

纳米复合食品包装材料中纳米成分检测与迁移的研究进展

田海娇¹, 林勤保¹, 宋欢², 王蓉珍³, 郭捷³, 薛圆圆³

(1. 山西大学 应用化学研究所, 太原 030006; 2. 山西出入境检验检疫局, 太原 030024; 3. 山西省分析科学研究院, 太原 030006)

摘要: 综述了纳米复合食品包装材料中纳米成分检测与迁移的国内外研究进展, 重点就纳米复合包装材料中纳米成分检测的前处理方法、形貌检测和含量检测方法以及迁移研究进展进行了总结, 为进一步的理论和实验研究提供参考。

关键词: 纳米复合包装; 纳米成分; 检测; 迁移

中图分类号: TB487; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)19-0099-05

Study Progress on Determination and Migration Research of Nano Composition in Nano-composite Food Packaging

TIAN Hai-jiao¹, LIN Qin-bao¹, SONG Huan², WANG Rong-zhen³, GUO Jie³, XUE Yuan-yuan³

(1. Institute of Applied Chemistry, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. Shanxi Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Taiyuan 030024, China; 3. Shanxi Analytical Science Research Institute, Taiyuan 030006, China)

Abstract: The study progress on determination and migration research of nano-composition in nano-composite food packaging was reviewed. The pre-treatment methods, morphology characterization, and content detection methods, as well as migration of nano-compositions were discussed. The purpose was to provide reference for further theoretical and experimental researches on nano-composite food packaging.

Key words: nano-composite packaging; nano-composition; determination; migration

近年来,以纳米技术与传统包装相结合的纳米复合包装作为一种新型包装材料,以其抗菌效果好、机械强度高、阻隔能力强等特点,在现代包装市场上取得了快速发展^[1]。目前应用于食品包装的纳米复合包装材料有纳米银保鲜袋、纳米 TiO₂ 保鲜膜、纳米 SiO₂ 保鲜薄膜、纳米 ZnO 抗菌薄膜以及高阻隔性的聚酯纳米塑料等^[2]。预计在未来的 10 年内,纳米复合包装材料将会占到整个食品包装产值的 1/4^[1]。理论和实验证明,纳米复合包装材料中的纳米成分有向食品迁移的趋势^[3-5],有可能形成安全隐患;同时,纳米粒子对人体健康的影响,也得到了初步研究和证实^[1,6-8]。

1 纳米成分检测的前处理方法

纳米包装材料检测的前处理方法一般为微波消解法和浸泡法。微波消解技术具有使样品分解快速、完全,挥发性元素损失小,试剂消耗少,空白低等显著特点,而逐渐被广泛应用到食品、环境、化工和生物医药分析等领域中^[9]。浸泡法则是我国国标^[10]和欧盟^[11]等对食品包装迁移实验分析方法做出的基本规定。LIN Qin-Bao^[12], SONG Huan^[4] 等人在研究中用微波消解法(浓硝酸和浓硫酸体积比为 3:1)和浸泡法对纳米银聚乙烯塑料进行了前处理。黄延敏等

收稿日期: 2012-06-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21277085); 国家质检总局计划项目(2010IK160); 山西省高等学校科技开发项目(2010102)

作者简介: 田海娇(1988-),女,山西人,山西大学应用化学研究所硕士生,主攻分析化学。

通讯作者: 林勤保(1968-),男,山西人,博士,山西大学应用化学研究所副教授,主要研究方向为分析化学。

人^[13-14]用直接煅烧法、微波消解法(65%硝酸和30%过氧化氢体积比为5:1)和浸泡法对纳米银塑料(Ag-PP, Ag-HDPE)进行了前处理并作比较,表明用微波消解法处理样品中的杂质消解得比较完全,更适用于形貌和含量检测,而用直接煅烧法处理后看到的纳米颗粒直径较小。

2 纳米成分检测方法

2.1 形貌观测方法

纳米材料的形貌表征手段随着科技的发展不断地改进,所用方法主要有几种,见表1。

表1 纳米复合包装材料中纳米成分的形貌表征

Tab.1 Characterization of nano-composition in nano-composite packaging materials

研究对象	表征方法	参考文献
淀粉/纳米蒙脱土复合薄膜	偏光学显微镜(POM) 环境扫描电镜(ESEM)	AVELLA M等 ^[15]
改性纳米SiO ₂ /纤维素薄膜	原子力显微镜(AFM) 扫描电子显微镜(SEM) 红外光谱仪(FTIR)	王建清等 ^[16]
纳米Ag/PMMA复合颗粒	X射线衍射法(XRD) 透射电镜(TEM) 原子力显微镜(AFM) X射线衍射法(XRD)	汪国梅等 ^[17]
纳米银颗粒分散的多晶钙钛矿相薄膜(Ag-PST)	扫描电子显微镜(SEM) 场发射扫描电子显微镜(FESEM) 电子探针X射线显微分析(EDX) 紫外可见光吸收光谱(UV-Vis Spectra) X射线荧光光谱仪(XFS)	王宗荣等 ^[18]
纳米银聚丙烯保鲜盒 纳米银聚乙烯保鲜袋	超高分辨率扫描电子显微镜(SEM-EDX) 原子吸收光谱仪(AAS) 紫外分光光度计	黄延敏等 ^[13]
纳米银溶液	透射电子显微镜 激光纳米粒度测定仪	马守栋等 ^[19]

EDX常与SEM结合使用,可以观察样品的尺寸和形貌,同时对样品进行定性和定量分析;使用TEM观察粒径70 nm左右的颗粒时,可观察到颗粒边界较清晰;AFM可以进行二维和三维图像表征,其观察结果与TEM的观察结果基本一致。常规SEM的分辨率在6 nm左右,放大倍数低于10 000倍时就可以得到清晰的图像;FESEM的分辨率可达1 nm,是观察纳米尺寸固体材料形貌的有效工具。

2.2 含量检测方法

2.2.1 原子吸收光谱分析法(AAS法)

原子吸收光谱分析法具有灵敏度高,重复性和选择性好,操作简便、快速,结果准确、可靠等优点。黄延敏等人^[13-14]直接对样品消解液用原子吸收光谱仪进行含量测定,测得聚丙烯保鲜盒中纳米银的含量为38 $\mu\text{g/g}$ 塑料,聚乙烯保鲜袋中纳米银的含量为102.

5 $\mu\text{g/g}$ 。

2.2.2 ICP-AES法和ICP-MS法

电感耦合等离子体原子发射法(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有检出限低、线性范围宽、干扰少、精密度高的特点,可进行多元素的同时快速分析,能适应复杂体系的痕量或超痕量元素分析,已在食品、土壤、药物及生物和环境样品等的测试中得到了广泛的应用^[20]。Lin Qin-Bao等人^[12]建立了微波消解-ICP-AES和微波消解-ICP-MS 2种方法,来测定纳米塑料食品包装中的纳米银的含量,实验结果表明,2种检测方法均能满足测试要求,ICP-AES法测定的方法检出限为25.0 mg/g,回收率在82.53%~87.60%之间,相对标准偏差(RSD)在1.79%~8.30%之间;用ICP-MS法测定的方法检出限为0.75 mg/g,回收率在78.09%~92.72%之间,

相对标准偏差(RSD)在 2.26%~4.79%之间。

3 纳米成分迁移研究

3.1 纳米成分迁移试验研究

目前为止,国内外对纳米复合包装材料中纳米成分的迁移研究较少,其开创性工作由 AVELLA M 等人^[15]完成。采用马铃薯淀粉和蒙脱土(MMT)为原料,合成了一种生物可降解的淀粉-MMT 复合薄膜。然后将生菜和菠菜放入复合包装袋中,置于 40 °C 下进行 10 d 的迁移实验。完成迁移实验的蔬菜经高温灰化消解后,溶解于盐酸溶液后过滤除杂,利用原子吸收光谱测定蔬菜中的 Si, Fe 和 Mg 等 3 种元素。分析结果表明,与未经处理的蔬菜相比,复合包装袋中的蔬菜中 3 种元素均有增加,但 Fe 和 Mg 的含量增加较小, Si 的含量却有大幅的增加,这主要是因为 MMT 的主要成分 SiO₂ 向蔬菜迁移造成的。

黄凌燕^[22]将纳米 Ag、纳米 TiO₂ 按不同配比与适量的偶联剂、抗静电剂、稳定剂与塑料(PE)共混后制得了 2 种功能性塑料。通过 SEM 观察,纳米粒子在材料中呈球形,结构规整,边界较清晰,分布较均匀,有微团聚现象,且大多数粒子尺寸在 75~100 nm。在安全分析试验中测得 2 种纳米复合包装材料在 60 °C 下,4%乙酸溶液中浸泡 2 h 后,2 种纳米塑料中的银向 4%乙酸溶液的迁移量分别为: 9.02×10^{-6} , 8.035×10^{-6} mg/L,远低于水质中含银毒理指标限量 0.5 mg/L。

黄延敏等人^[5,13]对纳米银聚丙烯(Ag-PP)保鲜盒和纳米银聚乙烯(Ag-HDPE)保鲜袋进行了不同食品模拟液浸泡处理。采用蒸馏水、4%乙酸溶液、65%乙醇溶液和正己烷,分别模拟水类、酸类、酒精类和油类等 4 种不同类型的食品模拟液,选择不同的温度条件和浸泡时间对样品进行测试。实验结果表明,纳米银会从保鲜盒中迁移出来,以微纳米尺寸的颗粒存在于食品模拟液中;在相同的温度条件和时间条件下,4 种食品模拟液中纳米银的迁移量的大小依次为:正己烷>4%乙酸>水>65%乙醇;在特定的食品模拟液中,纳米银的迁移量随着浸泡时间的增加而增大,并且随着浸泡温度的升高而增大。同时探讨了聚合物中化学物的迁移解析模型,利用 Pringer 通用扩散系数模型计算得到了纳米银在 PP 和 HDPE 中的扩散系数的预测值,并将实验值与预测值进行了比较,发

现实验值远远低于预测值,相差若干个数量级,这说明了该理论模型并不适用于纳米材料的安全评价。

SONG Huan 等人^[4]建立了 2 种食品模拟物(3%的乙酸水溶液和 95%的乙醇溶液)中银的提取浓缩方法,得出了银的平均回收率及其相对标准偏差,然后运用微波消解-ICP-MS 法测定了纳米银聚乙烯塑料中,纳米银向这 2 种食品模拟物的迁移比例,同时也进行了不同温度和时间下的特定迁移试验。结果表明,在 20, 40, 70 °C 下,3%的乙酸水溶液中纳米银的迁移率分别为 1.70%, 3.00% 和 5.60%;与此相对,95%的乙醇溶液中纳米银的迁移率为 0.24%, 0.23% 和 0.22%。

目前国内外进行的纳米成分的迁移研究比较有限,不同模拟物种类、不同真实食品以及更多种纳米成分的研究尚有待开展。

3.2 纳米成分迁移理论研究

SIMON P 等人^[21]以化学势的概念为出发点,对复合薄膜中纳米颗粒(NPs)的迁移进行了理论研究。综合考虑了聚合物基质的密度,基质中的 NPs 的尺寸、浓度以及距表面的距离等多方面因素,以菲克扩散第二定律为模型,提出了表示 NPs 迁移率的理论模型(1)和 NPs 迁移数量的模型(2):

$$m = \sqrt{\frac{k_B T t}{24 \pi^2 \eta a}} \quad (1)$$

$$n = m S c_0 \quad (2)$$

式中: m 为 NPs 在基质中的迁移率; k_B 为波尔兹曼常数($k_B = 1.3807 \times 10^{-23}$ J/K); T 为热力学温度; t 为 NPs 在基质中的迁移时间; η 为 T 温度下基质的流体动力学黏度; a 为 NPs 的尺寸; n 为 NPs 的迁移数量; S 为包装的表面积; c_0 为包装中 NPs 的初始浓度。根据模型可以计算出以表面积为 0.2 m² 的低密度聚乙烯(LDPE)为基质,粒径为 5 nm、初始质量浓度为 1 kg/m³ 的 Ag 纳米颗粒,在 1 a 的接触时间内向包装物中的迁移量为 2.6×10^{-7} kg;当基质为聚酯(PET)时,其迁移量为 2.2×10^{-9} kg。

另外,LAGAROÂN J 对纳米材料中物质的迁移过程做了描述^[3]。化学物质从食品包装到食品的迁移可以看作是一系列热力学和动力能驱动下的扩散过程。通过聚合物势垒的迁移动力主要由聚合物塑料的弹性和热塑性来决定,同时与迁移物质的溶解性和浓度梯度以及该物质与被包装的食品之间的界面厚薄也有关。一旦迁移物进入接触界面,流体食

物的黏度也会影响迁移物进入食物的实际数量,其迁移过程包括扩散和解吸两步,而质量转移的方向与迁移方向相反。而气体物质是通过渗透作用进入或迁出包装材料,其过程是从对立面经过吸附、扩散和解吸 3 步来完成,同理,质量转移也是双向的。

目前提出的理论模型是否与实际迁移结果相吻合,还需要进一步的试验证明。

3.3 纳米成分对其他物质迁移的影响

研究表明,纳米成分的存在会降低包装材料中其他成分向食品中迁移的速率。ABREU D 等人^[23]研究了己内酰胺、二氯苯氧氯酚和反,反-1,4-二苯基-1,3-丁二烯从聚酰胺和纳米黏土聚酰胺中迁移到不同类型的食品模拟物,并且用基于菲克尔第二定律的数学模型计算了扩散系数,结果表明,聚合物纳米粒子的存在减小了这些物质的迁移速率,比从聚合物基质迁移的速率慢 6 倍。

4 结语

纳米包装材料中纳米成分的检测及迁移试验处于起步阶段,其试验条件和理论模型还不成熟,目前提出的纳米材料迁移模型有待进一步研究验证。此外,不同纳米成分的存在对包装材料中其他物质迁移所造成的影响的研究也刚刚起步。随着纳米包装材料的快速发展与应用,为了保证包装安全,科研工作者应加快纳米包装材料的安全检测和迁移研究,同时,政府相关部门应采取措施规范纳米复合包装的生产和监管。

参考文献:

- [1] 韩伟,于艳军,李宁涛,等. 纳米复合材料在食品包装中的应用及其安全评价[J]. 科学通报,2011,56(3):198—209.
HAN Wei, YU Yan-jun, LI Ning-tao, et al. Application and Safety Assessment for Nano-composite Materials in Food Packaging[J]. Chinese Sci Bull, 2011, 56(3): 198—209.
- [2] 徐绍虎. 纳米材料在食品包装中的应用研究进展[J]. 包装工程, 2011, 32(13): 108—111.
XU Shao-hu. Progress on Application Research of Nano-meter Material for Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(13): 108—111.
- [3] LAGAROÂN J. Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging[M]. UK: Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [4] SONG Huan, LI Bo, LIN Qin-bao, et al. Migration of Silver from Nano-plastic Food Packaging to Food Simulants [J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2011, 28(12): 1758—1762.
- [5] 黄延敏,主沉浮,陈淑祥,等. 微纳米聚丙烯保鲜盒中微纳米银向食品模拟液中的迁移研究[J]. 山东大学学报(工学版), 2010, 40(2): 110—112.
HUANG Yan-min, ZHU Chen-fu, CHEN Shu-xiang, et al. Micro/nano-silver Migration into Food Simulations from Micro/Nano Polypropylene Chambers[J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2010, 40(2): 110—112.
- [6] 丁玲,刘鹏,李世迁. 纳米材料毒性和安全性研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(3): 29—32.
DING Ling, LIU Peng, LI Shi-qian. Development of Study on the Toxicity and Safety of Nanomaterials[J]. Materials Review, 2010, 24(3): 29—32.
- [7] 刘颖,陈春英. 纳米材料的安全性研究及其评价[J]. 科学通报, 2011, 56(2): 119—125.
LIU Ying, CHEN Chun-ying. Safety and Risk Assessment of Nanomaterials (in Chinese)[J]. Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2011, 56(2): 119—125.
- [8] 关荣发,蒋家新,黄光荣,等. 纳米级食品包装材料安全性的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(1): 134—137.
GUAN Rong-fa, JIANG Jia-xin, HUANG Guang-rong, et al. The Progress of Nano Food Packaging Material Safety[J]. Food Research And Development, 2011, 32(1): 134—137.
- [9] 张磊,王晓艳,李波. 微波消解技术在金属分析中的应用[J]. 光谱实验室, 2010, 27(3): 953—957.
ZHANG Lei, WANG Xiao-yan, LI Bo. Application of Microwave Digestion Technology in Metal Analysis[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2010, 27(3): 953—957.
- [10] GB/T 5009. 60—2003, 食品包装用聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯成型品卫生标准的分析方法[S].
GB/T 5009. 60—2003, Method for Analysis of Hygienic Standard of Products of Polyethylene, Polystyrene and Polypropylene for Food Packaging[S].
- [11] BS EN1186—1:2002, Materials and Articles in Contact

- with Foodstuffs-Plastics-Part 1:Guide to the Selection of Conditions and Test Methods for Overall Migration[S].
- [12] LIN Qin-bao, LI Bo, SONG Huan, et al. Determination of Silver in Nano-plastic Food Packaging by Microwave Digestion Coupled with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry or Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2011, (28)8:1123-1128.
- [13] 黄延敏. 食品接触用纳米材料的迁移研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.
HUANG Yan-min. Research on Migration of Food-contact-nanomaterials [D]. Jinan: Shandong University, 2010.
- [14] HUANG Yan-min, CHEN Shu-xiang, BING Xin, et al. Nanosilver Migrated into Food-Simulating Solutions from Commercially Available Food Fresh Containers[J]. Packaging Technology and Science, 2011, 24:291-297.
- [15] AVELLA M, VLIEGER J, ERRICO M, et al. Biodegradable Starch/Clay Nanocomposite Films for Food Packaging Applications[J]. Food Chemistry, 2005, 93(3):467-474.
- [16] 王建清, 徐梅, 金政伟, 等. 纳米 SiO₂/纤维素包装薄膜结构形态及性能研究[J]. 包装工程, 2009, 30(9):1-4.
WANG Jian-qing, XU Mei, JIN Zheng-wei, et al. Study of Morphological Structure and Property of SiO₂ Nanoparticle/ Cellulose Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(9):1-4.
- [17] 汪丽梅. 纳米银复合材料的制备与表征及其相关性能[D]. 上海: 东华大学, 2006.
WANG Li-mei. Preparation and Characterization of nanosized Silver Composite Materials and Their Related Properties[D]. Shanghai: Donghua University, 2006.
- [18] 王宗荣. Ag-PST 复合薄膜材料的制备及其介电性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
WANG Zong-rong. Preparation and Dielectric Properties of Ag-PST Composite Thin Film [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [19] 马守栋, 李明春, 叶勇, 等. 纳米银的制备与表征[J]. 中国药学杂志, 2011, 46(13):1007-1010.
MA Shou-dong, LI Ming-chun, YE Yong, et al. Study on Preparation and Characterization of Silver Nanoparticle Colloid Solution[J]. Chin pharm J, 2011, 46(13):1007-1010.
- [20] 诸堃, 王君. 微波消解-ICP-AES/ICP-MS 测定大米中微量元素[J]. 中国测试, 2010, 36(1):53-56.
ZHU Kun, WANG Jun. Determination of Trace Elements in Rice from Different Regions with Microwave Digestion and ICP-AES/MS[J]. China Measurement & Test, 2010, 36(1):53-56.
- [21] ŠIMON P, CHAUDHRY Q, BAKOS D. Migration of Engineered Nanoparticles from Polymer Packaging to Food—A Physicochemical View[J]. Journal of Food and Nutrition Research, 2008, 47(3):105-113.
- [22] 黄凌燕. 超市面点、盘菜纳米保鲜包装技术的应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
HUANG Ling-yan. The Research of The Effect of Nanocomposite Packaging Teconology on Supermarket Steamed Bread and Dishes[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009.
- [23] ABRUE D, CRUZ J, ANGULO I, et al. Mass Transport Studies of Different Additives in Polyamide and Exfoliated Nanocomposite Polyamide Films for Food Industry [J]. Packaging Technology and Science, 2010, 23:59-68.