

几种非复合薄膜安全性能的评价

郭风, 王微山, 慕春玲, 武吉伟, 宋玉峰

(山东省产品质量监督检验研究院 山东省材料化学安全检测技术重点实验室, 济南 250102)

摘要: 研究了塑料包装材料对长时间存放的液体食品中不挥发物的迁移规律。采用食品包装常用的5种塑料薄膜, 在常规试验条件下, 研究了不同模拟浸泡液中的不挥发物总量与浸泡时间的线性关系, 延长浸泡时间至120 d 以及在极限试验条件下的不挥发物迁移量。在3种浸泡液中的不挥发物总量均随着浸泡时间的增加而增大, 在乙酸浸泡液(4%)中的迁移总量最多, 最大值为28.5 mg/L, 在乙醇浸泡液(65%)中的迁移总量最少, 最大值为20.5 mg/L, A薄膜在长达120 d 的模拟浸泡液中, 不挥发物总量达到了55.5 mg/L, 极限使用条件下, 在正己烷浸泡液中的迁移总量最多, 最大值为95.5 mg/L。在3种浸泡液中5种薄膜均存在迁移行为, 危害程度有待评估。

关键词: 薄膜; 浸泡液; 迁移; 不挥发物总量

中图分类号: TB484.3; TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2013)23-0044-05

Safety Performance Evaluation of Plastic Film

GUO Feng, WANG Wei-shan, MU Chun-ling, WU Ji-wei, SONG Yu-feng

(Shandong Provincial Key Laboratory of Test Technology for Material Chemical Safety, Shandong Supervision and Inspection Institute for Product Quality, Jinan 250102, China)

Abstract: The migration pattern of nonvolatile substance from plastic material to liquid food. Five kinds of plastic films commonly used in food packaging were tested. The linear relationship between total amount of nonvolatile and time were studied in different soaking liquids, under normal test conditions and extending soaking time up to 120 days. The results showed that the total amount of nonvolatile increases along with the increasing of soaking time; the amount of migration is most and the maximum 28.5 mg/L in 4% acetic acid; the amount of migration is least and the maximum is 20.5 mg/L in 65% ethanol; total amount of nonvolatile of A film in simulated immersion fluid for up to 120 days is 55.5 mg/L; the amount of migration is most and the maximum 95.5 mg/L in n-Hexane soaking liquid under extreme using conditions. Migration behavior of the five films was found in three soaking liquids, and damage would be assessed in the future.

Key words: film; soaking liquid; migration; total amount of nonvolatile

食品风险问题已成为全世界共同关注的焦点, 食品包装直接接触食品, 其安全性、风险性也引起了国际组织、世界各国及我国相关部门的高度重视^[1]。食品包装用塑料薄膜所使用的原料有聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯等。近年来, 使用塑料薄膜包装的鲜奶、豆奶及果汁饮料、调味品等已大量出现于市场中。包装材料迁移到食品中的不挥发物(即蒸发残渣)严重影响人体的健康^[2-4], 其中对液体食品的影响尤其严

重。液体食品对环境温度、储存时间、有无表层印刷等方面的要求也非常严格, 李素珍^[5]研究了液体软塑料包装膜的印刷技术要求及注意事项。加强食品包装容器及包装材料的市场准入细则, 严格管理其有害物质成分及限量指标, 已成为世界各国的通行做法^[6-7]。近年来, 我国的相关部门及各大检测机构也对此加大了研究力度^[8-10], 高端检测仪器的使用增加了研究方法、提高了检测能力^[11-14], 尽量减少国际贸易

收稿日期: 2013-10-11

基金项目: 山东省质量技术监督局科研项目(2012KYZ08)

作者简介: 郭风(1975-), 女, 山东齐河人, 硕士, 国家包装中心(济南)山东省质检院工程师, 主要研究方向为日用塑料包装材料及安全性能的评价。

易壁垒造成的损失^[15]。

该实验以目前常见的 5 种不同材质、类型的食品包装塑料薄膜为研究对象, 分别用 4% (体积分数, 后同) 乙酸、65% 乙醇、正己烷来模拟包装材料与酸、酒、油接触时的相容性, 研究不挥发物总量与薄膜种类、浸泡时间、浸泡温度的相关性, 并分别进行讨论。

1 实验

1.1 仪器和试剂

实验试剂和仪器: 乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 分析纯, 天津市广成化学试剂有限公司; 乙酸(CH_3COOH), 分析纯, 天津市广成化学试剂有限公司; 正己烷(C_6H_{14}), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 电子分析天平, AE-240, 梅特勒仪器(上海)有限公司; 送风定温干燥箱, WFO-700W, 上海爱朗仪器公司; 电热恒温水浴锅, XMTD-4000, 北京永光明医疗仪器厂。

1.2 材料

实验材料: 编号 A, 液体包装用聚乙烯吹塑薄膜, 有印刷图案, 省内厂家提供; 编号 B, 包装用聚乙烯吹塑薄膜, 材质为 PE-LD/PE-LLD, 省内厂家提供; 编号 C, 高密度聚乙烯吹塑薄膜, 材质为 PE-HD, 省内厂家提供; 编号 D, 液体包装用聚乙烯吹塑薄膜, 黑白膜, 无印刷图案, 外省厂家提供; 编号 E, 双向拉伸聚丙烯薄膜 BOPP, 无印刷图案, 外省厂家提供。

1.3 实验方法

根据实验方案, 将薄膜裁成 $5 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ (两面 100 cm^2) 的长方形若干份, 清洗晾干防止灰尘污染, 按接触面积每 1 cm^2 加浸泡液 2 mL, 每份共 200 mL。参照 GB/T 5009. 60—2003 食品包装用聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯成型品卫生标准的分析方法和 GB/T 5009. 156—2003 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则, 浸泡液在水浴锅上蒸干后, 置于恒温干燥箱烘干至恒重后称量, 探讨不挥发物总量在不同浸泡液中与薄膜种类、浸泡时间、浸泡温度的关系。

2 结果与讨论

2.1 不挥发物总量在不同浸泡液中与浸泡时间的关系

A, B, C, D 等 4 种薄膜的材质是聚乙烯, 按照 GB 9687—1988 食品包装用聚乙烯成型品卫生标准, 浸泡液为乙酸(4%)、乙醇(65%, 20 °C)、正己烷(20 °C)

等 3 种。E 薄膜的材质是聚丙烯, 按照 GB 9688—1988 食品包装用聚丙烯成型品卫生标准, 浸泡液为乙酸(4%, 60 °C)、正己烷(20 °C) 等 2 种。浸泡时间为 2, 5, 10, 15, 20 h。

2.1.1 5 种薄膜在乙酸(4%, 60 °C) 浸泡液中的检测结果

从表 1 和图 1 可以看出, 5 种薄膜在乙酸(4%) 模拟浸泡液中, 不挥发物总量随着浸泡时间的增加而均匀增大。浸泡 20 h 后, B 薄膜迁移到乙酸(4%) 浸泡液中的不挥发物总量最多, 为 28.5 mg/L。主要是因为生产原材料加入的助剂和添加剂在酸性条件下不稳定。

表 1 5 种薄膜在乙酸(4%) 浸泡液中的不挥发物总量

Tab. 1 Total amount of nonvolatile of five films

	in 4% acetic acid					mg/L
	2 h	5 h	10 h	15 h	20 h	
A	11.5	15.5	17.5	20.0	24.5	
B	7.5	10.5	16.5	20.0	28.5	
C	7.5	10.5	14.5	16.0	18.5	
D	11.0	15.0	18.0	20.5	24.0	
E	5.5	6.5	8.0	9.5	11.0	

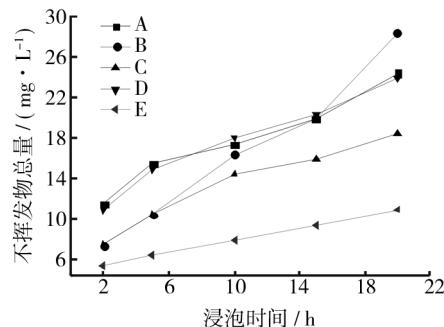


图 1 5 种薄膜在乙酸(4%) 浸泡液中的不挥发物总量与时间的关系

Fig. 1 The relationship between time and total amount of nonvolatile of five films in 4% acetic acid

2.1.2 4 种薄膜在 65% 乙醇(20 °C) 浸泡液中的检测结果

从表 2 和图 2 可以看出, 4 种薄膜在 65% 乙醇模拟浸泡液中, 不挥发物总量随着浸泡时间的增加而增大。浸泡 20 h 后, B 薄膜迁移到 65% 乙醇浸泡液中的不挥发物总量最多, 曲线变化明显, 最大值为 20.5 mg/L。这与原料中加入的助剂与添加剂的量有关。

表 2 4 种薄膜在乙醇(65%)浸泡液中的不挥发物总量

Tab. 2 Total amount of nonvolatile of four films

	in 65% Ethanol					mg/L
	2 h	5 h	10 h	15 h	20 h	
A	6.5	9.0	11.5	13.0	15.0	
B	4.5	7.0	10.5	14.0	20.5	
C	5.5	8.5	10.5	12.0	14.5	
D	6.0	8.0	12.0	13.5	15.0	

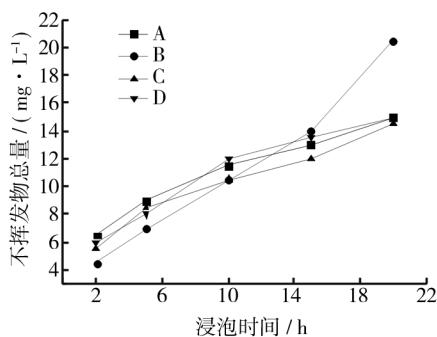


图 2 4 种薄膜在乙醇(65%)浸泡液中的不挥发物总量与时间的关系

Fig. 2 Relationship between time and total amount of nonvolatile of four films in 65% ethanol

2.1.3 5 种薄膜在正己烷浸泡液中的检测结果

从表 3 和图 3 可以看出,5 种薄膜在正己烷模拟浸泡液中,不挥发物总量随着浸泡时间的增加而均匀增大,曲线变化趋势相同。浸泡 20 h 后,D 薄膜迁移到正己烷浸泡液中的不挥发物总量最多,为 19.5 mg/L,说明 D 薄膜长时间存放油性食品有不安全风险存在。

表 3 5 种薄膜在正己烷浸泡液中的不挥发物总量

Tab. 3 Total amount of nonvolatile of five films

	in n-Hexane					mg/L
	2 h	5 h	10 h	15 h	20 h	
A	8.0	11.5	13.5	15.5	19.0	
B	8.5	12.5	14.5	16.5	18.0	
C	6.0	9.0	11.5	13.5	15.0	
D	9.0	12.0	13.5	16.0	19.5	
E	5.0	10.0	12.5	14.0	16.5	

2.1.4 A 薄膜在乙酸(4%,常温)浸泡液中的风险评估

现在市场上的调味品食醋,其简易包装物大多是液体包装用聚乙烯吹塑薄膜(A 薄膜),标注的保质期是 1 年或 2 年不等。该次实验以 120 d 为实验周期,考察 A 薄膜在常温试验条件下的不挥发物迁移总量。

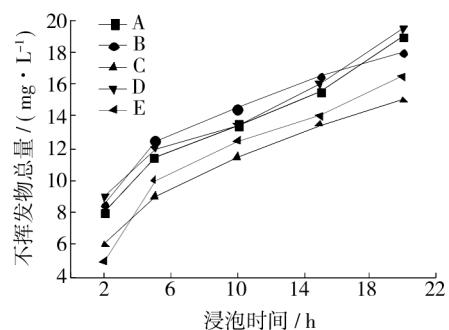


图 3 5 种薄膜在正己烷浸泡液中的不挥发物总量与时间的关系

Fig. 3 Relationship between time and total amount of nonvolatile of five films in n-Hexane

实验结果见图 4。

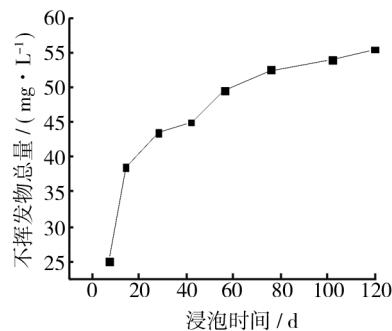


图 4 A 薄膜在乙酸(4%)浸泡液中的不挥发物总量与时间的关系

Fig. 4 Relationship between time and total amount of nonvolatile of A film in 4% acetic acid

从图 4 中可以看出,A 薄膜在乙酸(4%)模拟浸泡液中,不挥发物总量同样也是随着浸泡时间的增加而增大。浸泡 14 d 后,不挥发物总量高达 38.5 mg/L,超出了标准线 30.0 mg/L。浸泡 14 d 至 120 d 的曲线变化平缓,后期不挥发物总量基本保持不变。76 d 到 120 d 的不挥发物总量分别是 52.5 mg/L 和 55.5 mg/L。说明 A 薄膜长时间存放酸性食品有一定风险,建议购买此类食品要关注生产日期,并尽早食用。

2.2 高温试验条件的不挥发物总量

国家在食品包装风险监测抽查方案中,要求掌握在非常规(极限)试验条件下包装材料迁移到模拟浸泡液中的不挥发物总量。根据抽查方案,这 5 种薄膜的试验条件为高温浸泡,浸泡液为乙酸(4%,95 °C)、乙醇(65%,80 °C)、正己烷(回流),浸泡时间均为 2 h,实验结果见图 5。

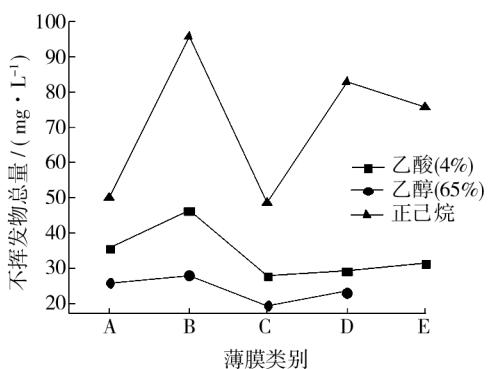


图 5 高温条件下不挥发物总量与薄膜类别的关系

Fig. 5 Relationship between all kinds of films and total amount of nonvolatile under high temperature

从图 5 可以看出,在极限试验条件下,5 种薄膜在正己烷中的不挥发物总量远远高于乙酸(4%)、乙醇(65%),其最小值为 50.0 mg/L,最大值为 95.5 mg/L,表明塑料薄膜在高温下包装油性食品存在一定的安全风险。

3 结语

塑料包装薄膜方便了人们生活的同时也带来了相应地风险,包装物迁移到食品中的危险物质严重影响人体的健康,尽管其严重程度现在还没有医学结论,但应该引起广大消费者的重视。从实验结果来看,在乙酸(4%)中的迁移总量最大,说明生产企业在原材料控制上不严格,产品标准对原料纯度的要求有待进一步提出。生产企业与科研机构应加大合作力度,争取尽早寻找到可替代的安全性更高的原材料。

高温条件下,在正己烷中的迁移总量很高,充分说明高温的油性食品尽量避免采用塑料包装,特别是液体高温油性食品。

参考文献:

- [1] 戴宏民,戴佩华.食品包装材料的迁移规律及预防对策[J].包装工程,2012,33(11):32-36.
DAI Hong-min, DAI Pei-hua. Migration of Food Packaging Materials and Its Preventive Measures [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(11):32-36.
- [2] VANDENBERG L N. The Influence of Bisphenol A to Reproductive System [J]. Reprod Toxicol, 2007, 24(2):139-177.
- [3] MERCEA P. Physicochemical Processes Involved in Migration of Bisphenol A from Polycarbonate [J]. Applied Polymer Science, 2009, 112(2):579-593.
- [4] JOAQUIM M, JOSI-MANUEL C, RAQUEL S, et al. Effect of Amines in the Release of Bisphenol A from Polycarbonate Baby Bottles [J]. Food Research International, 2010, 43(5):1283-1288.
- [5] 李素珍.液体软塑料包装膜的印刷技术[J].中国包装工业,2006(2):37-38.
LI Su-zhen. PrintingTechnology for The Liquid Flexible Plastic Package [J]. China Packaging Industry, 2006 (2): 37-38.
- [6] HECKMAN J H. Food Packaging Regulation in the United States and the European Union [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2005, 42(1):96-122.
- [7] KONI G, SUSANNE P, WOLFGANG P, et al. European Legal Limits for Migration From Food Packaging Materials [J]. Food Control, 2007, 18(3):201-210.
- [8] 王伟伟,孙彬青,刘志刚.包装材料化学物迁移研究[J].包装工程,2004,25(5):1-4.
WANG Zhi-wei, SUN Bin-qing, LIU Zhi-gang. On Migration of Constitutes of Packaging Materials [J]. Packaging Engineering, 2004, 25(5):1-4.
- [9] 薛美贵,王双飞.纸质食品包装材料迁移测试研究用固体食品模拟物的选择[J].包装工程,2012,33(21):51-56.
XUE Mei-gui, WANG Shuang-fei. Selection of Solid Food Simulants for Migration Test from Paper Food Packaging Materials [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(21):51-56.
- [10] LAURENCE C, OFFEN C P, BAXTER M. Migration Studies from Paper and Board Food Packaging Materials. Part 1. Compositional Analysis [J]. Food Additives and Contaminants, 1997, 14(1):35-44.
- [11] 王成云,张伟亚,谢堂堂,等.气相色谱/串联质谱法测定塑料制品中的禁用芳香胺[J].塑料科技,2011,39(6):66-70.
WANG Cheng-yun, ZHANG Wei-ya, XIE Tang-tang, et al. Determination of Banned Aromatic Amines in Plastic Products Using Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry [J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(6):66-70.
- [12] 李波平,林勤保,宋欢,等.快速溶剂萃取-高效液相色谱测定塑料中邻苯二甲酸酯类化合物[J].应用化学,2008,25(1):63-66.
LI Bo-ping, LIN Qin-bao, SONG Huan, et al. Determination of DEHP and DNOP in PVC Film by ASE-RP-HPLC [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2008, 25 (1): 63 - 66.

加速度响应峰值下降。在考虑通过减小支承角降低加速度响应峰值的同时,应注意较大的位移响应峰值可能产生触底现象,系统设计建议支承角范围 $70^\circ \leq \varphi_0 < 90^\circ$ 。

阻尼对系统位移响应峰值有明显抑制作用,随阻尼增加,系统位移峰值明显下降;对系统加速度响应峰值影响存在最佳阻尼比,数值计算表明,在跌落冲击速度一定的条件下,最佳阻尼比随支承角的减小而略有减小,系统设计中阻尼是关注的重要参数,选择恰当的阻尼比可有效地抑制加速度响应峰值,起到良好的减振效果。

参考文献:

- [1] 张英世. 斜支承弹簧系统的振动[J]. 机械强度, 1992, 14(2): 54-59.
ZHANG Ying-shi. Vibration of Tilted Spring Support [J]. Journal of Mechanical Strength, 1992, 14(2): 54-59.
- [2] 吴晓, 杨立军. 斜支承弹簧非线性减振系统的固有振动[J]. 空间结构, 2008, 14(4): 50-52.
WU Xiao, YANG Li-jun. Study on the Natural Vibration of Nonlinear Vibration Reduced System with Inclined Spring Support [J]. Spatial Structure, 2008, 14(4): 50-52.
- [3] 吴晓, 罗佑新, 吴扬. 斜支承弹簧减振系统竖向非线性自振研究[J]. 振动与冲击, 2008, 27(8): 85-87.
WU Xiao, LUO You-xin, WU Yang. Study on Vertical Nonlinear Natural Vibration of Shock Absorber System with Tilted Support Spring [J]. Journal of Vibration and Shock, 2008, 27(8): 85-87.
- [4] 陈安军. 斜支承弹簧包装系统非线性振动特性分析[J]. 包装工程, 2009, 30(11): 20-22.
CHEN An-jun. Analysis of Nonlinear Vibration Characteris-
- [5] 吴晓, 罗佑新, 杨立军. 基础位移激励下斜支承弹簧减振系统的振动[J]. 振动与冲击, 2009, 28(11): 115-117.
WU Xiao, LUO You-xin, YANG Li-jun. Study on the Vibration of Inclined Spring Support System under Basic Displacement Excitation [J]. Journal of Vibration and Shock, 2009, 28(11): 115-117.
- [6] 孔凡玲. 斜支承包装系统动力学特性研究[D]. 无锡:江南大学, 2012.
KONG Fan-lin. Research on the Dynamic Characteristic of Packaging System with Tilted Support [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012.
- [7] 严敏, 陈安军. 跌落工况下斜支承系统响应分析的变分迭代法[J]. 包装工程, 2012, 33(13): 71-74, 79.
YAN Min, CHEN An-jun. Variational Iteration Method for Response Analysis of Inclined Support Packaging System under Dropping Condition [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(13): 71-74, 79.
- [8] 王志伟, 胡长鹰. 阻尼对非线性缓冲包装系统跌落冲击的影响[J]. 包装工程, 1997, 18(5): 1-3.
WANG Zhi-wei, HU Chang-ying. The Effect of Damping on Dropping Shock of Nonlinear Cushioning System [J]. Packaging Engineering, 1997, 18(5): 1-3.
- [9] WANG Zhi-wei. On Evaluation of Product Dropping Damage [J]. Packaging Technology and Science, 2002, 15: 115-120.
- [10] WANG Zhi-wei. On Dropping Damage Boundary Curve [C]//A PVC2001 Proceeding, Hangzhou, 2001: 58-62.
- [11] WANG Zhi-wei, JIANG J H. Evaluation of Product Dropping Damage Based on Key Component [J]. Packaging Technology and Science, 2010, 23: 227-238.

(上接第 47 页)

- [13] 贾芳, 李慧勇, 王继才, 等. 食品包装用 PVC 瓶盖垫片中增塑剂 DEHP 的迁移研究[J]. 包装工程, 2011, 32(1): 60-62.
JIA Fang, LI Hui-yong, WANG Ji-cai, et al. Study on Migration of DEHP in PVC Gasket of Food Packaging [J]. Packaging Engineering, 2011, 32(1): 60-62.
- [14] 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): 20-24.

ties of Packaging System with Tilted Support Spring [J]. Packaging Engineering, 2009, 30(11): 20-22.

- [15] 金岭, 董文丽, 孙智慧. 聚碳酸酯中双酚 A 的毒性及迁移规律研究进展[J]. 包装工程, 2013, 34(9): 122-126.
JIN Ling, DONG Wen-li, SUN Zhi-hui. Research Progress of Toxicity and Migration Rule of Bisphenol A in Polycarbonate [J]. Packaging Engineering, 2013, 34(9): 122-126.
- GUO Chun-hai, CHEN Rui-chun, MA Yu-song, et al. Establishment of Qualitative and Quantitative of Fluorescent Whitening Agents in plastics [J]. Packaging Engineering, 2011, 32(17): 20-24.