

- 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

Migration characteristics of zinc oxide nanoparticles in food contact material polyvinyl chloride

MIAO Hongjian¹, LING Yun², ZHAO Yunfeng¹

(1. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100021, China;

2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China)

Abstract: Objective To investigate the zinc oxide nanoparticles (ZnO-Np) migration characteristics in the food contact material, namely polyvinyl chloride (PVC). **Methods** In this study, PVC/ZnO-Np composite with 1% w/w of ZnO-Np was prepared. Single-particle system tandem inductively coupled plasma mass spectrometry (Sp-ICP/MS) was used for the particle size detecting of ZnO-Np during migration. Meanwhile, under the migration conditions of 20 °C, 40 °C and 70 °C, the total Zn content in food simulants, 3% acetic acid and 95% ethanol, was determined by ICP/MS as a means of analyzing ZnO-Np specific migration, migration rate, nanoparticle size and migration morphology. **Results** The initial content of ZnO-Np in the composites was 8.43 g/kg. Migration experiments showed a minimum value of (9.27±3.37) mg/kg and a maximum value of (1 947.33±75.02) mg/kg for the specific migration at different time points. The median particle size ranged from 28 nm to 1 156 nm. Migration rates at day 15 ranged from 5.42% to 23.01%. **Conclusion** The migration of ZnO-Np in PVC is caused by surface migration and material swelling, and aggregation occurs during the migration process. The applicability and safety of PVC/ZnO-Np composites for acidic, fatty, and high-temperature foods should be of ongoing concern.

Key words: Zinc oxide nanoparticles; food contact materials; polyvinyl chloride; migration characteristics

纳米氧化锌(Zinc oxide nanoparticles, ZnO-Np)以出众的抗菌性能和低毒性被应用于多种食品接触材料,并以此提高食品接触材料聚氯乙烯(Polyvinyl chloride, PVC)、低密度聚乙烯(Low density polyethylene, LDPE)及聚丙烯(Polypropylene, PP)等的抗菌性和机械性能^[1-3]。然而,众多研究 ZnO-Np 从食品接触材料到食品或食品模拟液中的迁移实验结果证实 ZnO-Np 具有迁移性^[4-6]。虽然实验室对纳米迁移的研究众多,但从真实应用情况出发,探索 ZnO-Np 从复合材料到食品或食品模拟物中的迁移特性研究仍然缺乏,对于纳米技术在食品接触材料的应用性和引发潜在危害的数据支持较少^[7]。

基于此,本研究以 PVC 作为研究对象,制备 PVC/ZnO-Np 复合材料,在《GB 31604.1—2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》框架下,模拟材料实际用途设计迁移实验,利用 Sp-ICP/MS 等技术对 PVC/ZnO-Np 复合材料在不同温度、时间和食品模拟物条件下进行 ZnO-Np 迁移特性如特定迁移量、迁移率和纳米迁移中位粒径的分析,以期为我国纳米食品接触材料的安全性评价提供技术方法和数据支持。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

1.1.1 标准品和试剂

30 nm 金纳米标准溶液(美国,Perkin Elmer, 30 nm, 2 ng/mL, 粒子数 4×10^{10} nps/mL);金元素溶液成分分析标准物质(北京,中检计量,1 000 mg/mL);

安捷伦多元素校准标样(美国,Agilent, Zn 含量 10 mg/L);四氢呋喃(THF)(德国,Sigma-Aldrich, 色谱级,纯度>99.5%);乙醇(美国,Fisher, 色谱级,纯度>99.5%);乙酸(中国,Dikma, 色谱级,纯度>99.5%);硝酸(德国,Sigma-Aldrich, 色谱级,纯度>99.5%);纯净水。

1.1.2 主要仪器

单颗粒系统串接电感耦合等离子体质谱仪(美国,Agilent, Sp-ICP/MS8800);自定制玻璃缸(美国, Synthware, 29.7×21.0×10.0 cm);超声波清洗器(上海,楚柏, UC-T34);Millipore 超纯水系统(美国, Millipore);电子天平(美国, METTLER TOLEDO);旋转蒸发仪(德国, IKA, RV 10 auto pro V-C);恒温干燥箱(德国, Memmert);微波消解仪(美国, CEM, MARS6)。

1.2 方法

1.2.1 PVC/ZnO-Np 复合材料制备

称取 0.9 g 成品 PVC 薄膜(南通,南亚塑胶胶膜公司。经测定,该薄膜中 Zn 含量本底值为 0.01 μg/kg)于 50 mL 烧杯中,以 20 mL 的 THF 充分溶解后,将 9 mg 的 20 nm ZnO-Np(合肥中航纳米科技)添加到烧杯内,在涡旋混匀后超声 30 min。取自定制玻璃缸,将混合液体倒入其中后,继续超声 30 min。最后,将定制玻璃缸置于 35 °C 恒温干燥箱内,待 THF 缓慢挥发完毕后,将 PVC/ZnO-Np 复合材质缸底揭下待用。制备的复合材料厚度 0.001 cm;材料密度 1.38 kg/m³。

1.2.2 迁移实验

根据如图 1 所示,从制备的 PVC 材料中随机截

取材料 16 份,每份材料样品面积为 $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ 正方形,以硝酸消解后进行 Zn 元素含量测试,以此判定制备材料中 ZnO-Np 分散的均匀性。在迁移实验中,将 $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ 正方形大小的材料平放于底座表面(接触面积: 44.15 cm^2),安装好迁移装置并加满溶液密封(食品模拟物体积: 95 mL),放入恒温干燥箱内待用。迁移温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 。在 0.1、0.2、0.5、1~15 d 等 18 个时间点取样,取样量 1 mL,而后补充 1 mL 食品模拟物与装置内继续迁移实验。



图 1 迁移实验装置图

Figure 1 The picture of migration experimental equipment

1.2.3 PVC/ZnO-Np 中 ZnO-Np 初始残留量、特定迁移量和中位粒径测定

ZnO-Np 初始残留量和特定迁移量以电感耦合等离子体质谱技术(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定总 Zn 含量后根据 Zn 和 ZnO 摩尔质量比进行换算;纳米中位粒径直接以单颗粒系统串接电感耦合等离子体质谱技术(single-particle system tandem inductively coupled plasma mass spectrometry, Sp-ICP/MS)测定。

样品前处理方法为:初始残留量测试中,称取 1 g 的 PVC 样品,以 70% 浓硝酸进行微波消解。消解液以水稀释 10^9 倍后,取 10 mL 液体进行 ICP/MS 测定;特定迁移量测定中,将取样时间点的 1 mL 食品模拟物以水稀释 10^6 倍后,取 10 mL 液体进行 Sp-ICP/MS 测定;ZnO-Np 中位粒径测试样品前处理方法与特定迁移量测定一致。

ICP/MS 仪器条件为:射频功率 1 550 W;等离子体气流量 15 L/min;载气流量 0.77 L/min;辅助气流量 0.43 L/min;氦气流量 4.5 mL/min;雾化室温度 $2\text{ }^\circ\text{C}$;样品提升速率 0.1 r/s;采样锥/截取锥镍锥;采样深度 10 mm;采集模式跳峰;检测方式自动;每峰测定点数 3;重复次数 3;检测质量数 65。

Sp-ICP/MS 反应池气体模式为 No gas 模式,其余仪器条件与 ICP/MS 基本一致。另外,纳米中位粒径测定原理与 ICP/MS 不同,定量原理类似单点定量法,以浓度为 50 ng/L 的中位粒径 30 nm 金纳米标准溶液和 1 ng/mL 金元素溶液成分分析标准物

质为参照,通过测定 2 ng/mL 的 Zn 标准溶液响应值后,以 Agilent ICP-MS Mass Hunter 软件对 ZnO-Np 中位粒径、粒子数、离子浓度等进行计算分析。

2 结果与分析

2.1 Sp-ICP/MS 和 ICP/MS 方法学参数验证

Sp-ICP/MS 测定模拟液 3% 乙酸和 95% 乙醇中的 ZnO-Np 中位粒径的检出限(Limit of detection, LOD)和定量限(Limit of quantification, LOQ)通过软件后台计算得出,均为 1 nm 和 5 nm,对应的离子浓度为 1.3 ng/L 和 5 ng/L。由于目前无法获得以上尺寸的市售 ZnO-Np 标准物质,本研究以实验室采购的中位粒径为 20 nm 的 ZnO-Np(合肥中航纳米科技)对方法的精密度和重现性进行评价。将 20 nm 的 ZnO-Np 配置成 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的水溶液,在其中加入 1% 的磺基琥珀酸二辛酯钠盐(DOSS),超声 30 min 后,以去离子水稀释至浓度为 100 ng/L 的水溶液后,进行 10 次平行测定,结果为 $(22\pm 0.3)\text{ nm}$ (mean \pm SD, $n=10$), RSD% 为 1.4%。

ICP/MS 测定总 Zn 含量的 LOD 和 LOQ 以连续测定 10 次 3% 硝酸的总 Zn 含量的标准偏差的 3 倍和 10 倍进行计算得出,在 PVC 中为 0.5 ng/mL 和 2 ng/mL;在模拟液 3% 乙酸和 95% 乙醇中为 0.2 ng/mL 和 1 ng/mL。加标回收实验均根据方法实际获得的 LOQ,以 Zn 元素标准溶液直接添加到待测溶液中,加标水平分为低、中、高浓度,分别对应 LOQ 的 1、3、5 倍浓度。以上加标回收率在 95.5%~102.1% 之间, RSD% 在 1.2%~3.5% 之间。

2.2 PVC/ZnO-Np 中 ZnO-Np 初始残留量分析

对随机抽取的 16 份 $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ 正方形 PVC/ZnO-Np 材质进行总 Zn 含量测定,并按照所有 Zn 含量均由 ZnO-Np 贡献进行折算,得出 PVC/ZnO-Np 中 ZnO-Np 残留量平均值为 8.43 g/kg, RSD% 为 1.21%。表明材质中 ZnO-Np 分布均匀性较好。针对实测值低于理论值 15.7% 的结果,本实验对制备过程中使用的玻璃仪器表面进行 ZnO-Np 提取和总 Zn 含量测定和 ZnO-Np 含量折算,玻璃缸和烧杯内壁的 ZnO-Np 占总添加量的 11% 和 2%。这与 CHEN 等^[6]在研究 PP 材质对 ZnO-Np 迁移的影响时获得结论类似。作者指出:PP/ZnO-Np 复合材料制备时,ZnO-Np 的损失率为 35%~50%。PP 材质的结晶度与复合材料中 ZnO-Np 的损失率有直接关联,而添加偶联剂有助于减少纳米损失。因而在本研究中,ZnO-Np 未经表面修饰,ZnO-Np 的强极性导致其在 PVC 中的相容性差;同时 ZnO-Np 具有强静电吸附力,在制备过程中吸附于物体表面而造成了

损失。由于 ZnO-Np 初始含量低于理论值,因此在后续迁移实验中,纳米成分初始含量应以实际测定结果为准。

2.3 ZnO-Np 从 PVC 到食品模拟物的迁移特性分析

2.3.1 迁移率分析

ZnO-Np 迁移受温度、迁移时间和食品模拟物等多种因素的影响。由表 1 看出,两种食品模拟液中的特定迁移量均呈现出与迁移时间和温度的正关联性。ZnO-Np 的特定迁移量范围在 $(9.27 \pm 3.37) \sim (1947.33 \pm 75.02)$ mg/kg 间,呈现出随温度和时间

推移上升的趋势。将表 1 中的特定迁移量与 PVC/ZnO-Np 中的试剂残留量相除得到 ZnO-Np 的迁移率。从图 2 可以看出,在第 15 天时,3% 乙酸在 20 °C、40 °C 和 70 °C 下的迁移率分别为 5.42%、6.71% 和 10.01%;95% 乙醇分别为 5.20%、8.01% 和 23.10%。这些特定迁移量均超出了欧盟法令 (EU)No. 2016/1416 对 Zn 在食品模拟物中的迁移量为 5 mg/kg 的规定。在酸性、油脂类和高温条件下,PVC 材质中 ZnO-Np 的应用性和潜在危害性需要引起关注。

表 1 ZnO-Np 在不同迁移实验条件下从 PVC/ZnO-Np 复合材料到食品模拟物中的特定迁移限量值 ($\bar{x} \pm s$)

Table 1 Specific migration limits of ZnO-Np from PVC/ZnO-Np composites to food simulants under different migration experimental conditions ($\bar{x} \pm s$)

时间/d	特定迁移量/(mg/kg) (n=6)					
	20 °C		40 °C		79 °C	
	3% 乙酸	95% 乙醇	3% 乙酸	95% 乙醇	3% 乙酸	95% 乙醇
0.1	9.53 ± 1.67	9.27 ± 3.37	140.781 ± 10.116	44.67 ± 1.68	431.61 ± 92.73	98.631 ± 85.143
0.2	132.35 ± 15.06	12.64 ± 3.37	169.443 ± 9.273	76.71 ± 37.93	456.06 ± 82.61	558.909 ± 269.76
0.5	190.52 ± 53.11	18.55 ± 6.74	234.35 ± 12.64	96.94 ± 16.86	472.92 ± 85.98	1309.17 ± 569.86
1	327.93 ± 76.71	29.50 ± 9.27	338.04 ± 106.21	99.47 ± 16.01	477.13 ± 73.34	1310.02 ± 53.10
2	328.77 ± 9.27	131.51 ± 60.70	354.90 ± 15.17	391.99 ± 85.14	481.35 ± 56.48	1784.63 ± 429.93
3	345.63 ± 21.08	234.35 ± 53.11	419.81 ± 59.85	434.14 ± 106.21	531.93 ± 44.67	1784.63 ± 101.16
4	345.63 ± 1.69	279.88 ± 47.21	465.33 ± 56.48	447.63 ± 11.80	535.30 ± 12.64	1788.00 ± 30.34
5	379.35 ± 5.06	295.89 ± 28.66	466.17 ± 56.48	451.00 ± 11.80	544.57 ± 20.23	1814.13 ± 29.50
6	388.62 ± 5.06	311.91 ± 3.60	465.33 ± 42.99	456.06 ± 10.95	544.57 ± 9.27	1814.13 ± 34.56
7	397.05 ± 7.59	330.45 ± 7.32	507.48 ± 42.15	522.66 ± 35.40	546.26 ± 17.70	1821.72 ± 102.00
8	423.19 ± 10.12	354.06 ± 9.73	510.01 ± 26.97	531.09 ± 37.09	560.59 ± 85.14	1911.92 ± 110.43
9	429.93 ± 8.43	383.56 ± 26.97	523.50 ± 82.61	526.87 ± 82.61	616.23 ± 169.44	1913.61 ± 110.43
10	442.58 ± 8.43	384.40 ± 27.81	535.30 ± 31.19	548.79 ± 92.73	684.51 ± 186.30	1922.88 ± 379.24
11	446.79 ± 6.74	388.62 ± 37.93	539.52 ± 37.93	615.39 ± 75.87	826.98 ± 295.0	1923.72 ± 54.79
12	451.00 ± 5.06	406.32 ± 26.97	556.38 ± 82.61	620.44 ± 75.87	826.98 ± 77.55	1912.76 ± 52.26
13	450.16 ± 5.06	429.90 ± 38.54	558.06 ± 35.40	638.15 ± 10.11	836.25 ± 80.08	1913.61 ± 52.26
14	456.06 ± 1.69	429.91 ± 30.84	563.96 ± 36.24	665.12 ± 11.80	837.09 ± 63.22	1930.47 ± 84.32
15	456.91 ± 5.90	428.36 ± 12.64	565.65 ± 64.06	675.24 ± 15.17	843.84 ± 102.00	1947.33 ± 75.02

在 20 °C 下,ZnO-Np 在 3% 乙酸中各个时间点的迁移率均高于 95% 乙醇(图 2A)。在 40 °C 下,95% 乙醇中的 ZnO-Np 迁移率趋势线分别在第 2、7、11 天时上升显著,而后趋于平稳(图 2B)。在 70 °C 下,95 % 乙醇中迁移率上升速率显著高于 3% 乙酸,且在平衡状态时迁移率显著高于后者(图 2C)。ECHEGOYEN 等^[8]和 CHEN 等^[6]的循环迁移实验发现:对同一材质进行三次迁移实验,第一次测得的纳米迁移量远高于第二次和第三次,并以此推断大部分纳米颗粒位于复合材料表面,造成了第一次迁移量高。他们的研究结果与图 2-B 所展示的迁移率的跃升趋势一致。另外,GRAY 等^[9]以相同 PH 的盐酸和乙酸为食品模拟物,发现纳米颗粒的迁移量在乙酸中更高。这是由于乙酸在其疏水性聚合物中的分配能力优于盐酸而造成的。同理,乙醇在 PVC 中的分配系数高于乙酸,因此在高温下与材料

发生相互溶解渗透,对 ZnO-Np 迁移量的影响十分显著。综上所述,以上研究相互佐证了 ZnO-Np 的迁移是两种机制的结合,即 ZnO-Np 从复合材料表面的迁移和材料溶胀后 ZnO-Np 的释放。

2.3.2 纳米迁移中位粒径分析

目前,针对纳米是否能从复合材料中迁移和纳米迁移是否发生团聚或形态转化一直是本领域研究的焦点。SIMON 等^[10]认为:基于经典的 Fick 扩散定律出发,纳米颗粒必须在 1 nm 甚至更小才会发生迁移。而 HUANG 等^[11]在商品化的 PET 迁移实验中发现 100~300 nm 的银纳米颗粒,表明大尺寸纳米颗粒可以发生迁移。近年来,Sp-ICP/MS 技术的普及使纳米迁移研究更加便捷、精准和高效。本研究以 Sp-ICP/MS 将所有采样点中的食品模拟物进行了 ZnO-Np 中位粒径的测定,结果如图 3 所示。从图中看出,3% 乙酸中的 ZnO-Np 中位粒径受迁移

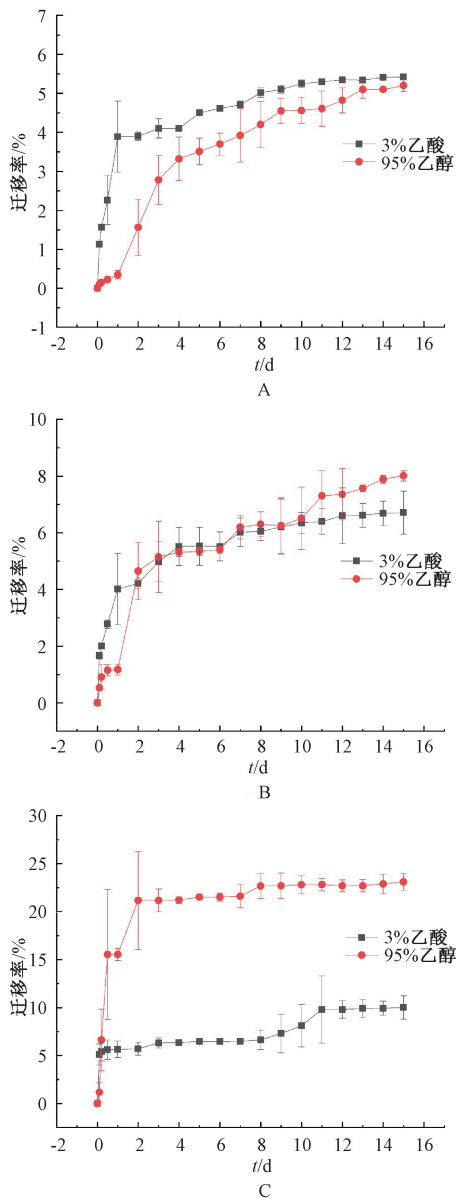


图 2 ZnO-Np 在不同温度下 (A: 20 °C ; B: 40 °C ; C: 70 °C) 从 PVC 到食品模拟物 (3% 乙酸和 95% 乙醇) 中的迁移率 (%)
 Figure 2 The migration rate (%) of ZnO-Np from PVC to food simulant (3% acetic acid and 95% ethanol) at different temperatures (A: 20 °C ; B: 40 °C ; C: 70 °C)

温度影响变化不显著,在 70 °C 下,出现两个异常值,分别为 132 nm 和 203 nm。异常值的出现在第 14 和 15 天,表明纳米团聚可能和材料溶胀有关。其余大部分集中在 28~76 nm 区间内,这也说明了 ZnO-Np 在材料中具有较好的分散性,但迁移过程中存在纳米团聚现象。值得注意的是,根据相似相溶原理,3% 乙酸作为最严苛条件的食品模拟物,ZnO-Np 在 3% 乙酸中具有较强溶解性。因此,随着迁移时间推移,纳米中位粒径出现逐渐减小的趋势,且在 Sp-ICP/MS 测定中,食品模拟液中纳米颗粒数以迁移初始时间为最高值,在第 1 天后急剧降低,出现纳米颗粒数的测定值仅高于方法 LOD 的情况,这说明

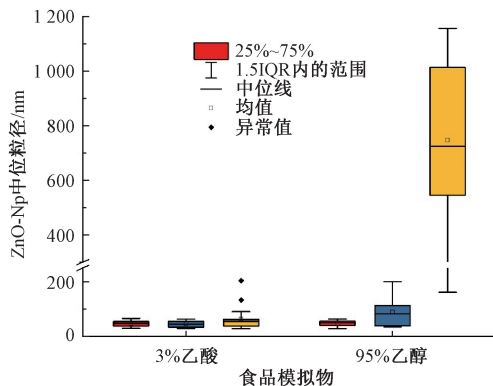


图 3 ZnO-Np 在 20 °C、40 °C 和 70 °C 下迁移到 3% 乙酸和 95% 乙醇的中位粒径分布

Figure 3 Median particle size distribution of ZnO-Np migrating to 3% acetic acid and 95% ethanol at 20 °C , 40 °C and 70 °C

虽然仍有少量 ZnO-Np 以纳米形态存在,但在 3% 乙酸中大部分 ZnO-Np 已转化为离子形态。另一方面,95% 乙醇中 ZnO-Np 中位粒径受迁移时间和温度影响变化显著。尤其在 70 °C 下,中位粒径值达到 1 156 nm。由此可见 95% 乙醇中 ZnO-Np 中位粒径和迁移温度具有更强的正向关性。这可能与乙醇对 PVC 的溶解渗透作用导致材质的急剧溶胀有关,也可能是由于纳米迁移到乙醇中与其相容性差导致团聚。以上结果从正反两方面表明 ZnO-Np 在 PVC/ZnO-Np 到食品模拟物中存在纳米迁移和团聚现象。

3 小结

本实验以精准可靠的 Sp-ICP/MS 和 ICP/MS 检测技术对制备的 PVC/ZnO-Np 复合材料进行了 ZnO-Np 初始残留量和多种迁移条件下的特定迁移量以及中位粒径测定,并以此分析食品接触材料 PVC/ZnO-Np 中 ZnO-Np 的迁移特性。在上述复合材料中,ZnO-Np 迁移存在两种机制,即 ZnO-Np 从复合材料表面的迁移和 ZnO-Np 因材料溶胀导致的迁移;ZnO-Np 的迁移过程有纳米团聚的现象发生,纳米的团聚程度受迁移温度和食品模拟物等多种因素的影响。在后续研究中,鉴于 ZnO-Np 的迁移特性分析结果,制备复合材料的初始添加量和实际使用时是否出现高迁移量应重点关注。

参考文献

[1] SHAHABI-GHAHFARROKHI I, BABAEI-GHAZVINI A. Using photo-modification to compatibilize nano-ZnO in development of starch-kefir-ZnO green nanocomposite as food packaging material[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 124:922-930.

- [2] FAWAL G E HONG H, SONG X, et al. Fabrication of antimicrobial films based on hydroxyethylcellulose and ZnO for food packaging application [J]. Food Packaging and Shelf life, 2020, 23: 100462.
- [3] BEHZADIAN R, SHAHRAJABIAN H. Experimental Study of the Effect of Nano-silica on the Mechanical Properties of Concrete/PET Composites [J]. KSCE Journal of Civil Engineering, 2019, 23(8):3660-3668.
- [4] BUMBUDSANPHAROKE N, CHOI J, PARK H J, et al. Zinc migration and its effect on the functionality of a low density polyethylene-ZnO nanocomposite film [J]. Food Packaging and Shelf life, 2019, 20:100301.
- [5] MANSOUR S A, ELSAD R A, IZZULARAB M A. Dielectric properties enhancement of PVC nanodielectrics based on synthesized ZnO nanoparticles [J]. Journal of Polymer Research, 2016, 23(5): 1-8.
- [6] CHEN H B, HU C Y. Influence of PP types on migration of zinc from nano-ZnO/PP composite films [J]. Packaging Technology and Science, 2018, 31(11): 747-753.
- [7] MORENO-OLIVAS F, TAKO E, MAHLER G J, et al. ZnO nanoparticles affect intestinal function in an in vitro model [J]. Food & function, 2018, 9(3):1475-1491.
- [8] ECHEGOYEN Y, NERIN C. Nanoparticle release from nano-silver antimicrobial food containers [J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 62: 16-22.
- [9] GRAY P J, HORNICK J E, SHARMA A, et al. Influence of different acids on the transport of CdSe quantum dots from polymer nanocomposites to food simulants [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(16): 9468-9477.
- [10] ŠIMON P, CHAUDHRY Q, BAKOS D. Migration of Engineered Nanoparticles from Polymer Packaging to Food-A Physicochemical View. J. Food Nutr. Res. 2008, 47(3): 105-113.
- [11] HUANG Y, CHEN S, BING X, et al. Nanosilver Migrated into Food-Simulating Solutions from Commercially Available Food Fresh Containers [J]. Packag Technol Sci, 2011, 24:291-297.

研究报告

四种多环芳烃低剂量联合暴露对大鼠毒性作用的初步研究

卢宇翔^{1,2}, 杨淼^{1,2}, 曹鑫¹, 毛伟峰²

(1. 华中科技大学同济医学院公共卫生学院, 湖北 武汉 430000;

2. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100022)

摘要:目的 初步研究4种多环芳烃(苯并[a]芘、苯并[a]蒽、蒽和苯并[b]荧蒽)低剂量联合暴露的毒性作用。方法 购入50只8周龄SD雄性大鼠,随机分为5组,每组10只,分别按0、10、50、250、1000 μg/kg·BW 剂量连续灌胃染毒,基于人体4种多环芳烃的实际暴露量,灌胃剂量的比例设定为苯并[a]芘:苯并[a]蒽:蒽:苯并[b]荧蒽=0.99:2.92:2.68:1.68。大鼠于染毒30 d后处死,取血清、脏器生物样本,计算脏器系数,进行大鼠肝脏病理切片观察病理学改变,并检测肝功能相关指标、氧化应激相关指标及脂代谢相关指标。结果 相较于对照组,染毒组大鼠肝脏结构有明显异常,肝窦扩大,肝细胞出现气球样变;1 000 μg/kg·BW 组肝脏脏器比显著升高。染毒30 d后1 000 μg/kg·BW 组大鼠血清谷草转氨酶均显著上升($P<0.05$);染毒组大鼠血清谷胱甘肽过氧化物酶在30 d时显著升高($P<0.05$);染毒30 d后,1 000 μg/kg·BW 组大鼠血清高密度脂蛋白胆固醇显著下降并且肝脏胆固醇显著上升($P<0.05$),250 μg/kg·BW 组大鼠血清甘油三酯显著上升($P<0.05$),50 μg/kg·BW 及以上染毒剂量的染毒组肝脏中TG显著上升($P<0.05$)。结论 PAH4低剂量联合暴露对SD雄性大鼠产生了一定程度的肝损伤、氧化应激及脂代谢紊乱等不良影响。

关键词:多环芳烃;联合暴露;低剂量;毒性作用

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2021)06-0743-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2021.06.018

Preliminary study on toxicity of low-dose exposure of four polycyclic aromatic hydrocarbons combined in rats

LU Yuxuan^{1,2}, YANG Miao^{1,2}, CAO Xin¹, MAO Weifeng²

收稿日期:2021-09-13

基金项目:国家重点研发计划课题(2018YFC1603104);国家自然科学基金(81803241)

作者简介:卢宇翔 女 硕士生 研究方向为食品安全风险评估 E-mail:461095484@qq.com

通信作者:毛伟峰 女 副研究员 研究方向为食品安全风险评估 E-mail:maoweifeng@cfsa.net.cn