微波条件下塑料包装中内分泌干扰物的迁移

李翠翠,林雯,黄崇杏,闫蒙蒙,赵媛,陈宜昭

(广西大学,南宁 530004)

摘要:目的研究微波加热条件下塑料食品包装中9种内分泌干扰物的迁移规律及影响迁移的因素。方法利用气相色谱-质谱联用分析经微波处理和超声萃取后的塑料样品。结果 DEA和BHA 在塑料样品中的初始浓度很低,其余7种内分泌干扰物均发生迁移。对比迁移前后的扫描电镜图片发现迁移后的塑料表面会溶胀发白。迁移单元在降温过程中,初期迁移率快速增大,随着时间的延长,迁移率的增幅减小,最后达到迁移平衡。结论内分泌干扰物的迁移率随着微波功率和微波时间的增大而增加,加热初期迁移率增加比较慢,后期迁移率增速比较大。

关键词:内分泌干扰物;微波加热;迁移;气相色谱-质谱联用

中图分类号: TS207 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2015)11-0010-06

Migration of EDCs in Plastic Packaging under Microwave Heating

LI Cui-cui, LIN Wen, HUANG Chong-xing, YAN Meng-meng, ZHAO Yuan, CHEN Yi-zhao (Guangxi University, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: This paper analyzed the migration regularity and influencing factors of nine kinds of endocrine disrupting chemicals (EDCs) under microwave heating. The plastic samples, treated by microwave and ultrasonic extraction, were analyzed by GC–MS. The initial concentrations of DEA and BHA in plastic samples were low and the other 7 kinds of endocrine disrupting chemicals all migrated. Comparison of SEM photographs before and after migration showed that the surface of migrated plastics became swelling and whity. In the process of cooling, the migration rate increased rapidly at the beginning, but then the amplification of migration rate decreased over time. In the end, the migration reached equilibrium. The migration rates of endocrine disrupting chemicals were increased with the increase of microwave power and action time. The migration rates increased slowly at first, then rapidly in later period.

KEY WORDS: endocrine disrupting chemicals; microwave heating; migration; GC-MS

塑料因其质轻、易加工、价格低廉以及优异的力 学性能等优点而备受青睐,尤其是在包装行业已成为 占主导地位的包装材料之一^[1-2]。在塑料的生产过程 中,厂商往往添加一些化学添加剂,如光稳定剂、抗氧 化剂、增塑剂、热稳定剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、阻 燃剂、防霉剂等^[3]。当塑料包装材料和食品接触时,一 旦条件适宜,聚合物包装材料中的这些小分子添加 剂、游离单体、大分子降解产物等会向食品中迁移^[4-6], 进而进入人体循环系统,而这些向食品迁移的有害物 质部分为内分泌干扰物。

环境内分泌干扰物(EDCs)是一类广泛分布于环 境和食物、包装、玩具等各类消费品中的可以对人体 内激素含量产生影响的物质,是一种外源性干扰人体 内分泌系统的化学物质^[7–8]。内分泌干扰物多为有机 污染物及重金属物质。近年来,EDCs在自然界和人 类社会中的分布范围、含量及暴露途径逐渐变广、增

收稿日期: 2015-03-24

基金项目: 广西自然科学基金(2013GXNSFFA019005)

作者简介:李翠翠(1989—),女,广西玉林人,广西大学博士生,主攻绿色包装材料。

通讯作者:黄崇杏(1977-),女,壮族,广西柳州人,博士,广西大学教授,主要研究方向为绿色包装材料。

11

多^[9-10]。这些内分泌干扰物大多是雌性激素类^[11-12], 经过长期的积累会造成人体内分泌系统紊乱,并可 能对人体的脏器造成干扰。EDCs 在人体的脂肪组 织、血液和母乳中均可检出^[13]。由此,对包装材料中 的内分泌干扰物迁移行为的研究成为了目前的热点 之一^[14-15]。开展微波加热条件下塑料食品包装材料 中内分泌干扰物的迁移研究,可以作为一种有力的评 估工具,对我国微波用塑料的安全性进行评估。文中 利用气相色谱-质谱联用的检测方法研究塑料中9种 助剂的迁移规律,并对影响迁移的因素进行分析。

1 实验

1.1 材料与设备

材料:复合塑料样品PET/HDPE(未印刷),浙江宁 波某塑料制品生产厂家;食品模拟物橄榄油,购自本 地超市。

试剂:2,6二叔丁基对甲酚(BHT)(纯度> 99.7%),丁基羟基茴香醚(BHA)(纯度>99%),二苯 甲酮(BP)(纯度>99%),4-甲基二苯甲酮(MBP)(纯 度>99%),上海迈瑞尔化学药品有限公司;邻苯二甲 酸二正丁酯(DBP)(纯度>99%),邻苯二甲酸二辛酯 (DEHP)(纯度>99.5%),邻苯二甲酸丁苄酯(BBP) (纯度>99%),己二酸二辛酯(DEHA)(纯度> 99.7%),己二酸二乙酯(DEA)(纯度>99.5%),梯希爱 化成工业发展有限公司;无水硫酸钠,上海迈瑞尔化 学药品有限公司;丙酮,成都市科龙化工试剂厂。以 上试剂均为分析纯。

设备:超声波清洗器,350 W,宁波新芝生物科技 股份有限公司;微波化学反应器,WBFY-201,800 W, 河南爱博特科技发展有限公司;天平,FA2104,上海舜 宇恒平科学仪器有限公司;冰箱,海尔HYC-360 医用 冷藏箱,青岛海尔公司;全温振荡器,HZQ-Q数显全温 振荡器(卧式),东联电子技术有限公司;扫描电子显 微镜(SEM), S-3400N型,美国EDAX公司;气相色谱-质谱联用仪,TraceGC Ultra-ThermoDSQII,色谱柱为 VF-5 MS(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm),美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.2 方法

1.2.1 溶液的配制

准确量取 BHA, BHT, OBP, MBP 各 0.1 g, 以及

95.56 μLDBP,89.7 μLBBP,101.4 μLDEHP,107.9 μLDEHA,99.2 μLDEA,放置于一个100 mL棕色容 量瓶中,用丙酮定容配置成2g/L的标准混合溶液,置 于冰箱中在4℃下进行保存。上述溶液再根据需要用 丙酮稀释成所需要的浓度。

1.2.2 塑料样品的预处理

将2g/L的丙酮混合标准溶液50mL加入盛装有 直径5 cm的塑料样品的250mL烧杯中,为防止丙酮 挥发,用锡纸和塑料薄膜包紧烧杯口(锡纸在内侧)。 首先将该烧杯放在40℃,300W的超声清洗器中恒温 超声处理24h,然后放入40℃,150r/min的全温震荡 箱中处理3 d。取出后的塑料片材风干30min后放入 恒温恒湿实验室中避光保存。待样品达到恒重以后, 取中间*d*=4.2 cm的部分剪碎,测量样品中内分泌干扰 物的初始含量。

1.2.3 迁移条件

1.2.3.1 微波加热条件

实验使用的微波化学反应器有 80,240,400,640, 800 W 等5个功率可以选择。由于 PET/HDPE 复合材 料可以耐 110 ℃的温度,考虑到实际使用时微波炉的 加热温度,实验以食品模拟物达到 100 ℃时所需的加 热时间为不同功率下的最长迁移时间。在不同微波 功率下的迁移时间见表1。

表1 不同微波功率下的迁移时间

Tab.1 Migration time under different microwave power min

序号	功率/W					
	80	240	400	640	800	
1	4	4	3	1	1	
2	15	7	4	3	2	
3	25	10	6	4	3	
4	35	13	8	5	4.5	
5	50	16	9	6	—	

1.2.3.2 微波加热后降温迁移的实验条件

将迁移单元(自制)内塑料样品内层和橄榄油接触,在640W下加热5min,然后将迁移单元取出来,放在室温(20℃)下的空气中继续进行迁移,到一定时间 后取出塑料样品,进行处理。在空气中进行降温迁移 的取样时间点分别为0,3,8,15,25,40min。同时用测 温仪测量迁移单元在空气中降温的过程,并绘制降温 曲线。

1.2.4 迁移后样品的处理

迁移完成后,将塑料样品从迁移单元中取出,清

洁干净表面的油后将其剪碎,放入锥形瓶中,在一定 的功率和温度下将塑料样品放入超声中萃取一定的 时间后取出萃取液,再将上述萃取过程重复2次,合并 萃取液。之后将2g无水硫酸钠加入萃取液中,并在 4℃下冷藏8h。除水后的萃取液滤去硫酸钠,使用真 空浓缩装置进行浓缩。浓缩至5mL左右的时候,用氮 吹仪吹至近干,再用5mL的棕色容量瓶定容。过0.25 μm有机微孔滤膜,最后进气质联用仪进行检测和分 析,迁移量即为塑料样品中内分泌干扰物的初始量与 迁移后薄膜内剩余含量之差^[16]。

1.2.5 气相色谱-质谱联用条件

气相色谱条件:柱温为60℃,初温保持1min,以 10℃/min的速度升温至220℃并保持1min,再以 5℃/min的速度升高至280℃。进样口温度为 250℃,进样方式为不分流进样,进样量为1μL,接口 温度为280℃,载气为高纯氦气(99.999%),流速为1 mL/min。

质谱条件:电子轰击电离源(EI),电离能量为70 eV,离子源温度为230 ℃,测定方式为离子扫描(SIM)。

1.2.6 迁移量的计算

根据迁移率的计算公式:

迁移率 = $\frac{c_{\mathrm{p},0} - c_{\mathrm{p},t}}{c_{\mathrm{p},0}} \times 100\%$ (1)

式中: $c_{P,0}$ 塑料样品中初始污染物含量(μ g/g); $c_{P,r}$ 为迁移实验终止时塑料样品中内分泌干扰物的含量(μ g/g)。

2 结果与讨论

2.1 塑料样品中内分泌干扰物的初始含量

塑料中内分泌干扰物的初始浓度是影响迁移过 程的一个重要物理量,因为迁移两相界面处迁移物质 的浓度差对迁移的速率是有一定影响的。对1.2.2 中 处理好的样品,测量其初始含量,然后根据直径 *d*=4.2 cm 塑料的质量算出质量浓度。塑料样品中内分泌干 扰物 DEA, BHT, BHA, BP, MBP, DBP, BBP, DEHA, DEHP 的 平均初始含量分别为 91.34, 704.74, 0, 559.65,921.85,424.11,1211.1,1033.98,1712.3 μg/g。

由于实验条件下塑料中的内分泌干扰物不是在 成形过程中加入的,而塑料的结构比较致密,为了尽 量接近实际情况,在预处理时使用2g/L的标准溶液进 行浸泡,预处理时间为4d。在9种内分泌干扰物中 DEA和BHA的初始含量太低,所以在迁移过程中不予 讨论。

2.2 加标回收率

检测方法确定的基本前提是要保证大量检测数 据的客观和准确,而加标回收率的确定也是数据质量 控制的一个方面,可以说明检测数据的准确度和实验 方法的可靠程度,衡量测试方法从前处理、萃取浓缩 到检测整个过程的可行性。

配取质量浓度为20和40μg/mL的标准混合溶 液,按照1.2节的实验方法进行样品的处理和气质联 用检测,每种浓度的标准混合溶液进行3组平行实验, 测得的回收率数据见表2。

表2 内分泌干扰物不同添加浓度的回收率及精密度 Tab.2 Recovery and relative standard deviation of EDCs at different spiked concentrations

化合物	加标量/(μg·mL ⁻¹)	平均回收率/%	标准偏差	精密度/%
DEA	20	92.8	4.22	4.55
	40	91.6	5.15	5.63
BHT	20	96.8	3.84	3.97
	40	92.9	3.75	4.04
BHA	20	88.8	5.34	6.01
	40	91.2	5.12	5.62
BP	20	91.4	4.20	4.59
	40	96.6	2.58	2.67
MBP	20	101.2	3.65	3.61
	40	99.1	4.28	4.31
DBP	20	95.7	4.51	4.71
	40	97.2	5.07	5.22
BBP	20	99.4	3.40	3.42
	40	93.8	3.10	3.30
DEHA	20	88.4	3.21	3.63
	40	85.1	4.89	5.74
DEHP	20	92.6	3.20	3.46
	40	95.1	3.35	3.52

从表2可以看到,检测目标物质加标回收率的标准偏差在3%到6%之间,说明文中实验选取的对塑料中内分泌干扰物进行萃取和检测的方法是可行的。

2.3 塑料样品中内分泌干扰物向橄榄油的迁移

复合塑料软包装中7种内分泌干扰物在不同的微 波功率下向食品模拟物橄榄油迁移的结果见图1—2。



图1 80 W下塑料中内分泌干扰物向橄榄油中的迁移结果

Fig.1 Migration of EDCs from plastics into olive oil under 80 W

从图1和图2可以看出,在不同功率下同一种内 分泌干扰物的迁移率均随着微波时间的延长而变大, 并且微波加热开始阶段迁移率的变化不大,随着时间 的延长迁移率急剧增大,特别当加热功率为80 W时, 其能量增加缓慢,初期迁移率变化甚小,因而达到预 设温度所需的迁移时间最长。在某一功率下随着时 间延长微波输入的能量变大,内分泌干扰物获得的能 量也随之变大,分子获得能量以后微布朗运动加剧, 挣脱分子间作用力束缚从塑料中迁出的几率就增 加。在微波加热的初期温度变化不是很大,所以迁移 率变化也不是很明显,但微波加热是一种无温度梯度





加热,微波辐射下介质的热效应是内部整体加热^{[77},加 热过程中温度升高很快,迁移率的变化比较明显。另 外在相同的条件下对于不同种类内分泌干扰物而言 迁移率不同,大体而言迁移率随着内分泌干扰物分子 量变大而减小

2.4 迁移动力学的分析

2.4.1 加热功率和时间对迁移的影响

内分泌干扰物的迁移率和迁移温度有关,而迁移 过程中的温度和微波释放的能量有关,也就是和微波 功率和时间的乘积大小有关。此处以(80 W,4 min), (240 W,4 min),(400 W,4 min),(640 W,4 min)和 (800 W,4.5 min)这5个点的迁移进行对比说明。实验 结果见图3。

从图3可以看出,随着微波释放能量的增加,各种



图 3 内分泌干扰物向橄榄油的迁移率与微波释放能量的关系 Fig.3 The relationship of migration of EDCs into olive oil and microwave power

内分泌干扰物向橄榄油的迁移率都在升高。随着迁 移体系吸收的能量增加,整个迁移体系的温度升高, 塑料膜中高分子链段获得更多自由能,分子的热运动 能量增加,分子各部分呈现热振动,可以在单键周围 进行自由旋转,内旋转变得容易,构象数越来越多,致 使分子链的形态不断发生变化,从而使塑料薄膜内部 形成空穴,可以使小分子的添加剂等物质发生移动。 与此同时,温度的升高也使内分泌干扰物获得更多的 能量,来摆脱在塑料内分子间作用力的束缚,而从高 分子内部迁移出来。

3.4.2 内分泌干扰物分子结构对迁移的影响

一般而言,塑料中的小分子物质耐迁移性与二者 之间的相容性好坏有关,相容性越好,耐迁移性越好; 相对分子质量大、有支链或者环状结构的物质耐迁移 性好。随着相对分子质量的增大,基团的数目、体积 也会增大,使整个分子移动困难,迁移所需要的能量 也会变大,进而使迁移变得困难。以240 W和640 W 的微波功率下的迁移进行说明,结果见图4。



图4 2种功率下塑料中内分泌干扰物向橄榄油的迁移结果 Fig.4 Migration of EDCs from plastics into olive oil under two degrees of powder

塑料中这7种内分泌干扰物基本上都是弱极性物质,由图4a和图4b可以看出,迁移率基本上符合上述规律。BHT在迁移初期的迁移率比BP大,随着温度的升高,BP的迁移率比BHT的迁移率大,可能是由于BHT的初始浓度比较大。对于增塑剂DBP,BBP,DEHA,DEHP,其中DEHA是辅助增塑剂,另外3种是主增塑剂,辅助增塑剂和聚合物的相容性比主增塑剂 差一些,所以在恶劣环境下更容易造成迁移,因此可 能使 DEHA 的迁移率比 BBP 的迁移率高。对于邻苯 二甲酸酯类增塑剂而言,随着分子量的增加,烷基碳 原子数目增加,分子中非极性基团的数目增加,可以 与非极性 PE 材料的相容性增加,也可能导致迁移率 的下降。

2.4.3 溶胀对迁移的影响

溶胀过程一般为溶剂小分子先渗透、扩散到大分 子之间,削弱大分子间相互作用力,使体积膨胀。溶 胀改变了塑料层内部高分子的空间网络结构形态,高 分子链段的活动能力大大增强,其内部自由体积增 多,迁移物质向食品模拟物中迁移的通路也被打开, 使迁移过程变得更容易。

将未进行任何处理的塑料样品和在800 W的微波 功率下与橄榄油接触迁移4.5 min之后的塑料样品的 内层分别用SEM扫描,观察样品表面的微观形貌以及 粗糙程度,对其表面形态进行分析,结果见图5。



a 未处理样品(×10000)

b 迁移之后样品(×1000)



比较图 5a 和图 5b,图 5a 的放大倍数比图 5b 更大, 但表面还是比较平整,图 5b 中塑料表面因为在高温高 压下和橄榄油的接触,使表面溶胀发白,分子间距扩 大,甚至有可能导致内部分子链断裂,从而有利于塑 料中内分泌干扰物的迁移。

2.5 降温迁移的分析

迁移单元在640 W 下加热5 min后在室温(20 ℃) 下的空气中进行冷却和迁移,其中食品模拟物橄榄油 冷却降温曲线见图6。

由图6可知温度在开始20min内降低得比较快, 然后较慢,因为温度接近室温。迁移单元在空气中进 行降温迁移的取样时间点分别为0,3,8,15,25,40 min,迁移结果见图7。

由图7可知在迁移单元的降温过程中内分泌干扰 物从塑料包装材料向食品模拟物的迁移仍然在进行, 如迁移单元微波之后DBP的迁移率为47.78%,当迁移



图6 迁移单元中橄榄油微波加热后的降温曲线

Fig.6 The cooling curve of olive oil in migration cell after microwave heating



图7 塑料样品微波加热后的降温迁移

Fig.7 Migration of plastic samples in the cooling process after microwave heating

单元在室温下放置40 min 以后迁移率达到56.81%。 从微波炉中取出从降温至15 min 左右,即迁移初期迁 移率快速增大,接着是每种内分泌干扰物迁移率的增 幅随着时间延长而减小,逐渐达到平衡。由此可见, 食物在包装袋或者塑料容器中微波加热以后,应该及 时从中移出,以减少迁移的产生。

3 结语

 DEA和BHA在塑料样品中的初始浓度很低, 其余7种内分泌干扰物均发生迁移;迁移率随着微波 功率和微波时间的增大而增加,即迁移率的大小随迁 移体系温度的升高而增大;加热初期迁移率增加比较 慢,后期迁移率增速比较大。

 2)相对分子质量小,沸点低、挥发能力强的物质 迁移能力比较强,同时耐迁移性和添加剂与高聚物的 相容性有关,相容性好则迁移比较困难。

3) 通过扫描电镜图片对比迁移前后塑料表面的 形貌变化,发现迁移后的塑料表面溶胀发白,导致分 子间距的扩大,甚至有可能导致内部分子链断裂,从 而有利于塑料中内分泌干扰物的迁移。 4)降温迁移实验表明微波加热后迁移单元的温度很高,内分泌干扰物向食品模拟物的迁移仍然在继续,随着时间的延长,迁移率不断增加,最后达到迁移平衡。

参考文献:

- KUMAR P, SANDEEP K P, ALAVI S, et al. Effect of Type and Content of Modified Montmorillonite on the Structure and Properties of Bio-nanocomposite Films Based on Soy-protein Isolate and Montmorillonite[J]. Journal of Food Science, 2010, 75(5):46-56.
- [2] YA-MIN K. A Review on Safety Inspection and Research of Plastic Food Packaging Materials in Taiwan[J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2012(20):734-743.
- [3] SINGH P, SAENGERLAUB S, WANIA A, et al. Role of Plastics Additives for Food Packaging[J]. Pigment & Resin Technology, 2012, 41(6): 368-379.
- [4] CIAUDE C. Advances in Food Protection: Focus on Food Safety and Defense[M]. German: Springer, 2011.
- [5] LI Sheng, XU Dan, XU Yi, et al. Security Analysis of Plastic Food Packaging[J]. Science & Technology of Food Industry, 3011,32:391—393.
- [6] MAURUS B, JAN-ERIK I, MICHAEL Z, et al. Migration of Mineral Oil, Photoinitiators and Plasticisers from Recycled Paperboard into Dry Foods: A Study under Controlled Conditions[J]. Food Additives and Contaminants Part A: Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2013, 30: 885-898.
- [7] DIAMANTI-KANDARAKIS E, BOURGUIGNON J P, GIU-DICE L C, et al. Endocrine-disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement[J]. Endocrine Reviews, 2009,30(4):293-342.
- [8] EVELINA F, FRANCISCO B, TERESA C, et al. Migration of Phthalates, Alkylphenols, Bisphenol A and Di (2-ethylhexyl) Adipate from Food Packaging[J]. Food Control, 2012 (27): 132-138.
- [9] PREETI S, SVEN S, ALIABA W, et al. Role of Pastics Additives for Food Packaging[J]. Pigment & Resin Technology, 2012,41:368-379.
- [10] FALCONER I R, CHAPMAN H F, MOORE M R, et al. Endocrine-disrupting Compounds: A Review of Their Challenge to Sustainable and Safe Water Supply and Water Reuse[J]. Environmental Toxicology, 2006, 21(2):181—191.
- [11] OKAMOTO Y, UEDA K, KOJIMA N, et al. Potential Risks of Phthalate Esters: Acquisition of Endocrine-disrupting Activity during Environmental and Metabolic Processing[J]. Journal of Healthence, 2011, 57(6):497-503.

(下转第35页)

ites[J]. Synthetic Materials Aging Application, 2008, 37(4): 1-4.

[28] 张立书,王阳刚,吴刚,等.小分子气体在烯烃共聚膜中扩 散行为的分子动力学研究[J].科技导报,2008,26(12): 54—59.

ZHANG Li-shu, WANG Yang-gang, WU Gang, et al. Study on the Gas Diffusion in Olefin Copolymer Membr ane by Molecular Dynamics Simulation[J]. Science and Technology Review, 2008, 26(12):54-59.

- [29] MOZAFFARI F, ESLAMI H, MOGHADASI J. Molecular Dynamics Simulation of Diffusion and Permeation of Gases in Polystyrene[J]. Polymer, 2010, 51(1): 300—307.
- [30] WANG Zhi-wei, WANG Ping-li, HU Chang-ying. Molecular Dynamics Simulation on Diffusion of 13 Kinds of Small Molecules in Polyethylene Terephthalate[J]. Packaging Technology and Science, 2010(23):457-469.
- [31] 王平利,王志伟,胡长鹰,等. 无定形 PET 中小分子扩散系数的分子动力学模拟[J]. 化工学报,2009,60(8):1920—1925.

WANG Ping-li, WANG Zhi-wei, HU Chang-ying, et al. Molecular Dynamics Simulation of Diffusion Coefficients of Small Molecules in Amorphous PET[J]. Journal of Chemical Industry, 2009, 60(8): 1920—1925.

[32] WHITLEY D M, ADOLF D B. Barrier Properties of Polyethylene Terephthalate, Atactic Polypropylene, and Cis-1, 4-polybutadiene via Molecular Dynamics Simulation[J]. Soft Matter. 2011,7(6):2981-2988.

- [33] WHITLEY, DAVID M, ADOLF, et al. Local Segmental Dynamics of Cis-1, 4-polybutadiene, Polypropylene and Polyethylene Terephthalate via Molecular Dynamics Simulations
 [J]. Molecular Simulation, 2012, 32(2):119-123.
- [34] WANG Zhi-Wei, WANG Ping-Li, HU Chang-Ying. Investigation in Influence of Types of Polypropylene Material on Diffusion by Using Molecular Dynamics Simulation[J]. Packaging Technology and Science, 2012, 25(6): 329-339.
- [35] HANSON B, PRYAMITSYN V, GANESAN V. Computer Simulations of Gas Diffusion in Polystyrene-C-60 Fullerene Nanocomposites Using Trajectory Extending Kinetic Monte Carlo Method[J]. Journal of Physical Chemistry, 2012, 116 (1):95-103.
- [36] LIAO Li-Qiong, FU Yi-Zheng, LIANG Xiao-Yan. Diffusion of CO₂ Molecules in PET/PLA Blends Estimated by MD Simulations Bull[J]. Korean Chem Soc, 2013, 34(3):753-758.
- [37] HOSSEIN E, MELIS K, HOSSEIN A. Sorption and Diffusion of Carbon Dioxide and Nitrogen in Poly(Methyl Methacrylate)
 [J]. The Journal of Chemical Physics, 2013, 139(12):124902 (1)-124902(8).
- [38] EHSAN S, MORTEZA A, EHSAN S S. Investigation of Poly (Ether-b-amide)/Nanosilica Membranes for CO₂/CH₄ Separation[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2014, 32(4): 402-410.

(上接第15页)

- [12] YANG C Z, BITTNER G D. Most Plastic Products Release Estrogenic Chemicals: A Potential Health Problem that Can Be Solved[J]. Environmental Health Perspectives, 2011, 119 (7):989—996.
- [13] 姚卫蓉. 食品包装污染物研究进展[J]. 现代食品科技, 2004,21(1):150-153.

YAO Wei-rong. Development Advances of Contaminants from Food Wrapper[J]. Modern Food Science and Technology, 2004,21(1):150-153.

[14] 徐毅,薛山,贺稚非,等. 食品包装中增塑剂DEHP毒性特 点及迁移研究进展[J]. 食品工业科技,2013,34(21):385— 389.

XU Yi, XUE Shan, HE Zhi-fei, et al. Toxicity Characteristics and Migration Studies on Plasticizer DEHP in Food Packaging [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(21): 385-389.

- [15] 李明姝,刘征涛,周俊丽.内分泌干扰物壬基酚在环境中迁移转化的研究进展[J].环境化学,2013(7):36—39.
 LI Ming-shu, LIU Zheng-tao, ZHOU Jun-li. Advance in Research on the Transport and Transformation of Nonylphenol [J]. Environmental Chemistry,2013(7):36—39.
- [16] 李美红. 微波作用下塑料包装材料中化学物迁移动力学研究[D]. 广州:暨南大学,2008.
 LI Mei-hong. Study on Migration Dynamics of Chemical

Substances of Plastic Packaging Materials during Microwave Treatment[D]. Guangzhou: Jinan University, 2008.

[17] 但德忠. 微波溶样技术[J]. 化学通报,1989(10):46—49.
 DAN De-zhong. Microwave Dissolving Technique[J]. Bulletin of Chemical, 1989(10):46—49.