

风险监测

成都市市售一次性塑料餐饮具中16种邻苯二甲酸酯类残留量检测

霍娇,岳茜岚,李哲,张立实,陈锦瑶

(四川大学华西公共卫生学院 四川省食品安全监测与风险评估重点实验室,四川 成都 610041)

摘要:目的 调查成都市市售一次性塑料餐饮具中邻苯二甲酸酯类(phthalic acid esters, PAEs)的残留情况,为评估其使用安全性提供基础数据。方法 对成都市市售一次性塑料餐饮具进行分层抽样,共获得7类60份样品,使用气相色谱-质谱联用法对其中16种PAEs的残留量进行检测。结果 16种PAEs中检出邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯,检出率分别为6.7%(4/60)、10.0%(6/60)、46.7%(28/60)和28.3%(17/60);最高检出量分别为10.3、6.4、7.2和65.6 mg/kg。其余12种PAEs在所有样品中均未检出。结论 本次抽检样品中部分PAEs检出率较高、最高残留量较大,且有不得用于食品接触材料的PAEs检出,故有必要进一步测定其在不同食物模拟液中的特定迁移量,以评估对健康的影响。

关键词:塑料;一次性餐饮具;邻苯二甲酸酯类;气相色谱-质谱联用;食品安全

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2017)04-0484-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2017.04.019

Analysis of 16 phthalates compounds in disposable plastic tableware sold on Chengdu market

HUO Jiao, YUE Qian-lan, LI Zhe, ZHANG Li-shi, CHEN Jin-yao

(Food Safety Monitoring and Risk Assessment Key Laboratory of Sichuan Province, West China School of Public Health, Sichuan University, Sichuan Chengdu 610041, China)

Abstract: Objective The aim of this study was to determine the content of phthalate in disposable plastic tableware sold on Chengdu market, and to provide primary data for safety evaluation. **Methods** Sample selection was based on stratified sampling. Sixteen phthalate compounds were investigated in 60 disposable plastic tableware, divided into seven groups. The analysis was performed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Results** In this survey, diethyl phthalate, diisobutyl phthalate, dibutyl phthalate and diethylhexyl phthalate were detected, while the other 12 phthalate compound were not. The positive rates of the four detected phthalate were 6.7% (4/60), 10.0% (6/60), 46.7% (28/60) and 28.3% (17/60) respectively, and the highest concentrations were 10.3, 6.4, 7.2 and 65.6 mg/kg, respectively. **Conclusion** The observed level of detection rates and maximum concentrations were relatively high in this survey. In addition, some subgroups of PAEs that were not allowed to use in food contact materials were detected. Therefore, the migration in different food simulants would be analyzed in the next step for further health outcome assessment.

Key words: Plastic; disposable tableware; phthalic acid esters; gas chromatography mass spectrometry; food safety

一次性餐饮具是指预期用餐或类似用途的器具,包括一次性使用的餐盒、盘、碟、刀、叉、勺、筷子、碗、杯、罐、壶、吸管等^[1]。在我国,一次性塑料餐饮具的消费市场很大。截至2010年2月,全国获得各类一次性塑料餐饮具生产许可证的企业共1 000余家,一次性餐饮具年产能达500余亿件^[2]。塑料食品接触材料中游离单体、低聚物、添加剂、加

工助剂等低分子化合物的迁移与溶出是其主要的食品安全隐患。

邻苯二甲酸酯类(phthalic acid esters, PAEs)是邻苯二甲酸酯化形成的一系列酯类化合物,主要作为增塑剂用于塑料材料生产,是我国增塑剂产品中用量最大的一类。PAEs已被确认为环境内分泌干扰物,具有不同程度的生殖发育毒性^[3]。2014年12月12日,欧洲化学品管理局在其“高度关注物质”列表下新增“同等关注物质”项,邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(diethylhexyl phthalate, DEHP)因其内分泌干扰作用列入该项^[4]。部分PAEs还具有潜在的遗传毒性和致癌性,2011年6月国际癌症研究中心(IARC)将DEHP列入2B类,即人类可能致癌

收稿日期:2017-04-16

基金项目:成都市食品安全风险研究项目(2015-cds-002)

作者简介:霍娇 女 博士生 研究方向为食品安全与风险评估

E-mail:lamarhj@126.com

通信作者:陈锦瑶 女 讲师 研究方向为食品安全与风险评估

E-mail:umbrellay@163.com

物^[5]。鉴于 PAEs 的潜在危害,许多国家针对食品接触材料中的 PAEs 制定了残留量/特定迁移量限量标准,我国 GB 9685—2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》^[6]也对此做出了详细规定。新版 GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》^[7]已于 2017 年 4 月 17 日替代 GB 9685—2008 正式施行。然而,近年来屡有报道^[8-10]表明我国某些食品接触材料中 PAEs 残留量/特定迁移量检出超出国家标准,即可能存在违法添加的情况。为保障一次性塑料餐饮具的使用安全性,本课题组使用气相色谱-质谱联用(GC-MS)法检测了成都市市售一次性塑料餐饮具中 16 种 PAEs 的残留量,以期 PAEs 污染情况的阐明和全面评估一次性塑料餐饮具的安全使用提供依据。

1 材料与方 法

1.1 材 料

1.1.1 样品采集

根据 GB 18006.1—2009《塑料一次性餐饮具通用技术要求》^[1],按用途将一次性塑料餐饮具分盒、袋、杯、勺/刀/叉、手套、吸管和膜,共 7 类进行分类采样。样品采集时间为 2014 年 12 月—2016 年 1 月,采集自成都市内 2 个批发市场和 1 个超市。采样主要基于以下原则:①选择一次性塑料餐饮具出货量较大的批发市场和超市;②根据 7 种一次性塑料餐饮具销量情况进行分层抽样;③抽样时尽量选择不同厂家产品。综合考虑估算的样本量和经费等情况,一共采集了 60 份一次性塑料餐饮具样品,详见表 1。

表 1 样品采集情况

Table 1 Overview of the selected samples

样品种类	材料	样品份数
盒	PP、PS、GPPS、PE 覆膜纸、未标注	12
袋	PE、HDPE、PE 覆膜纸	17
杯	PP、PS、GPPS、PE 覆膜纸、未标注	9
勺/刀/叉	GPPS、PS、未标注	10
手套	HDPE、PE	3
吸管	PP、未标注	4
膜	PE、未标注	5
合计	—	60

注:PP:聚丙烯;PS:聚苯乙烯;GPPS:通用级聚苯乙烯;PE:聚乙烯;HDPE:高密度聚乙烯;—为该项不进行合计

1.1.2 主要仪器与试剂

7890A/5975 气相色谱-质谱仪(美国 Agilent)、分析天平、离心机。16 种邻苯二甲酸酯混合标准液(M-PPP6J1,美国 ChemService,单物质纯度 > 95%);丙酮、正己烷均为色谱纯。

1.2 方 法

1.2.1 样品处理

样品粉碎至单个颗粒 ≤ 0.02 g,混合均匀后准确称取 0.2 g。加入 20 ml 正己烷超声提取 30 min,使用滤纸过滤后重复提取 3 次,每次 10 ml。将提取液混合后定容至 50.0 ml,适当稀释后进行分析。

1.2.2 检测方法

依照 GB/T 21928—2008《食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定》^[11],利用 GC-MS 法对采集样品中 16 种 PAEs 进行检测,分别为:邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、DEHP、邻苯二甲酸二苯酯(DPHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)。为保证检测结果的准确性,正式检测前依据人用药物注册委员会(ICH)指南 Q2(R1)^[12]进行了方法验证试验。测定加标回收率和标准偏差时,添加高、中、低三个浓度的混合标准溶液分别为 0.1、0.3 和 1.0 mg/L,每个浓度制备 3 个平行样。

1.2.3 仪器条件

色谱:HP-5MS 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m);氦气(纯度 $\geq 99.999\%$),流速 1.0 ml/min;进样口温度 250 $^{\circ}$ C;升温程序为初始色谱柱温度为 60 $^{\circ}$ C,持续 1 min,以 20 $^{\circ}$ C/min 升温至 220 $^{\circ}$ C,持续 1 min,再以 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 280 $^{\circ}$ C,持续 4 min;进样方式为不分流进样;进样量 1 μ l。

质谱:色谱与质谱接口温度 280 $^{\circ}$ C,电子轰击源(EI),电离能量 70 eV,溶剂延迟 5 min,选择离子扫描(SIM)模式检测。

2 结 果

2.1 方法验证结果

方法验证试验检测结果见表 2。测定精密度时,16 种 PAEs 的相对标准偏差(RSD)为 0.82% ~ 13.44%,方法重复性较好。16 种 PAEs 的平均回收率在 82.94% ~ 122.23% 之间,表明检测方法具有较好准确度。线性拟合结果显示决定系数 R^2 均 ≥ 0.99 ,说明检测结果对实际残留水平具有良好预测性。16 种 AEs 的检测限为 0.04 ~ 0.20 mg/kg,定量限为 0.12 ~ 0.68 mg/kg。

表2 方法验证结果

Table 2 Overview of the method performance characteristics

PAEs	RSD/%	回收率/%	回归方程	决定系数 R^2	线性范围/(mg/L)	检测限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
DMP	1.96	88.53	$y = 115.6x - 1568.1$	0.9997	0.1~1	0.05	0.16
DEP	7.23	88.31	$y = 116.2x - 226.3$	0.9994	0.1~1	0.09	0.29
DIBP	6.17	104.19	$y = 170.9x - 2294.5$	0.9980	0.1~1	0.10	0.35
DBP	5.79	112.95	$y = 182.3x - 937.4$	0.9977	0.05~1	0.10	0.33
DMEP	3.02	115.02	$y = 43.1x - 1488.6$	0.9949	0.1~1	0.07	0.23
BMPP	2.01	83.27	$y = 108.1x - 1885.4$	0.9991	0.1~1	0.04	0.17
DEEP	4.33	122.23	$y = 26.5x - 1208.6$	0.9927	0.1~1	0.06	0.20
DPP	4.11	82.94	$y = 222.6x - 5108.1$	0.9989	0.1~1	0.04	0.12
DHXP	2.97	92.13	$y = 196.8x - 7533.4$	0.9934	0.1~1	0.16	0.53
BBP	8.74	113.24	$y = 95.8x - 109.7$	0.9937	0.1~1	0.12	0.39
DBEP	12.41	97.19	$y = 56.6x - 548.9$	0.9960	0.1~1	0.18	0.59
DCHP	13.44	110.10	$y = 9.14x - 215.5$	0.9925	0.1~1	0.20	0.68
DEHP	3.04	91.31	$y = 14.3x - 782.7$	0.9938	0.1~1	0.11	0.36
DPHP	7.87	117.25	$y = 203.3x - 3341.9$	0.9965	0.1~1	0.15	0.50
DNOP	0.82	96.65	$y = 269.6x - 435.0$	0.9974	0.1~1	0.08	0.25
DNP	2.58	103.58	$y = 275.4x - 472.6$	0.9995	0.1~1	0.08	0.28

注:准确度(RSD)、精密性(回收率)为高、中、低三个验证浓度的均值

P2.2 样品检测结果

各类一次性塑料餐饮具的检出情况见表3、4。16种PAEs中,仅检出DEP、DIBP、DBP和DEHP4种,其余12种在所有样品中均未检出。所有7类样品中均有PAEs检出,其中盒类、袋类一次性塑料餐饮具检出率最高,分别为50.0%(6/12)和88.2%(15/17)。DEHP和DBP是检出最多的两类PAEs,DBP除杯类样品外在其余6类样品中均有检出,DEHP在7类样品中均有检出。DEP、DIBP、DBP和DEHP的检出率分别为6.7%、10.0%、46.7%和28.3%;检出范围分别为未检出(ND)~10.3、ND~6.4、ND~7.2、ND~65.6 mg/kg。

表3 检出PAEs的样品数

Table 3 Number of positive samples for PAEs

样品种类	样品份数	DEP (%)	DIBP (%)	DBP (%)	DEHP (%)
盒	12	0(0.0)	2(3.3)	6(10.0)	1(1.7)
袋	17	4(6.7)	4(6.7)	15(25.0)	11(18.3)
杯	9	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)	1(1.7)
勺/刀/叉	10	0(0.0)	0(0.0)	1(1.7)	1(1.7)
手套	3	0(0.0)	0(0.0)	2(3.3)	1(1.7)
吸管	4	0(0.0)	0(0.0)	1(1.7)	1(1.7)
膜	5	0(0.0)	0(0.0)	3(5.0)	1(1.7)
合计	60	4(6.7)	6(10.0)	28(46.7)	17(28.3)

注:括号中数值是与总样品数的比值

表4 样品中PAEs检出值

Table 4 PAEs concentrations determined in every group

样品种类	样品份数	DEP/(mg/kg)	DIBP/(mg/kg)	DBP/(mg/kg)	DEHP/(mg/kg)
盒	12	ND	ND~2.3(ND)	ND~3.5(0.3)	65.6
袋	17	ND~10.3(ND)	ND~6.4(ND)	ND~7.2(1.8)	ND~34.3(6.0)
杯	9	ND	ND	ND	2.1
勺/刀/叉	10	ND	ND	0.5	1.7
手套	3	ND	ND	ND~0.8(0.6)	1.9
吸管	4	ND	ND	0.8	3.2
膜	5	ND	ND	ND~1.0(2.9)	2.2

注:ND表示未检出;单独列出值为仅有1个样品检出;括号中数值为中位数

3 讨论

我国的GB 9685—2008^[6]列出了可添加于食品接触材料的7种PAEs单质,详细规定了其使用范围、使用量、特定迁移限量或最大残留量。新版GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》^[7]不再允许添加DMP、DIBP、DIOP,可添加的4种塑化剂[邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二异壬

酯和邻苯二甲酸二丁酯]仅可用于聚氯乙烯(PVC)材料,且允许用量、限值均有一定调整。由于试验设计和抽样时GB 9685—2016尚未正式实施,本次检测结果主要依据GB 9685—2008进行评价。

GB 9685—2008中规定DEP不能用于食品接触材料,但本次检测结果显示DEP在袋类样品中的检出率达23.5%(4/17)。DIBP仅可用于PVC材料,但本次检测中DIBP在盒类和袋类样品中均有检出,检出率分别为16.7%(2/12)和23.5%(4/17),

检出样品的材料包括 PP、PE、HDPE 和 PE 覆膜纸。在本次检测中, DBP 和 DEHP 是检出最多的两类 PAEs, 检出率分别为 46.7% 和 28.3%, 最高残留量达到了 7.2 和 65.6 mg/kg。但由于 GB 9685—2008 中仅规定了 DBP 和 DEHP 的特定迁移限量而非最高残留量, 故其具体使用时的安全性需进行特定条件下的迁移试验才可确定。由于 PAEs 在环境中广泛存在, 故检出原因可能是由生产、运输、贮存过程中受到污染所致, 也可能是由于塑料原材料生产时非法添加或过量添加所致。此外, 本次抽样调查显示有一定比例样品未标注材质 (31.7%, 19/60), 且所有样品均未标注使用范围。GB 9685—2008 规定, 所有添加 PAEs 的食品接触材料仅能用于接触非脂肪类食物, 而一次性塑料餐饮具在实际应用中也常用于盛装油脂类食物, 其使用安全性值得进一步研究。

我国关于食品接触材料中 PAEs 的残留量报道较少, 但这些研究的结果可在一定程度上反映我国塑化剂添加存在的问题。在报道较充分的两项研究中, 陈明等^[8]采用分层抽样的方法, 对江苏、安徽、浙江、陕西 4 个地区抽取的塑料食品包装材料样品的检测结果表明, PVC 材料中检出 DEHP 和 DBP, 残留量分别为 ND~21 455 和 ND~86 mg/kg; 复合材料中检出 DEHP 和 DIBP, 残留量分别为 ND~6.6 和 ND~2.9 mg/kg。张磊等^[9]检测了广州市市售 27 份食品塑料包装材料中 8 种 PAEs 的残留情况, 发现所有抽检样品中均含有 DBP, 44% 的样品中含有 DEHP, 其中 1 份样品还含有 BBP, 其他 PAEs 未被检出; DBP 和 DEHP 残留量范围分别为 22.89~267.6 和 ND~899.8 mg/kg。结合本次研究可以看出, 我国 PAEs 类塑化剂使用种类多为 DEHP 和 DBP, 还有部分报道检出 BBP、DIBP 等, 且检出的 PAEs 最大残留量均较高。

目前关于我国市售塑料材质食品接触材料中 PAEs 检测的报告还较少, 且部分研究中存在抽样方法欠科学、样品代表性欠佳、检测方法未经验证等局限性。本研究制定了具体抽检策略和质量控制策略, 并在检测前对方法进行了验证, 检测结果可在一定程度上反映成都市市售一次性塑料餐饮具中 PAEs 的残留情况。据本次研究结果可知, 成都市市售一次性塑料餐饮具可能存在违法添加和

过量添加塑化剂等问题。但由于本次研究检测的是一次性塑料餐饮具中的残留量, 而非特定迁移限量, 无法具体评价在不同食物接触条件下对健康的影响, 故本课题组拟进一步进行迁移试验研究, 以全面评估其使用安全性。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 塑料一次性餐饮具通用技术要求: GB 18006.1—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [2] 赵威. 我国一次性餐饮具市场现状及建议[J]. 中国包装, 2011, 31(10): 59-61.
- [3] National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme (NICNAS). Phthalates-final hazard assessment and compendium [R/OL]. Australian: Department of Health and Ageing, 2016 [2017-02-23]. <https://www.nicnas.gov.au/chemical-information/other-assessments/reports/phthalates-hazard-assessments>.
- [4] European Commission. Commission Regulation (EU) No 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S/OL]. Luxembourg: Official Journal of the European Union, 2011 [2017-02-23]. https://webgate.ec.europa.eu/foods_system.
- [5] FDA. Federal Regulation Title 21 Food and Drugs-Chapter I food and drug administration, department of health and human services[S/OL]. America: U. S. Government publishing office, 2016[2017-02-23]. <http://www.ecfr.gov>.
- [6] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准: GB 9685—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [7] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准: GB 9685—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [8] 陈明, 商贵芹, 王红松. 塑料食品包装中邻苯二甲酸酯类塑化剂含量调查[J]. 中国食品卫生杂志, 2013, 25(4): 355-358.
- [9] 张磊, 吴青, 梁健华, 等. 高效液相色谱法同时测定食品塑料包装材料中 8 种邻苯二甲酸酯的含量[J]. 食品科学, 2012, 33(20): 184-188.
- [10] 刘洋, 马保华, 王兆梅, 等. 食品塑料包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂的调查分析[J]. 现代食品科技, 2013, 29(1): 181-185.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定 GB/T 21928—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [12] ICH. Q2 (R1) Validation of analytical procedures: text and methodology [S/OL]. Switzerland: ICH Steering Committee, 2005[2017-02-23]. <http://www.ich.org/products/guidelines>.