

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.09.026

食品塑料包装中抗氧化剂迁移研究^{*}

安莹,曾慧琴,芮怀瑾

(徐州工业职业技术学院,江苏徐州 221140)

摘要:利用高效液相色谱仪对高密度聚乙烯包装中抗氧化剂 1076 和抗氧化剂 168 在微波条件下向食物中的迁移行为进行了研究。研究表明,微波功率增大、微波时间延长都会使两种抗氧化剂向食物中迁移的程度变大。另外随着时间的延长,在微波加热初期两种抗氧化剂的迁移量显著增高,随着作用时间延长至 20 min 后,抗氧化剂向食物中的迁移率增加不再明显。两种抗氧化剂向不同食物中的迁移率也不一样,向猪肉中的迁移率最高,米饭次之,向果蔬类食品中的迁移率最小。

关键词:高密度聚乙烯包装;抗氧化剂 1076;抗氧化剂 168;微波条件;迁移

中图分类号: TQ325.1+ **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)09-0117-04

Study on Migration to Foods of Antioxidant in Plastic Packaging

An Ying, Zeng Huiqin, Rui Huaijin

(Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Abstract : The migration behavior to foods of antioxidant 1076 and antioxidant 168 in high density polyethylene packaging under microwave conditions were studied by using high performance liquid chromatography. The results indicate that the migration ratio of these two antioxidants increase with the increasing of microwave power and microwave reaction time. In addition, at the early stage of microwave heating, the migration ratio of these two antioxidants increase greatly following with the increasing of reaction time after 20 minutes later. There are much differences on the migration rate among different foods, higher migration rate are observed in pork and rice, while lower in fruits and vegetables.

Keywords : high density polyethylene packaging ; antioxidant 1076 ; antioxidant 168 ; microwave condition ; migration

食品安全问题是关系民生的重大问题之一,收到了社会和消费者极大的重视。目前食品包装主要以塑料包装为主,而为了提高塑料产品的力学性能、化学稳定性及使用寿命等应用性能,往往会在材料基体中添加一些着色剂、增塑剂、抗氧化剂、光稳定剂、热稳定剂等小分子物质。这些小分子添加剂会由于其与塑料基体材料的相容性的差异,从而由材料内部向材料表面迁移。塑料包装往往是直接与食物本身进行接触的材料,这就造成了食物在储存和运送过程中,塑料包装中的添加剂会由包装材料中迁移到食品中,进而导致食品中的有害化学物质超标,威胁到消费者的身体健康^[1]。

塑料包装材料的种类繁多多样,常见的有聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚氯乙烯、聚碳酸酯等。早在 20 世纪 80 年代时,英国的中央科学实验室便开始关注塑料包装中添加剂的迁移问题,他们通过气相色谱、核磁共振、红外光谱等手段对聚酯包装、聚烯烃薄膜、聚氯乙烯薄膜、聚对苯二甲酸乙二酯包装中的增塑剂、低聚物等物质的迁移进行了

详细的研究,研究发现小分子物质的迁移率要远远高于大分子物质^[2-3]。高效液相色谱可以快速、有效地对混合物成分进行定性和定量分析,近年来广泛应用到聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚氯乙烯等包装材料中添加剂的迁移率测定的研究中^[4-13]。

笔者利用高效液相色谱,对高密度聚乙烯 (PE-HD) 中的抗氧化剂 1076 和抗氧化剂 168 在微波条件下向不同食物中迁移率和迁移动力学进行详细研究,对食物的储存和运输起到了一定的指导作用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD (其中抗氧化剂 1076 和 168 质量分数分别为 1.05% 和 1.10%) : 山东德州鑫科橡塑制品有限公司;

甲醇: 色谱纯, 美国 fisher 公司;

超纯水: 自制;

* 徐州市科技项目 (KC14SM085)

联系人: 安莹, 副教授, 主要从事食品安全及相关材料研究

收稿日期: 2016-06-27

无水乙醇、二氯甲烷: 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高效液相色谱仪: Agilent 1200 型, 美国安捷伦科技有限公司。

1.3 实验方法

将 PE-HD 样条紧贴于食物表面, 放入微波反应器, 在指定功率下反应指定时间后, 将 PE-HD 样条置于 20 mL 乙醇中, 在 60℃ 提取 48 h, 将样条中残余的抗氧化剂提取出来。将所制备的乙醇提取液用作高效液相色谱测定。

1.4 性能测试

高效液相色谱测试: 流动相为 100% 甲醇, 流量为 1.2 mL/min, 测试温度为 30℃, 注射样品量为 10 μ L, 检测器为紫外检测器, 检测波长 274 nm。抗氧化剂 1076 保留时间为 8.1 min, 抗氧化剂 168 的保留时间为 8.5 min。采用外表法进行定量测试。称取 0.05 g 抗氧化剂标准品, 加入到 100 mL 容量瓶中, 取 5 mL 二氯甲烷溶解后, 用甲醇定容至 100 mL 备用。用微量移液计分别取上述标准溶液 0.1, 0.3, 0.6, 1.2, 1.8, 3.0 mL, 加入到 10 mL 容量瓶中, 加甲醇定容至 10 mL。按照上述方法进行液相色谱测试, 得到抗氧化剂 1076 和抗氧化剂 168 浓度与信号峰面积的线性关系曲线, 如图 1 所示。

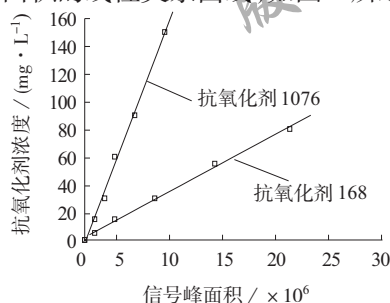


图1 抗氧化剂浓度与信号峰面积的标准曲线

2 结果与讨论

2.1 微波功率对抗氧化剂迁移率的影响

固定微波作用时间为 3 min, 不同微波功率下抗氧化剂 1076 和抗氧化剂 168 向猪肉中的迁移率如图 2 所示。实验结果表明, 随着微波功率的增加, 抗氧化剂 1076 和抗氧化剂 168 向猪肉中的迁移率均显著增高, 并且在功率为 100 ~ 440 W 范围内, 这两种抗氧化剂的迁移率升高较为明显, 而当功率大于 440 W 之后, 这两种抗氧化剂迁移率的上升幅度出现减缓趋势。另外与抗氧化剂 1076 相比, 抗氧化

剂 168 的迁移率更低, 这可能是由于抗氧化剂 1076 与 PE-HD 的相容性较差所造成的。

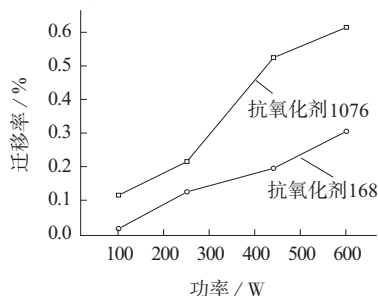


图2 微波功率对抗氧化剂迁移率的影响

2.2 微波作用时间对抗氧化剂迁移率的影响

固定微波功率为 100 W, 不同微波作用时间下抗氧化剂 1076 和抗氧化剂 168 向猪肉中的迁移率如图 3 所示。实验结果表明, 随着微波作用时间的增加, 抗氧化剂 1076 和抗氧化剂 168 向猪肉中的迁移率均显著增高, 并且作用时间在 0 ~ 10 min 范围内, 两种抗氧化剂的迁移率升高幅度较低, 而当时间大于 10 min 之后, 这两种抗氧化剂迁移率的上升幅度逐渐增大, 当作用时间为 20 min 时, 抗氧化剂 1076 的迁移率可达 0.61%, 而抗氧化 168 的迁移率可达 0.26%。由于和 PE-HD 基体材料相容性的差异, 在相同条件下, 抗氧化剂 1076 的迁移率仍要高于抗氧化剂 168 的迁移率。

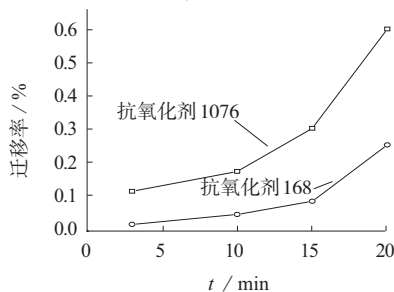


图3 微波时间对抗氧化剂迁移率的影响

2.3 微波作用下抗氧化剂迁移动力学研究

在不同微波功率下, 对两种抗氧化剂的迁移动力学进行了研究。图 4 为抗氧化剂 1076 在微波条件下的迁移动力学。如图 4 所示, 随时间延长, 抗氧化剂 1076 向食物中的迁移率逐渐增高, 但不同作用功率下的增长速率有所不同。在较低微波功率 (100 ~ 250 W) 下, 在作用初期抗氧化剂 1076 迁移率的增幅较低, 而当作用时间延长至 10 min 后, 抗氧化剂 1076 的迁移速率明显上升; 与低功率微波作用下不同的是, 在较高功率的微波作用下, 作用初期 (0 ~ 10 min) 抗氧化剂 1076 的迁移速率较大, 作

用 10 min 之后其迁移率的变化则不再明显。这种差异可能是由于高功率微波作用下,在反应初期便有大量的抗氧化剂 1076 由 PE-HD 迁移至食物中,而在基体材料中残留的少量抗氧化剂则较难发生迁移;而低微波作用下,反应初期只有少量抗氧化剂由 PE-HD 基体中迁移出来,随着反应时间的延长,其迁移率则会相应出现较为明显的升高。

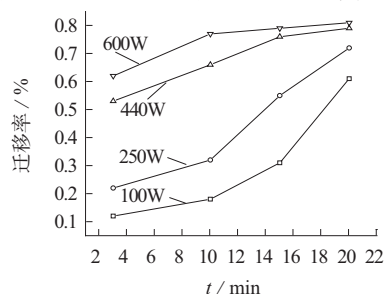


图4 抗氧化剂 1076 在微波条件下的迁移动力学

图5为抗氧化剂 168 在微波条件下的迁移动力学。与抗氧化剂 1076 相似,随时间延长抗氧化剂 168 向食物中的迁移率也逐渐增高,且不同作用功率下的增长速率有所不同。微波功率为 100 W 时,在作用初期,抗氧化剂 168 迁移率的增幅较低,而当作用时间延长至 15 min 后,抗氧化剂 168 的迁移速率明显上升。与抗氧化剂 1076 不同的是,在微波功率为 250 ~ 600 W 时,随着微波作用时间的延长,在 0 ~ 20 min 内,抗氧化剂 168 的迁移率几乎呈匀速上升,这可能是由于抗氧化剂 168 与 PE-HD 基体的相容性较好,在反应初期其迁移率较低,所以在高功率微波作用下,随着作用时间延长抗氧化剂 168 逐渐缓慢从 PE-HD 基体中迁移至食物中。但是在低功率微波作用下,由于条件较为温和,反应初期抗氧化剂 168 的迁移现象并不明显,而当作用时间足够长时,其迁移率出现了明显的升高。

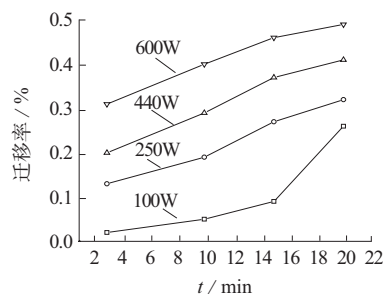


图5 抗氧化剂 168 在微波条件下的迁移动力学

2.4 微波作用下抗氧化剂向不同食物中的迁移率

在微波作用功率为 100 W、作用时间为 3 min 的条件下,对两种抗氧化剂向猪肉、蔬菜和米饭三种食物中的迁移率进行了研究。研究结果表明,在相

同条件下抗氧化剂 1076 和抗氧化剂 168 向猪肉中的迁移率最高,米饭次之,蔬菜最低。这可能是由于猪肉中含有大量的油脂,而油脂属于脂肪酸类小分子物质,与 PE-HD 中抗氧化剂的相容性较好,从而降低了 PE-HD 表面抗氧化剂的浓度。当 PE-HD 内部和表面的抗氧化剂浓度形成一定的浓度差后,这种浓度差便会使 PE-HD 中抗氧化剂向表面迁移。于是,通过这种溶解-扩散效应,便促进了 PE-HD 内抗氧化剂向食物中的迁移。与向猪肉中迁移相比,这两种抗氧化剂向米饭和蔬菜中的迁移率相差不大,这是由于这两类食物中的油脂含量都较低,从而导致了较低的抗氧化剂迁移率。

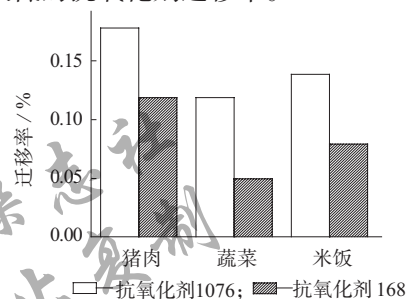


图6 抗氧化剂向不同食物中的迁移率

3 结论

(1) 在相同作用时间下,随着微波功率的增加,抗氧化剂 1076 和抗氧化剂 168 向食物中的迁移率逐渐增大。

(2) 在相同的微波作用功率下,随微波作用时间延长,抗氧化剂 1076 和抗氧化剂 168 向食物中的迁移率逐渐增大。

(3) 在不同功率的微波作用下,抗氧化剂的迁移动力学不同。在低微波功率下,抗氧化剂 1076 在反应初期的迁移速率较低,在反应后期迁移速率较高;而在高微波功率下,则反应初期迁移速率较高,反应后期迁移速率较低。抗氧化剂 168 在低微波作用功率下与抗氧化剂 1076 的迁移行为类似,而在高微波作用功率下,抗氧化剂 168 在整个作用期间内迁移率几乎呈匀速上升。

(4) 两种抗氧化剂向不同食物中的迁移率明显不同,其中向高油脂含量的猪肉中迁移率明显要高于向低油脂含量的米饭和蔬菜中的迁移率。

参考文献

- [1] 王正林. 微波条件下塑料包装材料化学物迁移研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2007.
Wang Zhenglin. Study on chemical migration of plastic packaging materials under microwave irradiation [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2007.

- [2] Rahman M, Brazel C S. The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges[J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29(12):1 223-1 248.
- [3] Sue M J, Pedro G, Cristina N, et al. Migration of styrene monomer from thermoset polyester cookware into foods during high temperature applications[J]. Food Additives & Contaminants, 1993, 10(5):567-573.
- [4] 李波. 聚乙烯塑料食品包装材料中有毒有害物质的测定及迁移研究[D]. 太原: 山西大学, 2011.
Li Bo. Determination and migration of toxic and hazardous substances in polyethylene plastic food packaging materials [D]. Tai Yuan: Shanxi University, 2011.
- [5] 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(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(1):8-10.
- [6] 李美红. 微波作用下塑料包装材料中化学物迁移动力学研究[D]. 广州: 暨南大学, 2008.
Li Meihong. Study on chemical migration mechanics of plastic packaging materials under microwave irradiation[D]. Guangzhou: Jinan University, 2008.
- [7] 杨博锋, 汤志旭, 高昕. 食品塑料包装材料中单体和添加剂及其检测技术[J]. 食品工业科技, 2012, 33(14):392-395.
Yang Bofeng, Tang Zhixu, Gao Xin. Monomers and additives in plastic food packaging materials and its detection technologies[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(14):392-395.
- [8] Alin J, Hakkarainen M. Type of polypropylene material significantly influences the migration of antioxidants from polymer packaging to food simulants during microwave heating[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(2):1 084-1 093.
- [9] Poovarodom N, Junsrisuriyawong K. Effects of microwave heating on the migration of substances from melamine formaldehyde tableware[J]. Food Additives & Contaminants Part A: Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2014, 31(9):1 616-1 624.
- [10] Tang Yali, Lu Lixin, Zhao Wei. Comparative effects of microwave and water bath on the packing films of milk[J]. International Journal of Food Engineering, 2011, 7(5):1 183-1 194.
- [11] Jiao Yanna, Ding Li, Xiao Jiayong, et al. Simultaneous determination of multiple harmful substances in food plastic packaging materials by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2013, 4(4):981-987.
- [12] Xue Shan, Zhao Guohua. Research progress on migration of harmful substances from food packaging materials[J]. Science & Technology of Food Industry, 2012, 33(2):404-409.
- [13] 王天瑞. 食品塑料包装材料中酯类添加剂迁移行为的研究[D]. 太原: 山西大学, 2011.
Wang Tianrui. Study on migration behavior of ester additives in food plastic packaging materials [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2011.

2023 年全球聚氨酯市场规模有望突破 770 亿美元大关

据悉,至 2023 年为止,全球聚氨酯市场规模有望达到 772 亿 7 千万美元。

如今,因为各项费用的增加,节能减排在日常生活中的重要性正在不断提升;与此同时,温室气体排放问题也引起了人们的日益关注;上述因素便是全球聚氨酯市场规模增长的主要推动力。此外,在印度、巴西、墨西哥等地,政府对基础设施建设的大力支持亦提高了聚氨酯在施工中的运用需求。由中国和印度主导的亚太地区聚氨酯市场已成为了促进区域产业需求的中坚力量。至 2023 年,该地区市场将产生 335 亿美元的收益。据预测,在亚太地区,为聚氨酯市场带来最大利润的行业将会是电子电器设备。因为人们逐渐意识到了对电路以及传感器等电子元件进行封装的重要性,这也刺激了电子电器设备行业对于聚氨酯的需求。

至 2023 年为止,软质聚氨酯泡沫塑料仍在市场中占据主要地位,其复合年均增长率有望达到 4.7%。金砖国家人均可支配收入的增长以及其生活方式的转变成为家具产业带来了利好,同时也促进了软质聚氨酯泡沫塑料在床垫和座椅中的实际运用。在过去的几年里,汽车产业革故鼎新。为改善燃油效率并遏制碳排放,汽车轻量化已成为了必然趋势。

由于包括聚氨酯在内的其它塑料可以显著减轻汽车质量,因此必将成为这一新潮流的主要动力。除此以外,聚合物会逐渐取代塑料在汽车产业中的地位,这将引领包含热塑性聚氨酯在内的热塑性弹性体市场的蓬勃发展。作为金属的替代材料,热塑性聚氨酯将在座椅生产、引擎封装、车身覆盖件以及仪表盘制造等方面得到广泛运用,因此其势必会成为聚氨酯市场的一大增长点。

(中塑在线)

独山子石化公司聚丙烯新产品试产成功

以三元共聚聚丙烯产品列为新产品开发重点项目的独山子石化公司聚丙烯新产品 TF1005 和 TF1007 试产成功。为加快新产品的开发和产业化,优化产品结构,提高经济效益和市场竞争能力,独山子石化公司将三元共聚聚丙烯产品列为新产品开发重点项目,2015 年大修在新区的聚丙烯装置,实施丁烯-1 加注系统改造,装置具备生产三元共聚聚丙烯产品的条件。按照公司新产品试生产计划,公司乙烯厂在 6 月 22 日至 26 日,组织新区聚丙烯 235 线进行新产品 TF1005 和 TF1007 试产工作。试生产前乙烯厂和专利商进行多次技术方案论证,确定试产方案。今年前 5 个月公司实现效益 20 亿元,前 4 个月就已完成去年全年的利润指标,盈利能力在炼化板块名列前茅。

(工程塑料网)