

食品接触用水性涂布纸中半挥发性迁移物的筛查及安全评估

卢诗强¹, 常一凡², 林勤保^{2*}, 杨青华², 马洪生¹, 陈冠铭², 颜凌燕¹,
王玥¹, 魏晓芬¹

(1. 珠海红塔仁恒包装股份有限公司, 广东 珠海 519070;

2. 暨南大学 包装工程研究所, 广东 珠海 519070)

摘要: **目的** 将水性涂布纸作为食品接触用纸时, 其安全风险未知, 通过对水性涂层纸中半挥发性迁移物进行筛查和安全评估, 探究水性涂布纸的潜在安全风险。**方法** 以体积分数为4%的乙酸、体积分数为50%的乙醇、体积分数为95%的乙醇和异辛烷为食品模拟物进行迁移试验, 使用二氯甲烷液萃取迁移物, 并通过气相色谱-质谱联用(GC-MS)法、MS-DIAL软件和NIST质谱库对半挥发性迁移物进行非靶向筛查和定量分析, 结合特定迁移限量(SML)和毒理学关注阈值法(TTC)进行初步风险识别和评估。**结果** 初步识别出21种半挥发性迁移物, 主要与造纸纤维原料、乳液助剂等有关, 比如长叶烯、脱氢枞酸甲酯等, 包括7种Cramer III类毒性物质、1种Cramer II类物质。少数具有SML的物质(比如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯)在体积分数为95%的乙醇迁移中的最高浓度均处于安全范围, Cramer III类油酸酰胺、秋水仙胺的迁移量超出了安全摄入暴露阈值($0.09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$), 存在一定安全隐患。在其他条件下, 迁移物的浓度均低于相应的Cramer安全阈值。**结论** 水性涂布纸在长时间接触酒精性食品的情况下, 更多的风险物质会迁移到食品中, 存在潜在的安全问题。

关键词: 食品安全; 食品接触用水性涂布纸; GC-MS; 迁移试验

中图分类号: TB484.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-3563(2024)11-0145-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.11.017

Screening and Safety Assessment of Semi-volatile Migrants from Water-borne Coated Paper for Food Contact

LU Shiqiang¹, CHANG Yifan², LIN Qinbao^{2*}, YANG Qinghua², MA Hongsheng¹,
CHEN Guanming², YAN Lingyan¹, WANG Yue¹, WEI Xiaofen¹

(1. Zhuhai Hongta Renheng Packaging Co., Ltd., Guangdong Zhuhai 519070, China;

2. Packaging Engineering Institute, Jinan university, Guangdong Zhuhai 519070, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the potential safety risks of water-borne coated paper through screening and safety assessment of semi-volatile migrants in water-borne coated paper. Specific migration tests with 4% acetic acid, 50% ethanol, 95% ethanol and isooctane as food simulants were conducted. Migrants were extracted with methylene chloride solution. Non-targeted screening and quantitative analysis of semi-volatile migrants were performed by gas chromatograph-mass spectrometry (GC-MS), MS-DIAL software and NIST mass spectrometry library, and preliminary

收稿日期: 2024-01-24

基金项目: 珠海市产学研合作项目(2220004003084)

*通信作者

risk identification and assessment were performed in combination with specific migration limit (SML) and toxicological threshold of concern (TTC). There were 21 tentatively identified migrants, mainly related to paper raw materials and emulsion additives, such as longifolene, and methyl dehydroabietate, including 7 Cramer III substances and 1 Cramer II substance. For a small number of substances with SML (e.g., dibutyl phthalate, dioctyl phthalate), the maximum concentration of migrants in 95% ethanol was in the safe range. While the migration of Cramer III oleamide and colchicine exceeded the safe threshold of daily intake, posing the potential human risk. In all other conditions, the concentrations of the migrants were below the corresponding Cramer safe threshold. The conclusion of the research is that in the case of prolonged exposure to alcoholic food, more risk substances will be exposed and migrated to the food product, causing potential safety problems.

KEY WORDS: food safety; water-borne coated paper for food contact; GC-MS; migration test

随着相关禁塑政策的推出,包装行业稳步推进着绿色环保工作。T/CPA 001—2021《水性涂布纸杯(含水性涂布纸杯纸)》介绍了一种经水性涂料涂布形成的水性涂布纸,它不仅具有优良的阻水、阻油特性,还可生物降解、回收再制浆,这种水性涂布纸具有与传统聚乙烯、聚乳酸淋膜纸相同的功能。此外,团体标准 T/CNFIA161—2022《食品接触用环保型涂布纸和纸板材料及制品》顺利发布,国家标准《食品包装用水性涂布纸和纸板》进入意见征求阶段,均意味着食品接触用水性涂布纸成为备受关注的新型食品接触用纸。食品接触用纸材料应避免有害物质迁移到食品中,从而避免潜在的安全隐患^[1-2]。水性涂布纸是通过涂布涂料或乳液的聚合作用,在纸和纸板表面形成一层疏水疏油的涂层。然而,涂料、乳液的成分较复杂且未知,比如表面活性剂、聚合单体、引发剂等^[3],多项研究表明,从食品接触用纸和纸板中会迁移出有害化学物质。不仅有意添加物质(Intentionally added substance, IAS,如聚合单体、表面活性剂等)可能会迁移到食品或食品模拟物中,非有意添加物质(Non-intentionally added substances, NIAS)也会出现在食品或模拟物中。这些物质可能来源于纸制品生产过程中引入的低聚物、光引发剂或矿物油等^[4],在纸和纸板制品的食品接触过程中,众多物质均可能从纸纤维中迁移到食品模拟物中^[3]。即使纸包装材料中的印刷油墨、黏合剂等并未与食品直接接触,有毒有害物质也可能通过扩散迁移到食品或食品模拟物中^[5]。目前,从水性涂布纸中迁移到食品模拟物中的潜在污染物尚未知,因此针对水性涂布纸中迁移物安全风险的筛查研究显得尤为必要。

本研究使用体积分数为4%的乙酸(以下简称4%乙酸)、体积分数为50%的乙醇(以下简称50%乙醇)、体积分数为95%的乙醇(以下简称95%乙醇)和异辛烷作为食品模拟物,在较为严苛的条件下研究水性涂布纸中半挥发性物质的迁移,并采用二氯甲烷液液萃取结合GC-MS检测分析半挥发性迁移物,初步进行定性和定量分析,最后基于物质特定迁移限量(SML)和毒理学阈值(TTC)法进行风险评估,以期对水性

涂布纸的应用提供研究基础。

1 实验

1.1 材料与试剂

样品主要包括2种未印刷的水性涂布纸板(编号为P1、P2),由广东某纸包装企业提供。主要试剂:乙醇(CAS 64-17-5)、乙酸(CAS 77671-22-8)、异辛烷(CAS 592-27-8)、二氯甲烷(CAS 75-09-2),均购买于上海麦克林生化科技有限公司。标准品:2-乙基己醇(CAS 104-76-7,纯度99.5%)、邻苯二甲酸二丁酯(CAS 84-74-2,纯度98.0%)、邻苯二甲酸二辛酯(CAS 117-81-7,纯度98.0%)、丙烯酸异辛酯(CAS 29590-42-9,纯度90.0%)、十四烷(CAS 629-59-4,纯度99.0%)、长叶烯(CAS 475-20-7,90.0%)、脱氢枞酸甲酯(CAS 1235-74-1,纯度98.0%)、油酸酰胺(CAS 3001-02-0,纯度70%)、八甲基环四硅氧烷(CAS 556-67-2,98.0%)、正构烷烃(1000 mg/L),均购自喀斯玛平台。

1.2 仪器与设备

主要仪器与设备:不锈钢金属迁移池、电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A,上海精宏实验设备有限公司)、旋涡混合器(Voxtex-MD,上海力辰邦西仪器科技有限公司)、超纯水机(Milli-Q型,美国Millipore公司)、超声清洗器(KQ5200DE型,昆山市超声仪器有限公司)、气质联用色谱仪(5975C-7890B,美国Agilent公司)、石英毛细管色谱柱DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国Agilent公司)、电子分析天平(KQ5200DE型,精度0.1 mg)。

1.3 仪器条件

气相色谱条件:进样口温度为250℃,采用色谱柱程序升温,初始温度为50℃,保持8 min,以15℃/min升温至170℃,保持0 min,然后以10℃/min升温至250℃,保持0 min;运行时间为35 min;载气为高纯氮气,纯度≥99.999%,流速为

1 mL/min; 不分流进样, 进样量为 1 μ L。质谱条件: 传输线温度为 275 $^{\circ}$ C, EI 离子源温度为 250 $^{\circ}$ C, 溶剂延迟时间为 4 min, 全扫描模式, 扫描离子范围 (m/z) 为 45~600。

1.4 迁移试验

根据 GB 31604.1—2023《食品接触材料及制品迁移试验通则》、GB 5009.156—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则》, 选用 4%乙酸、50%乙醇、95%乙醇和异辛烷作为食品模拟物, 替代水性涂布纸可能接触的食品种类, 如水性、酸性、酒精性和油脂类食品。参考典型空心制品的面积/体积比 (S/V) 和不锈钢迁移池的尺寸, 所用食品模拟物的体积为 56 mL, 随后将水性涂布纸分别进行 4%乙酸 (100 $^{\circ}$ C、1 h)、50%乙醇 (回流温度、1 h)、95%乙醇 (60 $^{\circ}$ C、3 h) 和异辛烷 (60 $^{\circ}$ C、1 h) 的迁移试验。水性涂层纸、纸板及制品预期应用于各种固液体食品接触, 比如热水、豆浆、豆奶、油脂类食品等, 预期使用场景较为复杂, 因此本研究从比较严苛、保守的角度考虑迁移试验的温度和时间, 并模拟水性涂层制品的最坏可预见使用条件。

1.5 样品处理

由于所用食品模拟物 (95%乙醇、50%乙醇和 4%乙酸) 的水含量较高, 无法直接采用液体进样 GC-MS 分析。本研究采用液液萃取处理, 将迁移物萃取至二氯甲烷相中^[6-7]。分别移取 3 mL 食品模拟物测试液于试管中, 准确加入 2 mL 二氯甲烷。使用涡旋机振荡混合 5 min 后, 超声萃取 30 min, 让迁移物充分转移到二氯甲烷中。移取下层清液, 通过 0.22 μ m 有机滤膜过滤于 1 mL 进样小瓶, 用于 GC-MS 分析。

1.6 数据分析

1.6.1 迁移物初步定性分析

采用异辛烷稀释正构烷烃标准储备液, 在相同气相色谱质谱条件下进样分析, 得到不同正构烷烃的保留时间, 用于计算保留指数, 辅助定性。将样品进行 GC-MS 分析后, 利用 MS-DIAL 代谢组学软件对 GC-MS 数据进行解卷积、峰对齐, 并结合保留指数、NIST 质谱库数据, 初步进行物质定性。MS-DIAL 参数设置与此前的相关研究保持一致, 设置空白实验组, 数据结果为物质对应峰面积响应值减去空白实验对应峰面积的响应值, 并手动筛选物质, 以排除假阳性结果^[3], 排除掉一些溶剂、模拟物、纸杯等的迁移贡献。使用 TOXTREE 数据库、限量清单及 Cramer class 对迁移物的安全风险进行调查。

1.6.2 定量分析

分别对初步定性迁移物进行定量或半定量分析, 以确定迁移到食品模拟物中的含量。分别用 4 种食品

模拟物 (95%乙醇、50%乙醇、4%乙酸和异辛烷) 配制得到标准品混合储备液 (1 000 mg/L), 然后分别移取适量的标准储备液, 用食品模拟物逐级稀释, 得到质量范围 0.1 μ g/L ~ 5 mg/L 的混合标准工作溶液, 用于迁移物浓度的半定量分析。将所有标准溶液储存于 4 $^{\circ}$ C 环境下。

按照相同方式处理标准溶液后进行 GC-MS 检测分析, 并进行相同的 MS-DIAL 数据处理分析。以标准物质色谱峰面积为纵坐标、标准物质浓度为横坐标, 绘制标准工作曲线, 用于与标准品相同/相似结构物质的半定量分析。

1.7 安全评估

进一步评估水性涂布纸中挥发性迁移物的潜在安全风险。首先将迁移浓度与 GB 9685—2016《食品接触材料及制品用添加剂使用标准》规定的 SML 进行对比和初步风险表征。当无法获取有效 SML 时, 通过毒理学阈值法和每日膳食摄入量对迁移物进行风险评估。根据欧盟规定, 假设体重为 60 kg 的成年人每天摄入 1 kg 包装食品, 并估算每人的膳食摄入量。借助 Toxtree 软件, 根据物质结构将迁移物进行 TTC 毒性分级: Cramer I (低毒性)、Cramer II (中等毒性)、Cramer III (高毒性)^[8]。其中, Cramer I、II、III 类物质分别对应安全暴露阈值 1.8、0.54、0.09 mg/(kg·d)。未检出的物质使用相应方法检出限, 作为风险评估参考浓度。如果计算的每日摄入量超过物质对应的安全暴露阈值, 则该物质可能存在潜在风险, 值得进一步重点关注。

2 结果与讨论

2.1 方法验证

以八甲基环四硅氧烷、2-乙基己醇、丙烯酸异辛酯、十四烷、长叶烯、邻苯二甲酸二丁酯、脱氢枞酸甲酯、油酸酰胺、邻苯二甲酸二辛酯为目标物质, 分别在 4%乙酸、50%乙醇、95%乙醇、异辛烷 4 种食品模拟物中建立标准曲线, 对迁移物进行半定量分析。9 种标准物质在对应的质量浓度范围 (0.1 μ g/L~5 mg/L) 内均具有良好的线性关系, 相关系数均不低于 0.99, 检出限为 0.1~200 μ g/L, 定量下限为 0.5~500 μ g/L。

采用空白样品加标试验, 分别配制质量浓度范围内 3 个不同浓度水平的目标物质标准溶液, 并按照与样品相同条件下处理后的目标物质浓度, 计算回收率和相对标准偏差 (RSD), 以验证方法的准确度和精密性。结果表明, 所有目标物质在 3 个加标水平下的平均回收率为 74.12%~105.00%, RSD 为 0.54%~17.38%, 基本满足定量分析要求, 如表 1 所示。

表1 目标物质的线性方程和相关系数
Tab.1 Linear equation and correlation coefficient for target substances

食品模拟物	目标物	线性范围/ (mg·L ⁻¹)	线性方程	相关系数	LOD/ (mg·L ⁻¹)	LOQ/ (mg·L ⁻¹)	平均 回收率/%	相对标准 偏差/%
4%乙酸	八甲基环四硅氧烷	0.01~5	y=783 500x-5517	0.999	0.005	0.01	92.57	9.38
	2-乙基己醇	0.2~5	y=652 400x-74 570	0.995	0.005	0.2	96.11	8.30
	丙烯酸异辛酯	0.1~5	y=701 900x-49 890	0.991	0.05	0.1	88.67	12.88
	十四烷	0.2~5	y=337 200x-49 490	0.998	0.1	0.2	91.21	12.05
	长叶烯	0.5~3	y=20 410x-981.5	0.999	0.05	0.1	104.69	6.00
	邻苯二甲酸二丁酯	0.005~1	y=145 000x+611	0.998	0.000 5	0.001	82.42	2.93
	脱氢枞酸甲酯	0.1~5	y=495 600x-39 640	1.000	0.01	0.1	100.57	11.61
	油酸酰胺	0.02~5	y=86 780x-168	0.999	0.01	0.02	96.00	13.10
	邻苯二甲酸二辛酯	0.005~1	y=262 700x+802	0.998	0.000 5	0.001	74.12	0.54
50%乙醇	八甲基环四硅氧烷	0.005~5	y=646 100x-31 970	0.998	0.001	0.005	93.34	5.97
	2-乙基乙醇	0.05~5	y=496 300x-17 790	0.993	0.02	0.05	105.00	5.69
	丙烯酸异辛酯	0.05~5	y=488 800x-20 050	0.996	0.02	0.05	92.54	7.28
	十四烷	0.01~5	y=108 100x-1 164	0.997	0.001	0.01	82.25	8.16
	长叶烯	0.05~5	y=19 960x+422	0.996	0.01	0.05	95.66	4.38
	邻苯二甲酸二丁酯	0.001~5	y=248 500x+6 449	0.999	0.000 1	0.001	91.13	9.45
	脱氢枞酸甲酯	0.01~5	y=97 520x-2 278	0.997	0.005	0.01	75.47	2.14
	油酸酰胺	0.05~5	y=11 090x+2 449	0.991	0.01	0.05	89.60	5.98
	邻苯二甲酸二辛酯	0.001~5	y=516 300x+1 589	1.000	0.000 1	0.000 5	86.23	12.88
95%乙醇	八甲基环四硅氧烷	0.001~5	y=445 600x+34 330	0.994	0.000 5	0.001	96.98	2.79
	2-乙基乙醇	0.05~5	y=469 400x-16 960	1.000	0.001	0.05	84.33	6.23
	丙烯酸异辛酯	0.1~5	y=37 440x-816	0.999	0.02	0.05	80.33	2.96
	十四烷	0.1~5	y=162 500x-16 230	0.999	0.01	0.1	79.33	7.22
	长叶烯	0.05~5	y=12 910x-378.6	0.999	0.01	0.05	93.89	2.82
	邻苯二甲酸二丁酯	0.01~5	y=95 990x-349.2	0.994	0.001	0.01	82.01	8.08
	脱氢枞酸甲酯	0.05~5	y=50 310x-226	0.999	0.02	0.05	75.00	6.43
	油酸酰胺	0.2~5	y=3 527x+788.7	0.996	0.1	0.2	84.47	8.36
	邻苯二甲酸二辛酯	0.000 5~5	y=200 300x+1 088	1.000	0.000 1	0.0005	88.33	17.38
异辛烷	八甲基环四硅氧烷	0.001~5	y=827 400x+43 950	0.999	0.000 5	0.001	101.34	1.98
	2-乙基乙醇	0.05~5	y=768 800x-219 700	0.994	0.01	0.05	77.87	6.49
	丙烯酸异辛酯	0.05~5	y=526 700x-23 660	0.996	0.001	0.05	96.81	3.95
	十四烷	0.05~5	y=298 200x-1 1700	1.000	0.01	0.05	94.26	5.65
	长叶烯	0.05~5	y=25 000x-629.6	1.000	0.02	0.05	99.98	0.57
	邻苯二甲酸二丁酯	0.01~5	y=324 400x+5 327	1.000	0.005	0.01	103.79	10.83
	脱氢枞酸甲酯	0.02~5	y=150 200x-12 630	1.000	0.01	0.02	87.08	10.21
	油酸酰胺	0.5~5	y=10 180x-4 876	0.999	0.2	0.5	93.85	6.85
	邻苯二甲酸二辛酯	0.01~5	y=374 600x-4 012	0.997	0.001	0.01	97.74	5.34

2.2 半挥发性迁移物的初步定性分析

通过 GC-MS 检测分析和 MS-DIAL 的初步定性分析,在 2 种水性涂布纸样品的多种食品模拟物迁移液中初步检测出 21 种物质,如表 2 所示。

初步检测出 21 种迁移物,主要包括烷烃类、酯类、硅氧烷等。硅氧烷类主要在异辛烷迁移液中检出。一般情况下,硅氧烷常见于色谱分析中的柱流失,也

可能来源于纸浆纸张加工过程中的黏合剂、表面活性剂等^[9]。研究表明,硅氧烷物质会严重影响身体机能、加速衰老^[10]。在 3 种食品模拟物迁移液中均检出烷烃类物质,如异壬烷、十八烷等,它们来源于造纸原料中的纸纤维^[11]。此外,在 50%乙醇、95%乙醇、异辛烷 3 种食品模拟物迁移液中主要检出的长叶烯和脱氢枞酸甲酯来源于植物树脂中的天然成分^[12]。值得注意的是,在 4 种食品模拟物迁移液中均检出邻苯二甲

酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯, 它们是应用广泛的邻苯二甲酸酯类增塑剂物质, 会严重危害人类健康和污染环境^[13-14]。酸酯类衍生物 (如乙酸-2-戊酯、正硅酸乙酯) 主要在酒精类食品模拟物中检出, 他们可能来源于纸和纸板的生产原材料和助剂, 这类酸酯类衍生物存在潜在的致癌毒性^[15]。在 4 种食品模拟物迁移液中均检出油酸酰胺, 作为常用的塑料生产添加剂, 它具有爽滑抗黏的作用, 这里检出的油酸酰胺可能来源于外部污染。油酸酰胺与人体的各项生理活动及代谢过程密切相关^[16]。在异辛烷迁移液

中检测出的秋水仙胺可以从多种植物中提取, 因此它可能来源于造纸原料, 秋水仙碱会引起恶心、肠麻痹、胃出血等, 过量使用会损伤脏器, 甚至导致动物死亡, 诱导细胞凋亡^[17-18]。

2.3 半定量分析与安全评估

根据不同食品模拟物中标准品的工作曲线对所有类似毒性或结构物质进行半定量分析, 结果如表 3 所示。邻苯二甲酸二丁酯 (SML 值为 0.3 mg/kg) 和邻苯二甲酸二辛酯 (SML 值为 1.5 mg/kg) 分别在水性

表 2 食品接触用水性涂布纸中初步定性的迁移物
Tab.2 Tentatively identified migrants from water-borne coated paper samples

编号	保留时间/min	迁移物	CAS	MS-DIAL 定性总分	样品 P1				样品 P2				
					AP1	FP1	NP1	IP1	AP2	FP2	NP2	IP2	
1	4.18	2,2,3-三甲基戊烷	564-02-3	92.1	-	-	1	-	-	-	-	-	-
2	4.235	乙酸-2-戊酯	626-38-0	83.9	1	-	1	-	-	-	1	-	-
3	4.256	异壬烷	16747-26-5	90.7	1	-	1	-	1	-	-	-	-
4	4.503	2,3,4-三甲基正己烷	921-47-1	93.9	2	-	2	-	1	-	1	-	-
5	5.482	六甲基环三硅氧烷	541-05-9	89	-	-	-	2	-	-	-	-	2
6	5.702	2-tert-Butyl-3-methyl-oxetan	7045-82-1	88.1	-	-	-	-	-	-	-	-	2
7	11.047	正硅酸乙酯	78-10-4	75.5	-	2	3	1	-	2	3	-	-
8	11.113	八甲基环四硅氧烷	556-67-2	75.6	-	-	-	3	1	-	1	-	-
9	12.1	1,1,3,3-四甲基-1-丁硫醇	141-59-3	79.9	-	-	-	-	-	-	1	-	-
10	13.506	环五聚二甲基硅氧烷	541-02-6	90.3	-	-	-	3	1	-	1	-	-
11	15.679	2,2,4,4,6,8,8-七甲基壬烷	4390-04-9	87.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	16.685	长叶烯	475-20-7	95.4	-	2	2	2	-	2	2	2	2
13	20.209	正十八烷	593-45-3	88.3	2	-	2	2	-	-	1	2	2
14	21.743	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	92.6	3	2	2	3	2	3	2	3	3
15	25.283	脱氢枞酸甲酯	1235-74-1	78.2	-	3	2	3	1	3	2	3	3
16	25.379	油酸酰胺	301-02-0	72.9	2	2	2	2	1	2	2	2	2
17	27.028	邻苯二甲酸二辛酯	117-81-7	77.3	2	3	2	2	2	3	-	2	2
18	28.779	二十六烷	630-01-3	91.8	-	-	2	3	-	-	-	-	-
19	29.883	三十三烷	630-05-7	96.3	-	-	3	3	-	-	2	-	-
20	31.082	四十烷	4181-95-7	83.8	-	-	3	3	-	-	2	-	-
21	33.88	秋水仙胺	477-30-5	77.9	-	-	-	2	-	-	1	2	2

注: 表格第 6~13 栏中, 首字母 A、F、N、I 分别表示 4%乙酸、50%乙醇、9%乙醇和异辛烷食品模拟物; P1、P2 分别表示所研究的 2 种涂布纸样品; 在物质对应峰面积响应范围为 0、0~1 000、1 000~10 000、大于 10 000 时, 分别标记为“-”“1”“2”“3”, 定性总分经过 MS-DIAL 定性分析得出, 分数越高表示匹配程度越好。

表3 水性涂布纸样品中半挥发性迁移物的半定量浓度及风险评估
Tab.3 Semi-quantitative concentration and risk assessment of semi-volatile migrants in coated paper samples

No.	迁移物	CAS	Cramer class	安全阈值/ (mg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	含量最大 样品	风险 表征	AP1	FP1	NP1	IP1	AP2	FP2	NP2	IP2
1	2,2,3-三甲基戊烷	564-02-3	Low (Class I)	1.8	NP1	N	<0.1	<0.001	0.10±0.10	<0.01	<0.1	<0.001	<0.01	<0.01
2	乙酸-2-戊酯	626-38-0	Low (Class I)	1.8	NP1	N	0.07±0.07	<0.02	0.03±0.02	<0.001	<0.05	<0.02	0.02±0.02	<0.001
3	异壬烷	16747-26-5	Low (Class I)	1.8	AP2	N	0.14±0.14	<0.001	0.10±0.10	<0.01	0.19±0.15	<0.001	<0.01	<0.01
4	2,3,4-三甲基正己烷	921-47-1	Low (Class I)	1.8	NP1	N	0.14±0.14	<0.001	0.11±0.11	<0.01	0.15±0.15	<0.001	0.10±0.10	<0.01
5	六甲基环三硅氧烷	541-05-9	High (Class III)	0.09		N	<0.005	<0.001	<0.000 5	<0.000 5	<0.005	<0.001	<0.000 5	<0.000 5
6	2-tert.-Butyl-3-methyl-oxetan	7045-82-1	High (Class III)	0.09	IP2	N	<0.05	<0.02	<0.02	<0.001	<0.05	<0.02	<0.02	0.08±0
7	正硅酸乙酯	78-10-4	High (Class III)	0.09	FP1	N	<0.05	0.06±0.05	<0.02	<0.001	<0.05	0.06±0.05	<0.02	<0.001
8	八甲基环四硅氧烷	556-67-2	High (Class III)	0.09	AP2	N	<0.005	<0.001	<0.000 5	<0.000 5	0.01±0.01	<0.001	<0.000 5	<0.000 5
9	1,1,3,3-四甲基-1-丁硫醇	141-59-3	Low (Class I)	1.8	NP2	N	<0.005	<0.02	<0.001	<0.01	<0.005	<0.02	0.04±0.04	<0.01
10	环五聚二甲基硅氧烷	541-02-6	High (Class III)	1.8	IP1	N	<0.005	<0.001	<0.000 5	0.05±0.01	0.01±0.01	<0.001	<0.000 5	<0.000 5
11	2,2,4,4,6,8,8-七甲基壬烷	4390-04-9	Low (Class I)	1.8		N	<0.1	<0.001	<0.01	<0.01	<0.1	<0.001	<0.01	<0.01
12	长叶烯	475-20-7	Low (Class I)	1.8	FP1	N	<0.05	0.25±0	0.21±0.06	0.23±0.03	<0.05	0.2±0	0.19±0.08	0.11±0.11
13	正十八烷	593-45-3	Low (Class I)	1.8	NP1	N	0.15±0.14	<0.001	0.11±0.10	0.09±0.08	<0.1	<0.001	0.10±0.10	0.10±0.08
14	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	Low (Class I)	1.8	NP2	N	0.09±0.03	<0.000 1	0.15±0.14	0.03±0.01	0.05±0	0.08±0.01	0.16±0.01	0.02±0.02
15	脱氢枞酸甲酯	1235-74-1	Intermediate (Class II)	0.54	IP1	N	<0.01	0.27±0.03	0.16±0.01	0.38±0.09	0.08±0.08	0.25±0.02	0.13±0.04	0.15±0.10
16	油酸酰胺	301-02-0	High (Class III)	0.09	NP1	Y	0.03±0.01	0.16±0	1.50±0	0.77±0.50	0.01±0	0.14±0	0.31±0.02	0.76±0.53
17	邻苯二甲酸二辛酯	117-81-7	Low (Class I)	1.8	NP1	N	<0.000 5	0.20±0.14	0.01±0	0.02±0.01	0.01±0.01	0.34±0.18	<0.000 1	0.02±0.01
18	二十六烷	630-01-3	Low (Class I)	1.8	NP1	N	<0.1	<0.001	0.04±0	0.09±0.01	<0.1	<0.001	<0.01	<0.01
19	正三十三烷	630-05-7	Low (Class I)	1.8	NP1	N	<0.1	<0.001	0.31±0.10	0.19±0.08	<0.1	<0.001	0.12±0.19	<0.01
20	正四十烷	4181-95-7	Low (Class I)	1.8	NP1	N	<0.1	<0.001	0.19±0.15	0.15±0.08	<0.1	<0.001	0.12±0.16	<0.01
21	秋水仙胺	477-30-5	High (Class III)	0.09	IP2	Y	<0.01	<0.01	<0.1	1.18±0.57	<0.01	<0.01	<0.1	1.19±0.61

注：样品栏中首字母 A、F、N、I 分别表示 4%乙酸、50%乙醇、9%乙醇和异辛烷中的迁移物。P1、P2 分别表示单面涂布和双面涂布纸样品。在风险表征栏中，“Y”表示该物质的每日摄入量高于 Cramer 等级和 TTC 法规定的安全阈值，表示存在潜在健康风险；“N”表示不存在潜在健康风险。

涂布纸 P2 的 95%乙醇和 50%乙醇食品模拟物中被检出，但其迁移浓度均未超过规定限量。其余初步定性的半挥发性迁移物并未受到特定迁移限量的管控，因此通过毒理学阈值和每日估算膳食摄入量进行风险

评估。

7 种迁移物被认为是具有较高毒性的物质，属于 Cramer III 类物质，包括六甲基环三硅氧烷、2-tert.-Butyl-3-methyl-oxetan、正硅酸乙酯、八甲基环

四硅氧烷、环五聚二甲基硅氧烷、油酸酰胺、秋水仙胺。油酸酰胺的暴露风险值得重点关注,因为它在涂布纸样的 50%乙醇、95%乙醇、异辛烷模拟物中的迁移浓度超过了对应的 Cramer III 安全阈值 ($0.09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)。此外,秋水仙胺也存在安全风险。其余 5 种物质的半定量迁移浓度均低于对应 Cramer III 等级的安全阈值,不存在安全隐患。脱氢枞酸甲酯属于 Cramer II 类物质,它在 4 种食品模拟物中的迁移量均小于其安全阈值 ($0.54 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$),其他物质均属于 Cramer I 类物质,其暴露浓度也小于对应的安全阈值,表明涂布纸中这些物质不存在潜在健康风险。

3 结语

在多种特定条件下,针对 2 种食品接触用水性涂布纸进行了迁移试验,使用二氯甲烷液萃取 4%乙酸、50%乙醇、95%乙醇中的迁移物。利用 GC-MS 和 MS-DIAL 软件,结合保留指数辅助定性,对半挥发性迁移物进行了非靶向筛查分析。结果表明,初步定性的迁移物主要包括烷烃、硅氧烷类、烯炔类等物质,可能来源于涂布纸的水性聚合涂层助剂残留、造纸纤维原料等。此外,在迁移物中还检出了邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯,它们属于增塑剂物质。建立了不同食品模拟物的混合标准曲线,对所有物质的迁移浓度进行了半定量分析,通过特定迁移限量和毒理学阈值法进行了风险评估。在 50%乙醇、95%乙醇中,邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯的迁移浓度与其 SML 值比较接近,而油酸酰胺、秋水仙胺的半定量迁移浓度超过了对应 Cramer III 类物质的安全阈值 ($0.09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$),存在潜在安全风险,其余迁移物的半定量浓度均处于安全阈值范围内。以上研究结果表明,水性涂布纸应避免长时间接触酒精性食品,减少潜在风险物质的迁移和暴露。

参考文献:

- [1] 易守福,徐文泱,梁锋,等. 食品接触材料中邻苯二甲酸酯类物质迁移的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(9): 3574-3581.
YI S F, XU W Y, LIANG F, et al. Research Progress of Migration of Phthalic Acid Esters in Food Contact Materials[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(9): 3574-3581.
- [2] 钟怀宁,陈俊骥,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 H N, CHEN J Q, FENG J L, 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.
- [3] 马洪生,杨青华,林勤保,等. 水性涂料中半挥发性化合物的非靶向筛查及其潜在危害评估[J]. 分析测试学报, 2022, 41(10): 1508-1515.
MA H S, YANG Q H, LIN Q B, et al. Untargeted Screening and Potential Hazard Assessment of Semi-Volatile Compounds in Water-Borne Coating[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2022, 41(10): 1508-1515.
- [4] 曾莉,林黛琴,聂绍丽,等. 可降解食品接触材料及制品性能和风险分析[J]. 江西化工, 2023, 39(5): 1-6.
ZENG L, LIN D Q, NIE S L, et al. Performance and Risk Analysis of Degradable Food Contact Materials and Products[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2023, 39(5): 1-6.
- [5] 曹瑜,钟泽辉,唐聪. 食品接触材料中有害物质迁移的研究进展[J]. 包装工程, 2023, 44(15): 112-121.
CAO Y, ZHONG Z H, TANG C. Research Progress on the Migration of Harmful Substances in Food Contact Materials[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(15): 112-121.
- [6] 肖晶. 双酚 A 和烷基酚的检测与暴露评估[D]. 北京: 中国疾病预防控制中心, 2008: 21.
XIAO J. Detection and Exposure Assessment of Bisphenol a and Alkylphenol[D]. Beijing: The Chinese Center for Disease Control and Prevention, 2008: 21.
- [7] 杨悠悠,谢云峰,田菲菲,等. 常见食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量及食品包装材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定[J]. 色谱, 2013, 31(7): 674-678.
YANG Y Y, XIE Y F, TIAN F F, et al. Determination of Phthalate Plasticizers in Daily Foods and Their Migration from Food Packages[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2013, 31(7): 674-678.
- [8] 陈燕芬,胡长鹰,钟怀宁. 聚氯乙烯密封圈中环氧大豆油向食品中的迁移及其风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(12): 3040-3046.
CHEN Y F, HU C Y, ZHONG H N. Migration of Epoxidized Soybean Oil from PVC Gasket of Lid into Food and Its Risk Assessment[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(12): 3040-3046.
- [9] 刘平怀,陈德力,程旭,等. 海南核果木枝叶脂溶性成分的 GC-MS 分析[J]. 时珍国医国药, 2013, 24(5): 1129-1131.
LIU P H, CHEN D L, CHENG X, et al. GC-MS Analysis of Fat-Soluble Components in the Branches and Leaves of Drupe in Hainan[J]. Lishizhen Medicine and Materia Medica Research, 2013, 24(5): 1129-1131.

- [10] 葛丹阳, 刘桂华, 姜欢, 等. GC-MS/MS法测定食品接触用硅橡胶制品中6种环硅氧烷迁移量[J]. 分析测试学报, 2022, 41(10): 1486-1493.
- GE D Y, LIU G H, JIANG H, et al. Determination of Migration of Six Cyclosiloxanes in Silicone Rubber Products for Food Contact by GC-MS/MS[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2022, 41(10): 1486-1493.
- [11] 马乐凡, 罗秋霞. “双碳”目标下造纸工业绿色发展策略[J]. 中华纸业, 2022, 43(18): 2-8.
- MA L F, LUO Q X. Green Development Strategy of China's Paper Industry under the Carbon Peaking and Carbon Neutrality Goals[J]. China Pulp & Paper Industry, 2022, 43(18): 2-8.
- [12] 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 Chemistry, 2020, 309: 125792.
- [13] 焦逊, 赵鹏, 徐龙华, 等. PVC保鲜膜中DEHP和DEHA向猪肉中迁移规律研究[J]. 食品科学技术学报, 2018, 36(4): 55-60.
- JIAO X, ZHAO P, XU L H, et al. Migration Behavior of DEHP and DEHA from PVC Wrap to Pork[J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 36(4): 55-60.
- [14] 王燕飞, 郑伟龙, 张帅, 等. 食品塑料接触材料中有害物质的迁移研究现状[J]. 化工管理, 2023(12): 158-161.
- WANG Y F, ZHENG W L, ZHANG S, et al. Research Status of Migration of Harmful Substances in Food Plastic Contact Materials[J]. Chemical Engineering Management, 2023(12): 158-161.
- [15] 戴明珠, 黄燕烽, 彭逸, 等. 斑马鱼发育毒性与致畸性相关实验研究进展[J]. 中国实验动物学报, 2020, 28(1): 137-142.
- DAI M Z, HUANG Y F, PENG Y, et al. Advances in Zebrafish Experimental Research on Developmental Toxicity and Teratogenicity[J]. Acta Laboratorium Animalis Scientia Sinica, 2020, 28(1): 137-142.
- [16] ARAFAT E S, TRIMBLE J W, ANDERSEN R N, et al. Identification of Fatty Acid Amides in Human Plasma[J]. Life Sciences, 1989, 45(18): 1679-1687.
- [17] 陈雪梅. 维吾尔药材秋水仙体外肝毒性评价及其机制探讨[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2011: 1-5.
- CHEN X M. Study on Hepatotoxicity and Toxicological Mechanism of Uyghur Traditional Herbal Colchicum Autumnale L.in Vitro[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2011: 1-5.
- [18] 何红平, 刘复初. 秋水仙碱类化学成分的研究概况[J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12(2): 87-94.
- HE H P, LIU F C. The Advancement on Studies of Colchicine Analogues[J]. Natural Product Research and Development, 2000, 12(2): 87-94.