

顶空/气相色谱-质谱法 分析方便面印刷包装材料中挥发性有机物

谢利* 于江 任鹏刚 刁沙沙 李爽

(西安理工大学印刷包装工程学院, 西安 710048)

摘要 利用顶空/气相色谱-质谱(HS/GC-MS)联用法对袋装方便面印刷包装材料中 7 种挥发性有机物(异丙醇、乙酸乙酯、苯、乙酸丁酯、乙苯、间/对二甲苯、邻二甲苯)进行了检测分析。优化的实验参数为:平衡温度 80 °C,平衡时间 40 min。本方法线性关系良好,7 种挥发性有机物的相关系数均大于 0.9991,检出限为 0.004~0.007 mg/m²;回收率为 93%~102%;相对标准偏差 ≤ 3.1%。结果表明:未印刷的塑料薄膜中包含异丙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯;印刷后的塑料薄膜中包含这 7 种物质,其中异丙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯的含量增大;复合塑料膜中异丙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、间/对二甲苯、邻二甲苯的含量增大,苯和乙苯的含量减小,VOCs 总量为 0.42 mg/m²,苯类溶剂残留量为 0.25 mg/m²。黑色油墨中 VOCs 含量较高;其次是黄色和品红色油墨;白色油墨中 VOCs 的含量较低;粘合剂中包含有异丙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、间/对二甲苯、邻二甲苯。降低印刷油墨和粘合剂中苯类溶剂的含量是保证方便面包装材料安全性的重要途径;延长印后干燥时间、升高干燥温度,方便面塑料包装袋中挥发性有机物的残留量有所降低。

关键词 顶空/气相色谱-质谱;挥发性有机物;印刷包装材料;方便面

1 引言

近几年,包装对内装食品所带来的安全性问题备受关注。塑料及其复合材料是最常用的食品包装材料。塑料包装中的单体、低聚体、助剂、油墨等有害物质在包装、储存、加工、食用的过程中会迁移到食品中,给人体健康造成潜在危害^[1~6]。为了保证食品安全,包括我国在内的一些国家纷纷出台了相关标准以限制食品包装材料中的溶剂残留量。研究人员也对包装材料中的挥发性有机物(Volatile organic compounds, VOCs)进行了研究^[7~19]。

塑料袋装方便面是很多家庭常备的食品,其包装材料具有保香、防潮、防紫外线、气密性等性能。常用的包装材料有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚偏二氯乙烯(PVDC)等,通常利用两层及两层以上薄膜复合以提高其综合性能,复合使用的粘合剂中通常含有多种有害性物质。此外,方便面塑料袋上的图文通常采用凹版轮转机印刷,为了提高油墨的干燥速度,凹印油墨中要添加各类溶剂,如脂肪族、芳香族、酯系、醇系溶剂。本研究利用顶空/气相色谱-质谱(HS/GC-MS)法对塑料袋装方便面印刷包装材料中 VOCs 进行检测分析,希望找出降低包装中 VOCs 含量的有效途径。

2 实验部分

2.1 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);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)。某品牌方便面印刷前、后的塑料薄膜,印刷油墨,粘合剂,印后塑料复合薄膜。

2011-04-15 收稿;2011-04-26 接受

* E-mail: xnxieli@126.com

2.2 实验方法

设置顶空进样条件, 进样针温度 95 °C, 顶空进样器的传输线温度 100 °C, 进样时间 0.04 min; 样品瓶平衡温度 80 °C, 平衡时间 40 min。采用 VOC 专用毛细管柱(5 MS: 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 进样口温度以 30 °C 起始, 保持 4 min, 以 20 °C/min 升温到 200 °C; 载气为高纯氦气(纯度 >99.999%), 载气流速为 5.0 mL/min; 校正气体为全氟三丁胺。色质联接部分的传输线温度 210 °C, 离子源温度 200 °C, 质量数范围 m/z 35 ~ 400; 选取离子化方式, 轰击电子能量为 70 eV。实验时取待测印刷前、后的塑料薄膜及印后塑料复合薄膜, 按照印刷图案的位置截取 10 cm × 10 cm, 剪成 1 cm × 0.5 cm 条状, 立即放入 20 mL 专用顶空瓶中, 密封后进行分离测定。每种试样各制取 5 个平行试样; 将印刷油墨、粘合剂各取 10 mg 分别放入顶空瓶中进行分离测定。以甲醇为溶剂, 配制 4 种浓度(0.5%, 0.2%, 0.1%, 0.02%) 的苯、乙苯、异丙醇、间/对二甲苯、邻二甲苯、乙酸乙酯和乙酸丁酯的混合标样, 分别取上述混合标样 1 μL 于顶空瓶中, 进行分离测定, 以出峰面积值为纵坐标, 样品质量为横坐标, 绘制标准曲线。

3 结果与讨论

3.1 实验条件的优化

3.1.1 平衡温度的优化 取标准溶液分别在 50, 60, 70, 80 和 90 °C 下平衡 40 min, 进样测定。实验发现, 随着温度的升高, 峰面积增大, 灵敏度提高; 但平衡温度超过 80 °C 时, 变化趋于平缓。根据 Raoult 定律, 此现象是由于组分的饱和蒸气压随平衡温度的增高而变大所造成的。由于平衡温度过高会引起顶空瓶的耐压和气密性等问题, 本方法选取 80 °C 作为平衡温度。

3.1.2 平衡时间的优化 设定采样温度为 80 °C, 分别测定平衡时间为 30、35、40、45 和 50 min 时的顶空气样。结果表明, 响应信号随着平衡时间的延长而增大, 平衡时间超过 40 min 后变化趋于平缓, 表明两相之间达到平衡态, 故选择平衡时间为 40 min。

3.2 方法性能考察

用 7 种物质的混合标样在设定的实验条件下进行测试, 得到混合标准溶液的色谱图(图 1a), 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 1.85, 2.56, 3.10, 6.21, 6.86, 6.98 和 7.29 min。样品的色谱图见图 1b。

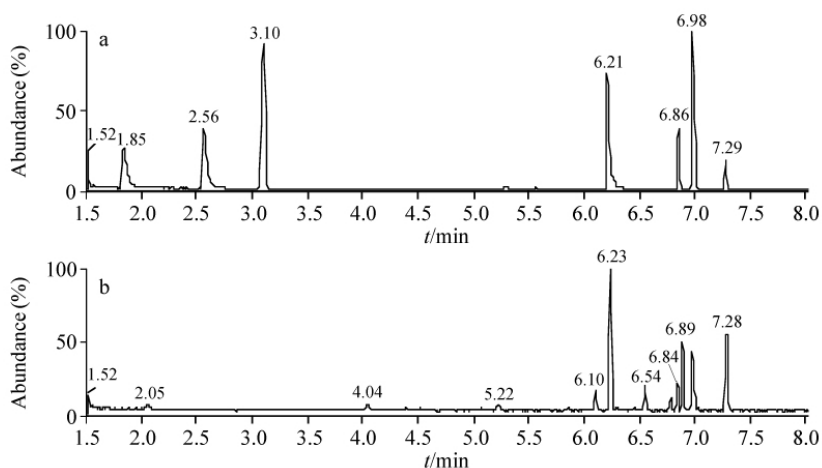


图 1 混合标准溶液(a)和样品(b)的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of standard solution (a) and sample (b)

实验的回归方程、相关系数、回收率、相对标准偏差及检出限见表 1。7 种挥发物质相关性良好, 相关系数 r 均大于 0.9991; 检出限为 0.004 ~ 0.007 mg/m²; 回收率为 93% ~ 102%; 相对标准偏差(RSD, $n=5$) 小于 3.1%, 表明本方法测定结果稳定可靠。

3.3 样品分析

3.3.1 印刷、复合对包装材料中 VOCs 的影响 对未印刷的塑料薄膜及印刷后的塑料薄膜(在室温放

表 1 挥发性有机物的回归方程、相关系数、回收率、相对标准偏差及检出限

Table 1 Regression equations, correlation coefficients (r), recoveries, relative standard deviations (RSDs) and detection limits for the determination of volatile organic compounds (VOCs)

挥发性有机物 VOCs	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficients (r)	回收率 Recovery (%)	相对标准偏差 RSD (% $n=5$)	检出限 Detection limit (mg/m^2)
异丙醇 Isopropyl alcohol	$y = 72.56x + 4632.18$	0.9995	95	2.6	0.004
乙酸乙酯 Ethyl acetate	$y = 110.32x - 2695.48$	0.9991	96	2.4	0.005
苯 Benzene	$y = 236.41x + 1320.36$	0.9998	94	2.5	0.007
乙酸丁酯 Butyl acetate	$y = 58.46x + 853.35$	0.9998	102	2.7	0.005
乙苯 Ethylbenzene	$y = 45.386x + 1804.34$	0.9997	95	2.9	0.004
间/对二甲苯 m/p -Xylene	$y = 135.453x + 6379.68$	0.9996	93	2.8	0.006
邻二甲苯 o -Xylene	$y = 15.82x + 136.12$	0.9993	101	3.1	0.007

置 6 h) 以及干法复合塑料薄膜(在室温放置 6 h) 进行实验, 通过标准方程得到各包装材料中 VOCs 的含量(表 2)。印刷前的塑料薄膜中存在 3 种挥发性物质: 异丙醇、乙酸乙酯和乙酸丁酯; 印刷后的塑料薄膜中检测出有印刷前没有的 4 种物质: 苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯, 其它 3 种化学物质的含量增大; 复合后异丙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、间/对二甲苯和邻二甲苯的含量增大, 而苯和乙苯的含量减小, 这可能是由于苯和乙苯的沸点较低, 复合过程的加热使塑料图文中的苯和乙苯挥发。印后复合的包装材料中挥发性有机物总量为 $0.42 \text{ mg}/\text{m}^2$, 符合国家标准 GB/T10004-2008^[20] 的规定 ($\leq 5.0 \text{ mg}/\text{m}^2$), 苯类溶剂残留量为 $0.25 \text{ mg}/\text{m}^2$, 与国家标准中规定的苯类溶剂不检出 ($< 0.01 \text{ mg}/\text{m}^2$) 还有一定的差距。

表 2 印刷前、后及复合包装材料中 VOCs 的含量 (mg/m^2)Table 2 Contents of VOCs in unprinted and printed laminated plastic films (mg/m^2)

样品 Samples	异丙醇 Isopropyl alcohol	乙酸乙酯 Ethyl acetate	苯 Benzene	乙酸丁酯 Butyl acetate	乙苯 Ethylbenzene	间/对二甲苯 m/p -Xylene	邻二甲苯 o -Xylene	总量 Amount of VOCs
未印刷塑料膜 Unprinted plastic film	0.016	0.034	*	0.051	-	-	-	0.101
印刷塑料膜 Printed plastic film	0.021	0.052	0.045	0.069	0.047	0.084	0.053	0.371
塑料复合膜 Plastic laminated films	0.031	0.057	0.039	0.082	0.035	0.102	0.074	0.420

* No detected

3.3.2 印刷油墨及粘合剂中 VOCs 的含量 对印刷油墨及粘合剂进行测试, 通过标准方程得到其中 VOCs 的含量(表 3)。

表 3 印刷油墨及粘合剂中 VOCs 的含量 (mg/kg)Table 3 Contents of VOCs in inks and binder (mg/kg)

样品 Samples	异丙醇 Isopropyl alcohol	乙酸乙酯 Ethyl acetate	苯 Benzene	乙酸丁酯 Butyl acetate	乙苯 Ethylbenzene	间/对二甲苯 m/p -Xylene	邻二甲苯 o -Xylene	总量 Amount of VOCs
黑墨 Black ink	0.437	0.201	0.189	0.138	0.052	0.125	0.117	1.259
黄墨 Yellow ink	0.446	0.187	0.102	*	-	0.035	0.026	0.796
品红墨 Magenta ink	0.325	0.123	-	0.052	-	0.043	0.058	0.601
白墨 White ink	0.159	0.106	-	0.063	-	0.034	0.025	0.387
粘合剂 Binder	0.112	0.247	-	0.135	-	0.038	0.016	0.548

* No detected

油墨及粘合剂中的挥发性有机物有所差异, 黑色油墨中含有这 7 种挥发性物质, 且含量较高; 其次是黄色和品红色油墨; 白色油墨中 VOCs 的含量较低。粘合剂中包含有异丙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、间/对二甲苯和邻二甲苯。这些物质会增加包装袋中 VOCs 的含量, 因此, 对印刷油墨及粘合剂中苯类溶剂进行合理控制, 是保证方便面塑料包装袋安全性的重要途径。

3.3.3 干燥时间对塑料袋中 VOCs 的影响 对印后的塑料复合膜在温度为 $23 \text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 50% 的环境中分别放置 1~10 d 后进行检测, 得到包装材料中 VOCs 的残留量。从图 2 可知, 随着干燥时间的延

长,从包装材料中检测出的 VOCs 呈减少的趋势,减少的速度随挥发物种类的不同而有所差异:乙酸乙酯、乙酸丁酯、间/对二甲苯相对于其它4种挥发物减少的速度快;7 d后这7种物质的含量趋于稳定。

3.3.4 干燥温度对塑料袋中 VOCs 的影响 将印后的塑料复合膜分别在 20, 25, 30, 35 和 40 °C 放置 2 d 后进行测试,包装袋中 VOCs 残余量变化见图 3。包装材料中 VOCs 残余量随干燥温度的升高而减少,表明较高温度下塑料对油墨的吸附力降低, VOCs 比较容易挥发。可见,升高干燥温度有利于减少方便面塑料包装中 VOCs 的残留量。

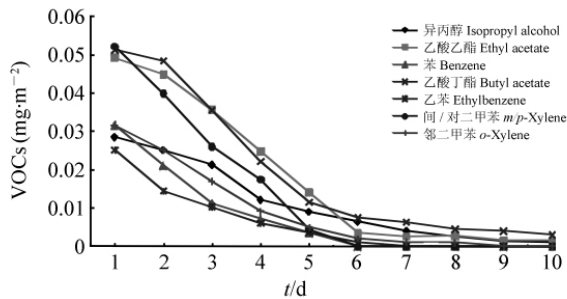


图2 包装袋中 VOCs 残余量与干燥时间的关系

Fig. 2 Relationship between residual quantity of VOCs in plastic packages and drying time

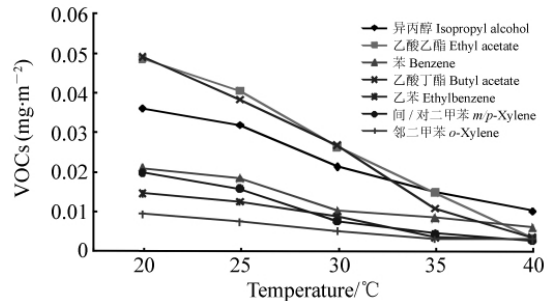


图3 包装袋中 VOCs 残余量与干燥温度的关系

Fig. 3 Relationship between residual quantity of VOCs in plastic packages and drying temperature

4 结论

本研究对塑料袋装方便面印刷包装材料中的 7 种 VOCs 进行了检测分析,对包装的安全性进行了评定,并且研究了干燥时间与干燥温度对包装中 VOCs 迁移的影响。结果表明,本方法检测结果稳定可靠;降低印刷油墨及粘合剂中苯类溶剂的含量是保证方便面包包装材料安全性的重要途径;延长干燥时间、升高干燥温度,方便面塑料包装中 VOCs 的残留量有不同程度的降低。

References

- LI Ming-Yuan, HU Yin-Chuan(李明元,胡银川). *Journal of Food Science and Biotechnology*(食品与生物技术学报), **2010**, 29(1): 14~17
- LI Li-Ping, HUANG Ling-Yan, ZHANG Yan, DONG Gui-Qing, ZHANG Peng-Ju(李丽萍,黄凌燕,张焱,董桂清,张鹏举). *Journal of Environment and Health*(环境与健康杂志), **2010**, 27(5): 415~417
- WANG Jing, CAI Feng-Yun, ZENG Qiang, YANG Xu(王婧,蔡凤云,曾强,杨旭). *Journal of Medical Research*(医学研究杂志), **2009**, 38(9): 16~18
- MA Qiang, BAI Hua, WANG Chao, ZHANG Qing, ZHOU Xin, DONG Hui, WANG Bao-Lin(马强,白桦,王超,张庆,周新,董辉,王宝磷). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2010**, 38(2): 197~201
- ZHANG Lie-Yin(张烈银). *Plastics Packaging*(塑料包装), **2005**, 15(6): 7~10
- SU Chuan-Jian, ZHANG Li-Ming(苏传健,张黎明). *China Printing Materials Market*(中国印刷物资商情), **2006**, 10: 54~56
- Triantafyllou V I, Demertzi K A, Demertzis P G. *Food Chemistry*, **2007**, 101(4): 1759~1768
- Buchalla R, Boess C, Bogl K W. *Applied Radiation and Isotopes*, **2000**, 52(2): 251~269
- ÓEzquerro B P, Tena M T. *J. Chromatogr. A*, **2003**, 985(1-2): 247~257
- ÓEzquerro B P, Tena M T. *J. Chromatogr. A*, **2002**, 963(1-2): 381~392
- ÓEzquerro B P, Tena M T. *J. Chromatogr. A*, **2003**, 999(1-2): 155~164
- WU Ke-Qin, CHEN Hai-Dong(吴克勤,陈海东). *Chemical World*(化学世界), **2005**, (4): 219~222
- XU Hua, ZHANG Jing-Hua, CHEN Shun-Cong, CAO Hong(许华,张经华,陈舜琮,曹红). *Modern Scientific Instruments*(现代科学仪器), **2008**, (1): 85~86
- LI Wei, XU Hua, CHANG Yu-Wen, CAO Bao-Sen, WANG Chao-Hui, CAO Hong(李伟,许华,常宇文,曹宝森,王朝晖,曹红). *Chemical Reagents*(化学试剂), **2007**, (29): 481~482

- 15 WEI Li-Ming, LI Ju-Bai, LI Chen(魏黎明,李菊白,李辰). *Analysis and Testing Technology and Instruments* (分析测试技术与仪器), **2003**, (3): 178 ~ 181
- 16 LIANG Xue-Kai, JIANG Jie, FEI Qiang, ZHOU Jian-Guang, LI Ming, XU Xiao-Yu, JIN Qin-Han(梁学凯,姜杰,费强,周建光,李明,许晓宇,金钦汉). *Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis)* (理化检验-化学分册), **2007**, 43: 627 ~ 628
- 17 ZHAO Yun-Fang, LU She-Ming, QU Guo-Fu, LIU Chun-Bo, MENG Zhao-Yu, NI Chao-Min, CAO Qiu-E, LIAO Ming-Ming(招云芳,陆舍铭,曲国福,刘春波,孟昭宇,倪朝敏,曹秋娥,缪明明). *Journal of Instrumental Analysis*(分析测试学报), **2009**, 28(8): 954 ~ 957
- 18 YU Jiang, MA Ting-Rui(于江,马庭瑞). *Packaging Engineering*(包装工程), **2009**, 30(6): 30 ~ 31
- 19 XIE Li, YANG Lei(谢利,杨蕾). *Journal of Instrumental Analysis*(分析测试学报), **2010**, 29(8): 827 ~ 831
- 20 *Plastic Laminated Films and Pouches for Packaging-Dry Lamination and Extrusion Lamination*(包装用塑料复合膜、袋干法复合、挤出复合通则). National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准) GB/T 10004-2008

Analysis of Volatile Organic Compounds in Printing and Plastic Packaging Materials of Instant Noodles by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry

XIE Li^{*}, YU Jiang, REN Peng-Gang, DIAO Sha-Sha, Li Shuang

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

Abstract A headspace gas chromatography/mass spectrometric (HS/GC-MS) method was used to analyze seven volatile organic compounds (VOCs) including isopropyl alcohol, ethyl acetate, benzene, butyl acetate, ethylbenzene, *m/p*-Xylene, *o*-Xylene in printing and packaging materials of instant noodles. The important experiment parameters related to the HS/GC-MS method were optimized, equilibrium temperature of 80 °C and headspace equilibrium time of 40 min. In the experiment, linear calibration curves of the seven VOCs were obtained with correlation coefficients of more than 0.9991, the detection limits were in the range of 0.004 - 0.007 mg/m², the recoveries ranged from 93% to 102% with RSD less than 3.1%. The results indicated unprinted plastic film contained isopropyl alcohol, ethyl acetate, butyl acetate, printed plastic film contained the seven VOCs, and the contents of the three VOCs including isopropyl alcohol, ethyl acetate and butyl acetate were higher than unprinted plastic film. Plastic laminated films contained the seven VOCs, the contents of the five VOCs including isopropyl alcohol, ethyl acetate, butyl acetate, *m/p*-Xylene, *o*-Xylene were higher than printed plastic film, and the contents of benzene and ethylbenzene were lower. The amount of the seven VOCs in the plastic laminated films was 0.42 mg/m², and the benzene solvent content was 0.25 mg/m². The content of VOCs in black ink was higher, followed by yellow ink and magenta ink, while white ink had the lower content. Binder contained isopropyl alcohol, ethyl acetate, butyl acetate, *m/p*-Xylene, *o*-Xylene. Reducing benzene solvent contents in printing inks and binder was an important procedure to ensure the safety of the packaging materials of instant noodles. Longer drying time and higher drying temperature could help reduce the residual quantity of VOCs in packages of instant noodles.

Keywords Headspace gas chromatography and mass spectrometry; Volatile organic compounds; Printing and packaging materials; Instant noodles

(Received 15 April 2011; accepted 26 April 2011)