

# 食品包装用 PVC 中 3 种增塑剂的残留及特定条件下的迁移规律

王君<sup>1,2</sup>, 栾玲玉<sup>3</sup>, 张继斌<sup>1,2</sup>, 王望舒<sup>1,2</sup>, 武吉伟<sup>1,2</sup>, 郭风<sup>1,2</sup>

(1. 山东省产品质量监督检验研究院, 济南 250103; 2. 山东省材料化学安全检测技术重点实验室, 济南 250103; 3. 山东省分析测试中心, 济南 250014)

**摘要:** 采用气相色谱-质谱(GC-MS)法测定了食品包装用 PVC 中 DBP, DEHP 和 DEHA 3 种增塑剂的残留, 然后结合凝胶渗透色谱(GPC)技术研究了高温下 3 种增塑剂在脂类食品(模拟液)中的迁移规律。结果表明, PVC 食品包装中均不同程度地有 3 种增塑剂残留, 残留的增塑剂在高温(80, 100 °C)条件下, 极易快速迁移至脂类食品(模拟液)中, 甚至超过欧盟的限量标准(1.5 mg/kg), 且迁移量随时间延长而增加。

**关键词:** 增塑剂; 迁移; 残留; 食品包装; 食品模拟液

**中图分类号:** TB487; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)01-0029-05

## Study on Residual and Migration of Three Plasticizers in Food Contact PVC Packaging under Specified Conditions

WANG Jun<sup>1,2</sup>, LUAN Ling-yu<sup>3</sup>, ZHANG Ji-bin<sup>1,2</sup>, WANG Wang-shu<sup>1,2</sup>, WU Ji-wei<sup>1,2</sup>, GUO Feng<sup>1,2</sup>

(1. Shandong Supervision and Inspection Institute for Product Quality, Jinan 250103, China; 2. Shandong Provincial Key Laboratory of Test Technology for Material Chemical Safety, Jinan 250103, China; 3. Shandong Analysis and Test Center, Jinan 250014, China)

**Abstract:** 3 kinds of plasticizer DBP, DEHP, and DEHA in food contact PVC packaging were determined using GC-MS method. The migration of the plasticizers into oil-type foodstuff simulants at high temperature was studied by combining GC-MS and gel permeation chromatography (GPC). The results indicated that 3 kinds of plasticizer exist in the food contact PVC with different contents; the existing plasticizers can easily migrate into oil-type food simulants quickly under high temperature (80 °C, 100 °C), and the amount of migration exceeds the required limited quantity of 1.5 mg/kg in EU; moreover, the migration quantity increases with time extending.

**Key words:** plasticizer; migration; residue; food packaging; food stimulant

食品安全已成为倍受关注的社会热点问题, 这势必涉及到食品包装材料的卫生安全性。PVC 是一种对光、热稳定性较差的非结晶性材料, 实际生产中需添加多种助剂改善其性质, 其中增塑剂是必不可少的一种, 却对人体有极大危害。如果食品包装用 PVC 成品中残留有过量的增塑剂或增塑剂迁移到被包装的食品中, 就会造成污染, 威胁人体健康<sup>[1-2]</sup>。

国外在 20 世纪 90 年代中期就严格限制了与食品接触的 PVC 制品中, 邻苯二甲酸酯类增塑剂的限制和迁移限量。我国只在国家标准<sup>[3]</sup>中对邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 DEHP、邻苯二甲酸二丁酯 DBP、己

二酸二(2-乙基己基)酯 DEHA 的使用量和迁移量进行了限量规定: DEHP 在 PVC 中的最大使用量为 40%, 最大迁移量为 1.5 mg/kg; DBP 在 PVC 中的最大使用量为 10% (质量分数); DEHA 的最大使用量为 35%, 最大迁移量为 18 mg/kg。近来由于增塑剂在 PVC 中的大量添加, 致使社会上有关 PVC 用于食品包装的安全性存在很大争议。我国现有标准<sup>[4-5]</sup>仅对 PVC 所含增塑剂的残留进行检测, 缺失迁移测试标准, 且现有标准中的试验条件也不能完全反映实际生活中 PVC 包装材料所遇到的各类条件, 例如不同温度、不同种类食品等, 给消费者带来较高的安全隐患。有必要系统考察

收稿日期: 2012-10-25

基金项目: 山东省质量技术监督局科研项目(2010KYZ03)

作者简介: 王君(1980-), 女, 河北人, 博士, 山东省产品质量监督检验研究院中级工程师, 主要从事包装材料的安全检测与研究。

PVC 食品包装中增塑剂的残留情况,特别研究增塑剂在高温条件下脂类食品中的迁移特性。

文中选择 DEHP, DBP, DEHA 3 种 PVC 中广泛应用的增塑剂,通过 GC-MS 法,考察食品接触 PVC 材料中这 3 类物质的残留情况,以及在不同温度、不同时间、不同脂类食品(模拟液)中的迁移特性。

## 1 实验

### 1.1 仪器与设备

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, SATURN2200, 美国瓦里安有限公司);分析天平(BS224S, 赛多利斯科学仪器有限公司);微量注射器(10  $\mu$ L);超声波发生器;玻璃器皿。

### 1.2 样品与试剂

所用样品选取某生产企业的产品及市购商品,包括保鲜膜及食品托盒,编号如下:1#, PVC 托盒,公司 I;2#, PVC 托盒,市购;3#, PVC 保鲜膜,公司 II;4#, PVC 保鲜膜,市购。

试剂:DBP, DEHP 和 DEHA 标准品,购自百灵威化学技术公司。标准溶液:各取上述 3 种标准品,用正己烷分别配置成 0.2 mg/L 的标准溶液。

脂类食品(模拟液):依据 GB/T 23296. 1—2009<sup>[6]</sup>、美国食品药品监督管理局(FDA)<sup>[7]</sup>和欧盟法规及其修改案<sup>[8-10]</sup>中对迁移实验条件及食品模拟液的规定,选择正己烷作为脂类食品模拟液。除正己烷外,实验还选用了花生油(鲁花 5S 压榨一级)和橄榄油(特级初榨橄榄油)作为浸泡液。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 PVC 中 3 种增塑剂的残留测试

按照 GB 21928—2008<sup>[4]</sup>的方法进行实验。

#### 1.3.2 3 种增塑剂在脂类食品(模拟液)中的迁移特性

迁移实验:取双面面积均为 50  $\text{cm}^2$ (即 50  $\text{cm}^2 \times 2$ )的 PVC 试样,放入具塞锥形瓶中,准确加入 200 mL 脂类食品(模拟液),轻轻摇动使样品完全浸入模拟物中,分别置于提前设定好不同温度的烘箱中浸泡不同时间,定时摇动,迁移实验条件设定见表 1。

(1) 当食品(模拟液)为橄榄油、花生油时,取油品浸泡液 0.5 g,用乙酸乙酯-环己烷(体积比为 1:1)混合溶剂溶解定容至 10 mL,取 5 mL 用凝胶渗透色谱(GPC)系统净化,收集的洗脱液于 40  $^{\circ}\text{C}$  下蒸至近干,用正己烷定容至 2 mL,供测定。其迁移量的分析

表 1 不同脂类食品(模拟液)的迁移测试条件

Tab. 1 The migration testing conditions for different oil-type foodstuff (simulants)

食品(模拟液)	接触温度/ $^{\circ}\text{C}$	接触时间/h
花生油	25	24, 48, 72, 96
	80	1, 3, 5, 7
	100	1, 3, 5, 7
橄榄油	25	24, 48, 72, 96
	80	1, 3, 5, 7
	100	1, 3, 5, 7
正己烷	25	24, 48, 72, 96
	80	1, 3, 5, 7
	100	1, 3, 5, 7

计算按式(1)进行:

$$Q = \frac{(c_i - c_0) \times 2 \times 2}{0.5} \rho V \frac{1}{S} \quad (1)$$

(2) 当食品模拟液为正己烷时,直接进行 GC-MS 分析测定。其迁移量的分析计算按式(2)进行:

$$Q = \frac{(c_i - c_0) V}{S} \quad (2)$$

式(1)与(2)中:  $Q$  为样品中某增塑剂的迁移量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ );  $c_i$  为样品中某增塑剂峰面积对应的质量浓度 ( $\text{mg}/\text{L}$ );  $c_0$  为空白浸泡液中某种增塑剂的质量浓度 ( $\text{mg}/\text{L}$ );  $\rho$  为橄榄油或花生油的密度 (20  $^{\circ}\text{C}$ ), 该实验均取 0.92  $\text{g}/\text{mL}$ ;  $V$  为浸泡液体积 (L), 该实验取 0.2 L;  $S$  为取样双面面积 ( $\text{cm}^2$ ), 该实验取 100  $\text{cm}^2$ 。

#### 1.3.3 实验条件

凝胶渗透色谱(GPC)净化条件: GPC 方法是根据多孔凝胶柱对不同大小分子的排阻效应差别进行分离,被分离试样完全按照分子大小进行分离。增塑剂的相对分子质量均小于 500,在凝胶柱上能与相对分子质量较大的橄榄油、花生油分开。经过实验优化分析,得到 GPC 的条件:净化柱为 Bio-Beads S-X3 填料(200~400 目);流动相为环己烷/乙酸乙酯(体积比 1:1);流速为 5  $\text{mL}/\text{min}$ ;进样量为 5  $\text{mL}$ ;收集 20~25  $\text{min}$  洗脱液。

色谱条件:色谱柱为 HP-5ms 弹性石英毛细管柱(30  $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ );色谱柱温度程序为 50  $^{\circ}\text{C}$  保持 1  $\text{min}$ ,以 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  上升至 180  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 4  $\text{min}$ ,以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  上升至 300  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 10  $\text{min}$ ;载气为氦气,纯度 99.999%,流速为 1  $\text{mL}/\text{min}$ ;进样口温度为 250  $^{\circ}\text{C}$ ;质谱仪接口温度为 280  $^{\circ}\text{C}$ ;进样方式为无分流进样,1.5  $\text{min}$  后打开分流阀;进样量为 1.0  $\mu\text{L}$ 。

质谱条件:电离方式为电子轰击(EI);电离能量 70 eV;四极杆温度 150 ℃;离子源温度 230 ℃;检测

方式选择离子监测模式(SIM);溶剂延迟 4 min;监测离子( $m/z$ )及丰度比见表 2。

表 2 3 种增塑剂的参考定性离子及定量离子

Tab.2 Reference qualitative ions and quantitative ions for the three kinds of plasticizers

增塑剂名称	CAS 编号	分子式	参考定性离子	参考定量离子
邻苯二甲酸二丁酯 DBP	84-69-5	$C_{16}H_{22}O_4$	149, 223, 205, 121	149
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 DEHP	117-81-7	$C_{24}H_{38}O_4$	149, 167, 279, 113	149
己二酸二(2-乙基己基)酯 DEHA	103-23-1	$C_{22}H_{42}O_4$	111, 129, 147	129

## 2 结果与讨论

### 2.1 3 种增塑剂标准溶液的 GC-MS 谱图

为了考察试样中 DBP, DEHP, DEHA 3 类增塑剂的残留及其迁移情况,首先分析建立了浓度为 2 mg/L 的标准溶液的 GC-MS 参考谱图,见图 1。

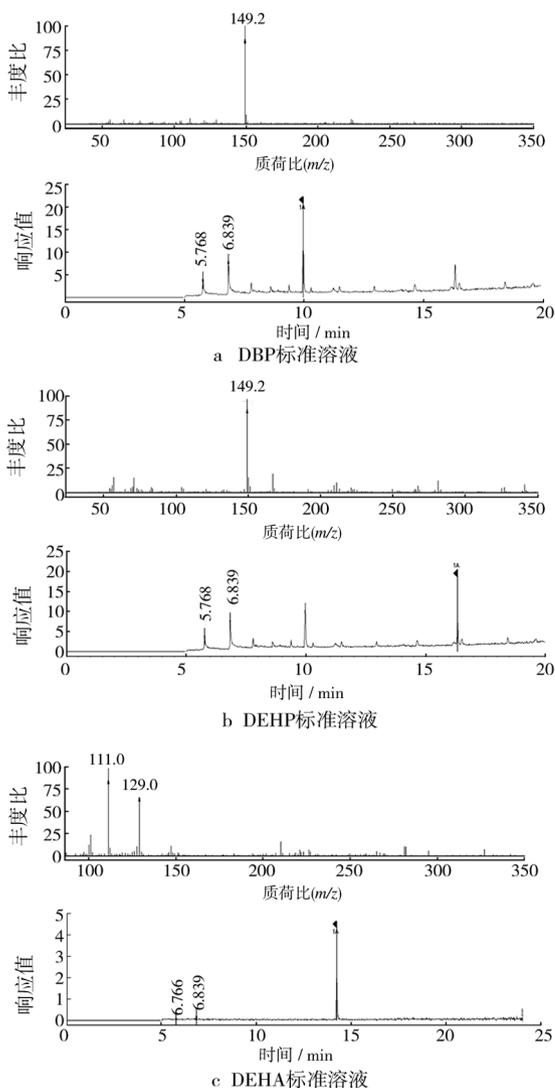


图 1 3 种增塑剂标准溶液(0.2 mg/L)的气相-质谱图  
Fig.1 GC-MS for the plasticizers' standard solutions with concentration of 0.2 mg/L

根据表 2 所列参考定性离子及丰度比,图 1 中的质谱结果很明显分别确定为 DBP, DEHP, DEHA 3 种物质。另外,图 1 中的气相色谱结果分别确定了在该实验条件下 3 种物质的保留时间及峰面积,结果见图 2。

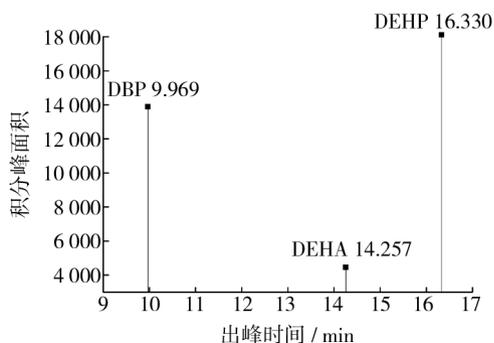


图 2 3 种增塑剂(0.2 mg/L)的出峰时间与积分峰面积

Fig.2 The time and integral area of peaks for the plasticizers in 0.2 mg/L solution

由图 2 可知, DBP, DEHP, DEHA 的保留时间分别为 9.969, 16.330, 14.257 min, 2 mg/L 的标准样品的积分峰面积分别为 13 888, 18 118, 4 448。

### 2.2 PVC 试样中 3 种增塑剂的残留分析

采用 GB 21928—2008<sup>[4]</sup>中的超声方法提取 4 种试样中的增塑剂,在相同的气相-质谱实验条件下进行测试。根据表 2 中 3 种增塑剂标准品的定性离子及丰度比,以及图 2 中 3 种物质的保留时间信息,确定了 4 种试样中 3 种增塑剂的残留情况,且根据公式计算了 3 种物质的残留量,见表 3。

表 3 4 种 PVC 试样中 3 种增塑剂的残留量

Tab.3 Residue of the plasticizers in four kinds of PVC samples

增塑剂名称	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
DBP	-	4.68	-	-
DEHP	126	797	98.1	2260
DEHA	-	7020	8760	181 000

\* : -表示未检出

在一定程度上,4种试样中DBP物质的残留情况不很严重,1<sup>#</sup>,3<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>3种试样均未检出,仅仅2<sup>#</sup>试样中检出较低量的DBP,为4.68 mg/kg。DEHP的残留较为严重,尤以2<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>试样甚为严重,分别为797,2260 mg/kg。而DEHA物质的残留相比前两者更为严重,除了1<sup>#</sup>试样,其他3种均有大量的残留,残留量大小顺序为4<sup>#</sup>>3<sup>#</sup>>2<sup>#</sup>>1<sup>#</sup>。其中2<sup>#</sup>试样中DEHA的残留量为7020 mg/kg。

## 2.3 PVC 试样中 3 种增塑剂的迁移特性

根据增塑剂残留量的测定结果,仅有2<sup>#</sup>试样残留有全部的3种增塑剂,为了研究3种增塑剂在特定条件下的迁移特性,在此选择2<sup>#</sup>试样作为考察对象,选定80,100℃两个高温条件,并与25℃的常温条件进行比较分析。脂肪食品(模拟液)选定为花生油、橄榄油及正己烷。在选定脂肪食品模拟液中,不同温度条件时3种增塑剂的迁移量随时间变化的关系见图3。

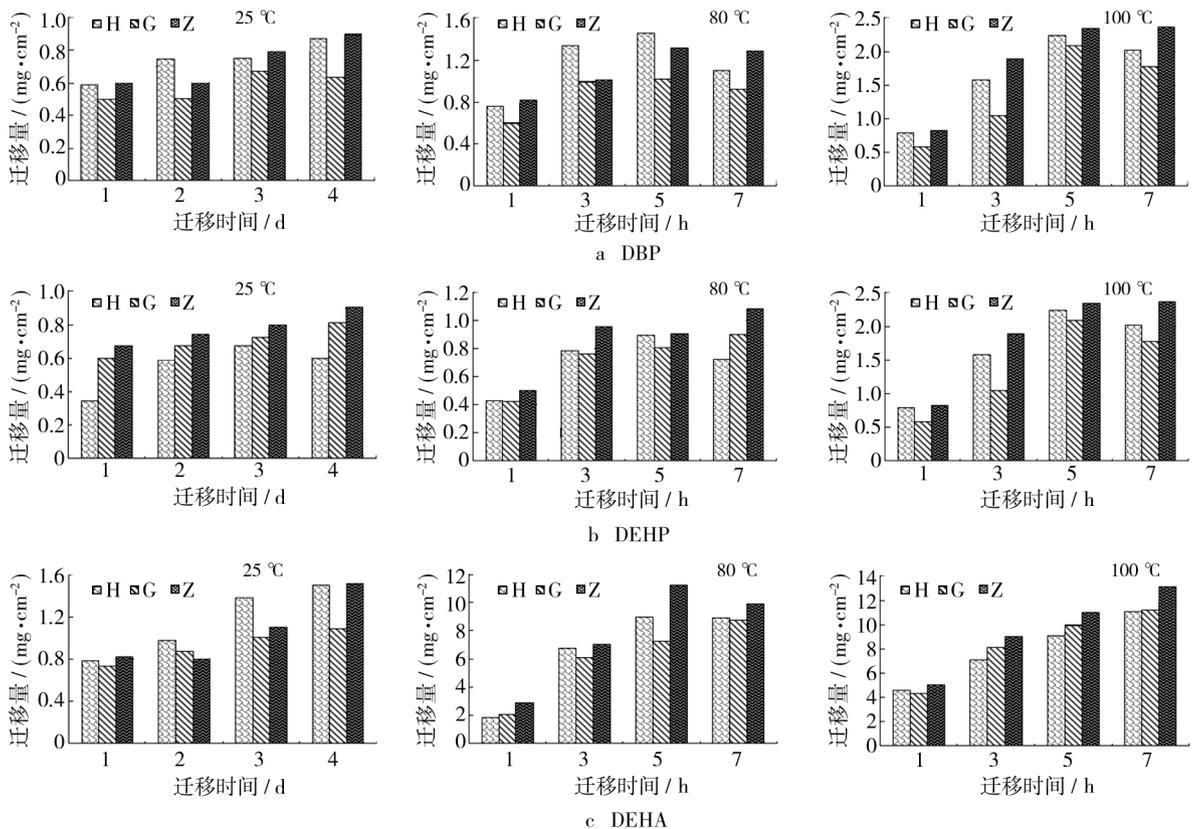


图3 不同温度下脂类食品(模拟液)中3种增塑剂迁移量随时间的变化

Fig. 3 Variation of migration mass of the plasticizers into oil-type food (simulants) with time at different temperatures

图3中H为花生油,G为橄榄油,Z为正己烷。

### 2.3.1 脂类食品(模拟液)种类对增塑剂迁移的影响

由图3得出:在相同的温度和时间条件下,3种脂类食品(模拟液)中每种增塑剂的迁移量大小为:正己烷>花生油>橄榄油。结果表明正己烷对塑料的溶胀能力较强,因此对增塑剂的提取能力是相对更强的;而花生油与橄榄油对增塑剂的提取能力相当,花生油稍强。与成分单一的正己烷溶剂相比,食用油中各种物质成分相当复杂,黏度较高,对塑料溶胀能力较差,因此塑料中物质的迁移量相对较低。

以上结果表明,用正己烷作脂类食品模拟液可完

全代表生活中常用到的食用油,如果增塑剂在正己烷中的迁移量不超出限量标准,那么在食用油中亦可认为是安全的。

### 2.3.2 浸泡温度对增塑剂迁移的影响

在室温25℃下,实验选择在4d之内每天各取每组实验点来进行比较研究,而在高温80,100℃下,分别选择1,3,5,7h作为时间间隔来取样测定。结果表明在高温下,增塑剂的迁移是很快的。对比图3b,c与a可知,在高温下,增塑剂的迁移量在短时间内就达极高值,远远高出低温下的迁移量。另外,低温下增塑剂在4d时间内的迁移未达到平衡值,而在

高温下 5 h 内,增塑剂迁移量几乎达到最高值的平台。例如 100 ℃ 下 DBP 在正己烷中的迁移情况(图 3a):迁移时间 1,3,5,7 h 时的迁移量分别为 0.8231, 1.8911,2.3487,2.3701 mg/cm<sup>2</sup>,明显可知,在 5 h 内即可认为达到饱和值。

### 2.3.3 浸泡时间对增塑剂迁移的影响

由图 3 可知,在同种脂类食品(模拟液)中,随着迁移时间的延长,每种增塑剂的迁移量也增高,并且低温下处于逐渐增高的不饱和状态,表明增塑剂的迁移尚未达到平衡值。另外,从图 3 还可以看出,短时间内增塑剂迁移量增长速率较高,长时间下呈缓慢增长趋势,直至达到一平衡值。例如常温下 DEHP 在正己烷中的迁移情况(图 3a 中,DEHP),4 d 的迁移量分别为 0.6728,0.7412,0.8001,0.9049 mg/cm<sup>2</sup>,与第 4 天的迁移量相比,第 1 天的迁移量就达到了 74%,说明 PVC 塑料制品在与脂类食品接触的很短时间内,增塑剂即很快迁移到食品中。

## 3 结论

1) 研究范围内的食品包装用 PVC 材料中多残留有不同程度的 DBP,DEHP 和 DEHA 增塑剂,其中 DEHA 的残留情况最为严重,其次为 DEHP。

2) PVC 薄膜中残留的增塑剂在脂类食品(模拟液)中的迁移结果表明,与成分较复杂的食用油(花生油和橄榄油)相比,增塑剂在正己烷中的迁移量是最高的;其他条件相同时,增塑剂在高温下的迁移量及迁移速率均较高,时间越长,迁移量越高;迁移速率在高温下短时间内是较高的。

3) 3 种增塑剂在高温下短时间内即易快速迁移至油类食品中。欧盟指令 2007/19/EC 规定,增塑剂迁移上限为 1.5 mg/kg,即 0.09 mg/cm<sup>2</sup>,实验结果远远大于欧盟的迁移限量要求,应引起特别重视。我国尚没有规定食品包装用 PVC 材料中增塑剂的迁移限量,因此建议加快相关法规的制定。

### 参考文献:

- [1] 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.  
XIAO Nai-yu, LU Xing-chun, GUO Qing-bing, et al. Research Progress of Phthalate Plasticizer Migration in Plastic Food Packaging[J]. Packaging Engineering,2010,31(11):123-127.
- [2] 王文枝,国伟,孙利,等. 食品包装材料中 DEHP 的危害及其在食品中的暴露评估[J]. 食品科技,2008(4):166-168.  
WANG Wen-zhi, GUO Wei, SUN Li, et al. The Hazard and Exposure Assessment of DEHP in Food Contact Materials[J]. Food Science and Technology,2008(4):166-168.
- [3] 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 of Additives in Food Containers and Packaging Materials[S].
- [4] GB/T 21928—2008,食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定[S].  
GB/T 21928—2008, Determination of Phthalate Esters in Food Plastic Packaging Materials[S].
- [5] 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[S].  
SN/T 1778—2006, Determination of Adipates Including DEHA in PVC Food Wrapping Film-Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method[S].
- [6] GB/T 23296.1—2009,食品接触材料 塑料中受限物质塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南[S].  
GB/T 23296.1—2009, Materials and Articles in Contact with Foodstuffs-Plastics Substances Subject to Limitation-Guide to Test Methods for the Specific Migration of Substances from Plastics to Foods and Food Simulants and the Determination of Substances in Plastics and the Selection of Conditions of Exposure to Food Simulants[S].
- [7] Food and Drug Administration,Guidance for Industry:Preparation of Premarket Submissions for Food Contact Substances: Chemistry Recommendations[S].
- [8] Council Directive 82/711/EEC,Laying Down the Basic Rules Necessary for Testing Migration of the Constituents of Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs[S].
- [9] Council Directive 93/8/EEC, Amending Council Directive 82/711/EEC, Laying Down the Basic Rules Necessary for Testing Migration of Constituents of Plastic Materials and Articles Intended to Come Into Contact with Foodstuffs[S].
- [10] Council Directive 97/48/EC, Amending Annex II (Technical Regulations Standards Testing and Certification) to the EEA Agreement[S].