

纳米二氧化钛改性 LDPE 薄膜中纳米钛粒子在食品模拟物中的迁移研究

黄皓¹, 李莉¹, 秦雨¹, 罗自生¹, 陈杭君², 茹巧美³

(1. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江杭州 310058)

(2. 浙江省农业科学院, 浙江杭州 310021) (3. 杭州万向职业技术学院, 浙江杭州 310023)

摘要: 为探究纳米改性 LDPE 薄膜中纳米钛粒子在食品模拟物中的迁移规律, 根据欧盟法规 (EU) NO. 10/2011, 分别采用蒸馏水、3%乙酸溶液 (*m/V*)、10%乙醇溶液 (*V/V*)、95%乙醇溶液 (*V/V*) 作为中性、酸性、脂肪性和酒精性食品模拟物, 研究在不同温度条件下 (40 °C 和 70 °C) 纳米钛粒子的迁移情况, 并研究了微波和紫外处理对迁移结果的影响。研究发现, 纳米钛粒子在四种食品模拟物中的迁移量从高到低依次为: 酸性食品模拟物、中性食品模拟物、酒精性食品模拟物和脂肪性食品模拟物, 并且温度的升高能够促进纳米钛粒子的迁移。纳米钛粒子的迁移量范围为 0.0046 mg/kg~0.61 mg/kg。此外, 微波处理也能够促进纳米钛粒子的迁移, 紫外处理则没有这样的促进作用。根据欧盟规定所允许的最大迁移量 5 mg/kg, 迁移实验表明纳米二氧化钛改性 LDPE 薄膜能够作为一种安全的食品包装膜。

关键词: 纳米二氧化钛; 低密度聚乙烯薄膜; 食品模拟物; 迁移; 微波; 紫外

文章编号: 1673-9078(2018)01-62-67

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.1.011

Migration of Ti in Nano-TiO₂ Modified LDPE Films into Food Simulants

HUANG Hao¹, LI Li¹, QIN Yu¹, LUO Zi-sheng¹, CHEN Hang-jun², RU Qiao-mei³

(1. College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

(2. Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

(3. Hangzhou Wanxiang polytechnic, Hangzhou 310023, China)

Abstract: In order to study the migration of Ti into food simulants from nano-TiO₂ modified LDPE films, the effects of different temperatures, microwave and ultraviolet treatment on the migration were studied based on the (EU) NO. 10/2011 using, distilled water, 3% acetic acid (*m/V*), 95% ethanol (*V/V*) and 10% ethanol (*V/V*) as the neutral, acidic, fatty and alcoholic food simulants, respectively. The results indicated that the highest migration of Ti was in acidic simulants, followed in neutral, alcoholic and fatty simulants, and the increasing temperature could promote the migration of Ti particles. The migration of Ti ranged from 0.0046 mg/kg to 0.61 mg/kg. Moreover, microwave treatment could also promote the migration of Ti particles, while ultraviolet had no such promotion. According to the maximum migration of Ti with 5mg/kg allowed by (EU) NO.10/2011, the results of migration test showed that LDPE films modified by nano-TiO₂ might be used as a kind of safe food packaging film.

Key words: nano-TiO₂; low density polyethylene films; food simulants; migration; microwave; ultraviolet

低密度聚乙烯 (LDPE) 膜是一种广泛应用于食品领域的包装材料, 具有良好的阻水和阻气性^[1,2]。然而, 由于 LDPE 膜的韧性、热稳定性、抗菌性的不足, 它的应用受到了一定的限制。Chaudhry 等^[3]研究证实运用纳米技术能够有效地克服普通 LDPE 膜存在的不足。目前研究较多的纳米材料是纳米二氧化钛。金蓓等^[4]研究表明纳米二氧化钛具备良好的抗菌性。张荣

飞等^[5]研究证实采用纳米 TiO₂/SiO₂ 复合膜对双孢菇的保鲜效果显著。Luo 等^[6]研究发现纳米 TiO₂ 改性 LDPE 膜能够维持南美白对虾的品质, 延长其货架寿命。罗自生等^[7]研究表明纳米二氧化钛改性 LDPE 膜具有比普通 LDPE 膜更好的保鲜效果。Xing 等^[8]研究证实利用纳米二氧化钛改性聚合膜, 能够提升膜的抑菌能力以及物理性能。

但是, 在加工或者贮藏过程中, 用于改性的纳米粒子有可能会迁移到食品中, 引起食品安全问题^[9]。鉴于从纳米改性膜 (NMFs) 中迁移出的纳米粒子的潜在毒性, 纳米粒子的迁移问题逐渐成为研究热点。

收稿日期: 2017-08-09

基金项目: 国家科技重点研发计划项目 (2017YFD0401304); 国家科技支撑计划课题 (2015BAD16806); 浙江省公益技术研究农业项目 (2016C32001)

通讯作者: 罗自生 (1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品科学

von Goetz 等^[10]便研究了纳米银粒子在食品模拟物中的迁移情况。根据欧洲食品安全局发布的(EU) No. 10/2011 规定纳米改性包装材料必须进行迁移实验。为了验证纳米二氧化钛改性 LDPE 膜的安全性,本研究将选取四种食品模拟物,采用(EU) No. 10/2011 规定的方法进行迁移实验,探究不同食品模拟物及不同温度对纳米粒子迁移规律的影响,并探究微波和紫外处理对迁移量的影响,旨在为纳米二氧化钛改性膜的应用提供一定的理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

LDPE 树脂,购于中国石化茂名分公司;纳米二氧化钛,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;钛酸酯偶联剂,购于南京道宁化工有限公司;蒸馏水、冰醋酸、无水乙醇、优级纯浓硝酸、30%过氧化氢,购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

HAAKE PolyLab OS 双螺杆挤出机,德国 Thermo Electron GmbH 公司;KE19 单螺杆挤出机,德国 Brabender 仪器公司;JEM-1200EX 透射电子显微镜,日本 JEOL 公司;HH-2 恒温水浴箱,浙江俊思仪器设备厂;Nexlon 300XX 电感耦合等离子体质谱,美国 PE 公司;ETHOS ONE 高压微波消解仪,中国 milestone 公司;UPW-I-60/90Z 优普定量分析型超纯水机,西安优普仪器设备有限公司;WD800ASL23-3 微波炉,广东格兰仕公司;30W/G30T8 低压汞蒸气紫外放电杀菌灯,荷兰 Philips 公司;TAINA TN-2254 手持式紫外线,台湾 TAINA 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 纳米二氧化钛改性膜的制备

本实验采用钛酸酯偶联剂改性纳米二氧化钛,于高速混合机内加入 LDPE 树脂和改性纳米二氧化钛,混合均匀。利用双螺杆挤出机进行造粒,进料速率 1.5 kg/h,进料到模头的温度分别为 180 °C、190 °C、200 °C 和 210 °C,螺杆转速 300 r/min。所得造粒和 LDPE 树脂再次混合进行二次造粒。再利用单螺杆挤出机制备改性膜,进料到模头的温度分别为 200 °C、200 °C、200 °C 和 210 °C,螺杆转速 40 r/min。制备所得的纳米二氧化钛改性 LDPE 膜厚度为 40±2 μm。在预实验中,对比了纳米二氧化钛添加量为 0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0% 改性膜的力学性能、透气性、透湿性及透光率等

性质,结果显示 1% 添加量的纳米二氧化钛改性膜性能最好,因此采用添加量为 1% 的纳米二氧化钛改性 LDPE 膜和普通 LDPE 膜进行实验。

1.3.2 纳米二氧化钛改性膜内部纳米粒子分散性表征

采用透射式电子显微镜对纳米粒子分散性进行表征。将干燥的样品膜置于碳包覆铜网格上,于 75 kV 的加速电压下进行透射电子显微观测。

1.3.3 样品的消解

参考余优军^[11]的方法,将纳米二氧化钛改性 LDPE 膜和普通 LDPE 膜剪成 1 cm×1 cm 的碎片。取 0.1 g 样品碎片于聚四氟乙烯微波消解罐中,加入 6 mL 浓 HNO₃ 和 2 mL H₂O₂ 后,置于微波消解仪中进行消解。设置消解功率为 1000 W,压力为 3.5 MPa。消解温度在 10 min 内上升至 150 °C 后在 10 min 内上升至 210 °C,保持 10 min。消解完毕后冷却 1 h,再次加热除去残余的酸。最后将消解液加入 100 mL 比色管中定容。采用 ICP-MS 测定 Ti 的初始浓度。

使用带有微量雾化器的喷射器将消解液加入 ICP-MS 仪器中,喷雾室冷至 2 °C。运载气体为氦气。采用带有样品溶液的蠕动泵加入 1 μg/mL 的内部标准液钪。ICP-MS 参数设置:射频功率为 1100 W,等离子体气体流动速率为 16.0 L/min,雾化器流速 0.91 L/min,测量模式为 KED 模式,测定同位素为 Ti⁴⁷。

ICP-MS 测得 Ti 浓度的标准曲线为:

$$y(\mu\text{g/L})=845.73x+702.19(R^2=0.9994)$$

这表明检测强度与 Ti 浓度呈正相关关系。采用换算公式:

$$Y(\text{mg/kg}) = \frac{y \times 50 \times 10^{-3}}{0.1}$$

将 Ti 浓度的单位由 μg/L 转换为 mg/kg。最终 Ti 的迁移结果全部采用 mg/kg 表示。

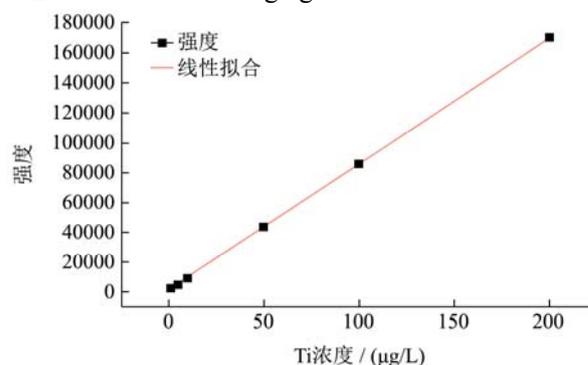


图1 Ti 浓度的标准曲线

Fig.1 The standard curve of Ti

1.3.4 迁移实验

根据欧盟法规(EU) NO. 10/2011,采用蒸馏水、

3%乙酸溶液 (m/V)、10%乙醇溶液 (V/V)、95%乙醇溶液 (V/V) 分别作为中性、酸性、脂肪性和酒精性食品模拟物。先用蒸馏水将样品膜洗净, 剪成 3.5 cm×3.5 cm 的碎片。将 0.1 g 样品碎片分别放入装有 50 mL 食品模拟物的玻璃瓶后, 置于恒温水浴锅中进行的迁移反应。温度和时间设置如下: 在 40 °C 下分别进行 2 h, 1、4、7 d 的迁移实验, 在 70 °C 下进行 2 h 的迁移实验。反应结束后将样品膜取出, 采用 ICP-MS 测定食品模拟物中的 Ti 浓度。

1.3.5 微波处理对纳米钛粒子迁移的影响

将样品膜剪成 3.5 cm×3.5 cm 的碎片。分别取 0.1 g 样品碎片, 放入装有 50 mL 中性和酸性食品模拟物的容器中, 单面接触。采用 250 W 和 600 W 的微波功率处理 6 min。反应结束后, 取出样品膜, 利用 ICP-MS 测定食品模拟物中的 Ti 浓度。

1.3.6 紫外处理对纳米钛粒子迁移的影响

采用低压蒸汽紫外杀菌灯 (灯管直径 2.4 cm, 长度 89 cm, 功率 30 W, 波长 254 nm) 作为紫外光源。将样品膜剪成 3.5 cm×3.5 cm 的碎片。分别取 0.1 g 样品碎片置于紫外强度 6 W/m² 的紫外光源下, 于 40 °C 分别反应 0、8、40 h。紫外处理结束后, 将样品置于酸性模拟物中在 40 °C 下迁移 1 d, 最后将样品膜取出, 利用 ICP-MS 测定食品模拟物中的 Ti 浓度。

1.4 数据分析

各指标测定均重复 3 次, 数据统计分析采用 SPSS 20 软件进行, 所得实验数据均以平均值±标准方差来表示。采用 Origin 9.0 软件作图。

2 结果与讨论

2.1 纳米改性膜中纳米粒子的分布

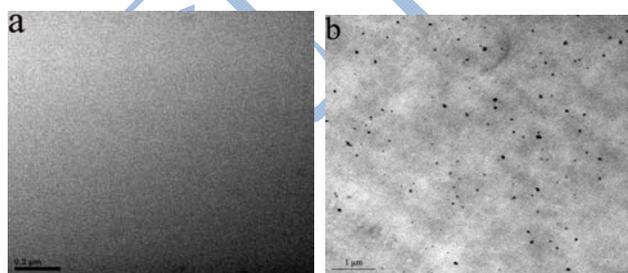


图2 普通 LDPE 和纳米二氧化钛改性 LDPE 膜的透射电镜图

Fig.2 TEM images of normal LDPE and nano-TiO₂ modified LDPE films

注: a 表示 15000 倍; b 表示 20000 倍。

如图 2 所示, 纳米二氧化钛粒子均匀地分布于改性膜中, 无团聚现象。在透射式电子显微镜下观测到

的纳米二氧化钛粒子的粒径约为 100 nm。这表明纳米二氧化钛在加入 LDPE 膜后仍然保持纳米尺寸。

这是由于经过钛酸酯偶联剂的改性, 纳米二氧化钛粒子由亲水性变为疏水性, LDPE 树脂是非极性聚合物, 使其能在 LDPE 膜中充分分散, 保持原有的纳米尺寸^[12]。

2.2 40 °C 下纳米钛粒子的迁移情况

普通 LDPE 膜和纳米二氧化钛改性 LDPE 膜中初始的 Ti 浓度分别为 44.49 mg/kg 和 5013.80 mg/kg。如图 3 所示, 在四种食品模拟物中, 改性 LDPE 膜中钛的迁移量高于普通 LDPE 膜。这表明较高的钛迁移量是源自用于改性的纳米二氧化钛。Cushen 等^[13]研究表明纳米复合材料中纳米粒子的迁移量与所加入纳米粒子的百分比有着高度的相关性。

由图 3 可见, 40 °C 下, 纳米改性膜在酸性食品模拟物中迁移 7 d, Ti 迁移量为 0.61 mg/kg, 比 40 °C 下迁移 1 d 升高了 26%。在中性食品模拟物中, 40 °C 下迁移 7 d 的 Ti 迁移量要比迁移 1 d 的高 8%。而在脂肪性和酒精性食品模拟物中, Ti 的迁移量较小, 而且迁移 1 d 和 7 d 的迁移量没有显著变化 ($p>0.05$)。这表明在脂肪性和酒精性食品模拟物中, 钛的迁移 1 d 之内便已经达到平衡。这可能是由于非极性的乙醇在膜的表面形成了一层屏障, 阻止了外部食品模拟物与纳米粒子的直接接触, 使得迁移量显著降低^[14]。

总体而言, 纳米钛粒子迁移至食品模拟物中的量仅为膜中初始量的 $9.6\times 10^{-5}\%$ ~ $1.2\times 10^{-2}\%$, 这表明大部分的纳米粒子仍然留在膜中。纳米钛粒子的迁移量范围为 0.0046 mg/kg~0.61 mg/kg, 低于欧盟规定所允许的最大迁移量 5 mg/kg。

如图 3 所示, 四种食品模拟物中 Ti 迁移量由高到低分别为: 酸性食品模拟物、中性食品模拟物、酒精性食品模拟物和脂肪性食品模拟物。这表明食品模拟物酸性的升高和极性的增大能够促进纳米钛粒子的迁移。相关研究显示, 纳米银在酸性模拟物中的迁移量高于中性和酒精性模拟物^[15,16]。而在脂肪性食品模拟物中, 纳米银改性包装材料中纳米银粒子迁移量极低^[14]。上述研究结果与本研究结果相符。

2.3 70 °C 下纳米钛粒子的迁移情况

如图 4 所示, 在四种食品模拟物中, 70 °C 下迁移 2 h, 纳米钛的迁移量高于 40 °C 下迁移 2 h。在中性模拟物中, 70 °C 下迁移 2 h 的迁移量比 40 °C 迁移 2 h 提高了 748%。酸性模拟物中, 70 °C 下迁移 2 h 的迁移量比 40 °C 下迁移 2 h 提高了 653%。

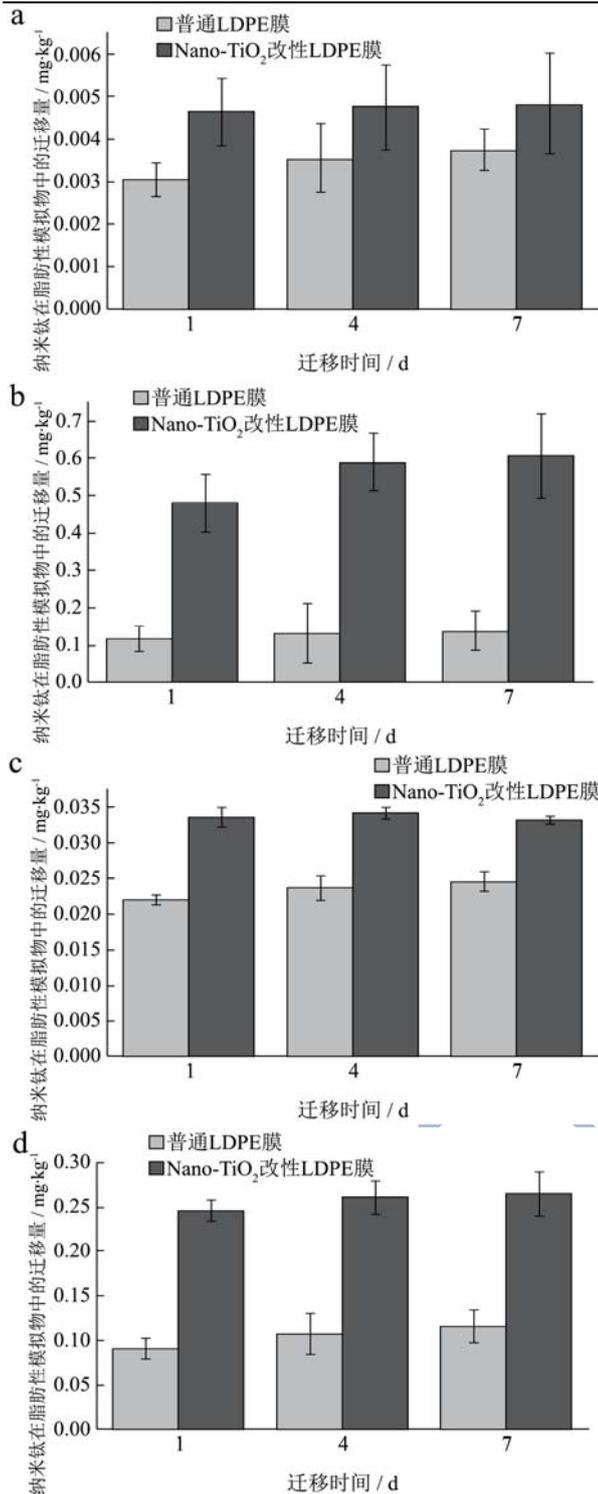


图3 40 °C下, 普通LDPE膜和纳米改性LDPE膜在食品模拟物中迁移1、4、7 d的迁移量

Fig.3 Migration of Ti from normal LDPE films and NMFs in food simulants at 40 °C for 1, 4 and 7 d

注: a表示脂肪性; b表示酸性; c表示酒精性; d表示中性

而脂肪性和酒精性食品模拟物中, 70 °C下迁移2 h比40 °C下迁移2 h分别提高了770%与541%。且在70 °C下迁移2 h的迁移量几乎能够达到40 °C下迁移1

d的迁移水平。上述结果表明温度的升高能够促进纳米钛粒子的迁移。Lin等^[17]研究不同温度下纳米二氧化钛改性聚乙烯膜中钛的迁移, 结果表明随温度的升高, 迁移量增大, 与本研究结果一致。

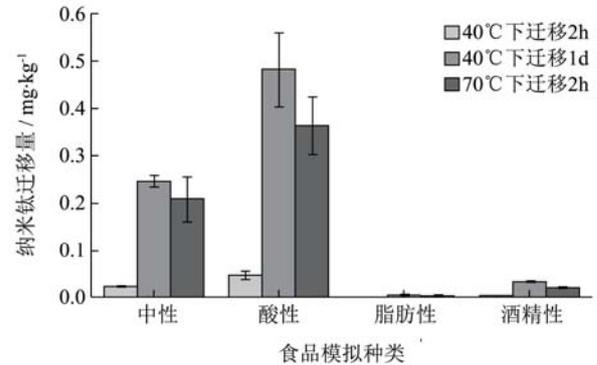


图4 不同食品模拟物中40 °C下迁移2 h、1 d和70 °C下迁移2 h的纳米钛迁移量

Fig.4 Migration of Ti from NMFs in different food simulants at 40 °C for 2 h, 1 d and 70 °C for 2 h

2.4 微波处理对纳米钛粒子迁移的影响

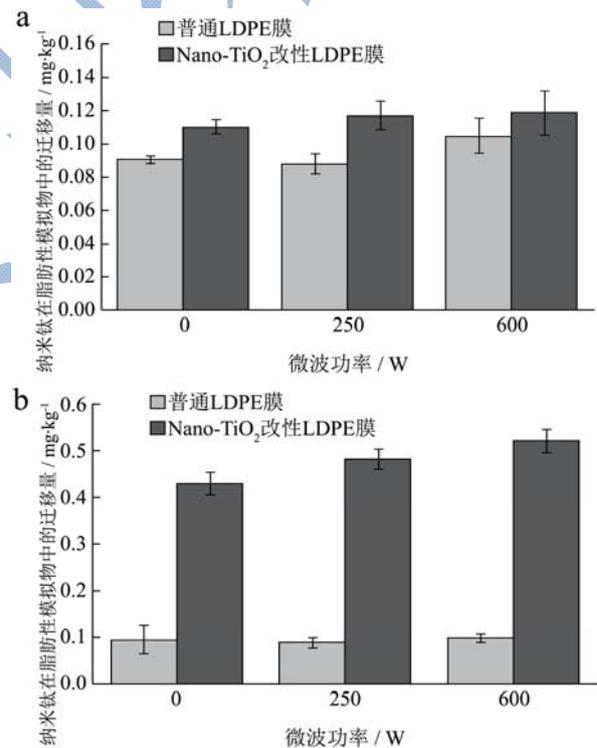


图5 微波处理下食品模拟物中40 °C迁移1 d的纳米钛迁移量

Fig.5 Migration of Ti from NMFs into food simulants in 40 °C for 1 d under microwave treatment

注: a表示中性; b表示酸性。

如图5所示, 在酸性食品模拟物中, 与对照相比, 250 W和600 W的微波处理使纳米钛的迁移量分别提高了约8%和21%。而在中性食品模拟物中, 250 W和600 W的微波处理则分别使迁移量提高了约5%和

8%。这表明微波处理能够促进纳米钛粒子的迁移,而且微波功率越大,促进作用越强。这是由于微波处理能够使溶液和膜之间的相互作用更强烈,从而加速膜的降解,提高纳米粒子的迁移量^[18]。Echegoyen 和 Nerin^[16]报道了在用 700 W 和 1000 W 微波处理后,纳米银粒子在中性和酸性食品模拟物中的迁移量增加,与本实验的结果相符。

2.5 紫外处理对纳米钛粒子迁移的影响

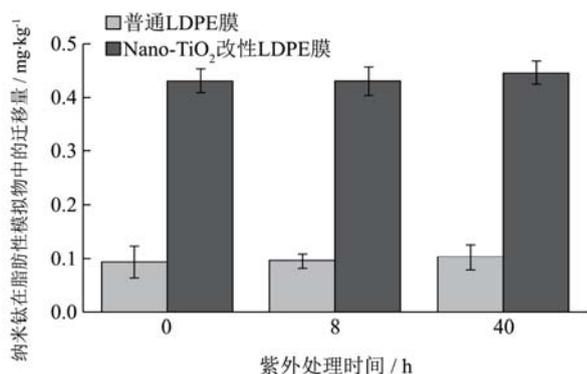


图6 紫外处理下,在酸性食品模拟物中40 °C迁移1 d的纳米钛迁移量

Fig.6 Migration of Ti from NMFs into acidic food simulant in 40 °C for 1 d under ultraviolet treatment

如图6所示,在酸性模拟物中,紫外处理对纳米钛的迁移影响并不显著。这是由于纳米二氧化钛具有吸收和散射紫外线的能力^[19]。因此,紫外处理对于纳米二氧化钛改性 LDPE 膜的纳米钛粒子迁移影响较小。

3 结论

本文以纳米二氧化钛改性 LDPE 膜为研究对象,探究了纳米二氧化钛改性 LDPE 膜中纳米钛粒子的迁移规律。采用四种食品模拟物,在不同温度以及紫外或微波辅助处理下进行迁移实验,结果表明,四种食品模拟物中纳米钛迁移量从高到低依次为:酸性食品模拟物、中性食品模拟物、酒精性食品模拟物和脂肪性食品模拟物。温度的升高对纳米钛的迁移有促进作用。微波处理能够促进纳米钛的迁移,而紫外处理对迁移没有显著的影响。总体而言纳米钛的迁移量较小,大部分纳米粒子仍留在膜内,符合(EU) NO.10/2011规定。因此,纳米二氧化钛改性 LDPE 膜能够作为一种安全的食品包装膜使用。

参考文献

[1] 宋慕波,方方,罗自生,等.纳米二氧化硅改性 LDPE 膜对贡

柑贮藏品质的影响[J].食品与机械,2017,33(1): 114-118

SONG Mu-bo, FANG Fang, LUO Zi-sheng, et al. Effect of nano-SiO₂ modified LDPE film on postharvest quality of Gonggan [J]. Food and Machinery, 2017, 33(1): 114-118

[2] 王淑娟,程欣,唐亚丽.超高压处理对 LDPE, PA6 食品包装材料包装性能可逆性的研究[J].现代食品科技,2015, 31(6):164-171

WANG Shu-juan, CHENG Xin, TANG Ya-li. Influence of high pressure processing on the reversibility of LDPE and PA6 food packaging materials [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(6): 164-171

[3] Chaudhry Q, Scotter M, Blackburn J, et al. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector [J]. Food Additives and Contaminants, 2008, 25(3): 241-258

[4] 金蓓,周小松,许旋,等.超声与光催化作用对大豆蛋白/TiO₂复合膜抗菌特性的影响[J].现代食品科技,2017, 33(5):220-227

JIN Bei, ZHOU Xiao-song, XU Xuan, et al. Effects of ultrasonication or photocatalytic pretreatment on antibacterial properties of soy protein/nano-titanium dioxide composite films [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(5): 220-227

[5] 张荣飞,王相友,刘战丽.纳米 TiO₂/SiO₂ 复合膜结构的表征及其对双孢菇涂膜保鲜的影响[J].现代食品科技,2014, 30(9):134-141

ZHANG Rong-fei, WANG Xiang-you, LIU Zhan-li. Structural characterization of a nano-TiO₂/SiO₂ composite film and its preservative effect on *Agaricus bisporus* [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(9): 134-141

[6] Luo Z, Qin Y, Ye Q. Effect of nano-TiO₂-LDPE packaging on microbiological and physicochemical quality of Pacific white shrimp during chilled storage [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2015, 50(7): 1567-1573

[7] 罗自生,叶轻飏,李栋栋.纳米二氧化钛改性 LDPE 薄膜包装对草莓品质的影响[J].现代食品科技,2013, 29(10):2340-2344

LUO Zi-sheng, YE Qing-yang, LI Dong-dong. Influence of nano-TiO₂ modified LDPE film packaging on quality of strawberry [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(10): 2340-2344

[8] Xing Y, Li X, Zhang L, et al. Effect of TiO₂ nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 73(2): 219-224

- [9] Lagaron 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] von Goetz N, Fabricius L, Glaus R, et al. Migration of silver from commercial plastic food containers and implications for consumer exposure assessment [J]. *Food Additives and Contaminants: Part A*, 2013, 30(3): 612-620
- [11] 余优军,吕飞,杨培玉,等.微波消解ICP-MS法同时测定凉茶中的六种重金属元素[J].现代食品科技,2012,11:1603-1605
YU You-jun, LV Fei, YANG Pei-yu, et al. Simultaneous determination of 6 heavy meta elements in herbal tea by ICP-MS with microwave digestion [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2012, 11: 1603-1605
- [12] 邢宏龙,徐国财,李爱元,等.纳米粉体的分散及纳米复合材料的成型技术[J].材料导报,2001,15(9):62-64
XING Hong-long, XU Guo-cai, LI Ai-yuan, et al. Development in dispersion of nanoparticles and preparation of organic-inorganic nanocomposites [J]. *Materials Review*, 2001, 15(9): 62-64
- [13] Cushen M, Kerry J, Morris M, et al. Migration and exposure assessment of silver from a PVC nanocomposite [J]. *Food Chemistry*, 2013, 139(1): 389-397
- [14] Addo Ntim S, Thomas T A, Begley T H, et al. Characterisation and potential migration of silver nanoparticles from commercially available polymeric food contact materials [J]. *Food Additives and Contaminants: Part A*, 2015, 32(6): 1003-1011
- [15] Busolo M A, Fernandez P, Ocio M J, et al. Novel silver-based nanoclay as an antimicrobial in polylactic acid food packaging coatings [J]. *Food Additives and Contaminants*, 2010, 27(11): 1617-1626
- [16] Echegoyen Y, Nerin C. Nanoparticle release from nano-silver antimicrobial food containers [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2013, 62: 16-22
- [17] Lin Q B, Li H, Zhong H N, et al. Migration of Ti from nano-TiO₂-polyethylene composite packaging into food stimulants [J]. *Food Additives and Contaminants: Part A*, 2014, 31(7): 1284-1290
- [18] Alin J, Hakkarainen M. Migration from polycarbonate packaging to food simulants during microwave heating [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(8): 1387-1395
- [19] Li H, Deng H, Zhao J. Performance research of polyester fabric treated by nano titanium dioxide (Nano-TiO₂) anti-ultraviolet finishing [J]. *International Journal of Chemistry*, 2009, 1(1): 57