

实验技术与方法

微波专用食品塑料容器有害物质总迁移量的测定

王全林¹ 应璐¹ 孙淑萍² 戴双燕¹

(1. 宁波市产品质量监督检验研究院, 浙江 宁波 315041; 2. 宁波华茂外国语学校, 浙江 宁波 315192)

摘要:目的 考察欧盟和中国两种标准方法对微波专用塑料容器在脂肪类模拟食品中总迁移量测定结果的差异。方法 分别利用欧盟的 EN 1186-13—2002 和中国的 GB/T 5009.60—2003 两种标准, 对市售的 10 种微波专用食品塑料容器在脂肪类食品中的总迁移量进行测定。结果 用中国标准检测并评判, 10 种塑料容器 100% 合格; 用欧盟标准检测并评判时, 仅有 2 种产品 (20%) 合格。结论 现行标准评价微波专用食品塑料容器的安全性还存在一定的局限性, 应加快国外先进标准的采标力度。

关键词:聚丙烯类; 食品包装; 微波; 总迁移量; 欧盟标准; 中国标准

Determination of Overall Harmful Matters Migrated from Plastic Container Special for Use in Microwave to Foodstuffs

WANG Quan-lin, YING Lu, SUN Shu-ping, DAI Shuang-yan

(Ningbo Academy of Product Quality Supervision & Inspection, Zhejiang Ningbo 315041, China)

Abstract: **Objective** To investigate the differences between European Union standards and national standards for overall harmful matters migrated from plastic containers special for use in microwave. **Method** The overall migrations from 10 plastic microwave articles purchased from market into fatty food stimulant were tested by EN 1186-13—2002 and GB/T 5009.60—2003 standard methods. **Results** Only 20% of the microwave plastic articles were qualified for EU standards while 100% of plastic articles were qualified for national GB/T standards. **Conclusion** There is definite defect for using Chinese standard method to evaluate the safety of plastic microwave articles contacted with foodstuffs, and strengthening the work of adopting advanced foreign standards is the most urgent affairs.

Key words: Polypropylenes; Food Packaging; Microwaves; Overall Migration; EN Standard Method; GB Standard Method

微波炉及微波食品在给人们带来方便的同时, 也带来了许多安全隐患, 因为许多符合卫生标准的食品接触材料在微波炉中加热时, 因分子的热运动而更容易向食品中迁移。适用于微波炉的接触食品的塑料, 因其在加工时使用了如增塑剂、抗静电剂、抗氧化剂、着色剂、催化剂, 以及其聚合物单体残留等^[1-4], 当其包装有脂肪类食品并在微波炉中加热时, 其表面因粘附油脂 (比热容小), 受热速度快, 瞬间可达到 130~250 的高温。在这样的高温条件下, 有害物质向食品中的迁移速度、迁移量均会比常温条件下要大得多。从而危害人们的身体健康^[4,5]。为了保障食品安全, 世界各国均设定了总迁移量的限量指标及测定方法。欧盟有着较完善的食品接触塑料总迁移量相关的标准体系^[6-8], 规定食品接触塑料向食品中的总迁移限量为 10 mg/dm² (食品接触表面积), 或 60 mg/kg (接触食品的重量), 并规定了

接触不同类型食品时的检测方法。这些方法中, 对于水性食品、酸性食品、非加热状态下的脂肪类食品的检测方法与我国的标准体系^[9-11]相似; 但值得借鉴的是欧盟有专门针对高温条件下使用的食品接触塑料总迁移量测定的方法标准^[8]。

目前我国市场上标注适合于微波炉中加热使用的食品接触塑料容器主要是聚丙烯材质, 评价这类食品接触塑料容器安全性的标准主要依据是 GB 9688—1988《食品包装用聚丙烯成型品卫生标准》^[10], 检测总迁移量采用的是蒸发残渣法^[11]。该法采用的脂肪类食品模拟物是正己烷, 由于正己烷的沸点为 68.7, 迁移试验在 20 的温度条件下进行。为了考察微波适用食品接触塑料在脂肪类食品中迁移安全性, 比较国外先进标准与我国现行标准的适用性, 本文分别采用欧盟标准 EN 1186-13—2002^[8]和我国现行标准 GB/T 5009.60—2003^[11], 用橄榄油^[8]和正己烷^[11]为模拟食品, 对我国市售的微波加热容器的总迁移量进行了检测。

基金项目: 国家质检总局科技计划项目 (2007QK153); 宁波市自然科学基金 (2009A610182)。

作者简介: 王全林 男 教授级高工 博士

1 实验部分

1.1 材料与试剂

样品为在超市购买的标注为可供微波加热塑料容器,橄榄油为在超市购买的特级初榨橄榄油。

棕榈酸甲酯,纯度99%;棕榈油酸甲酯,纯度99%;十七烷酸甲酯,纯度99%;硬脂酸甲酯,纯度100%;油酸甲酯,纯度99.5%;亚油酸甲酯,纯度99%,以上均购自美国AccuStandard;十七烷酸甘油三酯标准品,纯度>99%,购自美国nu-chek;三氟化硼甲醇溶液13%~15%;氢氧化钾、乙醇、正庚烷、正戊烷、环己烷、硫酸钠均为分析纯。

1.2 仪器

气相色谱仪,附FID检测器(Agilent,美国);色谱柱:选用HP-INNOWAX柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),旋转蒸发仪(上海申生科技有限公司);数显恒温水浴锅(江苏金坛市晶玻仪器厂);电热鼓风干燥箱(宁波恒固电器有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 欧盟标准试验方法^[8]

样品处理 去除样品表面灰尘,再用蒸馏水清洗,用滤纸擦干(避免用手直接接触样品)。将样品切成四块25 mm × 25 mm大小,测定并计算其准确的表面积(S),并称量(m_a),精确至0.1 mg。

橄榄油浸泡试验 取7个125 ml广口瓶,在1~5号瓶中加入50 ± 2 ml橄榄油,在5号瓶中插入一个温度计,6~7号为空瓶,盖好盖子,放入121 ± 3 烘箱^[7]中。待油温达到121 时,迅速在1~7号瓶中各加入一个样品。待油温再次达到121 时开始计时,加热2 h。立即取出样品,弃去5号瓶中的样品,将其他样品表面的油沥干,再用滤纸反复吸,直到滤纸上不再有油点。称重(m_b),精确到0.1 mg。

样品吸附橄榄油的提取及其脂肪酸甲酯化 于4个250 ml烧瓶中分别加入2.0 mg/ml的十七烷酸甘油三酯的环己烷内标溶液10.0 ml,使油中内标物的量达到0.5 mg/mg。然后加入200 ml正庚烷,放入玻璃珠防止爆沸。将浸泡后的样品放入索氏提取器中,提取7~8 h,每小时至少循环6次。将索氏提取器中的溶剂倒入烧瓶,用旋转蒸发仪将溶剂蒸发至近10 ml,然后倒入50 ml的烧瓶中,用5 ml的溶剂洗涤3次,倒入各自的50 ml的烧瓶中,蒸发至干。加入10 ± 0.2 ml的正庚烷,充分溶解后加入10 ± 0.2 ml浓度为11.0 g/L氢氧化钾的乙醇溶液,86 水浴加热,冷凝回流10 ± 1.0 min。加入5.0 ± 0.2 min三氟化硼的甲醇溶液,再回流2 ± 0.25 min,冷却至室温,加入15~20 ml的饱和硫酸钠溶液,摇匀,再加入饱和硫酸钠溶液至瓶颈,静止,直到分层。取正庚烷层进气相

色谱测定脂肪酸(橄榄油)的量。处理好以后若要7天后再进样,那么要移出正庚烷层,保存于冰箱中。

样品吸附橄榄油测定的气相色谱条件 载气(氮气)流量为50 ml/min,氢气和空气流量分别为30 ml/min,300 ml/min;进样口温度220 ,检测器温度240 ;柱温采用程序升温:初始温度140 ,再以5 /min升温至190 ,保持8 min。分流比为1:40。

样品吸附橄榄油测定的校准曲线绘制 分别称取10、20、40、60、100 mg橄榄油到100 ml的烧瓶,加入10.0 ml内标物十七烷酸甘油三酯的环己烷溶液,将环己烷蒸发干。加入10 ± 0.2 ml的正庚烷,充分溶解后加入10 ± 0.2 ml,11.0 g/L氢氧化钾的乙醇溶液,86 加热冷凝回流10 ± 1.0 min。加入5.0 ± 0.2 min三氟化硼的甲醇溶液,再回流2 ± 0.25 min,冷却至室温,加入15~20 ml的饱和硫酸钠溶液,摇匀,再加入饱和硫酸钠溶液至瓶颈,静置,分层。吸取正庚烷相1 μl进气相色谱测定。以总的脂肪酸酯(C16:0, C16:1, C18:0, C18:1 和 C18:2)峰面积和内标物峰面积比值做纵坐标、以橄榄油的质量为横坐标绘制校准曲线。

样品吸附橄榄油的测定 吸取样品处理获得的样品质量(m_a)甲酯化处理得到的正庚烷层1 μl,进气相色谱测定脂肪酸酯(C16:0, C16:1, C18:0, C18:1 和 C18:2)峰面积和内标物峰面积比值。以校正曲线获得橄榄油的质量(m_c),计算后得到4个平行结果,取3个作为有效结果。

总迁移量的计算 将样品处理获得的样品质量和样品表面积S、橄榄油浸泡试验获得的浸泡有 m_b 橄榄油的样品质量 m_b 、样品吸附橄榄油测定获得的吸附橄榄油质量 m_c 等数值代入式(1),计算迁移总量。

$$M = \frac{[m_a - (m_b - m_c)] \times 1000}{S} \quad (1)$$

其中

M ——总迁移量,mg/dm²; m_a ——样品的初始质量,g; m_b ——用橄榄油浸泡后的样品质量,g; m_c ——被样品吸附的橄榄油的质量,g; S ——与橄榄油接触的样品的表面积,dm²。

1.3.2 现行国家标准试验方法

采集的市售微波专用食品塑料容器,经去除塑料样品表面灰尘,以蒸馏水清洗、滤纸擦干(避免用手直接接触样品)后。将其切成25 mm × 25 mm大小,测定并计算其准确的表面积。模拟食品正己烷的浸泡、蒸发残渣测定,以及总迁移量的计算等按照国家标准《食品包装用聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯成型品卫生标准的分析方法》^[11]。

2 结果

2.1 样品的采集及材质确证

当前,市场上销售的微波专用塑料食品容器大多均标注了“微波炉适用”字样。但其材质则并不是所有的产品均明确标注。我们随机购买了10种不同厂商生产、标注有“微波炉适用”字样的塑料饭盒、饭碗及水杯。在这10种微波专用塑料容器中,6种标注是以聚丙烯为主要原料制成,有4种没有标注其材质。为了弄清这些容器的材质,我们利用红外光谱进行了确证(如图1所示)。图1中A谱是其中一个样品的红外光谱,B谱是聚丙烯标准品的红外光谱。其他样品的红外光谱也与图1A相似,说明采集的10种样品的主体成分均为聚丙烯(PP),同时也表明当前我国市场上微波炉专用食品塑料容器绝大多数是以PP为主要原料制成的。

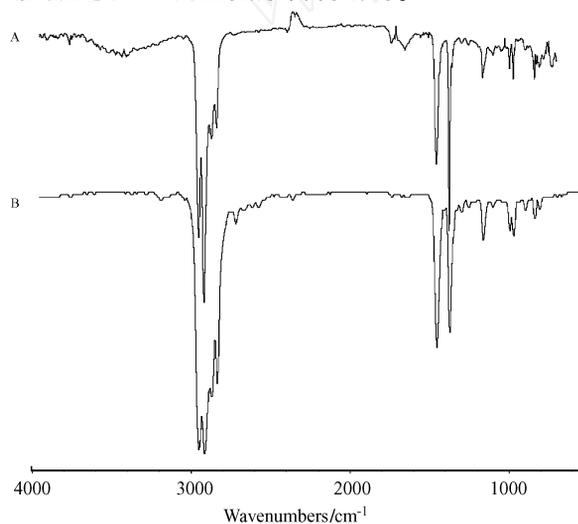
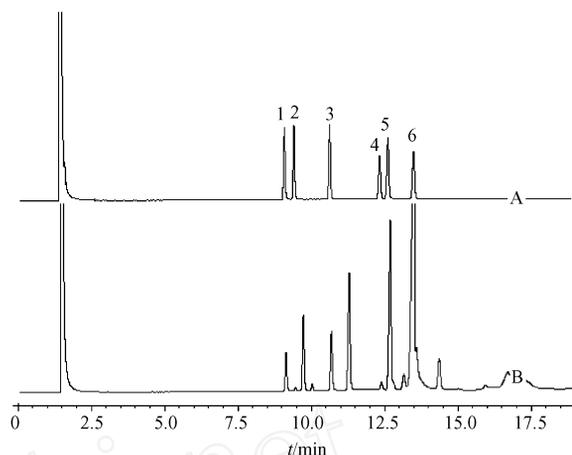


图1 样品(A)和标准品(B)的红外图谱

2.2 欧盟标准总迁移量测试结果

在欧盟标准方法^[8]中,橄榄油吸附量的测定是决定总迁移量准确与否的关键因素之一。该法选择橄榄油中5种主要脂肪酸的甲酯化产物,即棕榈酸甲酯、棕榈油酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸



注:1-棕榈酸甲酯 C16:0;2-棕榈油酸甲酯 C16:1;3-十七烷酸甲酯 C17:0;4-硬脂酸甲酯 C18:0;5-油酸甲酯 C18:1;6-亚油酸甲酯 C18:2

图2 标准脂肪酸甲酯化产物(A)和橄榄油中脂肪酸甲酯化产物(B)的气相色谱图。

甲酯,作为橄榄油的定量依据。

我们将这5种脂肪酸酯和内标物的甲酯化物-十七烷酸甲酯标准品用正庚烷溶解,配制成0.4 mg/ml左右的混合标准溶液,得到了如图2A所示的色谱图。样品吸附的橄榄油按试验方法处理并甲酯化后,气相色谱测定获得了如图2B所示的色谱图。由图2可以看出,被吸附的橄榄油中绝大多数的甲酯化脂肪酸均与标准的脂肪酸酯有很好的吻合,说明欧盟的标准方法能够满足微波专用食品塑料容器总迁移量的测定。

根据样品吸附橄榄油测定的校准曲线计算回归方程, $y = 0.1059x - 0.0239$, $r = 0.9989$ 。其中, y 为5种脂肪酸甲酯的峰面积之和与内标物十七烷酸甲酯峰面积之比; x 为橄榄油的质量。将该质量和获得的其他数据代入公式(1)中,计算获得样品中有害物质的总迁移量,结果如表1所示。从表中可以看出,10种不同生产商的微波专用食品容器的总迁移

表1 橄榄油为模拟食品对市售10个样品总迁移量的测定结果

样品编号	检测结果(mg/dm ²)			平均值(mg/dm ²)	相对标准偏差(%)
1	12.8	14.5	14.9	14.1	7.74
2	10.3	11.0	10.3	10.5	3.86
3	35.3	31.3	29.6	32.0	9.13
4	3.9	3.4	4.1	3.8	9.56
5	25.5	26.2	28.2	26.7	5.20
6	30.1	35.8	34.7	33.5	8.98
7	13.9	11.6	13.2	12.7	9.42
8	30.4	32.7	28.3	30.4	7.23
9	14.1	12.8	13.6	13.5	4.98
10	8.2	7.9	9.1	8.4	7.69

量均有所不同,平均值最大 33.5 mg/dm²,最小 3.8 mg/dm²。

2.3 现行国标总迁移量测试结果

表 2 给出的是用我国现行标准^[11],以正己烷为

脂肪类食品模拟物,蒸发残渣法对市场上销售的专门用于微波加热的塑料食品容器总迁移量的检测结果。表中结果显示,总迁移量测定平均值最大 26.3 mg/L,最小 9.2 mg/L。

表 2 以正己烷为模拟食品对市售 10 个样品总迁移量的测定结果

样品编号	检测结果(mg/L)			平均值(mg/L)	相对标准偏差(%)
1	15.5	14.0	16.0	15.2	6.86
2	15.0	17.0	17.5	16.5	8.02
3	25.5	22.5	23.0	23.7	6.79
4	9.0	8.5	10.0	9.2	8.33
5	20.5	22.5	20.0	21.0	6.30
6	25.5	25.0	23.0	24.5	5.40
7	14.0	12.5	13.5	13.3	5.73
8	21.5	19.5	19.0	20.0	6.61
9	25.5	28.5	25.0	26.3	7.19
10	20.5	18.0	18.5	19.0	6.96

3 讨论

世界各国均对食品接触塑料的总迁移量规定了安全限量,欧盟指令 2002/72/EC^[7]规定,塑料材料或物品其含有的成分迁移到食品中的总迁移量,不论是以水、3%醋酸、10%或 15%乙醇,还是橄榄油做模拟食品,均不得超过 10.0 mg/dm²;我国食品卫生标准^[10]规定,食品包装用聚丙烯成型品按照标准规定的方法在正己烷中浸泡后检测其蒸发残渣的量不能超过 30.0 mg/L。对比两种检测方法及安全限量标准我们可以看出,10 种市售微波专用食品容器若用我国的检测方法和安全限量来判断,均是合格产品。但是,同样的产品若用欧盟的检测方法和安全标准来判断,有 8 种属不合格品。就其原因,一方面可能与安全限量有关,欧盟的限量标准更为严格,我国的限量标准则较为宽松。另一方面可能与检测方法标准有关,欧盟的检测方法是在 121 的橄榄油中加热浸泡,因高温的作用加速了可迁移物的释放迁移;而我国的检测方法是在常温下用正己烷浸泡的,或许这种浸泡方法不能将远离表面的可迁移物释放出来。

从使用两种现行有效的标准检测的结果看,按照我国标准体系检测合格的产品,若用欧盟标准检测则绝大部分不合格。说明我国的标准体系与欧盟发达国家存在一定的差距,需要尽快完善并能与国际接轨的标准体系。否则,会影响广大消费者的身体健康,同时也影响到我国相关产品的出口贸易。

参考文献

- [1] 孙树萍,阮文举.食品塑料包装中的有害物质[J].化学教育,2007,28(6):3-5,10.
- [2] 刘海潮,王玮.食品塑料包装材料与食品安全[J].中国食物与营养,2007,12:31-33.
- [3] 王志伟,黄秀玲,胡长鹰.多类型食品包装材料的迁移研究[J].包装工程,2008,29(10):1-7.
- [4] 田益玲,于志彬,迟建,等.食品包装的安全隐患及检测[J].食品科技,2008,33(9):205-207.
- [5] 韦献飞,曾文珍.食品塑料包装材料致突变性研究[J].癌变.畸变.突变,1996,8(4):220-222.
- [6] European Commission. Commission directive 2007/19/EC amending directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with food and council directive 85/572/EEC laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs[S]. Official Journal, 2007, L91:17-36.
- [7] European Commission. Commission directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs[S]. Official Journal, 2002, L220:18-90.
- [8] Committee European Standardization. EN 1186-13—2002 Materials and Articles in Contact with Foodstuffs—Plastics—Part 13: Test Methods for Overall Migration at High temperatures[S]. 2002.
- [9] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.156—2003 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [10] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB 9688—1988 食品包装用聚丙烯成型品卫生标准[S].北京:中国标准出版社,1988.
- [11] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.60—2003 食品包装用聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯成型品卫生标准的分析方法[S].北京:中国标准出版社,2003.

[收稿日期:2009-05-17]

中图分类号:TM925.54;TB484;TQ325.14 文献标识码:B 文章编号:1004-8456(2009)06-0497-04