

辐照对常见塑料食品包装材料物理化学性能的影响

赵胜男, 李佳怡, 杨青华, 林勤保
(暨南大学 包装工程学院, 广东 珠海 519070)

摘要: **目的** 辐照是食品行业中主要的消毒灭菌技术之一, 通过系统综述国内外学者关于塑料食品包装材料辐照前后的变化, 探究辐照技术对其物理化学性能的影响。**方法** 介绍食品辐照技术及其发展过程, 重点分析辐照对常见塑料食品包装材料的辐解行为、迁移行为及物理性能的影响。**结果** 许多学者的研究都证明辐照会对塑料包装材料的光学、热学、力学性能及阻隔性等产生一定的影响, 并导致降解产物的出现。**结论** 辐照对塑料食品包装材料的性能存在一定影响, 需考虑材料辐照后在食品安全和物理性能方面的变化, 且相关的法律法规尚有完善空间。

关键词: 辐照技术; 塑料包装材料; 辐解行为; 迁移行为; 食品安全

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)09-0031-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.09.004

Effect of Irradiation on Physical and Chemical Properties of Common Plastic Food Packaging Materials

ZHAO Sheng-nan, LI Jia-yi, YANG Qing-hua, LIN Qin-bao

(Packaging Engineering Institute, Jinan University, Guangdong Zhuhai 519070, China)

ABSTRACT: Irradiation is one of the main disinfection and sterilization technologies in the food industry. Through a systematic review of the changes of plastic food packaging materials before and after irradiation studied by domestic and foreign scholars, the influence of irradiation technology on their physical and chemical properties was explored. In order to do this, the irradiation technology on food and its development process was introduced. Particularly, the influence of radiation on radiolysis behavior, migration behavior and physical properties of plastic food packaging materials were the major focuses. Studies from many scholars have proved that there is a certain effect on the optical property, thermal, mechanical property and barrier performance of plastic packaging materials attributed by radiation, leading to the emergence of degradation products. Irradiation has a certain effect on the properties of plastic food packaging materials, so it is necessary to consider the changes in food safety and physical properties of materials after irradiation, and there is still room for improvement of relevant laws and regulations.

KEY WORDS: irradiation technology; plastic packaging material; radiolysis behavior; migration behavior; food safety

辐照消毒已成为现代食品企业消毒灭菌的主要技术之一, 它能够很好地杀灭食品中的有害微生物及其腐败细菌, 从而起到防腐保鲜的作用^[1]。由于辐照

消毒具有无化学污染残留、杀菌彻底、加工效率高等优点^[2], 因此广泛应用于各类食品的灭菌、保鲜等。塑料在生产过程中往往会加入一些添加剂来弥补高

收稿日期: 2021-04-01

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1603204)

作者简介: 赵胜男(1996—), 女, 暨南大学硕士生, 主攻食品药品包装。

通信作者: 林勤保(1968—), 男, 博士, 暨南大学研究员, 主要研究方向为食品药品包装。

分子材料本身的不足,如光稳定剂、抗氧化剂、增塑剂等。一般情况下,食品经过塑料预包装后再进入辐照场进行杀毒灭菌,而辐照过程很可能会引起包装材料的物理化学变化,如发生交联断链等反应而生成辐解产物,以及辐解产物和添加剂向所接触食品中迁移,从而影响食品的安全^[3]。

基于以上原因,文中综述了食品辐照技术及其对塑料包装材料安全性和稳定性的影响,详细叙述了辐照技术及其发展过程,着重概括了多种辐照技术对不同塑料包装材料辐解迁移行为和物理性能的影响。希望更多的科研工作者和相关行业人员了解辐照,研究其对塑料食品包装材料的影响,为食品辐照技术的进一步推广提供动力和参考。

1 食品辐照技术及其发展历程

1.1 辐照技术概述

1.1.1 食品辐照技术

近年来,辐照技术发展迅速,其作为一种新型的食品杀菌消毒技术,最开始来源于核技术^[4]。辐照技术利用一定剂量的射线对食品、农副产品及包装材料进行辐照,使其与被辐照物之间发生交互作用,从而达到消毒灭菌、改变物质性状的目的^[5-6]。辐照技术利用的辐射源主要有:放射性同位素⁶⁰Co或¹³⁷Cs所产生的 γ 射线,加速器产生的高能电子束(低于10 MeV)或X射线(低于5 MeV)^[7]。

辐照通常需要在专用的辐照场中进行,辐照场主要包括辐照源、传输装置、辐射控制中心、辐射防护系统等。辐照剂量指被辐照物在通过辐射区域时所吸收的能量,通常用Gy或kGy来计量,1 Gy表示1 kg物质吸收1 J的能量^[8],常用食品接触材料的典型辐照剂量一般为25 kGy。

根据我国《辐射食品卫生管理办法》的规定,仅允许使用 γ 射线和电子束辐照,它们能够直接作用于微生物,破坏其核糖核酸和蛋白质,从而达到消毒灭菌的目的^[9]。由于⁶⁰Co- γ 射线的穿透力较强,所以在食品包装消毒灭菌方面的应用较电子束更广泛^[10]。

1.1.2 特点

对于食品灭菌处理,辐照技术比传统高温杀菌具有更加明显的优点特征,主要体现在以下几方面。

1) 辐照技术操作简单,对被辐照物要求较低。辐照剂量可控性强,能对不同形状大小的物品进行批量处理,无特定局限。

2) 属于冷加工技术。辐照可在常温或低温下进行,且辐照过程中温度基本保持不变,是现有较为高效的冷链食品杀菌技术。

3) 杀菌彻底,被辐照物接受射线能量,属于物理杀菌,辐照过程中未使用任何化学物质,不存在放

射性污染及残留^[11]。预包装食品经辐照处理后,可深度杀灭内部寄生虫和微生物,避免加工过程中的二次污染^[12]。

4) 保障食品质量和安全,不会影响食品营养成分。释放热量低,可避免操作者受到伤害。目前无任何报道指出食品辐照会使消费者受伤^[13],而且研究表明辐照并不会增强微生物的致病性^[14]。

5) 环保节能。单位食品冷藏时需要消耗的最低能量为324.4 kJ/kg,巴氏消毒为829.14 kJ/kg,热处理为1 081.5 kJ/kg,脱水处理为2 533.5 kJ/kg,而辐照处理仅消耗22.7 kJ/kg^[15]。据国际原子能机构(IAEA)统计,对比常规杀菌方法,辐照可以节省大量能量^[16]。

目前,越来越多的食品采用辐照进行灭菌消毒。尤其是针对冷链和预包装食品,辐照消毒杀菌能充分发挥其优势。另一方面,辐照潜在的危害也无法忽视。目前已有相关研究报道,高剂量的辐照可能会使食品包装材料发生物理化学反应,如氧化降解反应、交联反应、断链反应等,从而影响材料的稳定性^[17-18],产生更多非有意添加的物质,这是否会间接影响食品质量和安全值得受到关注和深入研究。

1.2 食品辐照技术的发展

早在1896年,学者发现X射线具有杀菌作用,由此食品辐照技术得以发展^[19]。国际食品辐照卫生安全评价联合专家委员会(JECFI)于1976年指出,辐照实质就是一种物理过程,与热加工、冷藏一样,并且首次无条件地批准了5种可被辐照食品,包括鸡肉、番木瓜、马铃薯、草莓和小麦^[19]。

1980年,联合国粮食及农业组织(FAO)、世界卫生组织(WHO)和国际原子能机构(IAEA)联合宣布,当食品辐照的平均吸收剂量低于10 kGy时,毒理学危险将不存在,毒理学实验不被强制要求^[20]。国际食品法典委员会(CAC)在1983年通过《辐照食品通用标准》和《食品辐照设施推荐操作规范》,正式赋予了食品辐照技术的合法性^[21],为世界各国辐照食品标准和相关法规的制定提供了有价值的参考。

1991年,CAC在修订后的《预包装食品标签通用标准》中指出,对于采取辐照消毒的食品,必须在包装标签上进行标识^[22]。紧接着CAC先后修订通过了《辐照食品国际通用标准》^[23]和《食品辐照技工工艺国际推荐准则》^[16],取消了辐照食品加工中10 kGy为最大吸收剂量的规定。

2011年,ISO 14470—2011《食品辐照加工的开发、验证和常规控制》^[24]正式公布。4年后,IAEA出版了《食品辐照良好实践手册:卫生、植物检疫和其他应用》,以推动辐照技术的实施和推广。食品辐照技术的安全性得到越来越多国家的认可,辐照消毒灭菌也进入商业化阶段,可被用于辐照消毒的食品种

类逐渐丰富起来。

2 辐照对常见塑料食品包装材料辐解和迁移行为的影响

2.1 聚乙烯

研究表明, 经过辐照处理后的聚乙烯 (PE) 膜中存在更多的挥发性化合物。在较低的安全剂量水平 (<10 kGy) 辐照条件下, 低密度聚乙烯 (LDPE) 的化学结构不会发生显著变化, 也不会改变膜的透氧性能。借助动态顶空技术检出新的挥发性有机化合物 (如酮类、醛类和羧酸类), 这些产物可能会影响 LDPE 膜预包装食品的感官特性, 进而降低产品的保质期^[25]。Azuma^[26]的研究证实, 利用气相色谱法 (GC)、气相色谱质谱联用 (GC-MS) 发现, 电子束辐照后的 LDPE 膜能释放出脂肪烃、醛类、酮类和羧酸类化合物, 还检测出少量的乙醇、甲苯和苯酚等。

不少学者也关注辐照后 PE 中含氧基团的产生情况, 以及辐照条件对 PE 结构的影响。Azuma 等^[27]揭示了 PE 中含羰基结构的辐照降解产物含量与氧含量的关系, 并且发现高能电子束比 γ 射线更有利于 PE 材料中羰基化合物的产生。通过检测聚合物的凝胶含量和物理性能, Koji 等^[28]分析发现, 温度、辐照气氛均会对聚合物凝胶度产生影响, 即改变材料交联程度。高密度聚乙烯 (HDPE) 在加热辐照条件下的交联速率能显著提高, 尤其在 80 °C 辐照条件下的交联速率是 4 °C 的 2 倍。在电子束辐照下, 氮气、空气和氧气对 HDPE 的交联速率均有影响, 交联速率依次降低, 而施加的剂量率 (6~600 kGy/s) 对交联速率基本没有影响。

2.2 聚丙烯

聚丙烯 (PP) 的化学结构中存在支链片段, 辐照可能会诱导产生稳定的自由基。相较于高能量的电子束辐射, γ 射线对 PP 膜的影响更加明显, 辐照后残留在 PP 中的化合物发生了氧化或降解反应, 生成了丙酮、2-甲基戊酮、异丁烷、乙酸甲酯、CO、CO₂ 等物质^[29]。Murray 等^[30]比较了 25~200 kGy 剂量 γ 射线和电子束辐照下 PP 的降解现象, 2 种辐照均可引起 PP 的结构断链, 发现 γ 射线比电子束辐照更易引发 PP 结构的变化, γ 射线辐照的样品还发生了其他降解现象。Mouaci 等^[31]在大气环境下以不同剂量 (30、60、90、100 kGy) γ 射线对厚度为 25 μm 的等规聚丙烯 (iPP) 膜进行辐照, 发现聚合物分子被改性, 而且 iPP 膜中羰基指数与吸收剂量成正比关系, 辐照剂量越高, 氧原子越容易出现在 iPP 结构之中。电子束辐照剂量的增加能够加剧 PP 中降解反应的发生。Abraham 等^[32]研究了不同剂量 (0、20、40、60、

80 kGy) 的电子束辐照杀菌消毒对 PP 材质注射器筒的影响, 降解反应逐渐加剧。Guan^[33]证实, 电子束辐照能促使含氧结构在 iPP 分子链上出现, 如羰基、羧基和醚基等都成功被引入 iPP 链段, 电子束剂量与氧化程度呈正相关。

2.3 聚氯乙烯

聚氯乙烯 (PVC) 通常由氯乙烯单体经过自由基聚合反应而成, 纯 PVC 容易在光、热条件下分解, 因此在实际使用中会加入稳定剂以提高其对光和热的稳定性。由此可见, 不同的辐照环境对 PVC 的影响会很大, 采用加热辐照后的增塑剂改性 PVC 会发生降解, 其产物 HCl 的含量与加热温度有关, 而在纯 PVC 中 HCl 的含量还与辐照环境的湿度有关^[34]。此外还有研究表明, 传统 PVC 材料中增塑剂的迁移行为也容易受到辐照类型、辐照剂量的影响, PVC 中的二乙基羟胺 (DEHA)、增塑剂乙酰基柠檬酸三丁酯 (ATBC) 更容易迁移到水、乙酸 (3%) 和乙醇 (10%) 等食品模拟物中^[35]。

2.4 聚偏二氯乙烯

γ 辐照对聚偏二氯乙烯 (PVDC) 膜的力学性能、热学性能和溶解性能有明显影响, 特别是当辐照剂量超过 10 kGy 时, PVDC 的链段结构相互交联, 而低剂量 (<10 kGy) 辐照并不会引起其性能的变化^[36]。马玲^[19]利用正己烷溶剂萃取和浸泡 (0~100 kGy) ⁶⁰Co- γ 辐照处理的 5 种 PVDC 后发现, 酸类、酯类、烷烃、醇类和酮类化合物的萃取量和迁移量并没有明显增加趋势, 而抗氧化剂、增塑剂和爽滑剂的萃取量、迁移量随辐照剂量的增加呈下降趋势, 辐照后还产生了 1,3-二叔丁基苯 (1,3-DTBB)、2,4-二叔丁基苯酚 (2,4-DTBP) 和 2,6-二叔丁基苯醌等 3 种辐解产物, 其萃取和迁移量随着辐照剂量的增加呈上升趋势。

2.5 聚苯乙烯

Park 等^[37]利用气相色谱质谱联用法 (GC-MSD) 对比分析了 5~200 kGy 剂量辐照处理的聚苯乙烯 (PS)、聚碳酸酯 (PC)、尼龙 6 (PA-6) 和 PVC 中的单体残留情况, 研究发现在剂量为 5~30 kGy 时 PS 中的苯乙烯单体小幅度增加, 当剂量超过 30 kGy 后, 苯乙烯含量明显降低。此外, 还发现 PA-6 中的 ϵ -己内酰胺含量增加, 但并不会受到辐照剂量的影响。辐照处理对 PS 中部分助剂也有影响, 比如抗氧化剂 Irganox1076、Irgafos168 经过辐照都会产生新物质, 分别是 1,3-DTBB、2,4-DTBP。其中, 1,3-DTBB 含量随辐照剂量的增加而增加, 而 2,4-DTBP 的变化规律相反, 呈负相关^[38]。从研究结果来看, 辐照对 PS 产生的影响较小, 可能是由于苯环结构使得 PS 聚合物难以断裂降解。

2.6 聚对苯二甲酸乙酯

聚对苯二甲酸乙酯 (PET) 在 25 kGy 剂量 ^{137}Cs 射线辐照下同样会产生挥发性化合物, 如甲酸、乙酸, 以及少量的 1,3-二氧戊环和 2-甲基-1,3-二氧戊环。在热解吸过程中, 产物甲酸和乙酸有可能进一步与乙二醇反应, 形成二氧戊环^[39]。此外, Buchalla 等^[40]利用液相色谱-质谱联用法 (LC-MS) 研究了辐照前后 PET 膜中添加剂的变化情况, 发现仅有邻苯二甲酸二己酯的检出含量随着辐照剂量的增大而增加。低剂量辐照 (如 5、10 kGy) 能使 PET 结构中的二甘醇 (DEG) 含量增加, 而在 30~200 kGy 的辐照下 DEG 的含量有所下降, 当辐照剂量大于 60 kGy 后, PET 的分子量、黏度和羰基都会受到影响, 均有所降低^[41]。

综合上述国内外学者的研究发现, 不同的辐照条件对不同材料的影响大同小异, 并且影响大多明显。辐照后聚合物材料会出现辐解行为, 产生多种低聚物、降解产物和氧化产物等, 而这些辐解物质主要是聚合物的分解单体、烷烃类、含氧基团类物质 (如醛类、酮类和酸类等), 其中酸类化合物对食品包装材料物化性能的影响尤为突出^[42]。食品经过预包装后进行辐照杀菌, 可能带来未知物质迁移的安全问题, 而存在迁移风险的物质种类和迁移量取决于聚合物、材料添加剂及其含量、接触食品类型和接触条件等因素^[43]。归根结底, 材料在受到辐照后辐解和迁移行为发生变化的根本原因在于, 辐照加工会使聚合物本身和其中的添加剂产生自由基, 致使分子链发生重排, 从而引发材料中成分的交联和断链。当 2 个反应同时进行, 辐照剂量的变化能引起反应间的竞争, 交联反应会减少小分子挥发性成分, 而断链反应则会增加材料中的挥发性物质, 进而产生相应的辐解产物, 使材料呈现一系列的变化^[44-45]。

3 辐照对常见的塑料食品包装材料物理性能的影响

3.1 力学性能

材料的力学性能通常以拉伸强度和断裂伸长率等指标进行表征。不同材料对辐照类型和辐照剂量的响应不一致, 但高剂量辐照对力学性能的变化具有较大贡献。经 0~50 kGy 剂量 γ 辐照后 PE 复合包装材料的抗张强度、断裂伸长率等指标的数值表现为先上升后降低的变化规律^[46]。类似地, 电子束辐照对 PP 膜的影响与 γ 射线辐照相似, 当辐照剂量为 70 kGy 时还能观察到弹性模量有所增加, PP 膜的形变量减小。抗张强度和断裂伸长率随着辐照剂量的增加会逐渐减小, PP 膜的整体机械强度受到辐射损伤作用有所提高^[47]。对于生物可降解聚乳酸 (PLA) 薄膜, 采用

0~120 kGy 剂量的电子束辐照能引发其内部无规则的结构断裂, PLA 的交联程度小于断链程度, 这意味着较低剂量辐照下 PLA 内部进行的断链反应会优先于交联反应发生, 导致 PLA 缓慢降解, 其摩尔质量会降低^[48]。PLA 断链反应会改变其玻璃化转变温度 (T_g)、断裂应力 (σ)、结晶度、断裂应力和应变等, T_g 、 σ 和形变量随着辐照剂量的增加而降低, 而结晶度在 45 kGy 后开始降低。此外, 刘民英等^[49]研究了 ^{60}Co - γ 射线辐射对 PA₁₂₁₂/SiC 复合材料力学性能的影响, 当辐射剂量为 200 kGy 时, 材料的弯曲强度和弯曲弹性模量比辐射前提高了约 8.80% 和 11.9%, 含有三烯丙基异氰脲酸酯 (TAIC) 的复合材料在辐射后其力学性能也出现一定程度的提高。

3.2 阻隔性能

气体透过性和透湿性是表征复合包装材料阻隔性的重要指标, 气体分子在聚合物中的渗透不仅取决于聚合物的分子结构, 还受其结晶度、交联断链反应的影响, 渗透气体特性和环境的作用也不容忽视。采用低剂量辐照可适当改善包装材料的阻隔性能, 而高剂量辐照会对其造成负面影响, 原因在于大部分材料在高剂量辐照后会出现辐解和断链行为, 完整的分子链结构会被破坏, 分子间出现了空隙, 因此气体容易穿透材料。经 50 kGy 剂量以下的 γ 辐照会影响 PE 复合包装材料 (如 PA/PE、PP/VMPET/PE、PP/Al/PE) 的阻隔性能, PA/PE、PP/VMPET/PE 和 PP/Al/PE 的透氧率和透湿率均呈现先升高后下降的趋势, 但是 PP/Al/PE 复合材料的内外层阻隔性变化呈相反趋势, 这可能是因中间铝层起到了强阻隔作用^[46]。Oliveira 等^[50]研究了电子束辐照对商用多层软包装材料某些力学性能的作用, 发现被辐照的 PET/PP 薄膜的渗透性和密封性有所降低; PET/LDPE/EVOH/LDPE 膜经过 15 kGy 剂量电子束辐照后的密封阻力轻微增加。丘苑新等^[51]研究了辐照对 CPP/nylon/PE、PP/Al/PE 等 2 种复合膜阻隔性的影响, 随着辐照剂量的增加, 2 种膜的透氧量和透湿量均呈现先增大后减小的变化趋势, 分别在 4、8 kGy 时达到最大值, 这可能是由于材料在辐照过程中产生的自由基与氧气发生反应, 使得膜的极性和亲水性能增加。

3.3 热学性能

材料的热学性能通常采用熔融焓、熔融温度、结晶温度、结晶焓及结晶度等指标来考察, 研究发现仅部分复合材料的热学性能 (如 PA₁₂₁₂/SiC 材料) 对高剂量的辐照表现出积极的响应, 当 ^{60}Co - γ 射线剂量高达 200 kGy 时, 该材料的热形变温度提高了约 15.7%^[49]。另外, Murray 等^[30]研究发现 PP 熔融强度和分子量随着辐照剂量 (25~200 kGy) 的增加呈显著降低趋势, γ 辐照的作用更加明显。相较于其他材料,

PET 在 0~200 kGy 的辐照处理后并未出现明显的热学性能改变, 包括磁导率、色差等参数^[41]。

3.4 表面形态

材料表面形态变化不仅受到外界环境的影响, 与材料自身性质和组成也有很大的关系。Mouaci 等^[31]分析发现, 原始和较高剂量 γ 辐照后 iPP 膜的 AFM 图像显示出材料表面形貌的明显变化, 聚合物的表面粗糙度也增大, 这可能是 γ 射线在 PP 表面诱导产生了纳米结构层所致。由此可见, 氧化降解很可能与形态外貌特征的变化有关。Guan^[33]发现在偏光镜下电子束辐照后 iPP 的 α 相变强, 并没有结晶相变发生, iPP 的静态接触角随着辐照剂量的增加而减小, 从而使得材料更加亲水。辐照对于复合包装材料的表面性能影响也很明显, 例如 CPP/nylon/PE、PP/A1/PE^[51]。当辐照强度增加, 复合膜的断面结构更加清晰可见, 出现大小不一的空隙, 这可能是膜中含有的添加剂等成分在处理过程中与氧气发生反应, 气体逃逸所致。Oliani 等^[52]考察了 iPP 薄膜辐照和拉伸前后的表面形态变化, 发现辐照和拉伸后薄膜结晶度的提高是由于非晶相发生了断裂, 而其中的软链和连接链则发生了结晶。

3.5 光学性能

目前普遍采用 Lab 色彩模型来进行色差分析, 其中 L 表示黑白度, 数值由 0 至 100 表征由黑到白的过程, a 表示红绿特性 (正值为红, 负值为绿), b 表示蓝黄程度 (正值为黄, 负值为蓝), ΔL 、 Δa 、 Δb 分别为 L 、 a 、 b 的实测值与初始值的差值。 ΔE 是与 ΔL 、 Δa 、 Δb 相关的变量, ΔE 值越大, 即色差越大, 样品的颜色变化越明显。Beshir^[53]研究了 2 种聚乙烯醇材料 (PVA, 分别含四溴酚蓝和水合氯醛) 在不同辐照剂量下颜色的变化, 结果发现 PVA 的颜色由蓝变黄, 推测是四溴酚蓝由碱式变为酸式所致。Jipa 等^[54]的研究也有相似的发现, 随着辐照剂量的增大, 不同剂量辐照下的 PVA 颜色呈变红或变黄趋势。张素平等^[55]考察了不同剂量的 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线对塑料包装材料性能的影响, 当辐照强度大于 6 kGy 时, 辐照后 PE、PVDC 和 PVC 材料的 ΔE 值高于 6, 表明这些材料发生了肉眼可见的颜色变化, 这种较大色差并不是光源环境和人眼的主观误差所致。

综上所述, 辐照对复合材料的影响规律并不一致。比如, PA₁₂₁₂/SiC 复合材料在高剂量辐射后力学性能得到明显提高^[49], 而其他复合材料经过高剂量辐照后机械强度明显降低, 这可能是由于碳化硅 (SiC) 分子均匀分散在材料中, 其作用机理还难以解释。对于单层材料而言, 绝大多数高分子塑料都会发生明显的物理性能变化, 特别是采用较高剂量辐照。过高剂量辐照能极大地改变材料的物理性能, 主要是由于辐

照后材料会产生自由基, 进而发生氧化反应, 使得材料表面覆盖一层氧化物, 从而改变材料的极性, 同时自由基反应导致材料内部分子重排, 并发生各种交联、断链行为, 材料力学性能也因此变化。另外, 材料颜色的变化主要是由于材料中的共轭体系发生了变化, 形成了带共轭双键的化合物。比如, 受阻酚类抗氧化剂 BHT 在辐照后会发生降解, 结合 π 电子氧化会生成苯醌等, 使得材料中的添加剂发生了变化, 从而引起颜色的改变^[56]。尽管辐照处理对不同材料性能的影响难以统一, 但是只要充分对比研究不同辐照方式、剂量对材料前后性能的影响, 就能逐渐了解辐照后材料的变化机理, 从而运用合适的辐照技术达到改善材料性能的目的。

4 结语

食品辐照技术经过多年的研究与发展, 已成功从实验室走向市场, 应用于食品加工、材料等领域, 在食品工业中发挥出巨大的价值。由于公众缺乏对辐照食品安全性的了解, 导致世界各国的辐照发展程度各不相同。目前, 针对辐照作用对塑料包装材料性质改变的研究主要集中在辐解物的检测、对聚合物中残留的低分子量化合物不完全定性分析、辐解物迁移规律、物理性能改变等方面。目前还存在研究单一、研究路线技术有限等问题, 不同研究者仅针对塑料包装材料的某方面进行研究, 未进行综合分析, 较少对一些化学性能变化、物理性能变化之间的关系进行讨论。

为了促进我国辐照食品包装材料的健康发展, 可以从以下方面进行完善。

1) 目前, 大部分学者对包装材料辐照前后的研究主要针对有意添加物, 但材料在生产过程中聚合物本身或其中的添加剂很可能发生热降解等化学反应, 从而产生非有意添加物, 因此对于材料辐照前后非有意添加物的研究将会引起更多的关注。

2) 复合食品包装材料应用广泛, 但关于复合材料中黏合剂在辐照前后的变化鲜有报道。对于辐照前后材料中黏合剂的稳定性研究也是一个重要的课题。

3) 研究不同的辐照方式对同一种塑料食品包装材料的影响, 为食品辐照消毒提供理论参考。

4) 在辐照和包装材料中有害物质的迁移量之间寻找规律, 并建立数学模型, 这将会对如何选择塑料食品包装材料提供新的思路和方法。

参考文献:

- [1] 范晓燕, 刘颖, 潘能宇, 等. 应用电子束辐射技术的抗菌改性聚酯纳米纤维膜[J]. 纺织学报, 2017, 38(6): 157-162.

- FAN Xiao-yan, LIU Ying, PAN Neng-yu, et al. Antibacterial Modification of Polyester Nanofibrous Membranes by Electron Beam Irradiation Technique[J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(6): 157-162.
- [2] 扶庆权. 食品辐照技术在肉制品中的应用研究进展[J]. 安徽农业科学, 2014(36): 13045-13046.
FU Qing-quan. The Latest Advance of the Application of Food Irradiation Technology in Meat Products[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2014(36): 13045-13046.
- [3] 傅垣洪. 辐射技术在塑料加工中的应用研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2018, 35(2): 83-87.
FU Yuan-hong. Research Progress to Application of Radiation in Plastic Processing[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2018, 35(2): 83-87.
- [4] 王辰龙, 吴翔, 徐宏青. 辐照技术在食品中的应用及研究进展[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(8): 23-25.
WANG Chen-long, WU Xiang, XU Hong-qing. Application and Research Progress of Irradiation Technology in Food[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2018, 46(8): 23-25.
- [5] 陈丽云. 刍议我国辐照食品的质量安全管理现状及合理建议[J]. 食品安全导刊, 2020(33): 79.
CHEN Li-yun. My Humble Opinion on the Current Situation and Reasonable Suggestions of the Quality and Safety Management of Irradiated Food in My Country[J]. China Food Safety Magazine, 2020(33): 79.
- [6] 宁慧男, 张钦发, 莫宜澄, 等. 辐照技术对食品及包装材料迁移规律的影响[J]. 食品科技, 2020, 45(2): 74-78.
NING Hui-nan, ZHANG Qin-fa, MO Yi-cheng, et al. Effect of Irradiation Technology on Migration of Food and Packaging Materials[J]. Food Science and Technology, 2020, 45(2): 74-78.
- [7] 李丽, 王怀忠. 我国辐照食品现状及发展策略[J]. 中国辐射卫生, 2015, 24(3): 220-221.
LI Li, WANG Huai-zhong. Current Status and Development Strategies of Irradiated Food in My Country[J]. Chinese Journal of Radiological Health, 2015, 24(3): 220-221.
- [8] 范林林, 韩鹏祥, 冯叙桥, 等. 电子束辐照技术在食品工业中应用的研究与进展[J]. 食品工业科技, 2014, 35(14): 374-380.
FAN Lin-lin, HAN Peng-xiang, FENG Xu-qiao, et al. Research Progress in the Application Development of Electron Beam Irradiation in Food Industry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(14): 374-380.
- [9] 肖容雍, 赵鹤飞, 李铭. 常温即食食品的主要杀菌技术研究进展[J]. 农产品加工, 2018(12): 64-69.
XIAO Rong-yong, ZHAO He-fei, LI Ming. Advances in Main Sterilization Technologies for Ready-to-Eat Food[J]. Farm Products Processing, 2018(12): 64-69.
- [10] PORTO K M, NAPOLITANO C M, BORRELY S I. Gamma Radiation Effects in Packaging for Sterilization of Health Products and Their Constituents Paper and Plastic Film[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2018, 142: 23-28.
- [11] 李斌, 杨秦, 肖洪, 等. 辐照对食品品质的影响及辐照食品的研究进展[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(4): 4-6.
LI Bin, YANG Qin, XIAO Hong, et al. Research Progress on the Effects of Irradiation on Food Quality and Irradiated Food[J]. Cereals & Oils, 2019, 32(4): 4-6.
- [12] 陈湘霞. 辐照对食品中营养成分的影响分析[J]. 技术与市场, 2017, 24(9): 67-68.
CHEN Xiang-xia. Analysis of the Effect of Irradiation on Nutritional Components in Food[J]. Technology and Market, 2017, 24(9): 67-68.
- [13] 王盼盼, 李洪军, 宋翠英, 等. 辐照肉品的安全性[J]. 肉类研究, 2007, 21(7): 35-37.
WANG Pan-pan, LI Hong-jun, SONG Cui-ying, et al. The Safety of Irradiated Meat Products[J]. Meat Research, 2007, 21(7): 35-37.
- [14] 彭涛. 食品辐照无公害的安全技术[J]. 甘肃农业, 2008(5): 60-61.
PENG Tao. The Safety Technology of Food Irradiation Without Pollution[J]. Gansu Nongye, 2008(5): 60-61.
- [15] JEON D H, PARK G Y, KWAK I S, et al. Antioxidants and Their Migration into Food Simulants on Irradiated LLDPE Film[J]. LWT-Food Science and Technology, 2007, 40(1): 151-156.
- [16] CAC/RCP 19—1979, REV2—2003, Recommended International Code of Practice for Radiation Processing of Food[S].
- [17] CHIKAOUI K. Gamma Rays Irradiation Effects in Thin Film Polyethylene Terephthalate Polymer[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2019, 162: 18-22.
- [18] 陆茜, 王彪. ^{60}Co γ -射线辐照接枝对聚乙烯隔膜结构及性能的影响[J]. 合成纤维工业, 2017, 40(6): 22-27.
LU Xi, WANG Biao. Effect of ^{60}Co γ -Ray Irradiation Modification on Structure and Properties of Polyethylene Membrane[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2017, 40(6): 22-27.
- [19] 马玲. ^{60}Co - γ 辐照作用下PVDC食品包装材料降解行为、迁移行为及物理性能研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2013: 24-51.
MA Ling. Study on Radiolysis Products, Migration, and Physical Properties of ^{60}Co - γ Irradiated Food-Grade PVDC Films[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2013: 24-51.
- [20] 施培新. 食品辐照加工原理与技术[M]. 中国农业科学技术出版社, 2004: 13-17.
SHI Pei-xin. The Principle and Technology of Food Irradiation Processing[M]. China Agricultural Science and Technology Press, 2004: 13-17.
- [21] 陈其勋. 中国食品辐照进展[M]. 北京: 原子能出版社, 1998: 33-35.
CHEN Qi-xun. Food Irradiation Progress in China[M]. Beijing: Atomic Press, 1998: 33-35.

- [22] 李璇, 郑建仙. 辐照技术及在食品保藏中应用的现状与未来(上)[J]. 食品与机械, 1997, 13(4): 8-9.
LI Xuan, ZHENG Jian-xian. Current Status and Future of Irradiation Technology and Its Application in Food Preservation (Part 1)[J]. Food and Machinery, 1997, 13(4): 8-9.
- [23] Codex Stan 106—1983, REV1—2003, General Standard for Irradiation Foods[S].
- [24] ISO 14470—2011, Food Irradiation—Development, Validation and Routine Control of Food Irradiation Processing[S].
- [25] DEROJASGANTEC, PASCAT B. Effects of B-Ionizing Radiation on the Properties of Flexible Packaging Materials[J]. Packaging Technology and Science, 1990, 3(2): 97-115.
- [26] AZUMA K, HIRATA T, TSUNODA H, et al. Identification of the Volatiles from Low Density Polyethylene Film Irradiated with an Electron Beam[J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1983, 47(4): 855-860.
- [27] AZUMA K, TSUNODA H, HIRATA T, et al. Effects of the Conditions for Electron Beam Irradiation on the Amounts of Volatiles from Irradiated Polyethylene Film[J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1984, 48(8): 2009-2015.
- [28] KOJI N, SADAYOSHI M. Effect of Electron Beam Irradiation on Polymers at Various Conditions[J]. Materials Life, 1994, 6(1): 32-38.
- [29] BERNSTEIN R, THORNBERG S M, ASSINK R A, et al. Insights into Oxidation Mechanisms in Gamma-Irradiated Polypropylene, Utilizing Selective Isotopic Labeling with Analysis by GC/MS, NMR and FTIR[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms, 2007, 265(1): 8-17.
- [30] MURRAY K A, KENNEDY J E, MCEVOY B, et al. Comparative Study on the Degradation Effects Initiated by Gamma Ray and Electron Beam Irradiation in Polypropylene[J]. Universiti Malaysia Perlis, 2012, 43: 125-129
- [31] MOUACI S, SAIDI M, SAIDI-AMROUN N. Oxidative Degradation and Morphological Properties of Gamma-Irradiated Isotactic Polypropylene Films[J]. Micro & Nano Letters, 2017, 12(7): 478-481.
- [32] ABRAHAM A C, CZAYKA M A, FISCH M R. Electron Beam Irradiations of Polypropylene Syringe Barrels and the Resulting Physical and Chemical Property Changes[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, 79(1): 83-92.
- [33] GUAN Rong. Structure and Morphology of Isotactic Polypropylene Functionalized by Electron Beam Irradiation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76(1): 75-82.
- [34] LABED V, OBEID H, RESSAYRE K. Effect of Relative Humidity and Temperature on PVC Degradation under Gamma Irradiation: Evolution of HCl Production Yields[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, 84: 26-29.
- [35] ZYGOURAPD, PALEOLOGOSEK, KONTOMINASM G. Migration Levels of PVC Plasticisers: Effect of Ionising Radiation Treatment[J]. Food Chemistry, 2011, 128(1): 106-113.
- [36] 陈金周, 单爱国, 张征, 等. PVDC 包装膜的辐射稳定性[J]. 中国塑料, 2001, 15(2): 33-35.
CHEN Jin-zhou, SHAN Ai-guo, ZHANG Zheng, et al. Radiation Stability of PVDC Packaging Film[J]. China Plastics, 2001, 15(2): 33-35.
- [37] PARK G Y, CHO S Y, JEON D H, et al. Formation of Monomer Residues in PS, PC, PA-6 and PVC Upon Γ -Irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2006, 75(9): 1055-1059.
- [38] STOFFERS N H, LINSSEN J P H, FRANZ R, et al. Migration and Sensory Evaluation of Irradiated Polymers[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2004, 71(1/2): 205-208.
- [39] KOMOLPRASERT V, MCNEAL T P, AGRAWAL A, et al. Volatile and Non-Volatile Compounds in Irradiated Semi-Rigid Crystalline Poly(Ethylene Terephthalate) Polymers[J]. Food Additives & Contaminants, 2001, 18(1): 89-101.
- [40] BUCHALLA R, BEGLEYTH. Characterization of Gamma-Irradiated Polyethylene Terephthalate by Liquid-Chromatography-Mass-Spectrometry (LC-MS) with Atmospheric-Pressure Chemical Ionization (APCI)[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2006, 75(1): 129-137.
- [41] JEON D H, LEE K H, PARK H J. The Effects of Irradiation on Physicochemical Characteristics of PET Packaging Film[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2004, 71(5): 1059-1064.
- [42] 贾增芹, 李克迪. 电离辐照杀菌对食品包装材料性能的影响[J]. 食品与机械, 2012, 28(6): 246-250.
JIA Zeng-qin, LI Ke-di. Effects of Ionizing Irradiation Sterilization on the Food Packaging Materials[J]. Food & Machinery, 2012, 28(6): 246-250.
- [43] FERREIRA I C F R, ANTONIO A L, CABO VERDE S. Food Irradiation Technologies[M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2017: 123-168.
- [44] HAJI-SAEID M, SAMPA M H O, CHMIELEWSKI A G. Radiation Treatment for Sterilization of Packaging Materials[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2007, 76(8/9): 1535-1541.
- [45] CHAWLA S, GHOSH A K, AHMAD S, et al. Swift Heavy Ion Induced Structural and Chemical Changes in BOPP Film[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms, 2006, 244(1): 248-251.
- [46] 李双琦. 辐照剂量对 PE 类复合食品包装材料稳定性影响的研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2015: 18-67.
LI Shuang-qi. Effect of Irradiation Dose on the Stability of the Polyethylene Based Flexible Multilayer Packaging

- for Food Contact Materials[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2015: 18-67.
- [47] PAWDE S M, PARAB S. Effect of Electron Beam Irradiation on Mechanical and Dielectric Properties of Polypropylene Films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119(2): 1220-1229.
- [48] MANSOURI M, BERRAYAH A, BEYENS C, et al. Effects of Electron Beam Irradiation on Thermal and Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid) Films[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 133: 293-302.
- [49] 刘民英, 吕振亚, 崔喆, 等. ^{60}Co - γ 射线辐射对 PA1212/SiC 复合材料性能的影响[C]// 中国工程塑料复合材料技术研讨会, 2014: 191-193.
LIU Min-ying, LYU Zhen-ya, CUI Zhe, et al. The Effect of ^{60}Co - γ Radiation on the Properties of PA1212/SiC Composites[C]// China Engineering Plastics Composites Technology Seminar, 2014: 191-193.
- [50] OLIVEIRA V M, ORTIZ A V, DEL MASTRO N L, et al. The Influence of Electron-Beam Irradiation on some Mechanical Properties of Commercial Multilayer Flexible Packaging Materials[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2009, 78(7/8): 553-555.
- [51] 丘苑新, 叶盛英, 余恺. ^{60}Co γ 辐照对抽真空复合包装材料性能影响初探[J]. *核农学报*, 2007, 21(4): 383-386.
QIU Yuan-xin, YE Sheng-ying, YU Kai. Primary Study on the Effect of ^{60}Co γ -Irradiation on Vacuum-Package Multilayer Films[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2007, 21(4): 383-386.
- [52] OLIANI W L, LIMA L F C P, PARRA D F, et al. Study of the Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Irradiated Isotactic Polypropylene Films[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2010, 79(3): 325-328.
- [53] BESHIR W B. Radiation Sensitive Indicator Based on Tetrabromophenol Blue Dyed Poly(Vinyl Alcohol)[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, 86: 129-135.
- [54] JIPA I M, STROESCU M, STOICA-GUZUN A, et al. Effect of Gamma Irradiation on Biopolymer Composite Films of Poly(Vinyl Alcohol) and Bacterial Cellulose[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2012, 278: 82-87.
- [55] 张素平, 梁淑敏, 蓝碧锋, 等. ^{60}Co - γ 射线对塑料包装材料性能的影响[J]. *包装工程*, 2019, 40(23): 101-107.
ZHANG Su-ping, LIANG Shu-min, LAN Bi-feng, et al. Effect of ^{60}Co - γ Irradiation on the Properties of Plastic Packaging Materials[J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(23): 101-107.
- [56] GOULAS A E, RIGANAKOS K A, KONTOMINAS M G. Effect of Ionizing Radiation on Physicochemical and Mechanical Properties of Commercial Monolayer and Multilayer Semirigid Plastics Packaging Materials[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2004, 69(5): 411-417.

责任编辑: 彭颀