

纸质包装材料中甲醛、乙醛向食品模拟物改性聚苯醚的迁移行为

张 蓉^{1,2} 朱瑞芝¹ 张凤梅¹ 刘志华¹ 申钦鹏¹ 苏钟璧¹ 司晓喜^{*1}

¹(云南省烟草化学重点实验室,云南中烟工业有限责任公司技术中心,昆明 650231)

²(云南大学化学科学与工程学院,昆明 650091)

摘 要 为了解纸质包装材料中甲醛、乙醛向食品模拟物改性聚苯醚(Tenax)中的迁移行为,建立了一步提取衍生化、超高效液相色谱测定纸质包装材料和 Tenax 中的甲醛和乙醛的方法。本方法在甲醛和乙醛的测定范围内,线性相关系数 $R^2 > 0.9999$,甲醛检出限为 0.03 mg/m^2 ,乙醛检出限为 0.04 mg/m^2 ,测定纸样和 Tenax 的加标回收率为 $90.1\% \sim 108.6\%$ 。采用本方法研究不同温度和时间下两种纸质包装材料中甲醛、乙醛向 Tenax 中的迁移规律。研究表明,甲醛、乙醛迁移行为随时间变化趋势大致相同,均呈现迁移率随迁移时间延长先迅速增大,后又减小达到一个常数;甲醛和乙醛迁移率受温度的影响不同,达到平衡后,甲醛在 30°C 下迁移率最高,乙醛在 70°C 和 50°C 下迁移率高;甲醛和乙醛向 Tenax 中的迁移率差异较大,达到平衡后,乙醛的迁移率远高于甲醛。

关键词 甲醛;乙醛;改性聚苯醚;迁移;纸质包装材料

1 引 言

甲醛与乙醛都是无色、有强烈刺激性气味的气体,具有较高的毒性,对人体可产生严重危害^[1,2]。然而纸质包装材料中存在着低分子醛酮污染的可能性,其来源主要有:(1)造纸过程中加入的助剂,如三聚氰胺甲醛树脂等会造成游离甲醛的残留;(2)一些不法企业使用废纸作原料,废纸中的填料、油墨等可能含有低分子醛酮;(3)食品包装容器在成型时所使用的胶粘剂可能带来低分子醛酮的残留^[3-5]。甲醛与乙醛挥发性强,容易迁移至食品中,对人体造成危害^[6],开展甲醛与乙醛从纸质包装材料向食品的迁移研究十分必要。

纸质包装材料中组分向食品的迁移,除了取决于拟接触食品的性质外,与食品接触的温度、时间也有密切的关系^[7,8]。一方面,食品种类繁多,难于直接测定纸质包装材料中的化学残留物向每一种食品中释放或迁移的情况,目前公认的做法是选取具有代表性的食品模拟物模拟相应性质的食品;另一方面,食品与纸质包装材料可能在不同条件下接触,需要研究不同使用条件下的迁移行为^[9,10]。目前仅见甲醛迁移到水性模拟物中的研究报道^[3,5],未见低分子醛酮迁移到固体模拟物中的研究报道。

改性聚苯醚(MPPO),又名 Tenax,是一种多孔聚合物^[11]。欧盟指令 82/711/EEC 中推荐其作为干性食品的模拟物^[12]。目前已有较多研究选取 Tenax 作为模拟物,如测定光引发剂^[11]、异噻唑啉酮类^[13]、松香酸^[14]、矿物油^[15]等的迁移行为。由于纸质包装材料大部分用来包装干性/固体食品,并且 Tenax 对易挥发的甲醛、乙醛有很好的吸附性,因此本次实验选择其作为食品模拟物进行迁移行为研究。

本研究以涂布有高浓度甲醛与乙醛的白卡纸和铜板纸为研究对象,拟建立纸质包装材料和模拟物中甲醛和乙醛的一步提取衍生化、超高效液相色谱测定法,开展不同温度及时间下两种纸质包装材料中甲醛与乙醛向食品模拟物 Tenax 中的迁移行为的研究。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂与材料

超高效液相色谱仪(Waters ACQUITY™ Ultra Performance LC, USA),配 PDA 检测器;超声波清洗器

2015-01-21 收稿;2015-03-24 接受

本文系云南中烟工业有限责任公司科技开发项目资助(No. 2015JC06)

* E-mail: sixiaoxi2006@126.com

(功率 ≥ 200 W, 昆山市超声仪器有限公司); 配有温控功能; DHG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱(上海凯郎仪器设备厂); BT224S 电子天平(感量: 0.0001 g, 赛多利斯科学仪器有限公司); 超纯水器(Millipore Milli-Q, USA); 直径 60 cm 的圆盘取样刀; KPP 凹版打印机(英国 RK 公司)。

甲醛-2,4-二硝基苯腙、乙醛-2,4-二硝基苯腙标准品(纯度 $\geq 99.5\%$, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 2,4-二硝基苯肼(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); H_2PO_4 (分析纯, 广东西陇化工公司); 乙腈(色谱纯, 美国 Tedia 公司); 改性聚苯醚 Tenax, 粒度 178~250 μm (德国 CNW Technology 公司)。

衍生化试剂: 称取 100 mg 2,4-二硝基苯肼于 500 mL 棕色容量瓶中, 加入 3 mL H_3PO_4 , 用乙腈定容, 制得 200 mg/L 2,4-二硝基苯肼溶液。

称量瓶(高 30 mm、直径 60 mm, 昆明楚昊经贸有限公司); 直径 6 cm 的圆形取样刀。涂布甲醛与乙醛的白卡纸和铜板纸(云南彩丰油墨有限公司印刷制备)。

2.2 实验方法

2.2.1 纸样制备 配制含有 6% 甲醛和 6% 乙醛的醇溶性光油, 采用凹版印刷机在白卡纸和铜板纸样品上均匀涂布, 为保证均匀性和涂布量, 重复涂布两次。制备好的样品在室温晾干后, 立即密封保存, 并于 0℃ 下存放。样品开封后立即进行实验。

2.2.2 纸样处理 用圆盘取样刀将白卡纸和铜板纸裁切成直径 0.6 dm 的圆形试样, 并在同一张纸相邻位置取样, 一份用于初始浓度的测定, 一份用于迁移实验。纸样制备应快速, 并确保样品不受污染。每个条件下的实验均制备两个平行样。

2.2.3 纸样初始浓度的测定 将裁剪好的白卡纸和铜板纸纸样分别剪成小于 0.5 cm $\times$ 0.5 cm 的碎片, 置于 50 mL 具塞锥形瓶中, 准确加入 30 mL 衍生化试剂, 超声振荡 15 min 后, 过 0.22 μm 有机滤膜待测。

2.2.4 迁移后模拟物测定 收集迁移实验后的模拟物 Tenax, 立即置于 50 mL 具塞锥形瓶中, 准确加入 30 mL 衍生化试剂, 超声振荡 15 min 后, 过 0.22 μm 有机滤膜, 滤液引入高效液相色谱仪分析。

2.2.5 迁移实验 选用带磨口塞的称量瓶作为模拟装置。将裁好的纸样平铺于模拟装置底部, 拟与食品接触面朝上, 准确称取 1 g Tenax, 均匀平铺于样品上, 密封迁移装置, 进行不同温度和时间条件下的特定迁移实验, 在 4 个温度(100, 70, 50 和 30℃)下各迁移 5, 10, 20 和 30 min 及 1, 2, 6, 24 和 72 h。每个实验条件做两组平行样。

2.2.6 超高效液相色谱分析条件 ACQUITY UPLC BEH C_{18} 色谱柱(100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm); 流速: 0.3 mL/min; 进样量: 2 μL ; 检测波长: 353 nm; 柱温: 30℃; 流动相 A 为乙腈, B 为超纯水, 梯度洗脱: 0~5 min, 40%~50% A; 5~7 min, 50%~60% A; 7~8 min, 60%~50% A; 8~10 min, 40% A。

3 结果与分析

3.1 纸样和模拟物中甲醛和乙醛的萃取条件优化

目标物为挥发性物质, 采用溶剂萃取后再对萃取液进行衍生化的方法, 多步骤处理过程中易造成目标物的挥发损失, 本实验采用衍生化试剂在超声波作用下直接萃取目标物, 集萃取和衍生化反应于一步, 减少目标物在前处理过程中的损失。以加标的纸张和 Tenax 为样品, 分别考察了衍生化溶液加入体积(10, 20, 30, 40 和 50 mL)和萃取时间(5, 15, 30 和 45 min)对纸张和 Tenax 中目标物萃取结果的影响。由图 1 和图 2 可见, 萃取液体积和萃取时间对纸张和 Tenax 中甲醛和乙醛萃取量的影响规律一致, 随萃取液体积的增加, 目标物萃取量增大, 萃取液体积为 30 mL 时, 甲醛和乙醛的萃取量均达最大值; 萃取时间对目标物萃取量影响不大, 5 min 即达到较高的萃取量, 萃取 15 min, 甲醛和乙醛的萃取量均达最大值。因此, 纸样和 Tenax 均选取 30 mL 萃取液, 超声萃取 15 min。

3.2 检测方法建立和评价

选取乙腈-水为流动相, 优化梯度洗脱程序, 最终确定的洗脱程序见 2.2.6 节。

样品中甲醛、乙醛经衍生化为甲醛-2,4-二硝基苯腙、乙醛-2,4-二硝基苯腙, 再进行测定。用乙腈作溶剂, 配制浓度范围均为 0.2~50 mg/L 的甲醛-2,4-二硝基苯腙和乙醛-2,4-二硝基苯腙的 6 级系列混合标准溶液, 相当于甲醛浓度范围为 0.029~7.1 mg/L, 乙醛浓度范围为 0.039~9.8 mg/L, 换算为单位

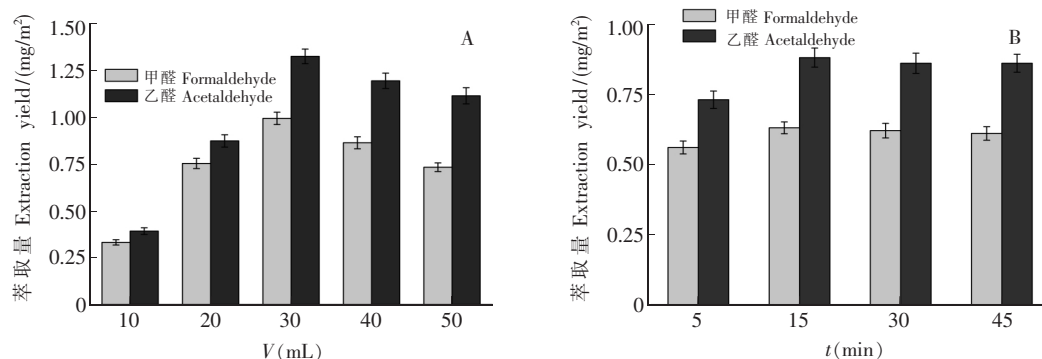


图 1 萃取液体积 (A) 和萃取时间 (B) 对纸张中目标物萃取量的影响 ($n=3$)

Fig. 1 Influence of volume of extraction solvent (A) and extraction time (B) on the extraction yield from paper sample ($n=3$)

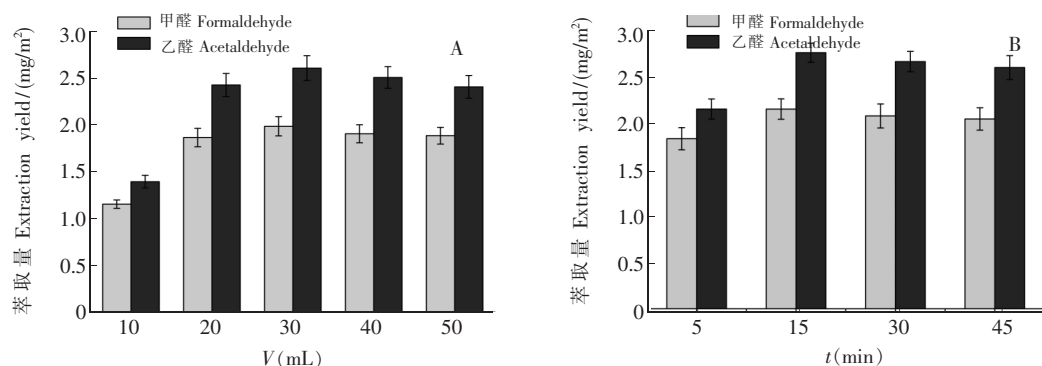


图 2 萃取液体积 (A) 和萃取时间 (B) 对 Tenax 中目标物萃取量的影响 ($n=3$)

Fig. 2 Influence of volume of extraction solvent (A) and extraction time (B) on the extraction yield from Tenax ($n=3$)

面积浓度为甲醛浓度范围为 $0.14 \sim 35.7 \text{ mg/m}^2$, 乙醛浓度范围为 $0.20 \sim 49.1 \text{ mg/m}^2$ 。取系列混合标准工作液, 按优化好的色谱条件进样分析。以甲醛-2,4-二硝基苯胺、乙醛-2,4-二硝基苯胺峰面积为纵坐标, 混算后甲醛、乙醛面积浓度为横坐标, 绘制标准曲线。根据保留时间定性, 外标法定量。

将空白样品测定 20 次, 以空白响应的 3 倍标准偏差为检出限。将试样按照上述实验方法处理后测定, 以 7 次平行样测定的峰面积计算相对标准偏差。取空白样品, 添加含量为 1, 10 和 30 mg/m^2 水平的甲醛和乙醛标准物质进行加标回收实验, 结果见表 1。

结果表明, 在所考察浓度范围内, 线性回归良好。甲醛检出限为 0.03 mg/m^2 , 乙醛检出限为 0.04 mg/m^2 。检测实际样品相对标准偏差小于 5% ($n=7$)。纸样和模拟物 3 个水平下的加标回收率为 90.1% ~ 108.6%, 方法满足可靠测试需求。

表 1 标准曲线浓度范围、相关系数、方法的检出限、精密度和回收率

Table 1 Concentration range, correlation coefficient, limit of detection, precision and recovery

化合物 Compound	浓度范围 Concentration range (mg/m^2)	相关系数 Correlation coefficient (R^2)	检出限 LOD (mg/m^2)	相对标准偏差 RSD (%, $n=7$)	回收率 Recovery (%, $n=3$)	
					纸样 Paper sample	模拟物 Tenax
甲醛 Formaldehyde	0.14 ~ 35.72	0.9999	0.03	4.6	91.9 ~ 101.5	92.3 ~ 105.4
乙醛 Acetaldehyde	0.20 ~ 49.13	0.9999	0.04	4.2	90.1 ~ 105.5	93.6 ~ 108.6

3.3 纸样中甲醛、乙醛初始浓度和样品均匀性的测定

将制备得到的样品按 2.2.2 和 2.2.3 节进行处理并进样分析得到纸张中甲醛或乙醛的初始含量 C_{paper} (mg/m^2), 每种纸均测定 7 个平行样以评价样品均匀性, 结果见表 2。可以看出, 白卡纸和铜版纸样品中甲醛和乙醛测定值的 RSD < 5.6%, 说明样品的均匀性较好。

3.4 迁移模型的建立

参照欧盟指令 82/711/EEC 和 EN: 13130-4: 2004 选择迁移条件并建立迁移模型^[12], 并对模型进行了一定改进。由于甲醛和乙醛为易挥发物质, 选用密闭性更好的带磨口塞的称量瓶作为模拟装置, 并对纸张裁切大小和模拟物用量

进行了优化选择。由表 2 可知 取直径为 0.6 dm 的样品 样品均匀性较好, 有代表性。为了与测试样良好接触, Tenax 用量需能平铺满迁移装置底部, 同时参考 EN: 13130-4: 2004 推荐用量, 确定最终用量为 1 g。

3.5 纸样中甲醛与乙醛向 Tenax 的迁移规律

3.5.1 纸样中甲醛与乙醛向 Tenax 迁移量的测定 测定了白卡纸和铜版纸两个样品中甲醛和乙醛在 100, 70, 50 和 30℃ 温度下向 Tenax 迁移不同时间的迁移量。并根据纸张中甲醛或乙醛的初始含量 C_{Paper} (mg/m^2) 和迁移后 Tenax 中甲醛或乙醛的迁移量 C_{Tenax} (mg/m^2) 按式 (1) 计算迁移率 (MR):

$$\text{MR}(\%) = C_{\text{Tenax}} / C_{\text{Paper}} \times 100 \quad (1)$$

3.5.2 不同温度下纸样中甲醛向 Tenax 中的迁移行为 不同温度下甲醛从白卡纸和铜板纸中向 Tenax 的迁移随时间的变化见图 3。由图 3 可以发现以下规律: (1) 两种纸样中甲醛在不同温度下向 Tenax 中迁移的变化趋势一致, 均呈现出迁移量先快速增加至最大值, 然后随着迁移时间延长逐渐减小, 达到一个常数。其中, 在前 6 h 内甲醛的迁移率变化幅度大, 4 个温度下, 在 0.5 h 内迁移率均达到最大值, 然后迁移量快速减少, 在 6 h 后, 白卡纸中甲醛迁移率已基本小于 1%, 铜板纸中甲醛迁移率已基本小于 2%, 之后迁移率缓慢减小至一个常数。(2) 温度越高, 迁移率变化越快, 迁移率达到最大值以及达到平衡的时间越短。100℃ 下甲醛迁移率变化最快, 10 ~ 20 min 内即达到最大值, 60 min 时即降低至趋于平衡, 30℃ 下甲醛迁移率变化相对较为平缓, 呈现缓慢增加再逐步降低的趋势。(3) 甲醛总体迁移率与温度的关系: 达到平衡后, 温度越高, 迁移率越小。

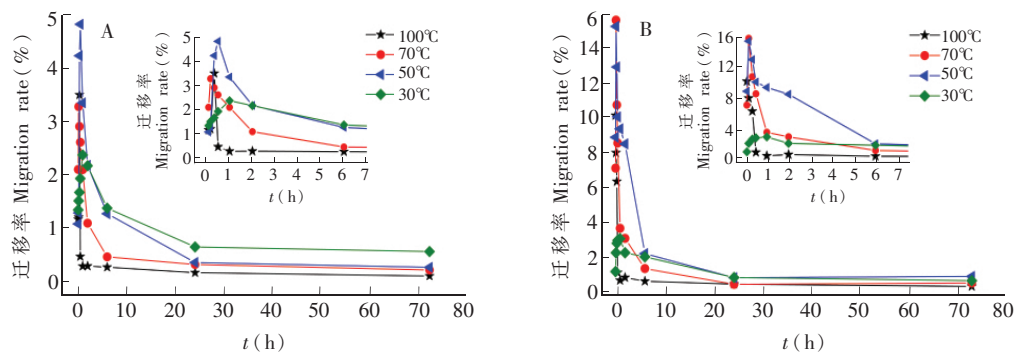


图 3 不同温度下白卡纸 (A) 和铜板纸 (B) 中甲醛向改性聚苯醚中的迁移行为

Fig. 3 Migration behaviour of formaldehyde from ivory board sample (A) and coated paper sample (B) into Tenax

甲醛属于极易挥发性气体, 甲醛迁移率随时间延长先迅速增大后又迅速减小, 这可能由于脱附现象所致^[16], 达到吸附平衡后, 呈现出一个缓慢释放的过程^[17]。温度越高, 甲醛脱附现象越明显, 脱附越快, 迁移率越低。另外, 4 个温度下, 铜板纸中甲醛迁移率整体上大于白卡纸中甲醛迁移率, 这可能与初始浓度和纸张性质等有关^[18]。

3.5.3 不同温度下纸样中乙醛向 Tenax 中的迁移行为 不同温度下乙醛从白卡纸和铜板纸中向 Tenax 的迁移随时间的变化见图 4。由图 4 可发现以下规律: (1) 两种纸样中乙醛在不同温度下向 Tenax 中迁移规律一致, 均呈现出迁移量先快速增大, 再逐渐减小达到一个常数。(2) 温度越高, 迁移率随时间变化越大, 100℃ 下乙醛迁移率随时间变化幅度大, 其他研究温度下乙醛迁移率随时间变化幅度相对

较小。(3) 达到平衡后,乙醛总体迁移率与温度的关系: $30^{\circ}\text{C} < 100^{\circ}\text{C} < 50^{\circ}\text{C} < 70^{\circ}\text{C}$ 。

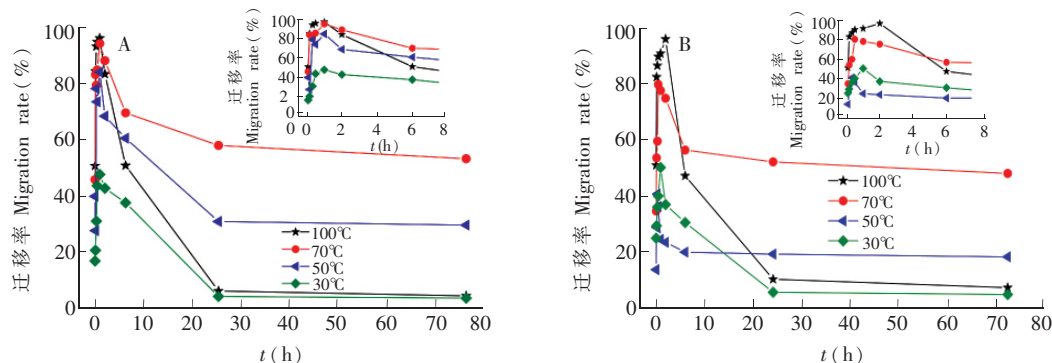


图 4 不同温度下白卡纸 (A) 和铜板纸 (B) 中乙醛向改性聚苯醚中的迁移行为

Fig. 4 Migration behaviour of acetaldehyde from ivory board sample (A) and coated paper sample (B) into Tenax

乙醛也是易挥发物质,也会出现脱附现象,其迁移行为随时间变化趋势与甲醛大致相同。4 个温度下均表现出乙醛迁移率随时间延长先迅速增大后又逐渐减小的趋势。与甲醛不同的是:乙醛的迁移率受温度影响较大,其迁移程度也比甲醛大,这可能由于二者挥发性、极性、物理性质的差异导致其在 Tenax 上的吸附和脱附也存在差异^[18]。

4 结 论

建立了一步提取衍生化、超高效液相色谱测定纸质包装材料和模拟物中的甲醛和乙醛的方法,测定甲醛和乙醛的线性相关系数 $R^2 > 0.9999$, 甲醛检出限为 0.03 mg/m^2 , 乙醛检出限为 0.04 mg/m^2 , 纸样和模拟物的加标回收率在 $90.1\% \sim 108.6\%$, 方法简单快速,稳定性好,准确可靠。采用本方法研究了不同温度和时间下两种纸质包装材料中甲醛与乙醛向 Tenax 中的迁移行为,发现甲醛、乙醛迁移行为随时间变化趋势大致相同,均呈现迁移率随时间先迅速增大,后又减小直至趋于平衡的规律。但甲醛和乙醛迁移率有较大差异,乙醛的迁移率受温度影响较大,其迁移程度也比甲醛大。下一步的工作中,将进一步考察纸质包装材料中醛类含量、纸张性质等对醛类迁移率的影响,为纸质包装材料安全性研究提供理论基础和数据支持。

References

- Nielsen G D, Wolkoff P. *Archives of Toxicology*, **2010**, 84(6): 423–446
- Mandin C, Dor F, Boulanger G, Cabanes P A. *Environnement Risques & Santé*, **2012**, 11(1): 27–39
- LI Bo-Ping, LIU Neng-Sheng, LI Zheng-Jun, CAI Qing-Ping, HUO Wei-Jiang, XU Xiao-Xia, WANG Yun-Yu. *Guangdong Chemical Industry*, **2014**, 41(11): 59–60
李波平, 刘能盛, 李政军, 蔡清平, 霍炜江, 徐晓霞, 王云玉. *广东化工*, **2014**, 41(11): 59–60
- HUANG Chong-Xing, WANG Zhi-Wei, WANG Shuang-Fei. *Packaging Engineering*, **2007**, 28(7): 12–15
黄崇杏, 王志伟, 王双飞. *包装工程*, **2007**, 28(7): 12–15
- JIAN Huan, SHANG Gui-Qin, CHEN Zhi-Dong, ZHAO Min, WANG Wen-Ye. *Food & Machinery*, **2013**, (2): 73–76
姜欢, 商贵芹, 陈智栋, 赵敏, 王文烨. *食品与机械*, **2013**, (2): 73–76
- Wei W J, Xiong J Y, Zhao W P, Zhang Y P. *Atmos. Environ.*, **2014**, 82: 327–334
- Poças M D F, Oliveira J C, Pereira J R, Brandsch R, Hogg T. *Food Control*, **2011**, 22(2): 303–312
- Bradley E L, Castle L, Speck D R. *Food. Addit. Contam.: Part A*, **2014**, 31(7): 1301–1309
- YANG You-You, XIE Yun-Feng, TIAN Fei-Fei, YANG Yong-Tan. *Chinese Journal of Chromatography*, **2013**, 31(7): 674–678
杨悠悠, 谢云峰, 田菲菲, 杨永坛. *色谱*, **2013**, 31(7): 674–678

- 10 XIAO Xiao-Feng , WANG Jian-Ling , YANG Juan-Juan , LIU Ting-Fei , CHEN Tong , HE Jun , DENG Hong-Yi , GAO Qi-Yan. *Chinese Journal of Chromatography* , **2013** , 31(1) : 38 – 45
肖晓峰, 王建玲, 杨娟娟, 刘艇飞, 陈彤, 何军, 邓弘毅, 高启燕. 色谱, **2013** , 31(1) : 38 – 45
- 11 van den Houwea K , van de Veldeb S , Evrard C , van Locca J , Bolle F. *Food. Addit. Contam. A* , **2014** , 31(4) : 767 – 775
- 12 BS EN 14338: (2003) , Paper and Board Intended to Come into Contact with Foodstuffs – Conditions for Determination of Migration from Paper and Board using Modified Polyphenylene Oxide (MPPO) as a Simulant. London (UK) : European Committee for Standardization
- 13 Lin Q B , Wang T J , Song H , Wang R Z. *Food. Addit. Contam. A* , **2011** , 28(9) : 1294 – 1301
- 14 Ozaki A , Ooshima T , Mori Y. *Food. Addit. Contam. A* , **2006** , 23: 854 – 860
- 15 Zurfluh M , Biedermann M , Grob K. *Food. Addit. Contam. A* , **2013** , 30(5) : 909 – 918
- 16 LI Dan , HU Chang-Ying , WU Yu-Mei , WANG Zhi-Wei , CHENG Juan , GAO Song. *Packaging Engineering* , **2011** , 32(19) : 25 – 27
李丹, 胡长鹰, 吴宇梅, 王志伟, 程娟, 高松. 包装工程, **2011** , 32(19) : 25 – 27
- 17 Sidheswaran M , Chen W , Chang A , Miller R , Fisk W J , Kumagai K , Destailhats H. *Environ. Sci. Technol.* , **2013** , 47(10) : 5336 – 5343
- 18 Nerin C , Asensio E. *Anal. Bioanal. Chem.* , **2007** , 389: 589 – 596

Kinetic Migration Behaviors of Formaldehyde and Acetaldehyde from Paper Packaging Materials into Food Stimulant Tenax

ZHANG Rong^{1,2} , ZHU Rui-Zhi¹ , ZHANG Feng-Mei¹ , LIU Zhi-Hua¹ , SHEN Qin-Peng¹ , SU Zhong-Bi¹ , SI Xiao-Xi^{*1}

¹(Key Laboratory of Tobacco Chemistry , R&D Center of

China Tobacco Yunnan Industrial Co. , Ltd. , Kunming 650231 , China)

²(School of Chemical Science and Technology , Yunnan University , Kunming 650231 , China)

Abstract The migration of two potential contaminants , formaldehyde and acetaldehyde , from two paper materials into food simulant Tenax was studied. A rapid and simple one-step extraction-derivatization method combined with ultra high performance liquid chromatography was established for the determination of formaldehyde and acetaldehyde in paper packaging materials and food stimulants. The linear correlation coefficients (R^2) were greater than 0.9999 in the range of 0.14 – 35.7 mg/m² for both formaldehyde and 0.20 – 49.1 mg/m² for acetaldehyde , with detection limits of 0.03 mg/m² for formaldehyde and 0.04 mg/m² for acetaldehyde. The recoveries were 90.1% – 108.6% for paper sample and Tenax. The migration behaviors of formaldehyde and acetaldehyde at different temperatures and migration times were investigated. Both for formaldehyde and acetaldehyde , the amount of migration gradually increased with time first , then decreased , finally reached a steady value. The migration rates of formaldehyde and acetaldehyde were differently influenced by temperature. After reaching a steady value , the maximum migration rate for formaldehyde was at 30°C , and for acetaldehyde was at 70°C and 50°C . The migration rates of formaldehyde and acetaldehyde greatly varied , and the migration rate of acetaldehyde was far more than the migration rate of formaldehyde when reaching a steady value.

Keywords Formaldehyde; Acetaldehyde; Tenax; Migration; Paper packaging materials

(Received 21 January 2015; accepted 24 March 2015)

This work was supported by the Technological Development Projects of China Tobacco Yunnan Industrial Co. , Ltd. (No. 2015JC06)