

微波条件下微波纸中邻苯二甲酸酯向食品模拟物Tenax的迁移

吴建文¹, 王志伟^{2,3}, 王楠¹, 程娟^{2,3}, 吴宇梅^{2,3}, 胡长鹰^{1,3,*}

(1.暨南大学食品科学与工程系, 广东 广州 510632; 2.暨南大学包装工程研究所, 广东 珠海 519070;

3.广东省普通高校产品包装与物流重点实验室, 广东 珠海 519070)

摘要: 研究250W和600W微波加热功率条件下微波纸中5种邻苯二甲酸酯向食品模拟物Tenax迁移的规律, 并与常规高温迁移实验的结果比较。结果表明: 微波加热条件下的迁移受加热功率、加热时间、迁移物分子结构、相对分子质量和极性等因素影响。与常规高温迁移相比, 微波加热能加速物质迁移, 说明迁移过程也受加热方式影响, 微波加热可作为加速纸质包装中有害物质迁移的实验方法。

关键词: 微波加热; 常规高温; 迁移; 微波纸; 邻苯二甲酸酯

Migration of Phthalates from Microwave Paper to Food Simulant Tenax under Microwave Heating

WU Jian-wen¹, WANG Zhi-wei^{2,3}, WANG Nan¹, CHENG Juan^{2,3}, WU Yu-mei^{2,3}, HU Chang-ying^{1,3,*}

(1. Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Packaging Engineering Institute of Jinan University, Zhuhai 519070, China;

3. Key Laboratory of Product Packaging and Logistics of Guangdong Higher Education Institutes, Zhuhai 519070, China)

Abstract: The migration of five phthalates from microwave paper to Tenax as a food simulant was studied under microwave heating at heating power levels of 250 W and 600 W, respectively. It was shown that the migration was influenced by microwave power, heating time, molecular structure, molecular weight and migrant polarity. Compared with conventional heating, the migration process microwave heating could be accelerated and consequently influenced by heating mode. Microwave heating can be used as a unique method to accelerate the migration of contaminants from paper packaging.

Key words: microwave heating; conventional heating; migration; microwave paper; phthalate

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)03-0025-04

台湾增塑剂事件使邻苯二甲酸酯类增塑剂引发的食品安全问题更加受到人们关注。邻苯二甲酸酯(phthalates, PAEs)具有类似荷尔蒙的内分泌干扰特性^[1], 为此许多国家规定了食品接触材料中PAEs的使用量和特定迁移量^[2-5]。食品包装纸中的PAEs主要来源于印刷油墨、胶黏剂、油漆以及非法使用回收纸^[6-7], 而微波加热迅速产生的高温可能加剧PAEs或其他有害物质向食品中迁移^[8]。

真实情况下有害物质的迁移过程是缓慢的, 为更好地研究物质的迁移规律, 目前国内外研究食品包装材料中有害物迁移行为的实验主要是采用常规高温迁移条件, 但即使迁移温度很高也需要数小时才能完成迁移过程。食品包装纸中邻苯二甲酸酯向食品迁移的研究不多并且常用常规高温条件^[9-12], 而微波加热具有分子

内部加热和升温快速的特点, 被普遍认为可以更好地加速迁移过程^[13-15]。目前, 微波加热条件下的迁移研究相对集中于从塑料包装材料迁移至食品的情况^[16-19], 对从食品包装纸向食品迁移的研究还为空白。为此, 本实验基于微波加热条件, 探究不同加热功率、加热时间和迁移物性质等因素对迁移的影响, 并与常规高温条件下的迁移规律比较, 为研究微波条件下食品包装纸中有害物质的迁移行为和食品包装纸的安全使用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、

收稿日期: 2012-01-05

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划重点项目(2009BADB9B04-01); 国家自然科学基金项目(21077045);

中央高校基本科研业务费专项(21611360)

作者简介: 吴建文(1987—), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品包装与安全。E-mail: gglddu@126.com

*通信作者: 胡长鹰(1968—), 女, 教授, 博士, 研究方向为食品包装安全、功能食品。E-mail: hucy0000@sina.com

邻苯二甲酸二(2-乙酯)己酯(DEHP)(纯度均大于99%) 国药集团化学试剂有限公司; 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)(纯度均大于97%) 阿拉丁试剂有限公司; 无水乙醇(分析纯) 天津市大茂化学试剂厂; Tenax-TA(60~80目) 荷兰Buchembv公司; 世家纸盘(微波炉适用) 宁波世家洁具有限公司。

Agilent 7890A气相色谱仪(配氢火焰离子化检测器) 美国Agilent公司; NN-T251W型Panasonic微波炉 日本松下公司; 微波光纤测温系统(MWS和8通道OSR系统) 加拿大FISO公司; DHG-9140A电热恒温干燥箱 上海培因实验仪器有限公司; 超声波清洗器 杭州莱博仪器设备有限公司; KS调速振荡器 金坛市新航仪器厂; TurboVaP II 浓缩工作站 美国Caplier公司; AL204型电子分析天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; Brand-Tripette数字可调移液器 德国Brand公司。

1.2 方法

1.2.1 纸张富集

配制300 $\mu\text{g/mL}$ 的邻苯二甲酸酯混合溶液, 移取10mL混合溶液至20mL具塞试管中。将裁切成1cm $\times$ 4cm的微波纸放入试管浸泡2h后取出, 室温晾干后作为迁移用纸张。

1.2.2 富集浓度测定

移取10mL无水乙醇至20mL试管中, 放入富集后的微波纸, 超声15min后将提取液浓缩至1mL, 经0.45 μm 有机膜过滤后测定。每组实验做3份平行样。

1.2.3 迁移

取富集后的微波纸平放于迁移单元, 称取0.1g的Tenax均匀平铺于微波纸上。将迁移单元放入微波炉(配微波光纤测温系统)中, 并保证测温探头与Tenax良好接触, 分别进行250W和600W微波功率下的迁移实验, 根据系统记录可绘制微波条件下的时间-温度曲线; 将迁移单元放入恒温干燥箱中进行常规高温(87 $^{\circ}\text{C}$)条件下的迁移实验。每组实验做3份平行样。

1.2.4 提取

将迁移实验后的Tenax装入棕色瓶中, 加入1.5mL无水乙醇, 轻微振荡1.5h提取。静置0.5h后取上清液, 0.45 μm 有机膜过滤后测定。

1.3 测定方法

1.3.1 色谱条件

色谱柱: HP-5毛细管柱(30m $\times$ 0.32mm, 0.25 μm); 进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 柱温条件: 初始温度为60 $^{\circ}\text{C}$, 保持3min, 以25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至290 $^{\circ}\text{C}$, 保持4min; FID检测器温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 载气: 氮气(纯度99.999%), 流速为1.5mL/min; 进样方式: 不分流进样; 进样量: 1 μL 。

1.3.2 标准曲线的绘制

用无水乙醇分别配制质量浓度为1.6、3.2、8、16、

32 $\mu\text{g/mL}$ 的邻苯二甲酸酯混合溶液, 以进样测定的色谱峰面积Y对质量浓度X($\mu\text{g/mL}$)作线性回归绘制标准曲线。采用外标峰面积法定量测定样品。

2 结果与分析

2.1 不同微波加热功率下邻苯二甲酸酯的温度曲线

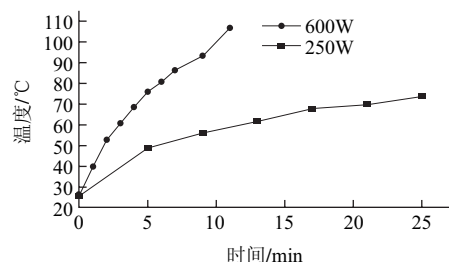


图1 250W和600W微波加热功率下的温度曲线

Fig.1 Temperature curves at microwave power levels of 250 W and 600 W

由图1可知, 微波加热前期温度升高较快, 后期升高速度逐渐降低; 600W功率下的升温速度明显快于250W功率下的升温速度, 所能达到的温度也更高, 表明功率越大, 微波加热效果越显著。家用微波中最常用的是250W(解冻功率)和600W(加热功率), 所以本实验重点研究250W和600W条件下物质的迁移行为。

2.2 不同微波加热功率下的邻苯二甲酸酯的迁移率对比

预实验表明迁移平衡后迁移率不再随时间的延长而变化, 因此本实验迁移规律的讨论不考虑迁移平衡后的时间范围。

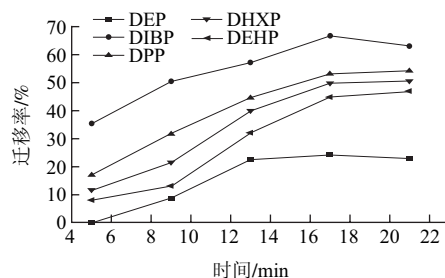


图2 250W条件下5种邻苯二甲酸酯的迁移曲线

Fig.2 Migration curves of five phthalates at 250 W

由图2、3可知, 迁移是一个扩散的过程, 直到包装材料和食品两相间化学位势相等才能达到平衡^[20]。在相同微波功率下, 邻苯二甲酸酯的迁移率随着时间的延长而增大, 加热前期迁移速度较快, 后期趋于缓慢直至平衡。在相同加热时间内, 高功率条件下同一物质的迁移率大于低功率条件下的迁移率。微波加热通过交变电磁场的高频振荡造成极性分子运动和相互摩擦而产生热量。微波功率越大, 分子运动速度和方向改变越快^[21],

从而产生更多的热量而加速迁移的发生。同一物质达到迁移平衡时,高功率条件下所需时间短,但其迁移率不如低功率的高。这可能有两方面的原因:一是高功率条件下的迁移接触时间明显小于低功率条件下的接触时间,造成其迁移率较小;二是高功率条件下物质的分子运动加剧,物质往Tenax中迁移的同时也可能向周围环境迁移,造成迁移平衡时迁移至Tenax中的量相应减少。

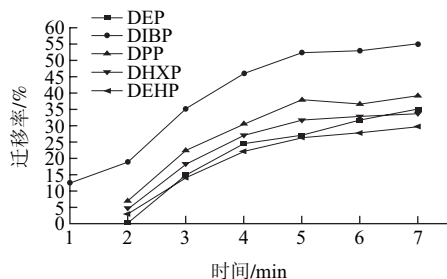


图3 600W条件下5种邻苯二甲酸酯的迁移曲线

Fig.3 Migration curves of five phthalates at 600 W

2.3 微波条件下不同邻苯二甲酸酯的迁移率对比

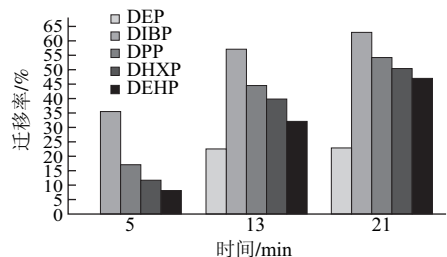


图4 250W条件下不同时间点邻苯二甲酸酯的迁移比较

Fig.4 Migration of five phthalates at different time points at 250 W

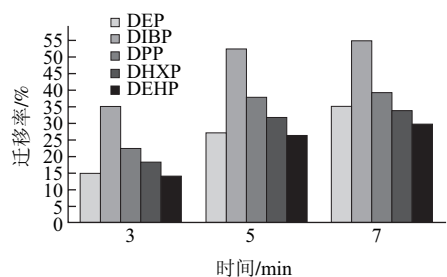


图5 600W条件下不同时间点邻苯二甲酸酯的迁移比较

Fig.5 Migration of five phthalates at different time points at 600 W

图4、5表明,在不同功率和时间点下,除DEP以外,DIBP、DPP、DHXP、DEHP的迁移率依次减小。文献[12]认为迁移过程受迁移物的相对分子质量和极性等性质影响。由5种邻苯二甲酸酯的结构式和相对分子质量可知,DEP、DIBP、DPP、DHXP、DEHP都具有相似的对称结构,链长逐步增长,结构逐步显示出更强的稳定性;它们的相对分子质量依次增大:222、278、306、334、391。实验结果表明在微波条件下,除了DEP,其

他4种邻苯二甲酸酯随着分子链长和相对分子质量的增大,迁移能力依次降低。

相对于其他4种邻苯二甲酸酯,DEP相对分子质量最小,极性最大,其极性对于迁移的影响可能更为显著。一方面,Tenax为弱极性物质,在同等条件下,极性大的物质相对较难迁移入Tenax;另一方面,微波通过高频振荡造成极性分子运动,DEP极性最大,其分子运动更剧烈,可能更容易挥发而造成迁移到Tenax的量减少。因此,迁移物的分子结构、相对分子质量和极性等性质均会对迁移造成不同的影响。

2.4 微波条件与常规高温条件下的邻苯二甲酸酯的迁移率对比

高功率条件下,微波加热效果显著。为了比较微波条件和常规高温条件对迁移的影响,选择600W迁移平衡时的温度(87℃)作为常规高温条件,其迁移曲线如图6所示。

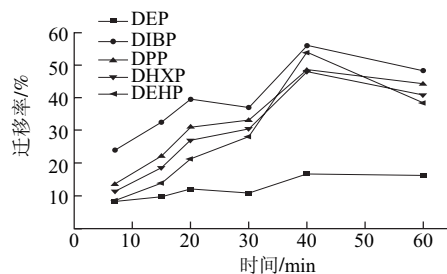


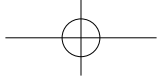
图6 常规加热87℃条件下邻苯二甲酸酯的迁移曲线

Fig.6 Migration curves of five phthalates at 87 °C under conventional heating conditions

比较图3、图6可知,微波加热下的迁移变化趋势与常规高温迁移具有一定的相似性,迁移率均随着时间延长而增大直至迁移平衡,加热前期迁移速度较快;除DEP以外,DIBP、DPP、DHXP、DEHP的迁移率随着相对分子质量增大而减小。与常规高温条件相比,微波具有升温快速和加热时间短的特点,达到同等迁移率时,微波加热所需时间远小于常规高温所需时间。说明微波加热具有加速迁移的效果,可以大大地缩短迁移实验时间。这可能与两者的加热机理有关:微波直接作用于极性分子使分子高速振动,分子内部加热快,所以迁移速度快,达到同等迁移率所需时间短;常规高温加热通过热传递使热量由表及里传递,加热速度慢且不均匀,迁移速度慢,所需时间长。

3 结论

本实验研究了微波纸中5种邻苯二甲酸酯(DEP、DIBP、DPP、DHXP、DEHP)在微波条件下向食品模拟物Tenax迁移的规律,结果表明微波加热条件下,迁移受



加热功率和加热时间的影响,同时迁移物的分子结构、相对分子质量和极性也对迁移有影响。与常规高温迁移相比,微波加热的迁移规律在趋势上相似,但微波加热明显加速了物质的迁移过程,说明加热方式对迁移有较大影响。微波加热可作为加速纸质包装中有害物质迁移的实验方法,从而更快、更好地认识食品包装纸中有害物质的迁移行为和规律。

参考文献:

- [1] KAMRIN M A. Phthalate risks, phthalate regulation, and public health: a review[J]. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B, 2009, 12: 157-174.
- [2] European Commission. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food (Text with EEA relevance) [EB/OL]. (2011-01-14)[2011-11-02]. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32011R0010:EN:NOT>.
- [3] US Food and Drug Administration. Plasticizers in polymeric substances[EB/OL]. (2012-04-14)[2012-08-09]. http://www.access.gpo.gov/nara/cfr/waisidx_09/21cfr178_09.html.
- [4] 中国国家标准化管理委员会. GB 9685—2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S]. 2008.
- [5] 刘晓毅, 蒋可心, 石维妮. 国内外食品接触材料中邻苯二甲酸酯类塑化剂迁移限量对比分析[J]. 食品工业科技, 2011, 32(10): 397-446.
- [6] CAO Xuliang. Phthalate esters in foods: sources, occurrence, and analytical methods[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2010, 9(1): 21-45.
- [7] GARTNER S, BALSKEI M, KOCH M, et al. Analysis and migration of phthalates in infant food packed in recycled paperboard[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(22): 10675-10681.
- [8] 王全林, 应璐, 戴双燕, 等. 微波食品包装材料中非挥发性紫外吸收物质的迁移量检测分析[J]. 食品科学, 2009, 30(24): 246-250.
- [9] AURELA B, KULMALA H, SODERHJELM L. Phthalates in paper and board packaging and their migration into Tenax and sugar[J]. Food Additives & Contaminants, 1999, 16(12): 571-577.
- [10] SUMMERFIELD W, COOPER I. Investigation of migration from paper and board into food-development of methods for rapid testing[J]. Food Additives & Contaminants, 2001, 18(1): 77-88.
- [11] ZÜLCH A, PIRINGER O. Measurement and modelling of migration from paper and board into foodstuffs and dry food simulants[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2010, 27(9): 1306-1324.
- [12] POÇAS M D F, OLIVEIRA J C, PEREIRA J R, et al. Modelling migration from paper into a food simulant[J]. Food Control, 2011, 22(2): 303-312.
- [13] BADEKA A B, PAPPAS K, KONTOMINAS M G. Effect of microwave versus conventional heating on the migration of dioctyladipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food grade PVC and P(VDC/VC) films into fatty foodstuffs[J]. Z Lebensm Unters Forsch A, 1999, 208(5): 429-433.
- [14] ALIN J, HAKKARAINEN M. Microwave heating causes rapid degradation of antioxidants in polypropylene packaging, leading to greatly increased specific migration to food simulants as shown by ESI-MS and GC-MS[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(10): 5418-5427.
- [15] ALIN J, HAKKARAINEN M. Migration from polycarbonate packaging to food simulants during microwave heating[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97: 1387-1395.
- [16] EHLERT K, BEUMER C, GROOT M. Migration of bisphenol A into water from polycarbonate baby bottles during microwave heating[J]. Food Additives and Contaminants, 2008, 25(7): 904-910.
- [17] ALIN J, HAKKARAINEN M. Type of polypropylene material significantly influences the migration of antioxidants from polymer packaging to food simulants during microwave heating[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(2): 1084-1093.
- [18] 刘志刚, 卢立新, 王志伟, 等. 微波条件下聚烯烃抗氧化剂向食用油迁移的扩散系数研究[J]. 食品科学, 2009, 30(13): 64-67.
- [19] 王正林. 微波条件下塑料包装材料化学物迁移研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007.
- [20] 王志伟, 黄秀玲, 胡长鹰. 多类型食品包装材料的迁移研究[J]. 包装工程, 2008, 29(10): 1-6.
- [21] 臧靖巍. 微波技术及微波食品的研究状况与发展趋势[J]. 四川食品与发酵, 2002, 38(4): 18-20.