

食品接触材料 安全监管与高关注有害物质 检测技术

吴晓红 主编



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

食品接触材料 安全监管与高关注有害物质 检测技术

吴晓红 主编



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

食品接触材料安全监管与高关注有害物质检测技术 /
吴晓红主编. —杭州:浙江大学出版社, 2013. 5
ISBN 978-7-308-11442-4

I. ①食… II. ①吴… III. ①食品包装—包装材料—
质量管理—安全管理 IV. ①TS206. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 092888 号

食品接触材料安全监管与高关注有害物质检测技术

主 编 吴晓红

责任编辑 王 波
封面设计 十木米
出版发行 浙江大学出版社
(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)
(网址: <http://www.zjupress.com>)
排 版 杭州中大图文设计有限公司
印 刷 浙江省良渚印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 22.25
字 数 500 千
版 印 次 2013 年 5 月第 1 版 2013 年 5 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-308-11442-4
定 价 68.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话(0571)88925591

前 言

在食品接触材料的使用过程中,有毒有害物质可能向食品发生迁移,成为食品污染的主要来源之一,这已成为国内外对食品安全的一个新的关注点。食品产业的发展引发食品接触材料需求急速增长,然而随之涌现的是与之相关的食品安全问题:2006年,发现油桶中致癌增塑剂迁移污染食用油;2008年,测得由食品包装袋中迁移进入奶粉的苯残留严重超标;2009年,双酚A迁移事件更是引起了全球消费者对食品接触材料安全性的广泛关注。在我国仅是2007—2009年间,国家质检总局就收到欧盟RASFF通报我国出口食品接触材料迁移物超标案例261例,数百万美元的不合格产品被退运或销毁。

目前国内有一批优秀的与食品接触材料安全性相关的专著和参考书,但多为对与食品接触材料相关的国内外法规或专著的编译或翻译,未对安全性评价的技术细节进行分析,非专业读者参考起来存在一定困难。本书作者为长期从事第一线检验的专业人员,有着丰富的监管、检测和研究经验。本书基于作者在食品接触材料检验领域多年的检测经验和科研成果,系统总结了材料中高关注有害物质的监管法规及检测方法,重点阐述其中高关注有害物质(如双酚A、塑化剂等)的法规限量、毒理危害、风险评估,并对中国、欧、美、日、韩等多国法规形成的历程、检测方法的区别及风险评估的手段进行了深入的分析 and 比较,因此适于监管者、检验员、生产企业、消费者等各个层面的读者参考和借鉴,特别有助于向消费者普及食品安全知识。

本书的第一章由马明撰写,第二、三章由周韵撰写,第四、五章由茅晔辉撰写,第六、九章由清江撰写,第七、八章由程欲晓撰写,第十至十二章由周宇艳撰写,附录由张凯编辑整理。此外,需要感谢李晨对本书的指导,以及刘曙、蔡婧协助进行修改和校正。本书的研究内容部分来自于国家质检总局科研专项基金(2008IK062、2011IK041、2012IK048、2013IK017),以及“双打”质检公益专项(项目编号2012104020),在此一并致谢。

由于编者学识水平和经验有限,书中缺点和错误在所难免,恳请读者给予批评指正。

编 者

2012年12月



目 录

第一部分 食品接触材料安全监管

第 1 章 食品接触材料安全问题的主要来源	3
1.1 背景	3
1.2 食品接触材料的定义	3
1.3 食品接触材料的功能性分类	5
1.4 常见食品接触材料安全问题的来源	8
1.5 食品接触材料中的高关注有害物质	20
第 2 章 各国(地区)食品接触材料法规体系及监管	23
2.1 概述	23
2.2 欧盟食品接触材料法规体系	23
2.3 美国食品接触材料法规体系	39
2.4 中国食品接触材料法规体系	46
2.5 日本食品接触材料法规体系	54
2.6 韩国食品接触材料法规体系	57
2.7 中国台湾地区食品接触材料法规体系	59
2.8 欧美等发达国家与中国食品接触材料管理对比	60
第 3 章 各国(地区)食品接触材料的理化检测项目、检测方法分析与比较	67
3.1 概述	67
3.2 各国家(或地区)食品接触材料的检测项目及限量	67
3.3 各国家(或地区)食品接触材料的检测方法探讨	80
3.4 结论	93

第二部分 食品接触材料中高关注有害物质检测技术

第 4 章 食品接触材料中双酚 A 的分析与检测	97
4.1 概论	97
4.2 食品接触材料中使用的双酚 A	98
4.3 双酚 A 在人体中的存在及影响	100
4.4 各国双酚 A 法规限量及风险评估	101
4.5 双酚 A 检测标准和分析方法	106



4.6	对厂家和消费者的建议	125
第5章	食品接触材料中增塑剂的分析与检测	130
5.1	概述	130
5.2	增塑剂的种类	130
5.3	增塑剂在食品接触材料中的使用	134
5.4	增塑剂在人体中的存在及影响	135
5.5	各国(地区)增塑剂法规限量及风险评估	138
5.6	增塑剂的检测方法	142
5.7	对厂家和消费者的建议	168
第6章	密胺食品接触材料中甲醛及三聚氰胺的分析与检测	172
6.1	密胺食品接触材料简介	172
6.2	密胺粉及密胺制品的生产过程	173
6.3	密胺食品接触材料的使用风险	174
6.4	各国(地区)法规限量及风险评估	175
6.5	密胺食品接触材料检测方法详析	187
6.6	密胺制品使用要点及建议	193
第7章	食品接触材料中挥发性有机物的分析与检测	199
7.1	概述	199
7.2	国内外食品接触材料中挥发物限量法规	202
7.3	国内外食品接触材料中挥发物检测标准	204
7.4	食品接触材料中挥发物分析方法	207
第8章	食品接触材料中芳香胺的分析与检测	225
8.1	概述	225
8.2	食品接触材料中初级芳香胺检测前处理技术	228
8.3	食品接触材料芳香胺检测技术	231
第9章	食品接触材料中重金属的分析与检测	245
9.1	概述	245
9.2	食品接触材料中重金属元素的来源	245
9.3	重金属对人体的危害	247
9.4	各国法规限量及风险评估	249
9.5	食品接触材料中重金属的分析检测方法综述	264
9.6	对食品接触材料中重金属关注的建议	275
第三部分 食品接触材料中高关注有害物质的迁移规律及风险评估		
第10章	食品接触材料中有害物质的迁移规律	281
10.1	概述	281
10.2	食品接触材料中有害物质的化学迁移	281



10.3	食品接触材料中有害物质化学迁移的主要影响因素	282
10.4	化学迁移测定的试验方法	285
10.5	食品接触材料中有害物迁移试验实例	290
第 11 章	食品接触材料中有害物质迁移规律及迁移模型	294
11.1	概述	294
11.2	迁移过程及迁移模型	295
11.3	影响迁移的主要因素	300
第 12 章	食品接触材料安全风险评估	308
12.1	建立风险评估模型的重要性	308
12.2	风险分析及风险评估	308
12.3	食品接触材料中有害物迁移风险评估模型	311
附录	各国食品接触材料标准汇总	313

第一部分

食品接触材料安全监管

第1章 食品接触材料安全问题的主要来源

1.1 背景

从古至今,“民以食为天”这句古话一直是中国老百姓最基本的信条。当前,食品安全问题已成为社会各界普遍关注的焦点。食品安全除了取决于食品自身质量之外,还与其生产、加工、包装、运输及烹调过程中使用的生产工具、包装容器、烹调器具等“食品接触材料”的安全性息息相关。由于它们会与食品直接接触,因而对食品安全有着双重影响:一方面质量合格的食品接触材料,如包装材料或容器可以保护食品不受外界的污染,保持食品的水分、成分、品质等特性不发生改变,延长食品保质期;另一方面食品接触材料中的成分可能迁移入食品,引起食品的感官、性状甚至品质的劣变,最终影响食品消费者的健康。近年来,世界各国特别是美国、欧盟、日本等发达国家所做的分析与研究结果表明,食品接触材料中有害元素、有毒物质已成为食品污染的重要来源之一^[1]。可以说,食品接触材料不安全,不但危害消费者的身体健康,而且会影响我国整个食品接触材料行业甚至是食品工业的健康发展。因此,食品接触材料引起的食品安全问题已成为人们对食品安全的一个新关注点,食品接触材料的质量控制已成为各国政府极其重要而艰巨的任务。

1.2 食品接触材料的定义

食品接触材料,顾名思义,是指其在使用过程中会与食品接触的材料,但各国、各地区对食品接触材料的确切定义有着不同的解释。

1.2.1 欧盟对食品接触材料的定义

欧盟关于食品接触材料(food contact material)的框架性法规(EC)No. 1935/2004 规定了食品接触材料的定义:预期与食品接触的、或已经接触到食品且预期供此所用的、或可合理地预料会与食品接触、或在正常或可预见的使用条件下会将其成分转移至食品中的材料和制品,包括活性和智能食品接触材料及制品^[2]。

欧盟关于食品接触材料的定义全面而明确,将食品接触材料的范围从一般的食品包装材料、器具等扩展到了在正常或可预见的使用条件下会将其成分转移至食品中的材料和制品。另外,还提出了智能及活性食品接触材料的概念,使其概念更加完整。



1.2.2 美国对食品接触材料的定义

根据美国食品及药品管理局(FDA)的定义,食品接触材料(food contact substance)作为一种间接的食品添加剂,是指在食品生产、加工、运输过程中接触的物质,以及盛放食品的容器,而这些物质本身并不用来在食品中产生任何效应^[3]。

FDA认为食品接触材料中的成分出现于食品中,可能是由于在包装、储存或其他加工处理过程中这些物质向食品的迁移,或由于意外萃取而导致的。虽然不是直接添加,却是间接进入的,因此将食品接触材料作为间接食品添加剂管理。

1.2.3 中国对食品接触材料的定义

我国现行国家法律中目前未明确给出食品接触材料的定义,但给出了“用于食品的包装材料和容器”和“用于食品生产经营的工具、设备”这两者的定义。2009年2月十一届全国人大常委会第七次会议通过的《中华人民共和国食品安全法》规定:“用于食品的包装材料和容器”是指包装、盛放食品或者食品添加剂用的纸、竹、木、金属、搪瓷、陶瓷、塑料、橡胶、天然纤维、化学纤维、玻璃等制品和直接接触食品或者食品添加剂的涂料;“用于食品生产经营的工具、设备”是指在食品或者食品添加剂生产、流通、使用过程中直接接触食品或者食品添加剂的机械、管道、传送带、容器、用具、餐具等^[4]。

《中华人民共和国食品安全法》是我国食品安全管理的基本法律,其中未明确给出“食品接触材料”这一称谓及其定义。但是,不少过去制定但当前仍在使用的国家标准中采用“食品包装”,而有些文件及新近标准中又采用“食品接触材料”、“食品接触材料及制品”和“食品接触产品”等,导致称谓不一。

1.2.4 日本对食品接触材料的定义

与我国类似,日本也未给出食品接触材料的定义,《日本食品卫生法》提到了“器具”及“包装容器”的定义。器具指的是餐饮用具、烹调用具以及其他用于食品或者食品添加剂的提取、生产、加工、烹调、贮藏、搬运、陈列、授受或者摄取、并且与食品或者食品添加剂直接接触的机械、器具及其他物品。但是,农业及水产业当中用于食品提取的机械、器具及其他物品不包括在此范围内。包装容器指的是将食品或者食品添加剂装进或者包在其中、授受食品或者食品添加剂时直接就可以提交的器具^[5]。

1.2.5 韩国对食品接触材料的定义

《韩国食品安全法》给出了与《日本食品卫生法》类似的关于“器具”及“包装容器”的定义。器皿是指容器如餐具、烹饪器具等,以及用于收集、生产、加工、制备、贮存、运输、陈列、传送过程中直接与食品和食品添加剂接触的器具,不包括机器、设施和其他在农场和渔场用于收集食品的器具。容器及包装物是指一些固定地用于盛放或包装食品或食品添加剂的物品,这些物品在食品传送时必须同时运输^[6]。



1.2.6 中国台湾地区对食品接触材料的定义

中国台湾地区的“食品卫生管理法”规定了“食品器具”及“食品容器、食品包装”的定义：食品器具，系指生产或运销过程中，直接接触于食品或食品添加物之器械、工具或器皿。食品容器、食品包装，系指与食品或食品添加物直接接触之容器或包裹物^[7]。

虽然不同国家、地区对食品接触材料的定义并不完全相同，但均认为食品接触材料有可能将自身组分迁移到食品中去，如果迁移的量超过一定数值，会给消费者的健康造成危害。因此，包括以上国家、地区在内世界上许多地方都颁布了相关法规体系禁止生产、销售质量不合格的食品接触材料，建立了相应的检测方法来确定食品接触材料是否安全卫生，并设立了相关部门对食品接触材料进行监督管理。

1.3 食品接触材料的功能性分类

食品接触材料按其功能一般可分为五大类。

1.3.1 食品、饮料外包装

这类如膨化食品包装袋、饮料瓶、快餐盒等，见图 1.1。功能：具有阻气、阻水等阻隔功能，对食品起到保质、保鲜、保风味以及延长货架寿命的作用。



图 1.1 食品、饮料外包装

1.3.2 餐具用品

这类如调羹、水杯、刀、叉子等，见图 1.2。功能：用餐时盛放、切割食物及辅助进食。

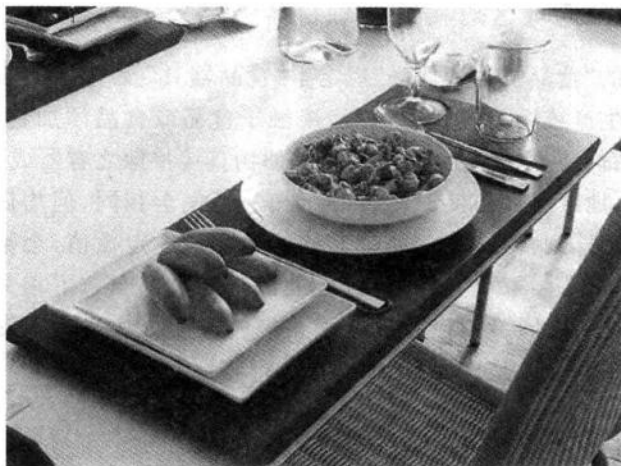


图 1.2 餐桌用品

1.3.3 厨房用具

这类如切菜刀、切菜板、锅、铲等，见图 1.3。功能：厨房烹调时，对食物进行切割、烹调。



图 1.3 厨房用具

1.3.4 食品生产、加工设备

这类如食品生产加工企业使用的食品传输带、饮料输送管道等，见图 1.4。功能：生产厂家在生产食品过程中，盛装、加工、传输食品等。

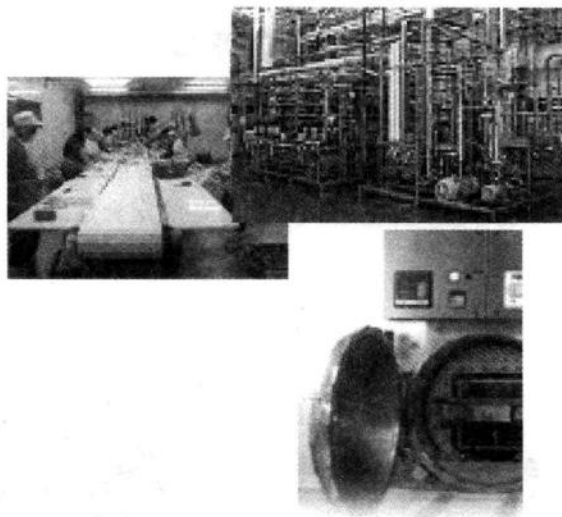


图 1.4 食品加工设备

1.3.5 活性食品接触材料及智能食品接触材料

活性食品接触材料(active food contact materials and articles),如在密封的包装容器中封入的能与氧气起化学作用的脱氧剂、能吸收水分的干燥剂等;智能食品接触材料(intelligent food contact materials and articles),如贮存时间或温度指示剂、二氧化碳指示剂等,如图 1.5 所示。功能:活性食品接触材料能向被包装食品或其周围环境释放或从中吸收物质,可延长食品上架期或改善食品品质;智能材料能监控被包装食品或其周围环境条件^[2]。该类是属于具特殊功能的食品接触材料,本身并不用于包装食品,但在使用时也可能接触食品。



图 1.5 智能食品接触材料



1.4 常见食品接触材料安全问题的来源

食品接触材料是人体摄入食品前的最后一道关卡,质量不合格的食品接触材料盛装或接触食品时,其中的有毒、有害物质会迁移到食品中造成污染,如图 1.6 所示,消费者一旦食用这些食品将危害健康。因此,食品接触材料的安全性是保障食品安全的必要条件之一。

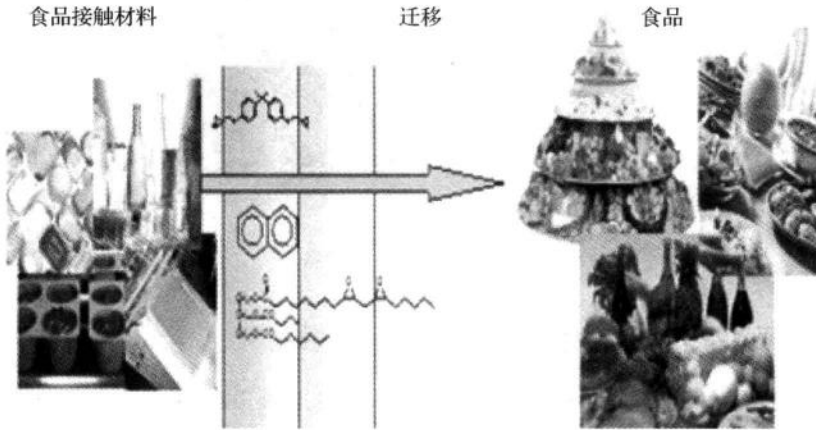


图 1.6 食品接触材料的有害成分迁移到食品

目前,可用于食品接触材料生产的常见原料有:塑料、纸、金属、陶瓷、玻璃、橡胶、竹(木)、容器内壁涂层等。不同原料制成的食品接触材料所含的化学成分及加工工艺不同,接触食品时会迁移出不同的化学物质,造成污染的原因各不相同。

1.4.1 塑料

如图 1.7 所示,塑料是以合成树脂的单体为原料,加入适量的稳定剂、增塑剂、润滑剂、抗氧化剂、着色剂、杀虫剂和防腐剂等助剂后制成的一种高分子材料^[8]。塑料种类丰富、具有不易破损、成本低廉、质轻美观、稳定性好、易于加工、装饰效果好等特点,因此由塑料制成的各类包装膜、袋、桶、箱、瓶、罐及复合包装材料等,被广泛应用于食品接触材料领域,而且其用量有逐年增加之势。当前市场上可用于生产食品接触材料的常见塑料有:聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、三聚氰胺—甲醛树脂(MF)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物(ABS)、丙烯腈—苯乙烯共聚物(AS)、聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚酰胺(PA)、聚乳酸(PLA)等。近年来,随着塑料加工工艺的不断进步,用作食品接触材料的新型材料也不断涌现,如热塑性弹性体(TPE)、聚醚砜(PES)、乙烯乙酸酯共聚物(EVA)等。

从理论讲,纯塑料是无毒的,因为其含有的大分子物质不会被人体的吸收。但是,实际



图 1.7 塑料制品

的塑料食品接触材料中由于其原料或生产工艺问题,存在着一些可析出有机物及重金属,它们在塑料接触食品时,由于发生迁移、溶出而污染食品。塑料食品接触材料中的有毒有害物质来源主要有以下几个方面:

1. 原料中存在未聚合单体

聚乙烯及聚丙烯两种塑料的单体沸点低,易挥发,一般不存在残留问题^[9]。但是,很多塑料树脂中存在未完全聚合的游离单体,单体分子大多有毒性,有的甚至是明确的致癌物。使用过程中,当这些塑料食品接触材料迁移并进入食品的残留单体超过一定量时,就造成污染。如纯聚苯乙烯(PS)无毒,卫生安全性好,但其含有的单体苯乙烯有一定毒性。苯乙烯单体对人体有刺激麻痹作用,吸入浓度高会产生呕吐、头晕、恶心等症状,影响心肺功能,而且有致癌作用^[10]。此外,在合成苯乙烯单体的过程中,也将残留有乙苯、丙苯、异丙苯等苯系物,这些具有致癌作用的苯系物,在合成聚苯乙烯过程中,由苯乙烯单体又带入至聚合物中,造成二次污染;聚氯乙烯(PVC)和聚偏二氯乙烯(PVDC),其单体(氯乙烯单体、偏氯乙烯单体)有明显的致突变性,聚氯乙烯制品在 50℃ 以上就会缓慢析出对人体有害的氯化氢气体^[11]。另外,还有其他残留有害单体的塑料,如三聚氰胺-甲醛树脂中存在致癌物质游离甲醛;丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚塑料(ABS)及丙烯腈-苯乙烯共聚塑料(AS)中存在致癌物质丙烯腈单体等。

2. 加工过程加入添加剂

塑料食品接触材料在加工过程中常加入一些添加剂、助剂来改变其功能和特性。这些添加剂往往是小分子物质,具有较强的流动性。在塑料接触材料与食品的接触过程中,这些物质会通过渗透、吸收、溶解等各种过程进入食品中^[12]。以下是塑料食品接触材料中几种危害较大的添加剂:

(1) 增塑剂

增塑剂是指增加塑料的可塑性,改善在成型加工时树脂的流动性,并使制品具有柔韧性的有机物质。它通常是一些高沸点、难以挥发的黏稠液体或低熔点的固体,一般不



与塑料发生化学反应^[13]。

根据化学组成,塑料增塑剂可分为五大类:邻苯二甲酸酯类、磷酸酯类、脂肪族二元酸酯类、柠檬酸酯类和环氧类。其中后三类的毒性较低,磷酸酯类增塑剂一般毒性都比较大,但有些如磷酸二苯一辛酯(DPOP)经各种毒性试验证明是无毒的^[11]。在这些增塑剂种类中,邻苯二甲酸酯类增塑剂用量最大。国外有关组织曾经指出,邻苯二甲酸酯类增塑剂与塑料、橡胶等高分子物质之间没有形成化学键,彼此保持各自独立的化学性质,具有一定活性,因而在接触到水、油脂时便会溶出。邻苯二甲酸酯类具有生殖毒性,还有致突变和致癌作用,会危害使用者的身体健康^[14]。

(2) 稳定剂

塑料在加工、贮存及使用过程中,因受内在及环境因素的影响而逐渐老化,导致其物理机械性能降低而最终丧失使用价值。因此,加工塑料时会加入能阻缓塑料老化变质的物质——稳定剂。稳定剂按其发挥的作用,包括:抗氧剂、光稳定剂、热稳定剂和防霉剂等。食品接触材料中聚氯乙烯和氯乙烯共聚物在加工时必须加入热稳定剂。聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯等根据不同的用途和加工要求,也要加入某些抗氧化剂、防紫外线剂等类的稳定剂^[11]。

稳定剂按化学结构可分为:铅盐、复合金属皂(铅、镉、钡等的硬脂酸盐)、有机锡、有机铈等。接触食品后,这些金属易迁移入食品中,特别是铅、镉稳定剂对人体危害较大^[9]。

(3) 着色剂

着色剂也称为色母料,可使塑料具有各种鲜艳、美观的颜色,分为有机染料和无机颜料^[13]。塑料着色剂是塑料加工工艺中的重要环节,可使塑料绚丽多彩、美艳夺目,不仅丰富了市场,也美化了人们的生活。但是,使用质量不合格的着色剂可能带来诸多安全卫生隐患,这是因为其中可能含有致癌物质芳香胺、重金属等物质,甚至有些不合格的着色剂还可能含多氯联苯^[15]。

例如,当前市场上的黑色尼龙餐具,如塑料勺、塑料铲等是产生芳香胺的潜在来源。餐具呈现黑色是因为餐具制作过程中采用了一种黑色偶氮染料,该染料的主要分解产物是亚甲基二苯胺。因此,亚甲基二苯胺和苯胺是黑色尼龙餐具中常被检测到的芳香胺类物质^[16]。

除了上述添加剂外,塑料常用到的添加剂还包括填充剂、润滑剂、抗氧化剂等。通常在聚合物中添加各种添加剂是为了将塑料加工成为性能良好、能满足食品包装要求的材料。但是,某些生产企业为降低生产成本,过量添加填充剂或使用质量不过关的添加剂,使得食品接触材料存在很大的安全隐患。

3. 生产过程使用油墨及胶黏剂

塑料食品接触材料,特别是复合软包装材料生产过程中一般会用到印刷油墨及胶黏剂,这也是引起食品接触材料安全隐患的重要原因之一。

(1) 油墨

为使产品外观更精美,吸引消费者,同时起到广告宣传作用,企业往往会在外包装印