复合包装膜残留溶剂在食品中的迁移特性研究

董文丽[1,2]，李云静[3]，张万峰[3]
(1.哈尔滨商业大学，哈尔滨 150028；2.哈尔滨上洋包装制品有限公司，哈尔滨 150088；3.哈尔滨市环境监测中心站，哈尔滨 150076)

摘要：采用气相色谱/质谱联用技术，利用外标曲线法分别测定了复合包装膜主要残留溶剂甲苯和乙酸乙酯在不同食品模拟物(蒸馏水、4%乙酸、65%乙醇、正己烷)中的迁移水平，同时比较了常温静置、超声波处理对残留溶剂迁移水平的影响。结果表明，乙酸乙酯的迁移水平非常低，可以视为未检出；甲苯在4种食品模拟物中的迁移量大小顺序为：正己烷>65%乙醇>蒸馏水>4%乙酸；采用超声振荡处理能够加速残留溶剂的溶出，提高检测速度。

关键词：气相色谱/质谱技术；复合包装膜；残留溶剂；迁移

中图分类号：TB487；TS206　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001-3563(2011)21-0027-03

Migration Analysis of Residual Solvents of Food Packaging Material in Food

DONG Wen-li[1,2]，*LI Yun-jing*[3]，*ZHANG Wan-feng*[3]
(1. Harbin University of Commerce，Harbin 150028，China；2. Harbin Shangyang packaging products Co.，LTD，Harbin 150088，China；3. Harbin Environmental Monitoring Center，Harbin 150076，China)

Abstract：By using gas chromatography/mass spectrometry and external standard method，the migration of main solvent residuals toluene and acetic ether of composite packaging film in different food simulacrums was determined. The food simulacrums were distilled water，4% acetic acid，65%ethanol alcohol，and normal hexane. At the same time，the influence of normal temperature stewing and ultrasonic treatment on residual solvents migration was compared. The result showed that migration in acetic ether is the lowest，which can deem as not detected；the migration amount of toluene in four food simulacrums from is ordered as normal hexane> 65%ethanol alcohol> distilled water >4%acetic acid；ultrasonic treatment can speed up the migration and accelerate detection process.

Key words：GC-MS；composite packaging film；residual solvent；migration

复合包装薄膜具有良好的综合保护性能，被广泛用于食品、药品及日用品包装。复合膜在使用过程中也存在安全隐患，主要表现为包装材料与食物接触时，材料中的粘合剂溶剂残留、油墨中的溶剂、未聚合的游离单体及各种添加的助剂等均会产生迁移，对食品安全构成威胁。其中尤其以复合包装膜所用粘合剂的残留溶剂迁移危害最大。目前国内所使用的粘合剂多为聚氨酯溶剂型粘合剂，溶剂主要为乙酸乙酯、甲苯[1]，而甲苯是公认的致癌物质，这些溶剂在一定的介质和温度条件下，会从塑料中迁移到食品中，污染食品，不仅影响食品的味道、品质，还对人体健康产生潜在的危害。

近年来，食品、药品被包装材料迁移物污染事件时有发生，引起了世界各国对塑料软包装材料安全问题的广泛关注，纷纷出台了相应的法律法规对食品包装用塑料材料进行规范，以保证其安全性[2]。欧盟很早就制定了关于接触食品用塑料物质的指令，规定食品接触性塑料材料向食品中迁移物质的总量(OML)不得超过10 mg/dm^2；容量超过500 mL的容器，食品接触表面积不易估算的容器、盖子、垫片、塞子等物品，迁移到食品中的物质不得超过60 mg/kg食物；对高危害性物质规定了特定迁移量指标(SML)限制，如苯风险评估显示其为强烈致癌物，包装材料中不得检出，其限量指标为0.01 mg/kg。美国FDA规定，一

收稿日期：2011-08-19
作者简介：董文丽(1965—)，女，河北人，硕士，哈尔滨商业大学高级工程师，主要研究方向为包装新材料、新技术。

种食品接触物质其所致累积饮食浓度低于 0.5×10^{-6} 时,FDA 认为其对人体是安全的,当其累积饮食浓度大于 1×10^{-6} 时,在其进入美国市场前必须同食品添加剂一样接受 FDA 法规的约束[3-4]。

我国国家质量监督检验检疫总局 2006 年发布的《食品用塑料包装、容器、工具等制品生产许可审查细则》对复合包装膜、袋类产品溶剂残留量作出了强制性规定:复合包装膜(袋)产品的溶剂残留总量≤10 mg/m^2,其中苯系溶剂残留量≤2 mg/m^2[5]。细则中只规定了溶剂残留量的检测方法,并未对残留溶剂在食品中的实际迁移物含量检测方法作出规定。由于残留溶剂在不同类型食品中的迁移行为存在差异性,因此,应针对不同食品进行分类研究,才能得出科学、合理的安全评价体系。笔者采用气相色谱/质谱联用技术对复合包装膜主要残留溶剂甲苯和乙酸乙酯在食品中的迁移物含量进行测定,研究甲苯和乙酸乙酯在不同食品模拟物中的迁移特性以及不同处理方法对其迁移水平的影响。

1 实验

1.1 仪器及试剂

仪器:岛津 GCMS-QP 2010 顶空进样器/气象色谱-质谱联用仪;JRC-300 型超声波实验仪;DS-系列恒温恒湿试验箱。

试剂:甲苯(色谱纯);乙酸乙酯(色谱纯);无水乙醇(色谱纯);冰醋酸(色谱纯);正己烷(色谱纯);MOTOPP/PET/PE 包装袋(规格 15 cm ×20 cm),哈尔滨上洋包装制品有限公司提供。

1.2 分析条件

顶空条件:顶空瓶加热温度 50 ℃;注射器进样温度 55 ℃;样品预热平衡时间 8 min;进样量 250 μL。

色谱条件:色谱柱 RSI-5 ms;长度 30 m,厚度 0.25 μm,直径 0.25 m;载气为高纯度氮气,流速 1.2 mL/min;进样温度 120 ℃;分流进样,分流比 10∶1;进样量 1 μL;色谱柱初始温度 35 ℃,保留 2 min;以 7 ℃/min 开始加热到 100 ℃,保留 2 min。

质谱条件:离子源温度 230 ℃;连接口温度 250 ℃;扫描范围 45~350 m/z。

1.3 标准溶液的配制

迁移物分别采用直接进样和顶空进样 2 种方法检测,因此,配制了 2 组标准溶液,其中直接进样法配置标准溶液时,用正己烷将标样逐级稀释成 0.01,0.02,0.05,0.07,0.1 mg/L 系列浓度的标准使用液。

顶空进样法配置标准溶液时,用甲醇将标样逐级稀释成 0.01,0.02,0.05,0.07,0.1 mg/L 系列浓度的标准使用液,按选定条件进行测定。

1.4 样品制备

分别量取 30 mL 的蒸馏水、65%乙醇、4%乙酸、正己烷倒入包装袋内,将袋口加热封合,共制备 24 个试样,分为 2 组,每组 12 个试样,每种模拟物平行制备 3 个试样,进行超声振荡和常温静置实验。实验条件为:超声振荡 30 min,25 ℃;常温 25 ℃静置 10 d。测量时剪开袋口,抽取其中的溶剂过滤,进行分析测定。测得各组峰面积,根据标准曲线求出迁移物含量。

2 结果与讨论

2.1 食品模拟物的选择

食品的成分非常复杂,溶剂在其中的迁移水平也存在很大差异,因此,需要选择能精确反映食品特性的具有代表性的模拟物简化迁移实验。欧盟规定 4 种食品模拟物:蒸馏水、3%乙酸、10%乙醇、精炼橄榄油,其中蒸馏水用于模拟 pH≥5 的非酸性食品;3%乙酸用于模拟 pH<5 的酸性食品;10%乙醇用于模拟酒精类食品;精炼橄榄油用于模拟脂肪类食品[1]。实验采用蒸馏水、4%乙酸、65%乙醇、正己烷作为食品模拟物,测定残留溶剂在 4 种模拟物中的迁移水平[6]。

2.2 迁移物色谱图分析

根据模拟物的挥发性不同,正己烷中的迁移物采用直接进样法测定,其他 3 种模拟物中的迁移物采用顶空进样法测定,用甲苯和乙酸乙酯的混合标准溶液,得到标准溶液色谱,见图 1。4%乙酸样品色谱见图 2。

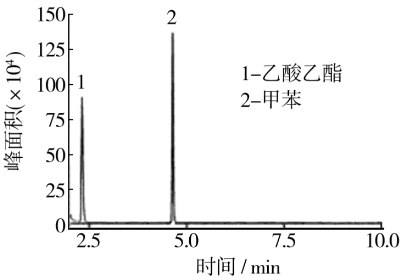

图 1 标准溶液色谱图

Fig.1 Chromatogram of standard solution

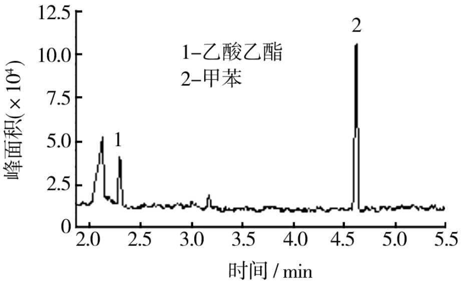

图 2　4%乙酸样品色谱图

Fig. 2 Chromatogram 4% acetic acid

2.3　残留溶剂向不同食品介质的迁移

用外标曲线法测得残留溶剂在 4 种不同食品模拟物中的迁移结果,见表 1。从表 1 可以看出乙酸乙酯虽然是粘合剂的主要溶剂,但其在塑料中的迁移水平非常低,迁移量很小,可以视为未检出。作为稀释剂的甲苯虽用量少,但迁移量大,分析原因可能为印刷油墨中的甲苯迁移所致。甲苯在 4 种食品模拟物中的迁移量顺序为:正己烷>65%乙醇>蒸馏水>4%乙酸。说明残留溶剂在脂肪类食品中最易溶出,原因是甲苯与正己烷的极性相近,相容性好。选择复合膜包装脂肪类食品应尤为慎重,使用时可以考虑增加内层薄膜的厚度,阻止有机溶剂的迁移。

表 1　残留溶剂在食品模拟物中的迁移结果

Tab. 1 Migration test results of solvent residuals in food simulacrums　mg/L

残留溶剂	蒸馏水	4%乙酸	5%乙醇	正己烷
甲苯	0.23	0.11	0.32	0.37
乙酸乙酯	0.001 5	0.001 2	0.002 6	—

2.4　处理方法对迁移效果的影响

复合包装材料中残留溶剂的量非常低,迁移到食品中的量会更低,因此要求检测方法具有相当高的灵敏度和选择性。同时残留溶剂的迁移过程也十分缓慢,给实际操作带来了困难。许多实验结果表明,超声处理能够加快聚合物中有机物质的迁移进程[7-8]。实验对样品进行超声振荡处理,测定迁移物含量,结果见表 2。

表 2　超声处理对迁移量的影响

Tab. 2 The influence of ultrasonic treatment on migration amount　mg/L

残留溶剂	蒸馏水	4%乙酸	5%乙醇	正己烷
甲苯	0.33	0.13	0.40	0.51
乙酸乙酯	0.002 0	0.001 6	0.003 4	0.001 0

可以看出甲苯和乙酸乙酯的迁移量都较常温静置时增加,说明超声振荡处理能够加速残留溶剂的溶出,实际操作时采用超声振荡处理可以提高检测速度,减少操作时间。

3　结论

以蒸馏水、4%乙酸、65%乙醇、正己烷作为食品模拟物,采用气象色谱-质谱联用技术,用外标曲线法测定了复合包装膜主要残留溶剂甲苯和乙酸乙酯在食品模拟物中的迁移水平。结果表明,乙酸乙酯的迁移水平非常低,可以视为未检出,而甲苯迁移量较乙酸乙酯大 2 个数量级,其在 4 种食品模拟物中的迁移量顺序为:正己烷>65%乙醇>蒸馏水>4%乙酸。在实际生产中,选择复合膜包装脂肪类食品时可以考虑增加内层薄膜的厚度,阻止有机溶剂的迁移,避免由于残留溶剂迁移污染食品。同时比较了常温浸泡和超声波处理对迁移效果的影响,实验结果表明,超声振荡处理能够加速残留溶剂的溶出,提高检测速度。

参考文献:

[1]　邝贤峰. 复合包装残留溶剂问题的解决对策[J]. 中国包装工业,2002,96(6):26－28.

[2]　毛希琴,郑顺利,于利军,等. 比较国内外塑料食品包材及溶剂残留管理现状[J]. 包装工程,2008,29(3):42－46.

[3]　王志伟,孙彬青,刘志刚. 包装材料化学物迁移研究[J]. 包装工程,2004,25(5):1－5.

[4]　哀振华. 食品包装材料中化学物向食品迁移和安全评价[J]. 浙江预防医学,1999(11):29－31.

[5]　国家质量监督检验检疫总局,食品用塑料包装、容器、工具等制品生产许可审查细则[S].

[6]　GB/T 17409－1998,食品用包装材料及制品的浸泡试验方法通则[S].

[7]　SHEN H Y. Simultaneous Sereening and Determination Eight Phthalates in Plastic Produets for Food Use by Sonieation-assisted Extraetio/GC-MS Methods[J]. Talanta,2005,66(3):734－739.

[8]　TIENPONT B,DAVID F,VANWALLEGHEM F,et al. Journal of ChromatographyA,2001,911:235.(余不详)