

(下转第 35 页)

食品接触材料聚乙烯和聚丙烯中 9 种抗氧化剂在食品模拟物中的迁移规律研究

郭春海, 陈瑞春, 马育松, 吕红英, 艾连峰

(河北出入境检验检疫局, 石家庄 050051)

摘要: 在不同条件下, 将含有已知量抗氧化剂的聚乙烯和聚丙烯薄膜, 在水、乙酸(3 g/L)、体积分数为 10%, 50% 和 95% 的乙醇等 5 种食品模拟物中浸泡, 在规定的的时间点抽取一定量的浸泡液, 采用超高效液相色谱法检测抗氧化剂含量, 研究了迁移量及迁移率与时间、温度、模拟物属性、抗氧化剂初始浓度和聚丙烯材料的厚度等参数的关系。结果表明: 食品模拟物的属性对抗氧化剂的迁移行为影响最大; 迁移量和迁移率随温度的升高而增加; 材料厚度增加, 则抗氧化剂迁移量增加, 而迁移率降低; 薄膜中抗氧化剂初始浓度越高, 则迁移量越大, 迁移率越低。

关键词: 食品接触材料; 聚丙烯; 聚乙烯; 抗氧化剂; 迁移; 食品模拟物

中图分类号: TB487; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)17-0020-05

Research for Migration Rule of 9 Kinds of Antioxidants in Food Contact PE and PP Film to Food Simulants

GUO Chun-hai, CHEN Rui-chun, MA Yu-song, LV Hong-ying, AI Lian-feng

(Hebei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: Under different conditions, PE and PP films containing known amounts of antioxidants were soaked in 5 simulants of water, acetic acid (3 g/L), ethanol (volume fraction 10%, 50%, 95%), and olive oil, for certain time; the soaking solution was analyzed by Ultra Performance Liquid Chromatography. The relationship of migration amount and migration rate with migration time, food simulant temperature, food simulant properties, initial concentration of antioxidants, and the thickness of packaging material was studied. The results showed that the nature of food simulant has prominence influence on migration behavior; number of migrated antioxidant species, migration quantity and migration rate increases with temperature rising; migration quantity is higher and migration rate is lower for thicker film; the higher initial antioxidant concentration the more migration quantity and the lower migration rate.

Key words: food contact material; PP; PE; antioxidant; migration; food simulant

随着材料科学的迅速发展, 作为一种包装材料, 聚合物已被广范应用于食品包装中。聚合物食品包装中添加抗氧化剂能有效降低聚合物自身氧化反应速度、延缓塑料材料老化降解。塑料包装中添加的抗氧化剂主要为人工合成抗氧化剂, 这些物质的毒性大于天然抗氧化剂成分的毒性。在塑料材料或制品与食品长期接触过程中, 抗氧化剂会通过不同的途径迁

移进入食品, 进而危及消费者的健康, 国内外对一些抗氧化剂的特定迁移限量有明确的要求, 对迁移规律的研究多数限于某种材料中的一种或几种抗氧化剂在脂肪类食品模拟物中的迁移规律^[1-8], 这些研究或多或少总结出了塑料中抗氧化剂在不同食品或食品模拟物中的迁移规律, 但不太系统。笔者选择了市场上广泛使用的抗氧化剂 1010, 2246, 4426-S, 1035, 1076, 300,

收稿日期: 2011-05-22

基金项目: 国家质检总局科研计划项目(2008IK116)

作者简介: 郭春海(1963—), 男, 石家庄人, 河北出入境检验检疫局高级工程师, 主要从事食品安全与质量分析研究。

BTA, BHA 及 BHT 等多种人工合成的抗氧化剂添加于聚乙烯和聚丙烯中, 研究不同抗氧化剂在水、3 g/L 乙酸、10%乙醇、50%乙醇和 95%乙醇等食品模拟物中的迁移, 针对温度、时间、样品厚度和抗氧化剂添加浓度等影响因素, 得出了抗氧化剂的迁移规律。

1 研究对象

1.1 塑料材料的制备

按照自定方案制作。参考塑料中抗氧化剂的常用量, 分别加入已知质量的抗氧化剂 BTA, 抗氧化剂 300, 2246 和 4426-S, 制备了 0.20 μm 和 0.30 μm 2 种不同厚度的 PE 样品; 分别加入已知质量的抗氧化剂 BHA, 抗氧化剂 BHT, 抗氧化剂 1035, 1010 和 1076, 制备了 0.20, 0.38 μm 2 种不同厚度的 PP 样品。

1.2 食品模拟物的选择

一般情况下, 选择蒸馏水、3 g/L 乙酸溶液、10%

乙醇溶液分别模拟水性食品 (pH > 4.5)、酸性食品 (pH ≤ 4.5)、酒精类食品, 选用 95%乙醇作为脂肪类模拟物。

2 实验

2.1 仪器与试剂

ACQUITY™ Ultra Performance LC 超高效液相色谱仪 (UPLC), 配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); VO 400 电热鼓风干燥箱 (德国 memmert 公司); ASE 300 快速溶剂萃取仪 (美国 Dionex 公司); Milli-Q 超纯水纯化系统 (美国 Millipore 公司); CHY-C2 测厚仪 (济南兰光机电公司)。抗氧化剂 1010, 2246, 4426-S, 1035, 1076, 300, BTA, BHA, BHT 标准品, 纯度 ≥ 98.0%, (德国, Ehrenstorfer Quality), 这些抗氧化剂的基本信息见表 1。

表 1 9 种抗氧化剂的基本信息
Tab.1 Basic parameter of 9 antioxidants

商品名	化学名称	分子式	相对分子质量	CAS
抗氧剂 1010	四[4-甲基-β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯	C ₇₃ H ₁₀₈ O ₁₂	1 177.63	6683-19-8
抗氧剂 2246	2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	340.50	119-47-1
抗氧剂 4426-S	硫代 4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)	C ₃₀ H ₄₆ O ₂ S	470.75	118-82-1
抗氧剂 1035	2,2'-硫代双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸乙酯]	C ₃₈ H ₅₄ O ₆ S	638.897	41484-35-9
抗氧剂 1076	β-(4-羟基苯基-3,5-二叔丁基)丙酸正十八碳醇酯	C ₃₅ H ₆₂ O ₃	530.86	2082-79-3
抗氧剂 300	4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)或 4,4'-硫代双(6-叔丁基间甲酚)	C ₂₂ H ₃₀ O ₂ S	358.54	96-69-5
抗氧剂 BTA	1,2,3-苯骈三氮唑 BTA	C ₆ H ₅ N ₃	119.12	95-14-7
抗氧剂 BHA	丁基羟基茴香醚	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180.25	25013-16-5
抗氧剂 BHT	2,6-二叔丁基对甲酚	C ₁₃ H ₂₄ O	220.36	128-37-0

标准储备液: 准确称取标准品 100 mg, 甲醇溶解并定容于 100 mL 容量瓶, 配制成为 1 mg/mL 的标准储备液, 保存于 4 °C 冰箱中备用; 混和标准溶液: 分别准确移取一定体积的混合标准储备液, 根据需要用适当的溶剂稀释成适当浓度的混合标准工作液, 保存于 4 °C 冰箱中备用。乙醇、乙酸、正己烷、乙酸乙酯、异辛烷、二氯甲烷、甲醇、乙腈均为 HPLC 级 (美国 Fisher 公司); 精炼橄榄油 (布兰卡, 西班牙); 水为超纯水。

2.2 仪器工作条件

2.2.1 快速溶剂萃取仪工作条件

压力为 10 MPa, 温度为 80 °C, 未进行预热, 直接加热 5 min; 冲洗体积 100%, N₂ 气吹扫 60 s, 循环 5 次。

2.2.2 UPLC 工作条件

流动相 A 为乙腈, B 为水; 流动相洗脱程序 0~1.5 min, A 从 40% 升至 50%; 1.5~1.8 min, A 由 50% 升至 55%; 1.8~3.0 min, A 升至 100%; 3.0~11.0 min A 保持为 100%; 流量 400 μL/min; 检测波长 280 nm, 采样速率为 20 点/秒; 柱温 40 °C; 进样量 5 μL。

2.3 迁移实验

2.3.1 接触方式

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, 大部分文献均采取了全浸泡的试验研究。本研究也采用双面接触的全浸泡试验方式。

2.3.2 接触面积

GB/T 23296.1—2009 第 10.2 条,迁移试验中,1 cm² 包装材料用 0.20~1.67 mL 的食品模拟物。为简化计算和方便操作,确定每 2 mL 食品模拟物的接触面积为 1 cm²。

2.3.3 温度和取样时间

根据 GB/T 23296.1—2009,并经过初步实验测试结果,在 40,60 和 80 ℃ 下浸泡,实验取样方案:取样时间分别为 0.5,1,2,24,36,48,60,96,240 h。

2.3.4 测试方案

在规定的接触面积和接触方式下,分别考查材料中抗氧化剂浓度、材料厚度、食品模拟物与食品包装材料接触的温度以及食品模拟物的种类等参数对迁移量的影响。

2.3.5 方法

1) 初始浓度的测定。

将样品剪碎(约 2 mm×2 mm)混匀,称取约 0.5 g(精确到 0.01 g),用约 8 g 硅藻土将样品均匀分散。PE 样品用甲醇+水(98%+2%),PP 样品用乙酸乙酯+正己烷(1+1)经 ASE 300 快速溶剂萃取,得到的萃取液过滤至鸡心瓶中,45 ℃ 蒸至尽干,用甲醇定容至 5 mL,过 0.2 μm 滤膜后,按照确定的仪器条件,利用 UPLC 分析,结果见表 2 和 3。

表 2 PE 中添加抗氧化剂的初始含量(质量分数)
Tab.2 Initial concentration of antioxidants in PE %

抗氧化剂 名称	PE 材料厚度		
	0.30 mm (第 1 组)	0.30 mm (第 2 组)	0.20mm (第 3 组)
抗氧化剂 2246	0.21	0.39	0.40
抗氧化剂 4426-S	0.31	0.43	0.44
抗氧化剂 300	0.26	0.45	0.46
抗氧化剂 BTA	0.10	0.16	0.17

表 3 PP 中添加抗氧化剂的初始含量(质量分数)
Tab.3 Initial concentration of antioxidants in PP %

抗氧化剂 名称	PP 材料厚度		
	0.20 mm (第 1 组)	0.20 mm (第 2 组)	0.38 mm (第 3 组)
抗氧化剂 1010	0.27	0.46	0.43
抗氧化剂 1035	0.23	0.43	0.41
抗氧化剂 1076	0.23	0.41	0.40
抗氧化剂 BHA	0.21	0.33	0.31
抗氧化剂 BHT	0.05	0.08	0.08

2) 迁移实验步骤。

取面积为 50 cm² 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 200 mL 的蒸馏水,3 g/L 的乙酸水溶液,10% 的乙醇溶液、50%乙醇溶液或 95%乙醇溶液,放置于设定好温度的烘箱中,在特定的时间取摇匀的浸泡液 0.5 mL。过 0.22 μm 滤膜后,UPLC 检测。

3 结果与讨论

曾利用橄榄油、正己烷、异辛烷作为油性模拟物,发现 PE 样品中的抗氧化剂在以上 3 种物质中迁出都较快,很快达到平衡,不利于数据分析,而 PP 样品中的抗氧化剂在正己烷和异辛烷中迁出也比较快,而橄榄油中浸泡较长的时间迁移物也较少。由于橄榄油不能直接上液相色谱分析,还需要净化,而添加于 PP 中的抗氧化剂由于分子质量较大,难于和橄榄油净化分离,因此选择 95%的乙醇作为油性模拟物。

3.1 温度对迁移规律的影响

不同温度下 9 种抗氧化剂的迁移规律见图 1,在 40,60 和 80 ℃ 下抗氧化剂的迁移量随时间的变化规律(选用厚度为 0.30 mm 的第 1 组 PE 样品;厚度为 0.20 mm 的第 2 组 PP 样品做迁移试验),抗氧化剂的迁移率见表 4 和表 5,即迁移平衡量占初始含量的

表 4 温度对 PE 中抗氧化剂的迁移率的影响
Tab.4 Migration percentage of the antioxidants
in PE under different temperature %

温度 /℃	化合物				
	BTA 水相	BTA	300	2246	4426-S
40	18.5	63.6	61.5	73.6	50.7
60	23.0	72.5	73.3	78.3	60.1
80	30.5	75.5	73.8	86.6	61.9

表 5 温度对 PP 中抗氧化剂的迁移率的影响
Tab.5 Migration percentage of the antioxidants
in PP under different temperature %

温度 /℃	化合物					
	BHA 水相	BHA	BHT	1035	1010	1076
40	48.2	62.3	61.1	20.2	—	54.1
60	55.4	73.9	67.6	31.7	56.8	60.4
80	62.0	86.4	79.5	67.2	67.0	71.5

百分比。不同温度下各种抗氧化剂的迁移规律见图 1。从图 1 可以看出,PE 材料在水、3 %乙酸和 10 %

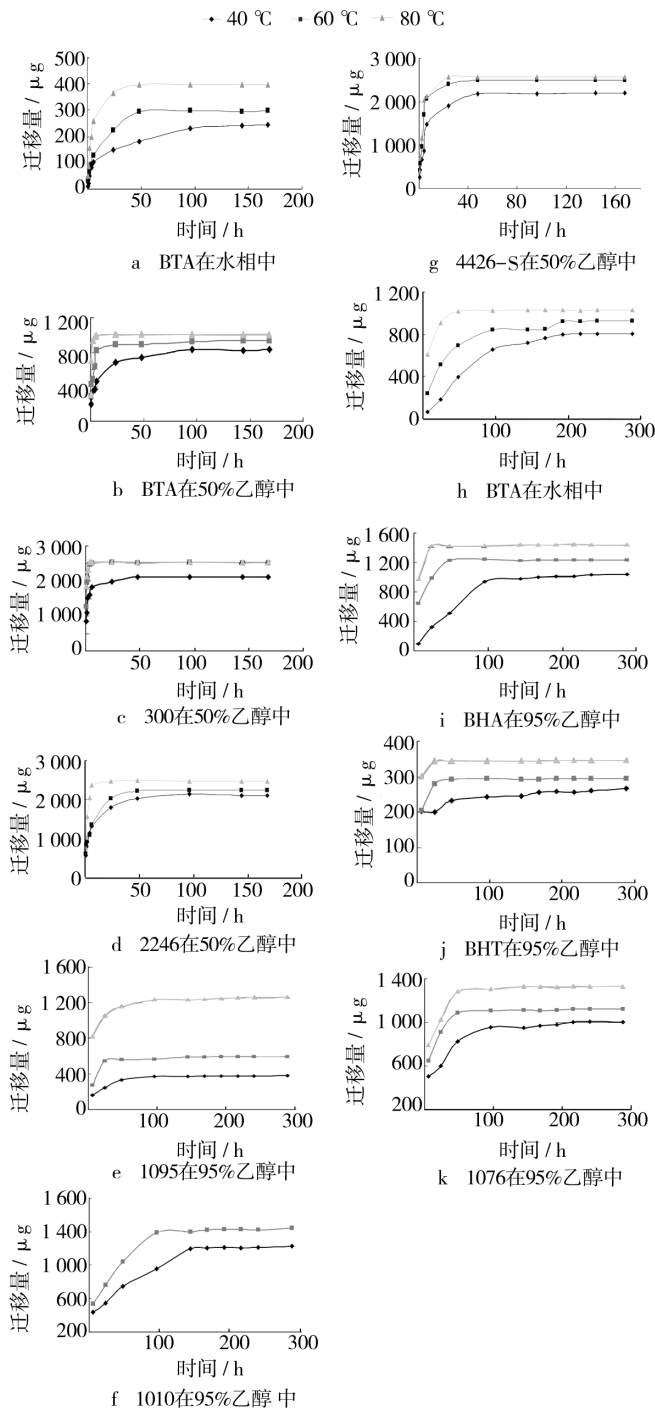


图 1 温度对 9 种抗氧化剂的迁移规律的影响

Fig. 1 Migration of 9 antioxidants under different temperature

乙醇等水相模拟物中只有 BTA 迁出,PP 材料在水相模拟物中只有 BHA 迁出,由表 4 和表 5 可知,同一个样品在各个时间点的迁移量基本一致,因此抗氧化剂在水相模拟物中的迁出规律基本一致。

材料在所有模拟物中迁移平衡前,几种抗氧化剂迁移量均随浸泡时间的延长,逐渐增大,且达到平衡

所用的时间都是 40 °C>60 °C>80 °C,但迁移达到平衡的时间略有差异;在迁移未达到平衡时的每个时间点的迁移量都是 80 °C>60 °C>40 °C,达到平衡时的迁移量也是这个次序,但不同温度下迁移平衡量的差距不尽相同。抗氧化剂 300 和 4426-S 在 60 °C 和 80 °C 达到迁移的平衡量差距不大,比较 PP 和 PE 样品中分别添加不同抗氧化剂的迁移规律发现,PE 样品中添加的抗氧化剂不同温度下迁移平衡量的差距要小于 PP 样品中添加的抗氧化剂,可能与材料的差异有关。实验中发现,40 °C 时,抗氧化剂 1010 浸出很少,而在高温下都有浸出,且符合温度越高迁移量和迁移率越高的规律。

3.2 不同厚度下的迁移规律

选用表 2 中第 2 组和第 3 组的 PE 材料,考察厚度为 0.20 mm 和 0.30 mm 的 2 个样品中抗氧化剂在 80 °C 下的迁移规律;选用表 3 中的第 2 组和第 3 组 PP 材料,考察厚度为 0.20 mm 和 0.38 mm 的 2 个样品中抗氧化剂在 80 °C 下的迁移规律。试验趋势见图 2,不同厚度塑料中抗氧化剂的迁移率见表 6 和表 7。

表 6 PE 厚度对抗氧化剂的迁移率的影响

Tab.6 Migration percentage of the antioxidants in PE of different thickness %

厚度 /mm	化合物				
	BTA 水相	BTA	300	2246	4426-S
0.20	36.5	84.7	75.0	82.0	68.9
0.30	28.1	70.5	46.9	71.0	55.6

表 7 PP 厚度对抗氧化剂的迁移率的影响

Tab.7 Migration percentage of the antioxidants in PP of different thickness %

厚度 /mm	化合物					
	BHA 水相	BHA	BHT	1035	1010	1076
0.20	55.8	79.0	75.3	54.1	58.6	60.5
0.38	46.0	64.6	67.7	49.7	49.2	55.0

由图 2 可以看出,2 种厚度 PE 中抗氧化剂的迁移规律趋势基本一致:0.20 mm 和 0.30 mm 的样品达到迁移平衡的时间基本一致;0.30 mm 中抗氧化剂的迁移率要低于 0.20 mm 样品。2 种不同厚度的 PP 样品达到迁移平衡的时间略有差异,0.38 mm 较 0.20 mm 样品达到迁移平衡所需的时间要长,

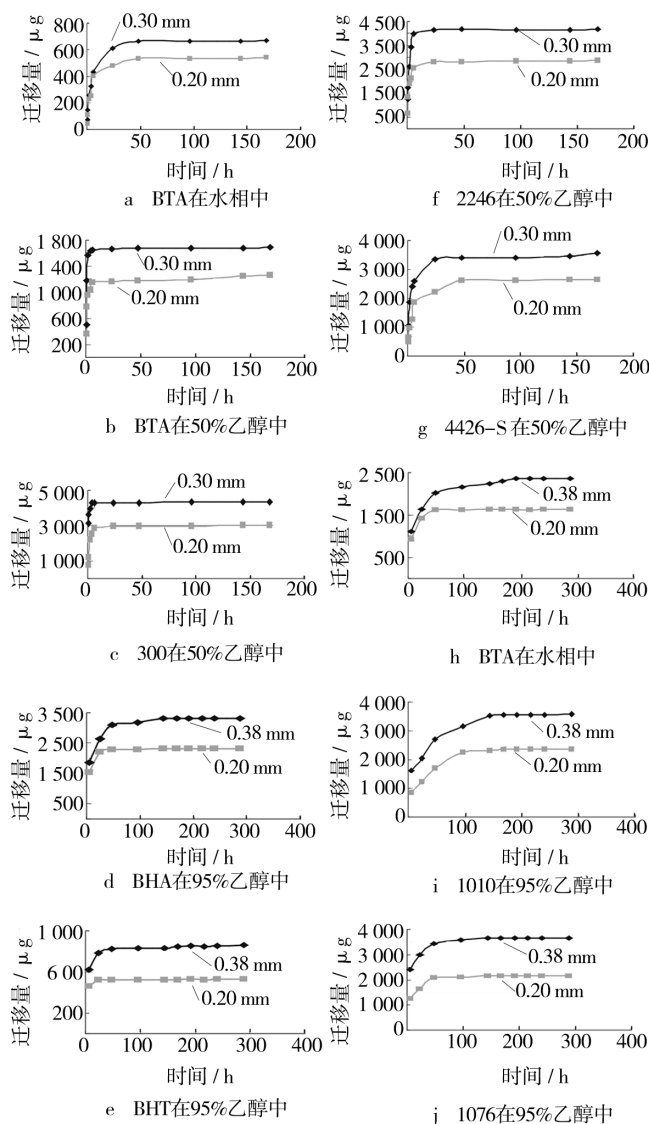


图2 塑料厚度对9种抗氧化剂的迁移规律的影响

Fig. 2 Migration of 9 antioxidants
in plastic of different thickness

厚度大的样品中抗氧化剂的迁移率较低。2种材料中抗氧化剂的迁移量都是厚度较大的样品较高,迁移平衡量亦高,可能是同等面积的塑料越厚质量越大,所含抗氧化剂越多,所以迁出量就高,但从迁移率可以看出,塑料越薄越利于抗氧化剂的迁出。

3.3 材料中抗氧化剂含量对迁移规律的影响

在实验温度、模拟物和材料厚度都相同的条件下,选用2种抗氧化剂含量(质量分数)不同的PE和PP样品,分别在80℃下做迁移试验,迁移趋势见图3,迁移率见表8和表9。

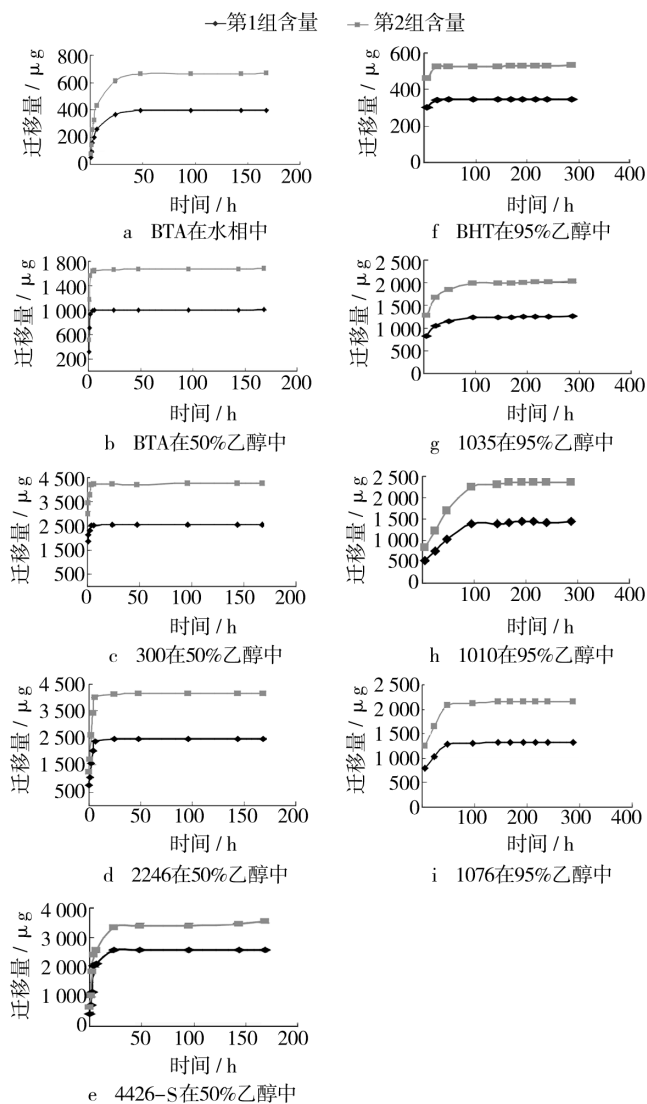


图3 塑料中抗氧化剂含量对迁移规律的影响

Fig. 3 Influence of antioxidants concentration
in plastic on migration rule

表8 PE中抗氧化剂含量对迁移率的影响

Tab. 8 Influence of antioxidants concentration
in PE on migration percentage

含量	化合物				
	BTA 水相	BTA	300	2246	4426-S
含量 1	30.5	75.5	73.8	86.6	61.9
含量 2	28.1	70.5	46.9	71.0	55.6

表9 PP中抗氧化剂的含量对迁移率的影响

Tab. 9 Influence of antioxidants concentration
in PP on migration percentage

含量	化合物					
	BHA 水相	BHA	BHT	1035	1010	1076
含量 1	62.0	86.4	79.5	67.2	67.0	71.5
含量 2	55.8	79.0	75.3	54.1	58.6	60.5

(下转第28页)

在 10% 乙酸时, 出现极小值; 随着浸泡时间的增加, 总迁移量随着增加; 随着浸泡温度的增加, 总迁移量在 90 °C 处出现极大值, 在 90 °C 之前的总迁移量与温度为正相关关系。

2) 在酸性食品中, 2 层复合薄膜袋的化学物质总迁移量大于 3 层复合薄膜袋, 3 层复合薄膜袋更适合酸性食品的包装。在 5 种 3 层复合薄膜袋中, PA / PET / CPP 的总迁移量最低。对于酸性食品的包装, 需要良好的阻隔性、高温蒸煮性等功能, 而 PA, PET, CPP 这 3 种材料性能较好, 因此迁移量最低, 适合酸性食品的包装。

参考文献:

[1] 张双灵, 赵奎浩, 郭康权. 食品包装化学物迁移研究的现

状及对策分析[J]. 食品工业科技, 2009(9): 169—172.

- [2] 郁新颜. 食品包装的卫生安全分析[J]. 包装工程, 2005, 26(5): 43—46.
- [3] 宋欢, 李波, 李波平, 等. PVC 塑料包装中化学物总迁移的研究[J]. 化学与应用, 2009, 21(6): 935—936.
- [4] 刘淑婧, 曹国荣, 刘全校. PP 餐盒安全性检测与分析[J]. 包装工程, 2008, 29(10): 66—67.
- [5] 王志伟, 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.
- [6] EN 1186—1, Materials and Articles in Contact with Food-stuffs-Plastics-Part 1: Guide to the Selection of Conditions and Test Methods for Overall Migration[S].
- [7] GB/T 5009. 60—2003, 食品包装用聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯成型品卫生标准的分析方法[S].
- [8] GB/T 5009. 156—2003, 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则[S].

(上接第 24 页)

由于添加的含量不同, 姑且把低含量称为第 1 组含量, 高含量称为第 2 组含量。由图 3 中可以看出几种抗氧化剂在 2 个含量水平下达到迁移平衡时的时间大致相同, 迁移量随含量的增高而增大。从 2 个含量水平的迁移率结果可以看出, 几种抗氧化剂的迁移率随塑料中添加含量水平的提高而逐渐下降。

4 结论

采用实验方法, 同时研究了 9 种抗氧化剂在 4 种食品模拟物中的迁移行为, 并验证了 95% 乙醇作为脂肪类食品模拟物的可行性。实验结果表明: PE 和 PP 中抗氧化剂只有 BTA, BHA 可以迁移到水性模拟物中, 所有抗氧化剂都可以迁移到脂肪类食品模拟物中, 迁移随温度的升高而加速, 材料越厚, 迁移率越低, 但迁移量大; 材料中抗氧化剂含量越高, 迁移率也越高。由于抗氧化剂可能存在的毒性风险, 在生活中, 应尽量避免使用含有抗氧化剂的产品, 尤其是含量较高的产品, 应避免在高温下使用。

参考文献:

[1] 赵威威, 胡长鹰, 王志伟, 等. 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.

- [2] 王志伟, 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.
- [3] 王正林, 刘志刚, 胡长鹰, 等. 聚烯烃抗氧剂 1076 和 168 在食用油中的迁移研究[J]. 包装工程, 2007, 28(6): 1—3.
- [4] 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.
- [5] 黄肖红, 胡长鹰, 王志伟. HDPE 膜中抗氧化剂 1076 于不同浓度乙醇中的迁移研究[J]. 包装工程, 2007, 28(12): 51—53.
- [6] GOYDON R, SCHWOPE A D, REID R C, et al. High Temperature Migration of Antioxidants from Polyolefins [J]. Food Additives and Contaminants, 1990(7): 323—338.
- [7] 胡长鹰, 黄肖红. HDPE 膜中抗氧剂 1076 向替代脂肪类食品模拟物迁移的研究[J]. 食品工业科技, 2009, 30(6): 244—246.
- [8] 李小梅, 宋欢, 林勤保, 等. UPLC 研究塑料食品包装材料中的抗氧化剂及其迁移[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(8): 980—984.
- [9] GB 9685—2008, 食品容器、包装材料用助剂使用卫生标准[S].