

文章编号:1673-1689(2010)01-0014-04

食品塑料包装中 PAEs 迁移危害研究现状

李明元, 胡银川

(西华大学 生物工程学院, 四川 成都 610039)

摘 要: 综述了国内外食品塑料包装材料中增塑剂的使用、邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)的毒理,以及包装过程中该类增塑剂各单体的迁移规律研究现状。比较了我国与主要发达国家的限量标准,并有针对性地提出了加强我国食品包装材料开发研究与管理的建议。

关键词: 食品;包装;PAEs;迁移危害

中图分类号: TS 206.1

文献标识码: A

Current Progress of the Hazard of PAEs Migration in Plastic Package of Food

LI Ming-yuan, HU Yin-chuan

(Bioengineering College, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: In this review, the use of plasticizers, toxicity of PAEs and migration laws of monomers in such plasticizers under the packaging process at home and abroad are summarized, and some suggestions about strengthening research and management of food package materials are also provided through compared the limited standards between China and other major developed countries in this manuscript.

Key words: food, package, PAEs, migration hazard

食品塑料包装材料含有增塑剂、添加剂、低聚体等化合物,在其与食品接触过程中具有潜在迁移而污染食品,从而对人体健康产生危害。而这些化合物中以增塑剂在塑料中的使用量和食品中的潜在迁移量最大,对人体健康有较大的影响。目前,我国现有的食品用塑料包装材料的相关标准检验项目少且限量要求与美国 FDA 和欧盟 EC 还有一定的差距。为了保护我国食品类进出口企业的利益和消费者的健康。因此有必要对塑料包装中的增塑剂在食品中的迁移进行更深入的研究。

1 食品包装材料中增塑剂使用现状

增塑剂是一种添加到聚合物体系中能使聚合物体系的塑性增加的物质。其主要作用是削弱聚合物分子之间的范德华力,提高其伸长率、曲挠性和柔韧性。增塑剂按其作用方式可以分为两大类型,即内增塑剂和外增塑剂,现在人们一般说的增塑剂都是指外增塑剂。外增塑剂一般是一种高沸点的难挥发粘稠液体或低熔点固体,而且绝大多数

收稿日期:2009-02-27

基金项目:四川省教育厅自然科学重点项目(07ZA1117)。

作者简介:李明元(1965 -),男,四川泸州人,教授,农学博士,主要从事食品质量与安全的教学与科研工作。

Email: Limingyuan519@qq.com

都是酯类有机化合物。据统计显示,全世界每年约使用 816 万吨增塑剂,并且每年以 10.9 % 的速度增长,其中邻苯二甲酸酯类(PAEs)增塑剂占增塑剂总消耗量的 90 % 左右,食品包装塑料消耗的增塑剂占增塑剂总消耗量的 20 % 左右^[1]。随着人们健康意识的提高,食品塑料包装制品对增塑剂提出了更高的要求,以持效、高效、无毒、环保的增塑剂新品替代传统品种已成大势所趋。

由于传统增塑剂存在潜在的致癌危险,欧美发达国家对食品塑料包装制品中增塑剂使用采取严格的限制措施,大多采用无毒、环保的新增塑剂。另外,国外加快了对卫生要求高的食品塑料包装制品的基础应用研究,从而使食品塑料包装制品使用的规格细化、多功能化和环保化。日本已开发并日益扩大生产耐油性优良、无毒、耐迁移的用于食品包装的混合醇酯增塑剂。

我国是亚洲增塑剂生产和消费量最大的国家,但是,国内生产食品塑料包装制品企业应重视对柠檬酸酯等无毒、持效、综合性能好的新型增塑剂的开发和推广。

2 PAEs 毒理研究现状

PAEs 类增塑剂是目前使用最广、产量最大的增塑剂,其为无色粘稠液体,难溶于水,易溶于有机溶剂,不易挥发,其比重与水相近,凝固点较低,具有色泽浅、挥发性小、气味小等优点。邻苯二甲酸酯一旦进入人体,便很快积蓄在脂肪组织里,不易排泄出去,从而导致人体内残留着高浓度的邻苯二甲酸酯。

2.1 肺和肾中毒

Huber(1996)给大鼠静脉注射大剂量的 DEHP 200 ~ 300 mg/kg 体重,结果引起呼吸道出血,发炎,继而肺气肿死亡。DEHP 不仅能使肺中毒,而且能使肾中毒。Ward(1998)给大鼠喂食含 12 000 mg/L DEHP 的食物,4 ~ 8 周以后大鼠肾中毒,24 周后肾管退化和萎缩。给大鼠喂食 2.15 mg/(kg · d) DEHP,每周 3 次,持续一年,结果肾功能明显降低,囊肿数明显增加。

2.2 发育毒性

邻苯二甲酸酯及其代谢产物可以透过胎盘屏障进而对发育中的胚胎产生毒性,还可以通过母乳传给幼体^[2]。Peters(1997)^[3]研究表明,啮齿动物经喂食 DEHP 后,胎儿死亡率增加;幼仔发育受到损害、手足畸形、体细胞突变、心脏畸形、眼缺陷、肾盂积水、指趾移位、神经管开裂、露脑。

2.3 生殖毒性

邻苯二甲酸酯作为一种抗雄激素物质,对雄性生殖系统的发育有毒性作用。Agarwal(1996)^[6]给成年雄性动物注射高剂量(0.9 ~ 20 g/(kg · d))的 DEHP,结果精细管和精巢萎缩、精子生成功能丧失。邻苯二甲酸酯不仅对雄性生殖有毒性,而且对雌性生殖也产生毒性。Koizumi(2000)在给雌鼠喂食 DEHP 后,造成雌鼠动情期延迟、排卵减少、产生不育症;给怀孕初期的雌鼠喂食 DBP 后,胚胎致死率增加;给怀孕中期雌鼠喂食 DBP 后,则形成腭裂,椎骨、肋骨、颈部畸形,肾盂扩张等畸胎。郑力行(2002)^[8]对人体精液进行检测,在多个精液样品中均有邻苯二甲酸酯检出,并证明了邻苯二甲酸酯的含量与男性精子浓度与精子活动度下降有关。

2.4 致癌作用

国际癌症研究机构、世界卫生组织的国际肿瘤研究机构、美国毒性物质与疾病注册管理局和美国环保局均认为 DEHP 是 B2 致癌物(即视作对人有可能慢性致癌的物质)。早在 1982 年,美国国家癌症研究所对邻苯二甲酸酯的致癌性进行了生物鉴定的结论是:邻苯二甲酸酯是大鼠和小鼠的致癌物,能使啮齿类动物的肝脏致癌^[3]。此后,Keml(1999)给雄鼠喂食 98.5 ~ 122 mg/kg 的 DEHP 导致肝细胞腺瘤增长;给小鼠每天喂食 146 ~ 789 mg/kg 的 DEHP 增加了肝细胞瘤的发生率,从而证实了 DEHP 能使大鼠和小鼠罹患肝细胞肿瘤。

3 PAEs 在食品包装过程中迁移规律研究现状

据研究表明,影响增塑剂向食品迁移的主要因素有:材料中的增塑剂浓度、贮存时间、贮存温度、食品脂肪含量和接触面积。而迁移模拟试验正是研究包装材料中化学物向食品迁移的重要手段,同时也是管理机构为确保食品安全,控制包装材料中化学物迁移进入食品总量的重要手段。

3.1 国外研究现状

欧美各国从 20 世纪 60 年代就开始关注食品塑料包装的迁移问题,随着分析技术的不断提高以及高性能分析设备的大量涌现,20 世纪 80 年代以后各国对塑料食品包装材料迁移的研究范围不断拓展,研究结果的可靠性也不断提高。Badeka(1996)^[4]研究了微波加热对食品级 PVC 膜中增塑剂向橄榄油和水中迁移结果表明,增塑剂在不同温度下迁移速度不同,且在橄榄油中比在水中的迁移速度快。Jean 等(2003)^[5]对 PVC 塑料中的 DEHP 向

食品模拟溶剂迁移研究发现,DEHP 的迁移量随迁移时间延长而逐渐增加。2006 年,瑞士的食品安全控制机构对瓶盖内垫中增塑剂对食品的污染情况进行了研究,实验采用增塑剂添加量在 25 % ~ 45 % 之间的 90 个瓶盖内垫样品,分别进行了内垫的质量减少量实验、不同增塑剂迁移比例实验和特定迁移量实验^[6]。

3.2 国内研究现状

近几年来,随着国民对食品安全问题的重视,对食品包装材料的迁移研究逐渐增多。朱勇等(2006)^[7]基于 Fick 扩散定律,采用编程对食品塑料包装中的增塑剂迁移进行了动力学研究表明,增塑剂迁移速度与接触面积、迁移温度、迁移时间、增塑剂的初始浓度呈正相关,也与食品模拟溶剂有关。王成云等(2007)^[8]采用气相色谱—质谱单离子检测技术对 PVC 薄膜在模拟油脂介质中增塑剂的迁移规律研究表明,增塑剂的迁移量与增塑剂种类相关,并与浸泡时间成正相关关系。此后,徐俊(2008)^[9]通过气相色谱法对上海地区连锁超市内销售 PVC 保鲜膜包装食品中的 DEHA 含量进行测定结果显示,食品中 DEHA 检出率高达 77.1 %,检测的 83 批样品中有 37 批超过欧盟限制的迁移量标准。

4 世界各国标准限量现状

虽然各国限制增塑剂的方式不尽相同,但基本上遵循两个原则:其一,限制塑料中增塑剂的使用量;其二,限制向食品迁移的最大允许量。

4.1 国外相关限量标准

为了对食品包装进行有效的管理,欧美发达国家制订了完善的食品包装材料安全评价体系和食品包装标准,加强了对包装材料组分及其迁移的控制。在欧盟,89/109/EC 提出了总体要求,其中有两种不同的迁移类型,允许总迁移限量和具体物质的特定迁移限量。在对食品包装总迁移量进行控制的同时,欧盟对食品包装材料中允许使用塑料单体、添加剂迁移量也有严格控制。欧盟通过测定食品包装残留物在模拟溶剂的含量,对食品包装成分吸收做评价。在后续的 2002/72/EC、2004/19/EC、2005/79/EC 欧盟指令中的可用于塑料生产和加工

的单体、起始物和添加剂立标中找不到任何邻苯二甲酸酯,也就意味着,邻苯二甲酸酯不可以使用。在美国,FDA(美国食品和药物管理局)规定,一种食品接触物质其所致累积饮食浓度低于 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 值时,FDA 认为其对人体是安全的,可以不接受迁移测试。当其累积饮食浓度大于 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,在其进入美国市场前必须同食品添加剂一样接受 FDA 法规的约束。

4.2 国内相关限量标准

我国对直接接触食品的包装制品及其原料制订了国家标准,但和世界先进的管理体系相比,仍存在一定的不足。在食品标准制订和修订过程中,我国始终坚持采用国际标准的方针,国内标准与国际标准逐步接轨,有力地促进了国内食品行业的发展和食品质量的提高。但是,国内仍有很多关于食品包装标准的标龄较长,有的长达十几年,不能与世界发达国家相接轨。很多采用国内标准合格的包装,到国外就变成不符合标准的产品而被退回。国内标准对于市场上相关的产品出现的问题不能很好的控制,有的可能存在潜在危害的产品,采用国内标准检定可能是合格的。食品包装行业的快速发展,包装类型广、数量大,从而出现有的产品现在没有对其质量进行控制的标准。另外,由于对材料工艺中添加剂或单体的研究还不够全面,因而在包装材料的选择使用和合理控制上,尚未能建立起类似于欧盟的法规体系。

5 展 望

我国食品塑料包装材料使用标准体系和安全评价体系与先进发达国家还有一定差距,针对我国食品塑料包装的现状,笔者提出以下几点解决措施:第一,加大食品包装安全宣传,提高食品包装安全意识;第二,高标准完善我国的食品包装材料安全评价体系,直接与国际接轨。第三,加强基础研究投入,加快食品塑料包装材料标准体系、安全体系更新速度;第四,加大监管力度,规划统一管理;第五,加快安全环保的新型食品包装材料研发,并为其应用提供政策扶持。

参考文献(References):

- [1] 时传梅. 食品塑料软包装发展综述[J]. 中国包装工业, 2006(11):17-19.
SHI Chuan-mei. A summary of food plastic flexible package[J]. China packaging industry, 2006(11):17-19.
- [2] Latini G, De Felice C, Presta G, et al. Exposure to Di(2-ethylhexyl)phthalate in humans during pregnancy[J]. *Apreliminary*

- report Biol Neonate, 2003,83(1):22 - 24.
- [3] 郑力行, 诸建辉, 陈秉衡. 精液中三种邻苯二甲酸酯类物质的测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2002:574 ~ 575.
ZHENG Li-xing, ZHU Jian-hui, CHEN Bing-heng. Three kinds of phthalate esters determination in semen[J]. **Chinese journal of health laboratory technology**, 2002(5):574 - 575. (in Chinese)
- [4] Badeka A B, Kontominas M G. Effect of microwave heating on the migration of dioctyladipate and acetyltributylcitrate plasticizers from food grade PVC and PVDC/ PVC films into olive oil and water[J]. **Z Lebensm Unters Forsch**, 1996,202:313 - 317.
- [5] Jean-Luc Fugit, Jean-Louis Taverdet, Jean Yves Gauvrit, et al. Treatment of plasticized PVC to reduce plasticizer/ solvent migration: optimization with an experimental design[J]. **Polym Int**, 2003(52):670 - 675.
- [6] Anja Fankhauser - Noti, Koni Grob. Migration of plasticizers from PVC gasket of lids for glass Jars into oily foods: Amount of gasket material in food contact, proportion of plasticizer migrating into food and compliance testing by simulation[J]. **Food Science & Technology**, 2006,17:105 - 112.
- [7] 朱勇, 王志伟. 食品包装用 PVC 膜增塑剂迁移的研究[J]. 包装工程, 2006,27(1):40 - 41.
ZHU Yong, WANG Zhi-wei. Migration of plasticizers in the PVC film applied in food packaging[J]. **Packaging Engineering**, 2006,27(1):40 - 41. (in Chinese)
- [8] 徐俊, 梁波, 叶烨, 等. 上海地区聚氯乙烯保鲜膜包装食品的风险评估及增塑剂迁移影响因素研究[J]. 上海食品药品监管情报研究, 2008 (92):41 - 43.
XU Jun, LIANG Bo, YE Ye, et al. Risk assessment of packaged food by PVC cling film and Study on influencing factors of plasticizer migrates in Shanghai[J]. **Shanghai food and drug information research**, 2007(1):29 - 32. (in Chinese)
- [9] 王成云, 张少文, 张伟亚, 等. PVC 食品保鲜膜在模拟油中己二酸酯类增塑剂的迁移行为研究[J]. 上海塑料, 2007(1):29 - 32
Wang Chen-yun, Zhang Shao-wen, Zhang Wei-ya. Study on the migration of adipates in PVC thin films for food strapping dipped in stimulant oil[J]. **Shanghai Plastics**, 2008 (92):41 - 43. (in Chinese)

(责任编辑:朱明)