

## 食品包装安全研究

## 纸质食品包装材料中米氏酮(MK)及相关芳香胺的检测及迁移性研究

王利兵, 吕刚, 冯智劼, 曹丽静, 张彬

(天津出入境检验检疫局, 天津 300201)

**摘要:** 米氏酮(MK)广泛用于纸质食品包装材料的生产, 而米氏酮具有潜在致癌性。采用液相色谱法对纸质食品包装材料中的米氏酮及其相关芳香胺进行了检测和迁移性研究。将实验用的涂有聚乙烯涂层及无涂层的纸板样品放入多种食物模拟物中, 对其中的米氏酮的迁移行为进行了研究和评估。实验选用了水、3%乙酸、10%乙醇以及95%的乙醇作为食品模拟物。同时, 也进行了与MK相关的其它芳香胺的稳定性试验。结果表明: MK在酸性水溶液中的降解是十分明显的, 因MK可能从多种紫色染料或颜料中通过化学或光降解而产生, 所以MK是食品包装材料的潜在迁出物。

**关键词:** 食品包装材料; 米氏酮; 迁移; 检测

**中图分类号:** TB484.1; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)21-0019-04

## Study on Testing and Migration of Michler's Ketone and Related Aromatic Amine from Food Packaging Cardboard Materials

WANG Li-bing, LV Gang, FENG Zhi-jie, CAO Li-jing, ZHANG Bin

(Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of China, Tianjin 300201, China)

**Abstract:** Michler's ketone is widely used in food packaging cardboard manufacture. However, Michler's ketone was proved to be human carcinogens. Testing and migration of Michler's ketone and related aromatic amine from food packaging cardboard materials was studied with liquid chromatography (LC) method. Polyethylene-coated and non-coated cardboard samples were put into food simulants to evaluate the migration of Michler's ketone. Water, 3% acetic acid, 10% ethanol, and 95% ethanol were selected as food simulants. Stability test was carried out on other aromatic amines related to MK. The results showed that MK degraded obviously in acidic water solution. It was concluded that MK is a potential migrant in food packaging materials, because it can be generated from degradation of many purple dyes or pigments through chemical or photo degradation.

**Key words:** food packaging materials; Michler's ketone; migration; testing

纸质包装材料因其轻便、环保, 广泛用于食品包装<sup>[1-8]</sup>。胺基二苯甲酮如米氏酮(MK)、4,4-双(二乙胺基)-苯甲酮(DEAB)和4-二甲胺基-苯甲酮(DMAB)广泛用作多种化学反应的光引发剂<sup>[9-14]</sup>, 也常用于纸质食品包装材料中紫外线固化的印刷油墨的制备。一系列的试验<sup>[15-16]</sup>表明, 在特定的情况下, 印刷油墨用的多种紫色染料能降解生成MK。这一

降解过程可以在食品包装上发生, 这种潜在迁移也会发生在相应的食物上<sup>[17-18]</sup>。在上述的研究中, 在纸质食品包装材料中检出了MK及相关的芳香胺, 这主要是由用于纸制品食品包装材料生产的再生纤维上的印刷油墨残留造成的, 对食品样品的检测并没有发现MK。近年来的研究表明, MK有潜在的致癌性<sup>[19-21]</sup>, 现在很多国家已经不允许MK用于印刷油

收稿日期: 2011-09-05

基金项目: “十一五”科技支撑计划项目(2006BAK02A06)资助

作者简介: 王利兵(1967-), 男, 博士, 天津出入境检验检疫局研究员, 主要从事消费品中有害物质检测及安全性评价技术研究。

墨的生产。现今的纸质食品包装材料生产中,低毒性芳香胺如 DEAB 或 2-胺基-烷基苯甲酮(AMB)已在油墨生产制造领域中替代了 MK。然而,纸质食品包装材料中 MK 及其替代物的检测以及向食品中的迁移研究未见报道,开展纸质食品包装材料中米氏酮及相关芳香胺的检测对于确保食品包装材料的安全使用具有重要意义。

笔者选择 MK 及其相关芳香胺作为研究对象,研究其从纸板向食品模拟物的迁移行为,并对这些化合物的潜在迁移性进行了评估。

## 1 实验

### 1.1 仪器装置

Acella 型液相色谱仪,美国 Thermofisher 公司,配二极管阵列检测器;色谱柱, Hypersil Gold 50 mm × 2.1 mm, 1.9 μm; 甲醇/水作为流动相, 200 μL/min, 梯度模式: 6.4 min 的 65% 甲醇, 然后线性增加直到 11 min 变为 90% 的甲醇, 维持 5 min; 进样体积为 10 μL; 柱温保持在 25 °C; 检测波长 375 nm; 流动相在线超声脱气。

恒温加热槽, RP855C, 德国 Lauda 公司; 旋转蒸发器, R-115, 瑞士 Buchi 公司; 超声萃取仪, T780, 德国 Elma 公司。

### 1.2 试剂

4,4'-双(二甲胺基)-苯甲酮[米氏酮, MK], 标准品, 购自 Acros(Sigma-Aldrich, 美国); 4,4'-双(二乙胺基)-苯甲酮[DEAB], > 98%, 购自 Acros(Sigma-Aldrich, 美国); 4-二甲胺基-苯甲酮[DMAB], 98%, 2-甲胺基-苯甲酮[AMB], 99%, 三乙胺等, 均购自 Aldrich(Steinheim, 德国)。

### 1.3 样品

研究用的纸板样品均购自某纸、纸板类食品包装生产企业, 样品 A, B, D 和 E 用蓝色颜料做着色剂, 样品 C 无颜料, 纸板纤维材料完全相同。

### 1.4 步骤

#### 1.4.1 从待测样品中提取 MK

为了测定纸板样品中的 MK 质量浓度, 样品被放入 60 °C 的乙醇中, 抽提 4 h, AMB 作为内标物。

#### 1.4.2 回收率/稳定性实验

为了证明在测试条件下待测物质是稳定的, 进行了稳定性试验。在每个测试中, 分别向 25.0 g 的 3%

乙酸、25.0 g 的 10% 乙醇和 12.0 g 的 95% 乙醇注入 4 种待测化合物, 然后转移到 HPLC 小瓶中, 各组分的实际浓度为 1.2 μg/g。样品在 40 °C 时, 避光、密闭保存 2, 4, 7, 10 d。然后将模拟物按以上流程进行试验, 测试均重复 3 次, 用外标法定量。

#### 1.4.3 提取/迁移性实验

为确定 MK 从待测样品向食物转移的可能性, 迁移性实验是在 40 °C 的条件下, 进行 10 d。以 3% (质量分数) 的乙酸和 10% (体积分数) 乙醇作为水性模拟物, 以 95% 的乙醇作为脂类模拟物。由于 MK 的光反应活性, 样品应避光保存。

接下来的液-液萃取是为了获得适合于 HPLC 分析的萃取物。使用 NaOH(3% 的乙酸) 或三乙胺(乙醇溶液) 将 pH 调整到 10 以保证胺基为自由基团。然后食品模拟物用乙醚萃取 3 次(体积比为 1:5)。在用 10% 乙醇做迁移实验时, 将 0.25 g 的乙酸钠加入到乙醇溶液中, 以便加速相分离。之后收集浓缩萃取物, 在氮气吹干后, 再溶解在 1 mL 50% (体积分数) 的乙醇水溶液中, 密闭后, 待高效液相色谱分析。

对于 95% 的乙醇模拟物样品, 加入 200 μL 的三乙胺, 用旋转蒸发器蒸发近干, 再溶解于 50% (体积分数) 的乙醇水溶液中, 密闭后, 待高效液相色谱分析。

在以上所有定量试验中, 都使用 0.25 g 的 AMB (2 μg/g) 乙醇溶液做内标物, 在浓缩步骤前加入到各样品中。每个样品重复试验 3 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试验样品中目标胺基化合物的测定

第 1 步是为了测定纸板样品中的目标胺基化合物的量。实验结果见表 1。

表 1 样品中米氏酮质量浓度及迁移量 (n=3, 95% 置信水平)

Tab. 1 Concentrations of Michler's ketone found in the samples (n=3, 95% confidence level)

样品	MK 质量浓度 /(μg · g <sup>-1</sup> )	MK 在待测样品中的迁移值/(μg · g <sup>-1</sup> )		
		3% 乙酸	10% 乙醇	95% 乙醇
A	0.12 ± 0.05	N. D.	N. D.	—
B	0.15 ± 0.02	N. D.	N. D.	0.16
C	0.11 ± 0.03	N. D.	N. D.	N. D.
D	0.15 ± 0.02	N. D.	N. D.	—
E	0.18 ± 0.02	N. D.	N. D.	0.16

从中可见,在所有的样品中均检测出 MK,而 DEAB 只能在检出限附近检出。需指出的是,所有的提取物(样品 C 除外)都呈现轻微的蓝色,这是因为萃取出了蓝色染料。

## 2.2 回收率/稳定性实验

迁移物质在食物或食品模拟物<sup>[22]</sup>中会分解或与其发生化学反应。正因为如此,直到现在也没有 MK 在食物或食品模拟物中检出的报道。稳定性实验目的就是为验证和确认迁移性实验的结果。首先要建立并验证在食品模拟物中胺基化合物的测定方法。标准溶液中的待测化合物的测试数据见表 2。

表 2 在标准溶液中(乙醇与水体积比为 50 : 50)待测化合物的线性行为和检出限

Tab. 2 Linearity and detection limit of chemicals to be tested in standard solutions (ethanol/water 50 : 50 by volume)

化合物	线性相关系数 $r$	检出限 $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	线性范围 $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
AMB	0.989	0.20	0.30~1.85
DMAB	0.998	0.05	0.10~2.00
MK	0.999	0.05	0.10~2.00
DEAB	0.999	0.02	0.10~2.00

在同为乙醇模拟物的情况下(10%和 95%),所有待测化合物都是稳定的,见图 1 和 2。在 95%的乙

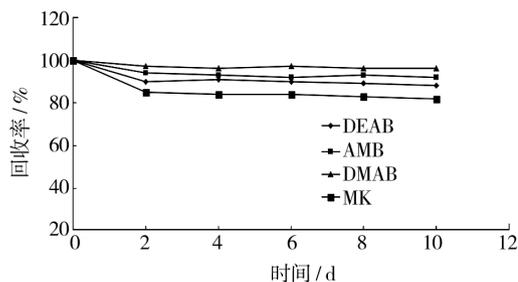


图 1 试验化合物于 40 °C 下在 10%乙醇溶液中的回收率  
Fig. 1 Recovery of the tested compounds at 40 °C from 10% ethanol

醇中, MK 有部分降解,损失率大约在 15%。10%乙醇模拟物中样品第 4 天测试的 HPLC 谱图见图 3。

3%乙酸食品模拟物中待测组分的稳定性结果见图 4。AMB 和 DEAB 都有较高的稳定性,它们回收率的波动较小,在正常的范围内,而 DMAB 和 MK 在此模拟物中的回收率都非常低。对于 MK,在 40 °C 密闭保存 10 d 后,回收率仅为 10.0%。色谱图上 2

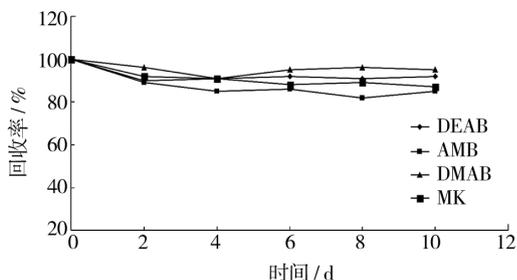


图 2 试验化合物于 40 °C 下在 95%乙醇溶液中的回收率  
Fig. 2 Recovery of the tested compounds at 40 °C from 95% ethanol

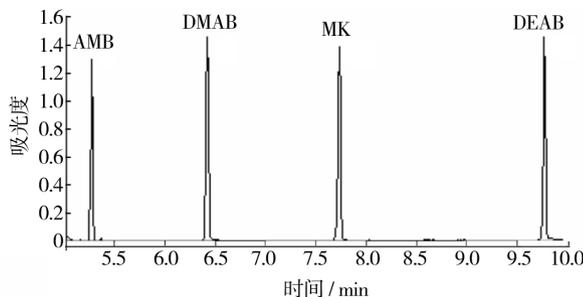


图 3 稳定性实验的 HPLC 谱图(样品:10%乙醇,4 d)  
Fig. 3 HPLC chromatogram from the stability test(sample: 10% ethanol, 4 days)

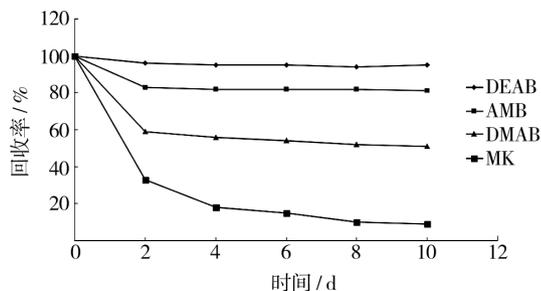


图 4 试验化合物于 40 °C 下在 3%乙酸溶液中的回收率  
Fig. 4 Recovery of the tested compounds at 40 °C from 3% acetic acid

种新物质峰的出现也证明了 MK 和 DMAB 的化学不稳定性,即在稳定性实验条件下待测化合物发生了化学降解,降解产物先于 AMB 在高效液相色谱图中出来。从单独测试化合物的稳定性试验中可以看出,第一个出来的峰是 MK 的降解产物,接下来的是 DMAB 的降解产物。综上所述,用 3%乙酸作为食品模拟物测试 MK 所得的实验结果的可靠性是值得商榷的。

基于如上的研究,其他 3 种胺基化合物中的任何一种都可以作为 MK 测试的内标物。选择 AMB 作为后面研究的内标物,主要是因为 DMAB 在乙酸中的稳定性较差,且在某些样品中 DMAB 有痕量的检出。

### 2.3 萃取/迁移性测试

在进行迁移实验研究时,首先采用单面接触方式,使用表 1 中给出的液体模拟物测试 PE 涂层的纸板(样品 B、C 和 E),因为这最接近实际使用情况。对于没有 PE 涂层的纸板(样品 A 和 D)采用全部浸入的方式,液体模拟物全部浸透纸质样品。虽然无 PE 涂层的纸质食品接触材料较少,一般只是在包装脱水食品时才用到,为了研究测试样品在不同食品模拟物中萃取的效果,分别做了单面实验和双面浸入实验。

在乙酸中进行的单面测试分析中并没有待测组分明显的迁移发生,见表 1。可以推断进行单面测试时,MK 在水相和聚烯烃相分配时,完全分配了在测试样品的聚烯烃相。考虑到 MK 的胺基特性,从纸板上通过聚烯烃层进入到酸性食品模拟物是非常可能的,MK 迁移量可能比检出限的测量值要高一些。MK 的降解产物在酸性迁移溶液中都未检测到,这可能是因为在降解产物在水相和聚烯烃相的再分配过程中,重新进入到聚烯烃相中。在浸入实验中,样品 A 和样品 D 都未检测到 MK。而在样品 A 得到的萃取液中,检测出了 MK 的降解产物,实验结果表明酸性环境对萃取 MK 有利。

对于 10% 的乙醇,也未检测出待测组分从样品向食品模拟物的迁移,表明待测组分在纸板相和水相间的分配系数极低。

对于 95% 乙醇作为脂类食品模拟物的情况,待测组分在样品 B 和 E 中表现出了定量迁移行为。当样品放置一段时间后再萃取时,未见 MK 检出来。样品 C 的迁移低于检出限。

## 3 结论

虽然 MK 在很多国家已被禁止使用,但是无法完全杜绝其出现在由纤维组成的食品包装材料中。采用液相色谱法对纸质食品包装材料中的 MK 及相关芳香胺进行了检测和迁移行为研究,结果表明 MK 在乙酸中有明显的降解,在测试时应特别注意,以免给出假阴性结果;对聚烯烃(或其他聚合物)涂层样品而

言,如测试结果的准确性要求不是很高,可以用 95% 的乙醇作为食品模拟物;用 10% 的乙醇作为非酸性水性食物的食品模拟物是合适的。对实际样品的测试结果表明,对纸质食品包装材料中的 MK 及相关芳香胺进行监控是必要的。

### 参考文献:

- [1] 刘延莉,黎继烈,李忠海,等. 纸质食品包装材料的研究现状[J]. 包装工程,2010,31(7):108-113.
- [2] 黄崇杏,王志伟,王双飞,等. 国内外食品接触纸质包装材料安全法规的现状[J]. 包装工程,2008,29(9):204-207.
- [3] 黄崇杏,鲍若璐,王磊,等.  $\epsilon$ -聚赖氨酸抗菌剂的制备及其在食品包装纸中的应用[J]. 包装工程,2010,31(21):37-41.
- [4] 谷吉海,董静. 阻隔薄膜在复合软包装材料中的应用与发展动向[J]. 包装工程,2010,31(5):112-116.
- [5] 王晓予,高卫东. 针对天然环保材料的包装设计可行性分析[J]. 包装工程,2009,30(11):234-236.
- [6] 黄崇杏,王志伟,王双飞. 纸质食品包装材料中的残留污染物[J]. 包装工程,2007,28(7):12-15.
- [7] 周亮. 抗菌纸的研究进展[J]. 包装工程,2005,26(5):103-105.
- [8] 李天德. 浅谈高脂肪食品及脱水食品包装[J]. 包装工程,1999,20(1):28-30.
- [9] 葛纪龙. 染料中间体四甲基(四乙基)米氏酮的研究进展[J]. 中国石油和化工,1999(8):47-48.
- [10] 林滨兰,王磊. 泡沫塑料富集硫代米氏酮目视比色法野外快速测定痕量金[J]. 陕西地质,2001,19(1):99-102.
- [11] ZHU Q Q, FINK M, SEITZ F, et al. On the Photolysis of Bis(2-(ortho-chlorophenyl)-4,5-diphenylimidazole) Sensitized by 2-isopropylthioxanthone or Michler's Ketone [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 1991, 59(2):255-263.
- [12] MARY V B, ANDONG L, TRIFUNAC A D. Solvent Effects on the Photochemistry of a Ketocyanine Dye and Its Functional Analog, Michler's Ketone [J]. Journal of Physical Chemistry, 1992, 96:212-217.
- [13] ZHENG Min, YANG Mu-zhi, LIU Shang-zhi, et al. Photopolymerization of Propargyl Acetate with Michler's Ketone as Photoinitiator [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 1995, 13(1):74-77.

从图 1c 看出, 纸箱的空箱抗压强度随贮存时间的增加而降低, 空箱抗压强度由 1 180 N 降低到 650 N, 下降了大约 50%。

从图 1d 看出, 纸箱在放入冷库后耐破度在短时间内快速升高, 之后降低, 并在 8 d 之后基本稳定在某一小范围内。

从图 1e 看出, 纸箱粘合强度随时间增加而降低, 并在 8 d 之后基本稳定, 降低了大约 21%。

低温贮存下空箱抗压强度是纸板力学性能下降最大的一项指标。并且在试验过程中发现, 相同含水率下, 常温下贮存的纸箱力学性能比低温贮存的纸箱力学性能好。

## 4 结论

从以上分析可以看出, 低温下纸箱力学性能降低主要有三方面的原因。

1) 放入冷库的瓦楞纸箱吸收水分, 纸箱的含水量升高, 纸箱的力学性能指标也随之下降。纸箱含水量对各项力学性能指标的影响大小不同, 对空箱抗压和粘合强度的影响最大。

2) 整个试验过程看, 低温下纸箱含水率的升高不是纸箱力学性能下降的主要因素, 而是纸板中所含水分子状态的变化引起的。纸箱中的水属于非结合水, 存在于纸板空隙中, 在摄氏零度下变为固体冰, 冰对纸箱

的纤维有破坏作用, 导致纸箱的力学性能降低较大。

3) 低温对纸箱粘合剂中的水分也有很大的影响, 粘合剂使用性能下降, 导致粘合强度急剧下降。

4) 为防止低温贮存下纸箱力学性能的降低, 在不增加成本的情况下, 可以从改变纸箱的结构设计<sup>[7-8]</sup>、改变粘合剂的配方等方面来考虑。

## 参考文献:

- [1] 张书彬, 曾好. 成型工艺对瓦楞纸箱强度影响的实验研究[J]. 包装工程, 2006, 27(3): 42-43.
- [2] 郭娟, 张进, 李然. 环境湿度对瓦楞纸箱寿命的影响[J]. 包装工程, 2007, 28(12): 101-103.
- [3] 康启来. 对瓦楞纸箱强度有影响的若干因素[J]. 广东印刷, 2006(5): 49-50.
- [4] 付云刚, 郭延锋. 不同温湿条件下双瓦楞纸板力学性能的试验研究[J]. 包装工程, 2008, 29(4): 51-53.
- [5] 程小琴, 马庭, 王一临. 环境湿度对瓦楞纸板力学性能的影响[J]. 包装工程, 2002, 23(1): 17-18.
- [6] 王俊丽, 郑全成. 瓦楞纸箱的含水率对力学性能的影响[J]. 兰州交通大学学报(自然科学版), 2006, 25(3): 134-136.
- [7] 廖敏, 戴跃洪. 瓦楞纸箱结构设计及其优化方法[J]. 包装工程, 2006, 27(4): 153-156.
- [8] 唐静静, 徐雪萌. 冷冻食品用瓦楞纸箱结构设计研究[J]. 包装工程, 2011, 32(9): 37-39.
- [14] DREGER Z A, LANG J M, DRICKAMER H G. Phosphorescence Induced by Pressure and Continuous Light Irradiation of Benzophenone and 4, 4'-bis(dimethylamino) benzophenone in Solid Polymers at Room-temperature[J]. Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(11): 4637-4645.
- [15] YATOME C, YAMADA S, OGAWA T. Degradation of Crystal Violet by Nocardia-Corallina [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1993, 38: 565-569.
- [16] GUILHERME L I. Mechanism of Dye Bleaching Upon Laser Excitation of Crystal Violet Bound to Bovine Serum-albumin[J]. Chemistry Letters, 1997, 26(3): 243-244.
- [17] LAURENCE C, OFFEN C P, BAXTER M. Migration Studies from Paper and Board Food Packaging Materials. Part 1. Compositional Analysis[J]. Food Additives and Contaminants, 1997, 14(1): 35-44.
- [18] LAURENCE C, ANDREW P D, CHRISTINA A H. Migration Studies from Paper and Board Food Packaging Materials. Part 2. Survey for Residues of Dialkylamino Benzophenone UV-cure ink Photoinitiators [J]. Food Additives and Contaminants, 1997, 14(1): 45-52.
- [19] OZAKI A, YAMAGUCHI Y, FUJITA T. Chemical Analysis and Genotoxicological Safety Assessment of Paper and Paperboard Used for Food Packaging[J]. Food and Chemical Toxicology, 2004, 42(8): 1323-1337.
- [20] KIRK T K, JANICE L B. Dose-response Relationship for Rat-Liver DNA-damage Caused by 49 Rodent Carcinogens[J]. Toxicology, 1994, 88(1-3): 31-49.
- [21] HAURI H, LUTOLF B, SCHLEGEL U, et al. Determination of Carcinogenic Aromatic Amines in Dyes, Cosmetics, Finger Paints and Inks for Pens and Tattoos with LC/MS [J]. Mitt Lebensm Hyg, 2005, 96: 321-335.
- [22] DEMERTZIS P G, FRANZ R. Systematic Study on the Stability of Selected Polymer Antioxidants in EU Official Aqueous and Alternative Food Simulants Using HPLC[J]. Food Additives and Contaminants, 1998, 15(1): 93-99.

(上接第 22 页)