

# 食品接触材料中 成分迁移特性及实践

◎ 张双灵 著

中国农业科学技术出版社

# SHI PIN JIE CHU CAI LIAO ZHONG CHENG FEN QIAN YI TE XING JI SHI JIAN

1570004

771



中国农业科学技术出版社  
官方微信公众平台



责任编辑 崔改泵  
封面设计 孙宝林 高 鋈

ISBN 978-7-5116-3520-4



9 787511 635204 >

定价：60.00元

张强 (978) 目录附录等

中国农业出版社 北京 张双灵 著 食品接触材料中成分迁移特性及实践

2018.3 中国出版

ISBN 978-7-216-2520-4

# 食品接触材料中 成分迁移特性及实践

◎ 张双灵 著

中国农业科学技术出版社

此为试读, 需要完整PDF请访问: [www.ertongbook.com](http://www.ertongbook.com)

图书在版编目 (CIP) 数据

食品接触材料中成分迁移特性及实践 / 张双灵著. —北京: 中国农业科学技术出版社, 2018. 3

ISBN 978-7-5116-3520-4

I. ①食… II. ①张… III. ①食品包装-包装材料-质量管理-安全管理  
IV. ①TS206. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 033431 号

- 责任编辑 崔改泵  
责任校对 贾海霞
- 出版者 中国农业科学技术出版社  
北京市中关村南大街 12 号 邮编: 100081
- 电 话 (010) 82109194 (编辑室) (010) 82109702 (发行部)  
(010) 82109709 (读者服务部)
- 传 真 (010) 82106650
- 网 址 <http://www.castp.cn>
- 经 销 者 各地新华书店
- 印 刷 者 北京建宏印刷有限公司
- 开 本 787mm×1 092mm 1/16
- 印 张 14
- 字 数 359 千字
- 版 次 2018 年 3 月第 1 版 2018 年 3 月第 1 次印刷
- 定 价 60.00 元

# 前 言

随着消费者生活水平的提高,食品的安全问题引起越来越多国内外学者的关注。由此,食品接触材料的安全性及包装在延长食品货架期中的作用越来越受到重视。食品接触材料主要是指食品包装的内层材料,在食品的贮存、流通中,内层材料直接接触食品,其中微量或常量成分会缓慢迁移,影响内装食品的安全性。同时,由于食品内层材料直接接触食品的特性,国外有越来越多的研究针对内层材料中荷载的抗氧化、抑菌活性成分的缓释特性来延长食品的货架期,这种现象被称为活性,具有这种特性的包装通常被称为活性包装。

本书从食品接触材料中有害成分迁移会影响内装食品质量安全的角度以及食品接触材料荷载活性成分缓释延长食品的货架期的角度,较为全面地阐述了有害成分迁移、有益成分缓释中的扩散现象,以及扩散系数、扩散活化能等问题,旨在为同行研究提供一些研究思路和借鉴方法。本书得到的主要结果分为两部分。

## (一) 食品包装材料中有害成分的迁移部分

食品包装材料的卫生安全是保障食品安全的重要方面,食品级 PVC 膜中大量使用邻苯二甲酸酯类增塑剂,其潜在迁移性对人体健康的危害引起了社会的关注。本书以食品级 PVC 膜为研究对象,研究了增塑剂邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)向食品中的迁移特性。本书首先研究了 PVC 膜中增塑剂 DEHP 向各类食品模拟液中的迁移,然后,建立了猪肉中 DEHP 的气相色谱检测方法,研究了温度、时间、脂肪含量、pH 值等因素对 PVC 膜中增塑剂 DEHP 向猪肉中迁移的影响,随后探讨了微波、紫外照射作用下, PVC 膜中增塑剂 DEHP 向食品中的迁移,最后分析了煮、油炸等烹饪方式对肉中 DEHP 存留量变化的影响。

建立了常用食品塑料包装材料中增塑剂 DEHP 的气相色谱检测方法。选用乙醚为提取溶剂,索氏提取 4h,该方法回收率为 90.7%~105.1%,检出限为  $6.76 \times 10^{-4} \mu\text{g/mL}$ ,折合成样品中的检出限为  $3.38 \times 10^{-3} \text{mg/kg}$ 。

PVC 膜中 DEHP 能溶出到水性食品模拟液中。①相对于乙醚、正己烷,三氯甲烷是萃取水性食品模拟液中溶出的 DEHP 的最好溶剂;②DEHP 在水性食品模拟液中溶出率大小为:65%乙醇>20%乙醇>蒸馏水>4%乙酸;③不同浸泡条件下,DEHP 的溶出率范围为 0.19%~0.38% (蒸馏水)、0.19%~0.45% (20%乙醇)、0.72%~6.32% (65%乙醇)。

首次建立了猪肉中 DEHP 的皂化蒸馏检测方法。该方法的工艺参数为:用乙醚提取 6h,皂化 3h,使 DEHP 分解为邻苯二甲酸和 2-乙基-1-己醇,用水蒸气蒸馏出 2-乙基-1-己醇,通过测定 2-乙基-1-己醇的含量,换算出 DEHP 含量。该方法加标回收率为 75.12%~84.95%,检出限为  $1.07 \times 10^{-3} \text{mg/kg}$ 。

首次运用膜/肉接触的比色管模式,成功研究了 PVC 膜/肉接触时,温度、时间、脂

肪含量、pH 值对增塑剂 DEHP 向猪肉中迁移的影响。①DEHP 向猪肉中的迁移量随接触时间的延长、温度的升高而增加, 温度 90℃、接触 0.5h 的迁移量为 1961.92mg/kg (75.12mg/dm<sup>2</sup>); ②脂肪含量越高, DEHP 迁移量越大。膜/肉接触 60h 后, 脂肪含量 45.2% 的肉样中 DEHP 迁移量达到了 2 255.91mg/kg (55.68mg/dm<sup>2</sup>, 20℃); ③肉样不腐败变质的情况下, pH 值为 6 左右, 样品中增塑剂的迁移量最大, 最高值为 1 281.59mg/kg (49.00mg/dm<sup>2</sup>; 膜/肉接触 48h, 20℃)。

紫外、微波作用能够增加 PVC 膜中增塑剂 DEHP 向猪肉中的迁移量。①与未照射样品比较, 紫外照射 12h 迁移量增加 39.55%; ②微波功率 850W, 辐射 16s, 平均迁移量为 534.92mg/kg (13.76mg/dm<sup>2</sup>), 而未辐射对照样品 DEHP 未检出。

污染样品煮制、炸制后, 样品中 DEHP 的含量显著降低。①煮制 30min 后, 样品中 DEHP 含量下降了 50.96%, 从 536.80mg/kg 下降到 263.26mg/kg; ②炸制 3min 后, 样品中 DEHP 含量下降了 61.49%, 从 536.80mg/kg 下降到 206.70mg/kg。

DEHP 向各类食品中的迁移量不同。①皂化蒸馏测定方法应用于高脂肪食品中 DEHP 的检测时, DEHP 的回收率在 56.39%~97.40%; ②膜/肉接触 24h (20℃) 后, 16 份样品中, DEHP 的检出率为 68.75%。检出 DEHP 的样品中, 迁移量范围为 635.97 mg/kg (17.71mg/dm<sup>2</sup>) ~892.03mg/kg (25.58mg/dm<sup>2</sup>)。

## (二) 食品活性接触材料部分

提取荷叶中的黄酮成分得到粗黄酮, 将粗黄酮添加入 LDPE 膜中, 制得活性 LDPE 膜。针对制得的活性 LDPE 膜, 本书研究了其在水性/油性/醇性食品模拟溶媒中的迁移和扩散行为。

采用索氏蒸馏法结合 NaNO<sub>2</sub>-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-NaOH 比色法对 LDPE 膜中黄酮的初始含量及其在蒸馏水中迁移量进行测定。表明, LDPE 膜中的黄酮在生产过程中, 会有一定的损失, 其损失比例随添加黄酮含量增大而增加。0.5% LDPE 膜中实际黄酮含量约为 0.4%, 约为原添加黄酮总量的 80%; 1% LDPE 膜中实际黄酮含量约为 0.7%, 约为原添加黄酮总量的 70%; 2% LDPE 膜中实际黄酮含量约为 1.3%, 约为原添加黄酮总量的 65%。迁移研究表明, LDPE 膜中的活性成分在蒸馏水中有迁移, 24h 为 (8.00±0.020) μg/g, 48h 为 (16.00±0.020) μg/g, 72h 为 (24.00±0.030) μg/g, 短时间内没有溶出平衡。较高温度条件下 (30、40、50、60℃) LDPE 膜中的黄酮向蒸馏水、4%乙酸、30%乙醇和正己烷 4 种食品模拟物 (分别代表水性、酸性、醇性和油性食品) 中有迁移。结果表明: 浸泡 30min, 蒸馏水中黄酮迁移率为 2%~9%, 4%乙酸中 1.4%~11%; 30%乙醇中黄酮含量为 2.7%~13.7%, 正己烷中, 范围为 9.2%~42.2%。其中 50~60℃ 浸泡时, 正己烷中黄酮迁移率较高, 为 35.6%~42.2%, 表明该活性 LDPE 膜在高脂类食品模拟物中, 较高温度条件会引发黄酮高迁移现象。研究了 0、15、30℃ 条件下 LDPE 膜中黄酮向食品模拟物 (蒸馏水、4%乙酸溶液、30%乙醇溶液) 中迁移的规律, 计算了扩散系数和动态分配系数。研究表明黄酮在食品模拟物中的迁移量受到时间、温度和模拟物极性的影响。通过扩散系数和动态分配系数的计算, 表明了黄酮在 LDPE 膜和食品模拟物之间的迁移特性, 不仅取决于温度、食品模拟物的选择, 还与三者的极性有一定关系。

在食品模拟物研究的基础上, 作者针对活性 LDPE 膜中的活性芦丁向花生油中的实际迁移行为进行了研究。作者选用甲醇提取法和乙腈饱和正己烷两种提取试剂提取花生油中

的芦丁,建立油脂中芦丁的检测方法,甲醇提取法的提取率高于乙腈饱和正己烷提取法。将 LDPE 活性膜添加至花生油中,研究不同的温度下连续一段时间内,从膜中迁移出的芦丁对花生油抗氧化性的影响,并与向花生油中直接添加芦丁的方法做对比,分析 LDPE 活性膜的优越性,应用 Schaal 烘箱法测定花生油货架期,然后采用 Arrhenius 经验公式研究活性膜对延长花生油货架期的意义。芦丁/LDPE 活性膜比直接添加芦丁对花生油起到的抗氧化效果更为显著,应用 Arrhenius 方程建立货架期预测模型,预测出在室温下,试验组花生油(添加 0%、3%、5% LDPE 膜)的货架期,分别为 180、226、329d。添加芦丁/LDPE 抗氧化活性膜可以明显延长花生油的货架期。

为了进一步探讨活性成分的迁移问题,作者将鼠尾草酸(carnosic acid, CA)添加至 LDPE 膜中制成新型食品抗氧化活性包装材料——鼠尾草酸/LDPE 活性膜(CA/LDPE),用于包装鸡肉丸,进行鸡肉丸品质特性试验,为食品包装领域尤其是鸡肉丸的包装提供新的思路和理论依据。作者建立了索氏提取—高效液相色谱测定 CA/LDPE 膜中 CA 含量的方法。使用该方法对生产的 CA/LDPE 膜进行含量测定,初始添加量为 0.5% (g/g) 的 CA/LDPE 膜中 CA 的实际含量为  $(4.3069 \pm 0.0312)$  mg/g,即所含 CA 量为 0.43%,说明在实际生产过程中,CA 会有所损失,损失率为 14%。这个现象同添加芦丁到 LDPE 膜中类似。利用差示扫描量热仪(DSC)分析了 CA/LDPE 膜的热力学性能,并采用傅里叶红外变换光谱(FT-IR)表征 CA 添加前后 LDPE 膜的官能团变化,进而判断 CA 对 LDPE 膜结晶结构的影响。由 DSC 及红外吸收光谱结果可以看出,CA/LDPE 膜的熔点及融化热基本保持不变,且官能团增加了羟基和羰基。说明 CA 成功添加到 LDPE 膜中,并且对 LDPE 膜的晶体结构和晶体形态没有影响,可用于食品的包装。在不同温度条件下,分析 30d 内 CA/LDPE 膜中 CA 向脂肪食品模拟体系(异辛烷)中的迁移特性,结果表明,3 个温度条件下迁移初期的迁移率较大,第 6d 以后,各温度条件下的 CA 迁移率逐渐趋于平衡;温度对迁移率有显著影响,随着温度的升高,CA 的迁移率增大。通过响应面设计建立了鸡肉丸中 CA 的提取测定方法。通过单因素试验选用甲醇、乙醇和乙醚 3 种提取溶剂,索氏提取 6、8、10h 3 种时长,3 个温度条件(提取溶剂沸点、提取溶剂沸点+5℃、提取溶剂沸点+10℃)进行响应面试验设计,将 CA 从鸡肉丸中提取出来,采用高效液相色谱对提取到的 CA 进行测量。作者指出,提取溶剂选用乙醇、提取时间为 8.6h、提取温度为 84.4℃ 条件下,理论回收率最高为 96.15%,且试验值与预测值非常相近。

研究中分别使用 CA/LDPE 活性膜和 LDPE 空白膜对新鲜鸡肉丸进行真空包装,于 4、20、37℃ 下进行贮存试验,测定了不同时期鸡肉丸的感官指标、酸价、过氧化值、色差、质构及硫代巴比妥酸值(TBARS)的变化。CA/LDPE 膜包装的鸡肉丸各项指标均优于 LDPE 空白膜,说明 CA/LDPE 膜能够提升包装鸡肉丸的品质特性。

利用建立的鸡肉丸中 CA 提取测定方法,测定了 CA/LDPE 活性膜包装贮存鸡肉丸过程中迁移量的变化趋势,表明 3 个温度条件下 CA/LDPE 膜中 CA 均向鸡肉丸中发生部分迁移。贮藏初期,随着贮藏时间的延长,迁移至鸡肉丸中的 CA 含量均呈现明显上升趋势,且温度越高 CA 含量越高,而在贮藏后期,鸡肉丸中测得的 CA 含量出现降低趋势,进一步说明 CA/LDPE 膜 CA 参与了鸡肉丸中成分的抗氧化反应,使 CA/LDPE 膜在保持鸡肉丸品质方面优于空白 LDPE 膜。利用 4、20、37℃ 贮藏温度下测定的 TBARS 值,应用 Arrhenius 方程建立了鸡肉丸货架期预测模型,预测出 4、20、37℃ 条件下,

CA/LDPE 膜比 LDPE 膜包装的鸡肉丸货架期分别延长了 7.3、3.9、2.0d，作者指出，在试验温度范围内，CA/LDPE 膜可以明显延长鸡肉丸的货架期，且温度越低，货架期延长时间越长。

作者以天然高分子为原料制备纳米粒子，将其作为天然抗氧化/抗菌活性成分的载体。利用反溶剂法制备负载芦丁的纳米玉米醇溶蛋白粒子 (ZR)。以粒径、电位、得率、包埋率等为指标研究了纳米粒子的物理、机械与包埋特性。结果表明：SC 浓度为 1%、乙醇体积分数为 80%、芦丁与 zein 的质量比为 0.1 : 1 时，制备的纳米 ZR 粒子各项性能良好。

利用流延法制备纳米 ZR 粒子/玉米淀粉膜，以抗拉强度、断裂伸长率、水溶性、水蒸气透过率和抗氧化能力为指标，研究纳米 ZR 粒子对玉米淀粉膜性能的影响。结果表明：纳米 ZR 粒子的添加可以有效提高玉米淀粉膜的抗拉强度和断裂伸长率，降低水溶性和水蒸气透过率，并使复合膜具有抗氧化性。

以玉米淀粉为基质，制备纳米 ZR 粒子/玉米淀粉液态膜，并使用液态膜涂膜保鲜双孢菇 (4℃ 和 20℃)。结果表明：纳米 ZR 粒子/玉米淀粉涂膜处理能有效减少双孢菇在贮藏过程中水分和可溶性蛋白的损失，降低呼吸强度，较好地保持菇体硬度，减少双孢菇的营养损失，阻隔双孢菇与外界空气的接触，对双孢菇起到较好的保鲜效果。在贮藏期间，纳米 ZR 粒子参与双孢菇的抗氧化反应，能有效降低其 PPO 活性，在一定程度上维持 SOD 活性，从而保证纳米 ZR 粒子/玉米淀粉涂膜处理能有效延缓菇体衰老。

著者

2018 年 1 月

# 目 录

## 第一篇 食品接触材料中有害成分迁移及实践

<b>1 食品接触材料安全状况概述</b> .....	(1)
1.1 食品塑料包装材料的安全性状况 .....	(1)
1.2 食品塑料包装材料的主要品种 .....	(1)
1.2.1 塑料的定义 .....	(1)
1.2.2 主要品种 .....	(2)
1.2.3 食品塑料包装材料的主要形态 .....	(2)
1.3 塑料添加剂的主要类别 .....	(3)
1.3.1 塑料添加剂主要类别 .....	(3)
1.3.2 PVC 塑料中增塑剂应用状况 .....	(3)
1.3.3 增塑剂 DEHP 的毒性 .....	(4)
1.4 塑料包装材料的潜在迁移性 .....	(4)
1.4.1 材料在直接接触食品时的迁移 .....	(5)
1.4.2 食品加工方式对材料迁移的潜在影响 .....	(5)
1.5 食品包装材料中有毒有害物质迁移研究 .....	(5)
1.5.1 食品模拟物 .....	(5)
1.5.2 国外研究 .....	(6)
1.5.3 国内研究 .....	(9)
1.6 本研究的意义、内容与方法 .....	(11)
1.6.1 意义 .....	(11)
1.6.2 内容 .....	(11)
1.6.3 方法 .....	(11)
<b>2 食品塑料包装材料中增塑剂 DEHP 检测方法的建立</b> .....	(12)
2.1 材料 .....	(12)
2.1.1 原料 .....	(12)
2.1.2 仪器设备 .....	(12)
2.1.3 试剂 .....	(12)
2.2 方法 .....	(13)
2.2.1 气相色谱分析条件 .....	(13)
2.2.2 标准曲线的制作 .....	(13)

2.2.3 样品处理与测定 .....	(13)
2.3 结果与分析 .....	(13)
2.3.1 色谱条件的选择 .....	(13)
2.3.2 工作曲线范围 .....	(14)
2.3.3 提取溶剂的选择 .....	(14)
2.3.4 提取时间及提取方式的选择 .....	(15)
2.3.5 回收率的测定 .....	(16)
2.3.6 精密度试验 .....	(16)
2.3.7 方法检出限 .....	(16)
2.3.8 样品测定 .....	(17)
2.4 小结 .....	(17)
<b>3 增塑剂 DEHP 向食品模拟物中的迁移 .....</b>	<b>(17)</b>
3.1 选用的材料 .....	(18)
3.1.1 PVC 膜 .....	(18)
3.1.2 仪器设备 .....	(18)
3.1.3 试剂 .....	(18)
3.2 方法 .....	(18)
3.2.1 测定条件 .....	(18)
3.2.2 液相中萃取溶剂的选择 .....	(19)
3.2.3 方案 .....	(19)
3.3 结果与分析 .....	(19)
3.3.1 萃取溶剂的选择 .....	(19)
3.3.2 蒸馏水中 DEHP 的迁移 .....	(20)
3.3.3 65%乙醇中 DEHP 的迁移 .....	(21)
3.3.4 20%乙醇中 DEHP 的迁移 .....	(21)
3.3.5 4%乙酸中 DEHP 的迁移 .....	(21)
3.3.6 溶剂对 DEHP 迁移率的影响 .....	(22)
3.4 小结 .....	(24)
<b>4 猪肉中 DEHP 气相色谱检测方法初探 .....</b>	<b>(25)</b>
4.1 材料与方法 .....	(26)
4.1.1 试验材料 .....	(26)
4.1.2 气相色谱条件 .....	(26)
4.1.3 标准曲线的制作 .....	(26)
4.1.4 DEHP 的提取测定步骤 .....	(27)
4.1.5 步骤中分析条件的选择 .....	(28)
4.1.6 加标回收率的测定 .....	(29)
4.2 结果与分析 .....	(29)
4.2.1 分析条件的选择 .....	(29)
4.2.2 加标回收率 .....	(30)

4.2.3	精密度试验	(31)
4.2.4	方法检出限的确定	(31)
4.2.5	样品测定	(31)
4.3	小结	(32)
5	接触条件对 DEHP 向猪肉中迁移的影响	(32)
5.1	材料与方法	(33)
5.1.1	试验材料	(33)
5.1.2	试验方法	(34)
5.2	结果与分析	(35)
5.2.1	温度对 DEHP 迁移量的影响	(35)
5.2.2	脂肪影响下 DEHP 的迁移量	(38)
5.2.3	pH 值影响下 DEHP 的迁移量	(42)
5.3	小结	(46)
5.3.1	膜/肉比色管接触模式	(46)
5.3.2	温度、脂肪、pH 值对 DEHP 迁移量的影响	(47)
6	紫外、微波作用及烹饪方式对猪肉中 DEHP 含量的影响	(48)
6.1	材料与方法	(48)
6.1.1	试验材料	(48)
6.1.2	试验方法	(48)
6.2	结果与分析	(50)
6.2.1	紫外照射样品中 DEHP 的迁移量	(50)
6.2.2	微波辐射样品中 DEHP 的迁移量	(51)
6.2.3	煮制试验结果	(51)
6.2.4	油炸试验结果	(52)
6.2.5	烹饪方式对样品中 DEHP 含量的影响比较	(52)
6.3	小结	(53)
6.3.1	紫外、微波作用	(53)
6.3.2	食品烹饪方式	(53)
7	DEHP 向不同食品中的迁移量研究	(53)
7.1	材料与方法	(54)
7.1.1	试验材料	(54)
7.1.2	试验方法	(55)
7.2	结果与分析	(56)
7.2.1	各类样品中 DEHP 回收率	(56)
7.2.2	各类样品中 DEHP 迁移量	(57)
7.2.3	回收率对 DEHP 迁移量测定值的影响	(58)
7.3	小结	(59)
	参考文献	(59)

## 第二篇 食品接触材料中活性成分缓释与实践

<b>8 食品接触材料中活性成分研究概述</b> .....	(67)
8.1 食品活性接触材料 .....	(67)
8.2 食品活性材料的研究现状 .....	(68)
8.3 天然抗氧化剂添加入食品包装内膜中的研究 .....	(68)
参考文献 .....	(69)
<b>9 活性食品接触 LDPE 膜中荷叶黄酮的缓释特性及实践</b> .....	(70)
9.1 引言 .....	(70)
9.1.1 背景 .....	(70)
9.1.2 本研究内容、目的及意义 .....	(76)
9.2 荷叶中成分的测定 .....	(76)
9.2.1 材料与方法 .....	(77)
9.2.2 结果与分析 .....	(79)
9.2.3 本部分得到的主要结论 .....	(80)
9.3 荷叶中黄酮类物质的提取 .....	(80)
9.3.1 材料与方法 .....	(80)
9.3.2 结果与讨论 .....	(81)
9.3.3 本部分得到的主要结论 .....	(85)
9.4 荷叶中槲皮素的分离与纯化 .....	(86)
9.4.1 材料与方法 .....	(86)
9.4.2 试验结果 .....	(87)
9.4.3 本部分得到的主要结论 .....	(89)
9.5 LDPE 膜的制备及其活性成分在蒸馏水中迁移量的测定 .....	(89)
9.5.1 试验材料和方法 .....	(90)
9.5.2 试验结果 .....	(92)
9.5.3 本部分得到的主要结论 .....	(93)
9.6 较高温度条件下 LDPE 膜中黄酮在食品模拟物的迁移特性 .....	(94)
9.6.1 作者选用的材料和方法 .....	(94)
9.6.2 试验结果 .....	(95)
9.6.3 本部分得到的主要结论 .....	(96)
9.7 三种温度条件下 LDPE 膜中黄酮在水性食品模拟溶液中的迁移规律 .....	(96)
9.7.1 材料和方法 .....	(97)
9.7.2 试验结果与分析 .....	(98)
9.7.3 本部分得到的主要结论 .....	(102)
参考文献 .....	(102)
<b>10 LDPE 膜中活性芦丁迁移特性及花生油货架期实践</b> .....	(105)
10.1 引言 .....	(105)

10.1.1	背景	(105)
10.1.2	研究内容、目的及意义	(108)
10.2	槐米中芦丁的提取纯化	(108)
10.2.1	材料与方法	(109)
10.2.2	结果与讨论	(110)
10.2.3	本部分得到的主要结论	(112)
10.3	植物油中芦丁检测方法的建立	(113)
10.3.1	材料与方法	(113)
10.3.2	结果与讨论	(114)
10.3.3	本部分得到的主要结论	(116)
10.4	芦丁/LDPE 活性膜的制备及对花生油抗氧化性能研究	(117)
10.4.1	材料和方法	(117)
10.4.2	试验结果	(119)
10.4.3	本部分得到的主要结论	(127)
10.5	LDPE 膜中芦丁在食用油中的迁移特性	(128)
10.5.1	作者选用的材料和方法	(128)
10.5.2	结果与讨论	(129)
10.5.3	本部分得到的主要结论	(131)
	参考文献	(131)
11	食品级 LDPE 膜中活性鼠尾草酸迁移特性及调理食品货架期应用	(134)
11.1	引言	(134)
11.1.1	背景	(134)
11.1.2	本部分研究内容与研究意义	(139)
11.2	CA/LDPE 膜的制备及特性研究	(139)
11.2.1	材料和方法	(140)
11.2.2	试验结果	(143)
11.2.3	本部分得到的主要结论	(147)
11.3	鸡肉丸中 CA 提取测定方法的建立与优化	(148)
11.3.1	材料与方法	(148)
11.3.2	试验结果	(150)
11.3.3	本部分得到的主要结论	(155)
11.4	CA/LDPE 膜对鸡肉丸品质特性及货架期的影响	(155)
11.4.1	材料与方法	(156)
11.4.2	试验结果	(159)
11.4.3	本部分得到的主要结论	(167)
	参考文献	(167)
12	载芦丁纳米粒子缓释特性及其淀粉膜应用	(173)
12.1	前言	(173)
12.1.1	背景	(173)

12.1.2 本部分的研究内容与研究意义 .....	(178)
12.2 纳米芦丁—玉米醇溶蛋白粒子制备 .....	(179)
12.2.1 试验材料与方法 .....	(179)
12.2.2 结果与分析 .....	(182)
12.2.3 本部分得到的主要结论 .....	(188)
12.3 纳米玉米醇溶蛋白粒子对玉米淀粉膜的性能影响 .....	(188)
12.3.1 试验材料与方法 .....	(189)
12.3.2 结果与分析 .....	(191)
12.3.3 本部分得到的主要结论 .....	(197)
12.4 纳米 ZR 粒子/玉米淀粉液态膜对双孢菇的保鲜作用 .....	(197)
12.4.1 试验材料与方法 .....	(197)
12.4.2 试验结果 .....	(199)
12.4.3 本部分得到的主要结论 .....	(205)
参考文献 .....	(205)
后记 .....	(212)

# 第一篇 食品接触材料中有害成分迁移及实践

## 1 食品接触材料安全状况概述

### 1.1 食品塑料包装材料的安全性状况

食品包装是现代食品工业的最后一道工序，它起着保护食品、方便贮运、促进销售、提高食品价值的重要作用。一定程度上，食品包装已经成为食品不可分割的重要组成部分。包装作为食品的保护手段，必须保证食品的质量和卫生。随着人们对食品质量和卫生要求的不断提高，对食品包装的卫生也日益关注。

食品包装材料包括纸、塑料、金属、玻璃等<sup>[1-5]</sup>。目前我国允许使用的食品包装材料比较多，主要有以下7种<sup>[3]</sup>：①塑料制品；②纸制品；③金属制品，包括铝制品、不锈钢和铁制品；④玻璃容器；⑤陶瓷、搪瓷容器；⑥橡胶制品，包括天然橡胶制品和合成橡胶制品；⑦复合包装袋<sup>[4,5]</sup>。

近年来，塑料包装材料异军突起，在食品包装领域占据着非常重要的地位。随着各种复合工艺、加工方式的不断出现，尤其是随着塑/纸、塑/铝箔/塑料等不同类型复合包装材料的出现，塑料几乎被应用在每一种食品的包装中。塑料材料的应用领域不断扩大，但随之带来的卫生安全问题也日益突出。

2005年发生的“保鲜膜风波”再一次对食品塑料包装材料的卫生安全敲响了警钟。2005年4月，韩国全面禁止含有乙基己基胺 [Di-(2-ethylhexyl) adipate、DEHA、DOA] 增塑剂的保鲜膜的使用，由于在本国遭禁，日韩保鲜膜大举进入中国境内销售。2005年10月，上海《第一财经日报》刊登《全球禁用 日韩将致癌 PVC 保鲜膜转道中国销售》的文章，从而引发国内“保鲜膜风波”。

目前，发达国家在塑料包装材料安全领域的研究处于领先水平，我国在该方面的研究相对薄弱。2005年发生的保鲜膜风波警示我们，国内包装材料卫生安全的研究必须跟上步伐，否则，我们就有可能沦为发达国家有毒、有害包装材料倾销的受害者。因此，目前情况下，研究塑料包装材料接触食品的安全问题、搞清各种塑料制品在直接接触食品时的迁移特性，具有非常紧迫的现实意义。

### 1.2 食品塑料包装材料的主要品种

#### 1.2.1 塑料的定义

塑料是以合成树脂为主要原料，加入适量的稳定剂、增塑剂、抗氧化剂、着色剂、杀

虫剂和防腐剂等助剂制成的一种高分子材料<sup>[6,7]</sup>。

### 1.2.2 主要品种

(1) 通用塑料。在我国,通用塑料主要包括5种,即聚乙烯(Polyethylene, PE)、聚丙烯(Polypropylene, PP)、聚氯乙烯(Polyvinyl Chloride, PVC)、聚苯乙烯(Polystyrene, PS)和ABS塑料(Acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS)。其中,聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯是热塑性塑料,具有性能均衡、成型加工性好、废弃物回炉方便、制品价格低等优点,因而广泛应用于食品包装行业。

聚氯乙烯塑料因其良好的加工性能、透明、价廉而被广泛应用于食品包装领域。目前,PVC塑料制品年总产量在500万~600万吨。聚氯乙烯和许多塑料助剂具有良好的相容性,可以通过对其塑料组分的调整,大幅度的改善制品的性能。例如,氯乙烯树脂中加入极少量的增塑剂(增塑剂含量小于5%),制得硬质聚氯乙烯;加入大量的增塑剂(增塑剂含量30%~40%),制得软质聚氯乙烯<sup>[2]</sup>。硬聚氯乙烯制品有良好的刚性,较好的抗水防湿性能,较高的阻氧、二氧化碳以及氮气等非极性气体透过性能。而软质聚氯乙烯制品则具有非常优异的柔韧性能,较高的耐油性和良好的透明性。常见硬质聚氯乙烯食品容器有矿泉水瓶、家用矿泉水桶等,而软质聚氯乙烯常应用在各类食品包装复合材料中,以及作为直接接触食品的保鲜膜材料。因而,软质聚氯乙烯的安全性备受消费者的关注。

(2) 工程塑料。工程塑料是指可以作为结构材料承受机械应力,能在较宽的温度范围和较为苛刻的化学及物理环境中使用的塑料材料。常见工程塑料为聚酰胺(又称尼龙, Polyamide, PA)、聚碳酸酯(Polycarbonate, PC)、聚甲醛(Polyoxymethylene, POM)、聚苯醚(Polyphenylene oxide, PPO)和热塑性聚酯。聚酰胺和聚碳酸酯应用在食品包装领域,具有优异的阻气性能和较高的包装强度。

(3) 其他。常用食品包装用塑料还有聚偏二氯乙烯(Polyvinylidene chloride, PVDC)、乙烯—乙醇共聚物(Ethylene/vinyl alcohol, EVOH)、聚丙烯腈树脂(Polyacrylonitrile, PAN)以及聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)等。

### 1.2.3 食品塑料包装材料的主要形态

(1) 薄膜材料。塑料薄膜指厚度0.25mm以下的平整而柔软的塑料制品。塑料薄膜是塑料包装材料中应用最为广泛的品种。其品种繁多,除普通塑料薄膜之外,还有液体包装薄膜、收缩薄膜、缠绕膜、冰箱保鲜膜、果蔬保鲜膜、表面保护膜、扭结膜等。

(2) 食品软塑包装复合膜。食品软塑包装复合膜是指两层或两层以上不同品种的可挠性材料,通过一定技术组合而成的“结构化”多层材料。所用的复合基材有塑料薄膜、铝箔和纸等。其中,塑料占据了食品软塑包装复合膜基材的大部分。单层塑料薄膜与软塑包装复合膜统称食品包装的软包装膜,又称软塑包装材料。

(3) 塑料容器。容器包括塑料中空容器、周转箱、热成型杯盘之类的容器。塑料中空容器主要用于包装液态食品,如塑料瓶。

(4) 塑料编织袋。塑料编织袋是塑料包装材料中的重要品种,主要用于包装固态食品如米、面、盐等<sup>[7]</sup>。

## 1.3 塑料添加剂的主要类别

### 1.3.1 塑料添加剂主要类别

塑料添加剂（又称助剂）是添加在塑料中，能够改善塑料性能的一类物质。它是塑料制品中不可缺少的重要成分。塑料添加剂主要有：增塑剂、稳定剂、抗氧剂、抗静电剂、润滑剂、阻燃剂和抗冲击改进剂。塑料助剂不仅能在塑料的加工过程中改善聚合物的加工条件，提高加工效率，而且可以改进塑料制品的性能，提高制品的使用价值，延长制品的使用寿命。

增塑剂是能够改善制品柔韧性能的一类助剂。它是塑料助剂中产量较高、使用数量较大的一类助剂，在PVC塑料中的应用尤其广泛。

### 1.3.2 PVC塑料中增塑剂应用状况

聚氯乙烯塑料以聚氯乙烯树脂为主体，加入增塑剂、稳定剂等混合组成。PVC树脂的结构表达式见图1-1<sup>[2]</sup>。

PVC塑料中的增塑剂可以改善PVC树脂的柔韧性，提高树脂的可塑性。增塑剂的增塑原理是：增塑剂是一些低分子物质，当聚合物分子间夹有低分子物质后，分子间距加大，塑料大分子间的作用力降低，因而，大分子间的相对滑移流动能力和自身的柔性增强<sup>[8-10]</sup>。

目前，PVC塑料中的增塑剂主要有以下几类：邻苯二甲酸类、己二酸类、偏苯三酸类、磷酸类、环氧类和聚酯类等。其中邻苯二甲酸类增塑剂占PVC中增塑剂总量的80%<sup>[11]</sup>。此类产品主要有邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(Di-2-ethylhexyl phthalate, DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(Dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(Diisobutyl phthalate, DIBP)、邻苯二甲酸二异壬酯(Dinonyl phthalate, DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(Didecyl phthalate, DIDP)等。其中，DEHP又称邻苯二甲酸异辛酯(Dioctyl phthalate, DOP)约占60%<sup>[12]</sup>。表1-1为2004年我国增塑剂生产与消费情况的详细情况。

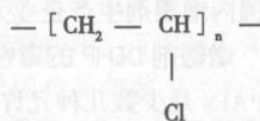


图1-1 聚氯乙烯结构表达式

表1-1 2004年我国增塑剂产品市场表现消费量

产品种类	消费量(万t)	比例(%)
DEHP	82.6	78.7
DBP	5.9	5.6
氯化石蜡	10.9	10.4
其他	5.6	5.3
合计	105	100

近几年，邻苯二甲酸酯（又名酞酸酯，Phthalic Acid Ester, PAEs）类增塑剂产量逐年有所增加，所占比重不断提高，由表1-1可见，2004年DEHP占市场总消费量的78.7%。表1-2为国内增塑剂的主要生产企业。