

食品包装安全研究

微波条件下聚丙烯塑料中抗氧化剂的迁移研究

王会娟¹, 丁利², 李忠海¹, 任佳丽¹, 郭筱兵¹

(1. 中南林业科技大学, 长沙 410000; 2. 湖南省出入境检验检疫中心, 长沙 410000)

摘要: 借助液相色谱分析技术, 研究了微波条件下食品接触材料聚丙烯(PP)中4种抗氧化剂向食用玉米油的迁移。实验表明, 微波加热功率和时间共同影响抗氧化剂在食用玉米油中的迁移, 4种抗氧化剂的迁移量随着微波加热时间和加热功率的增加而增大。最后根据迁移数据给出了微波加热时间及功率与迁移量之间的关系。

关键词: 微波; 抗氧化剂; 玉米油; 迁移

中图分类号: TS206; TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)13-0016-04

Migration of Antioxidants from Polypropylene under Microwave Conditions

WANG Hui-juan¹, DING Li², LI Zhong-hai¹, REN Jia-li¹, GUO Xiao-bing¹

(1. Technology Center of Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changsha 410000, China; 2. Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410000, China)

Abstract: The migration of four different antioxidants from food contact materials polypropylene into edible maize oil under microwave conditions was studied with HPLC. The result indicated that the migrations of antioxidants are influenced by microwave power and heating time; the migration increases with the increasing of microwave power and heating time. The relationships between migration and microwave power and heating temperature were provided.

Key words: microwave; antioxidants; maize oil; migration

微波是一种特殊的电磁波, 其产生的加热功能具有快速、省时、经济节能、保持食物原有风味及营养的特点, 已经被广泛应用于家庭食品加热处理中, 微波加热是一种内加热形式, 当食物内部达到高温时就会将能量传递给直接接触食品的包装材料以及食物盛放食具, 由此容易引起包装材料中有毒有害化合物向食物的迁移和渗透, 国外早就已经开始了微波加热条件下食品接触材料中有害化合物的迁移特性研究^[1-4], 且部分迁移物质被证实具有毒性甚至具有致癌作用, 可严重污染食品、危害人体健康。塑料食具以及塑料制品的包装材料以轻便耐用、综合性能好等特点在市场上颇受欢迎, 近年来国内对这类食品接触材料中有害物质的研究主要集中在鉴别和定量分析, 刘志刚等^[5-6]对包装材料有害物质的迁移做了大量

的研究, 并进行了迁移中扩散系数的研究, 以往的研究大都是以 PE、PVC、PET 等为基材的塑料制品^[7], 随着人们对食品安全问题的关注, 市面上逐步以相对来说较安全的 PP 材料代替 PVC 与 PE 材料, 并且目前市场上适合于微波炉加热使用的食品接触塑料容器主要是 PP 材质, 其评价标准依据 GB 9688—1988 食品包装用聚丙烯成型品卫生标准^[8], 对于此类材料中抗氧化剂的迁移研究的较少, 但也已经有报道证明 PP 材料中也有不同程度的抗氧化剂的迁出^[9], 笔者选择了市场上广泛使用的抗氧化剂 BHT, Irganox 1010, Irganox 1076, Irgafos 168 四种人工合成的添加剂添加于聚丙烯材料中制成薄膜, 研究在微波条件下, 4种抗氧化剂向脂肪食品模拟物食用玉米油的迁移特性, 重点考察微波加热功率以及加热时间对抗氧

收稿日期: 2013-03-14

基金项目: 国家质检总局科研项目(2010IK260)

作者简介: 王会娟(1987-), 女, 陕西宝鸡人, 中南林业科技大学硕士生, 主攻食品安全检测。

通讯作者: 李忠海(1960-), 男, 湖南人, 中南林业科技大学教授、博士生导师, 主要研究方向为食品安全检测。

化剂的迁移过程的影响,得出了抗氧化剂的迁移规律。

1 实验

1.1 薄膜材料

实验用聚丙烯薄膜材料委托长沙工业大学生产,

薄膜厚度 80 ~ 100 μm ,添加量均为 1%。4 种添加剂的信息见表 1。

1.2 试剂与仪器

CW-2008 微波萃取仪(上海科哲生化科技有限公司),液相色谱仪(岛津公司),SGSY6-1 型电热数显恒温水浴锅(北京市医疗设备厂);乙腈(色谱纯),四氢呋喃(色谱纯),超纯水(自制),无水乙醇(99%,分析

表 1 薄膜中 4 种抗氧化剂的信息

Tab.1 The information of four antioxidants in the film

抗氧化剂	中文名	相对分子质量	生产厂家
Irganox 1076	β -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸十八醇酯	530.9	Sigma-aldrich
Irgafos 168	(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸三酯	646.9	Sigma-aldrich
Irganox 1010	四[甲基-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯	1178	Sigma-aldrich
BHT	二叔丁基对甲酚	220.36	Sigma-aldrich

纯),二氯甲烷(色谱纯)。迁移用油采用欧盟推荐脂肪食品模拟物玉米油^[10]。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配制

准确称取抗氧化剂标准品各 10 mg,乙腈定容至 10 mL,配置成 1000 mg/L 的标准储备液,冰箱 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,需要时可根据不同浓度梯度要求用乙腈稀释至标准工作液。

1.3.2 抗氧化剂含量的测定

由于样品在处理过程中总会有损失,为了实验数据准确,对样品中的抗氧化剂实际含量进行微波辅助提取测定。准确称取 4 g 样品加入到微波萃取室中,加入 40 mL 二氯甲烷,恒温 55 $^{\circ}\text{C}$ 萃取 5 min,待冷却到室温后收集萃取液,用 0.45 μm 有机滤膜过滤,平行进样 3 次求取初始量平均值。

1.3.3 迁移实验

迁移实验中塑料与食品模拟物接触的方式有两种:单面接触和双面接触(浸泡),双面接触法设备简单、易于操作,为大多数文献采用,实验重点研究微波条件下不同加热功率和时间对食品接触 PP 材料中抗氧化剂在油中的迁移特性,为了实验简便,也采用双面接触的方式。实验用的迁移膜用超纯水擦拭干净,晾干后剪成 2 cm $\times$ 5 cm 的条状,精确称取 0.4 g 完全浸入到 40 mL 玉米油中,控制加热功率以及时间使体系温度小于 130 $^{\circ}\text{C}$ (预实验表明薄膜在 130 $^{\circ}\text{C}$ 以上会发生软化以及熔化),迁移实验功率与时间采样点分

布:180 W(1,2,3,5,10,15 min);360 W(1,2,3,5 min);540 W(1,2,3 min);720 W(1,2 min);900 W(1 min)。

直接测定迁移至食用油中的抗氧化剂不容易操作,所以取出薄膜后用超纯水洗清洗,滤纸擦干之后采用 1.3.2 中的方法提取薄膜试样中残余的抗氧化剂含量,初始量与残余量的差即迁移含量。

1.3.4 色谱条件

XDB-C18 色谱柱(150 mm $\times$ 4.6 mm $\times$ 5 μm ; Agilent);流动相: A 液-水, B 液-乙腈;洗脱梯度:0 ~ 5 min,90% ~ 100% B;5 ~ 15 min,100% B;15 ~ 15.01 min,90% B;15.01 ~ 20 min,90% B。柱温:40 $^{\circ}\text{C}$;进样量 10 μL ;UV 检测波长 275 nm;流速 1 mL/min。

2 结果与分析

2.1 线性范围与检出限

采用峰面积外标法定量检测,以质量浓度(1,2,5,10,20,50,100 $\mu\text{g/mL}$)为横坐标(X),峰面积为纵坐标(Y)建立标准曲线,相关系数(R^2)均大于 0.99,以 0.1 mg/L 的浓度混标实际进样,根据信噪比 $S/N=3$ 计算 4 种抗氧化剂的最低检出限(LOD),根据 $S/N=10$ 计算 4 种抗氧化剂的定量限(LOQ)。

根据色谱条件实际进样,得到 4 种抗氧化剂的色谱图,对 4 种抗氧化剂的检测完全可以在 15 min 之内完成,根据出峰时间,依次为 BHT,Irganox 1010,Irganox 1076,Irgafos 168,见图 1。

表2 线性方程、相关系数、检出限以及定量限

Tab.2 Linear equation, correlation coefficient, detection limit, and quantitative limit

抗氧化剂	线性方程	R^2	LOD	LOQ
BHT	$Y=3725.8X+1394$	0.9986	0.05	0.14
Irganox 1010	$Y=2584.2X-1548.5$	0.9989	0.04	0.15
Irganox 1076	$Y=1316.3X-353.64$	0.9989	0.09	0.31
Irgafos 168	$Y=1859.7X-1120.5$	0.9978	0.08	0.27

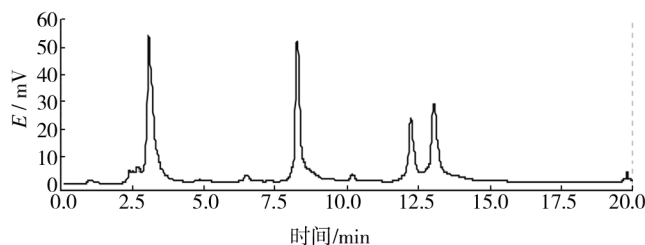


图1 4种抗氧化剂的高效液相色谱

Fig.1 HPLC chromatogram of the four antioxidants

2.2 迁移实验结果与分析

2.2.1 微波加热时间对抗氧化剂迁移的影响

为确保实验的顺利进行,控制实验温度在130℃以下,以180W为例(6个时间均有实验点)研究加热时间对迁移的影响规律,见图2。由图2可得出:在同

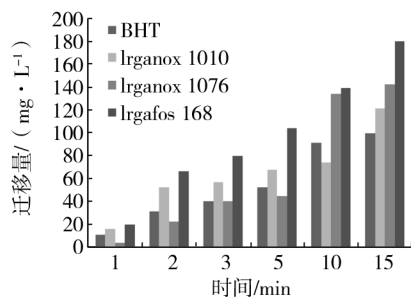


图2 微波加热时间对4种抗氧化剂迁移的影响(功率180W)

Fig.2 Migration of antioxidants under micro-wave radiation of different time

一微波加热功率下,抗氧化剂的迁移量随着时间的延长而增大,随着加热时间的延长,微波体系的温度也在逐渐在升高,且是以相关关系增长^[10],体系温度的提高加快了分子的扩散运动,导致膜内可迁移物质快速迁出;另外,根据自由体积理论,温度越高扩散物质的活性就越大,聚合物(实验中为聚丙烯)由于溶胀或者结晶度降低使得内部形态发生变化,提供了更多的自由空间,由此,聚合物中的迁出物更容易迁出,迁移量增大。

2.2.2 微波加热功率对抗氧化剂迁移的影响

微波加热功率对抗氧化剂迁移的影响见图3,可

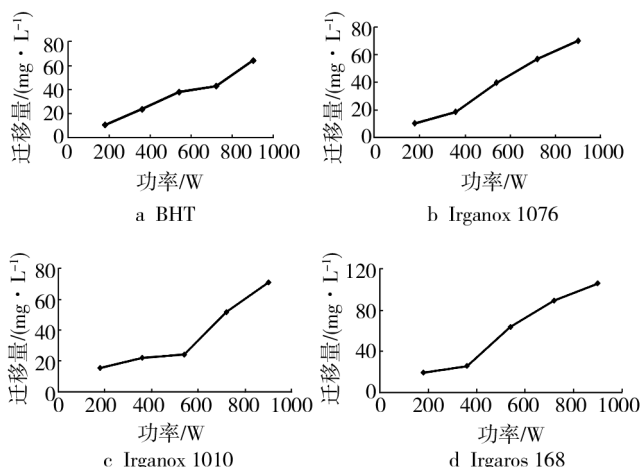


图3 不同加热功率下4种抗氧化剂的迁移曲线

Fig.3 Migration curves of 4 antioxidants under different heating power

以看出,随着功率的增大,4种抗氧化剂的迁移量呈迅速上升的状态,说明微波加热条件下,加热功率越高,迁移量增加的越快。微波加热功率通过交变磁场的高频率振荡加强分子运动和相互之间的摩擦,从而产生热量,微波功率越大,产生的热量越多,体系温度由此迅速升高,迁移也就越多。此结果与以往的研究中高温对聚合物包装材料中小分子化学物向食品尤其油脂类食品中的迁移具有显著的加快作用^[11]的结论是一致的。

3 结论

实验研究了不同微波加热功率之下食品接触材料聚丙烯中4种不同抗氧化剂BHT,Irganox 1010,Irganox 1076,Irgafos 168向食用玉米油中的迁移。结果表明:4种抗氧化剂的迁移特性基本相同,即在加热功率相同时,迁移量随着加热时间的延长而增大;在

同一加热时间之内,迁移量随着微波功率的增大而增大。可见,在日常生活中应该避免将食品接触材料如聚丙烯材料等直接用于微波加热处理,避免长时间高功率加热,尤其是高脂肪类食品,以免引起食品接触材料中抗氧化剂向食品的迁移。

参考文献:

- [1] TOVAR Laura, SALAFRANCA Jess, SNCHEZ Cristina. Migration Studies to Assess the Safety in Use of a New Antioxidant Active Packaging[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(13): 5270-5275.
- [2] CASTLE L, JICKELLS S M, SHARMAN M, et al. Migration of the Plasticizer Acetyl Tributyl Citrate from Plastic Film into Foods during Microwave Cooking and other Domestic Use [J]. Journal of Food Protection, 1988, 51: 916-191.
- [3] GOYDAN R, SCHWOPE A D, REID R C, et al. High-temperature Migration of Antioxidants from Polyolefins [J]. Food Additives and Contaminants, 1990, 7(3): 323-337.
- [4] MARCATO B, GUERRA S, VIANELLO M. Migration of Antioxidant Additives from Various Polyolefinic Plastics into Oleaginous Vehicles [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2003, 257(1-2): 217-225.
- [5] 刘志刚, 胡长鹰, 王雷, 等. 微波条件下聚烯烃抗氧化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.
- [6] 刘志刚, 卢立新, 王志伟. 塑料包装材料内小分子物质扩散系数模型研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(12): 25-28.
LIU Zhi-gang, LU Li-xin, WANG Zhi-wei. Models for Prediction of Diffusivity of Small Substances in Plastic Packaging Materials[J]. 2008, 24(12): 25-28, 33.
- [7] 付善良, 丁利, 焦艳娜, 等. 微波条件下 PVC 食品保鲜膜中 DNBP 在水基模拟物中的迁移行为研究[J]. 包装工程, 2012, 33(19): 134-138.
FU Shan-liang, DING Li, JIAO Yan-na, et al. Study on Migration of DNBP in PVC Film into Aqueous Stimulants after Microwave Heating [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(19): 134-138.
- [8] GB 9688—1988, 食品包装用聚丙烯成型品卫生标准[S].
GB 9688—1988, Hygienic Standard for Polypropylene Products Used as Food Containers and Tablewares[S].
- [9] 郭春海, 陈瑞春, 马育松, 等. 食品接触材料聚乙烯和聚丙烯中 9 种抗氧化剂在食品模拟物中的迁移规律研究[J]. 包装工程, 2011, 32(17): 19-24.
GUO Chun-hai, CHEN Rui-chun, MA Yu-song, et al. Research for Migration Rule of 9 Kinds of Antioxidants in Food Contact PE and PP Film to Food Stimulants[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(17): 19-24.
- [10] 85/572/EEC, Laying Down the List of Simulants to Be used for Testing Migration of Constituents of Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs[S].
- [11] 刘志刚. 塑料包装材料化学物迁移实验及数据模拟研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007.
LIU Zhi-gang. Research on Numerical Simulation and Migration of Chemical Substances in Plastic Food Packaging Materials[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2007.
- [11] IANNELLA R(ed). Open Digital Rights Language(ODRL) Version 2.0—XML Encoding (Final Specification) [DB/OL]. (2012-04-19). <http://www.w3.org/community/odrl/two/xml/>.
- [12] Object Management Group, Unified Modeling Language(UML) [DB/OL]. (2003-12-31) <http://www.omg.org/technology/documents/formal/uml.htm>.
- [13] IANNELLA R, GUTH S, PAEHLER D, et al. Open Digital Rights Language (ODRL) Version 2.0-Core Model (Final Specification) [DB/OL]. (2012-04-19). <http://www.w3.org/community/odrl/two/model/>.
- [14] IANNELLA R(ed). Open Digital Rights Language (ODRL) Version 1.1(W3CNote) [DB/OL]. (2002-09-19) <http://www.w3.org/TR/odrl/>.
- [15] GUTH S, IANNELLA R(eds). Open Digital Rights Language (ODRL) Version 2.0 Requirements (Working Draft), ODRL Initiative [DB/OL]. (2004-11-24). <http://odrl.net/2.0/v2req.html>.

(上接第 15 页)