

食品包装材料中邻苯二甲酸酯迁移的影响因素

张晗¹, 张梅如¹, 吴岷¹, 陈波¹, 厉曙光¹

作者单位: 1复旦大学公共卫生学院营养与食品卫生学教研室 教育部公共卫生安全重点实验室, 上海200032 健康风险预警治理协同创新中心, 上海200032

摘要:

[目的] 测定DBP和DEHP在不同实验条件下的迁移量, 研究温度、时间、塑料包装材质、食物模拟物特性等因素对PAEs迁移的影响。**[方法]** 气相色谱法分别测定不同塑料容器中DBP和DEHP在不同温度、时间或微波加热条件下, 对食品或食品模拟溶液(正己烷)的迁移量。**[结果]** 在0.5h~48h和20℃~60℃条件下, PET材质中DBP和DEHP的迁移检出率均为19.0%, PP材质中DBP和DEHP的迁移检出率分别为71.4%和66.7%; DBP迁移量0.021 mg/kg~4.873mg/kg, DEHP迁移量0.969mg/kg~27.332mg/kg; DBP在不同温度下的迁移量差异有显著性($P=0.003$)。微波炉加热塑料容器红烧小排、萝卜炖肉和清炒生菜中PAEs检出率分别为28.6%、7.1%和0; DBP检出率4.76%, DEHP检出率19.05%。**[结论]** 温度、时间、包装材料和食物含油量均影响食品包装材料中PAEs的迁移。减少在常温或加热条件下使用塑料容器盛装含油食物。

关键词: 邻苯二甲酸酯 迁移 时间 温度 微波炉

Abstract:

[Objective] To determine the migration of DBP and DEHP under different experimental conditions, and study its characteristics by temperature, time, packaging materials and food simulants. **[Method]** Use a gas chromatograph to evaluate the migration of DBP and DEHP from plastic containers or packaging materials under various conditions (temperature, time and microwave). **[Result]** Detectable rate of DBP and DEHP from PET are both 19.0% while those from PP are 71.4% and 66.7% respectively. Migration ranges of DBP and DEHP are 0.021 mg/kg~4.873mg/kg, 0.969mg/kg~27.332mg/kg respectively. DBP has a statistically significant difference in the migration under different temperatures ($F=8.177, P=0.003$). Migration rate of DBP and DEHP from plastic containers or packaging materials to food are 4.76% and 19.05% respectively. 本题为国家自然科学基金资助课题(基金编号81172673)

张晗: 女, (1990-), 硕士研究生, 专业: 营养与食品卫生学

通讯作者: 厉曙光, E-mail: leeshuguang@fudan.edu.cn

Migration contents of DBP and DEHP show no significant difference ($P>0.05$).

[Conclusion] Temperature, time, packaging materials and oil content in food affect PAEs migration from food packaging materials to food. Heating food in plastic containers should be avoided.

Key words: phthalates migrate time temperature microwave

邻苯二甲酸酯 (phthalic acid esters, PAEs) 是食品包装材料中常用的一类增塑剂, 其中邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 (DEHP) 和邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 在我国的使用量最高^[1]。PAEs 又是一类环境内分泌干扰物, 其生殖毒性、致癌性和致畸性已经被许多研究证实^[2-8]。2011 年台湾“塑化剂”污染饮料事件发生后, 塑料食品包装材料的安全问题受到广泛关注, 而测定 PAEs 在各种实验模拟条件下的迁移量是评估 PAEs 对人群健康风险的重要内容之一。目前国内研究多集中于食品级 PVC 材质 (聚氯乙烯) 中 PAEs 的迁移^[9-12], 但对 PP (聚丙烯)、PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 和 PE (聚乙烯) 材质的研究较少; 关于食品包装纸在微波加热过程中 PAEs 的迁移研究较多^[13-15], 对保鲜盒、保鲜膜、保鲜袋等塑料包装研究较少; 对模拟溶液、温度或时间等单因素迁移实验的研究较多, 多因素影响下 PAEs 在食品模拟物中的迁移实验尚未见报道。

本研究的目的是通过测定 DBP 和 DEHP 在实验条件下的迁移量和影响因素, 研究在特定温度和时间下, 从不同种类的塑料包装材料迁移到正己烷中的含量, 及微波炉加热后, 从不同种类的塑料容器 (包装材料) 迁移到含油脂食物中的含量。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

市售矿泉水瓶 (PET 材质); 市售饮料瓶 (PP 材质)。市售可微波炉加热的 LOCK&LOCK、RICHWAY、生活谷、妙洁、家来纳、幸福人家等品牌的塑料保鲜盒 (PP 材质)、保鲜膜 (PE 材质)、保鲜袋 (PE 材质); 尖庄、红星二锅头、牛栏山二锅头、北京二锅头、神仙酒等品牌的塑料瓶装白酒 (HDPE 材质, 高密度聚乙烯) 和玻璃瓶装白酒。某餐厅售含油量不同的三种食物 (红烧小排、萝卜炖肉、清炒生菜)。

DBP ($\geq 99.6\%$)、DEHP ($\geq 99.6\%$) 标准品, 正己烷 (色谱纯), 去离子水, 丙酮, 无水硫酸钠 (AR), 高纯氮 (上海比欧西, 纯度 99.9999%)。

1.2 仪器与设备

GC2010 气相色谱仪, 945066 多管涡旋震荡器, SY5200DH 型超声波清洗器, Mettler AE200 分析天平, DC12H 氮吹仪, 美的 MM721NH1-PW 微波炉。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理

矿泉水瓶和饮料瓶洗净晾干后, 剪成 1cm*1cm 的小方片。每个具塞试管中装入 2 片相同材质的塑料片, 加 8ml 正己烷浸泡液^[16]后分别放入 20℃、40℃、60℃ 的水浴箱中, 在第 0.5h、1h、2h、4h、8h、24h、48h 等七个不同时间段, 分别用移液管准确量取 1ml 样品, 平行取样三次, 40℃氮吹吹干后正己烷定容至 100μl 检测。

三种食物分别装入瓷碗、塑料保鲜盒、保鲜膜和保鲜袋内, 捣碎后置微波炉内高火(700W)加热 2min。每份样品取样 0.5g, 平行取样 3 次, 加入 2ml 正己烷, 涡旋震荡 1min 后加入 3ml 正己烷, 水浴超声萃取 1h 后取出加入 0.5g 无水硫酸钠, 涡旋震荡, 4000r/min 离心 10min 后取上清液。用 5ml 正己烷冲洗, 合并至上清液, 40℃氮吹吹干后正己烷定容至 1ml, 0.45 μm 膜过滤后检测。

1.3.2 气相色谱条件

载气: N₂/空气; 总流量: 74.8 ml/min; 柱流量: 2.32 ml/min; 色谱柱: HP-5 MS 毛细管柱; 进样方式: 自动, 不分流; 进样量: 1 μl; 进样口温度: 280℃; 检测器: 氢火焰离子化检测器 (FID)。

1.3.3 定性和定量分析

制备浓度分别为 0.5mg/L、1.0mg/L、5.0mg/L、10.0mg/L、20.0mg/L 的标准品溶液, 经气相色谱仪测定 DBP 和 DEHP 混合标样, 以峰面积对溶液浓度做线性回归分析制作标准曲线, 计算出样品中含该种 PAEs 的实际浓度。

1.3.4 回收率试验

取 PP 材质在 20℃水浴条件下的浸泡液 1ml, 在 5.0mg/L 和 10.0mg/L 浓度进行加标回收试验, 按样品的前处理和检测步骤进行试验 (n=3)。

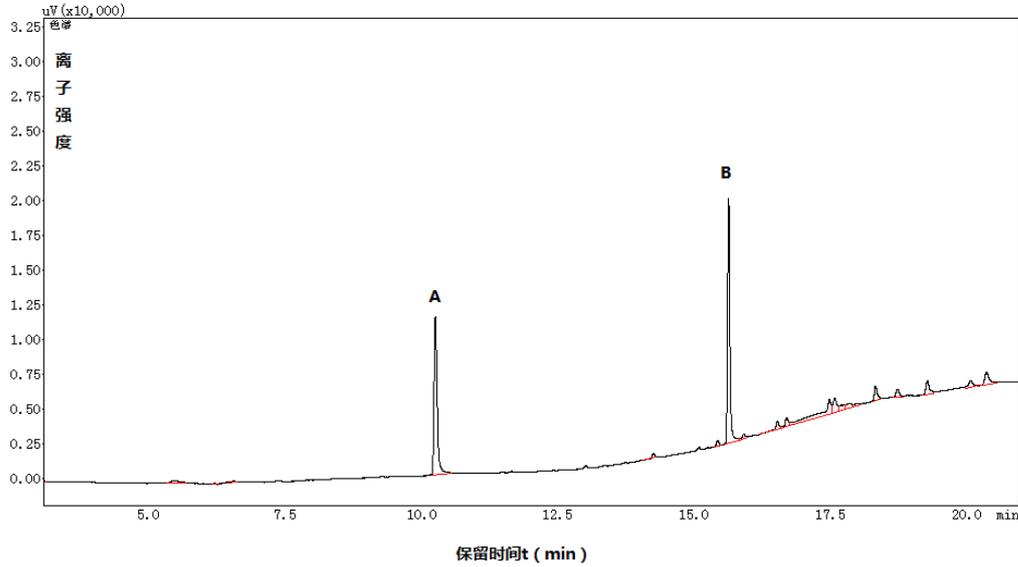
1.3.5 统计分析

SPSS 19.0 统计软件。使用单因素方差分析 (ANOVA) 分析温度对 PAEs 迁移的影响, 使用 Spearman 相关分析 DBP 和 DEHP 迁移量之间的相关性。

2 实验结果

2.1 标准曲线、回收率和精密度

DBP 和 DEHP 标准品经气相色谱分析，色谱峰及保留时间如图 1 所示，出峰形态均良好，符合检测要求。



A: DBP (10.23min); B: DEHP (15.62min)

图 1 DBP 和 DEHP 标准品的色谱峰及保留时间

在 0.5mg/L~20.0mg/L 浓度范围内, DBP 和 DEHP 线性关系良好 (表 1)。回归系数 r 均大于 0.999。

表 1 PAEs 的标准曲线线性回归方程

PAEs	保留时间 (min)	线性回归方程	相关系数 (r)	线性范围 (mg/L)	检出限(mg/L)
DBP	10.23	$y = 21971x + 2094$	0.9995	0.5~20.0	0.01
DEHP	15.61	$y = 16951x + 17156$	0.9998	0.5~20.0	0.01

加标回收试验结果显示 (表 2)，添加水平为 5.0mg /L 时，本方法的平均加标回收率为 63.2%~66.2%，相对标准偏差为 7.3%~9.9%；添加水平为 10.0mg /L 时，本方法的平均加标回收率为 56.3%~69.1%，相对标准偏差为 3.1%~5.1%。

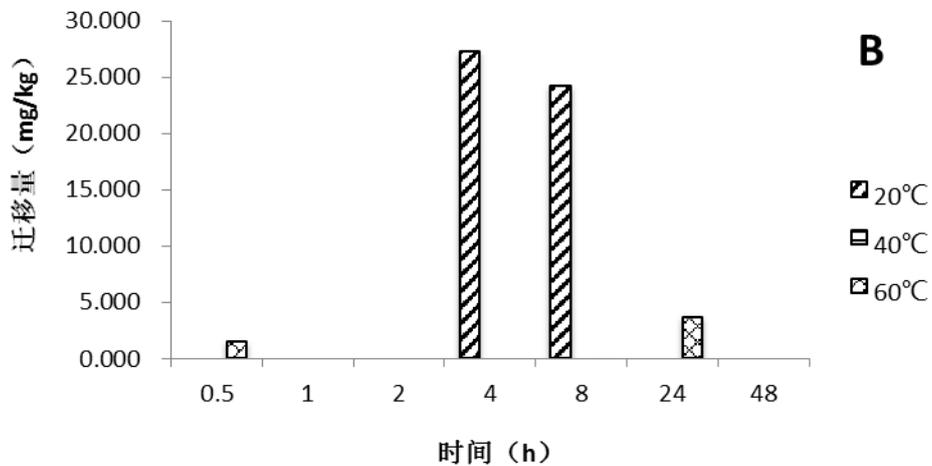
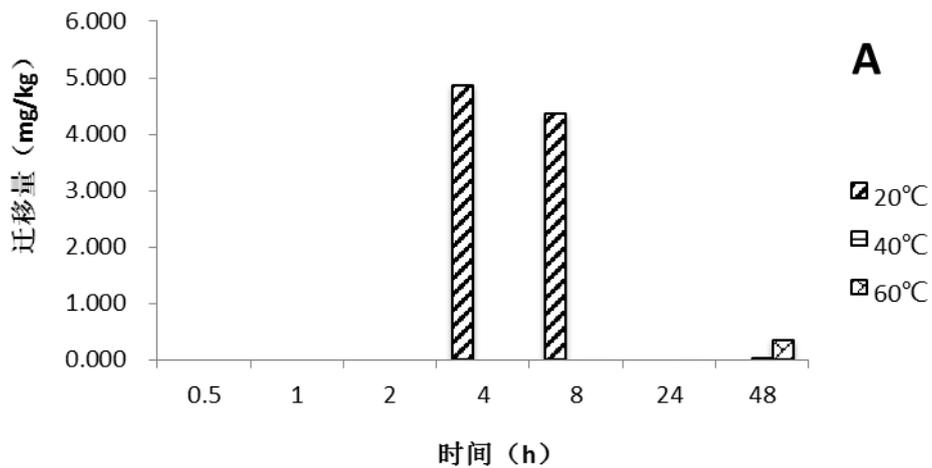
表 2 回收率与精密度试验

PAEs	加标量 (mg/L)	本底值 (mg/L)	平均回收值 (mg/L)	平均加标回收率 (%)	RSD(%)
DBP	5.0	0.14	3.45	66.2	9.9

	10.0	0.11	7.02	69.1	5.0
DEHP	5.0	0.00	3.16	63.2	7.3
	10.0	0.00	5.63	56.3	3.1

2.2 不同塑料材质中 PAEs 在正己烷模拟液中的迁移量

在 0.5h~48h 和 20°C~60°C 各实验条件下，浸泡 PET 材质的正己烷模拟液中 DBP 和 DEHP 检出率较低，均为 19.0%；浸泡 PP 材质的正己烷模拟液中 DBP 和 DEHP 检出率较高，分别为 71.4% 和 66.7%。各实验条件下 PAEs 的迁移情况如图 2 (A~D) 所示。PP 材质中 DBP 的迁移量随时间增加呈现先升高再下降的趋势，峰值出现在第 4h；DEHP 迁移量的峰值则出现在第 24h。



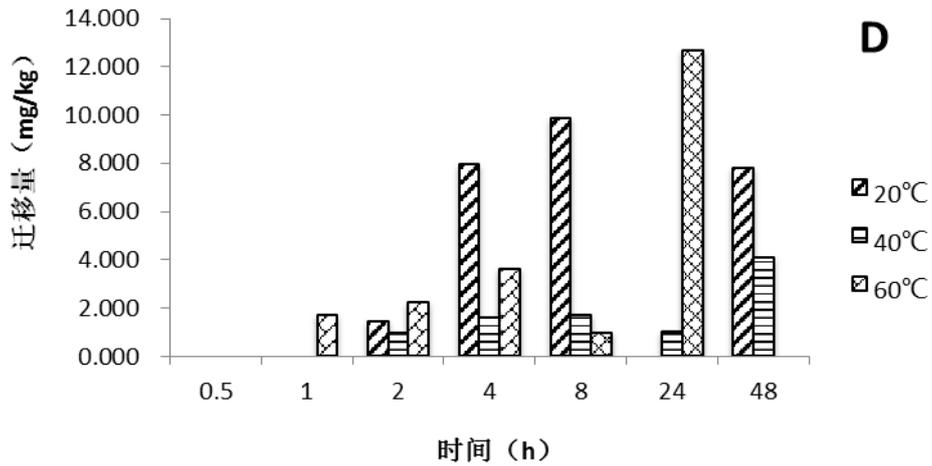
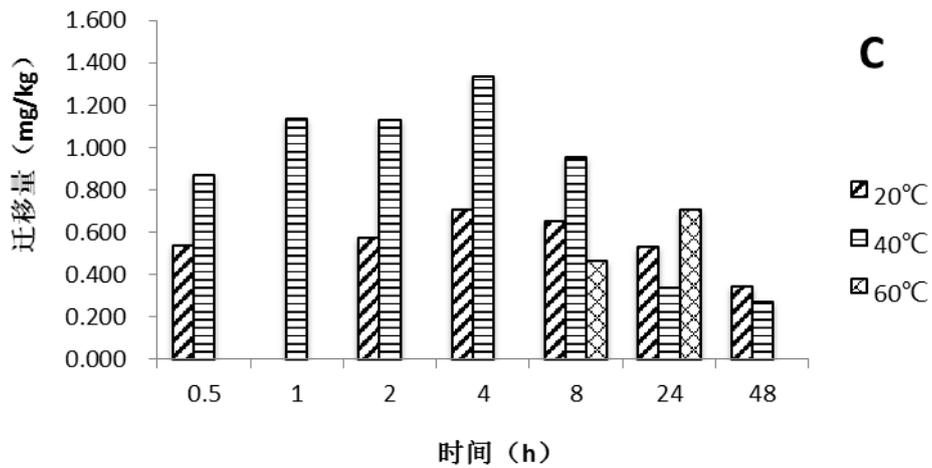


图2 不同时间、温度条件下 PAEs 向正己烷的迁移量 (mg/kg) (n=3)
 A: PET 材质中 DBP 的迁移量 B: PET 材质中 DEHP 的迁移量;
 C: PP 材质中 DBP 的迁移量 D: PP 材质中 DEHP 的迁移量

合并所有时间因素，对 PP 材质中 DBP 和 DEHP 在 20°C、40°C 和 60°C 三个温度的迁移量进行单因素方差分析 (ANOVA)，结果显示：DBP 在不同温度下的迁移量有显著的统计学差异 ($F=8.177, P=0.003$)，经两两比较发现迁移量的差异存在于 40°C 组和 60°C 组 ($P=0.002$)；20°C~60°C，DBP 的迁移量 (均值) 呈现先上升后下降的趋势。DEHP 在不同温度下的迁移量未见统计学差异 ($P>0.05$)，20°C~60°C，DEHP 的迁移量 (均值) 呈现先下降后上升的趋势 (图 3)。由于 PET 材质中 DBP 和 DEHP 的迁移检出率过低，不作进一步分析。

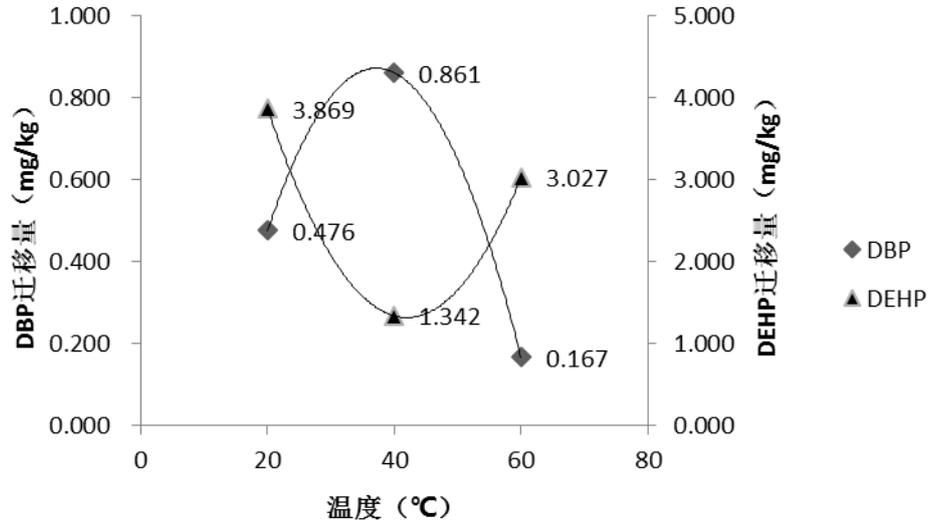


图3 PP材质中DBP和DEHP在不同温度条件下的迁移规律

合并所有时间和温度因素，对PET材质中DEP和DBP的迁移量进行非参数Spearman相关分析，显示有相关性 ($P=0.021$, $r=0.5$)；PP材质中DEP和DBP的迁移量未见相关性 ($P>0.05$)。

2.3 微波炉加热后不同容器中PAEs对食物的迁移量

食物在微波炉内加热1min后温度为82°C，2min后温度为97°C（以红烧小排为例）。保鲜膜和保鲜袋均有一个品牌检出DEHP迁移，保鲜盒有一个品牌检出DBP和DEHP迁移。红烧小排、萝卜炖肉和清炒生菜中PAEs检出率分别为28.6%、7.1%和0。DBP总检出率为4.76%，DEHP总检出率为19.05%（表3）。作为空白对照的瓷碗中食物均未检出DBP和DEHP。

表3 微波加热后不同容器中食物的PAEs含量 (mg/kg) (n=3)

容器种类	红烧小排		萝卜炖肉		清炒生菜	
	DBP	DEHP	DBP	DEHP	DBP	DEHP
某品牌塑料保鲜盒	—	—	—	—	—	—
某品牌圆形塑料保鲜盒	—	—	—	—	—	—
某品牌小号保鲜盒	0.30	0.31	—	0.55	—	—
保鲜膜（品牌A）	—	—	—	—	—	—
保鲜膜（品牌B）	—	0.44	—	—	—	—
保鲜膜（品牌C）	—	—	—	—	—	—

注：低于检测限为未检出，以“—”表示

进行非参数 Spearman 相关分析,结果显示微波炉加热食物中 DEP 和 DBP 的迁移量未见相关性 ($P>0.05$)。

3 讨论

正己烷模拟迁移实验结果显示影响 PAEs 迁移的首要因素是温度。有人^[17]发现 PAEs 迁移量随温度升高而增加,且温度升高可使 PAEs 提前达到迁移平衡。但从 PP 材质的浸泡结果可见, DBP 和 DEHP 在 60℃的迁移量均小于 20℃,而在 40℃时, DBP 迁移量在三个实验温度中最高, DEHP 迁移量则最低;统计分析发现仅 DBP 在 40℃和 60℃的迁移量之间有显著的统计学差异 ($P=0.003$)。这说明 20℃~60℃范围内 DBP 和 DEHP 的迁移并不十分稳定以致有规律可循。有实验证明^[18], 60℃以下 DBP 和 DEHP 的迁移较缓慢, 70℃时迁移量明显增加;还有实验^[19, 20]分别观察到 PAEs 在 25℃和 100℃、40℃和 121℃的迁移量差异较为显著,都表明在 60℃以下,温度梯度较小的情况下, PAEs 的迁移量变化不明显,需要提高实验温度才有可能观察到较为清晰的迁移规律。

正己烷模拟迁移实验发现 DBP 和 DEHP 的迁移量随时间延长而增加,到达峰值后随之小幅下降,并非像某些文献^[19-22]报道的迁移量增加到一定程度后达到“迁移平衡”。PAEs 迁移量在 48h 后是否继续下降或最终达到迁移平衡,尚需更长时间的实验加以验证。在本实验条件下, DBP 和 DEHP 在 4h~8h 就能达到一个迁移高峰, 2d 内 DBP 和 DEHP 最大迁移量分别为 4.873mg/kg 和 27.332mg/kg, 已明显超出我国国家标准规定的 DBP 和 DEHP 迁移限量(分别为 0.3mg/kg 和 1.5mg/kg)^[23]。实验所选用的 PET 和 PP 材质来自市售矿泉水瓶和饮料瓶,如果日常生活中用来盛装食用油(实验中以正己烷模拟)并长期保存,即使在常温下 DBP 和 DEHP 的迁移量就有可能超标。

实验中选用了多种食品包装材质,其中饮料瓶为食品级 PET 和 PP 材质,保鲜盒为可放入微波炉 PP 材质,保鲜膜和保鲜袋为可放入微波炉 PE 材质。PET 材质中 DBP 和 DEHP 的迁移检出率均比较低;普通食品级 PP 材质中 DBP 迁移检出率比 DEHP 高,而可放入微波炉 PP 材质却与之相反, DEHP 的迁移检出率较高;可放入微波炉的 PE 材质中未检出 DBP 迁移, DEHP 迁移检出率较高。除 PET 材质中

DBP 和 DEHP 迁移量有相关性($P=0.021$, $r=0.5$),其他材质未见相关性($P>0.05$)。其原因可能是; DBP 和 DEHP 在 PET 材质中添加量较低,二者与 PET 材质的结合能力较为接近; PP 材质中 DBP 和 DEHP 均有添加,且 PP 材质与 DEHP 的结合力更弱; PE 材质中仅添加 DEHP 而无 DBP。

食物种类和食物中油脂含量也可对 DBP 和 DEHP 的迁移产生影响。实验使用的三种食物购自某餐厅,菜中添加的食用油的种类和质量差异较小,原材料中油脂含量高的食物如红烧小排与油脂含量低的食物如清炒生菜相比,前者的 PAEs 迁移量和检出率均明显高于后者。在实验条件(700w 微波加热 2min)下, DBP 和 DEHP 迁移量分别为 0~0.30mg/kg 和 0.31 mg/kg ~0.65 mg/kg,这表明在日常生活中,使用塑料包装材料盛装油脂含量低的食物进行微波加热,PAEs 迁移量较小;而加热肉类、奶类等油脂含量较高的食物 PAEs 迁移量较大,为避免 PAEs 摄入过多,建议选用陶瓷制品盛装加热。

参考文献

- [1] 刘洋, 马保华, 王兆梅, 等. 食品塑料包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂的调查分析[J]. 现代食品科技, 2013(01):181-185.
- [2] Heudorf U, Mersch-Sundermann V, Angerer J. Phthalates: toxicology and exposure[J]. Int J Hyg Environ Health, 2007,210(5):623-634.
- [3] Hotchkiss A K, Parks-Saldutti L G, Ostby J S, et al. A mixture of the "antiandrogens" linuron and butyl benzyl phthalate alters sexual differentiation of the male rat in a cumulative fashion[J]. Biol Reprod, 2004,71(6):1852-1861.
- [4] Pak V M, McCauley L A, Pinto-Martin J. Phthalate exposures and human health concerns: A review and implications for practice[J]. AAOHN J, 2011,59(5):228-233, 234-235.
- [5] Lyche J L, Gutleb A C, Bergman A, et al. Reproductive and developmental toxicity of phthalates[J]. J Toxicol Environ Health B Crit Rev, 2009,12(4):225-249.
- [6] Hauser R, Meeker J D, Singh N P, et al. DNA damage in human sperm is related to urinary levels of phthalate monoester and oxidative metabolites[J]. Hum Reprod, 2007,22(3):688-695.
- [7] 陈科, 厉曙光, 张志强. 420名大学生血清酞酸酯水平及其与性激素的关系研究[J]. 环境与职业医学, 2009,26(3):232-234.
- [8] 厉曙光, 杨科峰, 金泰虞. 邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯对小鼠微核和精子的影响[J]. 卫生研究, 2006,35(2):228-229.
- [9] 方志青, 林野. 塑料水杯中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定[J]. 塑料科技, 2014(08):106-109.
- [10] 彭碧宁, 李忠, 林加燕, 等. 食品中22种邻苯二甲酸酯类的测定及包装材料中邻苯二甲酸酯类迁移量的研究[J]. 口岸卫生控制, 2014(04):17-25.
- [11] Guo Z, Wei D, Wang M, et al. Determination of six phthalic acid esters in orange juice packaged by PVC bottle using SPE and HPLC-UV: application to the migration study[J]. J Chromatogr Sci,

2010,48(9):760-765.

- [12] 李波平. 塑料食品包装中化学物的测定与迁移研究[D]. 山西大学, 2008.
- [13] 高松, 王志伟, 胡长鹰. 微波条件下纸包装油墨中增塑剂向食品(模拟物)的迁移[J]. 食品科学, 2014(03):6-9.
- [14] 吴建文, 胡长鹰, 王志伟, 等. 微波纸中邻苯二甲酸酯向Tenax的迁移规律及预测[J]. 食品科学, 2014(12):75-79.
- [15] 吴建文, 王志伟, 王楠, 等. 微波条件下微波纸中邻苯二甲酸酯向食品模拟物Tenax的迁移[J]. 食品科学, 2013(03):25-28.
- [16] CN-GB. GB/T 5009.156-2003 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则[S]. 中国: 2003.
- [17] 王有旺. 塑料中邻苯二甲酸酯向不同模拟溶液迁移的研究[D]. 河北大学, 2011.
- [18] 苏锡辉, 宋健, 邱志隆, 等. 温度对食品级PVC中4种增塑剂迁移量的影响[J]. 食品研究与开发, 2012(01):190-192.
- [19] 贾廷辰. 食品中常见的16种邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移规律的研究[D]. 山东农业大学, 2014.
- [20] 洪小明. 塑料包装材料中DEHP在高脂环境的检测和迁移分析[D]. 西南大学, 2011.
- [21] 柴超, 葛蔚, 鞠婷, 等. 不同温度下邻苯二甲酸酯从塑料包装向鲜肉和食用油中的迁移[J]. 食品科学, 2014(10):297-303.
- [22] Xu Q, Yin X, Wang M, et al. Analysis of phthalate migration from plastic containers to packaged cooking oil and mineral water[J]. J Agric Food Chem, 2010,58(21):11311-11317.
- [23] CN-GB. GB 9685-2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S]. 中国: 2008.