

复合薄膜袋酸性条件下化学物质的总迁移量研究

张佰清¹, 郑贺¹, 邱志隆², 汝海健²

(1. 沈阳农业大学, 沈阳 110866; 2. 沈阳产品质量监督检验院, 沈阳 110136)

摘要: 以食品用复合薄膜袋(2层与3层)为研究对象, 使用乙酸溶液为酸性食品模拟物, 改变乙酸体积分数、浸泡时间、浸泡温度等因素, 研究其化学物质的总迁移量情况。结果表明: 乙酸体积分数在4%和16%时, 化学物质总迁移量出现极大值, 在10%时出现极小值; 化学物质总迁移量随着浸泡时间的增加而增加; 浸泡温度为90℃时, 化学物质总迁移量为极大值。

关键词: 复合薄膜袋; 酸性食品; 总迁移; 食品安全

中图分类号: TB487; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)17-0025-04

Study on Overall Migration of Chemicals of Laminated Film Pouch under Acid Condition

ZHANG Bai-qing¹, ZHENG He¹, QIU Zhi-long², RU Hai-jian²

(1. Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China; 2. Shenyang Product Quality Supervision and Inspection Institute, Shenyang 110136, China)

Abstract: The laminated film pouches for food packaging (two layers and three layers) were taken as object of study. Acetic acid was used as acid food stimulant. The overall migration of chemicals was studied by changing acid concentration, soaking time, and soaking temperature. The results showed that when 4% (V/V) or 16% (V/V), the overall migration of chemicals reaches the maximum; the overall migration is the minimum when acetic acid concentration is 10% (V/V); the overall migration of chemicals increases with soaking time; when the soaking temperature is 90 °C, the overall migration of chemicals reaches the maximum.

Key words: laminated film pouch; acidic food; overall migration; food security

随着人们生活水平的提高, 食品包装材料与容器的安全开始被人们所关注。复合薄膜是2种或2种以上材料, 经过一次或多次复合工艺组合在一起, 从而构成的一定功能的材料。复合膜具有保湿、保香、美观、保鲜、避光、防渗透、延长货架期等特点, 但在其生产过程中, 常加入各种添加剂, 包括抗氧化剂、增塑剂、增粘剂、润滑剂、稳定剂、抗静电物质和颜料等, 改善其加工和使用性能。这些添加剂在反应过程中, 会有单体分子残留。同时, 材料也会在某些条件(如高温、强光或辐照)下发生降解, 产生一些低相对分子质量物质。在包装材料与被食品长期接触过程中, 低相对分子质量物质会通过吸收、溶解、扩散等“迁移”过程进入食品中, 成为“间接食品添加剂”, 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^[1-4]。

总迁移量(也叫全面迁移量)是指可能从食品接触材料迁移到食品中的所有物质总和。它代表着迁移到食品中的总可溶性及不溶性物质的量, 同时也反映食品包装在使用过程中接触到液体的析出残渣、重金属、荧光性物质、残留毒素的可能性^[5-6]。相关分析标准有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》与欧盟EN 1186食品接触材料的总迁移量的分析方法^[7-8]。对于酸性食品的模拟, 世界各国均以乙酸溶液为模拟液。

笔者以10种食品用复合薄膜袋材料(5种2层, 5种3层)作为研究对象, 研究其在酸性食品(用乙酸溶液模拟)中的化学物质总迁移量的变化规律。

收稿日期: 2011-07-10

作者简介: 张佰清(1966—), 男, 博士, 沈阳农业大学副教授, 主要从事食品工艺、农产品加工贮藏保鲜工程技术。

1 试验

1.1 材料

10种复合薄膜袋(由沈阳产品质量监督检验院食品安全所提供),见表1。

表1 10种复合薄膜袋实验样品*

Tab.1 Ten kinds of laminated film pouch in the experiment

材料	厚度/mm
BOPP/PE	0.014
BOPA/LDPE	0.075
BOPA/PET	0.012
BOPP/PP	0.050
PA/HDPE	0.080
BOPP/PET/PP	0.019
BOPP/PET/HDPE	0.070
PET/PA/PP	0.006
BOPP/PA/LDPE	0.060
PA/PET/PP	0.010

*:上述材料所盛装食品有熟肉、火腿肠、膨化食品等。

1.2 试剂与设备

冰乙酸(AR);DB II A型不锈钢电热板,电热恒温干燥箱,分析天平(万分之一)等。

1.3 方法及原理

按照GB/T 5099.60-2003及GB/T 5099.156-2003,测定复合薄膜袋的化学物质总迁移量。分析数据,并比较2层与3层复合材料化学物质总迁移量之间的差异。每组数据平行测定10次,其RSD(STDEV/AVERAGE)均在10%以内。

化学物质总迁移量计算如下:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \times 1000}{200}$$

式中:X为样品浸泡液蒸发残渣(mg/L); m_1 为样品浸泡液蒸发残渣质量(mg); m_2 为空白浸泡液的质量(mg)。

2 结果与分析

2.1 食品用复合薄膜袋总迁移量分析

按照GB/T 5099.60-2003,对食品用复合膜进行化学物质总迁移量测定。其浸泡条件为:模拟液为4%(体积分数)乙酸,浸泡时间2h,浸泡温度60℃。使用SPSS分析2层与3层食品用复合薄膜袋化学物

质总迁移量分布特征及其差异,见图1和表2。

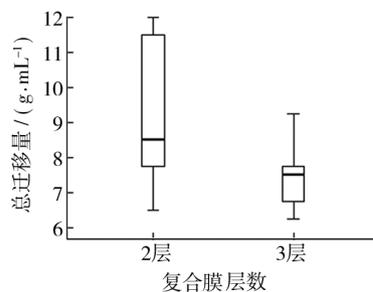


图1 2层与3层食品用复合薄膜袋化学物质总迁移量的分布描述

Fig.1 The distribution of the overall migration of chemicals of laminated film pouches

表2 2层与3层食品用复合薄膜袋化学物质总迁移量分布特征

Tab.2 The distribution character of the two and three layers' overall migration of chemicals mg/L

复合膜层数	平均值	1st四分位值	3rd四分位值	IQR
2层	9.25	7.125	11.75	4.625
3层	7.5	6.5	8.5	2

复合膜层数	最小值	最大值	范围	中位值
2层	6.5	12	5.5	8.5
3层	6.25	9.25	3	7.5

从图1和表2可以得出,2层与3层食品用复合薄膜袋化学物质总迁移量分布趋势为:2层复合大于3层复合。3层复合薄膜袋迁移量少,能更好地保证食品的安全卫生。

2.2 乙酸体积分数对食品用复合薄膜袋总迁移量的影响

将食品用复合薄膜袋(5种2层复合,5种3层复合)浸泡在乙酸模拟液中。其中乙酸体积分数分别为2%,4%,6%,8%,10%,12%,14%,16%;浸泡时间2h,浸泡温度60℃。测定其化学物质总迁移量,并对2层复合、3层复合的平均值进行比较分析,见图2。

由图2可知,不同乙酸体积分数下化学物质总迁移量的变化趋势:乙酸体积分数为10%时,总迁移量最低;乙酸体积分数为4%和16%时,出现极大值。当乙酸体积分数为16%时,材料脱色,浸泡液明显变色;同时由于酸度(pH值)过大,材料出现破损,溶出更多小分子物质,导致化学物质总迁移量过高。2层

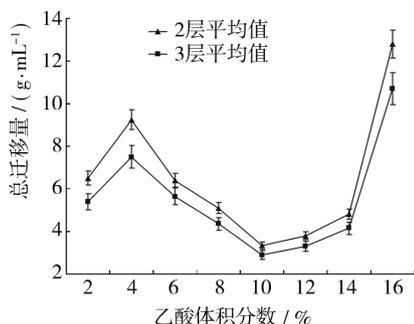


图2 乙酸体积分数对食品用复合薄膜袋化学物质总迁移量的影响

Fig. 2 The influence of acetic acid volume fraction on the overall migration of chemicals of laminated film pouches

与3层食品用复合薄膜袋化学物质总迁移量在不同体积分数乙酸下的分布趋势为:2层复合膜大于3层复合膜。

2.3 浸泡时间对食品用复合薄膜袋总迁移量的影响

将食品用复合薄膜袋(5种2层复合,5种3层复合)浸泡在乙酸模拟液中。其中模拟液为4%(体积分数)乙酸;浸泡时间分别为1.0,1.5,2.0,2.5,3.0 h,浸泡温度60℃。测定其化学物质总迁移量,并对2层复合、3层复合的平均值进行比较分析,见图3。

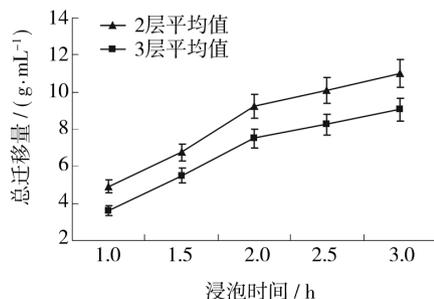


图3 浸泡时间对食品用复合薄膜袋化学物质总迁移量的影响

Fig. 3 The influence of soaking time on overall migration of chemicals of the laminated film pouch

从图3可知,不同浸泡时间内化学物质总迁移量随着浸泡时间的增加而增加。在2 h之前总迁移量增加较快,因其迁移物在材料中含量较高,而模拟物中迁移物浓度为0,开始发生迁移时,速度较快;而2 h之后增加趋势减缓,这是因为材料与模拟物之间的物质浓度差异减小,因此迁移较缓。同时也可得出,2层与3层食品用复合薄膜袋化学物质总迁移量在不

同浸泡时间内的分布趋势:2层复合膜大于3层复合膜。

2.4 浸泡温度对食品用复合薄膜袋总迁移量的影响

将食品用复合薄膜袋(5种2层复合,5种3层复合)浸泡在乙酸模拟液中。其中模拟液为4%(体积分数)乙酸;浸泡时间2 h,浸泡温度分别为常温(>20℃)、30,40,50,60,70,80,90,95,100℃。测定其化学物质总迁移量,并对2层复合、3层复合的平均值进行比较分析,见图4。

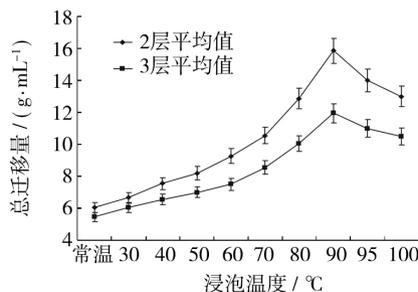


图4 浸泡温度对食品用复合薄膜袋化学物质总迁移量的影响

Fig. 4 The influence of soaking temperature on overall migration of chemicals of the laminated film pouches

从图4可知,不同浸泡温度下化学物质总迁移量的变化趋势:在浸泡温度为常温~90℃时,化学物质总迁移量随着浸泡温度的升高而增大;在此之后略有下降,但仍高于80℃时的总迁移量。80℃时,材料开始脱色,变形严重,导致总迁移量增大。当温度达到90℃时,材料结构发生改变,材料开始变硬,随着温度的增加,现象更加明显。复合材料应是发生了玻璃化转变,导致总迁移量开始下降。同时也可得出,2层与3层食品用复合薄膜袋化学物质总迁移量在不同浸泡温度下的分布趋势:2层复合膜大于3层复合膜。

3 结论

试验对10种食品用复合薄膜袋(5种2层复合,5种3层复合)进行了总迁移量测定,改变乙酸体积分数、浸泡时间和浸泡温度,并使用SPSS对其进行分析,得出了以下结论。

1) 总迁移量与浸泡液体积分数、温度、时间等因素相关。乙酸体积分数、浸泡温度对复合材料在酸性食品中的化学物质总迁移量的影响较大;随着乙酸体积分数的变化,在4%和16%乙酸时,出现极大值,而

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 Foodstuffs—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. 聚烯烃抗氧化剂 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 种聚烯烃抗氧化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 膜中抗氧化剂 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].