

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

柴超¹, 葛蔚², 鞠婷¹, 史衍玺^{1,*}

(1. 青岛农业大学资源与环境学院, 山东 青岛 266109; 2. 青岛农业大学生命科学院, 山东 青岛 266109)

摘要:以鲜肉和食用油为对象, 分别设置80℃和4℃(鲜肉)、25℃和4℃(食用油), 研究16种邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)从塑料包装向肉油类食品间的迁移量, 分析迁移量与温度、接触时间和塑料包装中PAEs的含量和种类的关系。结果表明: PAEs从塑料包装向肉、油类食品间存在迁移现象, 80℃、120 min时PAEs向鲜肉中的总迁移量为3.2~5.6 mg/kg, 4℃、6 d的总迁移量和80℃、120 min相当。25℃、25 d向食用油中的总迁移量为9.0~10.0 mg/kg, 显著高于4℃。塑料包装材料中PAEs向肉、油类食品的迁移在接触初期较快, 且迁移量随着接触时间的延长而增大。塑料包装材料中PAEs的含量高, 向肉、油类食品中的总迁移量也升高, 在25℃和80℃时, 总迁移量与包装材料中PAEs的含量呈正相关关系。不同种类的PAEs的迁移存在差异, 分子质量大的PAEs迁移速度较慢, 其中美国国家环保署优先控制的6种PAEs均会发生一定的迁移。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 塑料; 肉; 油; 迁移

Migration of Phthalic Acid Esters from Plastic Packaging to Meat and Edible Oil at Different Temperatures

CHAI Chao¹, GE Wei², JU Ting¹, SHI Yan-xi^{1,*}

(1. College of Resource and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China;

2. College of Life Science, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: The migration of 16 phthalic acid esters (PAEs) from plastic packaging to fresh pork at 80 or 4℃ and peanut oil at 25 or 4℃ was studied as a function of temperature, contact time and types and amounts of PAEs. The results confirmed that PAEs migrated from plastic packaging to meat and edible oil. The total migration amount of 16 PAEs (\sum_{16} PAEs) from 3 different plastic packagings to meat was 3.2–5.6 mg/kg at 80℃ in 120 min, which was close to that at 4℃ in 6 days. The \sum_{16} PAEs from 2 plastic packaging materials to edible oil was 9.0–10.0 mg/kg at 25℃ in 25 days, which was significantly higher than at 4℃. The \sum_{16} PAEs from plastic packaging to foodstuff increased with longer contact time, and the migration rate was faster during the early stages. A positive correlation between \sum_{16} PAEs and PAE contents was observed at both 25 and 80℃. PAEs migrated at varying rates depending on molecular size; higher molecular weight resulted in lower migration rate. All the 6 PAEs limited with priority by the U. S. Environmental Protection Agency (EPA) could migrate.

Key words: phthalic acid esters; plastic packaging; meat; edible oil; migration

中图分类号: TQ 021.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)10-0297-07

doi:10.7506/spkx1002-6630-201410055

邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)是一类广泛使用的增塑剂, 用于增强塑料弹性和柔韧性。由于增塑剂与塑料通过氢键和范德华力相连接, 彼此之间结合不紧密, 当塑料包装与食品接触时, PAEs可能迁移进食品中^[1]。一旦PAEs随食品进入人体后, 因其易溶于脂肪, 便很快积蓄在脂肪组织中, 不易排泄出去, 从而导

致人体内残留高浓度的PAEs, 据报道人体乳汁中的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)含量高达222 ng/g^[2]。研究表明, PAEs属内分泌干扰物, 可引起肝、肾、肺及心脏、生殖等多组织系统的中毒, 其中以雄性生殖系统损害最为明显^[3-4]。

Badeka等^[5-6]研究了微波加热对不同塑料包装材料

收稿日期: 2013-08-13

基金项目: 青岛市公共领域科技支撑计划项目(12-1-3-64-nsh); 山东省“两区”建设专项资金项目(2011-黄-19);

青岛农业大学高层次人才启动基金资助项目(630642)

作者简介: 柴超(1974—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为生态环境保护。E-mail: chaichao1999@126.com

*通信作者: 史衍玺(1955—), 男, 教授, 博士, 研究方向为农业资源与环境。E-mail: yanxiyy@126.com

中多种增塑剂向肉中迁移的影响,发现除接触时间、肉脂肪含量等外,温度是影响迁移量的重要因素,并比较了不同加热方式对迁移的影响。研究发现,温度较高时,聚氯乙烯塑料(polyvinyl chloride, PVC)中增塑剂DEHP迁移量明显增加^[7]。王琨^[8]研究了贮藏温度为20、40、60℃时PAEs从包装材料中向食用油的迁移,发现贮藏温度越高,迁移水平越高,达到平衡时的迁出量越大。王鑫^[9]采用不同食品模拟物研究发现,温度对邻苯二甲酸二丁酯(di-*n*-butyl phthalate, DNBP)、DEHP的迁移量变化影响较为显著, DNBP、DEHP的迁移随着温度的升高而增大,其中DEHP比DNBP迁出趋势明显。食品与塑料包装的接触时间对PAEs的迁移具有明显的影响,随着接触时间的延长,PAEs迁移量增加,对PAEs从包装材料向果汁、食用油和矿泉水中的迁移研究均发现了该规律^[10-11]。对食品塑料包装材料的检测发现,不同包装材料中PAEs的含量和种类均不同,在食品中溶出的含量和种类也有差异^[12]。虽然关于PAEs迁移的研究已有部分报导,但主要是采用食物模拟物开展研究^[13-15],而利用食品开展研究的一般仅测定了某一种PAEs的迁移规律,如DEHP^[16-17],对采用食品直接开展多种PAEs迁移规律的研究较少。

本研究以16种PAEs为对象,测定塑料包装材料中的PAEs含量和组成,研究不同温度下PAEs从塑料包装向肉油类食品之间的迁移规律,分析PAEs的迁移与温度、接触时间和PAEs自身性质的关系,对保障食品安全和人体健康具有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

包装1,白色塑料袋20 cm×15 cm;包装2,透明塑料膜30 cm×20 m;包装3,白色塑料袋30 cm×20 cm以上包装产地浙江;2种油壶均为1 L,产地山东;所有塑料包装材质为聚氯乙烯。鲜猪肉,产地山东;龙大牌玻璃瓶装花生油,产地山东;包装材料购自青岛市城阳区农贸市场;鲜猪肉和花生油购自青岛市城阳区大润发超市。

16种PAEs的混合标准品,质量浓度为1 000 mg/L,含有邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(di-*n*-butyl phthalate, DNBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(dimethylglycol phthalate, DMEP)、邻苯二甲酸二-4-甲基-2-戊基酯(di(4-methyl-2-pentyl) phthalate, BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP)、邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯(di(2-ethoxyethyl)phthalate, DEEP)、邻苯

二甲酸二戊酯(dipentyl phthalate, DPP)、邻苯二甲酸二己酯(di-*n*-hexyl phthalate, DHXP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(butylbenzyl phthalate, BBP)、邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯(di(2-*n*-butoxyethyl) phthalate, DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(dicyclohexyl phthalate, DCHP)、邻苯二甲酸二辛酯(di-*n*-octyl phthalate, DNOP)、邻苯二甲酸二苯酯(diphenyl phthalate, DPHP)、邻苯二甲酸二壬酯(di-*n*-nonyl phthalate, DNP) 上海安谱科学仪器有限公司;正己烷、丙酮等化学试剂为分析纯,重蒸馏后使用。

1.2 仪器与设备

7820 GC气相色谱仪 美国Agilent公司;BILONJJ-2型高速组织捣碎机 上海比朗仪器有限公司;KQ-500E型超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司;GL-20M高速冷冻离心机 上海昨非实验室设备有限公司;SHB-III A循环水式多用真空泵 郑州科工贸有限公司;RE-2A型旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂;箱式电炉 龙口市先科仪器有限公司;GZX-9140MB数显鼓风干燥箱 上海博迪实业有限公司医疗设备厂。

1.3 方法

1.3.1 邻苯二甲酸酯在塑料包装和鲜肉之间的迁移

取150 g的新鲜猪肉绞碎混匀,分别用3种塑料包装包裹,将猪肉压成薄片,厚度0.4 cm,使其上下两面充分和塑料包装接触。根据日常生活中实际情况,设置80℃(加热温度)和4℃(冷藏温度)两个温度。在80℃条件下鲜肉可在120 min由生完全变熟,为考察该过程中PAEs的迁移变化,分别在0、15、30、60、120 min取样;4℃是冷藏温度,根据文献^[17]报道,鲜肉在该温度下的变质时间约为10 d,因此选择包装制品与鲜肉的最长接触时间为10 d,分别在0、2、4、6、8、10 d取样。实验用新鲜猪肉经测定发现含有微量的PAEs,计算迁移量时扣除了本底值。实验重复3次。

1.3.2 邻苯二甲酸酯在塑料包装和食用油之间的迁移

取300 mL食用油置于2种油壶中,分别置于25℃(常温)和4℃(冷藏温度)条件下,于0、5、10、15、20、25 d取样,测定食用油中PAEs的迁移量。实验用食用油未检出PAEs。实验重复3次。

1.3.3 邻苯二甲酸酯的提取

PAEs的提取依据目前较为科学、新颖并便于操作的提取方法。塑料包装中的提取方法:将塑料制品剪碎(面积≤2 mm²),称取2.0 g用滤纸包好,采用索氏抽提法提取^[18]。鲜肉中的提取方法:取猪肉5.0 g于150 mL碘量瓶中,加入30 mL乙腈超声提取30 min,再用10 mL乙腈复提两次,每次超声提取30 min。将提取液合并,转移至烧杯中,置于冰箱中冷冻10~12 h^[19],冷冻完全后用10 mL的离心管在-20℃、6 000 r/min进行离心

20 min^[20]。取上清液置于150 mL梨形瓶中,减压浓缩至1~2 mL。食用油中的提取方法:取5.0 g食用油样品于150 mL碘量瓶中,加入40 mL正己烷、40 mL乙腈^[21],超声提取30 min后,将混合液倒入125 mL分液漏斗中,静置分层后,上层液体倒回碘量瓶中加入20 mL乙腈复提两次,每次超声30 min,合并后的提取液减压浓缩至1~2 mL。

1.3.4 邻苯二甲酸酯的净化

在20 cm×1 cm的玻璃层析中依次加入0.5 g无水硫酸钠、3.5 g弗罗里硅土、0.5 g无水硫酸钠^[22]。用10 mL,体积分数5%丙酮-正己烷、20 mL正己烷淋洗层析柱,弃去流出液,将浓缩液上样,用50 mL,体积分数42%的丙酮-正己烷混合液进行淋洗,收集淋洗液浓缩^[23],用正己烷置换溶剂,减压浓缩近干,用正己烷定容至1 mL。

1.3.5 邻苯二甲酸酯的测定

PAEs的测定采用气相色谱分析法,色谱柱为BD-5石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);载气:氮气,流速1 mL/min;进样方式:不分流进样;进样量:1 μL;进样口温度:250 ℃;火焰离子化检测器温度:300 ℃;升温程序:初始柱温100 ℃,保持1 min,以20 ℃/min升温至235 ℃,保持1 min,以2 ℃/min升温至240 ℃,保持1 min,再以5 ℃/min升温至280 ℃,保持3 min。

1.3.6 质量保证与控制

塑料包装和食品中PAEs的测定均采用3个平行样分析、加标回收率和空白实验等方法控制数据质量。用苯甲酸苄酯做回收率指示剂,加标回收率81%~117%,相对标准偏差≤9.37%;在空白实验中未检出目标化合物。DMP、DEP、DIBP、DNBP、DMEP、BMPP、DEHP、DEEP、DPP、DHXP、BBP、DBEP、DCHP、DNOP、DHPH、DNP的检出限分别为0.09、0.13、0.07、0.07、0.12、0.13、0.11、0.16、0.07、0.08、0.12、0.26、0.08、0.10、0.25、0.70 μg/kg。

1.4 数据处理

数据处理使用SPSS 16.0软件,均值差异性经单因素方差分析检验($\alpha=0.05$),相关性采用Spearman相关性分析。文中报到的数据未经回收率校正。

2 结果与分析

2.1 塑料包装中邻苯二甲酸酯的含量

不同塑料包装中16种PAEs总量差异较大(图1)。包装1和3中16种PAEs总量分别为147.4 mg/kg和134.8 mg/kg,显著高于包装2($P<0.05$)。2种油壶中的16种PAEs总量差异显著($P<0.05$),分别为184.2 mg/kg和148.9 mg/kg。根据GB 9685-2008《食品容器、包装材料

用添加剂使用卫生标准》^[24],用于接触非脂肪性食品包装材料中的DMP、DNBP、DIBP等的最大使用量得不超过3%、10%和10%,DEHP按生产需要适量添加。按照该标准,本研究中的5种包装材料中PAEs含量未超过标准。

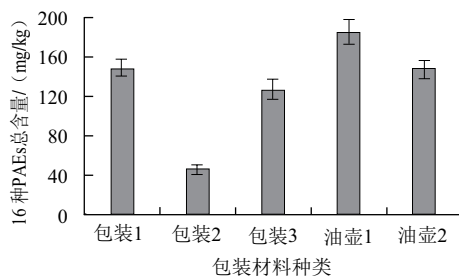


图1 塑料包装中PAEs的含量

Fig.1 Total PAE contents in plastic packaging materials

塑料包装中每种PAE所占比例有所不同(图2)。包装1中除DEHP所占比例为28.8%外,比例最高的为DNOP,为17.7%;包装3中的DNOP的所占比例最高,为47.2%;包装2中BBP所占比例是最高的,分别为25.4%;2种油壶中的DHPH所占比例最高,分别为37.2%和34.6%。

5种塑料包装均含有美国环保署(Environmental Protection Agency, EPA)优先控制的6种PAEs,即DMP、DEP、DNBP、BBP、DEHP和DNOP。3种塑料袋(膜)中优先控制PAEs的比例为38.0%~53.7%,2种油壶中优先控制PAEs的比例更高,为80.7%~83.3%。

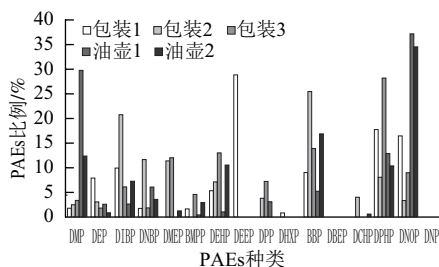


图2 塑料包装中各种PAEs的比例

Fig.2 PAE proportions in plastic packaging materials

2.2 不同温度下邻苯二甲酸酯在塑料包装和鲜肉间的迁移

2.2.1 邻苯二甲酸酯的总迁移量

在80 ℃条件下120 min时,3中塑料包装中PAEs向鲜肉中的迁移均达到平衡,包装1和3向鲜肉里中的总迁移量分别为4.8 mg/kg和5.6 mg/kg(图3a),无显著性差异($P>0.05$),但两者显著高于包装2(3.2 mg/kg, $P<0.05$)。总迁移量随着时间的延长呈增加趋势,在初始15 min里PAEs的迁移较快,15 min时3种塑料包装总迁移量占120 min时的53.1%、32.5%和38.1%,60 min后迁移量变化较小。与80 ℃条件相同,4 ℃总迁移量是随

时间延长而增加(图3b),第10天时包装2中的迁移基本达到平衡,总迁移量为6.5 mg/kg,而包装1和3中总迁移量分别为10.9 mg/kg和11.9 mg/kg,且仍呈增加趋势。相比而言,4℃条件下第6天的总迁移量和80℃条件下120 min总迁移量基本相当,第10天的总迁移量是80℃条件下120 min的2倍以上,因此温度和时间对PAEs的迁移均有较大的影响。

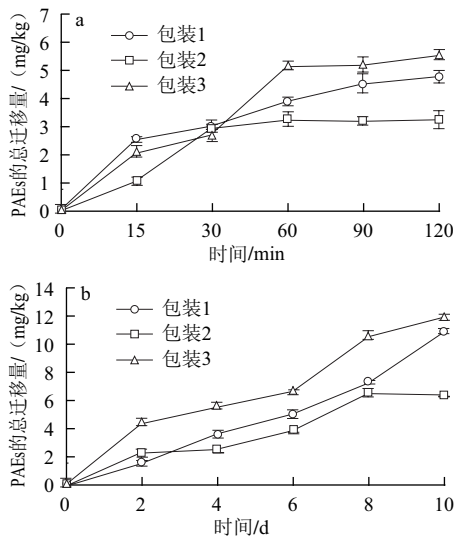


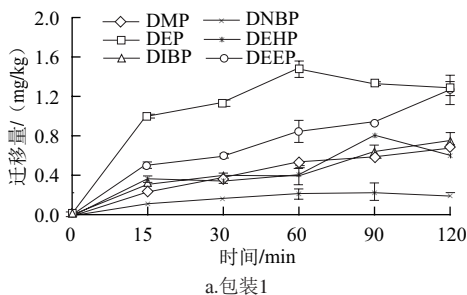
图3 80℃ (a) 和4℃ (b) 条件下3种包装材料中鲜肉里16种PAEs的总迁移量

Fig.3 Total migration amounts of 16 PAEs from plastic packaging materials to meat at different temperatures

2.2.2 各邻苯二甲酸酯的迁移

80℃、120 min时多数PAEs达到平衡,迁移进鲜肉里的PAEs与其包装材料有关(图4),在3种包装材料中,只有包装1发现了DEEP的迁移(图4a),而包装1中DEEP的含量较高(图1);包装2和3中的鲜肉里检测到了DMEP和DPP的迁移(图4b、c),同时发现这2种包装材料中的DMEP和DPP的含量较高(图1)。

此外,PAEs的迁移还与PAEs的种类有关,由图4可知,DMP、DEP、DIBP、DNBP、DMEP、DEHP、DEEP比较容易迁移,在初始的15 min内就有迁移;而DPP、BBP在初始的15 min内没有迁移,在15 min后才开始迁移;塑料中含量比较多的DNBP、DPHP没有在120 min内发生迁移,总体上分子质量越大的PAEs越不容易迁移。



a. 包装1

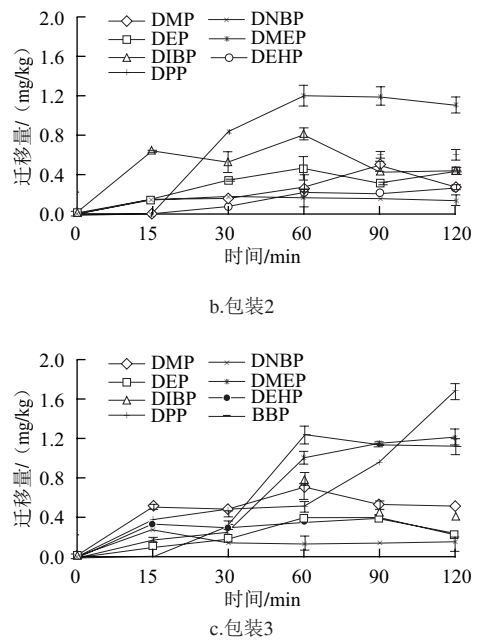
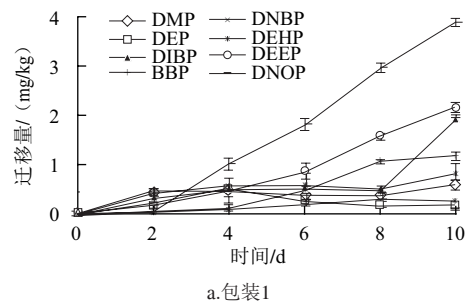


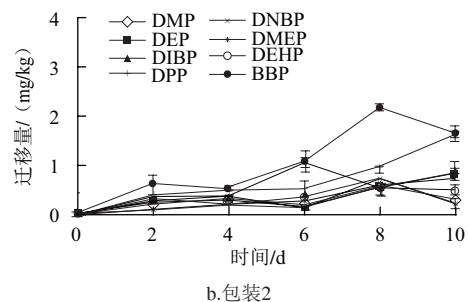
图4 80℃条件下3种包装材料中鲜肉里各PAEs的迁移量

Fig.4 Migration amount of each PAE from plastic packaging materials to meat at 80℃

4℃条件下PAEs的迁移见图5,总体上含PAEs较高的包装1中部分种类的PAEs的仍呈现增加趋势,包装2和3基本达到平衡。3种塑料包装向鲜肉中迁移的PAEs种类较80℃条件下多,包装1中的鲜肉里检测到的BBP和DNBP,包装2中的鲜肉里检测到的BBP,包装3中的鲜肉里检测到的BMPP和DNBP,都是在80℃条件下120 min内没有迁移到鲜肉中的种类。这可能是由于4℃条件下设置的迁移时间较长,因此PAEs向鲜肉中的迁移受时间因素的影响可能更大。



a. 包装1



b. 包装2

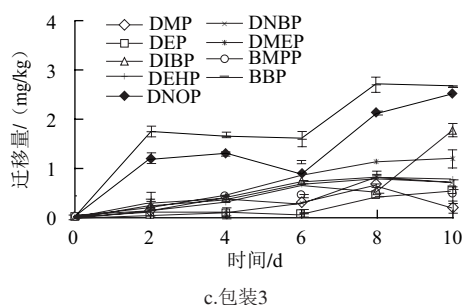


图5 4 °C条件下3种包装材料中鲜肉里各PAEs的迁移量

Fig.5 Migration amount of each PAE from plastic packaging materials to meat at 4 °C

美国EPA优先控制的6种PAEs从塑料包装向鲜肉的迁移量占总迁移量的比例较高,在80 °C时3种塑料包装6种PAEs迁移量占总迁移量的36.4%~58.3%;包装2和3中优先控制的6种PAEs总量在60 min的迁移量达到最大值,而包装1在90 min达到最大值。4 °C时3种塑料包装优先控制6种PAEs占总迁移量的62.4%~69.2%,包装2和3在第8天迁移量达到最大值,包装1在第10天达到最大值。

根据欧盟塑料包装材料中PAEs向食品中总迁移量上限为60 mg/kg这一标准^[25],本研究中3种包装材料的总迁移量均未超标。同时,根据GB 9685—2008^[24]规定,DMP、DNBP和DEHP的最大迁移量不得超过0.3、0.3、1.5 mg/kg。按照该标准,80 °C时和4 °C时,3种包装材料中的DMP最大迁移量均超过标准,此外,4 °C时包装2和3中DNBP的最大迁移量也超过标准。

2.3 邻苯二甲酸酯在包装材料和食用油之间的迁移

2.3.1 邻苯二甲酸酯的总迁移量

25 °C和4 °C时两种油壶中PAEs均向油中迁移,16种PAEs的总迁移量随着时间的延长呈上升趋势,在第25天达到最高值(图6),25 °C时2种油壶的总迁移量为9.0~10.0 mg/kg,4 °C时为7.8~8.5 mg/kg;同一种油壶25 °C时的总迁移量显著高于4 °C。油壶1和2向食用油中的总迁移量存在显著差异($P \leq 0.05$)。

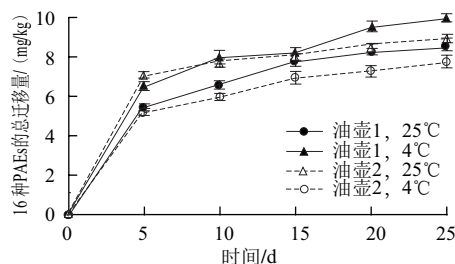


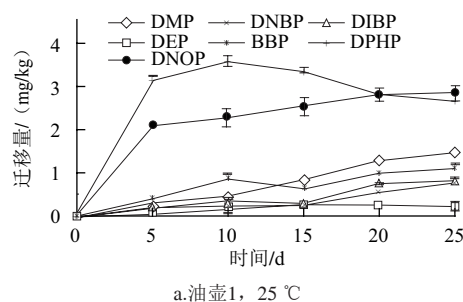
图6 不同温度下两种油壶中PAEs向食用油里的总迁移量

Fig.6 Total migration amount of PAEs from plastic packaging materials to edible oil at different temperatures

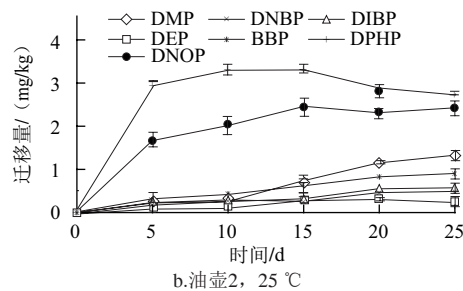
由图6可知,在前5 d中总迁移量较大,5 d后的总迁移量增加缓慢。25 °C时2种油壶5 d的总迁移量分别为6.5 mg/kg和7.1 mg/kg,占25 d总迁移量的65.0%、78.9%;4 °C时5 d的总迁移量分别为5.5 mg/kg和5.2 mg/kg,占25 d总迁移量的64.0%、67.3%。因此,食用油和塑料包装接触,短时间内就可以出现大量迁移,且总迁移量是随时间的延长而增加。

2.3.2 各邻苯二甲酸酯的迁移量

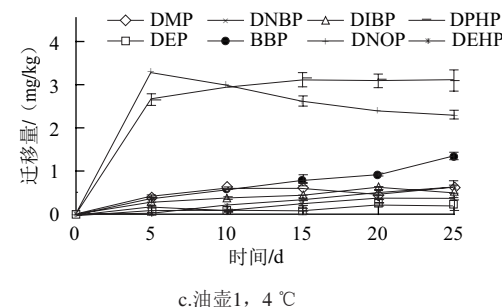
不同PAEs从油壶向食用油中的迁移见图7,DMP、DEP、DIBP、DNBP、BBP、DNOP、DHP均有迁移;DEHP在油壶2中出现了迁移,这可能是油壶2中的DEHP含量较高,并且迁移量在第10天才检测出,表明DEHP在油壶和食用油之间的迁移相对较难;BBP、DNOP和DHP虽然分子质量比较大,但由于油壶中的含量很高,均在第5天时就出现了迁移;DPP虽然在油壶1中检测出,但是由于其所占比例才3%,并未向油中迁移。总体上,各PAEs随时间的延长呈上升趋势,但DNOP和DHP有达到最高之后下降的趋势,可能是由于这两种PAEs的分子质量较高,易被器壁吸附而导致下降。



a.油壶1, 25 °C



b.油壶2, 25 °C



c.油壶1, 4 °C

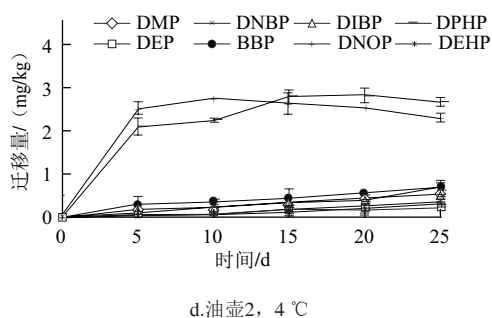


图7 不同温度条件下两种油壶中各PAEs向食用油迁移量

Fig.7 Migration amount of each PAE from plastic packaging materials to edible oil at different temperatures

两种温度条件下美国EPA优先控制6种PAEs的迁移规律基本相同,在前5 d优先控制6种PAEs迁移速率是最大,随后迁移量缓慢上升,在25 d达到最大值;在第25天时,优先控制6种PAEs的迁移量占16种PAEs总迁移量的比例高达57.1%~64.5%,表明优先控制6种PAEs较容易从塑料包装迁移进食用油中。相比而言,在4 °C条件下优先控制的6种PAEs的迁移量显著低于25 °C ($P < 0.05$)。

2种油壶中PAEs的总迁移量均未超过欧盟规定的上限,但根据GB 9685—2008,25 °C和4 °C时,2种油壶中DMP和DNBP最大迁移量均超过标准,DEHP未超过标准。

2.4 食品中PAEs迁移量与包装材料的关系

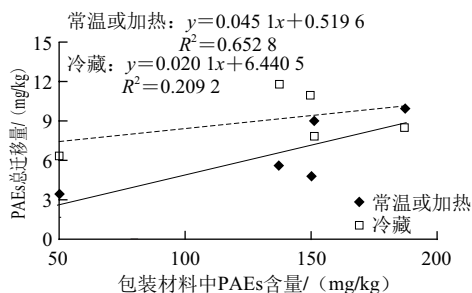


图8 食品中16种PAEs的总迁移量与塑料包装材料中PAEs含量的关系

Fig.8 Relationship between total migration amount of 16 PAEs to foodstuffs and PAE contents in plastic packaging materials

总迁移量与塑料包装中PAEs含量的关系见图8,包装中的含量与总迁移量在常温和加热的相关性更好。Spearman相关性分析也表明,在25 °C和80 °C时,即常温和加热条件下,食品中PAEs的总迁移量与包装材料中PAEs的含量呈正相关关系($r = 0.9$, $P < 0.05$),但在4 °C冷藏温度下,虽然随着包装材料中PAEs的含量的增加,食品中PAEs的总迁移量呈一定的上升趋势,但未呈显著的正相关关系($P > 0.05$)。

3 讨论

3.1 温度对PAEs迁移的影响

O'Brien等^[26]对聚丙烯(polypropylene, PP)中5种常用增塑剂向橄榄油中的迁移研究发现,121 °C条件下PAEs迁移量显著高于70 °C,约是其10倍左右,70 °C,2 h的迁移量相当于40 °C,10 d的迁移量,与本研究结果接近。本研究中,PAEs从塑料包装向鲜肉中4 °C条件下6 d的总迁移量和80 °C条件下120 min总迁移量基本相当,25 °C时向食用油的总迁移量显著高于4 °C,证实温度升高有助于PAEs从包装材料向食品中迁移。

3.2 时间对PAEs迁移的影响

随着接触时间的延长,PAEs从包装材料中向果汁、食用油和矿泉水中的迁移量增加^[10-11],这与本研究结果一致。此外,包装材料与肉油类食品接触初始的短时间内PAEs的迁移量较大,张双灵等^[17]的研究也发现,DEHP在PVC膜/鲜肉的接触初期迁移速率较大。对食用油的研究也表明,常温下前5 d的迁移量约占30 d迁移总量的50%^[8],与本研究的结果接近。采用不同食品模拟物的研究也证实,在与食品模拟物接触的很短时间内,PAEs即出现迁移^[27-30],这可能是由于包装材料和食品间在迁移初始时PAEs浓度差异较大造成的,随着时间的延长,浓度差减小导致迁移趋缓。

3.3 包装材料对PAEs迁移的影响

食品中的迁移量与包装材料中PAEs的含量有关^[5],本研究也发现了相同的规律。吴建文等^[30]的研究发现,DIBP、DPP、DHXP、DEH随分子链增长和相对分子质量增大,迁移进食品的能力依次降低;但微波加热可造成分子质量较低的DEP挥发而造成迁移量减少。本研究也发现,随着分子质量的增加PAEs向食品中的迁移能力减弱,但由于本研究加热是在烤箱中进行,未出现低分子质量PAEs迁移能力降低的现象。

4 结论

PAEs从塑料包装向肉、油类食品间存在迁移,迁移量受温度、时间和包装材料中PAEs含量、种类的影响。高温条件下16种PAEs的总迁移量大于低温条件,随着接触时间的延长,PAEs向肉、油类食品的迁移量增加,但在接触初始的短期内迁移量较大。塑料包装材料中PAEs的含量高,向肉、油类食品中的总迁移量也升高,在常温和加热温度下,总迁移量与包装材料中PAEs的含量呈正相关关系。不同种类的PAEs的迁移存在差异,分子质量大的PAEs迁移速度较慢,总体上DEP、DMP、DNBP、DEHP比较容易进行迁移,而在较长时间或是塑料制品中BBP和DNOP的含量相对较高时,BBP和DNOP

才会发生迁移,美国EPA优先控制的6种PAEs均会发生一定的迁移。

PAEs从5种包装材料向肉油类食品中的总迁移量均未超过欧盟标准,但除DEHP外,DMP向肉油类食品中的最大迁移量均超过我国标准,部分包装材料中DNBP超过标准。因此,建议消费者不要使用PVC类塑料包装材料盛放肉油类等脂肪性食品,同时生产商减少这两种PAEs在食品塑料包装中的使用量。

参考文献:

- [1] JEN J, LIU T C. Determination of phthalate esters from food-contacted materials by on-line microdialysis and liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1130(1): 28-33.
- [2] CHEN M L, CHEN J S, TANG C L, et al. The internal exposure of Taiwanese to phthalate-an evidence of intensive use of plastic materials[J]. *International Journal of Environmental Research*, 2008, 34(1): 79-85.
- [3] 崔月美,叶建新,吴茂聪,等.邻苯二甲酸酯对小鼠雄性生殖系统的毒性作用[J]. *大连医科大学学报*, 2009, 31(4): 260-263.
- [4] RAN D Z, CAI S, WU H L, et al. Di (2-ethylhexyl) phthalate modulates cholinergic mini-presynaptic trans-mission of projection neurons in drosophila antennal lobe[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2012, 50(9): 3291-3297.
- [5] BADEKA A B, KONTOMINAS M G. Effect of Microwave heating on the migration of dioctyl adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food grade PVC and PVDC/PVC films into ground meat[J]. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A*, 1999, 208(1): 69-73.
- [6] BADEKA A B, PAPPAS K, KONTOMINAS M G. Effect of microwave versus conventional heating on the migration of dioctyl adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food grade PVC and P (VDC/V) films into fatty food stuffs[J]. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A*, 1999, 208(5/6): 429-433.
- [7] 肖乃玉,陆杏春,郭清兵,等.塑料食品包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移研究进展[J]. *包装工程*, 2010, 31(11): 123-127.
- [8] 王琨.食品中邻苯二甲酸酯的检测及迁移规律研究[D].天津:天津科技大学,2009.
- [9] 王鑫.食品中邻苯二甲酸酯污染分析及迁移规律的研究[D].无锡:江南大学,2008.
- [10] GUO Z Y, WEI D, WANG M L, 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]. *Journal of Chromatographic Science*, 2010, 48(9): 760-765.
- [11] XU Q, YIN X Y, WANG M, et al. Analysis of phthalate migration from plastic containers to packaged cooking oil and mineral water[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(21): 11311-11317.
- [12] 汪瑗,朱若华,陈惠,等.毛细管气相色谱法测定塑料包装及包装内食品中酞酸酯[J]. *食品科学*, 2006, 27(7): 195-198.
- [13] 孙利,陈志锋,雍伟,等.与食品接触的塑料成型品中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定[J]. *中国卫生检验杂志*, 2008, 18(3): 393-395.
- [14] 郭春海,薄海波,贾海涛,等.食品接触材料PVC中32种增塑剂在4种食品模拟物中的迁移规律研究[J]. *包装工程*, 2011, 32(7): 9-13.
- [15] 宋继霞,杨正慧,陈乐群.食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的测定及迁移研究进展[J]. *化学分析计量*, 2013, 22(1): 100-102.
- [16] 陈海光,肖乃玉,刘朝霞,等.邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯在广式腊肠中的迁移特性[J]. *化工进展*, 2011, 30(8): 1809-1814.
- [17] 张双灵,郭康权.三种温度下食品级PVC膜中增塑剂DEHP对猪肉的渗透[J]. *农业工程学报*, 2009, 25(1): 291-293.
- [18] 马康,汤福寿,何雅娟,等.食品包装材料中13种增塑剂的毛细管气相色谱法测定[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(3): 284-288.
- [19] 赵云霞,蒋俊,王祖翔,等. GC-MS同时测定油脂性的食品及食品添加16种邻苯二甲酸酯类迁移物[J]. *分析实验室*, 2012, 31(2): 95-100.
- [20] 王美丽,陈海婷,张会娜,等.高效液相色谱测定肉制食品中五种邻苯二甲酸酯[J]. *分析实验室*, 2009, 28(6): 49-52.
- [21] 郑向华,林立毅,方恩华,等.固相萃取-气相色谱-质谱法测定食品中23种邻苯二甲酸酯[J]. *色谱*, 2012, 30(1): 27-32.
- [22] 边志忠,戴军,陈尚卫,等.固相萃取-高效液相色谱法测定塑料桶装食用油中的酞酸酯类增塑剂[J]. *食品与发酵工程*, 2008, 34(5): 152-155.
- [23] 胡银川,李明元,徐锦,等.塑料桶装食用油中邻苯二甲酸酯GC-MS的测定方法[J]. *食品与生物技术学报*, 2011, 30(4): 583-587.
- [24] 卫生部,国家标准化管理委员会. GB 9685—2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [25] 隋海霞,徐海滨.部分国家及地区食品包装材料的卫生管理现状[J]. *国外医学:卫生学分册*, 2007, 34(2): 120-123.
- [26] O'BRIEN A, COOPER I. Polymer additive migration to foods-a direct comparison of experimental data and values calculated from migration models for polypropylene[J]. *Food Additives & Contaminants*, 2001, 18(4): 343-355.
- [27] 谢利,李霞,张国柱,等.食品级塑料内垫材料中增塑剂DEHP向食品模拟物的迁移特性研究[J]. *西安理工大学学报*, 2011, 27(1): 83-87.
- [28] 王君,栾玲玉,张继斌,等.食品包装用PVC中3种增塑剂的残留及特定条件下的迁移规律[J]. *包装工程*, 2013, 31(1): 29-33.
- [29] 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].保定:河北大学,2011: 1-40.
- [30] 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, 34(3): 25-28.