

# 塑料包装材料化学物迁移试验中食品模拟物的选用

刘志刚<sup>1</sup>, 王志伟<sup>2,\*</sup>, 胡长鹰<sup>3</sup>

(1. 江南大学包装工程系, 江苏 无锡 214122; 2. 暨南大学包装工程研究所, 广东 珠海 519070;  
3. 暨南大学食品科学与工程系, 广东 广州 510632)

**摘要:** 人们对健康的广泛重视引发了国际社会对食品安全的普遍关注。塑料包装材料化学物向食品的迁移与食品安全息息相关, 美国FDA、欧盟EC等就此进行了广泛而深入的理论与试验研究。本文综述了包装材料化学物迁移试验中应用的食物模拟物并对其选用作了分析。

**关键词:** 食品模拟物; 化学物迁移; 塑料包装; 食品安全

Study on Selection of Food Analogues for Chemical Substances Migration Tests from Plastic Packaging Material

LIU Zhi-gang<sup>1</sup>, WANG Zhi-wei<sup>2,\*</sup>, HU Chang-yi ng<sup>3</sup>

(1. Department of Packaging Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214122, China;  
2. Packaging Engineering Institute, Jinnan University, Zhuhai 519070, China;  
3. Department of Food Science and Engineering, Jinnan University, Guangzhou 510632, China)

**Abstract:** Food safety has been paid much attention to all over the world since people are nowadays concerned very much of their own health. Migration of chemical substances from plastic packaging materials into food causes problem of food safety. FDA and European Commission have carried out lots of theoretical and experimental researches on migration. This paper reviews and analyzes food simulants applied on migration testing of chemical substances from packaging material and its selection methods.

**Key words:** food simulants; migration of chemical substances; plastic packaging; food safety

中图分类号: TS201.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)06-0271-04

塑料在食品包装领域得到了广泛应用, 主要是由于其良好的性能和低廉的价格。然而塑料内常含有单体、添加剂、加工助剂、低聚体、分解产物等化学物, 在其与食品接触过程中这些物质会透过包装向食品发生迁移而污染食品。其中一些迁移物具有毒性甚至致癌作用, 对消费者的健康构成危害, 这引发了人们对包装材料化学物迁移安全性的关注与研究。

所谓迁移这里特指包装材料内化学物通过包装进入食品的传质过程, 通常可以用基于Fick或non-Fick的扩散数学模型来进行描述及进行模拟预测<sup>[1]</sup>。食品是成分极其复杂的多元体系, 天然的和人工的食品种类繁多性能各异。单独一种特定食品往往不能表征其他食品, 另

外对食品的微量分析比较复杂, 因此通常借助于食品模拟物而不是真实食品本身开展迁移试验研究<sup>[2]</sup>。所谓食品模拟物是指能够模拟真实食品在真实条件下与包装接触过程中所表现的迁移特性的物质, 可以是一种溶剂或几种溶剂的混合物。正确选取食品模拟物对准确模拟食品包装内真实条件下发生的迁移有着重要的意义, 本文就此作了综述。

## 1 食品与食品模拟物分类

美国FDA(Food and Drug Administration, 食品与药品管理局)根据食品主要成分特性将食品分为九大类:

(1) 非酸性的液状食品(可以含食盐和蔗糖, pH >

收稿日期: 2005-07-27

\*通讯作者

作者简介: 刘志刚(1978-), 男, 博士研究生, 研究方向为食品与药品包装, 食品安全。

5) ;

(2) 酸性的液状食品(可以含食盐和蔗糖, 也包括含脂肪的 O/W 乳化液);

(3) 含有自由型油、脂的酸性或非酸性液状食品(包括含一定脂肪的 W/O 乳化液);

(4) 牛奶及其制品

A. 高脂或低脂型油包水乳液,

B. 高脂或低脂型水包油乳液;

(5) 低含水量的脂肪和油;

(6) 饮料

A. 酒精含量在 8% 以下,

B. 不含酒精,

C. 酒精含量在 8% 以上;

(7) 除 VIII 和 IX 所包含以外的烘烤食品

A. 表面有一层脂肪或油的湿面包,

B. 表面没有一层脂肪或油的湿面包;

(8) 表面不含脂肪或油的干性固体;

(9) 表面含有脂肪或油的干性固体<sup>[3]</sup>。

欧盟 EC(European Commission, 欧盟委员会)根据食品食用特性将食品分为八大类:

(1) 饮料;

(2) 谷物及其制品;

(3) 巧克力、糖及其加工品;

(4) 水果、蔬菜及其加工品;

(5) 脂肪、油品;

(6) 动物产品及蛋类;

(7) 奶产品;

(8) 上述食品的混合制品<sup>[4]</sup>。

依据食品类型、特性的不同, FDA 和 EC 分别推荐了食品模拟物, 见表 1<sup>[4, 5]</sup>。

## 2 食品模拟物中迁移物的稳定性

表 1 FDA、EC 推荐的食物模拟物  
Table 1 Food simulants recommended by FDA and EC

| 食品类型           | EC 推荐的食物模拟物                   | FDA 推荐的食物模拟物  |
|----------------|-------------------------------|---|
| 水性食品(pH > 4.5) | 蒸馏水或同等质量的水                    | 10% 的乙醇   |
| 酸性食品(pH < 4.5) | 3% (W/V) 的乙酸                  |   |
| 酒精类食品          | 10% (V/V) 的乙醇, 超过该值必须调整到实际酒精度 | 10% 或 50% 的乙醇   |
| 脂肪类食品          | 精炼橄榄油或其他                      | 食物油(如玉米油), HB307 <sup>a</sup> , Migyol 812 <sup>b</sup> |

注: a: HB 307, 脂肪食品模拟物的一种, 由 C<sub>10</sub>、C<sub>12</sub>、C<sub>14</sub> 类合成甘油三酸酯构成的混合物, 德国 NATEC 有售;

b: Migyol 812, 一种通过分馏得到的椰子油, 沸点在 240~270 之间, 由饱和的 C<sub>8</sub>(50%~65%) 和 C<sub>10</sub>(30%~45%) 类甘油三酸酯构成, 可用作脂肪食品模拟物, 美国 HULS America, Inc 公司有售。

研究迁移是要通过食品模拟物试验模拟确定从包装材料迁移进入食品的化学物的量, 迁移物在食品模拟物内不稳定必定会影响模拟的准确度, 因此在开展迁移试验之前我们必须首先研究迁移物在食品模拟物内的稳定性。以下就主要文献相关研究作简要综述。

BHT、Cyasorb UV 5411、Tinuvin P、Tinuvin 326、Tinuvin 327 等常用作 PET 瓶的防紫外 UV 稳定剂。Monteiro 等(1999)<sup>[6]</sup>研究了这些稳定剂在食品模拟物内的稳定性, 稳定性试验(40 °C 下 10d)表明, Tinuvin P 在异辛烷和正庚烷内分别损失 6% 和 10%, 其他 UV 稳定剂在相同试验条件下的损失则更为严重, 尤其 Tinuvin 327 的损失达 30%。由此推断 UV 稳定剂在脂肪食品模拟物内通常是不稳定的, 据此我们建议此类 PET 瓶不用于盛装脂肪类食品。

食品罐内涂层材料常为以 BAP(Bisphenol A, 双酚 A 即 2,2- 双对羟基丙烷)和 BPF 为基材的环氧树脂, 而为了保证涂层的稳定性常添加 BADGE(Bisphenol A Diglycidyl Ether)和 BFDGE 作为涂层的稳定剂。Poustkova 等(2004)<sup>[7]</sup>研究了 BADGE 和 BFDGE 在各种食品模拟物内的稳定性, 48h 试验结果为在 25 °C 下 10% 的乙醇内损失率分别为 39% 和 46%, 而在 40 °C 下分别为 60% 和 69%, 另在 25 °C 下 3% 的乙酸内损失率分别为 60% 和 63%, 而在 40 °C 下分别为 76% 和 82%, 可见在氰化甲烷中的稳定性均远好于在 10% 乙醇、3% 乙酸中的稳定性, 而 BADGE 又较 BFDGE 更稳定。由此推断使用该涂层的食品罐更适用于包装脂肪类食品。图 1、2 展示了 BADGE 及其常见的水解产物的分子结构。

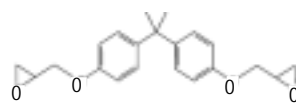


图 1 BADGE 分子结构

Fig.1 Molecular structure of BADGE

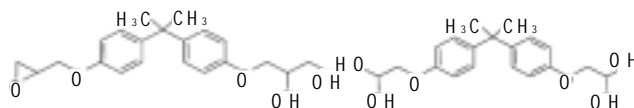


图 2 BADGE 水解产物分子结构: BADGE · H<sub>2</sub>O 和 BADGE · 2H<sub>2</sub>O

Fig.2 Molecular structure of hydrolysis products of BADGE: BADGE · H<sub>2</sub>O and BADGE · 2H<sub>2</sub>O

欧盟 EC 专门设立项目(编号 AIR3-CT94-2360)研究了塑料添加剂在食品模拟物中的稳定性。该项目共研究 29 种添加剂, 涵盖多种不同类型, 包括抗氧化剂、紫外光稳定剂、热稳定剂等。依据添加剂-模拟物-试验时间-

试验温度组合不同共进行 277 组试验。结果显示, 其中 13 种添加剂在所有试验条件下都较稳定, 损失率在 10% 以内, 另 9 种添加剂在大多数情况下但非所有情况下稳定, 其余 7 种添加剂许多情况下不稳定, 其中以热稳定剂 organotin 在水性模拟物中稳定性最差<sup>[8]</sup>。作为该项目框架下的子课题 Demertzis 等(1998)<sup>[9]</sup>基于反相高效液相色谱法(RP-HPLC)研究了 Irganox 245、Irganox 1035、Irganox 1098、Irganox 3114 在橄榄油和异辛烷内的稳定性, 结果显示这些物质在试验条件下是稳定的; Simoneau 等(1999)<sup>[10]</sup>研究了 DEHA、DEHP、Irganox 1076 在水性模拟物、橄榄油、正己烷内的稳定性, 结果显示除 DEHP 在乙酸溶液中进行 40℃ 下 10d 试验时有 10% 的损失外, 其他均稳定, 尤其 Irganox 1076 在水性模拟物和有机模拟物内表现出非常好的稳定性。尽管 Schwöpe 等(1987)<sup>[11-12]</sup>的研究显示 BHT 和 Irganox 1010 在乙醇类溶液中发生了降解, 但我们推断总体而言 Irganox 型的塑料添加剂在各类食品模拟物中是较稳定的。

基于以上事实, 各类添加剂等迁移物在食品模拟物内确实存在稳定性问题, 在进行迁移试验时必须事先加以考虑。目前欧盟仍在就迁移物的稳定性作进一步的研究, 并设想建立一个以迁移物稳定性为主题的数据库, 显然我国在这方面的工作需要开拓。

### 3 食品模拟物的选用

食品模拟物应能最大程度的模拟真实食品在真实使用条件下所表现的迁移特性, 从而为包装材料化学物迁移研究提供便捷、可靠的试验途径。合理准确选用食品模拟物有着重要的意义, 对迁移试验结果的准确性和可靠性有着直接的影响<sup>[13]</sup>。选用食品模拟物时应当考虑以下几个方面。

#### 3.1 模拟物应能反映食品的迁移特性

蒸馏水、乙酸、乙醇溶液常可以很好的模拟水性、酸性、酒精类食品的迁移特性<sup>[14-17]</sup>。相对而言, 脂肪食品往往不能用脂肪食品模拟物来完全模拟, 然而迁移发生最厉害的情况又常出现在脂肪食品与包装材料接触过程中, 因此我们需要重点研究脂肪食品模拟物<sup>[18]</sup>。脂肪食品不能用脂肪食品模拟物来很好的模拟主要因为其迁移特性不易掌握。脂肪食品模拟物的试验结果往往过估了迁移的发生。当食品模拟物过估而不能正确反映食品真实的迁移特性时, 通常对试验结果除以一个数值, 称作缩减因子。英国农业、渔业和食品部(MAFF)项目(编号 FS2225)的研究结果显示对于脂肪食品模拟物目前的缩减因子过高, 选用 2 比较适合。

#### 3.2 模拟物内迁移物的分析测试应简易可行

虽然油品与真实脂肪食品的迁移过程十分接近, 但其成分复杂且不可挥发令迁移物分析困难, 使其不能成为理想的脂肪食品模拟物, 因为迁移物分析的难易是脂肪食品模拟物适用与否的重要指标<sup>[19]</sup>。相对而言, 蒸馏水、乙酸、乙醇溶液内迁移物的分析比较容易。常用的分析技术包括 GC、GC-MS、HPLC、NMR、UV spectra 等, 将另文介绍。

#### 3.3 模拟物应能反映食品与包装材料的相互作用

食品尤其液体食品与包装接触时常会进入包装材料与之发生相互作用, 从而影响包装材料结构及性能, 包括对包装材料迁移特性产生影响, 导致试验结果的误差。食品与包装的相互作用主要表现为对包装材料的溶胀作用, 通常低分子量物质对聚合物材料的溶胀作用会导致包装材料内所有迁移物扩散系数增大<sup>[20]</sup>。食品模拟物应能模拟食品对包装材料的溶胀作用, 建立食品模拟物和食品对包装材料溶胀作用的关系, 从而对迁移结果进行修正。

#### 3.4 模拟物应能反映迁移物在真实食品中的稳定性

迁移物在模拟物内的稳定性前面作了介绍, 事实上我们还需要知道迁移物在真实食品中的稳定性。我们期望模拟物能够完全模拟食品所有特性, 包括完全模拟迁移物在真实食品内的稳定性, 然而事实上往往不容易做到。我们只能建立迁移物在食品 and 食品模拟物内稳定性的关系, 从而修正迁移试验结果。

### 4 小 结

美国 FDA、欧盟 EC 推荐使用蒸馏水、乙酸溶液、乙醇溶液来模拟水性、酸性、酒精类食品, 除少数情况下会出现对迁移的低估, 大多数情况下模拟效果都较好。相对而言, 现有的脂肪食品模拟物往往不能很好的模拟脂肪食品的迁移特性, 这主要是由于脂肪食品的成分复杂, 迁移特性不易预测, 脂肪食品模拟物内迁移物的分析又复杂。近年来, 国外食品模拟物相关的研究主要集中在现有脂肪食品模拟物适用性和新的脂肪食品模拟物研发两个方向。

从文献来看, 我国食品模拟物方面的研究与探索几乎空白, 对食品包装材料化学物迁移引发的食品安全研究和保障十分不利。我国包装材料化学物迁移研究才刚起步, 相关的经验及数据极其有限。面对这种现状, 当然可以借鉴国外先进经验及数据, 但是更为重要的恐怕是我国应尽快涉足该领域开展相应研究与探索。鉴于蒸馏水、乙酸、乙醇对水性、酸性、酒精类食品较

好的模拟性能,建议就脂肪食品模拟物对脂肪食品模拟适用性及其新品开发开展深入研究。

#### 参考文献:

- [1] 王伟,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):1-4,10.
- [2] European Commission. Commission Directive 82/711/EEC(amended by 93/8/EEC and 97/48/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]. Official Journal, 1982, L297: 26-36.
- [3] Food and Drug Administration. Indirect food additives: Components of paper and paperboard in contact with aqueous and fatty food[S]. 21CFR Chapter I (4-1-04 Edition). Part 176. 170: 213-214.
- [4] European Commission. Commission Directive 85/572/EEC: Laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs[S]. Official Journal, 1985, L372: 14-21.
- [5] Food and Drug Administration. Guidance for Industry Preparation of Food Contact Notifications and Food Additive Petitions for Food Contact Substances: Chemistry Recommendations-Final Guidance (2002). <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa2pmnc.html>.
- [6] Monteiro, C Nerin, F G R Reyes. Migration of tinuvin P, a UV stabilizer, from PET bottles into Fatty-food simulants[J]. Packag Technol Sci, 1999, 12: 241-248.
- [7] Ivana Poustkova, Jaroslav Dobias, Ingrid Steiner, et al. Stability of bisphenol A diglycidyl ether and bisphenol F diglycidyl ether in water-based food simulants[J]. Eur Food Res Technol, 2004, 219: 534-539.
- [8] John Gilbert, Luigi Rossi. European priorities for research to support legislation in the area of food contact materials and articles[J]. Food Additives and Contaminants, 2000, 17(1): 83-127.
- [9] P G Demertzis R Franz. Development of an HPLC method for measurements of the stability of Irganox-type polymer antioxidants in fatty food simulants[J]. Z Lebensm Unters Forsch A, 1998, 206: 193-198.
- [10] CSimoneau, PHannaert. Stability testing of selected plastics additives for food contact in EU aqueous, fatty and alternative simulants[J]. Food Additives and Contaminants, 1999, 16(5): 197-206.
- [11] Schwöpe AD, Till DE, Ehntholt DJ, et al. Migration of BHT and Irganox 1010 from low-density polyethylene (LDPE) to foods and food-simulating liquids[J]. Food Chem Toxicol, 1987, 25(4): 317-326.
- [12] Schwöpe A D, Till D E, Ehntholt D J, et al. Migration of Irganox 1010 from ethylene-vinyl acetate films to foods and food-simulating liquids [J]. Food Chem Toxicol, 1987, 25(4): 327-330.
- [13] Sarria-Vidal M Montana-Miguel J, Simal-Gandara J. Toward a test of overall migration from the coated face of a recycled paperboard food contact material into fatty food simulants[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45: 2701-2707.
- [14] Ashby R. Cooper I, Shorten D. Food packaging migration and legislation [M]. Pira International (UK). 1992.
- [15] Lickly T D, Markham D A, McDonald M E. Migration of acrylonitrile from styrene/acrylonitrile copolymers into food-simulating liquids[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1993, 41: 119-124.
- [16] Garde JA, Catala R, Gavarra R. Global and specific migration of antioxidants to food simulants from polypropylene films[J]. Journal of Food Protection, 1988, 61: 1000-1006.
- [17] MJ Galotto, A Guarda. Suitability of alternative fatty food simulants to study the effect of thermal and microwave heating on overall migration of plastic packaging[J]. Packag Technol Sci, 2004, 17: 219-223.
- [18] A Feigenbaum, A M Riquet, V Ducruet. Safety and quality of food stuffs in contact with plastic materials[J]. J Chem Ed, 1993, 70: 883-886.
- [19] Jose A Garde, Ramon Catala, Rafael Gavarra, et al. Characterizing the migration of antioxidants from polypropylene into fatty food simulants [J]. Food Additives and Contaminants, 2001, 18(8): 750-762.
- [20] A Reynier, P Dole, A Feigenbaum. Migration of additives from polymers into food simulants: numerical solution of a mathematical model taking into account food and polymer interactions[J]. Food Additives and Contaminants, 2002, 19(1): 89-102.



## 一项新成果使蔬菜水果迅速脱毒

面对餐桌上的美味佳肴,人们往往对餐前的化学洗涤剂对农药残留的处理心有余悸。如今,中国农业科学院生物技术研究所用一种新的生物技术,首次在世界上成功研制出“有机磷农药降解酶制剂”。这一具有自主知识产权的重大成果,能彻底、有效地降解有机磷农药,全部去除农产品的农药残留。

中国农业科学院副院长雷茂良25日在北京宣布了这一国家“863”计划项目的最新进展。目前,国际上还没有商品化生产的有机磷降解酶制剂。金鉴明院士等专家日前鉴定认为,这项成果达到了国际领先水平。

中国农科院范云六院士带领和指导的这个研究课题组,经过了5年的自主创新,从被有机磷农药污染的土壤中筛选出能降解多种有机磷农药的细菌,克隆出了“有机磷降解酶”的编码基因,成功地利用毕赤酵母高效表达了有机磷降解酶。有机磷降解酶表达量达到6g/L以上,这是迄今为止,在世界上有机磷降解酶最高的表达量。

项目主持人伍宁丰研究员说,在培养过程中,重组毕赤酵母不分泌有毒物质。用“有机磷降解酶”来降解有机磷农药安全、彻底,没有毒副作用。这是与目前市场上多种化学洗涤剂只能去除一部分农药残留,并有副作用的最大区别。其原因是,“有机磷降解酶”可与蔬菜、水果等农产品的表面残留的农药发生化学反应,能破坏剧毒成分的结构,使剧毒农药瞬间变为无毒、可溶于水的小分子,以达到蔬菜水果的迅速脱毒,这种降解酶做成的洗涤剂对环境不会有二次污染。伍宁丰博士说,用它来处理农药厂排出的废水,能达到环保要求后再排放到环境中。