

文章编号:1671-1513(2011)05-0008-02

# 塑料食品包装材料的化学物迁移与危害

王成涛

(北京工商大学 食品添加剂与配料北京高等学校工程研究中心/  
北京市食品风味化学重点实验室, 北京 100048)

塑料包装材料具有重量轻、运输销售方便、化学稳定性好、易于加工,以及良好食品保护作用等优点,塑料食品包装得到广泛应用。由于塑料包装材料与食品直接接触,包装材料的安全性、含有化学物向食品中迁移及安全性,近年引起人们的广泛关注。

综合目前国内外文献,来源于塑料食品包装材料的安全风险主要存在以下几方面:1)塑料本身具有一定的毒性;2)塑料材料残留的有害单体或低聚物、老化及裂解产生的有毒物质;3)塑料制品制造过程中添加的增塑剂、稳定剂、抗氧化剂等添加剂带来的毒性;4)塑料包装容器回收再利用时,附着污染物可能造成的食品污染。欧共体(EEC)规定从塑料包装材料向食品中迁移物总量应 $< 10 \text{ mg/dm}^2$ 或 $\leq 60 \text{ mg/kg}^{[1-2]}$ ;美国FDA规定,一种食品接触物质(包括食品包装材料和器具)所致累积饮食浓度 $< 0.15 \text{ }\mu\text{g/kg}$ 时,认为其是安全的<sup>[3]</sup>。

## 1 食品包装塑料中可能存在的有害化合物

合成食品包装塑料的单体或多或少具有一定的毒性,因此,国内外的食品卫生法规对合成塑料的单体及其在塑料制品中残留有明确限量。常见合成食品包装塑料的单体和低聚物品种如下。

1) 乙烯和丙烯。聚乙烯(polyethylene, PE)塑料、聚丙烯(polypropylene, PP)塑料是目前使用最多的食品包装塑料,由于它们是聚合大分子,不易向食品中迁移。但质量不合格的PE和PP塑料制品,可能含有较高未聚合单体或低聚体,有向食品中迁移,造成危害的可能性。

2) 苯乙烯。聚苯乙烯(polystyrene, PS)合成中未聚合的苯乙烯、乙苯、异丙苯和甲苯等挥发物质能引起实验动物肝、肾的慢性毒害;苯乙烯单体具有一定毒性,能降低大鼠生育能力;苯乙烯单体易被氧化为苯基环氧乙烷,是机体诱变剂<sup>[4]</sup>。因此,许多国家对聚苯乙烯食品包装材料中苯乙烯单体含量有明确限量。

3) 氯乙烯。聚氯乙烯(polyvinylchloride, PVC)塑料瓶多用于灌装矿泉水、饮料、发酵调味品等。氯乙烯单体具有麻醉作用,可引起人体四肢血管收缩而产生疼痛感;氯乙烯在肝脏中可形成氧化氯乙烯,具有强烈的烷化作用,可引起DNA损伤,具有致癌和致畸作用。由于氯乙烯单体毒性很强,因此许多国家对其在聚氯乙烯食品包装中含量进行严格限制。

4) 双酚A。双酚A(bisphenol A, BPA)是由两分子苯酚和一分子丙酮在酸性条件下催化缩合而成的酚类物质。双酚A主要用于生产环氧树脂和聚碳酸酯,其中双酚A二环氧甘油醚(BADGE)是制造环氧树脂的主要原料。添加双酚A的塑料具有无色透明、轻巧和突出防冲击性等特性,尤其能防止酸性蔬菜和水果从内部侵蚀金属容器,因此双酚A类环氧树脂广泛用作罐头、易拉罐的内壁涂料,以及饮料、奶瓶、水瓶等食品包装容器中。

5) 己内酰胺。聚酯酰胺(即“尼龙”)常被用作食品包装薄膜。有资料显示<sup>[5]</sup>,在烹饪过程中一定量的尼龙低聚体和残留尼龙单体——己内酰胺,可渗透至沸水中。己内酰胺毒性有一定的毒性,并使食品产生不愉快的苦味。我国规定<sup>[6]</sup>成型品中己内酰胺含量 $\leq 15 \text{ mg/L}$ ;欧盟2002/72/EC指令规定<sup>[7]</sup>食品或食品模拟物中己内酰胺迁移量 $\leq 15 \text{ mg/kg}$ 。

6) 对苯二甲酸乙二醇酯低聚体。对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是乙二醇与对苯二甲酸(或二甲基对苯二甲酸)的共聚物,常用于饮料和食用油的包装材料。由于在220℃高温下PET不会变形,常用于制造微波炉烹调 and 传统烹调使用的盘子、碟子等。但PET塑料中含有少量25个单体分子的低聚体,其含量约为0.06%~1.0%。研究人员<sup>[8]</sup>采用HPLC检测PET中低聚体含量,在PET瓶中检测出316~412 mg/100 g的三聚体。

7) 异氰酸酯。异氰酸酯常被用于制作聚亚胺酯包装材料和粘合剂,目前共有12种异氰酸酯被允许用于制作食品包装材料。异氰酸酯有强刺激性,是一种有毒化合物<sup>[9]</sup>,可导致化学性肺炎与肺水肿,甚至引起

收稿日期:2011-09-01

基金项目:北京市属高校人才强教计划项目(PHR201008237);食品添加剂与配料北京高校工程研究中心科研平台建设资助项目(0142131301)。

作者简介:王成涛,男,教授,博士,主要从事食品添加剂与安全方面的研究。

ARDS. 因此欧盟规定在食品接触材料和塑料制品中异氰酸酯残留物含量 $\leq 1.0 \text{ mg/kg}$ (以 $-\text{NCO}$ 计)<sup>[10]</sup>.

## 2 塑料食品包装材料中的添加剂及可能危害

为改良材料性能,在制造塑料食品包装材料时常使用增塑剂、稳定剂、润滑剂、抗静电剂和着色剂等多种添加剂,这些添加剂也存在不同程度向食品迁移、溶出的问题,威胁食品安全.

1) 增塑剂. 在所有塑料添加剂中,增塑剂的安全性是倍受关注,特别是己二酸二(2-乙基)己酯(DEHA)、邻苯二甲酸酯类(phthalic acid ester, PAEs). 因为这类化合物能大大增强产品的可塑性、柔韧性,提高塑料强度,而广泛应用于塑料食品包装材料.

毒理学实验表明,DEHA是一种生物内分泌干扰物,可干扰人体激素的分泌,在体内长期累积会导致畸形、致突变和癌变;邻苯二甲酸酯类可能减弱生育能力,具有潜在的致癌作用.

增塑剂中有几种毒性较低的增塑剂,是应提倡应用的增塑剂,如丁基硬脂酸酯、乙酰基三丁基柠檬酸酯、烷基癸二酸酯和己二酸酯类化合物,而邻苯二甲酸酯类、DEHA则应严格被限制应用于食品包装材料.

2) 稳定剂. 稳定剂是塑料制品常用的另一类添加剂. 热稳定剂和光稳定剂是两类较常用的稳定剂.

热稳定剂常用的是铅盐类、有机锡、金属皂类、复合稳定剂和有机助剂等;环氧化植物油,如大豆油(ESBO)等,常被用作热稳定剂、润滑剂和增塑剂等,环氧化植物油中通常含有0.1%~27%聚氯乙稀、聚偏二氯乙烯和聚苯乙烯等. 由于植物油中残留的乙烯氧化物毒性极强,一般分子量越大(即溶解度越小),毒性越弱,因此植物油纯度将直接影响毒性程度.

为提高塑料制品的长期抗风化能力,塑料制品需要添加光稳定剂. 常用光稳定剂主要为光屏蔽剂、紫外吸收剂、猝灭剂和自由基捕获剂. 目前性能最优异的光稳定剂是受阻胺类光稳定剂聚胺类物质(HALS),如Tinuvin 622、Chimisorb 944等,属于自由基捕获剂,其光稳定效果是传统吸收型光稳定剂的2~4倍,可有效提高聚合物的抗紫外线和抗 $\gamma$ 辐射线性能,而且无毒、无色、合成简便、原料易得,成为目前光稳定剂的主流产品.

3) 抗氧化剂. 塑料制品暴露空气中会氧化分解,为提高其稳定性,塑料聚合时通常加入抗氧化剂. 常用的有抗氧剂-264、抗氧剂-1010、抗氧剂-1076、亚磷酸三苯酯(TPP)、亚磷酸三壬基苯酯(TNP)等. 总体上说,多数抗氧化剂无毒,且具有良好的稳定效果. 但一些苯基取代的亚磷酸酯被认为有一定毒性<sup>[10]</sup>,如三苯基亚磷酸酯有较强毒性,一羟基、二羟基苯甲酮和苯并三唑衍生物的毒性不强,但

它们可能的致基因突变效应尚待研究. 尽管许多国家允许使用一些抗氧化剂,但必须严格控制其纯度要求;只有当包装材料不直接与脂肪类食品接触时,这些抗氧化剂才允许在材料中使用.

4) 润滑剂. 润滑剂具有增强材料表面光滑度,不互相粘连,减少静电干扰等作用. 氨基脂肪酸类,如油酰胺、硬脂酰胺、油烯基棕榈酸酰胺等,是常用的塑料食品包装材料润滑剂. 这类化合物的毒理学数据尚不明确,向模拟脂肪食品的扩散问题尚待研究. 制袋、挤复工序中常使用爽滑喷粉,这些材料在与食品接触过程中会迁移到食品中,带来较大食品安全问题.

综上所述,塑料食品包装材料所含有的有害物质及其迁移是威胁食品安全问题的重要因素. 目前,世界各国都非常重视食品包装材料的安全问题,制订了越来越严格的卫生限量标准. 因此,必须加大对塑料食品包装材料的安全性重视,加大科研投入和标准研制,尽早解决有毒有害物质的迁移和检测问题,确保食品包装材料的安全性.

### 参考文献:

- [1] 2002/72/EC. Relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs[S]. Official Journal of the European Communities, 2002.
- [2] Boussoum M O, Atek D, Belhaneche N. Interactions between poly(vinyl chloride) stabilised with epoxidised sunflower oil and food simulants[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 579-584.
- [3] US FDA/CFSAN. The List of "Indirect" additives used in food contact substances[DB/OL]. (2007-08-24) [2007-10-11] <http://www.cfsan.fda.gov/dms/opa-indt.html>.
- [4] Bond J A. Review of the toxicology of styrene[J]. CRC Crit Rev Toxicol, 1989, 19(3): 227-249.
- [5] 白毓. 可生物降解含醚聚酯酰胺的合成和性能研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2004.
- [6] 张丽娟, 卢桂华, 董尚武, 等. GB16332—1996 食品包装材料用尼龙成型品卫生标准[S]//中华人民共和国国家标准. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [7] 2002/72/EC. Relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs[S]. Brussels, Commission of the European Communities, 2002.
- [8] Nasser A L, Lopes L M, Eberlin M N, et al. Identification of oligomers in polyethylenetere phthalate bottles for mineral water and fruit juice[J]. J Chromatogr A, 2005, 1097(1-2): 130-137.
- [9] Woolrich P F. Toxicology, industrial hygiene and medical control of TDI, MDI and PMPPI[J]. J Am Ind Hyg Assoc, 1982, 43(2): 89-97.
- [10] Marcato B, Guerra S, Vianello M, et al. Migration of antioxidant additives from various polyolefinic plastics into oleaginous vehicles[J]. Int J Pharm, 2003, 257(1-2): 217-225.