

食品流通与包装

PET 膜中 26 种化学元素向酸性食品模拟物的迁移

张宜彩¹, 林勤保¹, 李忠², 钟文俊², 钟怀宁³, 潘静静³

(1.暨南大学包装工程研究所 广东普通高校产品包装与物流重点实验室, 珠海 519070;

2.拱北海关技术中心化学分析实验室, 珠海 519015;

3.广州海关技术中心食品接触材料国家重点实验室, 广州 510623)

摘要:目的 研究 4 种印刷不同油墨的 PET 薄膜在酸性条件下 26 种化学元素的迁移行为。方法 采用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES), 测定铅、镉、铬等 26 种化学元素在 PET 薄膜中的初始含量; 采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定这 26 种化学元素向食品模拟物 (体积分数为 3% 的乙酸) 的迁移量。结果 铅、镉、铬等 26 种元素的迁移量随着温度和时间的增加而增大, 并且均能达到各自的迁移平衡。ICP-OES 方法的加标回收率为 80.2%~109.7%, 其相对标准偏差 (RSD) 为 0.3%~12.9%; ICP-MS 方法的加标回收率为 83.1%~118.6%, 其相对标准偏差为 0.7%~14.8%。结论 26 种化学元素向体积分数为 3% 乙酸的最大迁移量均低于标准限量值。

关键词: 油墨; PET 薄膜; 电感耦合等离子体质谱; 电感耦合等离子体发射光谱; 化学元素; 迁移

中图分类号: TB484.3; TS201.6; TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)05-0053-11

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.05.007

Migration of 26 Chemical Elements from PET Films to Acidic Food Simulants

ZHANG Yi-cai¹, LIN Qin-bao¹, LI Zhong², ZHONG Wen-jun², ZHONG Huai-ning³, PAN Jing-jing³

(1.Key Laboratory of Product Packaging and Logistics of Guangdong Ordinary University, Institute of Packaging

Engineering, Jinan University, Zhuhai 519070, China; 2.Chemical Analysis Laboratory of Gongbei Customs

Technology Center, Zhuhai 519015, China; 3.National Reference Laboratory for Food Content Material,

Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510623, China)

ABSTRACT: The work aims to study the migration of 26 chemical elements in PET films printed with four different inks under acidic conditions. Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) was used to determine the initial content of 26 chemical elements in food plastic packages, including lead, cadmium, chromium, and so on. Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) was used to determine the migration of these elements to food simulant (3% acetic acid). The amount of migration of 26 elements such as lead, cadmium and chromium increased with the increase of temperature and time, and reached the respective migration equilibrium. The spike recovery of ICP-OES method was 80.2%~109.7% and the RSD was 0.3%~12.9%. The spike recovery of ICP-MS method was 83.1%~118.6%, and the RSD was 0.7%~14.8%. The maximum migration to 3% acetic acid of 26 chemical elements are all below the standard limit values.

收稿日期: 2018-11-16

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技计划 (2017IK133); 广东省动植物与食品进出口技术措施研究重点实验室开放课题 (IQTC201804)

作者简介: 张宜彩 (1996—), 女, 暨南大学硕士生, 主攻食品与药品包装。

通信作者: 林勤保 (1968—), 男, 博士, 暨南大学研究员, 主要研究方向为食品与药品包装。

KEY WORDS: ink; PET films; inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS); inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES); chemical elements; migration

食品包装安全日益受到人们的广泛关注,当今市场塑料包装材料仍占食品包装材料的主要部分,而印刷油墨后的塑料包装材料,在完成信息传递的同时,自身也含有一些有毒有害物质,包括重金属、助剂、有机挥发物等。研究表明,这些物质通过物理化学作用迁移到食品中,不仅影响食品的风味,而且可能会产生人体健康隐患^[1-5]。其中,Pb,Cd和Cr等均会对生命有机体产生较强的毒害作用^[6],尤其是当Cr呈现六价时,对人体产生致癌性和致突变性的潜在风险;Cd由于对有机腺体有很强的亲和力,所以它也属于具有一定毒性的重金属元素;Pb则会对人体中枢神经系统产生一定程度的影响^[7]。人们接触有害化学元素的主要途径即接触印刷油墨后的食品包装材料,为了减少或尽量避免因有害化学元素迁移带来的安全性风险,重要措施之一为检测这些食品包装材料中的有害化学元素。目前,国内外对于研究食品包装材料中的化学元素主要集中在陶瓷包装材料^[8-11]或纳米复合材料方面^[12-13],而对于PET包装材料的研究也仅局限于PET瓶中的化学元素向软饮料的迁移^[14],且所研究的化学元素种类过少,缺乏关于测定PET薄膜中26种化学元素的研究。

此外,用于测定化学元素的方法主要有原子荧光光谱法(AFS)^[15]、原子吸收光谱法(AAS)^[15-18]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)^[19-21]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[3, 22-26]等,与其他方法相比,ICP-OES可同时分析常量组分,具有选择性好、分析速度较快、检出限较低等优点,ICP-MS可以同时测量多种痕量元素,具有灵敏度高、检出限低、分析速度快、对实际试样分析的强抗干扰性能等优点,目前ICP-MS已经广泛应用于食品安全领域的多元素同时分析^[27]。文中利用ICP-OES和ICP-MS对收集到的4种印刷不同油墨后的PET薄膜,分别进行26种化学元素初始含量的检测及其迁移研究,以期今后同时测定多种化学元素的含量及迁移量提供一些参考依据。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:4种印刷不同油墨的PET单层薄膜,用Film 1(F1),Film 2(F2),Film 3(F3)及Film 4(F4)来表示,使用薄膜测厚仪测定各自的厚度(因薄膜厚度均匀,测量3次后,厚度均相同),其厚度分别为21,18,12,16 μm,印刷方式均采用凹版印

刷,以上材料均由某公司提供;硝酸、硫酸(优级纯),广州化学试剂厂;冰醋酸(分析纯),台山市粤侨试剂塑料有限公司;水为超纯水;Re、Rh以及Sc内标溶液(1000 μg/L),国家有色金属及电子材料分析测试中心;24元素(Al,As,B,Ba,Be,Bi,Cd,Co,Cr,Cu,Fe,Ga,Li,Mg,Mn,Ni,Pb,Sb,Sn,Sr,Ti,Tl,V,Zn)混合标准溶液,Se标准溶液和Hg标准溶液,国家有色金属及电子材料分析测试中心;ICP-OES和ICP-MS的标准工作溶液分别由体积分数为5%的硝酸和体积分数为3%的醋酸配置而成,以消除基体干扰,于4℃的冰箱中恒温保存。

主要仪器:电子分析天平(Sartorius PT210型),北京赛多利斯天平有限公司;电子万用电炉,天津市泰斯特仪器有限公司;鼓风式烘箱(GZX-9420MBE),上海博迅有限公司;塑料薄膜封口机(FS-400),德清拜杰电器有限公司;薄膜测厚仪(DRK203B),济南德瑞克仪器有限公司;电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),电感耦合等离子体-质谱仪(ICP-MS,iCAP Qc),美国安捷伦科技有限公司;Milli-Q水纯化系统(Advantage A10),密理博有限公司。

1.2 初始含量实验

1.2.1 标准溶液的制备

量取24元素(Al,As,B,Ba,Be,Bi,Cd,Co,Cr,Cu,Fe,Ga,Li,Mg,Mn,Ni,Pb,Sb,Sn,Sr,Ti,Tl,V,Zn)混合标准溶液及Se,Hg单标溶液,用体积分数为3%的乙酸稀释成质量浓度分别为0,0.2,0.4,0.6,0.8,1.0 μg/mL的混合标准储备溶液,用作ICP-OES的标准溶液。

1.2.2 ICP-OES工作条件

经过多参数的优化,ICP-OES的工作条件见表1。

1.2.3 PET薄膜中化学元素的初始含量测定

所有玻璃、塑料容器使用前都要用体积分数为3%的HNO₃浸泡48 h后,用超纯水反复冲洗干净,一起放于恒温干燥箱中烘干。此外,实验中所用到的PET薄膜均要用超纯水擦拭干净,以便消除外界因素的干扰。采用湿法消解,将PET薄膜剪碎(规格约为1 mm×1 mm),然后使用电子分析天平称取约0.2 g至锥形瓶中,放在电子万用电炉(180℃)上炭化。炭化完成后,放在室温(约为23℃)下冷却1 min,然后加入15 mL混酸(硝酸与高氯酸的体积比为1:4),再放在电子万用电炉上消解,直至消解完全(消解液为澄清状态),将所有消解液置于室温下冷

表 1 ICP-OES 工作条件
Tab.1 ICP-OES operating conditions

工作参数	设定值
雾化气流量	0.70 L/min
等离子体气流量	12.0 L/min
辅助气流量	1.00 L/min
雾化室温度	36.59 °C
RF 功率	1.20 kW
观察方式	轴向
稳定时间	15 s
读取时间	5 s
重复次数	2
泵速	12 r/min
提升延时	25 s
观察高度	8 mm

却 2 h 后, 进行过滤, 用超纯水定容至 100 mL, 然后用 ICP-OES 测定样品中 26 种化学元素的初始含量。所有样品均取 3 个平行。

1.3 迁移实验

1.3.1 标准溶液的制备

量取 24 元素 (Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn) 混合标准溶液及 Se 标准溶液和 Hg 标准溶液, 用体积分数为 3% 的乙酸稀释为质量浓度分别为 0, 20, 40, 60, 80, 100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准储备溶液, 用作 ICP-MS 的标准溶液。

精确量取质量浓度为 1000 $\mu\text{g/L}$ 的 Rh, Re, Sc 混合标准溶液 1 mL, 移取至 100 mL 容量瓶中, 用体积分数为 3% 的乙酸稀释定容, 制成质量浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的混合内标溶液。

1.3.2 ICP-MS 工作条件

由仪器调谐设定工作参数, 对 ICP-MS 工作条件进行优化选择, 仪器工作参数见表 2。

1.3.3 迁移实验的操作

参照欧盟标准^[28]及查阅文献资料^[29], 选择体积分数为 3% 的乙酸作为食品模拟物, 迁移温度分别为 40 和 70 °C, 对应的迁移时间分别为 2, 4, 6, 8, 10, 12 h 和 2, 4, 6 h (由于预实验时, 在 40 和 70 °C 下, 迁移时间为 24 和 8 h 时, 开始出现漏液, 为保证实验数据的准确性, 故将迁移时间分别设置为 12 和 6 h)。欧盟标准^[28]规定, 如果接触表面积与体积比未知, 就用常规暴露条件, 即 0.6 dm^2 的塑料应与 100 mL 或者 100 g 的食品或食品模拟物进行迁移实验。由此, 将样品先分别用超纯水擦拭, 晾干后剪取相同印刷幅面并使用塑料薄膜封口机进行封口制袋, 经过计算, 将样品袋尺寸均设置为 6 cm×6 cm, 冷却 2 h 后向其

表 2 ICP-MS 工作条件
Tab.2 ICP-MS operating conditions

工作参数	设定值
冷却气 (Ar) 流量	13.881 L/min
辅助气 (Ar) 流量	0.7977 L/min
雾化气 (Ar) 流量	1.1422 L/min
雾化室温度	36.59 °C
扫描方式	单点跳峰
扫描次数	2
射频功	1548.6 W
测量模式	KED
测量方式	手动进样
泵速	40.0 r/min
停留时间	0.2 s
重复次数	2

中分别加入 60 mL 的体积分数为 3% 的乙酸, 用塑料薄膜封口机进行封口, 在室温下静置 2 h 后, 进行迁移实验, 使用 ICP-MS 进样, 来测定迁移量。所有的样品均做 3 个平行实验。

1.4 方法验证

为了验证采用 ICP-OES 方法的准确性, 对研究的 26 种化学元素分别测定质量浓度为 0.2, 0.4, 1 $\mu\text{g/mL}$ 的加标回收, 添加 1 mL 加标溶液, 进行 6 次加标平行实验。同理, 为了验证采用 ICP-MS 方法的准确性, 选取空白 PET 膜进行加标回收实验, 添加 1 mL 加标质量浓度分别为 2, 10, 20 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液, 进行 6 次加标平行实验。

2 结果与讨论

2.1 方法验证结果及分析

通过 ICP-OES 方法的加标回收实验, 计算可得 26 种化学元素的加标回收率在 80.2%~109.7% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 在 0.3%~12.9% 之间, 说明该方法适用于这 26 种化学元素初始含量的测定, 该方法的准确度高、精密度好。

通过 ICP-MS 方法的加标回收实验可得到该方法的加标回收率为 83.1%~118.6%, 相对标准偏差为 0.7%~14.8%, 该方法的准确度高、精密度好, 说明该方法适用于 26 种化学元素迁移量的测定。

2.2 初始含量的实验结果及分析

2.2.1 ICP-OES 方法的标准曲线和检出限

在测定各元素初始含量的方法中, 配制 26 元素标准溶液的质量浓度分别为 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 $\mu\text{g/mL}$, 通过 ICP-OES 测定这 6 个质量浓度点, 得到标准曲线和相关系数。方法的检出限和定量限分

别为空白溶液重复测量 11 次结果的标准偏差的 3 倍和 10 倍。

26 种化学元素的线性方程、相关系数、检出限和定量限见表 3。由表 3 可知,各元素的相关系数均不小于 0.999,说明该实验中 26 种化学元素的信号强度和浓度均呈现良好的线性关系,检出限为 0.0012~0.0320 $\mu\text{g}/\text{mL}$,定量限为 0.004~0.107 $\mu\text{g}/\text{mL}$,相对标准偏差为 0.1%~9.1%。

2.2.2 PET 薄膜中所测 26 种化学元素的初始含量

PET 薄膜中 26 种化学元素的初始含量的结果测定

见表 4。由表 4 可知,4 种 PET 薄膜中,Al, Mg, Zn, Ba, Fe 这 5 种常见金属元素含量相对较高,查阅相关文献^[3,30-31]可知,这几种常见金属元素含量较高,而其余元素的初始含量相对较低,与实验结果一致。

2.3 迁移实验结果及分析

2.3.1 ICP-MS 方法的标准曲线和检出限

按照干扰最少、丰度相对较高的原则选择各元素的质量数,综合考虑仪器信号值、灵敏度、线性相关系数等因素,各元素的质量数选择见表 5。

表 3 ICP-OES 测定 26 种化学元素的线性参数、检出限和定量限
Tab.3 Linear parameters, LODs and LOQs of 26 chemical elements in ICP-OES

元素	波长/nm	线性方程	相关系数	检出限/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	定量限/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
Pb	220.353	$y=2243.19x+11.45$	0.9992	0.0071	0.0237
Cd	226.502	$y=35805.60x+78.27$	0.9999	0.0064	0.0214
Cr	267.716	$y=17773.98x+63.57$	0.9999	0.0042	0.0139
Hg	253.652	$y=1627.38x+37.53$	0.9998	0.0026	0.0087
Al	167.019	$y=3225.83x+12.63$	0.9996	0.0124	0.0413
As	188.980	$y=1069.18x-22.02$	0.9991	0.0030	0.0100
B	249.678	$y=13311.92x+353.03$	0.9999	0.0033	0.0110
Ba	233.527	$y=45013.80x+113.94$	0.9997	0.0027	0.0030
Be	313.042	$y=1015750.13x+1687.07$	0.9999	0.0020	0.0067
Bi	222.821	$y=775.08x-44.46$	0.9992	0.0061	0.0203
Co	228.615	$y=12401.10x+64.72$	0.9999	0.0021	0.0070
Cu	213.598	$y=7376.83x+38.22$	0.9986	0.0027	0.0900
Fe	234.350	$y=6604.32x+157.84$	0.9998	0.0096	0.0320
Ga	287.423	$y=1779.86x-15.77$	0.9998	0.0030	0.0100
Li	610.365	$y=84904.29x-909.96$	0.9990	0.0015	0.0050
Mg	285.213	$y=16057.67x+57.57$	0.9997	0.0174	0.0580
Mn	259.372	$y=13648.19x+51.69$	0.9998	0.0029	0.0097
Ni	216.555	$y=5238.78x+41.76$	0.9999	0.0117	0.0390
Sb	206.834	$y=1570.38x+14.58$	0.9995	0.0012	0.0040
Se	196.026	$y=1208.17x-35.68$	0.9998	0.0033	0.0110
Sn	283.998	$y=1208.34x+12.94$	0.9999	0.0006	0.0030
Sr	216.596	$y=8455.67x+35.33$	0.9997	0.0013	0.0043
Ti	334.941	$y=92450.03x+111.45$	0.9998	0.0136	0.0453
Tl	190.794	$y=1611.60x+12.88$	0.9997	0.0016	0.0053
V	292.401	$y=17193.20x-0.04$	0.9992	0.0045	0.0150
Zn	206.200	$y=2730.18x+41.75$	0.9993	0.0320	0.1070

注: x 为质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$), y 为信号强度

表 4 ICP-OES 测定 4 种 PET 薄膜中 26 种化学元素的初始含量 ($n=3$)
 Tab.4 Initial content of 26 chemical elements in four PET films by ICP-OES ($n=3$)

样品	F1		F2		F3		F4	
	含量/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%	含量/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%	含量/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%	含量/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%
Pb	16.24	2.4	28.04	4.7	32.61	11.4	16.41	4.5
Cd	26.01	6.5	26.97	1.6	34.73	6.1	31.01	3.5
Cr	3.64	10.1	9.96	5.0	17.69	0.6	10.75	1.6
Hg	6.92	3.1	9.47	4.6	25.00	2.4	15.86	0.3
Al	458.34	2.3	445.04	6.9	361.54	4.2	307.13	1.9
As	24.93	0.6	16.99	5.1	—	—	15.96	2.8
B	4.95	1.4	7.50	10.5	8.94	7.4	7.48	8.1
Ba	218.33	1.7	109.60	5.3	5.29	3.6	11.05	5.8
Be	—	—	—	—	—	—	—	—
Bi	44.87	9.5	34.98	8.9	42.02	4.7	49.88	11.9
Co	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	103.09	5.6	47.85	4.3	94.59	1.9	45.38	4.2
Fe	154.54	8.7	134.93	9.1	69.20	5.9	119.70	10.6
Ga	12.46	0.9	5.00	5.4	6.43	0.4	4.99	7.5
Li	—	—	5.95	4.6	5.74	3.3	—	—
Mg	460.47	11.5	470.36	0.7	393.43	5.7	480.90	3.4
Mn	26.12	0.4	21.24	2.8	16.07	4.9	20.95	12.4
Ni	25.13	6.8	24.79	5.7	26.37	3.2	—	—
Sb	—	—	34.98	1.0	4.94	0.5	9.98	0.8
Se	19.59	5.2	18.64	3.5	24.86	6.1	22.54	2.6
Sn	6.68	12.4	3.70	0.7	5.73	4.2	4.09	5.7
Sr	14.96	2.5	10.01	4.9	6.99	2.7	11.47	5.9
Ti	49.10	11.8	34.82	6.7	46.02	2.9	29.23	4.3
Tl	—	—	—	—	—	—	—	—
V	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	120.37	0.4	158.36	2.4	217.21	6.5	135.02	4.0

2.3.2 PET 薄膜中 26 种化学元素的迁移实验结果及其分析

使用 1.3.3 节中的方法对用 PET 薄膜所制得的实际样品袋子中 26 种化学元素的迁移量进行测定, 计算出各元素在迁移温度为 40 和 70 °C 条件下, 分别在不同迁移时间的迁移量。由于元素种类过多, 仅以 4 种常见重金属元素 Pb, Cr, Cd 和 Ni 为例, 进行详细的结果分析(为更加明显地显示出元素的迁移量随时间的变化趋势, 将单位设置为 ng/L), 其结果见图 1—2, 其余元素的迁移规律与此相似。

从图 1—2 可以看出, 4 种样品在迁移温度为 40 和

70 °C 下, 得到的 Pb, Cd, Cr 及 Ni 的迁移量最大值均远低于欧盟、日本及中国法规^[28, 32—33]的标准限量值。

由图 1—2 可知, 相比于样品 F1, F2, F4, 样品 F3 中 Pb, Cd, Cr 及 Ni 的迁移量在 40 和 70 °C 的温度下最大, 分析产生这一现象的原因主要有以下几点: 初始含量方面, 样品 F3 的初始含量是 4 种样品中的最大者, 初始浓度高, 形成较大的浓度梯度, 进而加快重金属元素从高浓度向低浓度的迁移速度以及增加迁移量, 这一规律也符合 Fick 扩散定律; 样品的厚度方面, 4 种样品中, 样品 F3 厚度最小, 故使得在初始含量相差不大的情况下, 样品的厚度越

表5 ICP-MS测定26种化学元素的线性参数、检出限和定量限
Tab.5 Linear parameters, LODs and LOQs of 26 chemical elements by ICP-MS

元素	质量数	线性方程	相关系数	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	定量限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Pb	208	$y=9763.3x-11459.4$	0.9999	0.023	0.077
Cd	111	$y=2567.3x-6078.1$	0.9998	0.015	0.050
Cr	52	$y=10686.2x+35837.0$	0.9996	0.072	0.240
Hg	202	$y=1189.7x-3239.8$	0.9999	0.030	0.100
Al	27	$y=18097.6x+360818.7$	0.9998	0.007	0.023
As	75	$y=1046.6x+11796.3$	0.9996	0.003	0.010
B	11	$y=4378.1x+204272.6$	0.9999	0.061	0.203
Ba	137	$y=3787.6x+19993.6$	0.9997	0.002	0.067
Be	8	$y=5562.9x+4558.4$	0.9991	0.007	0.023
Bi	209	$y=26536.6x-207074.1$	0.9998	0.039	0.130
Co	59	$y=11058.2x+3923.0$	0.9993	0.026	0.087
Cu	63	$y=5648.3x+36002.8$	0.9999	0.050	0.167
Fe	56	$y=509.8x+96923.8$	0.9992	0.092	0.307
Ga	71	$y=8088.5x-1815.8$	0.9993	0.014	0.047
Li	7	$y=2573.9x+685952.0$	0.9994	0.034	0.113
Mg	24	$y=4378.1x+204272.6$	0.9999	0.146	0.487
Mn	55	$y=2237.1x+1482333.1$	0.9997	0.019	0.063
Ni	60	$y=2305.9x+2088.0$	0.9998	0.004	0.013
Sb	121	$y=4883.6x-14246.5$	0.9992	0.025	0.083
Se	77	$y=169.8x+373.3$	0.9996	0.006	0.020
Sn	118	$y=5976.8x-36024.0$	0.9993	0.153	0.510
Sr	88	$y=25073.4x+43051.1$	0.9999	0.001	0.003
Ti	48	$y=5741.9x+1484.5$	0.9998	0.005	0.017
Tl	205	$y=20453.1x+7838.7$	0.9991	0.010	0.033
V	51	$y=6699.4x+17804.0$	0.9995	0.103	0.343
Zn	66	$y=214406.6x+9077.8$	0.9998	1.528	5.093

注： x 为质量浓度 ($\mu\text{g/L}$)， y 为信号强度

小，体积就会相应减少，印刷油墨中迁移出来的重金属元素就会相应增多；印刷幅面方面，F3是所研究的4种样品中印刷幅面最大的，单位面积油墨含量最高，这也一定程度上增大了所含有重金属元素的初始含量，故而使得F3中4种重金属元素的迁移量最大。综合以上3个原因，导致样品F3中的Pb，Cd，Cr和Ni这4种重金属元素的迁移量最大。

对比4种样品，样品F1的迁移量最低，主要是因为样品F1的厚度最大，尽管PET薄膜属于中等阻隔材料，但迁移出来的重金属元素也会相应减少。除此之外，F2是4种样品中印刷幅面最小的样品，这就使得单位面积内所含的重金属元素含量极少。由此

造成样品F2的初始含量较高，但迁移量较低。

由图1b和图2b可以看出，未检测到样品F4中Ni元素的迁移量，对比表4可知，Ni元素未检出初始含量，可认为样品F4中仅含微量甚至不含Ni元素，故检测不到其迁移量的变化。其他3种样品中Ni元素的初始含量顺序是F3>F1>F2，这与其迁移量的顺序一致，说明初始含量的影响在Ni的迁移中占主导地位。迁移温度为70℃时的4种重金属元素的迁移量也随着时间的延长而增多，但迁移温度为70℃时，各元素的迁移量均大于40℃时的迁移量，这是因为随着迁移温度的升高，PET薄膜中重金属元素迁移速率增大，达到迁移平衡所需时间越短，且随着温度的

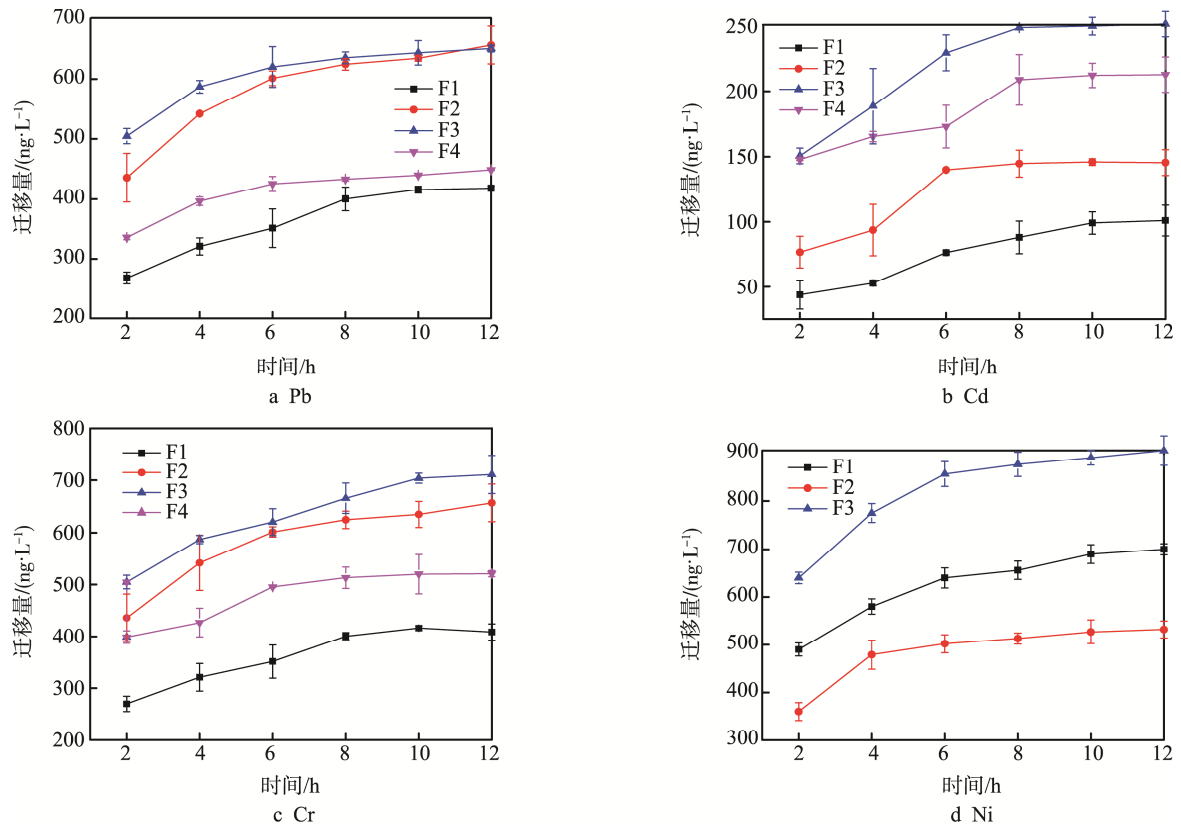


图 1 40 °C 时 4 种 PET 薄膜中 Pb, Cd, Cr 和 Ni 元素向乙酸 (3%) 迁移的时间-迁移量曲线
Fig.1 Curve of time-migration of Pb, Cd, Cr and Ni in four PET films to 3% acetic acid at 40 °C

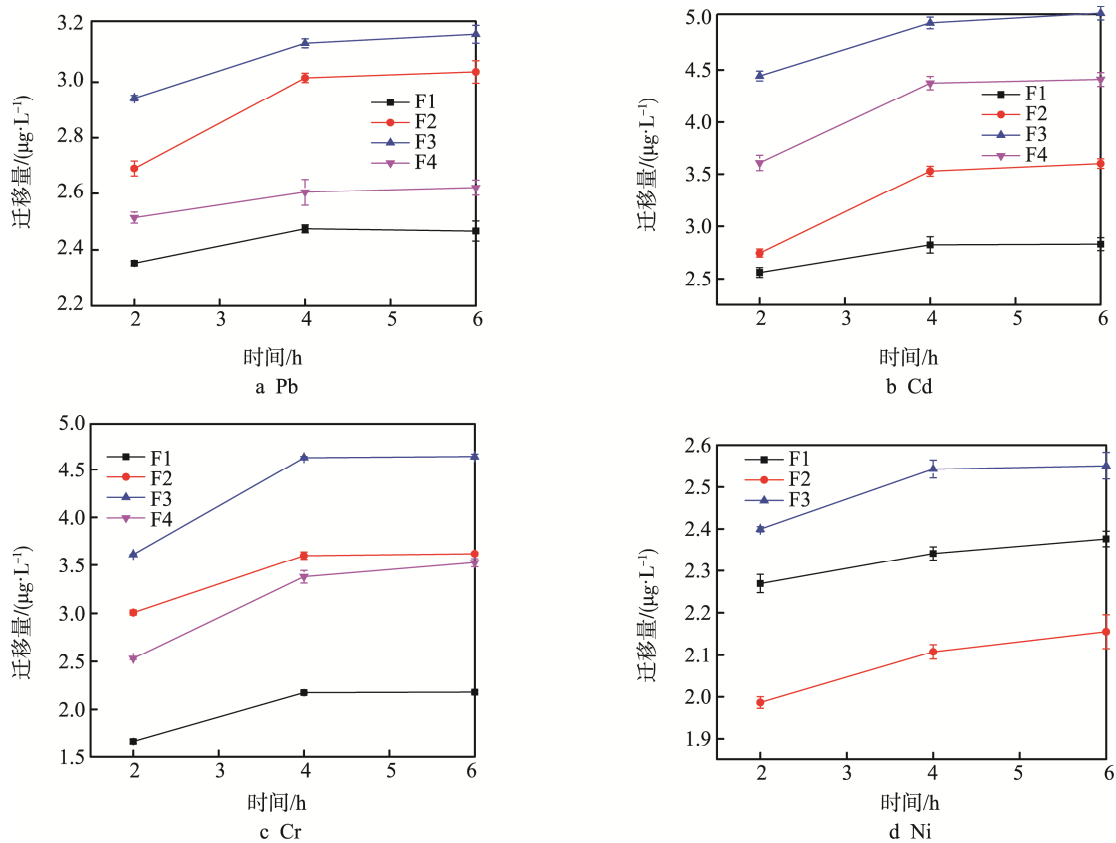


图 2 70 °C 时 4 种 PET 薄膜中 Pb, Cd, Cr 和 Ni 元素向乙酸 (3%) 迁移的时间-迁移量曲线
Fig.2 Curve of time-migration of Pb, Cd, Cr and Ni in four PET films to 3% acetic acid at 70 °C

升高,重金属元素的最大迁移量也会增加^[29,34]。由此可以看出,在高温下使用印刷后的 PET 薄膜作为食品包装材料,其含有的重金属元素迁移量会增多,因此在实际使用中,要尽量避免在高温条件下使用 PET 薄膜作为包装材料。

ICP-MS 法测定 4 种样品中的 Pb, Cd, Cr 及 Ni 的迁移规律,结果如图 1—2,其余 22 种化学元素的最大迁移量见表 6。由表 6 可知,随着温度的升高,各元素的迁移量也会随之增大,相对标准偏差为 0.5%~17.8%,说明该实验的准确度较高、可靠性好,而且可以看出,该实验所研究的 4 种 PET 薄膜,得到的 26 种元素的最大迁移量均低于国际标准限量值^[28,32—33]。

此外,综合表 4 和表 6 可以看出,ICP-OES 法均未测出 V 元素在 4 种样品中的初始含量,但使用 ICP-MS 法测定其在体积分数为 3% 的乙酸中的最大迁移量时,F2 和 F3 样品中均检测到其迁移量,这说明 F2 和 F3 样品的油墨中含有 V,只是由于其初始含量小于 ICP-OES 法的检出限,所以未显示出初始含

量;反观 4 种 PET 薄膜中的 Be, Co, Tl, 样品 F1 中的 Li, Sb, 样品 F3 中的 As 以及样品 F4 中的 Li, Ni, 它们的初始含量均未被检出,且其对应的迁移量也未检出,因此很大可能是因为样品中这些元素的含量极小甚至没有。

由此可以得出,各元素的迁移量主要与温度、初始含量、薄膜厚度及印刷幅面有着直接的关系,对照表 4、图 1、图 2、表 6 可知,初始含量高的元素,迁移实验所得到的迁移量相对较高。由图 1—2 可知,随着温度的升高,各元素的最大迁移量随之增加,这是因为原子热激活能增大,越容易发生迁移扩散,因此对应的迁移速度加快,迁移量增加。此外,薄膜厚度对迁移量也会产生一定的影响,虽然 PET 薄膜属于中等阻隔材料,但对化学元素具有一定的阻隔作用,因此薄膜厚度较小的样品,元素的迁移量也就越多。最后,同等尺寸的 PET 样品袋,印刷幅面大的样品,各种元素的初始含量会相应增加,因此也会导致各元素迁移量的增加。

表 6 ICP-MS 测定 4 种 PET 薄膜中 22 种化学元素向乙酸 (3%) 迁移的最大值 ($n=3$)
Tab.6 Maximum migration of 22 chemical elements in four PET films to 3% acetic acid by ICP-MS ($n=3$)

元素	F1		F2		F3		F4	
	迁移量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%	迁移量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%	迁移量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%	迁移量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%
Al	825.42	6.3	644.39	5.6	406.24	3.9	386.37	0.9
As	40.42	8.9	30.41	0.4	—	—	29.86	3.3
B	9.64	9.1	16.99	6.3	25.16	4.3	14.80	6.7
Ba	200.94	6.3	95.89	17.8	21.63	3.7	68.14	12.4
Be	—	—	—	—	—	—	—	—
Bi	55.39	14.3	52.81	4.1	55.12	4.1	62.19	5.3
Co	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	152.79	13.1	67.04	8.3	137.03	15.9	59.11	6.9
Fe	260.36	4.5	227.01	5.1	75.24	2.9	200.08	12.7
Ga	28.17	1.9	14.37	15.4	16.52	3.5	13.86	2.0
Li	—	—	17.63	0.5	15.08	9.1	—	—
Mg	516.54	4.7	548.69	3.7	463.02	0.6	586.48	2.5
Mn	60.23	15.0	50.51	8.2	32.40	17.4	49.16	9.7
Hg	13.25	6.1	18.30	1.4	50.36	11.5	26.81	14.8
Sb	—	—	49.54	6.7	13.84	2.8	34.21	0.9
Se	19.40	0.7	15.69	7.5	25.44	13.5	21.88	6.2
Sn	9.49	2.1	6.71	1.6	8.59	0.5	8.03	3.2
Sr	29.16	0.4	27.63	13.5	—	—	28.38	7.2
Ti	61.52	11.8	334.82	6.7	346.02	2.9	309.23	4.3
Tl	—	—	—	—	—	—	—	—
V	—	—	2.96	4.9	11.53	1.1	—	—
Zn	138.10	4.6	160.26	5.3	341.63	9.0	148.37	5.9

3 结语

采用湿法消解-ICP-OES 法对从厂家收集到的 4 种印刷不同油墨的 PET 薄膜进行 Pb, Cd, Cr, Ni, Al 等 26 种化学元素初始含量的测定, 根据欧盟推荐的迁移实验, 采用 ICP-MS 同时进行 26 种化学元素迁移量的测定, 其最大迁移量均低于欧盟、日本和中国标准法令中的标准限量值。结果表明, 研究所用的 PET 膜为安全性包装材料, 但应尽量避免在高温条件下使用, 降低有害物质的迁移几率。

参考文献:

- [1] PERRING L, ALONSO M I, ANDREY D, et al. An Evaluation of Analytical Techniques for Determination of Lead, Cadmium, Chromium, and Mercury in Food-packaging Materials[J]. *Fresenius J Anal Chem*, 2001, 370(1): 76—81.
- [2] YANG Q H, YANG L, WANG Q, et al. Determination of Major and Trace Elements in Six Herbal Drugs for Relieving Heat and Toxicity by ICP-AES with Microwave Digestion[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2012, 16(3): 287—290.
- [3] 李浩洋, 刘恭源, 李云松, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定可食性油墨中的 13 种化学元素[J]. *理化检验(化学分册)*, 2017(3): 284—288.
LI Hao-yang, LIU Gong-yuan, LI Yun-song, et al. Determination of Thirteen Chemical Elements in Edible Ink by ICP-MS[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2017(3): 284—288.
- [4] 苏传健, 张黎明. 食品包装印刷油墨存在的安全隐患及控制[J]. *中国印刷物资商情*, 2006(10): 54—56.
SU Chuan-jian, ZHANG Li-ming. Food Packaging Hidden Trouble in Security Printing Ink and Its Control[J]. *China Printing Supplies Bus*, 2006(10): 54—56.
- [5] 高松, 王志伟, 胡长鹰, 等. 食品包装油墨迁移研究进展[J]. *食品科学*, 2012, 33(11): 317—322.
GAO Song, WANG Zhi-wei, HU Chang-ying, et al. Research Progress in Ink Migration from Packaging Materials to Foods and Food Stimulants[J]. *Food Science*, 2012, 33(11): 317—322.
- [6] SEILER H G, SIGEL A. *Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry*[M]. New York: Marcel Dekker, 1994.
- [7] 薛美贵, 王双飞, 黄崇杏. 印刷纸质食品包装材料中 Pb、Cd、Cr 及 Hg 含量的测定及其来源分析[J]. *化工学报*, 2010, 61(12): 3258—3265.
XUE Mei-gui, WANG Shuang-fei, HUANG Chong-xing. Determination of Heavy Metals (Pb, Cd, Cr and Hg) in Printed Paper as Food Packaging Materials and Analysis of Their Sources[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2010, 61(12): 3258—3265.
- [8] LIN Q B, CHEN Y, SONG H, et al. Kinetic Migration of Chemical Elements from Ceramic Packaging into Simulated Foods and Mature Vinegar[J]. *Packaging Technology and Science*, 2014, 27(1): 59—67.
- [9] CAKSTE I, KUKA M, KUKA P. Migration of Iron, Aluminium, Calcium, Magnesium and Silicon from Ceramic Materials into Food Simulant[C]// 11th Baltic Conference on Food Science and Technology "Food Science and Technology in a Changing World", 2017.
- [10] 董占华, 卢立新, 刘志刚. 陶瓷食品包装材料中铅、钴、镍、锌向酸性食品模拟物的迁移[J]. *食品科学*, 2013, 34(15): 38—42.
DONG Zhan-hua, LU Li-xin, LIU Zhi-gang. Migration of Lead, Cobalt, Nickel and Zinc from Ceramic Food Packaging Materials into Acidic Food Simulants[J]. *Food Science*, 2013, 34(15): 38—42.
- [11] 董占华, 卢立新, 刘志刚. ICP-MS 法测定陶瓷食品包装容器中的重金属[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012(11): 3139—3141.
DONG Zhan-hua, LU Li-xin, LIU Zhi-gang. Determination of Heavy Metals in Ceramic Food Packaging Containers by ICP-MS[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012(11): 3139—3141.
- [12] SONG H, LI B, LIN Q B, et al. Migration of Silver from Nanosilver-polyethylene Composite Packaging into Food Simulants[J]. *Food Additives and Contaminants Part A*, 2011, 28(12): 1758—1762.
- [13] LIN Q B, LI B, SONG H, et al. Determination of Silver in Nano-plastic Food Packaging by Microwave Digestion Coupled with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry or Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Food Additives and Contaminants Part A*, 2011, 28(8): 1123—1128.
- [14] KIYATAKA P H M, DANTAS S T, ALBINO A C, et al. Antimony Assessment in PET Bottles for Soft Drink[J]. *Food Analytical Methods*, 2018, 11(1): 1—9.
- [15] 舒永红. 原子吸收和原子荧光光谱分析[J]. *分析试验室*, 2007(8): 106—122.
SHU Yong-hong. Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2007(8): 106—122.
- [16] 严格, 张红霞. 绿色印刷的环保检测方法研究[J]. *包装工程*, 2012, 33(9): 150—153.
YAN Ge, ZHANG Hong-xia. Assessing and Testing Environmentally Positive Factors in Eco-friendly Printing[J]. *Packaging Engineering*, 2012, 33(9): 150—153.

- [17] 曹珺, 赵丽娇, 钟儒刚. 原子吸收光谱法测定食品中重金属含量的研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(7): 304—309.
CAO Jun, ZHAO Li-jiao, ZHONG Ru-gang. Progress in Determination of Heavy Metals in Foods by Atomic Absorption Spectrometry[J]. Food Science, 2012, 33(7): 304—309.
- [18] 刘树彬, 鄞海丽, 冯俊霞, 等. 原子吸收光谱法在测定食品中金属元素的研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 2010(7): 850—854.
LIU Shu-bin, YUN Hai-li, FENG Jun-xia, et al. On the Progress of Researches of Application of AAS to Food Analysis[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2010(7): 850—854.
- [19] 李波, 林勤保, 宋欢, 等. 微波消解-ICP-AES测定食品塑料包装中钛、铅、铬和镉[J]. 化学研究与应用, 2011(2): 252—256.
LI Bo, LIN Qin-bao, SONG Huan, et al. Determination of Titanium, Lead, Chromium, Cadmium in Plastics for Food Packaging by Microwave Digestion-ICP-AES[J]. Chemical Research and Application, 2011(2): 252—256.
- [20] 罗红玉, 罗勇, 孔令梁, 等. ICP-OES同时测定水性油墨中8种可溶性重金属元素[J]. 光谱实验室, 2008(3): 468—471.
LUO Hong-yu, LUO Yong, KONG Ling-liang, et al. Simultaneous Determination of Soluble Heavy Metal of As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Se and Sb in Water-based Ink by ICP-OES[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2008(3): 468—471.
- [21] SANTOS É J D, OLIVEIRA F M P, HERRMANN A B, et al. ICP OES Determination of Contaminant Elements Leached from Food Packaging Films[J]. Brazilian Archives of Biology and Technology, 2017, 60: 465.
- [22] 吴莉, 王玉. 电感耦合等离子体质谱法测定茶包中15种微量元素的含量[J]. 中南药学, 2017(10): 1430—1434.
WU Li, WANG Yu. Determination of 15 Trace Elements in Tea Bags by ICP-MS[J]. Central South Pharmacy, 2017(10): 1430—1434.
- [23] 朱桃玉, 郑艳明, 罗海英, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定食品接触材料中可溶性铅、镉、砷、汞[J]. 现代食品科技, 2008(8): 842—844.
ZHU Tao-yu, ZHENG Yan-ming, LUO Hai-ying, et al. Determination of the Soluble Pb, Cd, As and Hg in Food Contact Materials by ICP-MS[J]. Modern Food Science and Technology, 2008(8): 842—844.
- [24] 张宏康, 王中瑗, 蔡斯斯. ICP-MS测定食品及相关产品中重金属等元素的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2016(17): 195—200.
ZHANG Hong-kang, WANG Zhong-yuan, CAI Si-si. Research Progress of ICP-MS in Determination of Heavy Metal Elements in Food and Relative Products[J]. Food Research and Development, 2016(17): 195—200.
- [25] 罗海英, 阮文红, 陈意光, 等. ICP-MS测定食品模拟物中的铅、砷、镉、镍、钴、锌[J]. 现代食品科技, 2011, 27(12): 1527—1529.
LUO Hai-ying, RUAN Wen-hong, CHEN Yi-guang, et al. Determination of Heavy Metal Elements (Pb, As, Cd, Ni, Co and Zn) in Food Simulants by ICP-MS[J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(12): 1527—1529.
- [26] MUNIZ L P, SANTOS L M G D, COUTO K L M D, et al. Evaluation of Metals in Tomato Sauces Stored in Different Types of Packaging[J]. Food Science and Technology, 2018, 38(3): 383—389.
- [27] 肖亚兵, 蔡国瑞, 王伟. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术进展[J]. 食品研究与开发, 2013(8): 124—129.
XIAO Ya-bing, CAI Guo-rui, WANG Wei. Progress in Techniques of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Food Research and Development, 2013(8): 124—129.
- [28] EU 10/2011, Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food[S].
- [29] 彭湘莲. 食品纸塑复合包装材料中重金属的检测及迁移规律研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2015.
PENG Xiang-lian. Determination and Migration of Heavy Metals in Food Paper-plastic Composite Packaging Materials[D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2015.
- [30] 柏建国, 刘石刚, 李波. ICP-AES法同时测定覆膜铁食品罐中钡、钴、铜、铁、锂、锰、锌和锑的迁移量[J]. 饮料工业, 2013(8): 32—35.
BAI Jian-guo, LIU Shi-gang, LI Bo. Simultaneous Determination of Ba, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Zn and Sb Migration Quantities in Polymer Laminated Steel Cans by Inductively Coupled Plasma-atomic Emission Spectrometry(ICP-AES)[J]. The Beverage Industry, 2013(8): 32—35.
- [31] 乐粉鹏, 辛明亮, 吴瑛, 等. 应用ORS-ICP-MS测定欧盟食品接触塑料和容器中7种可迁移金属含量[J]. 现代食品科技, 2013(3): 633—635.
YUE Fen-peng, XIN Ming-liang, WU Ying, et al. Determination of Seven Elements in EU Food Contact Plastic Materials and Vessels by ORS-ICP-MS[J]. Modern Food Science and Technology, 2013(3): 633—635.

- [32] GB 9685—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S].
GB 9685—2016, National Standard for Food Safety, Standards for the Use of Additives for Food Contact Materials and Products[S].
- [33] 鲁丹, 赵珊红, 鲍晓霞, 等. 端视 ICP-AES 法测定食品用塑料包装容器在四种食品模拟物中有害元素迁移量[J]. 食品科技, 2012, 37(1): 288—292.
LU Dan, ZHAO Shan-hong, BAO Xiao-xia, et al. Determination of Migration of Harmful Elements from Plastic Food Packaging Containers in Four Kinds of Food Simulants by Axial View ICP-AES[J]. Food Science and Technology, 2012, 37(1): 288—292.
- [34] 余德金. 塑料凹印中的色迁移和色渗透[J]. 印刷杂志, 2005(8): 68—69.
YU De-jin. Color Migration and Color Penetration in Gravure Printed Plastic Materials[J]. Printing Field, 2005(8): 68—69.