

## 可加热塑料食品包装中 VOCs 分析

谢利, 贾大鹏, 慈继豪, 张倩

(西安理工大学, 西安 710048)

**摘要:** **目的** 分析可加热塑料食品包装中的挥发性有机物(VOCs)。**方法** 以甲醇为溶剂, 配制异丙醇、乙酸乙酯、苯、乙酸丁酯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、环己酮的标准溶液, 利用顶空/气相色谱-质谱(HS/GC-MS)技术对7种可加热塑料食品包装进行了检测分析, 对比加热前后塑料食品包装中VOCs的变化。**结果** 原味酸牛奶包装袋在加热后环己酮的含量明显增加, 小酥肉塑料包装盒在加热后异丙醇的含量增加比较明显, 粽子塑料包装袋、玉米塑料包装袋、奶茶塑杯、自加热饭盒、微波饭盒在加热前后VOCs含量变化不大。**结论** 这7种包装中的苯类溶剂残留量均超标。

**关键词:** 塑料食品包装; 挥发性有机物; 顶空/气相色谱-质谱

**中图分类号:** O657.7; TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)01-0034-04

### Analysis of Volatile Organic Compounds in Heatable Plastic Food Packages

XIE Li, JIA Da-peng, CI Ji-hao, ZHANG Qian

(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To analyze volatile organic compounds in heatable plastic food packages. **Methods** With methanol as solvent, standard solutions of isopropyl alcohol, ethyl acetate, benzene, butyl acetate, ethylbenzene, m/p-Xylene, o-Xylene and cyclohexane were prepared. Headspace gas chromatography and mass spectrometry (HS/GC-MS) technology were used to determine and analyze eight volatile organic compounds (VOCs) in seven heatable plastic food packages. Differences of VOCs in the packages before and after heating were compared. **Results** The content of cyclohexane in original yoghurt plastic package after heating was significantly higher than that in unheated package. The content of isopropyl alcohol in heated Xiaosurou plastic box obviously increased. The changes in the content of VOCs in Zongzi plastic bag, corn plastic bag, milk tea plastic cup, self-heating plastic dinner box and microwaveable plastic box were relatively small. **Conclusion** Residues of benzenes in the seven packages all exceeded the national standards.

**KEY WORDS:** plastic food packages; volatile organic compounds (VOCs); headspace gas chromatography and mass spectrometry (HS/GC-MS)

塑料被广泛应用于食品包装领域, 塑料在加工过程中会产生一些有害物质, 比如, 树脂中未聚合的游离单体、裂解物(氯乙烯、甲醛、苯乙烯和酚类)、降解产物以及老化产生的有毒物质, 助剂, 如增塑剂、抗氧化剂、着色剂、稳定剂等<sup>[1]</sup>, 油墨中的粘接料、色料、填充料和辅助料<sup>[2]</sup>, 粘合剂中的游离单体

以及产品在高温裂解的低分子量有毒有害物质, 如芳香胺、醋酸乙酯、苯、二甲苯等<sup>[3]</sup>。食品在食用前往往要经过一些处理, 比如蒸煮、微波、自加热等, 在此过程中, 塑料包装受外界因素的影响, 其内部残留的挥发性有机物(VOCs)可能会向食品迁移, 造成食品污染, 给人体健康带来潜在的危害<sup>[4-6]</sup>。为了保

收稿日期: 2013-09-14

基金项目: 陕西省教育厅专项科研项目(12JK0811)

作者简介: 谢利(1968—), 女, 天津人, 硕士, 西安理工大学讲师, 主要从事包装结构及CAD/CAM等方面的教学与研究。

证食品的安全,包括我国在内的一些国家纷纷出台了相关标准,以限制食品包装材料中的溶剂残留量,国内外研究人员也对包装材料中的 VOCs 进行了相关研究<sup>[7-16]</sup>。

文中利用顶空/气相色谱-质谱(HS/GC-MS)技术进行实验,对日常生活中几种常见的食品包装在加热条件下的挥发性有机物进行检测分析,希望对食品包装的安全生产提供一定的参考。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

实验仪器:TurboMass HS 自动顶空进样仪、Clarus 600 气相色谱-质谱联用仪、VOC 专用毛细管柱,均由珀金埃尔默公司生产。

实验试剂:苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、异丙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、环己酮,均为国产色谱纯;甲醇(分析纯)。采用某品牌原味酸牛奶塑料包装袋(材料为 PE+白母料/粘合树脂/EVOH 粘合树脂/PE+黑母料)、甜糯玉米塑料包装袋(材料为 PE)、粽子塑料包装袋(材料为 PE)、奶茶塑杯(材料为 PP)、小酥肉塑料包装盒(材料为 PP)、自加热饭盒(材料为 PP)和微波饭盒(材料为 PP)等作为实验样品。

### 1.2 方法

设置顶空进样针温度为 95 ℃,顶空进样器的传输线温度为 100 ℃,进样时间为 0.04 min,样品瓶平衡温度为 80 ℃,平衡时间为 45 min。采用 VOC 专用毛细管柱(5MS,30 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口起始温度为 50 ℃,持续 5 min,以 20 ℃/min 的速度升温到 200 ℃。载气为高纯氦气(纯度大于 99.999%),载气流速为 1.0 mL/min。色质联接部分的传输线温度为 210 ℃,离子源温度为 200 ℃,质量数范围  $m/z$  为 35~400。离子化方式为 EI,轰击电子能量为 70 eV。实验时取待测塑料薄膜,按照印刷图案的位置截取,剪成 3 cm×0.5 cm 条状,放入 20 mL 专用顶空瓶中,密封后进行分离测定,每种待测试样各制取 5 个平行试样。以甲醇为溶剂,配制 0.75%,0.5%,0.25%,0.01%,0.075%,0.05%,0.025% 7 种体积分数的苯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、异丙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、环己酮混合标样,分别取 7 种混合标样 1 μL 放入顶空瓶中进行分离测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 回归方程和相关系数

混合标样的色谱图见图 1,异丙醇、乙酸乙酯、苯、乙酸丁酯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯、环己酮的保留时间分别为 1.78,2.49,3.03,6.19,6.85,6.98,7.30 和 7.37 min。以出峰面积为纵坐标,样品质量为横坐标,计算得到标准曲线方程,见表 1。

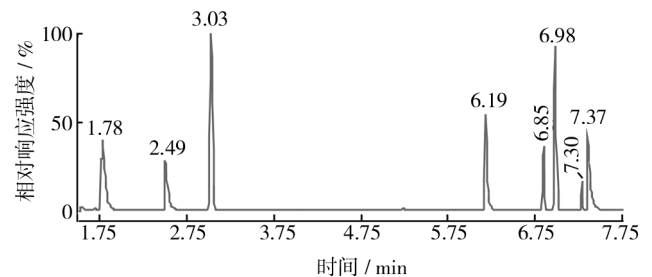


图 1 混合标准溶液的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of the standard solution

表 1 化合物的回归方程和相关系数

Tab. 1 Regression equations and correlation coefficients of VOCs

VOCs	回归方程	相关系数 $r$
异丙醇	$y=99.5016x-10\ 293.6$	0.9846
乙酸乙酯	$y=108.721x-3122.3$	0.9978
苯	$y=338.545x-4923.22$	0.9986
乙酸丁酯	$y=59.3728x-230.237$	0.9926
乙苯	$y=74.026x-2995.84$	0.9889
间/对二甲苯	$y=220.611x-9329.58$	0.9882
邻二甲苯	$y=29.929x-980.043$	0.9880
环己酮	$y=2829.6x-186\ 045$	0.9963

### 2.2 加热前后包装中 VOCs 的含量

将酸牛奶塑料包装袋放入 90 ℃ 的热水中浸泡 5 min,甜糯玉米塑料包装袋在沸水中煮 15 min,粽子塑料包装袋在沸水中煮 15 min,奶茶塑杯内倒入 90 ℃ 的热水放置 5 min,小酥肉塑料包装盒在沸水中煮 15 min,饭盒中倒入 90 ℃ 的热水加热 8 min,饭盒微波加热 8 min,得到的样品分别放入顶空瓶中进行检测。小酥肉塑料包装盒加热前后的色谱图见图 2—3。由表 1 中的回归方程计算样品中各待测物质的量,得到 7 种塑料包装在加热前后 8 种挥发性有机物的含量,

见表2。

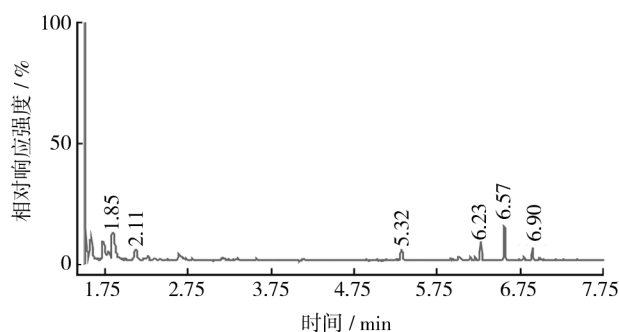


图2 小酥肉塑料包装盒煮前的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of Xiaosurou plastic package before cooking

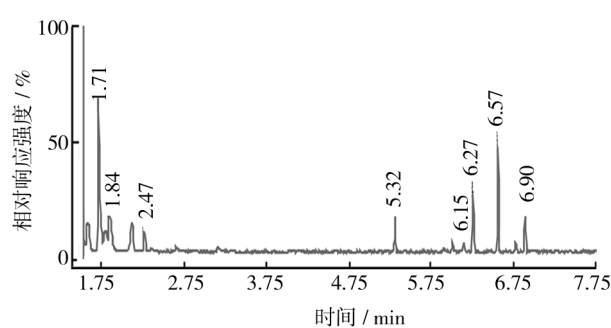


图3 小酥肉塑料包装盒煮后的色谱图

Fig. 3 Chromatogram of Xiaosurou plastic package after cooking

表2 加热前后包装中 VOCs 的含量

Tab. 2 Residues of VOCs in packages before and after cooking

样品		异丙醇	乙酸乙酯	苯	乙酸丁酯	乙苯	间/对二甲苯	邻二甲苯	环己酮	总含量
										mg/m <sup>2</sup>
酸牛奶 包装	加热前	0.044	0.011	0.007	0.002	0.021	0.024	0.034	0.902	1.045
	加热后	0.044	0.022	0.007	0.002	0.021	0.023	0.031	2.045	2.195
粽子 包装	加热前	0.043	0.011	0.007	0.004	0.021	0.024	0.035	-	0.145
	加热后	0.043	0.011	0.007	0.002	0.021	0.023	0.030	-	0.137
玉米 包装	加热前	0.042	0.035	0.008	0.002	0.025	0.029	0.045	-	0.186
	加热后	0.057	0.011	0.006	0.002	0.021	0.023	0.023	-	0.143
小酥肉 包装	加热前	0.167	0.012	0.007	0.002	0.019	0.020	0.020	-	0.247
	加热后	0.909	0.011	0.007	0.005	0.020	0.020	0.020	-	0.992
奶茶 塑杯	加热前	0.128	0.012	0.009	0.002	0.032	0.034	0.056	-	0.273
	加热后	0.162	0.012	0.009	0.002	0.032	0.033	0.053	-	0.303
自加热 饭盒	加热前	0.046	0.013	0.008	0.002	0.025	0.030	0.043	-	0.167
	加热后	0.047	0.027	0.009	0.002	0.026	0.031	0.045	-	0.187
微波 饭盒	加热前	0.042	0.012	0.008	0.002	0.023	0.027	0.038	-	0.152
	加热后	0.042	0.024	0.008	0.002	0.023	0.027	0.038	-	0.164

注:-为未检出。

### 2.3 加热前后包装中 VOCs 的含量分析

由表2可知,原味酸牛奶包装袋在加热前后所含环己酮差异较大,加热前为0.902 mg/m<sup>2</sup>,加热后为2.045 mg/m<sup>2</sup>。这可能是因为环己酮的沸点(155℃)较高,加热前仅有少量挥发出来,样品在加热后装入顶空瓶内加热升温至200℃,导致环己酮在高温下挥发,使得其向包装内的食品迁移,影响食品质量。小酥肉塑料包装盒在加热前的异丙醇残留量为0.167 mg/m<sup>2</sup>,加热后为0.909 mg/m<sup>2</sup>,其他几种挥发性有机物的残留量在加热前后变化不大,所以其有机溶剂的总含量增大。粽子塑料包装袋、玉米塑料包装袋、奶茶塑杯、自加热饭盒、微波饭盒在加热前后各种VOCs

含量变化不大。

GB/T 10004—2008中对溶剂残留量的限量要求为:溶剂残留量总量小于5 mg/m<sup>2</sup>,其中苯类溶剂残留量不允许检出(<0.01 mg/m<sup>2</sup>视为未检出)。由此标准判断,上述7种加热食品包装袋中的苯类溶剂残留量均超标。由此可见,我国一些包装生产企业对产品质量的监管需要进一步加强。

### 2.4 降低塑料食品包装中 VOCs 的方法

在7种包装中,只有原味酸牛奶塑料包装袋和小酥肉包装盒中有机溶剂的总残留量在加热前后由于环己酮和异丙醇含量的增加而明显增加,其余5种包装中VOCs残留量变化不大。这7种包装在加热前

后其苯类溶剂残留总量均大于  $0.01 \text{ mg/m}^2$ , 不符合 GB/T 10004—2008 中对溶剂残留量的限量要求。为了满足不同标准, 在生产中可以采用以下几种方法。

1) 加强对包装原材料的监管, 避免使用废旧塑料, 因为以甲苯、二甲苯为溶剂的粘合剂和塑料中游离的单体导致塑料包装中苯类溶剂残留量超标。

2) 在塑料印刷过程中使用无苯无酮类油墨、醇性油墨或者水性油墨, 避免印刷油墨中的苯类溶剂在塑料包装中残留。

3) 在印刷过程中适当地提高干燥温度, 在储存时加大仓库的排风量, 提高空气的流通速度, 促进仓库空气对流, 促使 VOCs 的加速挥发。

### 3 结语

采用顶空/气相色谱-质谱技术对加热前后 7 种塑料食品包装进行了检测分析, 确定了包装中 VOCs 的种类和含量, 并分析了在生产中降低其残留量的方法。

#### 参考文献:

- [1] 朱勇, 王志伟. 食品包装用 PVC 膜增塑剂迁移的研究[J]. 包装工程, 2006, 27(1): 40—41.  
ZHU Yong, WANG Zhi-wei. Migration of Plasticizers in the PVC Film Applied in Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(1): 40—41.
- [2] 韩伟, 于艳军, 李宁涛, 等. 气相色谱-质谱法测定食品接触材料表面印刷油墨中的光引发剂[J]. 色谱, 2011, 29(5): 417—421.  
HAN Wei, YU Yan-jun, LI Ning-tao, et al. Determination of Photoinitiators in Printing Inks Used in Food Contact Materials[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2011, 29(5): 417—421.
- [3] 陈静静, 张莉琼. 包装胶黏剂的对比研究[J]. 包装工程, 2010, 31(7): 120—122.  
CHEN Jing-jing, ZHANG Li-qiong. Comparison Study of Packaging Adhesives[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(7): 120—122.
- [4] 裴炳安. 苯的危害及检测[J]. 炼油技术与工程, 2012, 42(11): 62—64.  
PEI Bing-an. Harm of Benzene and Testing[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2012, 42(11): 62—64.
- [5] 孙毓国. 室内污染物苯系物危害现状及防治对策[J]. 北方环境, 2012, 27(5): 234—236.  
SUN Yu-guo. The Indoor Pollutants BTEX Harm Situation and Control Countermeasures[J]. Northern Environmental, 2012, 27(5): 234—236.
- [6] 贾如升. 我国室内苯及苯系污染物危害与防治现状[J]. 环境与职业医学, 2010, 27(1): 56—57.  
JIA Ru-sheng. The Present Status about the Hazard of Benzene and Benzene Series as Indoor Pollutants and Their Prevention and Control in China[J]. Journal of Environmental & Occupation at Medicine, 2010, 27(1): 56—57.
- [7] ZHU J J, HILL J E. Detection of Escherichia Coli via VOC Profiling using Secondary Electrospray Ionization - mass Spectrometry (SESI-MS)[J]. Food Microbiology, 2013, 34: 412—417.
- [8] DUTRA C, PEZO D, TERESA M, et al. Determination of Volatile Organic Compounds in Recycled Polyethylene Terephthalate and High-density Polyethylene by Headspace Solid Phase Microextraction Gas Chromatography Mass Spectrometry to Evaluate the Efficiency of Recycling Processes[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218: 1319—1330.
- [9] TREFZ P, KISCHKEL S, HEIN D, et al. Needle Trap Micro-extraction for VOC Analysis: Effects of Packing Materials and Desorption Parameters[J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1219: 29—38.
- [10] BIASIOLI F, YERETZIAN C, GASPERI F, et al. PTR-MS Monitoring of VOCs and BVOCs in Food Science and Technology[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30(7): 968—977.
- [11] XIE Li, YU Jiang, LI Shuang, et al. Analysis of Volatile Organic Compounds in Disposable Food Packages at Three types of Temperature[J]. Advanced Materials Research, 2012, 476-478(2): 2625—2629.
- [12] 谢利, 杨蕾. 液态乳制品包装材料中 VOCs 迁移安全性研究[J]. 分析测试学报, 2010, 29(8): 827—831.  
XIE Li, YANG Lei. Study on Migration Security of Volatile Organic Compounds in Liquid Dairy Packaging Materials[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2010, 29(8): 827—831.
- [13] 谢利, 于江, 任鹏刚, 等. 顶空/气相色谱-质谱法分析方便面印刷包装材料中挥发性有机物[J]. 分析化学, 2011, 39(9): 1368—1372.  
XIE Li, YU Jiang, REN Peng-gang, et al. Analysis of Volatile Organic Compounds in Printing and Plastic Packaging Materials of Instant Noodles by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(9): 1368—1372.

- [8] 邱莎莎,蔡建. 导弹缓冲包装设计选材[J]. 包装工程, 2011,32(9):44—45.  
QIU Sha-sha, CAI Jian. Missile Cushion Packaging Design and Material Selection[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(9):44—45.
- [9] 齐锴亮. 聚酰亚胺泡沫塑料的研究进展[J]. 材料导报, 2011,25(4):67—68.  
QI Kai-liang. Research Progress of Polyimide Foam[J]. Materials Review, 2011, 25(4):67—68.
- [10] 李书印. 发泡包装材料缓冲特性研究[J]. 包装工程, 1998,19(6):1—2.  
LI Shu-yin. Studying of Cushioning Character of Expanded Packaging[J]. Packaging Engineering, 1998, 19(6):1—2.
- [11] 刘乘. 任亚东. 几种常用缓冲材料性能研究[J]. 包装工程, 2010,31(7):117—118.  
LIU Cheng, REN Ya-dong. Research on Properties of Several Cushion Material[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(7):117—118.
- [12] 温时宝. EPO 泡沫的静态压缩性能及其与 EPS 和 EPE 泡沫的比较[J]. 包装工程, 2010,31(19):10—12.  
WEN Shi-bao. Static Compression Performance of EPO Foam and Comparison Between EPO, EPS and EPE Foam[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(19):10—12.
- [13] 都学飞, 欧阳效卓, 张汪年. EPS 缓冲材料的静态压缩性能的试验研究[J]. 包装工程, 2012,33(3):40—45.  
DU Xue-fei, OUYANG Xiao-zhuo, ZHANG Wang-nian. Experimental Research on Static Compression Properties of EPS Buffer Material[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(3):40—45.
- [14] 贺海龙, 李玲, 王琦玲. 聚甲基丙烯酸酯亚胺泡沫材料的研究进展[J]. 化学中间体, 2011(10):23—24.  
HE Hai-long, LI Ling, WANG Qi-ling. Research on the Polymethacrylimide Foam[J]. Chemical Intermediates, 2011(10):23—24.
- [15] HERMAIN S. PMI Foam Rigid Plastics[J]. Kunststoffe, 1999,4:32—33.

(上接第 37 页)

- [14] 于江, 马庭瑞. HS-GC/MS 法检测食品塑料包装中的挥发性有机物[J]. 包装工程, 2009,30(6):30—31.  
YU Jiang, MA Ting-rui. Determination of VOCs in the Plastic Food Package by HS-GC/MS[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(6):30—31.
- [15] 王晓宇, 银铃, 刘友平. 包装材料与枸杞子饮片中挥发性有机物的顶空气相色谱比较[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013,19(4):18—22.  
WANG Xiao-yu, YIN Ling, LIU You-ping. Head-space Gas Chromatography Comparison of Volatile Organic Compounds from Packing Materials and Packaged Lycium Barbarum Pieces[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2013, 19(4):18—22.
- [16] 刘春波, 刘志华, 孙志勇, 等. 动态顶空-气相色谱法分析食品包装材料中的 VOCs[J]. 现代科学仪器, 2010(4):87—89.  
LIU Chun-bo, LIU Zhi-hua, SUN Zhi-yong, et al. Analysis of Volatile Organic Compounds in Food Packing Material by Purge & Trap-Gas Chromatography[J]. Modern Scientific Instruments, 2010(4):87—89.

(上接第 63 页)

- [12] LINDER W. New Developments for In-can Preservation of Water-based Paints and Printing Inks[J]. Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions, 2001, 84(B2):91—168.
- [13] 张心亚, 魏霞, 陈焕钦. 水性涂料的最新研究进展[J]. 涂料工业, 2009(12):17—23.  
ZHANG Xin-ya, WEI Xia, CHEN Huan-qin. The Latest Research Progress in Waterborne Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2009(12):17—23.
- [14] 李丹, 梁亮, 蒋晨, 等. 环境友好型水性涂料复合膜防腐性能的研究[J]. 涂料工业, 2010(8):48—51.  
LI Dan, LIANG Liang, JIANG Chen, et al. Study on Anticorrosion Performance of Environment Friendly Water-based Multiple Coatings[J]. Paint&Coatings Industry, 2010(8):48—51.
- [15] 赵德平, 魏先福, 黄蓓青, 等. 影响水性光油耐划伤性的因素[J]. 包装工程, 2010,31(17):132—134.  
ZHAO De-ping, WEI Xian-fu, HUANG Bei-qing, et al. Influencing Factors on the Scratch Resistance of Water Soluble Varnish[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(17):132—134.
- [16] 蔡训儒, 张浩, 徐卫兵, 等. 高分子乳化剂的合成及其在水性上光油中的应用研究[J]. 包装工程, 2011,32(7):73—76.  
CAI Xun-ru, ZHANG Hao, XU Wei-bing, et al. Synthesis of Polymer Emulsifier and Its Application in Waterborne Varnish[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(7):73—76.