

食品接触材料 PVC 中 32 种增塑剂在 4 种食品模拟物中的迁移规律研究

郭春海¹, 薄海波¹, 贾海涛¹, 陈瑞春¹, 赵安康²

(1. 河北出入境检验检疫局, 石家庄 050051; 2. 安徽大学, 合肥 230001)

摘要: 在不同的条件下, 将含有已知量增塑剂的 PVC 薄膜, 在水、乙酸(体积分数为 3%)、乙醇(体积分数 10%)和橄榄油等 4 种食品模拟物中浸泡, 在规定的时间点抽取一定量的浸泡液, 采用气相色谱-质谱法测定增塑剂含量, 研究迁移量及迁移率与时间、温度、模拟食品属性、增塑剂初始浓度及包装材料厚度等参数的关系。结果表明: 食品模拟物的食品属性对增塑剂的迁移行为有显著影响; 增塑剂溶出种类数、迁移量和迁移率随温度升高显著增加; 薄膜厚度增加, 则增塑剂迁移量大, 迁移率降低; 薄膜中增塑剂初始浓度高, 则迁移量大, 迁移率低。

关键词: 聚氯乙烯; 增塑剂; 迁移; 食品模拟物

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)07-0009-05

Research for Migration Rule of 32 Kinds of Plasticizer in Food Contact PVC Film to Four Kinds of Food Simulants

GUO Chun-hai¹, BO Hai-bo¹, JIA Hai-tao¹, CHEN Rui-chun¹, ZHAO An-kang²

(1. Hebei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shijiazhuang 050051, China; 2. Anhui University, Hefei 230001, China)

Abstract: Under different conditions, PVC films containing known amounts of plasticizers were soaked in 4 simulants of water, acetic acid (volume fraction 3%), ethanol (volume fraction 10%), and olive oil, for certain time; the soaking solution was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. The purpose was to study the relationship of migration amount and migration rate with migration time, food simulant temperature, food simulant properties, initial concentration of plasticizers, and the thickness of packaging material. The results showed that the nature of food simulant has prominence influence on migration action; number of migrated plasticizer species, migration quantity and migration rate increased with temperature rising; migration quantity is higher and migration rate is lower for thicker film; the higher initial plasticizer concentration the more migration quantity and the lower migration rate.

Key words: food packaging; PVC; plasticizer; food simulant; migration

增塑剂迁移是指含有增塑剂的聚氯乙烯等塑料与其它物体接触时, 增塑剂会从塑料制品内部向表面移动, 再向相接触的物质由表到里渗透、扩散的现象。食品包装材料中增塑剂对人体产生直接危害的是迁移到食品中的那一部分。测定增塑剂在各类介质中不同条件下的溶出量, 了解不同种类的食品对增塑剂的溶出和富集程度, 及其在食物中的富集、迁移机制, 才有可能准确评价含有增塑剂的包装材料对人类生态安全和人体健康的风险情况和潜在威胁程度。

对 PVC 包装膜等制品在水、模拟体液、模拟油脂(正己烷)等多种介质中增塑剂的迁移行为的研究表明^[1-8], 各种增塑剂在不同条件下的迁移行为是不同的。这种迁移倾向的大小一方面取决于塑料与增塑剂的结构、极性、分子质量等因素, 另一方面取决于所接触的液体介质的性质, 并受到时间、温度、增塑剂初始浓度及包装材料厚度等因素的影响。在这些文献中, 只研究了少数组分的增塑剂迁移。本项目研究 32 种增塑剂在不同条件下, 从 PVC 塑料中迁移到多

收稿日期: 2010-10-19

基金项目: 国家质检总局科研计划项目(2008IK116)

作者简介: 郭春海(1963—), 男, 石家庄人, 河北出入境检验检疫局高级工程师, 主要从事食品安全与质量分析研究。

通讯作者: 薄海波(1962—), 女, 博士, 河北出入境检验检疫局高级工程师, 主要从事食品安全与质量分析研究。

种模拟介质中的迁移量和迁移率。

1 研究对象

1.1 PVC 薄膜

按照自定方案制作。参考常用 PVC 包装材料中增塑剂的添加量,在 PVC 原料中加入已知质量比的增塑剂,制备成不同规格,厚度在 0.10~0.45 mm 之间的塑料薄膜,备用。

1.2 食品模拟物

用水基模拟物(蒸馏水、3%(体积分数)乙酸/水溶液、10%(体积分数)乙醇/水溶液)和精炼橄榄油,分别模拟水性食品(pH>4.5)、酸性食品(pH≤

4.5)、酒精类食品和含脂肪类食品。

2 实验

2.1 仪器与试剂

GC7890/5975GC-MS,配置电子轰击(EI)源(美国,安捷伦);MPS GPC 净化系统(J2Scientific,美国);离心机(中国,上海医疗器械厂);增塑剂标准品:纯度≥98%(德国,Ehrenstorfer Quality)。增塑剂的分子式、分子质量等基本信息见表1。标准储备液:准确称取标准品 50.0 mg,用甲苯溶解,转移至 50 mL 棕色容量瓶中,定容,0~4℃避光保存。混合标准溶液:按照各组实验样品添加增塑剂的种类,配制 A,B,

表 1 32 种增塑剂基本信息、保留时间、定性离子及定量离子

Tab.1 Basic parameter, retention time, and monitored ions of 32 plasticizers

序号	化合物名称	CAS No. *	分子式	相对分子质量 *	Ion 1(m/z)	Ion 2(m/z)	Ion 3 (m/z)
1	磷酸三氯乙酯	115-96-8	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P	285.49	63	155	173
2	邻苯二甲酸二异丁酯	84-69-5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.34	149	223	104
3	邻苯二甲酸丁基异癸酯	—	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334.45	149	223	207
4	邻苯二甲酸丁基环己酯	84-64-0	C ₁₈ H ₂₄ O ₄	304.39	149	223	205
5	邻苯二甲酸二异己酯	—	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334.45	149	251	85
6	邻苯二甲酸己基异癸酯	—	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	149	251	55
7	邻苯二甲酸二辛酯	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	149	279	104
8	邻苯二甲酸二正辛酯	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	149	279	104
9	邻苯二甲酸二乙酯	84-66-2	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.24	149	177	105
10	邻苯二甲酸二正丁酯	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.35	149	104	205
11	邻苯二甲酸二己酯	84-75-3	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334.45	149	251	55
12	磷酸甲苯-二甲苯酯	26444-49-5	C ₂₆ H ₅₀ O ₄	426.277	326	325	215
13	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)六氢化酯	4654-18-6	C ₂₄ H ₄₄ O ₄	396.56	155	126	113
14	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)异癸酯	—	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418.61	149	167	279
15	双(2-乙基己基)异酞酸酯	137-89-3	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.62	149	167	113
16	乙酰柠檬酸三正己酯	24817-92-3	C ₂₆ H ₄₆ O ₈	486.64	157	156	241
17	顺丁烯二酸二丁酯	105-76-0	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	228.29	99	55	117
18	邻苯二甲酸二戊酯	131-18-0	C ₁₈ H ₂₂ O ₄	310.42	149	237	104
19	邻苯二甲酸二环己酯	84-61-7	C ₂₀ H ₁₅ O ₂	330.42	149	279	57
20	邻苯二甲酸辛基异癸酯	—	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	149	279	104
21	癸二酸二辛酯	2432-87-3	C ₂₆ H ₅₀ O ₄	426.677	185	297	315
22	间苯二甲酸二辛酯	4654-18-6	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.277	167	279	149
23	邻苯二甲酸正辛基正癸酯	119-07-3	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418.61	149	279	307
24	癸二酸二正丁酯	109-43-3	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	314.46	241	185	199
25	邻苯二甲酸正丁异辛酯	84-78-6	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334.45	149	150	223
26	邻苯二甲酸丁苄酯	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312.36	149	91	206
27	邻苯二甲酸己基 2-乙基己基癸酯	—	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	149	150	251
28	邻苯二甲酸二(2-丁氧基乙基)酯	117-83-9	C ₂₀ H ₃₀ O ₆	366.45	149	193	101
29	邻苯二甲酸苄酯 2-乙基己基酯	27215-22-1	C ₂₃ H ₂₈ O ₄	368.47	91	149	150
30	邻苯二甲酸二苯酯	84-62-8	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	318.32	225	226	77
31	邻苯二甲酸二(4-甲基环己基)酯	—	C ₂₂ H ₃₀ O ₄	358.47	149	167	263
32	邻苯二甲酸正己基癸酯	—	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	149	251	307

* :标注为“—”之处均表示 CAS No. 无检索结果。

C,D 等 4 组混合标准溶液,实验中按需要稀释,现用现配。乙醇、乙酸、正己烷、乙酸乙酯、环己烷、四氢呋喃、甲醇均为 HPLC 级(德国,默克)。精炼橄榄油(布兰卡,西班牙)。水为二次蒸馏水。

2.2 仪器条件

2.2.1 气相色谱分析条件

色谱柱:HP-5 ms 弹性石英毛细管柱,30 m × 0.25 mm(内径),膜厚 0.25 μm;温度程序:50 ℃保持 1 min,以 15 ℃/min 上升至 180 ℃,保持 4 min,以 10 ℃/min 上升至 300 ℃,保持 10 min;载气流速:1 mL/min;进样口温度:250 ℃;质谱仪接口温度:280 ℃;载气:高纯氦气,纯度≥99.999%;进样方式:无分流进样,1.5 min 后打开分流阀;进样量:1.0 μL。

2.2.2 质谱分析条件

电离方式:EI;电离能量:70 eV;四极杆温度:150 ℃;离子源温度:230 ℃;检测方式:选择离子监测模式(SIM);溶剂延迟:4 min;监测离子(*m/z*):见表 1。

2.2.3 凝胶渗透色谱净化条件

净化柱:22 g S-X3 Bio-Beads 填料,粒径 38~75 μm;流动相:乙酸乙酯;流速:4.7 mL/min;进样量:5 mL;收集时间:在第 8~12.5 min 时收集洗脱液。

2.3 迁移试验

2.3.1 接触方式

在迁移实验中,塑料与食品模拟物的接触方式有 2 种:单面接触和双面接触(全浸泡)试验。由于后者设备简单、易于操作,大部分文献均采取了全浸泡的试验研究。本研究也采用双面接触的全浸泡试验方式。

2.3.2 接触面积

GB/T 23296.1—2009 第 10.2 条,迁移试验中,1 cm² 包装材料用 0.20~1.67 mL 的食品模拟物。为简化计算和方便操作,确定每 2 mL 食品模拟物的接触面积为 1 cm²。

2.3.3 温度和取样时间

根据 GB/T 23296.1—2009,并经过初步实验测试结果,在 40 ℃和 70 ℃下浸泡,增塑剂迁移达到平衡的时间分别为 10 d 和 2 d。实验取样方案:在 40 ℃下浸泡,取样时间为 2,24,48,96,240 h;在 70 ℃下浸泡,取样时间为 0.5,1,2,6,24,48 h。

2.3.4 方案

在规定的接触方式和接触面积的条件下,重点研究 PVC 塑料包装材料自身的厚度、所含增塑剂的浓度、食品模拟物与 PVC 塑料包装材料接触的温度以

及食品模拟物的种类等 4 个变量对迁移量的影响。通过固定 3 个变量来考察另外 1 个变量对增塑剂迁移的影响。

2.3.5 步骤

取单面面积为 50 cm² 不同 PVC 塑料薄膜样品,称取其质量,量取其平均厚度,然后放入具塞锥形瓶中,准确加入 200 mL 的精制橄榄油等 4 种模拟物,轻轻摇动使样品完全浸入模拟物中。放置于设定好温度的烘箱中,每小时摇匀浸泡液。在规定的时间吸取 0.25 mL 浸泡液,按照规定的仪器条件进行测定。实验结果见表 2。

表 2 PVC 薄膜中增塑剂初始含量测定结果
Tab.2 Determination results of plasticizer initial content in PVC film

序号*	PVC 薄膜厚度/mm		
	0.4	0.1	0.1
1	1.84	1.64	8.21
2	1.01	0.989	2.66
3	0.984	0.79	3.21
4	0.492	0.555	3.58
5	0.884	0.745	3.89
6	0.964	0.821	3.66
7	243	255	261
8	0.801	0.828	3.35
9	0.245	0.257	0.701
10	84.2	92.7	183
11	1.12	0.79	1.86
12	0.492	0.555	1.48
13	0.624	0.641	1.89
14	964	821	1 071
15	0.132	0.206	0.546
16	0.284	0.328	1.15
17	0.620	2.83	2.79
18	0.394	1.34	1.44
19	117	115	122
20	0.902	4.04	4.44
21	155	190	205
22	0.531	2.17	2.41
23	0.287	1.47	1.63
24	5.77	24.70	22.1
25	1.48	5.59	5.01
26	0.53	1.79	1.62
27	0.63	2.32	2.39
28	0.72	1.05	1.12
29	0.55	2.35	2.50
30	0.44	1.79	1.71
31	0.24	3.34	3.30
32	1.09	5.21	4.66

*:表中序号代表的化合物同表 1。

2.4 增塑剂测定

2.4.1 PVC 薄膜中增塑剂的提取

在 PVC 薄膜实验样品的制作和贮存过程中,小分子的增塑剂可能会发生损耗和溢出,因此,需要测定实验材料中增塑剂的准确含量。分析方法参照文献[9],按以下步骤操作。

将 PVC 塑料样品剪碎。称取 0.1 g(精确到 0.01 g)于锥形瓶中,加入 10 mL 四氢呋喃,轻轻振荡至塑料完全溶解,加入 40 mL 甲醇,使塑料从溶液中析出。用定性滤纸过滤至 100 mL 鸡心瓶中,用 5 mL 甲醇清洗残渣,合并滤液。45 ℃下蒸至近干,用正己

烷定容至 10 mL,待测定。

2.4.2 食品模拟物中增塑剂提取

水基模拟物:取浸泡液 0.25 mL,加 0.5 mL 正己烷萃取,少量无水硫酸钠干燥。橄榄油模拟物:取浸泡液 0.25 mL,用乙酸乙酯定容至 10 mL。按照净化条件进行 GPC 净化。收集的洗脱液 45 ℃下蒸至近干,用正己烷定容至 0.5 mL,待测定。

2.4.3 仪器测定

按照规定的仪器条件进样测定。PVC 薄膜中增塑剂初始含量和模拟物中增塑剂迁移量的测定结果见表 3。

表 3 不同条件下迁移实验的测定结果(n=3)*

Tab.3 Determination results of results of migration assay under different conditions																
序号	温度不同								薄膜厚度不同				初始含量不同			
	迁移量/mg				迁移率/%				迁移量 /mg		迁移率 /%		迁移量 /mg		迁移率 /%	
	10%乙醇		橄榄油		10%乙醇		橄榄油									
	40 ℃	70 ℃	40 ℃	70 ℃	40 ℃	70 ℃	40 ℃	70 ℃								
1	0.18	0.88	0.91	1.71	3.59	17.1	13.9	33.1	1.71	0.812	33.1	61.8	1.707	0.812	25.9	61.8
2	—	1.21	2.39	2.36	—	42.8	83.9	93.2	2.36	0.600	83.9	75.8	2.36	0.6	95.2	75.8
3	—	1.23	2.41	2.57	—	43.8	86.9	93.3	2.39	0.624	86.9	98.7	2.39	0.624	93.3	98.7
4	—	0.54	1.07	1.32	—	39.3	78.0	95.9	1.07	0.416	78.0	93.6	1.07	0.416	37.85	93.7
5	—	0.26	0.52	2.02	—	10.5	20.8	81.7	0.516	0.245	20.8	41.2	0.516	0.245	16.5	41.2
6	—	0.23	0.41	2.35	—	8.44	15.3	87.1	0.497	0.413	15.3	75.7	0.413	0.497	14.1	75.7
7	—	20.5	40.5	366	—	3.01	5.94	53.8	96.4	40.5	5.94	47.2	96.4	40.5	5.95	47.2
8	—	0.10	0.19	2.08	—	4.45	8.56	93.1	0.381	0.192	8.56	57.3	0.381	0.192	7.16	57.3
9	1.45	2.72	0.52	1.47	56.6	99.5	20.3	57.5	0.17	0.125	31.9	37.4	0.520	0.17	20.3	31.9
10	7.20	5.82	129	243	2.28	1.84	60.6	76.9	129	99.2	54.7	60.6	205	129	60.6	90.6
11	—	1.59	2.34	2.84	—	49.8	73.1	88.7	2.31	1.27	50.2	99.1	2.34	2.3	73.1	99.1
12	—	2.45	1.91	2.45	—	96.7	75.1	96.7	1.75	1.17	72.1	76.7	1.91	1.75	75.1	72.2
13	—	0.44	2.58	3.19	—	13.5	79.1	97.9	1.38	1.38	92.3	99.8	2.57	1.38	79.1	99.4
14	—	147	502	954	—	9.67	33.1	62.8	995	99.5	33.3	69.2	502	995	33.1	69.2
15	—	—	0.64	0.888	—	—	68.1	94.5	0.29	0.23	56.2	80.4	0.64	0.29	68.1	80.4
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0	0
17	0.80	1.54	0.66	1.94	35.9	68.9	29.7	87.1	4.41	0.664	29.7	59.8	0.664	0.085	15.2	29.7
18	—	0.99	0.44	0.74	—	85.9	38.3	64.7	2.1	0.443	38.3	60.3	0.443	0.155	38.3	43.7
19	—	55.3	65.6	82.7	—	56.6	67.1	84.6	222	65.6	67.1	74.3	65.6	52.5	49.8	67.1
20	—	2.22	2.19	2.57	—	62.5	61.7	72.3	7.97	2.57	72.3	75.8	2.57	0.72	72.3	88.7
21	—	79.8	35.5	96.1	—	48.5	21.6	58.3	167	35.5	21.6	33.8	52.8	35.5	21.6	37.7
22	—	0.63	0.64	1.35	—	32.9	33.1	69.8	4.21	0.638	33.1	74.6	0.638	0.205	33.1	42.9
23	—	0.49	0.31	0.748	—	37.4	23.9	57.2	1.95	0.313	23.9	50.3	0.313	0.098	23.9	37.9
24	—	17.6	11.9	17.5	—	88.7	60.1	88.1	29.2	11.9	43.8	60.1	11.9	3.79	60.1	73.1
25	—	3.97	3.73	4.09	—	88	82.8	90.6	5.94	4.08	39.3	90.6	4.09	0.89	66.7	90.6
26	—	1.32	1.28	1.24	—	90.8	88.4	85.3	2.02	1.28	4.70	88.4	1.28	0.476	88.4	99.1
27	—	1.52	2.01	2.11	—	70.7	93.6	98.1	2.28	2.01	36.6	93.5	2.01	0.427	75.2	93.5
28	—	0.83	0.69	0.787	—	82.4	68.2	78	0.95	0.688	33.5	68.2	0.688	0.43	68.2	66.5
29	—	1.69	2.22	2.19	—	74.9	98.9	97.4	2.57	2.22	40.5	98.8	2.22	0.202	40.7	98.8
30	—	1.24	1.41	1.54	—	80.9	91.9	99.8	2.99	1.41	61.9	91.8	1.41	0.259	64.8	91.8
31	—	2.34	2.85	2.92	—	78.2	95.9	98.2	4.59	2.85	50.8	95.9	2.85	0.152	71.5	95.9
32	—	2.81	2.16	2.83	—	66.7	51.5	67.5	5.00	2.16	35.5	51.5	2.16	0.634	51.5	64.6

*:表中标注为“—”栏为未检出;表中序号所代表的化合物同表 1。

3 结果与讨论

3.1 不同模拟物中增塑剂的迁移规律

结果显示,在 40℃ 的实验条件下,在 3 种水系模拟物中只有磷酸三氯乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯和顺丁烯二酸二丁酯等少量组分有微量溶出。在 70℃ 的实验条件下,增塑剂在水和 3% 乙酸中迁移出的增塑剂种类、迁移量和迁移率都很接近,说明这 2 种模拟物中增塑剂迁移行为受温度影响较小;而 10% 乙醇中 32 种增塑剂均有溶出,说明增塑剂在 10% 乙醇中的迁移行为受温度影响很大。相同条件下,32 种增塑剂在橄榄油中均有大量迁移。增塑剂在 10% 乙醇中的迁移量和迁移率都远低于橄榄油中的值。

由此可见,由于增塑剂在不同模拟物中可溶性及溶解度不同,在增塑剂浓度、薄膜厚度和实验温度相同的条件下,醇类和油脂类物质更易于导致增塑剂的迁移。

3.2 实验温度对迁移规律的影响

同一样品、同种模拟物,实验温度不同,实验结果见表 3。由于在水和 3% 乙酸中增塑剂的迁移都很少,表中只列出在 10% 乙醇和橄榄油的迁移数据。可以看出,温度对增塑剂的迁移影响很大。主要表现在以下几方面。

1) 以橄榄油中迁移数据为例,70℃ 下 32 种增塑剂的迁移过程的量、迁移平衡时的量以及迁移率都明显大于 40℃ 时。

2) 在达到迁移平衡之前,32 种增塑剂均随浸泡时间的延长,迁移量逐渐增大,直到某一个时间段,达到平衡为止。温度不同,迁移达到平衡的时间也有明显差别,40℃ 和 70℃ 下分别为 48 h 和 2 h 左右。

3) 随温度升高,增塑剂迁移率显著增加。橄榄油中增塑剂在 40℃ 达到迁移平衡时,迁移率在 13.9%~86.9% 之间,而在 70℃ 时 32 种增塑剂的迁移率均达到 80% 以上。这一规律在 10% 乙醇中表现更加明显:在 40℃ 达到迁移平衡时,只有 1~2 种增塑剂有少量迁移,而在 70℃ 达到迁移平衡时,32 种增塑剂均有溶出,迁移率达到 3%~80%,个别组分如邻苯二甲酸二乙酯(B1),在 10% 乙醇中的平衡迁移量甚至大于橄榄油中的量,其迁移率高达 99.5%。

3.3 实验材料厚度对迁移规律的影响

在实验温度、模拟物和增塑剂浓度均相同的条件

下,选用 2 种不同厚度的 PVC 材料,在 40℃ 下考察 32 种增塑剂的迁移平衡量和迁移率。以橄榄油作为模拟物的实验数据见表 3。表 3 表明,样品厚度对增塑剂在橄榄油中迁移行为有显著影响,主要表现在以下几方面。

1) 厚度较大的塑料增塑剂迁移平衡量大于厚度较小的塑料。厚度较大的塑料中增塑剂迁移平衡量高是因为同等面积的塑料越厚,样品质量越大,所含增塑剂绝对量越多,所以迁出总量也就越高。

2) 厚度较小的塑料中增塑剂的迁移率远大于厚度较大的塑料中增塑剂的迁移率。这说明塑料越薄越利于增塑剂的迁出。

3.4 样品中增塑剂含量对迁移规律的影响

在实验温度、模拟物和薄膜厚度均相同的条件下,选用 2 种增塑剂含量不同的 PVC 材料,在 40℃ 下考察 32 种增塑剂的迁移平衡量和迁移率。以橄榄油作为模拟物的实验数据见表 3。数据显示,PVC 样品中增塑剂的含量水平对增塑剂在橄榄油中迁移行为的影响主要表现在以下 3 方面:增塑剂含量较高的塑料与增塑剂含量较低的塑料迁移试验达到迁移平衡的时间基本相同;增塑剂含量较高的塑料增塑剂迁移平衡量大于增塑剂含量较小的塑料,增塑剂含量较高的塑料中增塑剂迁移平衡量高是因为所含增塑剂多,所以溶出量就大;增塑剂含量较高的塑料中增塑剂的迁移率,小于增塑剂含量较低的塑料中增塑剂的迁移率。

4 结论

首次采用实验方法,同时研究了多类型、多组分增塑剂在最具代表性的 4 种食品模拟物中的迁移行为。增塑剂种类包括苯二甲酸二酯类、柠檬酸酯类、乙酰柠檬酸酯类、磷酸酯类、富马酸酯类、顺丁烯二酸酯类、癸二酸酯类和己二酸酯类等类别的增塑剂。4 种食品模拟物分别代表了 pH 中性食品、酸性食品、含酒精类食品及油性食品。实验结果表明:增塑剂在上述 4 种介质中均有不同程度的迁移,尤其是醇类和油脂类物质更易于导致增塑剂的迁移。其迁移量和迁移率与温度、时间、初始含量、塑料制品的厚度等因素有不同程度的相关性。增塑剂的污染问题亟待社会各界进一步关注。

(下转第 61 页)

乙烯的交联度、拉伸强度逐渐提高,达到一定值后,增加幅度减慢,而断裂伸长率逐渐较小。

2) 以过氧化物双 2,5 为交联剂时,滚塑容器用交联聚乙烯的最佳交联温度为 180 ℃。

3) 以过氧化物双 2,5 为交联剂时,滚塑容器用交联聚乙烯比较适宜的交联时间为 5 min,再增加交联时间,其交联度提高幅度很小。

4) 由于交联原因致使聚乙烯线性分子链的规整度降低,结晶困难,致使交联聚乙烯的熔融峰温度比 LLDPE 低。

参考文献:

- [1] 丁浩. 塑料应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,1999.
- [2] 金可中,陈一东. 聚乙烯交联技术及应用[J]. 化学建材,1998,12(4):10-13.

- [3] GB/T 18474-2001,交联聚乙烯交联度测试方法[S].
- [4] GB/T 19466. 3-2004,差示扫描量热法(DSC)第 3 部分:熔融和结晶温度及热焓的测定[S].
- [5] 张洪波,吕明福,张师军. 过氧化物交联 HDPE 材料的研究[J]. 合成树脂与塑料,2006,23(4):43-46.
- [6] 孙建忠,汪济奎,王耀先,等. 茂金属聚乙烯的过氧化物交联[J]. 塑料,2009,38(4):19-21.
- [7] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [8] 刘新民,杨金平,葛涛,等. 过氧化物交联低密度聚乙烯电缆护套料的研究[J]. 塑料,2003,32(3):52-55.
- [9] 王洪武,谢雁,潘炯玺,等. 钢塑复合管专用交联 HDPE 的研制[J]. 合成树脂与塑料,2004,21(5):5-8.
- [10] 肖明宇,王芹,陈大俊. 过氧化二异丙苯(DCP)交联聚乙烯的非等温结晶动力学研究[J]. 化学世界,2010,40(5):18-21.

(上接第 13 页)

参考文献:

- [1] BELHANECH-BENSEMRA Naima, ZEDDAM Chafia, OUAHMED Salah. Study of the Migration of Additives from Plasticized PVC[J]. Macromol Symp,2002,180:191-201.
- [2] 黄丽,姜志国,张金生. PVC 薄膜中增塑剂在水环境中迁移规律研究[J]. 中国塑料,2001,15(4):51-53.
- [3] 王士才,李宝霞. 聚氯乙烯薄膜增塑剂迁移速率研究[J]. 聚氯乙烯,1997(5):5-9.
- [4] 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(2):40-41.
- [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):1-4.
- [6] FUGIT Jean-Luc, TAVERDET Jean-Louis, GGUVRIT Jean-Yves. Treatment of Plasticized PVC to Reduce

Plasticizer/solvent Migration: Optimization with an Experimental Design[J]. Polym Int,2003(52):670-675.

- [7] 杨左军,张伟亚,王成云. 顶空固相微萃取/气相色谱法测定聚氯乙烯玩具在模拟唾液浸泡液中多种邻苯二甲酸二酯的溶出量[J]. 色谱,2003,21(6):617.
- [8] 孙利,陈志锋,雍伟. 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]. 检验检疫科学,2008,18(3):393-395.
- [9] 李丹,周明辉,刘莹峰. 溶解沉淀-GC/MS 法测定聚氯乙烯塑料中邻苯二甲酸类增塑剂 [J]. 塑料科技,2010,38(3):92-96.
- [10] 郭春海,薄海波,段文仲. 气相色谱-质谱法测定聚氯乙烯包装材料和食品模拟物中的 46 种增塑剂[J]. 色谱,2011,29(1):42-48.

(上接第 17 页)

- [8] 曾荣,陈金印,李平. 美味猕猴桃果实后熟过程中主要品质指标的变化[J]. 江西农业大学学报,2002,24(5):587-590.
- [9] 鲁玉妙,高华,赵政阳,等. 粉红女士苹果品质特性分析评价[J]. 果树学报,2003,20(6):503-505.
- [10] 张有林. 猕猴桃低温、气调、保鲜剂复合贮藏保鲜技术[J]. 农业工程学报,2002,18(4):138-141.
- [11] 任亚梅,刘兴华,徐春雅,等. 不同处理对猕猴桃采后生理和细胞超微结构的影响[J]. 农业工程学报,2008,24(7):217-221.
- [12] 唐燕,杜光源,马书尚,等. 1-MCP 对室温贮藏下不同成

熟度下猕猴桃的生理效应[J]. 西北植物学报,2010,30(3):564-568.

- [13] 宋丽丽,毛金林,陈杭君,等. 短期 N₂ 处理对冷藏猕猴桃衰老及货架期软化的影响[J]. 中国食品学报,2009,9(3):123-128.
- [14] 余文琴,赵晓玲,林河通. 安喜布处理对冷藏猕猴桃果实衰老生理的影响[J]. 农业工程学报,2009,25(9):333-338.
- [15] 刘军凯,雷泞菲,吴虹霁,等. 常见蔬菜中维生素 C 含量的研究[J]. 广东微量元素科学,2006,13(4):57-60.