

塑包山茶油中邻苯二甲酸酯类增塑剂危害安全水平及迁移规律的研究

祝华明*

(衢州市质量技术监督检测中心, 衢州 324000)

摘要: **目的** 通过对当前市场中的 PET、PP、PE 3 种塑包材质包装的山茶油中的邻苯二甲酸酯类增塑剂 (PAEs) 残留进行监测, 了解市售山茶油中增塑剂残留状况与危害水平, 为山茶油安全包装提供技术依据。 **方法** 模拟商品货架的摆放条件 12 个月, 应用凝胶渗透色谱—气相色谱质谱法对山茶油中的 PAEs 迁移水平进行定期监测。 **结果** 山茶油中存在着微量的 PAEs, 其主要成分为邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 与邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)。 **结论** 在山茶油品质保持期内, 以上 3 种塑包材质包装的山茶油中的 PAEs 特定迁移量均低于国家卫生部的限量规定, 正常生产条件下山茶油加工企业引用上述塑包材质是安全的。

关键词: 塑料包装; 山茶油; 邻苯二甲酸酯; 迁移

Research on safety level and migration law of phthalic acid esters in camellia oil packaged with different plastics

ZHU Hua-Ming*

(Quzhou Supervision and Testing Center of Quality and Technology, Quzhou 324000, China)

ABSTRACT: Objective The residue levels of phthalic acid esters (PAEs) in camellia oil packaged with 3 different plastic (PET, PP, and PE) in the current market were detected, to know plasticizers residues and hazard level in camellia oil and provide technical basis for safety packaging of camellia oil. **Methods** Simulating the condition of store shelves for 12 months, migration law of PAEs was studied by the use of gel permeation chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. **Results** There were traces of PAEs in camellia oil, including dibutyl phthalate (DBP) and di 2-ethyl hexyl phthalate (DEHP). **Conclusion** The migration levels of PAEs in camellia oil packaged with different plastics (PET, PP, and PE) were lower than national standard during the shelf life, which meant it was safe to package camellia oil with these plastics for camellia oil processing enterprises under the condition of normal production.

KEY WORDS: plastic packaging; camellia seed oil; phthalate acid esters; migration

基金项目: 浙江省科学技术厅重大科技专项(2012C12005-4)

Fund: Supported by the Key Agricultural Foundation of Special Science and Technology Project of Zhejiang Province (2012C12005-4)

*通讯作者: 祝华明, 高级工程师, 主要研究方向为产品及食品相关产品的质量安全与检测。E-mail: zsbzhm@163.com

*Corresponding author: ZHU Hua-Ming, Senior Engineer, Quzhou Supervision and Testing Center of Quality and Technology, Quzhou 324000, China. E-mail: zsbzhm@163.com

1 引言

邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)和己二酸酯是食品包装材料中应用最广泛的两种增塑剂^[1-3], 作为环境内分泌干扰物(environmental endocrine disruptors, EEDs)的存在^[4], 能够改变人体内分泌系统的正常功能并可对未受损的器官或其后代产生负面影响, 美国环保署(EPA)已将邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)等6种PAEs列为优先控制污染物^[5], 致使人体生殖、发育和行为异常, 是食品安全的潜在危害因素。中华人民共和国卫生部早在2011年6月就已连续下达了食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单(第六批)公告和卫办监督函〔2011〕551号文件。规定邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)等17种增塑剂为食品非法添加剂; 食品容器、食品包装材料中使用邻苯二甲酸酯类物质, 应当严格执行GB 9685-2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》^[6]规定的品种、范围和特定迁移量或残留量, 不得接触油脂类食品和婴幼儿食品, 食品、食品添加剂中的邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)最大残留量分别为1.5 mg/kg、9.0 mg/kg和0.3 mg/kg。同年8月份又以卫办监督函〔2011〕773号文件下达了食品用香精香料适用邻苯二甲酸酯类物质最大残留量有关问题的函, 此文件把食品及食品添加剂中的邻苯二甲酸酯类物质列入了国家食品安全风险监测计划。显而易见, 开展山茶油包装材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂的安全监测研究具有非常积极的意义。

增塑剂与塑料大分子之间的作用力完全是分子之间的范德华力, 因而在油中的迁移是一种必然趋势^[7], 很容易通过包装材料迁移到食用油中, 因此对食用油中增塑剂的检测十分必要^[8]。为了探索市售山茶油中邻苯二甲酸酯类增塑剂危害安全水平及迁移规律, 本研究选择以市场常见的3种塑料材料聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚乙烯塑料(PE)和聚丙烯塑料(PP)制作的塑料瓶灌装的山茶油为研究对象, 并选择玻璃瓶装山茶油作为参比对象, 研究了山茶油中

增塑剂的主要组成成分及含量, 并通过模拟商品货架期间的贮藏条件进行定期增塑剂的动态监测, 找出塑料包装中增塑剂的迁移规律, 据此进行安全评价。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

低温压榨山茶油(空白无检出PAEs, 未加抗氧化剂, 品质保持期12个月): 浙江老树根油茶开发股份有限公司; 3种市场主流塑包材料经调查均未加增塑剂, 分别是: 聚对苯二甲酸乙二醇酯瓶(PET, 0.5 L): 浙江耀江包装材料有限公司, 衢州市龙游县益康塑料厂; 聚乙烯塑料瓶(HD, 0.5 L): 衢州市衢江塑料厂, 浙江佳尔彩包装有限公司; 聚丙烯塑料瓶(PP, 0.5 L): 衢州市衢江塑料厂, 台州市威龙塑胶有限公司; 玻璃瓶(0.5 L): 浙江华众玻璃制品有限公司。邻苯二甲酸二甲酯(DMP, 99.5%), 邻苯二甲酸二乙酯(DEP, 99.0%), 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP, 99.0%), 邻苯二甲酸二丁酯(DBP, 99.0%), 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP, 94.0%), 邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP, 98.0%), 邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP, 99.5%), 邻苯二甲酸二戊酯(DPP, 99.2%), 邻苯二甲酸二己酯(DHXP, 99.0%), 邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP, 97.0%), 邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP, 98.5%), 邻苯二甲酸二环己酯(DCHP, 99.5%), 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP, 99.0%), 邻苯二甲酸二苯酯(DPHP, 99.5%), 邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP, 97.5%)等15种邻苯二甲酸酯标样、环己烷(农残级)、乙酸乙酯(农残级): 美国J.T.Baker公司; 高纯氮(纯度 $\geq 99.999\%$): 浙江巨化股份有限公司。

2.2 仪器与设备

Agilent 5975 气相色谱-质谱仪: 美国安捷伦科技有限公司; GPC-全自动定量浓缩仪(内装 Bio-Beads, Type S-X3 填料的净化柱, 500×25 mm): 德国 LCTech 公司; 多环芳烃分析色谱柱(Eclipse PAH, 4.6×250 mm, 5 μm): 美国安捷伦科技有限公司; 电子天平(110BS 系列): 北京赛多利斯天平有限公司; 氮吹仪(KL@512 型): 美国 Organomation 氮吹仪; 超纯水仪: 美国 Millipore 公司。

2.3 检测方法

徐幸等^[9]建立了气相色谱-串联质谱法测定酒类食品中邻苯二甲酸酯的检测方法,但考虑到山茶油中邻苯二甲酸酯前处理的技术要求,本研究采用国标 GB/T 21911-2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[10]的检测方法进行。采用上述 3 种不同包装材料盛装山茶油,每种 4 个平行,在室内模拟货架环境条件下,每月定期检测其邻苯二甲酸酯含量,持续 12 个月,定检之前摇匀同时做空白对照。

3 结 果

3.1 不同塑料包装材料山茶油中 PAEs 的组成与迁移水平

对用聚对苯二甲酸乙二醇酯瓶(PET)、聚丙烯塑料瓶(PP)和聚乙烯塑料瓶(PE)3 种塑料包装材料的瓶(瓶)灌装后 35 天的山茶油进行了邻苯二甲酸酯的监测,监测结果见表 1。

由表 1 可看出不同塑料材质包装的山茶油均检

出了增塑剂(PAEs),主要存在的增塑剂为邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP),但 PP 材质包装的仅检出 DBP。参比材料玻璃瓶(B)未检出增塑剂。这二种 PAEs 均被国际癌症研究中心(IARC)列入 IARC 致癌物名单^[11],其中分类为 2B 级,即对人类致癌性证据不足,对实验动物致癌性证据充分;DBP 分类为 3 级,即现有的证据不能对人类致癌。检出的增塑剂 DEHP 在国家标准 GB 9685-2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》中是不允许用于接触脂肪性食品容器中的,DBP 的特定迁移量也仅允许为 0.3 mg/kg,因此人为加入的可能性十分微小。研究认为主要原因有 2 个,一是塑包加工企业生产线有可能产生污染所致,二是在塑包加工企业所使用的助剂中有可能含有这二种物质。3 种塑料材质包装的山茶油 PAEs 总量依次 PET>PE>PP,均未超出卫办监督函〔2011〕551 号文件规定的 DBP 与 DEHP 之和 1.8 mg/kg 迁移限量。但相比欧盟食品接触材料中限量^[12]规定则超过了其限量。因此,如是出口需要,为了安全起见,建议选用玻璃瓶包装。

表 1 不同塑料包装的山茶油中 PAEs 的组成与含量

Table 1 Composition and content of PAEs in camellia oil packaged with different plastics

种类	简称	各材质中 PAEs 的组成与含量(mg/kg)			
		PET	PE	PP	B
邻苯二甲酸二甲酯	DMP	未检出	未检出	未检出	未检出
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	未检出	未检出	未检出	未检出
邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	未检出	未检出	未检出	未检出
邻苯二甲酸二丁酯	DBP	0.171	0.086	0.028	未检出
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	未检出	未检出	未检出	未检出
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP	未检出	未检出	未检出	未检出
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	未检出	未检出	未检出	未检出
邻苯二甲酸二戊酯	DPP	未检出	未检出	未检出	未检出
邻苯二甲酸二己酯	DHXP	未检出	未检出	未检出	未检出
邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	未检出	未检出	未检出	未检出
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	未检出	未检出	未检出	未检出
邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	未检出	未检出	未检出	未检出
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	0.648	0.138	未检出	未检出
邻苯二甲酸二苯酯	—	未检出	未检出	未检出	未检出
邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	未检出	未检出	未检出	未检出
邻苯二甲酸二壬酯	DNP	未检出	未检出	未检出	未检出
邻苯二甲酸酯类	PAEs	0.819	0.224	0.028	/

注: 未检出(小于方法检出限)

3.2 与国内外其他食用油中的 PAEs 的比较

曹九超等^[13]调查了国内 8 类食用油中的邻苯二甲酸酯类增塑剂组成与含量, 结果检出了 5 种增塑剂, 主要为 DEP、DIBP、DBP、BBP、DEHP, 其中 DBP 的检出率为 89%, DEHP 的检出率达 100%; DBP 的最高含量为 0.577 mg/kg, DEHP 的最高含量为 1.672 mg/kg。

Natalia 等^[14]调查了意大利市场上多达 172 种不同类食用油中的 PAEs 中的平均含量。研究结果表明, DBP 的最大值为 1.26 mg/kg, DEHP 的最大值为 0.36 mg/kg。特级橄榄油中的 PAEs 含量最高, 而大豆油中的 PAEs 含量最低。Fierens 等^[15]等对比利时市场上 400 种食品进行检测, 通过对食用油组的测定结果进行分析, 结果表明 DEP、DBP、BBP、DEHP 的检出率分别为 23%, 16%, 85%, 70%。检出量分别是 0~0.154 mg/kg, 0~0.203 mg/kg, 0~1.127 mg/kg, 0~1.827 mg/kg。上述结果可以看出, 食用油中的 DBP、DEHP 均有检出概率, 尤以 DEHP 概率为大, PAEs 迁移量则以 DEHP 为高。

综上所述, 3 类不同塑包的主流包装的山茶油中的邻苯二甲酸酯类增塑剂种类还是低于国内外的其他食用油的, 含量水平也未超过国内外的其他食用油。

3.3 不同塑料包装材料山茶油中 PAEs 的迁移规律

3.3.1 不同塑料包装材料山茶油中 DBP 的迁移规律

对上述 3 种材质包装的山茶油进行品质保持期的定期 PAEs 含量动态监测, 其 DBP 的监测结果见下图 1。

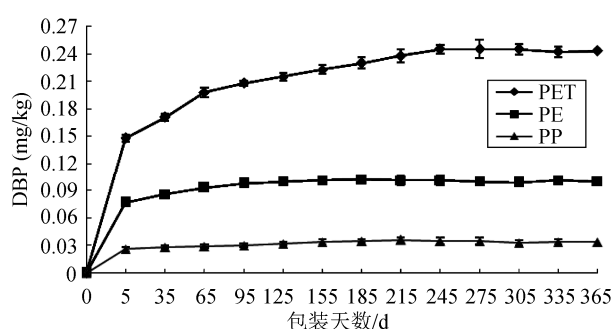


图 1 山茶油不同塑料材质包装周年各时段 DBP 迁移变化情况($n=4$)

Fig. 1 Migration of DBP in camellia oil packaged with different plastics ($n=4$)

包装前监测了山茶油的 DBP 含量水平为 0, 分别在包装后模拟商品货架的贮存条件下的 d 5~d 365 内隔月监测了 13 次, 每种包装重复 4 次。从图 1 可以看出, 3 种塑料材质包装的山茶油 DBP 在油中的迁移首先有一个较快的迁移过程, 迁移到一定水平后, 迁移量趋向平缓, 最后趋于一个相对平衡的状态。PE 材质在 d 185, PP 材质在 d 215, PET 材质包装在 d 245 分别达到了最大迁移量, 此时山茶油中的 DBP 迁移浓度为分别为 0.102、0.036 和 0.245 mg/kg, 在品质保持期内但均未超出卫办监督函〔2011〕551 号文件的限量规定。

3.3.2 不同塑料包装材料山茶油中 DEHP 的迁移规律

对上述 3 种材质包装的山茶油进行品质保持期的定期 PAEs 含量动态监测, 其 DEHP 的监测结果见下图 2。

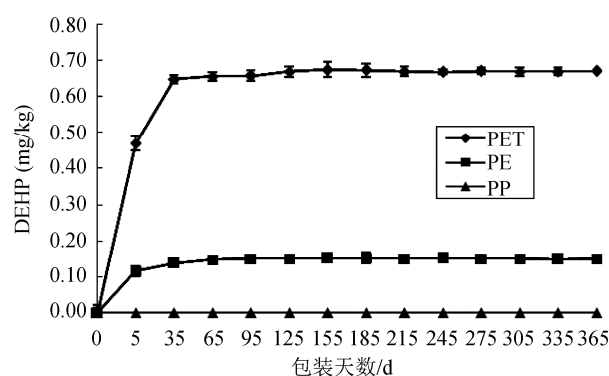


图 2 山茶油不同塑料材质包装周年各时段 DEHP 迁移变化情况($n=4$)

Fig. 2 Migration of DEHP in camellia oil packaged with different plastics ($n=4$)

包装前同时监测了山茶油的 DEHP 含量水平为 0, 分别在包装后模拟商品货架的贮存条件下的 d 5~d 365 内隔月监测了 13 次, 每种包装重复 4 次。从图 2 可以看出, 3 种塑料材质包装的山茶油有 2 种检出了 DEHP, 其中 PP 材质包装的山茶油未检出 DEHP。在检出的材质包装中, DEHP 在油中的迁移首先有一个较快的迁移过程, 而后趋向平缓, 最后趋于一个相对平衡的状态。PET 材质包装在 d 155, PE 材质包装在 d 185, 分别达到了最大迁移量, 此时山茶油中的 DEHP 迁移浓度为分别为 0.674 和 0.152 mg/kg, 在品质保持期内也均未超出卫办监督函〔2011〕551 号文件限量规定。

4 结 论

(1) PET, PE, PP 3 种塑料包装的山茶油不同程度地存在着微量的邻苯二甲酸酯类(PAEs)的增塑剂,其主要成分为邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯,但 PP 材质包装的未检出 DEHP。检出的 PAEs 种类少于国内外报道的其他食用油。

(2) 在无抗氧化剂的不同塑包的山茶油一年品质保持期内,模拟商品货架条件下进行 PAEs 的定期动态监测过程中,由于山茶油包装初期在塑包中的溶胀作用,使油分子渗透到塑料材料内部,加大了溶剂与 PAEs 交换的面积,因此塑包中的邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯向油中的迁移量有一个先快后慢的增量过程,溶胀平衡后达到相对稳定状态。这同迁移模型中 Fick 第二定律的扩散行为理论相吻合。

(3) 3 种不同材质塑料包装的山茶油检出的 PAEs 迁移量在品质保持期内始终低于卫生部及 GB 9685-2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》标准的特定迁移量限量规定,符合食品安全要求。

参考文献

- [1] Bonini M, Errani E, Zerbinati G, *et al.* Extraction and gas chromatographic evaluation of plasticizers content in food packaging films [J]. *Microchemical*, 2008, 90(1): 31-36.
- [2] 刘俊, 朱然, 田延河, 等. 气相色谱-质谱法对食品包装材料中邻苯二甲酸酯类与己二酸酯类增塑剂的同时测定[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(9): 943-947.
Liu J, Zhu R, Tian YH, *et al.*. Determination of residual fourteen kinds of phthalates and five kinds of adipates in food packaging materials by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2010, 29(9): 943-947.
- [3] Ezerskisa Z, Morkunas V, Suman M, *et al.* Analytical screening of polyadipates and other plasticizers in poly(vinylchloride) gasket seals and in fatty food by gas chromatography mass spectrometry [J]. *Anal Chimica Acta*, 2007, 604(1): 29-38.
- [4] 陈军, 柳艳. 食品包装材料中邻苯二甲酸酯增塑剂残留的检测[J]. *检验检疫科学*, 2008, 18(6): 46.
Chen J, Liu Y. Determination of PAEs in PVC packing materials by GC/MS with accelerated solvent extraction [J]. *Inspect Quarant Sci*, 2008, 18(6): 46.
- [5] 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.
Liu CH, Sun YM, Yang YC, *et al.* The contamination situation and exposure assessment of phthalate esters [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2012, 28(3): 339.
- [6] 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 additives in food containers and packaging materials [S].
- [7] 朱勇, 王志伟. 包装食品用 PVC 膜增减持剂迁移的研究[J]. *包装工程*, 2006, 27(2): 40.
Zhu Y, Wang ZW. Migration of plasticizers in the PVC film applied in food packaging [J]. *Pack Eng*, 2006, 27(2): 40.
- [8] Katerina H, Gabriela P, Jana H, *et al.* Headspace solid-phase microextraction of phthalic acid esters from vegetable oils employing solvent based matrix modification [J]. *Anal Chimica Acta*, 2007, 582: 24-33.
- [9] 徐幸, 杨卫花, 赵浩军, 等. 气相色谱-串联质谱法测定不同酒类食品中 17 种邻苯二甲酸酯[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(3): 877-882.
Xu X, Yang WH, Zhao HJ, *et al.* Determination of 17 phthalate esters in different wines and liquors by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(3): 877-882.
- [10] GB/T21911—2008 食品中邻苯二甲酸酯的测定[s].
GB/T21911—2008 Determination phthalate esters in foods [s].
- [11] International Agency for Research of Cancer [EB/OL].
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>.
- [12] 刘晓毅, 蒋可心, 石维妮, 等. 国内外食品接触材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移限量对比分析[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(10): 399-446.
Liu XY, Jiang KX, Shi WN, *et al.* Comparative analysis of specific migration limits of phthalate plasticizer in food contact materials [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2011, 32(10): 399-446.
- [13] 曹九超, 金青哲, 王举国. 八类食用油中的邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的调查[A]. 王瑞元. 中国粮油学会油脂分会第 22 届学术年会论文选集[C]. 江苏: 粮食与食品工业出版社, 2013: 305.
Cao JC, Jin QZ, Wang XG. Research on eight kinds of edible oils contaminated by phthalic acid esters [A]. Wang RY. China cereals, oils and grease branch, the 22nd annual seminar papers anthology [C]. Jiangsu: Cereal & Food Industry Press, 2013: 305.
- [14] Nanni N, Fiselier K, Grob K, *et al.* Contamination of vegetable oils marketed in Italy by phthalic acid esters [J]. *Food Control*,

2011, 22: 209–214.

- [15] Tservaes FK, Van Holderbeke M. Phthalates in food-Part I: Analysis of phthalates in food products and packaging materials sold on the Belgian market [J]. Food Chem Toxicol, 2012, 50(7): 2575–2583.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



祝华明, 高级工程师, 主要研究方向为产品及食品相关产品的质量安全与检测。
E-mail: zsbzhm@163.com

“食源性致病微生物”专题征稿

食源性致病微生物的危害一直是食品安全关注的焦点之一, 微生物污染造成的食源性疾病是世界食品安全中最突出的问题。常见的食源性致病微生物主要包括细菌、病毒、寄生虫等, 食源性病原体的种类仍在增加, 对食品安全以及人类自身健康已经构成了不容忽视的威胁。

鉴于此, 本刊特别策划了“**食源性致病微生物**”专题, 由**南昌大学**的**许杨教授**担任专题主编。许教授为国务院特殊津贴专家, 国家重点学科食品科学学科带头人, 兼任中国营养学会第七届理事会理事, 中国微生物学会微生物毒素专业委员会委员, 国家自然科学基金评审委员会委员, 江西省营养学会理事长。

专题将围绕以下几个问题进行论述或您认为在“食源性致病微生物”方面有意义的研究方向, 计划在**2015年7月**出版。

- 1、食源性致病微生物的分离和检测新技术的研究;
- 2、主要食源性致病微生物控制的研究;
- 3、食源性致病菌的毒力特征与耐药性的研究;
- 4、低水分活度食品微生物安全的研究;
- 5、亚致死食源性致病菌的多重修复的研究;
- 6、食品生产过程中食源性致病微生物的防控研究;
- 7、食源性致病微生物的市场监控和溯源;
- 8、食源性致病微生物流行病学的调查与分析。

鉴于您在该领域的成就, 本刊编辑部及**许杨教授**特邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在**2015年6月20日**前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

感谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsqa@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部