

风险监测

食品包装用纸卫生状况调查分析

贾彦博,俞宪和,李玮,陈美春,屠海云

(杭州市质量技术监督检测院,浙江 杭州 310019)

摘要:目的 了解全国食品用纸包装产品安全现状以及存在的行业问题,进一步规范食品用纸包装产品质量监管。**方法** 随机抽取不同种类纸包装样品,对各样品中溶剂残留、蒸发残渣、重金属等指标进行检测分析和风险评估。**结果** 食品用纸包装容器中苯系物残留和多环芳烃残留比较严重。多环芳烃残留检出率达到99%,苯系物残留中,苯残留检出率达到100%,甲苯残留达到76%。**结论** 目前食品纸包装材料溶剂残留量检出率较高,存在一定的产品质量安全风险,暴露出行业监管的问题。

关键词:食品包装用纸;溶剂残留;食品;包装材料;食品污染

中图分类号:R155;TS206.4 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2014)05-0492-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2014.05.019

Analysis for the quality situation of the paper food packaging materials

JIA Yan-bo, YU Xian-he, LI Wei, CHEN Mei-chun, TU Hai-yun

(Hangzhou Institution of Quality and Technical Supervision and Inspection, Zhejiang Hangzhou 310019, China)

Abstract: Objective The study was conducted to investigate the quality of paper-made food packaging materials in China. **Methods** Samples were collected randomly from the industry all around the country. Solvent residue, evaporation residue and heavy metals were analyzed by the national standard method. **Results** 99 samples from different corporations were tested. Detection rate of solvent residue was higher, and there was a higher quality safety risk. Benzene residue and PAHs residue from paper-made food packaging containers were more serious. Detection rate of PAHs residue reached 99%, detection rate of benzene residue among benzene series residue reached 100%, and toluene residue reached 76%. **Conclusion** We should strengthen the supervision for paper-made food packaging material to ensure the safety.

Key words: Food packaging paper; solvent residue; food; packaging materials; food contamination

食品安全关系到国计民生。近年来,食品安全事件频发,引起了广泛关注。实际上,不仅产品自身的安全影响食品产品的安全,食品接触的材料的安全也与食品安全有关。因此,食品包装的质量安全是食品安全重要的组成部分。纸包装是农产品食品包装的重要一类。近年来,纸包装已经逐渐成为包装材料的主角,纸、纸板及其制品占整个包装材料的40%以上^[1]。在食品纸包装的生产过程中需要加入一些化学品,统称为造纸化学品,造纸化学品种包括一些挥发性有机物(VOC),它们是食品包装纸中潜在污染物的主要来源之一。在用于包装食品的纸质包装材料中,存在微量元素、蜡、荧光增白剂、施胶剂、有机氯化物、增塑剂、芳香族碳水化合物、有机挥发性物质、固化剂、防油剂、可抽提

性氨、杀菌剂以及表面活性剂等化学残留物,均可能迁移到食品中^[2-4]。特别是使用二次纤维造纸,其中油墨组分的残余物可能会有更大的危害,国内使用最多的油墨溶剂是苯系物。该类溶剂性能好、成本低,在生产过程中易挥发除去,但少量苯系物会残留在复合膜之间^[5]。

我国在1990年5月1日实施了GB/T 11680—89《食品包装用原纸卫生标准》^[6],其中规定了食品包装纸不得采用废旧纸和社会回收废纸作为原料,也不得使用荧光增白剂或对人体有影响的化学助剂为添加剂。2003年我国修正了对以上食品用包装材料及容器标准,同时又添加了一些新的标准,对甲醛等有害物质进行了规定,并对各类食品包装材料、食品用具、容器的检测方法作了规范,为我国开展聚合物材料的迁移试验研究提供了依据,该标准对一些毒性较大的物质的含量作出了限制。但是,由于目前国内食品纸包装生产厂家众多,生产工艺千差万别,监管部门对食品纸包装行业的安全质量状况不甚了解。因此,本研究对食品用纸包装

收稿日期:2014-05-08

基金项目:浙江省质量技术监督系统科研计划项目(20120107)

作者简介:贾彦博 女 研究方向为食品安全

E-mail:jiayb@hzzjy.net

容器和材料进行行业调研,以完成这一行业制品进行安全性评价,同时促进企业改进工艺,提升产品安全质量,并为纸包装新材质建立科学的安全评价体系提供一定的参考价值。

1 材料与方法

1.1 样品的采集

对生产食品用纸包装的行业现状和企业分布情况进行了摸底调查,根据结果选取了生产企业比较集中的几个大的区域,确立了本次调研的企业数量。本次调研的企业主要涉及全国食品用纸包装生产企业比较集中的三个大的区域,包括长三角区域、珠三角区域、京津区域,共35家企业。样品来源包括生产厂家的成品仓库、市场随机买样两种。本次调研涉及到的产品有包装类和容器类。包装类有热封型茶叶滤纸、食品包装纸、纸袋三类涉及12个样品;容器类有纸杯、纸餐具、纸盒三类涉及87个样品,共99个样品。其中包装类主要材质为热封型茶叶滤纸1个样品,食品包装纸9个样品,纸袋2个样品;容器类纸杯69个样品,纸餐具12个样品,纸盒6个样品。

1.2 方法

1.2.1 检测方法

具体样品组成和检测项目见表1。

表1 食品用纸包装、容器的样品组成及检测项目

Table 1 Sample composition and detection indexes of paper food packaging, containers

类型	产品品种	样品数 /份	总样品数 /份	检测项目
包装类	热封型茶叶滤纸	1	12	重金属、溶剂残留、荧光增白剂、双酚A、多氯联苯、米氏酮
	食品包装纸	9		
	纸袋	2		
容器类	纸杯	69	87	蒸发残渣、高锰酸钾消耗量、重金属、溶剂残留、荧光增白剂、双酚A、多氯联苯、米氏酮
	纸餐具	12		
	纸盒	6		

1.2.2 检验方法

通过查阅国内外有关食品用纸包装方面资料,结合一般发证检验中涉及的指标以及一些容易出现问题的风险指标^[7],确立了重点检测指标。本次检测的项目包括:蒸发残渣、高锰酸钾消耗量、重金属、溶剂残留量、双酚A、多氯联苯、米氏酮等。检验方法按如下标准:

蒸发残渣按 GB/T 5009.60—2003《食品包装用原纸卫生标准》^[8]规定的检验方法检验。重金属按 GB/T 5009.11—2003《食品中总砷及无机砷的测定》^[9]和 GB 5009.12—2010《食品中铅的测定》^[10]规定的砷、铅检验方法检验。高锰酸钾消耗量按

GB/T 5009.60—2003规定的高锰酸钾消耗量检验方法检验。荧光性物质按 GB/T 5009.78—2003《食品包装用纸卫生标准的分析方法》^[11]规定方法检验。溶剂残留按 GB/T 10004—2008《包装用塑料复合膜、袋干法复合、挤出复合》^[12]规定方法检验。双酚A按 GB/T 23296.16—2009《食品接触材料、高分子材料、食品模拟物中1,2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)的测定 高效液相色谱法》^[13]规定方法检验。多氯联苯按 GB/T 25001—2010《纸、纸板和纸浆7种多氯联苯(PCBs)含量的测定》^[14]规定方法检验。米氏酮测定方法参考吕刚等^[15-16]的方法。

2 结果

2.1 重金属及高锰酸钾指数

样品检测结果见表2,可知重金属的合格率为100%,未超过国标中规定铅 ≤ 5 mg/kg,砷 ≤ 1 mg/kg的限量。高锰酸钾消耗量不合格率较高,本次调查分析的87批次中有14批次的高锰酸钾消耗量不合格。分析原因可能是由于一些生产厂家在生产过程中使用的加工助剂引起,这些聚合物如低分子量聚合物、加工过程中的助剂等迁移到浸泡液中,从而造成总量超标。

表2 样品检测结果

Table 2 Results of sample detection

检测项目	样品含量	卫生标准	检出率 /%	合格率 /%
铅/(mg/kg)	0.05~1.7	≤ 5	—	100(99/99)
砷/(mg/kg)	0.05~0.7	≤ 1	—	100(99/99)
高锰酸钾消耗量/(mg/L)	0.43~23.15	≤ 10	—	84(73/87)
多氯联苯/(mg/kg)	ND	—	0(0/99)	—
二甲苯/(mg/m ²)	ND	—	0(0/99)	—
苯/(mg/m ²)	0.002~0.97	—	100(99/99)	—
甲苯/(mg/m ²)	ND~0.229	—	60(59/99)	—
多环芳烃/(mg/kg)	ND~1.99	—	99(98/99)	—
乙酸乙酯/(mg/m ²)	ND	—	0(0/99)	—
米氏酮/(mg/kg)	ND	—	0(0/99)	—
双酚A/(mg/kg)	ND~8.007	—	14(14/99)	—

注:ND为低于检出限;—为该指标国家卫生标准尚无准确数值或不用此方法测定参数;多氯联苯、二甲苯、苯、乙酸乙酯、米氏酮、双酚A检出限分别为1 μ g/kg,0.12,0.19,0.25 μ g/dm²,0.05 μ g/g,0.03 mg/L

2.2 双酚A检测结果分析

我国的卫生标准规定碳酸酯树脂和成型品中酚(蒸馏水,回流6h)的溶出量 ≤ 0.05 mg/kg,是采用滴定的方法对溶液中游离的酚进行定量计算。欧盟2011/8/EU法则规定^[17]双酚A在塑料食品接触材料中的迁移限量为0.6 mg/kg,采用液相色谱对双酚A的迁移量进行检测。美国食品与药品管理局(FDA)规定双酚A可作为食品接触材料的原料使用。美国环境保护局(EPA)1993年规定最大可接受剂量或者参考剂量是0.05 mg/kg·BW^[18]。

日本的《食品卫生法》^[19-20]规定聚碳酸酯食品容器中的双酚A溶出限量为2.5 mg/kg。通过对样品的检测分析,14%的样品超过了EPA规定的0.05 mg/kg·BW的要求。

2.3 溶剂残留指标

由表2可知,纸包装容器中苯系物残留和多环芳烃残留比较严重,多环芳烃残留检出率达到99%,苯系物残留中,苯残留检出率达到100%,甲苯残留检出率达到60%。虽然目前产品标准GB 27590—2011《纸杯》^[21]和QB 2294—2006《纸杯》^[22]中未对溶剂残留有要求,但从此次调研结果看,存在纸包装材料的溶剂残留的可能性。由于在纸包装容器生产过程中,颜料的添加、印刷过程中,一方面本身会用到有机溶剂,一方面如果使用的颜料、油墨质量不好,溶剂残留量会比较高。

2.4 蒸发残渣

从图1可知,各样品的蒸发残渣结果差异较大,4%的乙酸溶出量有部分产品超过限量。但目前企业检测蒸发残渣时,当结果>30 mg/L时,改用三氯乙酸进行浸提,由于三氯乙酸强的浸提能力而使蒸发残渣达到合格。因此建立更为科学的方法标准,合理评价产品的性能具有重要的意义。

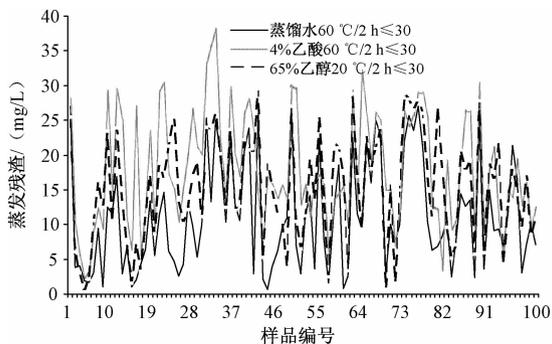


图1 调查样品中蒸发残渣含量检测结果

Figure 1 Evaporation residue detection results in collection samples

2.5 荧光增白剂

荧光性物质是一种可吸收紫外线而反射荧光的化学品,可提高纸的白度,改善印刷效果,常被用作纸制品的增白剂。食品包装纸的荧光性物质与原料纸生产过程中使用的纸浆原料添加了荧光增白剂有关。有些厂家生产的食品包装纸原料是回收纸品,由于回收纸纸色暗淡,厂家在生产过程中就添加荧光增白剂。本研究中荧光增白剂的检测结果合格率达到100%,分析原因主要是由于目前企业对原料加强了管理,同时在纸包装产品生产许可证考核中考虑到了这方面的关键控制检验项目,因此产品质量状况得到了大大的改观。

3 讨论

通过对全国35家生产食品用纸包装企业的调查研究,同时对99批次样品的安全性评价指标的检测分析,使我们对食品用纸包装产品行业有了更深的认识。与以前行业质量状况相比,发证检验中容易出现的一些指标目前得到了大大的改观,其中99份样品的重金属合格率达到100%。但在发证检验中未涉及的一些安全性指标,如溶剂残留、双酚A、米氏酮等,这些指标近年来在国外均有报道,从我们的调查结果来看,仍存在一定的风险。

3.1 重金属状况分析

重金属的来源首先是原材料的污染;其次是生产过程中助剂(如稳定剂、填充剂、抗氧化剂等)的使用不当,比较常见的是硬脂酸铅的污染;其三是生产过程中的污染,如管道、机械、器具的污染等;另外使用废纸生产食品用纸容器,也容易引入不明有害物质,特别是重金属残留超标。

3.2 双酚A和米氏酮状况分析

近年来,随着食品安全卫生相关研究成果的出现,日本、欧盟等报道称从纸制包装容器中检测出了双酚A(BPA)和来自油墨的米氏酮(MK)等化学物质^[23-24],引起社会广泛关注。虽然国标中尚未对这些安全指标进行规定,但目前国外对这方面的研究关注度非常高,日本和欧盟均对这些物质进行了调查分析,这些标准一旦开始实施,将会对中国食品出口企业带来影响。因此,检测这些指标对于我们更科学地评价食品用纸包装新材料的安全性具有重要的意义^[25-26]。目前,纸包装的发展趋向于复合化发展,因此对于安全性评价也应考虑的更全面,同时借鉴国际标准,对于发展我国纸包装新材料的研发走向国际化有所帮助。

3.3 蒸发残渣状况分析

蒸发残渣是考核食品用纸容器在使用过程中,接触水、醋、酒、油等液体时,可能析出化学物质的量,这些化学物质可能是低分子量的添加剂或无机填充物,如碳酸钙、滑石粉等。有些生产企业为降低成本,在生产原料中添加了大量碳酸钙等材料,导致产品的蒸发残渣严重超标。

3.4 溶剂残留状况分析

随着纸包装产品生产工艺的不断提升,一批新型材料逐渐应用,目前市场上食品用纸包装容器多为纸塑复合型材料。在制作塑料包装材料时常加入多种添加剂,如稳定剂、增塑剂,这些添加剂中一些物质具有致癌、致畸性,与食品接触时会向食品中迁移。因此纸包装材料和塑料包装材料一样,也

存在着油墨印染问题。生产涂蜡纸、涂塑纸时,使用不符合卫生标准的工业石蜡或塑料,工业石蜡中含有可致癌的稠环芳烃,对人体健康有很大的威胁。

3.5 对策与建议

从我们现行的食品用纸包装产品卫生标准来看,主要针对的是纯纸质的包装产品,没有考虑目前新兴的纸塑复合型材料。这次调查中也发现一些原来主要出现在塑料包装材料中的安全问题,也出现在纸包装产品中,如:溶剂残留。因此,建议将塑料包装一些安全性检测项目加入到纸包装发证检验的指标中,同时考虑与国际接轨的原则,将一些安全性指标加入卫生标准中,其限量值应兼顾相应的欧盟和美国的限量标准。

参考文献

- [1] 李宁涛.微波消解-电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)测定食品接触材料中有害重金属[D].无锡:江南大学,2009.
- [2] 张光华.造纸湿部化学原理及其应用[M].北京:中国轻工业出版社,2000.
- [3] Sarría M, Montana M, Simal G. Toward a test of overall migration from the coated face of recycled paperboard food contact material into fatty food simulants[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(7):2701-270.
- [4] Nerin C, Asensio E. Selection of solid food simulants for migration test from paper and board[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387(6):2283-2288.
- [5] 孟哲,廖询,孙丹丹,等.食品包装材料上油墨中残留烷基苯成分分析及其迁移性的GC-MS研究[J].高等学校化学学报,2007,28(6):1039-1042.
- [6] 中华人民共和国卫生部. GB/T 11680—1989 食品包装用原纸卫生标准[S].北京:中国标准出版社,1989.
- [7] 余集锋.浅谈食品包装用纸中有害物质的来源及其危害[J].湖北造纸,2007(2):36-38.
- [8] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.60—2003 食品包装用聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯成型品卫生标准的分析方法[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [9] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.11—2003 食品中总砷及无机砷的测定[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [10] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB 5009.12—2010 食品中铅的测定[S].北京:中国标准出版社,2010.
- [11] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.78—2003 食品包装用纸卫生标准的分析方法[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 10004—2008 包装用塑料复合膜、袋干法复合、挤出复合[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 23296.16—2009 食品接触材料、高分子材料、食品模拟物中1,2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)的测定 高效液相色谱法[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 25001—2010 纸、纸板和纸浆7种多氯联苯(PCBs)含量的测定[S].北京:中国标准出版社,2010.
- [15] 王利兵,吕刚,冯智劫.纸质食品包装材料中米氏酮(MK)及相关芳香胺的检测及迁移性研究[J].包装工程,2011,32(21):19-22.
- [16] 吕刚,贾晓川,冯智劫,等.纸质食品包装材料中米氏酮(MK)及相关芳香胺迁移检测技术研究[G].2011 食品安全技术与标准国际研讨会暨 AOAC 中国区会议论文集,青岛,2011:356-360.
- [17] European Commission. Commission Directive 2011/8/EU of 28 January 2011 amending directive 2002/72/EC as regards the restriction of use of Bisphenol A in plastic infant feeding bottles[S]. Official Journal of the European Union, 2011:11-14.
- [18] 张彦丽,任佳丽,李忠海,等.食品包装材料中双酚A的研究进展[J].食品与机械,2011,27(1):155-157.
- [19] 杜艳,代汉慧,伍飏,等.双酚A毒理学特性及各国对其用于食品包装材料的评估意见[J].食品科技,2007,32(10):1-3.
- [20] 吕刚,王利兵,刘军等.材料中的酚类环境雌激素的测定固相萃取/气相色谱质谱法[J].分析实验室,2008,27(9):73-75.
- [21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB 27590—2011 纸杯[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [22] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. QB 2294—2006 纸杯[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [23] 马强,白桦,王超,等.液相色谱-串联质谱法同时测定纺织品和食品包装材料中的壬基酚、辛基酚和双酚A[J].分析化学,2010,38(2):197-201.
- [24] 李碧芳,曾泳艇,郑彦婕,等.双酚A环氧衍生物在罐头食品中的迁移规律与污染情况研究[J].食品工业科技,2011,32(1):246-249.
- [25] 王文枝,国伟,孙利.婴儿奶瓶及食品包装材料中双酚A的风险评估[J].食品科技,2008,33(1):197-199.
- [26] 薛鸣,张虹.食品及包装材料中双酚A及其环氧衍生物残留分析的研究进展[J].食品研究与开发,2009,30(7):169-173.