

食品复合塑料包装材料中污染物萃取条件的优化

张怡

(南充职业技术学院, 南充 637100)

摘要: **目的** 研究以乙醇、甲醇、正己烷、丙酮、四氢呋喃为萃取剂, 对 4 种复合塑料进行萃取, 分析得出最佳的萃取剂、萃取时间、萃取温度、萃取剂用量等萃取工艺, 并在该条件下检测复合塑料中污染物的含量。 **方法** 采用超声波技术对样品进行萃取, 用气相色谱分析 4 种塑料制品中污染物的含量。 **结果** 通过扫描电镜观察超声萃取前后塑料制品的表面形貌, 发现 4 种溶剂萃取后的塑料表面的形貌都发生了变化, 正己烷、丙酮对塑料表面的影响尤为明显, 都导致塑料表面溶胀发白, 结合气相色谱测定的标准样品峰面积表明正己烷对标准样品的溶解度最好, 因此最佳萃取剂为正己烷; 在用正己烷萃取塑料制品的过程中, 随着温度升高, 萃取出来的污染物含量也增大, 但当温度达到 50 ℃ 后, 增幅不再明显, 因此最佳萃取温度为 50 ℃; 在最佳萃取温度下, 正己烷的最佳萃取量为 20 mL; 最后测定塑料制品中污染物的含量, 得出 4 种复合塑料中都存在一定量的污染物, 且 BHT 的质量分数在 0.0016%~0.11% 之间, 高于国家标准, 污染物超标。 **结论** 用 20 mL 的正己烷在 50 ℃ 下萃取 20 min, 其萃取效率最高; 气相色谱测定数据显示 4 种复合塑料中都存在一定量的污染物。

关键词: 复合塑料; 萃取; 气相色谱; 污染物

中图分类号: TB484.3; TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)01-0108-06

Optimization of Extraction Conditions of Pollutants in Food Composite Plastic Packaging Materials

ZHANG Yi

(Nanchong Vocational and Technical College, Nanchong 637100, China)

ABSTRACT: The work aims to extract four kinds of composite plastics with ethanol, methanol, n-hexane, acetone and tetrahydrofuran as solvents, to obtain the best extraction process, including the extraction solvent, extraction time, extraction temperature and dosage of extraction solvent through analysis, and to detect the content of pollutants in composite plastics. The samples were extracted with ultrasonic technology, and the content of pollutants in four kinds of plastic products was analyzed with gas chromatography. The surface morphology of the plastic products before and after ultrasonic extraction was observed by scanning electron microscope. The surface morphology of the plastic was changed after being extracted with 4 kinds of solvents. But the effect of n-hexane and acetone on the plastic surface was obvious, and they both led to a swelling and whitish plastic surface. The peak area of the standard sample was measured in combination with gas chromatography and the results showed that: the solubility of standard samples was the best when the solvent was n-hexane, so the best extraction solvent was n-hexane. In the process of extracting plastic products with n-hexane, as the temperature rose, the content of the extracted pollutants was increased. But when the temperature reached 50 ℃, the increase was not obvious, so the optimum extraction temperature was 50 ℃. Under the optimum extraction temperature, the best extraction amount of n-hexane was 20 mL. Finally, the content of pollutants in plastic products was measured. It was concluded that a certain amount of pollutants existed in four kinds of composite plastics. The content range of BHT was 0.0016%~0.11%, higher than the national standard, and the pollutants exceeded the standard. The efficiency will be the highest when the extraction lasts for 20 min with 20 mL n-hexane at 50 ℃. The data measured with gas chromatographic show that a certain amount of pollutants exist in all the four kinds of composite plastics.

KEY WORDS: composite plastic; extraction; gas chromatography; pollutants

收稿日期: 2016-11-06

作者简介: 张怡 (1982—), 女, 硕士, 南充职业技术学院讲师, 主要研究方向为包装技术与设计、包装印刷。

塑料具有易加工、易印刷、力学性能良好、阻隔性能较好等优点,能够轻易满足人们的需求^[1-3],占据了包装材料的主导地位^[4]。在工业生产过程中,为了改善塑料食品包装材料的综合性能,往往将一些化学剂或助剂(如抗氧化剂、光稳定剂、紫外光吸收剂、增塑剂、油墨、粘合剂等)添加到塑料制品中^[5-7],而这些助剂可以对高分子的微观结构进行改造,助剂和高分子材料之间通过范德华力或氢键进行结合^[8],或仅存在于高聚物的分子之间,没有结合力,这种存在状况在外界条件改变时就会遭到破坏^[9-10]。当塑料用于包装食品,在高温下加热时,这些物质就会变成不稳定的潜在威胁迁移到食品中,造成食品的污染^[11-13],因此对塑料包装材料中这些有害物质迁移的研究是必不可少的。文中采用超声波进行萃取,气相色谱进行检测,对尼龙和聚乙烯(NY/PE),聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚乙烯(PET/PE),聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚丙烯(PET/PP),拉伸聚丙烯和聚乙烯(OPP/PE)等4种复合膜中的污染有害物质进行研究,筛选出最佳的萃取剂。在该条件下优化萃取温度、萃取剂用量等工艺,并根据优化的萃取条件对4种塑料样品进行萃取,测定其中污染物的含量,为研究塑料食品包装材料的迁移时萃取剂的选取等提供依据,也为保障塑料食品包装材料的安全提供参考。

1 实验

1.1 原料及药品

塑料样品:NY/PE,PET/PE,PET/PP,OPP/PE,购自浙江宁波某塑料制品厂,塑料所用油墨均是无苯无酮型聚氨酯复合油墨;己二酸二乙酯(DEA)、邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、二苯甲酮(BP)、4-甲基二苯甲酮(MBP)、丁基羟基茴香醚(BHA)、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)、己二酸二(2-乙基己基)酯(DEHA)均为色谱纯,购于上海迈瑞尔化学技术有限公司;正己烷、无水乙醇、四氢呋喃均为分析纯,购于光复精细化工研究所;丙酮、甲醇为分析纯,购于成都市科龙化工试剂厂。

1.2 仪器

仪器:PGC可调氮吹仪,PGC-11D,天津艾维欧科技发展有限公司;超声清洗器,KQ2200B,上海将来试剂有限公司;扫描电子显微镜,S-3400N型,美国EDAX公司;气相色谱质谱联用仪。

1.3 样品预处理

实验前将所有玻璃器具在铬酸洗液中浸泡5 h,自来水洗净,再分别用蒸馏水、乙醇淋洗后在烘箱中以100℃烘烤2 h;其次将4种复合塑料样品用蒸馏

水清洗,并用乙醚擦洗,剪成0.5 mm×0.5 mm的碎片,放在干净的烧杯中保存,用锡纸封口,备用;无水硫酸钠在500℃马弗炉中灼烧8 h,干燥保存,确保无水硫酸钠是干燥状态。

1.4 标准溶液的配制

准确量取MBP,BP,BHA,BHT各0.1 g,DBP,BBP,DEHA,DEHP,DEA分别量取95.6,89.7,107.9,101.4,99.2 μL,于100 mL棕色容量瓶中,用正己烷定容配置成1 g/L的标准混合溶液,置于4℃的冰箱中保存。将标准储备液逐级稀释成1,2,4,5,10,20,30 μg/mL的梯度标准溶液,进行气相色谱分析,制作标准曲线,供分析测定使用。

1.5 塑料萃取方法

首先,称取0.5 g塑料样品置于50 mL的具塞锥形瓶中,加入20 mL选定溶剂(乙醇、甲醇、正己烷、丙酮、四氢呋喃)溶剂,超声萃取20 min,萃取温度为50℃,锡纸网孔过滤得到提取液,再往锥形瓶加入20 mL乙醇溶剂,在50℃下超声萃取20 min,上述操作重复3次,残渣润洗3次,合并提取液。其次,往提取液里加无水硫酸钠2 g,静置于4℃在冰箱中保存8 h后,在漏斗中过滤于100 mL的容量瓶中。最后,真空浓缩至10 mL,氮吹至2 mL,浓缩液用相应溶剂定容至10 mL。过0.45 μm有机微孔滤膜,进样。

1.6 气相色谱条件

柱温:初始温度70℃,以40℃/min升至150℃,接着以10℃/min升至200℃,再以8℃/min升至250℃,最后以10℃/min升至280℃,保持10 min。进样口温度为250℃,进样方式为不分流进样,进样量为1 μL,接口温度为280℃,载气为N₂(10 mL/min);燃气H₂为30 mL/min,空气为300 mL/min。

1.7 标准曲线的制定

用质量浓度分别为1,2,4,5,10,20,30 μg/mL标准溶液进行气相测试,测得各个浓度混标样标准气相色谱图,求出各组分峰面积和浓度的线性拟合曲线方程,根据3倍信噪比计算最低检出限(LOD):取1 μg/mL的标准液,进样1 μL,按式(1)计算最低检出限,得到各组分的最低检出限^[14-15]。

$$C_L = 3N_d \times C / (H \times V) \quad (1)$$

式中: C_L 为最低检测限(μg/mL); C 为标准液的质量浓度(μg/mL); N_d 为基线噪声峰高(mm); H 为标准液色谱峰高(mm); V 为进样体积(μL)。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

采用设定的气相色谱参数进行实验,测得了各个

浓度混标标准气相色谱。

可以看出,由于标样的化合物沸点都较高,而且待分离的9种污染物的相对分子质量相差较大,使其程序升温所需要的温度较高,所测的9种化合物在20 min内有效分开,峰型尖锐,对称性好,出峰附近基本都没干扰峰,各峰间间隔适宜,是理想的检测条件。从图1中还可看出,标准样品中DEA, BHT, BHA, BP, MBP,

DBP, BBP, DEHA, DEHP保留时间分别为5.744, 6.926, 7.134, 8.548, 9.980, 12.103, 16.540, 16.780, 18.588 min。

为了作出标准曲线,供分析测定使用,做了由不同浓度下标准样品的气相色谱图,得出不同浓度的峰面积,DEA, BHT, BHA, BP, MBP, DBP, BBP, DEHA, DEHP的标准曲线见图2。从图2中可知峰面积与质量浓度之间有良好的线性关系。

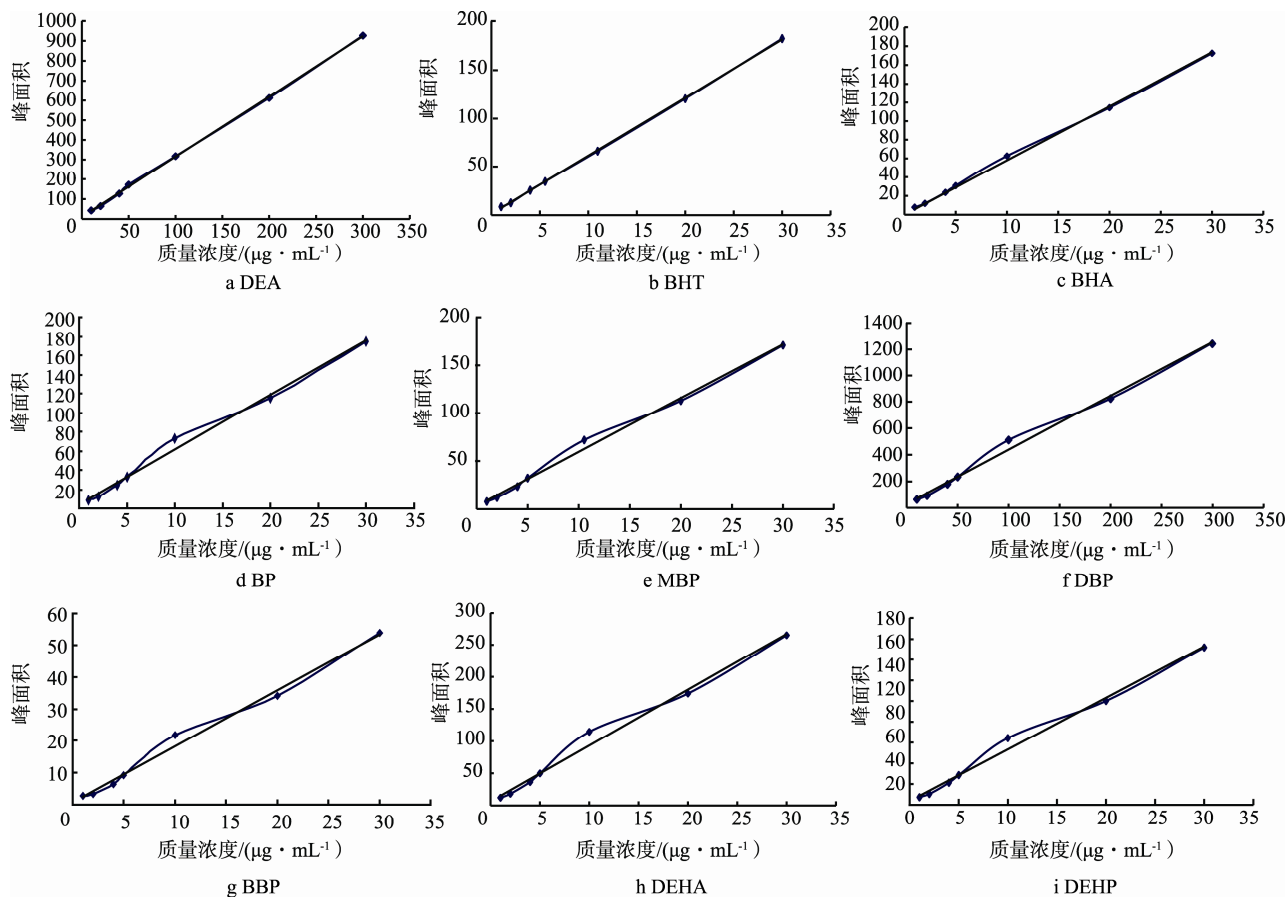


图2 9种污染物不同浓度下的标准曲线
Fig.2 Standard curves of 9 at different concentrations

根据3倍信噪比计算最低检出限(LOD)。最低检出限的做法如下:取1 μg/mL的标准液,进样1 μL,按式(1)计算,得到各组分的最低检出限,见表1。

从表1可以看出:各待测组分的检出限均小于0.04 μg/mL,此方法能够满足对复合塑料包装材料中各种污染物的分析。

2.2 萃取剂的优化

用气相色谱测定乙醇、正己烷、甲醇、丙酮、四氢呋喃对9种标样的溶解情况,根据相似相容原则,选取食品塑料包装材料的萃取溶剂时,考虑到目标物质是非极性的,选取非极性溶剂会有比较好的提取效果。5种溶剂在不同浓度下,DEA, BHT, BHA, BP, MBP, BBP, DBP, DEHP, DEHA各自峰面积比较见图3—4。

表1 最低检出限
Tab.1 The minimum detection limit

标样	回归方程	相关系数 R	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
DEA	$y = 3.0465x + 1.0105$	0.9997	0.027
BHT	$y = 6.0099x + 1.2407$	0.9998	0.034
BHA	$y = 5.6845x + 2.0895$	0.9992	0.036
BP	$y = 5.7386x + 3.649$	0.9929	0.030
MBP	$y = 5.6192x + 3.4005$	0.9951	0.040
DBP	$y = 4.0743x + 3.1232$	0.9945	0.036
BBP	$y = 1.7588x + 0.65854$	0.9915	0.025
DEHA	$y = 8.6873x + 0.6294$	0.9896	0.032
DEHP	$y = 4.9694x + 0.37291$	0.9917	0.039

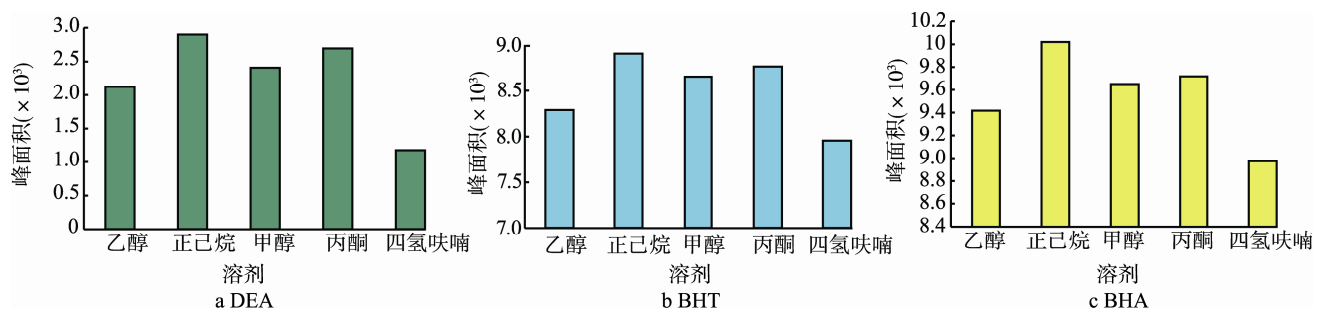


图 3 混标质量浓度为 1 g/L 时 DEA, BHT, BHA 在 5 种溶剂中的峰面积对比
Fig.3 Comparison of DEA, BHT, and BHA peak area at a concentration of 1g/L of standard mixture solvent

通过比较上述由气相色谱测定的标准样品峰面积大小，可以得出正己烷对标准样品的溶解度最好。扫描电镜（SEM）可以用来直接观察样品表面的微观形貌，可获得颗粒或孔隙的微观结构。为了进一步考察溶剂的提取情况，通过 SEM 扫描分别对比了 4 种塑料制品经乙醇、正己烷、丙酮、四氢呋喃和甲醇在超声萃取温度为 50 ℃，提取 20 min 的条件下，萃取 3 次后的塑料表面的变化情况（以 PET/PE 为例）见图 5。比较图 5 中样品 SEM 图可知，塑料制品经 5 种溶剂超声萃取后，其外部形貌都发生了变化，正己烷、丙酮萃取后的塑料变化最为明显。可以看到，由于正己烷、丙酮溶剂分子渗透到塑料

制品内部，使其溶胀而发白开裂，导致分子间的距离扩大，从而使得塑料内部的物质能够快速、大量地被提取出目标物质。综合以上气相色谱测定样品峰面积比较和扫描电镜的表征结果显示，正己烷对所测样品溶解度最好，萃取效率最高，是该实验中的最佳萃取剂。

2.3 萃取温度对萃取效率的影响

萃取温度对萃取有较大的影响，温度的选择应兼顾萃取时间和萃取效果。不同温度下正己烷萃取结果中检测物质的含量（部分数据）见表 2。

由表 2 中实验数据可知，在一定范围内，温度越

表 2 不同温度条件下正己烷的萃取结果
Tab.2 The extraction results of n-hexane at different temperature

温度/℃	编号	4 种样品中检测物质的含量/μg								
		DEA	BHT	BHA	BP	MBP	DBP	BBP	DEHA	DEHP
30	A	ND	ND	57.08	ND	ND	ND	917.3	343.2	592.0
	B	5.93	ND	ND	ND	ND	ND	ND	201.6	166.2
	C	ND	ND	10.44	23.1	111.1	ND	124.31	225.0	ND
	D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	161.08	187.5	650.3
40	A	ND	ND	27.68	ND	ND	ND	917.3	246.5	647.7
	B	6.01	ND	ND	33.6	99.3	14.3	105.0.7	15.0	166.2
	C	ND	ND	10.44	23.1	111.1	ND	319.5	ND	ND
	D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	912.1	187.5	301.3
50	A	ND	ND	345.3	ND	ND	ND	917.3	3343.2	592.0
	B	551.7	486.2	323.5	512.2	2993.8	668.5	1748.9	1482.7	2339.6
	C	ND	55.1	356.2	16.1	111.1	74.7	929.1	393.0	342.5
	D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	912.1	187.5	582.3

注：ND 表示未检出。

高，萃取的相关物质含量越高，从 20 ℃开始一直到 60 ℃，其萃取含量都呈上升趋势，在 30~40 ℃时，其速率最高，但 50~60 ℃时增加并不明显。为了保证萃取效果的同时，也不达到溶剂的沸点，萃取温度设定为 50 ℃。

2.4 萃取剂用量的选择

根据物质在液体中的扩散理论可知，对同一种溶质和溶剂，溶质在溶剂中的溶解度是一定的，但随着溶剂体

积的变化，溶质在溶剂中的溶解量会增大或减小^[14-16]。由以上实验已知在 50 ℃时正己烷对塑料制品有较好的萃取效果，且又由于 B 塑料样品里的目标物质比较全面，结合两者优点，以 B 为样品进行不同体积正己烷提取效率的优化。实验中分别用 10,15, 20, 30, 35 mL 正己烷进行提取，其他条件均相同，所得结果见表 3。

从表 3 可知，随着体积的增加，萃取的污染物的含量增加；用量为 10, 15, 20 mL 时，萃取的污染物的

含量增幅比较明显。用量为 30, 35 mL 时, 萃取的污染物的含量虽有增加但增幅较小。本着节省溶剂、减少污染的原则, 对提取溶剂正己烷的体积进行选择 and 污染物回收率数据进行分析, 结果表明 20 mL 正己烷足以提取, 所以萃取剂的最佳用量为 20 mL。

2.5 方法精密度实验

根据方法检出限和线性范围, 对加标 10 $\mu\text{g/mL}$

和 100 $\mu\text{g/mL}$ 2 个加标浓度的样品进行精密度实验, 每个加标浓度进行 12 次平行实验, 实验结果见表 4。

由表 4 数据分析可知, 在加标浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 和 100 $\mu\text{g/mL}$ 时, 9 种污染物的相对标准偏差 (RSD) 均在 5% 内, 表明该方法的精密度良好; 100 $\mu\text{g/mL}$ 比 10 $\mu\text{g/mL}$ 的相对标准偏差小, 表明在线性范围内, 高浓度相对于低浓度的精密度更好。

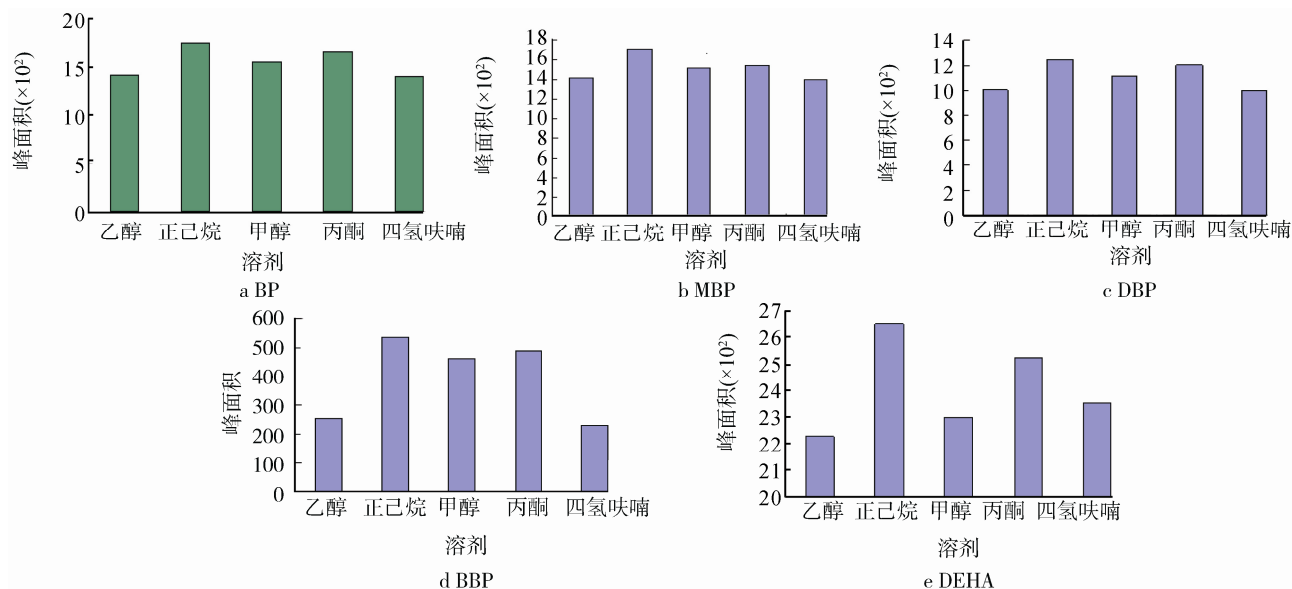


图 4 混标质量浓度为 300 $\mu\text{g/mL}$ 时 5 种溶剂峰面积对比
Fig.4 Comparison peak area at a concentration of 300 $\mu\text{g/mL}$ of standard mixture solvent

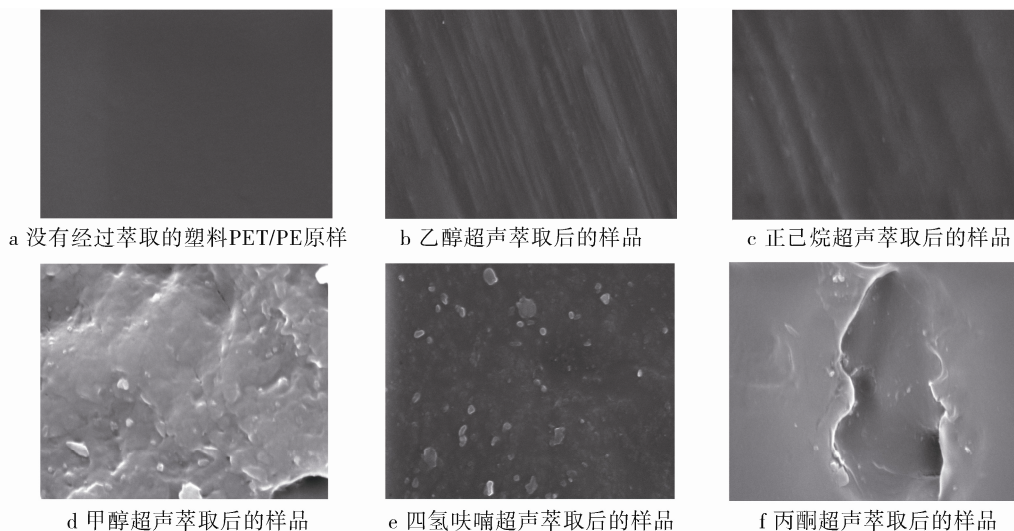


图 5 溶剂超声提取前后的 SEM 图

Fig.5 The SEM pictures before and after ultrasonic extraction

2.6 污染物含量分析

综合正己烷在不同条件下对 4 种塑料制品萃取结果分析, 对在气相检测条件下所得数据进行归纳, 总结了 DEHA, BHA, BHT, BP, DBP, BBP, MBP,

DEHP 等污染物含量范围分别为: 0.0030%~0.6600%, 0.0020%~0.0700%, 0.0016%~0.1100%, 0.0080%~0.8000%, 0.0020%~0.0120%, 0.0002%~0.0700%, 0.0001%~0.0040%, 0.0100%~0.0200%, 其中除了 BHT 含量高于国家标准, 污染物超标外, 其他污染

物含量均在食品安全范围内。

表 3 不同用量正己烷提取含量的对比
Tab.3 Comparison of extraction content with different amounts of n-hexane μg

用量/mL	DEA	BHT	BHA	BP
10	0.0622	0.0714	0.0797	0.0671
15	0.0738	0.0868	0.0109	0.0800
20	0.0853	0.0969	0.0111	0.0888
30	0.0837	0.0916	0.0108	0.0861
35	0.0875	0.0987	0.0180	0.0885

表 4 方法精密度分析($n=12$)
Tab.4 Precision of the method ($n=12$)

污染物	加标浓度 10 $\mu\text{g/mL}$		加标浓度 100 $\mu\text{g/mL}$	
	峰面积均值	RSD/%	峰面积均值	RSD/%
DEA	42.82	3.58	378.67	3.12
BHT	85.49	3.64	763.90	3.39
BHA	79.24	3.99	720.18	3.92
BP	79.02	3.80	725.92	3.65
MBP	78.82	4.14	718.18	3.90
DBP	63.43	4.68	511.22	3.60
BBP	27.65	4.71	218.07	3.80
DEHA	120.33	4.86	1114.64	3.76
DEHP	73.56	4.61	624.82	4.50

3 结语

根据相似相容原理,选取食品塑料包装材料的萃取溶剂时,考虑到目标物质是非极性的,选取非极性溶剂会有较好的提取效果,而且通过气相色谱测定标准样品在不同萃取溶剂下的峰面积比较和扫描电镜对萃取后的 4 种塑料制品表面表征结果显示,最后确定最佳萃取剂为正己烷;最佳萃取温度为 50 ℃;萃取剂最佳用量为 20 mL。在该萃取条件下,4 种塑料制品中污染物 DEHA, DBP, BHA 等的含量都在国家标准范围内;BHT 含量范围为 0.0016%~0.1100%,高于国家标准,污染物超标。

参考文献:

[1] 朱文亮. 食品塑料包装材料污染物迁移的研究进展[J]. 食品与机械, 2010(6): 89—93.
ZHU Wen-liang. Progress on Contaminants Migration from Food Plastic Packaging Materials[J]. Food & Machinery, 2010, 26 (6): 89—93.

[2] 徐兴祥. 塑料软包装的现状与发展[J]. 上海包装, 2011(12): 24—25.
XU Xing-xiang. Current Situation and Development of Plastic Soft Packages[J]. Shang-hai Packaging, 2011 (12): 24—25.

[3] 王晓兵. 包装材料中挥发性有机污染物检测及迁移规律研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.

WANG Xiao-bing. Study on the Detection and Migration of Volatile Organic Compounds in Packaging Materials[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009.

[4] 李翠翠, 林雯, 黄崇杏, 等. 微波条件下塑料包装中内分泌干扰物的迁移[J]. 包装工程, 2015, 36(11): 10—15.
LI Cui-cui, LIN Wen, HUANG Chong-xing, et al. Study on the Migration of EDCs in Packaging Plastic under Microwave Heating[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(11): 10—15.

[5] OKAMOTO Y, UEDA K, KOJIMA N, et al. Potential Risks of Phthalate Esters: Acquisition of Endocrine-disrupting Activity During Environmental and Metabolic Processing[J]. Journal of Health Science, 2011(57): 497—503.

[6] GUO J, ZHANG J. The Application and Development of Additives in Plastic Packaging Material[J]. China Plastics Industry, 2010(38): 8—11.

[7] 杨春瑜, 杨春莉, 刘海玲, 等. 食品塑料包装材料中 2,6-二叔丁基对甲酚迁移研究[J]. 食品研究与开发, 2013(15): 13—16.
YANG Chun-yu, YANG Chun-li, LIU Hai-ling, et al. Migration of 2,6-butyated Hydroxytoluene from Food Plastic Packaging Materials[J]. Food Research and Development, 2013(15): 13—16.

[8] 闫蒙蒙. 微波条件下食品用复合塑料软包装中内分泌干扰物迁移的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2013.
YAN Meng-meng. Study on the Migration of EDCs in Food Packaging Composite Plastic Under Microwave Heating[D]. Nanning: Guangxi University, 2013.

[9] APARICIO L, ELIZALDE J & M. Migration of Photoinitiators in Food Packaging: a Review[J]. Packaging Technology and Science, 2015(28): 181—203.

[10] OM A A. Review on Migration of Endocrine Disruptors from Food Packaging[J]. Journal of Cancer Prevention, 2013(18): 1—7.

[11] BARTHELEMY E, LAFON D, FREMY J M, et al. Food Contact Materials: Regulatory Measures and Risk Assessment[J]. Archives Des Maladies Professionnelles Et De L Environnement, 2007, 68(3): 267—278.

[12] WOELFLE D, PFAFF K. Safety of Food Contact Materials[J]. Bundesgesundheitsblatt-Gesundheitsforschung Gesundheitschutz, 2010, 53(6): 561—566.

[13] 张静旖. 塑料包装材料存在的安全隐患及对策[J]. 中国包装, 2014(3): 45—48.
ZHANG Jing-yi. The Safety Hidden Danger and Countermeasure of Plastic Packaging Materials[J]. China Packaging, 2014(3): 45—48.

[14] 张双灵, 郭康权. 三种温度下食品级 PVC 膜中增塑剂 DEHP 对猪肉的渗透[J]. 农业工程学报, 2009, 25(1): 291—293.
ZHANG Shuangling, GUO Kang-quan. Migration Amount of Di-2-ethylhexyl Phthalate from Food-grade PVC Film into Meat at Three Temperatures[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25 (1): 291—293.

[15] 柴丽月, 辛志宏, 蔡品, 等. 食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的测定[J]. 食品科学, 2008, 29(7): 362—365.
CAI Li-yue, XIN Zhi-hong, CAI Pin, et al. Determination of Phthalate Plasticizers in Foods[J]. Food Science, 2008, 29(7): 362—365.

[16] JOSE A G, RAMON C, RAFAEL G, et al. Characterizing the Migration of Antioxidants from Polypropylene into Fatty Foods Stimulants[J]. Food Additives and Contaminants, 2001, 18(8): 750—762.