物质的毒性不同,毒理学数据相差巨大,同一样品不同风险物质的安全风险系数差别较大。表 6 给出了其中一个 PVC 材质样品完整的安全风险评估结果。

进一步分析风险评估结果,将所有样品中风险系数最高的风险物质挑出,见表 7。其中,风险系数较大的主要是抗氧剂的降解产物三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯(9.4%)和寡聚物开链[BPA+Gly+BPA+Gly](7.3%)。虽然风险系数距离 20%仍有差距,但考虑到在评估风险系数时,使用的迁移量数据为半定量结果,引用的毒理学数据、暴露评估的方法都存在一定的不确定度,因此 2 个样品中这 2 个风险物质应引起一定关注,后续可溯源并采取一定的风险管控手段,减少其引起的食品安全风险。

表 6 PVC 样品安全风险评估结果
Tab.6 Safety risk assessment results of PVC

样品	物质名称	$E_{DI}/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1})$	HBGV 值/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}\cdot\text{d}^{-1})$	风险系数/%
PVC 膜	巯基乙酸(2-乙基己酯)	0.000 70	0.5	0.14
	亚油酸乙酯	0.001 7	1	0.17
	油酸乙酯	0.002 3	1	0.23
	1,3-二亚油酸甘油酯	0.000 63	1	0.063
	1-亚油酸-3-亚麻酸甘油酯	0.000 18	1	0.018
	1-油酸-3-亚油酸甘油酯	0.000 32	1	0.032
	3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸	0.000 37	0.01	3.7
	二硫代二乙酸二乙酯	0.000 43	0.05	0.86
	双(2-乙基己基)二硫代二乙酸酯	0.001 4	0.05	2.8
	亚油酸单甘油酯	0.000 57	1	0.057
	油酸单甘油酯	0.000 58	1	0.058

表 7 样品中风险系数最高对应物质
Tab.7 Substances with the highest risk coefficient in the sample

样品	风险物质	风险系数/%
PS 杯	苯乙烯衍生物 (C ₁₆ H ₁₄)	0.065
PET/AL/PE 复合膜	三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯	9.4
纸/PE 复合膜	2,6-二叔丁基苯酚	1.5
PET/PS/PE 片材	油酸二乙醇胺	1.6
PP/PE 复合膜	三(2,4-二-叔丁基苯基)磷酸酯	4.6
PET 瓶	开链二聚 PET	2.1
铝涂层罐	开链[BPA+Gly+BPA+Gly]	7.3
铝塑复合膜	甲苯-2,4-二氨基甲酸二乙酯	0.28
纸/PE/AL 复合膜	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.47
马口铁涂层罐	二乙二醇单十二烷醚	0.84
PVC 膜	3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸	3.7

3 结语

采用高通量筛查技术全面筛查了乳制品包装中的风险物质,并根据危害评估、暴露评估,表征乳制品包装的安全风险,建立了一种乳制品包装安全评价方法。

建立的高通量筛查方法可以有效、全面地检测各种风险物质,包括生产原料和制造过程中添加的各种添加剂(有意添加物),以及合成反应的副产物、添加剂的分解/降解产物等(非有意添加物)。采用目前国际上主要使用的欧盟和美国计算方法进行暴露评估,根据物质的毒理学资料进行危害评估,结合暴露评估和危害评估,采用得到的风险系数评估安全风险。将该方法应用于市面上乳制品包装的安全评估,风险系数分布在 0.007%~9.4%之间,已能初步全面评价材料的安全风险,并能细化不同风险水平,以及具体到靶向风险物质。

文中建立的乳制品包装安全评价方法是一种通用型方法,不局限于具体的食品接触材料、应用条件,可应用于其他食品接触材料,为供应链上各企业、食品接触材料行业、政府监管部门等识别食品接触材料的安全风险提供科学依据,根据具体的安全风险对症下药,减少甚至消除安全风险。

参考文献:

- [1] 戴岳,段敏,李强,等. 基于 RASFF 通报分析我国食品接触用金属材料及制品安全[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(12): 4865-4869.
DAI Yue, DUAN Min, LI Qiang, et al. Analysis on the Safety of Metallic Food Contact Materials and Products in China Based on RASFF[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2017, 8(12): 4865-4869.
- [2] 董占华,卢立新,刘志刚. 陶瓷食品包装材料中铅、镉向真实食品的迁移研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(9): 258-262.
DONG Zhan-hua, LU Li-xin, LIU Zhi-gang. Migration of Lead and Cadmium from Ceramic Food Packaging Materials into Foods[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(9): 258-262.
- [3] NOWACKA M, RYBAK K, WIKTOR A, et al. The Quality and Safety of Food Contact Materials—Paper and Cardboard Coated with Paraffin Emulsion[J]. Food Control, 2018, 93: 183-190.
- [4] 李琴梅,刘伟丽,魏晓晓,等. 国内外食品接触材料标准及法规概述[J]. 标准科学, 2016(12): 17-22.
LI Qin-mei, LIU Wei-li, WEI Xiao-xiao, et al. Brief Introduction of the Standards and Regulations on Food Contact Materials[J]. Standard Science, 2016(12): 17-22.
- [5] 生吉萍,宿文凡,张靖宇. 食品接触材料中双酚 A 暴露风险及风险管理[J]. 食品科学技术学报, 2022, 40(1): 167-174.
SHENG Ji-ping, SU Wen-fan, ZHANG Jing-yu. Risk Analysis and Management of Dietary Exposure to Bisphenol a from Food Contact Materials[J]. Journal of Food Science and Technology, 2022, 40(1): 167-174.
- [6] 林仕鸿,古治民,陈卫强,等. 食品包装材料中邻苯二甲酸酯含量的检测和迁移规律[J]. 化工管理, 2021(13): 49-51.
LIN Shi-hong, GU Zhi-min, CHEN Wei-qiang, et al.

- Detection and Migration of Phthalates Esters in Food Packaging Materials[J]. Chemical Enterprise Management, 2021(13): 49-51.
- [7] 罗任杰, 林勤保, 颜建伟, 等. PET/PE 复合膜中初级芳香胺及 2 种塑料添加剂的迁移研究及安全评估[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(15): 120-128.
- LUO Ren-jie, LIN Qin-bao, YAN Jian-wei, et al. Migration and Safety Assessment of Primary Aromatic Amines and Two Plastic Additives from PET/PE Composite Films[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(15): 120-128.
- [8] 钟怀宁, 陈俊骐, 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 Huai-ning, CHEN Jun-qi, FENG Jie-li, et al. Safety Assessment of Non-Intentionally Added Substance Migrated from Food Contact Material[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2017, 29(2): 238-243.
- [9] 隋海霞, 刘兆平. 我国食品接触材料安全性评估体系构建[J]. 中国食品卫生杂志, 2018, 30(6): 551-557.
- SUI Hai-xia, LIU Zhao-ping. Establishment of Safety Assessment System for Food Contact Materials in China[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2018, 30(6): 551-557.
- [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 Fang, LIU Shu, SHEN Kang-jun, et al. Risk Assessment and Supervision of Non-Intentionally Added Substances in Food Contact Materials and Articles[J]. China Plastics, 2019, 33(4): 89-95.
- [11] FULLER F, HUANG Ji-kun, MA Heng-yun, et al. Got Milk? the Rapid Rise of China's Dairy Sector and Its Future Prospects[J]. Food Policy, 2006, 31(3): 201-215.
- [12] FÉLIX J S, ISELLA F, BOSETTI O, et al. Analytical Tools for Identification of Non-Intentionally Added Substances (NIAS) Coming from Polyurethane Adhesives in Multilayer Packaging Materials and Their Migration into Food Simulants[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, 403(10): 2869-2882.
- [13] PETERS R J B, GROENEVELD I, SANCHEZ P L, et al. Review of Analytical Approaches for the Identification of Non-Intentionally Added Substances in Paper and Board Food Contact Materials[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 85: 44-54.
- [14] 隋海霞, 钟怀宁, 刘兆宁, 等. 食品接触材料和制品中非有意添加物风险评估指南[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2019: 65-73.
- SUI Hai-xia, ZHONG Huai-ning, LIU Zhao-ning, et al. Guidance on Best Practices on the Risk Assessment of non-Intentionally Added Substances (NIAS) in Food Contact Materials and Articles[M]. Beijing: People's Medical Publishing House Co, Ltd, 2019: 65-73.
- [15] GRUNER A, CHAN S Y, STÖRMER A, et al. Semi-Quantitative Determination of Potential Migrants in Food Packaging Materials-Part 2: Semi-Volatile Compounds [C]// Prague: Poster at ILSI 4th International Symposium on Food Packaging-Scientific Developments Supporting Safety and Quality, 2008: 22-24.
- [16] KOSTER S, BANI E, MARIE H, et al. Guidance on Best Practices on the Risk Assessment of Non-Intentionally Added Substances (NIAS) in Food Contact Materials and Articles[M]. Belgium: International Life Sciences Institute, 2015.
- [17] MURAT P, FERRET P J, COSLÉDAN S, et al. Assessment of Targeted Non-Intentionally Added Substances in Cosmetics in Contact with Plastic Packagings. Analytical and Toxicological Aspects[J]. Food and Chemical Toxicology, 2019, 128: 106-118.
- [18] CANELLAS E, VERA P, NERÍN C. UPLC-ESI-Q-TOF-MS^E and GC-MS Identification and Quantification of Non-Intentionally Added Substances Coming from Biodegradable Food Packaging[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(22): 6781-6790.
- [19] BRENZ F, LINKE S, SIMAT T. Qualitative and Quantitative Analysis of Monomers in Polyesters for Food Contact Materials[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2017, 34(2): 307-319.
- [20] 覃有学. 常见油墨颜料种类识别[J]. 丝网印刷, 2014(3): 37-42.
- QIN You-xue. Identification of Common Ink Pigments[J]. Screen Printing, 2014(3): 37-42.
- [21] 黄伟丽, 杨志刚, 陈四平, 等. 低缺陷率瓶盖用马口铁基料及减量化生产工艺研究[J]. 中国金属通报, 2018(12): 216-217.
- HUANG Wei-li, YANG Zhi-gang, CHEN Si-ping, et al. Study on Tinplate Base Material and Reduced Production Process for Bottle Caps with Low Defect Rate[J]. China Metal Bulletin, 2018(12): 216-217.
- [22] 王圆圆, 张博儒, 狄姜娜, 等. 酯基锡(甲酯)与甲基硫醇锡对 PVC 热稳定作用的对比分析[J]. 塑料, 2014, 43(1): 89-92.
- WANG Yuan-yuan, ZHANG Bo-ru, DI Jiang-na, et al. Comparative Analysis on Thermal Stability of Estertins Mercaptide(Methyl Acrylate) and Methyltins Mercaptide[J]. Plastics, 2014, 43(1): 89-92.

- [23] 钟肖琼, 蒋秋辉, 梁崧强, 等. 食品包装用复合膜袋中溶剂残留质量分析[J]. 塑料包装, 2021, 31(4): 41-44.
ZHONG Xiao-qiong, JIANG Qiu-hui, LIANG Song-qiang, et al. Quality Analysis of Residual Solvents in Composite Films and Bags[J]. Plastics Packaging, 2021, 31(4): 41-44.
- [24] METODIEWA D, SKOLIMOWSKI J, KOCHMAN A, et al. Tempicol-2 (4-Hydroxy-4-(2-Picolyl)-2, 2, 6, 6-Tetramethylpiperidine-1-Oxyl), a Stable Free Radical, is a Novel Member of Nitroxide Class of Antioxidants and Anticancer Agents[J]. Anticancer Research, 1998, 18: 369-377.
- [25] JEON H K, CHUNG Y, RYU J C. Simultaneous Determination of Benzophenone-Type UV Filters in Water and Soil by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1131(1/2): 192-202.
- [26] ALI FARAJZADEH M, EBRAHIMI M, RANJI A-li, et al. HPLC and GC Methods for Determination of Lubricants and Their Evaluation in Analysis of Real Samples of Polyethylene[J]. Microchimica Acta, 2006, 153(1): 73-78.
- [27] 张湘汉, 朱君秋, 冀峰, 等. 环氧大豆油对聚苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(6): 94-98.
ZHANG Xiang-han, ZHU Jun-qiu, JI Feng, et al. Effect of Epoxy Soybean Oil on the Structure and Properties of Styrene-b-Ethylene-Co-Butylene-b-Styrene Copolymers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(6): 94-98.
- [28] 方旻, 林晓娟, 周建栋, 等. 塑料输液包装材料中抗氧化剂降解产物对药液的迁移研究[J]. 中国医疗器械信息, 2017, 23(1): 50-52.
FANG Min, LIN Xiao-juan, ZHOU Jian-dong, et al. Investigation of the Degradation Product of Antioxidant Released from Plastic Infusion Package[J]. China Medical Device Information, 2017, 23(1): 50-52.
- [29] 杨颀, 马鑫, 杨道远, 等. 基于全链条的回收 PET 材料中非挥发性可迁移物的非靶向筛查及特征风险标志物的确定[J]. 分析测试学报, 2021, 40(11): 1553-1560.
YANG Jie, MA Xin, YANG Dao-yuan, et al. Non-Targeted Screening of Nonvolatile Migration Compounds in Recycled PET Based on Whole Chain and Their Identification of Characteristic Risk Markers[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(11): 1553-1560.
- [30] Council of the European Union. Technical Guide on Metal and Alloys Used in Food Contact Materials and Articles[C]// The 1173rd Meeting of the Ministers' Deputies, 2002: 29.

责任编辑: 彭颀