

食品包装用 PVC 瓶盖垫片中增塑剂 DEHP 的迁移研究

贾芳, 李慧勇, 王继才, 席绍峰, 谭建华, 赵田甜

(广州市质量监督检测研究院, 广州 510110)

摘要: 为了解 PVC 垫片接触各类食品的安全性, 采用气相色谱-质谱联用法研究了 PVC 垫片中 DEHP 在乙醇和正己烷中的迁移行为及其影响因素。实验结果表明: 随着时间的延长, DEHP 的迁出量逐渐增加; PVC 垫片厚度越小, DEHP 越容易迁出; 与乙醇相比, DEHP 更容易向正己烷中迁移, PVC 垫片应避免接触脂肪类食品。

关键词: PVC 垫片; DEHP; 迁移; 气-质联用法; 红外光谱法

中图分类号: TS206; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)01-0060-03

Study on Migration of DEHP in PVC Gasket of Food Packaging

JIA Fang, LI Hui-yong, WANG Ji-cai, XI Shao-feng, TAN Jian-hua, ZHAO Tian-tian

(Guangzhou Institute of Quality Supervision and Testing, Guangzhou 510110, China)

Abstract: The migration of DEHP in PVC gasket dipped in ethanol and n-hexane and its influencing factors were studied to find out the security of polyvinyl chloride (PVC) gasket. The tests showed that the migration quantity increased with the dipped time increase; the migration was easier when the PVC gasket was thinner; the migration of DEHP from PVC gasket to n-hexane was easier than to ethanol. It was suggested that PVC gasket should avoid contacting fatty food.

Key words: PVC gasket; DEHP; migration; GC-MS; IR spectrometry

邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)作为一种性能优良的增塑剂被广泛应用于聚氯乙烯(PVC)制品中,但 DEHP 是一种内环境干扰物,会影响分泌系统的正常功能,从而引起激素功能的变化,新生儿和发育期的器官对其最为敏感;若 DEHP 积累到一定的浓度还可能诱发癌症^[1-2]。在添加 DEHP 的 PVC 食品包装制品中,DEHP 与 PVC 基体之间通过氢键和范德华力相联接,彼此保持各自相对独立的化学性质,在使用过程中 DEHP 会逐步从 PVC 食品包装中迁移到食品中^[3-4]。GB 14944-1994 中规定了聚氯乙烯瓶盖垫片的卫生性能要求^[5],标准中明确规定此类垫片不得接触含油脂类食品,可用于汽水、啤酒、黄酒、蒸馏酒瓶盖等。但市面上相当多含油脂类食品的生产企业违规使用聚氯乙烯(PVC)瓶盖垫片^[6]。笔者研究 PVC 瓶盖垫片中 DEHP 在食品模拟液中的迁移量,考察 DEHP 在油性和醇类模拟液中迁移行为的差异性,以及 PVC 垫片厚度对 DEHP 迁移的影

响,为规范市场监管提供依据。

1 实验

1.1 材料与设备

PVC 瓶盖垫片:1号(厚度 0.5 mm)、2号(厚度 1.0 mm);邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯标准品:纯度 99%;正己烷:分析纯;无水乙醇:分析纯;无水甲醇:分析纯;游标卡尺,气相色谱-质谱联用仪:Agilent 7890-5975C,红外光谱仪:Vertex70。

1.2 色谱条件

色谱柱:HP-5 毛细管柱(30 m×250 μm×0.25 μm),进样口温度:280 °C,分流比:20:1,柱升温程序:50 °C保持 2 min,40 °C/min 升至 210 °C,10 °C/min 升至 280 °C保持 3 min,柱流量:1 mL/min。

1.3 标准溶液配制

精确称取 1.0 mg DEHP 标准品,用甲醇溶解定

收稿日期:2010-11-02

基金项目:广州市质量技术监督局项目(20090805)

作者简介:贾芳(1982-),女,山东人,广州市质量监督检测研究院工程师,主要从事高分子材料的检测和化学分析工作。

容至 10 mL,得到 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液。再将储备液分别稀释到 5.0, 10.0, 20.0, 50.0 和 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.4 样品处理^[7]

分别称取 1 号和 2 号 PVC 瓶盖垫片 1.00 g 于 250 mL 具塞锥形瓶中,加入 200 mL 食品模拟液(正己烷和乙醇)进行迁移实验。分别移取迁移 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 180, 300, 360 和 480 min 的迁移液 1 mL 于 100 mL 容量瓶中,用迁移模拟液稀释定容至刻度,过滤后上气-质联用仪测试。

2 结果与讨论

2.1 方法的线性范围

在设定的色谱条件下,测定 5.0~100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围的 DEHP 标准溶液,其质量浓度与峰面积成线性关系,线性回归方程为: $Y=9.891 \times 10^3 X + 2.267 \times 10^3$, $R^2=0.999$,见图 1。

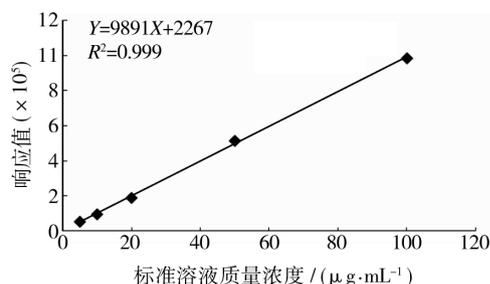


图 1 DEHP 的校正曲线

Fig. 1 Calibration curve of DEHP

2.2 时间对迁移的影响

浸泡时间对 DEHP 迁移的影响见表 1。随着时间的延长,1 号和 2 号 PVC 垫片中 DEHP 的迁移量均逐渐增大,这主要是因为正己烷对 PVC 产生了溶胀,增加了 PVC 大分子间的自由体积,从而加大了迁移模拟液和 DEHP 的交换面积,使得 DEHP 更容易迁移到模拟液中。另外可以看出,1 号样品在迁移 200 min 以后,DEHP 的溶出量增加缓慢,迁移过程

表 1 DEHP 从 PVC 垫片迁移到正己烷中的迁移量

Tab. 1 The concentration of DEHP migrating from PVC gasket to n-hexane

$\mu\text{g}/\text{mL}$

| PVC 垫片 | 迁移时间/min | | | | | | | | | | |
|--------|----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 90 | 120 | 180 | 300 | 360 | 420 |
| 1 号 | 6.25 | 8.31 | 11.96 | 14.42 | 17.87 | 19.08 | 20.16 | 22.50 | 22.56 | 22.62 | 22.70 |
| 2 号 | 5.30 | 7.56 | 9.37 | 12.25 | 14.05 | 15.03 | 16.60 | 17.59 | 18.90 | 19.96 | 20.22 |

基本达到动态平衡,2 号样品在迁移 360 min 后,迁移过程基本达到动态平衡。

2.3 食品模拟液对迁移的影响

室温下 PVC 垫片中的 DEHP 分别向正己烷和无水乙醇的迁移量见图 2。DEHP 向正己烷的迁移

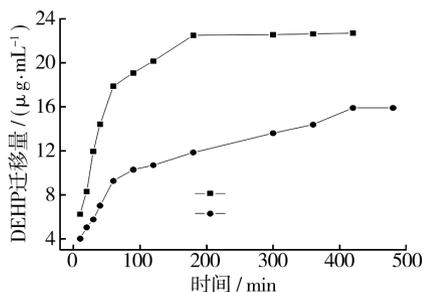


图 2 DEHP 在不同模拟液中的迁移

Fig. 2 The migration of DEHP to different kinds of simulated solution

180 min 以后,基本达到动态平衡;DEHP 向乙醇的迁移过程中,90 min 前保持了较快的迁移速率,90 min 后迁移速率明显减慢,但并未达到动态平衡状态,DEHP 的溶出量一直在增加,直到 480 min 后迁移过程基本达到动态平衡。虽然 DEHP 在正己烷和无水乙醇中迁移的速率大小在不同时间段内有所不同,但正己烷中的 DEHP 的溶出量在任何时段都大于乙醇中的 DEHP 的溶出量,达到动态平衡时正己烷中 DEHP 的质量浓度为 22.7 $\mu\text{g}/\text{mL}$,无水乙醇中 DEHP 的质量浓度为 15.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。以上结果说明,DEHP 在正己烷比在乙醇中有更高的溶解性和稳定性,这是由于 DEHP 和正己烷都具有 C—C 长链结构,两者结构相似且极性相近。所以 DEHP 更容易向脂肪类食品中迁移,含酒精的饮料相对风险较小。

2.4 垫片厚度对迁移的影响

PVC 垫片厚度对 DEHP 迁移的影响见图 3。已知 1 号和 2 号 PVC 垫片中的 DEHP 含量相同,1 号

过程中,在 180 min 以前都保持了较快的迁移速率,

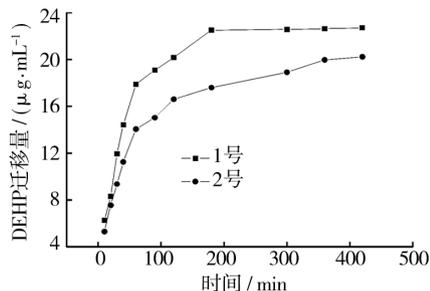


图3 不同厚度的PVC垫片中DEHP的迁移

Fig. 3 The migration of DEHP in PVC gasket with different thickness

样品厚度为0.5 mm, 2号样品厚度为1.0 mm。由图3可见, 在相同时间内, 较薄的PVC垫片中DEHP的迁出量较大, 这可能是因为较薄的PVC垫片中, PVC树脂分子链间更容易滑动, 更容易受到正己烷溶胀作用的影响。较厚的PVC垫片中, 表层的DEHP分子可以在溶胀作用下快速迁移到正己烷中, 但内层的PVC受到溶胀作用比较小, PVC大分子的自由体积未能增大, DEHP分子就较难发生迁移。

PVC垫片迁移前后的红外光谱图(见图4)印证

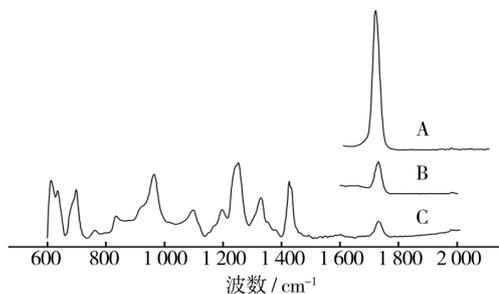


图4 迁移前后羰基峰的红外谱

Fig. 4 FTIR spectrometry of carbonyl apex around the migration

了以上结果。根据红外光谱的原理^[8], 被测物质、实验参数不变的情况下, 红外光谱的吸光度与被测试样的浓度成正比。因此可以根据基团吸光度的变化来考察此基团所对应的物质的浓度的变化。图4中的A谱线表示迁移前含有DEHP的PVC垫片的红外光谱图, 其中 1720 cm^{-1} 处的羰基伸缩振动峰是增塑剂DEHP的特征峰。B谱线表示2号样品迁移后PVC垫片中DEHP的吸收峰, C谱线表示1号样品迁移后PVC垫片中DEHP的吸收峰。因此可根据 1720 cm^{-1} 处的羰基峰的峰面积的变化, 来考察DEHP的

迁移情况。图中显示, 迁移一定时间后, 2号样品比1号样品含有更高的DEHP残留量, 证明2号样品内部有部分的DEHP未能迁移出来, 与图3中所示的GC-MS的研究结果一致。

3 结论

1) PVC垫片中DEHP的溶出量随着时间的延长而增加, 迁移初期迁移速率较快, 一定时间后迁移过程可达到动态平衡, 因此应避免PVC垫片长时间接触食品, 对食品造成更大污染。

2) 相同温度下迁移一段时间后, DEHP在正己烷中比在乙醇中有更大的溶出量, 因此应避免PVC垫片接触脂肪类食品, 含酒精的饮料相对风险较小。

3) 垫片厚度对DEHP的迁移也有一定的影响, PVC垫片在正己烷中迁移相同时间后, 较薄的PVC垫片有较高的溶出量。

参考文献:

- [1] 袁振华, 丁友昌, 查捷. 偏二氯乙烯/氯乙烯共聚物成型品迁移物及其致突变性的研究[J]. 癌变·畸变·突变, 2001, 13(1): 36-38.
- [2] 石万聪. 防止软聚氯乙烯中增塑剂迁移的一种方法[J]. 塑料助剂, 2003(6): 34-35.
- [3] 肖乃玉, 陆杏春, 郭清兵, 等. 塑料食品包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移研究进展[J]. 包装工程, 2010, 31(11): 123-127.
- [4] 陈金爱, 马玫, 苑丽红. 塑料中增塑剂迁移测试方法的研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2008, 37(4): 21-26.
- [5] GB 14944-1994, 食品包装用聚氯乙烯垫片及粒料卫生标准[S].
- [6] 王福德, 李铁勇. 密封垫圈暗藏食品安全隐患[N]. 中国食品报, 2009-12-10(003).
- [7] 王成云, 长伟亚, 杨左军. PVC食品包装膜中增塑剂DEHA的迁移行为[J]. 塑料助剂, 2006(4): 22-25.
- [8] 王士才, 李宝霞. 聚氯乙烯薄膜增塑剂迁移速率研究[J]. 聚氯乙烯, 1997(5): 5-9.