

文章编号: 1006-4710(2011)01-0083-05

食品级塑料内垫材料中增塑剂 DEHP 向食品模拟物的迁移特性研究

谢利¹, 李霞¹, 张国柱², 王仕宝³, 于江¹, 任鹏刚¹

(1. 西安理工大学 印刷包装工程学院, 陕西 西安 710048;

2. 汉中市药品检验所, 陕西 汉中 723000; 3. 汉中职业技术学院, 陕西 汉中 723000)

摘要: 对食品级塑料内垫材料中增塑剂邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)在四种不同食品模拟物中, 随温度、时间变化的迁移特性进行了研究。选用蒸馏水、20%乙醇、4%乙酸、异辛烷为四种食品模拟物, 采用 GC-FID 方法对食品级塑料内垫材料在不同的浸泡液、不同温度和时间下进行了迁移实验。研究表明: DEHP 的迁移率随浸泡温度的升高、浸泡时间的延长而增大; DEHP 在模拟物中的迁移率范围分别为: 0.19% ~ 0.68% (蒸馏水)、0.36% ~ 1.37% (20%乙醇)、12.5% ~ 22.0% (异辛烷)。DEHP 迁移率从大到小的顺序为: 异辛烷、20%乙醇、蒸馏水、4%乙酸。在异辛烷中 DEHP 的迁移量较大, 迁移率最高值为 22.0%; 4%乙酸对 DEHP 的溶出作用最小, 72 个样品中, 仅有 6 个样品检出 DEHP, 检出率为 8.3%。

关键词: 食品级塑料内垫; DEHP; 迁移; 食品模拟物

中图分类号: O657.7, TS206.4 **文献标志码:** A

Research on Plasticizer DEHP Migration from Food-Grade Plastic Inner Materials into Food Simulants

XIE Li¹, LI Xia¹, ZHANG Guozhu², WANG Shibao³, YU Jiang¹, REN Penggang¹

(1. Faculty of Printing and Packaging Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

2. Hanzhong Institute for Drug Control, Hanzhong 723000, China;

3. Hanzhong Vocational and Technical College, Hanzhong 723000, China)

Abstract: Migration of Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) from food-grade plastic inner materials into four kinds of food simulant is studied with the changes in different temperature and times. By using distilled water, 20% ethanol, 4% acetic acid and isooctane as four kinds of food simulant, GC-FID method is used to test the migration rate of plasticizers DEHP in food-grade plastic materials within the pad soaked in different solvents, at different temperatures and different time. The results show that migration rate of DEHP increases with temperature rising and time prolonging; DEHP migration rate can range from 0.19% to 0.68% in distilled water, from 0.36% to 1.37% in 20% ethanol, from 12.5% to 22.0% in isooctane respectively. Migration rate of DEHP in food simulants are arranged in the following order: isooctane, 20% ethanol, distilled water, 4% acetic acid. Amount of DEHP migration in isooctane is large, and the maximum of migration rate is 22.0%; 4% acetic acid has had the least dissolution in DEHP, among 72 samples, only six samples are detected containing DEHP, the detection rate is 8.3%.

Key words: food-grade plastic inner; di-2-ethylhexyl phthalate; migration; food simulant

食品包装的瓶盖内垫具有密封作用, 其基材多采用 PE、PVC 等, 在加工过程中通常要加入一定量

的增塑剂以改善材料的低温性能, 提高其柔软度^[1]。国内超过 60% 的 PVC 瓶盖内垫含有邻苯二

收稿日期: 2010-08-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51073128)。

作者简介: 谢利(1968-), 女, 天津人, 硕士, 研究方向为包装结构及 CAD/CAM。E-mail: xnxieli@126.com。

甲酸酯(PAEs)类增塑剂,PAEs在瓶盖垫圈中的用量为40%~60%,玻璃罐瓶盖垫圈中的增塑剂大部分是邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)^[2],其化学结构式见图1。

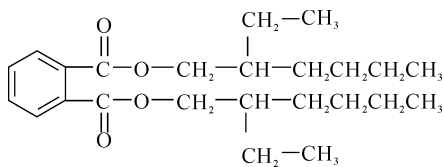


图1 DEHP化学结构式

Fig. 1 The formula of DEHP

DEHP($C_{24}H_{38}O_4$)常温下为澄清的液态油性化合物,相对分子量为390.56,熔点 $55^{\circ}C$,沸点在大气压为760 mmHg时为 $387^{\circ}C$,在5 mmHg时为 $230^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ 时的蒸汽压为12 mmHg,密度为 0.986 g/cm^3 ,难溶于水,易溶于有机溶剂。DEHP与内装食品直接接触时能够迁移到食品中,造成食品的污染。美国国家毒理规划署(NTP)的实验报道了大鼠和小鼠能通过食物长期吸收DEHP而引起肝癌,同时DEHP的代谢单体MEHP也可引起睾丸间质细胞肿瘤^[3];侯中林、王蕊、张蕴晖、王明燕、高丽芳、王黎明、李学彬等^[4-14]通过对大鼠、小鼠、金鲫鱼等进行的实验表明:DEHP对实验动物能够产生有毒作用,而且还具有致癌性。

2007年3月30日欧盟颁布了指令2007/19/EC,明确指出瓶盖垫圈中增塑剂DEHP的使用限制,在塑料材料/商品里最大允许值为0.1%(质量百分比),特定迁移量不超过1.5 mg/kg。美国规定DEHP只限于在高水含量的食品包装使用,肉类包装必须使用其他无毒增塑剂产品来替代。德国所有与人体卫生、食品相关塑料制品尤其是婴幼儿用品中禁止使用DEHP作为增塑剂。日本食品卫生法施行规则25条第一款规定,DBP、BBP、DEHP等9种邻苯二甲酸酯不能用于瓶盖密封垫。我国在GB 9685-2008《食品容器、包装材料用加工助剂使用卫生标准》中,对瓶盖垫圈中DEHP的要求为:仅能用于接触非脂肪性食品的容器,最大使用量为40%,特定迁移量不能超过1.5 mg/kg^[15]。

国内外对塑料中PAEs增塑剂对食品的影响做了一定研究,Badeka^[16-17]研究了塑料膜包裹时,微波加热条件下增塑剂DEHA、ATBC在肉、橄榄油、水中的含量变化;Goulas^[18]研究了食品级PVC膜中增塑剂DEHP向乳酪中的迁移;张双灵^[19-20]采用乙醚溶剂对塑料食品包装袋进行超声索氏后测定了PVC膜包裹猪肉时,不同温度下材料中的增塑剂DEHP对猪肉

的渗透情况。这些研究主要集中于油性食品模拟液、食品包装材料中有毒单体及增塑剂的测定方面,对DEHP在食品模拟物中的迁移特性研究较少。本文采用GC-FID方法,用蒸馏水、4%乙酸溶液、20%乙醇溶液、异辛烷分别模拟包装内四种不同性质的食品:水性食品、酸性食品、酒性食品和油性食品,对包装内垫中的DEHP在不同温度、不同时间进行迁移实验,从而得到DEHP在不同条件下的迁移规律,为食品包装的安全设计与生产提供理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与样品

1) 仪器。GC-2010型气相色谱仪(日本岛津,FID检测器);电热恒温水浴锅8002型(龙口市先科仪器有限公司);LG10-2.4A离心机(北京医用离心机厂);BT25S电子分析天平(北京赛多利斯仪器公司);微量进样器($5\mu\text{L}$,上海飞鸽);Human纯水仪(北京谱析通用仪器有限责任公司)。

2) 试剂。邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)(上海凌峰化学试剂有限公司,分析纯);4%乙酸溶液、20%乙醇溶液、异辛烷、甲醇、甲苯(西安化学试剂厂,分析纯);蒸馏水(自制); N_2 、 H_2 (西安梅塞尔高纯气体)。

3) 样品。某品牌玻璃罐头瓶盖内垫(PVC材料,已测出其中DEHP含量为35.5%)。

1.2 实验条件

1) 气相色谱测定条件。色谱柱:Rtx[®]-50(熔融石英, $30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 25\text{ }\mu\text{m}$);升温程序: $250^{\circ}C$,保持1 min,以 $10^{\circ}C/\text{min}$ 升温至 $290^{\circ}C$,保持12 min;载气 N_2 流速: $2\text{ mL}/\text{min}$ 。

2) FID检测器条件。温度为 $300^{\circ}C$,气化温度为 $320^{\circ}C$ 。 H_2 流速为 $47\text{ mL}/\text{min}$,空气流速为 $400\text{ mL}/\text{min}$ 。

分流进样,分流比:30:1,进样量: $3\text{ }\mu\text{L}$ 。

1.3 标准曲线的制作

精密量取DEHP 2.03 mL于50 mL容量瓶中,用甲醇定容。配成DEHP含量为 $40\text{ 000 }\mu\text{g}/\text{mL}$ 的DEHP使用液。分别吸取0、0.1、0.2、0.5、1.0 mL DEHP使用液于1~5号试管中,用甲醇定容至5 mL。配成浓度分别为0、800、1 600、4 000、8 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准系列溶液,进样 $3\text{ }\mu\text{L}$ 用气相色谱仪测定。以色谱图(图2)中的保留时间定性,峰面积定量,制作DEHP峰面积-浓度标准曲线: $y = 26.45x - 64.22$,其相关系数为0.999 8,线性范围为0~50 mg/L。

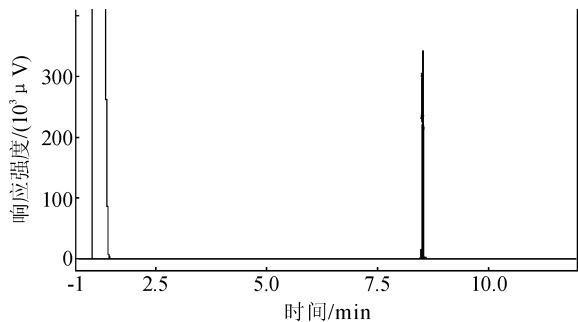


图2 DEHP 标准液气相色谱图

Fig. 2 Gas chromatogram of DEHP standard solution

1.4 样品的制备

称取样品(5 ± 0.2) g 放于 100 mL 容量瓶中, 分别加入蒸馏水、20% 乙醇溶液、4% 乙酸溶液、异辛烷 50 mL, 放置于 20℃、30℃、40℃、60℃ 恒温箱中浸泡, 放置一定时间(分别为 2 d、4 d、6 d)后取出, 用蒸馏水定容至 100 mL。从中取出 10 mL, 用甲苯为萃取溶剂进行萃取: 加入萃取溶剂 2 mL, 振荡提取 5 min, 3 000 r/min, 离心 5 min 取下层清液。重复上述步骤两次, 合并三次离心溶液。萃取液于水浴上蒸干后, 用甲醇定容至 1 mL, 进样 3 μL, 用气相色谱仪测定。

1.5 DEHP 的迁移率计算

由标准曲线查出样品中 DEHP 的含量, 代入下面的公式计算 DEHP 的迁移率:

$$Z = \frac{C \times 1 \times 10 \times 0.001 \times 0.001}{W} \times 100\%$$

式中, Z 为样品中 DEHP 的迁移率(%), C 为由标准曲线公式计算出的样品中 DEHP 的含量(μg/mL), W 为样品的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 DEHP 在蒸馏水中的迁移特性

由图 3 可以看出, 在不同温度下, 随着浸泡时间的延长, 迁移率有所增加; 在同样的浸泡时间下, 升高浸泡温度, DEHP 的迁移率增大; DEHP 在蒸馏水中迁移率范围为 0.19% ~ 0.68%。

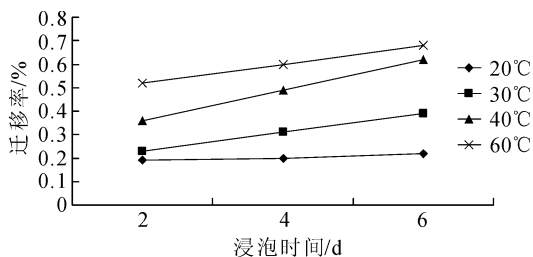


图3 蒸馏水中 DEHP 的迁移率

Fig. 3 Migration rate of DEHP in distilled water

由于增塑剂与塑料分子的相溶性较好, 两者之

间没有严密的化学结合键, 增塑剂仅仅是与塑料颗粒共溶在一起, 彼此之间没有共价键连接, 而是由氢键或范德华力连结, 高温、长时间浸泡消弱了两者之间的连接力, 导致 DEHP 的迁移变得比较容易。

2.2 DEHP 在 20% 乙醇中的迁移特性

图 4 为不同浸泡温度下分别放置 2 d、4 d、6 d 后 DEHP 在 20% 乙醇中的迁移情况。随着浸泡时间的延长, 迁移率逐渐增大; 同时随着浸泡温度的升高, DEHP 的迁移率明显增大; 迁移率范围为 0.36% ~ 1.37%。这可能是由于长时间浸泡消弱了增塑剂与塑料分子之间的连接力, 温度的升高使得 20% 乙醇中含水量减少导致乙醇浓度升高, 减弱了增塑剂与塑料分子的连接, 因此迁移率增大。

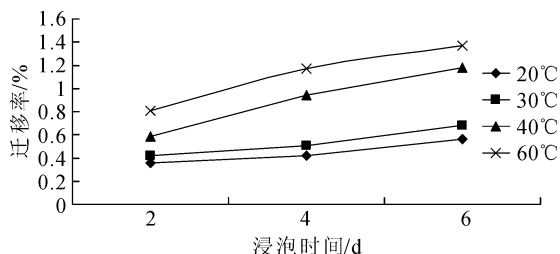


图4 20% 乙醇中 DEHP 的迁移率

Fig. 4 Migration rate of DEHP in 20% ethanol

2.3 DEHP 在 4% 乙酸中的迁移特性

表 1 为在不同浸泡温度下分别放置 2 d、4 d、6 d 后 DEHP 在 4% 乙酸中的迁移情况。4% 乙酸中 DEHP 的迁移率较低, 72 个样品中, 仅 60℃ 浸泡 2 d 的 6 个样品中检出 DEHP, 检出率仅为 8.3%, 表明酸性溶液对 DEHP 的溶解与吸附能力较低。这可能是由于 DEHP 与塑料分子之间的作用力要大于乙酸分子的张力, 导致 DEHP 在乙酸中不易溶出。较高温度下延长浸泡时间, 导致 DEHP 不稳定因素的增加, 因此在 60℃ 浸泡 4 d、6 d 的样品中没有检出 DEHP。

表 1 DEHP 在 4% 乙酸中的迁移率

Tab. 1 Migration rate of DEHP in 4% acetic acid

浸泡温度/℃	浸泡时间/d		
	2	4	6
20	-	-	-
30	-	-	-
40	-	-	-
60	0.14%	-	-

- : 未检出。本方法的检出限为 $8.79 \times 10^{-4} \mu\text{g/mL}$ 。

2.4 DEHP 在异辛烷中的迁移特性

图 5 为不同浸泡温度下分别放置 2 d、4 d、6 d 后 DEHP 在异辛烷中的迁移情况。随着浸泡时间的

延长,迁移率逐渐增大;在相同的浸泡时间内,随着浸泡温度的升高,DEHP的迁移率逐渐增大;DEHP在异辛烷中的迁移率范围为12.5%~22.0%。

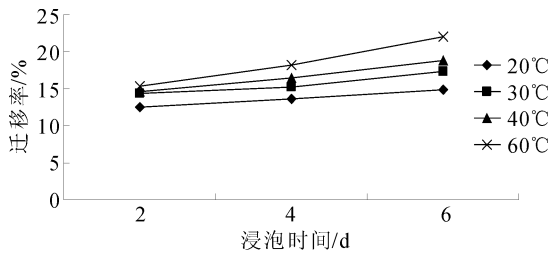


图5 异辛烷中DEHP的迁移率

Fig.5 Migration rate of DEHP in isooctane

由于异辛烷是非极性化合物,DEHP属于弱极性化合物,根据极性相似相溶原理,其易溶于异辛烷等极性相近的溶剂中,因此DEHP在异辛烷中的

迁移率较大。

2.5 食品模拟物对DEHP迁移率的影响

不同食品模拟物对样品中DEHP迁移率的影响见图6。在不同温度下,随着浸泡时间的增加,DEHP迁移率总体呈现上升趋势;DEHP在异辛烷中迁移率最高,在蒸馏水、20%乙醇中迁移率较为接近。总体而言,DEHP迁移率从大到小的介质顺序为:异辛烷、20%乙醇、蒸馏水。DEHP是非亲水性的,水溶性低,水解慢,所以DEHP在水溶液中的迁移率较低;乙醇会引起塑料内部结构的破坏,导致增塑剂的迁移阻力变小,在乙醇中迁移较蒸馏水中容易些,而20%乙醇溶液含水量较高,因此DEHP在20%乙醇中的迁移率并不高;异辛烷由于其具有弱极性,与油性DEHP极性极为类似,这可能是导致异辛烷中DEHP迁移率相对最高的原因。

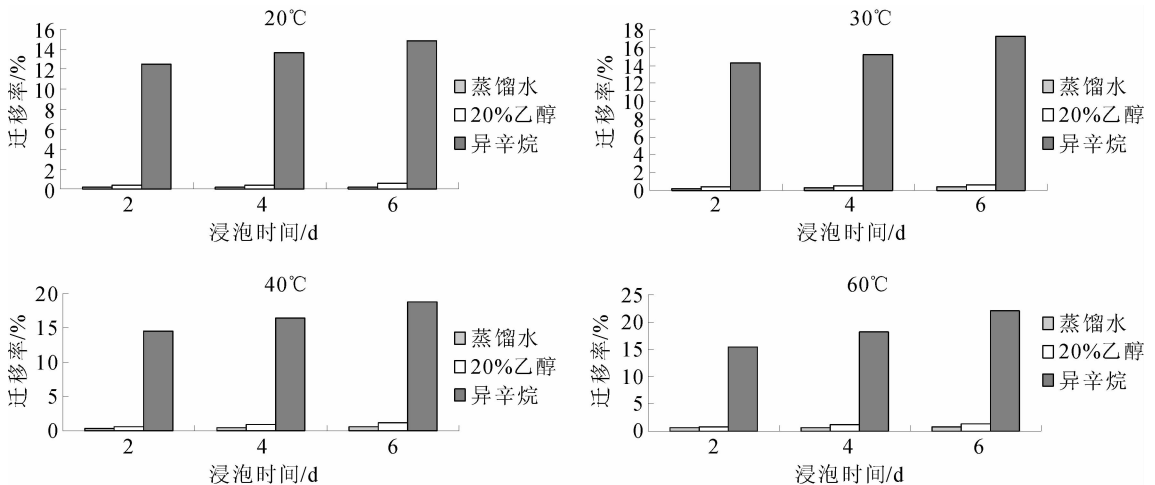


图6 三种溶剂中DEHP的迁移率对比

Fig.6 Contrast of migration rate of DEHP in the three kinds of solvent

在40°C浸泡条件下,DEHP在三种溶液中的迁移率较20°C、30°C浸泡时有所增加;随着浸泡时间的延长,DEHP在异辛烷溶液与其他两种溶液中的迁移率的差别进一步加大。产生这种现象的原因可能是异辛烷较长时间浸泡造成了塑料内部结构的破坏,减弱了增塑剂DEHP与塑料分子之间的连接,迁移阻力变小,迁移变得更加容易。

在60°C浸泡条件下,DEHP在三种溶剂中的迁移率继续上升,说明高温下DEHP与塑料分子之间的结合力减弱,使得迁移变得更为容易;同时,20%乙醇溶液与蒸馏水中DEHP迁移率的差异加大,这可能是由于长时间的高温浸泡使得20%乙醇中含水量减少导致乙醇浓度升高,造成了塑料内部结构的破坏,减弱了增塑剂DEHP与塑料分子之间的连接,因此迁移变得比较容易。

3 结论

1) DEHP在四种食品模拟物中的迁移情况各不相同,其迁移率随浸泡温度的升高、浸泡时间的延长而增大。DEHP在模拟物中的迁移率范围分别为:0.19%~0.68% (蒸馏水)、0.36%~1.37% (20%乙醇)、12.5%~22.0% (异辛烷)。

2) 上述四种模拟物中,DEHP迁移率从大到小的顺序为:异辛烷、20%乙醇、蒸馏水、4%乙酸。异辛烷中DEHP的迁移率最大,最高值为22.0%;4%乙酸对DEHP的溶出作用相对最小,72个样品中,仅有6个样品检出DEHP,检出率为8.3%。

研究表明,食品包装中塑料内垫对内装物有一定的影响,包装油性食品时安全性较低,包装酒精度较低及中性食品时安全隐患较小,而包装酸

性食品时安全性较高。加热包装容器和延长保存时间会增加内垫中 DEHP 的迁移量,从而对内装食品造成更大的污染。

参考文献:

- [1] 廖玉文,曹国荣,许文才,等. 瓶盖垫圈中增塑剂的食品安全问题[J]. 包装工程,2008,29(10):228-231.
Liao Yuwen, Cao Guorong, Xu Wencai, et al. Discussion on the food safety issue of the plasticizer in lid gasket[J]. Packaging Engineering, 2008,29(10):228-231.
- [2] 柴丽月,辛志宏,蔡晶,等. 食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的测定[J]. 食品科学,2008,29(7):362-365.
Chai Liyue, Xin Zhihong, Cai Jing, et al. Determination of phthalate plasticizers in foods[J]. Food Science, 2008,29(7):362-365.
- [3] Dees J H, Gazouli M, Papadopoulos V. Effect of monoethylhexyl phtha-late on MA-10 Leydig tumor cells[J]. Reprod Toxicol,2001,15(2):171-187.
- [4] 侯中林,王红,范凌松,等. 邻苯二甲酸二-2-乙基己酯对雄性大鼠的生殖毒性[J]. 卫生毒理学杂志,1999,13(2):102-105.
Hou Zhonglin, Wang Hong, Fan Lingsong, et al. The effects of male-reproductive toxicity in rats exposed to di-2-ethyl hexyl phthalate[J]. Journal of Health Toxicology, 1999,13(2):102-105.
- [5] 王蕊,李厚勇,郭启明,等. 邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯对大鼠血中抗氧化酶的影响[J]. 职业与健康,2001,17(6):40-41.
Wang Rui, Li Houyong, Guo Qiming, et al. Effect of DEHP on antioxidant enzyme in blood of rats[J]. Occupation and Health, 2001,17(6):40-41.
- [6] 王蕊,王明燕,李厚勇,等. DEHP 致大鼠肝组织细胞凋亡的实验研究[J]. 职业与健康,2001,17(9):9-10.
Wang Rui, Wang Mingyan, Li Houyong, et al. Study on hepatic histiocyte necrosis of rats exposed to DEHP[J]. Occupation and Health, 2001,17(9):9-10.
- [7] 王蕊,李厚勇,郭启明,等. DEHP 对大鼠脂质过氧化反应的影响[J]. 中国公共卫生,2001,17(11):1011-1012.
Wang Rui, Li Houyong, Guo Qiming, et al. Effect of DEHP on lipid peroxidation in rats[J]. China Public Health, 2001,17(11):1011-1012.
- [8] 张蕴晖. 邻苯二甲酸二乙基己酯对环境和生物体的危害[J]. 国外医学卫生学分册,2002,29(2):73-77.
Zhang Yunhui. Effect of DEHP on environment and organism[J]. Foreign Medical Sciences (Section Hygiene), 2002,29(2):73-77.
- [9] 王蕊,李厚勇,王子兰,等. 邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯致畸致突变实验研究[J]. 癌变·畸变·突变,2002,14(2):120-121.
Wang Rui, Li Houyong, Wang Zilan, et al. Study on experiment of DEHP lead to teratogenesis and mutagenesis[J]. Carcinogenesis, Teratogenesis and Mutagenesis, 2002,14(2):120-121.
- [10] 王明燕. 邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯的致突变实验[J]. 职业与健康,2002,18(11):35-36.
Wang Mingyan. Experiment of DEHP induce mutation[J]. Occupation and Health, 2002,18(11):35-36.
- [11] 高丽芳,李勇,裴新荣. 邻苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯对小鼠胚胎心肌细胞的毒性作用[J]. 中国生育健康杂志,2003,14(2):127-128.
Gao Lifang, Li Yong, Pei Xinrong. Effect of DEHP on myocardium cells in mice embryo[J]. Chinese Journal of Reproductive Health, 2003,14(2):127-128.
- [12] 王黎明,丁书茂,吴凯,等. 邻苯二甲酸二乙基己酯致小鼠不同器官细胞 DNA-蛋白质效应研究[J]. 公共卫生与预防医学,2006,17(4):5-9.
Wang Liming, Ding Shumao, Wu Kai, et al. Study on cellular DPC induced by di(2 ethylhexyl) phthalate in organs of mice[J]. Journal of Public Health and Preventive Medicine, 2006,17(4):5-9.
- [13] 李学彬,陈莉,吴丹,等. 邻苯二甲酸二乙基己酯对金鲫鱼脑组织和肾脏的氧化损伤作用[J]. 化学与生物工程,2008,25(4):57-59.
Li Xuebin, Chen Li, Wu Dan, et al. Oxidation damage of di-(2-ethylhexyl) phthalate to brain and kidney cells of gold larval fishes[J]. Chemistry & Bioengineering, 2008,25(4):57-59.
- [14] 李丽萍,刘秀芳,王桂燕,等. 邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯低剂量暴露对雄性小鼠生殖发育的影响[J]. 环境与健康杂志,2008,25(4):308-310.
Li Liping, Liu Xiufang, Wang Guiyan, et al. Effect of low dose di(2-ethylhexyl) phthalate exposure on reproduction and development of male mice[J]. Journal of Environment and Health,2008,25(4):308-310.
- [15] 中国国家标准化管理委员会. GB 9685-2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [16] Badeka AB, Kontominas M G. Effect of microwave heating on the migration of dioctyladipate and acetyltributyl citrateplasticizers from food grade PVC and PVDC/PVC films into olive oil and water[J]. Z Lebensm Unters Forsch, 1996,202:313-317.
- [17] Badeka A B, Kontominas M G. Effect of microwave heating on the migration of dioctyladipate and acetyltributyl citrateplasticizers from food grade PVC and PVDC/VC films into ground meat[J]. Z Lebensm Unters Forsch A,1999,208,69-73.
- [18] Goulas A E, Anifantaki K I, Kolioulis D G. Migration of di-(2-ethylhexylexyl) adipate plasticizer from food-grade polyvinyl chloride film into hard and soft cheeses[J]. Journal of Dairy Science, 2000,83(8):1712-1718.
- [19] 张双灵,徐仰丽,王世清. 食品塑料袋中 DEHP 气相色谱检测方法的建立[J]. 食品科学,2007,28(8):341-344.
Zhang Shuanling, Xu Yangli, Wang Shiqing. Establishment of DEHP determination in plastic food bags by GC[J]. Food Science, 2007,28(8):341-344.
- [20] 张双灵,郭康权. 三种温度下食品级 PVC 膜中增塑剂 DEHP 对猪肉的渗透[J]. 农业工程学报,2009,25(1):291-293.
Zhang Shuangling, Guo Kangquan. Migration amount of di-2-ethylhexyl phthalate from food-grade PVC film into meat at three temperatures[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009,25(1):291-293.

(责任编辑 王卫勋)