

专家论坛专栏

编者按:在刚刚过去的几个月里,瘦肉精、染色馒头、塑化剂等食品安全事件屡屡发生. 作为以食品添加剂研究为特色的食品科学专业期刊,我们深感责任重大. 为此,我刊特设了“专家论坛”栏目,请相关领域的专家围绕当前食品安全重大事件,从各自的研究领域,对事件进行深入剖析.

2011年第4期,我们已经邀请了三位专家从构建诚信体系、安全监管政策、消费者权益等理论层面对本年度食品安全重大事件之一的“塑化剂事件”进行了探讨,本期,我们又特别邀请了三位专家,从塑化剂在食品中的迁移、危害、应对措施以及最新的检测技术角度,对这一内容进行深入探讨,希望能对这一问题的更好解决提供具体的帮助和指导.

文章编号:1671-1513(2011)05-0006-02

食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂成因分析与应对

吴继军

(广东省农业科学院 蚕业与农产品加工研究所/广东省农产品加工公共实验室, 广东 广州 510610)

2011年5月台湾曝光的塑化剂风波引起人们的重视,本文将从邻苯二甲酸酯类增塑剂性质出发,分析其迁移到食品中的途径,并提出一些应对措施.

角洲城市群中的典型中小城市的菜地和果园土壤进行调查,研究表明经济发达地区东莞土壤中增塑剂平均含量是经济较不发达地区惠州的六倍多.

1 结构、性质与分布

增塑剂又名塑化剂,主要用于提高塑料的柔韧性. 常用的增塑剂种类包括邻苯二甲酸酯类^[1]、对苯二甲酸酯类、脂肪族二元酸酯、磷酸酯、环氧化合物、聚酯、石油酯、烷基磺酸苯酯类等,其中使用最广泛的是邻苯二甲酸酯类产品,据统计2009年世界增塑剂产能约910万吨,产量约710万吨,其中邻苯二甲酸酯类增塑剂约占总产量的88%. 邻苯二甲酸二-2-乙基己酯(DEHP)因增塑性能优良,是邻苯二甲酸酯类增塑剂中用量最大的一种.

增塑剂与塑料之间通过氢键和范德华力相联结,彼此保持独立的化学性质,由于结合不紧密,所以容易从塑料中挥发迁移出来,进入到环境中. 对塑料等废弃物通常通过掩埋或焚烧处理,塑料废弃物经过堆积、雨水浸淋、垃圾焚烧等都使增塑剂释放于水、空气、土壤等环境中. 柏林环境署在勃朗登堡和下萨克森州采集了550户家庭灰尘进行分析,每公斤灰尘含有数百毫克DEHP. 南美洲空旷无人区的空气中都检出DEHP. 赵胜利等^[2]通过对珠江三

2 代谢途径及可能引起的危害

增塑剂分子结构类似于激素,也被称为“环境激素”,具有类雌激素作用和抗雄性激素作用.

邻苯二甲酸酯类增塑剂一旦进入人体,由于其性质易溶于脂肪和有机溶剂而不易溶于水,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. 目前已在人的尿液、乳汁、血液和精液等体液中检测出邻苯二甲酸酯^[3-4]. 香港浸会大学生物系的研究人员在抽样化验200名香港市民的血液样本时发现,在这些市民中,约有99%的人血液中含有“增塑剂”.

长期摄入邻苯二甲酸酯类增塑剂可干扰人体激素的分泌,进而产生畸形,癌变以及突变等问题,在慢性毒性中对生殖毒性最为明显. 邻苯二甲酸酯可干扰机体内分泌系统,会危害男性生殖能力并促使女性性早熟,损害内分泌系统和生殖系统功能^[5]. 邻苯二甲酸酯类增塑剂在体内被水解为初级代谢物,即邻苯二甲酸单酯,还能进一步转化为亲水的葡萄糖苷酸结合物. 动物实验证实一级代谢物邻苯二甲

收稿日期:2011-09-11

基金项目:广东省科技计划项目(2007B080401019,2008B080401008).

作者简介:吴继军,男,研究员,主要从事农产品加工方面的研究.

酸单酯具有更高的生物活性. 哈佛大学流行病学专家 Hauser^[6]测量了人尿样品中 DEHP 的代谢产物浓度,发现其代谢产物邻苯二甲酸单-2-乙基己基酯 (MEHP) 和精子的 DNA 损害有正相关关系.

3 进入食品的途径

如前所述,由于水、空气、土壤环境中已被增塑剂污染,这就导致作为食品原料的农作物受到增塑剂的污染.

此外与食品直接接触的食品包装材料中的增塑剂也会迁移到食品中. 包括包装食品用塑料瓶,塑料瓶盖,保鲜膜等. 2007年6月,瑞士苏黎世州检验中心在对来自亚洲的采用玻璃罐、金属旋盖式包装的油浸式食品进行检测后,发现增塑剂含量较高,宣布对其中10种使用软质聚氯乙烯(PVC)垫圈包装的食品实施禁售. 国内PVC保鲜膜生产企业绝大部分用的邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)作为主要增塑剂也容易迁移到食品中.

由于邻苯二甲酸酯类增塑剂为油性^[7],包装含油食品更容易污染增塑剂,谢利等^[8]研究了四种类型食品中增塑剂的迁移情况,包装油性食品时安全性较低,包装酒精度较低及中性食品时安全隐患较小,而包装酸性食品时安全性较高.

4 对食品中增塑剂控制

1) 研发应用安全的非邻苯二甲酸酯类增塑剂. 增塑剂的市场份额很大,据估计年市场份额70亿欧元,由于邻苯类增塑剂存在一些潜在的危害,目前非邻苯类增塑剂的市场与交易日益活跃,特别是环氧大豆油、柠檬酸酯、聚酯类、偏苯三酸酯、对苯二辛酯类等增塑剂的需求增长较大. 在美国环氧增塑剂的消费量占增塑剂总量的7%~8%其消费量仅次于邻苯二甲酸酯和脂肪族二元酸酯. 各增塑剂生产巨头也纷纷研发更安全的增塑剂,如巴斯夫公司生产的Hexamoll DINCH(环己烷二羧酸二酯)据报道为一种新型环保增塑剂,无生殖毒性、无过氧化酶体增殖,可用于与食品直接接触的塑料包装,符合欧盟最新的2005/84/EC指令. 丹麦丹尼斯科食品添加剂公司推出的一新植物油基增塑剂——Grindsted Soft-N-Safe 被授权在欧盟使用和销售. 德国朗盛公司开发了无邻苯二甲酸酯类的增塑剂 Mesamoll(烷基磺酸苯基酯)系列增塑剂,已获美国FDA批准. 日本大八化学工业公司研制出生物降解型聚乳酸塑料用己二酸酯类增塑剂,该产品具有良好的增塑性和耐

析出性能,用于食品包装安全可靠.

2) 研究增塑剂快速降解技术. 在垃圾处理场先对增塑剂进行降解,能从源头上减少环境中的增塑剂,目前已有一些报道,采用微生物和催化光解等方法降解环境中的增塑剂,Gartshore^[9]发现 *Rhodotorula rubra* 酵母能降解 DOP 等增塑剂.

3) 养成良好的饮食习惯. 由于增塑剂为油性物质,同时加热能显著提高增塑剂迁移到食品中的速度,因此养成以下习惯能减少增塑剂对食品的污染. 如不直接加热塑料包装食品如袋装奶,尽量少用塑料容器在微波炉中加热,必须加热有保鲜膜的食材时,可在保鲜膜上戳几个小洞,让气体放出. 不用塑料袋装油条、油饼等含油量较高的食品,少吃塑料袋包装的即食食品等.

参考文献:

- [1] 吴继军,徐玉娟,肖更生,等. 果酒中邻苯二甲酸单-2-乙基己基酯检测方法研究[J]. 北京工商大学学报:自然科学版,2011,29(4):39-41.
- [2] 赵胜利,杨国义,张天彬,等. 塑料增塑剂(邻苯二甲酸酯)对珠三角城市群典型中小城市土壤的污染研究[J]. 农业环境科学学报,2009,28(6):1147-1152.
- [3] Guo Y, Wu Q, Kannan K. Phthalate metabolites in urine from China, and implications for human exposures[J]. *Environ Int*, 2011,37(5):893-898.
- [4] Blount B C, Milgram K E, Silva M J, et al. Quantitative detection of eight phthalate metabolites in human urine using HPLC-APCI-MS/MS [J]. *Anal Chem*, 2000, 72(17):4127-4134.
- [5] Swan S H, Main K M, Liu F, et al. Decrease in anogenital distance among male infants with prenatal phthalate exposure[J]. *Environ Health Perspect*, 2005,113(8):1056-1061.
- [6] Hauser R, Meeker J D, Singh N P, et al. DNA damage in human sperm is related to urinary levels of phthalate monoester and oxidative metabolites [J]. *Hum Reprod*, 2007,22(3):688-695.
- [7] Xu Q A, Yin X Y, Wang M, et al. Analysis of phthalate migration from plastic containers to packaged cooking oil and mineral water[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010,58(21):11311-11317.
- [8] 谢利,于江,李霞,等. 食品级塑料内垫材料中增塑剂 DEHP 向食品模拟物的迁移特性研究[J]. 西安理工大学学报,2011,27(1):83-87.
- [9] Gartshore J, Cooper D G, Nicell J A. Biodegradation of plasticizers by *Rhodotorula rubra* [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2003, 22:1244-1251.