

快餐和早点包装中邻苯二甲酸酯类塑化剂迁移风险的研究

祝惠惠*, 罗世鹏, 刘君峰, 商贵芹, 陈明

(常州出入境检验检疫局食品接触材料国家重点实验室, 常州 213000)

摘要: **目的** 对快餐和早点包装中邻苯二甲酸酯类(PAEs)塑化剂迁移至食品中的风险进行评估。**方法** 采集42批次一次性餐盒, 依据 GB/T 21928-2008《食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定》, 采用气相色谱-质谱法对样品中的 PAEs 含量进行检测; 并依据 GB/T 23296.1-2009 选择迁移实验浸泡条件, 考查样品中 PAEs 的迁移风险。**结果** 42 批次快餐和早点包装中, 共计有 26 批次样品中检出 PAEs 增塑剂, 占总抽检批次的 61.9%。其中 24 批次检出含量在 0~10 mg/kg 范围内, 最高检出含量为 93.5 mg/kg。迁移实验中只有含量最高的样品检出 DEHP 迁移量为 0.06 mg/kg。**结论** 快餐和早点包装中 PAEs 总体暴露水平低于 100mg/kg, 正常使用过程中迁移风险较小。

关键词: 快餐和早点包装; 邻苯二甲酸酯; 迁移风险

Studies on migration risk of phthalic acid esters in packaging of fast food and breakfast

ZHU Hui-Hui*, LUO Shi-Peng, LIU Jun-Feng, SHANG Gui-Qin, CHEN Ming

(State Key Laboratory Food Contact Materials, Changzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changzhou, 213000, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the migration risk of the phthalic acid esters (PAEs) from the packaging of fast food and breakfast. **Methods** Totally 42 batches of disposable fast food box were collected and the contents of the PAEs were determined by gas chromatography-mass spectrometry, according to GB/T 21928-2008 (Determination of phthalate esters in food plastic packaging materials). The migration risk was also investigated with the corresponding soaking condition according to GB/T 23296.1-2009. **Results** There are 26 batches (61.9%) of the 42 batches were found to have PAEs. In this event, the contents of PAEs in 24 batches were in the range of 0~10 mg/kg with the highest content 93.5 mg/kg. In the migration experiment, only 0.06 mg/kg of diethylhexyl phthalate (DEHP) was detected in the samples which were of the highest content of PAEs. **Conclusion** The exposure level of PAEs in the packaging of fast food and breakfast is lower than 100 mg/kg, which is less risky of migration during normal use.

KEY WORDS: packaging of fast food and breakfast; phthalic acid esters; migration risk

基金项目: 质检总局科技计划项目(2014IK079)

Fund: Supported by the Technical Plan of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2014IK079)

*通讯作者: 祝惠惠, 工程师, 主要研究方向为食品包装材料安全。E-mail: hui8023snowing@163.com

*Corresponding author: ZHU Hui-Hui, Engineer, Changzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No. 1268, Longjin Road, Changzhou 213022, China. E-mail: hui8023snowing@163.com

1 引言

随着多种食品安全事件的曝光,公众对食品安全问题的关注度日渐升温。食品中的有毒有害物质除人为添加外,还有一部分来自于与其“亲密”接触的包装材料^[1,2]。自台湾塑化剂风波以来,人们对食品中邻苯类塑化剂污染给予了特别的关注,2012年“酒鬼酒事件”的发生更是使这种关注达到了顶峰。邻苯二甲酸酯类物质作为塑胶制品中常用的增塑剂,广泛应用于各种塑料类的食品包装材料、食品容器等,在与食品接触时邻苯二甲酸酯类物质会迁移至食品中,造成食品的污染^[3-5],对人体健康产生危害。已有研究表明:长期暴露于此类增塑剂有三致危害(致癌^[6]、致畸^[7,8]、致突变^[9]),并且有损害生殖系统的风险^[10-12]。食品是人类摄入 PAEs 的主要来源之一,近年来食品及食品包装材料中 PAEs 增塑剂的污染也成为研究的热点。目前快节奏的生活和工作使得快餐越来越多地出现在人们的日常饮食里,而盛装快餐的餐具多为一次性塑料包装。基于 PAEs 增塑剂在塑料制品中应用的广泛性,考察一次性餐饮用品中该类增塑剂的使用情况及其迁移至食品中的风险,有助于监控快餐食品的质量安全。

研究中对常州地区市售和快餐业使用的包装进行了随机抽样,共计采集样品 42 批次,包括一次性餐盒、快餐碗、塑料吸管等。参照 GB/T 21928-2008^[13]的检测方法测试了抽检样品中常见的 16 项 PAEs 的含量,并通过食品模拟物模拟试验考查了检出样品中 PAEs 增塑剂的迁移风险。

2 材料及方法

2.1 样品来源

实验中共计 42 批次样品,采取分层抽样的方式,其中 25 批次样品为常州地区快餐业的随机抽样,主要为一次性快餐盒(碗),17 批次来自餐饮用品批发市场的随机购买,包括一次性快餐盒、纸杯、塑料吸管等。

2.2 仪器

7890A 气相色谱仪和 5975C 质谱仪(美国 Agilent 公司);旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司);XS205 型电子天平(德国 Metter Toled 公司);SK3310HP 型超声波发生器(上海科导超生仪器有限公司);可调式移液器

(美国 RAININ 公司);纯水仪(美国 Milipore 公司)。

2.3 试剂

16 种 PAEs 混合标准溶液(每种浓度均为 1000 mg/L),正己烷为溶剂,包括邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)(BMPP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPHP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP),购自美国 o2si smart solutions 公司;正己烷(色谱纯),购自德国 GmbH 公司。

2.4 实验方法

2.4.1 含量测试的取样和制样

取样,对于材质均匀的样品,如透明塑料快餐碗,可以随机取独立的两个样品进行制样;对于材质不均匀的样品,如复合材质的纸杯,可以随机取独立的四个样品进行制样,其中两个用于整体测试,两个用于单面膜提取测试(单面膜指可能含塑化剂的塑料材质层)。

制样,对于厚度小于 0.5 mm 的样品,如一次性手套,制样时裁剪成小于 0.5 mm×0.5 mm 的碎片,并混匀后称样进行前处理。而对于厚度大于 0.5 mm 的样品及硬质样品,如硬质塑料勺,制样时应粉碎至单个颗粒 0.02 g,混匀后称样进行前处理。

2.4.2 含量测试的样品前处理

参照国标 GB/T 21928-2008 中样品的前处理方法对快餐和早点包装中的 PAEs 增塑剂进行提取。为提高实验的准确度,改进了标准中的前处理方法,具体过程如下:

准确称取制备好的样品 1.0 g 于具塞三角瓶中,加入 25 mL 正己烷,超声提取 30 min 后,滤纸过滤,重复上述提取过程两次,合并提取液于 100 mL 旋转蒸发瓶中,于旋转蒸发仪上蒸发至干后,加入正己烷,定容至 2 mL,取样上机检测。若定容后溶液较浑浊,可使用针筒过滤器,有机滤膜(0.22 μm)过滤后再取样上机检测。实验中对于邻苯二甲酸酯含量较大的样

品视具体情况作相应的稀释后, 再上机检测。采用同样的方法进行空白对照试验, 与样品处理液在同样的测试条件下检测。

2.4.3 迁移条件的选择和迁移试验

鉴于一次性快餐盒等快餐和早点包装与食品接触的特点, 即热装入, 常温储存, 时间较短, 但食品种类复杂且多数为含油脂类食品的特点。迁移实验依据 GB/T 23296.1-2009^[14], 选择 100 °C, 1 h 的苛刻条件来模拟快餐和早点包装盛装食品的接触条件。实验中使用异辛烷代替植物油进行迁移实验, 来进行样品中 PAEs 迁移风险的研究, 替代试验条件为 60 °C, 1 h。

实验中选择 PAEs 检出的样品, 使用填充法对样品进行浸泡。把异辛烷水浴加热至 60 °C, 量筒量取一定体积, 填充入样品, 使用保鲜膜密封(实验中应注意避免保鲜膜接触到浸泡液)。放入 60 °C 恒温烘箱 1 h 后, 取出, 玻璃棒搅匀浸泡液, 直接取浸泡液上机检测。若浸泡液浑浊, 需使用针筒过滤器过滤后方可上机检测。

2.4.4 检测方法

实验中参照 GB/T 21928-2008 中色谱和质谱检测条件, 采用气相色谱-质谱法对采集样品中 PAEs 进行定量。为提高定量的准确度, 实验中分别建立两条标准曲线, 高浓度标准曲线参照 GB/T 21928-2008 中标准曲线的建立, 即 0.5、1.0、2.0、4.0 和 8.0 mg/L; 低浓度的标准曲线, 即 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/L, 用于低含量的样品中 PAEs 的定量。

2.4.5 空白本底的控制

PAEs 增塑剂沸点较高, 常温下较难挥发, 实验中为减少前处理过程中由于玻璃仪器中残留 PAEs 产生的误差, 控制实验中空白值, 参照标准 SN/T 2037-2007^[15]中玻璃器皿的处理方法, 将玻璃器皿洗干净后, 使用超纯水淋洗三次, 然后用丙酮浸泡 30 min, 最后在 200 °C 下烘烤 2 h, 冷却备用。

3 结果与讨论

3.1 不同种类快餐和早点包装中 PAEs 检出情况

本次抽检的 42 批次快餐和早点包装样品中, 共计 20 批次快餐盒, 9 批次透明塑料快餐碗, 4 批次塑料吸管, 3 批次杯子和其他快餐和早点包装 6 批次。对样品中 PAEs 含量的分析, PAEs 检出率为 61.9%, PAEs 含量范围为 0.7~93.5 mg/kg。其中快餐盒中

PAEs 的检出率为 45.0%, 含量最高的一次性发泡快餐盒, DEHP 为 93.5 mg/kg。透明塑料快餐碗中 PAEs 检出率为 44.4%, 最高检出含量仅为 2.8 mg/kg。3 批次一次性杯子均检出 PAEs, 其中纸塑复合杯检出 23.3 mg/kg 的 DEHP。各类样品中 PAEs 含量分布如表 1 所示, 有检出的各样品中塑化剂的具体结果见表 2。

表 1 不同种类样品中 PAEs 含量检出情况

Table 1 The detection of PAEs in different kinds of samples

样品种类	抽样批次	检出批次	含量范围/mg/kg
快餐盒	20	9	1.2~93.5
塑料快餐碗	9	4	0.7~2.8
杯子	3	3	1.5~23.3
塑料吸管	4	4	1.5~3.8
其他	6	6	1.5~6.6

表 2 阳性样品中 PAEs 含量

Table 2 Content of PAEs in positive samples

样品名称	样品编号	材质	检出含量(mg/kg)		
			DBP	DIBP	DEHP
快餐盒	1#	PS	5.9	3.3	93.5
	2#	PP	3.8	2.1	3.3
	3#	PS	1.4	-	-
	4#	PP	4.7	1.7	-
	5#	PP	-	-	1.8
	6#	PP	-	-	3.8
	7#	PP	1.3	-	-
	8#	PP	-	-	3.3
	9#	PP	-	-	1.2
塑料快餐碗	1#	PP	-	1.3	-
	2#	PP	-	-	1.2
	3#	PP	1.9	0.7	2.3
	4#	PP	2.8	-	-
纸杯	1#	纸复合	10.7	1.5	23.3
	2#	纸复合	9.5	-	2.3
塑料封口膜	1#	PP	3.6	-	3.3
	2#	PP	3.9	2.1	3.5
塑料食品袋	1#	PVC	4.7	2.4	3.6
	2#	PE	2.4	-	6.6
	1#	PP	1.5	-	-
塑料吸管	2#	PP	3.8	3.1	1.5
	3#	PP	1.7	-	1.7
	4#	PP	2.0	-	1.6
	透明手套	1#	PE	4.2	1.7
透明塑料杯	1#	PP	2.9	1.5	1.6
塑料勺子	1#	PP	2.1	-	1.5

注: “-”表示未检出

表 3 迁移实验检测结果
Table 3 The detection result of migration experiment

样品名称	材质	原样品含量(mg/kg)			特定迁移量(mg/kg)		
		DIBP	DBP	DEHP	DIBP	DBP	DEHP
发泡快餐盒	PS	3.3	5.9	93.5	-	-	0.06
快餐盒	PP	1.7	4.7	-	-	-	-
纸杯	纸复合	1.5	10.7	23.3	-	-	-
纸杯	纸复合	-	9.5	2.3	-	-	-
快餐碗	PP	-	2.8	-	-	-	-

注：“-”表示未检出

由表 2 可知, 在 16 种邻苯类塑化剂中, 常检出的主要为 DBP、DIBP 和 DEHP 三种, 其中 DBP 和 DEHP 的检出均为 20 批, DIBP 的检出为 11 批, 但仅有 2 批次样品塑化剂的含量大于 10 mg/kg, 最高的为一次性发泡快餐盒, DEHP 为 93.5 mg/kg, 其他 PAEs 的检出量均介于 1~10 mg/kg 之间。由此可见, 目前 PAEs 增塑剂在快餐盒早点包装中使用量均较少, 仅存在轻微的污染现象。

3.2 迁移风险研究

实验中选择 PAEs 含量高、中、低的样品, 进行了迁移风险的研究, 结果如表 3 所示。

分析表 3 数据可知, 仅 DEHP 含量为 93.5 mg/kg 的一次性苯乙烯发泡餐盒, 在异辛烷(60℃, 1 h)的迁移实验条件检出了 0.06 mg/kg 的 DEHP, 其余样品均未检出塑化剂迁移。

4 结 论

由上述实验结果可知, 尽管抽查的 42 批次样品中, 61.9%的检出了邻苯类塑化剂, 但塑化剂检出的样品中 92.3%样品邻苯类塑化剂含量在 1 mg/kg~10 mg/kg 范围内, 且迁移实验表明在较为苛刻的迁移试验条件(异辛烷, 60℃, 1 h)下基本无迁移。检出 93.5 mg/kg DEHP 的发泡一次性餐盒, 其迁移量也仅为 0.06 mg/kg。由此我们可以得出, 常州地区快餐和早点包装中塑化剂不仅含量较低, 均小于 100 mg/kg, 且迁移量较小, 对快餐食品引入塑化剂污染的风险较低。

参考文献

[1] 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.

Song JX, Yang ZH, Chen LQ. Progress on determination and migration of phthalate esters plasticizer in foods [J]. Chem Anal Met. 2013, 22(1): 100-102.

[2] 曹国洲, 肖道清, 朱晓艳. 食品接触制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的风险评估 [J]. 食品科学, 2010, 31(5): 325-327.

Cao GZ, Xiao DQ, Zhu XY. Risk assessment of phthalate plasticizers in food contact products [J]. Food Sci, 2010, 31(5): 325-327.

[3] 杨博锋, 汤志旭, 高昕, 等. 高效液相色谱法测定纸制食品接触材料中邻苯二甲酸酯的迁移量 [J]. 分析测试学报, 2012, 31(10): 1272-1276.

Yang BF, Tang ZX, Gao X, et al. Determination of phthalic acid esters released from food paper packaging materials by high performance liquid chromatography [J]. J Instrum Anal, 2012, 31(10): 1272-1276.

[4] 孙利, 陈志峰, 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]. 中国卫生检验检疫杂志, 2008, 18(3): 393-395.

Sun L, Chen ZF, Yong W, et al. Determination of migration of phthalates in plastic articles intended to come into contact with foodstuffs-GC/MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2008, 18(3): 393-395.

[5] 陈志锋, 潘健伟, 储晓刚. 我国食品包装卫生标准现状分析 [J]. 食品与机械, 2006, 22(3): 3-6.

Chen ZF, Pan JW, Chu XG. Analysis of Chinese hygiene standard system on food packaging [J]. Food Mach, 2006, 22(3): 3-6.

[6] Tickler JA, Schemer T, Guitotti T, et al. Health risks posed by use of Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) in PVC medical devices: a critical review [J]. Am J Ind Med, 2001, 39(1): 100-111.

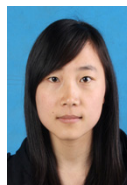
[7] Abdul-Ghani S, Yanai J, Abdul-Ghani R, et al. The teratogenicity and behavioral teratogenicity of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and di-butyl phthalate (DBP) in a chick model [J]. Neurotoxicol Teratol, 2012, 1: 56-62.

[8] Saillienfait AM, Gallissot F, Sabate JP. Differential developmen-

- tal toxicities of di-n-hexyl pathalate and dicyclohexyl phthalate administered orally to rates [J]. *Toxicol Appl Pharm*, 2009, 29(6): 510–521.
- [9] Ge RS, Chen GR, Tanrikut C, *et al.* Phthalate ester toxicity in Leydig cells: developmental timing and doxage considerations [J]. *Reprod Toxicol*, 2007, 23(3): 366–373.
- [10] 葛红雨. 环境污染物邻苯二甲酸酯类对睾丸间质细胞的雄性生殖毒性 [J]. *医学研究生学报*, 2011, 24(6): 659–661.
- Ge GY. 2011, Toxic effect of phthalate acid esters on leydig cells [J]. *J Med Postgra*. 2011, 24(6): 659–661.
- [11] Steven SS, Li SL. Phthalates: toxicogenomics and inferred human diseases [J]. *Genomics*, 2011, 97: 148–157.
- [12] Jurewicz J, Hanke W. Exposure to phthalates: reproductive outcome and children health [J]. *Int J Occup Med Env*, 2011, 24: 115–141.
- [13] GB/T 21928-2008 食品塑料包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂的测定[S]. 2008.
- GB/T 21928-2008. Determination of phthalate esters in food plastic packaging materials [S]. 2008.
- [14] 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]. 2009.
- 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 simulants and the determination of substances in plastics and the selection of conditions of exposure to food stimulants [S]. 2009.
- [15] SN/T 2037-2007. 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-气相色谱质谱法 [S]. 2008.
- SN/T 2037-2008. Determination the migration of phthalates in plastic articles intended to come into contact with foodstuffs-GC/MS [S]. 2008.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



祝惠惠, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料安全性能评价。
E-mail: hui8023snowing@163.com