

食品包装纸中的饱和烃矿物油向食品模拟物 Tenax 的迁移和安全评估

李克亚¹, 胡长鹰^{1,2}, 钟怀宁³, 陈燕芬¹, 杨岳平¹, 王志伟²

(1. 暨南大学食品科学与工程系, 广东广州 510632) (2. 广东省普通高校产品包装与物流重点实验室, 广东珠海 519070) (3. 广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 广东广州 510623)

摘要: 研究食品包装纸中饱和烃矿物油 (MOSH) 向食品模拟物 Tenax 的迁移, 考虑了不同类型包装纸在不同温度下 (25 °C、40 °C、100 °C) 的迁移行为, 并采用毒理学关注阈值 (TTC) 的方法对 MOSH 进行安全评估。结果表明: 温度一定时, 厚度和克重是影响食品包装纸中 MOSH 迁移的重要因素, 厚度和克重越小, MOSH 的迁移率越大; 在一定条件下, 温度越高, MOSH 达到迁移平衡的时间越短 (100 °C, 100 min; 25 °C, 8 d), 迁移率越大 (100 °C, 24.81%; 25 °C, 7.82%)。所测定的包装纸中 MOSH 达到迁移平衡时的迁移量, 都明显超过了 JECFA 规定的特定迁移量 0.6 mg/kg, 容易发生迁移的 MOSH 主要集中在 C₁₆~C₁₈ 和 C₂₃~C₂₆, 均属于容易在人体内蓄积的中低粘度矿物油。TTC 评估结果表明: 主要发生迁移的 MOSH 烃类经 Cramer 分类均属于 Class I, 从四种食品包装纸中迁移到 Tenax 的 MOSH, 估计每日摄入量 (EDI) 均明显高于对应的 TTC 阈值 (1.8 mg/person day), 需要引起关注。

关键词: 食品包装纸; 饱和烃矿物油; 迁移; 食品模拟物; 毒理学关注阈值

文章编号: 1673-9078(2016)2-302-308

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.2.044

Migration and Safety Assessment of Mineral Oil Saturated Hydrocarbons from Food Packaging Paper into Tenax

LI Ke-ya¹, HU Chang-ying^{1,2}, ZHONG Huai-ning³, CHEN Yan-fen¹, YANG Yue-ping¹, WANG Zhi-wei²

(1. Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China) (2. Key Laboratory of Product Packaging and Logistics of Guangdong Higher Education Institutes, Zhuhai 519070, China) (3. Inspection and Quarantine Technology Center Guangdong Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China)

Abstract: The migration of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) from food packaging paper into the food simulant Tenax was studied and the migration behavior of MOSH was explored for different types of food packaging paper and at different temperatures (25 °C, 40 °C, and 100 °C). The threshold of toxicological concerns (TTC) was introduced to assess the safety of MOSH. The results showed that the thickness and grammage of the food packaging paper was important for the migration of MOSH at a specific temperature, and a smaller thickness and lower grammage led to a greater MOSH migration rate. Under certain conditions, a higher temperature resulted in a shorter time to reach the migration equilibrium for MOSH (100 °C: 100 min; 25 °C: 8 days) and a greater migration rate (100 °C, 24.81% and 25 °C, 7.82%). The amount of migrated MOSH of all testing packaging paper samples at equilibrium were beyond the migration limit (0.6 mg/kg) specified by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Most MOSH is prone to migration had chains of C₁₆~C₁₈ or C₂₃~C₂₆, and they belonged to the low- and medium-viscosity mineral oils that are easily accumulated in the human body. The TTC results showed that migrating MOSH were classified as Cramer Class I. The estimated daily intakes of MOSH from four types of food packaging paper into Tenax were markedly higher than the corresponding TTC threshold (1.8 mg/person day), which requires further analysis.

Key words: food packaging paper; mineral oil saturated hydrocarbons; migration; food simulant; threshold of toxicological concern

收稿日期: 2015-04-28

基金项目: 国家质检总局科技计划项目 (2014IK078); 国家自然科学基金 (21277061)

作者简介: 李克亚 (1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品包装安全

通信作者: 胡长鹰 (1968-), 女, 博士, 教授, 研究方向为食品包装技术与安全、功能食品

纸和纸板作为食品包装材料已经广泛应用于食品包装中, 而回收纤维和印刷油墨的使用, 却引起食品包装纸中有机物的污染问题^[1-3]。食品包装纸中的矿物油包括饱和烃矿物油 (mineral oil saturated hydrocarbons, MOSH) 和芳香烃矿物油 (mineral oil aromatic hydrocarbons, MOAH), 主要来源于胶印油墨

的连接料、脱模剂以及回收纸纤维中污染的油墨^[4], 这些物质在使用过程中可能与食品接触而发生迁移, 因此逐渐引起了人们的关注^[5-6]。联合国粮农组织和世界卫生组织下的食品添加剂联合专家委员会(joint FAO/WHO expert committee on food additives, JECFA)将矿物油分为高粘度矿物油(acceptable daily intake, ADI为0~20 mg/kg bw)和中低粘度矿物油(包括 class I、class II、class III, class I 的 ADI 为 0~10 mg/kg bw, class II 和 class III 的 ADI 为 0~0.01 mg/kg bw); 假定一个体重为 60 kg 的人, 每天消耗 1 kg 矿物油污染的食品, 则矿物油的特定迁移量(specific migration limit, SML)为 0.6 mg/kg, 但到目前为止该限量还未列入法规条款中^[7-8]。

国外研究者对矿物油的迁移行为已有一定的研究。Lorenzini 等^[9]研究了食品包装纸中 MOSH 和 MOAH 的迁移行为, 在最恶劣条件下, <C₂₄ 的矿物油更容易迁移到食品中, 同时矿物油的迁移量与食品存放的时间有关。Biederman 等^[5]研究表明来自印刷纸板的矿物油迁移到干性食品的迁移量是 SML 的 10~100 倍。Dima 等^[10]研究了聚乙烯薄膜(PE)对纸盘中矿物油迁移到模拟物和真实食品中的影响, 结果表明 PE 对矿物油迁移有明显的阻隔作用。Fiselier 等^[11]研究了不同阻隔材料对矿物油迁移的阻隔作用, 结果表明聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚酰胺层具有较好的阻隔性能, 而 PE 和聚丙烯层(PP)的阻隔性能较弱。Lorenzini 等^[12]研究了回收纸板中矿物油向意大利面和麦片的迁移动力学, 发现温度升高促进了高分子量矿物油的迁移。

毒理学关注阈值(threshold of toxicological concern, TTC)是对所有化学物建立一个人体的暴露阈值, 低于该阈值时化学物对人体健康没有明显的风险, 可以排除大量的毒性试验和安全性评估, 减少动物的使用^[13]。目前, 还没有研究采用 TTC 法对矿物油进行安全评估。

上述研究侧重于矿物油迁移机制和阻隔材料对矿物油迁移的影响, 而缺少对不同类型食品包装纸中矿物油迁移规律的研究。本文以 Tenax 作为食品模拟物, 研究不同类型食品包装纸(P1、P2、P3、P4)中 MOSH 在不同温度、时间下的迁移状况, 并对影响 MOSH 迁移的因素进行分析探讨。同时, 结合毒理学关注阈值(TTC)和 Cramer 分类, 尝试建立适合 MOSH 的安全评估方法。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

四种类型的食品包装纸, 来源是国内食品包装纸的生产商, 分别定义为 P1、P2、P3、P4。P1 为烘焙类食品的蛋糕纸托, P2 为饼干类食品的外包装, P3 为原纸浆纸, P4 为口香糖类的内衬纸。

正己烷(色谱纯、分析纯)、无水乙醇(分析纯)、丙酮(分析纯)(广州化学试剂厂); C₇~C₄₀ 正构烷烃混合标准溶液(广州百灵威科技有限公司); 胆甾烷(5-Alpha cholestane, Cho)、三萜丁苯(1,3,5-tri-tert-butylbenzene, TBB)、正十二烷烃(n-dodecane, C₁₂)、正二十四烷烃(n-tetracosane, C₂₄)、正十四烯烃(1-tetradecene, C_{14:1})、环己基环己烷(Cyclohexyl cyclohexane, C_{ycy})、10%硝酸银硅胶(230 目)(美国 Sigma-Aldrich 公司); Tenax TA (60-80 mesh)(上海安谱科学仪器有限公司)。

1.2 仪器与设备

7890A-7683B 气相色谱仪(美国 Agilent 公司); 全自动氮吹浓缩仪(美国 Caliper 生命科技公司); S300H 超声波仪(德国 Elma 公司); HS260 往复式振荡摇床(德国 IKA 集团); 鼓风恒温干燥箱(德国 Memmert 公司); PYX-250S-B 生化培养箱(韶关市科力仪器有限公司); D-91126 涡旋振荡器(德国 Heidolph 公司); Milli-Q 超纯水系统(默克化工技术(上海)有限公司广州分公司); DRK 204A 测厚仪(山东德瑞克仪器有限公司); 6 mL PE 材质小柱和筛板(上海安谱科学仪器有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配置

储备液 A-E: 分别准确称取 C₁₂、C₂₄、C_{ycy}、C_{14:1}、TBB 各 100 mg(精确至 0.01 mg), 置于 10 mL 棕色容量瓶中, 用正己烷溶解后定容至 10 mL。

储备液 F: 准确称取 Cho 25 mg(精确至 0.01 mg), 于 10 mL 棕色容量瓶中, 用正己烷定容至 10 mL。

内标液: 分别准确移取 250 μ L 储备液 C、D 和 E、1 mL 储备液 F, 于 10 mL 的棕色容量瓶中, 用正己烷定容至 10 mL。

以上溶液置于 0~4 $^{\circ}$ C 下避光保存, 待用。

1.3.2 试样的制备

将样品(P1、P2、P3、P4)裁成直径为 7 cm 的纸张待用, 存放于干燥避光的环境中。

1.3.3 纸样厚度的测定

按照 GB/T 6672-2001 的测定方法^[14],测定食品包装纸的厚度 (mm)。

1.3.4 纸样克重的测定

克重 (g/m^2) 是单位面积纸或者纸板的重量。按照 GB/T 451.2-2002 的测定方法^[15],采用电子天平 (精确至 0.01 mg) 称取纸样,平行测定 ($n=10$) 计算平均值。

1.3.5 样品中矿物油初始含量的测定

根据已经建立的检测方法^[16],将纸样裁成不大于 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 碎片,混合均匀,准确称取 1 g (精确至 0.1 g),加入 10 mL 正己烷/乙醇 (1:1, V/V),准确加入 20 μL 内标溶液,涡旋振荡 1 min,在温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 超声萃取 20 min,重复提取 2 次。每 5 mL 提取液,加去离子水 10 mL,涡旋振荡,经 4000 r/min,离心 3 min 后,取上清液,经氮吹浓缩,并定容至 5 mL。取 500 μL 转入硝酸银硅胶固相萃取柱,以正己烷为洗脱溶剂,进行洗脱分离,收集液定容至 5 mL,经氮吹浓缩,收集液定容至 2 mL。

1.3.6 迁移实验

为了模拟纸样中矿物油在真实条件下的迁移,根据 EU 10/2011,采用 Tenax 作为固体食品模拟物进行迁移实验。将直径为 7 cm 的样张 (P3、P4) 平铺于培养皿中,根据 DIN EN 14338^[17],Tenax 的用量为 4 g/dm^2 ,将 0.92 g Tenax 均匀地覆盖于纸张上,其迁移条件为:

25 $^\circ\text{C}$: 6 h、1 d、2 d、3 d、4 d、5 d、6 d、7 d、8 d、10 d、12 d 和 15 d;

40 $^\circ\text{C}$: 10 d (最大迁移量);

100 $^\circ\text{C}$: 2 min、10 min、20 min、30 min、50 min、60 min、80 min、100 min、120 min、150 min。

每个时间点做 3 个平行,迁移结束后,将培养皿从恒温培养箱或者烘箱中移出,冷却至室温后,对模拟物进行提取。

1.3.7 食品模拟物的提取

食品模拟物使用之前,需要进行纯化处理,采用正己烷、丙酮分别回流浸泡 8 h,将模拟物置于培养皿上将溶剂挥干,然后放置于 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 高温炉中加热 6 h^[18-19]。

迁移完毕,将 0.92 g Tenax 置于 50 mL 的离心管中,加入 10 mL 正己烷,浸泡过夜,经过滤,滤液经氮吹浓缩后定容至 1 mL^[20]。取 500 μL 转入硝酸银硅胶固相萃取柱,同 1.3.5 操作,收集液定容至 0.5 mL。

1.3.8 GC-FID 的条件

GC 条件:进样口温度 $280\text{ }^\circ\text{C}$,进样量:2 μL ,不分流进样,升温程序: $60\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 1 min,以 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

升至 $325\text{ }^\circ\text{C}$,保持 8 min。

FID 条件:检测器温度 $340\text{ }^\circ\text{C}$,氢气流量 40 mL/min,空气流量 300 mL/min,补偿气为氮气,流速为 30 mL/min^[21-22]。

1.4 结果计算

1.4.1 纸样紧度的计算方法

纸样紧度的计算,如下:

紧度 (kg/m^3) = 克重 ÷ 厚度

1.4.2 迁移率的计算

不同条件下的迁移研究,以迁移率来评估,即矿物油迁移到模拟物 Tenax 的含量 C_1 与食品包装纸中的原始含量 C_0 的比值。

$$\text{迁移率} (\%) = \frac{C_1(\text{ug/dm}^3)}{C_0(\text{ug/dm}^3)}$$

1.4.3 矿物油暴露量的计算

矿物油暴露量是根据美国食品药品监督管理局 (FDA) 推荐模型^[23-24]建立的方法,EDI (估算每日摄入量) 计算如下:

$$\text{EDI} = \text{迁移量} \times 3\text{ kg} \times \text{CF}$$

式中:EDI (mg/person day): 估算的每人每天摄入量;迁移量 (mg/kg): 食品包装纸中的矿物油迁移到 Tenax 的量;3 kg: 每人每天食物摄入量,包括 1.5 kg 固体食物和 1.5 kg 液体食物;CF: 指与特定包装材料接触的食品占食品总摄入量的百分数。本文研究的为食品包装纸,CF 值为 1。

1.4.4 MOSH 的结构分类

基于 TTC 法,采用欧盟联合研究中心开发的 Toxtree v 2.6.0,对迁移到 Tenax 的烃类进行 Cramer 分类。将烃类的结构式转换为简化分子线性输入规范式 (SMILES),将 SMILES 式输入到 Toxtree 中进行 Cramer 分类。

1.4.5 数据处理

采用 Excel 进行数据处理。

2 结果与分析

2.1 食品包装纸的主要性能参数

不同类型的食品包装纸 (P1、P2、P3、P4) 的性能参数如表 1。

2.2 食品包装纸中 MOSH 总量和最大迁移率

四种食品包装纸的 MOSH 总量和最大迁移率如表 2。由表 1 和 2 可见,MOSH 的最大迁移率与纸张的厚度和克重有关,厚度和克重越小,MOSH 越容易从纸张内部转移到表面,越有利于 MOSH 分子转移到

模拟物中，从而迁移率就越大。

表 1 不同类型食品包装纸的性能

Table 1 Performance of different types of food packaging paper

包装纸	外观	厚度±SD/μm	克重±SD/(g/m ²)	紧度/(kg/m ³)
P1 (蛋糕纸托)	无油墨, 有石蜡层, 单层	24.08±2.25	31.51±0.62	1308.55
P2 (外包装纸, 饼干类)	表层有图案, 纸张粗糙, 单层	386.50±15.45	334.95±4.33	866.62
P3 (原纸浆纸)	表面光滑, 单层	46.67±4.13	61.25±1.96	1312.40
P4 (口香糖内衬纸)	表层有图案, 内面白色, 单层	30.67±3.14	48.08±0.78	1567.66

表 2 食品包装纸中 MOSH 总量和最大迁移率 (40 °C, 10 d)

Table 2 Total amount and maximum migration rate (40 °C, 10 days) of MOSH from food packaging paper samples

包装纸	C ₁₆ ~C ₂₄ 含量 ±SD/(mg/kg)	C ₂₅ ~C ₃₅ 总量 ±SD/(mg/kg)	MOSH 总量 ±SD/(mg/kg)	最大迁移率/%
P1	205.65±8.80	120.15±0.47	325.80±8.33	51.67
P2	271.80±9.10	78.25±1.78	350.05±10.88	16.20
P3	771.80±28.09	8836.47±91.47	9608.27±63.39	24.81
P4	1035.83±17.66	4521.48±59.85	5557.31±42.19	49.29

2.3 MOSH 从不同类型食品包装纸中迁移到

Tenax 的分布

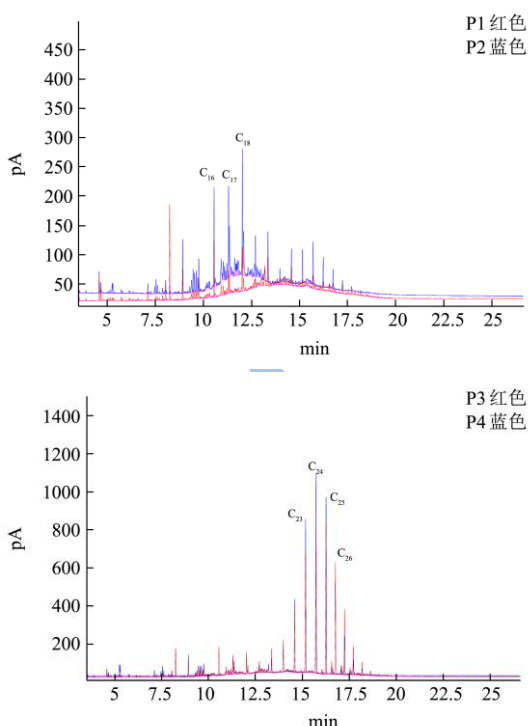


图 1 40 °C, 10 d, 从不同类型食品包装纸中迁移到 Tenax 的 MOSH 色谱图

Fig.1 Chromatograms of MOSH from different types of food packaging paper into Tenax, 40 °C, 10 days

40 °C, 10 d, MOSH 从四种食品包装纸中迁移到 Tenax 中的烃类分布, 如图 1。结合表 1 和 2, 四种食

品包装纸中 MOSH 迁移率较高的是 P1 和 P4。P1 是蛋糕纸托, 其表面会有作为脱模剂的石蜡层, 而石蜡的主要成分为 MOSH, 因此 MOSH 容易被 Tenax 吸附迁出。P4 的克重和厚度较小, 有利于 MOSH 分子运动迁移到 Tenax 中, 迁移率较高。四种食品包装纸中 MOSH 迁移率较低的是 P2 和 P3, P3 在四种包装纸中 MOSH 含量最高, 但迁移率较低, 可能与 MOSH 烃类的组成有关 (C₂₅~C₃₅ 占 MOSH 的 91.97%), 烃类相对分子量越大不利于 MOSH 的迁移。P2 是饼干外包装纸, 克重和厚度明显大于其他三种包装纸的克重和厚度, 因此 MOSH 从纸张内部转移到表面较缓慢, 迁移到 Tenax 的含量最小, 造成迁移率最低。

结合图 1 和表 2, 四种食品包装纸中 MOSH 迁移到 Tenax 中的烃类分布: (1) P1 和 P2 这两种纸张中 C₁₆~C₂₄ 迁移比较多, 这是因为 P1 和 P2 中 C₁₆~C₂₄ 的初始含量较高, 占 MOSH 的 60% 以上, 有利于 C₁₆~C₂₄ 迁出, 其中迁移的烃类主要集中在 C₁₆~C₁₈。(2) P3 和 P4 这两种纸张在 C₂₃~C₂₆ 的迁移量最大, 主要集中在 C₂₅~C₃₅, 这是因为 P3 和 P4 中 C₂₅~C₃₅ 的初始含量较高, 占 MOSH 的 80% 以上, 有利于 C₂₅~C₃₅ 迁出。

2.4 不同温度下 MOSH 的迁移研究

不同温度下, MOSH 的迁移行为如图 2 和 3, 温度越高, MOSH 达到迁移平衡的时间越短 (100 °C, 100 min; 25 °C, 8 d), 平衡时的迁移率越大 (100 °C, 24.81%; 25 °C, 7.82%)。25 °C 和 100 °C 下, MOSH 达到平衡时的迁移量分别为 52.25 和 364.96 mg/kg, 分别是 JECFA 规定 SML(0.6 mg/kg) 的 87.08 和 608.27 倍。

25 °C 下, C₁₆~C₂₄ 在 P4 中含量较少 (18.64%), 迁出较多, C₂₅~C₃₅ 在 P4 中的含量较高 (81.36%), 但是迁出较少; 100 °C 下, C₁₆~C₂₄ 在 P3 中含量较少 (8.03%), 迁出较少, C₂₅~C₃₅ 在 P3 中的含量较高 (91.97%), 迁出较多。出现这种现象可能是 25 °C, 分子量较大的 C₂₅~C₃₅ 与纸张中纤维素的吸附作用力大, 不利于分子运动, 从而迁出较少, 而 C₁₆~C₂₄ 与纸张中纤维素的吸附作用力较弱, 迁出较多; 高温下

(100 °C)，分子量较大的 C₂₅~C₃₅ 与纸张中纤维素的吸附作用力减小，且纤维素之间的氢键作用力减弱，有利于分子运动，迁出多，而 C₁₆~C₂₄ 因部分挥发损失，迁移到 Tenax 的量相对较少。

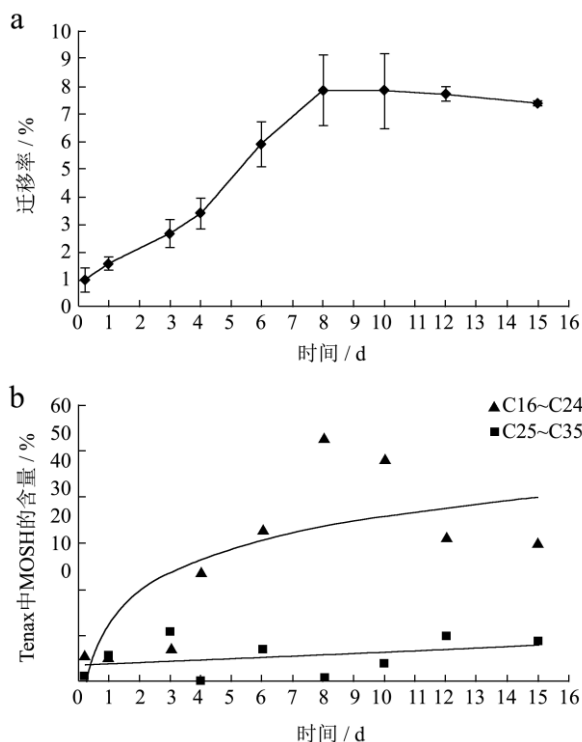


图2 25 °C，P4 中 MOSH 到 Tenax 的迁移行为
Fig.2 Migration behavior of MOSH from P4 into Tenax at 25 °C

注：(a) 25 °C，P4 中 MOSH 的迁移行为；(b) 25 °C，P4 中 C₁₆~C₂₄ 和 C₂₅~C₃₅ 的迁移行为。

100 °C 下，P3 中 MOSH 的迁移趋势先上升，在 60 min 达到最大迁移率 27.65%，之后达到迁移平衡。60 min 后，迁移率有下降的趋势，然后在 100 min 重新达到迁移平衡，可能原因：(1) 有研究表明高温条件下，Tenax 吸附能力的稳定性没有食品模拟物 Porapak 稳定，容易发生解吸，导致 Tenax 中 MOSH 的含量下降^[25]。(2) 60 min 时 Tenax 中 C₁₆~C₂₄ 的迁移量达到最大值，但由于此段矿物油烃的相对分子质量小，随着加热时间增加，易挥发损失，导致迁入 Tenax 中 MOSH 的含量下降，迁移率下降；而 C₂₅~C₃₅ 相对分子质量较大，相对稳定，不易挥发损失。

2.5 基于 TTC 法对 MOSH 的安全评估

2.5.1 MOSH 迁移到 Tenax 主要烃类的 Cramer 分类

根据上文的讨论，将迁移到 Tenax 中主要烃类 (C₁₆~C₁₈ 和 C₂₃~C₂₆) 根据 1.4.4 进行 Cramer 分类。正构烷烃均属于毒性最低的 Class I，对应的 TTC 阈值

为 1.8 mg/person day。

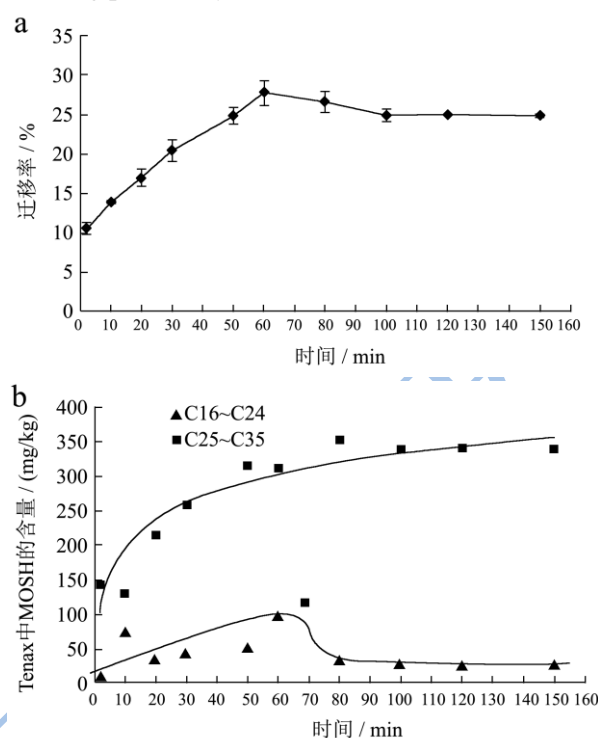


图3 100 °C，P3 中 MOSH 到 Tenax 的迁移行为
Fig.3 Migration behavior of MOSH from P3 into Tenax at 100 °C
注：(a) 100 °C，P3 中 MOSH 的迁移行为；(b) 100 °C，P3 中 C₁₆~C₂₄ 和 C₂₅~C₃₅ 的迁移行为。

2.5.2 MOSH 迁移到 Tenax 的安全评估

四种食品包装纸中的 MOSH 迁移到 Tenax 的最大迁移量 (40 °C，10 d) 和 EDI，如表 3 所示。

表 3 MOSH 的最大迁移量和 EDI

Table 3 Maximum amount of migration and EDI for MOSH

包装纸类型	P1	P2	P3	P4
最大迁移量/(mg/kg)	13.33	47.53	365.04	329.23
EDI/(mg/person day)	39.99	142.59	1095.12	987.69

虽然，Class I 的化合物没有明显毒性，但由表 3 可知，在 40 °C，10 d 的模拟条件下，从四种食品包装纸中迁移到 Tenax 的 MOSH，其相应的 EDI 都明显超出 TTC 阈值 (1.8 mg/person day)。因此，MOSH 对食品的污染问题应引起关注。

EDI 是根据每人每天摄入 3 kg 食品包装纸包装的食物计算^[23]。在通常情况下，每人每天摄入食品包装纸包装食物的质量小于 3 kg。做如下假设：3 kg 食物中包括 1.5 kg 的固体食物和 1.5 kg 的液体食物，食品包装纸通常用于包装固体食物，在中国约有 40% 的食物用食品包装纸包装^[26]，则每人每天摄入包装纸包装食物的质量约为 1.5×40%=0.6 kg。那么，从四种食品包装纸中迁移到 Tenax 的 MOSH，相应的 EDI 分别为 8.00、28.52、219.02、197.54 mg/person day，仍超出

TTC 阈值 (1.8 mg/person day), 因此, MOSH 迁移到食品中的问题需要引起关注。

2.5.3 不同安全系数的 MOSH 迁移量

MOSH 中发生迁移的烃类经 Cramer 分类, 均属于 Class I, 对应的 TTC 阈值为 1.8 mg/person day。

假设 MOSH 的 EDI 为 1.8 mg/person day, 每人每天摄入食品包装纸所包装食物的质量为 3 kg, 根据 EDI 的计算公式 1.4.3 进行反推, 对应的 MOSH 迁移量为 0.6 mg/kg (安全系数为 100), 这恰好与 JECFA 规定的 MOSH 特定迁移量相同。假设 MOSH 的 EDI 为 1.8 mg/person day, 每人每天摄入食品包装纸所包装食物的质量为 0.6 kg, 根据 1.4.3 进行反推, 对应的 MOSH 迁移量为 3.0 mg/kg (安全系数小于 100)。因此, 认为范围在 3.0~0.6 mg/kg 的 MOSH 迁移量相对安全 (安全系数由小到大), 即我们应控制食品包装纸中 MOSH 的最大迁移量在 3.0~0.6 mg/kg。

3 结论

以 Tenax 为食品模拟物, 研究了四种不同类型食品包装纸中 MOSH 的迁移行为。结果表明, 温度一定时, 厚度和克重是影响食品包装纸中 MOSH 迁移的重要因素, 厚度和克重越小, MOSH 的迁移速率越大; 在一定条件下, 温度越高, MOSH 达到迁移平衡的时间越短 (100 °C, 100 min; 25 °C, 8 d), 迁移率越大 (100 °C, 24.81%; 25 °C, 7.82%); 所测定的包装纸中 MOSH 达到迁移平衡时的迁移量, 都明显超出了 JECFA 规定的 SML (0.6 mg/kg); 易发生迁移的 MOSH 主要集中在 C₁₆~C₁₈ 和 C₂₃~C₂₆, 均属于容易在人体内蓄积的中低粘度矿物油。应用 TTC, 结合 Cramer 分类, 对 MOSH 进行安全评估, 结果表明, 主要发生迁移的烃类均属于 Class I, 从四种食品包装纸中迁移到 Tenax 的 MOSH, 其 EDI 明显高于 TTC 阈值 (1.8 mg/person day), 需要引起进一步的关注。

参考文献

- [1] Nerín C, Asensio E. Behaviour of organic pollutants in paper and board samples intended to be in contact with food [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 508: 185-191
- [2] Triantafyllou V I, Akrida-Demertzi K, Demertzis P G. A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices [J]. *Food Chemistry*, 2007, 101: 1759-1768
- [3] 许洁玲, 王勃, 许思昭, 等. 食品纸质包装材料中的有害物质的产生与分析 [J]. *现代食品科技*, 2009, 25(9): 1083-1087
XU Jie-ling, WANG Bo, XU Si-zhao, et al. Analysis of the harmful substances in paper-made food packaging materials [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2009, 25(9): 1083-1087
- [4] Droz C, Grob K. Determination of food contamination by mineral oil material from printed cardboard using on-line coupled LC-GC-FID [J]. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A*, 1997, 205: 239-241
- [5] Biedermann M, Grob K. Is recycled newspaper suitable for food contact materials? Technical grade mineral oils from printing inks [J]. *European Food Research and Technology*, 2010, 230(5): 785-796
- [6] Vollmer A, Biedermann M, Grundböck F, et al. Migration of mineral oil from printed paperboard into dry foods: Survey of the german market [J]. *European Food Research and Technology*, 2011, 232(1): 175-182
- [7] World Health Organization. Evaluation of certain food additives [R]. Geneva: WHO, 2002
- [8] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Summary of evaluations performed by the joint FAO/WHO expert committee on food additives [EB/OL]. http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec_1655.htm
- [9] Lorenzini R, Fiselier K, Biedermann M, et al. Saturated and aromatic mineral oil hydrocarbons from paperboard food packaging: Estimation of long-term migration from contents in the paperboard and data on boxes from the market [J]. *Food Additives and Contaminants*, 2010, 27(12): 1765-1774
- [10] Dima G, Verzera A, Grob K. Migration of mineral oil from party plates of recycled paperboard into foods: 1. Is recycled paperboard fit for the purpose? 2. Adequate testing procedure [J]. *Food Additives and Contaminants*, 2011, 28(11): 1619-1628
- [11] Fiselier K, Grob K. Barriers against the migration of mineral oil from paperboard food packaging: Experimental determination of breakthrough periods [J]. *Packaging Technology and Science*, 2012, 25(5): 285-301
- [12] Lorenzini R, Biedermann M, Grob K, et al. Migration kinetics of mineral oil hydrocarbons from recycled paperboard to dry food: Monitoring of two real cases [J]. *Food Additives and Contaminants*, 2013, 30(4): 760-770
- [13] Barlow S M, Kozianowski G, Würtzen G, et al. Threshold of toxicological concern for chemical substances present in the diet [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2001, 39: 893-905.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 6672/2001, 塑料薄膜与薄片厚度的测定机械测量法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2001

- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 6672/2001, Plastics film and sheeting-Determination of thickness by mechanical scanning [S]. Beijing: Standards press of China, 2001
- [15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 451.2/2002,纸和纸板定量的测定[S].北京:中国标准出版社,2002
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 451.2/2002, Paper and board-Determination of grammage [S]. Beijing: Standards press of China, 2002.
- [16] 李克亚,钟怀宁,胡长鹰,等.SPE-GC-FID法检测食品包装纸中的矿物油[J/OL].食品工业科技,2015.http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20150311.1702.029.html.
LI Ke-ya, ZHONG Huai-ning, HU Chang-ying, et al. Determination of mineral oil in food packaging paper by solid phase extraction-gas chromatographyflame ionization detector [J/OL]. Science and Technology of Food Industry, 2015.http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20150311.1702.029.html.
- [17] DIN EN. 2004. 14338 Paper and board intended to come into contact with foodstuffs-Conditions for determination of migration from paper and board using modified polyphenylene oxide (MPPO) as a simulant, 1-6
- [18] Lin Q B, Wang T J, Song H, et al. Kinetic migration of isothiazolinone biocides from paper packaging to tenax and porapak [J]. Food Additives and Contaminants, 2011, 28(9): 1294-1301
- [19] European Prestandard. Materials and articles in contact with foodstuffs-Plastics. Test method for overall migration at high temperature (2002) CEN, BS EN 1186-13, Part 13. pp 1-12
- [20] Moret S, Barp L, Purcaro G, et al. Rapid and sensitive solid phase extraction-large volume injection-gas chromatography for the analysis of mineral oil saturated and aromatic hydrocarbons in cardboard and dried foods [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1243: 1-5
- [21] Moret S, Barp L, Grob K, et al. Optimised off-line SPE-GC-FID method for the determination of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) in vegetable oils [J]. Food Chemistry, 2011, 129(4): 1898-1903
- [22] Fiorini D, Paciaroni A, Gigli F, et al. A versatile splitless injection GC-FID method for the determination of mineral oil paraffins in vegetable oils and dried fruit [J]. Food Control, 2010, 21(8): 1155-1160
- [23] Nerin C, Alfaro P, Aznar M, et al. The challenge of identifying non-intentionally added substances from food packaging materials: A review [J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 775: 14-24
- [24] Administration F D. Recommendations for chemistry data for indirect food additive petitions [J]. Chemistry Review Branch, Office of Premarket Approval, Center for Food Safety and Applied Nutrition: Washington, DC, 1995
- [25] Nerin C, Contin E, Asensio E. Kinetic migration studies using porapak as solid-food simulant to assess the safety of paper and board as food-packaging materials[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387(6): 2283-2288
- [26] 贾彦博,俞宪和,李玮,等.食品包装用纸卫生状况调查分析[J].中国食品卫生杂志,2014, 26(5):492-495
JIA Yan-bo, YU Xian-he, LI Wei, et al. Analysis for the quality situation of the paper food packaging materials [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2014, 26(5): 492-495