

食品接触材料 PVC 中塑化剂迁移规律研究及 迁移模型建立

杜珍妮^{1,2}, 苗宏健², 李敬光², 吴永宁^{2*}

- (1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023;
2. 卫生部食品安全风险评估重点实验室, 国家食品安全风险评估中心, 北京 100021)

摘要: **目的** 研究在不同食品模拟溶液下 PVC 中塑化剂的迁移规律。**方法** 运用同位素内标稀释结合气相色谱质谱方法检测 PVC 中的塑化剂邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)和己二酸二辛酯(DEHA)。以 3%乙酸、10%、20%、50%、95%乙醇作为食品模拟溶液, 在 25 °C 及 40 °C 条件下对 PVC 中四种塑化剂的迁移情况进行研究。**结果** 食品模拟溶液、温度对塑化剂迁移有影响; 以 Fick 第二扩散定律为依据, 建立了 PVC 中塑化剂的迁移规律数学模型, 得到了模型的重要参数。**结论** 建立的模型可以提供有效的食品安全性评价。

关键词: 塑化剂; 食品接触材料; 食品模拟溶液; 迁移模型

Research on the migration regularity and the modeling building of plasticizers in food contact material PVC

DU Zhen-Ni^{1,2}, MIAO Hong-Jian², LI Jing-Guang², WU Yong-Ning^{2*}

- (1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China; 2. Key Laboratory of Food Safety Risk Assessment, Ministry of Health, China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China)

ABSTRACT: Objective To study the migration rule of plasticizers from food contact material PVC under different food stimulants. **Methods** The content of plasticizer diisobutyl phthalate (DIBP), dibutyl phthalate (DBP), di 2 ethyl hexyl phthalate (DEHP), and dioctyl adipate (DEHA) from PVC were detected by gas chromatography-mass spectrometry coupled with the isotope internal standard dilution. Migration behavior of plasticizer DIBP, DBP, DEHP, and DEHA into food stimulants of 3% acetic acid and 10%, 20%, 50%, 95% ethanol was studied at 25 °C and 40 °C. **Results** The food stimulants and temperature were proved to have effects on the migration of plasticizers. The mathematical models of four plasticizers' migration which based by Fick's 2nd law was established and the models' important parameters were also achieved. **Conclusion** The established models can effectively provide the food safety assessment.

KEY WORDS: plasticizer; food contact material; food stimulants; migration model

基金项目: 国家自然科学基金项目(81302432, 81202212)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (81302432, 81202212)

*通讯作者: 吴永宁, 研究员, 主要研究领域方向为食品安全。E-mail: wuyongning@cfsa.net.cn

*Corresponding author: WU Yong-Ning, Researcher, China National Center of Food Safety Risk Assessment. E-mail: wuyongning@cfsa.net.cn

1 引言

聚氯乙烯(PVC)作为食品保鲜膜被广泛应用,在PVC塑料加工过程中,为增加PVC可塑性必须加入一定量的塑化剂。常用的塑化剂主要有邻苯二甲酸酯类及己二酸酯类,其代表性物质为邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)和己二酸二辛酯(DEHA)等。近年来研究表明,PVC塑料中含有的塑化剂可通过迁移进入食品而危害人体健康^[1,2]。对此,我国GB 9685^[3]和欧盟No 10/2011^[4]均对上述物质规定了残留量和特定迁移限量并加以管控。而食品接触材料PVC中的邻苯二甲酸酯类和己二酸酯类的迁移规律即成为食品安全关注的重要问题^[5-7]。我国针对食品接触材料迁移方面的研究相对滞后。因此,为建立快速经济的塑化剂迁移评价方法,保护消费者健康和食品安全,并为国家制定标准和法规提供科学依据和数据支持,本文以欧盟No 10/2011^[4]中规定的迁移实验要求为基础,以食品接触材料PVC为研究对象,对其含有的塑化剂进行迁移模型的建立和迁移规律的研究,分别考察食品模拟溶液、迁移温度及塑化剂自身性质对迁移的影响,并以Fick第二扩散定律为依据^[6],建立PVC中塑化剂向食品模拟溶液中迁移的迁移模型。

2 材料与方法

2.1 材料

2.1.1 试验材料

PVC薄膜(厚度 10^{-3} cm, DIBP、DBP、DEHA、DEHP含量分别为2.30%、3.04%、3.04%、4.75%,南亚塑胶胶膜公司);

2.1.2 仪器与试剂

DSQ气相色谱质谱仪(美国菲尼根公司);离心机(上海安事科技仪器厂);涡旋振荡器(美国Scientific

Industries公司);分析天平(梅特勒-托利多仪器公司);迁移池(内径74 mm,体积100 mL,福建出入境检验检疫局检验检疫技术中心)。

邻苯二甲酸酯标准品溶液(CDN Isotopes INC.提供,100 μ g/mL,溶剂为正己烷):DIBP、DBP、DEHP;DEHA标准品溶液(CDN Isotopes INC.提供,100 μ g/mL,溶剂为正己烷);D₄-DIBP、D₄-DBP、D₄-DEHP、D₄-DEHA(CDN Isotopes INC.提供,纯度大于99.8%);正己烷(TEDIA, Spectro grade,纯度99.5%);乙醇(J.T.Baker, Organic Residue,纯度99.8%);乙酸(J.T.Baker, Spectro grade,纯度99.5%);去离子水。

2.2 方法

2.2.1 标准曲线

将DIBP、DBP、DEHP及DEHA标准品溶液及对应的同位素内标分别以正己烷为溶剂,配制成10 μ g/mL中间液。准确移取邻苯二甲酸酯和己二酸二辛酯及D₄-邻苯二甲酸酯和D₄-己二酸二辛酯的中间液,配制成系列标准溶液,D₄-邻苯二甲酸酯和D₄-己二酸二辛酯浓度为0.5 μ g/mL,邻苯二甲酸酯和己二酸二辛酯浓度分别为0、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1和2 μ g/mL。

2.2.2 仪器条件

气相色谱参考条件:DB-5 ms UI石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m);高纯氦气,纯度99.999%,恒流模式,流速1.0 mL/min;进样口温度260 $^{\circ}$ C;升温程序为初始温度80 $^{\circ}$ C.保持1 min;再以20 $^{\circ}$ C/min升至220 $^{\circ}$ C,保持1 min;再以5 $^{\circ}$ C/min升至280 $^{\circ}$ C,保持10 min;最后以20 $^{\circ}$ C/min升至300 $^{\circ}$ C,保持1 min.进样方式:不分流进样;进样量1 μ L;传输线温度280 $^{\circ}$ C。质谱参考条件:电子轰击源(EI);电离能量70 eV;离子源温度260 $^{\circ}$ C;溶剂延迟6 min;选择离子(SIM)模式检测,检测物定性和定量离子见表1。

表1 塑化剂的定性及定量离子

Table 1 Qualitative and quantitative ions of plasticizer

化合物名称	定量离子	化合物名称	定性离子	定量离子
D ₄ -DIBP	153	DIBP	149,223,104,167	149
D ₄ -DBP	153	DBP	149,223,205,104	149
D ₄ -DEHP	153	DEHP	149,167,279,113	149
D ₄ -DEHA	133	DEHA	129,112,147,70	129

2.2.3 迁移实验

根据欧盟对《食品接触材料实际使用情况的迁移试验条件制定》的相关标准规定, 选定 3%乙酸(酸性食品)、10%乙醇及 20%乙醇(水性食品)、50%乙醇及 95%乙醇(脂溶性食品)作为食品模拟溶液。依照接触材料与食品模拟溶液单面接触的情况, 选择特定的单面迁移装置(材料接触面积: 44.15 cm², 模拟溶剂体积: 95 mL)为迁移实验的装置^[8]。将 10 cm×10 cm 正方形大小的供试验用 PVC 平放于清洗干净的上述迁移装置的底座表面上, 将试验池开口朝下, 密封圈压在 PVC 表面, 安装好迁移装置。通过加液孔, 加满食品模拟溶液, 旋上加液孔盖。最后将迁移装置整体放入温控箱内, 待用。从食品模拟溶液倒入迁移池的那一刻开始计时。迁移温度为 25 °C、40 °C。在 0、30 min、60 min、2 h、4 h、6 h、1 d、3 d、7 d、10 d 时间点采取样品。

2.2.4 样品前处理

移取迁移装置中 1 mL 食品模拟溶液于 10 mL 具塞玻璃刻度试管内, 加混合内标溶液(10 μg/mL, 溶剂为正己烷)50 μL, 对于 3%乙酸、10%乙醇、20%乙醇的食品模拟溶液, 直接以 1 mL 甲苯萃取, 涡旋混匀 2 min, 3000 r/min 离心 5 min, 取上清液进行 GC-MS 进样; 对于 50%和 95%乙醇, 根据样品内乙醇含量, 加水调节, 使其酒精度为 20%(V:V)^[9], 然后重复上述步骤。分别测定模拟物中 DBP、DIBP、DEHP 和 DEHA 的含量。

2.2.5 迁移模型建立

塑化剂从食品接触材料到食品中的迁移有很多影响因素, 主要有迁移时间、温度、模拟物(模拟真实食品中脂肪的含量)的极性及其化合物自身特性等。为深入研究和评价 PVC 中塑化剂的迁移规律及特点, 本文模型以菲克第二扩散定律(公式 1)^[6]为依据建立迁移模型。

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C_p}{\partial x^2} \quad (1)$$

在公式 1 中, C_p (mg/kg)为某一时间点 t (s)和食品接触材料的 x 轴迁移方向上的塑化剂含量, D_p 为塑化剂在食品接触材料中的扩散系数(cm/s)。本迁移实验为单层模型, 按照食品接触材料 PVC 的实际用途, 本迁移模型符合单层模型中有限包装-有限食品的情况, 由上述假设和对公式 1 的推算, 得到公式 2。

$$\frac{m_{F,t}}{A} = c_{P,0} \rho_P d_P \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right) \times \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-D_p t \frac{q_n^2}{d_P^2}\right) \right] \quad (2)$$

其中:

$$\alpha = \frac{1}{K_{P,F}} \cdot \frac{V_F}{V_P} = \frac{c_{F,\infty}}{c_{P,\infty}} \cdot \frac{\rho_F}{\rho_P} \cdot \frac{V_F}{V_P} \quad (3)$$

$$K_{P,F} = \frac{C_{P,\infty}}{C_{F,\infty}} \cdot \frac{\rho_P}{\rho_F} \quad (4)$$

$$\tan q_n = -\alpha q_n \quad (5)$$

上述式中, $m_{F,t}/A$ (mg/cm²)为聚合物 P 与食品模拟溶液 F 接触时间 t (s)后, 迁移物进入食品模拟溶液中的量; A (cm²)为食品接触材料与模拟溶剂接触面积, $c_{P,0}$ (ng/g=μg/kg)为迁移物在聚合物 P 中的初始浓度; ρ_P (g/cm³)和 ρ_F (g/cm³)分别为聚合物 P 和食品模拟溶液 F 的密度; d_P (cm)为聚合物 P 的厚度, V_P (cm³)和 V_F (cm³)分别为聚合物与食品的体积; D_p 为迁移物在聚合物 P 中的扩散系数; $K_{P,F}$ 为迁移物在聚合物与食品模拟溶液间的分配系数, 即聚合物与食品模拟溶液中迁移物平衡浓度之比(公式 4); q_n 为公式 5 的正数解。以上所有公式的假设条件为: (1)食品模拟溶液中的迁移物含量全部从聚合物中迁移得到, (2)从聚合物 P 中迁移到食品模拟溶液 F 中的迁移物在迁移过程中没有任何损失, (3)迁移过程一直持续不间断进行。

3 结果与讨论

3.1 食品模拟溶液对迁移的影响

按照欧盟迁移实验规定, 选择迁移温度为 40 °C, 迁移条件为 10 d 的最严苛条件模拟食品在包装容器中无限期储存的情况。从图 1 看出, 四种塑化剂 DIBP、DBP、DEHP 和 DEHA 随着迁移模拟溶剂的不同, 呈现出不同的迁移现象。相关研究表明, 塑化剂为亲油脂类化合物。而通过本实验得出四种塑化剂在酸性条件下的迁移量明显低于油脂条件的食品模拟溶液, 这与相关研究得出的塑化剂在酸性食品模拟溶液中的迁移量很低或难以发生迁移的结论相一致^[7]。同时, 在脂溶性模拟溶液条件下, 随着食品模拟溶液中乙醇含量的升高, 各塑化剂的迁移量也呈现出升高的趋势。尤其以 20%乙醇为界限, 低于此乙醇含量时, 四种塑化剂迁移量均处在较低水平, 尤其

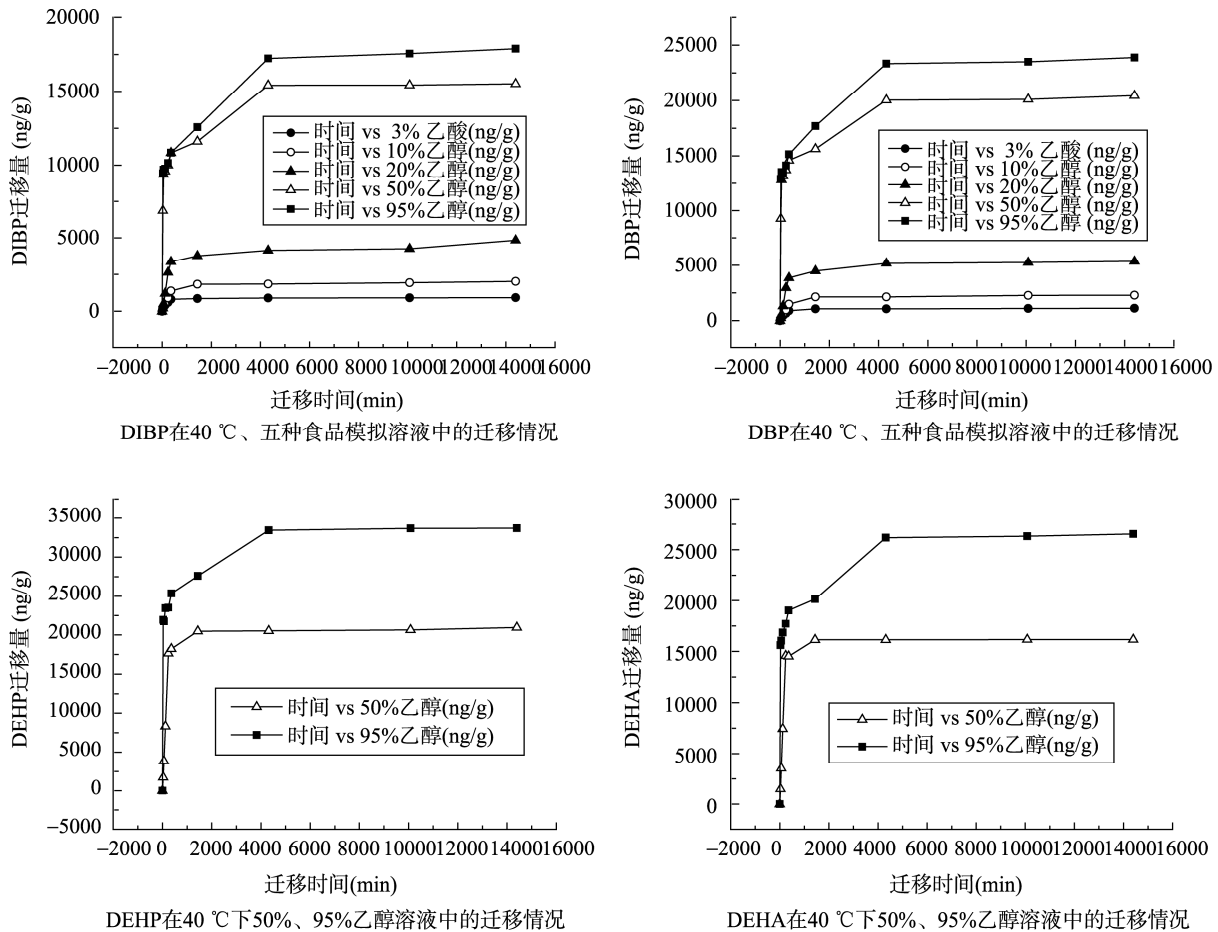


图1 40 °C 4种塑化剂在不同模拟溶液中的迁移情况

Fig. 1 Migration of four plasticizers into different stimulate solutions at 40 °C

是大分子 DEHP 和 DEHA 基本未发生迁移, 而 50% 和 95% 含量的乙醇溶液中迁移量迅速提高。这与本课题组前期研究白酒中塑化剂检测方法时得出的最适萃取样品的酒精度调整结论十分吻合^[9]。由此得出, 食品模拟溶液代表不同食品基质, 而食品基质的变化对聚合物的迁移起着至关重要的影响作用, 如油脂含量, 样品物理性状, 蛋白质含量等^[6]。

3.2 温度对迁移的影响

为研究温度对塑化剂迁移的影响, 本实验设定了 25 °C、40 °C 实验温度(25 °C 为室温, 40 °C 为欧盟迁移试验规定的最严苛条件的温度, 根据常规初步选定这两个温度研究), 结果如图 2 所示, 在不同食品模拟溶液中, 四种塑化剂随温度升高, 迁移加快, 迁移量变大。研究表明在室温 25 °C 时, 塑化剂与聚合物以范德华力、氢键等结合紧密。随温度升高, PVC

中高能分子链段获得的自由能足以使其活动能力增强, 进而链段进行自由旋转, 构象数变多, 使分子链形态发生变化, 最终 PVC 内部形成空穴。同时小分子塑化剂物质通过温度升高获得的额外自由能, 使其摆脱 PVC 分子间的相互作用力, 最终从聚合物中迁移出来^[10,11]。另外, 用以研究迁移活化能的 Arrhenius 经验公式指出, 随着温度的升高, 小分子活化能也相应升高, 更有利于其从聚合物中迁移出来^[6]。

3.3 其他因素对迁移的影响

除食品模拟溶液和迁移温度外, 影响塑化剂迁移的因素还包括塑化剂类型、空间构象、油水分配系数(Log *P*)。本实验通过比较四种塑化剂的迁移率(达到平衡时, 模拟溶剂中此类塑化剂的含量占包装材料中此类塑化剂总含量的百分比)探讨不同因素对迁移的影响。从表 2 可得, 较邻苯二甲酸酯类塑化剂而

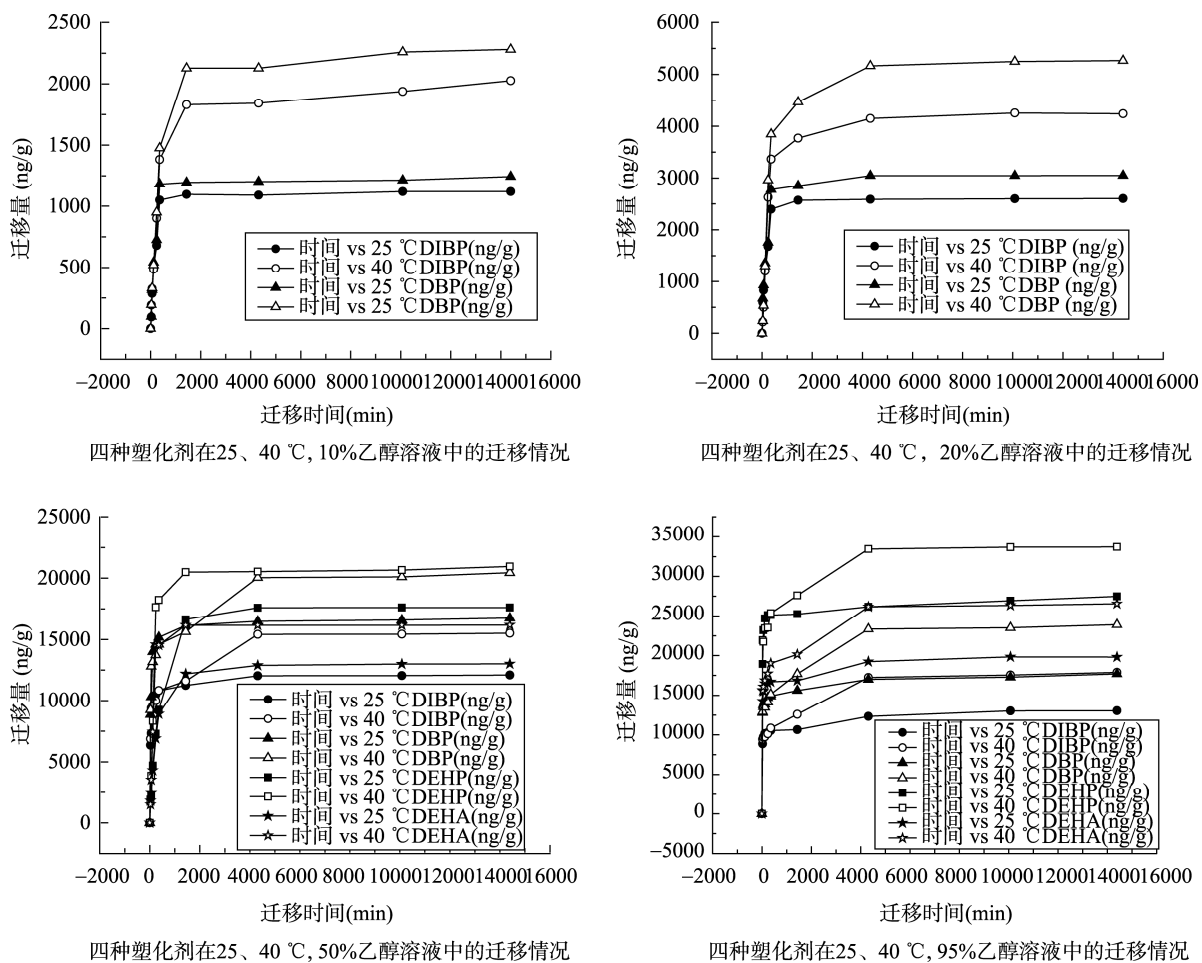


图 2 25 °C、40 °C 4 种塑化剂在不同浓度乙醇中的迁移情况

Fig. 2 Migration of four plasticizers into ethanol with different densities at 25 °C and 40 °C

表 2 四种塑化剂在 25 °C、40 °C, 50 %、95 % 乙醇中的迁移率

Table 2 Migration rate of four plasticizers into 50 %, 95 % ethanol at 25 °C and 40 °C

塑化剂	结构式	分子量	Log P	迁移率(%)			
				25 °C 50%乙醇	25 °C 95%乙醇	40 °C 50%乙醇	40 °C 95%乙醇
DIBP	<chem>CC(C)C1=CC=C(C=C1)C2=CC=CC=C2C3=CC=CC=C3</chem>	278.15	4.12	52.53	56.70	67.40	77.74
DBP	<chem>CCCCCCCCC1=CC=C(C=C1)C2=CC=CC=C2</chem>	278.15	4.16	54.84	58.20	67.52	78.58
DHEP	<chem>CCCCCCCCC1=CC=C(C=C1)C2=CC=CC=C2C3=CC=CC=C3</chem>	390.28	7.46	37.31	57.91	43.77	71.04
DHEA	<chem>CCCCCCCCC1=CC=C(C=C1)C2=CC=CC=C2C3=CC=CC=C3</chem>	370.31	6.51	42.93	54.98	53.33	87.23

言,己二酸酯类塑化剂随着温度和食品模拟溶液中乙醇含量的升高其迁移率变化幅度提升更明显。这是因为己二酸酯类为耐寒性塑化剂,而塑化剂与聚合物的相容性随着耐寒性增加而降低^[12,13],因此出现其受外界条件影响更明显的现象;而同类型塑化剂 DIBP、DBP 和 DEHP,则因为 Log *P* 值 DEHP 远大于 DBP 和 DIBP,因此随食品模拟溶液中乙醇含量升高,DEHP 迁移率变化远大于 DBP 及 DIBP;同时,若邻苯二甲酸酯类塑化剂处在同一条件的食品模拟溶液中时,DEHP 的迁移率则总是低于 DBP 和 DIBP。按照 Fick 定律,物质的迁移率与截面处的浓度梯度成正比,也就是说,浓度梯度越大,扩散通量越大。但在本实验中,DEHP 初始浓度高于 DBP 和 DIBP,但迁移率却最低,尤其是 DEHP、DEHA 在 3%乙酸、10%、20%乙醇中甚至不迁移。而此现象出现的原因,主要是因为分子空间构象复杂,影响分子运动,进而影响扩散和迁移。

3.4 模型中的重要参数及模型评价

影响 PVC 中塑化剂向食品模拟溶液中迁移的因素主要有动力学和热力学两个,动力学因素 *D* 指的是塑化剂在塑料聚合物及食品模拟溶液中的扩散,热力学因素 *K* 指的是塑化剂在塑料聚合物及食品模拟溶液中的分配平衡。利用 Matlab 将不同模拟溶液、温度下得到的迁移值即实验值代入到公式(2)中,求得对应的扩散系数、分散系数及预测值。再用公式(6)将预测值与实验值进行比较,通过比较两者偏差,验

证模拟的数学模型能否较为准确的对 PVC 中塑化剂的迁移量进行预测,最终评价此数学模型的适用性。

计算预测值与实测值的相对偏差 RSME(%)^[6]的公式如下:

$$RSME(\%) = \sqrt{\frac{1}{M_{p,0}} \sum_{i=1}^N (M_{(F,t) \text{ 实验值}} - M_{(F,t) \text{ 预测值}})^2} \times 100 \quad (6)$$

式中的 *N* 为时间总点数。

四种塑化剂在 5 种模拟溶剂、2 种温度下的扩散系数、分配系数、相对偏差如下表所示:

由表 3 可知,同种模拟溶剂,随温度升高,塑化剂扩散系数变大,分散系数变小。如 3%乙酸溶液中的 DIBP, 25 °C、40 °C 的 *D* 值为 4.00×10^{-14} 、 6.00×10^{-14} ; *K* 值分别为 51442、26535。在同一温度下,随着醇浓度的升高, DIBP 扩散系数变大,分散系数变小。其他塑化剂的 *D* 值和 *K* 值也存在相类似情况。另外从表中得到的相对偏差 RSME 的值的范围在 0.001%~5.109%,说明拟合的方程有很好的适应性,可以预测塑化剂的迁移情况。

为进一步验证模型的预测能力,随机选择 DBP 在 40 °C、20%乙醇含量下建立的迁移模型(图 3),以相同时间节点的实测值和预测值进行比较。结果如表 4 所示,在迁移模型的预测时间范围内,所选相同时间节点的模型预测值和实验测试值吻合度高。说明此迁移模型对 PVC 中 DBP 的迁移有较准确的预测能力。

表 3 不同食品模拟溶液中的扩散系数、分配系数及相对偏差
Table 3 Diffusion coefficients, $K_{P/F}$ and RSME values for different foodstuffs

温度(°C)	食品模拟溶液类型	塑化剂类型	<i>D</i> (cm ² /s)	α	RMSE(%)	$K_{P/F}$
25	3%乙酸	DIBP	3.00×10^{-14}	0.027	0.008	80676
		DBP	4.00×10^{-14}	0.033	0.007	64463
	10%乙醇	DIBP	6.00×10^{-14}	0.043	0.003	50490
		DBP	9.00×10^{-14}	0.051	0.003	42040
	20%乙醇	DIBP	4.20×10^{-13}	0.111	0.011	19302
		DBP	6.01×10^{-13}	0.128	0.026	16856
	50%乙醇	DIBP	1.91×10^{-10}	1.225	0.090	1756
		DBP	1.41×10^{-10}	1.110	0.103	1943
DEHP		1.10×10^{-11}	0.590	0.184	3644	
DEHA		1.10×10^{-11}	0.746	0.029	2882	
95%乙醇	DIBP	4.41×10^{-10}	1.393	0.150	1544	

续表 3

温度(°C)	食品模拟溶液类型	塑化剂类型	$D(\text{cm}^2/\text{s})$	α	RMSE(%)	$K_{P/F}$	
40	3%乙酸	DBP	3.31×10^{-10}	1.310	0.302	1642	
		DEHP	4.51×10^{-10}	1.376	0.112	1563	
		DEHA	8.01×10^{-10}	1.867	0.300	1152	
		DIBP	4.00×10^{-14}	0.037	0.007	57442	
		DBP	6.00×10^{-14}	0.042	0.003	51414	
		10%乙醇	DIBP	1.20×10^{-13}	0.081	0.007	26535
			DBP	1.80×10^{-13}	0.097	0.031	22278
			DIBP	1.01×10^{-12}	0.213	0.057	10086
		20%乙醇	DBP	9.90×10^{-13}	0.266	0.061	8075
	DIBP		3.91×10^{-10}	2.051	0.183	1049	
	DBP		2.61×10^{-10}	2.068	0.112	1040	
	50%乙醇	DEHP	2.10×10^{-11}	0.792	0.001	2719	
		DEHA	4.10×10^{-11}	1.134	0.136	1897	
		95%乙醇	DIBP	5.81×10^{-10}	3.664	0.341	587
			DBP	4.41×10^{-10}	3.492	5.109	616
			DEHP	8.11×10^{-10}	2.455	0.306	876
		DEHA	4.34×10^{-9}	6.829	0.045	315	

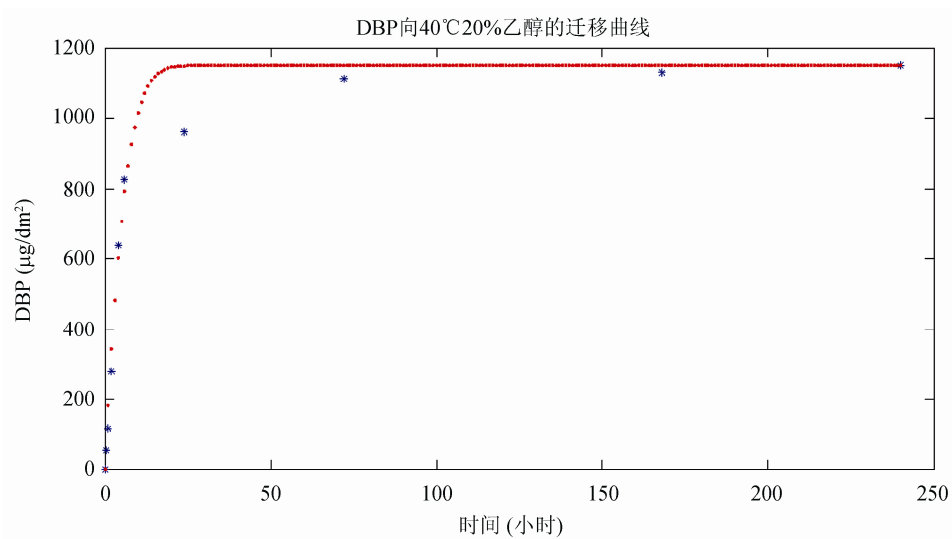


图 3 DBP 向 40 °C、20 % 乙醇的迁移模型
Fig. 3 DBP migration model into 20 % ethanol at 40 °C

表 4 DBP 在 40 °C、20 % 乙醇下的预测值与实测值
Table 4 DBP's predicted value and measured value into 20 % ethanol at 40 °C

	2.5 h	5.2 h	7.8 h	48 h	96 h	120 h	144 h	216 h
预测值(µg/dm ²)	300	801	909	1150	1150	1150	1150	1150
实测值(µg/dm ²)	369	752	924	990	1150	1129	1150	1148

4 结 论

本文利用同位素内标稀释技术结合气相色谱质谱法来检测 PVC 中的四种塑化剂。以 3%乙酸、10%、20%、50%、95%乙醇为食品模拟溶液, 在 25 °C 及 40 °C 对 PVC 中四种塑化剂的迁移情况进行研究。获得以下结论: 获得了 PVC 中塑化剂迁移规律的影响因素; 建立了 PVC 中塑化剂的迁移规律数学模型。通过本研究得出: 以 Fick 第二定律为基础建立的数学模型可以较好的对 PVC 中的塑化剂在食品中的迁移情况进行预测, 避免大量昂贵耗时的实验, 同时又能达到准确预测塑化剂迁移的目的, 为预测和评估食品接触材料中有害物质的食品安全问题提供方法学依据。

参考文献

- [1] Wittassek M, Koch HM, Angerer J, *et al.* Assessing exposure to phthalates—the human biomonitoring approach [J]. *Mol Nutr Food Res*, 2011, 55(1): 7–31.
- [2] Fromme H, Gruber L, Schuster R, *et al.* Phthalates and di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) intake by German infants based on the results of a duplicate diet study and biomonitoring data (INES 2) [J]. *Food Chem Toxicol*, 2013, 53: 272–280.
- [3] GB 9685-2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准 [S].
GB 9685-2008 Hygienic standards for uses of additives in food containers and packaging materials [S].
- [4] Official Journal of the European Union. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S].
- [5] Xu Q, Yin XY, Wang M, *et al.* Analysis of phthalate migration from plastic containers to packages cooking oil and mineral water [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(10): 11311–11317.
- [6] Silva AS, Cruz Freire JM, Franze R, *et al.* Migration and diffusion of Diphenylbutadiene from packages into foods [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(21): 10225–10230.
- [7] Coltro L, Pitta BJ, da Costa PA, *et al.* Migration of conventional and new plasticizers from PVC films into food stimulants: A comparative study [J]. *Food Control*, 2014, 44(1): 118–129.
- [8] 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溶液特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟溶液暴露条件选择的指南[S].
GB/T 23296.1-2009 Materials and articles in contact with foodstuffs—Plastics substances subject to limitation—Guide to test methods for the specific migration of substances from plastics to foods and food stimulants and the determination of substances in plastics and the selection of conditions of exposure to food stimulants [S].
- [9] 苗宏健, 方从容, 鲁杰, 等. 白酒中邻苯二甲酸酯的测定方法研究[J]. *卫生研究*, 2014, 43(3): 475–480.
Miao HJ, Fang CR, Lu J, *et al.* Determination phthalates in Chinese spirits [J]. *J Hyg Res*, 2014, 43(3): 475–480.
- [10] 黄秀玲, 王志伟. PE 淋膜纸中 UV 墨光引发剂向食品模拟溶液的迁移行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(7): 97–100.
Huang XL, Wang ZW. Migration behavior of UV Ink photo-initiators from paper through PE coating into food stimulants [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2009, 25(7): 97–100.
- [11] 王楠, 胡长鹰, 程娟, 等. 纸质包装材料中邻苯二甲酸酯类物质向 Tenax 和奶粉的迁移[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(9): 63–67.
Wang N, Hu CY, Cheng J, *et al.* Migration of phthalate acid esters of paper-made food packing into Tenax and milk powder [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2014, 35(9): 63–67.
- [12] 陈立军, 陈丽琼, 张昕宇, 等. 耐寒增塑剂的应用及发展[J]. *塑料科技*, 2007, 35(4): 76–80.
Hu LJ, Chen LQ, Zhang XY, *et al.* Application and development of frost resisting plasticizer [J]. *Plastics Sci Technol*, 2007, 35(4): 76–80.
- [13] 李翠翠, 林雯, 黄崇杏, 等. 微波条件下塑料包装中内分泌干扰物的迁移[J]. *包装工程*, 2015, 36(11): 10–15.
Li CC, Lin W, Huang CX, *et al.* Migration of EDCs in plastic packaging under microwave heating [J]. *Packag Eng*, 2015, 36(11): 10–15.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



杜珍妮, 硕士研究生, 主要研究方向为食品科学。
E-mail: 969413129@qq.com



吴永宁, 研究员, 主要研究方向为食品安全。
E-mail: wuyongning@cfsa.net.cn