食品软包装上油墨中对氨基偶氮苯的迁移研究

赵冉冉,郝晓秀

(天津职业大学 包装与印刷工程学院, 天津 300410)

摘要:目的 对PE和PP/PE 食品包装膜进行油墨涂覆处理并制样后开展迁移实验,探究油墨中芳香胺——对 氨基偶氮苯的迁移行为和模型。方法 对比分析了 5 种不同添加浓度对氨基偶氮苯通过 2 种膜向 4%乙酸、 10%乙醇、95%乙醇模拟液中的迁移量,且对采集的实验数据通过 Fick 第二定律进行拟合,建立迁移模 型。结果 对氨基偶氮苯的迁移量在迁移时间增加过程中不断增大,最终趋于平衡。不同模拟液中迁移 平衡条件下对应的迁移量排序为 4%乙酸>10%乙醇>95%乙醇,在模拟液相同条件下,迁移量和迁移物 浓度存在正相关关系;各浓度条件下 PE 膜中的迁移量均高于 PP/PE 膜中的迁移量。确定出各模拟液中 对氨基偶氮苯的迁移模型,然后利用实验数据检验所得模型,结果发现模型的预测准确性高。结论 所 研究对氨基偶氮苯迁移规律及模型可用于预测芳香胺的迁移量,有较高实际应用价值,可为食品包装膜 的油墨质量监督提供参考。 关键词:食品包装膜; PE; PP/PE; 对氨基偶氮苯;迁移行为;迁移模型

中图分类号: TB484 文献标志码: A 文章编号: 1001-3563(2025)03-0143-07 DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2025.03.017

Migration of p-Aminoazobenzene in Ink on Flexible Food Packaging

ZHAO Ranran, HAO Xiaoxiu

(School of Packaging & Printing, Tianjin Vocational Institute, Tianjin 300410, China)

ABSTRACT: The work aims to apply ink coating treatment to two different food packaging materials, PE film and PP/PE film, and prepare migration samples to investigate the migration behavior and models of aromatic amine - p-aminoazobenzene in the ink. The migration amount of five different concentrations of p-aminoazobenzene in ink through PE and PP/PE to three food simulation liquids of 4% acetic acid, 10% ethanol, and 95% ethanol was compared and analyzed. The collected experimental data were fitted by Fick's second law, and the migration model was established. The migration amount of p-aminoazobenzene showed a trend of firstly increasing and then gradually reaching equilibrium with the increase of time. At migration equilibrium, the migration amount in various liquids exhibited the order of 4% acetic acid>10% ethanol>95% ethanol, and it was obviously positively associated with solution content in the same simulated solution. In the same simulated solution, the migration amount in the PE under various concentrations was greater than that in PP/PE film. The migration model of p-aminoazobenzene in each simulated solution was determined, and then the model was tested by experimental data. The results showed that the prediction accuracy of the model was high. The migration law and model of p-aminoazobenzene can be used to predict the migration amount of aromatic amines, which has high practical application value and can provide reference for ink quality supervision of food packaging films.

KEY WORDS: food packaging film; PE; PP/PE; p-aminoazobenzene; migration behavior; migration model

食品安全是一个系统性工程,涉及食品原料从生产到消费的各环节^[1]。塑料软包装材料聚乙烯(PE) 和聚乙烯-聚丙烯(PE/PP)是2种应用广泛的食品接触材料,其上普遍存在油墨的印刷,而油墨中含有的芳香胺对人体健康会产生不利影响,这类物质从包装材料 迁入食品中会导致较高的食品安全风险^[2-7]。2011年, 欧盟(EU)发布了法规,规定所有塑料食品接触材 料不可释放芳香胺相关物质。目前中国出口的塑料餐 具中,芳香胺超标的现象多次出现,并引发广泛关注。 为有效提高食品包装材料的安全性,国家质检机构多次 抽检包装印刷油墨中芳香胺含量,发现不同种类的油墨 都会含有1~2种芳香胺,且有的芳香胺含量在较高水平。

对氨基偶氮苯 (p-Aminoazobenzene, p-ABB)是 芳香胺中具有代表性的一种,相关实验研究结果表明, 食品包装印刷油墨中芳香胺主要来源于偶氮染料^[8]。 对氨基偶氮苯主要用于偶氮染料^[9],一方面,在制作 偶氮染料时芳香胺不完全转化,含有对氨基偶氮苯等 残留的偶氮染料添加到油墨中,就会使得油墨中掺入 致癌芳香胺杂质,从而增加食品包装材料的安全性风 险^[10];另一方面,当油墨中的偶氮染料接触人体后, 会和汗液反应而生成芳香胺^[11],从而对人体健康产生 不利影响。

目前,国内外关于食品接触材料中芳香胺迁出的 研究已经有很多。孟宪双等[12]建立了高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)法,采用 20%乙醇、50% 乙醇和 3%乙酸溶液作为食品模拟浸泡液进行迁移实 验,测定食品接触材料及制品中33种初级芳香胺的 线性相关系数、检出限、定量限及重复性。黄海智等[13] 研究了6种芳香胺迁移量的检测方法,得到芳香胺浓 度为 0.2~20 mg/L 时线性关系良好(R²>0.998),检 测波长为 240 和 280 nm,检出限为 0.01 mg/L。实际 样品中, 芳香胺的加标回收率在 86.9%以上, 相对标 准偏差为 2.0%~6.1%。Trier 等[14]采用相色谱-串联质 谱法(LC-MS/MS)对234份食品接触材料样品中的 初级芳香胺(PAAs)进行分析,发现黑色尼龙厨房 用具中 PAAs 向食品模拟物 3%乙酸的迁移非常高, 超过"不可检测"限值 2 100 倍。Pezo 等[15]通过超高效 液相色谱-串联质谱(UHPLC-MS/MS)得到塑料层压 板中芳香胺相关系数最佳值为 0.996 4, 最不利值为 0.762 6, 检出限为 2 pg/L, 定量限为 7 pg/L, 还研究 了 PAAs 在酸性模拟物中与塑料层压板接触时的稳定 性。现有研究中,很少有学者研究 PE 和 PE/PP 材料 中对氨基偶氮苯迁移量在不同浓度下的时变规律,对 应的迁移模型也较少,因此开展 PE 膜和 PE/PP 膜上 印刷油墨中对氨基偶氮苯的迁移行为及迁移模型的 研究可以填补有关空白,为深入探究食品软包装油墨 中芳香胺的迁移问题和食品包装材料的安全监测提 供有力支撑。

1 实验

1.1 材料

主要材料: 对氨基偶氮苯 (质量分数 99%), 北 京华夏远洋科技有限公司;乙酸、乙醇 (分析纯), 天津市大茂化学试剂厂;白色表印油墨 (含邻甲苯胺 和 4-氨基联苯,不含对氨基偶氮苯),天津东洋油墨 有限公司; PE 膜 (52 μm)、PP/PE 膜 (82 μm), A、 B 公司;对氨基偶氮苯 (标准品),北京百灵威科技 有限公司;实验用水为超纯水。

1.2 仪器

主要仪器: AT20 液相色谱仪, 岛津仪器(苏州) 有限公司; SK3200H 超声波清洗仪, 上海科导超声 仪器有限公司; AT-2003 分析天平、AT-HG-3 电热 恒温鼓风干燥箱, 山东安尼麦特仪器有限公司; HH-4 电热恒温水浴锅, 郑州爱贝特机械设备有限 公司; LT-BIX400HLM 恒温恒湿箱, 天津托利称重 有限公司。

1.3 方法

1.3.1 迁移试样制备

将 1、10、50、100 和 250 mg/kg 共 5 个不同浓 度的对氨基偶氮苯添加到油墨中,将 PE 和 PP/PE 膜 充分擦干后裁剪成 12 cm×22 cm 小片,用涂布棒将 0.6 g 调和后油墨均匀涂布印刷到膜上,放置 4 h,待 油墨干燥后沿长边对折后三边封合制袋,袋子表面积 为 2 dm²。

1.3.2 迁移实验

1)标准溶液。精确量取1g/L 对氨基偶氮苯标品 1mL,装入棕色瓶中用甲醇定容至10mL,充分混合 后配制成100mg/L的标品母液,保存在4℃避光环 境中。量取1mL 对氨基偶氮苯标品母液加入10mL 的棕色瓶,加入甲醇得到混合中间标品液,避光保存。 量取适量的混合中间标品液,接着通过甲醇逐级稀释 处理,得到对应的混合标准工作液,质量浓度分别为 50、100、200、500、1000μg/L。

2)食品模拟液的选择。《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》(GB 31604.1—2015)中规定,10%(体积分数)乙醇可作为非酸性或水性食品模拟液,4%(体积分数)乙酸可作为酸性食品模拟液,95%(体积分数)乙醇可代替植物油作为含油脂脂肪类食品的模拟液,因为它在食品包装材料中的迁移行为与实际脂类食品相似。本实验选择4%乙酸、10%乙醇和95%乙醇作为模拟液。

3) 迁移。迁移试样室温(23±2) ℃放置7d, 依据 袋装实验食品接触面积/100 mL 食品模拟液=2 dm², 移取100 mL 各模拟液到 PE、PE/PP 试样袋中, 置于 40 ℃恒湿环境中进行迁移。迁移时间分别为 2、10、 22、34、48、72、96、144、196 和 240 h。

4)提取与分析。对于 10%乙醇和 4%乙酸,准确 量取模拟液 50 mL,置于 100 mL 的锥形瓶中,接着 将 20 mL 乙酸乙酯倒入其中,摇匀后超声提取,设置 的超声参数为 30 ℃、功率 800 W、时间 30 min。静 置到溶液澄清,取上清液通过生物膜过滤后,将滤液 放入棕色瓶,通过高效液相色谱(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)方法进行检测。对 于 95%乙醇模拟液,采样后加入棕色瓶进行检测。

1.3.3 高效液相色谱检测

流动相:精确称量 0.575 g 磷酸二氢胺、0.7 g 磷酸氢二钠溶于 1 000 mL 二级水,获得 pH 值为 6.9 的磷酸盐缓冲液,将色谱甲醇和磷酸盐缓冲溶液以 60:40 的比例混匀获得流动相,流动相在使用前先进行过滤,然后振动脱气处理 30 min。

色谱条件:选择 ZORBAX Bonus-RP 色谱柱,流 速 0.6 mL/min,进样体积 15 μL,检测波长 280 nm, 选用紫外检测器。

1.3.4 迁移模型参数

Brandsch 等^[16]研究发现,动力学扩散系数 D 和 热力学分配系数 K_{PF} 对迁移量会产生显著影响,当迁 移物在包装材料与食品间的分配系数不确定时,无限 包装-无限食品与有限包装-无限食品的 Fick 定律的 解重合。将 Fick 第二定律分离变量可得 t 时刻对应的 迁移量 M_{Et} ,见式 (1)。

$$\frac{M_{\rm F,t}}{M_{\rm F,\infty}} = \frac{2}{L_{\rm P}} \left(\frac{D \cdot t}{\pi}\right)^{0.5} = \frac{2D^{0.5}}{L_{\rm P} \pi^{0.5}} \cdot t^{0.5}$$
(1)

式中: $M_{F,t}$ 、 $M_{F,\infty}$ 分别为t时刻和平衡时刻迁移量, mg/dm²; D为迁移物扩散系数, cm²/s; L_P 为试样厚度, cm。

分析式(1)得出, $2D^{0.5}/(L_{P}\pi^{0.5})$ 是 $M_{F,t}/M_{F,\infty}$ 对 $t^{0.5}$ 的一次方程系数^[17],因而可通过线性拟合确定方程系数 k,进一步计算得到 D_{\circ}

扩散系数求解见式(2),分配系数定义见式(3)。

$$D = \frac{k^2 L_{\rm P}^2 \pi}{4} \tag{2}$$

$$K_{\rm P,F} = \frac{c_{\rm p,\infty}}{c_{\rm F,\infty}} = \frac{M_{\rm P,0} - M_{\rm P,\infty}}{V_{\rm p} \cdot c_{\rm F,\infty}}$$
(3)

式中: $K_{\rm P,F}$ 为分配系数,表征平衡时食品包装 材料内与食品内迁移物浓度的比值; $M_{\rm P,0}$ 为迁移物在 包装材料中的初始质量, μ g; $M_{\rm P,\infty}$ 为平衡状态下迁移 物迁移质量, μ g; $C_{\rm F,\infty}$ 为平衡条件下迁移物在食品中 的浓度, %; $C_{\rm p,\infty}$ 为平衡条件下迁移物在包装材料中 的浓度, %; $V_{\rm p}$ 为材料体积, dm³。

1.3.5 迁移模型建立

油墨中对氨基偶氮苯从有限体积的食品包装膜

释放入有限体积的食品模拟液至释放平衡时,依据其 初始和边界条件——食品模拟液中对氨基偶氮苯的 初始浓度为 0,达到平衡时包装材料和食品模拟液的 浓度相等均为平衡值,确定 Fick 第二定律表达式, 见式 (4)。

$$\frac{M_{\rm F,t}}{M_{\rm F,\infty}} = 1 - \sum \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(\frac{-q_n^2 D \cdot t}{L_{\rm P}^2}\right) \tag{4}$$

式中: α 为平衡状态下模拟液和膜中迁移物的质量比; q_n 为 tan $q_n = -\alpha \cdot q_n$ 方程中的非零正根。

设定参数 A、b 替代式(4) 中定量,整理后得到 简化的 Fick 方程,见式(5)。

$$M_{\mathrm{F},t} = M_{\mathrm{F},\infty} - A \cdot \mathrm{e}^{\frac{-t}{b}}$$
(5)

2 结果与分析

2.1 标准曲线及方法检出限

利用 HPLC 技术进行检测,在 280 nm 波长处检测出样品的色谱数据,结果如图 1 所示。图 1 中,保留时间为 13.638 min 的色谱峰 1 为对氨基偶氮苯。





将对氨基偶氮苯标品制成浓度梯度溶液,通过 HPLC 方法检测并记录峰面积,对数据进行拟合得 到对应的标准曲线方程见表 1。由表 1 可知,相关系 数达 0.999 7,标准曲线线性关系良好,反映所测量 数据准确性高,根据 3 倍信噪比计算方法得到检出 限为 0.01 mg/L。

表 1 对氨基偶氮苯的线性方程及检出限 Tab.1 p-AAB equation and detection limit

芳香胺	线性方程	相关系	检出限/
名称		数 R ²	(mg·L ⁻¹)
对氨基偶 氮苯	<i>y</i> =195.216 <i>x</i> -1 437.92	0.999 7	0.01

2.2 不同浓度对氨基偶氮苯向 3 种食品模 拟液的迁移行为

对氨基偶氮苯在 3 种模拟液中迁移量变化趋势 相同,随着时间的延长,迁移规律均先逐渐升高后达 到平稳状态,如图2所示。

由图 2a 可知,在 PE 膜中,样品浓度为 250 和 10 mg/kg 时平衡状态下迁移量分别达到最大和最小 值,分别为0.073 58、0.002 569 mg/dm²;在 PP/PE 膜中,样品迁移量最大值和最小值分别为 0.012 285 和 4.67×10⁻⁴ mg/dm², 且对氨基偶氮苯浓度为 1 mg/kg 时,2种试样袋的4%乙酸模拟液中都没有检测到对 氨基偶氮苯迁出。由图 2b 可知,对于 10%乙醇模拟 液, PE 膜中当对氨基偶氮苯浓度为 250 mg/kg 时迁移 量最高,为0.049 299 mg/dm²,当对氨基偶氮苯浓度为 10 mg/kg 时迁移量最低,为 0.001 994 mg/dm²; PP/PE 膜5种添加浓度中迁移量稳定值为0.008 759 mg/dm², 相较迁移到 4%乙酸中的量低。对于 4%乙酸和 10%乙 醇模拟液,当对氨基偶氮苯浓度为10 mg/kg时,初始 阶段无迁出, 10 h 之后检测到迁移物。根据图 2c 可 知,在95%乙醇中对氨基偶氮苯迁移量峰值和谷值分 别为 0.035 4 和 0.002 01 mg/dm²; PP/PE 膜中分别为 0.006 242 和 2.01×10⁻⁴ mg/dm², 且 PP/PE 膜中对氨基 偶氮苯浓度为 50 和 10 mg/kg 时, 10 h 之前 95%乙醇 中未检出对氨基偶氮苯。

同种模拟液中对氨基偶氮苯平衡时迁移量的稳 定值和其浓度密切相关,对氨基偶氮苯浓度越大,其 平衡时迁移量越大。低浓度对氨基偶氮苯比高浓度时 达到平衡状态所需的时间更少,其原因主要是样品主 要通过高聚物的空穴来迁移,浓度高时样品分子占据 的空穴更多,导致迁移物分子在迁移中的路径更复 杂,达到平衡时需要的时间明显增加。不同模拟液中, 当样品浓度为1mg/kg时,实验发现在2种膜中都没 有样品迁出,原因主要是样品浓度过低未迁出或虽有 迁出但因灵敏度等因素影响而无法检测到。2种试样 中,样品浓度相同条件下,其在3种食品模拟液中的 迁移量稳定值,4%乙酸最高,95%乙醇最低,这是 因为对氨基偶氮苯分子中含有氨基和偶氮基团,它 们能够与乙酸分子中的羧基形成氢键,这种相互作 用增强了其在乙酸中的溶解性。同种模拟液下比较 样品在2种膜中迁移量发现,各浓度条件下 PE 膜中 迁移量都更高,主要原因是 PE 膜属于无定型塑料, 结晶度较低,分子间隙较大; PP/PE 膜由于含有 PP 层,其分子链较长,分子间的相互作用力较强,结 晶度较高,分子间隙较小,因此对氨基偶氮苯在 PE 膜中更容易迁移。

2.3 迁移模式参数分析

根据式(1)和式(2)进行线性拟合,计算出2 种膜中不同浓度的样品方程系数 k 和扩散系数 D,对 所得结果进行汇总,如表2 所示。



图 2 PE 与 PE/PP 试样袋上对氨基偶氮苯中的迁移量 Fig.2 Migration amount of p-AAB on PE and PE/PP sample bags

	表 2	对氨基偶氮苯迁移的方程系数和扩散系数
Tab.2	Migra	tion equation and diffusion coefficients of p-AAB

食品模拟液	样品浓度/(mg·kg ⁻¹)	$k_{ m PE}$	$k_{ m PP/PE}$	$D_{\rm PE}/({\rm cm}^2\cdot{\rm s}^{-1})$	$D_{\mathrm{PP/PE}}/(\mathrm{cm}^2\cdot\mathrm{s}^{-1})$
4%乙酸	250	3.06×10^{-3}	3.24×10^{-4}	2.00×10^{-10}	5.53×10^{-12}
	100	1.37×10^{-3}	1.95×10^{-4}	4.14×10^{-11}	2.03×10^{-12}
	50	9.93×10^{-4}	1.21×10^{-4}	2.11×10^{-11}	7.58×10^{-13}
	10	4.94×10^{-4}	1.11×10^{-4}	5.21×10^{-12}	6.34×10^{-13}
	1	_			
10%乙醇	250	1.52×10^{-3}	2.27×10^{-4}	4.97×10^{-11}	2.71×10^{-12}
	100	1.16×10^{-3}	1.38×10^{-4}	2.86×10^{-11}	1.01×10^{-12}
	50	6.65×10^{-4}	1.15×10^{-4}	1.28×10^{-11}	6.07×10^{-13}
	10	4.18×10^{-4}	8.65×10^{-5}	3.70×10^{-12}	3.95×10^{-13}
	1	_		_	—
95%乙醇	250	1.04×10^{-3}	1.72×10^{-4}	2.30×10^{-11}	1.56×10^{-12}
	100	8.94×10^{-4}	7.18×10^{-5}	1.70×10^{-11}	2.73×10^{-13}
	50	6.88×10^{-4}	4.56×10^{-5}	1.00×10^{-11}	1.11×10^{-13}
	10	5.79×10^{-4}	3.11×10^{-5}	7.02×10^{-12}	4.29×10^{-14}
	1				

根据表 2 结果可知,在 PE 膜中,对氨基偶氮苯 向 4%乙酸中迁移时,浓度为 250 mg/kg 条件下对应 的 D_{PE}最大,且 D_{PE}和迁移物浓度存在正相关关系,其 向 10%和 95%乙醇模拟液迁移时,此系数的变化趋势 相一致; PP/PE 膜中,对氨基偶氮苯在 3 种模拟液中的 浓度下降后,对应的扩散系数随之减小。其原因在于, 迁移物浓度提高后在膜两侧产生的压力差增加,分子扩 散趋势增强,因而扩散系数增大。2 种膜的扩散系数对 比,D_{PE}>D_{PP/PE},这和膜的分子结构密切相关,PP/PE 材料为复合膜,其作为对氨基偶氮苯主要扩散通道的无 晶区相比 PE 更复杂,扩散阻力大,因而扩散系数小。

根据式(3)计算出对氨基偶氮苯在3种模拟液 中的分配系数,如表3所示。

由表3可知,PE 膜中对氨基偶氮苯向4%乙酸模 拟液中迁移时的K_{P,F}最小,向95%乙醇模拟液中迁移 时的K_{P,F}最大,在PP/PE 膜中K_{P,F}系数的变化趋势相 一致。K_{P,F}值越大,则对应的迁移量越小,因此平衡 条件下对应的迁移量结果排序为4%乙酸>10%乙 醇>95%乙醇。研究发现,K_{P,F}的主要影响因素为迁移 物的溶解度^[18],表明对氨基偶氮苯在4%乙酸模拟液 中的溶解性好,迁移趋势大,迁移量最高,而在95% 乙醇模拟液中则相反,这一现象与通过迁移实验得到 的结论一致。根据对比分析,在PE和PP/PE 试样中, 对氨基偶氮苯在前者中的分配系数较后者小,表明 PP/PE 提供的扩散通道更复杂,对氨基偶氮苯分子扩 散需要的历程更长。

2.4 对氨基偶氮苯迁移模型的建立与评估

基于 Fick 方程拟合 2 种膜中对氨基偶氮苯向 4% 乙酸模拟液中迁移的数据,对结果进行可视化处理, 如图 3 所示,表 4 为对应的模型参数值。

由表 4 结果可知, 对氨基偶氮苯向 4%乙酸模拟 液中迁移的数据拟合值 R²基本上都高于 0.9, 反映模 型的拟合效果很好。

通过表 4 中 $M_{F,\infty}$ 、A、b结果,对模型参数和迁移物浓度进行拟合后得到:对于 PE 膜, $M_{F,\infty}$ =3.005×10⁻⁴×C-0.001 09, A=2.838×10⁻⁴×C-0.001 06, b=0.032 6×C+7.585;对于 PP/PE 膜, $M_{F,\infty}$ =5.018×10⁻⁵×C-3.007×10⁻⁴,A=4.976×10⁻⁵×C-3.674×10⁻⁴,b=0.018 0×C+12.670。

将以上数据分别代入式(5),确定出2种膜中对 氨基偶氮苯在4%乙酸模拟液中迁移模型如式(6)和 式(7)所示。

Fick-PE: $M_{\rm F,f}$ =3.005×10⁻⁴×C-0.001 09-(2.838×10⁻⁴ × C-0.001 06)× $e^{\frac{-t}{0.032}\frac{-t}{6\times C+7.585}}$ (6)

Fick-PP/PE:
$$M_{\rm F,r}$$
=5.018×10⁻⁵×C-3.007×10⁻⁴-(4.976×

 $10^{-5} \times C - 3.674 \times 10^{-4}) \times e^{\overline{0.018\ 0 \times C + 12.670}}$ (7)

以上模型仅有迁移浓度一个参数,将某一时间下 对氨基偶氮苯添加浓度带入模型,可求出该时间点下 的迁移量。

食品包装膜	合日齿训运	分配系数 K _{P,F}				
	良吅侠拟阀	250 mg/kg	100 mg/kg	50 mg/kg	10 mg/kg	1 mg/kg
PE	4%乙酸	7.543	9.756	11.957	17.162	—
	10%乙醇	105.932	78.238	80.186	63.814	—
	95%乙醇	194.727	115.308	146.644	137.80	—
PP/PE	4%乙酸	221.012	275.543	359.001	610.158	
	10%乙醇	378.506	421.928	502.519	635.474	
	95%乙醇	795.072	916.209	1 068.901	915.850	





图 3 不同浓度对氨基偶氮苯向 4%乙酸模拟液中迁移的 Fick 模型 Fig.3 Fick model for migration of p-AAB with different concentrations to 4% acetic acid

表 4 对氨基偶氮苯向 4%乙酸模拟液中迁移的 Fick 模型参数

Tab.4 Fick model data of p-AAB migrating to 4 % acetic acid					
食品包装膜	迁移物浓度/(mg·kg ⁻¹)	$M_{\mathrm{F},\infty}$	A	b	R^2
	250	0.074 03	0.069 89	15.735 00	0.981 53
	100	0.028 96	0.027 32	10.845 00	0.996 51
PE	50	0.013 93	0.013 13	9.215 00	0.974 62
	10	0.001 91	0.001 78	7.911 00	0.978 25
	1		—	—	_
	250	0.012 24	0.012 07	17.170 00	0.981 92
PP/PE	100	0.004 71	0.004 61	14.470 00	0.905 01
	50	0.002 21	0.002 12	13.570 00	0.991 31
	10	2.011×10^{-4}	1.302×10^{-4}	12.850 00	0.913 67
	1	_	—	_	—

将 4%乙酸模拟液中对氨基偶氮苯实验数据与模型数据对比,然后根据 2 种数值的偏差来验证式(6) 和式(7)的准确性,偏差越小则认为模型的预测准 确性越高,有更高的实际应用价值。对验证所得结果 进行总结,见表 5。

表 5 对氨基偶氮苯在 4%乙酸模拟液中迁移 数据拟合相关系数 Tab.5 Fitting correlation coefficient of migration

data of p-AAB in 4% acetic acid

浓度/(mg·kg ⁻¹)	$R^2_{\rm PE}$	$R^2_{\rm PP/PE}$
250	0.991 01	0.997 92
100	0.989 79	0.996 71
50	0.995 73	0.991 92
10	0.993 84	0.961 86

根据表 5 结果可知, PE 与 PE/PP 试样油墨中任 意浓度对氨基偶氮苯在 4%乙酸模拟液中迁移模型数 据与实验数据的拟合系数均高于 0.93,表明模型可信 度高、拟合效果良好,能够用于该模拟液中样品的迁 移行为预测。

同样的方法分析后,确定出2种膜中对氨基偶氮 苯在10%乙醇模拟液中迁移模型如式(8)、式(9) 所示。

Fick-PE: $M_{\rm E,f}=1.974\times10^{-4}\times C+0.001$ 3–(1.962×10⁻⁴×

 $C+8.436\times10^{-4})\times e^{\frac{-1}{0.021}\times C+14.423}$ Fick-PP/PE: $M_{E_{f}}=3.552\times10^{-5}\times C-1.233\times10^{-4}-(3.398\times10^{-4})$

 $10^{-5} \times C - 7.614 \times 10^{-5}) \times e^{\frac{-t}{0.026 \ 3 \times C + 6.897}}$ (9)

对氨基偶氮苯在 95%乙醇模拟液中迁移模型如 式(10)、式(11)所示。

Fick-PE: $M_{\rm F,f}=1.370\times10^{-4}\times C+0.002$ 22–(1.398×10⁻⁴×

$$C + 0.001\ 79) \times e^{0.062\ 9 \times C + 8.810} \tag{10}$$

Fick-PP/PE: $M_{\rm F,r}$ =2.567×10⁻⁵×C-3.500 7×10⁻⁵-(2.706×

 $10^{-5} \times C - 1.069 \times 10^{-4} \times e^{0.080 \ 6 \times C + 26.178}$ (11)

3 结论

选择4%乙酸、10%和95%乙醇作为食品模拟物, 采用 HPLC 检测技术对油墨中对氨基偶氮苯在 PE 和 PE/PP 膜中的迁移行为和迁移模型进行研究。在 40 ℃ 时,对氨基偶氮苯迁移量随时间延长不断增加,最终 达到平衡状态;在模拟液相同时,对氨基偶氮苯迁移 量和添加浓度存在正相关关系,随着对氨基偶氮苯浓 度逐渐降低,扩散系数逐渐减小,PE 膜中任意浓度 下对氨基偶氮苯的分配系数低于 PP/PE 膜中相应的 数值, 扩散系数大于 PP/PE 膜中相应的数值, 迁移量 大于 PP/PE 膜中相应的数值。在对氨基偶氮苯浓度相 同时,其向4%乙酸模拟液中迁移时分配系数最小, 向 95%乙醇模拟液中迁移时分配系数最大,迁移量排 序为 4%乙酸>10%乙醇>95%乙醇, 说明酸性食品模 拟物更利于 2 种食品包装材料油墨中对氨基偶氮苯的 迁移。在相同模拟液条件下,基于对氨基偶氮苯迁移中 相关参数与浓度的关系方程,构建了其向食品模拟液的 迁移模型,然后利用实验数据进行验证,结果发现该模 型预测性能良好,可用来预测食品包装油墨中对氨基偶 氮苯向食品迁移的规律,避免因对氨基偶氮苯超标造 成食品安全问题。

参考文献:

 [1] 孟恒立,胡云,姜水,等. 生物基可降解餐具中 15 种 芳香胺迁移研究[J]. 包装工程, 2023,44 (13): 166-174.

MENG H L, HU Y, JIANG S, et al. Migration of 15 Aromatic Amines in Biodegradable Tableware [J]. Packaging Engineering, 2023, 44 (13): 166-174.

- [2] 李晴. 复合包装材料中印刷油墨的化学物迁移与危害
 [J]. 化学工程与装备, 2023 (5): 253-254.
 LI Q. Chemical Migration and Harm of Printing Ink in Composite Packaging Materials[J]. Chemical Engineering and Equipment, 2023 (5): 253-254.
- [3] 张黎明,陈晓蕊,殷奕,等.食品接触用塑料材料及制品中1-己烯、矿物油迁移量及溶剂型油墨溶剂残留量测定方法研究[P].天津市:天津市产品质量监督检测技术研究院,2022-07-20.

ZHANG L M, CHEN X R, YIN Y, et al.Determination of 1-Hexene, Mineral oil Migration and Solvent Residue in Solvent Based Ink in Plastic Materials and Products for Food Contact[P]. Tianjin: Tianjin Institute of Product Quality Supervision and Testing Technology, 2022-07-20.

[4] 罗雨阳,陈阳桔,石文松.超高液相色谱法测定湘味
 熟食接触材料中苯胺类的迁移量[J].广州化工,2023,51 (3):142-144.

LUO Y Y, CHEN Y J, SHI W S. Determination of Aniline Migration in Contact Materials of Hunan Flavored Cooked Food by Ultra High Performance Liquid Chromatography[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2023, 51 (3): 142-144.

 [5] 任平,赵洁,居莹,等. 食品接触材料中初级芳香胺 的迁移风险与法规管控[J]. 中国塑料, 2022, 36 (2): 139-146.

REN P, ZHAO J, JU Y, et al. Migration Risk and Regulatory Control of Primary Aromatic Amines in Food Contact Materials[J]. China Plastics, 2022, 36 (2): 139-146.

- [6] 谢静,姜侃,王锐兰,等.欧盟通报我国食品接触材 料安全状况分析[J].现代食品,2022,28 (7):146-149. XIE J, JIANG K, WANG R L, et al. Analysis of the Safety Status of Food Contact Materials in China Reported by the European Union [J]. Modern Food, 2022, 28 (7): 146-149.
- [7] SZABÓ B S, PETROVICS N, KIRCHKESZNER C, et al. Stability Study of Primary Aromatic Amines in Aqueous Food Simulants under Storage Conditions of Food Contact Material Migration Studies[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 33: 100909.
- [8] AHLSTRÖM L H, SPARR E C, BJÖRKLUND E. Determination of Banned Azo Dyes in Consumer Goods[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2005, 24(1): 49-56.
- [9] 刘敏华,刘芳,赵庆珠,等.提高纺织品禁用偶氮染料检测准确度的方法探讨[J].上海纺织科技,2024, 52(2):78-81.

LIU M H, LIU F, ZHAO Q Z, et al. Discussion on the Method of Improving the Detection Accuracy of Banned

Azo Dyes in Textiles[J]. Shanghai Textile Science and Technology, 2024, 52(2): 78-81.

- [10] SZTANDERA L, GARG A, HAYIK S, et al. Mutagenicity of Aminoazo Dyes and Their Reductive-Cleavage Metabolites: A QSAR/QPAR Investigation[J]. Dyes & Pigments, 2003, 59(2): 117-133.
- [11] YAMJALA K, NAINAR M S, RAMISETTI N R. Methods for the Analysis of Azo Dyes Employed in Food Industry – A Review[J]. Food Chemistry, 2016, 192: 813-824.
- [12] 孟宪双,孙小杰,李焘,等. 高效液相色谱-串联质谱 法测定食品接触材料及制品中 33 种初级芳香胺的迁 移量[J]. 质谱学报, 2022, 43 (4): 418-425.
 MENG X S, SUN X J, LI T, et al. Determination of Migration of 33 Primary Aromatic Amines in Food Contact Materials and Products by High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J]. Acta Mass Spectrometry, 2022, 43 (4): 418-425.
- [13] 黄海智,盛华栋,李红艳,等.包装纸中丙烯酰胺及 芳香胺迁移量的检测研究[J].包装工程,2018,39(13): 27-31.

HUANG H Z, SHENG H D, LI H Y, et al. Migration Detection of Acrylamide and Aromatic Amines in Packaging Paper[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(13): 27-31.

- [14] TRIER X, OKHOLM B, FOVERSKOV A, et al. Primary Aromatic Amines (PAAs) in Black Nylon and Other Food-Contact Materials, 2004-2009[J]. Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2010, 27(9): 1325-1335.
- [15] PEZO D, FEDELI M, BOSETTI O, et al. Aromatic Amines from Polyurethane Adhesives in Food Packaging: The Challenge of Identification and Pattern Recognition Using Quadrupole-Time of Flight-Mass Spectrometrye[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 756(756): 49-59.
- [16] BRANDSCH J, MERCEA P, RUTER M, et al. Migration Modeling as a Tool for Quality Assurance of Food Packaging[J]. Food Additives and Contaminants, 2005, 19(5): 92-41.
- [17] BEGLEY T, CASTLE L, FEIGENBAUM A, et al. Evaluation of Migration Models That Might Be Used in Support of Regulations for Food-Contact Plastics[J]. Food Additives and Contaminants, 2005, 22(1): 73-90.
- [18] JENKE D, EGERT T, HENDRICKER A, et al. Simulated Leaching (Migration) Study for a Model Container-Closure System Applicable to Parenteral and Ophthalmic Drug Products[J]. PDA Journal of Pharmaceutical Science and Technology, 2017, 71(2): 68-87.