

自热食品加热过程中的食用安全性研究

刘竞阳¹, 何天宇¹, 黄忠民², 李晓莉³, 吴晓蒙¹, 廖小军¹

(1. 中国农业大学 食品科学与营养工程学院, 北京 100083; 2. 河南农业大学, 郑州 450002;
3. 陆军勤务学院, 重庆 401331)

摘要: **目的** 基于消费者对于自热食品目前存在的担忧, 探究自热包在自加热过程中由于挥发性气体、塑化剂迁移等带来的安全性问题。**方法** 选取6个品牌的市售自加热包, 测定其发热过程中生成气体种类、排放量及在食物中残留情况, 通过对比相应限值, 对其危害性进行分析。**结果** 6种常见市售自加热包在发热过程中共检出17种有害气体, 释放量均低于大气污染及吸入毒性的规定限值。但自加热过程会使食物中混入三氯甲烷, 且橄榄油中的三氯甲烷残留多于米饭中的。随加热时间延长, 三氯甲烷残留量呈现先升高后下降的趋势, 最终残留量接近规定限值。食品自加热后未发现塑化剂残留。**结论** 自热食品加热过程中潜在的主要安全隐患为包装袋的三氯甲烷残留, 应避免自热过程中产生的气体与食品直接接触。本研究为自热食品自加热过程中危害分析以及后续自热食品及其包装的研发提供了数据支撑。

关键词: 自热食品; 自加热; 挥发性有机物; 三氯甲烷; 安全性

中图分类号: TS201.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)09-0010-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.09.002

Consumption Safety of Self-heating Foods in Heating

LIU Jing-yang¹, HE Tian-yu¹, HUANG Zhong-min², LI Xiao-li³,
WU Xiao-meng¹, LIAO Xiao-jun¹

(1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;
2. Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; 3. Army Logistics Academy, Chongqing 401331, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the safety of self-heating packages due to volatile gases, plasticizer migration, etc. during self-heating based on the concerns about the safety of self-heating food from consumers. In this work, six brands of self-heating food packages purchased from market were selected to determine the types of gases generated during the self-heating process, their emissions and residues in the food, and analyze the hazard during self-heating by comparing with the corresponding limit values. It was found that 17 harmful gases were detected during the self-heating process, but the emission levels were all under the standard of air pollution and inhalation toxicity limits. But during self-heating, the food might be mixed with trichloromethane, which was detected more in the olive oil than rice. With the extension of heating time, the residual level of trichloromethane increased first and then decreased, and finally got close to the limit value. No residue of plasticizer was found after self-heating. The study suggests that the main potential safety issue in self-heating food is the residues of trichloromethane. Direct contact between the food and the gases released in self-heating should be prevented. This study provides data support for analysis of hazards during self-heating of

收稿日期: 2023-04-19

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0400500); 中国农业大学2115人才工程资助

作者简介: 刘竞阳(1999—), 女, 硕士生, 主攻食品包装。

通信作者: 吴晓蒙(1986—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品包装与安全。

self-heating foods and lays a foundation for further research and development of self-heating foods.

KEY WORDS: self-heating food; self-heating; volatile organic compounds; trichloromethane; safety

近年来,在快节奏时代背景及疫情的影响下,自热食品作为一种新兴的方便食品受到消费者的青睐。据《2022—2027 年版自热食品产业政府战略管理与区域发展战略研究咨询报告》显示,目前我国自热食品市场需求达到 2 000 亿元以上,保守估计自热食品在中国营业额年递增在 20%以上^[1],具有较大市场前景。但是在热销的同时,消费者对自热食品使用时存在的安全隐患仍有较大顾虑^[2]。

自热食品是一种预先处理好的,自带并使用无火焰自加热器加热,并能够快速复热至可食用状态的食品^[3],使用时通过将加热剂与激活剂混合以启动放热的物理或化学反应,放出热量以加热食品至适当温度,通常包含自热食品、食品包装、加热剂与激活剂等几个部分^[4-5]。目前,消费者对自热食品危害的关注主要集中于自热食品加热器加热过程中可能存在的危害^[6],例如加热包加热过程中有害物质的生成,或是有害物质塑化剂等的迁移^[7]。

目前,市售自热食品使用的加热器多基于镁、铁、铝与水的反应产热。该反应不会产生火焰和烟雾,可以在短时间内释放出大量热能,加热后生成的气体中主要组分为氢气、水蒸气等,无挥发性有害物质的生成^[8]。但是为了能够提高反应效率,自加热器常常会添加一些辅助材料,如甘油、聚羟基脂肪酸酯、活性炭、塑化剂、有机盐等^[9-10],而这些物质在自加热的过程中,会生成挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)。此外,食品包装中油墨、增塑剂等化学物质等的添加,也会导致挥发性有机物的生成,造成食品安全隐患^[11]。目前,对环境中的 VOCs 的检测主要使用气相色谱法和气相色谱质谱法^[12],采样方法主要使用固体吸附热脱附^[13]或 SUMMA 罐采样/冷冻预浓缩法^[14]。曹艳芸^[15]选取市面上 6 种食品纸质包装对其中的挥发性有机物进行研究,发现包装中的挥发性有机物溶剂残留总量均未超标,但苯类挥发性有机物含量较高。VOCs 在不同国家和组织中的定义不同,目前采用最为广泛的是世界卫生组织的定义:在常压下,熔点低于室温,沸点为 50~260 °C 的有机化合物的总称^[16-17]。根据挥发性有机物结构和基团的不同,VOCs 可分为烷烃、烯烃、炔烃、卤代烃、芳烃、醇类、酯类、醚类、酮类和醛类等^[18]。其中部分挥发性有机物具有刺激性或毒性,如三氯甲烷、四氯化碳、二甲苯和氯乙烯等,它们可随加热过程的进行而释放至环境中^[19-20]。此外,这些挥发性有机物还有可能溶解于水或油脂中,从而在食品中残留,摄入后可能会对人体健康造成影响,如损伤免疫系统、

致畸或致突变等^[21]。目前对挥发性有机物的检测虽然已多有研究,但对自热食品加热包中挥发性物质危害的研究较少。

基于此,本文选取了市面上常见的 6 个品牌的铝基自热包为研究对象,应用气相色谱-质谱法对自加热过程中产生的挥发性有机物进行分析。基于半致死浓度的评判方法,对其中的挥发性气体、挥发性气体在食物中的残留及塑化剂的迁移情况进行分析,并对自加热时间对残留的影响进行研究,以期自热食品加热包的改进及推广奠定基础。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料与试剂:随机抽取市场上常见的 6 个不同品牌自热食品发热包(以下称为品牌 A、品牌 B、品牌 C、品牌 D、品牌 E、品牌 F),其中的主要反应物质为铝,规格均为每包 70 g,每个品牌购买 3 个批次;草酸,分析纯,山东德彦化工有限公司;2,6-二氯靛酚,分析纯,武汉市伟琪博星生物科技有限公司;二甲苯,分析纯,无锡市亚泰联合化工有限公司;结晶紫染色液,分析纯,广东翁江化学试剂有限公司;臭氧前提混合物 PAMS、EPA TO-14、苯-d₆、溴-1,1,1-三氟乙烷、氯苯-d₅,分析纯,瑞思泰康科技(北京)有限公司;正己烷,色谱纯,国药集团化学试剂有限公司;乙腈,色谱纯,美国 FISHER;二氯甲烷,色谱纯,美国 Genius;邻苯二甲酸酯混标(18 种),色谱纯,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

主要仪器:GC-MS(气体测定)(DSQII),赛默飞-世尔科技公司;毛细管柱 DB-5, Agilent;GC-MS(食品残留)(TRACE 1310),赛默飞-世尔科技公司;毛细管柱,HP-5MS, Agilent;GC-MS(塑化剂)7890-5975, Agilent;毛细管柱 DB-5MS, Agilent;分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;多功能粉碎机,永康市铂欧五金制品有限公司;多管涡旋混匀仪 MS200,杭州瑞诚仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 挥发气体检测方法

1.2.1.1 气体释放与收集方法

将加热包放置在塑料外包装中,向包装中加入 150 mL 水,混合后开始反应,其产生的蒸汽通过含有硫酸镁的干燥管收集到气瓶中。

1.2.1.2 气相色谱-质谱测定方法

参照大气污染物的测定方法^[22-23],利用气相色谱

谱-质谱(GC-MS)方法进行自热食品加热时释放气体的测定。抽取200 mL气体注入ENTCH7200A进行冷冻富集,样品中的有机成分在-40℃的捕集阱1和捕集阱2中进行富集;进样结束后,将捕集阱1升温到10℃,高纯氮载气将样品由捕集阱1转移至捕集阱2;转移结束后,将捕集阱2迅速升温至200℃,高纯氮载气吹扫捕集器中样品经传输线到达冷阱3中,此时冷阱3的温度被控制在-150℃左右,经4 min的冷冻富集有机成分被转移到冷阱3,得到进一步的浓缩。转移结束后,柱头浓缩器以40℃/s的加热速率迅速把柱头温度从-150℃升高到70℃左右,柱头微量有机成分经“闪蒸”过程进入GC-MS毛细柱进行分析。所用标准物质为臭氧前体混合物、TO-14标气(Environmental Protection Agency, EPA),体积分数梯度为 0.5×10^{-9} 、 1×10^{-9} 、 2×10^{-9} 、 4×10^{-9} 、 8×10^{-9} ;内标物为苯-d₆、2-溴-1,1,1-三氟乙烷和氯苯-d₅,添加量均为50 mL(1×10^{-9})。

色谱条件:色谱柱为DB-5柱(60 m×0.25 mm);进样口温度为150℃;传输线温度为220℃;进样方式为不分流进样;柱温为30℃,停留10 min,以3.8℃/min的速率升温至90℃,然后以15℃/min的速率升温至130℃,再以8℃/min的速率升温至200℃,停留17 min。

质谱条件:离子源温度为200℃;倍增器电压为1.23 kV;扫描方式为Scan;扫描范围为35~200 u。

1.2.2 塑化剂检测方法

采用GB 5009.271—2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[24]中的气相色谱-质谱法对自热米饭中的塑化剂进行检测。

1.2.2.1 样品处理

米饭前处理:称取5 g自热大米样品,加入25 mL蒸馏水,涡旋混匀,加入正己烷100 mL,涡旋(1 min)、振荡(1 min)、超声提取(30 min)、静置分层,然后取上层清液进行GC-MS分析。

含菜肴米饭前处理:称取5 g样品,加入10 mL正己烷,涡旋2 min,再加入50 mL乙腈,涡旋1 min,于100%功率条件下超声提取20 min,在1 000 r/min条件下离心5 min,收集上清液。再加入50 mL乙腈重复提取1次,合并上清液。氮气吹干,加入6 mL乙腈,涡旋混匀,待SPE净化。

净化:SPE小柱依次加入5 mL二氯甲烷、5 mL乙腈活化,弃去流出液;将待净化液加入SPE小柱,收集流出液;再加入5 mL乙腈,收集流出液,合并2次收集的流出液,加入1 mL丙酮,用40℃的氮吹至近干,正己烷准确定容至2 mL,涡旋混匀,供GC-MS分析。

将自热米饭按照说明书进行加热,加热方式分为不打开封口膜加热米饭、打开封口膜加热米饭、米饭加入菜包后再封口加热、米饭加入菜包后不封口加热

等4种方式,同时以不加热的米饭和菜品作为对照。

1.2.2.2 检测方法

检测项目包括邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯、邻苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二烯丙酯等18种化合物。

色谱条件:色谱柱为DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 mm);进样体积为1 mL;进样方式为不分流进样;载气为高纯氮气;柱流量为1 mL/min;程序升温为起始温度60℃,停留1 min,然后以2℃/min的速率降温至20℃,停留1 min,再以5℃/min的速率升温至280℃,停留4 min。

质谱条件:接口温度为280℃;扫描模式为SIM。

1.2.3 食品中挥发气体残留的检测方法

参考《化妆品安全技术规范》^[22],采用气相色谱-质谱法进行自热米饭中挥发气体残留的检测。

取8份自热米饭,其中4份米饭的封膜打开,将加热包放入外包装盒内,加入150 mL水,将米饭放入加热盒的架子上,盖上盖子,开始计时,分别在400、600、800、1 000 s打开并取出样品。同时称取4份240 g(精确到0.001 g)的橄榄油,置于相同的包装容器中,采用与上述米饭相同的方法进行加热,分别在400、600、800、1 000 s打开并取出相应样品。

在盖子出气口(中间部位)取样1 g(精确到0.001 g)加入装有1 g氯化钠、5 mL去离子水的顶空瓶中,盖紧顶空瓶盖备用。

所用色谱条件:分流比为10:1,进样体积为1 μL,进样口温度为210℃;顶空进样器加热至70℃后平衡40 min,传输线温度为200℃,进样时间为1 min;所用气相色谱柱为Agilent HP-5ms(30 m×250 μm×0.25 μm);使用流速为1.0 mL/min高纯氮气;将样品在40℃下保持5 min后,以50℃/min的速率升到100℃保持2 min,检测器温度设为280℃。

2 结果与分析

2.1 加热包排放气体组成成分分析

依据GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》^[23]和GB/T 18883—2002《室内空气质量标准》^[25]中对大气污染物排放限值和室内空气质量标准的规定,应用气相色谱-质谱法测定6种自热包气体的种类及排放量,排放量及相应标准见表1。

根据GB 3000.18—2013《化学品分类和标签规范

第 18 部分: 急性毒性》^[26]中吸入气体毒性分级, 对排放气体进行分类。共检出具有 1~4 级毒性气体共 17 种, 其毒性及含量见表 2, 其中 1 级有毒气体 (LC₅₀ 含量<0.1 mL/L, 极毒) 无检出; 2 级有毒气体 (0.1 mL/L< LC₅₀ 含量≤0.5 mL/L, 高毒) 检出 1 种为溴甲烷, 但

含量很低, 6 种品牌中最高仅为 0.006 8 μg/m³; 3 级有毒气体 (0.5 mL/L<LC₅₀ 含量≤2.5 mL/L, 中等毒) 检出 4 种; 4 级有毒气体 (2.5 mL/L<LC₅₀ 含量≤20 mL/L, 低毒) 检出 12 种, 其余 70 种为 5 级气体 (LC₅₀ 含量>20 mL/L, 实际无毒)。

表 1 不同品牌的自热包加热过程中的气体排放量及标准

Tab.1 Gas emissions and standards in heating of different brands of self-heating packages

μg/m³

品牌	氟化物	苯	甲苯	二甲苯	氯苯类	氯乙烯	乙烯	丙酮
大气标准	20.00	400.00	2 400.00	1 200.00	400	600	—	—
室内标准	—	110.00	200.00	200.00	—	—	—	—
A	0.04±0.00 ^d	2.05±0.39 ^{cd}	15.93±3.01 ^c	6.24±1.18 ^c	0.06±0.01 ^d	0.11±0.02 ^d	798.76±151.05 ^a	129.32±24.46 ^b
B	0.40±0.07 ^d	4.69±0.79 ^{cd}	42.06±7.04 ^b	51.96±8.70 ^b	0.31±0.05 ^d	0.81±0.14 ^d	16.66±2.79 ^{bc}	150.01±25.12 ^a
C	0.08±0.01 ^d	8.60±1.49 ^c	105.58±18.32 ^b	129.32±22.43 ^a	0.70±0.12 ^d	0.43±0.07 ^d	6.05±1.05 ^c	142.83±24.78 ^a
D	0.28±0.06 ^d	2.99±0.69 ^{cd}	28.44±6.55 ^{bc}	53.86±12.41 ^b	0.27±0.05 ^d	0.22±0.05 ^d	50.30±11.59 ^b	130.16±30.00 ^a
E	0.19±0.03 ^d	2.81±0.48 ^{cd}	13.11±2.26 ^{bc}	24.85±4.28 ^b	0.20±0.03 ^d	0.20±0.03 ^d	1.14±0.20 ^{cd}	134.99±23.25 ^a
F	0.23±0.03 ^d	4.50±0.82 ^c	46.27±8.45 ^b	37.33±6.82 ^b	0.21±0.04 ^d	2.79±0.51 ^c	25.16±4.59 ^b	178.91±32.67 ^a

注: “—”表示无标准数据; 小写字母表示不同品牌间显著性差异。

表 2 不同品牌的自热包加热过程中的气体组成及含量

Tab.2 Composition and content of gases released in self-heating of different brands of self-heating packages

μg/m³

气体名称	LC ₅₀	品牌 A	品牌 B	品牌 C	品牌 D	品牌 E	品牌 F
溴甲烷	9.97×10 ⁵ (0.302)	0.002 2±0.000 5 ^c	0.005 1±0.000 7 ^b	0.0 ^d	0.004 1±0.000 5 ^b	0.003 0±0.000 4 ^c	0.006 8±0.000 6 ^a
异戊烷	6.20×10 ⁵ (1.000)	31.124 4±4.120 3 ^a	23.136 4±2.793 8 ^b	21.668 7±2.835 2 ^b	20.126 1±2.654 3 ^b	20.813 6±2.347 1 ^b	27.413 7±2.415 9 ^a
1,2-二氯乙烷	1.20×10 ⁶ (1.000)	0.334 2±0.023 6 ^d	0.498 2±0.031 7 ^b	0.819 3±0.050 4 ^a	0.386 6±0.023 8 ^c	0.476 3±0.033 2 ^b	0.440 7±0.027 9 ^{bc}
戊醛	1.20×10 ⁶ (1.500)	8.754 1±0.572 3 ^a	5.560 5±0.346 7 ^b	4.145 8±0.341 9 ^b	4.668 2±0.292 8 ^b	4.982 3±0.326 1 ^b	7.906 9±0.523 5 ^a
2,2,4-三甲基戊烷	1.56×10 ⁶ (2.230)	0.135 5±0.017 5 ^b	0.138 5±0.015 6 ^b	0.075 5±0.009 2 ^c	0.088 2±0.008 3 ^c	0.130 4±0.012 6 ^b	0.197 7±1.014 8 ^a
一氯甲烷	4.77×10 ⁶ (5.300)	0.363 2±0.041 2 ^c	0.674 5±0.072 3 ^a	0.451 8±0.042 7 ^b	0.512 4±0.039 8 ^b	0.543 6±0.051 6 ^b	0.559 6±0.052 8 ^b
甲苯	4.79×10 ⁶ (5.320)	15.934 7±1.781 ^d	42.064 7±3.876 ^b	105.575 3±9.418 ^a	28.438 0±2.374 ^c	13.112 4±1.069 ^d	46.2734±3.798 ^b
1,1-二氯乙烯	7.73×10 ⁶ (6.350)	0.017 5±0.001 3 ^b	0.011 6±0.000 8 ^c	0.010 6±0.000 6 ^c	0.005 7±0.000 9 ^d	0.010 2±0.000 9 ^c	0.029 7±0.002 1 ^a
四氯乙烷	1.10×10 ⁷ (6.860)	0.030 1±0.002 1 ^{bc}	0.028 0±0.002 3 ^c	0.033 6±0.002 7 ^b	0.032 9±0.002 8 ^b	0.014 1±0.001 7 ^d	0.051 5±0.004 7 ^a
邻二氯苯	1.06×10 ⁷ (8.150)	0.0017±0.0002 ^e	0.022 0±0.018 ^c	0.037 8±0.002 4 ^a	0.027 4±0.002 6 ^b	0.015 0±0.001 4 ^d	0.017 2±0.001 5 ^d
苯	9.00×10 ⁶ (10.00)	2.050 7±0.221 7 ^d	4.689 5±0.427 4 ^b	8.603 8±0.769 1 ^a	2.992 2±0.245 1 ^c	2.811 3±0.226 7 ^c	4.500 0±0.412 3 ^b
乙腈	8.86×10 ⁶ (12.660)	5.642 8±0.487 2 ^a	4.450 7±0.446 5 ^b	5.096 8±0.482 5 ^{ab}	5.374 6±0.507 9 ^a	3.882 2±0.412 6 ^c	4.893 2±0.461 2 ^b
1,1-二氯乙烷	1.56×10 ⁷ (13.000)	0.009 2±0.001 0 ^c	0.018 4±0.001 5 ^a	0.010 7±0.001 1 ^c	0.017 7±0.001 0 ^a	0.0131±0.0012 ^b	0.013 8±0.001 1 ^b
异丙基苯	1.38×10 ⁷ (15.300)	0.085 9±0.006 7 ^d	0.339 6±0.026 1 ^b	0.770 1±0.062 8 ^a	0.365 7±0.032 6 ^b	0.214 1±0.019 7 ^c	0.228 0±0.023 1 ^c
壬烷	1.17×10 ⁷ (16.770)	0.202 9±0.023 7 ^d	0.306 1±0.028 9 ^b	0.597 1±0.049 9 ^a	0.316 4±0.030 6 ^b	0.203 4±0.020 8 ^d	0.276 2±0.024 2 ^c
1,2,4-三甲基苯	1.58×10 ⁷ (18.000)	0.747 3±0.081 3 ^d	3.151 6±0.272 ^b	4.163 1±0.318 ^a	3.916 4±0.332 ^a	2.715 0±0.275 ^c	2.669 8±0.273 ^c
间/对二甲苯	1.71×10 ⁷ (19.750)	3.431 4±0.412 1 ^c	30.184 3±2.869 ^b	76.860 7±5.380 ^a	31.036 7±2.648 ^b	14.133 2±1.836 ^d	20.964 2±2.235 ^c

注: 不同字母表示同一行的数值之间存在显著差异 (p<0.05); 括号内为国家标准的规定限值, 单位为 mL/L, 为方便比较, 在表中换算成单位 μg/m³。

6种品牌的自热包在加热时,各类气体释放量均低于标准限值,但品牌C的甲苯和二甲苯气体释放量较多,较接近室内空气质量标准,因此在狭小密闭空间不建议食用。此外,不同品牌之间同种气体的含量存在显著性差异($p < 0.05$)。2级毒性气体溴甲烷的排放量最高的为品牌F,品牌C自热包排放量最低。3级毒性气体中,异戊烷和戊醛排放量以品牌A自热包最高,最低的分别是品牌D和品牌C;1,2-二氯乙烷排放量最高的为品牌C自热包,最低的品牌A自热包;2,2,4-三甲基戊烷排放量最高为品牌F自热包,最低的品牌C自热包。4级毒性气体中乙腈以品牌A自热包最高,品牌E自热包最低;一氯甲烷、1,1-二氯乙烷以品牌B自热包含量最高,品牌A自热包最低;甲苯、邻二氯苯、苯、异丙基苯、壬烷、1,2,4-三甲基苯、间/对二甲苯的含量以品牌C自热包最高,甲苯以品牌E自热包含量最低,其余均是品牌A自热包的含量最低;1,1-二氯乙烯、四氯乙烷以品牌F自热包含量最高,最低的分别是品牌D自热包和品牌E自热包。自加热过程中,不同品牌自热包间有毒气体排放量差异可能与包装材料以及加热物质不同有关,由于其外包装的无纺布材料不同,或是其中的反应助剂不同,可能会导致加热过程中挥发的气体总量不同。

2.2 自加热后食品中挥发性有机物残留量

市售自热食品中最主要的2类分别为自热米饭和自热火锅。为测定自加热过程中产生的挥发性有机物污染自热食品的情况,参照 GB/T 23296.16—2009^[27]、GB/T 23296.19—2009^[28]等对食品模拟物的规定,选择橄榄油作为高油脂含量的自热火锅的模拟物。以米饭和橄榄油作为模拟食物体系,测定了自加热过程中食物中挥发性有机物残留的含量,检测结果见图1和图2。

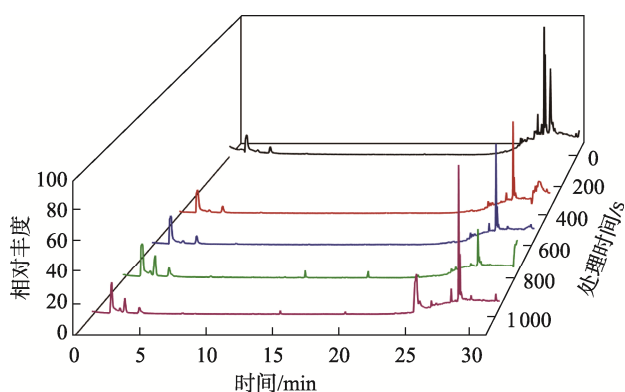


图1 米饭自加热过程中挥发性有机物残留色谱图

Fig.1 Chromatogram of VOCs residue in self-heating of rice

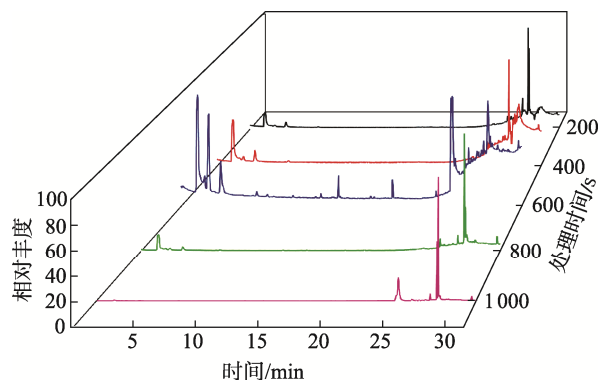


图2 橄榄油自加热过程中挥发性有机物残留色谱图

Fig.2 Chromatogram of VOCs residue in self-heating of olive oil

自热包自加热后产生的挥发性有机物可残留在食品中,对自加热后的米饭和橄榄油检测后发现,残留物中三氯甲烷含量最高,而乙烯、丙酮及其他前期测定排放量较高的有毒气体组分残留较少。进一步比较米饭和橄榄油中挥发性有机物的残留情况,发现在橄榄油中的残留要高于在米饭中的,这可能与自热过程释放的挥发性有机物的溶解性有关。其在有机溶剂中的溶解率远远大于其在水溶液中的溶解率,因此含油量越高的食品,挥发性有机物的残留量越大。

三氯甲烷是一种具有毒性的挥发性有机物,有急性毒性、亚急性毒性和慢性毒性3种。但三氯甲烷的吸入毒性不高,按照 GB 3000.18—2013^[26]中吸入气体的毒性分级,属于5级毒性。陈志蓉等^[29]对三氯甲烷的毒性进行了综述,确定大鼠三氯甲烷4h的 LC_{50} 为47.702 mg/L。金志玉等^[30]应用蚕豆根尖细胞微核试验研究表明,三氯甲烷还是致突变物质,微核数量存在剂量反应关系,作业场所三氯甲烷时间加权平均容许浓度(PC-TWA)^[31]一般为 20 mg/m^3 。三氯甲烷除具有一般毒性外,还具有免疫毒性、生殖毒性、胚胎毒性、致癌性等^[32-33]。2017年世界卫生组织国际癌症研究机构将三氯甲烷列在2B类致癌物清单中。依据 GB 30000.18—2013《化学品分类和标签规范》^[26]第18部分中急性毒性的规定,对食品中残留的毒性较大(大鼠经口毒性 LD_{50} 为300~2000 mg/kg)的挥发性有机物毒性进行检测,毒性检测结果如表3所示。发现除三氯甲烷外其他毒性物质均未检出,而检出的三氯甲烷残留量也较少,单位质量样品中仅含5~25 μg ,而其经口急性毒性剂量为695 mg/kg。

2.3 加热过程中塑化剂对餐食的污染分析

采用 GC-MS 的方法,准确吸取邻苯二甲酸酯混标液 1 μL ,依照色谱条件对标准品进行进样检测,获得标准品的离子色谱图的离子峰清晰,无拖尾和肩峰(图未展示)。表明在选定的色谱条件下,能够很好地分离18种邻苯二甲酸酯,可以用于塑化剂的定量检测。

表 3 挥发性有机物残留毒性检测结果
Tab.3 Toxicity detection results of residual volatile organic compounds

物质	LD ₅₀ / (mg·kg ⁻¹)	检出浓度/ (μg·g ⁻¹)	测定值/ (μg·g ⁻¹)
1,1-二氯乙烷	725	0.43	未检出
1,2-二氯乙烷	670	0.61	未检出
甲苯	636	0.11	未检出
二氯甲烷	1 600	0.58	未检出
苯	1 800	0.10	未检出
二甲苯	4 300	0.15	未检出
三氯甲烷	695	0.40	5.00~25.00

注: 经口急性毒性数据 LD₅₀ 单位中 kg 特指体质量, 检出浓度数据单位中 g 为检测样品质量。

采用 GC-MS 的方法对加热前、封膜加热和不封膜加热后的米饭样品及橄榄油样品中的塑化剂进行测定, 发现检测离子色谱图未见峰值 (图未展示)。表明在检出限为 0.5 mg/kg 的条件下, 所有 18 种塑化剂均未检出。

2.4 自加热时间对食品中挥发性有机物残留含量的影响

为确定加热时间对食品中挥发性有机物残留含量的影响, 选择三氯甲烷为测定指标, 对不同加热时间下的米饭和橄榄油中的三氯甲烷进行了测定, 结果见图 3。

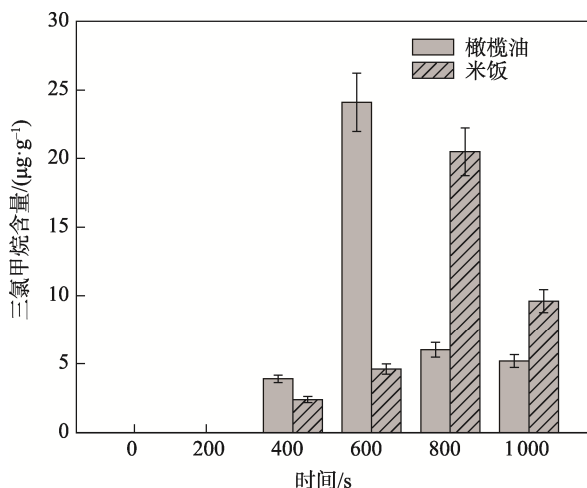


图 3 橄榄油和米饭在自加热过程中的三氯甲烷残留量

Fig.3 Trichloromethane residue in olive oil and rice during self-heating

在未加热前, 米饭和橄榄油中的三氯甲烷含量均为 0, 说明包装期间原料食品并未受到三氯甲烷的污

染。加热至 400 s 时, 米饭和橄榄油中开始有三氯甲烷检出, 且相同加热时间下三氯甲烷在橄榄油中的含量显著大于米饭中的含量 ($p < 0.05$), 这与前期检测结果一致, 三氯甲烷在橄榄油样中具有更高残留。随着加热时间延长, 2 种食品中三氯甲烷的含量均出现了先升高后降低的现象, 这可能是由于食品温度对三氯甲烷残留的影响。随加热进程的延长, 一方面包材中三氯甲烷挥发量增大, 另一方面食品温度升高也导致已吸附的三氯甲烷挥发, 最终自热过程终止, 食品中三氯甲烷残留趋于稳定。此外, 加热过程中, 两样品中三氯甲烷含量出现峰值的时间有所差异。橄榄油中的三氯甲烷含量在 600 s 时为 24.1 μg/g, 达到最高, 而米饭中的三氯甲烷含量峰值则出现在 800 s, 为 20.5 μg/g。这可能是由于橄榄油升温快且三氯甲烷溶解度较高, 三氯甲烷含量最高点先出现, 而米饭的升温较慢, 三氯甲烷含量最高点出现的略晚。这一结果印证了高温导致三氯甲烷的挥发, 从而造成三氯甲烷的含量先升高后降低。

根据 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》^[34] 可知, 饮用水中三氯甲烷残留限量为 0.06 mg/L, 而美国、欧盟对三氯甲烷的每日摄入量均为 0.01 mg/kg (kg 特指体质量)。以饮用水中限量为例 (水密度以 1 g/L 计), 则三氯甲烷限量为 60 μg/g, 而橄榄油加热过程中残留量最高值为 24.1 μg/g, 接近标准的限量。以自热火锅为代表的一系列自热食品中油含量很高, 因此这类食品如果与自加热过程产生的气体直接接触, 很有可能产生安全隐患。

3 结语

本文研究了 6 种品牌自热食品自加热过程中挥发性毒性物质释放及在食品中检出情况, 发现自热食品的加热包加热过程中会产生污染气体, 以品牌 A 的气体排放量最高, 其主要成分为乙烯, 其他 5 种产品的主要气体为丙酮。释放气体中共检出 17 种有毒气体, 但气体释放量均远低于规定限值。在塑化剂的检测中, 发现无论是打开米饭封膜和菜肴的包装袋, 还是闭合封膜和菜肴包装袋, 自加热过程中的米饭和菜肴中均未检出塑化剂。挥发性毒性物质自加热过程在食品中残留的情况: 在米饭、菜肴包装打开条件下加热时, 有毒气体可以被食品吸附, 残留量与食品的性质有关, 其中油中的残留量大于米饭中的。因此, 需避免自热包加热过程中自热食品与产生的气体直接接触, 不打开食品包装进行自热食品加热可以有效避免有毒气体的污染。本研究的结果表明, 加热过程中以三氯甲烷为代表的挥发性有机物残留是自热食品潜在的主要安全问题。因此, 有必要改变现有的自热食品的包装形式, 采用封闭式的包装进行加热, 以防止自热过程中释放的气体与食品直接接触。

参考文献:

- [1] 张春江, 施建平. 自热食品技术现状与发展趋势[N]. 中国食品报, 2021-09-03.
ZHANG Chun-jiang, SHI Jian-ping. Current Situation and Development Trend of Self-Heating Food Technology[N]. China Food Newspaper, 2021-09-03.
- [2] 黄芷琦, 刘鹤鹤, 黎贺桃. 东莞市自热食品市场调查及相关建议分析[J]. 食品安全导刊, 2022(17): 164-166.
HUANG Zhi-qi, LIU He-he, LI He-tao. Dongguan Self-Heating Food Market Research and Related Recommendation Analysis[J]. China Food Safety Magazine, 2022(17): 164-166.
- [3] 林晨璐, 林勤保, 叶智康, 等. 气相色谱-质谱法分析自热食品聚丙烯包装中的挥发性成分[J/OL]. 食品科学: 1-13. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20211222.0907.002.html>
LIN Chen-lu, LIN Qin-bao, YE Zhi-kang, et al. Analysis of Volatile Components in Polypropylene Packaging of Self-Heated Foods by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J/OL]. Food Science: 1-13. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20211222.0907.002.html>
- [4] HO S H, RAHMAN M M, SUNOL A K. Analysis of Thermal Response of a Food Self-Heating System[J]. Applied Thermal Engineering, 2010, 30(14/15): 2109-2115.
- [5] 刘英娴, 何天宇, 赵靓, 等. 自热食品及自热包装研究进展[J]. 包装工程, 2020, 41(15): 155-162.
LIU Ying-xian, HE Tian-yu, ZHAO Liang, et al. Research Progress in Self-Heating Food and Packaging[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(15): 155-162.
- [6] 张春江, 刘崇歆, 司凯, 等. 自热食品质量安全问题与监管建议[J]. 食品科学技术学报, 2022, 40(4): 169-176.
ZHANG Chun-jiang, LIU Chong-xin, SI Kai, et al. Quality and Safety Issues and Supervision Suggestions of Self-Heating Food[J]. Journal of Food Science and Technology, 2022, 40(4): 169-176.
- [7] 曾繁莹. 自热食品热销中有隐患消费者最关心健康和安 全[J]. 决策探索, 2020(7): 32-33.
ZENG Fan-ying. There are Hidden Dangers in the Hot Sale of Self-Heated Food, and Consumers are most Concerned about Health and Safety[J]. Policy Research & Exploration, 2020(7): 32-33.
- [8] 马天娇, 崔燕, 吴刚, 等. 无火焰食品自加热器的加热性能及其影响因素[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(19): 178-184.
MA Tian-jiao, CUI Yan, WU Gang, et al. Research on Heating Performance and Its Influencing Factors of Flameless Food Self-Heater[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(19): 178-184.
- [9] GALBIATI E, JACXSENS L, DE MEULENAER B. Hazard Prioritisation of Substances in Printing Inks and Adhesives Applied to Plastic Food Packaging[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2021, 38(9): 1608-1626.
- [10] 汪晓鹏. 塑料食品包装材料检验检测及安全分析[J]. 西部皮革, 2022, 44(5): 38-41.
WANG Xiao-peng. Inspection and Safety Analysis of Plastic Food Packaging Materials[J]. West Leather, 2022, 44(5): 38-41.
- [11] ABDULLAHI N. Hazard Chemicals in Some Food Packaging Materials (a Review)[J]. Ann Food Sci Technol, 2014, 15(1): 115-120.
- [12] KÄNNASTE A, COPOLOVICI L, NIINEMETS Ü. Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method for Determination of Biogenic Volatile Organic Compounds Emitted by Plants[J]. Methods in Molecular Biology (Clifton, N J), 2014, 1153: 161-169.
- [13] WU C H, FENG C T, LO Y S, et al. Determination of Volatile Organic Compounds in Workplace Air by Multisorbent Adsorption/Thermal Desorption-GC/MS[J]. Chemosphere, 2004, 56(1): 71-80.
- [14] 杨萌. 水体中挥发性有机物监测方法与评价标准进展[J]. 科学技术创新, 2020(17): 10-12.
YANG Meng. Progress in Monitoring Methods and Evaluation Standards of Volatile Organic Compounds in Water[J]. Scientific and Technological Innovation Information, 2020(17): 10-12.
- [15] 曹艳芸. 食品用纸包装中挥发性有机物的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2009.
CAO Yan-yun. Study on Volatile Organic Compounds in Food Paper Packaging[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2009.
- [16] CICOLELLA A. Volatile Organic Compounds (VOC): Definition, Classification and Properties[J]. Revue Des Maladies Respiratoires, 2008, 25(2): 155-163.
- [17] LOU B, SHAKOOR N, ADEEL M, et al. Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds by Non-Noble Metal Catalyst: Current Advancement and Future Prospectives[J]. Journal of Cleaner Production, 2022: 132523.
- [18] 吴琳. 黄河三角洲地区油田挥发性有机物排放及其对区域臭氧污染的影响[D]. 济南: 山东大学, 2019.
WU Lin. Volatile Organic Compound Emissions from the Oilfield in the Yellow River Delta Region, Northern

- China and Their Impact on Regional Ozone Pollution[D]. Jinan: Shandong University, 2019.
- [19] 黄锡强. 职业性接触三氯甲烷引起肝脏损伤事故的调查[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2003, 21(6): 439.
HUANG Xi-qiang. Investigation on Liver Injury Caused by Occupational Exposure to Chloroform[J]. Chinese Journal of Industrial Hygiene and Occupational Diseases, 2003, 21(6): 439.
- [20] 深海滨, 姜家祯. 四氯化碳对血清过氧化脂质水平及肝血流图的影响[J]. 化学劳动保护, 2000, 21(5): 174-175.
SHEN Hai-bin, JIANG Jia-zhen. Effect of Carbon Tetrachloride on Serum Lipid Peroxide Levels and Hepatic Hemogram[J]. Safety Health & Environment, 2000, 21(5): 174-175.
- [21] CROPPER P M, OVERSON D K, CARY R A, et al. Development of the GC-MS Organic Aerosol Monitor (GC-MS OAM) for In-Field Detection of Particulate Organic Compounds[J]. Atmospheric Environment, 2017, 169: 258-266.
- [22] GGTG—2015—13053, 化妆品安全技术规范[S].
GGTG—2015-13053, Safety and Technical Standards for Cosmetics[S].
- [23] DB31/ 933—2015, 大气污染物综合排放标准[S].
DB31/ 933—2015, Integrated Emission Standard of Air Pollutants[S].
- [24] GB 5009.271—2016, 食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S].
GB 5009.271—2016, Determination of Phthalate Esters in Foods[S].
- [25] GB/T 18883—2022, 室内空气质量标准[S].
GB/T 18883—2022, Standards for Indoor Air Quality[S].
- [26] GB 30000.18—2013, 化学品分类和标签规范 第18部分: 急性毒性[S].
GB 30000.18—2013, Rules for Classification and Labelling of Chemicals—Part 18: Acute Toxicity[S].
- [27] GB/T 23296.16—2009, 食品接触材料 高分子材料食品模拟物中 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷[S].
GB/T 23296.16—2009, Food Contact Materials - Polymer - Determination of 2,2-Bis(4-Hydroxyphenyl) Propane(bisphenol a)in Food Simulants - High Performance Liquid Chromatography[S].
- [28] GB/T 23296.19—2009, 食品接触材料 高分子材料食品模拟物中乙酸乙烯酯的测定 气相色谱法[S].
GB/T 23296.19—2009, Food Contact Materials - Polymer - Determination of Vinyl Acetate in Food Simulants - Gas Chromatography[S].
- [29] 陈志蓉, 裴新荣, 张凤兰, 等. 氯仿毒性的研究进展及法规管理现状[J]. 癌变·畸变·突变, 2014, 26(1): 71-74.
CHEN Zhi-rong, PEI Xin-rong, ZHANG Feng-lan, et al. Research Progress and Regulatory Status of Chloroform Toxicity [J]. Carcinogenesis, Teratogenesis & Mutagenesis, 2014, 26(1): 71-74.
- [30] 金志玉, 马松科, 杨儒道. 应用蚕豆根尖细胞微核试验研究三氯甲烷与四氯化碳的遗传毒性[J]. 癌变·畸变·突变, 1997, 9(3): 150-154.
JIN Zhi-yu, MA Song-ke, YANG Ru-dao. The Genotoxicity Study of CHCL₃ and CCl₄ Using micronucleus Test in Vicia Faba Root Tip Cells[J]. Carcinogenesis, Teratogenesis & Mutagenesis, 1997, 9(3): 150-154.
- [31] GBZ 2.1—2019, 工作场所有害因素职业接触限值 第1部分: 化学有害因素[S].
GBZ 2.1—2019, Occupational Exposure Limits for Hazardous Agents in the Workplace—Part 1: Chemical Hazardous Agents[S].
- [32] ORDAZ J D, DAMAYANTI N P, IRUDAYARAJ J M K. Toxicological Effects of Trichloroethylene Exposure on Immune Disorders[J]. Immunopharmacology and Immunotoxicology, 2017, 39(6): 305-317.
- [33] ZHOU Yuan, WU Hui-jun, ZHANG Yan-hui, et al. Ionic Mechanisms Underlying Cardiac Toxicity of the Organochloride Solvent Trichloromethane[J]. Toxicology, 2011, 290(2/3): 295-304.
- [34] GB 5749—2006, 生活饮用水卫生标准[S].
GB 5749—2006, Standards for Drinking Water Quality[S].

责任编辑: 曾钰婵