

调查研究

塑料食品包装中邻苯二甲酸酯类塑化剂含量调查

陈明¹,商贵芹²,王红松²

(1.常州进出口工业及消费品安全检测中心,江苏 常州 213022;

2.常州出入境检验检疫局,江苏 常州 213022)

摘要:目的 了解塑料食品包装中18种邻苯二甲酸酯的含量现状。方法 选取280批不同材质的塑料食品包装,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-质谱法进行检测。以正己烷为提取溶剂,超声波提取,采用HP-5MS石英毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm)色谱柱程序升温分离,以保留时间和特征离子为定性依据,外标法定量。结果 62批聚氯乙烯材质的食品包装中18种邻苯二甲酸酯含量95%小于法规限量,82批复合材质和136批其它材质的食品包装中18种邻苯二甲酸酯含量100%小于法规限量,检出最多的是邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯,3批聚氯乙烯材质的食品包装中邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯严重超标。结论 塑料食品包装中邻苯二甲酸酯暴露水平较低,聚氯乙烯材质存在的潜在危害较大,应引起重视,加强监管。

关键词:塑料食品包装;邻苯二甲酸酯;塑化剂;材质;食品安全;食品污染物

中图分类号:R155.5;TS206.4 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2013)04-0355-04

Investigation on the content of phthalate acid esters plasticizers in plastic food packaging

CHEN Ming, SHANG Gui-qin, WANG Hong-song

(Changzhou Testing Center for Enter-Exit Industrial and Consumable Product,
Jiangsu Changzhou 213022, China)

Abstract: Objective To understand the situation of 18 kinds of phthalic acid esters in plastic food packaging. **Methods** The contents of phthalic acid esters in 280 plastic food packaging of different materials were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) following standard GB/T 21928-2008. The samples were extracted ultrasonically with n-hexane, then separated by HP-5MS capillary column and detected by single quadrupole mass spectrometry. Retention time and characteristic ions were used as qualitative evidence, and external standard was used for quantification. **Results** The content of 18 kinds of phthalate in 95% of the 62 batches of PVC materials were qualified, all 82 batches of composite materials and 136 batches of other materials were qualified. Diethylhexylphthalate residues were detected, and seriously exceeded the standard limit in 3 polyvinyl chloride materials. **Conclusion** The phthalic acid esters exposure from plastic food packaging was low, while polyvinyl chloride materials put a potential health risk to human. Regulation and monitoring on phthalic acid esters in plastic food packaging should be strengthened.

Key words: Plastic food packaging; phthalates; plasticizer; material; food safety; food contaminant

邻苯二甲酸酯(PAEs)类塑化剂是一类具有软化作用的化学品,在人体和动物体内可产生类似雌性激素的作用,干扰内分泌,可致癌、致畸、致突变^[1-2]。2011年5月,台湾惊现起云剂塑化剂(大陆称为增塑剂)污染事件,再次掀起了食品安全问题的轩然大波,引起人们对食品中塑化剂的恐慌,以及食品企业和包装企业对塑化剂的关注^[3]。

本研究测定了280批不同材质塑料食品包装中

18种PAEs的含量,并对结果进行了分析与评价,为切实了解我国塑料食品包装中PAEs的含量和卫生安全情况^[4-5],以及塑料食品包装中的PAEs向食品中迁移的可能性提供了详实的试验研究调查资料。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品

按2012年国家安全风险监测工作要求,采用分层抽样的方法,在江苏、安徽、浙江、陕西4个地区的大型超市、购物商场、食品包装生产企业、食品企业、餐馆、批发市场随机抽取280批塑料食品包装样品,按材质分为:聚氯乙烯(PVC)材质62批,包括软

收稿日期:2013-04-24

基金项目:国家质检总局应用科学类科研项目(2010IK198);国家质检总局应用科学类科研项目(2011IK262)

作者简介:陈明 男 工程师 研究方向为食品接触材料检测

E-mail:chenmingciq@126.com

质 PVC 和硬质 PVC;复合包装材质 82 批,包括塑料复合、铝塑复合和纸塑复合;其他材质 136 批,包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)。

1.1.2 主要仪器与试剂

7890A 气相色谱仪、5975C 质谱仪(均购自美国 Agilent 公司)、旋转蒸发器、SK3310HP 型超声波发生器、可调式移液器;为防止塑料实验器皿污染样品,均采用玻璃器皿,并将玻璃器皿经超声波清洗器洗净,在丙酮溶液中浸泡 1 h 后在 200 ℃ 烘干并保持 2 h,再以正己烷冲洗后备用。

正己烷、丙酮(均色谱纯);16 种 PAEs 混合标准溶液(每种浓度均为 1 000 mg/L):邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯

(DMEP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)(BMPP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)(均购自美国 O2si smart solutions 公司),邻苯二甲酸二异壬酯(DINP,纯度 98.5%)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP,纯度 99%)、己二酸二(2-乙基己基)酯(DEHA,纯度 99.5%)(均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

1.2 方法

1.2.1 测定方法

参考 GB/T 21928—2008《食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定》^[6]方法,用正己烷超声提取并浓缩,采用气相色谱-质谱法(GC-MS)测定。

1.2.2 各国限量

欧盟、美国、日本和我国对 18 种 PAEs 含量的限量要求,见表 1。

表 1 世界各国对塑化剂含量的限量规定(%)
Table 1 The PAEs content limits required in the world

PAEs	欧盟(EU) No. 10/2011 ^[7]	美国 ^[8]	日本 ^[9]	中国 GB 9685—2008 ^[10]
邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)	—	0.1	0.1	—
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)	0.1	0.1	0.1	—
邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)	0.05	0.1	0.1	10 ^a
邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	0.1	0.1	0.1	—
邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	0.1	0.1	0.1	—
邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	—	—	—	10 ^b
邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)	0.1	0.1	0.1	—
邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	—	—	—	3 ^c
邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	—	—	—	—
邻苯二甲酸二戊酯(DPP)	—	—	—	—
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)	—	—	—	—
邻苯二甲酸二己酯(DHXP)	—	—	—	—
邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	—	—	—	—
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)(BMPP)	—	—	—	—
邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)	—	—	—	—
邻苯二甲酸二壬酯(DNP)	—	—	—	—
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)	—	—	—	—
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)	—	—	—	—

注:—表示未规定限量;a 表示仅包括 PE、PP、PS、AS、ABS、PA、PET、PC、PVC、PVDC 材质的塑料;b 表示仅包括 PVC 材质的塑料;c 表示仅包括 PP、PE 材质的塑料。

1.2.3 质量控制

所有样品测定均在质量控制下进行,均进行平行分析和回收率测定,控制平行样相对偏差 < 10%,18 种 PAEs 的平均回收率和方法检出限见表 2。16 种 PAEs 标准谱图见图 1, DINP 标准谱图见图 2, DIDP 标准谱图见图 3。

2 结果

2.1 PVC 食品包装中 18 种 PAEs 含量的测定

测定的 62 批 PVC 食品包装中有软质 PVC、硬质 PVC,18 种 PAEs 含量测定结果见表 3。有 12 批

检出 DEHP 或 DBP,检出范围 5.6 ~ 42 156 mg/kg,合格率为 95%。其中超出各国法规(见表 1)DEHP 限量标准 1 000 mg/kg 的有 3 批产品,分别是 1 批保鲜膜和 2 批水龙头分流器,1 批水龙头分流器中 DEHP 含量高达 42 156 mg/kg,是限量的 42 倍。DEHP 超标样品未稀释前色谱图见图 4,稀释后色谱图见图 5。其余 50 批样品均未检出 18 种 PAEs。

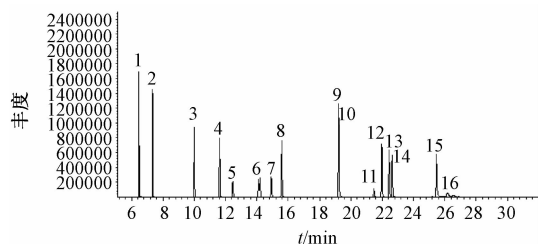
2.2 塑料复合、铝塑复合和纸塑复合食品包装中 18 种 PAEs 含量的测定

82 批不同材质的复合包装(包括塑料复合、铝塑复合、纸塑复合)中 18 种 PAEs 含量的测定结果

表2 18种PAEs的检测质量控制表

Table 2 The quality control table of 18 PAEs

有机组分	平均回收率/%	方法检出限/(mg/kg)
DEHP	94	1
DBP	89.4	1
BBP	85	1
DNOP	105.2	1
DIBP	88.8	1
DINP	83.2	10
DIDP	88.8	10
DMP	77.6	1
DEP	92.8	1
DPP	87.4	1
DMEP	83.6	1
DHXP	87.6	1
DCHP	86.4	1
BMPP	88.6	1
DEEP	85	1
DNP	92	5
DBEP	89.2	1
DPhP	110	1



注: 1-DMP、2-DEP、3-DIBP、4-DBP、5-DMEP、6-BMPP、7-DEEP、8-DPP、9-DHXP、10-BBP、11-DBEP、12-DCHP、13-DPhP、14-DEHP、15-DNOP、16-DNP。

图1 16种PAEs标准图谱

Figure 1 Chromatogram of 16 PAEs

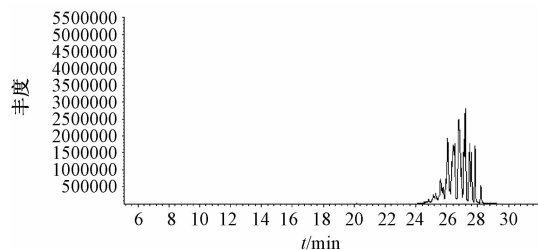


图2 DINP标准图谱

Figure 2 Chromatogram of DINP

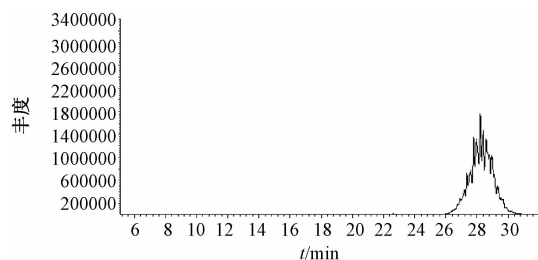


图3 DIDP标准图谱

Figure 3 Chromatogram of DIDP

表3 PVC食品包装中18种PAEs测定结果

Table 3 The determination results of PAEs in the PVC food packagings

样品种类及名称	筛查批次	检出批次	检测结果/(mg/kg)			合格率/%
			DEHP	DBP	其他16种	
软质PVC制品						
保鲜膜	20	7	18.6	—	—	94
			15.4	—	—	
			10.1	—	—	
			26	—	—	
			35.9	—	—	
瓶盖、胶垫	10	1	—	86	—	
			—	—	—	
			—	—	—	
塑料膜	7	1	5.6	—	—	
			—	—	—	
水龙头分流器	5	2	42 156	—	—	
			38 548	—	—	
硬质PVC制品						
饼干托盘/盒	8	1	7.9	—	—	100
包装盒/瓶	12	0	—	—	—	
合计	62	12				

注:—表示未检测到。

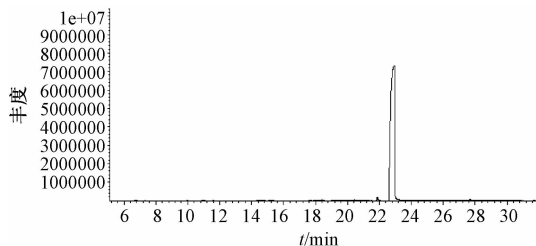


图4 超标样品DEHP未稀释前图谱

Figure 4 Chromatogram of high DEHP

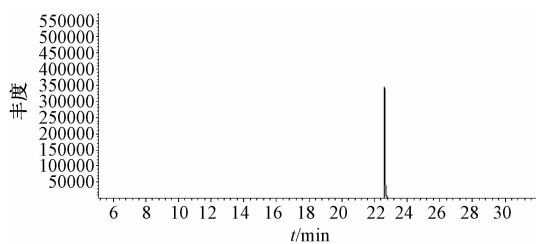


图5 超标样品DEHP稀释后图谱

Figure 5 Chromatogram of low DEHP

见表4,其中有14批检出DEHP或DIBP,检出范围1.7~6.6 mg/kg,合格率为100%,所有批次远远低于各国法规(见表1)限量标准1 000 mg/kg。

2.3 其他材质塑料食品包装中18种PAEs含量的测定

选取了38批PE、40批PP、20批PET、26批PS、12批PC材质的保鲜膜、塑料膜、豆浆瓶、优酪乳瓶、微波炉餐盒、矿泉水瓶、饮料瓶、快餐盒、水壶、奶瓶等样品,测定结果显示,136批产品中,均未检出18种PAEs,合格率为100%。

表4 复合食品包装中18种PAEs测定结果

Table 4 The determination results of 18 PAEs in the composite laminated packagings

样品种类	样品名称	筛查批次	检出批次	合格率/%	检测结果/(mg/kg)		
					DEHP	DIBP	其它16项
塑料复合包装	食品包装膜、 食品包装袋、 塑料瓶等	26	10	100	1.7	—	—
					3.0	—	—
					2.3	—	—
					1.9	—	—
					2.5	—	—
					5.1	—	—
					—	2.6	—
					4.2	—	—
					2.5	2.2	—
铝塑复合包装	食品包装膜、 食品包装袋等	21	1	100	—	2.9	—
					2.4	—	—
					4.0	—	—
纸塑复合包装	纸杯、方便面纸碗等	35	3	100	3.3	—	—
					6.6	—	—
合计		82	14	100			

注:—表示未检测到。

3 讨论

近年来,塑料被广泛用于食品及其他产品的包装,食品塑料包装已成为包装材料中最为活跃的一个领域,塑料聚合技术的发展将不可避免地对食品或饮料的防护产生重大影响,因此有必要加强食品塑料包装的卫生质量监控。本次调查研究结果显示,选取的塑料包装中18种PAEs含量合格率为99%,主要检出成分为DEHP,少量检出DBP和DIBP。

从不同材质的角度分析,PVC食品包装中检出的PAEs含量要高于复合食品包装和PE、PP等其他材质包装,PVC材质超标3批,其他材质没有超标批次。分析其原因,可能与多数PVC材质产品为达到弹性、韧性的效果而添加塑化剂有关。此次调查结果发现,软质的PVC包装更易检出高含量PAEs,检出的有PVC保鲜膜、PVC胶垫、PVC水龙头分流器等,含有PAEs的产品如遇油脂或在高温条件下,塑化剂易释放,并随食物进入人体对健康带来危害,建议消费者不要购买PVC包装制品存放和包装食品。此外,在此次对PVC保鲜膜制品中PAEs含量的检测中,发现一个高浓度色谱峰与DEHP、BBP色谱峰保留时间相似,后经进一步试验验证该物质是己二酸二(2-乙基己基)酯(DEHA),也是一种有害塑化剂。研究者参考SN/T 1778—2006《PVC食品保鲜膜中DEHA等己二酸酯类增塑剂的测定气相色谱串联质谱法》^[11]方法,测定该物质含量为128 738 mg/kg,含量超过10%,虽然小于GB 9685—2008中规定的最大使用量35%,但由于PVC保鲜膜与油性物质接触后,DEHA极易迁移到食物中去,

其潜在危险性仍不容忽视。据此认为,消费者更应重视PVC食品包装中存在的潜在危害。

此次调查研究结果表明,塑料食品包装中PAEs暴露水平较低,引起食品污染的风险较小,无需恐慌和担心。但从长期发展角度出发,塑料食品包装特别是PVC材质制品中PAEs污染问题的解决还需要食品包装生产企业改善生产工艺,控制PAEs的添加,相关部门应健全法规,加强监管。

参考文献

- [1] 王东辉,李懿睿,田玉平,等.食品包装用塑料中八种邻苯二甲酸酯的检测方法[J].氨基酸和生物资源,2010,34(3):83-86.
- [2] 刘芄岩,李睿,陈晓景,等.塑料包装材料中内分泌干扰物邻苯二甲酸酯类物质的测定[J].河北大学学报:自然科学版,2009,29(3):284-290.
- [3] 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):338-341.
- [4] 李明元,胡银川.食品塑料包装中PAEs迁移危害研究现状[J].食品与生物技术学报,2010,29(1):14-17.
- [5] 边志忠,戴军,陈尚卫,等.固相萃取-高效液相色谱法测定塑料桶装食用油中的酞酸酯类增塑剂[J].食品与发酵工业,2008,34(5):152-155.
- [6] 中国国家标准管理委员会.GB/T 21928—2008食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [7] 欧盟委员会(EU).10/2011关于预期接触食品的塑料材料和制品[Z].2011-1-15.
- [8] 消费品安全委员会(CPSC).CPSIA/HR4040消费品安全改进法案[Z].2008-8-14.
- [9] 日本玩具协会.ST—2002日本玩具安全标准[S].2011-8-11.
- [10] 中华人民共和国卫生部.GB 9685—2008食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].北京:标准出版社,2008:140-144.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 1778—2006PVC食品保鲜膜中DEHA等己二酸酯类增塑剂的测定气相色谱串联质谱法[S].北京:中国标准出版社,2006.