

载银沸石在抗菌牛皮纸中迁移实验研究

钟泽辉, 李 婷

(湖南工业大学, 株洲 412007)

摘要: 制备了载银沸石抗菌牛皮纸, 运用原子吸收光谱研究了 40 ℃ 下抗菌剂在蒸馏水、4% (体积分数) 乙酸、65% 乙醇、正己烷和橄榄油中的迁移情况。结果表明: 抗菌剂添加量为 0.5% 的抗菌牛皮纸中含有载银沸石的初始质量浓度为 2.85 mg/L。当不同食品模拟物在迁移时间分别为 2, 24, 96, 240, 960 h 时, 没添加载银沸石的牛皮纸浸泡的食品模拟液中均未检测到载银沸石, 而添加量为 0.5% 的抗菌牛皮纸在蒸馏水、4% 乙酸和 65% 乙醇中均有迁移, 且迁移量大小为: 65% 乙醇 > 4% 乙酸 > 蒸馏水, 但正己烷和橄榄油中未检测到抗菌剂。

关键词: 载银沸石; 抗菌牛皮纸; 迁移; 原子吸收光谱

中图分类号: TB484.1; TS807 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)21-0023-04

Experimental Study of Migration of Silver-loaded Zeolite in Antibacterial Kraft Paper

ZHONG Ze-hui, LI Ting

(Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: The antibacterial kraft paper with silver-loaded zeolite was prepared. The migration of antibacterial agent at 40 ℃ in distilled water, 4% (V/V) acetic acid, 65% ethanol, Olive oil, and N-hexane were studied by using AAS. Results showed that the initial concentration of silver-loaded zeolite in antibacterial kraft paper with the addition of 0.5% antibacterial agent is 2.85 mg/L; while the time of migration is 2 h, 24 h, 96 h, 240 h, and 960 h respectively, there are no antibacterial agent in kraft paper with 0.0% antibacterial agent; however, migration of antibacterial paper with 0.5% silver-loaded zeolite in distilled water, 4% acetic acid, 65% ethanol are detected, and the migration amount are 65% ethanol > 4% acetic acid > distilled water; moreover, antibacterial agent is hardly found in Olive oil and N-hexane.

Key words: silver-loaded zeolite; antibacterial kraft paper; migration; AAS

随着功能性纸包装材料的兴起, 人们对新型材料安全性能要求越来越高。迁移作为目前十分活跃的研究领域, 其对新型材料的安全性能评价提供了新的研究途径。虽然关于载银沸石抗菌剂在纸中的迁移问题研究目前还未见报道, 但是有关新型抗菌包装材料中抗菌剂的迁移研究却不少见。李学红^[1]选用丙烯酸酯涂膜和聚乳酸膜作为包装材料基质, 研究了抗菌成分尼泊金乙酯和苯甲酸的迁移行为, 并基于 Fick 公式建立了尼泊金乙酯和苯甲酸在膜中的迁移模型。崔珊珊等人^[2]分别研究了 25 ℃ 下由 Nisin

和壳聚糖制成的抗菌涂层在 100 mL 2% 蔗糖溶液、2% NaCl 溶液及水中的扩散量。G. G. Buonocore 等人^[3]研究了 25 ℃ 下交联聚乙烯醇中抗菌剂 lysozyme, nisin 和 sodium benzoate 向水中的迁移。E. Mascheroni 等人^[4]研究了抗菌聚乳酸聚合物包装薄膜中蜂胶的扩散, 使用菲克模型计算了聚乳酸/食品模拟物界面上添加剂的迁移量并得出了分析模型。

载银沸石抗菌剂在纸张中的迁移研究, 主要是针对其中银离子迁移情况进行分析。目前国内外关于可迁移性金属离子的迁移备受科研人员关注, 大多都

收稿日期: 2011-07-30

基金项目: 湖南省科技厅支持项目(2011SK3131)

作者简介: 钟泽辉(1970—), 男, 湖南株洲人, 博士, 湖南工业大学教授, 主要研究方向为印刷图形与图像处理、包装印刷新材料。

采用原子吸收光谱法对可迁移性金属离子进行检测研究^[5-10]。载银沸石抗菌纸作为新型安全环保的功能性材料之一,其在实际生产应用中还极其少见,而载银沸石已经在塑料食品包装中得到了广泛应用^[11]。笔者将载银沸石添加到纸张中制备载银沸石抗菌纸,并研究其在不同类型食品中的迁移,从而拓宽功能性纸包装材料的应用领域。分别采用蒸馏水、4%(体积分数,后同)乙酸、橄榄油和正己烷、65%乙醇作为中性食品、酸性食品、油脂食品和酒精性饮料食品模拟物,采用原子吸收光谱对 40℃ 下载银沸石在纸张中的迁移进行实验模拟,为抗菌剂在纸张中迁移模型的建立奠定基础。

1 实验

1.1 材料与主要试剂

载银沸石(自制),载银沸石抗菌牛皮纸(自制),聚乙烯醇 17-99(深圳市宏鑫源化工有限公司),蒸馏水(三级纯),4%(体积分数)乙酸(分析纯),65%乙醇(分析纯,湖南师大化学试剂厂),正己烷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),山润橄榄茶籽油(湖南山润茶油科技发展有限公司),浓硝酸(65%~68%,分析纯,衡阳市凯信化工试剂有限公司),银标准溶液(中南大学冶金学院)。

1.2 主要设备

GZX-9246MBE 电热恒温鼓风干燥箱,聚四氟乙烯罐,ZH-4 型纸与纸板厚度测定仪,JH1003N 电子天平,JBV-III 变频调速搅拌器,ZC-10 智能型超级恒温水槽,TAS-990F 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司),404-1 红外线干燥箱;DHP-9082 电热恒温培养箱,恒温恒湿箱,聚四氟乙烯内罐,移液枪(1~100 μL ,100~1000 μL ,Dragon Medical (Shanghai) Limited)。

1.3 方法

1.3.1 抗菌牛皮纸的制备

往已经完全溶解的 2% 的 PVA 溶液中分别添加 0,0.5%,1.0%,1.5% 和 2.0% 的载银沸石抗菌剂,搅拌均匀。通过自制的施胶装置将不同浓度的抗菌胶黏剂涂布到 100 mm×100 mm 牛皮纸上,自然干燥后用同样的方法涂布另一面。待牛皮纸完全干燥后将其放入 23℃,相对湿度为 55% 条件下处理 48 h。并运用纸与纸板厚度测定仪和电子天平对 100

mm×100 mm 的牛皮纸和施胶后牛皮纸的厚度和定量进行检测。其中厚度测量中每张纸样采集 5 个点,每个浓度至少测量 3 个以上试样,而定量测量中每组浓度纸样至少测定 3 次,并对结果取平均值。

1.3.2 抗菌牛皮纸的迁移实验

1) 实验条件的确定。

采用蒸馏水、4% 乙酸、65% 乙醇、正己烷和橄榄油为食品模拟物。由于迁移实验耗时长,成本高,在实际中常常采用一定的加速方法对迁移物的迁移进行模拟。根据美国食品和药品监督管理局(FDA)规定,40℃ 样品浸泡 10 d,相当于 20℃ 下处理 6~12 个月,并且在 2,24,96 和 240 h 下必须取样进行检测^[12-13]。为更准确检测包装材料中抗菌剂的迁移情况,拟采用在 2,24,96,240 和 960 h 时进行实验。

2) 抗菌牛皮纸中载银沸石的初始浓度。

5 mm×5 mm 小块样品,称量前在天平附近至少平衡 20 min。取 0.379 g(相当于 25 mm×100 mm 抗菌牛皮纸质量)载银沸石添加浓度为 0.5% 的绝干抗菌牛皮纸放于聚四氟乙烯内罐,加入 10 mL 浓 HNO_3 ,浸泡 0.5 h,放于鼓风干燥箱中,使之升温至 95℃,保持 10 min 后,再升温至 185℃,保持 20 min,冷却后定容至 50 mL。同时做空白实验^[8]。

3) 载银沸石的迁移实验。

取 25 mm×100 mm 的 0,0.5% 组抗菌牛皮纸分别置于 50 mL 蒸馏水、4% 乙酸、65% 乙醇、正己烷和橄榄油中,并将各试样放于 40℃ 的恒温培养箱中。在浸泡 2,24,96,240 和 960 h 后,分别取 10 mL 提取液用于 AAS 分析^[14]。

4) 仪器的参数设置。

采用 TAS-990 F 型原子吸收分光光度计分别对上述试样进行检测,其中参数设置为:Ag 波长为 328.1 nm,采用乙炔为燃气,空气为助燃气,灯电流采用 2.0 mA,预热灯电流为 2.0 mA,狭缝宽度为 0.4 nm,负高压为 300,燃气流量为 1 000 mL/min,燃烧高度为 6.0 mm。

2 结果与讨论

2.1 抗菌牛皮纸的施胶量

不同抗菌剂添加量的牛皮纸的厚度与定量变化见表 1。

表 1 牛皮纸和抗菌牛皮纸的厚度与定量

Tab.1 Thickness and ration of kraft paper and antibacterial kraft paper

抗菌剂的添加量/%	样品	同一张纸的厚度平均值/mm	定量/(g·m ⁻²)	厚度平均值/mm	定量平均值/(g·m ⁻²)
牛皮纸原样(不施胶)	1	0.221	140.87	0.222	140.55
	2	0.218	139.25		
	3	0.227	141.53		
0(施胶但不添加抗菌剂)	1	0.224	141.27	0.224	142.23
	2	0.222	142.24		
	3	0.226	143.18		
0.5	1	0.224	141.76	0.225	142.68
	2	0.227	144.56		
	3	0.226	141.72		
1.0	1	0.231	141.38	0.229	143.03
	2	0.227	143.74		
	3	0.229	143.97		
1.5	1	0.229	143.26	0.229	143.83
	2	0.234	143.76		
	3	0.224	144.47		
2.0	1	0.226	145.44	0.228	145.56
	2	0.225	147.45		
	3	0.233	143.79		

由表 1 可知,施胶前的牛皮纸的定量和厚度均略小于施胶后的纸样,并且由于纸张中载银沸石固含量的不断增加,纸张厚度和定量呈现不断增加的趋势。由此可知,载银沸石的少量加入对纸张的厚度和定量影响不明显,并且同一载银沸石添加量下的不同纸张的厚度和定量虽然存在偏差,但是这种偏差很小,故假设迁移实验中同一载银沸石添加量下不同纸样间抗菌胶粘剂的偏差可忽略不计。

表 3 载银沸石添加量为 0.5% 抗菌牛皮纸的原子吸收

Tab.3 AAS of antibacterial kraft paper with 0.5% silver-loade zeolite

时间/h	蒸馏水		4%乙酸		65%乙醇		正己烷/橄榄油	
	实际浓度/(mg·L ⁻¹)	RSD/%	实际浓度/(mg·L ⁻¹)	RSD/%	实际浓度/(mg·L ⁻¹)	RSD/%	实际浓度/(mg·L ⁻¹)	RSD/%
2	—	3.875 8	0.41	0.278 8	—	1.552 2	—	—
24	—	1.198 4	0.3	0.521 0	0.03	0.794 5	—	—
96	—	1.203 5	0.462	0.449 5	0.331	0.595 9	—	—
240	0.024	0.397 4	0.998	0.671 4	1.264	0.276 6	—	—
960	0.045	0.542 7	1.125	0.563 0	1.891	0.852 3	—	—

通过检测发现,添加量为 0 的抗菌牛皮纸在 5 种食品模拟浸泡液中均未检测到银离子。而由表 2 可知,载

2.2 迁移实验分析

2.2.1 银标准曲线的绘制

取银标准液分别稀释成 0.5,1,3,5 mg/L 等不同浓度,用原子吸收分光光度计检测各浓度下的吸收值,银标准曲线见图 1。

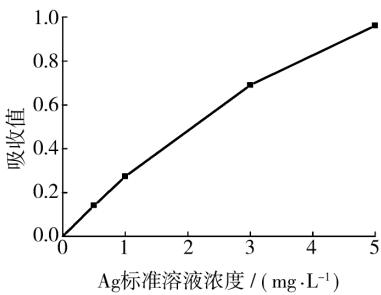


图 1 银标准溶液的标准曲线

Fig. 1 Standard curve of silver standard solution

2.2.2 0.5%载银沸石抗菌牛皮纸的初始质量浓度

由原子吸收检测可看出,振荡后的浓 HNO₃ 浸泡液定容至 50 倍稀释后,原液中载银沸石的质量浓度为 2.85 mg/L,见表 2。

表 2 沸石和载银沸石的 AAS*

Tab.2 AAS of zeolite and silver-loaded zeolite

载银沸石添加量/%	50 倍稀释后浓度平均值/(mg·L ⁻¹)	RSD/%	原液浓度/(mg·L ⁻¹)
0.0%	—	—	—
0.5%	0.057	1.1984	2.85

*: “—”表示未检出,后同。

2.2.3 迁移实验

通过 AAS 检测研究添加量为 0,0.5%的载银沸石抗菌牛皮纸在蒸馏水、4%乙酸、65%乙醇、正己烷和橄榄油中的迁移情况,其结果见表 3。

银沸石添加量为 0.5%时,其在蒸馏水、4%乙酸和 65%乙醇中均有迁移,且食品模拟物的迁移量大小顺序为:

65%乙醇>4%乙酸>蒸馏水,载银沸石在食品模拟物中的迁移量随着时间的延长而逐渐增加。正己烷和橄榄油中均未检出银离子的存在,故正己烷和橄榄油不适用于模拟载银沸石在脂肪类食品中的迁移。

食品模拟物分别为蒸馏水、4%乙酸和 65%乙醇时,载银沸石中银离子的迁移情况见表 4。

表 4 抗菌纸中载银沸石在蒸馏水、4%乙酸、65%乙醇中的迁移实验结果

Tab.4 Migration experiment result of silver-loaded zeolite from antibacterial paper in distilled water, 4% acetic acid, and 65% ethanol

食品模拟物	时间/h	迁移量 $C_F/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	初始浓度 $C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	迁移率 $(C_F/C_0)/\%$
蒸馏水	2	—	2.85	—
	24	—		—
	96	—		—
	240	0.024		0.84
	960	0.045		1.58
4%乙酸	2	0.41	2.85	14.39
	24	0.30		10.53
	96	0.462		16.21
	240	0.998		35.02
	960	1.125		39.47
65%乙醇	2	—	2.85	—
	24	0.03		1.05
	96	0.331		11.61
	240	1.264		44.35
	960	1.891		66.35

由表 4 可知,载银沸石中 Ag^+ 在蒸馏水中的迁移量逐渐增大。当浸泡时间不大于 96 h 时,浸泡液中 Ag^+ 含量都为负值,这说明此时 Ag^+ 含量远远低于银标准溶液范围,此时的迁移率可忽略不计;当迁移时间大于等于 240 h 时,从抗菌纸中迁移出的 Ag^+ 也逐渐增加。与抗菌纸中载银沸石的初始浓度相比,载银沸石在蒸馏水的迁移量和迁移率都不大。

载银沸石在 4%乙酸中的迁移量和迁移率都远远大于蒸馏水。当迁移时间为 2 h 时,乙酸浸泡液中 Ag^+ 含量较高,但之后又出现小幅波动,这可能与浸泡容器的密封性及乙酸的易挥发性能有关。当迁移时间大于 24 h,乙酸中食品模拟物浓度逐渐增大,最大迁移量达到1.125 mg/L,最大迁移率高达 39.47%。

当迁移时间为 2 h 时,乙醇中载银沸石的迁移量检测为负值,即乙醇中载银沸石的量低于标准曲线范围,此

时其迁移率可忽略;当迁移时间大于 2 h,载银沸石在 65%乙醇中的迁移量和迁移率逐渐增加。当迁移时间为 960 h 时,乙酸中抗菌剂的质量浓度高达 1.891 mg/L,迁移率高达 66.35%。

3 结论

1) 施胶前的牛皮纸的定量和厚度均略小于施胶后的纸样,且纸张厚度和定量随抗菌剂的增加而小幅增大。实验中忽略同一浓度纸张间施胶量和载银沸石含量的偏差。

2) 当抗菌纸中载银沸石添加量为 0.5%时,纸张中抗菌剂的初始质量浓度为 2.85 mg/L。

3) 当抗菌纸中载银沸石添加量为 0 时,蒸馏水、4%乙酸、65%乙醇、正己烷和橄榄油中均未检测到银离子存在;当抗菌纸中载银沸石添加量为 0.5%时,其在蒸馏水、4%乙酸和 65%乙醇中均有迁移,但在正己烷和橄榄油中均未检出银离子的存在。食品模拟物的迁移量大小顺序为:65%乙醇>4%乙酸>蒸馏水,载银沸石在食品模拟物中的迁移量随着时间的延长而逐渐增加。

参考文献:

- [1] 李学红. 环糊精在抗菌食品包装中的基础应用研究[D]. 无锡:江南大学,2007.
- [2] 崔珊珊,卢立新,刘志刚. 食品模拟液对抗菌涂层中 Ni-sin 扩散性的影响[J]. 包装学报,2009,1(1):16—18.
- [3] BUONOCORE G G, Del NOBILE M A, PANIZZA A, et al. A General Approach to Describe the Antimicrobial Agent Release from Highly Swellable Films Intended for Food Packaging Applications[J]. Journal of Controlled Release, 2003,90:97—107.
- [4] MASCHERONI Erika, GUILLARD Valérie, NALIN Federico, et al. Diffusivity of Propolis Compounds in Poly(lactic Acid) Polymer for the Development of Anti-microbial Packaging Films[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 98:294—301.
- [5] 石敏,郝爱国. AAS 测定纸巾中的铅和镉[J]. 光谱实验室,2003,20(3):463—464.
- [6] 徐嵘,顾浩飞,陈旭辉,等. 纸制包装中镉、铬、铅、汞的测定[J]. 中国造纸,2005,24(11):31—33.
- [7] 王继才,郑艳明,郭长虹,等. ICP-AES 法测定食品用纸包装容器及材料中可迁移性重金属镉[J]. 河北化工,2009, 32(1):47—48.

含水率的关系图,见图4。图4显示,瓦楞原纸弹性模

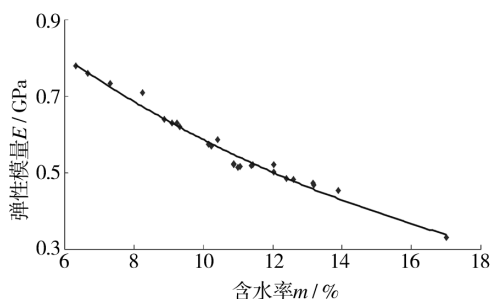


图4 瓦楞原纸弹性模量与含水率的关系

Fig. 4 Relation between the elastic modulus of corrugated paper and the moisture content

量随着含水率的上升而下降,当含水率从7%上升到13%时,其弹性模量下降了34.55%。主要原因是当瓦楞原纸含水率上升时,原纸内部水分子增多,水分子扩散到纤维内部无定形区域,减弱了其分子间的作用力,使其强度下降,降低了弹性模量。

3 结论

1) 瓦楞原纸的含水率既受相对湿度的影响又受温度的影响,温度对瓦楞原纸弹性模量的影响比相对湿度的影响小。

2) 随着相对湿度的降低和温度的上升,瓦楞原纸含水率呈线性下降的趋势。

3) 随着温度的降低和相对湿度的增加,瓦楞原纸含水率上升,而瓦楞原纸的弹性模量呈下降趋势。

参考文献:

- [1] 彭国勋. 运输包装[M]. 北京:印刷工业出版社,1999.
- [2] 于伟东,储才元. 纺织物理[M]. 上海:东华大学出版社,2009.
- [3] 薛叶玲,卢立新. 基于相对湿度影响的瓦楞纸箱抗压强度表征[J]. 包装工程,2009,30(7):13-15.
- [4] 王冬梅. 原纸弹性模量测定方法[J]. 纸和造纸,2008(2):82-84.
- [5] 杨松平. 湿度对蜂窝纸板缓冲性能影响的研究[D]. 广州:暨南大学,2009.
- [6] NISSAN A H. The Significance of Hydrogen Bonding at the Surfaces of Cellulose Network Structures[C]. In: Surface and Coatings Related to Paper and Wood. New York: Syacuse University Press,1967:221-268.
- [7] PECHT M G, JOHNSON M. The Strain Response of Paper under Various Constant Regain States[J]. TAPPI, 1985,68(1):90-93.
- [8] ALLAOUI S, ABOURA Z, BENZEGGAGH M L. Effects of the Environmental Conditions on the Mechanical Behaviour of the Corrugated Cardboard[J]. Composites Science and Technology,2009,69(1):104-110.
- [9] GB/T 4857.2-2005, 包装—运输包装—温湿度处理条件[S].
- [10] JB/T 6544-93, 塑料拉伸和弯曲弹性模量试验方法[S].

(上接第26页)

- [8] 陈旭辉,徐嵘,顾浩飞,等. 石墨炉标准加入法测定食品包装纸中镉含量的研究[J]. 中国造纸,2010,29(9):29-31.
- [9] Marcelo Enrique Conti. The Content of Heavy Metals in Food Packaging Paper Boards: an Atomic Absorption Spectroscopy Investigation[J]. Food Research International,1997,30(5):343-348.
- [10] KIM K C, PARK Y B, LEE M J, et al. Food Res Int, 2008,41:411. (余不详)
- [11] 李婷,钟泽辉. 载银沸石抗菌剂的研究进展[J]. 包装工程,2010,31(3):107-109.
- [12] 王志伟,黄秀玲,胡长鹰. 多类型食品包装材料的迁移研究[J]. 包装工程,2008,29(10):1-7.
- [13] 宋欢,王天娇,李波,等. 纸质食品包装材料中化学物分析检测技术研究进展[J]. 食品科学,2009,30(17):339-344.
- [14] 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].