

高温下纸中 Irgacure-184 向奶粉迁移行为研究

李 丹¹, 胡长鹰¹, 吴宇梅², 王志伟², 程 娟², 高 松³

(1. 暨南大学 食品科学与工程系, 广州 510632; 2. 暨南大学 包装工程研究所, 珠海 519070; 3. 江南大学, 无锡 214122)

摘要: 食品印刷包装纸中的光引发剂 Irgacure-184 会向食品中迁移, 建立了用气相色谱法检测被污染的奶粉中 Irgacure-184 的方法, 并研究了在高温条件下, 纸中 Irgacure-184 向奶粉迁移的行为。结果表明: 温度越高, 迁移速度越快, 越容易在短时间内达到平衡, 且总迁移量越大。

关键词: 迁移; 纸质食品包装材料; 光引发剂; 奶粉

中图分类号: TB487; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)19-0025-03

Research on Migration of Irgacure-184 from Paper into Milk Powder at High Temperature

LI Dan¹, HU Chang-ying¹, WU Yu-mei², WANG Zhi-wei², CHENG Juan², GAO Song³

(1. Department of Food Science & Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Packaging Engineering Institute of Jinan University, Zhuhai 519070, China; 3. Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Printed paper packaging for food usually contain the photoinitiator like Irgacure-184, which can migrate into the packaged food. A new gas chromatographic method was established to detect the content of Irgacure-184 in contaminated milk. Migration behavior of Irgacure-184 to milk powder at high temperature was investigated. The result showed that migration speed increases with temperature increase and it is easier to reach equilibrium with larger total migration amount.

Key words: migration; paper-made food packaging material; photoinitiator; milk powder

纸质包装已成为环保的需要, 人们尝试用回收纸来包装食品, 但据研究^[1-3]表明: 回收纸中残余的污染物质, 在一定条件下与食品或食品模拟物接触后, 会向食品或食品模拟物中迁移。2005 年由于意大利检测雀巢奶粉的包装材料, 发现印刷油墨中的光引发剂 Isopropylthioxanthone(ITX)渗入到了奶粉中, 雀巢公司从法国、葡萄牙、西班牙以及意大利召回大批产品^[4]。通过对外包装及其所包装食品中光引发剂的测定^[5-7], 发现食品中的光引发剂残留来自于外包装。目前国内食品行业包装纸及包装盒的印刷逐步被柔性印刷所代替, 柔性印刷的油墨按照溶剂分为水

基油墨、溶剂型油墨、UV 油墨。光引发剂作为 UV 油墨的重要组分, 关系到配方体系在光辐照时, 预聚物及稀释剂能否迅速由液态转变成固态, 即交联固化^[8]。由于光引发剂在各类食品模拟物质中比较稳定, 便于研究其迁移规律^[9], 所以现在国内的很多研究都局限于食品模拟物, 笔者用奶粉来研究白卡纸中光引发剂的迁移行为。Irgacure-184 是瑞士 Ciba-Geigy 公司 80 年代推出的一种光引发剂, 是一种高效、耐黄变的自由基型固体引发剂^[10]。优化了检测奶粉中 Irgacure-184 的实验条件, 研究在高温下, 纸中光引发剂 Irgacure-184 向奶粉迁移的行为。

收稿日期: 2011-05-06

基金项目: 国家科技支撑计划重点项目(2009BADB9B04-01); 国家自然科学基金项目(21077045); 微波作用下塑料包装材料化学物迁移动力学研究(21077045)

作者简介: 李丹(1986—), 女, 福建人, 暨南大学硕士生, 主攻食品包装。

通讯作者: 胡长鹰(1968—), 女, 江苏无锡人, 博士, 暨南大学副教授, 主要研究方向为食品包装安全、功能食品。

1 实验

1.1 材料和仪器设备

无水乙醇(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;雀巢全脂奶粉,脂肪含量(质量分数)为 28.2%;Irgacure-184 标准品(纯度 99%),Sigma-aldrich 公司;白卡纸盘,广州景雄塑料制品商行;迁移实验单元,棕色高硼硅酸玻璃瓶。

电子分析天平,AL204,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;电热鼓风恒温干燥箱,KH-4FAS,上海讯能电热设备有限公司;微量加样枪,德国 Brand 公司;浓缩工作站,Turbo Vap II,美国 Caliper 公司;气相色谱仪 Ailgent 7890A,配氢火焰离子化检测器(FID),美国安捷伦公司;离心机,TGL-16gR,上海安亭科学仪器厂;超声波清洗器,杭州莱博仪器设备有限公司。

1.2 色谱条件

分析柱为 HP-5 石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm);载气为氮气(99.999%),流速为 1 mL/min;进样口温度为 240 °C;进样量为 1 μL;分流进样,分流比为 6:1;升温程序:初始温度为 80 °C,保持时间为 3 min,以 20 °C/min 速度升至 150 °C,保持时间为 10 min,以 30 °C/min 速度升至 290 °C 保持 10 min。

1.3 标准曲线的制备

准确称取 Irgacure-184 标准品 10 mg,用无水乙醇定容至 100 mL,配成质量浓度为 100 mg/L 的标准品溶液。分别准确移取该标准品溶液 0.5,1,2,4,6 mL 至 10 mL 容量瓶中,用无水乙醇定容。

1.4 提取条件优化

称取 0.5 g 的原始奶粉,准确移取 100 mg/L 标准品溶液 200 μL 于奶粉中,待无水乙醇挥干后,按照表 1 的提取实验设计提取后静置分层,取其上清液,在旋转速度为 3 500 r/min 的条件下离心 10 min,取其上清液于浓缩工作站中浓缩至 1 mL,经 0.45 μm 有机膜过滤,再用气相色谱仪检测。

1.5 迁移实验

1.5.1 富集^[3]

将裁剪好的白卡纸(4 cm×1 cm)浸入质量浓度为 300 mg/L 的标准品溶液中,避光浸泡 2 h,然后取出纸张,并自然风干。

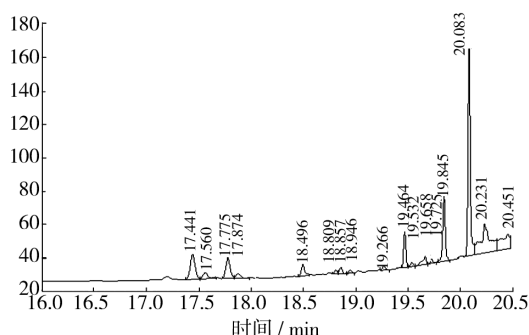
1.5.2 迁移

将富集好的纸张放入迁移单元中,并将 0.5 g 奶粉均匀地覆盖在纸张上,放入设定好温度的烘箱中,在设定的时间内取出迁移单元,移除纸张;然后在迁移单元中加入无水乙醇,超声萃取;萃取后的样品经过静置分层取其上清液,萃取 3 次后合并其上清液,并在旋转速度为 3 500 r/min 的条件下离心 10 min,取其上清液于浓缩工作站中浓缩至 1 mL。经 0.45 μm 有机膜过滤,用气相色谱仪检测。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱分离条件及标准曲线^[15]

选择合适的升温程序是建立气相色谱分离条件的重要因素,由于奶粉基底复杂,其中一成分在 HP-5 柱上的保留特性与 Irgacure-184 非常相似。经摸索,选择了前面的色谱条件,达到良好的分离效果,且保留时间不至太长,见图 1,图中 Irgacure-184 的出峰时间为 17.441 min。



奶粉样品在 100 °C 下,白卡纸中的 Irgacure-184 向奶粉迁 2 h 后

图 1 奶粉样品的气相色谱图

Fig. 1 GC chromatogram of milk powder sample containing Irgacure-184 from ivory board at 100 °C for 2 hours

在此条件下,将标准品的浓度与对应的色谱峰面积进行线性回归分析,结果表明在 5~100 mg/L 的质量浓度范围内,Irgacure-184 气相色谱的峰面积与溶液浓度呈现良好的线性关系,得到线性回归方程 $Y = 1.49X - 1.78$ (Y 为峰面积; X 为标准溶液的质量浓度(mg/L)),相关系数 $R^2 = 0.9988$,检测下限为 4.14 mg/L。

2.2 提取条件优化

实验使用超声波提取,采用无水乙醇提取奶粉中的 Irgacure-184,无水乙醇用量、提取次数、提取时间

是此实验的主要影响因素,从奶粉中提取 Irgacure-184 实验条件优化见表 1,找到最优条件,即无水乙醇用量为 2 mL,提取次数为 3 次,单次提取时间为 3 min,其平均回收率为 91.95%。

表 1 从奶粉中提取 Irgacure-184 的实验条件优化

Tab.1 Optimization of extraction conditions of Irgacure-184 from milk powder

改变量	溶剂萃取 体积/mL	萃取时间 /min	萃取 次数	回收率 /%
溶剂萃取 体积	2	3	3	91.9
	4	3	3	90.2
	6	3	3	85.9
	8	3	3	88.2
	10	3	3	84.0
萃取 次数	2	3	1	71.3
	2	3	2	77.2
	2	3	3	84.5
萃取 时间	2	1	3	80.8
	2	2	3	91.6
	2	3	3	92.0
	2	4	3	87.5
	2	6	3	88.9

2.3 迁移实验

研究了 50,70 和 100 ℃ 的高温下,Irgacure-184 从白卡纸迁移到奶粉的迁移规律,见图 2。随着迁移

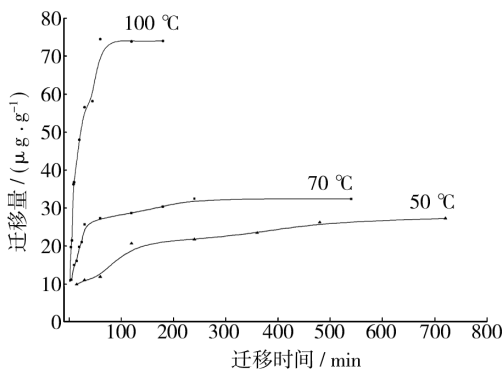


图 2 温度对 Irgacure-184 从白卡纸向奶粉中的迁移量的影响
Fig.2 Migration amount of Irgacure-184 from ivory board into milk powder at different temperatures

时间的增加,迁移量逐渐增多,最后达到平衡;迁移速度随着时间的增加而逐渐减慢,在迁移初期迁移速度快,迁移量增加快,在达到平衡时,迁移量基本不变。对于相同的迁移时间,温度越高,迁移量越大;随着温度升高,达到平衡所需要的时间缩短,平衡时总迁移量随温度增加而增加。100 ℃总迁移量大约是 50 ℃

的 4 倍,而 70 ℃的总迁移量虽然比 50 ℃大,但是迁移量的变化却没有 100 ℃变化的显著;同时,100 ℃达到平衡时所需的时间是 1 h,而 70 ℃却要 4 h,50 ℃要 24 h 才可以达到平衡。

3 结语

综上所述,在高温下带有印刷油墨的食品纸包装材料与脂类食品接触时,由于热的作用,纸中的光引发剂 Irgacure-184 会迁移到食品中去。Irgacure-184 迁移量随着温度的升高而增加,随着时间的延长而增加,所以建议不要用有印刷的食品包装纸包装高温含脂量高的食品,例如刚出炉的蛋糕、炸鸡等,如果为了美感采用有印刷的纸包装,可以等食品冷却后再进行包装,因为温度越低,迁移量就会越小。

参考文献:

[1] NERIN C,ASENSIO E. Evaluation of a Screening Method for Classifying Virgin and Recycled Paper and Board Samples[J]. Packaging Technology and Science, 2009 (22):311—322.

[2] VASILEIOS I, TRIANTAFULLOU, KONSTANTOULA Akrida-Demertzi, et al. Migration Studies from Recycled Paper Packaging Materials: Development of an Analytical Method for Rapid Testing[J]. Analytica Chimica Acta, 2002,467(1—2):253—260.

[3] TRIANTAFULLOU V I, AKRIDA-DEMERTZI K, DEMERTZIS P G. A Study on the Migration of Organic Pollutants from Recycled Paper Board Packaging Materials to Solid Food Matrices[J]. Food Chemistry, 2007, 101 (4): 1759—1768.

[4] 沈东旭,练鸿振,丁涛,等. 光引发剂残留分析研究进展[J]. 岩矿测试,2011,1(30):104—109.

[5] SAGRATINI G, GAPRIOLI G, CRISTALLI G, et al. 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.

[6] SHEN D X, LIAN H Z, DING T, et al. Determination of Low-level Ink Photoinitiator Residues in Packaged Milk by Solid-phase Extraction and LC-ESI/MS/MS Using Triple-quadrupole Mass Analyzer[J]. Analytical and Bio-analytical Chemistry, 2009, 395(7):2359—2370.

响回弹率的第 1 因素,并且聚乙烯醇质量越大则回弹率越高,这说明在缓冲材料的制备过程中,聚乙烯醇在其弹性骨架的构建上起到了一定的作用。

3.3 发泡缓冲材料性能比较

以玉米淀粉胶为胶粘剂的狼尾草发泡纤维缓冲材料优化材料配比为:狼尾草、玉米淀粉质量比为 1 : 0.3,淀粉、聚乙烯醇质量比 1 : 0.5;每 100 g 狼尾草物料加入 30 mL 异氰酸酯,发泡时间 7 min。以优化配方制备狼尾草纤维发泡缓冲包装材料,并与常规缓冲材料 EPS 进行性能比较,结果见表 4。

表 4 狼尾草发泡缓冲材料与 EPS 材料的性能比较
Tab. 4 Comparison of cushioning property of hybridized pennisetum foam cushioning material and EPS

材料	密度 (g·cm ⁻³)	每平方米 的泡孔数	ε=15%时的 σ/MPa	回弹率 /%
狼尾草发泡	0.30	19.7	76	81.0
EPS	0.11	—	37	91.3

优化工艺所制备的缓冲发泡材料密度为聚苯乙烯的 3 倍,产生同样形变需要的应力为聚苯乙烯材料的 2 倍,具有较好的回弹性,可以作为缓冲包装使用。

4 结论

通过 4 因素 3 水平正交实验,得出以聚乙烯醇玉米淀粉胶为胶粘剂、异氰酸酯为发泡剂的狼尾草缓冲

材料优化制备工艺为:材料配比为狼尾草、玉米淀粉、聚乙烯醇质量比等于 1 : 0.3 : 0.15,发泡剂异氰酸酯剂量为每 100 g 狼尾草中添加 30 mL,微波发泡时间为 7 min。杂交狼尾草发泡缓冲材料性能接近于 EPS 的缓冲性能,但材料密度较大,质地较硬,适合包装大型、较坚硬的产品。

参考文献:

[1] 周盛华. 植物纤维发泡材料的研究背景、现状及工艺探讨[J]. 包装工程,2007,28(11):239—242.
[2] 祁书艳,刘晔. 竹纤维发泡缓冲材料的研究[J]. 包装工程,2006,27(5):87—89.
[3] 唐朝发,刘彦龙,张士成. 木质纤维制造缓冲材料的应用研究[J]. 林产工业,2009,36(1):18—20.
[4] 张秀梅,徐伟民. 高粱秸秆发泡包装材料的微观结构研究[J]. 武汉工业学院学报,2006,25(1):50—52.
[5] 罗耀辉. 植物纤维缓冲材料的研究现状与发展展望[J]. 印刷质量与标准化,2009(12):31—32.
[6] 陈志彤,应朝阳,林永生,等. 杂交狼尾草的栽培技术与利用价值[J]. 福建农业科技,2006(2):44—45.
[7] 高振华. 异氰酸酯室温下与醇、水反应及较高温度下与纤维素反应的研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2003.
[8] 郁青,何春霞. 淀粉/植物纤维类发泡缓冲材料性能缺陷分析研究[J]. 材料导报,2009,23(14):418—419.
[9] 郭震,黄俊彦. 植物纤维类发泡材料的成型机理及生物发泡方法探讨[J]. 包装工程,2010,31(15):55—57.

(上接第 27 页)

[7] 祝伟霞,杨翼州,刘亚凤,等. 液相色谱串联质谱测定液态乳制品中 7 种光引发剂的迁移量[J]. 分析实验室,2010,29(12):31—34.
[8] 魏先福. UV 油墨及应用技术[J]. 中国印刷与包装研究,2006,2(6):1—8.
[9] WANG Zhi-wei, HUANG Xiu-ling, HU Chang-ying. A Systematic Study on the Stability of UV Ink Photoinitiators in Food Stimulants Using GC[J]. Packaging Technology and Science, 2009,22(3):151—159.
[10] 丁成荣,陈林青,王友昌,等. 1-羟基环己基苯基甲酮合成新工艺研究[J]. 浙江工业大学学报,2009,37(3):263—265.
[11] 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.
[12] 黄肖红,胡长鹰,王志伟. HDPE 膜中抗氧化剂 1076 于不同浓度乙醇中的迁移研究[J]. 包装工程,2007,28(12):44—46.
[13] NERIN C, CONTIN E, ASENSIO E. Kinetic Migration Studies Using Porapak as Solid-food Stimulant to Assess the Safety of Paper and Board as Food-packaging Materials[J]. Anal Bioanal Chem,2007,387(6):2283—2288.
[14] NERIN C, ASENSIO E. Migration of Organic Compounds from a Multilayer Plastic-paper Material Intended for Food Packaging[J]. Anal Bioanal Chem,2007,389(2):589—596.
[15] 赵威威,胡长鹰,王志伟,等. HDPE 膜中 Irgafos168 在脂肪食品模拟物中的迁移试验研究[J]. 包装工程,2007,28(7):6—8.