

液态乳制品包装材料中 VOCs 迁移安全性研究

谢利, 杨蕾

(西安理工大学 印刷包装工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 利用顶空/气相色谱-质谱(HS/GC-MS)联用法对百利包、利乐包、塑杯3种乳制品包装材料中的挥发性有机物(VOCs)进行迁移安全性研究。结果表明, 平衡温度与保温时间对包装中的VOCs有不同程度的影响。百利包中均含有苯, 部分含有异丙醇、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯, 包装材料中VOCs含量为85.64~102.10 ng/cm²; 利乐包含有苯、间/对二甲苯、邻二甲苯, 部分含有异丙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙苯, 包装材料中VOCs含量为54.77~75.16 ng/cm²; 塑杯均含有苯, 部分含有异丙醇、间/对二甲苯、邻二甲苯, 包装材料中VOCs含量为82.63~171.25 ng/cm²。利用迁移模型对乳制品进行研究, 得出苯迁移最坏情况为 0.885×10^{-3} mg/kg 穿过0.015 cm厚度包装材料所需的时间为76 d, 大于其保质期45 d。

关键词: 包装材料; 乳制品; 挥发性有机物; 迁移; 安全性

中图分类号: O657.63 TQ572.7 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2010)08-0827-05

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2010.08.014

Study on Migration Security of Volatile Organic Compounds in Liquid Dairy Packaging Materials

XIE Li YANG Lei

(Institute of Printing and Packaging Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract A headspace gas chromatography and mass spectrometric(HS/GC-MS) method was used to investigate the migration security of volatile organic compounds(VOCs) in three kinds of packaging materials including PrePak, Tetra Pak and plastic cup. The results indicated that balance temperature and soaking time had different influences on VOCs in the packages. PrePak contained benzene, and some contained isopropyl alcohol, ethylbenzene, *m/p*-xylene and *o*-xylene, the amount of VOCs in the packaging material was 85.64~102.10 ng/cm²; Tetra Pak contained benzene, *m/p*-xylene, *o*-xylene, some contained isopropyl alcohol, ethylacetate, butylacetate and ethylbenzene, the amount of VOCs in the packaging material was 54.77~75.16 ng/cm²; Plastic cups contained benzene, some contained isopropyl alcohol, *m/p*-xylene and *o*-xylene, the amount of VOCs in the packaging material was 82.63~171.25 ng/cm². With the migration model, a certain brand of dairy products were studied and the migration of benzene for the worst case was obtained to be 0.885×10^{-3} mg/kg. The migration time through the packaging material with width of 0.015 cm was 76 days, which was longer than the shelf life of 45 days.

Key words packaging materials; dairy products; volatile organic compounds(VOCs); migration security

食品包装材料在和食品的接触过程中存在迁移和扩散效应, 导致包装材料中的挥发性有机物迁移到食品中, 从而影响食品的质量安全。国外较早开展了对包装材料中有害物质向食品的迁移性研究^[1-3]。近年来, 包装材料中有害物质的迁移也引起了国内学者的关注, 并对食品包装材料中化学物质的迁移进行了相关研究^[4-11]。

欧盟、日本、美国等发达国家均对直接接触食品的包装材料卫生标准做了严格的规定。如2002/72/EC指令^[12]规定, 塑料包装物或容器在包装、盛放和贮存食品的过程中, 其中的化学物质迁移到食品中的总量不得超过10 mg/dm²; 所有食品包装材料中的化学物质迁移到食品中的总量不得超过60 mg

收稿日期: 2010-05-14 修回日期: 2010-06-10

第一作者: 谢利(1968-), 女, 天津人, 讲师, 硕士, Tel: 029-82312803 E-mail: xrxie@126.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

(迁移物质) /kg (食品)。我国 GB/T 10005- 1998^[13] 指出包装材料的溶剂残留总量不得高于 10 mg/m²。2006年 7月国家质量监督检验检疫总局发布的《食品用塑料包装、容器、工具等制品生产许可审查细则》中对复合包装膜、袋产品溶剂残留量做出强制性规定: 复合包装膜(袋)产品的溶剂残留总量不高于 10 mg/m², 其中苯类溶剂残留量不高于 2 mg/m²。

液态乳制品的包装形式以百利包、利乐包和塑杯为主, 包装材料多为塑料、纸/塑复合及纸/塑/铝复合等高分子材料, 其中含有诸多有害挥发性物质, 如苯系物、醛酮类和醇类等, 含量过高会危害人体健康^[14-17]。本文利用顶空-气相色谱/质谱(HS-GC/MS)联用法分别对百利包、利乐包、塑杯 3种乳制品包装材料中的 VOCs进行了迁移特性及安全性研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TurboMass HS自动顶空进样仪、气相色谱质谱联用仪 (Clarus 600 Gas Chromatograph/ Mass Spectrometer)、VOC专用毛细管柱(珀金埃尔默仪器(上海)有限公司); 高精度电子分析天平(万分之一, 上海精密仪器厂)。苯、乙苯、异丙醇、间/对二甲苯、邻二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯均为国产色谱纯, 甲醇(分析纯)。

样品: 第I组实验: 市场上不同品牌的利乐包(包装前、后)、百利包(包装前、后)、塑杯液态乳制品包装。第II组实验: A品牌利乐包包装及内装液态鲜奶、C品牌百利包装及内装液态鲜奶、E品牌塑杯酸奶包装及内装酸奶。

1.2 标准溶液的制备

以甲醇为溶剂, 配制 0.5%、0.2%、0.1%、0.02% 4种含量的苯、乙苯、异丙醇、间/对二甲苯、邻二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯混合标样。

1.3 样品的制备

①取待测试样液态乳制品包装袋, 按照印刷痕迹准确裁取主包装面, 剪裁成相同规格的试样。用去离子水清洗后, 立即放入 20 mL专用顶空瓶中, 密封后待测; 每种待测试样各制取 5个平行试样。
②利乐枕液态鲜奶、百利包液态鲜奶、塑杯酸奶各取 1 mL放入顶空瓶中待测。

1.4 实验条件

顶空进样条件: 进样针温度 95℃, 传输线温度 95℃, 进样时间 0.04 min, 样品瓶平衡温度 80℃, 保温时间 40 min。

气相色谱-质谱测定条件: 色谱柱: VOC专用毛细管柱 (MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 进样口温度: 32℃起始, 持续 4 min, 以 20℃/min升至 200℃; 载气: 高纯氦气(纯度大于 99.999%); 载气流速: 5.0 mL/min, 校正气体为全氟三丁胺。

质谱条件: 传输线温度 210℃, 离子源温度 200℃, 质量数范围 *m/z* 35~400, 离子化方式: EI, 轰击电子能量为 70 eV。

2 结果与讨论

2.1 标准样品参数测定

用 7种物质的混合标样在“1.4”实验条件下进行测试, 得到混合标准溶液的色谱图(图 1), 以峰面积值与对应的样品质量作标准曲线。异丙醇、乙酸乙酯、苯、乙酸丁酯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯的保留时间分别为 1.81、2.59、3.10、6.24、6.86、6.99、7.29 min。

在平衡温度 80℃, 保温时间 40 min条件下的回归方程、相关系数、线性范围和检出限见表 1。由表 1可见, 7种挥发物质相关性良好, 相关系数 *r*均大于 0.999 3, 检出限为 0.004~0.008 mg/m², 方法回收率为 93%~104%, 相对标准偏差(RSD, *n* = 5)小于

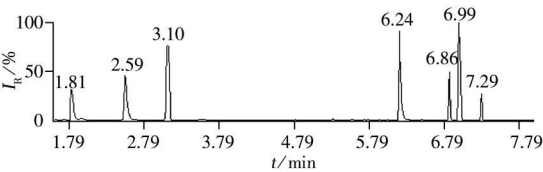


图 1 混合实验标准溶液的色谱图
Fig. 1 Chromatogram of standard solution

3%，表明本方法测定结果稳定可靠。

表 1 化合物的回归方程、相关系数、线性范围、回收率、相对标准偏差及检出限
Table 1 Regression equations correlation coefficients(*r*), linear ranges recoveries RSDs and detection limits of VOCs

VOCs	Regression equation	<i>r</i>	Linear range ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%	Detection limit ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)
Isopropyl alcohol	$y = 28.79x + 1\,680$	0.999 3	0.4~61.8	96	2.4	0.006
Ethyl acetate	$y = 27.55x - 285.4$	0.999 5	0.2~47.3	98	2.3	0.007
Benzene	$y = 46.82x + 319.2$	0.999 9	0.2~32.7	96	2.5	0.008
Butyl acetate	$y = 129.2x + 390.9$	0.999 6	0.3~45.5	104	2.7	0.004
Ethyl benzene	$y = 23.61x + 104.9$	0.999 9	0.5~64.1	93	2.3	0.005
<i>m/p</i> -Xylene	$y = 138.3x + 379.2$	0.999 9	0.3~57.0	95	1.8	0.004
<i>o</i> -Xylene	$y = 4.840x + 6.120$	0.999 7	0.2~33.9	103	2.9	0.008

2.2 保温时间对 VOCs 的影响

对 A 品牌利乐包、C 品牌百利包两种包装在平衡温度 80℃，保温时间分别为 20、10、5 min 条件下进行实验，得到包装材料中 VOCs 的挥发量。随着时间的延长，从包装中挥发出的 VOCs 呈增加趋势，增速随着材料的差异而有所不同：利乐包中的 VOCs 迁移速率在前 10 min 比后 10 min 慢；而百利包中 VOCs 迁移速率则相反。

图 2 分别为 A 品牌利乐包、C 品牌百利包包装中各 VOCs 挥发量随着保温时间的变化情况。在加热的 5~20 min，利乐包中乙酸乙酯和乙酸丁酯的挥发量随着保温时间的延长缓慢增加，其它 5 种 VOCs 的挥发量随着时间的延长增加较快，7 种 VOCs 的挥发量随着保温时间的延长从差距较大到逐渐接近；而百利包中各 VOCs 挥发量的增加呈现发散的趋势。

对 A 品牌利乐包、C 品牌百利包内装鲜奶在平衡温度 80℃，保温时间分别为 20、10、5 min 条件下进行测试，得到的两种鲜奶中 7 种物质的变化曲线比较相近，由图 3 可以看出，在实验所选的加热时间段内（5~20 min）从液态乳制品中挥发的各 VOCs 均无明显变化，部分物质的迁移量甚至会随着加热时间的延长而出现下降的趋势。其原因主要有以下几种情况：①实验在处理产品迁移量时，将液态奶净含量与包装有效包装面积的比值作为研究的最小单元，由于单位有效包装面积对应液态奶的含量较大使得实验结果的变化趋势比较缓慢；②与包装材料相比，液态奶中 VOCs 的挥发速率可能比较缓慢，致使在本文所选定的加热时间段内挥发量无明显增长趋势；③液态奶的性质，如其中所含的蛋白质、水分、脂肪和乳糖等的比例等会对挥发速率造成一定影响。

2.3 平衡温度对 VOCs 的影响

对 E 品牌酸奶塑杯在保温时间 40 min，平衡温度分别为 60、40、36℃条件下进行测试，结果表明，在保温时间一定时，塑杯包装材料中 VOCs 的挥发量随着温度的升高而增加，40℃后增速放缓。对 E 品牌塑杯内装酸奶在相同的保温时间和平衡温度下进行测试，其 VOCs 的迁移量与 E 品牌酸奶塑杯相比增加缓慢。这可能是由于与包装材料相比，酸奶中 VOCs 的挥发速率较缓慢，致使在本文选定

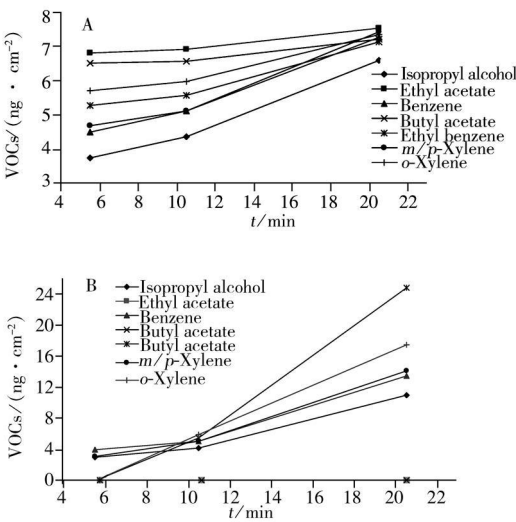


图 2 利乐包 (A) 与百利包 (B) 包装中各 VOCs 的挥发量与保温时间的关系
Fig. 2 Relationship between soaking time and content of VOCs in Tetra Pak material (A) and PrePak material (B)

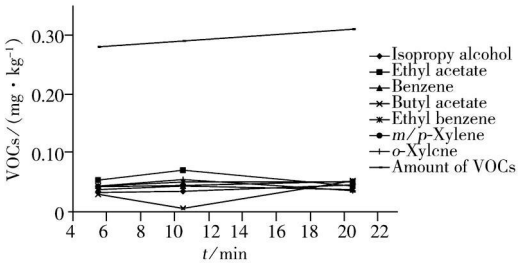


图 3 利乐包鲜奶中各 VOCs 的挥发量与保温时间的关系
Fig. 3 Relationship between soaking time and content of VOCs in fresh milk packed in Tetra Pak

的温度段内挥发量无明显增长趋势。

2.4 样品中 VOCs的含量

对多个厂家的利乐包、百利包、塑杯酸奶包装分别在“1.4”条件下进行实验，通过标准方程得到各包装中 VOCs的含量及范围(见表 2)。结果表明，百利包中均含有苯，部分含有异丙醇、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯，包装材料中 VOCs含量为 85.64~ 102.10 ng/cm²；利乐包含有苯、间/对二甲苯、邻二甲苯，部分含有异丙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙苯，包装材料中 VOCs含量为 54.77~ 75.16 ng/cm²；塑杯均含有苯，部分含有异丙醇、间/对二甲苯、邻二甲苯，包装材料中 VOCs含量为 82.63~ 171.25 ng/cm²。所测试的各种液态乳制品包装材料中的挥发性有机物质总量不高于 10 mg/m²，苯类溶剂残留量不高于 2 mg/m²，均未超出国家标准。

表 2 实际样品的测定结果
Table 2 Analytical results of real sample (ng/cm²)

Packaging material	Isopropyl alcohol	Ethyl acetate	Benzene	Butyl acetate	Ethyl benzene	m/p-Xylene	o-Xylene	Amount of VOCs
PrePak brand A	22.49	—*	20.73	—	—	22.23	21.35	86.80
PrePak brand B	25.44	—	28.75	—	33.64	—	—	87.83
PrePak brand C	15.37	—	16.68	—	22.45	15.36	15.78	85.64
PrePak brand D	—	—	25.77	—	28.01	24.36	23.96	102.10
Tetra Pak brand A	7.26	8.83	8.74	8.45	8.26	8.65	8.43	58.62
Tetra Pak brand B	—	11.12	9.78	12.34	—	11.40	10.13	54.77
Tetra Pak brand C	11.55	—	14.36	—	13.45	14.46	13.28	67.10
Tetra Pak brand D	—	14.55	15.37	15.86	—	14.87	14.51	75.16
Plastic cup package brand A	63.16	—	41.98	—	—	—	—	105.14
Plastic cup package brand D	—	—	32.23	—	—	22.14	28.26	82.63
Plastic cup package brand E	76.85	—	43.24	—	—	21.82	29.34	171.25

* no detected

2.5 包装与液态乳制品中 VOCs含量对比

将未包过奶、包过奶的包装和液态乳制品三者的 VOCs含量进行对比(图 4)。可见，使用过的包装中 VOCs含量由于迁移等原因发生了损失，比未使用过的包装中的含量有所减少；而液态乳制品中 VOCs的含量小于包装使用前后的 VOCs变化量。说明包装材料中的 VOCs并非全部迁移进了乳制品，而是发生了部分损失。

2.6 迁移最坏估计

对液态乳制品包装中残留的挥发性物质迁移可应用迁移平衡方程^[18]进行计算： $C_{F\infty} = A\rho_p l_p C_{p0} / m_F$ (1)

式中， $C_{F\infty}$ 为很长时间后液态乳品中某挥发性物质的含量(mg/kg)； A 是液态乳制品包装的包装面积(m^2)； m_F 为液态乳品质量(g)； ρ_p 为液态乳制品包装材料的密度值(g/cm^3)； l_p 为包装材料的厚度(cm)； C_{p0} 是包装材料中挥发性物质的初始含量(mg/kg)。 C_{p0} 一般由材料的生产厂家提供，可用实验测量值近似看作材料中挥发性物质的初始含量。

该式假设液态乳制品包装材料中所含的 VOCs能够在短时间内全部迁移到液态乳制品中，且不考虑包装材料对 VOCs的扩散效应和迁移物质在包装材料与液态乳品之间的分配效应。假设的情形虽与实际有所不同，但可以计算出在液态乳制品的保质期内可能发生的迁移上限值，即迁移最坏估计。

A 品牌利乐包的包装面积 $A = 300 \text{ cm}^2$ ，包装内乳品量 $m_F = 250 \text{ g}$ ，经测量得包装材料的厚度 $l_p = 0.015 \text{ cm}$ ，材料的密度 $\rho_p = 3.072 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，此液态乳制品包装所含挥发性物质苯的初始含量为 $C_{p0} = 0.016 \text{ mg}/\text{kg}$ ，上述各值代入(1)式：

$$C_{F\infty} = A\rho_p l_p C_{p0} / m_F = 300 \times 3.072 \times 0.015 \times 0.016 / 250 = 0.885 \times 10^{-3} (\text{mg}/\text{kg})$$

可见，由于包装材料中 VOCs的扩散在包装的两个方向上同时进行，材料中的 VOCs大部分损失在

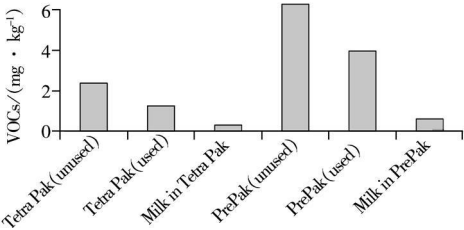


图 4 使用前后包装与牛奶中 VOCs含量的对比
Fig. 4 Comparison of VOCs amount in unused package, used package and milk

环境中。

2.7 包装材料阻隔性能分析

假定发生迁移的挥发性物质所要穿过的包装材料厚度为 1 cm，挥发性物质迁移的扩散系数为 D_p (cm^2/s)，穿过该厚度材料的时间 t 为： $t = l^2 / (2D_p)$ 。

可估计挥发性物质苯穿过厚度为 0.015 cm 的包装材料所需的时间为：
 $t = l^2 / (2D_p) = 0.015^2 / [2 \times 10^{-4} \exp(-34)] = 6\,563\,976.89 \approx 76\text{ d}$
该天数超出 A 品牌利乐包牛奶的保质期 45 d 说明在保质期内是安全的。

3 结 论

本文对不同液态奶制品包装材料中的 VOCs进行了定性与定量分析，研究了平衡温度与保温时间对包装中 VOCs迁移的影响，并对包装的安全性进行了评定。分析结果表明，本文所采用的 HS/GC-MS方法检测结果稳定可靠。平衡温度与保温时间对包装中的 VOCs均有不同程度的影响，本实验所用的液态乳制品包装材料中所含的挥发性有机物含量均符合国家标准的规定，包装材料的阻隔性能可以满足内装产品的要求。

参考文献:

[1] PHILOM R, FORDHAM P J, DAMANT A P, CASTLE L. Measurement of styrene oxide in polystyrenes: estimation of migration to foods and reaction kinetics and products in food simulants[J]. Food Chem Toxicol 1997, 35(8): 821- 826

[2] BADEKA A B, KONTOMNAS M G. Effect of microwave heating on the migration of dioctyladipate and acetyl tributyl citrate plasticizers from food-grade PVC and PVDC/PVC films into ground meat[J]. Dev Food Sci 1998, (40): 759- 765

[3] TAWFK M S, HUYGHEBAERT A. Interaction of packaging materials and vegetable oil: oil stability[J]. Food Chem, 1999, 64(4): 451- 459

[4] 刘志刚, 王志伟, 胡长鹰. 塑料包装材料化学物迁移试验中食品模拟物的选用[J]. 食品科学, 2006, 27(6): 271- 274

[5] 刘志刚, 胡长鹰, 王雷, 王志伟. 微波条件下聚烯烃抗氧剂向脂肪食品模拟物的迁移研究[J]. 包装工程, 2007, 28(8): 22- 24

[6] 王志伟, 孙彬青, 刘志刚. 包装材料化学物迁移研究[J]. 包装工程, 2004, 25(5): 1- 4, 10

[7] 朱勇, 王志伟. 食品包装用 PVC膜增塑剂迁移的研究[J]. 包装工程, 2006, 27(1): 40- 41

[8] 孙彬青, 王志伟. 分析食品包装材料迁移模型中的扩散系数[J]. 包装工程, 2006, 27(3): 34- 36

[9] 赵威威, 胡长鹰, 王志伟, 陈朝方, 刘志刚. HDPE膜中 Irganox 1076和 1010在脂肪食品模拟物中的迁移试验研究[J]. 包装工程, 2007, 28(7): 6- 8

[10] 许华, 张经华, 陈舜琮, 曹红. 吹扫捕集-GC/MS法分析食品接触材料中的挥发性有机物[J]. 现代科学仪器, 2008, 18(1): 85- 86

[11] 王正林, 刘志刚, 胡长鹰, 王志伟. 聚烯烃抗氧剂 1076和 1010在食用油中的迁移研究[J]. 包装工程, 2007, 28(6): 1- 3, 19

[12] 2002/72/EC. Relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs[S]. Brussels: Commission of the European Communities, 2002

[13] 全国塑料制品标准化技术委员会. GB/T 10005- 1998 双向拉伸聚丙烯 (BOPP) /低密度聚乙烯 (LDPE) 复合膜、袋[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998

[14] 吴慧山. 当心 VOC及其危害[N]. 中国建设报, 2002- 4- 11(006).

[15] 谢颖, 唐明德. 甲醛的生殖毒性[J]. 工业卫生与职业病, 2002, 28(2): 118- 120

[16] 戴红, 朴丰源, 仲来福, 浅川富美雪, 实成文彦. 挥发性有机化学物质和甲醛的室内空气污染动态调查与危险性研究[J]. 大连医科大学学报, 2005, 27(5): 337- 340

[17] 刘英帅, 鲁志松, 杨继文, 吴连锋, 杨旭. 甲醛致人血淋巴细胞 DNA- 蛋白质交联作用的定量研究[J]. 湖北预防医学杂志, 2004, 15(4): 4- 7

[18] PIRINGER O G, BANERA L. 食品用塑料包装材料——阻隔功能、传质、品质保证和立法[M]. 范家起, 张玉霞, 译. 北京: 化学工业出版社, 2004