

# 食盐软塑包装 PAEs 增塑剂的迁移规律研究

程惠峰, 杨祖彬, 赵媛

(重庆工商大学, 重庆 400067)

**摘要:** 以塑料包装中增塑剂对食品的污染为启示, 分析了食盐软塑包装中 4 种典型邻苯二甲酸酯类(PAEs)增塑剂: 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二辛脂(DOP)在食盐溶液中的迁移; 论述了时间、温度和油脂类物质对上述 PAEs 增塑剂向食盐中迁移的量的影响。在此基础上, 提出了科学储盐容器、时间和地点的建议。

**关键词:** 食盐; 软塑包装; PAEs; 迁移

**中图分类号:** TB484. 1; TS206. 6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)15-0058-04

## Research on PAEs Plasticizer Migration Rule of Salt Flexible Plastic Packaging

CHENG Hui-feng, YANG Zu-bin, ZHAO Yuan

(Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

**Abstract:** Plasticizer in plastic packaging for food can be pollution. The migration of four typical PAEs plasticizer including DMP, DEP, DBP and DOP in salt solution was analyzed. The influence of time, temperature and grease on migration of the PAEs plasticizer to salt was discussed. Based on above analysis, scientific salt—storage advice about container, time and place were put forward.

**Key words:** salt; flexible plastic packaging; plasticizer; migration

食品安全关系到公众的身体健康, 食品包装增塑剂的迁移是污染食品的重要途径。增塑剂是一种加入到材料(通常是塑料、树脂或弹性体)中以改善可塑性、柔韧性和拉伸性的物质, 但其在加工和使用过程中会溶出、迁移和挥发损失, 对周围环境和人体健康造成危害。增塑剂种类繁多, 其中邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)的 DMP, DEP, DBP 和 DOP 被列入了中国环境优先污染物黑名单, 摄入过量会对人体造成诸如致癌、致畸以及免疫抑制性等伤害<sup>[1]</sup>。

食盐是关系国计民生的生活必需品, 主要成分 NaCl 属于无机化合物, 对有机物的吸附能力较低但仍然存在。目前, 国内食盐普遍采用软塑包装, PAEs 在食盐软塑包装中的迁移往往被忽视, 国内研究尚属空白。同时, 中国消费者对储盐方法存在误区: 以 3 口之家为例, 通常是食盐包装袋开封后, 以软塑包装袋为盛放容器, 置于厨房, 反复取用, 周期 1~2 月, 期间持续存在食盐软塑包装袋中 PAEs 增塑剂向食盐

迁移的情况。据此笔者通过科学实验, 分析 PAEs 迁移量与影响因素(温度、时间和油脂)的关系, 并在此基础上提出科学储盐建议。

## 1 实验

### 1.1 材料

6 种食盐软塑包装袋(随机购于市场): 编为 1~6 号; 4 种 PAEs 标准品(国家标准物质中心, 纯度大于 99.5%): DMP, DEP, DBP, DOP; 试剂(美国 TEDIA 公司): 二氯甲烷、甲醇、正己烷、乙酸乙酯、无水硫酸钠(分析纯)、乙酸乙酯(色谱纯)。

高纯氮气: 纯度 99.99%。

### 1.2 仪器

仪器: GC7890II 气相色谱仪(配 FID 检测器)、电子天平(型号: JM-B3102)、0.45 针筒式微膜过滤器(Agilent 公司)、KQ-100VDB 型台式双频数控超声波

收稿日期: 2011-05-12

作者简介: 程惠峰(1977—), 男, 武汉人, 重庆工商大学讲师, 主要从事包装印刷和包装工程的教学与研究。

清洗器(昆山市超声仪器有限公司)、Turbovap II 样品浓缩仪(美国 Caliper 公司)、真空多管固相萃取装置(Supelco 公司)、硅胶固相萃取小柱(Supelco 公司)。

### 1.3 仪器条件

采用 HP-5 弹性石英毛细管柱  $30.0\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$  (id)  $\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$  (pf); 氢气流量  $30\text{ mL/min}$ , 助燃气体流量  $40\text{ mL/min}$ , 载气为高纯氮( $\text{N}_2$ ), 恒流模式为柱流量  $2.5\text{ mL/min}$ , 分流比为  $5:1$ ; 进样口温度  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , FID 检测器温度  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 柱升温程序: 初始温度  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , 保持  $2\text{ min}$ , 以  $20\text{ }^\circ\text{C/min}$  升温至  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 再以  $60\text{ }^\circ\text{C/min}$  升温至  $240\text{ }^\circ\text{C}$ , 保持  $1\text{ min}$ , 然后以  $40\text{ }^\circ\text{C/min}$  升温至  $260\text{ }^\circ\text{C}$ , 保持  $6\text{ min}$ ; 进样量为  $1\text{ }\mu\text{L}$ 。

### 1.4 混合标准系列溶液配制

取一定量的  $1000\text{ mg/L}$  的 DMP, DEP, DBP, DOP 标准溶液, 用二氯甲烷配成  $70\text{ mg/L}$  混合标准溶液, 再用二氯甲烷分别稀释成为  $1.00, 2.00, 5.00, 10.00, 50.00\text{ mg/L}$  的邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)系列溶液, 在  $5\text{ }^\circ\text{C}$  保存备用。

### 1.5 样品处理

将食盐软塑包装袋 1~6 号剪成均匀小块, 各取  $50\text{ g}$  放入具塞三角形瓶, 加入  $100\text{ mL}$  正己烷,  $50\text{ }^\circ\text{C}$  水浴超声萃取  $90\text{ min}$ , 浸泡  $24\text{ h}$ 。将提取液经无水硫酸钠过滤, 氮气吹扫浓缩至  $1\text{ mL}$ 。使用经乙酸乙酯活化的硅胶固相萃取小柱( $500\text{ mg}/(3\text{ mL})$ )进行净化和浓缩富集, 以  $3\text{ mL}$  乙酸乙酯洗脱(洗脱速率  $1\text{ mL/min}$ ), 用  $10\text{ mL}$  氮吹管收集洗脱液, 氮吹浓缩至  $1\text{ mL}$ , 过  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  一次性针筒式微膜过滤器于进样瓶, 使用气相色谱仪测定迁移量<sup>[2]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 4 种 PAEs 标准物质色谱图

4 种 PAEs 标准品色谱图见图 1, 4 种化合物在

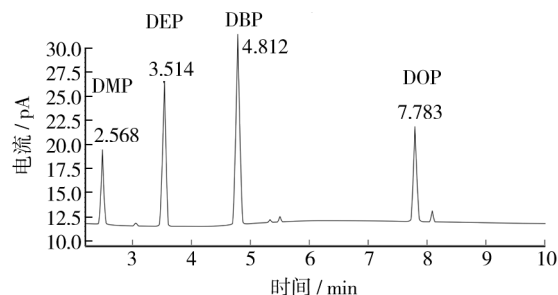


图 1 4 种 PAEs 标准品色谱图( $10\text{ }\mu\text{g/L}$ )

Fig. 1 Chromatograms of the four PAEs standard product ( $10\text{ }\mu\text{g/L}$ )

$10\text{ min}$  内有效分开, 峰型尖锐, 对称性好, 出峰附近都没干扰峰, 各峰间隔适宜, 是理想的色谱检测条件。

### 2.2 标准曲线回归方程和检出限(LOD)

取 4 种 PAEs 混合标准系列溶液, 按照上述色谱条件及 FID 条件进行分析, 外标法定量。每次进样  $1\text{ }\mu\text{L}$ , 平行测定 3 次, 计算峰面积的平均值, 并以峰面积和对应的浓度进行线性回归, 得出标准曲线回归方程和相关系数( $R$ ), 可知 4 种 PAEs 相关性良好, 相关系数  $R$  均大于  $0.9987$ 。采用相同实验方法, 对同一标准品平行测定 5 次, 计算出 4 种 PAEs 的最低检出限(信噪比  $S/N=3$ )<sup>[3]</sup>, 最低检出限  $0.03\sim 0.14\text{ mg/L}$ 。上述结果均见表 1。

表 1 4 种 PAEs 的回归方程、相关系数和检出限

Tab. 1 Regression equation, correlation coefficient and detect limit of four PAEs

	质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$					回归方程	相关系数 ( $R$ )	检出限 $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
	1.0	2.0	5.0	10.0	50.0			
DMP	1.7	3.2	11.1	19.1	86.4	$y=1.7235x+0.90477$	0.9988	0.04
DEP	1.8	3.3	11.6	19.8	88.9	$y=1.76598x+0.90018$	0.9991	0.14
DBP	2.5	4.7	17.1	28.1	132.5	$y=2.58309x+1.38463$	0.9989	0.03
DOP	2.7	4.9	18.1	28.8	134.6	$y=2.42334x+1.2645$	0.9987	0.05

### 2.3 实际样品测定

取 1~6 号食盐软塑包装袋, 用上述方法处理并设定色谱条件, 然后进行仪器测定, 外标法定量, 平行测定 3 次, 实验结果见表 2。

从表 2 可知, 5 种样品存在至少 1 种 PAEs 的迁

移(1 种样品未检测出, 原因可能是仪器精度不够, 或其增塑剂使用非 PAEs 物质代替, 不在检测范围内)。其中, 样品 6 中 DOP 质量浓度高达  $(2.34 \pm 0.13)\text{ mg/kg}$ , 表明国内食盐软塑包装袋质量参差不齐, 使用过程中可能存在安全隐患, 应引起行业质检部门和

消费者重视。

表 2 6 种食盐软塑包装 PAEs 检测结果 ( $N=3$ )

样品编号	DMP	DEP	DBP	DOP
样品 1	N. D	N. D	$0.98 \pm 0.043$	N. D
样品 2	N. D	N. D	N. D	N. D
样品 3	N. D	$0.74 \pm 0.018$	N. D	N. D
样品 4	$0.36 \pm 0.014$	N. D	N. D	$1.1 \pm 0.027$
样品 5	N. D	N. D	$0.28 \pm 0.05$	N. D
样品 6	N. D	N. D	N. D	$2.34 \pm 0.13$

## 2.4 时间对迁移量的影响

取检验出 DMP, DEP, DBP, DOP 的共 5 种食盐软塑包装袋, 在  $38\text{ }^{\circ}\text{C}$  (模拟厨房温度) 条件下, 分别浸泡于等量食盐溶液中, 定期 (每隔 5 d) 检测各食盐溶液中 4 种 PAEs 溶出量, 若同一种物质有 2 组检测结果则选取其中溶出量较大的一组, 通过数值拟合, 可模拟出存放时间对 4 种 PAEs 迁移量的影响, 结果见图 2。

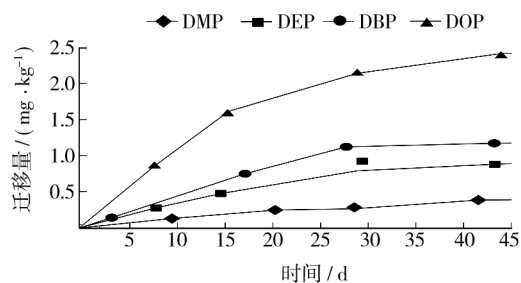


图 2 4 种 PAEs 向食盐迁移的量随时间变化的情况

Fig. 2 Migration quantity of the four PAEs from packaging into salt with time

从图 2 中可知, 在一定温度下, 4 种 PAEs 迁移量随时间延长而增加, 初期迁移速率均较快, 当 40 d 左右的时候, DMP 溶出量为  $(0.41 \pm 0.013)\text{ mg/kg}$ , DEP 溶出量为  $(0.87 \pm 0.015)\text{ mg/kg}$ , DBP 溶出量为  $(1.17 \pm 0.042)\text{ mg/kg}$ , DOP 溶出量为  $(2.41 \pm 0.11)\text{ mg/kg}$ , 且有一段时间后可达到动态平衡的趋势。分析原因, 食盐与软塑包装袋长期接触, 使其对包装材料的溶胀作用增强, 增加了包装袋大分子间的自由体积, 从而加大了 4 种 PAEs 和食盐的交换面积, 使其更容易迁移; 而经过一定时间后, 包装袋和食盐中的 PAEs 含量趋于相对稳定、变化不大的状态, 则达到

动态平衡。因此, 应避免食盐长期接触软塑包装袋, 以免造成增塑剂 PAEs 迁移污染, 正确做法是将食盐倒入非塑料材质容器存放。若习惯使用软塑包装袋为盛放食盐的容器, 则最好购质量较小的袋装食盐, 以便尽快食完。

## 2.5 温度对迁移量的影响

取检验出 DMP, DEP, DBP, DOP 的 5 种食盐软塑包装袋, 分别浸泡于等量的食盐溶液中, 以室温 ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 为起点, 每  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  检测 1 次食盐溶液中 4 种 PAEs 溶出量, 直至厨房温度 ( $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。若同一种物质有 2 组检测结果, 则选取其中溶出量较大的一组, 统计数据并拟合, 可模拟出存放温度对 4 种 PAEs 迁移的影响, 结果见图 3。

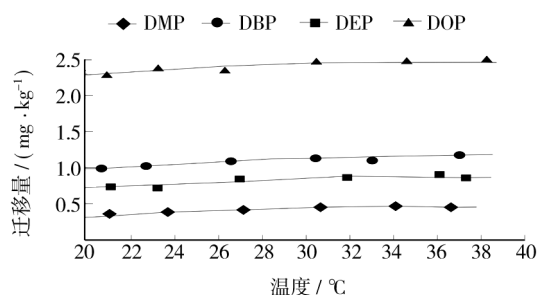


图 3 4 种 PAEs 向食盐迁移的量随温度变化的情况  
Fig. 3 Migration quantity of the four PAEs from packaging into salt with temperature

分析图 3, 4 种 PAEs 向食盐迁移过程中, 从  $20\sim 38\text{ }^{\circ}\text{C}$ , DMP, DEP, DBP, DOP 迁移量变化范围分别为  $0.35\sim 0.46$ ,  $0.73\sim 0.88$ ,  $0.97\sim 1.19$ ,  $2.31\sim 2.44\text{ mg/kg}$ , 虽然迁移速率随温度变化比较缓慢, 但迁移量持续增加。究其原因, 不同温度 4 种 PAEs 分子运动的激烈程度不同, 温度越高, 物质分子热运动能量越大, 向食盐中运动越激烈, 即较高的存储温度会促进 4 种 PAEs 向食盐迁移。因此, 应使软塑包装袋食盐尽量远离灶台, 置于阴凉、通风处。

## 2.6 油脂对迁移量的影响

将检验出 DMP, DEP, DBP, DOP 的 5 种食盐软塑包装袋, 分别浸泡于等量的食盐溶液、食盐与正己烷混合溶液中, 检测这 2 组溶液中 4 种 PAEs 的最高溶出量, 在相同溶液中若同一种物质有 2 组检测结果, 则选取其中溶出量最大的一组, 然后进行数据比较, 得到食盐软塑包装 4 种 PAEs 在 2 种不同溶液中的溶出量, 结果见图 4。

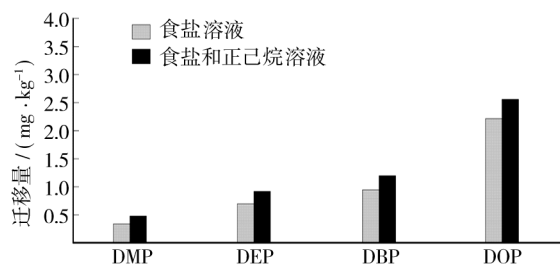


图4 4种PAEs分别向正己烷和食盐溶液迁移的量的比较

Fig. 4 Migration quantity of the four PAEs comparison between hexane and salt

根据图4,在食盐溶液中,DMP最高溶出量为0.357 mg/kg,DEP最高溶出量为0.731 mg/kg,DBP最高溶出量为0.963 mg/kg,DOP最高溶出量为2.251 mg/kg;在食盐与正己烷混合溶液中,DMP最高溶出量为0.472 mg/kg,DEP最高溶出量0.921 mg/kg,DBP最高溶出量为1.214 mg/kg,DOP最高溶出量为2.547 mg/kg。总体分析,4种PAEs在食盐和正己烷混合液的最高溶出量均大于纯食盐溶液的最高溶出量。由此说明,DMP,DEP,DBP和DOP在食盐与正己烷混合液中有更高的溶解性和稳定性,这是由于4种PAEs和正己烷都具有C—C长链结构,两者结构相似且极性相近,更容易发生迁移。日常生活里,在存储和取用食盐过程中,若以食盐软塑包装袋为盛放容器,则油脂类物质(食用油、油烟、切过肉类的手等)易附着在包装袋表面,促进增塑剂PAEs的迁移。由此推断影响PAEs迁移的因素:一是食盐本身的溶胀和吸附作用,导致微量PAEs迁移;二是附着在包装袋表面的油脂类物质的促进作用,增加了PAEs的迁移量。因此,应避免食盐软塑包装与油脂类物质长期接触,以免增加增塑剂PAEs迁移量。

### 3 结论

1) 随着时间的延长、温度的升高、油脂物质的粘附量增多,食盐软塑包装中的增塑剂PAEs迁移量越多。目前,食品包装制品使用增塑剂在短期内无法改变,因此对于此类污染物的迁移影响,可在物化特性、生物活性等领域展开深入研究。

2) 科学储盐。食盐软塑包装袋开封后,建议将

食盐倒入非塑料材质容器中(玻璃或陶瓷),置于干燥通风处,适宜温度为 $(24 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,避免敞开放置于厨房灶台,否则容易粘附油脂类物质,导致增塑剂PAEs迁移量增加。

3) 研究(实验)方法适用于探索食品包装其它增塑剂物质的迁移规律,从而为合理评估增塑剂的影响提供理论依据。

### 参考文献:

- [1] 姜丽佳,王向阳,施青红,等.与食品接触的塑料成型品中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定[J].食品科技,230—233.
- [2] 许国旺.现代实用气相色谱法[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [3] 柴丽月.食品及包装材料中邻苯二甲酸酯的检测与迁移规律的初步研究[D].南京:南京农业大学,2008.
- [4] 姚卫蓉.食品中酞酸酯类化合物的研究概况[J].食品研究与开发,2004,25(6):21—23
- [5] 王志伟,孙彬青,刘志刚,等.包装材料中化学物迁移研究[J].包装工程,2004,25(5):1—4
- [6] 贾芳,李慧勇,王继才,等.食品包装用PVC瓶盖垫片中增塑剂DEHP的迁移研究[J].包装工程,2011,32(1):60—62.
- [7] 孙利.与食品接触的塑料成型中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定[J].中国卫生检验杂志,2008,18(3):393—396.
- [8] BOUSSOUM M O, ATEK D, BELHANECH N. Interactions between Poly(vinyl chloride) Stabilised with Epoxidised Sun-flower Oil and Food Simulants[J]. Polymer Degradation and stability,2006,91:579—584.
- [9] PEREIR Conizen, RAO C Vaman. Combined and Individual Administration of Diethyl Phthalate and Polychlorinated Biphenyls and Its Toxicity in Female Wistar Rats [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2006,21:93—102.