DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260529005
引用格式: 金莉莉, 邹凯, 孙仁悦, 等. 食品接触用纸基复合材料中非挥发性迁移物的非靶向筛查与风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(15): 134–143.
Jin Lili, Zou Kai, Sun Renyue, et al. Non-targeted screening and risk assessment of non-volatile migration compounds in paper-based composite materials for food contact [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(15): 134–143. (in Chinese with English abstract).

食品接触用纸基复合材料中非挥发性迁移物的非靶向筛查与风险评估

金莉莉[1], 邹　凯[1], 孙仁悦[1], 李金凤[1], 罗世鹏[2], 刘桂华[3*], 汪　蓉[3]

(1. 常州工业及消费品检验有限公司, 常州　213000; 2. 江苏理工学院化学化工学院, 常州　213000; 3. 南京海关危险货物与包装检测中心, 常州　213000)

摘　要: 目的　对食品接触用纸基复合材料开展非挥发性迁移物非靶向筛查与风险评估研究。**方法**　采用液相色谱-四极杆飞行时间质谱法对纸/铝/塑和纸/塑 2 类典型食品接触用纸基复合材料在不同迁移条件下非挥发性物质的迁移情况进行全面筛查, 基于迁移试验结果开展风险评估, 并利用主成分分析(principal component analysis, PCA)方法对比 2 类材料迁移物质差异。**结果**　2 类纸基复合材料在酸性模拟物和含醇模拟物中共计筛查出包括施胶剂、抗氧剂、润滑剂在内的 38 种非挥发性迁移物; 经风险评估发现, 纸/塑复合膜在 95%乙醇中迁移出的 5 种烷基烯酮二聚体(alkyl ketene dimer, AKD)施胶剂类物质存在潜在健康风险, 建议开展更为精细的风险评估研究; PCA 结果显示 2 种纸基复合材料在 95%乙醇中迁移物组成存在可辨识的差异, 纸/塑复合膜整体迁移出的物质种类和迁移量均高于纸/铝/塑复合膜。**结论**　综合迁移研究数据表明, 纸/塑复合材质对纸基材料中的风险物质阻隔性能低于纸/铝/塑复合材质。在包装高油脂或酒精类食品时, 应关注 AKD 施胶剂类物质的迁移风险, 建议可从优化施胶工艺、强化纸原材料质量筛选、调整/增设阻隔层厚度、限定使用范围等途径降低风险。

关键词: 食品接触材料; 纸基复合材料; 非靶向筛查; 风险评估; 施胶剂
中图分类号: TS206.4　　**文献识别码:** A　　**文章编号:** 2095–0381(2026)15–0134–10

Non-targeted screening and risk assessment of non-volatile migration compounds in paper-based composite materials for food contact

JIN Li-Li[1], ZOU Kai[1], SUN Ren-Yue[1], LI Jin-Feng[1], LUO Shi-Peng[2], LIU Gui-Hua[3*], WANG Rong[3]

(1. *Changzhou Industrial and Consumable Products Inspection Co*., *Ltd*., *Changzhou* 213000, *China*; 2. *School of Chemistry and Chemical Engineering*, *Jiangsu University of Technology*, *Changzhou* 213000, *China*; 3. *Nanjing Customs District Testing Center for Dangerous Goods and Packaging*, *Changzhou* 213000, *China*)

收稿日期: 2026-05-29
基金项目: 内蒙古自治区科技计划项目(2025YFSH0064); 乳业科技创新基金-蒙牛专项项目(CDIAKCJJ-MN-2025-008); 江理工产教融合项目(11210412609)

第一作者: 金莉莉(1994—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料检测。E-mail: jinlili.7.22@qq.com
***通信作者:** 刘桂华(1983—), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料合规检测技术开发、非靶向高通量筛查技术研究。E-mail: liugh@dptc.org

ABSTRACT: Objective　To conduct non-targeted screening and risk assessment of non-volatile migrants from food contact paper-based composite materials. **Methods**　Liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry was adopted to comprehensively screen the migration behaviors of non-volatile substances from 2 typical food contact paper-based composites (paper/aluminum/plastic and paper/plastic) under different migration conditions. Risk assessment was performed to assess the safety risks of the detected migrants. Principal component analysis (PCA) was further applied to compare the differences in migration substances between the 2 types of materials. **Results**　A total of 38 kinds of non-volatile migrants, including sizing agents, antioxidants and lubricants, were identified from the 2 types of materials in acidic food simulants and high alcohol-containing food simulants. Risk assessment results indicated that 5 kinds of alkyl ketene dimer (AKD) sizing agents migrating from paper/plastic composite films in 95% ethanol posed potential health risks, suggesting that further refined risk evaluation was required. PCA revealed distinguishable differences in the composition of migrants between the 2 kinds of paper-based composites under 95% ethanol migration conditions. The number and migration levels of migrants released from paper/plastic composite films were overall higher than those from paper/aluminum/plastic composites. **Conclusion** The comprehensive migration data demonstrated that the barrier performance of paper/plastic composites against hazardous substances in paper substrates is inferior to that of paper/aluminum/plastic composites. Special attention should be paid to the migration risk of AKD sizing agents when packaging high-fat or alcoholic foodstuffs. It is proposed that relevant risks can be reduced by optimizing the sizing process, strengthening the quality screening of raw paper materials, adjusting or increasing the thickness of the barrier layer and defining the application scope.

KEY WORDS: food contact materials; paper-based composites; non-targeted screening; risk assessment; sizing agent

0　引　言

随着“限塑令”和“绿色包装”等环保政策的深入推进, 纸质材料因具备轻量化、可降解及可再生等特性, 在全球食品包装领域的应用范围与市场需求呈现出快速增长的态势[1]。然而, 相较于合成高分子材料紧密的聚合物结构, 天然植物纤维疏松多孔的结构使得纸质材料在阻隔性能和机械强度方面存在一定不足[2]。为满足食品包装的功能性需求, 生产企业以纸或纸板为基材, 采用表面涂布、镀膜、层压、共挤等复合工艺, 将纸质材料与金属、聚合物等材料相结合, 形成具备承压、阻隔、保温、抗菌等多功能的纸基复合材料[3−4]。Koronaiou 等[5]研究发现, 纸包装虽被视为绿色替代品, 但其化学迁移的复杂性显著高于传统塑料。而纸基复合材料由于不同材料的混合使用, 其结构和工艺的复杂性可能引入更多种类的化学物质, 包括生产加工过程中引入的有意添加物及其反应副产物、降解产物和外来污染物等非有意添加物, 这些物质可能通过迁移进入食品, 对消费者健康构成潜在风险[6−8]。

为有效管控此类复合材料中有害物质的迁移风险, 我国已出台相应的产品标准及系列检测方法标准[9]。然而, 常规的靶向检测方法对于样品中明确的风险物质可以取得显著的检测效果, 但对于来源复杂且信息未知的痕量迁移物质的筛查仍难以覆盖。近年来, 高分辨质谱分析技术在食品接触材料非靶向筛查中的应用研究不断深入[10]。以飞行时间质谱和轨道阱质谱为代表的高分辨质谱技术凭借快速精准测定化合物精确质量, 分析质谱数据(包括分子离子峰、同位素峰和碎片离子峰), 可准确解析未知化合物的结构[11−12]。目前, 对于纸基食品包装材料的非靶向筛查已有部分研究[2,11,13−14], 如 Blanco-Zubiaguirre 等[15]采用液相色谱-串联轨道阱质谱法对食品接触用纸与纸板中风险物质进行了筛查, 共计发现 97 种涵盖欧洲法规所列的光引发剂、邻苯二甲酸盐、杀菌剂及抗氧化剂等化学物质及未纳入该清单的物质。Sapozhnikova 等[16−17]分别利用气相、液相色谱-串联轨道阱质谱技术, 确定了披萨盒、披萨盒内衬及肉垫纸等常见食品接触用纸制品中 153 种非挥发性迁移物和 35 种半挥发迁移物。这些研究表明, 非靶向高通量筛查技术能够精准识别纸质材料中的潜在风险物质, 为材料安全性评估提供有效的科学数据支撑, 然而目前针对纸基复合包装中迁移物质的非靶向研究和安全评价尚未形成系统。

因此, 本研究基于团队长期建立的食品接触材料非靶向筛查技术体系, 针对食品接触用纸/铝/塑和纸/塑这 2 类典型纸基复合材料, 采用液相色谱-四极杆飞行时间质谱 (liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry, LC-QTOF)技术开展非挥发性迁移物的非靶向筛查研究。在此基础上, 通过合规评估和毒理学评估对检出的迁移物进行风险评价, 利用主成分分析(principal component analysis, PCA)方法对比这 2 类

材料中物质迁移特征差异，揭示材料结构与迁移风险之间的内在关联，为食品接触用纸基复合材料的安全研究与设计应用提供重要的科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

市场共计采集 8 批食品接触用纸/铝/塑和纸/塑复合膜样品，按材质分为其中纸/铝/塑材质(5 批)，纸/塑材质(3 批)，与生产厂家确认具体主材质分别是以纸、铝箔、聚乙烯和纸、聚乙烯为基础的复合包装材料，样品规格为面积大于 50 dm^2 的卷膜，厚度约 0.5 mm，主要用于牛奶、果汁等液体食品包装。

邻苯二甲酸正二辛酯-D_4(质量浓度 10000 mg/L)、花生酸-D_{39}(纯度≥98%)、4-硝基苯酚四丁铵(纯度≥98%)、4-羟基-4'-溴联苯(纯度≥98%)、0.22 μm 聚四氟乙烯有机滤膜(上海安谱实验科技股份有限公司)；脱氢松香酸-D_2(质量浓度 10000 mg/L，坛墨质检科技股份有限公司)；乙酸(色谱纯，上海泰坦科技股份有限公司)；无水乙醇、甲酸铵(色谱纯)、甲醇(质谱级)(德国默克公司)。

1.2 仪器与设备

SHIMADZU LC-40 SCIX X500R LC-QTOF 仪(美国 Sciex 公司)；Waters XSelect HSS T3 色谱柱(2.1 mm×100 mm，A2.5 μm，上海安谱实验科技股份有限公司)；PURELAB Option-Q7/15 超纯水纯化系统(英国埃尔格公司)；XS205 DU 万分之一分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司)；FD-260 热鼓风循环干燥箱(德国宾得公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 迁移试验和样品制备

本研究依据 GB 31604.1—2023《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》和 GB 5009.156—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则》的要求，模拟 2 类材料与食品接触的实际状态、可能接触的食品类型开展迁移测试，具体迁移试验方法与条件如表 1 所示。每批样品设置 3 个平行样品，并设置空白样品共同进行全流程迁移试验。迁移试验所得浸泡液经 0.22 μm 有机滤膜过滤后准确移取 1 mL 至进样小瓶中，加入 50 μL 质量浓度为 0.2 mg/L 的混合内标标准溶液后混匀(每个内标质量均为 0.01 μg)，待 LC-QTOF 测试。

1.3.2 仪器条件

色谱条件：色谱柱为 Waters XSelect HSS T3 (2.1 mm ×100 mm，2.5 μm)，流动相 A 为 5 mmol/L 甲酸铵，流动相 B 为甲醇，流速为 0.3 mL/min，柱温为 40 ℃，进样量为 2.0 μL，具体梯度洗脱程序如下表 2 所示。

质谱条件：正离子模式参数：离子源气路 1 压力设定为 55 psi，气帘气压力为 30 psi，碰撞气压力为 7 psi；离子化温度为 550 ℃；喷嘴电压为 5500 V，一级与二级质谱去簇电压均为 60 V；一级和二级碰撞能量分别为 10 V 和 35 V，二级动态调节范围±15 V；数据采集模式为信息依赖性采集；一级和二级质谱扫描范围分别为 100~1500 Da 和 30~1000 Da。负离子模式参数除极性切换为负，喷嘴电压调整为–4500 V，其余参数与正离子模式保持一致。

表 1 迁移试验信息

Table 1 Migration test information

样品类型	浸泡方法	食品模拟物	迁移次数	迁移条件
纸/铝/塑复合膜 纸/塑复合膜	迁移测试池法(对食品接触面进行迁移测试)	4%乙酸，95%乙醇[18]	1 次	60 ℃，10 d

注：百分数为体积分数。

表 2 梯度洗脱程序

Table 2 Gradient elution program

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.00	90	10
8.00	0	100
17.00	0	100
17.10	90	10
20.00	90	10

1.3.3 定性、半定量方法

使用 SCIEX OS 3.0 软件对样品进行非靶向筛查数据采集与物质定性工作，通过与空白样品进行比对找出目标峰，采用数据库匹配和人工解析完成未知物的定性。数据库匹配度低于 90%时，利用软件拟合可能的物质分子式组合，结合行业信息在在线化学物质数据库检索最有可能的化合物，并将其结构导入软件验证其与目标物二级碎片质谱峰的匹配度，匹配度大于等于 90%时可确认目标物结构。具体定性流程如图 1 所示。

综合现有文献中纸基材料所检出的物质[19–20]，共筛选出 5 种官能团种类丰富、结构相近但在食品接触材料中不常使用到的物质作为内标，分别为邻苯二甲酸正二辛酯-D_4、花生酸-D_{39}、脱氢松香酸-D_2、4-硝基苯酚四丁铵和 4-羟基-4'-溴联苯。本研究根据定性物质结构、保留时间和内标的相似性选择最相近的内标进行半定量分析。本筛查方法根据欧盟塑料法规(EU) No 10/2011《关于预期与食品接触的塑料材料和制品》中注明“除非为特定物质设定了具体的检出限，否则检出限为 0.01 mg/kg”的要求，设定本方法检出限(limit of detection，LOD)为 5 μg/kg，半定量浓度为 10 μg/L。同时，针对 5 种内标在 2 种食品模拟物中加标

浓度水平为 10 μg/L 的条件下开展 6 次平行回收试验。试验结果显示, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)均小于等于 10%, 表明本方法具有良好的重复性(表 3)。

1.3.4　迁移量计算方法

根据筛查物质在浸泡液中半定量的浓度, 结合浸泡面积体积比和实际与食品接触面积体积比计算该物质迁移量, 具体按以下公式(1)计算。

$$x = C_S \times \frac{(A_1 - A_0) \times V \times f}{S} \quad (1)$$

式中: x 为筛查物质特定迁移量, mg/kg; C_s 为内标浓度 0.01 mg/kg; A_1 为样品浸泡液中目标物与对应内标峰面积比; A_0 为空白样品浸泡液中目标物与对应内标峰面积比; V 为浸泡体积, L; S 为浸泡面积, dm^2; f 为样品与食物实际接触的面积体积比, 因具体包装规格未知故采用 6 dm^2/1 L 作为样品与食物实际接触的面积体积比。

1.3.5　风险评估方法

检出物首先根据现行国内外食品接触材料及制品法规限量要求进行合规性评价。若该物质授权使用但无具体特定迁移限量参考的, 依照 GB 9685—2016《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》A.3 条款、(EU) No 10/2011 法规第 19 条不再另行风险评估。其余缺乏明确使用或限值要求, 则依照危害评估、暴露评估和风险表征开展风险评估工作[21]。

危害评估: 在权威毒理学数据库和已发表的毒理学研究中查询待评估物质的健康指导值(health-based guidance values, HBGV)。当缺少相关资料时, 参考欧洲食品安全局推荐的毒理学关注阈值(threshold of toxicological concern, TTC), 根据物质结构分类, 赋予相应的 TTC 阈值[22]。

暴露评估: 基于欧盟规定的食品接触材料暴露评估条件, 假定一个 60 kg 体重的人每天摄入 1 kg 含检出物质的纸/铝/塑或纸/塑材料及制品接触的食品, 则常规人群对于该物质的每日膳食暴露量(estimated daily intake, EDI), 计算见公式(2)。

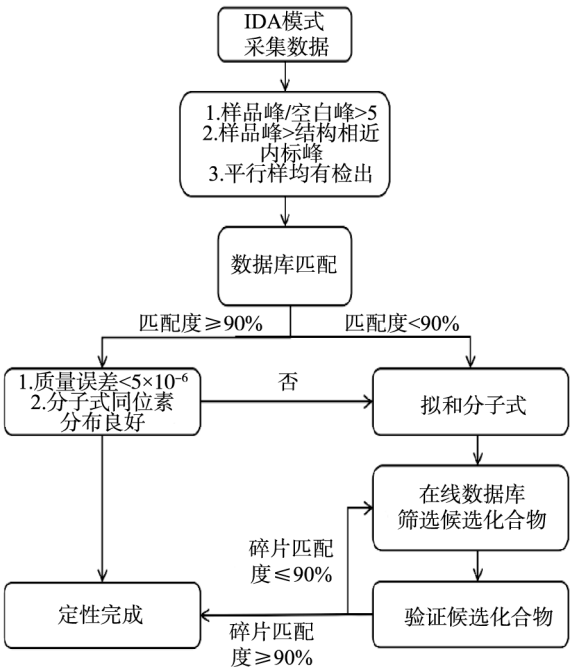
$$EDI = M \times 1\ kg/d/(60\ kg \bullet BW) \quad (2)$$

式中: M 为迁移量(多批次检出以平均值计), mg/kg。

风险表征: 基于国际通行做法, 假设来源于纸/铝/塑或纸/塑复合膜中目标物的暴露量贡献率为 20%[23]。将 EDI 与 HBGV 或 TTC 阈值相比, 若比值小于 20%时, 则在预期使用条件下, 该物质对常规人群人体健康造成风险的可能性较低, 反之, 则该物质可能会对人体造成一定的健康风险。

1.4　数据处理

本研究所有样品数据均基于 3 次独立样品测试, 由 SCIEX OS 3.0 软件采集与计算, 采用 WPS Office Excel 2025 进行统计分析, Origin 2024 开展 PCA。



注: IDA 为信息依赖采集(information dependent acquisition)。

图 1　定性流程图

Fig.1　Qualitative analysis workflow

表 3　5 种内标加标回收率的 RSDs (n=6)

Table 3　RSDs for the recoveries of the 5 kinds of internal standards (n=6)

内标	食品模拟物	平均质量浓度/(μg/L)	RSDs/%
邻苯二甲酸正二辛酯-D_4	4%乙酸	6.97	8.40
	95%乙醇	10.12	2.00
4-硝基苯酚四丁铵	4%乙酸	11.76	1.52
	95%乙醇	10.87	1.66
花生酸-D_{39}	4%乙酸	9.71	9.30
	95%乙醇	11.75	1.92
脱氢松香酸-D_2	4%乙酸	8.99	7.75
	95%乙醇	8.71	2.01
4-羟基-4'-溴联苯	4%乙酸	10.80	5.58
	95%乙醇	10.47	6.19

2　结果与分析

2.1　纸/铝/塑复合膜中非挥发性迁移物质非靶向筛查与风险评价结果

2.1.1　纸/铝/塑复合膜中非挥发性迁移物质定性结果和来源分析

表 4 筛查定性结果显示在 4%乙酸(V:V)模拟物中均无物质检出, 95%乙醇(V:V)模拟物中共计检出 11 种迁移物, 可能来源主要有纸中的施胶剂和塑料中的抗氧剂。

施胶剂是造纸常用添加剂，通过浆内或表面施胶提升纸张防水、防油、适印性等性能。本研究中 5 批纸/铝/塑复合膜在 95%乙醇(*V*:*V*)模拟物中共计检出 8 种施胶剂物质，根据来源可分为 2 大类，即生物来源的松香施胶剂和化学合成的 AKD 施胶剂。检出率最高的为松香酸(检出率 100%)，其为松香的主要成分，具有疏水性的三环菲骨架式结构，有利于增加纸张防水性能[24–25]。除松香酸以外，检出的其余施胶剂均为 AKD 类施胶剂。如图 2 所示，AKD 施胶剂含有疏水基团的长链烷基和具有高反应活性的 *β*-内酯环结构，在施胶过程中当*β*-内酯环与纸纤维素上的羟基发生酯化反应后，两边烷基长链紧密排列在纤维表面，可形成稳定的疏水屏障[26–27]。其通常以硬脂酸为主的长链脂肪酸为原料[28]，通过脂肪酸的酰氯化和脱氯制得。此外，AKD 在合成或施胶过程中遇水易发生水解反应，水分子中的氧原子亲核进攻 *β*-内酯环的羰基碳，使得环中 C(羰基)–O(桥氧)键优先断裂致四元环开环，形成 *β*-酮酸中间体。由于 *β*-酮酸极不稳定，易脱去 1 分子 CO_2，生成长链脂肪酮，该产物无亲水-疏水两性结构，因此无法锚定于纤维表面。由于 AKD 的合成和施胶过程中的反应具有特殊性，生成的酮类化合物在其他施胶方法中不可见[28]。因此，在纸/铝/塑复合膜中检出以棕榈酸、硬脂酸、三十烷酸等为主的 6 种脂肪酸和 1 种脂肪酮(表 4 中 1~7 号物质)，可能来源均为 AKD 施胶剂。

抗氧剂是广泛应用于塑料等高分子材料中延缓材料氧化的添加剂。纸/铝/塑复合膜在 95%乙醇(*V*:*V*)模拟物中，主要检出的抗氧剂类型为抗氧剂 1076，其检出率为 100%。其余 2 种抗氧剂类物质均为抗氧剂 1076 降解产物，分别是脱氢产物和脱叔丁基产物，二者检出率均为 40%。抗氧剂 1076 苯环上的羟基邻位被叔丁基占据，叔丁基的空间位阻结构使酚羟基的氢原子具有更高的活性，能够与自由基发生反应，从而终止氧化反应，发挥抗氧化作用[29]；而在阻止塑料老化的同时也会使自身发生降解，因此抗氧剂 1076 脱氢产物和脱叔丁基产物通常可能是在生产加工时受到高温或紫外线而产生[5,30]。

2.1.2 纸/铝/塑复合膜中非挥发性迁移物质的半定量结果及风险评价

纸/铝/塑复合膜样品在 95%乙醇(*V*:*V*)模拟物中非挥发迁移物质迁移量检出浓度在 0.011~0.130 mg/kg 区间(表 4)，其中抗氧剂 1076 迁移量为检出最大值。棕榈酸、硬脂酸、二十四烷酸、松香酸和抗氧剂 1076 可查询到相关参照法规，且迁移量符合对应限量标准。其余 6 种检出物质均无限量标准及官方公布的 HBGV 可查询，采用 TTC 阈值法评估，C_{26}~C_{30} 脂肪酸和抗氧剂 1076 脱叔丁基产物均属于 Cramer I类，16-三十一酮和抗氧剂 1076 脱氢产物属于 Cramer II类，经毒理学评估后，EDI 与 TTC 阈值比值均小于 20%。因此，纸/铝/塑复合膜中迁出物质在预期使用条件下对人体造成健康风险的可能性较低。

表 4 纸/铝/塑复合膜在 2 种模拟物中非挥发性迁移物质筛查和风险评估结果

Table 4 Screening and risk assessment results of non-volatile migration substances in paper/aluminum/plastic composite films in 2 kinds of simulated objects

模拟物	序号	CAS 号	检出物质	分子式	可能来源	迁移量检出范围/(mg/kg)	检出率/%	EDI/[mg/(kg bw•d)]	Cramer 分类	TTC 阈值/[mg/(kg bw•d)]]	EDI/TTC 阈值/%
4%乙酸(*V*:*V*)	未检出										
95%乙醇(*V*:*V*)	1	57-10-3	棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	AKD 施胶剂	0.020~0.079	60			/[a]	
	2	57-11-4	硬脂酸	$C_{18}H_{36}O_2$	AKD 施胶剂	0.011~0.022	40			/[a]	
	3	557-59-5	二十四烷酸	$C_{24}H_{48}O_2$	AKD 施胶剂	0.028	20			/[a]	
	4	506-46-7	二十六烷酸	$C_{26}H_{52}O_2$	AKD 施胶剂	0.022	20	0.00037	I	0.030	1.23
	5	506-48-9	二十八烷酸	$C_{28}H_{56}O_2$	AKD 施胶剂	0.026	20	0.00043	I	0.030	1.43
	6	506-50-3	三十烷酸	$C_{30}H_{60}O_2$	AKD 施胶剂	0.026~0.031	60	0.00047	I	0.030	1.57
	7	502-73-8	16-三十一酮	$C_{31}H_{62}O$	AKD 施胶剂	0.012	20	0.00020	II	0.009	2.22
	8	514-10-3	松香酸	$C_{20}H_{30}O_2$	松香施胶剂	0.015~0.085	100			/[a]	
	9	2082-79-3	抗氧剂 1076	$C_{35}H_{62}O_3$	抗氧剂	0.110~0.130	100			/[a]	
	10	19277-65-7	抗氧剂 1076 脱氢产物	$C_{35}H_{60}O_3$	抗氧剂	0.014~0.016	40	0.00025	II	0.009	2.78
	11	110729-26-5	抗氧剂 1076 脱叔丁基产物	$C_{31}H_{54}O_3$	抗氧剂	0.021~0.022	40	0.00037	I	0.030	1.23

注：/[a]表示该物质迁移量在中国、欧盟、德国等相关法规规定内，无需进行风险评估。烷基烯酮二聚体(alkyl ketene dimer, AKD)。下同。

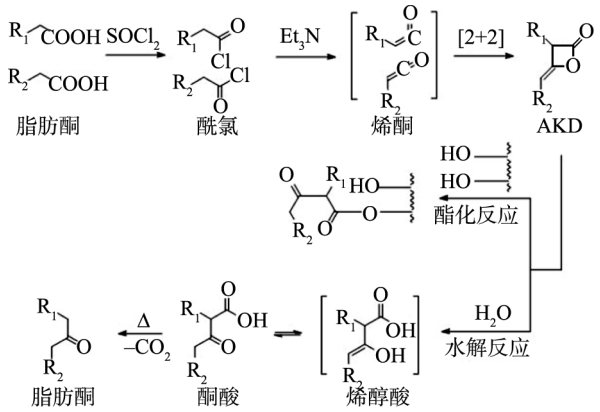


图 2　AKD 合成、酯化及水解反应机制

Fig.2　Mechanism of AKD synthesis, esterification and hydrolysis reaction

2.2　纸/塑复合膜中非挥发性迁移物质非靶向筛查与风险评价结果

2.2.1　纸/塑复合膜中非挥发性迁移物质非靶向筛查结果

如表 5 所示, 3 批纸/塑复合膜中非挥发性物质在 4%乙酸(*V*:*V*)模拟物中有 2 种迁移物质检出, 可能来源均为松香施胶剂, 分别是脱氢松香酸和松香酸, 检出率为 66.7%和 33.3%; 在 95%乙醇(*V*:*V*)模拟物中共计检出 34 种迁移物, 可能来源主要为纸中的施胶剂和塑料中的抗氧剂和润滑剂。

95%乙醇(*V*:*V*)模拟物中共发现 5 种松香类施胶剂物质和 22 种 AKD 类施胶剂物质。松香酸结构中的羧基和共轭双键经脱氢、甲酯化等反应, 生成脱氢松香酸、脱氢松香酸甲酯、脱氢松香醛等系列反应物[18]。检出的 AKD 类施胶剂物质主要有 14 种可能为 AKD 原料的长链饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸(表 5 中 9~22 号物质), 4 种水解产物脂肪酮类物质(表 5 中 1~4 号物质), 2 种酮酸(表 5 中 5~6 号物质), 2 种烯酮二聚物(表中 7~8 号物质)。其中, 16-三十一酮、16-三十三酮、2-十八酰基硬脂酸和棕榈酸检出率均高达 100.0%。相比于纸/铝/塑复合膜, 纸/塑复合膜中抗氧剂的类型多了 1 种受阻酚类抗氧剂—抗氧剂 1010, 检出率为 33.3%。此外, 纸/塑复合膜中 3 种脂肪酸酰胺类物质和 1 种脂肪酸酯类物质, 该系列物质常用于塑料加工中防止塑料薄膜黏连、降低摩擦系数。其中, 硬脂酸乙酯亦有可能是由于硬脂酸在 95%乙醇模拟物中与乙醇发生酯化反应的产物。

2.2.2　纸/塑复合膜中非挥发性迁移物质的半定量结果及风险评价

纸/塑复合膜样品在 4%乙酸(*V*:*V*)浸泡液中非挥发迁移物质迁移量检出浓度在 0.031~0.041 mg/kg, 在 95%乙醇(*V*:*V*)浸泡液中物质迁移量在 0.010~0.870 mg/kg(表 5)。在 4%乙酸(*V*:*V*)模拟物中检出的 2 种松香施胶剂, 经合规和风险评估在预期使用条件下对人体健康造成风险的可能性较低。在 95%乙醇(*V*:*V*)模拟物中检出的 20 种物质, 经全球法规查询均符合法规要求; 其余 14 种物质缺乏法规授权及官方 HBGV 数据, 经 Cramer 分类判定, 共有 4 种物质属于 Cramer I类, 7 种属于 Cramer II类, 2 种属于 Cramer III类。经评估计算, 3 种酮类化合物(16-三十一酮、16-三十三酮和 18-三十五酮)和 2 种烯酮二聚物(十六烯酮和十八烯酮二聚物、十八烯酮和十八烯酮二聚物)的 EDI 与 TTC 阈值比值均大于 20%, 表明可能对常规人群存在一定的健康风险。根据现有 16-三十一酮和 18-三十五酮的迁移动力学研究来看, 此类物质迁移量在与食品模拟物长时间接触下呈现逐渐增加的趋势[17]。因此, 纸/塑复合膜在盛装果汁等水性食品时对人体健康造成风险的可能性较低, 但接触高乙醇含量或油脂类食品时应重点关注 AKD 施胶剂类物质的迁移安全性。

2.3　2 种纸基复合材料迁移物质差异分析

2 种多层复合纸质材料在 4%乙酸(*V*:*V*)模拟物中检出物质较少, 因此本研究主要以 95%乙醇(*V*:*V*)模拟物中迁移数据为分析对象, 将 2 种材质不同批次样品检出的迁移物质及对应迁移量组成数据矩阵导入 Origin 2024 软件中开展 PCA, 不同批次间未检出的物质迁移量以 0 mg/kg 为计。鉴于样本量有限, PCA 结果作为探索性模式识别参考。

PCA 得分图显示(图 3), 2 种材质总体呈现一定分离趋势, 且纸/塑样品在主成分空间中分散程度较高, 纸/铝/塑样品则集中于 PC1 负向区域, 表明前者组内迁移物谱差异

表 5　纸/塑复合膜在 2 种模拟物中非挥发性迁移物质筛查和风险评估结果

Table 5　Screening and risk assessment results of non-volatile migration substances in paper/plastic composite films in 2 kinds of simulated objects

模拟物	序号	CAS 号	检出物质	分子式	可能来源	迁移量检出范围/(mg/kg)	检出率/%	EDI/[mg/(kg bw•d)]	Cramer 分类	TTC 阈值/[mg/(kg bw•d)]	EDI/TTC 阈值/%
4%乙酸(*V*:*V*)	1	1231-75-0	脱氢松香酸	$C_{20}H_{28}O_2$	松香施胶剂	0.031~0.036	66.7	0.00057	I	0.030	1.90
	2	514-10-3	松香酸	$C_{20}H_{30}O_2$	松香施胶剂	0.041	33.3	/[a]			
95%乙醇(*V*:*V*)	1	34394-11-1	14-二十九酮	$C_{29}H_{58}O$	AKD 施胶剂	0.016	33.3	0.00027	II	0.009	3.00
	2	502-73-8	16-三十一酮	$C_{31}H_{62}O$	AKD 施胶剂	0.021~0.600	100.0	0.00617	II	0.009	68.56
	3	15740-35-9	16-三十三酮	$C_{33}H_{66}O$	AKD 施胶剂	0.021~0.460	100.0	0.00400	II	0.009	44.44

表 5(续)

模拟物	序号	CAS 号	检出物质	分子式	可能来源	迁移量检出范围/(mg/kg)	检出率/%	EDI/[mg/(kg bw•d)]	Cramer 分类	TTC 阈值/[mg/(kg bw•d)]	EDI/TTC 阈值/%
	4	504-53-0	18-三十五酮	$C_{35}H_{70}O$	AKD 施胶剂	0.110	33.3	0.00183	II	0.009	20.33
	5	129348-43-2	2-十八酰基硬脂酸	$C_{36}H_{70}O_3$	AKD 施胶剂	0.068~0.120	100	0.00160	I	0.030	5.33
	6	/*	2-十八酰基棕榈酸	$C_{34}H_{66}O_3$	AKD 施胶剂	0.031~0.140	66.7	0.00143	I	0.030	4.77
	7	/*	十六烯酮和十八烯酮二聚物	$C_{34}H_{64}O_2$	AKD 施胶剂	0.020	33.3	0.00033	III	0.0015	22.00
	8	/*	十八烯酮和十八烯酮二聚物	$C_{36}H_{68}O_2$	AKD 施胶剂	0.021~0.030	66.7	0.00043	III	0.0015	28.67
	9	638-53-9	十三烷酸	$C_{13}H_{26}O_2$	AKD 施胶剂	0.033	33.3		/[a]		
	10	544-63-8	肉豆蔻酸	$C_{14}H_{28}O_2$	AKD 施胶剂	0.150	33.3		/[a]		
	11	1002-84-2	十五烷酸	$C_{15}H_{30}O_2$	AKD 施胶剂	0.530	33.3		/[a]		
	12	57-10-3	棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	AKD 施胶剂	0.027~0.870	100.0		/[a]		
	13	506-12-7	十七烷酸	$C_{17}H_{34}O_2$	AKD 施胶剂	0.055~0.450	66.7		/[a]		
	14	57-11-4	硬脂酸	$C_{18}H_{36}O_2$	AKD 施胶剂	0.069~0.550	66.7		/[a]		
	15	463-40-1	亚麻酸	$C_{18}H_{30}O_2$	AKD 施胶剂	0.013~0.019	66.7		/[a]		
	16	60-33-3	亚油酸	$C_{18}H_{32}O_2$	AKD 施胶剂	0.071~0.085	66.7		/[a]		
	17	646-30-0	十九烷酸	$C_{19}H_{38}O_2$	AKD 施胶剂	0.020	33.3		/[a]		
	18	506-30-9	花生酸	$C_{20}H_{40}O_2$	AKD 施胶剂	0.060	33.3		/[a]		
95%乙醇(*V*:*V*)	19	2363-71-5	二十一烷酸	$C_{21}H_{42}O_2$	AKD 施胶剂	0.021	33.3		/[a]		
	20	112-85-6	二十二烷酸	$C_{22}H_{44}O_2$	AKD 施胶剂	0.092	33.3		/[a]		
	21	2433-96-7	二十三烷酸	$C_{23}H_{46}O_2$	AKD 施胶剂	0.021	33.3		/[a]		
	22	557-59-5	二十四烷酸	$C_{24}H_{48}O_2$	AKD 施胶剂	0.065	33.3		/[a]		
	23	514-10-3	松香酸	$C_{20}H_{30}O_2$	松香施胶剂	0.110~0.360	66.7		/[a]		
	24	13601-88-2	脱氢松香醛	$C_{20}H_{28}O$	松香施胶剂	0.010	33.3	0.00017	II	0.009	1.89
	25	1231-75-0	脱氢松香酸	$C_{20}H_{28}O_2$	松香施胶剂	0.035~0.120	66.7	0.00130	I	0.030	4.33
	26	1235-74-1	脱氢松香酸甲酯	$C_{21}H_{30}O_2$	松香施胶剂	0.010	33.3	0.00017	II	0.009	1.89
	27	/*	松香酸类似物	$C_{20}H_{32}O$	松香施胶剂	0.016	33.3	0.00027	-	-	-
	28	6683-19-8	抗氧剂 1010	$C_{73}H_{108}O_{12}$	抗氧剂	0.013	33.3		/[a]		
	29	2082-79-3	抗氧剂 1076	$C_{35}H_{62}O_3$	抗氧剂	0.087~0.120	66.7		/[a]		
	30	19277-65-7	抗氧剂 1076 脱氢产物	$C_{35}H_{60}O_3$	抗氧剂	0.020	33.3	0.00033	II	0.009	3.67
	31	111-61-5	硬脂酸乙酯	$C_{20}H_{40}O_2$	润滑剂/AKD 施胶剂	0.021	33.3	0.00035	I	0.030	1.17
	32	124-26-5	硬脂酰胺	$C_{18}H_{37}NO$	润滑剂	0.077~0.390	66.7		/[a]		
	33	51360-63-5	二十烷酰胺	$C_{20}H_{41}NO$	润滑剂	0.059~0.420	66.7		/[a]		
	34	3061-75-4	二十二烷酰胺	$C_{22}H_{45}NO$	润滑剂	0.016~0.110	66.7		/[a]		

注: /*表示该物质在 SciFinder 官网中无法查询到 CAS 号; -表示该物质因结构不明, 无法进行风险评估。

较大, 后者一致性较强, 两者在迁移物组成上存在可辨识 差异。从平均检出物质数量和平均总迁移量来看: 纸/塑组

平均检出 18.0 种物质、平均总迁移量为 2.60 mg/kg，纸/铝/塑组仅 5.2 种、0.24 mg/kg，结合每批次样品检出物质数量和总迁移量(图 4)，纸/塑样品总体迁移物质更复杂，总迁移量水平也更高。

从检出物质种类及其可能来源分析，纸/铝/塑组检出的 11 种物质中 8 种可能源自纸层施胶剂(7 种 AKD 施胶剂、1 种松香施胶剂)，3 种来自塑料抗氧剂；纸/塑组检出 34 种物质，其中 27 种为施胶剂(22 种 AKD 施胶剂、5 种松香施胶剂)，另有 7 种来自塑料抗氧剂和润滑剂。AKD 施胶剂在两组中均为最主要的检出物质类别。

综上研究表明：(1)纸/塑在迁移物谱复杂度和迁移水平均高于纸/铝/塑样品，推测铝层的加入显著降低了纸质复合包装中物质的迁移数量和水平；(2)多层复合纸质材料在接触高乙醇含量或油脂类食品时，AKD 施胶剂为最主要的潜在迁移风险来源，需重点关注。

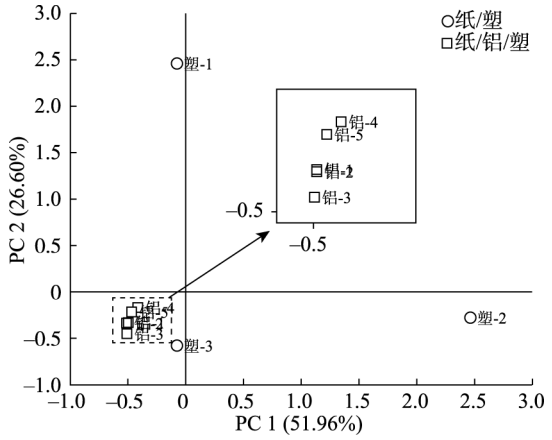


图 3　样品主成分得分图

Fig.3　Principal component score plot of the samples

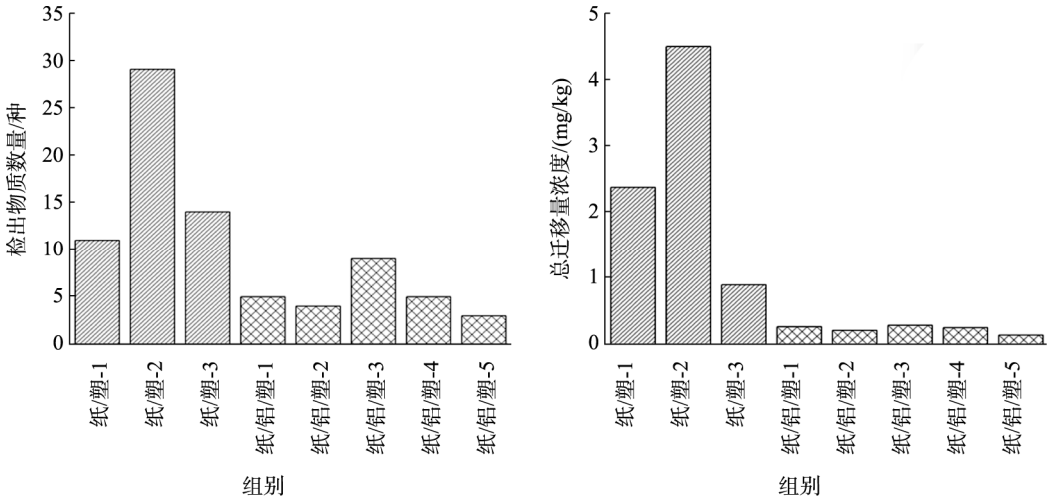


图 4　样品迁移物质检出数量和总迁移量图

Fig.4　Graphs of the detected quantity of migration substances in the sample and the total migration amount

3　结　论

本研究对 2 种典型的食品接触用纸/铝/塑复合膜和纸/塑复合膜在 4%乙酸及 95%乙醇(*V*:*V*)模拟物中非挥发性迁移物质进行非靶向筛查及风险评估研究，得出以下结论：(1)材质阻隔性能对比：采用 PCA 分析纸/铝/塑和纸/塑 2 种材质迁移量非靶向筛查结果，证实 2 种材质迁移物谱呈可辨识分离，纸/塑样品总体迁移物质更复杂，迁出水平也更高。铝层可显著降低纸层添加剂(尤其是 AKD 施胶剂)的迁移。(2)迁移风险差异和适用场景判别：2 种材质在 4%乙酸(*V*:*V*)模拟物中均不存在健康风险，可安全应用于果汁等水性食品包装；在 95%乙醇(*V*:*V*)模拟物中迁移风险呈差异化，纸/铝/塑复合膜中检出物质对人体健康造成风险的可能性均较低，纸/塑复合膜中检出的 34 种物质中有 5 种 AKD 施胶剂类物质对人体健康造成风险的可能性较高，尽量避免用于高醇/高油场景。(3)工艺优化与风险管控建议：建议企业在生产纸/塑复合膜时，可以通过优化施胶工艺、强化原材料筛选、增设阻隔层或限定包装使用范围等途径，降低 AKD 类物质的迁移风险。(4)研究局限性和后续方向：本研究作为探索性研究，样本量偏小(材质、批次有限)，后续将进一步扩增纸质材料材质种类和样本量，系统研究 AKD 类物质的迁移规律，细化风险评估研究，以期为相关部门对此类物质的风险管理提供科学依据。

参考文献

[1] 熊珺，杨锦明，张钦城，等. 食品接触用纸及制品中有害物质迁移量的分析及风险评估[J]. 造纸科学与技术，2025，44(6)：9–13，23.
Xiong Jun，Yang Jinming，Zhang Qincheng，et al. Analyze and risk assess on migration quantities of hazardous substances in food-contact paper and products [J]. Paper Science & Technology，2025，44(6)：9–13，23.

[2] Peters R J B, Groeneveld I, Sanchez P L, et al. Review of analytical approaches for the identification of non-intentionally added substances in paper and board food contact materials [J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 85: 44–54.

[3] Deshwal G K, Panjagari N R, Alam T. An overview of paper and paper based food packaging materials: health safety and environmental concerns [J]. Journal of Food Science and Technology, 2019, 56(10): 4391–4403.

[4] 张雪, 张红杰, 程芸, 等. 纸基包装材料的研究进展、应用现状及展望[J]. 中国造纸, 2020, 39(11): 53–69.
Zhang Xue, Zhang Hongjie, Cheng Yun, et al. Research progress, application status and prospects of paper-based packaging materials [J]. China Pulp & Paper, 2020, 39(11): 53–69.

[5] Koronaiou L A, Abrahamsson D, Yang Junjie, et al. Beyond the known: integrated non-target screening and in silico toxicity prediction of substances migrating from plastic and paper-based food contact materials [J]. Journal of Hazardous Materials, 2026, 507: 141824.

[6] Van Bossuyt M, Van Hoeck E, Vanhaecke T, et al. Printed paper and board food contact materials as a potential source of food contamination [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2016, 81: 10–19.

[7] Zeng Yiyong, Sui Haixia, Liu Xinyu, et al. Investigation of the safety of polyethylene terephthalate/aluminium foil/polyamide/retort cast polypropylene composite film packaging pouches for prepared dishes [J]. Packaging Technology and Science, 2026, 39(4): 471–484.

[8] 王鸿远, 孙彬青, 李志礼, 等. 食品接触纸制品中的有害物分析及迁移研究进展[J]. 天津造纸, 2021, 43(1): 6–11.
Wang Hongyuan, Sun Binqing, Li Zhili, et al. Research progress on analysis and migration of harmful substances in food contact paper products [J]. Tianjin Paper Making, 2021, 43(1): 6–11.

[9] 李金凤, 邵晨杰. 食品接触纸质包装材料中有害物质的迁移及潜在危害的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1040–1047.
Li Jinfeng, Shao Chenjie. Research progress on migration and potential harm of hazardous substances in food contact paper packaging materials [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(4): 1040–1047.

[10] Song Xuechao, Su Qizhi, Canellas E, et al. Identifying food packaging migrants: current analytical capabilities, challenges, and future prospects [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2026, 25(3): e70474.

[11] Chen Ya, Li Hongyan, Huang Haizhi, et al. Recent advances in non-targeted screening of compounds in plastic-based/paper-based food contact materials [J]. Foods, 2023, 12(22): 4135.

[12] 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.

[13] Guan Weiyan, He Yue, McClements D J, et al. Risk assessment of migrants released from multilayer packaging materials: direct immersion-solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2024, 46: 101407.

[14] Rusko J, Perkons I, Rasinger J D, et al. Non-target and suspected-target screening for potentially hazardous chemicals in food contact materials: investigation of paper straws [J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2020, 37(4): 649–664.

[15] Blanco-Zubiaguirre L, Zabaleta I, Usobiaga A, et al. Target and suspect screening of substances liable to migrate from food contact paper and cardboard materials using liquid chromatography-high resolution tandem mass spectrometry [J]. Talanta, 2020, 208: 120394.

[16] Sapozhnikova Y, Nuñez A. Non-targeted analysis with liquid chromatography - high resolution mass spectrometry for the identification of food packaging migrants [J]. Journal of Chromatography. A, 2022, 1676: 463215.

[17] Sapozhnikova Y. Non-targeted screening of chemicals migrating from paper-based food packaging by GC-Orbitrap mass spectrometry [J]. Talanta, 2021, 226: 122120.

[18] 金莉莉, 邹凯, 黄颖琦, 等. 食品接触用多层复合包装中迁移物质的非靶向筛查和风险评价[J]. 包装工程, 2024, 45(7): 119–129.
Jin Lili, Zou Kai, Huang Yingqi, et al. Non-targeted screening and risk assessment of migratory substances in multilayer composite packaging for food contact [J]. Packaging Engineering, 2024, 45(7): 119–129.

[19] 卢诗强, 常一凡, 林勤保, 等. 食品接触用水性涂布纸中半挥发性迁移物的筛查及安全评估[J]. 包装工程, 2024, 45(11): 145–152.
Lu Shiqiang, Chang Yifan, Lin Qinbao, et al. Screening and safety assessment of semi-volatile migrants from water-borne coated paper for food contact [J]. Packaging Engineering, 2024, 45(11): 145–152.

[20] 安皓月, 马鑫, 王倩, 等. 纸吸管中非挥发性迁移物的非靶向筛查及风险评估[J]. 分析测试学报, 2022, 41(10): 1478–1485.
An Haoyue, Ma Xin, Wang Qian, et al. Non-targeted screening and risk assessment of nonvolatile migrants in paper straws [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2022, 41(10): 1478–1485.

[21] 申艳毅, 彭喜洋, 王昕, 等. 乳粉包装材料中 19 种有机磷酸酯检测分析及风险评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(2): 27–33.
Shen Yanyi, Peng Xiyang, Wang Xin, et al. Detection analysis and risk assessment of 19 kinds of organophosphate esters in milk powder packaging materials [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(2): 27–33.

[22] 隋海霞, 张磊, 毛伟峰, 等. 毒理学关注阈值方法的建立及其在食品接触材料评估中的应用[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(2): 109–113.
Sui Haixia, Zhang Lei, Mao Weifeng, et al. Establishment of the threshold of toxicological concern with decision tree approach and its application in

food contact materials [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2012, 24(2): 109–113.

[23] 邓玉明, 潘祥华, 唐蕾. 高通量筛查和安全评估结合评价乳制品包装安全风险[J]. 包装工程, 2023, 44(7): 168–176.
Deng Yuming, Pan Xianghua, Tang Lei. High-throughput screening and risk assessment to evaluate safety risk of dairy product package [J]. Packaging Engineering, 2023, 44(7): 168–176.

[24] 王明权, 谈继淮, 李国峰. 生物基施胶剂制备及在纸张中应用研究进展[J]. 包装工程, 2024, 45(3): 18–28.
Wang Mingquan, Tan Jihuai, Li Guofeng. Research progress on synthesis of bio-based sizing agents and its application in paper packaging material [J]. Packaging Engineering, 2024, 45(3): 18–28.

[25] 陈褚建, 冯秋芳, 胡奇杰. 液相色谱-串联质谱法同时测定食品中松香酸、脱氢松香酸和胡椒酸[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(2): 10–18.
Chen Chujian, Feng Qiufang, Hu Qijie. Simultaneous determination of abietic acid, dehydroabietic acid and piperic acid in foods by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(2): 10–18.

[26] 徐冰冰, 杨国超, 张求慧. 纸质食品包装材料防水防油改性的研究进展[J]. 包装工程, 2021, 42(3): 107–115.
Xu Bingbing, Yang Guochao, Zhang Qiuhui. Research progress of water-proof and oil-proof modification of paper food packaging materials [J]. Packaging Engineering, 2021, 42(3): 107–115.

[27] 黄靖煊. 烷基烯酮二聚体改性生物质防水剂的制备及其在纸浆模塑中的应用[D]. 福州: 福州大学, 2022: 12.
Huang Jingxuan. Preparation of waterproof biomass agents modified with alkyl ketene dimer and their application in molded pulp [D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2022: 12.

[28] 张艺丹, 杨瑞琴, 廉哲. 气相色谱-质谱法检测纸张中的烷基烯酮二聚体施胶剂[J]. 分析测试学报, 2024, 43(3): 464–473.
Zhang Yidan, Yang Ruiqin, Lian Zhe. Determination of alkyl ketene dimer sizing agent in paper by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2024, 43(3): 464–473.

[29] 徐文琳. 受阻酚系列抗氧剂制备及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2023: 1–8.
Xu Wenlin. Study on preparation and properties of hindered phenol series antioxidants [D]. Shenyang: Shenyang University of Chemical Technology, 2023: 1–8.

[30] Su Qizhi, Vera P, Nerín C. Combination of structure databases, in silico fragmentation, and MS/MS libraries for untargeted screening of non-volatile migrants from recycled high-density polyethylene milk bottles [J]. Analytical Chemistry, 2023, 95(23): 8780–8788.

(责任编辑：蔡世佳　韩晓红)