

食品模拟体系中淀粉基膜材增塑剂的迁移

朱杰¹, 李晓玺², 李琳²

(1. 东莞理工学院化学与环境工程学院, 广东东莞 523808) (2. 华南理工大学轻工与食品学院, 华南理工大学淀粉与植物蛋白深加工教育部工程研究中心, 广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室, 广东广州 510640)

摘要: 本文采用酯化淀粉以三乙酸甘油酯为增塑剂, 经流延法制备了酯化淀粉薄膜, 并利用傅里叶红外光谱衰减全反射技术(ATR-FTIR)和热重分析仪(TGA)分析了淀粉基膜材与不同食品模拟体系接触后其表层增塑剂和整体增塑剂的变化情况。结果表明, 基于与淀粉基膜材、增塑剂之间的亲和性差异, 食品模拟体系对淀粉基膜材产生不同的溶胀作用, 导致不同程度的增塑剂迁移; 与淀粉基膜材亲和性越高的食品模拟体系, 对淀粉基膜材表层和内部的溶胀更迅速, 并可溶解更多的增塑剂分子, 从而导致淀粉基膜材中更大程度的增塑剂迁移; 表层增塑剂和整体增塑剂的迁移情况差异表明, 溶剂溶胀和增塑剂迁移由膜材表层向内部发生。基于以上结果可推断, 在实际应用过程中, 选择合适的应用领域、设计调整材料结构可主动抑制增塑剂迁移, 实现这类新型包装材料的安全使用。

关键词: 食品模拟体系; 淀粉基膜材; 增塑剂; 迁移

文章篇号: 1673-9078(2016)3-158-163

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.3.026

Plasticizer Migration in Starch-Based Films Immersed in Food Simulants

ZHU Jie¹, LI Xiao-xi², LI Lin²

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

(2. College of Light Industry and Food Sciences, Ministry of Education Engineering Research Center of Starch & Protein Processing, Guangdong Province Key Laboratory for Green Processing of Natural Products and Product Safety, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Starch ester films were prepared using solvent-casting method, with triacetin as a plasticizer. Changes in surface plasticizer content and total plasticizer content after immersion of the films in different food simulants were analyzed by performing attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. Different swelling effects on the starch-based films were found by using the food simulant system due to different affinities between the food simulants and materials used for preparing the starch-based film materials and the plasticizer resulting in different degrees of plasticizer migration. Food simulants with higher affinity toward the materials used for preparing the starch-based films exerted a rapid swelling effect on the external and internal regions of the films and resulted in higher dissolution of the plasticizer, thus increasing its migration. The difference in the migration of surface plasticizer and overall plasticizer suggested that the swelling effect of the solvents occurred from the external the film to the internal the film, and the plasticizer also migrated from the external film to the internal film. These results suggested that safe application of this novel starch-based packaging material could be achieved by modifying its structure to actively inhibit the migration of plasticizers.

Key words: food simulants; starch-based film; plasticizer; migration

淀粉基膜材作为最具应用前景之一的生物可降解食品包装材料已经得到越来越多的关注, 其开发利用可缓解传统塑料包装对石油的消耗和对生态环境的破坏^[1]。新型淀粉基膜材和传统高分子材料一样, 增

收稿日期: 2015-03-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31401586, 21376095)

作者简介: 朱杰(1986-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为多糖结构修饰与功能材料

通讯作者: 李琳(1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向为多糖结构修饰与功能材料

塑剂作为材料制备过程中必须的加工助剂, 可有效增强材料的包装性能^[2]。但由于增塑剂等小分子并没有与大分子产生化学键合^[3], 因此, 在与食品体系接触的过程中, 小分子化学物质可从高分子材料中向食品体系产生迁移, 从而产生影响食品品质甚至是污染食品的安全问题^[4,5,6]。另一方面, 增塑剂向食品体系迁移直接导致材料中增塑剂含量降低, 而作者前期的研究表明^[7,8,9,10], 增塑剂含量直接影响淀粉基膜材多尺度结构和性能变化, 在增塑剂向食品体系的迁移过程中, 淀粉基膜材的多尺度结构发生明显变化, 从而降

低包装材料对内装食品的保护功能。

增塑剂通过淀粉基生物降解包装材料向复杂食品体系迁移传递的过程实质上是小分子在淀粉链上的吸附/解吸、穿过淀粉分子链段结晶和无定型区域,在材料/食品界面扩散以及在食品体系中的扩散过程。增塑剂分子尺寸、初始浓度以及与高分子的相容性、高分子极性、密度、结晶度、交联度和支化度等聚集态结构对增塑剂在材料内部的迁移有决定作用^[11];增塑剂在材料/食品体系界面两相间的扩散主要依赖于增塑剂在两相中的分配系数,其大小受界面结构、增塑剂与淀粉分子和食品体系之间相互作用的影响^[12]。不同的食品体系对增塑剂的迁移产生不同的影响,食品体系极性对迁移物质迁移速率的影响源于高分子、迁移物质和食品体系的相互作用^[3]。作者前期研究了疏水性淀粉基膜材在水性食品模拟体系中的增塑剂迁移动力学和扩散模型^[13],本文在此基础上参照国家标准 GB/T 5009.156-2003 的规定,以 4% 醋酸 (V/V)、65% 乙醇 (V/V) 和正己烷 3 种食品模拟液分别代表酸性食品、酒精类食品和脂肪类食品,利用傅里叶红外光谱衰减全反射技术 (ATR-FTIR) 和热重分析仪 (TGA) 分别测定淀粉基膜材与不同食品模拟体系接触后其表层增塑剂和整体增塑剂的含量变化。通过比较不同食品模拟体系对淀粉基膜材的溶胀、表层和整体增塑剂的变化情况,以期进一步探讨淀粉基膜材结构变化与增塑剂迁移动力学和扩散模型的关系,从而为这类新型食品包装材料的合理应用提供更多参考。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

淀粉醋酸酯,实验室自制^[14],酯化取代度 DS=2.49,经凝胶渗透色谱与多角度激光光散射联用技术 GPC-MALLS (GPC: 1515 色谱泵和 717 自动进样器,美国 Waters 公司; MALLS: DAWN HELEOSII 型,美国 Wyatt 公司)测得重均分子质量为 69910 g/mol;三乙酸甘油酯(增塑剂)(上海阿拉丁试剂(上海)有限公司,分析纯);正己烷(上海润捷化学试剂有限公司,分析纯);乙酸(冰醋酸)(上海润捷化学试剂有限公司,分析纯);无水乙醇(天津富宇精细化工有限公司,分析纯)。

1.2 主要仪器设备

十万分之一电子天平(BP211D 型),德国 Sartorius 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)(Tensor 37 型),

德国 Bruker 公司;热重分析仪(TGA)(Pyris 1 型),美国 PerkinElmer 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 淀粉基膜材制备

称取 2 g 淀粉醋酸酯,加入 50 g 丙酮,搅拌以充分溶解,加入占淀粉醋酸酯质量 30% 的三乙酸甘油酯,继续搅拌 2 h 后倒入 12 cm×18 cm 模具内,45 °C 烘干 12 h 成膜^[8],膜材装入密封袋中 26 °C 保存备用。不含增塑剂的淀粉基膜材制备过程同上。

1.3.2 食品模拟体系配制和淀粉基膜材的浸泡处理

根据国标 GB/T 5009.156-2003 《食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则》,选择 4% 乙酸 (V/V)、65% 乙醇 (V/V) 和正己烷作为酸性食品、酒精类食品和油脂食品的模拟物。剪取 2×2 cm² 淀粉基膜材置于密封玻璃小瓶中(用于 4% 乙酸、65% 乙醇和正己烷体系的迁移实验膜材平均厚度由螺旋测微器测得分别为 83.6±7.4 μm、84.4±9.8 μm、87.2±7.5 μm),加入食品模拟体系 20 mL (膜材单面面积:模拟体系=1:5),根据 GB/T 5009.156-2003 中规定室温条件为 >20 °C,控制温度为 26 °C,间隔不同时间取出膜材。

1.3.3 食品模拟体系对淀粉基膜材的溶胀

不含增塑剂的淀粉基膜材浸泡不同时间后取出,迅速吸干膜材表面残留的溶剂后称重,以浸泡前后的质量差占膜材初始质量的百分比表示膜材对溶剂吸收率,考察不同食品模拟体系对淀粉基膜材的溶胀行为。

1.3.4 食品模拟体系中淀粉基膜材表层增塑剂的迁移测定

淀粉基膜材样品浸泡不同时间后取出,迅速吸干膜材表面残留的溶剂,直接放置于衰减全反射附件上的晶体表面。扫描范围 600 cm⁻¹ 到 4000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,以空气为背景,扫描 32 次取平均值,每组样品平行测试三次。

作者前期研究发现^[9],对淀粉基膜材红外图谱分峰处理可得到分别属于三乙酸甘油酯和酯化淀粉的醚键特征吸收峰(1220 cm⁻¹ 和 1169 cm⁻¹)的峰面积 A_{C-O} 和 $A_{C-O'}$,两者之间的比值 $A_{C-O}/A_{C-O'}$ 与三乙酸甘油酯含量呈现良好的正比例关系 ($Y = 0.01986X + 0.33377$, $R^2 = 0.99615$)。通过检测峰面积比值的变化可用于考察膜材表层增塑剂含量的变化情况。利用 PeakFit v4.12 对红外图谱中分别属于三乙酸甘油酯和酯化淀粉的醚键 (C-O-C) 特征吸收峰进行分峰处理^[7],利用特定峰面积比值与增塑剂含量的线性回归方程计算膜

材表层增塑剂含量的变化。

1.3.5 食品模拟体系中淀粉基膜材整体增塑剂的迁移测定

取一定量浸泡后的淀粉基膜材样品，室温下平衡一段时间后置于 TGA 样品盘中，采用升温程序为：30~500 °C，10 °C/min，吹扫气体：氮气，流速 20 mL/min 的条件下进行热失重分析。以 250 °C 为三乙酸甘油酯热逸散终点得到不同时间点膜材中三乙酸甘油酯剩余含量，初始含量减去剩余含量即为膜材整体增塑剂的变化量。

1.3.6 数据分析

食品模拟体系对膜材的溶胀测试和红外光谱测试分析均进行三次平行测定，所得实验数据均以平均值±标准方差来表示。

2 结果与讨论

2.1 食品模拟体系对淀粉基膜材的溶胀

图1为不含增塑剂的淀粉基膜材在食品模拟体系中浸泡不同时间后的质量变化情况。此过程不存在增塑剂的迁移，仅产生溶剂对膜材的渗透作用，质量变化可说明不同模拟体系对淀粉基膜材的溶胀作用。

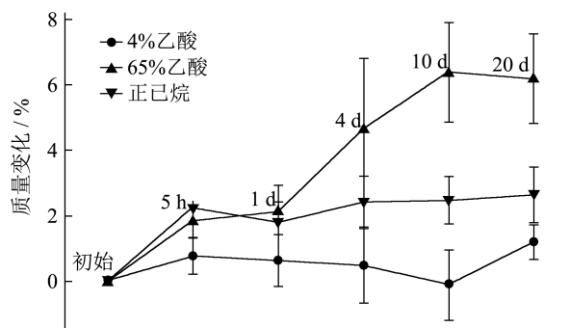


图1 不同食品模拟体系对淀粉基膜材的溶胀

Fig.1 Swelling behavior of starch-based films immersed in different food simulants

如图所示，淀粉基膜材在 4% 乙酸体系中浸泡后质量增长小于 1%，说明在没有增塑剂迁出的情况下，4% 乙酸体系溶剂分子进入膜材内的程度较低，对膜材溶胀作用小。在 65% 乙醇体系和正己烷体系中，膜材质量增加较明显，说明 65% 乙醇和正己烷溶剂分子更易在膜材表面吸附，然后通过淀粉大分子链间的空隙进入膜材内部，从而形成一定厚度的溶胀层。淀粉基膜材与不同的模拟食品体系接触后，由于食品模拟体系中的溶剂分子（乙酸、乙醇、正己烷）极性不同，因此与淀粉基膜材中酯化淀粉分子产生的亲和作用不同。在所选取的食品模拟体系中，4% 乙酸、65% 乙醇

和正己烷的极性依次减小，高取代度的酯化淀粉与低极性的 65% 乙醇和正己烷之间存在更强的亲和性，则乙醇和正己烷分子在材料/食品体系界面上大量吸附，不断向膜材内部迁移渗透，淀粉基膜材产生溶胀。

2.2 不同食品模拟体系中淀粉基膜材表层增塑剂含量的变化

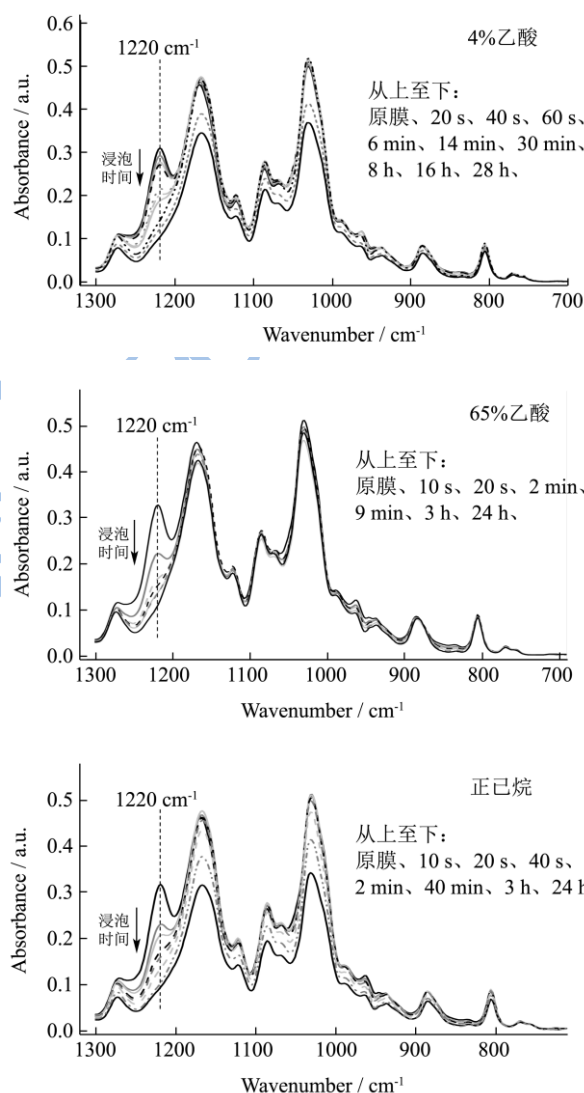


图2 在食品模拟体系中浸泡后的淀粉基膜材红外图谱

Fig.2 IR spectra of starch-based films immersed in different food simulants

图2所示为淀粉基膜材在 4% 乙酸体系、65% 乙醇体系和正己烷体系中浸泡不同时间后的红外图谱变化情况。由图2可以看出，随着浸泡时间的延长，1220 cm^{-1} 处属于三乙酸甘油酯分子 C-O 伸缩振动峰均逐渐减弱，说明膜材表层的三乙酸甘油酯逐渐减少，迁移至食品模拟体系中。对比可知，在 65% 乙醇和正己烷体系中，特征吸收峰减弱的速度更快。

图3为分峰处理浸泡后淀粉基膜材红外图谱得到的 $A_{C=O}/A_{C-O}$ 的变化以及通过线性回归方程计算得到的对应增塑剂含量变化。由图可知,淀粉基膜材在不同食品模拟体系浸泡后,膜材表层一定厚度的增塑剂含量随浸泡时间的延长而降低,其中,淀粉基膜材在4%乙酸中浸泡 12 h 后表层增塑剂剩余约 4.5%,在65%乙醇和正己烷体系浸泡 300 s 后表层增塑剂剩余不足3%。

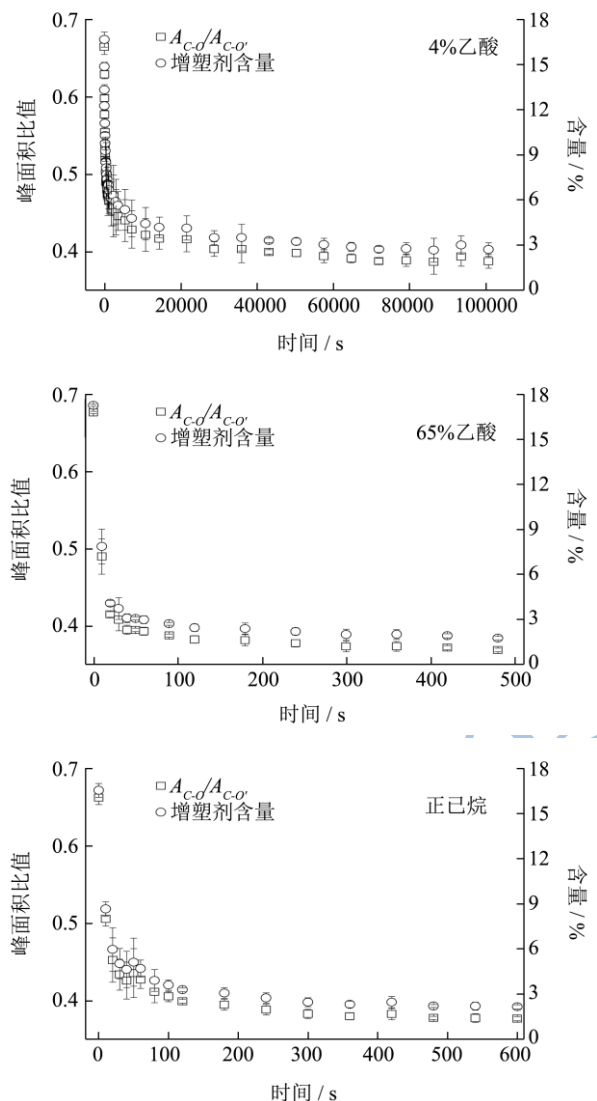


图3 不同食品模拟体系中淀粉基膜材 $A_{C=O}/A_{C-O}$ 变化和对应的三乙酸甘油酯含量变化

Fig.3 Changes in $A_{C=O}/A_{C-O}$ of and corresponding triacetin content in starch-based films immersed in different food simulants

在作者前期的研究中^[8],溶剂分子吸附、渗透和溶胀作用下导致淀粉基膜材表面形成具有特定聚集态结构的界面层,在该区域,溶剂分子占据淀粉基膜材分子链间的空隙,增大了酯化淀粉分子链间的距离,引起高分子链的运动性增强。由于乙醇分子和正己烷

分子的极性与酯化淀粉分子的极性更接近,使得淀粉基膜材溶胀程度更大,则增塑剂分子在材料界面层的溶解和向食品模拟体系中的迁移更迅速;同时,低极性的65%乙醇和正己烷对三乙酸甘油酯的溶解性也更大,使得表层增塑剂分子更易于溶解,从而最终加快和增加了膜材表层三乙酸甘油酯的迁移。

2.3 淀粉基膜材整体增塑剂的迁移

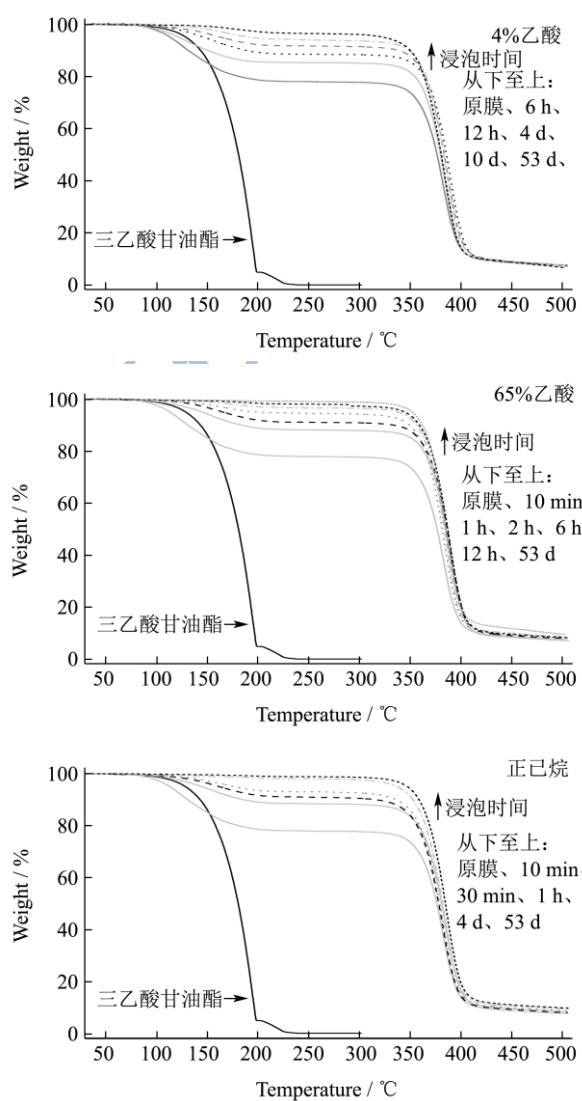


图4 在不同食品模拟体系中浸泡后的淀粉基膜材热失重曲线

Fig.4 TG curves of starch-based films immersed in different food simulants

图4为淀粉基膜材在食品模拟体系中浸泡不同时间后的热失重曲线。根据三乙酸甘油酯所表现的热稳定性,250 °C为三乙酸甘油酯热逸散的终点。由图可知,随着在食品模拟体系中浸泡时间的延长,淀粉基膜材在250 °C前的热失重情况逐渐减弱,这说明在浸泡过程中,淀粉基膜材整体三乙酸甘油酯含量逐渐降低,并向食品模拟体系中发生迁移,从图4所示的减

弱快慢比较可得出,膜材中整体增塑剂的迁移同样受模拟体系极性的影响。

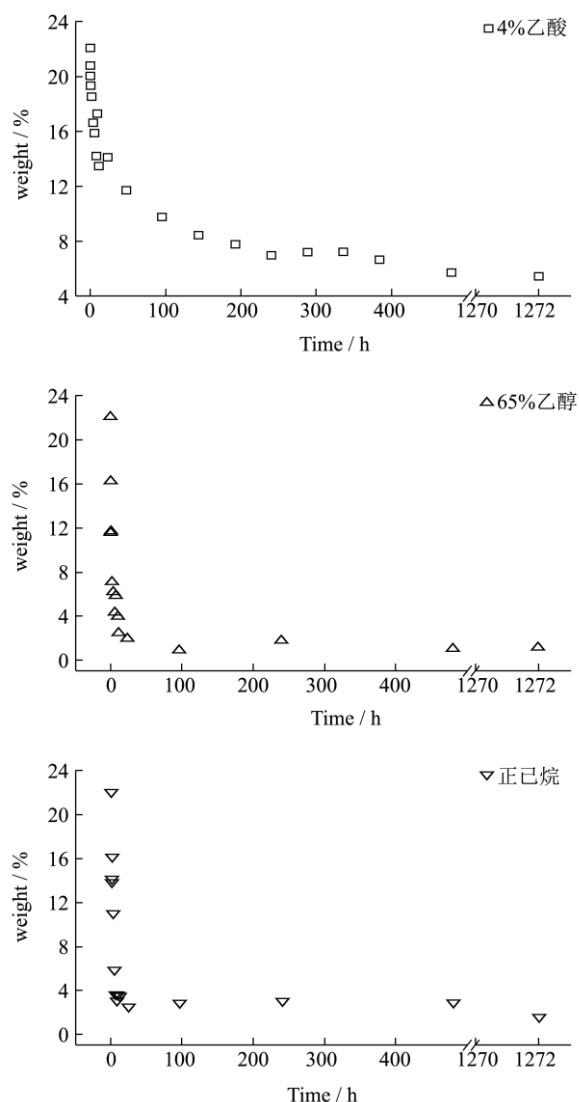


图5 不同食品模拟体系中淀粉基膜材增塑剂含量的变化

Fig.5 Changes in the plasticizer content of starch-based films immersed in different food simulants

图5所示为淀粉基膜材中三乙酸甘油酯含量在食品模拟体系中随浸泡时间的变化情况。由图可知,4%乙酸体系中浸泡10 d后剩余约7%,经过更长时间浸泡后(53 d),增塑剂剩余含量均为6%左右;在更低极性的65%乙醇和正己烷中,虽然最后的增塑剂平衡含量均在2%,但在极性相对更高的65%乙醇中达到平衡的时间更长(12 h),而在极性最小的正己烷中浸泡8 h后增塑剂含量基本稳定。和膜材表层增塑剂迁移情况类似,整体增塑剂的迁移受到食品模拟体系的极性影响。在亲和作用越高的模拟体系中,溶剂分子更容易向膜材内部发生进一步的渗透扩散产生溶胀作用,同时对增塑剂三乙酸甘油酯的溶解性更大,则膜材中增塑剂含量减少到平衡状态的时间越短,且剩余

的增塑剂含量越低。

和淀粉基膜材表层剩余的增塑剂含量对比可知,食品模拟体系对膜材表层增塑剂迁移和整体迁移的影响规律相近,但仍存在一定的差异。表层增塑剂迁移达到平衡的时间更短,整体增塑剂迁移达到平衡需要更长的浸泡时间。淀粉基膜材与食品模拟体系接触形成界面溶胀层后,由于该区域分子链间距离较大,分子链的运动能力增强,因此,随着食品模拟体系中的溶剂分子(水、乙酸、乙醇、正己烷)不断向膜材内部迁移渗透,不断占据淀粉基膜材中分子链间空隙,引起高分子材料的溶胀和分子链的运动,造成溶胀层不断向膜材内部扩展。然而,由于溶剂分子与酯化淀粉分子间产生相互作用,使得其向内部渗透迁移所产生的内摩擦阻力增大,膜材内部分子链溶胀的程度较小,因此,在膜材表层溶胀区增塑剂的迁移速度更快,特别是与食品体系接触较短的时间内,表层迁移相比于膜材内部的增塑剂运动迁出更为迅速。由于淀粉基膜材内部和表层的增塑剂浓度差异,使得材料基体内部的增塑剂分子逐渐向表面扩散,最终迁移到食品模拟体系中,直至增塑剂在膜材基体和食品模拟体系之间的分配达到平衡。在整个迁移的过程中,增塑剂分子在膜材中不断运动并重新分布,因此,增塑剂与酯化淀粉之间的相互作用力必定发生改变,并由此导致膜材基体的相关结构和性能发生改变^[8,13]。

3 结论

不同极性的食品模拟体系与淀粉基膜材、增塑剂之间存在亲和性差异。与淀粉基膜材亲和性越高的食品模拟体系溶剂分子更易在淀粉基膜材表面产生吸附溶胀,不断向膜材内部进行迁移渗透,使得淀粉基膜材内部也发生溶胀,增大酯化淀粉分子链间的距离,并在渗透扩散过程中溶解更多的增塑剂分子,从而也最终加快和增加淀粉基膜材中增塑剂的迁移。在此过程中,增塑剂重新分布导致膜材结构发生改变,后续研究将探讨增塑剂迁移的不同动力学特征,为有效控制这类新型包装材料中增塑剂的迁移提供更多的理论参考。

参考文献

- [1] Siracusa V, Rocculi P, Romani S, et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2008, 19(12): 634-643
- [2] García M A, Martino M N, Zaritzky N E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings [J]. Journal of Food Science, 2000, 65(6): 941-947

- [3] Helmroth E, Rijk R, Dekker M, et al. Predictive modelling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes [J]. Trends in Food Science & Technology, 2002, 13: 102-109
- [4] Bomfim M V J, Zamith H P S, Abrantes S M P. Migration of ϵ -caprolactam residues in packaging intended for contact with fatty foods [J]. Food Control, 2011, 22: 681-684
- [5] Muncke J. Endocrine disrupting chemicals and other substances of concern in food contact materials: An updated review of exposure, effect and risk assessment [J]. Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology, 2011, 127: 118-127
- [6] Fasano E, Bono-Blay F, Cirillo T, et al. Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl) adipate from food packaging [J]. Food Control, 2012, 27: 132-138
- [7] Zhu J, Li X, Huang C, et al. Plasticization effect of triacetin on structure and properties of starch ester film [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(2): 874-881
- [8] 朱杰, 李晓玺, 黄晨, 等. 食品模拟体系中疏水性淀粉基膜材的结构变化[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2014, 42(3): 111-116
ZHU Jie, LI Xiao-xi, HUANG Chen, et al. Structural changes of hydrophobic starch-based film in food simulants [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2014, 42(3): 111-116
- [9] Huang C, Zhu J, Li L, et al. Structural change and plasticizer migration of starch-based food packaging material contacting with milk during microwave heating [J]. Food Control, 2014, 36: 55-62
- [10] 李晓玺, 刘坤, 黄晨, 等. 酯化淀粉薄膜中增塑剂与淀粉分子间相互作用的研究[J]. 现代食品科技, 2013, 29(12): 2860-2882
LI Xiao-xi, LIU Kun, HUANG Chen, et al. Effect of Diethyl Phthalate on the structure and thermal stability of starch ester Film [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(12): 2860-2882
- [11] Zygoura P D, Paleologos E K, Kontominas M G. Migration levels of PVC plasticisers: Effect of ionising radiation treatment [J]. Food Chemistry, 2011, 128: 106-113
- [12] 皮林格, 巴纳. 食品用塑料包装材料-阻隔功能、传质、品质保证和立法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
Piringer O G, Baner A L. Plastic packaging materials for food [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
- [13] Zhu J, Li X, Huang C, et al. Structural changes and triacetin migration of starch acetate film contacting with distilled water as food simulant [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 104(2): 1-7
- [14] Pu H, Chen L, Li X, et al. An oral colon-targeting controlled release system based on resistant starch acetate: synthetization, characterization, and preparation of film coating pellets [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 59(10): 5738-5745