

技术专论

微波条件下 PVC 食品保鲜膜中 DNBP 在水基模拟物中的迁移行为研究

付善良, 丁利, 焦艳娜, 朱绍华, 龚强, 成婧, 王利兵

(湖南省检验检疫科学研究院 湖南出入境检验检疫技术中心, 食品安全科学技术湖南省重点实验室, 长沙 410004)

摘要: 以气相色谱-质谱联用技术为分析手段, 研究了在微波条件下 PVC 食品保鲜膜中 DNBP 在 3 种水基食品模拟物中的迁移规律。实验结果表明, DNBP 的迁移量随微波功率、加热时间和加热温度的增加而增大, 并与食品模拟物的种类有关; 当加热温度和加热时间相同时, 微波加热条件下 DNBP 在 3 种食品模拟物中的迁移量均高于常规加热方式。

关键词: 微波; 邻苯二甲酸二丁酯; 食品模拟物; 迁移

中图分类号: TB484.1; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)19-0134-05

Study on Migration of DNBP in PVC Film into Aqueous Simulants after Microwave Heating

FU Shan-liang, DING Li, JIAO Yan-na, ZHU Shao-hua, GONG Qiang, CHENG Jing, WANG Li-bing

(Hunan Key Laboratory of Food Safety Science & Technology, Technology Center of Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Hunan Academy of Inspection and Quarantine, Changsha 410004, China)

Abstract: Migration of DNBP in PVC film for food packaging into aqueous simulants after microwave heating was studied using gas chromatography-mass spectrometry as the analytical method. The tests showed that the migration increases with the increase of microwave power, heating time, and heating temperature, and is in relation with the types of simulants; when the heating time and heating temperature is the same, the migration of DNBP into three types of food simulant under microwave heating is relatively higher than traditional heating.

Key words: microwave; DNBP; food stimulant; migration

食品包装是保证食品安全的最后环节。塑料由于具有好的性能和低廉的价格, 在食品包装领域得到了广泛的应用。然而, 塑料内某些化学物质(包括单体、添加剂、加工助剂、低聚物、分解产物等)在与食品接触过程中会透过包装材料向食品发生渗透、迁移, 从而污染食品。其中, 一些迁移物具有毒性甚至致癌作用, 危害消费者的健康^[1-6]。

邻苯二甲酸二丁酯(DNBP)是邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)的一种^[7]。PAEs 是一类环境激素类物质, 可在极低的浓度下干扰人类和动物的内分泌系

统, 还可导致细胞突变, 致畸和致癌, 严重危害人们的身体健康^[8-9], 因此已被多个国家列为优先控制的污染物^[10]。PAEs 主要用作塑料的增塑剂, 以提高塑料强度和增大塑料的可塑性。其中使用最多的是 DNBP 和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)^[11]。由于 PAEs 在塑料中呈游离态, 与塑料之间仅以氢键和范德华力连接, 彼此保留着独立的化学性质^[12-13], 因此, 含 PAEs 的塑料与食品接触时, PAEs 会溶出并污染食品^[14], 进而进入人体, 危害人的健康。据报道^[15], 我国健康人群血液中的 DNBP 的检出率高达

收稿日期: 2012-07-16

作者简介: 付善良(1977—), 男, 湖南人, 硕士, 湖南出入境检验检疫局技术中心工程师, 主要研究方向为食品安全与检验检疫安全。

通讯作者: 王利兵(1967—), 男, 博士, 湖南省检验检疫科学研究院研究员, 主要研究方向为食品安全与检验检疫安全。

62%,平均达 78.29 mg/L。DNBP 及其代谢产物在尿液和母乳中也有检出^[16-17]。

无论食品包装材料中的有害物质的含量有多高,真正对人体产生危害的只是迁移到食品中的那一部分,因此,食品包装材料中增塑剂迁移规律的研究日益受到重视。近年来,国内外研究人员就食品包装材料中 PAEs 向食品或食品模拟物迁移的规律进行了系统的研究,探讨了增塑剂的迁移量与接触面积、迁移温度、迁移时间、增塑剂的初始浓度,以及食品模拟物的种类的关系^[18-20]。然而,微波加热条件下增塑剂的迁移规律的研究却少有报道。笔者采用气相色谱-质谱(GC/MS)联用方法,用 3 种食品模拟物分别模拟食品包装内 3 种不同性质的食品,对 PVC 食品保鲜膜中的 DNBP 在微波加热条件下进行迁移实验,从而得到 DNBP 在微波加热条件下的迁移规律。

1 实验

1.1 仪器和试剂

Varian 450GC-300MS 气相色谱-质谱联用仪(美国瓦里安公司);MARS-5 型微波消解/萃取系统(美国 CEM 公司),配备石英萃取罐和光纤传感器(用于检测控制温度)。

DNBP 由 Dr. Ehrenstorfer 公司提供,纯度为 99.5%;正己烷(HPLC)和丙酮(HPLC)由 Sigma-Aldrich 公司提供,冰乙酸、无水乙醇购自国药集团,纯度为分析纯。所有有机试剂经重新蒸馏并确定无 DNBP 后使用。水为超纯水。

由于塑料器皿可能含 DNBP,所以尽量使用玻璃器皿。所有玻璃器皿洗净后,使用超纯水淋洗 3 次,丙酮浸泡 1 h,在 200 °C 下烘烤 2 h,冷却至室温备用。

水性食品(pH>4.5)、酸性食品(pH≤4.5 的水性食品)和酒性食品的成分和比例及所模拟的食品类型见表 1。

表 1 食品模拟物的成分、比例以及所模拟的食品类型

Tab.1 Composition and proportion of food stimulants and the types of simulated food

食品模拟物种类	成分和比例	食品类型
模拟物 A	超纯水	水性食品(pH>4.5)
模拟物 B	3 %(体积分数) 乙酸	酸性食品 (pH≤4.5 的水性食品)
模拟物 C	15 %(体积分数)乙醇	酒性食品

1.2 色谱-质谱条件

DB-17MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为高纯 He(99.999%),流速为 1.0 mL/min。进样口温度为 250 °C,传输线温度为 280 °C。柱温程序为:初始温度 100 °C,保持 1 min,以 20 °C/min 升至 250 °C,保留 5 min。进样方式为不分流,0.75 min 后打开分流阀,进样体积为 1 μL。

电离方式为电子轰击电离源(EI),电离能量为 70 eV,灯丝电流为 50 μA,EMV 电压为 1300 V。四极杆温度为 40 °C,离子源温度为 230 °C,溶剂延迟时间为 5 min。检测方式为选择离子监测模式(SIM),监测离子及丰度比等 GC/MS 参数,见表 2。

表 2 邻苯二甲酸二正丁酯(DNBP)的 GC-MS 参数

Tab.2 GC-MS parameters of DNBP

化合物	保留时间 /min	定量离子 (m/z)	定性离子及其丰度
DNBP	10.074	149	149 : 121 : 205 : 223 (100 : 2 : 3 : 3)

1.3 建立标准曲线

采用外标法分析迁移到食品模拟物中的 DNBP 的浓度。精密称取 DNBP 0.0100 g 于 100 mL 容量瓶中,用正己烷定容,配成 DNBP 含量为 0.1 mg/mL 的标准储备液。分别吸取 0,10,20,50,100 μL DNBP 标准储备液于 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容至刻度,配成浓度分别为 0,0.1,0.2,0.5,1.0 μg/mL 的标准系列溶液,进样 1.0 μL 进行 GC/MS 测定。以保留时间定性,峰面积定量,制作峰面积-质量浓度标准曲线。线性方程为:Y=73916X+1344.8,相关系数为 0.9994,线性范围为 0~1.0 μg/mL。

1.4 样品

实验用 PVC 塑料膜样品购自长沙某农贸市场(已检出 DNBP 的含量为 14.8%)。样品先用超纯水洗净,再用滤纸擦干。用剪刀将样品均匀地切成 20 mm×40 mm 的小块。

1.5 方法

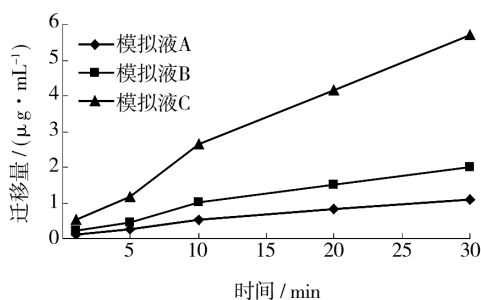
取 PVC 塑料膜样品一块置于石英玻璃萃取罐中,加入 20 mL 食品模拟物浸没。将萃取罐置于 MAE 系统内,设置一定的微波功率、加热温度和加热时间,进行微波加热处理。处理后,冷却至 40 °C 以下,按行业标准方法^[17]处理:准确量取 5 mL 模拟物浸泡液于 10 mL 离心试管中,加入 2 mL 正己烷,振

荡提取 10 min, 静置分层, 取出上层正己烷层, 再重复提取 2 次, 合并正己烷提取液于 10 mL 容量瓶中, 定容至刻度, 混合均匀, 取约 1 mL 供仪器检测。样液可根据具体情况进行稀释, 使其测定值在标准曲线的线性范围内。

2 结果与讨论

2.1 微波加热时间对 DNBP 迁移的影响

微波功率为 800 W, 温度为 80 °C 条件下, 加热 1, 5, 10, 20, 30 min 时, DNBP 在 3 种食品模拟物中的迁移结果见图 1。从图 1 可以看出, DNBP 在 3 种食品



微波功率 800 W, 温度 80 °C

图 1 微波加热时间对 DNBP 在 3 种食品模拟物中的迁移的影响

Fig. 1 Migration of DNBP in three types of food simulant during different heating time

模拟物中的迁移量都随时间的增长而增大, 且前 10 min 迁移量增加较快, 10 min 后增加缓慢。

2.2 微波功率对 DNBP 迁移的影响

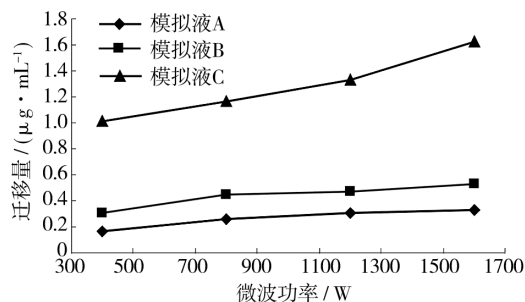
不同微波功率下, 在 80 °C 加热 5 min 后, DNBP 在 3 种食品模拟物中的迁移结果见图 2。从图 2 可以看出, 在加热温度和加热时间相同的情况下, DNBP 在 3 种食品模拟物中的迁移量随着微波功率的增加而增大。

2.3 微波加热温度对 DNBP 迁移的影响

微波功率和加热时间相同时, 不同的加热温度下 DNBP 在 3 种食品模拟物中的迁移结果见图 3。从图 3 可以看出, 当微波功率和加热时间相同时, DNBP 在 3 种食品模拟物中的迁移量随着加热温度的增高而显著增大。

2.4 模拟物种类对 DNBP 迁移的影响

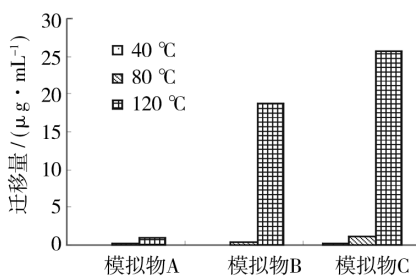
从图 1—3 可以看出, 在相同的条件下, 模拟物的种类对 DNBP 也有较大的影响。在较低的加热温度



温度为 80 °C, 加热时间为 5 min

图 2 微波功率对 DNBP 在 3 种食品模拟物中的迁移的影响

Fig. 2 Migration of DNBP in three types of food simulant under different microwave powers



微波功率 800 W, 加热时间 5 min

图 3 加热温度对 DNBP 在 3 种食品模拟物中的迁移的影响

Fig. 3 Migration of DNBP in three types of food simulant under different heating temperature

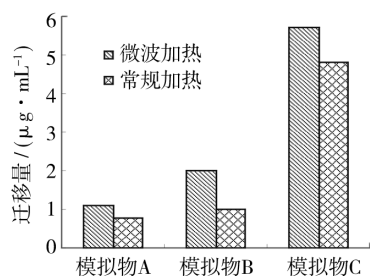
下, DNBP 在食品模拟物 B 中的迁移量要略高于在食品模拟物 A 中的迁移量, 而 DNBP 在食品模拟物 C 中的迁移量要大大高于在食品模拟物 A 和 B 中的迁移量; 但在较高的加热温度下 (120 °C), DNBP 在食品模拟物 B 和 C 中的迁移量均显著高于食品模拟物 A。

2.5 微波加热与常规加热的比较

图 4 显示微波功率 800 W, 80 °C 加热 30 min 与常规加热 (80 °C) 30 min 时 DNBP 在 3 种食品模拟物中的迁移。从图 4 可以看出, 在加热温度和加热时间相同的情况下, 微波加热条件下 DNBP 在 3 种食品模拟物的迁移量均高于常规加热方式。这可能与微波加热方式的独特性有关。

3 结论

以 GC/MS 为分析手段, 研究了在微波加热条件下 PVC 食品保鲜膜中的 DNBP 在水基食品模拟物中



微波功率 800 W, 加热时间 5 min

图 4 2 种条件下 DNBP 在 3 种食品模拟物中的迁移对比

Fig. 4 Comparable migration of DNBP in three types of food simulant

的迁移规律。结果发现, DNBP 的迁移量随微波功率、加热时间和加热温度的增加而增大; DNBP 的迁移量也与食品模拟物的种类有关。此外, 还比较了在加热温度和加热时间相同时, 微波加热与常规加热条件下 DNBP 在 3 种食品模拟物中的迁移量, 结果发现, 微波加热条件下 DNBP 在 3 种食品模拟物中的迁移量均高于常规加热。

参考文献:

- [1] 刘志刚, 王志伟, 胡长鹰. 塑料包装材料化学物迁移试验中食品模拟物的选用[J]. 食品科学, 2006, 27(6): 271—274.
LIU Zhi-gang, WANG Zhi-wei, HU Chang-ying. Study on Selection of Food Analogues for Chemical Substances Migration Tests from Plastic Packaging Material[J]. Food Science, 2006, 27(6): 271—274.
- [2] 陈志锋, 潘健伟, 储晓刚, 等. 塑料食品包装材料中有害化学残留物及分析方法[J]. 食品与机械, 2006(2): 3—7.
CHEN Zhi-feng, PAN Jian-wei, CHU Xiao-gang, et al. Test and Analysis Methods for Chemical Contaminants in Plastic Food Packaging Materials[J]. Food & Machinery, 2006(2): 3—7.
- [3] 赵威威. 塑料包装材料中化学物向脂肪类食品的迁移研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007.
ZHAO Wei-wei. Migration of Chemical Substances from Plastic Packaging Materials into Fatty Food[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2007.
- [4] 宗蒨. 国外关注“包装材料向食品的迁移”[J]. 中国包装工业, 2006(7): 20—21.
ZONG Shi. "The Migration of Packaging Materials to Food" is being Concerned about in Abroad[J]. China Packaging Industry, 2006(7): 20—21.
- [5] 王志伟, 孙彬青, 刘志刚. 包装材料化学物迁移研究[J]. 包装工程, 2004, 25(5): 1—10.
WANG Zhi-wei, SUN Bin-qing, LIU Zhi-gang. On Migration of Constitutes of Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(5): 1—10.
- [6] 樊永祥, 王竹天. 国内外食品包装材料安全管理状况及对策分析[J]. 中国食品卫生杂志, 2006(4): 342—345.
FAN Yong-xiang, WANG Zhu-tian. Comparison and Analyze on International Food Packaging Regulation[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2006(4): 342—345.
- [7] SUNG H H, KAO W Y, SU Y J. Effects and Toxicity of Phthalate Esters to Hemocytes of Giant Freshwater Prawn *Macrobrachium Rosenbergii*[J]. Aquat Toxicol, 2003, 64(1): 25—37.
- [8] 石志博, 姚宁, 朱玉, 等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂的正确评价和使用[J]. 塑料助剂, 2009(5): 43—49.
SHI Zhi-bo, YAO Ning, ZHU Yu, et al. The proper evaluation and use of phthalate plasticizers[J]. Plastics Additives, 2009(5): 43—49.
- [9] 孙利, 陈志锋, 雍伟, 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]. 中国卫生检验杂志, 2008(3): 393—395.
SUN Li, CHEN Zhi-feng, YONG Wei, et al. Determination of migration of phthalates in plastic articles intended to come into contact with foodstuffs—GC/MS[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008(3): 393—395.
- [10] GU J D, LI J, WANG Y. Biochemical pathway and degradation of phthalate ester isomers by bacteria[J]. Water Sci Technol, 2005, 52(8): 241—8.
- [11] 刘辉, 方战强, 曾宝强, 等. 4 种活性炭吸附典型内分泌干扰物 DBP 的特性[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2008(4): 87—93.
LIU Hui, FANG Zhan-qiang, TSANG Po Keung, et al. Characteristic of Typical Endocrine Disruptor dbp Adsorbed using Four different Activated Carbons[J]. Journal of South China Normal University(Natural Science Edition), 2008(4): 87—93.
- [12] NERIN C, CACHO J, GANCEDO P. Plasticizers from Printing Inks in a Selection of Food Packagings and Their Migration to Food[J]. Food Addit Contam, 1993, 10(4): 453—60.
- [13] PAGE B D, LACROIX G M. Studies into the Transfer and Migration of Phthalate Esters from Aluminium Foil-paper Laminates to Butter and Margarine[J]. Food Addit Contam, 1992, 9(3): 197—212.

- [14] PETERSEN J H. Survey of di-(2-ethylhexyl) Phthalate Plasticizer Contamination of Retail Danish Milks[J]. Food Addit Contam, 1991, 8(6): 701-5.
- [15] 刘慧杰, 舒为群, 李学奎, 等. 人体内有机物分析及邻苯二甲酸酯含量测定[J]. 中国公共卫生, 2004(3): 66-67.
- LIU Hui-jie, SHU Wei-qun, LI Xue-kui, et al. Analysis on Organic Compounds Component and Determination of Phthalate Acid Esters in Human Body[J]. China Public Health, 2004(3): 66-67.
- [16] HOPPIN J A, BROCK J W, DAVIS B J, et al. Reproducibility of Urinary Phthalate metabolites in First Morning Urine Samples[J]. Environ Health Perspect, 2002, 110(5): 515-518.
- [17] CMA. Comments of the Chemical Manufacturers Association Phthalate Esters panel in Response to Request For public Input on seven Phthalate Esters[R]. Washington, DC: Chemical Manufacturers Association, 1999.
- [18] 龚丽雯, 王成云, 李京会, 等. PVC 包装膜中己二酸酯类增塑剂在水中的迁移行为研究[J]. 聚氯乙烯, 2006(9): 31-35.
- GONG Li-wen, WANG Cheng-yun, LI Jing-hui, et al. Research on the Migration Behavior of Adipates Contained in PVC Packaging Films in Water[J]. Polyvinyl Chloride, 2006(9): 31-35.
- [19] 郑文芝, 周勇强, 张霖霖. PVC 塑料制品中增塑剂 PAEs 在水环境中迁移规律的研究[J]. 广东化工, 2006(3): 29-30.
- ZHENG Wen-zhi, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Lin-lin. Study on the Rules of Transfer of Plasticizers PAEs of Plastic PVC in Water Environment [J]. Guangdong Chemical Industry, 2006(3): 29-30.
- [20] 俞晔, 王鑫, 孙利, 等. 塑料制品中酞酸酯向食品模拟物迁移的研究[J]. 食品科技, 2008(12): 117-119.
- YU Ye, WANG Xin, SUN Li, et al. Study on the Migration of Phthalate Esters of Plastic Packing in Food[J]. Food Science and Technology, 2008(12): 117-119.

~~~~~

(上接第 38 页)

- [2] 徐信武, 许清林, 周定国. 洋麻秆刨花板的实验室研究(I) [J]. 林产工业, 2004, 31(3): 28-31.
- XU Xin-wu, XU Lin-qing, ZHOU Ding-guo. Experimental Particleboard from Kenaf Stalk (I)——Influence of Structure on Board Performances[J]. China Forest Products Industry, 2004, 31(3): 28-31.
- [3] 徐信武, 许清林, 周定国. 洋麻秆刨花板的实验室研究(II) [J]. 林产工业, 2004, 31(5): 29-31.
- XU Xin-wu, XU Lin-qing, ZHOU Ding-guo. Experimental Particleboard from Kenaf Stalk (II)——Influences of Glue and Raw Materials on Board Performances[J]. China Forest Products Industry, 2004, 31(5): 29-31.
- [4] 王晓敏, 王男, 徐瑾. 利用红麻制浆废弃物模压包装材料的研究[J]. 包装工程, 2004, 25(3): 16-18.
- WANG Xiao-min, WANG Nan, XU Jin. Research on Molded Packaging Material Utilized the Bluish Dogbane Pulping Wastes[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(3): 16-18.
- [5] 徐朝阳, 李大纲. 水性改性淀粉胶在包装用麻秆中密度纤维板中胶合机理的研究[J]. 包装工程, 2006, 27(3): 3-5.
- XU Zhao-yang, LI Da-gang. A Study on Bonding Mechanism of Water-based Modified Starch Adhesive Used in the Packaging of Middle Density Fiberboard of Kenaf Stalk[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(3): 3-5.
- [6] 叶舟, 陈希荣. 麻秆芯缓冲包装材料静态缓冲特性和蠕变性能研究[J]. 北京印刷学院学报, 2007, 14(2): 11-13.
- YE Zhou, CHEN Xi-rong. The Kenaf Core Buffer Packaging Material Study of Static Cushioning Property and Creep Property[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2007, 14(2): 111-122.
- [7] WIDYORINI Ragil, XU Jian-ying, TAKASHI Watanabe, et al. Chemical Changes in Steam-pressed Kenaf Core Binder Less Particleboard[J]. Journal of Wood Science, 2005, 51: 26-32.
- [8] XU Jian-ying, HAN Guang-ping, WONG E D, et al. Development of Binderless Particleboard from Kenaf Core Using Steam-injection Pressing [J]. The Japan Wood Research and Society, 2003, 49: 327-332.
- [9] XU Jian-ying, WIDYORINI Ragil, SHUICHI Kawai. Properties of Kenaf Core Binderless Particleboard Reinforced with Kenaf Bast Fiber-woven Sheets[J]. Journal of Wood Science, 2005, 51: 415-420.
- [10] OKUDA Nobuhisa, SATO Masatoshi. Manufacture and Mechanical Properties of Binder Less Boards from Kenaf Core[J]. The Japan Wood Research and Society, 2004, 50: 53-61.