

PVC 密封圈中环氧大豆油在食品模拟物中的迁移行为研究

陈燕芬¹, 钟怀宁², 易蓉², 王志元², 胡长鹰^{1,3}, 王志伟³

(1. 暨南大学食品科学与工程系, 广东广州 510632) (2. 广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 广东广州 510623) (3. 广东省普通高校产品包装与物流重点实验室, 广东珠海 519070)

摘要: 分别选用 3% 乙酸、50% 乙醇水溶液和精炼橄榄油为食品模拟物, 研究了 25 °C、40 °C 和商业灭菌 (121 °C、0.1MPa) 条件下, 食品玻璃包装瓶盖 PVC 密封圈中环氧大豆油(ESBO)的迁移行为。结果表明: ESBO 的迁移量随温度的升高、时间的延长而增加; 在 25 °C 和 40 °C 下, ESBO 达到迁移平衡时的迁移率分别为: 0.06% 和 0.14% (3% 乙酸), 0.46% 和 1.40% (50% 乙醇), 30.36% 和 31.57% (橄榄油), 31.35% 和 33.87% (橄榄油灭菌后); ESBO 在橄榄油中的迁移率最大, 其次为 50% 乙醇, 而 3% 乙酸因对 ESBO 的溶出作用最小, 几乎不发生迁移; ESBO 在橄榄油中迁移达到平衡时的量超过了欧盟 (EU) 10/2011 法规的限量要求; 高温高压灭菌对 ESBO 在油脂中的迁移具有一定的促进作用。

关键词: 环氧大豆油; 灭菌; 食品模拟物; 迁移行为

文章编号: 1673-9078(2015)8-219-225

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.8.035

Migration Behavior of Epoxidized Soybean Oil from Polyvinyl Chloride Gaskets into Food Simulants

CHEN Yan-fen¹, ZHONG Huai-ning², YI Rong², WANG Zhi-yuan², HU Chang-ying^{1,3}, WANG Zhi-wei³

(1. Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China) (2. Guangdong Inspection and Quarantine Technology Center, Guangzhou 510623, China) (3. Key Laboratory of Product Packaging and Logistics of Guangdong Higher Education Institutes, Zhuhai 519070, China)

Abstract: The migration behavior of epoxidized soybean oil (ESBO) from polyvinyl chloride (PVC) gaskets in the lids of glass jars into food simulants such as 3% acetic acid, 50% ethanol, or olive oil was studied at 25 °C, 40 °C, and commercial sterilization conditions (121 °C and 0.1 MPa). The results showed that the migration level of ESBO increased with increasing temperature and time of contact. At migration equilibrium, ESBO migration rates in 3% acetic acid, 50% ethanol, olive oil, and olive oil after sterilization observed were 0.06%, 0.46%, 30.36%, and 31.35% at 25 °C, respectively. In contrast, they were 0.14%, 1.40%, 31.57%, and 33.87% at 40 °C, respectively. The maximum migration rate of ESBO was found in olive oil, followed by 50% ethanol. Since the dissolution rate of ESBO in 3% acetic acid was the lowest, almost no migration occurred. The amount of ESBO in olive oil at migration equilibrium exceeded the overall migration limit in Regulation (EU) No 10/2011. Thus, high-pressure high-temperature sterilization played a certain promoting effect on the migration of ESBO in oil.

Key words: epoxidized soybean oil; sterilization; food simulants; migration behavior

食品玻璃包装瓶盖 PVC 垫圈具有密封作用, 为了改善其柔软性和稳定性, 在加工过程中通常加入一定比例的增塑剂^[1-2]。在增塑剂的发展过程中, 环氧大豆油 (Epoxidized soybean oil, ESBO) 以其低毒稳定

收稿日期: 2014-11-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21277061); 国家质检总局科技项目 (2014IK078)

作者简介: 陈燕芬 (1989-), 女, 硕士研究生, 主要从事食品包装安全研究

通讯作者: 胡长鹰 (1968-), 女, 博士, 教授, 主要从事食品包装安全、功能食品研究

的特性, 逐渐取代其他增塑剂, 被广泛运用于食品接触材料中^[3-4], 有报道称, ESBO 在塑料样品中的含量为 0.2%~35.2%^[5]。欧盟食品科学委员会 (The EU Scientific Committee on Food, SCF) 规定 ESBO 的 TDI 为 1 mg/kg(b.w.)^[6]。欧盟法规 EU 10/2011^[7] 规定, ESBO 的特定迁移限量 (Specific migration limit, SML) 为 60 mg/kg, 在婴儿食品中为 30 mg/kg。当 ESBO 与食品接触, 特别是在油脂类食品中和加热的情况下^[8-9], 易导致过量的迁移, 对消费者产生危害。1998~2008 年间, 各国对婴儿食品^[9-12]、普通食品及油脂食品^[13-14] 进行了大量

的筛查,均发现ESBO存在较为严重的超标问题。

近些年,国际上对ESBO迁移作了一定的研究。其中,毛迪等^[3]研究了PVC中ESBO在不同介质中(活性炭、空气和PVC粉末中)的迁移规律,但未涉及食品/食品模拟物的研究;McCombie等^[15]研究了不同因素(共存增塑剂、油脂种类、含量等)对ESBO在油脂食品中迁移的影响;Bueno-Ferrer等^[16]根据市场上的玻璃包装瓶及食品类型,进行了不同食品模拟物40 °C/10 days的迁移实验,同时探究了ESBO初始含量对迁移结果的影响;Graubardt等^[17]针对玻璃罐头的生产和实际运用,对瓶盖松紧度、直径、玻璃瓶贮存状态(直立和倒置)、振荡次数及程度、油脂的粘度、接触面积等因素进行了详细的研究,并将结果与传统的迁移实验进行了对比讨论;Duffy等^[18]运用594个爱尔兰儿童的食品消费数据,对ESBO的迁移量进行了评估;Borc等^[19]采用干性模拟物Tenax、LDEP膜、固相萃取盘(油脂,C18)进行迁移实验,并与油脂、异辛烷、95%乙醇、异丙醇(85:15, V/V)和某类婴儿食品中的迁移结果进行比较;Biedermann等^[20]也对真实食品的迁移情况进行研究分析;Fankhauser-Noti等^[8]以橄榄油为模拟物,进行了商业灭菌后40 °C/10 d, 60 °C/20 d的迁移研究,等等。

然而,以上研究多侧重于关注ESBO迁移到橄榄油及食品中的最终结果,并未对ESBO的迁移趋势进行研究。本课题组选用3%乙酸, 50%乙醇和精炼橄榄油作为食品模拟物,在不同的温度和时间下对ESBO的迁移行为进行研究,并模拟了玻璃罐头在生产中的灭菌过程,探索高温高压条件对ESBO迁移的影响,为食品包装的安全生产和管理提供理论依据和参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

所用玻璃瓶及瓶盖均购于江苏省徐州市某玻璃用品有限公司。瓶重125 g,容量150 mL,口内径4.2 cm,口外径5.5 cm,瓶高7.9 cm。

环氧大豆油(0.997 g/mL)、甲醇钠(98%)、柠檬酸氢二钠(纯度不低于99%)、环戊酮(99%),上海安谱科学仪器有限公司;11,14-二环氧二十烷酸乙酯(98%)、三氟化硼乙醚络合物、异辛烷(色谱纯),广州百灵威科技有限公司;甲醇、冰乙酸、无水乙醇、正己烷(分析纯),广州化学试剂厂;所用水为去离子水。

欧丽薇兰精炼橄榄油,上海嘉里食品工业有限公司,符合GB/T 23296.1-2009^[21]的特性要求。

1.2 仪器与设备

7890A-5975C气相色谱-质谱仪,美国Agilent公司;D-91126 涡旋混匀器,德国Heidolph Reax top公司;PYX-250X-B生化培养箱,广东韶关科力实验仪器有限公司;Turbo Vap LV吹氮浓缩仪,美国Caliper公司;101A-1型电热鼓风干燥箱,上海实验仪器厂有限公司;WNB14水浴振荡摇床,德国Memmert公司;YX-280B型手提式压力蒸汽灭菌锅,合肥华泰医疗设备有限公司。

1.3 溶液的配制

配制:0.02 mol/L 甲醇钠/甲醇溶液;2 mol/L 氯化钠水溶液;10% (m/m) 柠檬酸氢二钠水溶液;3% 乙酸水溶液, 50% 乙醇水溶液。

配制:10 g/L ESBO 标准储备液和 2500 mg/L ESBO 标准中间溶液(溶剂为乙酸乙酯);5000 mg/L 11,14-二环氧二十烷酸乙酯内标溶液(溶剂为乙酸乙酯),在-20 °C~8 °C条件下避光保存,备用。

1.4 迁移实验设计

1.4.1 模拟条件的选择

依据GB/T 10784-2006^[24],罐头产品按照食品原料可分为六大类:肉类、禽类、水产类、水果类、蔬菜类和其他类。课题组经过市场调查发现,罐头产品中大量的调味酱和部分的腌制品中含有大量的油脂,有的甚至超过含量的50%。果酱、果汁和醋类等主要成分是水,pH在3~5之间。米酒类则含有一定比例的乙醇,牛奶为水包油食品。前期试验发现,ESBO在蒸馏水中几乎不发生迁移。因此,根据EU 10/2011^[7],分别选用3%乙酸、50%乙醇溶液和橄榄油作为酸性食品、酒精类食品和油脂食品的模拟物;考虑玻璃罐头食品通常在室温条件下使用和贮存,按照严苛条件进行测试的原则,分别选用25 °C和40 °C两个温度作为迁移实验的接触温度。

1.4.2 ESBO 迁移实验条件

表 1 ESBO 迁移实验条件

| 温度/°C | 25°C | | | 40°C | | |
|----------|-------|-------|--------|-------|--------|-----|
| | 食品模拟物 | 3% 乙酸 | 50% 乙醇 | 3% 乙酸 | 50% 乙醇 | 橄榄油 |
| 取样间隔时间/d | 5 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 |

分别在不同的玻璃瓶中加入150 mL的3%乙酸、50%乙醇水溶液,120 g精炼橄榄油,旋紧瓶盖后将瓶

子倒置, 根据表 1 设定的时间进行取样和测定, 直至模拟物中 ESBO 迁移达到平衡为止, 平行三次。

灭菌实验: 在 121 °C, 0.1 MPa 的条件下, 将装橄榄油的玻璃瓶倒置, 灭菌 30 min 后按照表 1 进行迁移实验, 平行三次。

1.5 样品中 ESBO 初始含量的测定

根据文献^[22-23], 取无污染的密封圈, 将其剪碎(不超过 2 mm×2 mm), 准确称取 0.050 g 于 10 mL 的容量瓶中, 加入 2.5 mL 的四氢呋喃, 振摇溶解。待完全溶解后, 逐滴加入甲醇, 轻摇容量瓶, 待其形成絮状沉淀后, 用甲醇定容至刻度。充分振荡后静置, 取上清液 0.25 mL, 按照 1.6 进行操作。

1.6 模拟物中 ESBO 迁移量的测定

1.6.1 GC-MS 条件

ESBO 作为甘油三酯混合体, 其中含有 25% 二环氧油酸(18:1)、53% 环氧亚油酸(18:2) 和 7% 三环环氧亚油酸(18:3) 以及硬脂酸和棕榈酸等, 直接进行仪器测定十分困难, 因此通过测定其中含量最高的环氧化亚油酸(18:2) 来定量 ESBO^[9]。以 11, 14-二环氧二十烷酸乙酯为内标物, 对甘油三酯进行酯交换, 将游离出来的环氧亚油酸(18:2) 进行衍生化, 通过色谱调节, 可将环氧亚油酸衍生物与其他衍生物物分开。选择较大、相对丰度较高的碎片离子, 作为 SIM 模式的选择离子进行 GC-MS 测定, 进而对食品模拟物中的 ESBO 进行定量。

色谱柱: HP-5MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm 石英毛细管柱(美国 Agilent 公司), 程序升温: 130 °C 以 25 °C/min 升至 275 °C, 保持 16 min。进样口温度 250 °C, 不分流进样, 进样量: 1 μL, 离子源温度(EI)230 °C, 四极杆温度 150 °C, 电子能量 70 eV, 载气(He)流速 35 cm/sec, 选择离子扫描(SIM)。选择离子: 内标物: m/z 337 (定量离子), m/z 305; 目标物: m/z 309 (定量离子), m/z 277。

1.6.2 模拟物的取样

3% 乙酸和 50% 乙醇: 按照取样时间, 分别取 30 mL 的模拟液于离心管中, 加入 15 mL 乙酸乙酯, 充分振荡后在 4000 r/min 下离心 3 min, 取有机相。重复萃取三次, 合并有机相, 即为萃取样品, 经吹氮浓缩仪挥干溶剂备用, 平行 3 次。

油脂模拟物: 直接称取 0.20 g 橄榄油后进行下一步实验。

1.6.3 待测样品的制备

根据 SNT 3549-2013^[25]的操作方法, 向样品中加

入 25 μL 5000 mg/L 的内标液, 再加入 4 mL 0.02 mol/L 甲醇钠溶液, 于 60 °C 下甲酯化 2 h。冷却至室温后, 依次加入 5 mL 正己烷和 5 mL 10% 柠檬酸氢二钠溶液, 混匀后在 4000 r/min 下离心 3 min, 获取有机相, 经氮吹挥干溶剂, 再依次加入 2 mL 异辛烷、1.5 mL 环戊酮和 0.5 mL 三氟化硼乙醚络合物进行衍生化反应, 30 s 后加入 5 mL 2 mol/L 的氯化钠溶液混匀, 终止衍生化反应, 离心移取上清液, 用异辛烷定容至 5 mL, 即为待测样品。

1.6.4 标准曲线的绘制

3% 乙酸和 50% 乙醇模拟物标准溶液: 分别量取 0.02、0.20、0.40、1.00、1.60、2.00 mL ESBO 标准中间液至 100 mL 容量瓶中, 用相应模拟液定容, 获得浓度分别为 0.5、5、10、25、40、50 mg/L 的 ESBO 系列标准溶液。

油脂模拟物标准溶液: 称取 10.00 g 橄榄油, 分别移入 2、20、80、120、160、200 μL ESBO 标准中间液, 混匀, 获得浓度分别为 0.5、5、20、30、40、50 mg/kg 的 ESBO 系列标准油样。

将获得的标准溶液, 按照 1.6.3 操作后测定, 重复 6 次, 取平均值。以 ESBO 中环氧化亚油酸衍生物与内标物浓度的比值为横坐标, 两者峰面积的比值为纵坐标, 绘制标准曲线。

同时进行空白实验。

1.7 结果计算

1.7.1 密封圈中 ESBO 初始含量的计算

$$C_0 = \frac{N_u \times 5 \times 10}{0.25 \times W} \quad (1)$$

注: C_0 : 密封圈中 ESBO 的初始浓度 (mg/kg); N_u : 由标准曲线计算出的 ESBO 浓度 (mg/L); W : 所称取密封圈的质量 (g)。

1.7.2 ESBO 迁移量的计算

当模拟物为 3% 乙酸或 50% 乙醇水溶液时, ESBO 迁移量计算按 (2) 式进行:

$$C_i = \frac{N_i \times 5}{V_i} \quad (2)$$

当模拟物为橄榄油时, ESBO 迁移量计算按 (3) 式进行:

$$C_3 = \frac{N_3 \times 5}{m} \quad (3)$$

注: $C_{1,2}$: 分别为以 3% 乙酸 ($i=1$)、50% 乙醇水溶液 ($i=2$) 为模拟物样品中 ESBO 的浓度 (mg/L); C_3 : 为以橄榄油为模拟物样品中 ESBO 的浓度 (mg/kg); $N_{1,2}$: 分别为以 3% 乙酸 ($i=1$)、50% 乙醇水溶液 ($i=2$) 为模拟物样品中 ESBO 浓度的

测量值 (mg/L); N_3 : 为以橄榄油为模拟物样品中 ESBO 浓度的测量值 (mg/L); $V_{1,2}$: 分别为所量取 3% 乙酸 ($i=1$) 和 50% 乙醇水溶液 ($i=2$) 样液的体积 (mL); m : 为称取橄榄油模拟物的质量 (g)。

1.7.3 ESBO 迁移率的计算

食品模拟物中 ESBO 的迁移总量与其在密封圈中总量的比值即为迁移率, 如 (4、5) 式所示:

$$M_i = \frac{C_i \times V}{C_0 \times W_i} \times 100 \quad (4)$$

$$M_3 = \frac{C_3 \times m_0}{C_0 \times W_i} \times 100 \quad (5)$$

注: $M_{1,2}$: 分别为 ESBO 在 3% 乙酸 ($i=1$) 和 50% 乙醇水溶液 ($i=2$) 中的迁移率 (%); M_3 : 为 ESBO 在橄榄油中的迁移率 (%); V : 为迁移实验所用 3% 乙酸或 50% 水乙醇溶液的总容积 (mL); m_0 : 迁移实验所用橄榄油的总质量 (g); W_i : 密封圈的总质量 (g)。

1.7.4 数据分析

用 Office 软件 Excel 对测定的数据进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 模拟物体系中 ESBO 的标准曲线

根据实验选用的三种食品模拟物, 分别绘制了标准曲线。实验选用 ESBO 中环氧亚油酸衍生物非对映异构体的一种 (18:2E₁) 进行定量。由表 2 可知, R^2 均在 0.996 以上。

表 2 食品模拟物中 ESBO 对应的标准曲线

Table 2 Standard curves of ESBO in food simulants

| 食品模拟物 | 线性方程 | R^2 |
|--------|-------------------------|--------|
| 3% 乙酸 | $y = 0.4403x - 0.02351$ | 0.9982 |
| 50% 乙醇 | $y = 0.4161x - 0.01683$ | 0.9983 |
| 橄榄油 | $y = 0.2331x + 0.01401$ | 0.9961 |

2.2 迁移平衡参数计算结果

表 3 迁移平衡时 ESBO 的迁移量和迁移率 (n=3)

Table 3 Migration amounts and rates of ESBO at migration equilibrium

| 食品模拟物 | 迁移平衡时间 /d | | 平衡时迁移量 / (mg/L 或 mg/kg) | | | | 平衡时迁移率 /% | |
|--------|-----------|-------|-------------------------|-----|-------|------|-----------|-------|
| | 25 °C | 40 °C | 25 °C | | 40 °C | | 25 °C | 40 °C |
| | | | 平均值 | SD | 平均值 | SD | | |
| 3% 乙酸 | 40 | 8 | 0.07 | 0.0 | 0.20 | 0.0 | 0.06 | 0.14 |
| 50% 乙醇 | 12 | 14 | 0.61 | 0.1 | 1.86 | 0.02 | 0.46 | 1.40 |
| 橄榄油 | 36 | 11 | 60.63 | 0.2 | 63.07 | 1.5 | 30.36 | 31.57 |
| 橄榄油灭菌后 | 34 | 14 | 62.63 | 1.7 | 67.65 | 2.9 | 31.35 | 33.87 |

根据式 (1) 计算密封圈的 ESBO 初始含量为 25453.33 mg/kg (2.55%, RSD=3.8%), 经称量得密封圈的质量为 0.7847 g, 由式 (4) 计算得到迁移平衡的迁移率, 见表 3。

2.3 食品模拟物对迁移行为的影响

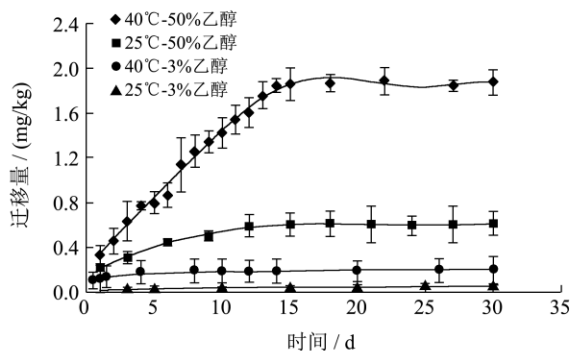


图 1 ESBO 在 3% 乙酸和 50% 乙醇溶液中的迁移趋势

Fig.1 Migration trends of ESBO in 3% acetic acid and 50% ethanol

由图 1 及表 3 可知, ESBO 在 3% 乙酸溶液中迁移量很小, 在 25°C 的迁移量为 0.07 mg/L, 在 40 °C 下为 0.20 mg/L, 远远低于法规合格限量 60 mg/kg。而 40 °C 条件下, ESBO 在 50% 乙醇达到迁移平衡时的迁移量仅为 1.86 mg/L, 时间为 14 d, 在橄榄油中的迁移量则为 63.07 mg/kg, 是前者的 34 倍, 时间也相对较短。

3% 的乙酸溶液亲脂性很弱, 对 ESBO 的溶解性和吸附力较弱, 而 ESBO 与塑料分子之间的作用力大, 且 ESBO 亲水性较弱, 所以导致 ESBO 的溶出性差。而乙醇作为一种很好的溶剂, 常用于溶解油脂及其他有机物, 相对乙酸而言 50% 乙醇的亲脂性更大。另外, 长时间的乙醇浸泡, 会破坏塑料分子之间的作用力, 削弱塑料与 ESBO 之间的链接力, 导致 ESBO 的迁移阻力变小, 因此相比之下, 其迁移较乙酸更易发生。而橄榄油作为甘油三脂混合物, 由大量的脂肪酸构成, 主要成分为油酸, 亚油酸, 亚麻酸, 棕榈油酸, 棕榈酸和硬脂酸, 与 ESBO 的结构极为相似, 根据相似相溶原理, ESBO 在橄榄油中具有很高的迁移率, 并且

在长时间高温的作用下,油脂会导致密封圈发生溶胀作用,从而促进ESBO的进一步迁移^[7]。

由此可见,由于ESBO在不同食品模拟物中溶出性的不同,在其他条件(ESBO初始含量,接触面积,温度,浸泡时间等)保持相同的情况下,ESBO更易于向醇类和油脂类食品/食品模拟物中迁移,而ESBO在3%乙酸溶液中几乎不发生迁移或迁出水平很低。

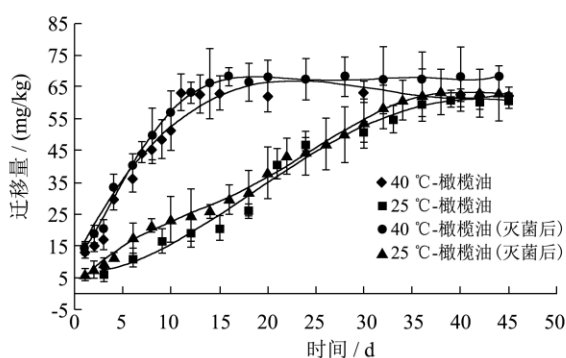


图2 ESBO在橄榄油中的迁移趋势

Fig.2 Migration trends of ESBO in olive oil

2.4 温度和时间对ESBO迁移的影响

由图1, 2可见,对于同一食品模拟物,在其他迁移条件相同的情况下,ESBO在3%乙酸中不同的温度下的迁移量都很少,而50%乙醇和橄榄油的迁移量受温度和时间的影响显著。主要表现在以下几方面:

(1) 达到迁移平衡的时间。从图2可知,ESBO在橄榄油模拟物在不同温度下达到平衡的时间存在明显的差异,分别为11 d(40 °C), 36 d(25 °C)。而温度对于3%乙酸和50%乙醇的影响较小,这与两者本身对ESBO溶出效应不强的原因有关。

(2) 迁移量与迁移率。40 °C下ESBO的迁移量均大于25 °C下的量。图1也可明显看出,25 °C下50%乙醇溶液达到迁移平衡时与40 °C存在很大差距,说明高温有效促进了ESBO分子的热运动。随着温度的升高,ESBO的迁移率明显增大。如40 °C下,50%乙醇中ESBO达到迁移平衡时的迁移率为1.40%,而在25 °C下,则为0.46%。这一规律在另外两种模拟物中也得到了体现。

综上,与温度、时间相比,可见对迁移影响最显著的因素是食品模拟物的种类,即ESBO在橄榄油中的迁移率大大高于其他两种模拟物,其次是温度和时间。

2.5 灭菌条件对迁移的影响

有报道称,当食品中的脂肪含量超过4%和加热会使ESBO迁移率增加,而在水溶性食品(如果酱、

蜂蜜、芦笋和腌制品等)和固态食品(芥末和固态蛋黄酱等)中ESBO的含量低于3 mg/kg^[8]。Fankhauser-Noti等^[9]实验证明,当食品本身不含ESBO,但含有一定比例的油脂时,迁移主要发生在加热处理过程中。特别是回转式灭菌法(如婴儿食品),瓶子通过不断的旋转以促进样品的均匀和加快传热,这种相对严苛的灭菌过程使食品更充分的与瓶盖接触,从而促进迁移的进行。

本实验模拟实际生产的灭菌环节,采用高压蒸汽灭菌的方式对盛装橄榄油的玻璃罐头在121 °C, 0.1 Mpa条件下灭菌30 min。灭菌后在无放置下测得橄榄油模拟物中ESBO的含量为4.73 mg/kg,迁移率为2.37%,这表明当食品黏附在密封圈时,食品中的油脂即开始对ESBO进行提取。将灭菌后的橄榄油进行25 °C和40 °C的迁移实验,由表3可知,与未经灭菌的橄榄油相比,灭菌所造成的初始迁移并未对ESBO的迁移平衡时间造成显著的影响,而迁移量和迁移率均有所增加。增加的迁移量分别为2.00 mg/kg和4.50 mg/kg,均低于灭菌初始迁移量。可见,虽然短期的高温灭菌不足以导致ESBO的大量迁移,但罐头经过高温灭菌后,可能导致密封圈发生变形,促使更多的油脂进入到密封圈的缝隙中,增大了橄榄油与密封圈的接触面积。ESBO通过传质作用转移到内部食品中,加热则促进了提取的过程。同时,在运输、贮藏和使用的过程中,倒置、摇晃、搅拌等作用促使新的油脂不断接触到密封圈,此过程不断循环,导致ESBO持续地进入到食品中。

3 结论

3.1 实验结果表明,PVC密封圈中ESBO的迁移量和迁移率受接触介质、温度、时间等因素的影响显著;ESBO在3%乙酸中几乎不发生迁移,50%乙醇的迁移量较小,而ESBO在橄榄油中的迁移量最大,并超出了欧盟(EU)10/2011中的法定合格限量60 mg/kg,迁移率在30%以上;影响ESBO迁移的最显著因素是所接触的介质即食品/食品模拟物的种类;加热和长时间的贮存会导致密封圈中ESBO向食品内容物的迁移量增加;而高温高压的灭菌过程也对ESBO的迁移产生了一定的促进作用。

3.2 可见,当使用该类含ESBO的PVC密封圈制成的瓶盖接触油脂类食品时,存在较高的风险;而用于包装或接触水性、酸性和醇类食品则安全隐患较小。因此建议减少使用含ESBO的材料来包装或接触油脂类食品,或寻求其他的包装材料替代之。与此同时,需控制ESBO在密封圈中的添加量,以减少其在食品

中的迁移率。

参考文献

- [1] 郑文艺,周勇强,张霖霖.PVC 塑料制品中增塑剂 PAEs 在水中环境中迁移规律的研究[J].广东化工,2006,33(3):29-30
ZHENG Wen-zhi, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Lin-lin. Study on the rules of transfer of plasticizers PAEs of plastic PVC in water environment [J]. Guangdong Chemical Industry, 2006, 33(3): 29-30
- [2] Biedermann-brem S, Biedermann M, Fankhauser-noti A, et al. Determination of epoxidized soy bean oil (ESBO) in oily foods by GC-FID or GC-MS analysis of the methyl diepoxy linoleate [J]. European Food Research and Technology, 2007, 224(3): 309-314
- [3] 毛迪,孙斌,沈春银,等.聚氯乙烯中环氧大豆油的迁移[J].华东理工大学学报(自然科学版),2013,4:126-130
MAO Di, SUN Bin, SHEN Chun-yin, et al. Migration of epoxidized soybean oil in plasticized poly (vinyl chloride) [J]. Journal of East China University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2013, 4: 126-130
- [4] 蒋平平,卢云,费柳月.环氧大豆油的生产技术及其在 PVC 中的应用[J].塑料助剂,2006,1:28-32
JIANG Ping-ping, LU Yun, FEI Liu-yue. Technical questions of epoxidize soybean oil and its application in PVC [J]. Plastics Additives, 2006, 1: 28-32
- [5] 刘平年.环氧大豆油的检测方法[J].食品安全导刊,2013,8: 52-53
LIU Ping-nian. Detection method of epoxy soybean oil [J]. Introduction to food safety, 2013, 8: 52-53
- [6] European Commission. Food scientific and techniques, reports of the scientific committee for food (42nd series)[M/OL]. Luxembourg: Directorate-General Consumer Policy and Consumer Health Protection, 1999. http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/reports/scf_reports_42.pdf
- [7] The European Commission. EU 10/2011, Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S]. Office Journal of European Commission, 2011
- [8] Fankhauser-noti A, Grob K. Migration of plasticizers from PVC gaskets of lids for glass jars into oily foods: amount of gasket material in food contact, proportion of plasticizer migrating into food and compliance testing by simulation [J]. Trends in Food Science and Technology, 2006, 17(3): 105-112
- [9] Fankhauser-Noti A, Fiselier K, Biedermann S, et al. Epoxidized soy bean oil (ESBO) migrating from the gaskets of lids into food packed in glass jars [J]. European Food Research and Technology, 2005, 221(3-4): 416-422
- [10] Hammarling L, Håkan G, Kettil S, et al. Migration of epoxidized soya bean oil from plasticized PVC gaskets into baby food [J]. Food Additives and Contaminants, 1998, 15(2): 203-208
- [11] Fantoni L, Simoneau C. European survey of contamination of homogenized baby food by epoxidized soybean oil migration from plasticized PVC gaskets [J]. Food Additives and Contaminants, 2003, 20(11): 1087-1096
- [12] Fankhauser-Noti A, Biedermann-Brem S, Grob K. PVC plasticizers/additives migrating from the gaskets of metal closures into oily food: Swiss market survey June 2005 [J]. European Food Research and Technology, 2006. 223(4): 447-453
- [13] Fankhauser-Noti A, Fiselier K, Biedermann-brem S, et al. Epoxidized soy bean oil migrating from the gaskets of lids into food packed in glass jars [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1082(2): 214-219
- [14] Biedermann M, Fiselier K, Grob K. Testing migration from the PVC gaskets in metal closures into oily foods[J]. Trends in Food Science and Technology, 2008, 19(3): 145-155
- [15] McCombie G, Harling-Völlmer A, Morandini M, et al. Migration of plasticizers from the gaskets of lids into oily food in glass jars: a European enforcement campaign [J]. European Food Research and Technology, 2012, 235(1): 129-137
- [16] Bueno-Ferrer C, Jimenez A, Garrigos M C. Migration analysis of epoxidized soybean oil and other plasticizers in commercial lids for food packaging by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Additives and Contaminants, 2010, 27(10): 1469-1477
- [17] Graubardt N, Biedermann M, Fiselier K, et al. Further insights into the mechanism of migration from the PVC gaskets of metal closures into oily foods in glass jars [J]. Food Additives and Contaminants, 2009, 26(8): 1217-1225
- [18] Duffy E, Gibney M J. Use of a food-consumption database with packaging information to estimate exposure to food-packaging migrants: epoxidized soybean oil and styrene monomer [J]. Food Additives and Contaminants, 2007, 24(2): 216-225
- [19] Borcz A, Franz R, Stoermer A. A study into the development of a new migration method for sealing gaskets in twist off closures using solid simulants [J]. Deut Lebensm-Rundsch,

- 2007, 103(7): 293-300
- [20] Biedermann M, Fiselier K, Marmiroli G, et al. Migration from the gaskets of lids into oily foods: first results on polyadipates [J]. *European Food Research and Technology*, 2007, 226(6): 1399-1407
- [21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.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
- General administration of quality supervision, inspection and quarantine of the People's Republic of China. GB/T 23296.1-2009, materials and articles in contact with foodstuffs-plastics substances subject to limitation-guides to test methods for the specific migration of substances from plastics to food and food simulants and the determination of substances in plastics and the selection of conditions of exposure to food simulants [S]. Beijing: Standards Press of China, 2009
- [22] Biedermann-Brem S, Biedermann M, Fiselier K, et al. Compositional GC-FID analysis of the additives to PVC, focusing on the gaskets of lids for glass jars [J]. *Food Additives and Contaminants*, 2005, 22(12): 1274-1284
- [23] 李丹,周明辉,刘莹峰,等.溶解-沉淀-GCMS 法测定聚氯乙烯塑料中的邻苯二甲酸酯类增塑剂[J].*塑料科技*,2010, 38(3):92-96
- LI Dan, ZHOU Ming-hui, LIU Ying-feng, et al. Determination of phthalates in PVC plastic through solution-precipitation-GCMS method [J]. *Plastics Science and Technology*, 2010, 38(3): 92-96
- [24] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 10784-2006,罐头食品分类[S].北京:中国标准出版社,2006
- General administration of quality supervision, inspection and quarantine of the People's Republic of China. Classification of canned food [S]. Beijing: Standards press of China, 2006
- [25] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 3549-2013,食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中环氧化大豆油的测定气相色谱-质谱法[S].北京:中国标准出版社,2013
- General administration of quality supervision, inspection and quarantine of the People's Republic of China. SN/T 3549-2013, Food contact materials-polymers-determination of epoxidised soybean oil in food simulants-Gas chromatography-mass spectrometry [S]. Beijing: Standards press of China, 2013