

食品塑料包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂的调查分析

刘洋¹, 马保华², 王兆梅¹, 吴萍¹

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640) (2. 南海出入境检验检疫局, 广东佛山 528200)

摘要: 对市场上常见食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂的使用情况进行了抽样调查, 采用固相萃取-气相色谱法检测增塑剂。结果表明: 13 个样品中 PAEs 化合物总量在 41.30~16563.05 mg/kg 之间, 所有样品中均含有增塑剂 DEHP, 5 个样品还含有 DBP。DBP 含量均超过 3.0 mg/kg, 最高含量 16016.98 mg/kg, DEHP 含量均超过 1.5 mg/kg, DEHP 最高含量达到 15200.78 mg/kg。最后对我国增塑剂问题现状控制和修订相应国家标准提出了建议。

关键词: 食品塑料包装; 邻苯二甲酸酯; 增塑剂

文章篇号: 1673-9078(2013)1-181-185

Investigation of Phthalates Contamination in the Market-sold Plastic Food Packages

LIU Yang¹, MA Bao-hua², WANG Zhao-mei¹, WU Ping¹

(1. College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Naihai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Foshan 528200, China)

Abstract: The phthalates contained in plastic food packages sold in market were studied. 13 samples were tested for the type and content of 6 different phthalates by SPE and GC method. The result indicates that the gross amount of PAEs was 41.30 to 16563.05 mg/kg. DEHP was detected in all the samples while both DBP and DEHP were found in 5 samples. The DBP value exceeded 3.0 mg/kg, and the maximum content reached 16016.98 mg/kg. The DEHP content of samples is above 1.5 mg/kg, in which the maximum value reached 15200.78 mg/kg. The illegal use of PAEs is severe that poses health threats on the public. Finally some suggestion of national standards update and current situation of plasticizers are put forward.

Key words: plastic food package; phthalates; plasticizer

邻苯二甲酸酯类 (Phthalates, PAEs) 是一种广泛应用于塑胶产品的增塑剂, 尤其是聚氯乙烯塑料(PVC)的增塑剂和软化剂^[1], 其用量占世界全年增塑剂消耗量的 90%^[2]。增塑剂主要起软化塑料、增加塑料弹性的作用, 是塑料材料中普遍使用的添加剂。研究显示, PAEs 为激素类环境污染物质, 对人体和动物均有致癌、致畸及免疫抑制性的危害^[3,4]。

塑料作为食品包装的主要材料, 常常与食品直接接触。由于增塑剂与塑料分子彼此之间没有共价键连接, 而是由氢键或范德华力连接, 因此很容易从塑料制品中迁移出造成对食品的污染^[5]。此外, PAEs 是脂溶性类增塑剂, 在与接触高脂肪食品接触时, 更容易

从材料内部迁移到食品中。微波、离子辐射、红外线照射等食品加工过程均可加速增塑剂从食品包装材料向食品组分的迁移^[6,7], 进而对人体造成潜在危害。

因此, 各国分别对 PAEs 的使用做出了相关限定。比如, 欧洲经济共同体 (EEC) 规定了 DEHP 在食品或食品模拟物中的特定迁移限量 (SML) 为 1.5 mg/kg^[8]。美国环保局 129 种重点控制的污染物黑名单中列入了 6 种邻苯二甲酸酯: 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸正二辛酯 (DnOP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)^[9]。美国环境保护局和我国均已将邻苯二甲酸酯列为优先控制的污染物^[10]。然而, 增塑剂在食品包装中违规添加的问题仍有存在。2005 年 Yano 等人对不同国家生产的 27 种塑料包装婴儿奶粉的进行检测, 在 10 个国家的奶粉中均检测出一定浓度的 PAEs^[11]。

目前我国对食品包装材料中邻苯二甲酸酯类化合物的种类和含量方面研究相对较少。汪瑗等采用气象

收稿日期: 2012-07-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (B5100800); 广东检验检疫局科技计划项目 (2006GDK13); 广东省大学生创新实验项目资助 (S1010561061)

作者简介: 刘洋 (1989-), 女, 研究生, 主要从事食品质量与安全研究

通讯作者: 王兆梅 (1974-), 女, 博士, 副教授, 主要从事食品安全分析与控制研究

色谱法和薄层色谱法测定了食品塑料包装袋中5种PAEs ((邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二正辛酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯))的含量,结果发现塑料食品袋中所含PAEs种类和含量均不相同^[12]。王丽霞^[13]等采用高效液相色谱法测定了用塑料食品袋盛装的4种食品(馒头、油饼、黄瓜和番茄)中的邻苯二甲酸酯(PAEs)含量,发现经过塑料食品袋装盛后食品中PAEs含量有不同程度增加。

PAEs虽然应用广泛,但由于基体和共存物等因素的影响,且PAEs含量通常较低,样品的前处理技术是关键^[14]。固相萃取法(Solid-phase extraction, SPE)是近年来常使用的方法^[15],它是传统液-液萃取法经济实惠的代用技术,具有溶剂消耗少、操作简单、分离效果好等特点^[16]。因此,本研究采用安捷伦SampliQ优化聚合物技术(OPT)小柱(60mg, 3mL),建立了一套固相萃取柱的富集分离方法,结合常用的气象色谱方法,以六种典型PAEs(DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DnOP)为检测目标,分别对市场上塑料食品包装材料中广泛使用的邻苯二甲酸酯类化合物种类和含量进行调查,为有关部门对食品安全的质量监督提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

邻苯二甲酸酯单品及混合标准品,包括美国国家环境保护局列为优先控制污染物的6种化合物[邻苯二甲酸二甲酯DMP、邻苯二甲酸二乙酯DEP、邻苯二甲酸二丁酯DBP、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯DEHP、邻苯二甲酸丁基苄基酯BBP、邻苯二甲酸正二辛酯DnOP], 1mg/mL,正己烷作溶剂,美国ULTRA Scientific公司(North Kingstown, RI);正己烷、甲醇、丙酮:色谱纯;试验用水均为重蒸馏水。

1.2 仪器与设备

Agilent Technologies 6890N气相色谱仪(FID检测器),美国安捷伦有限公司;电子分析天平,Sartorius公司;T1-H-25型超声波清洗机,Elma Transonic公司。

1.3 方法

1.3.1 玻璃器皿处理方法

由于增塑剂是环境污染物,实验过程中尽量使用玻璃器皿,并且所有玻璃器皿需要经过洗净后,使用超纯水淋洗3次,丙酮浸泡30 min,在200℃下烘烤2 h,冷却至室温备用。为降低邻苯二甲酸酯的污染,试验过程中避免使用塑料制品。

1.3.2 样品预处理

从本地各大超市和农贸市场随机抽样,主要选取了保鲜膜、塑料袋、内盖垫圈和方便餐具四类常见食品塑料包装材料。将待测样品依次用脱脂棉沾取去离子水、乙醚擦洗干净,剪成1.0cm×1.0cm大小的细小碎片备用。

1.3.3 标准曲线的绘制

称取6种邻苯二甲酸酯类标准品各0.1000 g,用正己烷配制成4.0 mg/mL的储备液。分别吸取6种储备液1 mL,用正己烷定容转移至25 mL容量瓶中,配制成160 mg/L的混合标准储备溶液,4℃下保存。上述溶液再用正己烷稀释至浓度为5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、40 mg/L、80 mg/L标准系列溶液备用。

1.3.4 超声萃取

称取0.5000 g食品包装样品,置于250 mL具塞锥形瓶中。准确加入20.0 mL正己烷提取溶剂,超声波提取10 min后,滤纸过滤,收集提取溶液。

1.3.5 固相萃取

1.3.5.1 固相萃取柱的活化

活化的目的是为了润湿小柱,活化填料,除去干扰杂质。取2 mL洗脱剂清洗固相萃取小柱的柱床,再依次用2 mL甲醇和2 mL二次蒸馏水缓慢通过萃取小柱,将固相萃取柱(OPT小柱)活化。

1.3.5.2 样品的富集提纯

在柱子被抽空前开始上样,待水样全部通过后,并用平稳的气流继续抽吸10 min,使待测组分富集在OPT柱上,同时将小柱干燥。

1.3.5.3 样品的洗脱和收集

采洗脱溶剂用6 mL正己烷:丙酮30:1(V/V),以2 mL/min流速将目标物从固相柱上洗脱下来,浓缩定容到2 mL供气相色谱测定。

1.3.6 气相色谱分析条件

色谱柱:HP-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气:氮气,流速2 mL/min;进样方式:不分流进样;进样量:1 μL;进样口温度:250℃;FID检测器温度:300℃;升温程序:初始柱温150℃,保持0.5 min,以20℃/min升温至260℃,保持5 min。

2 结果与分析

2.1 定性分析

在上述气相色谱条件下,得到6种邻苯二甲酸酯的标准气象色谱图(图1)。DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DnOP可以得到较好的分离,其保留时间分别为:2.699、3.336、5.222、7.349、8.812、10.682 min。6种PAEs标准品混合物可在11 min内完全分离。

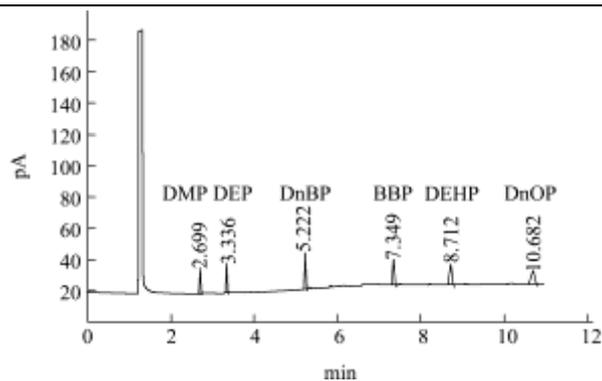


图1 邻苯二甲酸酯标准气相色谱图

Fig.1 GC chromatogram of PAEs

2.2 定量分析

表1 PAEs的回归方程、相关系数和检出限

Table 1 Regression equations of PAEs

PAEs	回归方程	相关系数R ²	检出限/(μg/L) (S/N=3)
DMP	y=1.821x-0.1	1.000	1.6
DEP	y=1.979x-0.695	0.999	0.6
DBP	y=2.328x+0.754	0.999	0.4
BBP	y=0.7745x+3.0237	0.995	1.1
DEHP	y=2.577x+1.091	0.999	1.3
DnOP	y=1.0459x-4.0519	0.997	3.2

采用外标峰面积法定量。用正己烷配置5 mg/L混合标准溶液进样，以峰面积Y对浓度X进行线性回归，回归方程、相关系数和检出限见表1。由表1可见，这6种分析物的线性范围在0~100 mg/L之间，相关系数均大于

0.995，检测限在0.4~3.2 μg/L之间。

2.3 加标回收试验

按照本实验所确定的试验方法，分别进行 100 mg/L、10 mg/L、1 mg/L 三个不同水平的PAEs 标准添加回收实验。每个浓度重复5次，按上述前处理步骤处理后测定回收率并计算标准偏差，结果见表2。

表2 DEHP加标回收试验

Table 2 Results of the DEHP standard recovery test

PAEs	1mg/L		10mg/L		100mg/L	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
DMP	89.84	4.63	90.04	5.42	101.65	9.72
DEP	86.41	5.63	98.78	3.78	96.03	8.54
DBP	83.56	3.27	92.92	4.24	96.8	5.34
BBP	85.41	3.69	90.73	5.47	91.53	3.77
DEHP	99.71	6.82	94.69	3.92	98.02	3.82
DnOP	84.79	3.71	93.64	7.12	95.49	6.16

本方法的回收率为83.56~101.65%，RSD为3.27~9.72%，均小于10%，表明该方法具有较高准确率和精确度，能满足实际应用要求。

2.4 样品的测定

对市场上13种常见食品塑料包装材料进行PAEs种类和含量的分析，平行称取样品3份。为了方便实验，其中方便碗(400mL)内膜和纸杯(250mL)内膜单位以μg/个计算，测定结果见表3。

表3 市售食品包装材料中邻苯二甲酸酯增塑剂种类与含量

Table 3 Compositions of PEIs in commercial available food packages

包装材料	来源及成分	编号	增塑剂/(mg/kg)					
			DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DnOP
保鲜膜	HDPE	A1	-	-	33.32	-	380.12	-
	LDPE	A2	-	-	-	-	910.45	-
	PE	A3	-	-	-	-	108.92	-
塑料袋	PVC	B1	-	-	12631.75	-	16.01	-
	PVC	B2	-	-	16016.98	-	546.07	-
	食品蒸煮袋(PE)	B3	-	-	-	-	60.95	-
垫圈	啤酒瓶内盖(PVC)	C1	-	-	8.00	-	15200.78	-
	高压锅垫圈	C2	-	-	-	-	126.61	-
方便餐具	方便面碗内膜	D1	-	-	-	-	73.61*	-
	快餐方便碗(PS)	D2	-	-	-	-	41.30	-
	纸杯内膜	D3	-	-	-	-	72.58*	-
	塑料杯(PP)	D4	-	-	-	-	157.34	-
	一次性塑料泡沫(PS)	D5	-	-	38.40	-	138.34	-

注：“-”为未检出；方便面碗内膜、纸杯内膜的单位为 μg/个
由表3可知，各类样品中均含有DEHP和DBP两种

增塑剂，DMP、DEP、BBP、DnOP类增塑剂尚未检出。

所有样品中均检测出DEHP, 检出率高达100%, 最高含量达到15200.78mg/kg。其中检出量最低的是塑料袋(B1), 其DEHP含量为16.01 mg/kg, 高于英国农渔食品部规定的DEHP每日耐受量0.05 mg/(kg·bw·d)^[17]。其次是DBP, 检出率为38.46%, 最高含量达到16016.98 mg/kg, 远远大于美国EPA提出的DBP经口摄入参考剂量 0.010.3 mg/(kg·bw·d)^[18]。样品检出DEHP和DBP量均大于0.15%质量分数。有5种样品中含有DBP和DEHP两种邻苯二甲酸酯增塑剂, 占样品总量26%, 分别存在于保鲜膜、塑料袋、C内盖垫圈和方便餐具中, 含量远远超过欧洲规定的全部邻苯二甲酸酯每人每日的耐受量 0.3 mg/(kg·bw·d)^[19]。这与堂本德关于“我国进口最多, 最常用的邻苯二甲酸酯增塑剂为DEHP和DBP”的结论一致^[20]。其中, DBP检出率低于最近一项对市售18中食品塑料真空包装中PAEs的测定结果, 该结果表明DBP和DEHP检出率均高达100%^[21]。本次调查的各种食品包装材料中, 两种PVC塑料袋中的DBP浓度最高(分别为12631.75 mg/kg和16016.98 mg/kg), 这表明目前DEHP在食品塑料包装材料中内使用范围和用量大于DBP。

此外, 调查发现在被调查的13中与食品接触的包装材料样品中, 所有包装上没有标注“禁止用于微波炉”或标注使用温度范围等内容, 而且在日常生活中, PVC塑料袋被用于盛装鲜肉或含油脂类早餐食品在我国相当普遍。PAEs类化合物则可能从塑料包装袋中向食品特别是含油脂食品中迁移, 随着储存的时间延长, 或包装食品的塑料包装中增塑剂含量越高, 对食品的污染程度越高^[22]。

本次调查研究中啤酒瓶盖垫圈中的DEHP含量最高, 达到15200.78 mg/kg, 还有少量DBP检测, 这表明目前DEHP为啤酒瓶盖垫圈中主要的增塑剂。这与Chang-Wen Ye等^[23]检测的了啤酒中邻苯二甲酸酯类增塑剂的污染情况结果一致, 其研究结果显示有高含量的DEHP存在于所有PVC垫圈样品中。啤酒中酒精含量4%左右, 而乙醇是邻苯二甲酸酯类的溶剂, 所以啤酒作为一宗高度流行的饮品, 其瓶盖密封圈对公众健康危害比保鲜膜更大, 应引起高度重视。

3 结论

3.1 目前我国增塑剂使用广泛污染严重, 不符合相关标准的产品仍被大量使用。通过本次调查, 对各种材质(PVC, PE, PP, PS)食品塑料包装中PAEs进行检测, 发现13个样品均含有增塑剂DEHP, 其中5个样品含有DBP, 检出率为26%, 其含量远都远超过欧洲规定的全部邻苯二甲酸酯每人每日的耐受量0.3 mg/(kg·bw·d)。

DBP最高含量达到16016.98 mg/kg, DEHP最高含量达到15200.78 mg/kg。本文采用的固相萃取提高了检测样品的富集纯化工作, 具有耗时短, 回收率高的特点, 结合常规的GC-FID方法检测, 结果线性范围、回收率、精密度等良好, 能满足日常食品塑料包装材料中低浓度到高浓度常见PAEs的检测。此外, 我国国民对增塑剂危害的意识还不够高, 且各国之间对增塑剂的限量尚有差距, 食品塑料包装中增塑剂的使用不够规范。

3.2 建议: (1) 尽快建立和完善相关制度, 制定相关国家标准, 并且监督工厂和商家, 加大打击力度, 杜绝像台湾“塑化剂”事件的发生, 维护人民利益。(2) 加强对民众的宣传教育, 提倡减少塑料包装制品的使用, 尤其避免在高温条件下和高脂类食物接触, 做到多管齐下。(3) 研发和使用新型低毒或无毒增塑剂, 学习欧美等国家使用柠檬酸酯、环氧酸酯类环保增塑剂。

参考文献

- [1] 姚卫蓉. 食品包装污染物研究进展[J]. 现代食品科技, 2005, 21(1):150-153.
- [2] 时传梅. 食品塑料软包装发展综述[J]. 中国包装工业, 2006 (11):17-19.
- [3] 王伟, 魏光辉, 邓永继, 等. 邻苯二甲酸二-(2-乙基)己酯致小鼠隐睾丸和附睾的组织病理学改变[J]. 中华男科学杂志, 2004, 10(11): 807-810:814.
- [4] 刘慧杰. 邻苯二甲酸酯类化合物的毒理学效应及对人群健康的危害[J]. 第三军医大学学报, 2004, 26(19): 1778-1781.
- [5] X Li, Z Zeng, Y Chen, et al. Determination of phthalate acid esters plasticizers in plastic by ultrasonic solvent extraction combined with solid-phase microextraction using calix[4]arene fiber [J]. Talanta, 2004, 63(4): 1013-1019.
- [6] AB Badeka, K Pappa, MG Kontominas. Effect of microwave versus conventional heating on the migration of dioctyladipate and acetyl tributyl citrate plasticizers from food grade PVC and P (VDC/VC) films into fatty foodstuffs [J]. Z Lebensm Unters Forsch A, 1999, 208 :429-433
- [7] BF Ozen, JD Floros. Effects of emerging food processing techniques on the packaging materials [J]. Trends in Food Science and Technology, 2001, 12(2): 60-67.
- [8] Commission Directive 2007/19/EC amending Directive 2002/72/EC, relating to plastic materials and articles intended to come into contact with food and Council Directive 85/572/EEC laying down the list of stimulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, EEC No. L91, p. 17

- [9] 柳春红,孙远明,杨艺超等.邻苯二甲酸酯类增塑剂的污染及暴露评估现状[J].现代食品科技,2012,28(3):339-342.
- [10] 齐文启,孙宗光.痕量有机物的监测[M].北京:化学工业出版社,2001
- [11] K Yano, N Hirotsawa, Y Sakamoto, et al. Phthalate Levels in Baby Milk Powders Sold in Several Countries [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2005, 74(2): 373-379.
- [12] 陈惠,汪瑗,朱若华等.两种色谱法对塑料食品包装袋中邻苯二甲酸酯类化合物的分析[J].分析试验室,2006, 25(4): 45-49.
- [13] 王丽霞,王明林.高效液相色谱法测定塑料袋装食品中的邻苯二甲酸酯[J].分析试验室,2007, 26(9): 13-16.
- [14] 郑文芝,覃石坚,陈殷.环境激素邻苯二甲酸酯的研究进展[J].广州化工,2006,34(5):14-16
- [15] Z Guo, S Wang, et al. Development and application of a method for analysis of phthalates in ham sausages by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Meat Science, 2010, 84(3): 484-490.
- [16] 林兴桃,王小逸,陈明等.固相萃取高效液相色谱法测定水中邻苯二甲酸酯类环境激素[J].环境科学研究,2004, 17(5): 71-74.
- [17] 柴丽月,辛志宏,蔡晶等.食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的测定[J].食品科学,2008, 29(7): 362-365.
- [18] 张蕴晖.邻苯二甲酸酯类的雄性生殖发育毒性及健康危险度评价[D].上海:复旦大学,2004
- [19] D Balafas, KJ Shaw, FB Whitfield. Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials [J]. Food chemistry, 1999, 65(3): 279-287.
- [20] 堂本德.我国邻苯二甲酸酯进出口情况分析[J].增塑剂, 2005(1): 24-28.
- [21] 张前龙,王宇,曹云等.食品塑料包装中酞酸酯类环境污染物气相色谱测定方法的研究[J].中国卫生检验杂志,2009, 19(12):2833-2913.
- [22] 孔梅,郭小华,段卫平等.天津市2001年-2004年流感病原学监测分析[J].天津医药,2005,33(12):770-7721.
- [23] CW Ye, J Gao, C Yang, et al. Development and application of an SPME/GC method for the determination of trace phthalates in beer using a calix [6] arene fiber [J]. Analytica Chimica Acta. 2009, 641(1-2): 64-74