

聚丙烯食品保鲜盒中纳米银迁移研究

马洁清¹, 徐坚琪¹, 赵凯^{1*}, 关荣发², 吴晓芳¹, 卢伦¹, 郑春翠¹

(1. 杭州市质量技术监督检测院, 浙江杭州 310019; 2. 中国计量学院海洋食品加工质量控制技术与仪器浙江省工程实验室, 浙江杭州 310018)

摘要 [目的]研究不同因素对聚丙烯食品保鲜盒中纳米银迁移的影响。[方法]采用电镜、马尔文粒度分布仪在不同的浸泡基质、时间和温度下对聚丙烯保鲜盒中纳米银的形态和大小分布进行研究, 采用电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)测定保鲜盒中纳米银的含量。[结果]聚丙烯保鲜盒中的纳米银在3种不同的浸泡基质(水、4%乙酸、正己烷)中均有一定的迁移量, 其中在模拟油类浸泡液中检测到的纳米银含量最高, 其次依次为在酸类和水类模拟液中; 在相同的浸泡液条件下, 保鲜盒中纳米银的迁出浓度与浸泡时间、反应温度均呈正相关。[结论]该研究可为控制食品接触材料中纳米成分的释放对人体的危害和环境的影响提供参考。

关键词 纳米银; 食品保鲜盒; 迁移

中图分类号 TS206.4 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)32-0085-04

Migration of Silver Nanoparticles in Polypropylene Food Packaging Materials

MA Jie-qing, XU Jian-qi, ZHAO Kai^{*} et al (Hangzhou Institute of Calibration & Testing for Quality and Technical Supervision, Hangzhou, Zhejiang 310019)

Abstract [Objective] To research the effects of different factors on the migration of silver nanoparticles in polypropylene food packaging materials. [Method] Electron microscopy and Malvern particle size analyzer were used to study the shape and size distribution of nano-silver in polypropylene crisper at different immersion matrix, time and temperature. The content of nano-silver in crisper was detected by ICP-MS. [Result] Nano-silver in polypropylene crisper had a certain amount of migration in three different immersion matrix (water, 4% acetic acid and n-hexane), content of nano-silver in the simulation of oil soaking liquid was the highest, followed by acids and water class simulation solution. Under the same soaking solution conditions, the migrations of nano-silver in crisper were positively correlated with the immersion time and reaction temperature. [Conclusion] This research provides references for the effects of the control of nano-ingredients release in food contact materials on the human health and environment.

Key words Nano-silver; Food crisper; Migration

纳米银的抗菌性能比一般的银颗粒更强, 纳米银凭借其广谱高效的杀菌性能, 被广泛应用到食品工业的各个领域^[1-6]。添加了纳米银的食品包装材料得到了改性, 与传统包装材料相比, 具有良好的机械性能、优良的物理性能和加工性能等, 这些优势极大地可能地延长了食物的货架期, 提高了食物的安全性能^[7-11]。何强等研究得出, 向食品保鲜材料中添加纳米银能有效抑制乙烯的产生, 进而提升食品保鲜能力^[12]。宋益娟等对比了纳米银聚乙烯保鲜袋和普通聚乙烯保鲜袋对酱鸭品质的影响, 结果发现纳米包装材料对酱鸭具有更好的保鲜效果, 抑制了微生物生长的同时降低了挥发性盐基氮的产生^[13]。近年来, 随着纳米技术在食品包装领域的应用和发展, 越来越多的纳米食品接触用材料被研制并且进入到人们的日常生活中来^[14]。食品包装材料或食品餐盒等中添加的纳米材料可能会通过扩散或溶解迁移到与其接触的食物中引起食品安全问题^[15-17]。笔者研究了食品接触材料中纳米材料的迁移影响因素, 以期研究纳米材料对人体的危害和环境的影响提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料 纳米银保鲜盒, 材质为聚丙烯(PP), 产地为韩国。主要试剂: 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 银单元素标准溶液(阿拉丁), 乙酸(分析纯), 乙醇(分析纯), 正己烷(分析纯), 硝酸(优级纯), 过氧化氢(优级纯)。

基金项目 杭州市质量技术监督系统科研计划项目(杭质科201404)。
作者简介 马洁清(1988-), 女, 江苏徐州人, 助理工程师, 硕士, 从事食品接触材料与食品安全研究。* 通讯作者, 高级工程师, 从事食品接触材料与食品安全研究。
收稿日期 2016-09-23

主要仪器: CEM-MARS 微波消解仪, CEM, 美国; NexION 300X 电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS), 珀金埃尔默股份有限公司, 美国; 日立 SU8010 FE-SEM 扫描电镜, 日本日立公司; 马尔文 Nano-S90 纳米粒径分析仪, 英国 Malvern 公司; HH-S 6 数显式恒温水浴锅, 金坛市良友仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 浸泡试验条件的确定。该试验采用国家标准 GB/T 5009.156—2003: 食品包装材料和衍生物品的浸泡试验办法^[18], 试验选取3种模拟液为基质: 蒸馏水、4%醋酸溶液和正己烷, 以此分别模拟水类、酸类、油类性质的食物。准确称取一定质量的包装材料样品, 浸泡于3种食品浸泡模拟液中, 根据美国食品药品监督管理局相关标准中规定的迁移全浸泡标准, 每12 g 材料全浸入100 mL 食品浸泡模拟物中, 拿锡箔纸密封瓶口, 置于70 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅内恒温2 h, 进行避光浸泡反应。该试验选定25、40、60、70、100 $^{\circ}\text{C}$ 5个温度, 分别在0.5、1.0、2.0、4.0、6.0 h 以及1、2、3、5、7、10 d 的时间内做迁移浸泡试验。

1.2.2 SEM 表征测定。准确称取20.00 g 试样原料, 置于通风橱中煅烧, 直至无浓烟产生, 将产物全部置于马弗炉内, 500 $^{\circ}\text{C}$ 下继续灼烧, 直到剩余物呈灰白色。冷却后将其进行SEM 表征, 观察形貌。

1.2.3 粒径分布测定。使用马尔文 Nano-S90 纳米粒径分析仪测定浸泡液中纳米银的大小分布。

1.2.4 迁移含量的测定。选取不同浸泡液类别、反应温度、浸泡时间3个主要因素研究其对聚丙烯保鲜盒中纳米银迁移的影响, 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对浸泡后

得到的迁出物中含有的纳米银进行定量检测。

2 结果与分析

2.1 聚丙烯抗菌餐盒中纳米银的形貌 将含有纳米银成分的聚丙烯保鲜盒采用直接煅烧处理后,用扫描电镜 SEM 对样品形貌进行观察,图 1A 和图 1B 分别为煅烧处理后聚丙烯

保鲜盒不同部位下灰分中纳米银的 SEM 图谱。从图 1 中可以看出,保鲜盒中添加的纳米银基本以球形状态存在,其颗粒直径分布范围较广,多数在 50 ~ 500 nm,颗粒普遍较大、形状不一且团聚在一起。

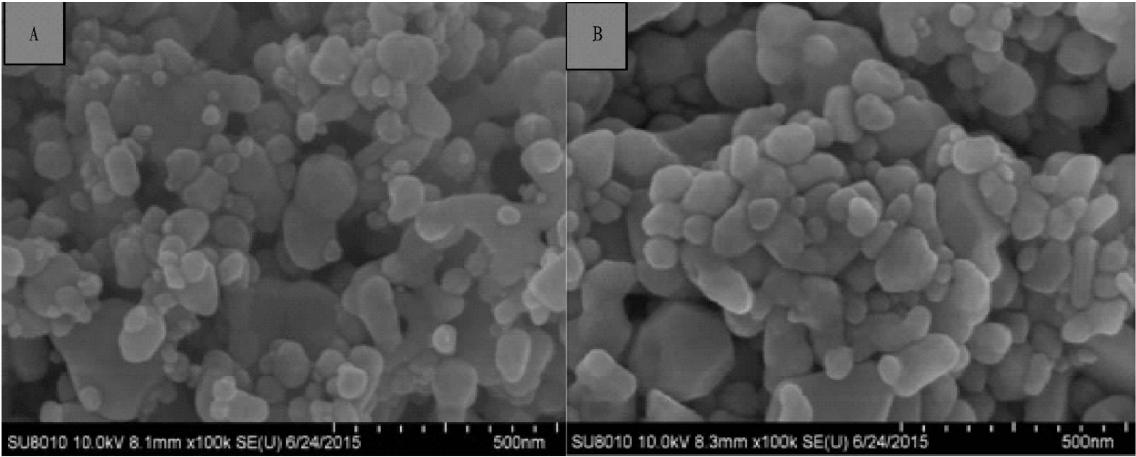


图 1 聚丙烯保鲜盒不同部位下灰分中纳米银的 SEM 图谱

Fig.1 SEM maps of nano-silver in ash in different parts of polypropylene crisper

2.2 聚丙烯抗菌餐盒中纳米银的粒径分布 Nano - S90 纳米粒径仪采用非静态光散射手段检测待测样品内部微粒子的布朗运动,根据系统的理论整合试验原始记录,获取微粒子的粒径尺寸大小和范围。Nano - S90 纳米粒径仪根据数量、体积和光强度 3 个指标来体现待测样品的粒径。由图 2 可以看出,纳米粒子的尺寸呈正态分布,平均尺寸为 385.5 nm。表 1 为各个粒径纳米银的百分比浓度。结果表明,纳米银微粒的形态为球状或类球状,尽管纳米银微粒的尺寸不能全部一致,但总体上看,纳米银颗粒的尺寸呈正态分布,平均尺寸为 385.5 nm,属于微纳米研究范围。

聚丙烯保鲜盒中纳米银迁移影响因素的研究。

表 1 纳米银的粒度百分比

Table 1 The percentage of nano-silver particle size			
尺寸 Size(Φ) nm	粒度百分比 Particle percentage// %	尺寸 Size(Φ) nm	粒度百分比 Particle percentage// %
105.7	0	396.1	14.6
122.4	0	458.7	14.3
141.8	0	531.2	12.5
164.2	0	615.1	10.0
190.1	0.9	712.4	7.0
220.2	3.4	825.0	4.1
255.0	7.0	955.4	1.9
295.3	10.5	1 106.0	0.5
342.0	13.2	1 281.0	0

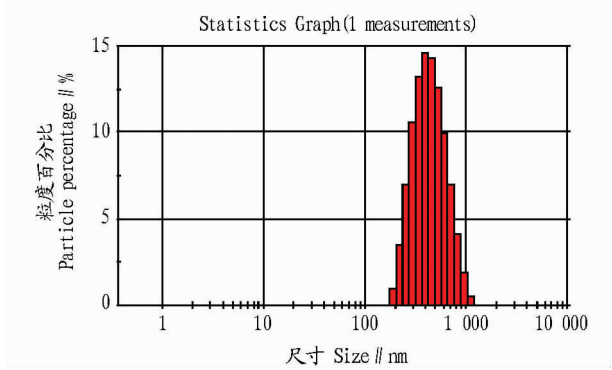


图 2 聚丙烯保鲜盒中添加的纳米银的尺寸分布

Fig.2 Size distribution of nano-silver in polypropylene crisper

2.3 食品保鲜盒中纳米银迁移含量的结果测定及分析 根据国家标准对食物接触用包装的浸泡试验办法准则,采用全浸泡法对样品进行避光浸泡处理后,利用电感耦合等离子质谱仪对迁出物中的纳米银进行定量测定。导致纳米银的迁出含量发生变化的原因有许多,主要涉及到样品本身的材质、食品浸泡液的类别、反应温度和接触时间等,该试验就选取浸泡液类别、反应温度、接触时间 3 个主要因素来进行对

2.3.1 不同浸泡液对聚丙烯保鲜盒中纳米银迁移的影响。选取 4 个不同温度和浸泡时间进行迁移含量的分析,即 3 种不同的浸泡液(水、4% 乙酸、正己烷)分别在 40 ℃ 时浸泡 2 h、40 ℃ 时浸泡 6 h、70 ℃ 时浸泡 2 h、70 ℃ 时浸泡 6 h 后测定纳米银的迁出量。从图 3 可以看出,相同的浸泡时间和温度下,聚丙烯保鲜盒中的纳米银在不同种浸泡液中迁移出的含量有所不同,其迁移量的结果大小依次为正己烷、4% 乙酸、水,即油类性质 > 酸类性质 > 水性质的食物。这一结果与关于食物类接触用包装材料中添加的有毒类有害类粒子的扩散迁移状况结果几乎一样。由于正己烷作为油性食品的模拟液,其本质属于有机类,根据相似相溶原理,有机物对高分子聚丙烯餐盒肯定存在溶胀效应(试验过程间期出现这一现象,抗菌餐盒在正己烷中浸泡一段时间后,箱体有了轻微的变化胀大),聚丙烯材料发生溶胀变形就会轻易地将添加包覆的银粒子释放到食品模拟液中。4% 乙酸作为酸性质食品的模拟液,其制造的酸性环境就会对银产生一定的腐蚀溶解作用,进而容易解释酸性质模拟液中银的迁出通常非常高的原因。

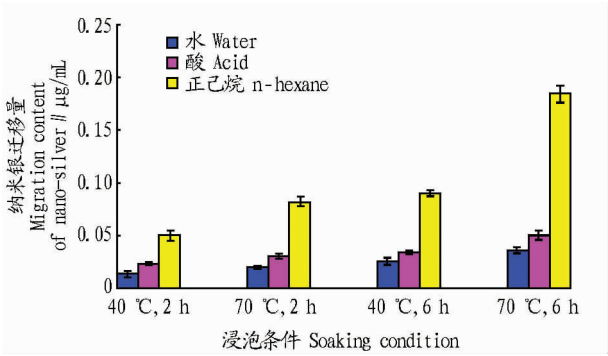


图3 3类浸泡液(水、酸、正己烷类)中迁移出的纳米银含量

Fig.3 The migration contents of nano-silver in three sock liquids (water, acid, n-hexane)

2.3.2 不同温度对聚丙烯保鲜盒中纳米银迁移的影响。该试验选取 25、40、60、70、100 $^{\circ}\text{C}$ 5 个不同的浸泡反应温度对保鲜盒中纳米银的迁移做出比较分析。图 4~6 为相同的基质中,保鲜盒中纳米银的迁移量随时间的变化情况,从中可以看出,随着温度的不断升高,同种浸泡液中保鲜盒中纳米银的释放量逐渐增多。

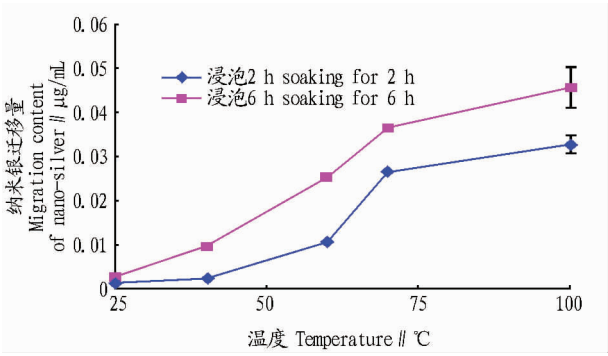


图4 纳米银在浸泡液为水中的迁移量随温度变化曲线

Fig.4 Change curve of nano-silver migration content with temperature in water soaking liquid

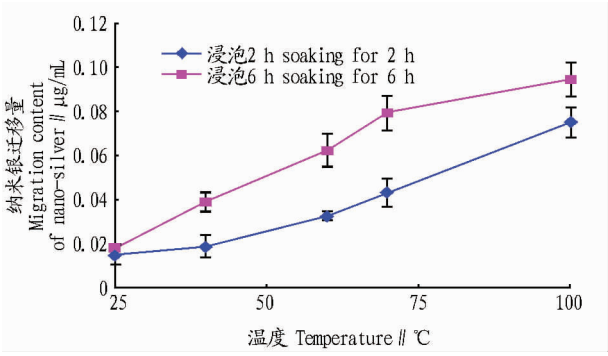


图5 纳米银在浸泡液为4%乙酸中的迁移量随温度变化曲线

Fig.5 Change curve of nano-silver migration with temperature in 4% acetic acid soaking liquid

2.3.3 不同时间对聚丙烯保鲜盒中纳米银迁移的影响。该试验选取 0~10 d 范围内浸泡时间对保鲜盒中纳米银迁移状况的影响。由图 7~9 可以看出,在相同食物浸泡基质中,当反应温度一定时,浸泡时间越久,纳米银的迁移量越多。

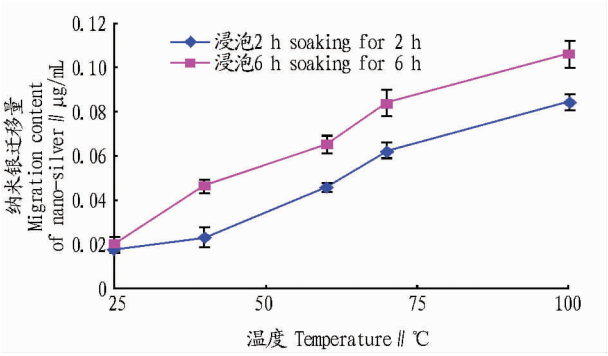


图6 纳米银在浸泡液为正己烷中的迁移量随温度变化曲线

Fig.6 Change curve of nano-silver migration with temperature in hexane soaking liquid

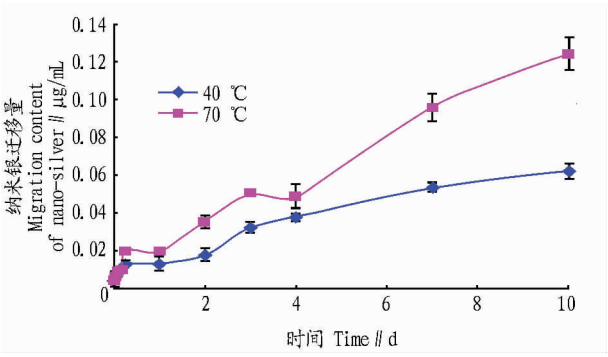


图7 纳米银在浸泡液为水中的迁移量随时间变化曲线

Fig.7 Change curve of nano-silver migration with time in water soaking liquid

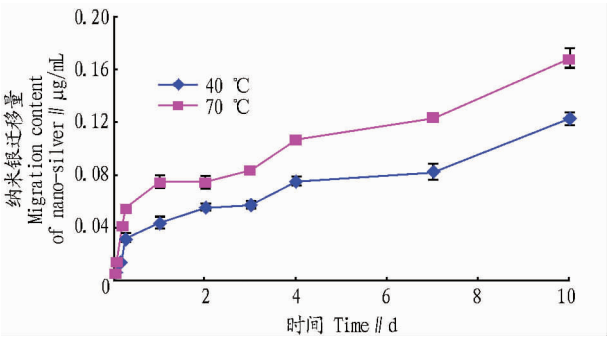


图8 纳米银在浸泡液为4%乙酸中的迁移量随时间变化曲线

Fig.8 Change curve of nano-silver migration with time in 4% acetic acid soaking liquid

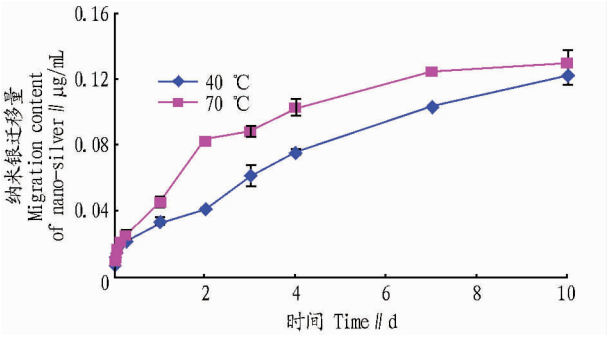


图9 纳米银在浸泡液为正己烷中的迁移量随时间变化曲线

Fig.9 Change curve of nano-silver migration with time in hexane soaking liquid

2.4 油类模拟浸泡液中纳米银的形貌及粒径分析 电子扫描电镜 SEM 是最广泛应用在材料和粒子的形貌表征,可最直观地体现样本材料形貌,为当代微小物质进行定性和表征的重要工具。图 10 为在温度 55 ℃、浸泡 15 d 时,使用正己烷模拟油类模拟液中从聚丙烯食品保鲜盒中迁移扩散出的固体颗粒进行扫描电镜所得的 SEM 照片。由图 10 可以看出,迁移物质中的纳米银大部分为球形状态,且大部分团聚在一起,同时纳米银微粒的直径分布不规则,直径范围在 30 ~ 500 nm,整体上看,迁移出的纳米银微粒大小都包含在纳

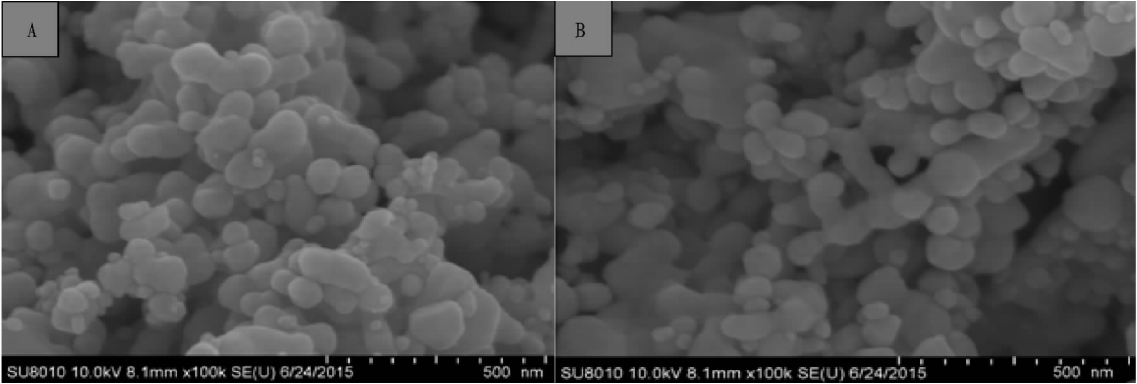
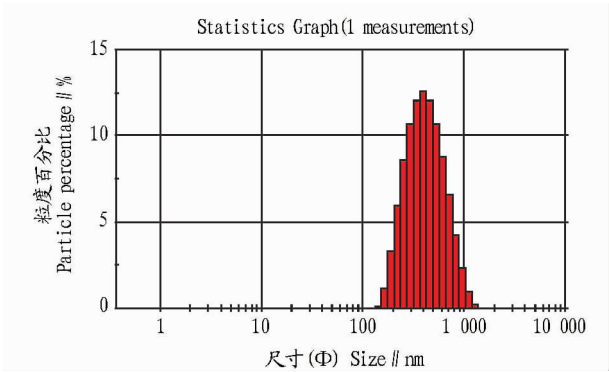


图 10 迁移物中纳米银形貌
Fig. 10 Nano-silver topography in migration



注:平均尺寸为 364.6 nm。
Note: Average size is 364.6 nm.

图 11 迁出的纳米银粒径分布

Fig. 11 Distribution of nano-silver particle size in migration

表 2 迁出的纳米银粒度百分比

Table 2 Particle percentage of nano-silver in migration

尺寸 Size(Φ) nm	粒度百分比 Particle percentage // %	尺寸 Size(Φ) nm	粒度百分比 Particle percentage // %
122.4	0	458.7	12.0
141.8	0.1	531.2	10.7
164.2	1.2	615.1	8.7
190.1	3.3	712.4	6.5
220.2	5.9	825.0	4.3
255.0	8.5	955.4	2.4
295.3	10.7	1 106.0	1.0
342.0	12.1	1 281.0	0.2
396.1	12.5	1 484.0	0

3 结论与讨论

聚丙烯餐盒中添加的纳米银在 3 种不同性质的浸泡液

米类相关商品的安全性评估范围内。
该试验根据 SEM 图谱可估算出单个迁移的纳米银粒子的尺寸直径,然而无法知道纳米粒子整体的粒径分布和平均粒径。图 11 为通过马尔文纳米粒径仪对迁移出的纳米银进行粒径分布检测,分析得到迁移出的纳米银粒径呈正态分布,平均粒径尺寸是 364.6 nm。表 2 为各粒径纳米银的含量百分比情况,根据此结果可进一步研究各个尺寸下粒径的迁移情况。

(水、4% 乙酸、正己烷)中均检测到不同的迁移,其中在模拟油类的浸泡液中检测到的纳米银浓度最高,其次为在酸性性质的浸泡液中;在相同的浸泡液条件下,保鲜盒内纳米银的迁出浓度与浸泡时间、温度呈正相关。这种现象可能由以下 2 种原因导致:①在一定反应温度下,延长纳米材料与浸泡液的作用时间会使得材料中的纳米粒子有更充分的时间扩散并溶于浸泡液中,但当达到饱和状态后,就不再溶解,即迁移浓度不再发生变化。②升高温度可能导致纳米粒子在浸泡液中的溶解度变大。根据 SEM 的形貌表征图谱可以发现,纳米银从餐盒迁移扩散进入浸泡液之后,依旧以球形状态存在,虽然纳米银粒子尺寸大小不均,且多团聚在一起,但其粒径分布尺度仍保持在微纳米和纳米等级范围内。

添加了含有纳米银的保鲜盒虽然在延长食品的货柜期上较普通的保鲜盒有着显著提高,但是纳米颗粒迁移后释放到食物中的毒性以及是否会造成食物的改性,仍需要进一步研究。

参考文献

[1] 刘焕亮,王慧杰,袁著革. 纳米银的抗菌原理及生物安全性研究进展[J]. 环境与健康杂志,2009,26(8):736-739.
[2] 曲锋,许恒毅,熊勇华,等. 纳米银杀菌机理的研究进展[J]. 食品科学,2010,31(17):420-424.
[3] 吴宗山,胡海洋,任艺,等. 纳米银的抗菌机理研究进展[J]. 化工进展,2015,34(5):1349-1356.
[4] 张慧,陈慧芝. 纳米银在食品贮藏加工中应用的研究进展[J]. 食品与生物技术学报,2012,31(4):365-372.
[5] 廖天录. 纳米包装材料在食品贮藏中的应用[J]. 中国包装工业,2014(16):10.
[6] 徐绍虎. 纳米材料在食品包装中的应用研究进展[J]. 包装工程,2011(13):108-111.

依然保持完整,未被降解;苗龄 2.5 年的油松、侧柏无纺布容器苗带袋栽植 1 年后成活苗木无纺布勒根效应不明显,而红竹柳无纺布容器扦插苗移植当年会因无纺布勒根而表现出生长差异^[9]。确定不同树种无纺布容器苗带袋栽植的勒根效应显现期有助于完善半干旱地区无纺布容器苗木栽植技术。

表 3 株高、地径、高生长 *t* 检验
Table 3 *t* test on plant height,ground diameter and height growth

树种 Tree species	指标 Indicator	分组 Grouping	均值 Mean	方差 Variance	观测数 Observed number	合并方差 Pooled variance	假设平均差 Assumed two-sample mean difference	合并后 自由度 The combi- ned degree of freedom	<i>t</i> 值 <i>t</i> - value	<i>t</i> 单尾 临界值 <i>t</i> -single tail threshold	<i>t</i> 双尾 临界值 <i>t</i> - double tail threshold
油松 <i>Pinus tabuliformis</i>	株高//cm	去袋	29.14	61.090	40	—	0	61	1.374	1.670	2.000
		带袋	26.09	119.257	35						
	地径//mm	去袋	9.77	3.247	40	—	0	59	0.101	1.671	2.001
		带袋	9.72	6.862	35						
侧柏 <i>Platycladus orientalis</i>	高生长//cm	带袋	10.74	22.333	40	20.553	0	73	1.512	1.666	1.993
		去袋	9.15	18.511	35						
	株高//cm	去袋	63.12	249.343	43	—	0	73	1.533	1.666	1.993
		带袋	56.93	420.328	40						
	地径//mm	去袋	10.37	4.928	43	—	0	67	1.443	1.668	1.996
		带袋	9.47	10.965	40						
	高生长//cm	带袋	25.65	80.285	40	81.872	0	81	0.233	1.664	1.990
		去袋	25.19	83.346	43						

注:—表示 *t* 检验基于双样本异方差假设;合并方差 >0,表示 *t* 检验基于双样本等方差假设;表中同一树种各指标的平均值均未达 0.05 差异显著性水平。
Note:— showed *t* test based on two-sample un-equal variance hypothesis. A pooled variance showed *t* test based on two-sample equal variance hypothesis. Every *t* value for the difference between two means was less than the significant difference threshold of one or two tailed *t* test in the level of $\alpha = 0.05$, so there had no difference between the two means of every indicator of the same tree seedlings.

(3)半干旱地区无纺布容器袋被埋于土壤后降解缓慢,因此苗木不宜带袋栽植。该试验未能确定无纺布容器袋完全降解所需时间。为避免带袋栽植对容器袋苗木产生不良影响,利用无纺布容器苗木造林或培育园林绿化苗木时,应在埋土前取下无纺布容器袋。

参考文献

[1] 王月海, 房用, 史少军, 等. 平衡根系无纺布容器苗造林试验[J]. 东北林业大学学报, 2008, 36 (1):14-15, 38.
[2] 许传森. 轻基质、网袋容器、育苗技术与生产线[J]. 林业科学研究, 2005(3):369.
[3] 王月海. 山东干旱瘠薄山地造林新技术试验[J]. 中国水土保持科学, 2007,5(2):60-64, 80.
[4] 王耀辉, 李雯, 贺有德, 等. 油茶轻基质网袋容器苗“一步法”培育及“鸡窝型”造林技术[J]. 林业实用技术, 2014 (9):31-34.

[5] 孙宝成, 蔡胜国, 陈志刚. 落叶松轻基质网袋容器苗造林技术[J]. 河北林业科技, 2010 (3):99.
[6] 田军, 徐国山. 樟子松轻基质网袋容器育苗及造林技术[J]. 安徽农学通报, 2011,17(8):119, 128.
[7] 袁冬明, 林磊, 严春风, 等. 3 种造林树种轻基质网袋容器苗造林效果分析[J]. 东北林业大学学报, 2012,40(3):19-23.
[8] 董振成, 王月海, 周生辉, 等. 侧柏平衡根系无纺布容器苗与塑料袋容器苗造林对比试验[J]. 山东林业科技, 2006 (3):35-36.
[9] 程瑞春. 红竹柳无纺布容器苗雨季移植试验[J]. 林业科技通讯,2015 (10):38-40.
[10] 陈华豪, 丁思统, 蔡贤如, 等. 林业应用数理统计[M]. 大连:大连海运学院出版社, 1992.
[11] 孙志刚, 杨聪. Excel 在经济与数理统计中的应用[M]. 北京:中国电力出版社, 2004.
[12] 国家林业局调查规划设计院. 造林技术规程:GBT 15776-2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.

(上接第 88 页)

[7] RAMOS K,GÓMEZ-GÓMEZ M M,CAMARA C,et al. Silver speciation and characterization of nanoparticles released from plastic food containers by single particle ICPMS[J]. Talanta,2016,151:83-90.
[8] ARORA A,PADUA G W. Review: Nanocomposites in food packaging[J]. Journal of food science,2010,75(1):43-49.
[9] LAGARÓN J M, CABEDO L, CAVA D,et al. Improving packaged food quality and safety. Part 2: Nanocomposites[J]. Food additives and contaminants,2005,22(10):994-998.
[10] 黄凌燕, 陈正行. 纳米抗菌包装对鲜切马铃薯薯丝保鲜品质的影响[J]. 食品工业科技,2009,30(11):247-250.
[11] 李红梅, 吴娟, 胡秋辉. 食品包装纳米材料对酱牛肉保鲜品质的影响[J]. 食品科学,2008,29(5):461-464.
[12] 何强, 吕远平. 纳米技术与纳米食品[J]. 食品工业科技,2008,29(4):

296-298.
[13] 宋益娟, 关荣发, 芮昶, 等. 纳米包装材料对酱鸭贮藏品质的影响[J]. 安徽农业科学,2012,40(32):15913-15914.
[14] HONARVAR Z,HADIAN Z,MASHAYEKH M. Nanocomposites in food packaging applications and their risk assessment for health[J]. Electronic physician,2016,8(6):2531-2538.
[15] 曹国洲, 关荣发, 刘在美, 等. 食品塑料包装中纳米氧化钛填料的分布及迁移特性[J]. 包装与食品机械,2015(6):22-24.
[16] 曹国洲, 刘在美, 肖道清. 食品塑料包装中纳米碳酸钙填料分布及迁移特性[J]. 包装与食品机械,2015,33(1):5-7.
[17] 田海娇, 林勤保, 宋欢, 等. 纳米复合食品包装材料中纳米成分检测与迁移的研究进展[J]. 包装工程,2012(19):99-103.
[18] 李挥, 墨伟, 范斌, 等. 食品包装材料迁移试验方法和食品模拟物选择[J]. 塑料工业,2008(2):13-17.