

# 食品用纸质包装中17种残留溶剂的迁移特性

王美华<sup>1,2</sup>, 屠瑶<sup>1,2</sup>, 沈之丞<sup>1,2</sup>, 康海平<sup>1,2</sup>, 郑澎<sup>1,2</sup>

(1. 浙江省质量检测科学研究院, 杭州 310018;

2. 浙江方圆检测集团股份有限公司, 杭州 310018)

**摘要:** **目的** 研究在不同迁移条件下,食品用纸质包装中17种残留有机溶剂的迁移量。**方法** 制作污染试样,在不同种类食品中迁移后,测试其有机溶剂的迁移率,同时比较迁移时间、迁移温度、食品特性、微波辐照及超声振荡等因素对迁移率的影响,绘制迁移率变化曲线。**结果** 迁移时间、迁移温度、食品特性、微波辐照及超声振荡等因素都会影响残留苯系和其他有机溶剂的迁移率,在较高的迁移温度下能在较短时间内达到较高的平衡迁移率,100℃的迁移温度与25℃相比,平均平衡迁移值提升了2.8倍(苯系溶剂)和2.3倍(其他溶剂)。食品特性对迁移率的影响由其极性和二者的相容性决定,微波辐照和超声振荡会加速迁移过程。**结论** 食品用纸质包装中残留溶剂的迁移受多个迁移条件的综合影响,其迁移规律对安全使用食品用纸质包装和维护食品安全具有重要价值。

**关键词:** 食品; 纸质包装; 有机溶剂; 残留; 迁移性

中图分类号: TB484.1; TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2015)05-0026-05

## Migration Characteristics of 17 Residual Solvents in Food Packaging Paper

WANG Mei-hua<sup>1,2</sup>, TU Yao<sup>1,2</sup>, SHEN Zhi-cheng<sup>1,2</sup>, KANG Hai-ping<sup>1,2</sup>, ZHENG Peng<sup>1,2</sup>

(1. Zhejiang Institute of Quality Inspection Science, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Fangyuan Test Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

**ABSTRACT:** To investigate the migration of 17 residual organic solvents in food packaging paper under different migration conditions. Contaminated samples were prepared. The migration rate of residual solvents in different kinds of food was determined. At the same time, the influences of migration time, migration temperature, food properties, microwave irradiation and ultrasonic vibration on residual solvents migration were compared, and variation curves of migration rate were depicted. Migration time, migration temperature, food properties, microwave irradiation and ultrasonic oscillation all had influence on the migration rates of the residual benzene and other organic solvents. The equilibrium migration rate would reach a high level in a shorter time at a higher temperature. The equilibrium migration rate of benzene and other organic solvents at 100℃ was 2.8 and 2.3 times as high as those of 25℃. The effect of food properties was determined by their polarity and compatibility, while microwave irradiation and ultrasonic vibration could speed up the migration. The results showed that the migration rate of residual solvents was subjected to the comprehensive influences of multi-factors. Research on migration regularity in food packaging paper has a great value in its safe application and preserving food safety.

**KEY WORDS:** food; packaging paper; organic solvents; residue; migration

食品用纸质包装由于其优异的力学性能和环保性能正在获得日益广泛的应用,已成为重要的食品包装材料<sup>[1-4]</sup>。食品用纸质包装在生产和加工过程中,加入的一些化学物质会导致有机溶剂残留于成品,进而向食品中迁移<sup>[5-8]</sup>。近年来,食品、药品被包装材料迁移物污染的事件时有发生,引起了世界各国对食品包

收稿日期: 2014-08-21

基金项目: 浙江省科技计划项目公益技术研究社会发展项目(2013C33036); 浙江省质量技术监督系统科研计划(20120208)

作者简介: 王美华(1965—),女,浙江杭州人,浙江省质量检测科学研究院、浙江方圆检测集团股份有限公司高级工程师,主要从事食品包装与危险化学品包装研究及检测工作。

包装材料安全问题的广泛关注,纷纷出台了相应的法律法规对食品接触材料的最大迁移量进行规范<sup>[9-12]</sup>,以保证其安全性。由于迁移过程受到多种因素的影响<sup>[13-15]</sup>,因此只有在不同条件下对迁移过程进行分类研究,才能得出科学合理的安全评价体系。为此,在笔者<sup>[16]</sup>已建立的食品用纸质包装中17种溶剂(苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、丙酮、乙醇、丁酮、正丁醇、异丙醇、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、甲醇、正己烷、丙二醇甲醚)分析方法的基础上,采用顶空-气相色谱技术,对食品用纸质包装中溶剂在不同类型食品中的迁移规律进行研究,考察在不同特性食品 and 不同迁移条件下,有机溶剂从包装向食品迁移量的变化,为食品用纸质包装材料的质量标准制定和安全使用提供科学依据。

## 1 实验

### 1.1 仪器及条件

1) 气相色谱仪。Agilent 7890A,配氢火焰离子化检测器(FID)、Agilent G1888 顶空进样器(70位)。

2) 色谱仪参数。色谱柱填充物为聚乙二醇(PEG)的HP-INNOWax(60 m × 0.32 mm, 0.50 μm)毛细管柱;检测器温度为250℃;进样口温度为150℃;载气BOC高纯氮气(纯度≥99.999%),流量为1.5 mL/min,分流进样,分流比为5:1;顶空进样器炉温为100℃,平衡时间为30 min。

3) 升温程序。初始40℃(保持4 min),然后以1℃/min的速度升温至50℃(保持1 min),再以1.5℃/min的速度升温至65℃(保持6 min),最后以50℃/min速度升至160℃(保持2 min),以便在下次实验前清除所有残留溶剂气体。

4) 标准校正曲线绘制。将上述17种溶剂各取0.1 mg,以二硫化碳为溶剂溶解于100 mL容量瓶中,混合均匀并定容,配制成标准贮备液,实验时分别吸取标准贮备液5, 10, 20, 50, 100 μL,于20 mL顶空瓶中密封后进行分析,以各溶剂的出峰面积与对应的加入质量绘制标准校正曲线。

### 1.2 代表性食品选择

代表性食品选择:水性液体食品纯净水、酸性液体食品食醋、油性液体食品食用油(花生油)、含酒精液体食品白酒(标称酒精的质量分数为52%)、低脂固体食品小麦粉(标称脂肪的质量分数为1.9%)、高脂固

体食品全脂奶粉(标称脂肪的质量分数为27.7%)。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 污染纸样制备

在明确不含任意溶剂的食品用纸包装(淋膜纸板,定量26, 280, 14 g/m<sup>2</sup>)上裁取1 cm × 5 cm的纸条,置于盛有15 mL质量浓度为250 mg/L的17种挥发性物质混合标准溶液的20 mL规格顶空瓶中,封盖后横向放置顶空瓶,使得纸样完全浸没于溶液中,于室温下静置浸泡2 h后取出纸样风干30 min,同时制作2份试样,一份作为空白试样裁成1 cm × 1 cm小片,置于顶空瓶中进行气相色谱仪分析,根据其出峰面积与标准校正曲线求得样品中各溶剂的含量。另一份作为迁移试样做迁移实验。

#### 1.3.2 迁移试样制备

取1份污染纸样,置于盛有15 mL液体食品或3/4满瓶体积固体食品的20 mL规格顶空瓶中,封盖后横向放置顶空瓶使得试样与食品完全接触,置于已调节至指定温度的高低温试验箱中,放置规定的迁移时间后,取出试样并拭干,裁成1 cm × 1 cm小片置于顶空瓶中进行气相色谱仪分析。根据其出峰面积与标准校正曲线求得试样中各溶剂的含量。

#### 1.3.3 特殊样品制备

为了考察微波和超声振荡对迁移过程的影响,另取2组样品,第1组中A样品浸泡于食用油中,室温下置于800 W的微波炉中加热10 min,对照组B样品浸泡于食用油中,室温下静置10 min;第2组中A样品浸泡于食用油中,室温下置于超声波中振荡20 min,对照组B样品浸泡于食用油中,室温下静置20 min,然后按照1.3.2中方法裁样分析,并对照分析其溶剂含量。

#### 1.3.4 迁移试验条件

迁移试验条件:迁移温度为25℃,迁移时间分别为6, 24, 48, 96, 192, 384, 768, 1536 h;迁移温度为50℃,迁移时间分别为2, 4, 6, 8, 12, 24, 36, 48 h;迁移温度为75℃,迁移时间分别为1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16 h;迁移温度为100℃,迁移时间分别为0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 6, 8 h。按上述条件进行迁移试验,每组实验均做3组平行试验,平行试验相对标准偏差在1.21%与14.23%之间。

#### 1.3.5 迁移率计算

迁移率K:

$$K = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%$$

式中:  $C_0$ ,  $C_1$ 分别为与食品接触前、后污染纸样中

溶剂的质量浓度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )。

## 2 结果

### 2.1 迁移时间对迁移率的影响

为了考察迁移时间对食品用纸质包装中溶剂迁移率的影响,分别在不同的迁移时间下进行系列实验。由于数据量较大,为了便于清晰简洁地表达食品用纸质包装中溶剂的迁移规律,将17种溶剂分为2类:苯系溶剂(苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯等共5种)和其他溶剂(丙酮、乙醇、丁酮、正丁醇、异丙醇、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、甲醇、正己烷和丙二醇甲醚等共12种),统计其迁移率随迁移条件改变的变化。结果见图1—2。

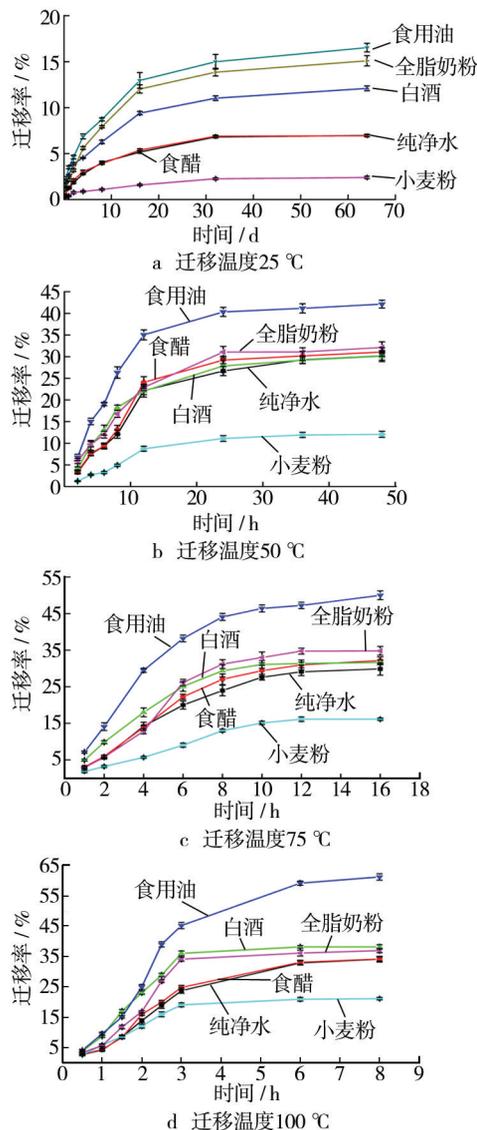


图1 苯系溶剂迁移率随时间的变化

Fig.1 Relationship between migration rates of benzene solvents and migration time

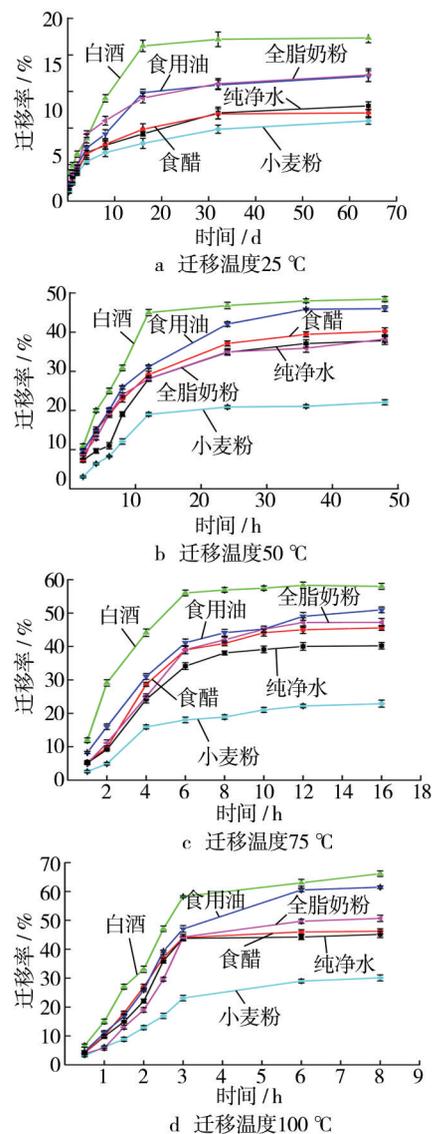


图2 其他溶剂迁移率随时间的变化

Fig.2 Relationship between migration rates of other solvents and migration time

从图1—2中可以发现,在同种食品中,随着迁移时间的延长,苯系和其他溶剂的迁移率也增高,并随着时间的推移,逐渐达到平衡。无论在何种温度下,迁移率的变化基本都经历了快速增加而后逐渐平衡的过程。在低温( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )迁移温度条件下,迁移率缓慢增长,最终达到平衡的时间较长,约需32 d。随着迁移温度的升高,迁移速率加快,达到平衡所需要的时间变短,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,只需6 h就能基本达到平衡,且平衡迁移率大大高于低温下的平衡迁移率。

### 2.2 迁移温度对迁移率的影响

食品用纸质包装中苯系溶剂与其他溶剂,向不用种类的食品中的迁移率随迁移温度的变化见图3—4。

从图3—4中可以发现,溶剂的迁移率受温度影响

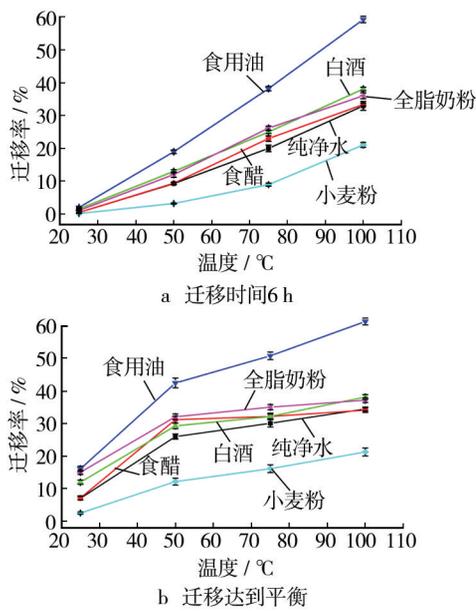


图3 苯系溶剂的迁移率随迁移温度的变化

Fig.3 Relationship between migration rates of benzene solvents and migration temperature

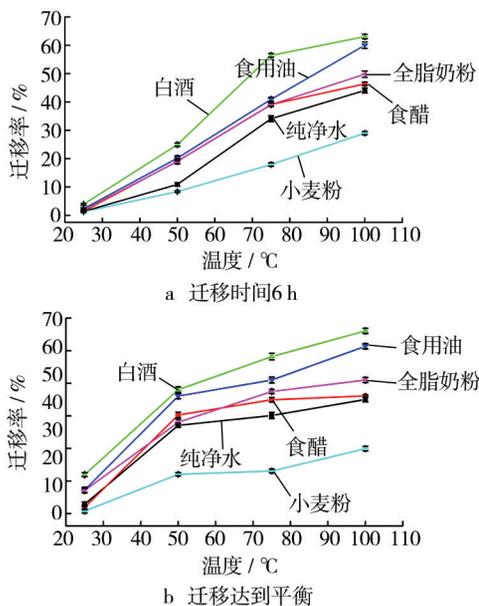


图4 其他溶剂的迁移率随迁移温度的变化

Fig.4 Relationship between migration rates of other solvents and migration temperature

明显,温度对溶剂迁移率的影响表现在以下两方面。

1) 迁移速率。根据自由体积理论可知,随着温度的增加,聚合物(纸包装内层PE淋膜)内高分子链段活动能力加强,同时溶剂分子也获得更多自由能,迁移分子的活化能也越大,分子就越容易迁移,因此迁移速率随温度的增加而增大。从图1d中可以看出,随着温度的升高,相同时间内从纸质包装中迁移出的溶剂量也随之增加,100℃下迁移6h时溶剂的迁移率明

显高于25℃,同时在更高的迁移温度下,达到平衡的时间更短。

2) 迁移程度。溶剂向食品中的迁移主要是其在纤维上的吸附/脱附及在食品中的扩散,而溶剂的吸附/脱附作用主要受温度的影响,温度越高越易于迁移,换言之,达到平衡时的迁移率随着温度的升高而增大。

综上所述,溶剂的迁移率在高温下短时间内就能达到平衡值,且远远高出低温下的平衡迁移率。同时,在高温(如100℃)时,部分食品会发生变性,如奶粉会发生褐化,面粉会发生熟化,白酒、食醋会发生浓缩等,这些也会对迁移率造成复杂的影响。

### 2.3 食品特性对迁移率的影响

不同食品特性对食品用纸质包装中溶剂迁移率的影响见图5。食品特性,如酸性程度、脂肪含量、酒精含量等均会对迁移的难易程度产生影响,这是由溶剂自身和食品的分子量、极性、性质决定的,苯系溶剂与高脂肪食品的极性相近,依据相似相容的原理,其在高脂食品中较易迁出,因此在食用油中迁移率最大。其他溶剂包括乙醇等则与高酒精食品的极性相近,分子量也相近,因此在白酒中迁移率最大。另外,面粉和奶粉由于本身为粉末状物质,与样品的接触程度不如液体食品充分,因此在迁移率上相对液体食品较小。

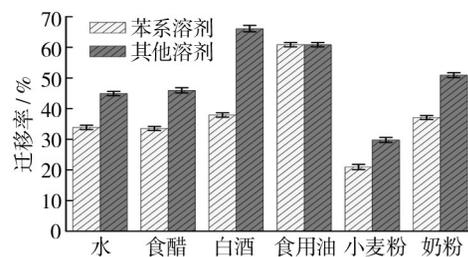


图5 100℃,8h迁移条件下不同特性食品中的迁移率比较

Fig.5 Comparison of migration rates among foods with different properties (at 100℃,8h later)

### 2.4 微波辐照及超声振荡对迁移率的影响

为了考察特殊条件(微波辐照、超声振荡)对食品用纸包装中溶剂迁移率的影响,按照前述方法设立了2组对照样品,并对其溶剂迁移率进行了比较,结果见图6。

微波和超声振荡等2种特殊过程对食品用纸质包装中溶剂迁移率的影响见图6。对样品A分别进行微波处理(浸泡于食用油中室温下置于800W的微波炉

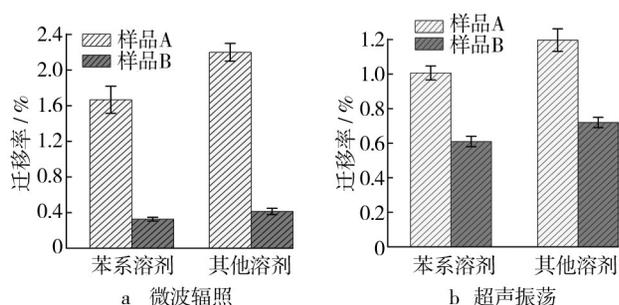


图6 微波辐照和超声振荡过程对溶剂迁移率的影响

Fig.6 Influence of microwave irradiation on migration rate of the solvents

中加热 10 min)和超声处理(浸泡于食用油中室温下置于超声波中振荡 20 min。样品 B 为不经处理的对照样品。可以发现,微波加热是短时迅速的升温过程,在较短时间内,微波能以大量的能量迅速将样品的温度升至极高值,同时微波辐照能够极大程度地激发溶剂和食品分子的分子运动,因此在微波作用下,溶剂的迁移率增加非常明显,苯系溶剂迁移率提高了 34 倍,其他溶剂迁移率提高了 4 倍,大大高于单纯加热条件;而超声振荡也会加快分子运动,经过超声处理后,苯系和其他溶剂的迁移率均上升,分别比对照样品提高了 66% 和 67%,说明其能加快溶剂的迁出。由于超声振荡过程不如微波过程对分子的加热明显,因此其迁移率的变化不如微波过程的变化明显。

### 3 结语

基于 17 种食品用纸质包装中有机溶剂残留量的顶空-气相色谱检测技术,在不同的迁移条件下,对食品用纸质包装进行溶剂残留量检测。实验结果表明:食品特性、迁移时间、迁移温度及特殊处理(微波、超声)等因素均会对溶剂的迁移产生影响。高温环境能够缩短迁移达到平衡的时间并提高平衡值,100 °C 的迁移温度与 25 °C 相比,前者的平衡时间是后者的 1/128,6 种食品中的平均平衡迁移值提升了 2.8 倍(苯系溶剂)和 2.3 倍(其他溶剂)。在不同特性食品中迁移率的变化规律各不相同,与溶剂极性相近的食品中迁移率较高,相同条件下(100 °C, 8 h)苯系溶剂在水中的迁移率为在食用油中的 56%,其他溶剂为 74%。同时,食品形态也会影响迁移率,液态食品中的迁移率高于固态粉末食品。微波辐照和超声振荡会提高溶剂的迁移率,尤其以微波辐照影响巨大。根据迁移环境的差异评估食品用纸质包装中有机溶剂残留的迁移量十分重要。

### 参考文献:

- [1] WYSER Y. Packaging Technologies for Food Quality Preservation—A Review[J]. Italian Journal of Food Science, 2009, 21 (SI): 73—76.
- [2] 刘延莉,黎继烈,李忠海,等. 纸质食品包装材料的研究现状[J]. 包装工程, 2010, 31(7): 108—113.  
LIU Yan-li, LI Ji-lie, LI Zhong-hai, et al. Present Situation of Paper Food Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(7): 108—113.
- [3] 张文德. 食品用纸质包装容器中化学物质的残留与安全[J]. 食品安全导刊, 2013(11): 38—40.  
ZHANG Wen-de. Residues of Chemical Substances in the Paper Packaging Container and Safety for Food[J]. China Food Safety, 2013(11): 38—40.
- [4] BIEDERMANN M, GROB K. Assurance of Safety of Recycled Paperboard for Food Packaging Through Comprehensive Analysis of Potential Migrants is Unrealistic[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1293: 107—119.
- [5] HU H C, TIAN Y X, JIN H J, et al. A New Headspace Gas Chromatographic Method for the Determination of Methanol Content in Paper Materials Used for Food and Drink Packaging[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61 (39): 9362—9365.
- [6] 朱怀远,庄亚东,尤晓娟,等. GC-MS 法同时快速测定食品包装纸中的 5 种有害物质[J]. 包装工程, 2013, 34(5): 20—24.  
ZHU Huai-yuan, ZHUANG Ya-dong, YOU Xiao-juan, et al. Simultaneous Determination of 5 Harmful Ingredients in Food Packaging Paper by Gas Chromatography—Mass Spectrometry [J]. Packaging Engineering, 2013, 34(5): 20—24.
- [7] 黄崇杏,王志伟,王双飞,等. 纸质食品包装材料中的残留污染物[J]. 包装工程, 2007, 28(7): 12—15.  
HUANG Chong-xing, WANG Zhi-wei, WANG Shuang-fei, et al. Residual Contaminants in Paper Food Packaging Materials [J]. Packaging Engineering, 2007, 28(7): 12—15.
- [8] VOTAVOVA L, HANUSOVA K, VAPENKA L. Occurrence of 2-Phenylphenol in Food Paper Packages[J]. Central European Journal of Chemistry, 2014, 12(11): 1162—1168.
- [9] 黄崇杏,王志伟,王双飞,等. 国内外食品接触纸质包装材料安全法规的现状[J]. 包装工程, 2008, 29(9): 204—207.  
HUANG Chong-xing, WANG Zhi-wei, WANG Shuang-fei, et al. Present Situation of the Safety Regulations of Food-contact Paper Based Packaging Materials at Home and Abroad[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(9): 204—207.
- [10] ANON. Code of Federal Regulations[M]. Washington, DC: Of-

- [13] GB/T 6343—2009, 泡沫塑料及橡胶表观密度的测定[S].  
GB/T 6343—2009, Cellular Plastics and Rubbers Determination of Apparent Density[S].
- [14] GB/T 8813—2008, 硬质泡沫塑料压缩性能的测定[S].  
GB/T 8813—2008, Rigid Cellular Plastics—Determination of Compression Properties[S].
- [15] 李敬明, 周筱雨, 颜熹琳. 增强硬质聚氨酯泡沫塑料的吸湿效应研究[J]. 塑料工业, 2009, 37(1): 54.  
LI Jing-ming, ZHOU Xiao-yu, YAN Xi-lin. Moisture Absorption Effect Study of Reinforced Rigid Polyurethane Foams[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(1): 54.
- [16] GUAN Jun-jie, HANNA M A. Selected Morphological and Functional Properties of Extruded Acetylated Starch-Cellulose Foams[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(14): 1716—1726.
- [17] LEE L J, ZENG Chang-chun, CAO Xia, et al. Polymer Nanocomposite Foams[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(15): 2344—2363.
- [18] 付庆伟. 淀粉生物降解泡沫材料的制备及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.  
FU Qin-wei. Preparation and Study on the Performances of Starch-based Biodegradable Foams[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [19] WILHELM H M, SIERAKOWSKI M R, SOUZA G P, et al. Starch Films Reinforced with Mineral Clay[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52(2): 101—110.
- [20] WANG Ning, ZHANG Xing-xiang, HAN Na, et al. Effect of Citric Acid and Processing On the Performance of Thermoplastic Starch/Montmorillonite Nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76(1): 68—73.
- [21] 王小萍, 沈威, 贾德民. 聚氯乙烯/蒙脱土纳米复合发泡材料的研究[J]. 合成材料老化与应用, 2012, 41(1): 8—10.  
WANG Xiao-ping, SHEN Wei, JIA De-ming. Study on the Polyvinyl Chloride/Montmorillonite Foam Nanocomposites[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2012, 41(1): 8—10.
- [22] XU Y X, DZENIS Y, HANNA M A. Water Solubility, Thermal Characteristics and Biodegradability of Extruded Starch Acetate Foams[J]. Industrial Crops and Products, 2005, 21(3): 361—368.
- [23] CYRAS V P, MANFREDI L B, TON-THAT M T, et al. Physical and Mechanical Properties of Thermoplastic Starch/Montmorillonite Nanocomposite Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 73(1): 55—63.
- [24] ZHANG Jian-she, CHANG P R, WU Ying, et al. Aliphatic Amidediol and Glycerol as a Mixed Plasticizer for the Preparation of Thermoplastic Starch[J]. Starch-Strke, 2008, 60(11): 617—623.

(上接第30页)

- file of the Federal Register National Archives and Records Administration, 1998.
- [11] ESCABASSE J Y, OTTENIO D. Food-contact Paper and Board Based on Recycled Fibers: Regulatory Aspects—New Rules and Guidelines[J]. Food Additives and Contaminants, 2002(19): 79—92.
- [12] 姚丽芳, 蒋伟, 朱洪坤, 等. 国内外纸质食品接触材料和制品法规研究[J]. 中华纸业, 2011, 32(17): 74—76.  
YAO Li-fang, JIANG Wei, ZHU Hong-kun, et al. Study of Domestic and Foreign Paper Food Contact Materials And Products Regulations[J]. China Pulp & Paper Industry, 2011, 32(17): 74—76.
- [13] SONG G, WANG Z W, HU C Y, et al. Investigation of Migration Model of Printing Inks on Paper Packaging[J]. Journal of Food Process Engineering, 2014, 37(2): 146—159.
- [14] 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 Stimulants for Migration Test from Paper Food Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(21): 51—56.
- [15] BRADLEY E L, CASTLE L, SPECK D R. Model Studies of Migration From Paper and Board into Fruit and Vegetables and into Tenax (Tm) As a Food Stimulant[J]. Food Additives and Contaminants Part A—Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2014, 31(7): 1301—1309.
- [16] 王美华, 屠瑶, 沈之丞, 等. 食品用纸包装容器中17种残留溶剂的测定研究[J]. 包装工程, 2014, 35(1): 13—17.  
WANG Mei-hua, TU Yao, SHEN Zhi-cheng, et al. Determination of 17 Residual Solvents in Paper Packages and Containers for Food[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(1): 13—17.