

研究报告

基于确定性迁移模型研究聚乙烯食品接触材料中紫外吸收剂的迁移规律

凌云¹, 雍炜¹, 边煜^{1,2}, 贺木易¹, 姚美伊¹, 张峰¹, 赵云峰³

(1. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176; 2. 中国医科大学, 辽宁 沈阳 110122;

3. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100022)

摘要:目的 研究不同条件下低密度聚乙烯(LDPE)食品接触材料中3种紫外吸收剂[2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑(UV-71)、2-羟基-4-甲氧基苯并苯酮(UV-9)、2-羟基-4-正辛氧基苯并苯酮(UV-531)]的迁移,基于确定性迁移模型得出吸附扩散的重要参数—分配系数和扩散系数,并研究其迁移规律。方法 采用双螺杆挤出机将LDPE粉料和3种紫外吸收剂混合并挤出造粒后,在175℃~180℃,70 Pa下,注塑为膜。针对高浓度酒精类食品生产加工储运场景,采用50%、70%、95%乙醇作为食品模拟物,在20℃、40℃、60℃下进行迁移试验。用超高效液相色谱仪测定不同时间点紫外吸收剂的迁移量,根据Piringer模型对数据进行拟合,得出扩散系数和分配系数,研究温度、食品模拟物、紫外吸收剂含量对迁移的影响。结果 温度对迁移影响最大,随着温度升高紫外吸收剂扩散系数增加,分配系数降低;乙醇含量对紫外吸收剂的扩散系数影响不显著,而随着乙醇含量的增加分配系数逐渐减小;紫外吸收剂的含量对迁移影响最小,扩散系数和分配系数变化不明显(除UV-71的分配系数随含量的增加而降低)。结论 采用Piringer确定性模型研究LDPE中3种紫外吸收剂向高浓度酒精类食品模拟物迁移的扩散系数和分配系数,为食品接触材料中紫外吸收剂的风险评估提供了有效方法。

关键词: 迁移; 聚乙烯; 紫外吸收剂; 扩散系数; 分配系数; 迁移模型

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2021)06-0733-06

DOI: 10.13590/j.cjfh.2021.06.016

Study of the migration law of UV absorbants in polyethylene food contact materials based on deterministic migration model

LING Yun¹, YONG Wei¹, BIAN Yu^{1,2}, HE MUYI¹, YAO MEIYI¹, ZHANG FENG¹, ZHAO YUNFENG³

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China; 2. China Medical

University, Liaoning Shenyang 110122, China; 3. China National Centre

for Food Safety Risk Assessment, Beijing, 100022, China)

Abstract: Objective The migration of three kinds of UV absorbants [2-hydroxy-4-methoxybenzophenone (UV-9), 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazole (UV-71) and 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophenone (UV-531)] in low density polyethylene (LDPE) food contact materials under different conditions was studied. Based on the Piringer deterministic migration model, the important parameters — distribution coefficient and diffusion coefficient — of adsorption and diffusion were obtained, and the migration law were studied. **Methods** LDPE powder and three kinds of UV absorbants were mixed and granulated by twin screw extruder, and the film was formed at 175-180 °C and 70 Pa. Simulating processing and storage of high-concentration alcoholic food, 50%, 70% and 95% ethanol were used as food simulations, and the migration tests were carried out under 20, 40 and 60 °C. Ultra-high performance liquid chromatography (UPLC) was used to determine the migration content of UV absorbants at different time points. The diffusion coefficient and distribution coefficient were obtained by fitting the data with Piringer model. The influence of temperature, food simulants, and target content on migration were studied. **Results** Temperature had the greatest effect on migration. With the increase of temperature, the diffusion coefficient of UV absorbants increased and the distribution coefficient decreased. The effect of ethanol content in food simulants on the diffusion coefficient of UV absorbent was not significant, but the distribution coefficient decreased with the increase of ethanol content. The content of UV absorbent had the least effect on the migration, and the diffusion coefficient and distribution coefficient had no obviously change (except that the distribution

收稿日期: 2021-08-16

基金项目: 国家重点研发计划课题(2017YFC1601305)

作者简介: 凌云 女 研究员 研究方向为食品安全 E-mail: lingyun_505@163.com

通信作者: 张峰 男 研究员 研究方向为食品安全 E-mail: fengzhang@126.com

coefficient of UV-71 decreased with the increase of the content). **Conclusion** The Piringer deterministic model was used to study the diffusion coefficient and distribution coefficient of the migration of three kinds of UV absorbents in LDPE to high concentration alcoholic food simulant, which provided an effective method for the risk assessment of UV absorbents in food contact materials.

Key words: Migration; polyethylene; light stabilizer; diffusion coefficient; distribution coefficient; migration model

聚乙烯 (Polyethylene, PE) 是由乙烯聚合而成的一种热塑性树脂,被广泛应用于制造食品包装膜袋,餐厨具与矿泉水瓶等食品接触材料。为防止聚合物材料光氧化,聚乙烯类加工过程中常加入紫外吸收剂^[1],当材料与食品接触过程中,紫外吸收剂可通过扩散、溶解等途径迁移至食品中,污染食品,从而对人体造成潜在危害^[2-3]。因此研究食品接触材料中添加剂的特定迁移是食品安全中的一个重要的关注点。

食品接触材料中加工助剂的迁移可分为4个步骤:迁移物质在接触材料基质中的扩散;迁移物质在接触材料表面的解析过程;迁移物质在食品与接触材料交界面的吸附过程;迁移物质在食品中的扩散^[4-5]。这些复杂的过程不仅与迁移物质的性质有关,还与迁移物质的浓度、迁移温度、迁移时间、接触材料的厚度等因素相关^[6]。多年来,欧盟国家进行了大量关于接触性包装材料中添加剂迁移相关理论和实验方面的研究^[7-8],按照现行国家标准,判断塑料包装材料是否合规,特定迁移和总迁移实验必须在特定的实验条件下使用食品模拟物或食品进行,需要耗费大量人力和物力。因此,研究特定条件下迁移物质的迁移规律,建立迁移模型,可以减少实验工作量,对指导食品接触材料的使用及生产具有重要意义。

在食品接触材料加工助剂的迁移研究中,迁移数学模型已被认为是一种可靠的工具^[9],欧美国家修订了与食品接触材料相关的法规和标准,均是在迁移实验和数学模型分析所得数据的基础上进行的^[10]。模型包括确定性迁移模型、经验迁移模型、随机迁移模型、概率迁移模型等,其中基于 Fick 扩散定律的确定性迁移模型应用最为广泛。目前针对包装材料中抗氧化剂和残留单体的确定性迁移模型研究较多^[8, 11-14],而紫外吸收剂非常少。黄雪琳等^[15]只对食品塑料包装材料中2种二苯甲酮类紫外吸收剂 (UV-9 和 UV-531) 在食品模拟物中的迁移规律进行了研究,未涉及迁移模型和目标物初始浓度的研究。本研究模拟高浓度酒精类食品生产加工储运场景,采用低密度聚乙烯 (Low density polyethylene, LDPE) 材料,研究3种紫外吸收剂 (2种二苯甲酮类,1种苯并三唑类) 在不同食品模拟物、迁移温度、含量下采集迁移量数据,采用确定性

迁移模型进行数据拟合,得到扩散系数及分配系数,分析了影响紫外吸收剂向酒精性饮料迁移的影响因素,为紫外吸收剂的风险评估提供有效工具。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Acquity UPLC 配二极管阵列检测器 (美国 Waters 公司), 6870D 冷冻研磨机 (美国 SPEX 公司), ASE 350 加速溶剂萃取仪 (美国 Thermo 公司), MFV-24 氮吹仪 (广州得泰仪器科技有限公司), 40 双螺杆挤出机 (南京 NODA 塑料机械有限公司), 120 注塑机 (广东伊之密塑料机械有限公司), GHP 0.2 μm 针孔过滤器 (美国 Pall 公司)。

标准品: 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基) 苯并三唑 [2-(2-hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazole, UV-71], 纯度 $\geq 97\%$, 加拿大 TRC 公司, 2-羟基-4-甲氧基苯并苯酮 (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, UV-9), 纯度 $\geq 99\%$, 北京曼哈格生物科技有限公司, 2-羟基-4-正辛氧基苯并苯酮 (2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophenone, UV-531), 纯度 $\geq 99\%$, 美国 Chemservice 公司。乙腈 (色谱纯, 美国 Fisher 公司), 水为 Milli-Q 超纯水。

1.2 方法

1.2.1 实验样品制备

模拟聚合物制备流程,按照聚乙烯中紫外吸收剂的使用量要求 [UV-71, UV-531, UV-9 分别为 0.5%、0.5%、0.3%]^[16],采用高速混料机将 LDPE 粉料与3种紫外吸收剂混合,混合后物料采用双螺杆挤出机在高温 (190 $^{\circ}\text{C}$) 熔融状态下 (主机转速 200 r/min) 进行挤出造粒 (挤出机转速 400 r/min), 制备均匀的聚乙烯颗粒。通过注塑方式将聚乙烯颗粒在 175 $^{\circ}\text{C}$ ~ 180 $^{\circ}\text{C}$, 压力 70 Pa 下, 注塑为 50 mm \times 80 mm \times 1 mm 的薄片。

1.2.2 迁移实验方法

遵循迁移实验食品接触材料与食品或食品模拟物的一般原则,6 dm² 食品接触材料及制品接触 1 kg 食品或食品模拟物,本研究采用聚乙烯与食品模拟物接触面积 1.2 dm², PE 薄片剪成 50 mm \times 60 mm 的长方形,取 2 块置于封口玻璃瓶中,浸入 200 mL 食品模拟物中。模拟液分别为: 50% 乙醇、70% 乙醇、95% 乙醇。将玻璃瓶放入烘箱恒温加热,

迁移温度分别为 20 ℃、40 ℃、60 ℃。分别在 0.5、1、2、4、8 h, 24~720 h 等 14 个时间点取出 500 μL 模拟物, 迁移实验后的 50% 乙醇、70% 乙醇食品模拟物直接过 0.2 μm 针孔过滤器, 95% 乙醇食品模拟物用流动相稀释, 过 0.2 μm 针孔过滤器。注入 UPLC 分析。

1.2.3 紫外吸收剂分析方法

1.2.3.1 仪器分析方法

色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C₈ (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm); 柱温: 30 ℃; 流动相 A: 乙腈, 流动相 B: 水; 梯度洗脱: 见表 1; 流速: 0.3 mL/min; 进样量: 5 μL; PDA 检测波长: 210~400 nm。

表 1 UPLC 梯度洗脱程序

Table 1 UPLC gradient elution procedure

序号	时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
1	0.0	70.0	30.0
2	4.0	70.0	30.0
3	5.0	80.0	20.0
4	6.0	80.0	20.0
5	7.0	100.0	0.0
6	14.0	100.0	0.0
7	15.0	70.0	30.0
8	19.0	70.0	30.0

1.2.3.2 样品提取方法

样品用剪刀剪碎至 5 mm × 5 mm 以下, 经冷冻研磨至粉末。取 2 g 样品, 采用加速溶剂萃取, 甲苯为萃取溶剂, 加热温度 80 ℃, 萃取时间 10 min, 萃取压力 10.34~11.72 MPa (1 500~1 700 psi); 萃取 1 个循环, 收集提取溶剂并定容至 200 mL, 静置 10 min 待沉淀析出。取上清 10 mL, 氮气吹干, 用丙酮-甲醇 (1:1, V/V) 定容至 10 mL。取 100 μL, 用流动相定容至 1 mL。待上机^[17]。

1.2.4 迁移数学模型

扩散系数(D)是表征分子扩散能力的物理量, 根据 Fick 第二定律, 扩散系数是指在单位时间、单位浓度梯度的条件下, 沿扩散方向垂直通过单位面积的物质的量。目前, 简化的 Piringer 确定性模型常被用于聚烯烃类食品包装材料扩散系数的预测^[14, 18]。

$$C_t = C_{\infty} - 0.811C_{\infty} \exp\left(-9.87 \frac{Dt}{L^2}\right) \quad (1)$$

其中, t 为迁移时间(h); C_t 为 t 时刻食品模拟物中紫外吸收剂浓度(mg/L); C_{∞} 为迁移平衡时食品模拟物中紫外吸收剂浓度(mg/L); D 为扩散系数; L 为材料厚度(mm)。

分配系数反映了溶质在两相中的迁移能力, 是描述物质在两相中行为的重要物理化学特征参数。分配系数是指平衡时目标物在薄片中的浓度与在

食品模拟液中的浓度之比, 用 $K_{P,F}$ 表示^[19]:

$$K_{P,F} = \frac{C_{P,\infty}}{C_{F,\infty}} \quad (2)$$

式中: $C_{P,\infty}$ 为平衡时薄片紫外吸收剂的质量浓度/(mg/kg); $C_{F,\infty}$ 为平衡时食品模拟物中紫外吸收剂的质量浓度/(mg/kg)。

2 结果

2.1 实验样品均匀性测试

实验样品的均匀性是直接影响迁移量结果的重要因素, 且对于对称、均匀的样品, 可以进行全浸入式实验。本研究随机抽取 17 份聚乙烯薄片, 每份样品切割为平行 2 个样品, 在 40 ℃ 下 95% 乙醇中, 浸泡 5 d, 测定 3 种紫外吸收剂的迁移量, 根据《一级标准物质技术规范》(JJG 1006—1994), 采用单因素方差分析法(单因素 ANOVA)和 F 检验对测量结果进行均匀性检验, 如果统计量 F 均小于临界值 F_{α} , 样品均匀性良好。表 2 列出了均匀性测定结果, 结果表明聚乙烯薄片均具有良好的均匀性。

表 2 聚乙烯薄片的均匀性测试统计结果

Table 2 The statistics result for uniformity of PE flakes

目标物	均匀性统计量 F	临界值 F_{α}
UV-9	1.11	2.29
UV-71	1.81	2.29
UV-531	1.27	2.29

2.2 食品模拟物的选择

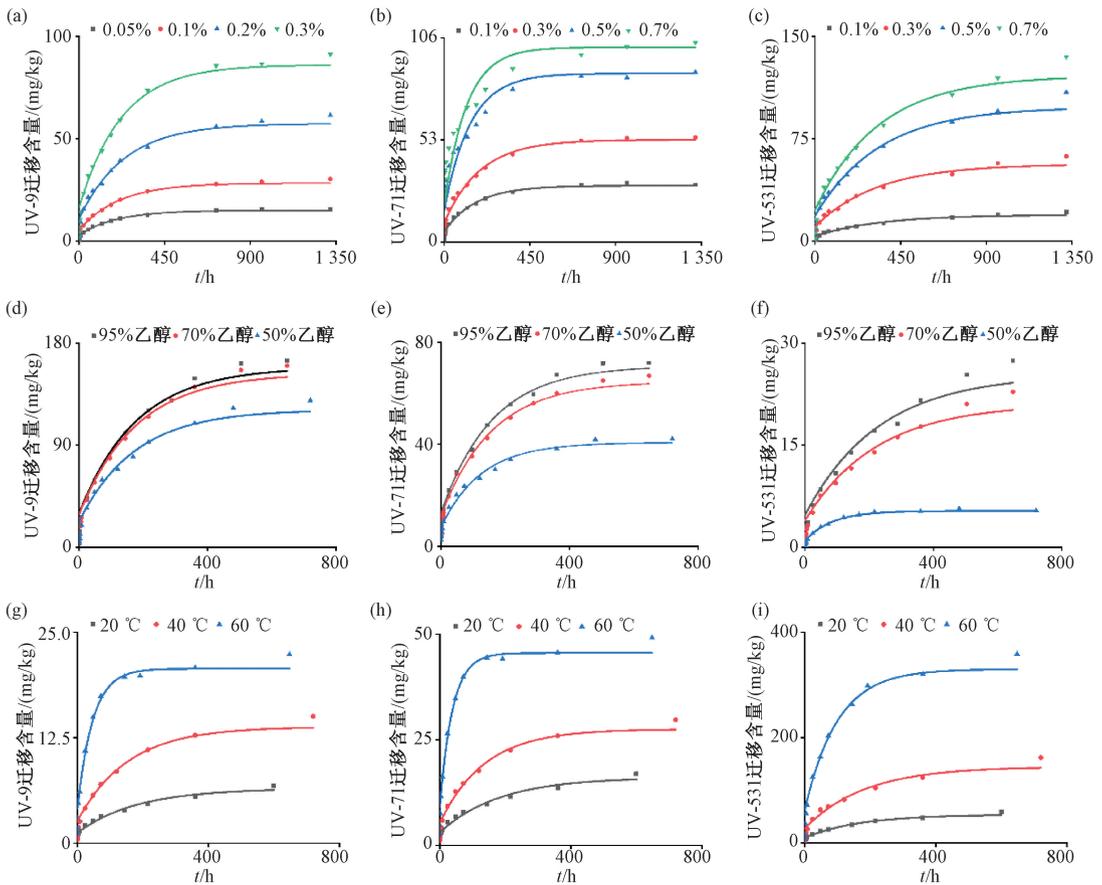
根据欧盟《食品接触材料实际使用情况的迁移试验条件制定》的相关标准及我国法规^[20]规定的迁移测试可以使用的食品模拟物, 进行迁移测试实验。针对水性食品可采用 3% (V/V) 乙酸、4% 乙酸、10% 乙醇; 针对含酒精饮料可采用 20% 乙醇、50% 乙醇, 实际浓度或 95% 乙醇; 针对含油脂食品可采用 95% 乙醇, 异辛烷, 植物油; 针对干性食品可采用 Tenax。艾连峰等^[21]对聚乙烯材料中紫外吸收剂的迁移规律研究中, 以蒸馏水、10% 乙醇溶液, 3 g/L 乙酸溶液、精炼橄榄油为食品模拟物进行迁移实验, 但即使在 80 ℃ 条件下, 前 3 种模拟物中仍未检测到紫外吸收剂的迁移, 因为紫外吸收剂均为脂溶性化合物, 极性较弱, 不易在前 3 种模拟物中发生迁移。本研究主要针对高浓度酒精类食品在生产加工储运过程中紫外吸收剂在的迁移规律, 所以选择酒精性食品模拟物: 50% 乙醇溶液, 70% 乙醇溶液, 95% 乙醇溶液进行迁移规律研究。

2.3 迁移模型建立

用 UPLC 测试不同时间点的模拟液中 UV-9, UV-71 和 UV-531 的浓度, 以迁移时间 t 为横坐标, 模拟液中样品的浓度 C_t 为纵坐标, 根据 Piringer 模

型公式(1)进行数据拟合,得出样品数据拟合结果见图1,并求出 Piringer 模型中参数 D 和 C_{∞} 值见表

3~5,除 UV-71 在 0.7% 含量时模型拟合度为 0.84 外,其他模型拟合度均在 0.92~0.98 之间。



注:(a)PE 中不同含量 UV-9 的迁移;(b)PE 中不同含量 UV-71 的迁移;(c)PE 中不同含量 UV-531 的迁移;
(d)不同食品模拟物中 UV-9 的迁移;(e)不同食品模拟物中 UV-71 的迁移;(f)不同食品模拟物中 UV-531 的迁移;
(g)不同温度下 UV-9 的迁移;(h)不同温度下 UV-71 的迁移;(i)不同温度下 UV-531 的迁移

图 1 Piringer 模型拟合曲线图

Figure 1 Piringer model fitting curve graphs

表 3 Piringer 模型拟合参数(含量的影响,70%,40 °C)

Table 3 Fitting parameters of Piringer model (influence of content, 70%, 40 °C)

添加物	含量/%	扩散系数 D /($\times 10^{-9}$ cm^2/s)	迁移平衡 量 C_{∞} /(mg/L)	分配系 数 K	拟合 度 R^2
UV-9	0.05	1.47	14.96	27.74	0.96
	0.1	1.34	28.34	29.35	0.96
	0.2	1.19	57.46	28.93	0.96
	0.3	1.26	86.16	28.94	0.96
UV-71	0.1	1.70	29.30	28.35	0.97
	0.3	1.50	53.07	47.61	0.98
	0.5	2.06	87.47	48.16	0.92
	0.7	2.3	101.01	58.60	0.84
UV-531	0.1	0.83	19.34	43.47	0.94
	0.3	0.86	56.42	44.73	0.94
	0.5	0.83	98.24	42.77	0.94
	0.7	0.84	121.21	48.67	0.93

表 4 Piringer 模型拟合参数(食品模拟液的影响,40 °C)

Table 4 Fitting parameters of Piringer model (influence of food simulant, 40 °C)

添加物	乙醇含 量/%	扩散系数 D /($\times 10^{-9}$ cm^2/s)	迁移平衡 量 C_{∞} /(mg/kg)	分配系 数 K	拟合 度 R^2
UV-9	95	1.58	158.76	24.83	0.96
	70	1.59	153.29	27.05	0.96
	50	1.62	121.27	36.52	0.95
	95	1.77	70.71	33.79	0.98
UV-71	70	1.78	64.52	38.99	0.98
	50	2.25	40.67	66.13	0.97
	95	1.22	25.38	31.31	0.94
UV-531	70	1.27	21.08	39.80	0.94
	50	3.32	5.38	168.14	0.96

2.4 迁移规律研究

2.4.1 薄膜中目标物含量对迁移规律的影响

从图 1(a)、1(b)、1(c)可知,在迁移温度为 40 °C,食品模拟物为 70% 乙醇时,3 种紫外吸收

剂随迁移时间的延长,迁移量逐渐增加,直至趋于平衡,LDPE 薄膜中目标物含量越高,达到平衡状态下的迁移量越大。表 3 结果表明,在同一温度,同一食品模拟物的条件下,不同含量的 LDPE 薄膜中每种紫外吸收剂的扩散系数变化不大,说明目标物含量不会影响薄膜中紫外吸收剂向食品模拟物的扩

表5 Piringer 模型拟合参数和分配系数信息
(温度的影响,70%)

Table 5 Fitting parameters of Piringer model (influence of temperature, 70%)

添加物	温度/℃	扩散系数 D /($\times 10^{-9}$ cm^2/s)	迁移平衡 量 C_{∞} /(mg/kg)	分配系 数 K	拟合 度 R^2
UV-9	20	1.55	6.48	65.36	0.97
	40	1.83	13.80	30.16	0.95
	60	6.00	20.69	19.78	0.97
UV-71	20	1.54	16.14	52.28	0.97
	40	2.06	27.55	30.22	0.96
	60	7.23	45.60	17.86	0.97
UV-531	20	1.66	54.23	141.72	0.95
	40	1.55	145.08	52.35	0.93
	60	2.83	330.09	22.45	0.95

散能力,但对3种目标物在食品模拟物和LDPE薄膜中的分配能力影响不同,UV-9和UV-531两种苯甲酮类紫外吸收剂的分配系数变化不明显,但UV-71苯三唑类紫外吸收剂的分配系数随着含量的增大而逐渐增大,其迁移能力逐渐降低。以0.1%的添加量为例,UV-9和UV-71的扩散系数和迁移平衡量高于UV-531,其分配系数低于UV-531,说明UV-9和UV-71较UV-531更易于向食品模拟液发生迁移,这可能是由于UV-531的分子量更大,造成其比UV-9和UV-71更难向食品模拟物迁移。

2.4.2 食品模拟物对迁移规律的影响

如图1(d)、1(e)、1(h)所示,3种紫外吸收剂随迁移时间的延长,迁移量逐渐增加,随着食品模拟物中乙醇含量的增加,迁移量也随之增加。70%乙醇与95%乙醇作为食品模拟物时,目标物在每个时间点的迁移量较为接近,且明显高于50%乙醇作为食品模拟物时的迁移量。LDPE的主要单体是乙烯,在聚合过程中属于无规聚合,因此会产生许多分子量较低,极性较小的齐聚物,与水相比,乙醇的极性较低,更易进入到PE膜分子链的空隙间,有利于紫外吸收剂向食品模拟液的迁移^[22]。如表4所示,随着乙醇浓度的增加,3种紫外吸收剂的分配系数逐渐减小,迁移能力逐渐增强,尤其对于UV-531,迁移能力增强非常显著,这可能与其分子结构中较长的烷烃链引起的化合物极性减小密切相关。通常而言,化合物极性越小,内聚能密度越小,溶度参数也越小,使得UV-531在50%乙醇中较难发生迁移。但乙醇含量在50%以上时,乙醇含量的进一步增加不会引起3种紫外吸收剂扩散系数的增加,不能增加其扩散速度。

2.4.3 温度对迁移规律的影响

如图1(g)、1(h)、1(i)所示,相同浓度紫外吸收剂的聚乙烯膜在食品模拟物中,随着温度的升

高,迁移量也增加,同时,随迁移时间的延长,迁移量增加,并且在一段时间后趋于平衡。根据阿伦尼乌斯理论,温度越高,分子的活化能越高,体系越快趋于平衡,目标物迁移到食品中的速度越快^[23]。由表5数据也可知,温度对3种紫外吸收剂的扩散系数影响较大,随着温度的提升,扩散系数逐渐增大,扩散能力逐渐增强,尤其对UV-71苯三唑类紫外吸收剂,其扩散能力增加约5倍。温度对3种紫外吸收剂分配系数的影响也比较显著,随着温度的提升,3种紫外吸收剂的分配系数逐渐降低,迁移能力逐渐增强,尤其对UV-531类较大分子量的紫外吸收剂,分配能力增加约6倍。由此可见,温度对LDPE薄膜中3种紫外吸收剂的迁移影响最大。

3 结论

基于确定性迁移模型研究了低密度聚乙烯材料中3种紫外吸收剂(UV-9, UV-71, UV-531)在高浓度酒精类食品模拟物中的迁移规律。温度对低密度聚乙烯薄膜中3种紫外吸收剂向食品模拟物迁移的影响最大,食品模拟物影响次之,薄膜中目标物含量影响最小。采用Piringer确定性模型得到了低密度聚乙烯薄膜中3种紫外吸收剂向酒精性模拟物迁移的扩散系数、分配系数及达到平衡状态下的迁移量等参数,为食品接触材料中紫外吸收剂的风险评估提供了有效方法。

参考文献

- [1] YOUSIF E, HASAN A. Photostabilization of poly (vinyl chloride)-Still on the Run[J]. Journal of Taibah University for Science, 2015, 9 (4): 421-448.
- [2] GUO Y, WU Q, KANNAN K. Phthalate metabolites in urine from China, and implications for human exposures [J]. Environment International, 2011, 37 (5): 893-898.
- [3] VOM SAAL F S, PARMIGIANI S, PALANZA P L, et al. The plastic world: Sources, amounts, ecological impacts and effects on development, reproduction, brain and behavior in aquatic and terrestrial animals and humans [J]. Environmental Research, 2008, 108 (2): 127-130.
- [4] COITRO L, PITTA J B, COSTA P A D, et al. Migration of conventional and new plasticizers from PVC films into food simulants: a comparative study [J]. Food Control, 2014, 44: 118-129.
- [5] FERRARA G, BERTOLDO M, SCOPONI M, et al. Diffusion coefficient and activation energy of Irganox 1010 in poly (propylene-co-ethylene) copolymers [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73 (3): 411-416.
- [6] BHUNIA K, SABLANI S S, TANG J M, et al. Migration of chemical compounds from packaging polymers during microwave, conventional heat treatment, and storage [J]. Comprehensive

- Reviews in Food Science and Food Safety, 2013, 12 (5): 523-545.
- [7] BEGLEY T, CASTLE L, FEIGENBAUM A, et al. Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics [J]. Food Additives & Contaminants, 2005, 22 (1): 73-90.
- [8] BRANDSCH J, MERCEA P, RÜTER M, et al. Migration modelling as a tool for quality assurance of food packaging[J]. Food Additives & Contaminants, 2002, 19 (sup1): 29-41.
- [9] O G 皮林格(O G Piringer), A L 巴纳(A L Baner), 范家起, 张玉霞译. 食品用塑料包装材料: 阻隔功能、传质、品质保证和立法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 161-162.
- [10] ZEDDAM C, BELHANECH-BENSEMRA N. Kinetic study of the specific migration of an organotin heat stabilizer from rigid poly(vinyl chloride) into food simulants by FTIR spectroscopy [J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2010, 59 (5): 318-329.
- [11] PIRINGER O G. Evaluation of plastics for food packaging[J]. Food Additives & Contaminants, 1994, 11 (2): 221-230.
- [12] GILLET G, VITRAC O, TISSIER D, et al. Development of decision tools to assess migration from plastic materials in contact with food [J]. Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2009, 26 (12): 1556-1573.
- [13] REINAS I, OLIVEIRA J, PEREIRA J, et al. Migration of two antioxidants from packaging into a solid food and into Tenax® [J]. Food Control, 2012, 28 (2): 333-337.
- [14] 池海涛, 刘颖, 高峡, 等. 食品接触聚丙烯塑料中抗氧化剂迁移模型研究[J]. 分析化学, 2015, 43(3): 399-403.
- [15] 黄雪琳, 刘敏慧, 杨丽, 等. 食品塑料包装材料中光稳定剂在食品模拟物中迁移规律的研究[J]. 包装与食品机械, 2021, 39(2): 33-36.
- [16] 国家卫生和计划生育委员会. 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: GB 9685—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [17] 凌云, 毕静波, 雍炜, 等. 超高效液相色谱法测定聚乙烯类食品接触材料中 8 种添加剂[J]. 色谱, 2021, 39(5): 488-493.
- [18] 赵胜男, 丁从阳, 林勤保, 等. 用于食品包装材料成分迁移数学模型的研究进展[J]. 包装工程, 2020, 41(13): 63-71.
- [19] 孙彬青, 卢立新. 风味物质在聚乙烯薄膜中吸附扩散的重要参数[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(22): 27-31.
- [20] 国家卫生和计划生育委员会. GB 31604.1—2015 食品接触材料及制品迁移试验通则[S]. 2015.
- [21] 艾连峰, 郭春海, 葛世辉, 等. 食品包装材料 HDPE 中 4 种紫外吸收剂的迁移规律研究[J]. 包装工程, 2011, 32(13): 4-7.
- [22] 曾明朗. 食品接触材料中光稳定剂的分析测定及迁移研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2019.
- [23] 韩陈. 食品接触材料 AS/ABS 中 14 种苯类化合物迁移量和风险评估模型的建立[J]. 中国食品学报, 2021, 21(1): 291-299.

研究报告

食品接触材料聚氯乙烯中纳米氧化锌迁移特性研究

苗宏健¹, 凌云², 赵云峰¹

(1. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100021; 2. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176)

摘要:目的 研究食品接触材料聚氯乙烯(PVC)中纳米氧化锌(ZnO-Np)迁移特性。方法 制备 ZnO-Np 含量为 1% w/w 的 PVC/ZnO-Np 复合材料;利用单颗粒系统串接电感耦合等离子体质谱技术(Sp-ICP/MS)对 ZnO-Np 迁移过程中的粒径变化进行测定及分析;在 20 ℃、40 ℃和 70 ℃下对食品模拟物 3% 乙酸和 95% 乙醇中的总 Zn 含量进行 ICP/MS 测定,以此分析 ZnO-Np 特定迁移量、迁移率、纳米粒径和迁移形态。结果 复合材料中 ZnO-Np 的初始含量为 8.43 g/kg。迁移实验中 ZnO-Np 在时间点的特定迁移量最小值为 (9.27 ± 3.37) mg/kg, 最大值 (1 947.33 ± 75.02) mg/kg。中位粒径范围为 28 ~ 1 156 nm。在第 15 天时的迁移率范围为 5.42% ~ 23.01%。结论 ZnO-Np 在 PVC 中存在表面迁移和材料溶胀均导致的迁移,迁移过程中有团聚现象发生。PVC/ZnO-Np 复合材料盛放酸性、油脂类和高温食品的应用性和安全性应引起持续关注。

关键词: 纳米氧化锌;食品接触材料;聚氯乙烯;迁移特性

中图分类号: R155 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8456(2021)06-0738-06

DOI: 10.13590/j.cjfh.2021.06.017

收稿日期: 2021-10-12

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC1601305)

作者简介: 苗宏健 男 副研究员 研究方向为食品安全 E-mail: miaohj@cfsa.net.cn

通信作者: 赵云峰 男 研究员 研究方向为食品安全 E-mail: zhaoyf@cfsa.net.cn