食品包装用 PVC 中的物质在 5 种介质中总迁移规律的研究

王 君，许 超，杨学军，刘 丞，申丽霞，张智力
（山东省产品质量监督检验研究院 山东省材料化学安全检测技术重点实验室，济南 250103）

摘要：采用红外光谱技术对 PVC 食品包装材料进行了鉴定分析，并通过蒸发残渣方法，重点研究了不同条件下 PVC 中物质的总迁移规律。结果表明，PVC 产品中含有较高含量的邻苯（脂肪族）二甲酸酯类增塑剂等非挥发性化学物，极易在高温下迁移到脂类食品模拟液中。其物质总迁移量大小顺序为：95％乙醇≥正己烷＞水≈4％乙酸≈20％乙醇。PVC 中物质的总迁移量在高温下是相对较高的，且随迁移时间的延长而增加。

关键词：食品模拟液；总迁移；食品包装；聚氯乙烯
中图分类号：TB487；TS206　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-3563(2012)19-0079-06

Study on Overall Migration of Chemicals from Food Contact PVC Packaging into Five Food Simulates

WANG Jun, *XU Chao*, *YANG Xue-jun*, *LIU Cheng*, *SHEN Li-xia*, *ZHANG Zhi-li*
(Shandong Provincial Key Laboratory of Test Technology for Material Chemical Safety, Shandong Supervision and Inspection Institute for Product Quality, Jinan 250103, China)

Abstract: Food contact polyvinyl chloride (PVC) materials were characterized and analyzed by FTIR. The overall migration of chemicals from PVC under different conditions was studied by evaporation residue method. The results indicated that a high quantity of non-volatile chemicals including plasticizers of phthalate esters or fatty diacid esters existed in the PVC products, which can easily migrate into oil-type food simulates under high temperature; The sequence of migration quantity is as following: 95% ethylalcohol≥hexane＞water≈4% acetic acid≈20% ethyl alcohol; the quantity of migration is relatively large under high temperature; and the migration quantity increased with time extending.

Key words: food simulant; overall migration; food packaging; polyvinyl chloride (PVC)

食品安全已成为备受关注的社会热点问题，来自包装材料的二次污染日益受到重视[1-2]。食品包装材料的安全问题主要在于接触食品的过程中，其组分可能迁移至食品中。迁移到食品（或食品模拟物）中所有物质的量称为“总迁移量”或“全迁移量”[3]，在我国和日本又被称为“蒸发残渣”。

PVC 添加增塑剂、稳定剂等形成的聚氯乙烯薄膜，具有一定的透氧和透湿能力，可以保持食物新鲜。目前社会上有关 PVC 用于食品包装的安全性存在很大争议[4]，而我国现有标准[5-6]仅要求对 PVC 所含增塑剂的残留进行检测，实验条件也不能完全反映实际生活中 PVC 包装材料所遇到的各类条件，例如不同温度、不同种类食品等，给消费者带来较高的安全隐患。因此，有必要系统考察不同温度条件下，接触不同种类食品的 PVC 材料中有害物质的迁移特性，而总迁移研究将更有助于全面了解 PVC 材料与食品接触后发生的总体变化。

笔者对广泛应用于各食品领域的 PVC 材料进行研究，先对材质进行鉴定，然后系统考察食品模拟液种类、温度、时间等因素对其总迁移规律的影响。

收稿日期：2012-06-08
基金项目：山东省质量技术监督局科研项目(2010KYZ03)
作者简介：王君(1980－)，女，河北人，博士，山东省产品质量监督检验研究院中级工程师，主要从事包装材料的安全检测与研究。

1 实验

1.1 仪器与设备

玻璃蒸发皿,分析天平(AE240,精度 0.1 mg),干燥箱,恒温水浴锅,红外光谱仪 FTIR (Nicolet710,美国尼高力公司),分辨率为 4 cm^{-1},每分钟扫描 32 次,扫描波数范围 4000～500 cm^{-1}。

1.2 样品与试剂

所用样品:1#为 PVC 托盒,公司 I;2#为 PVC 托盒,市购;3#为 PVC 保鲜膜,公司 II;4#为 PVC 保鲜膜,市购。

试剂:乙酸、乙醇、正己烷均为分析纯,购自百灵威化学技术公司。依据 GB/T 23296.1－2009[7]、美国食品药品管理局(FDA)[8]和欧盟法规及其修改案[9－11]中,对迁移实验条件及食品模拟液的系列规定,确定以蒸馏水、4%(体积分数)乙酸水溶液、15%(体积分数)乙醇水溶液分别作为水性、酸性、酒精类食品模拟液,95%(体积分数)的乙醇和正己烷作为 2 种脂类食品模拟液。

1.3 方法

1.3.1 PVC 材质的红外表征

采用傅里叶变换红外光谱技术,对样品材质进行分析鉴定,确认样品是否为 PVC 材质。将试样直接压置于样品座上,在 4000～400 cm^{-1} 波数范围扫描,采集样品的红外光谱谱图。

1.3.2 食品接触用 PVC 试样的处理

将样品先后分别用洗涤剂、自来水反复冲洗,再用纯净水冲洗 2～3 次,室温晾干,必要时用洁净的滤纸将样品表面水分揩洗干净,但注意纸纤维不得存留在样品表面。清洗过的样品应防止灰尘污染,并且清洁的表面也不应再直接用手触摸。将各样品剪成 50 cm^2 大小,待测。

1.3.3 浸泡方法

采用全部浸泡的方法,样品面积以二面计算,即 100 cm^2。按 2 mL/cm^2 的量分别注入 5 种食品模拟液,即 200 mL,进行浸泡。

为考察浸泡温度和时间对各浸泡液中化学物总迁移的影响,选择温度为 25,50,80,100 ℃(或回流),时间为 0.5～5 h 的浸泡条件进行实验。

1.3.4 蒸发残渣量的分析测定

按照 GB/T 5009.67－2003[12]第 8 章进行实验,取各浸泡液 200 mL,分次置于预先在(100±5)℃干燥至恒重的 250 mL 玻璃蒸发皿中,在水浴上蒸干后,于(100±5)℃干燥 2 h,在干燥器中冷却 0.5 h 后称量,再于(100±5)℃干燥 1 h,取出,在干燥器中冷却 0.5 h,称量得样品浸泡液蒸发残渣质量 m_1(mg)。同时在与样品实验相同条件下进行空白实验,得空白浸泡液蒸发残渣质量为 m_2(mg)。按式(1)计算样品在不同浸泡液中的蒸发残渣 X (mg/L):

$$X=(m_1-m_2)\times 1000/200 \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 PVC 材质的分析鉴定

为了分析鉴定实验样品是否属 PVC 材质,对其进行了红外表征,并与 PVC 标准谱图进行了比较。PVC 标准红外谱图、2#市购 PVC 托盒的红外谱图以及 4#市购 PVC 保鲜膜红外谱图见图 1。

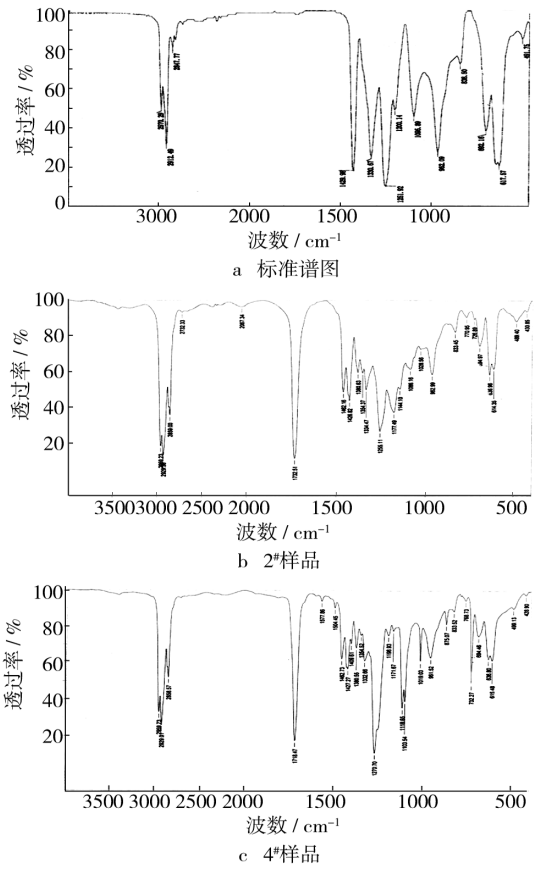


图 1 PVC 红外标准谱图、2#样品及 4#样品的红外谱图

Fig. 1 The standard infrared spectrum of PVC material, and the measured infrared spectrum of PVC pallet (2#) and PVC wrapping film (4#)

根据波谱分析[13-14]，PVC 红外标准谱图中 2970.29，2912.49，2847.77 cm^{-1} 为分子中亚甲基—CH_2 的伸缩振动特征吸收峰；2360，2337 cm^{-1} 附近应为—CHCl 基团的特征吸收；1300～1150 cm^{-1} 范围内可观察到 CH_2—Cl 基团中强的 CH_2 摇摆振动谱带，850～550 cm^{-1} 之间的宽区域为 C—Cl 特征吸收。

与 PVC 红外标准谱图相比，2# 与 4# 试样的红外谱图中均出现了上述标准特征峰。之外，在 1730 cm^{-1} 附近出现了强烈的振动吸收，分析得知，该峰应为 PVC 中塑化剂邻苯（脂肪族）二甲酸酯类物质的羧羰基的 C ═ O 伸缩振动吸收，与文献报道一致[14]。在 PVC 的实际生产中，需添加多种助剂，其中增塑剂的添加是为了使聚氯乙烯高分子材料塑性增加，改进其柔软性、延伸性和加工性，因此，PVC 薄膜中均存在或多或少的增塑剂，邻苯（脂肪族）二甲酸酯类是应用最广泛的一种，因此，2# 与 4# 试样的红外光谱图中会出现增塑剂的特征吸收峰。在对 1# 和 3# 试样进行表征时，谱图中同样出现了该特征吸收。

2.2　PVC 试样中化学物的总迁移规律

2.2.1　浸泡温度与时间对总迁移量的影响

选取了 25，50，80，100 ℃（或回流），时间为 0.5～5 h 的浸泡条件进行实验，研究了不同温度下化学物在 5 种食品模拟液中随时间变化的总迁移规律，结果见图 2－6。

由图 2－6 可知，温度对化学物总迁移的影响是很显著的。对于每种食品模拟液，随着温度升高，样品中化学物总迁移量增加，特别是高于 80 ℃时，样品的总迁移量很高。以 2# 样品在水模拟液中的测试结果为例（图 2 中的 2# 试样），样品在 80 ℃及回流条件下的总迁移量能达到 30～45 mg/L，而 50 ℃以下时仅为 10 mg/L，增加了 3～4 倍。

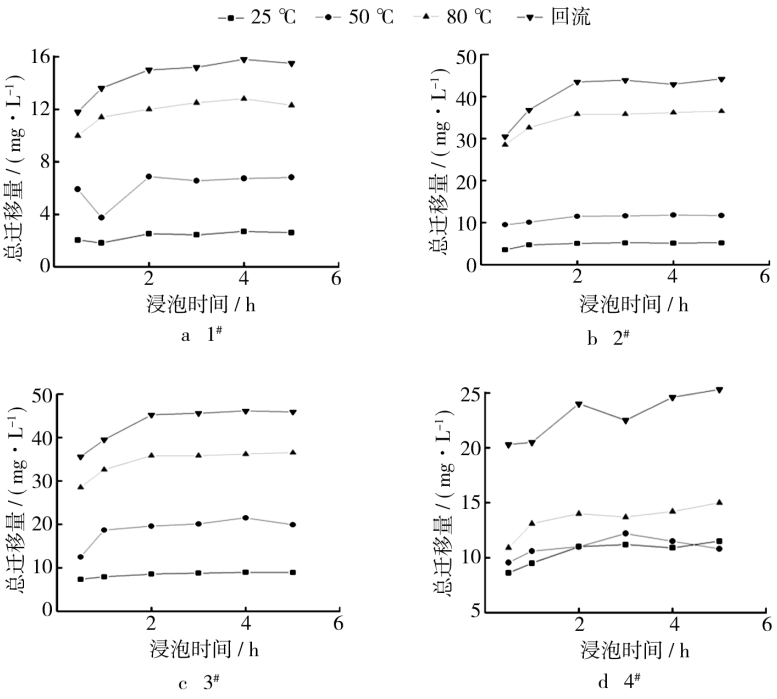


图 2　不同温度下 4 种 PVC 试样在水模拟液中的总迁移量

Fig. 2 Overall migration mass of chemicals from four kinds of PVC samples into water-type simulant at different temperatures

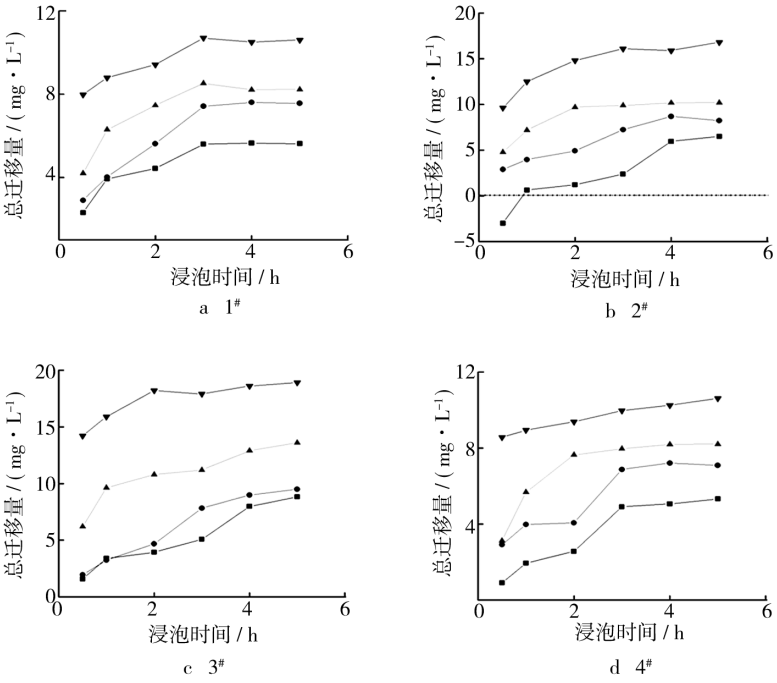


图 3　不同温度下 4 种 PVC 试样在 4%乙酸水溶液中的总迁移量

Fig. 3 Overall migration mass of chemicals from four kinds of PVC samples into 4%（V/V）of acetic acid aqueous solution at different temperatures

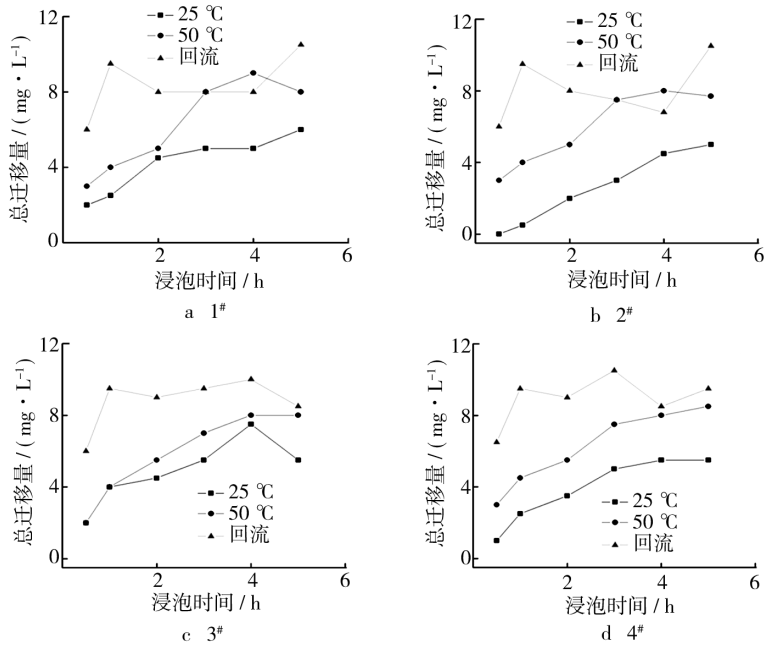


图 4 不同温度下 4 种 PVC 试样在 15%乙醇水溶液中的总迁移量

Fig. 4 Overall migration mass of chemicals from four kinds of PVC samples into 15%(V/V) of ethanol aqueous solution at different temperatures

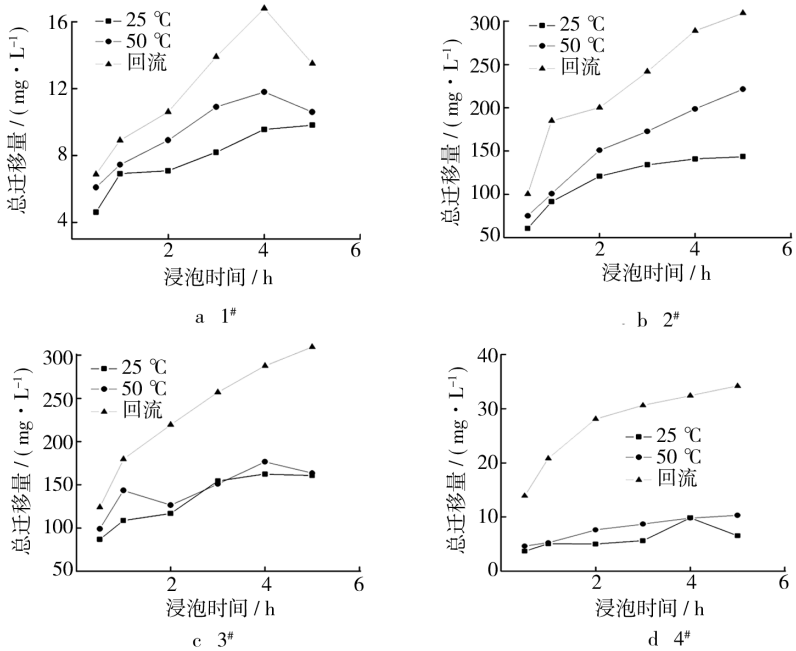


图 5 不同温度下 4 种 PVC 试样在 95%乙醇水溶液中的总迁移量

Fig. 5 Overall migration mass of chemicals from four kinds of PVC samples into 95%(V/V) of ethanol aqueous solution at different temperatures

另外，图 2－6 结果还表明，对于每种食品模拟液，在较短的浸泡时间下，样品的总迁移速率较高，随着时间延长，迁移速率趋于平缓，直至迁移量达到一平衡值。这种趋势在温度较高时候表现最为明显，当温度较低时，试样的总迁移量随时间的增加速度相对较为缓慢。

可以得出，PVC 类试样在使用温度较高、时间较长的情况下，较易释放出有害物质或杂质等，影响人体健康，因此，建议在使用 PVC 类材质甚至任何塑料制品包装食品时，尽可能在温度较低的情况下，尽早使用完毕。

2.2.2 食品模拟液种类对总迁移量的影响

不同温度下 2# 和 3# 试样在 5 种食品模拟液中的总迁移量见图 7 和 8。

对比图 7 和图 8 可以看出，食品模拟液种类对 PVC 食品包装材料中物质总迁移量的影响是很显著的。5 种食品模拟液中的迁移量总体趋势为：95%乙醇≥正己烷＞水≈4%乙酸≈20%乙醇，即 PVC 食品包装材料中的物质极易迁移到脂类食品模拟液中，而较少迁移到水性模拟液中。这种规律在高温、浸泡时间较长的情况下表现得越明显。在较低的温度下，浸泡时间较短的情况下，总迁移量没有很大差异。例如，在高温下，2# 与 3# 样品中物质总迁移能达到 100～300 mg/L，如图 7 及 8 中 2# 与 3# 样品的回流情况，而在水、乙酸、20%乙醇中的迁移则小于 50 mg/L，远小于脂类食品模拟液中的迁移量。考虑到 PVC 试样的红外表征结果，试样中存在较高含量的邻苯(脂肪族)二甲酸酯类增塑剂，根据“相似相溶”原理，该类助剂极易溶于脂肪类试剂中，这也是 PVC 中物质在脂肪类试剂中总迁移量极高的原因之一。

综上，PVC 食品包装产品在高脂、高温条件下的总迁移量相对较高，且与食品接触时间越长，迁移量

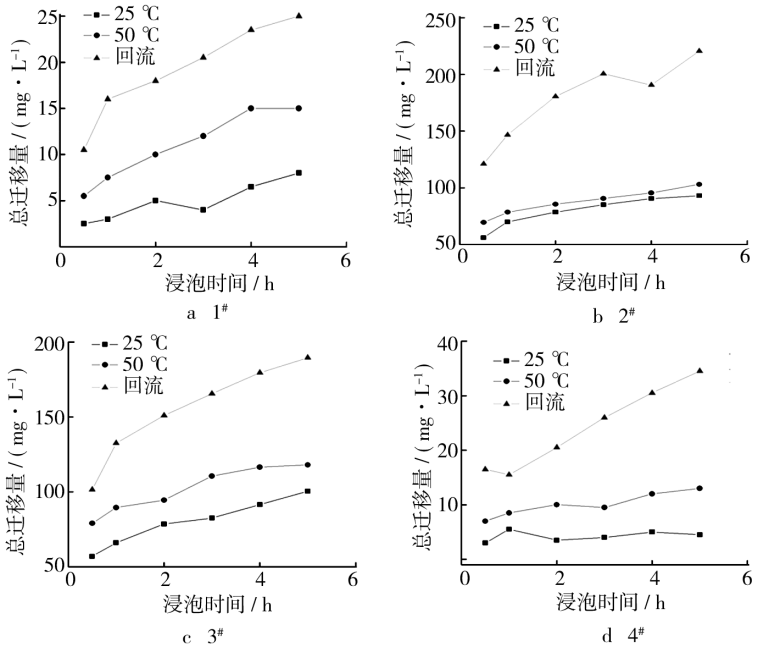


图 6　不同温度下 4 种 PVC 试样在正己烷中的总迁移量

Fig. 6 Overall migration mass of chemicals from four kinds of PVC samples into hexane at different temperatures

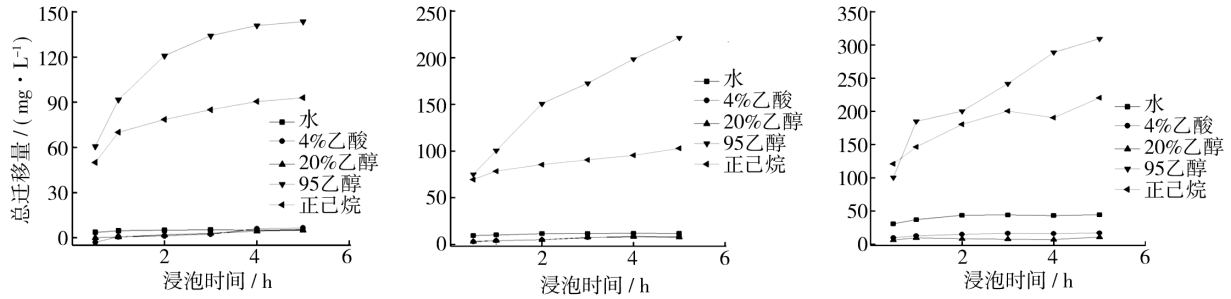


图 7　不同温度下 2# 样品在 5 种食品模拟液中的总迁移量

Fig. 7 Overall migration mass of chemicals from the sample (2#) into five types of food simulants at different temperatures

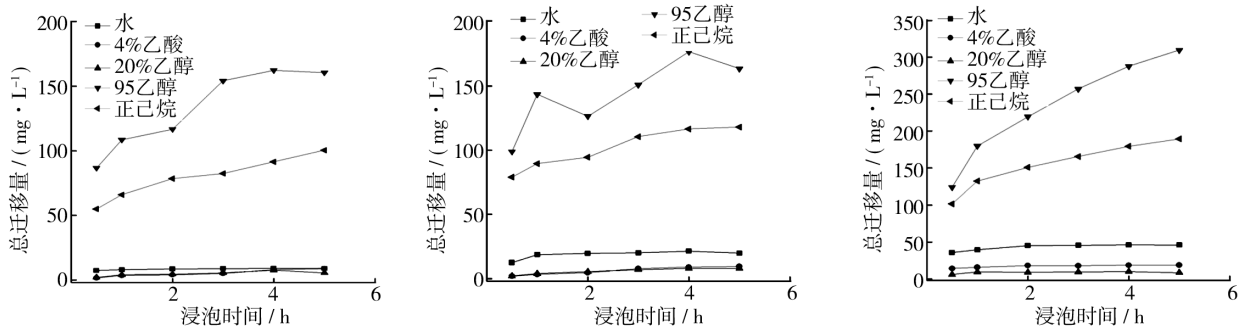


图 8　不同温度下 3# 样品在 5 种食品模拟液中的总迁移量

Fig. 8 Overall migration mass of chemicals from the sample (3#) into five types of food simulants at different temperatures

越高;在水类食品模拟液、低温条件下的总迁移量是较低的。如果按照 GB 9681－88[15]的规定,上述 4 种 PVC 产品均符合标准卫生要求。然而考虑到 PVC 产品的日常使用情况,仍不能忽视其在高温、高脂、较

长使用时间情况下的安全性。建议在使用 PVC 包装时尽可能少接触高脂食品，并且在低温、较短时间内使用完毕。

3 结论

PVC 中物质的总迁移量在高脂、高温条件下相对较高，随着与食品接触时间的延长，总迁移量越高；食品模拟液种类对结果影响的顺序为：95%乙醇≥正己烷＞水≈4%乙酸≈20%乙醇。

参考文献：

[1] LOPEZ-CERVANTES J，SANCHEZ-MACHADO D I，SIMAL-LOZANO J，et al. Migration of Ethylene Terephthalate Oligomers from Roasting Bags into Olive Oil[J]. Chromatographia，2003，58：321－326.

[2] 姚卫蓉. 食品包装污染物研究进展[J]. 现代食品科技，2005，21(1)：150－153.
YAO Wei-rong. Development Advances of Contaminants from Food Wrapper[J]. Modern Food Science and Technology，2005，21(1)：150－153.

[3] BARNES K A，SINCLAIR C R，WATSON D H. Chemical Migration and Food Contact Materials[M]. Cambridge，England：Woodhead Publishing Limited，2007.

[4] 阎蒙钢，马旭明，王江平. 保鲜膜的是与非[J]. 化学教育，2006(5)：3－4.
YAN Meng-gang，MA Xu-ming，WANG Jiang-ping. Advantages and Disadvantages of Preservative Film[J]. Chemical Education，2006(5)：3－4.

[5] GB/T 21928－2008，食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定[S].
GB/T 21928－2008，Determination of Phthalate Esters in Food Plastic Packaging Materials[S].

[6] SN/T 1778－2006，PVC 食品保鲜膜中 DEHA 等己二酸酯类增塑剂的测定 气相色谱串联质谱法[S].
SN/T 1778－2006，Determination of Adipates Including DEHA in PVC Food Wrapping Film-Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method[S].

[7] GB/T 23296.1－2009，食品接触材料 塑料中受限物质塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移实验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南[S].
GB/T 23296.1－2009，Materials and Articles in Contact with Foodstuffs-Plastics Substances Subject to Limitation-Guide to Test Methods for the Specific Migration of Substances from Plastics to Foods and Food Simulants and the Determination of Substances in Plastics and the Selection of Conditions of Exposure to Food Simulants [S].

[8] Food and Drug Administration，Guidance for Industry：Preparation of Premarket Submissions for Food Contact Substances：Chemistry Recommendations[S].

[9] Council Directive 82/711/EEC，Laying Down the Basic Rules Necessary for Testing Migration of the Constituents of Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs[S].

[10] Council Directive 93/8/EEC，Amending Council Directive 82/711/EEC，Laying Down the Basic Rules Necessary for Testing Migration of Constituents of Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs[S].

[11] Council Directive 97/48/EC，Amending Annex II (Technical Regulations Standards Testing and Certification) to the EEA Agreement[S].

[12] GB/T 5009.67－2003，食品包装用聚氯乙烯成型品卫生标准的分析方法[S].
GB/T 5009.67－2003，Method for Analysis of Hygienic Standard of Products of Polyvinyl Chloride for Food Packaging[S].

[13] 胡宗智，赵小蓉，游敏，等. 红外光谱在保鲜膜材质快速定性鉴定中的应用[J]. 三峡大学学报(自然科学版)，2006，28(6)：528－530.
HU Zong-zhi，ZHAO Xiao-rong，YOU Min，et al. Application of Infrared Spectroscope to Rapid Qualitative Identification of Fresh Keeping Film[J]. Jounal of China Three Gorges University (Natural Sciences)，2006，28(6)：528－530.

[14] 张倩芝，张卫红，陈晓红，等. 比较红外光谱法与拉曼光谱法在聚氯乙烯鉴定中的应用[J]. 分析测试学报，2006，25：45－46.
ZHANG Qian-zhi，ZHANG Wei-hong，CHEN Xiao-hong，et al. Comparison of the Application of Infrared Spectroscopy and Raman Spectroscopy on Identifying Polyvinylchloride[J]. Journal of Instrumental Analysis，2006，25：45－46.

[15] GB 9681－1988，食品包装用聚氯乙烯成型品卫生标准[S].
GB 9681－1988，Hygienic Standard of Products of Polyvinyl Chloride for Food Packaging[S].