

文章编号: 1672 - 058X(2009)01 - 0040 - 09

食品包装材料的迁移及安全壁垒研究*

戴宏民, 戴佩华, 周 均

(重庆工商大学, 重庆 400067)

摘 要:食品包装安全是食品安全的重要组成部分,分析研究了欧美食品包装材料安全性法规的整体框架,尤其是关于食品接触包装材料迁移的安全法规,并重点对欧美制定迁移安全法规的依据—食品聚合物包装材料成分迁移的数学模型和实验测试方法进行了探讨。

关键词:食品包装材料;安全法规;迁移;扩散;数学模型;实验测试

中图分类号: T P 482

文献标识码: A

近年来,全球各地食品污染事件频频发生,人们已从过去对食品的视觉、触觉、味觉的保护要求转向消除不可视或潜在的污染与危害的深层要求。影响食品安全的因素主要有 4 个方面:一是食品及其原材料本身是否安全;二是食品中添加剂的使用安全;三是食品包装材料的安全。与食品接触的包装材料中含有的有毒有害物质,在一定条件下可能向食品中迁移,从而影响食品的安全;四是食品包装上食品标签的安全性。食品包装材料的安全性是食品安全不可分割的重要组成部分。欧美等工业发达国家从 20 世纪 50 年代起,就针对食品包装材料制定了安全性法规,用以指导包装容器或材料的生产厂商和食品包装商安全地进行食品包装。这些安全性法规对出口到欧美的食品也构成了贸易壁垒。

1 欧美食品包装材料安全法规的整体框架

欧美食品包装材料安全性法规的整体框架由生产管理规范 GMP、化学成分组成和迁移测试、实行食品标签制度、实行可追溯的全过程安全管理等 4 部分组成。

1.1 食品包装材料与器具必须依据管理规范 GMP 进行生产

许多食品包装容器及与食品接触的包装材料(包括添加剂、粘合剂、印刷油墨等辅料)中都存在对人体有毒有害的物质,这些有毒有害物质在食品生产加工过程中的高温、高压环境下或接触油脂等有机物质的情况下,会析出和迁移到食品中。为了避免包装材料中所含物质向食品过度迁移,尤其是防止有害物质向食品中释放,欧美均规定所有食品接触材料与器具必须依据 GMP 进行生产,生产加工企业必须严格控制包装材料、辅料的有毒有害成分,具备必须的检测分析能力、生产条件和质量安全保证能力,要采用水基型的粘合剂、水(醇)溶性印刷油墨和环保型涂料,确保包装容器、材料在正常或可预见的使用条件下,其构成成分转移到食品中的量不得危害人类健康,不得使食品成分发生无法接受的变化或出现感官特性发生劣变等情况。

我国目前也已实施食品包装市场准入制度。它是为了保证食品质量安全,由政府食品生产加工主管部门对与食品直接接触的包装、容器、工具等制品的生产加工企业,进行必备生产条件、质量安全保证能力审查及对产品进行强制检验,确认其产品具有一定的安全性,企业具备持续稳定生产合格产品的能力,准许其生产销售产品的行政许可制度。该市场准入制度由生产许可制度、强制检验制度、市场准入标志制度和监督检查制度等 4 项制度构成,已首先从塑料包装开始施行。

收稿日期: 2008 - 12 - 05;修回日期: 2009 - 01 - 10。

*基金项目:中国包装总公司科技资金 [2008]114 号资助。

作者简介:戴宏民(1939 -),男,浙江奉化人,教授,从事绿色包装研究。

1.2 对包装材料与容器进行化学成分组成和迁移测试

食品包装材料除必须完成阻隔性能、机械性能、热封性能、溶剂残留量、密封性要求、材料的爽滑性等项目检测外,为保证消费者的安全,还必须按照有关法规,对包装容器、材料进行化学成分组成和迁移的检测。

(1)化学成分组成测试。美国食品及药品管理局(FDA)和欧盟(EC)均对食品包装使用的材料、辅料有明确的确认。欧盟 94/62/EC对包装材料所含有毒有害的重金属及有机化合物铅、镉、汞、六价铬、多溴联苯、有机氯化物、有机溴化物均有严格的限制,对可能致癌的聚烯烃物质的氯乙烯、丙烯单体也有严格限制, FDA 严禁 PVC用于食品包装材料^[1];日本食品包装适用的印刷油墨标准规定,禁止将 180种造成公害物质、危害系数较高的化学物质和挥发性有机化合物作为生产油墨的原料,对印刷油墨在食品包装的苯残留溶剂总量进行了严格限制。

(2)有毒有害物质迁移量测试。迁移指包装材料中化学物质向与食品接触的内表面扩散并被溶剂化或溶解。迁移是一个扩散(动力学因素)和平衡(热力学因素)的过程。迁移物在聚合薄膜中扩散迁移可分为 3个相互联系的阶段:渗透质在聚合物内扩散、渗透质在聚合物与食品界面处溶解、渗透质溶入食品^[2]。迁移测试是用于评测包装材料向食品中流入的有毒有害物质(包含高分子材料聚合时未发生反应的游离单体,添加剂如增塑剂、稳定剂、着色剂,以及印刷油墨的有机溶剂如苯溶剂等)的含量水平。迁移量除取决于迁移物质本身的性质和用量外,还与接触物质(如肉类、油脂、酒精中就容易迁移)和环境条件(如温度、时间)有关。迁移测试是新型包装材料的必选测试。

目前,确定包装材料迁移量有数学模型和实验测试两种方法,前者采用基于 Fick第二定律的扩散模型;后者需根据一定的试验基本规则,模拟食品包装材料的迁移过程,对于不同的模拟对象选用相应的食品模拟液,在气相色谱分析仪等现代化仪器上完成实验测试。在现阶段,由于迁移模型和实际的差距还不能很好地被使用,通过实验来评估食品包装材料的安全性显得更有效;但由于迁移测试耗时和成本昂贵,故众多学者和国际组织机构更多地关注用迁移数学模型来预测从塑料包装材料向食品中物质的迁移量。

食品包装材料中有毒有害物质迁移是食品安全中不可忽视的污染与危害,因其隐蔽性和测定的复杂性而成为当前食品包装界研究的热点。欧美和世界上许多国家都为此制定了食品包装材料迁移的安全性法规,制定了迁移测试的基本规则,而我国在这方面的起步还较迟,因此在后面的讨论中此问题将作为重点。

1.3 实行食品标签制度

食品标签赋予了产品更强的抵御危机能力,食品标签制度在欧洲有着很好的信誉,消费者可以根据食品标签,放心地买到符合卫生和健康标准的食品。在食品标签上,除了产地、成分、口味、制作工艺、生产日期、有效期、荣获奖项、价格等基本内容外,还可提供很多其他信息。

FDA规定的警示标签大体有 3种:一是针对未加工的肉禽产品因储存、解冻、烹饪方法不当可能滋生致病微生物,而要求未经加工的肉禽产品加贴“强制性安全操作说明”标签;二是 FDA要求含铁膳食增补剂除在营养标签中明示铁的来源和含量以外,还应有警示性说明,即含铁产品的意外过量服用是 6岁以下儿童致命性中毒的重要因素;三是 FDA建议将消费者购买后应冷藏保存的食品加附不同的警示性标签,且标签用语要区分食品冷藏是为了保证安全还是为了保证质量,以特别引起消费者对食品安全问题的重视。所有警示标签均应放置于专门的边框内,以黑体“警告”打头,字体大小及用语须符合相应要求。

法国食品共有 4种官方认可的质量标签:红色标签、特殊工艺证书、生态农业产品标签和产地冠名标签,由农业部和经济财政部联合管辖的“竞争、消费和反欺诈司”予以认可,农业部和经济部分别委托有关行业协会负责贴标签食品的管理和监督。如红色标签,表示普通意义上的优质产品,始于 1965年的红色标签是某种产品质量优秀的保证;凡食品要贴上红色标签,首先要提供质量证明,特别是味觉方面的分析,产品的生产工艺要由“国家标签和鉴定委员会”考核通过,交农业部官方公报认可,认可之后还要随时接受认证机构的检查和监督。其他 3种标签也有严格的认证、管理和监督。

1.4 建立监控食品及包装全过程安全管理的高效管理系统 RFD

为防止食品安全事件发生,欧美等工业发达国家要求各地对出口到当地的食品(包括包装)实行跟踪和

追溯。供应链的高效管理系统 RFD 能很好满足这一要求,它借助食品上的条码标签(或给每一件商品提供单独的 RFD 标签,在流通过程中还可以写入有关信息,以识别身份及储运历史记录),能够在复杂的供应网络中跟踪食品(包括包装)的供应流通情况,确保任何供应链的高质量数据交流。在 RFD 系统中可建立起预警系统、可追溯系统、监测系统、应急系统等,从而能对食品(包括包装)从源头到最终销售的安全状况实行全过程有效的监控,实行可追溯制度,以便于材料的生产控制、有缺陷产品的召回、消费者获取信息以及在出现食品安全事故后追查责任及确定责任分摊。

由于成本等原因,我国在目前还不能大规模使用 RFD,但这是今后对食品(包括包装)实行安全监控的必然发展趋势。

2 确定食品包装材料迁移量的方法

食品包装材料的迁移易发生在以下情况:为改善聚合物材料的加工和使用性能,需在聚合过程中加入各种添加剂(增塑剂、稳定剂、着色剂、抗氧化剂、润滑剂等),而添加剂均不同程度的存在一些毒性,如 DEHA 增塑剂、酞酸酯类增塑剂、双酚 A 等;塑料在聚合合成工艺中,会有一些可能致癌的单体残留,如氯乙烯、苯乙烯等;聚合物组成成分在某些条件下会降解产生一些低分子物质;再生食品材料在循环过程中会受到有害低分子物质的污染,在再生生产过程中也会产生一些低分子物质;食品包装塑料中的粘合剂和印刷油墨中有机溶剂的有害物在某些条件下也会产生渗透;上述情况的物质在加工、流通、使用的一定条件下(如较高温度(如 40)、强光、辐射、微波加热、蒸煮)和一定的时间下就会从聚合物材料中向与其直接接触的食品迁移。

欧美利用数学模型或模拟测试方法对聚合物向食品的迁移量进行估计、测量和评价,并据此制定了食品包装材料的安全制度。

2.1 数学模型

(1) 迁移模型。食品包装材料的迁移系指包装材料某些成分向食品迁移。迁移的方式是扩散,扩散和热传导有类似性^[1],阿道夫·菲克依据热传导定律提出了菲克第一定律(或扩散第一定律):

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

式(1)中, J 为扩散通量 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,表示单位时间内通过垂直于扩散方向 x 的单位面积上的扩散物质质量; D 为扩散系数 m^2/s (扩散系数和分配系数是迁移模型的两个重要参数,扩散系数决定了迁移的动力学过程,分配系数表征平衡时化学物在包装材料和食品内的浓度比值,其值由定义确定。当两个系数已知时,即可按菲克第二定律对迁移过程进行模型预测);而 C 是扩散物质的质量浓度 kg/m^3 。菲克第一定律描述了一种稳态扩散,即质量浓度不随时间而变化。

大多数扩散过程是非稳态扩散过程,即材料中某一点的浓度是随时间而变化的。由此,结合菲克第一定律和质量守恒定律推导出了菲克第二定律(或扩散第二定律):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2)$$

式(2)即为描述基于 Fick 扩散定律,聚合物包装材料成分迁移物扩散的二阶偏微分方程。该迁移模型是基于扩散系数为常数,分配系数为 1 的假设条件,同时为简化分析,只考虑包装材料在厚度方向上向食品一维方向的扩散下建立的;同时,塑料食品包装薄膜有单层和多层的区分,该模型是按单层的状态(日常生活中随处可见的情况,如果汁、饮料瓶,火腿肠等)构建的。用该数学模型可以描述多种食品包装材料内物质的迁移,区别只是假设、初始条件和边界条件不同,从而使求得的解也不同。

在迁移模型中,聚合物材料的尺寸一般都视为有限体积,而食品模拟液的体积则可以根据情形分为两种:无限食品,即包装材料的体积远小于食品模拟液的体积(属多数情况),假设食品体积无限大以至于迁移

物浓度被认为常数 0,有限食品,即包装材料的体积与食品模拟液的体积相差不大。

将“有限食品”的初始条件(在初始时刻,迁移物在包装材料中分布均匀,而食品中不含任何迁移物,故食品中的初始浓度为零 $C_{F,0} = 0$,但经过某一段时间后,浓度将趋于平衡值 $C_{F,e}$)和边界条件代入式(2),利用分离变量(傅里叶级数)法可求得 t 时刻食品中迁移量 $M_{F,t}$ 的解为:

$$\frac{M_{F,t}}{M_{F,e}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(1 + \dots)}{1 + \dots + \frac{2}{q_n^2}} \exp\left(-\frac{D q_n^2 t}{L_p^2}\right) \tag{3}$$

式(3)中, $M_{F,e}$ 为平衡时食品中迁移量,即为整个过程中迁移物进入食品中的总量, L_p 为塑料包装薄膜厚度, q_n 为平衡时食品中的迁移物与材料中的迁移物的质量比($q_n = V_F/V_p K_{p,F}$), $\tan q_n = \dots$ 的非零正根^[3]。

在短时间迁移下,方程(3)可简化为: $\frac{M_{F,t}}{M_{F,e}} = (1 + \dots) [1 - \exp(-\dots) \operatorname{erfc}(\dots)]$, 其中, $\dots = D t / L_p^2$ (4)

将“无限食品”的初始条件和边界条件代入方程(2),利用分离变量(傅里叶级数)法可求得 t 时刻食品中迁移量 $M_{F,t}$ 的解为:

$$\frac{M_{F,t}}{M_{F,e}} = 2 \left\{ \frac{D t}{L_p^2} \right\}^{0.5} \left\{ \frac{1}{0.5} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \left[\frac{n L_p}{(D t)^{0.5}} \right] \right\} \tag{5}$$

在短时间迁移时,方程可简化为:

$$\frac{M_{F,t}}{M_{F,e}} = \frac{2}{L_p} \left(\frac{D t}{L_p} \right)^{1/2} \tag{6}$$

由于方程(6)中的平衡迁移量 $M_{F,e}$ 需要通过长时间的迁移实验获得,为了简化评估步骤,有时可将包装材料中起始迁移量 $M_{p,0}$ 取代 $M_{F,e}$,为:

$$\frac{M_{F,t}}{M_{p,0}} = \frac{2}{L_p} \left(\frac{D t}{L_p} \right)^{1/2} \tag{7}$$

方程(7)即“有限包装无限食品”的简化迁移模型。在这种情况下,由于迁移过程中食品中迁移物浓度一直是常数 0,故不考虑分配行为, $M_{p,0} = M_{F,e}$,是一种完全迁移过程。据此式,即可估算包装材料向食品的迁移量,且用方程(7)和(6),可估算出相同的扩散系数。如是“有限包装有限食品”的情况,在迁移过程中食品中迁移物浓度由 0增至平衡值, $M_{p,0} > M_{F,e}$,就需考虑分配行为,由于方程(7)中没有与分配行为相关的系数,当分配对迁移起重要影响时,方程(7)和(6)求得的扩散系数就会相差较大。在实际使用中,研究人员常用分配迁移的数据(可以使用实验数据)代入上述两个模型估算扩散系数,研究分配行为对迁移的影响^[3]。

以上讨论的都是基于 Fick 扩散行为的模型。但是,从大量试验数据中分析发现,分子单体从聚合物包装材料扩散到食品中时,经常会产生与 Fick 扩散行为不一致的非 Fick 扩散现象:如包装材料与模拟食品的溶剂间的相互扩散、迁移物微溶或不溶于模拟食品的溶剂、溶剂处于高粘稠状态等,都会导致非 Fick 扩散现象的存在,从而使得评估模型变得更为复杂,必须考虑导致非 Fick 扩散现象的因素的影响。

(2) 扩散系数模型。扩散系数根据安全要求,常用“恶劣环境”(通用)方法模型估算,用该模型预测值总是高于试验值^[3]。

$$D_p = 10^4 \exp \left\{ A_p - 0.135 \frac{M_{r,i}^{2/3}}{T} + 0.003 M_{r,i} - \frac{10.454}{T} \right\} \tag{8}$$

其中, $M_{r,i}$ 为迁移物 i 的相对分子量, A_p 为聚合物基体特征参数, T 为绝对温度。对于不同的聚合物基体, A_p 的取值不同,由式 $A_p = A_p - \dots$ 计算得到, A_p 和 \dots 值目前主要来自大量迁移实验的数据收集(部分实验数据见表 1^[3])。该模型是从由 n 个碳原子组成的正链烷烃的扩散系数参考公式推广而来的热力学方程。

美国 FDA 和欧盟 EC 都将“恶劣环境”(通用)扩散系数模型作为食品接触材料工业使用指南中的推荐模型^[4]。

(3) 分配系数的定义及模型。迁移模型中分配系数 $K_{p,i}$ 主要依赖于物质的极性和两种介质的极性,极

性影响着迁移物与聚合物基体的相容性和在食品模拟液中的溶解度。迁移物在聚合物和食品中的分配系数,与迁移物在聚合物和食品中的溶解度有关,但由于不能准确测定复杂分子结构的迁移物的溶解度,无法建立分配系数与溶解度之间的关系,故目前只能用定义式来预测分配系数。分配系数值 $K_{p, F}$ 定义为平衡时迁移物在聚合物中的浓度 $C_{p, e}$ 与在食品或食品模拟液中的浓度 $C_{F, e}$ 之比。定义表达式为:

$$K_{p, F} = \frac{C_{p, e}}{C_{F, e}} \quad (9)$$

表 1 指定聚合物的 A_p 上限值

| 聚合物 | A_p | 温度 (°C) |
|------|-------|-------------|
| LDPE | 11.5 | 0 < 90 |
| HDPE | 14.5 | 1 577 < 100 |
| PP | 13.1 | 1 577 < 120 |
| PS | 0.0 | 0 < 70 |
| PET | 6.0 | 1 577 < 175 |
| PA | 2.0 | 0 < 100 |

在聚合物 - 食品迁移体系中,初始时间时食品内迁移物的浓度为 0,再结合质量守恒定律,可以得到:

$$C_{p, e} = C_{p, 0} - \frac{C_{F, e} \cdot m_F}{m_p} \quad (10)$$

其中, $C_{p, e}$ 为平衡时聚合物中迁移物浓度, $C_{p, 0}$ 为 $t = 0$ 时聚合物中迁移物浓度, m_F 为迁移单元中食品的重量, m_p 为迁移单元中聚合物的重量。根据公式 (9) (10), 分配系数的测定主要在于测定 $C_{p, 0}$ 和 $C_{F, e}$ 的值。分配系数越小, 分子越易迁移入该类食品模拟液中。

分配系数的定义式虽然十分简单,但要想得到分配系数值,需要经过大量的直接实验测量值确定 $C_{F, e}$ 后才能获得。也可以通过利用文献中实验测定的数据结果来估计数值。

分配系数的数学模型有两种理论基础:正规溶液理论和基团贡献法。正规溶液理论不够精确,基团贡献法又需要大量的计算,同时本身也包含一些固有的误差。故这两种理论在分配系数的计算应用上还缺乏推广性。

分配系数的大小对扩散系数值产生影响。当实验没有考虑分配影响时,实验所得扩散系数基本上比“恶劣环境”(通用)扩散系数模型所预测的扩散系数低;而在考虑分配影响后,实验所得扩散系数都比“恶劣环境”(通用)扩散系数模型所预测的扩散系数高,说明食品模拟液对扩散系数的影响很大;故“恶劣环境”(通用)扩散系数模型需要引入食品类型参数,才能更好地预测扩散系数。但一般而言,用“恶劣环境”(通用)扩散系数模型预测扩散系数还是比较理想的,因为预测的扩散系数与实验所得值较为接近^[5]。

2.2 模拟测试(迁移实验)

迁移模型对实际迁移情况进行了若干简化和假设,不能得到最接近实际情况的结果;而借助现代分析仪器,根据一定的试验基本规则,能使迁移问题的研究更接近实际情况,评估食品包装材料的安全性显得更有效。国外已对迁移实验进行了三四十年的研究,为迁移模型的建立提供了大量有效的实验数据。实验测试的主要步骤包括:试验准备(包括模拟液的选择)、试样浸泡、萃取、提纯、分析鉴定。

(1) 实验测试的目的。通过理想地模拟食品包装材料中的迁移过程,即将含迁移物的包装材料浸泡在标准模拟液中,利用现代分析仪器鉴别食品包装材料中哪些物质可能是迁移物或污染物,测出浸泡过程中每一时间段模拟液中残留单体及添加剂的迁移量;分析食品包装材料中影响迁移物进入食品的影响因素,评估由于使用包装使食品摄入污染物的最大可能量;根据测试得到的迁移量值,分析迁移模型值和实验值之间的关联和差异,从而分析迁移模型中重要参数的关系式;根据实验测试结果,分析迁移物极性、

挥发性、溶解度等特性对其在聚合物/食品溶液间迁移分配的影响。

(2) 实验测试的模拟规定。由于食品组成特性的复杂,很难直接测量分析食品中的迁移物质,需对于不同的模拟对象选用相应的食品模拟液;食品包装材料在常温下,要测定出在使用过程中物质的迁移情形,需要经历较漫长的迁移时间,从而不利于实验室的数据分析。长期的实验研究证实:在一定条件下,短时间的较高温度与长时间的低温处理,具有同样的效应。许多研究者已采用不同的迁移实验方法,使迁移物能在较短时间里达到现代分析仪器的检测限值。Figge等在研究聚苯乙烯薄膜中添加剂向脂肪模拟液中迁移时,采用较高实验温度(40℃)下迁移 10 d后,就可以达到检测最低迁移值;为了能达到仪器的检测限值,在实验中可将包装材料浸泡在含其迁移物的溶液中(如将 PET薄片置于含其迁移物质苯酚和氯苯的二氯甲烷溶液中浸泡),从而增大其迁移物检测浓度,有利于研究迁移动力学问题。

(3) 迁移物选择。迁移物的选择对迁移实验的成功与否有很大影响。聚合物包装材料中可能存在的迁移物主要有:添加剂(如增塑剂、热稳定剂、抗氧化剂等)、单体和低聚体(如苯乙烯、氯乙烯)以及污染物(如降解物质、环境污染物等)等 3类物质。为了达到分析目的,需要考虑选择不同类型的迁移物。同时,迁移物的量要达到分析仪器的检测限值,因而选用迁移物的分子量不宜较小(低于 40 g/mol的分子易挥发)或较高(高于 600 g/mol的分子不易扩散)。

(4) 食品模拟液的选择。食品主要被分为水性食品、酸性食品、酒精类食品和脂肪类食品 4种,食品模拟液也相应分为 4种类型:蒸馏水、稀酸溶液、乙醇/水混合液、脂肪食品模拟液。根据迁移实验研究目的的不同,可以选用不同的食品模拟液来替代具体食品。当食品为液体时,迁移过程可认为是从固体介质到液体介质的扩散方式。在液体和气体中,可以用理论成功地预测其扩散情况,因为扩散主要依赖温度、压力、体积和黏度等可控因素。

FDA在联邦法规中对原料食品和加工食品进行了分类。在具体的迁移实验中,对于不同的模拟对象选用其相应的食品模拟液。其中,水性和酸性食品选用 10%乙醇作为食品模拟液,低度和高度酒精类食品选用 10%或 50%的乙醇,脂肪类食品使用食品油(如玉米油、橄榄油等)。对于其他具体的食品类型、聚合物类型、使用温度、使用场合、具体迁移物质的极限数量,FDA也有相应具体细致的规定。

在欧共体相关标准中,选择蒸馏水、3%醋酸、15%乙醇及精馏橄榄油作为食品模拟液。我国标准则选用水、4%乙酸、65%乙醇、正己烷作为食品模拟液。选用不同的食品模拟液,试验的结果会有较大差别。一般:蒸馏水用于模拟提取 pH 5以上的食品;酸性食品(pH < 5),如醋、脂制食品或水果汁通常用稀醋酸溶液,浓度推荐为 2%~5%;脂肪类食品模拟液可选用正庚烷、异辛烷、二乙基乙醚、乙醇或液状石蜡及油脂(椰子油、橄榄油、向日葵籽油、猪油和合成的三甘油酯)^[4]。

由于迁移分析中一般选用有机物质作为迁移分析物,在实验中选择脂类食品模拟液可以检测出较大的迁移量,故有些文献推荐用脂肪类食品模拟液来达到“恶劣环境”迁移分析的目的。

(5) 时间和温度的选择。浸泡时间和温度,是影响污染物迁移的重要因素。试验时为了有效省时,可根据具体情况加速处理。经研究证实了在一定条件下,短时间的较高温度与长时间的低温处理,有同样的效应。如在室温下使用的食品接触物质,其迁移试验可以在 40℃下进行 10 d等效于 20℃下 6~12个月。在我国制订的国家标准 GB/T17409-1998中规定:各种制品样品在 4%乙酸[(60±2)℃,保温 0.5 h]、水[(60±2)℃,保温 0.5 h]、65%乙醇[常温(20±5)℃,浸泡 1 h]和正己烷[(20±5)℃,浸泡 1 h]条件下浸泡,浸泡液混合后加热浓缩,定容后待测。

在国外的标准中,如欧盟,延长接触($t > 24$ h),采用 5℃贮存 10 d,或 40℃贮存 10 d;较长接触(2 h t 24 h)采用 5℃贮存 24 h或 40℃贮存 24 h;2 h以下的短暂接触,采用 70℃贮存 2 h,100℃贮存 1 h或 121℃贮存 30 min。而美国规定不同的食品和不同的溶剂需采用不同的试验条件:如经高温消毒的非酸性液体产品,可含盐、糖、脂肪食品,蒸馏水作为溶剂时,采用 120℃,保温 2 h;正己烷为溶剂时,用 66℃,保温 2 h;室温填充和贮存的食物,用蒸馏水作溶剂,则用 49℃,保温 24 h;正己烷为 21℃,保温 30 min;8%乙醇为 49℃,保温 24 h^[4]。

FDA 推荐在进行 10 d 的试验过程中,应该对溶剂至少分析 4 次,分析的时间分别为 2 h、24 h、96 h、240 h。

(6) 检测分析仪器选用。现代分析仪器的广泛使用,使得人们可以利用分析仪器测定出 ppb 数量级的迁移物质。用于测试潜在迁移物的分析仪器主要有: GC-MS,气相色谱-质谱联用法; GC-FTIR,气相色谱仪-傅立叶变换红外光谱仪联用法; HT-GC/FID,气相色谱-氢火焰离子化检测器联用法,是一种十分有效的方法; HPLC,高效液相色谱法; ¹H-NMR,氢谱。

3 欧美食品接触包装材料及器具关于迁移的安全法规

3.1 欧盟食品接触包装材料及器具关于迁移的安全法规

20 世纪 70 年代,欧共体(ECC)开始起草食品接触材料及器具的法规,以协调欧盟成员国在迁移领域的法规和标准。

(1) 总体要求。欧盟规定所有食品接触材料与器具必须依据 GMP 进行生产;对所有食品接触材料与器具实行标签制度;给出允许存在物质的清单和纯度标准以及进入食品的特定迁移量;并给出食品接触材料和器具成分迁移试验的基本规则。

(2) 总迁移极限和特定迁移极限。欧盟指令 90/128/EEC 对总迁移极限 OML 和特定迁移极限 SML 作出了规定:

总迁移量指在一定条件下,污染物从与食品接触的包装材料或容器向食品或食品模拟物中迁移的质量总和。总迁移极限 OML 要求这个总和不超过 60 mg/kg (对容器可换算为 10 mg/dm²)。

特定迁移极限 SML,适用于某些单独授权的物质,指某种迁移物质在食品或食品模拟物中允许的最大浓度。通常根据容许的日摄入量 TD_i 设定。如体重 60 kg 的人在一生当中每天进食 1 kg 经塑料包装的食品,所用塑料包装材料内所含相关化学成分处于最大允许量水平, $SML = 60TD_i^{21}$ 。

(3) 材料的“惰性”和食品的“纯度”原则。该原则要求包装材料及制品(塑料、纸、陶瓷、橡胶等)中的化学成分向食品的迁移量一定不能危及人体健康,使食品组成发生不可接受的改变,或者使食物感官特征恶化。

(4) 标签上“许可标记”原则。欧盟规定与食物接触的材料和制品必须附有“用于食品”的词语。材料包括塑料、纸、陶瓷、橡胶等。

(5) 关于再生纤维素膜(从纤维素制得玻璃纸塑料)的条令。再生纤维素膜中由 72 种化合物和 42 组物质组成的 114 种物质,其在成品中最大量的比迁移极限为 30 μg/g。

(6) 关于陶瓷的条令。对陶瓷表面的高毒性金属 铅和镉的释放作了限制,规定了在不同用途下的铅和镉的特定迁移极限:对不可充装的制品,或内部深度不超过 25 mm 的可充装制品,铅的比迁移极限为 0.8 mg/dm²,镉为 0.07 mg/dm²;对其他所有可充装制品,铅的比迁移极限为 4.0 mg/L,镉为 0.3 mg/L。

(7) 关于塑料材料的条令。塑料是包装安全法规中最重要也最复杂的,欧盟在以下 3 方面对欧洲各国进行了协调。协调的条令适用于全部由一层或多层塑料构成的包装材料及制品,而不适用大表面的涂料。

共同体认可的物质目录。该目录包含在条令 90/128/EEC、92/39/EEC、93/9/EEC、95/3/EEC 和 96/11/EEC 中。包含的物质有完备的单体和大部分添加剂; 使用限制。条令对所有与食品接触的材料总体迁移限制为 60 mg/kg 或 10 mg/dm²;对于不可能设立可接受日摄入量或容忍日摄入量的某种物质,其特定迁移限制为 0.01 mg/kg;而对有毒性怀疑和缺乏数据的物质,则特定迁移限制为 0.05 mg/kg; 关于迁移检验系统的条令。欧共体委员会条令 82/711/EEC 制定了检验特定迁移和/或总体迁移的系统的准确标准结构,它设定了在标准化的条件下进行迁移测试所用的模拟液体(即能够模拟食物提取能力的液体)、接触时间和温度。欧共体委员会条令 93/8/EEC 使迁移测试的条件更有弹性,允许采用更多的时间温度组合,在不可能使用模拟液体时,准许使用其他模拟物进行“脂肪测试”。条令 97/48/EEC 进一步制定了在“脂肪测试”中作为测试液体的挥发性溶剂(例如异辛烷和乙醇)的使用条件。

(8) 与个别物质有关的条令。关于 PVC 中氯乙烯单体的条令。1978 年在条令 78/142/EEC 中规定,材料和制品中允许氯乙烯的最大单体含量为 0.701 mg/kg,且这种材料及制品向食品释放的氯乙烯一定不能以检测极限为 0.01 mg/kg 的分析方法检测出;关于在再生纤维素膜中一缩乙二醇和二甘醇的条令。1986 年 86/388/EC 规定一缩乙二醇和二甘醇在食物中迁移极限为 50 mg/kg,以后在条令 93/10/EEC 中减少为 30 mg/kg;关于在橡皮奶头中的亚硝胺的条令。93/11/EEC 规定:用能够检测 0.01 mg/kg 亚硝胺和 0.1 mg/kg 可硝化物质的已验证方法,不能检测出弹性体或橡皮奶头中有亚硝胺和可亚硝化的物质。

(9) 欧盟“94/62/EC 指令”中有关包装材料化学成分组成的规定^[6]。严格限制包装和包装材料中有害有害重金属和最大元素含量。在所有包装材料、包装和包装组件中,铅、镉、汞和六价铬的浓度总量最大允许极限为 100 mg/kg,其目的是为保护地下水源和土壤;包装材料和所有包装中允许最大元素含量如表 2;对有害的其他物质,制造商也须确保减到最小限度。用安全的材料替代受限制或可疑的材料。用 PET

表 2 包装材料和包装中允许最大元素含量

| 元素 | 在干燥物质中 mg/kg | 元素 | 在干燥物质中 mg/kg |
|----|--------------|----|--------------|
| Zn | 150 | Cr | 50 |
| Cu | 50 | Mo | 1 |
| Ni | 25 | Se | 0.75 |
| Cd | 0.5 | As | 5 |
| Pb | 50 | F | 100 |
| Hg | 0.5 | | |

替代 PVC: 聚氯乙烯 PVC 的氯乙烯单体被列为食品、医药以及与儿童接触的产品包装中限制使用的材料。78/142/EEC 曾规定用于食品包装材料的氯乙烯单体限制在 0.701 mg/kg 以下。但为了规避风险,欧盟的企业大都采取安全的、低风险的材料替代法;用 PP 替代 PS: 苯乙烯的单体也是有害的,且在常温或需加温状态下容易产生异味,故在某些应用上也视为不受欢迎的产品,故也常以 PP 取代 PS;包装用纸以氧化法漂白替代含氯物质漂白:包装用纸相当大的数量是属于一次性的,为避免多氯联苯这种极毒物质对水源的污染,欧盟已普遍采用氧化法制造漂白浆,其产量已超过 60%。用水溶剂型取代有机溶剂型的粘合剂和印刷油墨。有机溶剂型的粘合剂和印刷油墨中含有易挥发和可溶的甲醛、苯、甲苯、二甲苯和甲醇等有害物质,影响操作者的身体健康,故必须慎重使用,以无毒害的水溶剂型取代之。为避免油墨中有害重金属(如锌铬黄)超过限定的量,故切忌过分印刷装潢。禁用偶氮染料。欧盟规定:可释出浓度超过百万分之三十被禁芳族胺的偶氮染料,不得用于与人体长期接触的纺织品或皮革制品的包装(主要是瓦楞纸箱、鞋盒、布袋)上,并用 AZO 检测法进行检测。欧盟各成员国还禁止市场上销售含蓝色素的皮革制品、纺织品及包装。

3.2 美国食品接触包装材料及器具关于迁移的安全法规

20 世纪 50 年代,自美国食品与药物管理局(FDA)第一个颁布了食品接触材料及器具的法令法规,2004 年 10 月美国官方正式公布修订的公示法案《包装中的毒物》,该法案持有与欧共体相同的观点,规定了与欧盟 94/62/EC 和其修正案 2004/12/EC 相同的技术指标。而在美国联邦法规(CFR)中的第 21 章也对食品的包装进行了严格规定。

(1) 食品包装须遵守管理规范。为避免包装材料中所含物质向食品过度迁移,尤其是防止有害物质向食品中释放,从而危害消费者的身体健康,美国 FDA 在联邦法规第 21 卷《食品、药物和化妆品》对包装作出规定:食品必须在符合卫生要求的条件中包装;食品包装材料的生产必须依据良好的管理规范(GMP);与食品接触的包装材料及其组成成分必须符合相关要求。美国 FDA 在《预先食品接触通告-食品接触物质》文件中,规定了食品接触物质(FCSs)及其成分毒理学试验的推荐方法。

(2) 限制累积饮食浓度。FDA 规定,一种食品接触物质(食品包装材料及器具包括在内)其所致累积饮

食浓度(人群对食品污染物的安全摄入量)低于 0.5 ppb 时,认为其对人体是安全的,当其累积饮食浓度大于 10^{-6} ppm 时,在其进入美国市场前必须同食品添加剂一样接受 FDA 法规的约束。

我国根据国际上通用的安全摄入量(TD)规定,对最近发生的婴儿毒奶粉事件中的三聚氰胺,规定安全摄入量为 0.32 mg/kg 体重。

(3) 食品接触材料的测试方法。与食品接触材料须符合美国食品及药品管理局(FDA)的规定,并通过以下两种方法的测试: 化学成分组成。包装使用的材料必须符合法规的规定,包装商还必须遵照法规要求的方法条件处理这些材料; 迁移测试。包装材料需要经过检验,通过复杂的迁移测试并被认定是安全可靠的材料。迁移测试是用于评测从包装材料中流失出来的食品残留物的含量水平。通常,这个方法是新型包装材料的必选测试。由于食品组成特性的复杂,很难直接测量分析食品中的迁移物质,故还对迁移试验制定了基本规则(对于不同的模拟对象选用相应的食品模拟液)。

(4) 食品标签法规。FDA 规定的食品警示标签有肉禽产品、含铁膳食增补剂、冷藏保存的食品等 3 种。美国食品及药品管理局(FDA)还要求食品包装商提交一份“食品接触证明”,凭此判定接触食品的一种材料及其使用方法和相关数据是安全可靠的;向美国进口的食品包装或用于食品包装的材料,都必须符合 FDA 的严格测试,确保该包装材料满足 FDA 的规定。

继美国制定关于迁移法规之后,德国、意大利、法国等欧洲国家先后也颁布了相关的法律法规。这些法规均是旨在避免包装材料中所含物质向食品的过度迁移,最重要的是防止加工包装材料所产生的有毒物质向食品中的释放,危害消费者的身体健康。

参考文献:

- [1] 皮林格,巴纳. 食品用塑料包装材料——阻隔功能、传质、品质保证和立法[J]. 范家起,张玉霞译,北京:化学工业出版社,2004
- [2] 王志伟. 多类型食品包装材料的迁移研究[J]. 包装工程,2008,29(10):1-7
- [3] 孙彬青. 食品包装材料中化学物质的迁移分析[D]. 江南大学硕士学位论文,2006(6):10-45
- [4] 孙彬青,王志伟,刘志刚. 用气相色谱分析 PET 瓶中化合物[J]. 包装工程,2006,35(5):21-24
- [5] 王志伟,孙彬青,刘志刚. 包装材料化学物迁移研究[J]. 包装工程,2004,25(5):1-4
- [6] 戴宏民,戴佩华,李媛媛. 食品包装安全的绿色壁垒及对策研究[J]. 食品工业科技,2008(9):224-227
- [7] 袁振华. 食品包装材料中化学物向食品迁移和安全评价[J]. 浙江预防医学,1999(11):29-31
- [8] GB/T 17409-1998 中华人民共和国国家标准:食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则[S]. 中华人民共和国卫生部,1998

Research into migration and security barrier of food package materials

DAI Hong - m in, DAI Pei - hua, ZHOU Jun

(Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: Food package safety is an important part of food safety. This paper studies overall frame of safety laws and regulations of food package materials in Europe and America, especially the laws and regulations about migration of packaging materials contacting food, discusses mathematical models and experimental test methods of component migration of polymer materials in food package, which is the basis for Europe and America to make laws and regulations of migration of food package materials.

Keywords: food package materials; safety laws and regulations; migration; pervasion; mathematical model; experiment test

责任编辑:李翠薇