

PET 包装材料中聚酯低聚物的研究进展

冯佳宁^{1,2}, 常世敏^{1*}, 吴刚^{2*}, 仇凯², 夏伊宁³, 张敏⁴, 赵宇晖⁵

(1.河北工程大学 生命科学与食品工程学院, 河北 邯郸 056038; 2.中国食品发酵工业研究院, 北京 100015; 3.中国农业科学院农产品加工研究所, 北京 100193; 4.南京海关危险货物与包装检测中心, 江苏 常州 213000; 5.奥瑞金科技股份有限公司, 北京 101407)

摘要: **目的** 综述 PET 包装材料中聚酯低聚物的研究现状, 包括筛查识别、迁移检测、风险评估及政策法规。**方法** PET 包装材料中聚酯低聚物的筛查识别主要采用液相色谱-高分辨率质谱技术进行, 结合靶向筛查和非靶向筛查手段。聚酯低聚物的迁移检测主要是测定不同条件聚酯低聚物从 PET 包装材料向食品模拟物的迁移。**结果** 部分研究开展了真实食品中低聚物的含量测定, 并采用合适的方法对食品样品进行前处理。聚酯低聚物的风险评估通常是将食品/食品模拟物中的迁移量和法规中的迁移限量进行比较。对法规中未列出的低聚物, 通常采用毒理学关注阈值 (TTC) 方法结合 Cramer 决策树进行风险评估。由于实验数据的缺乏, 针对 PET 内聚酯低聚物的法规还十分有限。**结论** 随着 PET 包装材料的广泛使用, 特别是新型 PET 包装材料的出现, 有必要对 PET 中聚酯低聚物的潜在风险进行深入研究, 以确保食品安全。应注重高分辨率质谱在聚酯低聚物筛查及迁移检测中发挥的作用, 为后续风险评估提供重要数据支持。

关键词: PET 包装; 聚酯低聚物; 筛查识别; 迁移检测; 风险评估; 政策法规

中图分类号: TB487 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3563(2024)01-0118-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.01.014

Research Progress of Polyester Oligomers in PET Packaging Materials

FENG Jianing^{1,2}, CHANG Shimin^{1*}, WU Gang^{2*}, QIU Kai², XIA Yining³,
ZHANG Min⁴, ZHAO Yuhui⁵

(1. College of Life Science and Food Engineering, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China;
2. China National Research Institute of Food & Fermentation Industries Co., Ltd., Beijing 100015, China;
3. Institute of Food Science and Technology CAAS, Beijing 100193, China; 4. Nanning Customs Testing
Center for Dangerous Goods and Packaging, Jiangsu Changzhou 213000, China;
5. ORG Technology Co., Ltd., Beijing 101407, China)

ABSTRACT: The work aims to review the current research progress of oligomers in PET packaging materials, including identification, migration detection, risk assessment, policies and regulations. Identification of oligomers in PET packaging materials was mainly conducted by liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry (HRMS) with both targeted and non-targeted screening procedures. Migration detection of oligomers was carried out by measuring the amount of oligomers migrating from PET packaging materials to food simulants under different conditions. Detection of oligomers in real foods was also conducted, while appropriate sample pretreatment methods were applied. Risk assessment of oligomers was mainly performed by comparing the concentration of oligomers in food/food simulants with the corresponding migration limits either listed in policies and regulations or obtained via a threshold of toxicological

收稿日期: 2023-08-23

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (32172315); 国家自然科学基金国际 (地区) 合作与交流项目 (32061160474)

*通信作者

concern (TTC) approach with implementation of Cramer classification scheme. By far, due to the lack of experimental data, policies and regulations on oligomers in PET are scarce. With the expanding application of PET in packaging, especially the commercialization of novel PET materials, it is quite necessary to fully investigate the potential risks of oligomers in PET to ensure food safety. It is believed that HRMS plays an important role in exploring oligomers in PET and their migration behaviors, which in turn could provide essential data for future risk assessment.

KEY WORDS: PET packaging; oligomers; identification; migration detection; risk assessment; policies and regulations

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是由对苯二甲酸和乙二醇缩聚而成的聚合物^[1], 具有强度高、回弹好、抗冲击、耐高温、易定型、高阻隔等优良性能^[2], 被广泛用于食品包装材料, 如包装膜^[3]、包装袋^[4]、饮料瓶^[5]、涂层^[6]等。PET 用于食品包装材料在给消费者带来便利的同时, 也可能产生潜在风险, 主要表现为材料内危害物向食品中的迁移。包装材料内的危害物可大致分为 2 类, 一类是有意添加物 (Intentionally Added Substances, IAS), 比如常见的塑料添加剂 (抗氧化剂、增塑剂、润滑剂、紫外吸收剂等), 用于改善材料的加工性能、物理力学性能等^[7]。另一类是非有意添加物 (Non-Intentionally Added Substances, NIAS), 是并非出于某种目的而人为添加的化学物质, 其来源包括高分子原料和加工机械中的杂质、污染物, 添加剂合成及高分子材料生产过程中的副产物, 添加剂和高分子材料的降解产物等^[8]。非有意添加物由于其种类众多、来源广泛、潜在风险未知等因素, 成为近年来食品安全领域的研究热点^[9]。

PET 中的聚酯低聚物是具有代表性的一类非有意添加物。其产生方式有 2 种: 一是在 PET 材料合成过程中形成, 二是在 PET 包装加工和使用过程中形成^[10]。聚酯低聚物的分子质量通常在 1 000 u 以下, 聚合度为 2~5, 具有迁移特性^[10]。按结构可划分为环状低聚物和线性低聚物。环状低聚物主要产生于 PET 合成过程中, 由高分子链端首尾相连形成, 是 PET 中低聚物的主要形式^[11]。线性低聚物可形成于 PET 合成过程中, 封端剂和高分子链端结合导致链增长终止; 也可形成于 PET 加工和使用过程中, 由高分子链端断裂或环状聚合物水解开环形成^[10]。无论环状低聚物还是线性低聚物, 都有可能通过迁移作用进入食品, 对食品安全造成潜在风险。一直以来, 对包装材料中的危害物, 常关注小分子添加剂或高分子单体, 很少关注低聚物, 对其潜在风险的评估尚不充分。

开展 PET 中聚酯低聚物的检测是对其进行风险评估的重要前提。对聚酯低聚物的检测包括定性检测和定量检测, 所用检测技术包括超高效液相色谱-飞行时间质谱 (Ultra-High Performance Liquid Chromatography Time of Flight Mass Spectrometry, UHPLC-TOF/MS)、液相色谱-串联质谱 (Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, LC-MS/MS)、液相色谱-紫外光谱 (Liquid Chromatography Ultraviolet Spectroscopy, LC-UV)、气相色

谱-质谱 (Gas Chromatography Mass Spectrometry, GC-MS) 等。借助这些手段, 可有效分析食品/食品模拟物中聚酯低聚物的暴露情况, 从而评估其潜在风险, 为此类危害物的科学管控和相关政策制定提供科学依据。

本文旨在介绍 PET 包装材料中聚酯低聚物的研究进展, 分为 4 个部分。一是基于液相高分辨质谱技术的低聚物筛查识别; 二是聚酯低聚物向食品/食品模拟物中的迁移检测; 三是基于计算毒理学的聚酯低聚物风险评估; 四是国内外与聚酯低聚物相关的政策法规。通过这些介绍, 增强人们对聚酯低聚物的认知, 对其潜在风险开展更多研究, 确保 PET 包装材料的使用安全及食品安全。

1 筛查识别

聚酯低聚物是 PET 包装材料中的常见化合物, 通常被视为 NIAS。除按照结构划分外, 聚酯低聚物还可按照组成为 3 类。第 1 类低聚物由相同数量的对苯二甲酸和乙二醇单元组成。第 2 类低聚物中, 一个乙二醇单体被二甘醇取代。第 3 类低聚物中, 2 个乙二醇单体被二甘醇取代^[12]。3 类低聚物的化学结构如图 1 所示^[13]。为改善 PET 材料的性能, 有时也会加入丁二醇单体^[14], 从而出现对苯二甲酸和丁二醇的共聚物 (即聚对苯二甲酸丁二醇酯, PBT), 以及对苯二甲酸、乙二醇和丁二醇三者的共聚物^[15]。由于聚酯低聚物种类繁多、结构多样、潜在风险未知, 因此有必要对其进行筛查识别。

高分辨质谱 (High Resolution Mass Spectrometry, HRMS) 是一类高精密度测量仪器, 可精确测量化合物的分子量, 并得到其元素组成和化学结构信息。由于高分辨质谱高效性和精准性, 被广泛用于包装材料中未知化合物的筛查识别^[16-19]。常见的高分辨质谱有 2 类, 飞行时间质谱 (Time-of-Flight Mass Spectrometry, TOF/MS) 和静电场轨道阱质谱 (Orbitrap/MS) 与液相色谱 (liquid Chromatography, LC) 或气相色谱 (Gas Chromatography, GC) 相连组成一套完整的检测系统。

在对未知物进行筛查识别时, 通常采用靶向筛查和非靶向筛查结合的手段。靶向筛查主要依靠商业数据库或实验室自建数据库, 将未知物的信息 (质量数、同位素丰度比、二级碎片等) 与数据库中的化合物信息

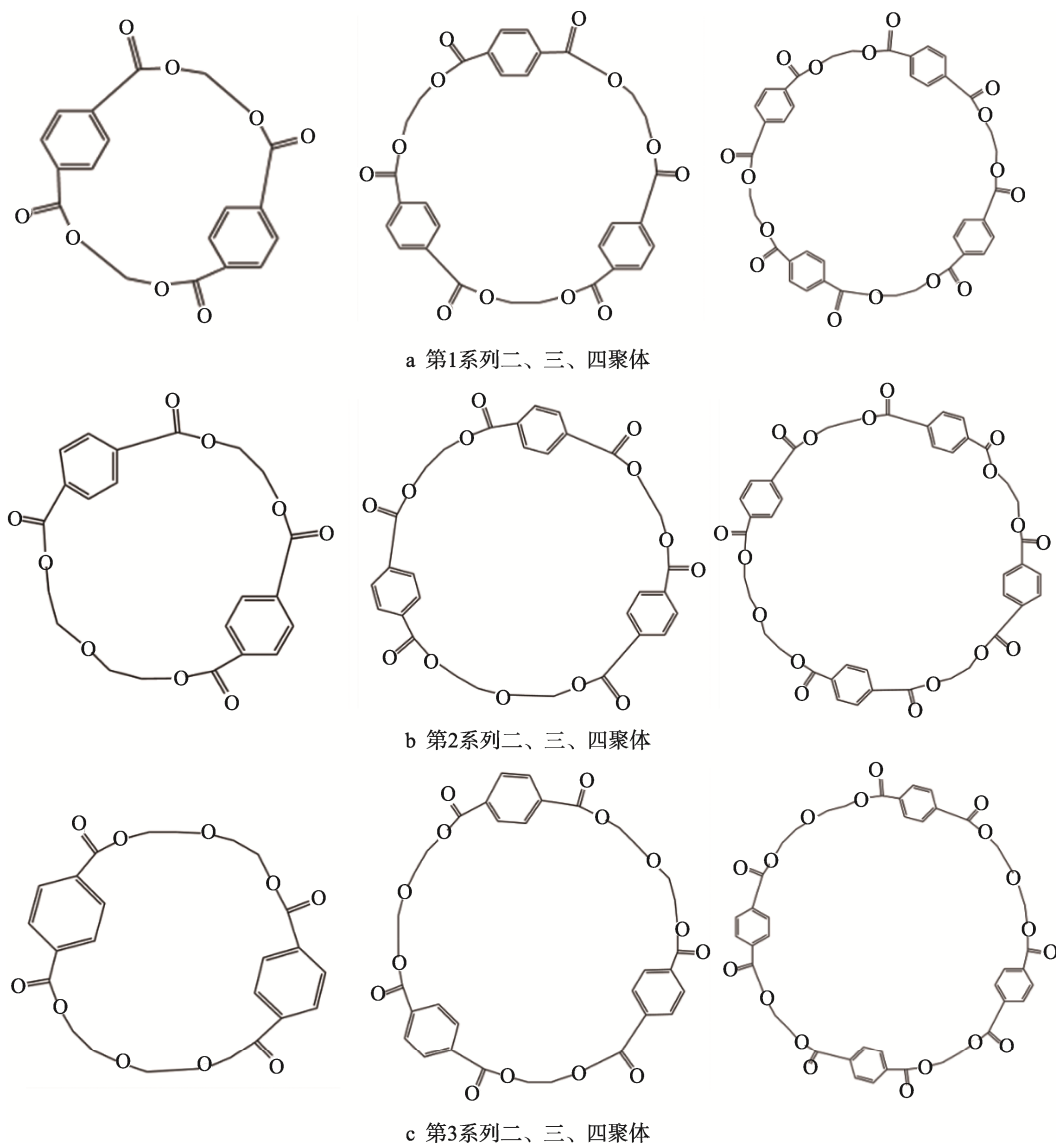


图1 不同系列 PET 环状低聚物的化学结构

Fig1. Chemical structures of cyclic PET oligomers of different series

进行匹配,当匹配度达到推荐值时,可确认未知物^[20]。对未出现在数据库中的化合物,采用非靶向筛查确认其化学结构,筛查过程通常包含通过质量数(m/z)进行分子式推测,以及根据二级碎片进行结构解析^[21]。

由于聚酯低聚物由特定的几个单体化合物聚合而成,其二级碎片具有鲜明的特征性。通过这些特征碎片可以快速判断未知物是否为聚酯低聚物,并推导出其化学结构^[22],例如,表1列举了部分 PET 环状和线性低聚物的特征碎片^[23]。图2列出了第1、2、3系列 PET 环状二聚体的二级谱图。从图2中可以看出不同系列低聚物之间存在相同的碎片^[24]。综合来看, $m/z=149.023\ 3$ 、 $m/z=193.049\ 5$ 、 $m/z=341.065\ 4$ 、 $m/z=385.091\ 5$ 等为聚酯低聚物的特征碎片。

近年来,人们采用高分辨质谱技术开展食品模拟物和真实食品中聚酯低聚物的筛查工作,取得一定进展,已筛查出众多聚酯低聚物。所涉及的 PET 包装

材料多种多样,包括饮料瓶、包装袋、食品罐等,不同包装材料中聚酯低聚物的种类和数量有所不同。环状低聚物和线性低聚物均有检出,通常以环状低聚物为主。检出频率较高的环状低聚物包括环状 PET 三聚体、环状 PET 四聚体等,这些环状低聚物对应的水解产物则为常检出的线性低聚物。例如,Pietropaolo 等^[25]研究多层 PET 复合包装材料迁移到婴幼儿食品中的聚酯低聚物,共筛查出聚酯低聚物 35 个,包括 29 个环状低聚物和 6 个线性低聚物。胡雅静等^[24]通过超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(UHPLC-QTOF/MS)的非靶向采集模式,对 PET 瓶中的聚酯低聚物进行筛查,结合二级谱图和自建数据库,在 2 种 PET 瓶中筛查出 16 个环状和 15 个线性低聚物。Nasser 等^[26]研究了 PET 矿泉水和果汁瓶中的聚酯低聚物,鉴定并定量了环状 PET 二、三、四聚体,其中环状 PET 三聚体浓度较高,为 316~462 mg/100 g。

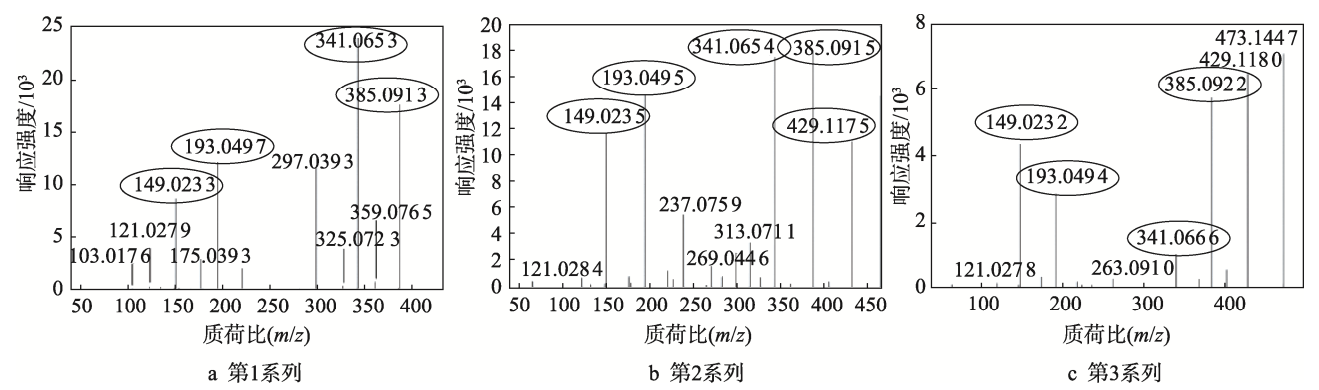


图 2 不同系列环状 PET 二聚体的二级谱图
Fig.2 Second-order spectra of cyclic PET dimers of different series

表 1 PET 环状低聚物和线性低聚物的离子碎片
Tab.1 Ionic fragments of PET cyclic oligomers and linear oligomers

编号	低聚物	母离子	分子式	加合形式	碎片 1	碎片 2	碎片 3
1	(TPA-EG) ₂	384.084 5	C ₂₀ H ₁₆ O ₈	[M+H] ⁺	149.023 3	193.049 7	341.065 3
2	(TPA-EG) ₃	576.126 8	C ₃₀ H ₂₄ O ₁₂	[M+NH ₄] ⁺	149.023 3	341.065 6	385.091 5
3	(TPA-EG) ₄	768.169 0	C ₄₀ H ₃₂ O ₁₆	[M+NH ₄] ⁺	149.023 4	193.049 3	385.092 4
4	(TPA-EG) ₅	960.211 3	C ₅₀ H ₄₀ O ₂₀	[M+NH ₄] ⁺	149.023 8	341.066 0	577.135 5
5	H-(TPA-EG) ₂ -OH	402.095 1	C ₂₀ H ₁₈ O ₉	[M+H] ⁺	149.023 5	193.050 2	385.092 1
6	H-(TPA-EG) ₃ -OH	594.137 3	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₃	[M+NH ₄] ⁺	193.049 7	385.091 8	577.134 0
7	H-(TPA-EG) ₄ -OH	786.179 6	C ₄₀ H ₃₄ O ₁₇	[M+NH ₄] ⁺	193.049 4	577.134 0	769.175 4
8	TPA ₂ -EG-DEG	428.110 7	C ₂₂ H ₂₀ O ₉	[M+H] ⁺	149.023 5	341.065 4	385.091 5
9	TPA ₃ -EG ₂ -DEG	620.153 0	C ₃₂ H ₂₈ O ₁₃	[M+NH ₄] ⁺	149.023 5	385.091 4	577.133 4
10	TPA ₄ -EG ₃ -DEG	812.195 3	C ₄₂ H ₃₆ O ₁₇	[M+NH ₄] ⁺	193.049 8	385.092 9	769.178 0
11	H-TPA ₂ -EG-DEG-OH	446.121 3	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	[M+H] ⁺	193.049 2	385.093 0	429.119 3
12	H-TPA ₃ -EG ₂ -DEG-OH	638.163 6	C ₃₂ H ₃₀ O ₁₄	[M+NH ₄] ⁺	193.049 7	577.134 2	621.160 1
13	H-TPA ₄ -EG ₃ -DEG-OH	830.205 8	C ₄₂ H ₃₈ O ₁₈	[M+NH ₄] ⁺	193.049 7	621.161 0	813.202 7
14	TPA ₂ -DEG ₂	472.137 0	C ₂₄ H ₂₄ O ₁₀	[M+NH ₄] ⁺	149.023 2	385.092 2	429.118 0

2 迁移检测

迁移检测是模拟真实条件下包装材料内危害物向食品中的迁移,测定迁移量随时间的变化。影响包装材料中化合物向食品迁移的因素众多,包括接触介质、接触面积、接触时间、接触温度、接触物质与材料的相容性,以及目标化合物的理化性质等^[8]。由于真实食品存在较强的基质效应,且样品前处理过程复杂,人们常使用食品模拟物来替代真实食品。在开展迁移试验时,对食品模拟物的选择需满足一定要求,以便更好地反映真实食品中的迁移情况。不同类别食品对应

的食品模拟物可在相关标准和法规中查询,如国家标准 GB 31604.1^[27]、欧盟法规 EU(10/2011)^[28]等。

2.1 食品模拟物中的迁移检测

目前,已有众多研究开展了聚酯低聚物向食品模拟物中的迁移测定。由表 2 可知,聚酯低聚物的检测手段主要有高效液相色谱-紫外光谱(HPLC-UV)、高效液相色谱-荧光光谱(HPLC-FLD)、超高效液相色谱-串联质谱(UHPLC-MS/MS)和超高效液相色谱-飞行时间质谱(UHPLC-QTOF/MS)等。其中 UHPLC-QTOF/MS 是常用检测技术,可以同时实现筛查识别和定量检测。

表 2 PET 包装材料中聚酯低聚物向食品模拟物的迁移
Tab.2 Migration of polyester oligomers from PET packaging materials to food simulants

包装材料	低聚物类型	食品模拟物	迁移试验条件	检测技术	文献
PET 颗粒、PET 瓶	环状低聚物 线性低聚物	10%乙醇 3%乙酸 95%乙醇	60 °C、10 d	UHPLC-QTOF/MS	[1]
PET 和 PETG 颗粒 及注塑制品	环状低聚物 线性低聚物	20%乙醇	60 °C、1 h	HPLC-DAD/ESI-MS	[23]
PET 茶袋	环状低聚物 线性低聚物	水 20%乙醇 50%乙醇	(EU) No 10/2011 推荐的迁移试验条件	UHPLC-QTOF/MS	[13]
PET 托盘、PET 瓶	环状低聚物 线性低聚物	10/2011 推荐的 (EU) No 10/2011 推荐的迁移试验条件 食品模拟物		HPLC-MS	[29]
含有 PET 的多层柔 性包装材料	环状低聚物	10%乙醇 3%乙酸 95%乙醇	60°C 10 d	UHPLC-QTOF/MS	[30]
PET 瓶	环状低聚物	50%乙醇	80°C 15 h	UHPLC-MS	[31]
咖啡胶囊	环状低聚物	水 50%乙醇 10%乙醇	水 (92~93 °C); 50%乙醇 (84~85 °C)	HPLC-UV/FLD	[32]
覆膜铁罐	环状低聚物	50%乙醇 异辛烷	常温; 105 °C、30 min; 120 °C、30 min	UHPLC-QTOF/MS	[33]
PET 托盘	环状低聚物	橄榄油	175 °C、2 h	GC-MS	[34]
PET 烘烤袋、纸板 托盘	环状低聚物	植物油	150 °C、30 min; 150 °C、60 min; 260 °C、 5 min; 260 °C、30 min; 260 °C、60 min; 270 °C、30 min; 270 °C、60 min	LC-MS	[35]
PET 涂层罐	环状低聚物 线性低聚物	95%乙醇	室温	LC-MS	[36]

由于食品模拟物的种类不同, 聚酯低聚物的迁移量也有所不同。Ubeda 等^[1]用体积分数为 10%的乙醇和质量浓度为 0.03 g/mL 的乙酸模拟水性食品, 体积分数为 95%的乙醇模拟高脂肪食品, 迁移条件为 60 °C、10 d。结果显示, 体积分数为 10%的乙醇和质量浓度为 0.03 g/mL 的乙酸中均未检测到聚酯低聚物, 体积分数为 95%的乙醇中检测到多种聚酯低聚物, 分别为第 1、2 类环状 PET 二、三、四聚体以及第 2 类线性 PET 三聚体。其中第 2 类环状 PET 二聚体的迁移量最高, 为 275.87 ng/g。Tsochatzis 等^[13]建立并优化了 UHPLC-QTOF/MS 检测方法, 用水、体积分数为 20%和 50%的乙醇等 3 种食品模拟物模拟茶袋的迁移情况。结果显示, 第 1 类环状低聚物在 3 种食品模拟物中的迁移总量分别为 29.5、167.5、924.7 μg/kg; 3 类环状 PET 低聚物都呈现随着乙醇浓度增加迁移量也增加的趋势。以上研究均表明聚酯低聚物在偏油性食品模拟物中的迁移量要大于水性食品模拟物中的迁移量^[1,13,32]。

食品模拟物和聚酯低聚物之间的极性差异, 也会导致迁移量的不同。Kim 等^[29]的研究显示, 模拟脂肪食品时, 体积分数为 95%的乙醇中单体和低聚物的特

定迁移值总和 (5.36~42.02 μg/dm²) 高于异辛烷和正己烷 (约 0.05~2.46 μg/dm²), 使用体积分数为 95%的乙醇会导致过度迁移。

此外, 迁移试验条件也会影响聚酯低聚物的迁移量。例如升高温度会增加聚酯低聚物在包装材料中的扩散速率, 从而增加食品中的迁移量^[37]。Xu 等^[33]研究了灭菌温度对覆膜铁中聚酯低聚物迁移的影响, 选取体积分数为 10%、50%的乙醇和异辛烷 3 种食品模拟物, 对装有食品模拟物的覆膜铁罐进行 105 °C、30 min 或 121 °C、30 min 的高温灭菌以及未灭菌处理。结果显示, 在 3 种模拟液中检测到的环状 PET 二、三、四聚体的含量, 高温灭菌均高于未灭菌。其中高温灭菌对环状 PET 四聚体含量的影响在 50%的乙醇中最为显著, 在未灭菌、105 °C和 121 °C条件下的迁移量分别为 22.13、2 878.88 和 5 081.23 μg/L。

2.2 真实食品中的迁移检测

与食品模拟物的迁移检测相比, 开展真实食品中的迁移检测可以更准确、真实地反映目标物的迁移情况, 但增加了样品前处理过程。样品前处理是开展复杂食品基质中目标物检测的前提, 亦是技术难点, 主

要体现在 4 个方面。第一, 由于食品基质的复杂性(如存在水、蛋白质、糖和油脂等复杂化合物), 在进行样品前处理时需要充分考虑食品基质对提取效果的影响, 有效去除基质干扰物质。第二, 针对不同类别的食品(如水性、干性、高脂肪性和植物性等), 需要采取不同的样品前处理技术。第三, 部分聚酯低聚物含量较低, 需要对其进行富集来提高检测灵敏度。第四, 由于聚酯低聚物种类多变、结构多样, 需要完成多类型差异明显的低聚物的前处理技术^[38]。考虑到样品前处理的复杂性, 聚酯低聚物向真实食品中的迁移研究还十分有限(表 3)。

聚酯低聚物属于非挥发性物质, 常用的提取半挥发性、非挥发性目标物的方法有溶剂萃取法、固相萃取法等^[42]。此外还有很多辅助萃取方法, 例如微波辅助萃取法、超声辅助萃取法、超临界流体萃取法以及快速样品前处理技术(Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe, QuEChERS)等^[42-43]。

Begley 等^[39]使用正己烷(一次提取)、乙腈(二次提取)提取食品中聚酯低聚物, 样品溶液浓缩后加入二甲基乙酰胺稀释, 最后进行检测分析。结果显示, 环状 PET 三聚体的回收率达 80%~100%。Tsochatzis 等^[12]使用六氟异丙醇/三氟乙醇/乙醇(体积比为 2:2:4)混合液提取食品中的 PET 低聚物, 之后加入无水硫酸镁、氯化钠和氧化铝进行分散固相萃取和净化, 采用 UPLC-QTOF/MS 进行检测。研究结果显示, 该方法的定量限为 3.2~17.2 ng/g, 回收率为 86.4%~109.8%, 相对标准偏差小于 12%, 基质效应低于 2.5%。吴刚等^[40]采用乙腈和正己烷提取罐头食品中的 PET 低聚物, 经涡旋振荡、超声、离心、取上清液常温氮吹至干后, 乙腈复溶, 采用 UPLC-QTOF/MS 进行检测。结果显示, 该方法的定量限为 0.36~147.06 μg/L, 回收率为 80.8%~102.7%, 除肉类外的其他罐头食品的基质效应可以忽略。由此可知, 高脂肪食品基质效应较强, 对分析检测干扰较大, 需要更加高效的前处理方法来避免食品基质对检测的干扰, 提高检测的灵敏度。

在真实食品中, PET 环状三聚体是最主要检出物质, 且在高脂肪食品中含量较高。Begley 等^[39]在爆

米花、披萨等食品中均检出环状 PET 低聚物, 其中环状 PET 三聚体迁移量较高, 环状 PET 四聚体和五聚体迁移量较低。PET 碗装爆米花中总低聚物的迁移量最高, 为 4.85 μg/cm², 是华夫饼中总低聚物迁移量的 100 倍。此外, 薯条中总低聚物迁移量也较高。Tsochatzis 等^[12]在多层纸盒包装(ML4, PET 为最内层)的意大利面中检出 PET 环状三聚体, 含量可达 164.1 ng/g; 环状 PET 四聚体在 2 种不同包装形式(ML1、ML2、ML3、ML4)的意大利面中的含量为 16.2~24.9 ng/g; 环状 PET 二聚体只存在于多层纸盒包装的食品中(ML3、ML4), 含量分别为 19.2 ng/g 和 17.4 ng/g。吴刚等^[40]对水果、饮料、啤酒和肉类 4 种覆膜铁罐头包装食品中的聚酯低聚物进行检测。结果显示, 环状 PET 三聚体的含量在这 4 种食品中是最多的, 环状 PET 三聚体在 4 种食品中的平均含量分别为 14.46 μg/L(啤酒)、17.14 μg/L(水果)、151.84 μg/L(饮料)、1 155.22 μg/L(肉类), 远高于其他 PET 低聚物, 含量从大到小排序为肉类、饮料、水果、啤酒。

3 风险评估

食品包装材料中 NIAS 的风险评估一直是食品安全领域的研究热点。传统的风险评估大致分为以下 4 步。第 1 步, 收集 NIAS 信息。明确食品接触材料的成分、用途等信息, 预测可能生成的 NIAS。对难以预测的 NIAS 通过多种检测手段进行非靶向筛选。第 2 步, 评估化学物质危害。NIAS 信息确认后, 需评估该物质对人体健康可能造成的不良影响, 即确定该物质的安全剂量, 进行剂量反应评估或危害表征。第 3 步, 开展危害物暴露评估。暴露评估通常需要调查包装材料的市场份额和消费数据, 获取该物质迁移进入食品的量, 人均日常膳食消耗量, 最终计算得到 NIAS 的估算每日摄入量(Estimated Daily Intake, EDI)。第 4 步, 开展风险表征。根据以上 4 步收集的信息, 将 EDI 与安全阈值(Tolerable Daily Intake, TDI)进行对比, 若 EDI 低于 TDI, 则认为风险可控, 反之风险不可控^[44]。

表 3 PET 包装材料中聚酯低聚物向真实食品的迁移
Tab.3 Migration of polyester oligomers from PET packaging materials to real food

食品	包装形式	低聚物类型	迁移试验条件	检测技术	文献
爆米花、披萨、华夫饼、 鱼条、薯条	PET 袋、PET 碗	环状低聚物	食品包装上的烹饪条件	HPLC-MS	[39]
意大利面	PET 纸盒包装	环状低聚物	室温	UHPLC-QTOF/MS	[12]
水果罐头、肉类罐头、 饮料和啤酒	覆膜铁罐	环状低聚物	包装上的储存条件	UHPLC-QTOF/MS	[40]
蔬菜	PET 罐	环状低聚物 线性低聚物	包装上的储存条件	LC-Orbitrap-HRMS	[41]

聚酯低聚物作为食品接触材料中的 NIAS, 目前缺乏完整的毒理学数据^[45]。对于此类情况, 国际上通常采用毒理学关注阈值 (Threshold of Toxicological Concern, TTC) 方法结合 Cramer 决策树和生化分析等手段进行风险评估^[46]。根据 Cramer 等建立的物质分类体系和分类流程, 可将化合物分为 3 类: Cramer I (低毒性)、Cramer II (中等毒性)、Cramer III (高毒性), 对应的 TTC 阈值分别为 30、9 和 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[47]。有研究表明, 部分环状聚酯低聚物的化学结构可能包含具有明显毒性的官能团, 被划分为 Cramer III 类, 安全风险较高^[48], 通过开展进一步毒性实验, 以明确此类物质是否会导致人类健康问题。环状聚酯低聚物可在肠道环境下水解生成线性低聚物^[13,32,48], 或在极端迁移条件下水解生成线性低聚物^[23]。相比环状聚酯低聚物, 线性聚酯低聚物被归为 Cramer I 类, 为低毒性, 表明聚酯低聚物在人体内的代谢会朝着毒性降低的方向发展。

4 政策法规

食品接触材料作为重要的食品相关产品, 贯穿食品生产、流通、销售各环节, 与食品安全息息相关。为确保食品接触材料的安全性, 各国政府和国际组织均出台了一系列法规, 规范食品接触材料的生产和使用, 包括可用于食品接触材料的添加剂及其迁移限量。

我国 GB 9685—2016^[49]和 GB 4806.7—2016^[50]中对食品接触材料中的添加剂进行了规范, 但未列出聚酯低聚物, 也没有针对食品接触材料中聚酯低聚物残留量及其迁移量测定的标准。欧盟及成员国对食品接触材料的安全性要求均以法规、指令或通告的形式发布, 属于强制性文件^[51]。欧盟发布的食品接触材料及制品法规(EU) 10/2011 中^[28], 将环状 PBT 三聚体纳入允许使用的添加剂列表^[32], 未列出其他聚酯低聚物, 但在未来有可能将 PET 聚酯低聚物纳入管理范围。

5 结语

当 PET 包装材料与食品直接接触时, 聚酯低聚物会迁移到食品中, 迁移行为受到多重因素的影响。随着 PET 在食品包装领域应用的扩大, 以及新型 PET 材料在食品包装中的应用, PET 包装材料的潜在风险也受到人们更多关注。目前对 PET 中聚酯低聚物的研究十分有限, 存在以下几个问题: 暴露水平有待系统评估; 风险评估有待持续深入; 政策法规等有待建立和完善。因此, 建议针对 PET 包装材料的实际应用情况开展更多研究, 包括采用高分辨质谱开展 PET 包装材料中未知物的大规模筛查, 并构建聚酯低聚物的质谱数据库; 建立复杂基质中聚酯低聚物的检测方法, 并开展真实食品中聚酯低聚物的含量测定; 开展

聚酯低聚物的人群暴露评估, 并进行相应的风险表征; 建立聚酯低聚物的检测方法标准等。最终, 确保 PET 包装材料的使用安全及食品安全。

参考文献:

- [1] UBEDA S, AZNAR M, NERÍN C. Determination of Oligomers in Virgin and Recycled Polyethylene Terephthalate (PET) Samples by UPLC-MS-QTOF[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410(9): 2377-2384.
- [2] TSOCHATZIS E D, ALBERTO LOPES J, DEHOUCK P, et al. Proficiency Test on the Determination of Polyethylene and Polybutylene Terephthalate Cyclic Oligomers in a Food Simulant[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 23: 100441.
- [3] 许娜, 黄英杰, 常南. 不同种类食品塑料包装膜阻隔性能分析[J]. *新农业*, 2019(9): 5-6.
XU N, HUANG Y J, CHANG N. Analysis of Barrier Performance of Different Types of Food Plastic Packaging Film[J]. *New Agricultural*, 2019(9): 5-6.
- [4] 汪晓鹏. 塑料食品包装材料检验检测及安全分析[J]. *西部皮革*, 2022, 44(5): 38-41.
WANG X P. Inspection and Safety Analysis of Plastic Food Packaging Materials[J]. *West Leather*, 2022, 44(5): 38-41.
- [5] 王亨, 杨嘉伟, 严大迅. 聚酯(PET)食品包装材料安全研究进展[J]. *现代食品*, 2018, 11(21): 13-17.
WANG H, YANG J W, YAN D X. Research Progress on the Safety of Polyester (PET) Food Packaging Materials[J]. *Modern Food*, 2018, 11(21): 13-17.
- [6] 李乐, 侯存霞, 付亚波, 等. 金属包装覆膜技术的研究与应用进展[J]. *包装工程*, 2021, 42(7): 99-107.
LI L, HOU C X, FU Y B, et al. Research and Application Progress of Polymer-Coated Metal Packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(7): 99-107.
- [7] WANG Y N, GAO X, LIU B J, et al. Identification of Chemicals in a Polyvinyl Chloride/Polyethylene Multilayer Film by Ultra-High-Performance Liquid Chromatography/Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry and Their Migration into Solution[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1625: 461274.
- [8] 刘宏, 王亮, 陈胜, 等. 食品接触塑料材料及制品中高关注化合物的高分辨质谱分析技术研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(13): 4139-4149.
LIU H, WANG L, CHEN S, et al. Research Progress on

- High-Resolution Mass Spectrometry Analysis of High Concern Compounds in Food Contact Plastic Materials and Products[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(13): 4139-4149.
- [9] 魏帅, 鲍蕾. 食品接触材料中非有意添加物的检测方法[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(24): 8195-8203.
WEI S, BAO L. Analytical Methods of Non-Intentional Added Substance in Food Contact Material[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 10(24): 8195-8203.
- [10] HOPPE M, DE VOOGT P, FRANZ R. Identification and Quantification of Oligomers as Potential Migrants in Plastics Food Contact Materials with a Focus in Polycondensates A Review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 50(10): 118-130.
- [11] 郭靖, 徐艳敏, 石洪波, 等. 聚酯中低聚物的研究进展[J]. *聚酯工业*, 2020, 33(5): 14-16.
GUO J, XU Y M, SHI H B, et al. Research Progress of Oligomers in Polyester[J]. *Polyester Industry*, 2020, 33(5): 14-16.
- [12] TSOCHATZIS E D, ALBERTO LOPES J, GIKA H, et al. Development and Validation of an UHPLC-qTOF-MS Method for the Quantification of Cyclic Polyesters Oligomers in Pasta by Applying a Modified QuEChERS Clean-up[J]. *Food Chemistry*, 2021, 347: 129040.
- [13] TSOCHATZIS E D, ALBERTO LOPES J, KAPPENSTEIN O, et al. Quantification of PET Cyclic and Linear Oligomers in Teabags by a Validated LC-MS Method - in Silico Toxicity Assessment and Consumer's Exposure[J]. *Food Chemistry*, 2020, 317: 126427.
- [14] 李登辉, 张宜鹏, 马清云. 不同树脂配比的 GF 增强 PBT/PET 复合材料体系性能[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(12): 44-49.
LI D H, ZHANG Y P, MA Q Y. Performances of GF Reinforced PBT/PET Composites with Different Resin Ratios[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(12): 44-49.
- [15] 李倩云, 吴刚, 王亚, 等. 覆膜金属罐中 PBT/PET 环状低聚物在食品中的迁移测试及基于膳食暴露量的风险评估[J]. *分析测试学报*, 2022, 41(10): 1494-1500.
LI Q Y, WU G, WANG Y, et al. Migration Test and Risk Assessment Based on Dietary Exposure of PBT/PET Cyclic Oligomers in Polymer-Laminated Metal Cans[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2022, 41(10): 1494-1500.
- [16] 邓玉明, 唐蕾, 罗世鹏. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱对含 PET 食品接触材料中可迁移非挥发性物质的筛查研究[J]. *中国塑料*, 2022, 36(10): 131-137.
- DENG Y M, TANG L, LUO S P. Study on Determination of Migratable Nonvolatile Substances from PET containing Food Contact Materials by Using Ultra High Performance Liquid Chromatography Tandem Quadrupole Time of Flight High resolution Mass Spectrometry Screening Test[J]. *China Plastics*, 2022, 36(10): 131-137.
- [17] FU Y Q, ZHANG Y H, ZHOU Z H, et al. Screening and Determination of Potential Risk Substances Based on Liquid Chromatography-High-Resolution Mass Spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(14): 8454-8461.
- [18] SCHYMANSKI E L, SINGER H P, SLOBODNIK J, et al. Non-Target Screening with High-Resolution Mass Spectrometry: Critical Review Using a Collaborative Trial on Water Analysis[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(21): 6237-6255.
- [19] HERNANDEZ F, IBANEZ M, BADE R, et al. Investigation of Pharmaceuticals and Illicit Drugs in Waters by Liquid Chromatography-High-Resolution Mass Spectrometry[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2014, 63: 140-157.
- [20] 吴景杰, 叶蕾, 支朝晖, 等. 基于 UHPLC-QTOF MS 的 PLA 吸管中未知物的筛查识别[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(11): 1627-1632.
WU J J, YE L, ZHI C H, et al. Identification of Migrants from Polylactic Acid Straws by Ultrahigh Performance Liquid Chromatography-Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2021, 40(11): 1627-1632.
- [21] 苏启枝, 董彝, 李丹, 等. 食品接触材料中化合物的非靶向筛查技术研究进展[J]. *分析测试学报*, 2022, 41(10): 1558-1567.
SU Q Z, DONG B, LI D, et al. Research Progress on Untargeted Screening of Compounds in Food Contact Materials[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2022, 41(10): 1558-1567.
- [22] 胡雅静. 塑料食品接触材料中难挥发性迁移物的筛查及风险评估[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
HU Y J. Screening and Risk Assessment of Refractory Volatile Migrants in Plastic Food Contact Materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [23] BRENZ F, LINKE S, SIMAT T J. Linear and Cyclic Oligomers in PET, Glycol-Modified PET and Tritan™ Used for Food Contact Materials[J]. *Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure &*

- Risk Assessment, 2021, 38(1): 160-179.
- [24] 胡雅静, 宋晶丹, 杜振霞. 液质联用法对 PET 寡聚体的非靶向筛查[J]. 塑料, 2021, 50(1): 100-104.
- HU Y J, SONG J D, DU Z X. Non-Targeted Screening of PET Oligomers by LC-MS[J]. *Plastics*, 2021, 50(1): 100-104.
- [25] PIETROPAOLO E, ALBENGA R, GOSETTI F, et al. Synthesis, Identification and Quantification of Oligomers from Polyester Coatings for Metal Packaging[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1578: 15-27.
- [26] NASSER A L M, LOPES L M X, EBERLIN M N, et al. Identification of Oligomers in Polyethyleneterephthalate Bottles for Mineral Water and Fruit Juice. Development and Validation of a High-Performance Liquid Chromatographic Method for the Determination of First Series Cyclic Trimer[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1097(1/2): 130-137.
- [27] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则: GB 31604.1—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- National Food Safety Standard — General Principle for the Migration Test of Food Contact Materials and Their Products: GB 31604.1—2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [28] European Commission. Commission Regulation(EU) NO 10/2011 of 14 January 2011 on Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food[S]. Off. J. Eur. Union 2011, 12: 1-89
- [29] KIM D J, LEE K T. Analysis of Specific Migration of Monomers and Oligomers from Polyethylene Terephthalate Bottles and Trays According to the Testing Methods as Prescribed in the Legislation of the EU and Asian Countries[J]. *Polymer Testing*, 2012, 31(8): 1001.
- [30] ÚBEDA S, AZNAR M, VERA P, et al. Overall and Specific Migration from Multilayer High Barrier Food Contact Materials - Kinetic Study of Cyclic Polyester Oligomers Migration[J]. *Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2017, 34(10): 1784-1794.
- [31] HOPPE M, FORNARI R, DE VOOGT P, et al. Migration of Oligomers from PET: Determination of Diffusion Coefficients and Comparison of Experimental Versus Modelled Migration[J]. *Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2017, 34(7): 1251-1260.
- [32] ALBERTO LOPES J, TSOCHATZIS E D, KARASEK L, et al. Analysis of PBT and PET Cyclic Oligomers in Extracts of Coffee Capsules and Food Simulants by a HPLC-UV/FLD Method[J]. *Food Chemistry*, 2021, 345: 128739.
- [33] XU T T, QIU K, GAO H B, et al. Simultaneous Determination of Cyclic PET and PBT Oligomers Migrated from Laminated Steel Cans for Food[J]. *Food Control*, 2021, 130(2): 108396.
- [34] CASTLE L, MAYO A, CREWS C, et al. Migration of Poly(ethylene terephthalate) (PET) Oligomers from PET Plastics into Foods during Microwave and Conventional Cooking and into Bottled Beverages[J]. *Journal of Food Protection*, 1989, 52(5): 337-342.
- [35] FREIRE M T, DAMANT A P, CASTLE L, et al. Thermal Stability of Polyethylene Terephthalate (PET): Oligomer Distribution and Formation of Volatiles[J]. *Packaging Technology and Science*, 1999, 12(1): 29-36.
- [36] LESTIDO-CARDAMA A, VÁZQUEZ-LOUREIRO P, SENDÓN R, et al. Characterization of Polyester Coatings Intended for Food Contact by Different Analytical Techniques and Migration Testing by LC-MS(n)[J]. *Polymers*, 2022, 14(3): 487.
- [37] GALOTTO M J, TORRES A, GUARDA A, et al. Experimental and Theoretical Study of LDPE: Evaluation of Different Food Simulants and Temperatures[J]. *Food Research International*, 2011, 44(9): 3072-3078.
- [38] 陈达炜, 李少华, 赵云峰. 食品中化学危害物检测的样品前处理方法选择及开发策略[J]. *中国食品卫生杂志*, 2022, 34(5): 1104-1111.
- CHEN D W, LI S H, ZHAO Y F. Selection and Development Strategy of Sample Preparation Methods for the Detection of Chemical Hazards in Food[J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2022, 34(5): 1104-1111.
- [39] BEGLEY T H, DENNISON J L, HOLLIFIELD H C. Migration into Food of Polyethylene Terephthalate (PET) Cyclic Oligomers from PET Microwave Susceptor Packaging[J]. *Food Additives and Contaminants*, 1990, 7(6): 797-803.
- [40] 吴刚, 潘家杰, 徐彤彤, 等. 覆膜铁罐装食品中聚对苯二甲酸乙二醇酯及聚对苯二甲酸丁二酯环状低聚物的测定研究[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(19): 312-318.
- WU G, PAN J J, XU T T, et al. Determination of Polyethylene Terephthalate and Polybutyleneterephthalate Cyclic Oligomers in Laminated Steel Canned Food[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2023, 49(19): 312-318.

- [41] CARIOU R, RIVIÈRE M, HUTINET S, et al. Thorough Investigation of Non-Volatile Substances Extractible from Inner Coatings of Metallic Cans and Their Occurrence in the Canned Vegetables[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 435: 129026.
- [42] 葛琨, 胡玉玲, 李攻科. 食品接触材料样品前处理和检测方法研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(14): 4451-4460.
- GE K, HU Y L, LI G K. Research Progress on Sample Pretreatment and Detection Methods of Food Contact Materials[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 10(14): 4451-4460.
- [43] 夏禹, 郭项雨, 孔玉明, 等. 塑料食品接触材料样品前处理与检测技术研究进展[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(11): 1663-1671.
- XIA Y, GUO X Y, KONG Y M, et al. Research Advances in Sample Pretreatment and Analytical Techniques for Plastic Food Contact Materials[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2021, 40(11): 1663-1671.
- [44] 王芳, 刘曙, 沈康俊, 等. 食品接触材料及制品非有意添加物风险评估与监管[J]. *中国塑料*, 2019, 33(4): 89-95.
- WANG F, LIU S, SHEN K J, et al. Risk Assessment and Supervision of Non-Intentionally Added Substances in Food Contact Materials and Articles[J]. *China Plastics*, 2019, 33(4): 89-95.
- [45] NELSON C P, PATTON G W, ARVIDSON K, et al. Assessing the Toxicity of Polymeric Food-Contact Substances[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2011, 49(9): 1877-1897.
- [46] 钟怀宁, 陈俊骐, 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.
- [47] BAUER A, JESÚS F, GÓMEZ RAMOS M J, et al. Identification of Unexpected Chemical Contaminants in Baby Food Coming from Plastic Packaging Migration by High Resolution Accurate Mass Spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2019, 295: 274-288.
- [48] ECKARDT M, SCHNEIDER J, SIMAT T J. In Vitro Intestinal Digestibility of Cyclic Aromatic Polyester Oligomers from Polyethylene Terephthalate (PET) and Polybutylene Terephthalate (PBT)[J]. *Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2019, 36(12): 1882-1894.
- [49] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准: GB 9685—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- National Food Safety Standard — Standard for Uses of Additives in Food Contact Materials and Their Products: GB 9685—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [50] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触用塑料材料及制品: GB 4806.7—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- National Food Safety Standard — Food Contact Used Plastic Materials and Products: GB 4806.7—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [51] 商贵芹, 陈少鸿, 刘君峰. 国内外食品接触材料法规比较及于我国的借鉴[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(3): 1197-1202.
- SHANG G Q, CHEN S H, LIU J F. Comparison of Food Contact Materials Regulations at Home and Abroad and the Reference to our Country[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2016, 7(3): 1197-1202.