食品包装材料 HDPE 中 4 种紫外吸收剂的迁移规律研究

艾连峰，郭春海，葛世辉，陈瑞春
(河北出入境检验检疫局，石家庄 050051)

摘要： 在不同的条件下，将含有已知量紫外吸收剂的 HDPE 膜，在水、10%(体积分数) 乙醇溶液，3 g/L 乙酸水溶液和精炼橄榄油等 4 种食品模拟物中浸泡，于一定的时间点吸取少量浸泡液，采用超高效液相色谱法测定紫外吸收剂的含量，研究迁移行为与浸泡时间、温度、食品模拟物属性、紫外吸收剂初始浓度、材料厚度等参数的关系。结果表明：紫外吸收剂只在脂肪类食品模拟物迁出；迁移率和迁移量随温度升高而增加；材料厚度增加，迁移量增大，迁移率降低；紫外吸收剂初始浓度越高，则迁移量越大，迁移率越低。

关键词： 高密度聚乙烯；紫外吸收剂；食品模拟物；迁移规律
中图分类号： TB484.3；TS206 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3563(2011)13-0004-04

Research on Migration of Four Ultraviolet Absorbers from Food Contact HDPE Film into Food Simulants

AI Lian-feng, *GUO Chun-hai*, *GE Shi-hui*, *CHEN Rui-chun*
(Hebei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: Under different conditions, HDPE films containing known amounts of ultraviolet absorbers were soaked in 4 food simulants of water, 10% (V/V)ethanol solution, 3 g/L acetic acid solution and olive oil. At certain time, the soaking solution was analyzed by ultra performance liquid chromatography. The purpose was to study the relationship of migration with time, temperature, different food simulants, initial concentration of ultraviolet absorbers, and thickness of packaging material. The results showed that 4 ultraviolet absorbers only migrated into fat food simulants form HDPE; migration quantity and migration rate increased with temperature rising; migration quantity is higher and migration rate lower for thicker film; the higher initial ultraviolet absorbers concentration the more migration quantity and the lower migration rate.

Key words: HDPE; ultraviolet absorbers; food stimulants; migration

食品包装是食品不可分割的重要组成部分，被称作是“特殊食品添加剂”，其安全性日益受到人们的关注。食品包装与食品长期接触，其含有的单体、添加剂、加工助剂等小分子物质会向食品发生迁移，影响食品风味，甚至产生毒性，影响食品安全，危害消费者健康[1]。高密度聚乙烯(HDPE)膜是一种被广泛使用的食品塑料包装材料。为防止光氧化，HDPE 加工过程中常加入紫外吸收剂，但此类材料与食品接触，紫外吸收剂就可能通过吸收、溶解、扩散等途径迁移到被包装的食品中，污染食品。欧盟已对部分紫外吸收剂规定了特定迁移限量[2]。

塑料包装材料中化合物的迁移已成为食品包装和其他食品接触材料的一个重要安全内容。早在 20 世纪 70 年代末，欧盟委员会及欧盟成员国就开始了塑料食品包装迁移安全性的研究[3]。目前，增塑剂[4-6]、抗氧剂[7-9]等塑料添加剂的迁移研究较多，而 HDPE 中紫外吸收剂向食品模拟物的迁移研究未见报道。笔者运用已建立的食品接触材料和食品模拟物中紫外吸收剂的测定方法[10]，对紫外吸收剂 UV-9，UV-327，UV-326 和 UV-329 在不同的条件下不同

收稿日期： 2011-05-06
基金项目： 国家质量监督检验检疫总局科研项目(2008IK116)
作者简介： 艾连峰(1980—)，男，河北乐亭人，河北出入境检验检疫局工程师，主要从事食品安全与质量分析研究。

模拟物中的迁移行为进行研究。

1　实验

1.1　试剂

试剂:乙腈、冰乙酸、乙酸乙酯、环己烷等,均为色谱纯(美国 Dikma 公司),甲苯、甲醇为分析纯;精炼橄榄油(布兰卡,西班牙);水为 Milli-Q 高纯水;UV-9,UV-327,UV-326 和 UV-329 标准品,购于 J&K 百灵威公司(北京),质量分数均大于等于 97%。

1.2　设备

设备:ACQUITY Ultra Performance LC 超高效液相色谱仪(UPLC),带有二极管阵列检测器(美国 Waters 公司);LABORTA 4003 旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司);凝胶渗透色谱净化系统(美国 J2 scientific 公司);Milli-Q 超纯水纯化系统(美国 Millipore 公司);VO 400 电热鼓风干燥箱(德国 Memmert 公司);CHY-C2 测厚仪(济南兰光机电公司)。

1.3　方法

1.3.1　材料处理

委托北京化工大学材料科学与工程学院,参考塑料中紫外吸收剂的常用量,在 HDPE 原料中加入 UV-326,UV-327,UV-329 和 UV-9,制成 3 个含量水平以及 2 种厚度的 HDPE 膜,其中 UV-9 含量水平(质量分数)分别为 0.03%,0.09%和 0.15%,其它 3 种分别约 0.1%,0.3%和 0.5%;2 种厚度约为 0.17 mm 和 0.32 mm。根据实验设计方案,4 个样品用于研究迁移规律,分别为厚度 0.17 mm,3 个含量水平的样品,以及厚度为 0.32 mm,中间含量水平的样品,分别标记为 L_1－T_0.17,L_2－T_0.17,L_3－T_0.17 和 L_2－T_0.32。

1.3.2　食品模拟物的选取

综合考虑 GB/T 23296.1－2009[11]、欧盟指令 82/711/EEC 及其修正指令[12－14]以及美国 FDA[15]对迁移试验条件及食品模拟物的系统规定,确定以蒸馏水、10%(体积分数)的乙醇溶液,3 g/L 的乙酸水溶液、精炼橄榄油作为食品模拟物,分别模拟水性食品(pH>4.5)、酸性食品(pH≤4.5)、酒精类食品和脂肪类食品。

1.3.3　初始质量浓度的测定

称取剪碎的样品约 0.1 g(精确到 0.01 g)于锥形瓶中,加入 15 mL 甲苯,沸水浴中振荡使塑料完全溶解,冷却至室温后加入 40 mL 甲醇,使塑料从溶液中析出。混浊液过滤至鸡心瓶中,50 ℃下蒸至近干,用甲醇定容至 10 mL,过 0.22 μm 滤膜后 UPLC 检测分析。其结果见表 1。

表 1　HDPE 材料样品中紫外吸收剂的初始含量测定结果

Tab.1 Determination results of ultraviolet absorbers initial content in HDPE film　mg/kg

样品	UV-9	UV-329	UV-326	UV-327
L_1－T_0.17	382	1 279	1 480	1 330
L_2－T_0.17	977	2 916	3 429	3 825
L_3－T_0.17	1 637	5 103	4 471	4 698
L_2－T_0.32	987	3 150	3 804	4 009

1.3.4　迁移试验设计

1) 接触方式及面积。在迁移实验中,塑料与食品模拟物的接触方式有 2 种:单面接触和双面接触(全浸泡)试验。由于后者设备简单、易于操作,文献多采取全浸泡的试验研究。采用双面接触的全浸泡试验方式:量取单面 50 cm^2 的样品全浸入 150 mL 食品模拟物中。

2) 考察的迁移因素。在规定的接触方式和接触面积的条件下,主要研究了材料的厚度、紫外吸收剂含量水平、迁移的温度以及食品模拟物的种类等 4 个变量对迁移量的影响。通过固定 3 个变量来考察另外 1 个变量对紫外吸收剂迁移的影响。

3) 迁移实验步骤。取单面为 50 cm^2 不同样品,分别称取其质量,量取其平均厚度,然后放入具塞锥形瓶中,准确加入 150 mL 的食品模拟物,放置于设定好温度的烘箱中,在选定的时间(根据迁移平衡的快慢设定)取摇匀的浸泡液 0.5 mL。水系模拟物过 0.22 μm 滤膜后直接进样分析,橄榄油模拟物的样液通过 GPC 净化,UPLC 检测。

1.3.5　GPC 净化条件和 UPLC 测定条件

1) 凝胶渗透色谱条件。净化柱,22 g S-X3 Bio-Beads 填料,粒径 38～75 μm;流动相:乙酸乙酯-环己烷(体积比为 1∶1),流速:5 mL/min;进样量:5 mL;固定波长检测器:254 nm;净化程序:0～9 min 弃去洗脱液,9～15 min 收集洗脱液。

2) UPLC 工作条件。BEH C18 色谱柱(100 mm×2.1 mm,1.7 μm);流动相 A 为乙酸-水溶液(乙酸体积分数为 0.1%),B 为乙腈;流动相洗脱程序:0～2 min,B 从 10%升至 95%,2～9 min,保持 B 为 95%,9

～9.1 min，B 降至 10%，9.1～11 min 保持 B 为 10%；流量为 300 μL/min；柱温为 40 ℃；进样量为 10 μL，检测波长为 300 nm。

2 结果与讨论

2.1 不同食品模拟物中的迁移规律

4 种紫外吸收剂均为脂溶性化合物，极性较弱，在水、酸性溶液以及乙醇水溶液中的溶解性较差，实验发现即使在 80 ℃条件下用水、10%的乙醇溶液或 3 g/L 的乙酸水溶液等 3 种食品模拟物中浸泡 10 d 后，仍检测不到 4 种紫外吸收剂，说明 4 种紫外吸收剂在这 3 种食品模拟物未迁出；而在橄榄油食品模拟物中 4 种化合物则均有迁出。4 种紫外吸收剂迁移平衡时的模拟物中的迁移值见表 2，其中对于含有质量

表 2 HDPE 膜样品在不同条件下迁移平衡时 4 种紫外吸收剂的迁移量

Tab.2 Migration values of 4 ultraviolet absorbers from different HDPE films under different conditions mg/kg

样品	迁移温度/℃	UV-9	UV-329	UV-326	UV-327
L_1－T_0.17		1.3	6.9	8.3	7.5
L_2－T_0.17	40	4.4	14.6	17.1	20.0
L_3－T_0.17		8.8	30.2	23.4	25.0
L_3－T_0.17	60	9.4	32.8	30.5	30.1
	80	10.4	34.0	30.4	30.1
L_2－T_0.32	40	7.2	20.9	28.5	26.2

分数约为0.5%的 UV-326 的厚度为 0.17 mm 的 HDPE，在 60 ℃和 80 ℃迁移的 UV-326 迁移值(150 mL 即 136.5 g 橄榄油中迁移平衡时紫外吸收剂的量)高于欧盟规定的特定迁移限量 30 mg/kg，其他 3 种紫外吸收剂欧盟还未制定特定迁移限量。说明 HDPE 中这 4 种紫外吸收剂对包装非脂肪类食品风险较小，而对包装脂肪类食品存在一定的安全问题。

2.2 温度对迁移率的影响

选用含紫外吸收剂约为 0.5%、平均厚度为 0.17 mm 的 HDPE 膜，在 40，60 和 80 ℃下做迁移试验，4 种紫外吸收剂的迁移量随时间的迁移趋势见图 1，4 种紫外吸收剂的迁移率见表 3，即迁移平衡量占本底含量的百分比。从图 1 可以看出，在迁移平衡之前，4 种紫外吸收剂均随浸泡时间的延长，迁移量逐渐增大。HDPE 中的 UV-9 无论是迁移过程的量还是迁

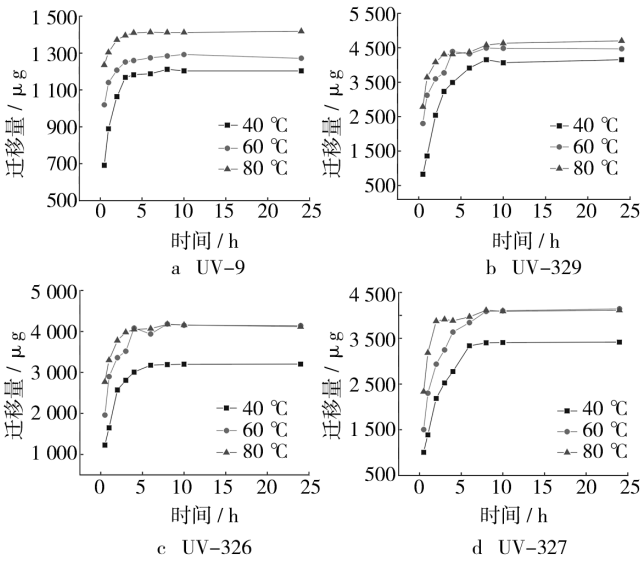

图 1 温度对 4 种紫外吸收剂的迁移量的影响

Fig.1 Influence of temperature on migration quantity of 4 ultraviolet absorbers

表 3 温度对 4 种紫外吸收剂的迁移率的影响

Tab.3 Migration rates of 4 ultraviolet absorbers at three temperatures %

迁移温度/℃	UV-9	UV-329	UV-326	UV-327
40	0.766	0.849	0.778	0.762
60	0.824	0.921	0.968	0.921
80	0.904	0.960	0.987	0.912

移平衡时的量都是随温度升高而增大，迁移达到平衡的时间均为 5 h 左右。UV-329，UV-326 和 UV-327 在 60 ℃和 80 ℃迁移平衡的量相当，均高于 40 ℃的迁移平衡量，但在迁移未达到平衡时的每个时间点都是随温度升高而增大，这也使得高温下在较短的时间内就能达到平衡。UV-9 迁移平衡量随温度增大而增高，而 UV-329，UV-326 和 UV-327 在 60 ℃和 80 ℃迁移平衡的量相当，结合平衡时的迁移率，可进一步分析得出：HDPE 中的 UV-329，UV-326 和 UV-327 易于在橄榄油中迁移出来，且迁移率随温度升高显著增强，在 40 ℃迁移平衡时，3 种化合物的迁移率在 76%～85%之间，而在 60 ℃和 80 ℃下 3 种化合物的迁移率在 91%～98%之间，说明在 60 ℃以上 3 种化合物就能够完全迁出，所以这 3 种化合物在 60 ℃和 80 ℃下迁移平衡的量相当，高于 40 ℃的平衡量；UV-9 的在 3 个温度下平衡时的迁移率分别为 77%，82%

和 90%，随温度的升高迁移量在增大，但仍没有完全迁出。

2.3　厚度对迁移的影响

选用含紫外吸收剂约为 3%的 HDPE，考察厚度为 0.17 mm 和 0.32 mm 的样品在 40 ℃下 UV-9，UV-329，UV-326 和 UV-327 的迁移规律，结果见图 2。由图 2 可以看出 2 种厚度中 4 种化合物的迁移规律基本一致：0.17 mm 厚度比 0.32 mm 厚度的迁移试验较早达到迁移平衡；0.32 mm 厚度的塑料迁移平衡量大于 0.17 mm 厚度的塑料。0.17 mm 厚度的塑料中 UV-9，UV-329，UV-326 和 UV-327 的迁移率（分别为 86%，96%，96%和 99%）远大于 0.32 mm 厚度的塑料中 4 种化合物的迁移率（分别为 65%，59%，67%和 59%）。0.32 mm 厚度的塑料中 4 种化合物迁移平衡量高，是因为同等面积的塑料越厚质量越大，所含紫外吸收剂越多，所以迁移量就高，但从迁移率可以看出，塑料越薄，越利于 4 种紫外吸收剂的迁移。

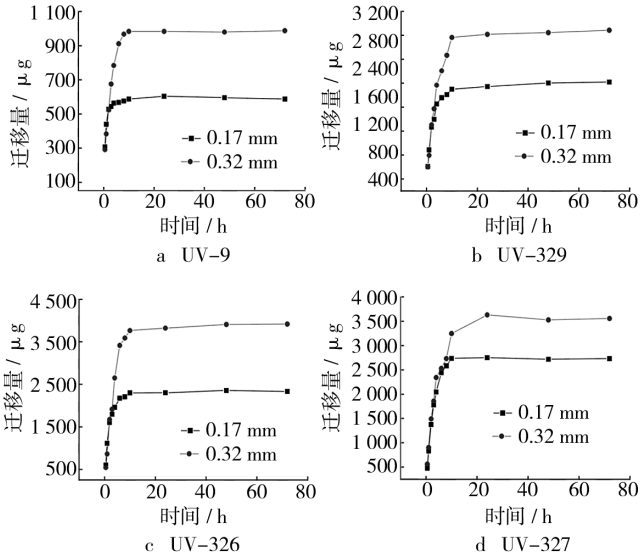

图 2　包装材料厚度对 4 种紫外吸收剂的迁移量的影响

Fig. 2 Influence of packaging material thickness on migration quantity of 4 ultraviolet absorbers

2.4　初始含量对迁移影响

选用平均厚度为 0.17 mm 的 3 个含量水平紫外吸收剂的 HDPE 膜，在 40 ℃做 UV-9，UV-329，UV-326 和 UV-327 的迁移试验，结果见图 3。由图 3 可以看出，4 种化合物在 3 个浓度水平下达到迁移平衡的时间大致相同，迁移量均随初始含量水平的增高而增大。从 3 个含量水平的迁移率结果（见表 4）可以看出，随着塑料中紫外吸收剂初始含量水平的提高，迁移率逐渐下降。

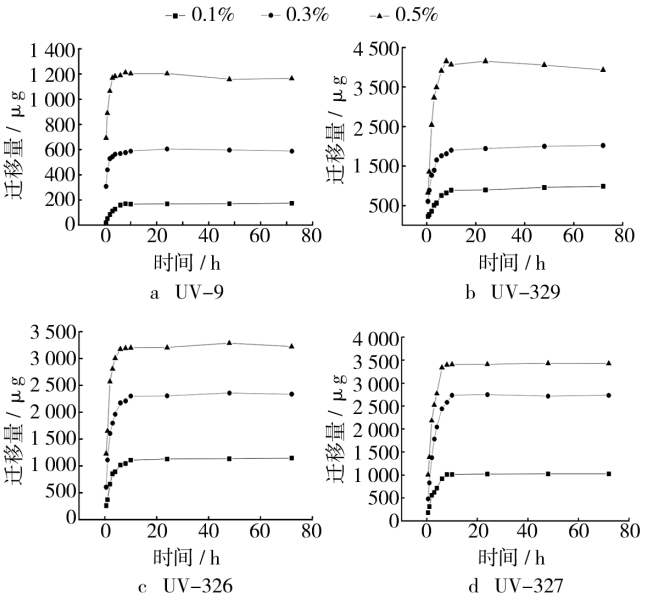

图 3　初始含量对 4 种紫外吸收剂的迁移量的影响

Fig. 3 Influence of initial concentration on migration quantity of 4 ultraviolet absorbers

表 4　初始含量水平对 4 种紫外吸收剂的迁出率的影响

Tab. 4 Influence of initial concentration on migration rates of 4 ultraviolet absorbers　%

初始含量水平	UV-9	UV-329	UV-326	UV-327
低水平	0.887	0.989	0.992	0.990
中水平	0.861	0.962	0.956	0.999
高水平	0.766	0.849	0.778	0.762

3　结论

研究了 HDPE 中 4 种紫外吸收剂在最具代表性的 4 种食品模拟物中的迁移规律。实验结果表明：UV-9，UV-329，UV-326 和 UV-327 紫外吸收剂只在脂肪类食品模拟物中有迁出，对包装脂肪类食品存在一定的风险；溶出量随着时间的延长而增加，迁移初期迁移速率较快，一定时间后迁移过程可达到动态平衡；温度越高，迁移速率越快，到达平衡的时间越短，迁出量越高；材料越薄越易于紫外吸收剂的迁出；材料所含紫外吸收剂的量越大，迁移平衡量越高，迁移率越低。

（下转第 31 页）

楞先破坏，其余 2 个跨度相同，都为 0.04，与 2 个 E 楞的破坏相对应。

2）由于瓦楞纸板的应力-应变曲线具有非单调性，存在极大值点，缓冲曲线的最大应变与最大应力不处在一个点上，缓冲系数-最大应力曲线不再是一一对应的关系，例如在最大应力为 0.23 MPa 时，其缓冲系数对应一条竖直线。

参考文献：

[1] MINDLIN R D. Dynamics of Package Cushioning[J]. Bell System Technical Journal，1945，24(3，4)：353－461.

[2] 王志伟，武冬雁. 前锋锯齿脉冲激励下正切型非线性包装系统的冲击响应[J]. 包装工程，1999，20(4)：1－3.

[3] 卢富德，高德，梁爱锋. 立方非线性双层包装在矩形方波冲击下破损边界曲线的研究[J]. 包装工程，2008，29(12)：7－10.

[4] 高德，卢富德. 两自由度正切非线性系统的冲击响应研究[J]. 哈尔滨商业大学学报（自然科学版），2010，26(6)：748－752.

[5] 高德，卢富德，王振林. 两自由度强滞后非线性系统梯形脉冲的冲击研究[J]. 包装学报，2011，3(1)：11－14.

[6] 高德，卢富德. 具有转动包装系统的正切非线性模型冲击响应研究[J]. 振动与冲击，2010，29(10)：131－136.

[7] GAO De，WANG Yu，LU Fu-de. Cushioning Packaging Design of Article Based on Polyethylene Foam Constitutive Model [C]. Thirteenth National Conference on Packaging Engineering，Wuhan，2010：51－55.

（上接第 7 页）

参考文献：

[1] SCHOLLER D，VERGNAUD J M，BOUQUANT J，et al. Safety and Quality of Plastic Food Contact Materials. Optimization of Extraction Time and Extraction Yield，Based on Arithmetic Rules Derived from Mathematical Description of diffusion. Application to Control Strategies[J]. Packaging Technology and Science，2003，16(5)：209－220.

[2] Commission Directive 2002/72/EC of 6 August 2002 Relating to Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Ffoodstuffs[J]. Official Journal of the European Communities，2002，15(8)：18－58.

[3] Council Directive 78/142/EEC，On the Approximation of the Laws of the Member States Relating to Materials and Articles Which Contain Vinyl Chloride Monomer and are Intended to Come into Contact with Foodstuffs[S].

[4] 郭春海，薄海波，贾海涛，等. 食品接触材料 PVC 中 32 种增塑剂在 4 种食品模拟物中的迁移规律研究[J]. 包装工程，2011，32(7)：9－13.

[5] 朱勇，王志伟. 食品包装用 PVC 膜增塑剂迁移的研究[J]. 包装工程，2006，27(2)：40－41.

[6] 贾芳，李慧勇，王继才，等. 食品包装用 PVC 瓶盖垫片中增塑剂 DEHP 的迁移研究[J]. 包装工程，2011，32(1)：60－62.

[7] 刘志刚，胡长鹰，王志伟. 3 种聚烯烃抗氧剂迁移的试验分析及数值模拟[J]. 包装工程，2007，28(1)：1－3.

[8] 赵威威，胡长鹰，王志伟. HDPE 膜中 Irgafos168 在脂肪食品模拟物中的迁移试验研究[J]. 包装工程，2007，28(7)：6－8.

[9] 林勤保，李小梅，宋欢. 聚乙烯塑料包装材料中 4 种抗氧化剂向脂肪食品模拟物迁移的研究[J]. 分析科学，2010，26(6)：631－635.

[10] 艾连峰，郭春海，葛世辉，等. 超高效液相色谱法同时测定食品接触材料与食品模拟物中 6 种紫外吸收剂[J]. 分析测试学报，2011，30(1)：13－17.

[11] 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试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].

[12] 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].

[13] 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].

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

[15] Food and Drug Administration. Guidance for Industry：Preparation of Premarket Submissions for Food Contact Substances：Chemistry Recommendations [EB/OL]. (2011-05-05). http://www.fda.gov/Food/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/GuidanceDocuments/FoodIngredientsandPackaging/ucm081818.htm.