

食品包装安全研究

纸质食品包装材料上印刷油墨组分迁移的 AAS 和 GC-MS 研究

杨春莉

(哈尔滨商业大学, 哈尔滨 150028)

摘要:以面粉为真实食品,使其与某知名快餐食品包装袋上的油墨污染物以单面接触的方式进行迁移实验。AAS 结果表明,食品包装袋上油墨污染物中的重金属污染物已经迁移到面粉的表面和内部,但迁移到食品表面和内部的重金属污染物则是微少的。GC-MS 结果表明,此品牌食品包装袋上油墨污染物中的增塑剂邻苯二甲酸二丁酯,迁移到了面粉中。建立了印刷纸质食品包装材料上油墨污染物迁移的快速、准确分析表征方法。

关键词:纸质食品包装材料;重金属污染物;增塑剂;食品安全;原子吸收光谱(AAS);气相色谱-质谱(GC-MS)

中图分类号: TB487; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)11-0018-03

AAS and GC-MS Study of Migration of Printing Ink Components into Flour from Printed Paper Packaging

YANG Chun-li

(Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

Abstract: Flour was chosen as sample and the migration of printing ink components from KFC's paper packaging into flour was studied through single-sided contact. AAS results showed that trace amounts of heavy metal contaminants from printing inks in paper packaging migrated into the food flour. The concentrations of lead (Pb) and Cadmium (Cd) were detected. GC-MS results showed that plasticizer dibutyl phthalate (DBP) of the printing inks in KFC's paper packaging migrated into the flour. A rapid and precise method for characterizing the migration of printing ink components from paper food packaging materials into food was established.

Key words: paper food packaging material; heavy metal contaminant; plasticizer; food safety; atomic absorption spectrometry; gas chromatography-mass spectrometry

纸质食品包装材料和传统的包装材料相比有很多优点,因此近几年来纸质食品包装材料在食品包装材料中所占的比例呈稳定增长的趋势^[1]。随着食品安全要求的不断增加,食品包装材料领域一个重要的研究集中在食品包装材料中的化学污染物是否会从食品包装材料上迁移到食品中,从而危害人体的健康^[2-7]。化学污染物迁移研究是评估食品包装材料和食品接触是否安全的一个有效方法^[1,8]。虽然目前纸质食品包装材料的迁移研究没有塑料食品包装材料迁移研究得那么广泛,但是有研究表明纸质食品包装材料中的化学污染物迁移到食品中确实存在^[9]。

Triantafyllou V I 等人的研究表明,做为纸质包装材料主要组分的再生纤维纸中含有大量的重金属,这些重金属可能源于印刷油墨^[10]。Kim K C 等人的研究成果表明,尽管纸质食品包装材料的内表面有聚乙烯和聚丙烯的涂层,纸质食品包装材料也不能保护食品免于受到纸质食品包装材料外表面上印刷油墨的污染^[11]。印刷油墨中含有很多潜在的污染物包括重金属、溶剂和增塑剂等都能危害人体的健康,重金属中的铅引起的中毒是一种蓄积性中毒,随着人体内铅蓄积量的增加可引起细胞毒性和基因毒性,从而引起造血、肾脏及神经系统损伤^[12]。重金属中的镉进

收稿日期: 2012-04-06

基金项目: 黑龙江省教育厅资助项目 (12511123)

作者简介: 杨春莉(1973—),女,辽宁新民人,博士,哈尔滨商业大学讲师,主要研究方向为食品包装材料的物质迁移。

入人体后主要蓄积于肾脏和肝脏中,镉中毒主要损害肾功能、骨骼和消化系统^[13]。增塑剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP)主要是对人体的生殖系统构成危害,同时怀疑其可以造成人体内分泌混乱^[14]。油墨组分中的化学物质可以迁移到食品中并对人体的健康构成危害,所以非常需要建立一种适当的方法,用于准确快速测试迁移到食品中的纸质食品包装材料上油墨组分中的化学污染物,为印刷纸质食品包装材料的质量控制提供参考。

文中进行了某快餐品牌食品包装袋与面粉以单面接触的方式,食品包装袋上的油墨组分迁移到面粉中的研究。纸质食品包装材料主要是用作干性食品如面粉、谷物、糖、盐和大米等的包装,因此在文中选择面粉为真实食品进行迁移实验研究,另一个原因是面粉在欧洲近几年的研究中是固体食品的一个典型代表^[1]。对迁移到面粉中的油墨中的污染物采用超声溶剂提取,高速离心机分离,再用旋转蒸发仪对样品进行浓缩,最后采用 AAS 和 GC-MS 对迁移的油墨污染物进行表征,以建立印刷纸质食品包装材料上油墨组分中的化学污染物迁移的快速、准确的分析表征方法。

1 实验

1.1 方法

以 1.6 cm 为半径,在某品牌食品包装袋上画圆(印刷样品实验用食品包装袋上含有红色印刷油墨的部分画出圆形区域,空白样品实验则用食品包装袋未印刷的部分画出圆形区域)。用剪刀将各个圆剪下,并置于 25 mL 小烧杯杯底(印有油墨面朝下),刚好将烧杯底盖住。用电子天平称取 0.8 g 面粉,刚好铺展 25 mL 烧杯杯底,将印刷样品和空白样品分别用数显恒温水浴锅加热到 50,70,90 °C,均保持该温度 48 h。然后用镊子将试样取出,并用保鲜膜将面粉封好,以备提纯和浓缩。样品分别在 50,70,90 °C 条件下用 10 mL 去离子水超声提取 60 min,接着用高速离心机进行固液分离,设定转速 3 000 r/min,提取物用旋转蒸发仪进行浓缩,浓缩的样品采用 AAS 和 GC-MS 对迁移的油墨污染物进行表征。

1.2 样品表征

AAS:实验采用 SOLLAAR-M 型原子吸收光谱仪(美国热电公司),GF95 石墨炉,FS95 石墨炉自动进样器, MK-III 型微波溶样系统。1 mg/mL 铅、镉标准溶

液,使用时稀释成所需质量浓度的工作液。配置质量浓度分别为 10,20,30 μg/L 的铅标准溶液,在所选仪器工作条件下测定一系列铅标准溶液的吸光度,采用峰高读数方式,仪器自动绘制并以二次方程模拟工作曲线,曲线方程为 $y = -0.00088x^2 + 0.2109x + 0.0047$,相关系数 $r^2 = 0.9964$;同理,配置质量浓度分别为 2,4 μg/L 的镉标准溶液,曲线方程为 $y = -0.02175x^2 + 0.0960x + 0.0494$,相关系数 $r^2 = 0.9994$ 。

GC-MS:表征用的是 6890N/5973MSD 气相色谱一质谱联用系统(美国安捷伦公司),配有化学工作站软件 G170/DA Revision D.03.00,NIST98 检索谱库;色谱柱:HP-5MS,30 m×0.25 mm×0.25 μm;色谱纯丙酮(TEDIA, USA)。载气:He 气(纯度为 99.999%);进样口温度为 250 °C;不分流;柱温程序为初始温度为 80 °C,以 10 °C/min 速率升温至 240 °C 并保持 20 min;载气柱流速为 1.0 mL/min;进样量为 0.5 μL GC-MS 接口温度为 280 °C;离子源温度为 230 °C;四极杆温度为 150 °C;离子化方式为 EI;电子能量为 70 eV。

2 结果与讨论

2.1 重金属铅的原子吸收光谱表征

铅的 AAS 检测结果见图 1。试验中的空白样是蒸馏水萃取未印刷纸样和面粉。

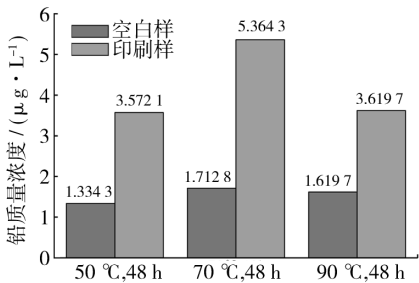


图 1 空白样与印刷样中铅的质量浓度对比
Fig. 1 Differences in lead concentrations between blank and ink samples

图 1 表明不同温度条件下印有油墨的印刷纸样中铅的质量浓度都要比空白样中铅的质量浓度高,3 个不同温度的迁移实验均说明纸质食品包装袋上油墨组分中的重金属铅迁移到了食品面粉中。此纸质食品包装袋中含有重金属铅,而且迁移到食品中的重

金属污染物铅是微少的,重金属铅的质量浓度检出范围为 1.334 3~5.364 3 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2 重金属镉的原子吸收光谱表征

镉的 AAS 检测结果见图 2。试验中的空白样是蒸馏水萃取未印刷纸样和面粉。

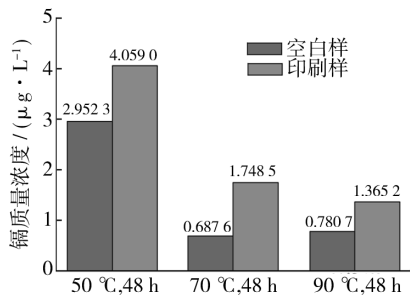


图 2 空白样与印刷样中镉的质量浓度对比
Fig. 2 Differences in cadmium concentration between blank and ink samples

图 2 表明不同温度条件下印有油墨的印刷样中镉的质量浓度要比空白样中镉的质量浓度高,说明了此纸质食品包装袋上油墨组分中的重金属镉迁移到了食品面粉中,同时可知 KFC 纸质食品包装袋中含有重金属镉,而且迁移到食品中的镉是微少的,镉的质量浓度检出范围为 0.687 6~4.059 0 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 GC-MS 表征

KFC 纸质食品包装材料 90 °C 下印刷样品提取 8 h 的总离子流图见图 3,气相色谱-质谱联机鉴定的挥

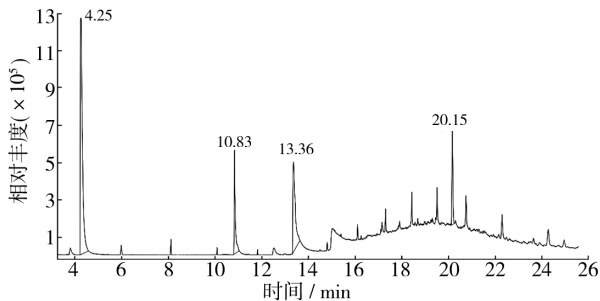


图 3 90 °C 下印刷样品提取 8 h 的总离子流
Fig. 3 Total ion chromatogram of ink sample extracted at 90 °C and 8 hour

发性的化合物见图 4。

质谱鉴定的结果见图 4,对应保留时间为 13.354 min,在 NIST98 检索谱库中检索得到的物质为邻苯二甲酸二丁酯。这说明 KFC 食品包装袋上油墨组分中的增塑剂邻苯二甲酸二丁酯迁移到了面粉中。邻苯二甲酸二丁酯是最常用的增塑剂,是改变塑料可塑

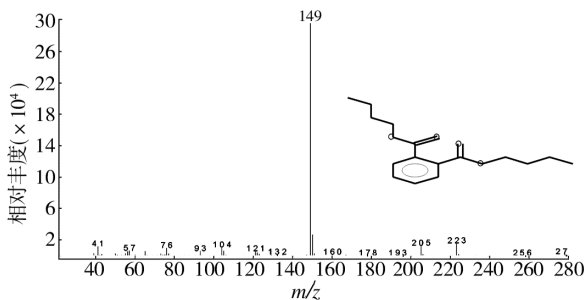


图 4 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的质谱图
Fig. 4 Mass spectrum of dibutyl phthalate (DBP)

性的一种添加剂。是 2007/19/EC 规定必检的物质,也是美国环保总局(EPA)规定必检的物质。

3 结语

- 1) 不同温度条件下的迁移实验均表明印有油墨的印刷样中重金属迁移的量都比空白样中重金属的含量高。KFC 食品包装袋印刷所用的油墨中含有重金属污染物,而且 KFC 纸质食品包装袋上油墨组分中的重金属污染物已经迁移到面粉中。
- 2) 迁移到面粉中的重金属污染物是微少的,重金属铅的质量浓度检出范围在 1.334 3~5.364 3 $\mu\text{g/L}$,重金属镉的质量浓度检出范围在 0.687 6~4.059 0 $\mu\text{g/L}$ 。
- 3) GC-MS 结果表明,KFC 食品包装袋上油墨组分中的增塑剂邻苯二甲酸二丁酯迁移到了面粉中。

参考文献:

[1] TRIANTAFYLLOU V I,AKRIDA-DEMERTZI K,DEMERTZIS P G. A Study on the Migration of Organic Pollutants from Recycled Paperboard Packaging Materials to Solid Food Matrices[J]. Food Chemistry, 2007, 101:1759—1768.

[2] SANCHES-SILVA A,ANDRE C,CASTANHEIRA I,et al. Study of the Migration of Photoinitiators Used in Printed Food-packaging Materials into Food Simulants [J]. J Agric Food Chem, 2009, 57:9516—9523.

[3] HUANG Y M,CHEN S X,BING X,et al. Nanosilver Migrated into Food-simulating Solutions from Commercially Available Food Fresh Containers [J]. Packag Technol Sci, 2011, 24:291—297.

- 济论坛,2007(24):55—57.
- JIANG Xiao-hua. The Influence and Countermeasure of Green Packaging Barrier on Chinese Foreign Trade[J]. Economic Tribune,2007(24):55—57.
- [21] TINBERGEN J. Shaping the World Economy[C]//Appendix vi, An Analysis of World Trade Flows. New York:Twentieth Century Fund,1962.
- [22] CELINE Carrere. Revisiting the Effects of Regional Trade Agreements on Trade Flows with Proper Specification of the Gravity Model[J]. European Economic Review, 2006, 50(2):223—247.
- [23] 盛斌. 中国的贸易流量与出口潜力:引力模型的研究[J]. 世界经济,2004(2):3—12.
- SHENG Bing. China's Trade Flows and Export Potential: A Gravity Equation Analysis[J]. The Journal of World Economy,2004(2):3—12.
- [24] WILLIAM H K. Does Ease of Communication Increase Trade Commonality of Language and Bilateral Trade[J]. Scottish Journal of Political Economy,2002,49(5):544—556.
- [25] AITKEN N D. The Effect of the EEC and EFTA on European Trade: A Temporal Cross-section Analysis[J]. American Economic Review,1973,63(5):881—892.
- [26] MASKUS K E, WILSON J S, TSUNEHIRO O. Quantifying the Impact of Technical Barriers to Trade: A Framework for Analysis[R]. Policy Research Working Paper Series 2512, The World Bank,2000.
- [27] 刘亚钊. 中国内地冷冻蔬菜对日出口竞争策略研究[J]. 中国农业经济评论,2007(4):370—380.
- LIU Ya-zhao. A Study on the Competition Tactics of China Mainland's Frozen Vegetable Export to Japan[J]. China Agricultural Economic Review,2007(4):370—380.
- [28] JONGWANICH J. The Impact of Food Safety Standards on Processed Food Exports from Developing Countries[J]. Food Policy,2009,34(5):447—457.
- [29] 张小蒂,李晓钟. 论技术性贸易壁垒对我国农产品出口贸易的双重影响[J]. 管理世界,2004(6):26—33.
- ZHANG Xiao-di, LI Xiao-zhong. Research on Double Influence of TBT on Chinese Agricultural Products[J]. Management World,2004(6):26—33.
-
- (上接第20页)
- [4] BIEDERMANN M, INGENHOFF J E, BARBANERA M, et al. Migration of Mineral Oil into Noodles from Recycled Fibres in the Paperboard Box and the Corrugated Board Transport Box as well as from Printing Inks: A Case Study[J]. Packag Technol Sci,2011,24:281—290.
- [5] ZYGOURA P D, PALEOLOGOS E K, KONTOMINAS M G. Changes in the Specific Migration Characteristics of Packaging-food Simulant Combinations Caused by Ionizing Radiation: Effect of Food Stimulant[J]. Radiation Physics And Chemistry,2011,80:902—910.
- [6] 刘志刚,胡长鹰,王雷,等. 微波条件下聚烯烃抗氧剂向脂肪食品模拟物的迁移研究[J]. 包装工程,2007,28(8):22—24.
- LIU Zhi-gang, HU Chang-ying, WANG Lei, et al. Study of the Migration of Polyolefin Antioxidants to Fat Food Simulacra under Microwave Radiation[J]. Packaging Engineering,2007,28(8):22—24.
- [7] 孙彬青,张蕾,田春艳. 蒸煮袋复合材料溶剂迁移性的研究[J]. 包装工程,2008,29(11):94—96.
- SUN Bin-qing, ZHANG Lei, TIAN Chun-yan. Study of the Migration of Solvents in Retort Pouch Composite Material[J]. Packaging Engineering,2008,29(11):94—96.
- [8] WELLE F, MAUER A, FRANZ R. Migration and Sensory Changes of Packaging Materials Caused by Ionising Radiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 63:841—844.
- [9] AURELA B, OHRA-AHO T. Migration of Alkylbenzenes from Packaging into Food and Tenax[J]. Packag Technol Sci,2001,14:71—77.
- [10] TRIANTAFYLLOU V I, AKRIDA-DEMERTZI K, DEMERTZIS P G. Migration Studies from Recycled Paper Packaging Materials: Development of an Analytical Method for Rapid Testing[J]. Analytica Chimica Acta, 2002,467:253—260.
- [11] KIM K C, PARK Y B, LEE M J, et al. Levels of Heavy Metals in Candy Packages and Candies Likely to be Consumed by Small Children[J]. Food Research International,2008,41:411—418.
- [12] PAN T L, WANG P W, AL-SUWAYEH S A, et al. Skin Toxicology of Lead Species Evaluated by Their Permeability and Proteomic Profiles: A Comparison of Organic and Inorganic Lead[J]. Toxicology Letters,2010, 197:19—28.
- [13] GODT J, SCHEIDIG F, GROSSE-SIESTRUP C. The Toxicity of Cadmium and Resulting Hazards for Human Health[J]. Journal of Occupational Medicine and Toxicology,2006,22:1—6.
- [14] HEUDORF U, MERSCH-SUNDERMANN V, ANGERER J. Phthalates: Toxicology and Exposure[J]. Int J Hyg Environ Health,2007,210:623—634.