

聚氯乙烯类食品包装材料中三甲基锡向食品模拟物的迁移规律

许欣欣, 陈慧玲, 毛丽莎, 胡辛楠
(深圳市疾病预防控制中心, 广东 深圳 518055)

摘要:目的: 建立聚氯乙烯类包装材料和食品模拟物中三甲基锡的超高效液相色谱-串联质谱 (ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS) 联用测定方法。用该方法研究聚氯乙烯中的三甲基锡向食品模拟物的迁移规律。方法: 聚氯乙烯包装材料样品用乙酸乙酯提取。食品模拟物经阳离子固相萃取柱净化富集, 洗脱液水浴条件下氮气吹干, 残渣用流动相溶解, 旋涡混匀, 过0.22 μm 微孔滤膜, 经 C_{18} 色谱柱完成分离, MS/MS仪上采用多反应监测正离子模式测定三甲基锡, 外标法定量。在设定的不同温度条件下, 将聚氯乙烯包装材料浸泡于食品模拟物中, 于不同的时间点移取浸泡液, 经前处理后测定三甲基锡迁移量。结果: 三甲基锡在0.1~100.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好 (相关系数 $r=0.999\ 8$), 检出限为0.02 $\mu\text{g/L}$ 。在1.0、10.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 3个添加水平范围内的平均回收率为90.6%~97.3%, 相对标准偏差不高于6.9%。测定结果显示, 三甲基锡迁移量在水模拟物中为0.19~1.65 $\mu\text{g/L}$ 、在体积分数10%乙醇模拟物中为0.19~9.89 $\mu\text{g/L}$ 、在3 g/100 mL乙酸模拟物中为0.11~9.96 $\mu\text{g/L}$ 、在正己烷模拟物中为0.15~3.54 $\mu\text{g/L}$ 。结论: 建立的阳离子固相萃取-UPLC-MS/MS联用法测定食品模拟物中三甲基锡的方法快速简单、准确有效, 三甲基锡在体积分数10%乙醇溶液和3 g/100 mL乙酸溶液迁移量较高, 且随温度升高、时间延长, 迁移量增加, 一定时间后达到迁移平衡。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱; 三甲基锡; 食品模拟物; 聚氯乙烯; 食品包装材料

Migration Pattern of Trimethyltin from PVC Food Packaging Materials to Food Simulants

XU Xinxin, CHEN Huiling, MAO Lisha, HU Xinnan
(Shenzhen Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Objective: To develop an ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method for determining trimethyltin (TMT) in polyvinyl chloride (PVC) food packaging materials and four food simulants and to further study the migration pattern of TMT from the packaging materials to the food simulants. Methods: TMT was extracted from PVC food packaging materials with ethyl acetate. After purification and enrichment with OASIS MCX C_{18} cartridge, the eluate containing food simulants was evaporated to dryness with nitrogen in water bath, re-dissolved with the mobile phase, vortexed and filtered through a 0.22 μm membrane. The filtrate was detected by UPLC-MS-MS using positive ion electrospray ionization under multiple reaction monitoring (MRM) mode with a UPLC C_{18} column as separation column, and quantified by an external standard method. At different temperatures, PVC food packaging materials were soaked in four food simulants, namely, water, 10% ethanol solution, 3 g/100 mL acetic acid solution and *n*-hexane, respectively. At certain time points, the soaking solution was analyzed by UPLC-MS/MS. Results: The standard calibration curve of TMT was linear in the range of 0.1–100.0 $\mu\text{g/L}$ with a correlation coefficient of 0.999 8. The recoveries at three spiked levels (1.0, 10.0 and 50.0 $\mu\text{g/L}$) ranged from 90.6% to 97.3%, with relative standard derivations (RSDs) lower than 6.9%. TMT was detected in the range of 0.19–1.65, 0.19–9.89, 0.11–9.96 and 0.15–3.54 $\mu\text{g/L}$ in water, 10% ethanol solution 3 g/100 mL acetic acid solution and *n*-hexane, respectively. Conclusion: The solid phase extraction-UPLC-MS/MS method is simple, reliable, accurate, and applicable to determinate TMT in food simulants. TMT in PVC food packaging materials easily migrates to 10% ethanol solution and 3 g/100 mL acetic acid solution. These results showed that TMT migration has positive correlations with temperature and time, but the process was balanced after a certain period of time.

Key words: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); trimethyltin; food simulant; polyvinyl chloride (PVC); food packaging materials

收稿日期: 2015-11-03

基金项目: 深圳市卫生计生系统科研项目 (201402073)

作者简介: 许欣欣 (1984—), 女, 主管技师, 硕士, 研究方向为卫生检验。E-mail: xxx210@qq.com

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201614035

中图分类号: R155.5

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 14-0193-05

引文格式:

许欣欣, 陈慧玲, 毛丽莎, 等. 聚氯乙烯类食品包装材料中三甲基锡向食品模拟物的迁移规律[J]. 食品科学, 2016, 37(14): 193-197. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201614035. <http://www.spkx.net.cn>

XU Xinxin, CHEN Huiling, MAO Lisha, et al. Migration pattern of trimethyltin from pvc food packaging materials to food simulants[J]. Food Science, 2016, 37(14): 193-197. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201614035. <http://www.spkx.net.cn>

食品包装材料与食品产品的关系密不可分, 其中的迁移物对食品的污染备受关注, 是影响食品安全的重要因素之一。聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 类食品包装材料因良好的延展性和透明性而使用广泛, 如塑料袋、保鲜膜、餐盒和包装袋等在日常生活中随处可见。制造PVC塑料时, 为了使塑料的稳定性更好, 延迟老化, 需要加入热稳定剂^[1]。甲基硫醇锡能有效地抑制PVC中氯化锡单体的析出, 是制作无毒PVC产品不可缺少的热稳定剂之一。三甲基锡 (trimethyltin, TMT) 是甲基硫醇锡生产过程中的主要副产物^[2], 对人体有较强的神经毒性和耳毒性^[3], 若生产条件控制不当, 会导致PVC成品中TMT含量增加, 迁移至食品中, 危害人体健康。

我国PVC类食品包装材料相关的卫生标准有《食品用塑料自粘保鲜膜》^[4]、《食品包装用聚氯乙烯成型品卫生标准》^[5], 但针对其中TMT的卫生标准和相应的检测方法, 还没有做出规定。文献资料报道的TMT分析测定方法有气相色谱法^[6-9]、液相色谱-原子荧光联用法^[10]、气相色谱-质谱联用法^[11-12]、高效液相色谱联合电感耦合等离子体质谱法^[13-15]、超高效液相色谱-串联质谱 (ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS) 法^[16-17]等。目前, 国内外对TMT等有机锡化合物的研究多集中在职业接触水平^[18]与中毒调查^[19-20]、环境样品、皮革、电子塑料和海产品, 对食品模拟物研究甚少。本实验采用阳离子固相萃取前处理、C₁₈色谱柱分离、UPLC-MS/MS分析, 测定PVC类食品包装材料及食品模拟物中TMT, 并在不同迁移条件下向不同食品模拟物中的迁移行为进行了研究, 从而得出迁移规律。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

深圳街边餐饮采集的3份PVC塑料食品袋、2份PVC塑料餐盒。

TMT (纯度大于99%) 美国Sigma-Aldrich公司。甲醇、乙腈、正己烷、乙酸乙酯、甲酸 (均为色谱纯) 美国Merck公司; 氨水、乙酸、盐酸、乙醇 (均为分析

纯) 广州化学试剂厂; 实验用水为Millipore系统制得的超纯水 (电阻率不小于18.2 MΩ·cm)。

1.2 仪器与设备

API QTRAP 5500串联三重四极杆质谱仪 (配有Turbo-V源、蠕动泵、高纯氮气流及Analyst 1.6.2数据处理系统) 美国AB Sciex公司; LC-20A超快速液相色谱仪 日本岛津公司; XS-205DU十万分之一天平 瑞士梅特勒-托利多公司; Turbo Vap II型吹氮浓缩仪 美国Caliper公司; MS3型漩涡振荡器 德国IKA公司; MCX固相萃取柱 (3 mL/60 mg) 美国Waters公司; 超纯水发生器 美国Millipore公司; leapsil C₁₈色谱柱 (2.1 mm×150 mm, 2.7 μm) 迪马科技有限公司; 0.22 μm有机系针筒式微孔滤膜过滤器。

1.3 方法

1.3.1 PVC食品包装材料的前处理

将样品剪碎, 称取5 g于具塞锥形瓶, 加入30 mL乙酸乙酯, 振荡提取5 h。转出乙酸乙酯, 再加入15 mL乙酸乙酯, 振荡提取2 h, 合并2次提取液, 在40℃水浴条件下氮气吹干。残渣用流动相溶解, 旋涡混匀60 s, 过0.22 μm微孔滤膜, 用于UPLC-MS/MS测定。

1.3.2 迁移实验

参考GB/T 23296.1—2009《食品接触材料: 塑料中受限物质: 塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南》^[21]、美国食品药品监督管理局^[22]和欧盟指令82/711/EEC及其修正指令^[23-25]对迁移实验条件及食品模拟物的规定, 本实验采用水、体积分数10%乙醇溶液、3 g/100 mL乙酸溶液和正己烷作为食品模拟物, 分别模拟水性食物 (pH>4.5)、酒精类食品、酸性食物 (pH<4.5) 和脂肪类食品, 用全浸泡接触方式模拟迁移实验, 浸泡液2 mL/cm²样品。

取单面面积为10 cm²样品, 剪碎, 放入具塞锥形瓶中, 分别准确加入40 mL 4种食品模拟物。迁移实验的一般时间条件0.5、1、2、4、24、240 h; 一般温度条件: 室温 (20±2)、40、70℃。

1.3.3 食品模拟物净化富集

水、10%乙醇溶液和3 g/100 mL乙酸溶液3种食品模拟物的浸泡液水溶性大, 氮气吹干浓缩时间太长, 故选

择固相萃取净化富集。正己烷食品模拟物的浸泡液直接在40℃水浴条件下氮气吹干。

MCX小柱使用前用5 mL甲醇、5 mL水、5 mL 0.125 mol/L HCl溶液活化,取40 mL浸泡液加入2 mL 0.125 mol/L盐酸,摇匀上样,弃去滤液,依次用5 mL水、5 mL 5%甲醇溶液淋洗,最后用5 mL 5%甲醇-氨洗脱,洗脱液用氮气吹干后,用0.1%甲酸-甲醇溶液+0.1%甲酸溶液(10:90, V/V)复溶,旋涡混合1 min,用于UPLC-MS/MS测定。

1.3.4 样品测定

1.3.4.1 色谱条件

色谱柱: Dikma leapsil C₁₈ (2.1 mm×150 mm, 2.7 μm); 柱温: 40℃; 流速: 0.30 mL/min; 电喷雾电离正离子模式(electrospray ionization, ESI⁺); 0.1%甲酸-甲醇溶液+0.1%甲酸溶液(10:90, V/V)等度洗脱; 进样量: 10 μL。

1.3.4.2 质谱条件

离子源为ESI⁺, 检测方式为多反应监测(multiple reaction monitor, MRM)方式。质谱条件具体如下: 喷雾电压5 500 V, 离子源温度550℃, 源内气流速55 L/min, 辅助气流速55 L/min, 碰撞气流速中等, 气帘气压力20 psi, 入口电压10 V, 聚焦电压400 V, 驻留时间40 ms, 其他MRM参数见表1。

表1 TMT MRM部分参数指标

Table 1 Some parameters of multiple reaction monitoring detection for TMT

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	去簇电压/V	碰撞气能量/V	碰撞池电压/V	保留时间/min
TMT	165	135*	70	26	17	1.36
		150	70	16	17	

注: *.定量离子。

1.3.4.3 标准溶液的配制

精确称取标准物质0.001 00 g于10 mL容量瓶中,用甲醇溶解并定容至10.0 mL,配成质量浓度为100 mg/L的标准储备液, -20℃条件下保存; 移取标准储备液100 μL于10 mL容量瓶中,用甲醇定容至10 mL,制备成质量浓度为1 mg/L的标准使用液, -20℃条件下保存。临用前根据需要用流动相稀释成适当质量浓度的标准系列工作液。

2 结果与分析

2.1 质谱条件优化

采用流动注射进行质谱条件优化, 尝试正负两种离子扫描模式进行监测, 发现正离子模式下信号较强, 因此选择正离子模式监测。TMT相对分子质量为199.27。全扫描模式下母离子为165, 为去氯加氢形成的。子离子

质谱碎片是以取代基的断裂为主要裂解方式, 通过对去簇电压、碰撞池入口电压、碰撞气能量、碰撞池出口电压、聚焦电压等参数进行优化, 确定最佳质谱参数, 并且选择母离子之外丰度高、且稳定的离子做定量离子, 即分别选择m/z 135作为TMT的定量离子。MRM优化扫描参数见表1, 离子扫描图见图1。

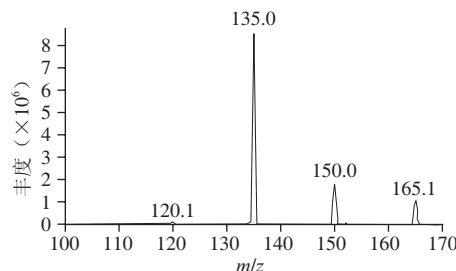


图1 TMT离子扫描图

Fig. 1 Product ions mode chromatogram of TMT

2.2 色谱条件优化

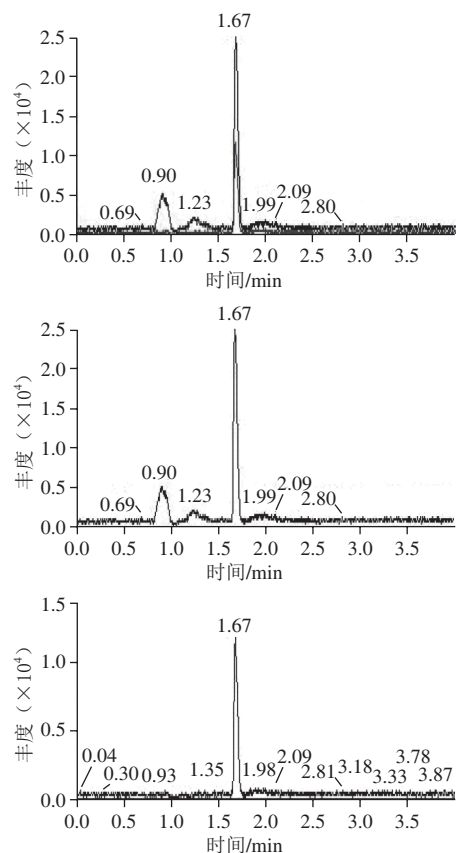


图2 TMT定量离子MRM质谱图

Fig. 2 Multiple reaction monitoring mass spectra of TMT

比较不同品牌的液相色谱柱, 发现采用Dikma leapsil C₁₈ (2.1 mm×150 mm, 2.7 μm), 峰形尖锐对称, 保留时间适宜。TMT极性较大, 分别采用甲醇+水、乙腈+水作流动相, 结果表明, 乙腈洗脱能力强, TMT

保留时间较短,故选择甲醇为有机相。在正离子模式下,流动相加入0.1%的甲酸溶液,结果发现离子丰度增强,从而确定流动相为0.1%甲酸-甲醇溶液+0.1%甲酸溶液(10:90, *V/V*)。色谱图见图2。

2.3 方法学验证结果

2.3.1 标准曲线线性范围和检出限

分别取7个10 mL容量瓶,依次加入质量浓度为1.0 mg/L的TMT标准使用液各1、10、20、50、100、500、1 000 μL ,用0.1%甲酸-甲醇溶液+0.1%甲酸溶液(10:90, *V/V*)定容,混匀,得质量浓度分别为0.1、1.0、2.0、5.0、10.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。在上述分析条件下,以峰面积为纵坐标,以TMT标准系列中质量浓度为横坐标,计算标准工作曲线的线性回归方程为: $y=6.27\times 10^4x+1.66\times 10^4$,相关系数(*r*)为0.999 8,以3倍信噪比在标准曲线查得结果检出限为0.02 $\mu\text{g/L}$,以10倍信噪比在标准曲线查得结果定量限为0.06 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3.2 方法的精密度和回收率

分别取质量浓度为1.0、10.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的TMT标准溶液进样10 μL ,每个重复测7次,计算得TMT的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在1.9%~6.6%之间。

PVC迁移用样品剪碎,称取5 g于具塞锥形瓶,分别取质量浓度为1.0、10.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的TMT标准溶液,进行低、中、高3个水平的加标回收实验;需净化富集的3种食品模拟物试样,进行上述低、中、高3个水平的加标回收实验,平均加标回收率在88.7%~97.3%之间,RSD均小于6.9%。结果见表2。本研究方法能满足PVC类包装材料和食品模拟物中TMT分析要求。

表2 PVC样品和食品模拟物的加标回收率和RSD (*n*=6)

Table 2 Recoveries and relative standard deviations of TMT spiked into three food simulants and PVC food packaging materials (n = 6)							
样品	加标质量 浓度/($\mu\text{g/L}$)	水		10%乙醇溶液		3 g/100 mL乙酸溶液	
		加标 回收率/%	RSD/%	加标 回收率/%	RSD/%	加标 回收率/%	RSD/%
食品 模拟物	1.0	90.6	3.9	95.4	3.1	93.4	3.9
	10.0	96.5	2.7	92.1	2.9	94.1	2.1
	50.0	96.9	4.9	97.3	3.4	95.0	3.4
PVC	1.0	88.7	6.9				
	10.0	86.5	5.7				
	50.0	91.3	4.4				

2.4 迁移规律

深圳街边餐饮采集的3份塑料食品袋(样品1~3号)、2份塑料餐盒(样品4~5号),5份样品TMT含量测定结果分别为:1号2.75 mg/kg、2号0.90 mg/kg、3号3.80 mg/kg、4号0.15 mg/kg、5号1.98 mg/kg。按迁移实验方法测定不同食品模拟物中不同温度条件下24 h TMT的迁移量,结果见表3。TMT迁移量在10%乙醇溶液最高,3 g/100 mL乙酸溶液次之。常温条件下水和正己烷中未检出。食品模拟物中迁移量均随温度升高而增大。

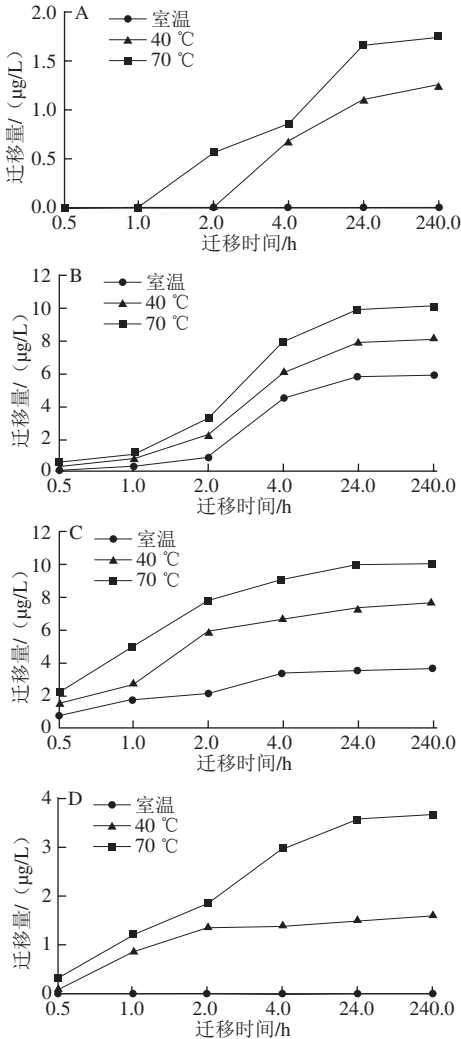
表3 不同条件下的迁移实验结果

Table 3 Migration levels under different conditions

样品编号	TMT含量/(mg/kg)	水中TMT迁移量/($\mu\text{g/L}$)			10%乙醇溶液中TMT迁移量/($\mu\text{g/L}$)			3 g/100 mL乙酸溶液中TMT迁移量/($\mu\text{g/L}$)			正己烷中TMT迁移量/($\mu\text{g/L}$)		
		室温	40 $^{\circ}\text{C}$	70 $^{\circ}\text{C}$	室温	40 $^{\circ}\text{C}$	70 $^{\circ}\text{C}$	室温	40 $^{\circ}\text{C}$	70 $^{\circ}\text{C}$	室温	40 $^{\circ}\text{C}$	70 $^{\circ}\text{C}$
1	2.75	ND	0.78	1.03	4.26	5.56	7.11	2.46	5.14	6.98	ND	0.93	2.10
2	0.90	ND	0.19	0.33	1.22	1.94	2.45	0.85	1.41	2.37	ND	0.23	0.69
3	3.80	ND	1.11	1.65	5.78	7.88	9.89	3.54	7.32	9.96	ND	1.52	3.54
4	0.15	ND	ND	ND	0.19	0.43	0.55	0.11	0.24	0.41	ND	ND	0.15
5	1.98	ND	0.58	0.87	3.11	4.23	5.21	1.87	3.89	5.22	ND	0.76	1.41

注:ND.未检测到。

选取初始含量水平较高的3号样品,在不同温度(室温、40、70 $^{\circ}\text{C}$)条件下,浸泡于水、10%乙醇溶液、3 g/100 mL乙酸溶液和正己烷4种食品模拟物中,于不同时间(0.5、1、2、4、24、240 h)取浸泡液处理测定,每个实验点平行测定2次(RSD小于10%),取平均值得出时间迁移规律,结果见图3。



A.水; B. 10%乙醇; C. 3 g/100 mL乙酸; D.正己烷。

图3 不同温度条件下PVC样品中TMT向食品模拟物迁移的时间趋势图
Fig. 3 Migration trends of TMT from PVC sample into different food simulants at different temperatures

3 结 论

有机锡化合物是常用的塑料稳定剂, 食品接触塑料材料中非法使用或滥用有机锡化合物, 生产工艺不合适, 导致TMT的迁移, 会对人体造成危害。本实验建立的UPLC-MS/MS联用法测定食品模拟物中TMT, 方法灵敏度高、操作简单、结果准确。本方法在食品接触塑料的质量检测和监管过程中具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] 刘岭梅. PVC加工热稳定剂概述[J]. 聚氯乙烯, 2001(2): 43-48. DOI:10.3969/j.issn.1009-7937.2001.02.014.
- [2] 代佼, 王正虹, 李林. 三甲基氯化锡的毒性及危害研究进展[J]. 现代预防医学, 2011, 38(8): 1422-1425.
- [3] 于进涛, 丁大连, 孙虹, 等. 三甲基锡的神经毒性和耳毒性[J]. 中国耳科学杂志, 2013, 11(4): 582-587. DOI:10.3969/j.issn.1672-2922.2013.04.030.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局. GB 10457—2009 食品用塑料自粘保鲜膜[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [5] 卫生部. GB/T 5009.67—2003 食品包装用聚氯乙烯成型品卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [6] 邓爱华, 庞晋山, 彭晓俊, 等. 气相色谱-双柱双检测器测定塑料制品中10种有机锡[J]. 分析测试学报, 2015, 34(1): 35-42. DOI:10.3969/j.issn.1004-4957.2015.01.005.
- [7] 吕华东, 傅武胜, 林麒, 等. 鱼贝类水产品中有机锡的气相色谱-脉冲火焰光度法测定研究[J]. 分析实验室, 2008, 27(10): 38-41. DOI:10.3969/j.issn.1000-0720.2008.10.010.
- [8] 张闻, 万益群. 气相色谱法测定白酒中甲基锡及乙基锡[J]. 食品科学, 2012, 33(14): 117-120.
- [9] 王充, 关玉群, 胡洗珉. 简便气相色谱法测定空气中的三甲基锡[J]. 中国工业医学杂志, 2001, 14(6): 380-381. DOI:10.3969/j.issn.1002-221X.2001.06.029.
- [10] 李勇, 林燕奎, 李莉, 等. 液相色谱-原子荧光光谱联用检测海产品中不同形态锡的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(11): 3467-3475.
- [11] 吴邦华, 张子群, 陈利平, 等. 塑料成品及其稳定剂中三甲基氯化锡的气相色谱-质谱联用测定法[J]. 职业与健康, 2005, 21(4): 498-500. DOI:10.3969/j.issn.1004-1257.2005.04.007.
- [12] 崔连艳, 刘绍从, 吕刚. 固相微萃取-气质联用测定海河水中痕量有机锡[J]. 化学试剂, 2008, 30(1): 23-25. DOI:10.3969/j.issn.0258-3283.2008.01.006.
- [13] 于振花, 张杰, 王小如. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定沉积物中的多种有机锡[J]. 分析化学, 2011, 39(4): 544-547. DOI:10.3724/SP.J.1096.2011.00544.
- [14] 冷桃花, 陈贵宇, 施敬文, 等. 贝类水产品中有机锡和甲基汞的检测研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(8): 2339-2343.
- [15] YU Z H, JING M, WANG G, et al. Speciation analysis of organotin compounds in shellfish by hyphenated technique of high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(8): 1035-1039.
- [16] 祝伟霞, 刘亚凤, 杨冀州. 阳离子固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定皮革制品中的4种三取代有机锡化合物[J]. 色谱, 2010, 28(9): 867-871. DOI:10.3724/SP.J.1123.2010.00867.
- [17] 毛雪金, 程丽华, 万益群. 液相色谱-串联质谱法测定紫菜中三种三取代有机锡化合物[J]. 分析科学学报, 2014, 30(4): 462-466. DOI:10.13526/j.issn.1006-6144.2014.04.004.
- [18] 吴邦华, 戎伟丰, 王芳, 等. 某聚氯乙烯塑料制品企业三甲基氯化锡接触水平调查[J]. 中国职业医学, 2014, 41(2): 141-146. DOI:10.11763/j.issn.2095-2619.2014.02.005.
- [19] 唐小江, 黄明, 李斌, 等. 国内外三甲基氯化锡中毒事故分析[J]. 中国工业医学杂志, 2010, 23(5): 352-356.
- [20] 胡建辉, 郭智屏, 赖关朝, 等. 1起塑料窗帘生产制品企业三甲基氯化锡中毒事故调查[J]. 中国职业医学, 2010, 37(3): 257-258.
- [21] 国家认证认可监督管理委员会. GB/T 23296.1—2009 食品接触材料: 塑料中受限物质: 塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [22] Food and Drug Administration. Guidance for industry preparation of food contact notifications and food additive petitions for food contact substances: chemistry recommendations-final guidance[EB/OL]. (2012-07-20) <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa2pmnc.html>.
- [23] European Commission. Council Directive 82/711/EEC. Laying down the basic rules necessary for testing migration of the constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs[S]. Official Journal of the European Union, L297, 23.10.1982.
- [24] European Commission. Council Directive 93/8/EEC. Amending Council Directive 82/711/EEC. Laying down the basic rules necessary for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs[S]. Official Journal of the European Union, L90, 14.4.1993.
- [25] European Commission. Council Directive 97/48/EC. Amending annex II (Technical regulations standards testing and certification) to the EEA agreement[S]. Official Journal of the European Union, L222, 12.8.1997.