

一次性发泡餐具中苯乙烯单体迁移的风险分析

谢永萍, 廖惠媚, 李少飞, 陈意光, 赖红霞, 徐蕾, 赖红娟

(广州质量监督检测研究院, 广州 511447)

摘要: **目的** 通过对一次性发泡餐具中苯乙烯单体迁移量进行检测, 初步确定一次性发泡餐具中苯乙烯单体迁移的风险等级。**方法** 以在广州市不同流通领域购买的一次性发泡餐具样本 30 批次为研究对象, 研究其与水、体积分数为 3% 的乙酸、体积分数为 10% 的乙醇、葵花籽油等 4 种食品模拟物在 100 °C 接触 2 h 后, 通过顶空气相色谱-质谱联用法测定食品模拟物中苯乙烯单体的迁移量, 计算苯乙烯单体的日累计暴露量, 并结合专家评估方式进行风险分析。**结果** 苯乙烯单体在水、质量分数为 3% 的乙酸、体积分数为 10% 的乙醇、葵花籽油等 4 种食品模拟物中均有迁出, 在葵花籽油食品模拟物中苯乙烯单体迁移出来的量较高, 其次是水、体积分数为 10% 的乙醇、质量分数为 3% 的乙酸; 所采集的样本中苯乙烯单体日累计暴露量小于 0.01 mg/(kg·d)。**结论** 通过计算苯乙烯单体的日累积暴露量, 结果小于 JECFA 规定的苯乙烯安全摄入量, 结合专家评估结果, 最终确定一次性发泡餐具中苯乙烯单体迁移的风险等级属于 L 级 (低风险)。

关键词: 苯乙烯单体; 迁移量; 一次性发泡餐具; 风险分析

中图分类号: TB484.3; TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)13-0093-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.13.016

Risks Analysis on the Migration of Styrene Monomer in Disposable Foamed Tableware

XIE Yong-ping, LIAO Hui-mei, LI Shao-fei, CHEN Yi-guang, LAI Hong-xia, XU Lei, LAI Hong-juan

(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 511447, China)

ABSTRACT: The work aims to initially determine the risk level of the migration amount of styrene monomer in the disposable foamed tableware based on the migration detection of styrene monomer in the disposable foamed tableware. Taking 30 batches of disposable foamed tableware samples purchased in different distribution channels in Guangzhou as the research object, the migration amount of styrene monomer in the food simulants measured by headspace gas chromatography-mass spectrometry was studied after their contact with such four food simulants as water, 3% (volume fraction) acetic acid, 10% (volume fraction) alcohol and sunflower seed oil at 100 °C for 2 h. The cumulative daily exposure level of styrene monomer was calculated and the risk analysis was carried out combined with the expert evaluation method. Styrene migrated to all the four food simulants above. The migration amount of styrene in sunflower seed oil was quite high, followed by water, 10% (volume fraction) alcohol and 3% (mass fraction) acetic acid. The cumulative daily exposure of styrene monomer in all samples collected was less than 0.01 mg/(kg·d). Based on the calculation of the cumulative daily exposure of styrene monomer, the exposure is less than the safe intake specified by JECFA. Combined with expert evaluation results, the risk level of the migration of styrene monomer from the disposable foamed tableware is finally determined to be L (low risk).

KEY WORDS: styrene monomer; migration amount; disposable foamed tableware; risk analysis

一次性发泡餐具主要是指以聚苯乙烯树脂为原料, 在挤出机中经过高温加热熔融后, 加入发泡剂等进行挤出拉片, 将片材收卷后在通风的环境中放置熟

化, 再进行二次加热吸塑成型制成的各种餐饮具^[1]。由于其具有质轻, 价廉, 性能好, 易生产、加工和储存等优点, 被广泛用作食品包装材料, 使用地区主

收稿日期: 2018-01-18

作者简介: 谢永萍 (1982—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料中有毒有害物质的检测及风险分析。

要集中在路边摊、小吃店、饭店以及超市里的冷冻和生鲜鱼肉类、菜类和水果的托盘包装等。食品包装用发泡聚苯乙烯塑料餐具在与食品接触过程中,其中相对分子质量低的物质,包括残留单体如苯乙烯单体可能会发生迁移,进入食品中,成为食品安全潜在的威胁。

目前对发泡聚苯乙烯塑料餐具的研究较多,主要对发泡餐具的性质、合成原理等进行阐述^[2-3],更多地是建立发泡剂及单体的检测方法^[4-6],也有对苯乙烯的迁移情况进行研究的^[6-9],但选择的迁移条件与笔者研究的不一致,并且未对苯乙烯迁移的风险进行评估。文中通过模拟日常生活中接触到的不同性质的食品(水、乙酸(质量分数为3%,下同)、乙醇(体积分数为10%,下同)、葵花籽油这4种食品模拟物),在高温条件(100℃下接触2h)下苯乙烯单体的迁移情况,并且通过计算日累计暴露量,结合专家评估模式进行风险分析。

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂:苯乙烯(CAS No.100-42-5),纯度为99.9%,Dr.Ehrenstorfer;葵花籽油,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;乙酸,乙醇,均为分析纯,广州化学试剂厂;水为一级纯水。

主要仪器:7890B-5977B气相色谱/质谱联用仪,7967A顶空进样器,美国Agilent公司;Milli-Q超纯水器,美国Millipore公司;电子分析天平,精度为0.01mg,德国塞多利斯。

1.2 标准溶液的制备

准确称取适量的苯乙烯标准品(精确至0.01mg),用乙醇配制成质量浓度约为1000mg/L的标准储备溶液,逐级稀释成质量浓度为10,20,50,100,200,500和1000mg/L的系列标准工作溶液(溶液在0~10℃下密封储存,有效期为2周)。

1.2.1 水基模拟物(水、乙酸(3%)、乙醇(10%))工作曲线的制备

分别移取10mL水基模拟物于7个顶空瓶中,准确移取苯乙烯标准工作溶液100μL于7个顶空瓶中,压盖密封,混匀。制备质量浓度为0.1,0.2,0.5,1,2,5,10mg/L的系列工作曲线。

1.2.2 油基模拟物(葵花籽油)工作曲线的制备

分别称取10g油基模拟物于7个顶空瓶中,准确移取苯乙烯标准工作溶液100μL于7个顶空瓶中,压盖密封,混匀。制备浓度为0.1,0.2,0.5,1,2,5和10mg/kg的系列工作曲线。

1.3 样本构成

从超市、大型商场、批发市场、农贸市场、个体户等进行购样,共采集30批次不同形状、大小的样本进行分析研究。

1.4 样品前处理

按照GB 31604.1—2015^[10]和GB 5009.156—2016^[11]的要求,对样品进行迁移实验,得到食品模拟物试液。如果得到的食品模拟物试液不能马上进行下一步实验,应将食品模拟物试液于4℃冰箱中避光保存。

迁移实验完成后将模拟物试液放置至室温,对于水基模拟物试液,移取10mL于顶空瓶中,加入100μL乙醇,压盖密封,混匀待测;对于油基模拟物试液,称取10g于顶空瓶中,加入100μL乙醇,压盖密封,混匀待测。

1.5 仪器条件

1)顶空条件。平衡时间为40min;加压时间为0.3min;进样时间为1.0min;平衡温度为90℃;定量环温度为100℃;传输线温度为110℃。

2)气相色谱条件。HP-INNOWAX色谱柱(60m×0.25mm×0.25μm);载气为氦气;流速为1.0mL/min;分流比为2:1;进样口温度为260℃;柱温初始温度为100℃,以20℃/min的速率升至200℃,并保持5min;传输口温度为260℃。

3)质谱条件。电子轰击为离子源(EI);电离能量为70eV;离子源温度为230℃;四极杆温度为150℃;溶剂延迟3.0min;选择离子检测(SIM)模式,苯乙烯出峰时间及特征离子见表1。

表1 苯乙烯的出峰时间和特征离子
Tab.1 Retention times and characteristic ions of styrene

化合物	出峰时间/min	质荷比	
		定量离子	定性离子
苯乙烯	7.270	104	78/51/102

1.6 结果计算

由曲线求得迁移液中的苯乙烯浓度,按照GB 5009.156—2016进行迁移量的计算,得到食品模拟物及制品中苯乙烯的迁移量,具体的计算公式为:

$$X = 6 \cdot \frac{C \cdot V}{S}$$

式中: X 为食品模拟物及制品中苯乙烯的迁移量(mg/kg); C 为由曲线求得的迁移液中苯乙烯的质量浓度(mg/L); S 为试验时与食品模拟物接触的面积(dm²); V 为试验时加入的食品模拟物的体积(L)。由于无法确认一次性发泡餐具在使用过程的实际情况,因此根据GB 5009.156—2016的规定,食品与餐具接触时的面积(dm²)与体积(L)或质量(kg)

的比值按 6 进行计算。

1.7 暴露量计算模型

在模型评估中, 风险分析方法参照美国的安全性评价方法计算日累积暴露量, 即通过进行迁移试验, 计算日累积暴露量 (EDI) M , $M = 3 \times C_f \cdot \sum_{i=1}^4 (M_i \cdot f_i)$ 。其中 C_f 为包装材料的消费因子; f_i 为食品类型 (水、酸、醇、脂) 在所有食品中所占的比例; M_i 为迁移物质食品模拟液中的浓度。这里假设每人每天消费包装食物 3 kg, 且 1 kg 食品所对应的包装材料面积为 $6 \text{ dm}^{2[12-13]}$ 。

2 结果与讨论

2.1 检测结果

通过顶空-气相色谱质谱联用法对 30 批次样品进行苯乙烯迁移量的检测, 主要模拟样本接触水、酸、醇、油脂这 4 种食品模拟物, 在 100 °C 保温 2 h 后, 模拟物中苯乙烯的迁移情况, 具体检测结果见表 2。由表 2 可知, 水中有 30 批次检出苯乙烯, 检出率为 100%, 最高检出值为 0.278 mg/kg; 乙酸 (3%) 中有 23 批次检出苯乙烯, 检出率为 76.6%, 最高检出值为 0.105 mg/kg; 乙醇 (10%) 中有 30 批次检出苯乙烯, 检出率为 100%, 最高检出值为 0.228 mg/kg; 油脂类 (葵花籽油) 中有 30 批次检出苯乙烯, 检出率为 100%, 最高检出值为 2.531 mg/kg。可见, 苯乙烯单体在水、酸、醇、油脂这 4 种食品模拟物中迁移出来的几率都较高。

2.2 模型评估

2.2.1 日累积暴露量

根据表 2 的检测结果, 可以得到 4 种食品模拟物中苯乙烯迁移量的平均值、中位值和 95% 置信区间及最高检出值, 见表 3。

根据资料显示, 聚苯乙烯材料的消费因子为 0.1, 水、酸、醇、脂类的食品分布因子分别为 0.67, 0.01, 0.01, 0.31^[12,14], 人均体质量取 60 kg。综合以上的数据, 根据计算公式, 可以得到苯乙烯的日累积暴露量, 见表 4。

2.2.2 风险特征描述

根据 JECFA (联合国粮农组织和世界卫生组织下的食品添加剂联合专家委员会) 规定苯乙烯的安全摄入量为 $0.04 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})^{[15]}$ 。对照以上日累积暴露量的结果, 均小于 $0.04 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$, 说明文中采集的一次性发泡餐具中苯乙烯迁移量的风险为可容许风险。

2.3 专家评估

专家评估环节主要参照 GB/T 28803—2012《消

表 2 4 种食品模拟物中苯乙烯迁移量

Tab.2 The migration amount of styrene in the four kinds of food simulants mg/kg

样品 序号	食品模拟物			
	水	乙酸 (3%)	乙醇 (10%)	葵花籽油
1	0.280	0.028	0.203	2.531
2	0.030	0.005	0.088	0.352
3	0.090	0.005	0.171	1.391
4	0.050	0.028	0.159	0.688
5	0.100	0.016	0.138	2.003
6	0.077	0.010	0.116	0.569
7	0.025	—	0.018	0.196
8	0.022	0.005	0.044	0.388
9	0.041	0.011	0.071	0.784
10	0.125	0.013	0.043	0.969
11	0.563	0.105	0.228	2.349
12	0.093	0.012	0.113	1.282
13	0.073	0.008	0.088	0.446
14	0.049	—	0.028	0.757
15	0.140	0.007	0.094	0.637
16	0.044	0.005	0.030	0.344
17	0.052	0.011	0.041	0.381
18	0.051	0.021	0.026	0.440
19	0.307	0.028	0.030	0.841
20	0.131	0.011	0.078	0.729
21	0.135	0.019	0.051	1.176
22	0.062	—	0.016	0.247
23	0.087	—	0.029	0.430
24	0.100	0.007	0.064	0.624
25	0.040	—	0.026	0.629
26	0.120	0.012	0.110	0.487
27	0.040	—	0.024	0.265
28	0.100	0.010	0.120	0.723
29	0.030	—	0.014	0.200
30	0.098	0.014	0.115	0.675

注: 葵花籽油食品模拟物中的检出限为 0.05 mg/kg, 其他模拟物的检出限为 0.005 mg/kg, 低于检出限的视为未检出, 用“—”表示

表 3 模拟物中苯乙烯迁移量的不同取值汇总

Tab.3 Summary of different values of styrene migration amount in the simulants

物质 名称	食品模 拟物	苯乙烯迁移量/(mg·kg ⁻¹)			
		平均值	中位值	95%置信区间	最高检出值
苯乙 烯	水	0.105	0.082	0.098~0.113	0.563
	酸类	0.013	0.010	0.012~0.014	0.105
	醇类	0.079	0.068	0.075~0.083	0.228
	脂类	0.784	0.633	0.743~0.825	2.531

表 4 一次性发泡餐具中苯乙烯的日累积暴露量

Tab.4 Cumulative daily exposure level of styrene in disposable foamed tableware mg/(d·kg)

产品 类型	平均值	中位值	95%置信 区间	最高 检出值
一次性发泡餐具	0.002	0.001	0.0015~0.0017	0.006

费品安全风险管理导则》^[16]、GB/T 22760—2008《消费品安全评估通则》等安全风险评估方法^[17—19]，邀请相关领域的专家，结合检测结果，对照风险发生的严重程度及伤害发生的可能性，进行独立、客观的评

估。统计评分的平均值后，按风险等级划分表确定风险等级，详细的风险危害评估结果见表 5。由表 5 可以看出，经过专家的评估打分，认为一次性发泡餐具中苯乙烯单体的迁移为 L 级，即低风险。

表 5 一次性发泡餐具质量安全风险评估
Tab.5 Quality safety risk assessment of disposable foamed tableware

产品名称	使用场景模拟	使用人群	危害种类	危害严重程度评分*	危害严重程度	伤害发生的可能性评分*	伤害发生的可能性等级
一次性发泡餐具	在 100 ℃，使用 2 h 时，有害物质迁移到食品后经口进入体内	成年人	苯乙烯	4.9	严重	2.9	Ⅵ

注：*列为专家与消费者代表评估打分的平均值；风险发生的可能性分级中，Ⅷ≤1 分，1 分<Ⅶ≤2 分，2 分<Ⅵ≤4 分，4 分<Ⅴ≤5 分，5 分<Ⅳ≤6 分，6 分<Ⅲ≤7 分，7 分<Ⅱ≤9 分，9 分<Ⅰ≤10 分

3 结语

对不同流通领域购买的 30 批次样本在水、乙酸（3%）、乙醇（10%）、葵花籽油这 4 种食品模拟物中，于 100 ℃下接触 2 h 后，测定模拟物中苯乙烯单体的迁移情况，结果发现，苯乙烯在水、乙酸（3%）、乙醇（10%）、葵花籽油这 4 种食品模拟物中均有迁出，在葵花籽油食品模拟物中，苯乙烯迁移量较高，其次是水、10%乙醇、3%乙酸。在风险评估环节，计算得到苯乙烯单体的日累积暴露量，结果小于 JECFA 规定的苯乙烯安全摄入量，结合专家的评估结果，最终确定一次性发泡餐具中苯乙烯单体迁移的风险等级属于 L 级（低风险）。

参考文献：

- [1] 360 百科. 发泡餐具[EB/OL]. (2015-05-05)[2018-01-10]. <http://baike.so.com/doc/5357430-5592958.html>.
- [2] 刘英俊. 如何正确认识和使用一次性聚苯乙烯发泡餐具[J]. 中国包装工业, 2010(10): 8—16.
- [3] 王勇华. 聚苯乙烯的性质、用途、合成原理及对发泡塑料餐具“解”与“禁”的解析[J]. 江西化工, 2016(2): 164—166.
- [4] 韩陈, 秦紫明. 食品包装用发泡聚苯乙烯成型品中二氟二氯甲烷的测定[J]. 上海化工, 2013, 38(5): 20—22.
- [5] 王燕, 曹丽芬, 朱宇宏, 等. 气相色谱法测定挤塑聚苯乙烯泡沫塑料中 3 种发泡剂的残留量[J]. 理化检验 (化学分册), 2017, 53(5): 578—580.
- [6] 邵美玲, 吕昌银, 李芳, 等. 一次性饭盒中残留苯乙烯的反相高效液相色谱法测定方法及溶出特性[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(3): 540—543.
- [7] 陈文林. 食品级发泡聚苯乙烯中苯乙烯迁移研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015.
- [8] 宋雪超, 林勤保, 方红. 聚苯乙烯包装材料中苯乙烯检测及迁移的研究进展[J]. 包装工程, 2017, 38(1): 1—6.
- [9] GENUALDI S, NYMAN P, BEGLEY T. Updated Evaluation of the Migration of Styrene Monomer and Oligomers from Polystyrene Food Contact Materials to Foods and Food Simulants[J]. Food Additives & Contaminants, 2014, 31(4): 723—733.
- [10] GB 31604.1—2015, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S].
- [11] 王燕, 曹丽芬, 朱宇宏, 等. 气相色谱法测定挤塑聚苯乙烯泡沫塑料中 3 种发泡剂的残留量[J]. 理化检验 (化学分册), 2017, 53(5): 578—580.
- [12] WANG Yan, CAO Li-fen, ZHU Yu-hong, et al. Gas Chromatography Determination of Extruded Polystyrene Foam Plastic in the Residues of Three Kinds of Foaming Agent[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(5): 578—580.
- [13] SHAO Mei-ling, LYU Chang-yin, LI Fang, et al. Determination of Styrene Residue in Disposable Lunch Boxes Using Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography and Its Dissolving Characteristic[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2013, 23(3): 540—543.
- [14] CHEN Wen-lin. Study on the Migration of Styrene Based on Food Grade Expand-polystyrene[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-tech University, 2015.
- [15] SONG Xue-chao, LIN Qin-bao, FANG Hong. Research Progress on Detection and Migration of Styrene in Polystyrene Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(1): 1—6.

- GB 31604.1—2015, National Food Safety Standard the General Principles of the Migration of Food Contact Materials and Products Test[S].
- [11] GB 5009.156—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S].
- GB 5009.156—2016, National Food Safety Standard General Principles of Food Contact Materials and Products Migration Test Pretreatment Method[S].
- [12] 毛希琴, 郑顺, 姜子波, 等. 欧盟和美国对塑料食品包装材料的安全评估模式[J]. 国外塑料, 2008, 26(6): 43—45.
- MAO Xi-qin, ZHENG Shun, JIANG Zi-bo, et al. Safety Evaluation for Food Contact Plastic Materials in USA and European Union[J]. World Plastic, 2008, 26(6): 43—45.
- [13] 朱蕾, 樊永祥, 徐海滨, 等. 欧美和日本等国食品包装材料膳食暴露评估方法的比较分析[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(5): 479—484.
- ZHU Lei, FAN Yong-xiang, XU Hai-bin, et al. Comparison and Analysis on Dietary Exposure Assessment Methods of Food Packaging Materials in Relevant Countries[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2012, 24(5): 479—484.
- [14] US FDA/CFSAN. Guidance for Industry-Preparation of Premarket Notifications for Food Contact Substances: Chemistry Recommendations[DB/OL]. (2017-07-12)[2018-01-12]. <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa2pmnc.html>.
- [15] 人民网. 方便面里的“致癌物”你都知道吗[EB/OL]. (2016-08-08)[2018-01-12]. <http://news.sohu.com/20160808/n463056686.shtml>.
- People's Daily Online. "Carcinogen" in the Instant Noodles Do You Know[EB/OL]. (2017-07-12)[2018-01-12]. <http://news.sohu.com/20160808/n463056686.shtml>.
- [16] GB/T 28803—2012, 消费品安全风险管理导则[S].
- GB/T 28803—2012, Directives for Risk Management of Consumer Products Safety[S].
- [17] GB/T 22760—2008, 消费品安全评估通则[S].
- GB/T 22760—2008, General Principles for Risk Assessment of Consumer Product Safety[S].
- [18] 谢文斌, 戴航, 侯向昶, 等. 一种化学危害风险评估方法的探讨[J]. 标准科学, 2016(1): 24—25.
- XIE Wen-jian, DAI Hang, HOU Xiang-chang, et al. Discussion on a Chemical Hazard Risk Assessment Method[J]. Standard Science, 2016(1): 24—25.
- [19] 刘霞, 罗红旗. 消费品安全风险评估[J]. 中国质量, 2009(9): 10—11.
- LIU Xia, LUO Hong-qi. Consumer Product Safety Risk Assessment[J]. China Quality, 2009(9): 10—11.