

食品接触用多层复合包装中迁移物质的 非靶向筛查和风险评价

金莉莉¹, 邹凯¹, 黄颖琦¹, 钱江山², 眭洁², 商贵芹², 罗世鹏³, 刘桂华^{2*}

(1.常州工业及消费品检验有限公司, 江苏 常州 213000; 2.南京海关危险货物与包装检测中心, 江苏 常州 213000; 3.江苏理工学院化学化工学院, 江苏 常州 213000)

摘要: **目的** 以食品接触用纸/铝/塑复合包装为研究对象, 结合应用非靶向高通量筛查技术和安全风险评价方法, 全面研究这类多层复合包装在接触食品过程中的迁移风险。**方法** 采用顶空气相色谱-串联质谱、气相色谱-四极杆飞行时间质谱和液相色谱-四级杆飞行时间质谱全面筛查食品接触用纸/铝/塑复合包装在不同迁移条件下的挥发性、半挥发性和非挥发性迁移物质, 基于商业数据库、实验室自建库及行业信息解析物质化学结构及可能来源, 利用内标半定量迁移水平, 结合国内外食品接触材料法规和安全风险评估方法进行符合性评价及风险评价。**结果** 20批纸/铝/塑复合食品包装在体积分数为4%的乙酸模拟物中未发现迁移风险, 在体积分数为95%的乙醇模拟物中共计检出35种物质, 可能源于溶剂、抗氧化剂、爽滑剂、低聚物、抗氧化剂氧化/降解产物等物质。其中, 33种物质经法规评估及毒理学评估, 显示风险较低; 其余2类聚烯烃低聚物因结构难以确定、缺乏毒理学研究建议持续关注毒理学研究进展及国内外法律法规动态。**结论** 通过结合应用非靶向高通量筛查技术和安全风险评估方法研究表明, 在通常的使用条件下, 纸/铝/塑多层复合包装用于盛装果汁等水性食品时不存在安全风险, 但接触高乙醇含量或油脂类食品时建议关注聚烯烃类低聚物的迁移安全性。

关键词: 食品接触材料; 纸/铝/塑; 多层复合包装; 迁移; 非靶向筛查; 安全风险评价

中图分类号: TS206.4; TB33 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3563(2024)07-0119-11

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.07.016

Non-targeted Screening and Risk Assessment of Migratory Substances in Multilayer Composite Packaging for Food Contact

JIN Lili¹, ZOU Kai¹, HUANG Yingqi¹, QIAN Jiangshan², XU Jie²,
SHANG Guiqin², LUO Shipeng³, LIU Guihua^{2*}

(1. Changzhou Industrial and Consumable Products Inspection Co., Ltd., Jiangsu Changzhou 213000, China;

2. Nanjing Customs District Testing Center for Dangerous Goods and Packaging, Jiangsu Changzhou 213000, China;

3. Jiangsu University of Technology School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Changzhou 213000, China)

ABSTRACT: The work aims to comprehensively study the migration risk of the multi-layer composite packaging for food contact with food contact paper/aluminum/plastic composite packaging as the research object in combination with the non-targeted high-throughput screening technology and the safety risk assessment method. With headspace gas chromatography tandem mass spectrometry, gas quadrupole time-of-flight mass spectrometry and liquid

收稿日期: 2023-11-29

基金项目: 南京海关科研项目 (2023KJ34); 江理工产学研项目 (KYH23113)

*通信作者

quadrupole time-of-flight mass spectrometry, the volatile, semi-volatile and non-volatile migration substances of paper/aluminum/plastic composite packaging for food contact were comprehensively screened under different migration conditions. Then, based on commercial databases, laboratory self-built databases and industry information, the chemical structure and possible sources of substances were analyzed. According to the semi-quantitative results of internal standards, the compliance evaluation and risk characterization of the migratory substances were carried out with domestic and foreign regulations on food contact materials and safety risk assessment methods. The results showed that in 20 batches of paper/aluminum/plastic composite packaging for food contact, no migration risk was detected in the 4% acetic acid simulants. A total of 35 substances were detected in the 95% ethanol simulants, which may come from solvents, antioxidants, smoothing agents, oligomers and antioxidant oxidation/degradation products. Among them, 33 substances showed low risks, but the other two monomer oligomers were recommended to continue to pay attention to the progress of toxicological research and the dynamic change of domestic and foreign laws due to their unknown structures and incomplete toxicological research. Therefore, with the combination of non-targeted high-throughput screening technology and safety risk assessment methods, there is no safety risk found in using paper/aluminum/plastic multi-layer composite packaging for containing water-based foods such as fruit juice under normal usage conditions. However, it is still necessary to pay attention to the migration safety of polyolefin oligomers when the packaging was exposed to the foods with high ethanol or fat content.

KEY WORDS: food contact materials; paper/aluminum/plastic; multilayer composite packaging; migration; non-targeted screening; safety risk assessment

纸/铝/塑复合包装是由纸、铝箔和塑料组成的多层复合包装。其主要结构是以聚乙烯为主的热塑性塑料作为黏附中介和内外封层,通过聚氨酯、丙烯酸等胶黏剂黏合,将无毒、刚性好、易印刷、可粘连的纸板基材和高阻隔性的铝箔层层复合而成^[1-2]。集合了3种材质的优势,纸/铝/塑复合包装具有防潮、隔氧、阻光、成本低廉、运输方便等特点^[3],被广泛应用于食品包装领域,如乳制品、果汁、茶饮等食品的包装。

纸/铝/塑复合包装虽内含铝箔作高阻隔层,但仍可能存在有害物质的迁移。一方面,有害迁移物可能来源于与食品直接接触的最内层,通常为塑料材质。塑料在生产加工过程中为改善性能使用的化学助剂和添加剂等有意添加物(Intentionally Added Substances, IAS),以及生产反应副产物、降解产物和外来引入的污染物等非有意添加物(Non-Intentionally Added Substance, NIAS),都可能产生迁移风险,从而影响食品安全^[4]。另一方面,有害迁移物可能来源于其他非食品直接接触层。有学者研究发现聚氨酯类胶黏剂中的低聚物因具有低分子量、疏水性和缺乏羟基等特点,更易通过聚烯烃食品接触层扩散至食品中,从而带来迁移风险^[5]。罗任杰等^[6]研究发现铝塑复合包装中2种芳香胺迁移量超过了欧盟的限量标准,推测可能是由于铝箔存在针孔缺陷,导致外层胶黏剂中物质穿透和迁移。此外,包装外层印刷油墨中残留的低沸点、易挥发的有毒、有害溶剂,可在一定条件下通过气相传质、油墨黏脏等方式被食品吸附,从而影响食品安全^[7]。

为管控此类产品的安全风险,我国已出台相应的食品接触用复合材料及制品食品安全国家标准及系

列检测方法标准。然而,针对方法标准中未覆盖的化合物以及生产过程中引入或生成的NIAS等未知化合物,常规的靶向检测手段通常难以识别。近年来,非靶向高通量筛查技术逐渐成为食品接触材料未知物筛查的新型检测方法^[8-11]。这种检测技术基于高分辨率/高灵敏的色谱-质谱联用仪提供的精确质荷比、同位素丰度比、特征离子碎片、保留时间等多重信息,辅以NIST、Massbank、Metlin等质谱信息数据库的参考,并结合研究者对研究对象的认知和化学结构合理性的判断,全面地对未知化合物进行定性解析^[12-13]。目前,国内外科研人员已利用非靶向高通量筛查技术对塑料^[14]、回收塑料^[15]、涂料^[16]等食品接触材料以及纸吸管^[17]、乳制品包装^[18]、厨房小家电^[19]等食品接触材料制品中的未知物进行了筛查识别,并结合风险评估方法开展了风险评价工作,取得了一定的研究进展。但纸/铝/塑复合包装的未知物筛查及风险评价工作尚未见报道。

综上,本文拟采用非靶向高通量筛查技术对市场常见的纸/铝/塑复合食品包装在实际使用情况下的安全风险进行研究,对其迁移出的挥发性、半挥发性及非挥发性化合物进行全方位筛查,通过危害评估和暴露评估全面表征风险,并根据具体风险溯源,有的放矢地为食品接触用纸/铝/塑复合材料中安全风险的降低或排除提供科学方向。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:无水乙醇、甲酸铵,色谱纯,德国默

克公司; 乙酸, 优级纯, 中国国药集团化学试剂有限公司; 二氯甲烷, 农残级, 中国上海安谱科学仪器有限公司; 甲醇, 质谱级, 德国默克公司; 氯化钠、无水硫酸钠, 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司。市场采集共计 20 批用于食品包装的纸/铝/塑复合包装, 通过咨询生产厂家及采用傅里叶红外光谱仪检测, 确认主材质均是以纸、铝箔、聚乙烯为基础的复合包装材料。

主要仪器: Agilent 8890-5977B GC-MSD 配 7697A 顶空进样, HS-GC-MS, 美国 Agilent 科技有限公司; Agilent 8890-7250 GC-QTOF, 美国 Agilent 科技有限公司; SHIMADZU LC-40 SCIX X500R LC-QTOF, 美国 SCIEX 公司; IQ 7000 超纯水系统, 美国 Millipore 公司; XS-104 分析天平, 瑞士 Mettler Toledo 公司; FD 260 热鼓风循环干燥箱, 德国 Binder 公司。

1.2 方法

1.2.1 迁移试验方法

本研究依据 GB 31604.1—2023 和 GB 5009.156—2016 的要求, 模拟纸/铝/塑复合包装与食品接触的实际状态, 采用迁移测试池法对复合包装的食品接触面进行迁移测试。根据样品可能接触食品的类型, 选择体积分数为 4% 的乙酸溶液用于模拟酸性食品, 体积分数为 95% 的乙醇溶液用于模拟含乙醇或油脂类食品。基于此类包装食品常置于室温长期储存的条件, 选择 60 °C、10 d 的条件进行迁移试验。每批样品设置 3 个平行样品, 并设置空白样品共同进行全流程迁移试验。

1.2.2 样品制备和仪器方法

1.2.2.1 挥发性物质

样品前处理方法: 取 0.5 dm² 纸铝塑复合包装样品裁剪成 0.5 cm×0.5 cm 的碎片, 加入内标后封盖待 HS-GC-MS 测试。

HS-GC-MS 仪器方法:

1) 顶空参考条件。平衡条件为温度 90 °C, 时间 30 min; 定量环温度为 100 °C; 传输线温度为 110 °C; 进样量为 1.0 mL; GC 循环时间为 45 min。

2) 色谱参考条件。色谱柱: DB-WAX MS, 柱长为 30 m, 内径为 0.25 mm, 膜厚为 0.25 μm; 分流比为 3:1; 进样口温度为 200 °C; 升温程序: 初始温度为 40 °C, 保持 3 min, 以 15 °C/min 的速率升温至 240 °C, 保持 15 min; 后运行: 温度为 240 °C, 保持 2 min。

3) 质谱参考条件。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 0 min; 扫描方式为全扫描; 扫描区间参数: 分子质量为 33~800 u。

1.2.2.2 半挥发性物质

浸泡液处理方法: 准确移取 50 mL 浸泡液于分液

漏斗中, 分别加入内标、二氯甲烷、饱和氯化钠溶液振荡萃取, 取下层有机相于预装 1 g 无水硫酸钠的顶空瓶中, 干燥 10 min 后用缓和氮气吹至 1 mL, 待 GC-QTOF 测试。

GC-QTOF 仪器方法:

1) 色谱参考条件。色谱柱: HP-5 MS UI, 柱长为 30 m, 内径为 0.25 mm, 膜厚为 0.25 μm; 样品进样量为 1.0 μL; 分流比为 5:1; 载气流速为 1.0 mL/min; 升温程序: 初始温度为 40 °C, 保持 3 min, 以 10 °C/min 的速率升温至 300 °C, 保持 15 min; 后运行: 温度 310 °C, 保持 5 min。

2) 质谱参考条件。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; 扫描方式为全扫描; 扫描区间参数: 分子质量为 33~900 u。

1.2.2.3 非挥发性物质

浸泡液处理方法: 准确移取 1 mL 浸泡液, 加入内标后混匀, 待 LC-QTOF 测试。

LC-QTOF 仪器方法:

1) 色谱参考条件。色谱柱: 色谱柱为 Waters T3 柱, 柱长为 100 mm, 内径为 2.1 mm, 粒度为 2.7 μm; 进样量为 2.0 μL; 流动相 A 为 5 mmol/L 的甲酸铵, 流动相 B 为甲醇; 梯度洗脱条件如表 1 所示。

表 1 LC-QTOF 液相色谱梯度洗脱条件
Tab.1 Liquid chromatography gradient elution conditions for LC-QTOF

时间/ min	流动相 A 的 体积分数/%	流动相 B 的 体积分数/%	流速/ (mL·min ⁻¹)
0	90	10	0.3
8	0	100	0.3
17	0	100	0.3
17.1	90	10	0.3
20	90	10	0.3

2) 质谱参考条件。在正离子模式下, 离子源气路压力为 379 kPa, 气帘气压力为 207 kPa, CAD 气压力为 48 kPa, 温度为 550 °C, 采集模式为 IDA, 喷嘴电压为 5 500 V, 一级质谱扫描范围为 100~1 500 u, 去簇电压(一级)为 60 V, 碰撞能量(一级)为 10 V, 二级质谱扫描范围为 30~1 000 u, 去簇电压(二级)为 60 V, 碰撞能量(二级)为 35 V, 调节范围(二级)为 15 V。在负离子模式下, 除极性选择为负, 喷嘴电压为-4 500 V, 其余条件与正离子模式相同。

1.2.3 定性、半定量方法

针对平行样中均有检出, 且高于对应空白样品 5 倍响应、高于内标响应的未知物, 利用 NIST 数据库和实验室自建库对目标物进行谱库检索。当谱库匹配度 ≥ 70% 且分子离子峰、准分子离子峰精确质量数相

对误差小于 5×10^{-6} 时,结合样品材质信息和生产工艺等信息参考筛选,确认该未知物的化学结构。当谱库匹配度 $< 70\%$ 时,基于一级质谱图信息利用软件推导可能的物质分子式组合,结合行业信息在 chemspider 等化学信息网站检索最有可能的结构式,并利用裂解规律将结构式与二级碎片质谱图进行碎片拟合,从而得出检出物的准确结构。

根据检出物质官能团、保留时间和内标性质的相似性选择最相近的内标进行半定量分析。基于从严的原则,同一检出物在不同物质类型筛查方式中均有检出时,以迁移量较大者为计。

1.2.4 安全风险评价方法

查询我国和欧盟食品接触材料法规中关于检出化学物质的授权使用范围和特定迁移限量,并由此进行符合性评价。对不在我国/欧盟法规管控范围内的检出物质,采用毒理学关注阈值 (Threshold of Toxicological Concern, TTC) 方法对其进行危害评估^[20],依据 Cramer 决策树对物质潜在毒性进行分类,并根据分类等级计算对应的每日安全暴露阈值。参考欧盟膳食暴露量的计算方法^[21]:假设一个体质量为 60 kg 的人一生中每日摄入 1 kg 含有目标迁移物的食品接触材料包装的食品,食品与该食品接触材料的接触面积为 6 dm^2 ,则该物质的每日膳食暴露量 (EDI) $M_{\text{EDI}} = M \times 1 \text{ kg}/(\text{人} \cdot \text{d}) = 60 \text{ kg}/\text{人} \times 1 \text{ 000}$,单位为 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,其中 M 为目标物的特定迁移量, mg/kg 。通过对比每日安全暴露阈值与每日膳食暴露量,判断是否需要安全风险关注。

2 结果与分析

2.1 挥发性迁移物质非靶向筛查与风险评价结果

迁移试验所得的浸泡液为含酸/含醇的水基浸泡液,采用 HS-GC-MS 筛查时为避免进样溶剂的干扰及对仪器的损伤需设置溶剂延迟。然而,挥发性物质沸点较低,色谱出峰时间集中且靠前,设置溶剂延迟

会导致部分挥发性物质的“漏检”。因此,本研究基于严谨和科学的原则采用残留量筛查的方式筛查复合包装中挥发性物质,以避免产生溶剂干扰和物质“漏检”间的矛盾。此外,由于样品难以分离剥层,样品前处理时选择整体采样测试。检出物质迁移量依据 GB 31604.1—2023 中 6.2 条款规定,通过全迁移假设计算得到最大迁移量,并依此进行安全评价。

2.1.1 挥发性迁移物质的定性结果及来源分析

20 批样品中共计检出 6 种挥发性物质,主要为醇类、醛类及酮类化合物。具体筛查结果见表 2。

纸/铝/塑复合包装不仅在油墨、胶黏剂等原辅料中存在大量的有机溶剂,同时在油墨印刷、胶黏剂复合、涂布等生产环节中也会使用大量的有机溶剂^[7]。因此,检出的挥发性物质丙酮、乙醇、正丁醇、正戊醇可能来源于复合包装印刷油墨中的溶剂残留或油墨及黏合剂溶解稀释中使用的溶剂^[22]。正戊醛、正己醛的可能来源有 2 种,一种可能源于聚氨酯类胶黏剂生产过程中使用的醛酮树脂类改性剂降解所得,另一种可能源于胶黏剂在高温环境中氧化所得^[23]。

2.1.2 挥发性迁移物质的半定量结果及风险评价

经全迁移假设计算,所有样品中 6 种挥发性物质的最高迁移量均低于 $0.3 \text{ mg}/\text{kg}$ 。查询国内外食品接触材料及制品的法规标准,检出物中丙酮、乙醇、正丁醇和正戊醇在 GB 9685—2016 中均可查询到相应限量,且最大迁移量均符合标准限量要求。而检出的醛类物质正戊醛和正己醛目前在国内及欧盟法规中暂未授权使用。根据毒理学评估,这 2 类物质均为低毒类物质 (Cramer I),对应安全暴露阈值为 $30 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 。由最大迁移量计算的 EDI 值均低于安全暴露阈值,因而无需进一步关注其风险。研究发现以含羰基化合物为主的挥发性气体通常具有特殊香味或刺激性气味,是食品接触材料产生异味的主要来源^[24],如丙酮等酮类物质会呈现特有的薄荷气味,而正戊醛和正己醛等醛类物质则呈近似油脂、肥皂、柑橘类气味^[25]。因此,针对有挥发性物质检出的复合包装样品需进一步关注其感官品质,以避免影响包装食品的风味。

表 2 挥发性迁移物质非靶向筛查结果和风险评价结果

Tab.2 Results of non-targeted screening and risk assessment for volatile migratory substances

序号	物质、名称	CAS	检出率/%	可能来源分析	迁移量检出范围/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	SML 值/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	TTC 分类	$M_{\text{EDI}}/[(\mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1})]$	安全暴露阈值/ $[(\mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1})]$
1	丙酮	67-64-1	35.0	溶剂残留	0.038~0.11	60 (CN)	I	1.83	30
2	乙醇	64-17-5	25.0	溶剂残留	0.047~0.11	60 (CN)	I	1.83	30
3	正丁醇	71-36-3	30.0	溶剂残留	0.032~0.051	60 (CN)	I	0.85	30
4	正戊醇	71-41-0	5.0	溶剂残留	0.047	60 (CN)	I	0.78	30
5	正戊醛	110-62-3	5.0	胶黏剂	0.12	—	I	2.00	30
6	正己醛	66-25-1	30.0	胶黏剂	0.032~0.25	—	I	4.17	30

注: CN 表示 GB 9685—2016 中的迁移限量标准; —表示该物质不在我国/欧盟法规管控范围内,或因缺少相关信息无法进行风险评价。

2.2 半挥发性迁移物质非靶向筛查与风险评价结果

为避免高含水量浸泡液直接进样对色谱柱及质谱的伤害, 本研究采用液液萃取的方式对浸泡液中半挥发性物质进行提取、浓缩, 实现溶剂置换后上机筛查。具体结果详见表 3。

2.2.1 半挥发性迁移物质的定性结果及来源分析

本研究中, 所有样品在体积分数为 4% 的乙酸浸泡液中均无半挥发性物质检出, 体积分数为 95% 的乙醇浸泡液中共计检出 10 种迁移物。其中, 80% 及以上样品中均有大量的饱和烃及不饱和烃化合物的检出, 与空白相比在色谱图中形成密集的“尖峰”(见图 1a、b)。两者质谱图(见图 1c、d)中均呈现规律的相差 14 个质量数的奇质量数碎片峰群, 其中饱和烃的碎片峰主要以 C_nH_{2n+1} 规律变化, 即 $m/z=43、57、71、85、99...$, 不饱和烃的碎片峰则以 C_nH_{2n-1} 规律变化, 即 $m/z=41、55、69、83、97...$ 。其中, 饱和烃化合物可能来源于聚烯烃中数百万种支链烃组成的聚烯烃低聚饱和烃 (POSH)^[26-27]; 不饱和烃化合物则可能来

自于聚烯烃原料中的烯烃寡聚物。由于检出的饱和烃和不饱和烃化合物数量众多且难以区分, 因此文中不详列列举, 以总和命名。

由添加剂引入的降解产物及反应产物是食品接触材料中 NIAS 的主要来源之一。本研究中, 亚磷酸酯类抗氧化剂 168 及其氧化产物(三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯)、降解产物(2,4-二叔丁基苯酚)均有在同一批样品中检出。检出率达 25% 的脱氢枞酸甲酯与脱氢枞醛、枞醛这 3 种检出物, 在结构上相近。推测这 3 个检出物可能是天然添加剂松香中含有的枞酸或枞醛混合物经异构化、氧化脱氢(芳构化)、甲酯化, 生成大量脱氢枞酸甲酯及少量的脱氢枞醛, 可能的反应历程如图 2 所示。20 批样品中共有 5 批样品检出棕榈酸乙酯、硬脂酸乙酯这 2 种脂肪酸酯类化合物, 这 2 种酯类物质常用作爽滑剂。结合 LC-QTOF 筛查出的高浓度、高频次的棕榈酸和硬脂酸(见 2.3.1 节), 推测这 2 个酯类化合物更可能是在长期浸泡过程中, 由硬脂酸和棕榈酸与食品模拟液中的乙醇反应生成, 而非源自复合包装中使用的脂肪酸酯类爽滑剂。

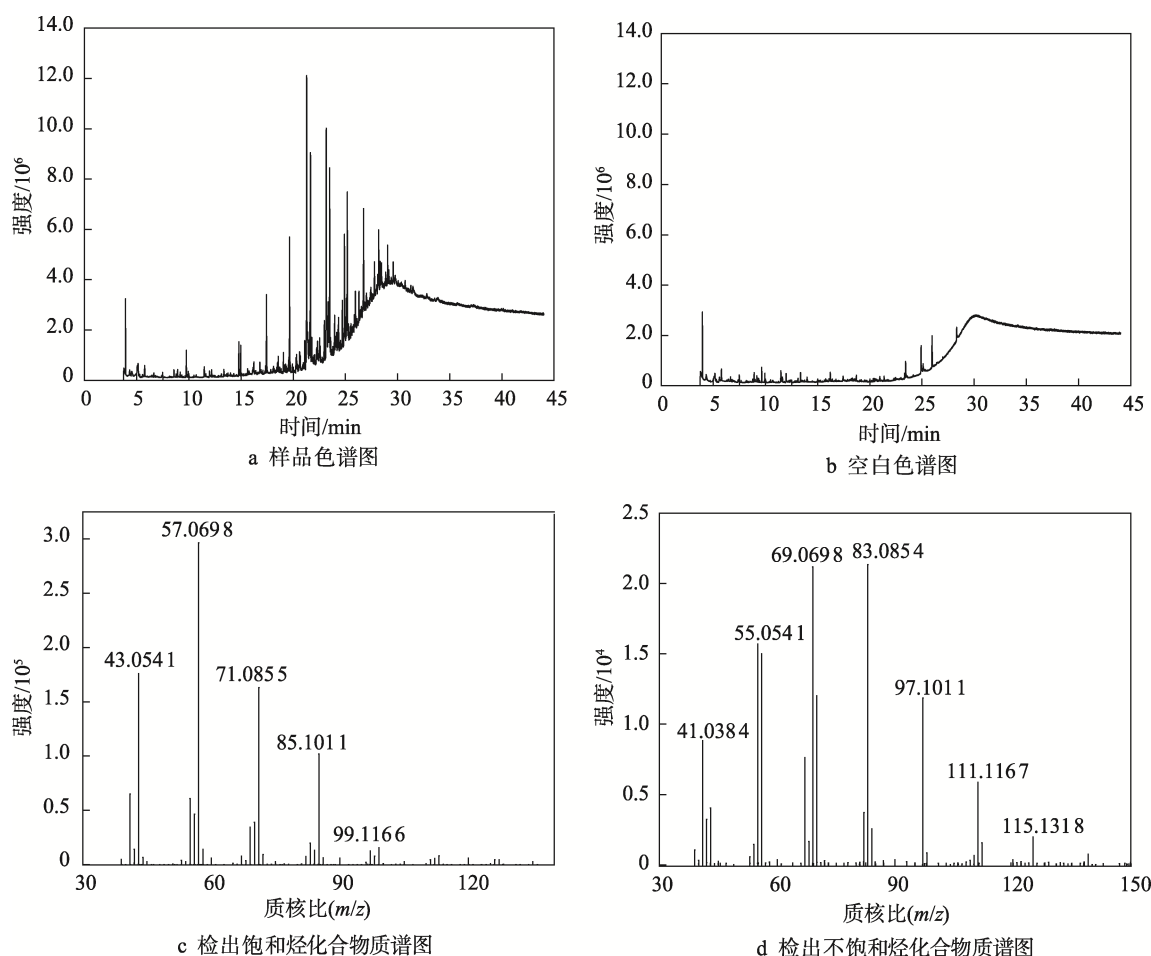


图 1 体积分数为 95% 的乙醇模拟物中半挥发物质筛查色谱图及检出饱和烃、不饱和烃化合物质谱图

Fig.1 Chromatogram of screened semi volatile substances in 95% ethanol simulants and MS/MS spectra of detected saturated and unsaturated hydrocarbon compounds

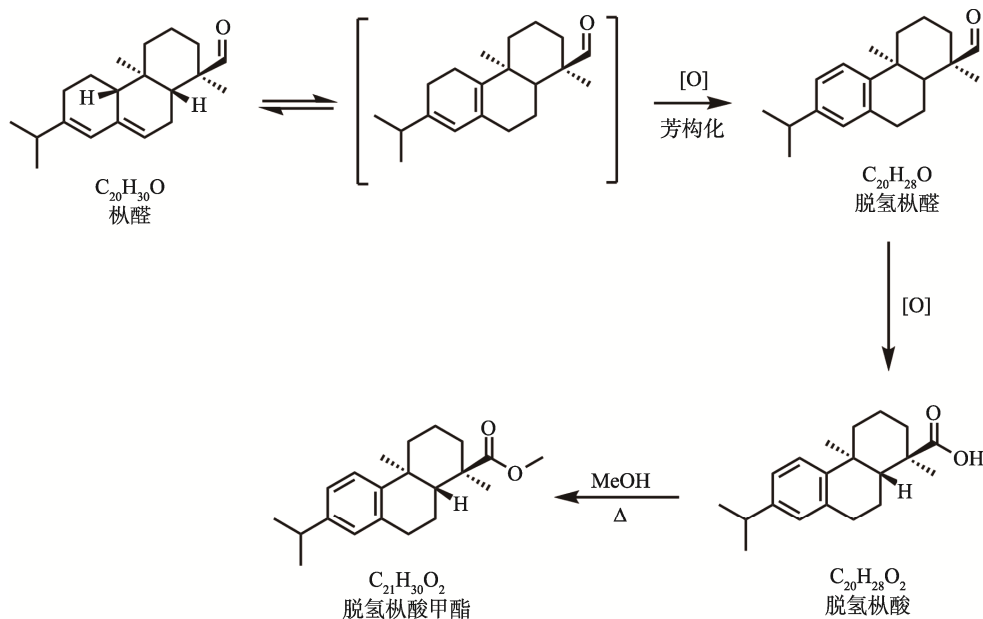


图 2 枞酸/枞醛可能的反应历程

Fig.2 Possible reaction mechanism of abietic acid or abietic aldehyde

2.2.2 半挥发性迁移物质的半定量结果及风险评价

根据表 3 显示,除饱和烃和不饱和烃化合物之外,样品中半挥发迁移物质迁移量分布在 0.010~0.059 mg/kg 内。结合法规查询结果,仅抗氧化剂 168 授权使用且迁移量符合限量规定,其余 7 种物质在中国和欧盟法规/标准中均暂未授权。经 TTC 毒理学评估分级后,2,4-二叔丁基苯酚、棕榈酸乙酯和硬脂酸乙酯为低毒类化合物(Cramer I),脱氢枞酸甲酯和脱氢枞醛为中等毒性类化合物(Cramer II),枞醛、三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯为高毒类化合物(Cramer III)。

检出物质 EDI 均小于对应的安全暴露阈值,无需进一步关注其对人体健康产生的安全风险。其中,三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯的 EDI 值已经达到了安全暴露阈值的 60%,可能会对婴幼儿产生健康危害。由于本研究采用内标半定量的方式计算检出物质迁移量,因此建议可进一步开发三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯特定迁移量的检测方法,并依此定量结果评估安全风险。

针对样品中饱和烃和不饱和烃类检出物,由于具体结构未知,无法查询单一物质的法规限量,并开展风险评估。对于这 2 类聚烯烃低聚物(除个别具体物

表 3 95%乙醇模拟液中半挥发性迁移物质非靶向筛查结果和风险评价结果

Tab.3 Results of non-targeted screening and risk assessment for semi-volatile migratory substances in 95% ethanol simulants

序号	物质名称	CAS	检出率/%	可能来源分析	迁移量检出范围/(mg·kg ⁻¹)	SML 值/(mg·kg ⁻¹)	TTC 分类	$M_{\text{EDI}}/[(\mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1})]$	安全暴露阈值/[(μg·(kg·d) ⁻¹]
1	各类饱和烃化合物总和		100.0	聚烯烃低聚物	0.026~0.57	—	—	9.50	—
2	各类不饱和烃化合物总和		80.0	聚烯烃低聚物	0.010~0.25	—	—	4.17	—
3	脱氢枞酸甲酯	1235-74-1	25.0	乳化剂	0.010~0.018	—	II	0.30	9
4	脱氢枞醛	13601-88-2	5.0	乳化剂	0.015	—	II	0.25	9
5	枞醛	6704-50-3	5.0	乳化剂	0.014	—	III	0.23	1.5
6	抗氧化剂 168	31570-04-4	5.0	抗氧化剂	0.059	60 (CN)	III	0.98	1.5
7	三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯	95906-11-9	10.0	抗氧化剂 168	0.025~0.056	—	III	0.93	1.5
8	2,4-二叔丁基苯酚	96-76-4	5.0	抗氧化剂 168	0.017	—	I	0.28	30
9	棕榈酸乙酯	628-97-7	20.0	润滑剂	0.010~0.016	—	I	0.27	30
10	硬脂酸乙酯	111-61-5	10.0	润滑剂	0.012~0.038	—	I	0.63	30

注: CN 表示 GB 9685—2016 中的迁移限量标准; —表示该物质不在我国/欧盟法规管控范围内,或因缺少相关信息无法进行风险评价。

质外), 由于缺乏充分的毒理学数据, 目前暂未列入我国及欧盟塑料法规的管控范围内。但根据现有文献显示, POSH 类饱和烃低聚物可能与结构相似的饱和烃矿物油 (MOSH) 以相同的方式在人体中蓄积^[28-29], 长期或高浓度暴露下可能会引发病症。结合欧盟对质量低于 1 000 u 的低聚物迁移总和限制的增加^[5, 30], 建议对这 2 类聚烯烃低聚物的毒理学研究进展及国内外法律法规动态保持关注。此外也可通过加强内封层塑料原料的质量筛选、调整生产工艺 (塑料封膜厚

度) 等角度增强安全性。

2.3 非挥发性迁移物质非靶向筛查与风险评价结果

LC-QTOF 具有较高灵敏度, 且仪器不受水/醇溶液的影响, 因此, 浸泡液加入内标后采用直接上机的方式, 在正负离子模式下分别采集数据、解析。20 批复合包装样品的非挥发性迁移物质的解析结果与风险评价信息见表 4。

表 4 95%乙醇模拟液中非挥发性迁移物质非靶向筛查结果和风险评价结果
Tab.4 Results of non-targeted screening and risk assessment for non-volatile migratory substances in 95% ethanol simulants

序号	物质名称	CAS	检出率/%	可能来源 分析	迁移量检出 范围/ (mg·kg ⁻¹)	SML 值/ (mg·kg ⁻¹)	TTC 分类	M _{EDI} / [(μg·(kg·d) ⁻¹]	安全暴露阈值/ [(μg·(kg·d) ⁻¹]
1	棕榈酸	57-10-3	95.0	爽滑剂	0.042~0.74	60(EU)	I	12.33	30
2	硬脂酸	57-11-4	95.0	爽滑剂	0.13~0.93	60(CN)	I	15.50	30
3	花生酸	506-30-9	5.0	爽滑剂	0.023	60(EU)	I	0.38	30
4	棕榈酰胺	629-54-9	15.0	爽滑剂	0.013~0.020	—	III	0.33	1.5
5	硬脂酰胺	124-26-5	5.0	爽滑剂	0.021	60(CN)	III	0.35	1.5
6	二十烷酰胺	51360-63-5	5.0	爽滑剂	0.031	—	III	0.52	1.5
7	二十二酰胺	3061-75-4	5.0	爽滑剂	0.012	60(CN)	III	0.20	1.5
8	抗氧化剂 1010	6683-19-8	70.0	抗氧化剂	0.013~0.066	60(CN)	II	1.10	9
9	季戊四醇三酯	84633-54-5	10.0	抗氧化剂 1010	0.012~0.014	—	II	0.23	9
10	抗氧化剂 1076	2082-79-3	15.0	抗氧化剂	0.069~0.29	6(CN)	II	4.83	9
11	十五烷酸同分 异构体		5.0	爽滑剂	0.021	—	—	0.35	—
12	十七烷酸同分 异构体		5.0	爽滑剂	0.015	—	—	0.25	—
13	十九烷酸同分 异构体		5.0	爽滑剂	0.010	—	—	0.17	—
14	二十一烷酸同 分异构体		35.0	爽滑剂	0.011~0.018	—	—	0.30	—
15	二十三烷酸同 分异构体		45.0	爽滑剂	0.011~0.024	—	—	0.40	—
16	二十五烷酸同 分异构体		55.0	爽滑剂	0.011~0.026	—	—	0.43	—
17	二十七烷酸同 分异构体		60.0	爽滑剂	0.010~0.028	—	—	0.47	—
18	二十九烷酸同 分异构体		55.0	爽滑剂	0.013~0.036	—	—	0.60	—
19	三十一烷酸同 分异构体		10.0	爽滑剂	0.013~0.014	—	—	0.23	—

注: CN 表示 GB 9685—2016 中的迁移限量标准, EU 表示 EU No.10/2011 中的迁移限量标准; —表示该物质不在我国/欧盟法规管控范围内, 或因缺少相关信息无法进行风险评价。

2.3.1 非挥发性迁移物质的定性结果及来源分析

与半挥发迁移物质筛查结果相似, 20批样品中4%乙酸浸泡液中均无非挥发性物质检出。在95%乙醇浸泡液中共计检出19种化合物, 可能来源主要分为两大类, 一类为爽滑剂, 另一类为抗氧化剂及其降解产物。

本研究中检出的爽滑剂物质主要分为脂肪酸和脂肪酸酰胺, 两者分别在负离子模式和正离子模式中检出。脂肪酸类爽滑剂的二级质谱碎片较少, 通常仅为 $[\text{COO}]^-$ 与 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 准分子离子峰, 因此主要依赖这2个离子峰和参照自建库标准物质的保留时间进行定性。检出的脂肪酸中一部分为塑料中常用的偶数碳链脂肪酸爽滑剂, 如棕榈酸、硬脂酸和花生酸。其中, 棕榈酸和硬脂酸在95%样品中均有检出, 在19种非挥发性迁移物中检出率最高。另一部分为奇数碳链脂肪酸爽滑剂, 链数从十五依次间隔至三十一, 主要集中于二十一烷酸至二十九烷酸。这些奇数链烷酸虽然与对应直链烷酸标准溶液的准分子离子峰、子离子峰的 m/z 误差均小于 $\pm 5 \times 10^{-6}$, 但保留时间却相差约1 min。以正二十七烷酸为例, 图3a检测样品中加入正二十七烷酸标准溶液时, 提取对应离子色谱图可见2个色谱峰, 其中左侧色谱峰保留时间、响应因子与图3b中正二十七烷酸标准溶液相近, 应为正二十七烷酸, 而保留时间相差1 min左右的右侧色谱峰其可能为对应直链烷酸的同分异构体。综合脂肪酸的检出情况, 推测纸/铝/塑复合包装塑料层中很可能使用了以棕榈酸、硬脂酸为主要原料的复配脂肪酸爽滑剂。检出的脂肪酸酰胺类爽滑剂为棕榈酰胺、硬脂酰胺及更高分子量的酰胺类化

合物, 检出率相对脂肪酸较低。

非挥发性迁移物质中检出的抗氧化剂主要为受阻酚类抗氧化剂1010和抗氧化剂1076, 检出率分别为70%、15%。两者在酚羟基的邻位均引入叔丁基斥电子基团, 使得 $-\text{PhOH}$ 的氢原子更加活泼, 抗氧化性更强。抗氧化剂1010由 β -(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸和季戊四醇合成的酯化物, 结构中的4个酚羟基和较大的分子量($M_w=1\,177.66\text{ u}$)使其具有优异的抗氧化性能和耐热性能^[31]。然而, 其结构中的酯键在醇类模拟物 and 高温的作用下容易断裂, 在其大量检出的样品中易发现其降解产物季戊四醇三酯、季戊四醇二酯的存在, 分子离子峰质荷比差相同且碎片离子峰相近, 易被识别(如图4所示)。有部分样品同时检出抗氧化剂1010和抗氧化剂1076这2种抗氧化剂, 可能是因为在实际使用中抗氧化剂1010、抗氧化剂168、抗氧化剂1076等抗氧化剂经常复配使用, 协同发挥抗氧化功能的同时还可改善材料的热稳定性、加工稳定性等^[31]。

2.3.2 非挥发性迁移物质的半定量结果及风险评价

表4中各样品中非挥发迁移物质迁移量检出浓度为0.010~0.93 mg/kg。除棕榈酰胺、二十烷酰胺、抗氧化剂1010降解产物季戊四醇三酯和奇数碳链脂肪酸未授权、无限量可循, 其他迁移物的迁移量均低于法规限量。季戊四醇三酯为中等毒性类化合物(Cramer II), 脂肪酰胺类化合物为高毒类化合物(Cramer III), 经毒理学评估后, 无需进一步关注安全风险。奇数碳链脂肪酸虽具体结构无法判定, 但即使以最高毒性类化合物评估其安全暴露阈值($1.5\text{ }\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$), 其EDI值也均低于该安全暴露阈值。因此, 复合包装中此类物质迁出不会对人体健康造成危害。

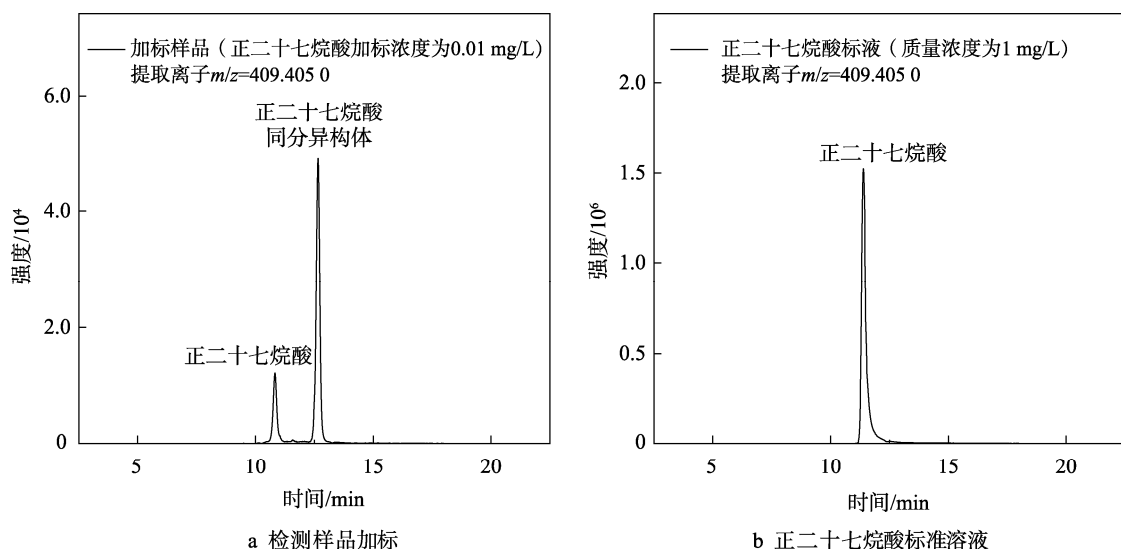


图3 正二十七烷酸标准溶液及检测样品加标提取离子色谱图

Fig.3 Extracted ion chromatogram of n-heptacosanoic acid standard solution and detected sample spiked with n-heptacosanoic acid

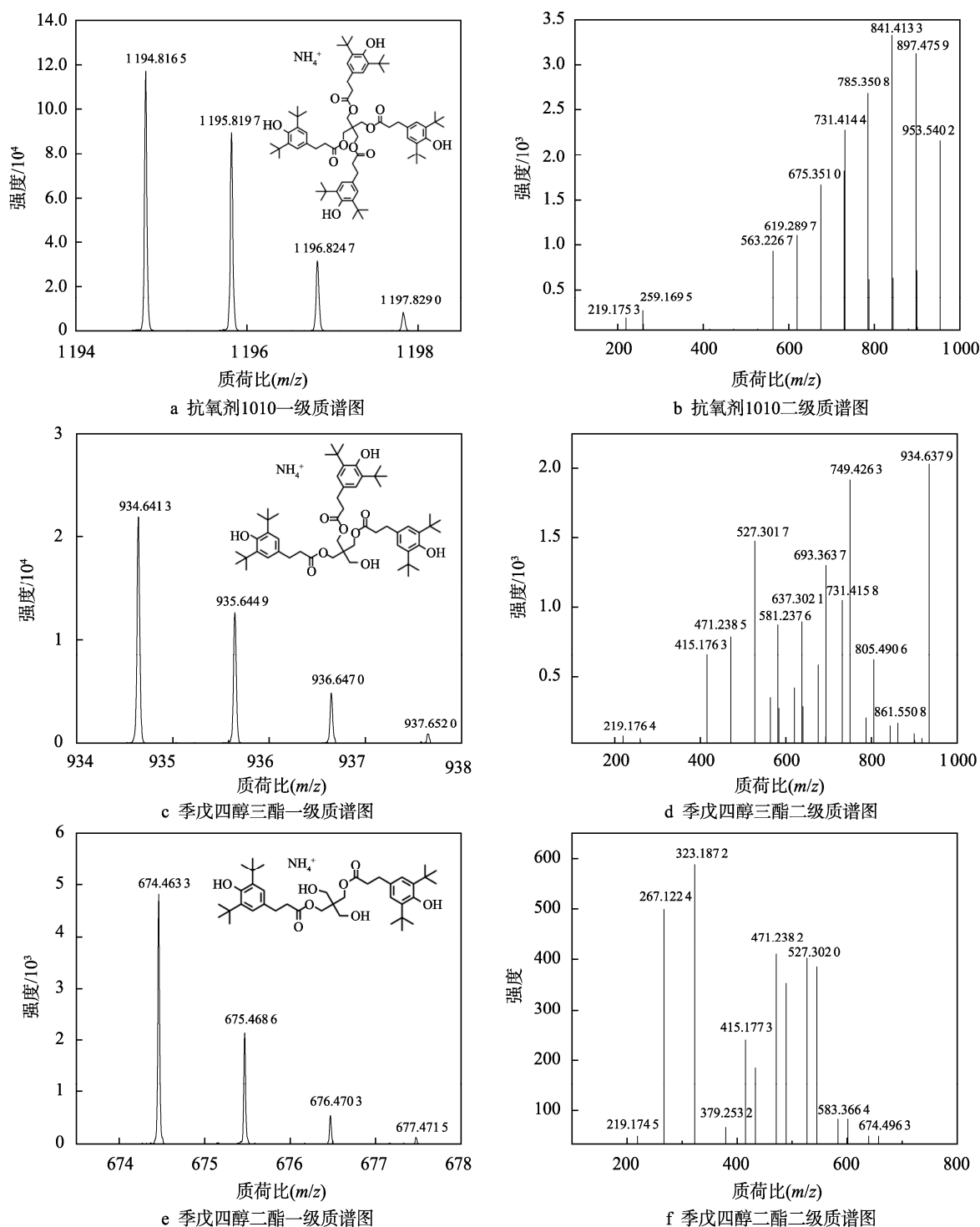


图 4 抗氧化剂 1010 及其降解产物的一级质谱图和二级质谱图
Fig.4 MS and MS/MS spectra of antioxidant 1010 and its degradation products

3 结语

为全面表征食品接触用纸/铝/塑复合包装的安全风险, 本文采用 HS-GC-MS、GC-QTOF 和 LC-QTOF 系统筛查了食品接触用纸/铝/塑复合包装在不同迁移条件下的挥发性、半挥发性和非挥发性迁移物质, 结合国内外食品接触材料法规和风险评估方法对检出

物质进行了符合性评价及风险评价。结果显示, 在通常使用条件下, 采集的 20 批食品接触用纸/铝/塑复合包装可安全用于果汁等水性食品的包装。而用于含酒精或油脂类食品的包装时, 在体积分数为 95% 的乙醇模拟物中共计检出 35 种物质, 其中 33 种物质经法规限量查询和风险评估显示风险较低, 其余 2 类聚烯烃低聚物因结构难以确定且缺乏毒理学数据, 建议持续关注毒理学研究进展及国内外法律法规动态, 以及时

保障产品的安全性和合规性。检出物质主要可能来源为复合包装内层塑料材质的低聚物、添加剂及其氧化降解产物、外层油墨的溶剂残留。因此,生产企业可通过加强筛选原辅料的质量、调整阻隔层/封层的厚度、控制印刷工艺后的熟化过程等角度减少或排除相应的食品安全风险。

参考文献:

- [1] 秦永喜. 纸塑铝复合包装材料的现状和发展趋势[J]. 塑料包装, 2010, 20(3): 25-27.
QIN Y X. Present Situation and Development Trend of Paper-Plastic-Aluminum Composite Packaging Materials[J]. Plastics Packaging, 2010, 20(3): 25-27.
- [2] 赵振平. 纸塑铝无菌复合包装材料的现状及发展趋势[J]. 塑料包装, 2008, 18(4): 37-38.
ZHAO Z P. Present Situation and Development Trend of Paper-Plastic-Aluminum Aseptic Composite Packaging Materials[J]. Plastics Packaging, 2008, 18(4): 37-38.
- [3] 张雪, 张红杰, 程芸, 等. 纸基包装材料的研究进展、应用现状及展望[J]. 中国造纸, 2020, 39(11): 53-69.
ZHANG X, ZHANG H J, CHENG Y, et al. Research Progress, Application Status and Prospects of Paper-Based Packaging Materials[J]. China Pulp & Paper, 2020, 39(11): 53-69.
- [4] 黎梓城, 吴学峰, 董彝, 等. 超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱法同时测定食品接触用塑料中 50 种添加剂的迁移量[J]. 分析测试学报, 2022, 41(6): 903-909.
LI Z C, WU X F, DONG B, et al. Determination of Migration of 50 Additives in Food Contact Plastics by Ultra-Performance Liquid Chromatography-Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2022, 41(6): 903-909.
- [5] TSOCHATZIS E D, GIKA H, THEODORIDIS G. Development and Validation of a Fast Gas Chromatography Mass Spectrometry Method for the Quantification of Selected Non-Intentionally Added Substances and Polystyrene/Polyurethane Oligomers in Liquid Food Simulants[J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1130: 49-59.
- [6] 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 R J, LIN Q B, YAN J W, 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.
- [7] 刘博, 司存, 李晨曦, 等. 食品相关复合膜袋产品质量风险分析探究[J]. 中国标准化, 2023(11): 205-207.
LIU B, SI C, LI C X, et al. Quality Risk Analysis of Food-Related Laminated Film and Pouch Products[J]. China Standardization, 2023(11): 205-207.
- [8] OSORIO J, AZNAR M, NERÍN C, et al. Ambient Mass Spectrometry as a Tool for a Rapid and Simultaneous Determination of Migrants Coming from a Bamboo-Based Biopolymer Packaging[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 122891.
- [9] AZNAR M, UBEDA S, DREOLIN N, et al. Determination of Non-Volatile Components of a Biodegradable Food Packaging Material Based on Polyester and Polylactic Acid (PLA) and Its Migration to Food Simulants[J]. Journal of Chromatography A, 2019, 1583: 1-8.
- [10] LI H, CHEN L, WU X, et al. Characterization of Volatile Organic Compounds in Food Contact Paperboards and Elucidation of Their Potential Origins from the Perspective of the Raw Materials[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2023, 37: 101062.
- [11] HAO T Y, LIN Q B, WU X F, et al. Authentication of Recycled and Virgin Polyethylene Terephthalate Based on UPLC-Q-TOF-MS Using Non-Volatile Organic Compounds and Chemometrics[J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 2023, 40(8): 1114-1130.
- [12] 苏启枝, 董彝, 李丹, 等. 食品接触材料中化合物的非靶向筛查技术研究进展[J]. 分析测试学报, 2022, 41(10): 1558-1567.
SU Q Z, DONG B, LI D, et al. Research Progress on Untargeted Screening of Compounds in Food Contact Materials[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2022, 41(10): 1558-1567.
- [13] SU Q Z, VERA P, NERÍN C. Combination of Structure Databases, in Silico Fragmentation, and MS/MS Libraries for Untargeted Screening of Non-Volatile Migrants from Recycled High-Density Polyethylene Milk Bottles[J]. Analytical Chemistry, 2023, 95(23): 8780-8788.
- [14] 邓玉明, 唐蕾, 罗世鹏. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱对含 PET 食品接触材料中可迁移非挥发性物质的筛查研究[J]. 中国塑料, 2022, 36(10): 131-137.
DENG Y M, TANG L, LUO S P. Study on Determination of Migratable Nonvolatile Substances from PET? containing Food Contact Materials by Using Ultra? high Performance Liquid Chromatography Tandem Quadrupole Time? of? flight High? resolution Mass Spectrometry Screening Test[J]. China Plastics, 2022, 36(10): 131-137.
- [15] DONG B, WU X, WU S, et al. Occurrence of Volatile Contaminants in Recycled Poly(ethylene terephtha-

- late) by HS-SPME-GC×GC-QTOF-MS Combined with Chemometrics for Authenticity Assessment of Geographical Recycling Regions[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 445: 130407.
- [16] ECKARDT M, BENISCH R, SIMAT T J. Characterisation, Release and Migration of Phenolic Compounds from Resoles Used in Polyester-Phenol Coatings Intended for Food Contact Materials[J]. *Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2020, 37(10): 1791-1810.
- [17] RUSKO J, PERKONS I, RASINGER J D, et al. Non-Target and Suspected-Target Screening for Potentially Hazardous Chemicals in Food Contact Materials: Investigation of Paper Straws[J]. *Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2020, 37(4): 649-664.
- [18] 邓玉明, 潘祥华, 唐蕾. 高通量筛查和安全评估结合评价乳制品包装安全风险[J]. *包装工程*, 2023, 44(7): 168-176.
- DENG Y M, PAN X H, TANG L. High-Throughput Screening and Risk Assessment to Evaluate Safety Risk of Dairy Product Package[J]. *Packaging Engineering*, 2023, 44(7): 168-176.
- [19] 潘静静, 尹琴, 丁晓, 等. 非靶向筛查技术用于食品接触用小家电的检测与评价[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(3): 114-121.
- PAN J J, YIN Q, DING X, et al. Non-Targeted Screening Technology Used for the Detection and Evaluation of Small Household Appliance for Food Contact[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2023, 14(3): 114-121.
- [20] European Food Safety Authority Scientific Committee. Guidance on the Use of the Threshold of Toxicological Concern Approach in Food Safety Assessment[J]. *EFSA Journal European Food Safety Authority*, 2019, 17(6): 5708-5725.
- [21] DE FÁTIMA POÇAS M, HOGG T. Exposure Assessment of Chemicals from Packaging Materials in Foods: A Review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2007, 18(4): 219-230.
- [22] 陈超, 刘珊, 梁健谋, 等. 药用复合膜残留溶剂谱的建立与残留溶剂来源分析[J]. *药物分析杂志*, 2021, 41(12): 2159-2170.
- CHEN C, LIU S, LIANG J M, et al. Establishment of Residual Solvents Spectrum and Analysis of Source of Residual Solvents in Medicinal Composite Films[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2021, 41(12): 2159-2170.
- [23] 徐鹏, 孙东成. 醛酮树脂改性的阴/非离子型聚氨酯分散体的合成与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(5): 6-10.
- XU P, SUN D C. Synthesis and Properties of Keto-Aldehyde Resin Modified Anionic/Non-Ionic Type Polyurethane Dispersion[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014, 30(5): 6-10.
- [24] OSORIO J, AZNAR M, NERÍN C. Identification of Key Odorant Compounds in Starch-Based Polymers Intended for Food Contact Materials[J]. *Food Chem*, 2019, 285: 39-45.
- [25] VERA P, CANELLAS E, NERÍN C. Compounds Responsible for Off-Odors in Several Samples Composed by Polypropylene, Polyethylene, Paper and Cardboard Used as Food Packaging Materials[J]. *Food Chem*, 2020, 309: 125792.
- [26] ZHANG S C, LIU L L, LI B N, et al. Concentrations of Migrated Mineral Oil/Polyolefin Oligomeric Saturated Hydrocarbons (MOSH/POSH) in Chinese Commercial Milk Powder Products[J]. *Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2019, 36(8): 1261-1272.
- [27] WAN J J, ZHANG S C, LIU L L, et al. Contribution of Packaging Materials to MOSH and POSH Contamination of Milk Powder Products during Storage[J]. *Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2021, 38(6): 1034-1043.
- [28] BIEDERMANN-BREM S, KASPRICK N, SIMAT T, et al. Migration of Polyolefin Oligomeric Saturated Hydrocarbons (POSH) into Food[J]. *Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2012, 29(3): 449-460.
- [29] BIEDERMANN M, GROB K. On-Line Coupled High Performance Liquid Chromatography-Gas Chromatography for the Analysis of Contamination by Mineral Oil. Part 2: Migration from Paperboard into Dry Foods: Interpretation of Chromatograms[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1255: 76-99.
- [30] TSOCHATZIS E D, ALBERTO LOPES J, DEHOUCK P, et al. Proficiency Test on the Determination of Polyethylene and Polybutylene Terephthalate Cyclic Oligomers in a Food Simulant[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 23: 100441.
- [31] 王孝鹏, 陈杰. 受阻酚类抗氧化剂在塑料中的研究及应用[J]. *塑料科技*, 2021, 49(6): 96-100.
- WANG X P, CHEN J. Research and Application of Hindered Phenolic Antioxidants in Plastics[J]. *Plastics Science and Technology*, 2021, 49(6): 96-100.