

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2015.04.004

食品软包装材料中残留有害物研究

许亚宁, 王 滢

(天津科技大学 包装与印刷工程学院, 天津 300222)

摘要: 利用气相色谱-质谱技术, 分别对原膜 OPP、印刷后的面层 OPP/INK、面层与阻隔层复合材料 OPP/INK/AD/VMPET、成品膜 OPP/INK/AD/VMPET/AD/ CPP 中残留的有害物成分进行定性定量分析。研究结果表明: 固相微萃取、超声提取、索式提取 3 种样品前处理方法中, 超声提取方法既可用于定性分析, 又可用于定量分析, 而固相微萃取适合作为成品膜的定性分析, 故选用超声提取为试样前处理方法; 4 种萃取溶剂对邻苯二甲酸单乙二醇酯的提取率依次为二氯甲烷 > 正己烷 > 甲醇 / 乙酸乙酯 > 丙酮; 储存时间对面层基材中残留有害物乙酸丁酯的影响较大, 对增塑剂邻苯二甲酸单乙二醇酯的影响较小, 对印刷后的面层、中间层、成品膜中残留有害物的影响较大; 相对含量较高的邻苯二甲酸单乙二醇酯主要来源于 OPP/INK/AD/VMPET 在干式复合工序中添加的化学助剂和黏合剂, 乙酸丁酯主要来自印刷工序油墨中的有机溶剂, 成品膜中邻苯二甲酸单乙二醇酯的残留量为 38.74 mg/kg, 乙酸丁酯的残留量为 20.54 mg/kg。

关键词: 复合塑料包装薄膜; 残留有害物; 邻苯二甲酸酯类

中图分类号: TB487

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2015)04-0019-06

Research on Harmful Residue in Food Flexible Packaging Material

Xu Yaning, Wang Ying

(School of Packaging and Printing Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract : Using the technology of gas chromatography-mass spectrometry, the qualitative and quantitative researches were conducted to analyze the harmful residue ingredients in the original film, the surface of OPP, OPP/INK after printing, the surface layer and barrier layer composite material of OPP/INK/AD/OPP/VMPET, finished product membrane of INK/AD/VMPET/AD/ CPP. The results showed that in the three sample preparation methods of solid phase microextraction, ultrasonic extraction and Soxhlet extraction, ultrasonic extraction method could be used for both of qualitative and quantitative analysis, while solid phase microextraction could be used for qualitative analysis of finished films, therefore, ultrasonic extraction was chosen for sample pretreatment; the extraction efficiency of four kinds of extraction solvent to phthalic acid glycol ester was methylene chloride > n-hexane/ethyl acetate > acetone > methanol. The influence of storage time is great on butyl acetate with residue on the surface of base material, less on plasticizer phthalic acid glycol ester, but great on harmful residues of the surface, interlayer and finished products. Most of phthalic acid glycol ester mainly came from added chemical agents and adhesives in OPP/INK/AD/VMPET in dry compound process, while butyl acetate were mainly from the organic solvent ink in the printing process. The residue of phthalic acid glycol ester in the finished film was 38.74 mg/kg, and the residue of butyl acetate was 20.54 mg/kg.

Key words: composite plastic packaging film; harmful residues; phthalates

收稿日期: 2015-05-06

作者简介: 许亚宁(1990-), 女, 天津人, 天津科技大学硕士生, 主要研究方向为食品安全与检测,

E-mail: xuyaningshappy@163.com

1 研究背景

民以食为天,食品是人类赖以生存的基础,食品安全与人类的健康息息相关。食品包装作为食品的“贴身衣物”,其安全性能直接关系到食品的质量安全^[1-4]。近年来,食品包装引起的各类食品安全事件时有发生,国家有关部门相继颁布了一系列关于食品接触材料与制品安全性的法律法规,以规范食品包装市场^[5-7]。目前,食品复合塑料包装材料在食品包装材料中应用最为广泛,其组成成分主要为塑料薄膜、铝箔、黏合剂及油墨,其中,薄膜和铝箔占总成分的70%,油墨占20%,黏合剂占10%^[8-12]。复合薄膜的生产过程包括几个重要的工艺流程:原材料的选用,塑料薄膜的制备,薄膜的印刷,薄膜的复合、分切以及薄膜制袋等。塑料薄膜在生产过程中需要添加各种化学助剂来改善其性能,复合过程中加入的黏合剂、印刷过程中加入的油墨等,这些残留在包装袋中的各类化学物质都会随着时间和环境的变化而迁移到食品中^[13-15]。一旦化学物迁移量超过限定值,就会导致食品污染,进而对消费者的健康构成威胁。

在软包装中使用镀铝薄膜主要有以下几个方面的优点:

1) 镀铝膜具有极佳的金属光泽和良好的反射性能,给人一种富丽华贵的感觉,用它来包装商品,可以起到美化商品、提高商品档次的作用。

2) 镀铝膜具有优良的阻气、阻湿、遮光和保香性能,不但对氧气和水蒸汽具有较强的阻隔性能,而且几乎可以阻隔所有的紫外线、可见光和红外线,因而可延长内容物的保存期和货架寿命,故对于食品、药品以及其他一些需要延长保存期的产品来说,以镀铝薄膜为包装可以防止由于吸湿、透氧、光线照射等原因而使内容物发生腐败、变质等现象。此外,镀铝膜还具有较好的保香性能,香气透过率小,能够长久保持内容物的香气不散失。因此,镀铝膜不失为一种优良的阻隔性包装材料。

3) 镀铝膜还可在一定程度上替代铝箔,与铝箔相比,其用铝量大大减少,不但节省了能源和材料,而且降低了商品包装成本。

4) 镀铝膜表面的镀铝层具有良好的导电性能,能够消除静电效应,因此,其包装袋封口性能良好,尤其是在包装粉状物品时,能够保证包装具有较好的密封性能,从而可极大地降低渗漏发生率。

正是由于具有以上几个方面的突出优点,镀铝膜在软包装中的应用越来越广泛。

镀铝膜种类较多,目前应用较多的主要有聚酯镀铝膜(polyester aluminum plating film, VMPET)和流延聚丙烯镀铝膜(vacuum aluminum plating cast polypropylene, VMCPP),聚酯镀铝膜一般用作复合包装的中间层,因其外观漂亮,故在高档包装中应用较多,如奶粉、饼干包装等。

本文利用气相色谱-质谱(gas chromatography mass spectrometer, GC-MS)联用技术,分别对原膜拉伸聚丙烯(oriented polyPropylene, OPP)、经过印刷的面层膜OPP/INK、经过复合工艺加工的中间层OPP/INK/AD/VMPET、成品膜OPP/INK/AD/VMPET/AD/OPP中残留的有害成分进行定性定量分析,并对食品包装复合膜中残留有害物的检测方法进行优化,同时研究了储存时间对各层包装材料中残留有害物的影响,以期为企业的生产提供参考。

2 试验

2.1 主要仪器、试剂与原料

仪器:2010气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),AOC-5000自动进样器,均为日本岛津公司生产。

试剂:二氯甲烷、正己烷、丙酮、无水乙醇、乙酸乙酯、甲醇、乙腈、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、邻苯二甲酸单乙乙二醇酯,均为色谱纯,天津江天化工技术有限公司生产。

材料:选用3层高阻隔性镀铝复合食品包装薄膜,依照其制造工序从生产线逐步取样,原膜OPP,经过印刷的面层基材OPP/INK,经过干法复合工序的中间层基材OPP/INK/AD/VMPET,成品膜结构为OPP/INK/AD/VMPET/AD/OPP。

2.2 试验方法

2.2.1 气相色谱-质谱联用仪条件

色谱条件:色谱柱为HP-5MS石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度为250℃;升温程序为初始柱温40℃,保持3 min,然后以4℃/min的速率升温至150℃,保持1 min,再以8℃/min的速率升温至250℃,保持6 min;载气为纯度≥99.999%的氦气,流速为1 mL/min;进样方式为分流进样,分流比为5:1;进样量为1 μL。

质谱条件:色谱与质谱接口温度为280℃;电离方式为电子轰击源(EI);监测方式为全扫描模式;电离能量为70 eV;溶剂延迟2 min。

2.2.2 标准溶液的配制

标准溶液母液的配制:准确称取各种标准品各10 mg(精确质量以电子天平读数为准),并以正己烷为溶剂,将其配制成体积浓度为1 000 mg/L的标准物

由图2可知,4种萃取溶剂对邻苯二甲酸单乙二醇酯的提取率依次为二氯甲烷>正己烷>甲醇/乙酸乙酯>丙酮。从提取率的结果分析,二氯甲烷是4种溶剂中提取率最高、效果最好的溶剂,因此,本文选用二氯甲烷作为复合塑料包装材料成品膜定量分析萃取溶剂。

3.3 储存时间对残留有害物的影响

根据生产制造环境,模拟样品在工厂的储存方式,即常温卷放于存储室。在25℃温度条件下,将面层OPP/INK、面层与阻隔层复合后的材料OPP/INK/AD/VMPET、成品膜OPP/INK/AD/VMPET/AD/ CPP 3种试样分别用聚乙烯(polyethylene, PE)薄膜包裹贮存,放置1,2,3,4,5,6,7 d后,以面层残留的乙酸丁酯以及复合材料、成品膜中残留的邻苯二甲酸单乙二醇酯为研究对象,分析储存时间对有害物残留量的影响。

3.3.1 对面层中残留有害物的影响

储存时间对面层OPP/INK中乙酸丁酯残留量的影响如图3所示。

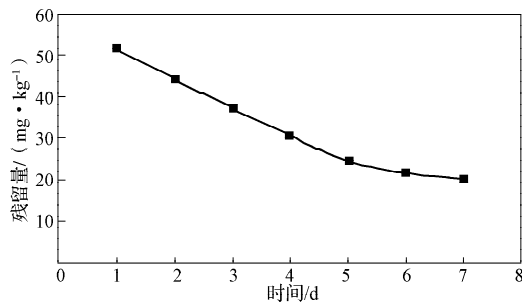


图3 储存时间对面层中乙酸丁酯残留量的影响

Fig. 3 The effect of storage time on residue of butyl acetate

由图3可以得知,储存时间对面层基材OPP/INK中乙酸丁酯的残留量有着较为显著的影响。随着储存时间的不断延长,基材中乙酸丁酯的残留量逐渐减少,残留量由51.6 mg/kg减少到20.1 mg/kg。由此可知,在25℃条件下,将面层基材OPP/INK以卷材方式储存7 d,其残留的乙酸丁酯挥发效果明显,残留量约降低至初始残留量的1/2。基于此研究结果,建议在生产周期上,将经过印刷工序的面层基材OPP/INK的储存周期延长,以助于残留的乙酸丁酯挥发,降低残留有害物的残留量,提高食品包装材料的安全性。

3.3.2 对复合材料中残留有害物的影响

储存时间对面层与阻隔层复合材料OPP/INK/AD/VMPET中邻苯二甲酸单乙二醇酯残留量的影响如图4所示。由图4可以得知,储存时间对复合材料

OPP/INK/AD/VMPET薄膜中邻苯二甲酸单乙二醇酯的残留量影响不大。随着储存时间的延长,复合材料中邻苯二甲酸单乙二醇酯的残留量呈现出微小的递减趋势,残留量仅由53.4 mg/kg减少到47.7 mg/kg。因此,在25℃条件下,将复合材料OPP/INK/AD/VMPET中间层基材以卷材方式储存7 d,随着时间的延长,其残留的邻苯二甲酸单乙二醇酯的残留量变化较小。

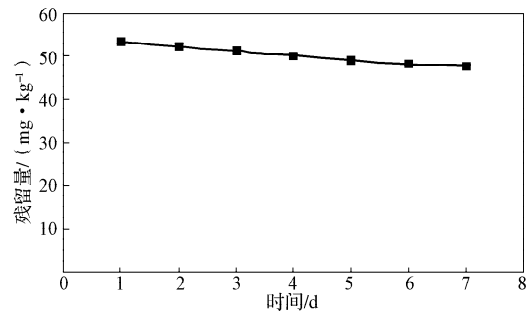


图4 储存时间对复合材料中邻苯二甲酸单乙二醇酯残留量的影响

Fig. 4 The storage time on the residue of carbethoxymethyl ethyl phthalate composite materials

3.3.3 对成品膜中残留有害物的影响

储存时间对成品膜OPP/INK/AD/VMPET/AD/ CPP中邻苯二甲酸单乙二醇酯残留量的影响如图5所示。

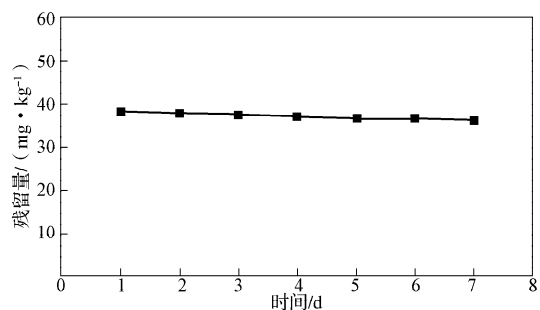


图5 储存时间对成品膜中邻苯二甲酸单乙二醇酯残留量的影响

Fig. 5 The storage time on the residue of carbethoxymethyl ethyl phthalate finished products

由图5可知,储存时间对成品膜OPP/INK/AD/VMPET/AD/ CPP中邻苯二甲酸单乙二醇酯的残留量没有显著影响,随着储存时间的延长,其残留量仅由38.2 mg/kg减少到36.1 mg/kg。因此,在25℃条件下,将成品膜OPP/INK/AD/VMPET/AD/ CPP以卷材方式储存7 d,其残留的邻苯二甲酸单乙二醇酯的残留量变化不大。这主要是由于复合内层CPP阻碍了邻苯二甲酸单乙二醇酯残留量的减少。

3.4 复合塑料包装材料中各层残留有害物分析

根据OPP/INK/AD/VMPET/AD/ CPP的生产工艺,

由外及内对基材 OPP、印刷后的面层 OPP/INK、复合后的中间层材料 OPP/INK/AD/VMPET、成品膜 OPP/INK/AD/VMPET/AD/ CPP 等各层中的残留有害物进行逐层定性分析,从而判定残留有害物中各种化合物的来源。

将试样进行处理后,按照固相微萃取的试验方法,采用气相色谱-质谱联用仪进行定性分析,所得结果见表 1~4。

比较分析表 1~4,可得到如下结论:

1) 比较分析表 1~3,可得知 2,4-二甲基庚烷、4-甲基辛烷、十六烷、十七烷、十九烷来自于 OPP 薄膜中的单体或聚合物。

2) 比较分析表 1 与表 2,可知甲苯、乙酸丁酯和乙酸异戊酯来源于印刷油墨中的有机溶剂;分析表 3 可知,油墨中的有机溶剂 4-甲基-2-戊酮、乙二醇二乙酸酯、异辛醇未检测到,这是由于在干式复合工艺中,检测受到温度等环境因素的影响所致。

3) 分析表 3 可知,相对含量较高的化合物为邻苯二甲酸单乙二醇酯,占总含量的 70%,其主要来源于干式复合工艺中添加的化学助剂和真空镀铝 PET 膜中的添加剂。

4) 对比分析表 3 和表 4,可知正四十烷、二十四烷来自于热封层 CPP 中的单体或聚合物。

表 1 基材 OPP 中残留的主要化合物基本信息

Table 1 The information of main compounds in OPP

峰号	保留时间	CAS号	中文名称
1	5.269	2213-23-2	2,4-二甲基庚烷
2	6.644	2216-34-4	4-甲基辛烷
3	18.231	629-59-4	十四烷
4	24.348	544-76-3	十六烷
5	29.985	629-78-7	十七烷
6	30.151	593-45-3	十八烷
7	33.761	629-92-5	十九烷

表 2 OPP/INK 中残留的主要化合物基本信息

Table 2 The information of main compounds in OPP/INK

峰号	保留时间	CAS号	中文名称
1	3.257	108-10-1	4-甲基-2-戊酮
2	5.007	123-86-4	乙酸丁酯
3	5.269	2213-23-2	2,4-二甲基庚烷
4	6.644	2216-34-4	4-甲基辛烷
5	7.096	123-92-2	乙酸异戊酯
6	11.639	111-55-7	乙二醇二乙酸酯
7	13.045	104-76-7	异辛醇
8	24.348	544-76-3	十六烷
9	29.985	629-78-7	十七烷
10	33.761	629-92-5	十九烷

表 3 OPP/INK/AD/VMPET 中残留的主要化合物基本信息

Table 3 The information of main compounds in OPP/INK/AD/VMPET

峰号	保留时间	CAS号	中文名称
1	5.007	123-86-4	乙酸丁酯
2	5.269	2213-23-2	2,4-二甲基庚烷
3	6.644	2216-34-4	4-甲基辛烷
4	7.096	123-92-2	乙酸异戊酯
5	24.348	544-76-3	十六烷
6	29.985	629-78-7	十七烷
7	33.761	629-92-5	十九烷
8	39.186	84-72-0	邻苯二甲酸单乙二醇酯

表 4 OPP/INK/AD/VMPET/AD/ CPP 中残留的主要化合物基本信息

Table 4 The information of main compounds in OPP/INK/AD/VMPET/AD/ CPP

峰号	保留时间	CAS号	中文名称
1	5.071	123-86-4	乙酸丁酯
2	5.269	2213-23-2	2,4-二甲基庚烷
3	6.644	2216-34-4	4-甲基辛烷
4	7.142	123-92-2	乙酸异戊酯
5	24.348	544-76-3	十六烷
6	29.985	629-78-7	十七烷
7	35.871	112-95-8	二十烷
8	39.186	84-72-0	邻苯二甲酸单乙二醇酯
9	45.155	4181-95-7	正四十烷
10	45.735	646-31-1	二十四烷

4 结论

1) 对于固相微萃取、超声提取、索式提取 3 种样品前处理方法,从复合膜 OPP/INK/AD/VMPET/AD/ CPP 中残留有害物成分提取效果分析,超声提取方法既可用于定性分析,又可用于定量分析,而固相微萃取适合作为成品膜的定性分析,故选用超声提取为试样前处理方法。

2) 4 种萃取溶剂对邻苯二甲酸单乙二醇酯的提取率依次为二氯甲烷 > 正己烷 > 甲醇 / 乙酸乙酯 > 丙酮,二氯甲烷的提取率最高,效果最好,故选用二氯甲烷作为超声提取的溶剂。

3) 储存时间对面层基材中残留有害物乙酸丁酯的影响较大,对增塑剂邻苯二甲酸单乙二醇酯的影响较小,对印刷后的面层 OPP/INK、中间层 OPP/INK/AD/VMPET、成品膜 OPP/INK/AD/VMPET/AD/ CPP 中残留有害物的影响较大。

4) 残留有害物成分定性定量分析结果表明:相对含量较高的邻苯二甲酸单乙二醇酯主要来源于 OPP/INK/AD/VMPET 在干式复合工序中添加的化学

助剂和黏合剂;乙酸丁酯主要来自印刷工序油墨中的有机溶剂;成品膜中邻苯二甲酸单乙二醇酯的残留量为38.74 mg/kg,乙酸丁酯的残留量为20.54 mg/kg。

参考文献:

- [1] 黄肖红. HDPE膜中抗氧化剂1076向食品或食品模拟物的迁移研究[D]. 广州:暨南大学, 2008.
Huang Xiaohong. The Rule of Migration of Antioxidant 1076 from HDPE Film into Food or Food Simulant[D]. Guangzhou: Jinan University, 2008.
- [2] Sendón García R, Sanches Silva A, Cooper I, et al. Revision of Analytical Strategies to Evaluate Different Migrants from Food Packaging Materials[J]. Trends in Food Science & Technology, 2006, 17: 354-366.
- [3] David Perez-Palacios. Determination of Bisphenol-Type Endocrine Disrupting Compounds in Food-Contact Recycled-Paper Materials by Focused Ultrasonic Solid-Liquid Extraction and Ultra Performance Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry[J]. Talanta, 2012, 99: 167-174.
- [4] 钟泽辉, 李婷, 杨辉, 等. 数字印刷油墨及食品接触包装材料的迁移研究进展[J]. 包装学报, 2011, 3(1): 40-43.
Zhong Zehui, Li Ting, Yang Hui, et al. Development in the Migration of Digital-Printing Inks and Food-Contacted Packaging Materials[J]. Packaging Journal, 2011, 3(1): 40-43.
- [5] Oscar Ezquerro, Begona Pons. Development of a Head-space Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method for the Identification of Odour-Causing Volatile Compounds in Packaging Materials[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 963: 381-392.
- [6] 张静, 吕亮, 王莹, 等. 食品用塑料包装材料中有害物质检测技术研究进展[J]. 塑料科技, 2012, 40(11): 95-98.
Zhang Jing, Lü Liang, Wang Ying, et al. Research Progress on Detection Technology of Hazardous Substances in Plastic Food Packaging Materials[J]. Plastics Science and Technology, 2012, 40(11): 95-98.
- [7] 李丹. 食品纸塑复合包装材料中PCBs的检测和迁移研究[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2012.
Li Dan. Determination and Migration of PCBs from the Food Packaging Materials of Paper-Plastic[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2012.
- [8] 董文丽, 李云静, 张万峰. 复合包装膜残留溶剂在食品中的迁移特性研究[J]. 包装工程, 2011, 32(21): 27-29.
Dong Wenli, Li Yunjing, Zhang Wanfeng. Migration Analysis of Residual Solvents of Food Packaging Material in Food[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(21): 27-29.
- [9] Gianni S, Giovanni C. Determination of Ink Photoinitiators in Packaged Beverages by Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Liquid Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1194(2): 213-220.
- [10] 薛山, 赵国华. 食品包装材料中有害物质迁移的研究进展[J]. 食品工业科技, 2012(2): 404-409.
Xue Shan, Zhao Guohua. Research Progress on Migration of Harmful Substances from Food Packaging Materials[J]. Science and Technology Food Industry, 2012(2): 404-409.
- [11] 焦丽娜, 丁利, 肖家勇, 等. 气相色谱-质谱法同时测定塑料包装材料中多种有毒有害物质[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(4): 981-987.
Jiao Yanna, Ding Li, Xiao Jiayong, et al. Simultaneous Determination of Multiple Harmful Substances in Food Plastic Packing Materials by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2013, 4(4): 981-987.
- [12] 朱勇, 郭新华, 王志伟, 等. 塑料食品包装材料添加剂迁移的数值模拟[J]. 包装工程, 2009, 30(1): 8-10.
Zhu Yong, Guo Xinhua, Wang Zhiwei, et al. Numerical Simulation on Migration of Additives from Plastic Food Packaging Materials into Foods[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(1): 8-10.
- [13] 王志伟, 黄秀玲, 胡长鹰. 多类型食品包装材料的迁移研究[J]. 包装工程, 2008, 29(10): 1-7.
Wang Zhiwei, Huang Xiuling, Hu Changying. Study on Migration of Different Type Food Contact Materials[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(10): 1-7.
- [14] 张黎明. 我国食品包装安全问题的现状与分析[J]. 中国包装, 2007(2): 89-90.
Zhang Liming. Current Situation and Analysis of Food Packaging Safety Issues[J]. China Packaging, 2007(2): 89-90.
- [15] 席云福. 食品软包装材料及其发展趋势[J]. 印刷技术, 2011(16): 23-24.
Xi Yunfu. Food Flexible Packaging Materials and the Development Trend[J]. Printing Technology, 2011(16): 23-24.

(责任编辑:徐海燕)