



微波条件下二苯甲酮与1-羟基环己基苯基甲酮从微波纸向Tenax中的迁移规律

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

(1.暨南大学食品科学与工程系, 广东 广州 510632; 2.广东省普通高校产品包装与物流重点实验室, 广东 珠海 519070; 3.暨南大学包装工程研究所, 广东 珠海 519070)

摘要: 采用高效液相色谱法(HPLC)对不同微波100、250、440、600W条件下二苯甲酮(BP)和1-羟基环己基苯基甲酮(HCH)从微波纸向脂肪类模拟物Tenax中的迁移规律进行研究。在此基础上, 将微波加热的迁移结果与常用恒温迁移实验方法的结果进行比较。结果表明: BP在微波250W和440W时的最大迁移率几乎相同, 而HCH在微波440W和600W时最大迁移率几乎相同, 且微波条件下的最大迁移率小于常用恒温条件下的最大迁移率。除了功率的作用, 温度和所做功对BP和HCH的迁移也有影响, 且相比常用恒温加热的迁移实验, 微波加热能加快BP和HCH在脂肪类物质中迁移行为的发生, 但最大迁移率降低。

关键词: 二苯甲酮; 1-羟基环己基苯基甲酮; 微波; 微波纸; 脂肪类食品模拟物Tenax

Migration of Benzophenone and 1-Hydroxycyclohexyl-phenyl-ketone from Microwave Paper to Tenax under Microwave Heating

WANG Nan¹, HU Chang-ying^{1,2,*}, LI Dan¹, CHENG Juan^{2,3}, WU Yu-mei^{2,3}, WANG Zhi-wei^{2,3}

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

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

3. Packaging Engineering Institute of Jinan University, Zhuhai 519070, China)

Abstract: The migration of benzophenone (BP) and 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone (HCH) from microwave paper to Tenax in microwave oven at heating power levels of 100, 250, 440 W and 600 W was investigated by high performance liquid chromatography (HPLC). In order to explore the effects of different heating modes, the migration was also conducted under constant heating temperature. Almost equal maximum migration of BP was observed at 250 W and 440 W, and for HCH, almost equal maximum migration was observed at 440 W and 600 W. In addition, the maximum migration rate during microwave heating was lower than constant temperature heating. Besides heating power, temperature and work also affected the migration of BP and HCH. Compared with constant temperature heating, microwave heating could accelerate the migration of BP and HCH in lipid materials although the maximum migration rate was reduced.

Key words: benzophenone; 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone; microwave; microwave paper; Tenax

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)03-0041-05

近年来, 食品安全问题接踵而至, 人们对食品安全越来越关注。特别是最早在纸质类食品包装中发现的固化剂问题。2005年, 雀巢在意大利等欧洲国家因纸盒表面光油墨中含有固化剂而被全部收回的事件使固化剂和食品包装成为关注的焦点^[1]。人们对食品包装残留物中增塑剂等其他问题的研究不断增加, 但对固化剂的研究还不深入。紫外光固化剂因固化速度快、效果好、无溶剂

残留、成品质量高, 已逐渐取代有毒溶剂型油墨在食品接触材料中的应用^[2-3]。BP和HCH(结构式见图1~2)是常用的UV光固化剂^[4], 但由于它们的分子质量小, 很容易迁移至食品中^[5-6]。1995年, Johns等^[7]发现油墨中的光固化剂出现在微波食品中。2009年5月, 欧盟委员会食物链和动物健康常务委员会(SCFCAH)规定食品接触材料用印刷油墨中BP的特定迁移量为0.6mg/kg^[8]。我国规定橡胶中

收稿日期: 2012-01-07

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(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: 王楠(1988—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品包装。E-mail: wnwjkqyz@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

BP的特定迁移量为0.6mg/kg^[9]。但是目前还没有相关法规来限制与规范食品接触用纸质类包装材料中固化剂的残留量问题,固化剂仍然是一个潜在的健康威胁。

在不断追求快速的高质量生活的当今社会,微波炉已成为一种生活的必需品。目前国内外对于迁移实验的研究基本上都采用恒温加热的方法,国内还没有有关微波条件下纸质中光固化剂向食品中迁移规律的研究,国外也鲜有,只有Johns等^[7]研究过BP在微波条件下从纸中向食品中的迁移,而刘志刚等^[10]研究了微波条件下抗氧化剂的迁移。日常生活中微波经常用来解冻和加热含脂量比较高的食品,所以实验选用家庭微波中比较常用的100、250、440、600W进行研究。而Tenax是欧盟在官方指令82/711/EEC的第2次修改中规定作为检测脂肪类食品的模拟物,且由于热稳定好,常被用在高温食品迁移实验中^[11-13]。本实验研究微波对二苯甲酮(BP)、1-羟基环己基苯基甲酮(HCH)向脂肪类食品的迁移规律,考察了功率、温度和时间等影响因素,并对微波和常用恒温加热两种加热方式对迁移的影响进行了比较。

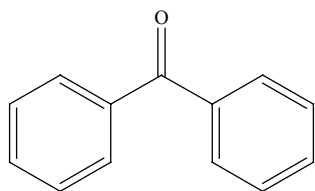


图1 BP的分子式结构
Fig.1 Chemical structure of BP

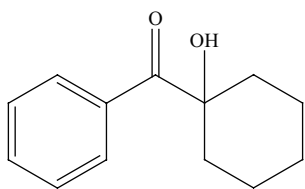


图2 HCH的分子式结构
Fig.2 Chemical structure of HCH

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

微波纸 台州市某日用品有限公司。

Tenax(密度0.23g/mL) 荷兰Buchem Bv公司;二苯甲酮(BP,纯度99%)、1-羟基环己基苯基甲酮(HCH,纯度99%) 美国Sigma-Aldrich公司;无水乙醇(分析纯) 天津市大茂化学试剂厂;乙腈(色谱纯) 美国Dikma公司。

1.2 仪器与设备

Waters Alliance 2695 高效液相色谱仪(配Waters 2487 紫外检测器) 美国Waters公司;EPED-10TS 超纯水器

南京易普易达科技发展有限公司;AL204 电子分析天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;微量加样枪 德国Brand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;DHG-9140A 恒温箱 上海一恒仪器公司;FISO微波炉(带温度场测试) 日本松下电子公司。

1.3 方法

1.3.1 高效液相色谱条件

色谱柱: X-Terra RP18(4.6mm×150mm, 5.0μm);流速: 1.0mL/min;柱温: 30℃;检测波长BP为256nm, HCH为246nm;流动相: 水-乙腈体积比1:1;进样量: 20μL。

1.3.2 迁移实验

1.3.2.1 标准溶液的制备

分别量取150μL的BP、HCH标准品于500mL容量瓶中,用无水乙醇定容,超声1min使其完全溶解,配成300mg/L的标准溶液。

1.3.2.2 纸样处理

将微波纸裁成1cm×4cm的纸样,用铝箔膜包裹,以备实验。

1.3.2.3 固化剂富集实验

取10mL配好的标准溶液于20mL的具塞试管中,将纸样浸泡在溶液中,室温静置2h后取出纸样,在室温条件下避光晾干,以备实验。

1.3.2.4 纸样初始质量浓度测定

取10mL无水乙醇溶液于20mL的具塞试管中,将富集完成的纸样放入试管使其完全浸泡在无水乙醇溶液中,超声15min后取1mL注入液相进样瓶。每组实验做3组平行样。

1.3.2.5 微波和恒温实验

称取0.1000g的Tenax均匀平铺在富集完成的纸样上,放在密闭的棕色高硼硅玻璃瓶中,分别进行微波实验或恒温实验。微波实验在带温度传感器的微波炉内进行,恒温实验在恒温烘箱中进行。根据微波炉内温度上升速率和迁移率变化速率选定实验时间,直到纸样发生发黄现象前为止,确切的实验功率、温度、时间如下: 100W: 2、4、7、11、16、22、30min; 250W: 2.5、5.0、7.5、10.0、12.5、15.0、20.0、25.0、27.5、30.0min; 440W: 3.0、6.0、9.0、12.0、12.5、13.5、15.0min; 600W: 2、3、4、5、6、7、8、9、10min; 70℃: 5、10、15、20、25、30、60、90、120、150、180、240、360、480、540min; 92℃: 3、6、9、12、15、20、25、30、45、60、90、120、150、180min。每组实验做3组平行样。

1.3.2.6 萃取

将迁移实验后的脂肪类食品模拟物Tenax分别收集,用2mL的无水乙醇萃取,在室温下轻微振荡1.5h,静置

0.5h后取上清液,通过0.45 μ L有机滤膜过滤,注入液相进样瓶中,以备进样。

1.3.3 迁移率的计算

将1.3.2.4节和1.3.2.6节的样品进液相分别得到纸张初始平均质量浓度(ρ_{Paper} , mg/L)和迁移后Tenax中的平均质量浓度(ρ_{Tenax}),按下列公式计算迁移率。

$$\text{迁移率}/\% = \frac{\rho_{\text{Tenax}} V_2}{\rho_{\text{Paper}} V_1} \times 100$$

式中: $V_1=10\text{mL}$; $V_2=2\text{mL}$ 。

2 结果与分析

2.1 标准曲线绘制与检测限确定

表1 线性方程和检出限

Table 1 Linear equations and detection limits

物质	线性方程	相关系数(R^2)	检测限/(mg/L)
BP	$Y=118881X-5733$	0.999	0.1
HCH	$Y=60368X-10389$	0.999	0.1

将标准品配成质量浓度为0.1~40mg/L的系列标准溶液,分别做高效液相色谱检测,以BP、HCH的峰面积(Y)为纵坐标,以BP、HCH的质量浓度为横坐标(X , mg/L)绘制标准曲线,由表1可知,相关系数均在0.999以上。

2.2 不同微波条件下的迁移曲线和最大迁移率比较

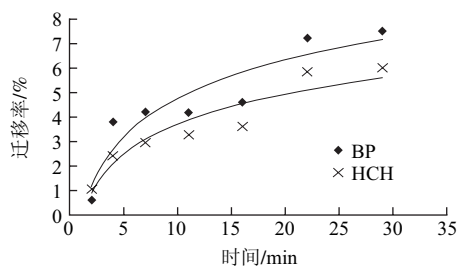


图3 100W微波条件下迁移曲线

Fig. 3 Migration curves of BP and HCH at 100 W

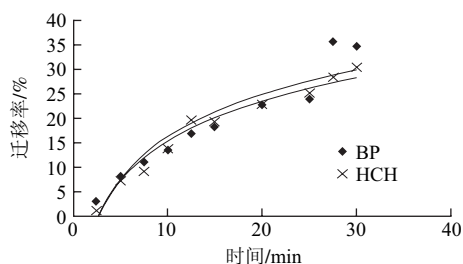


图4 250W微波条件下迁移曲线

Fig. 4 Migration curves of BP and HCH at 250 W

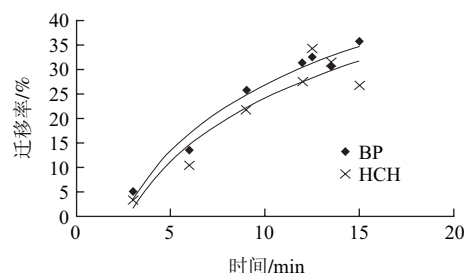


图5 440W微波条件下迁移曲线

Fig. 5 Migration curves of BP and HCH at 440 W

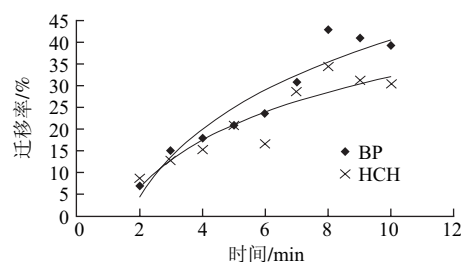


图6 600W微波条件下迁移曲线

Fig. 6 Migration curves of BP and HCH at 600 W

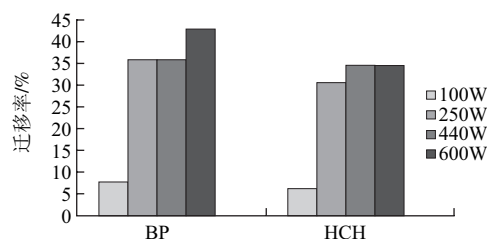


图7 不同微波条件下的最大迁移率比较

Fig. 7 Maximum migration of BP and HCH at different microwave power levels

由图3~6可知,BP、HCH微波条件下的迁移规律相似。100W微波条件下,微波炉内的温度上升明显缓慢,15min后基本停留在50℃左右,BP、HCH的迁移率也比较低。且微波加热情况下,纸张及Tenax在相对较短时间内有变黄现象发生,且增长加热时间,迁移率并没有升高,反而有下降趋势。由图7可知,BP在250W和440W时的最大迁移率接近,达到最大迁移率时的时间分别约为27.5min和15min,此时微波对其所做的功基本相同。而HCH在440W和600W时最大迁移率接近,此阶段的微波炉内的温度都为92℃左右。可见微波条件下,除了功率,所做功和温度对迁移也有影响。

2.3 不同温度恒温条件下的迁移曲线

为了更好地研究微波对光固化剂迁移的影响,对BP、HCH在250W微波条件下达到最大迁移率时对应的温度70℃和440W及600W达到最大迁移率时对应的温度



92℃条件下进行恒温加热迁移实验,并对这两种加热方式对迁移的影响进行比较。

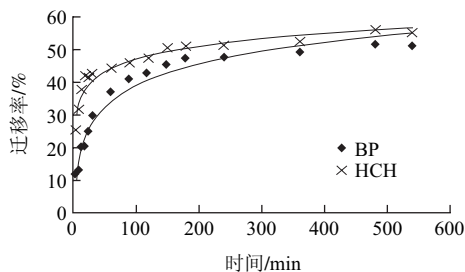


图8 烘箱70℃恒温条件下迁移曲线

Fig.8 Migration curves of BP and HCH at 70℃

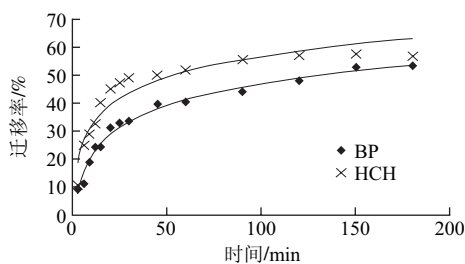


图9 烘箱92℃恒温条件下迁移曲线

Fig.9 Migration curves of BP and HCH at 92℃

由图8、9可知,在目前常用来研究迁移行为的恒温实验中,随着温度的增加,BP、HCH达到迁移平衡所需的时间越来越短,而BP和HCH的最大迁移率并没有太大的变化,且热能对BP、HCH的最大迁移率的影响作用没有呈很明显的相关性。相比微波加热条件,恒温条件下纸样和Tenax在较长时间内未见发黄现象发生,且达到迁移平衡所需的时间较长。但是对比图2、4,BP和HCH在恒温下的最大迁移率都比同样温度相应的微波条件下的最大迁移率大。

2.4 不同加热方式对光固化剂迁移行为的影响

由BP和HCH的分子结构可知,BP和HCH都属于极性小分子物质,而纸张对于弱极性和挥发性物质迁移的阻隔性很差^[14],使其较容易从纸中迁移至脂质食品中。微波是一种频率极高的电磁波(本实验2450MHz),能穿透到介质内部,促成分子运动和相互摩擦产生热量而达到加热的目的。而恒温加热则是一种从表面到内部的加热方式。家用微波中最常用的是250W(解冻功率)和600W(加热功率),所以实验重点对250W和600W的迁移规律进一步分析。由图10可知,在微波条件下达到最大迁移率时所需要的相同时间间隔的恒温条件下,BP和HCH的迁移率都小于微波条件下的迁移率。在微波440W时亦如此。由图11可知,恒温条件下的最大迁移率比微波条件下的最大迁移率大,但是恒温条件下达到迁移平衡时所需的时间长。70℃恒温条件下,BP基本在180min时达到迁移平衡,而HCH则在150min时达到迁移平衡。92℃恒温条件下,BP和HCH基本都在90min时达

到迁移平衡。这说明微波加热能加快迁移的进行,即提高迁移速率,而恒温加热能更多地使光固化剂发生迁移行为,即增大迁移量。

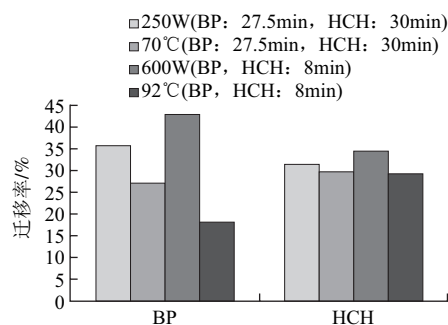


图10 不同加热方式BP和HCH的迁移率

Fig.10 Effect of different heating methods on migration rates of BP and HCH

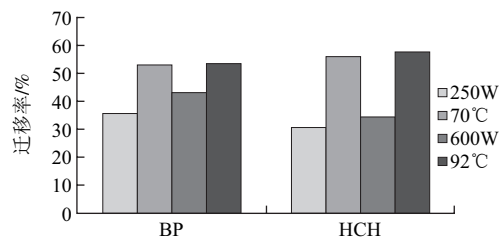


图11 不同加热方式BP和HCH的最大迁移率

Fig.11 Effect of different heating methods on maximum migration rates of BP and HCH

2.5 微波加热对不同光固化剂迁移行为的影响

各恒温条件下,HCH达到迁移平衡时最大迁移率比BP达到迁移平衡时最大迁移率高。但在微波条件下,HCH最大迁移率都比BP的最大迁移率略低。这可能与微波独特的加热方式有关。

微波加热与被加热物质的电极性有密切的关系,极性大的介质更容易受微波加热^[15]。而从BP和HCH的结构式可以看出,HCH的极性大于BP,但微波下HCH的迁移率却比BP的迁移率小。可见极性并不是唯一影响迁移率的因素。微波加热的最大特点是热从内部产生,促进内部分子的运动。这种内部加热的特点使分子内部的温度要高于微波炉内温度传感器测的温度,所以微波加热过程中极有可能使沸点更小或挥发性更好的HCH从纸张中迁移至食品模拟物中而又挥发至空气中。以600W、8min微波为例,以迁移完成后迁移至Tenax中的HCH含量与纸张中残留的HCH含量的总和和纸张初始富集上的HCH的含量的比值作为参考,发现在微波600W、8min(传感器测的温度为92℃)后,比值要远小于1,从侧面可以初步推测出HCH极可能挥发至空气中。这一现象说明,原来纸张中的小分子物质很有可能迁移到食品中的同时迁移到周围空气中,而这种行为能力受多方面的影响。对于这方面的研究我们还在继续深入。



3 结 论

通过不同恒温下实验结果的对比可以得到, 相同的纸张和模拟物的条件下, 因迁移过程的分配系数基本相同, BP、HCH的最大迁移率相比温度, 更受加热时间的影响。

通过微波与恒温条件下BP和HCH迁移速率的比较, 得到微波能加快向脂肪类模拟物中迁移行为的发生, 提高迁移速率, 可以大大减少达到最大迁移率的时间。

微波条件下 BP和HCH的最大迁移率比在恒温条件下的最大迁移率小很多, 可见微波加热和恒温加热两种加热方式对BP和HCH迁移的影响不同, 需要进一步研究。

参考文献:

- [1] European Commission. Migration of isopropylthioxanthone (ITX) from carton packaging. The rapid alert system for food and feed (RASFF)[R]. European Commission, Annual Report, 2005.
- [2] 韩佳, 于艳军, 李宁涛, 等. 食品接触材料表面印刷油墨中光引发剂的高效液相色谱-串联质谱法检测和迁移研究[J]. 分析化学, 2011, 39(9): 1387-1393.
- [3] 黄秀玲, 刘志刚, 王志伟, 等. 纸塑复合包装材料中模拟污染物的GC检测技术[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(10): 124-127.
- [4] 魏杰, 金养智. 光固化涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [5] TRIANTAFYLLOU V I, AKRIDA-DEMERTZI K, DEMERTZIS P G. A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices[J]. Food Chemistry, 2007, 101: 1759-1768.
- [6] ANA S S, CATARINA A, ISABEL C, et al. Study of the migration of photoinitiators used in printed food-packaging materials into food simulants[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry Article, 2009, 57: 9516-9523.
- [7] JOHNS S M, GRAMSHAW J W, CASTLE L, et al. Studies on functional barriers to migration 1. Transfer of benzophenone from printed paperboard to microwaved food[J]. Allemagne, 2005, 91(3): 69-73.
- [8] European Commission Health and Consumers Directorate-General. Conclusions of the meeting of 06 March 2009, standing committee on the food chain and animal health, section toxicological safety[C]. Brussels, 2009.
- [9] 王竹天, 樊永祥, 卞华松, 等. GB 9685—2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S]. 2008.
- [10] 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.
- [11] VASILEIOS I F, KONSTANTOULA K A, PANAGIOTIS G D. Migration studies from recycled paper packaging materials: development of an analytical method for rapid testing[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 467: 235-260.
- [12] MARIA D F P, JORGE C O, JOEL R P, et al. Modelling migration from paper into a food simulation[J]. Food Control, 2011, 22: 303-312.
- [13] NERIN C, CONTIN E, ASENSIO E. Kinetic migration studies using porapak as solid-food stimulant to assess the safety of paper and board as food-packaging materials[J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 387: 2283-2288.
- [14] SONJA G, MATTHIAS B, MATTHIAS K, et al. Analysis and migration of phthalates in infant food packed in recycled paperboard[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry Article, 2009, 57: 10675-10681.
- [15] 李晨曦. 载甲苯活性炭微波辐射再生的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.