

# 胶粘剂中丙烯酸正丁酯向干性模拟物 Tenax 的迁移行为

陈燕芬, 马宁宁, 曾莹, 李丹, 钟怀宁, 郑建国

(广东省动植物与食品进出口技术措施研究重点实验室, 广州海关技术中心, 广东广州 510623)

**摘要:** 对胶粘剂中丙烯酸正丁酯在 Tenax 的迁移行为进行研究, 并分析比较了欧盟标准规定的转化条件下不同模拟物中丙烯酸正丁酯的迁移情况和迁移机理。结果表明, Tenax 中丙烯酸正丁酯在不同温度下经过一定时间后迁移达到平衡 (175 °C 除外); 20 °C 下目标物的迁移长期处于“吸附-脱附”的动态平衡中; 70 °C 下随着时间增长迁移量不断上升, 72 h 后达到平衡; 100 °C 和 175 °C 下 Tenax 在短时间内快速吸附目标物, 之后发生脱附迁移量下降; 当模拟物为 Tenax, 70 °C, 72 h 时, 胶粘剂中丙烯酸正丁酯达到迁移平衡时的迁移量最大, 为 65.16  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。转化条件下 95%乙醇、异辛烷和 Tenax 中目标物的迁移量均大于橄榄油的结果, 且结果差异较大, 其中 Tenax 的结果与橄榄油最接近, 在低温条件下 (20 °C, 70 °C) 差距较小, 相对偏差在 0.6%~5.1%之间。结果证明, 丙烯酸正丁酯在 Tenax 中的迁移行为受多种因素的影响, 迁移量并非随着温度和时间呈正相关的关系; 使用替代模拟物进行迁移试验所获得的结果“高估”了实际情况下的迁移量, 因此需依据食品接触材料的实际情况科学地选择模拟物, 才能对材料进行准确有效的安全风险评估。

**关键词:** Tenax; 迁移行为; 丙烯酸正丁酯; 胶粘剂; 替代溶剂

文章编号: 1673-9078(2020)07-306-312

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.7.0283

## Migration Behavior of Butyl Acrylate from Adhesive to Dry Simulant Tenax

CHEN Yan-fen, MA Ning-ning, ZENG Ying, LI Dan, ZHONG Huai-ning, ZHENG Jian-Guo

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Import and Export Technical Measures of Animal, Plant and Food, Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510623, China)

**Abstract:** The migration behavior of butyl acrylate from adhesive into Tenax was investigated. The migration results and their mechanisms of butyl acrylate in different simulants defined in European legislation were analyzed and compared. The results showed, at different temperatures, the migration of butyl acrylate reached equilibrium (except 175°C) in Tenax after a certain time. The migration process was in the dynamic equilibrium of “adsorption-desorption” for a long time at 20°C. The amount of migration increased with time at 70°C, and reached equilibrium after 72 h. Tenax rapidly adsorbed butyl acrylate in a short time at 100°C and 175°C, and then migration decreased by desorption. When the migration reached equilibrium in Tenax after 72 h at 70°C, it had the highest migration of 65.16  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The migration in 95% ethanol, isooctane and Tenax were higher ( $p < 0.05$ ) with that in olive oil. The results of migration in Tenax was closest to that in olive oil, and the relative deviation was from 0.6% to 5.1% at low temperature (20°C, 70°C). The resulted showed that the migration behavior of butyl acrylate in Tenax was affected by various factors. The migration was not positively correlated with temperature and time. The migration in actual system was overestimated that in model test. In order to obtain the accurate and effective safety risk assessment of materials, it should be

引文格式:

陈燕芬,马宁宁,曾莹,等.胶粘剂中丙烯酸正丁酯向干性模拟物 Tenax 的迁移行为[J].现代食品科技,2020,36(7):306-312

CHEN Yan-fen, MA Ning-ning, ZENG Ying, et al. Migration behavior of butyl acrylate from adhesive to dry simulant Tenax [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(7): 306-312

收稿日期: 2020-03-27

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFF0203705); 广东检验检疫局科技项目 (2018GDK07)

作者简介: 陈燕芬(1989-), 女, 工程师, 研究方向: 食品包装安全

通讯作者: 李丹(1973-), 男, 研究员, 研究方向: 食品接触材料检测及安全评估

necessary to select the simulant scientifically according to the actual food contact materials.

**Key words:** Tenax; migration behavior; butyl acrylate; adhesive; substitute solvent

食品接触材料中的有害物质可通过与食品直接或间接接触的方式迁移到食品中,给食品安全带来风险。采用食品模拟物对食品接触材料进行迁移试验,是目前检验包装材料质量和安全以及进行合规性判定最重要、最直接的手段,是对食品包装材料进行风险管控的主要参考依据<sup>[1]</sup>。中国国家标准 GB 31604.1<sup>[2]</sup>指定了 4%乙酸、乙醇类、植物油和化学替代溶剂作为模拟物,除了以上模拟物外,欧盟法规(EU)NO 10/2011<sup>[3]</sup>还指定 Tenax 在高温下可作为橄榄油的替代模拟物。当包装材料预期接触的食品为干性、固体或油性食品时(如奶粉罐、饼干盒等)可选用 Tenax 作为模拟物。已有的研究表明<sup>[4-6]</sup>,特定物质在液态模拟物中是通过扩散的方式进行迁移,迁移量通常随着温度的升高和时间的延长不断增加;而 Tenax 作为一种多孔模拟物,与前者的迁移机理不同,物质是通过“吸附-脱附”的方式实现物质的转移<sup>[7,8]</sup>。虽然目前国内外已有对 Tenax 迁移规律和机理的研究<sup>[9-11]</sup>,但还很不充分,特别是鲜有对挥发性物质的研究。

聚丙烯酸酯类的胶粘剂在食品包装中被广泛使用<sup>[12]</sup>,如果粘黏处处理不当,胶粘剂中残留的聚合物或单体可能迁移到食品中,影响食品安全,甚至危害人体健康<sup>[13]</sup>。鉴于丙烯酸酯单体的毒性和人群暴露水平,GB 9685<sup>[14]</sup>和(EU)NO 10/2011<sup>[3]</sup>规定了食品接触材料中的丙烯酸酯类的迁移总量不得超过 6 mg/kg。而丙烯酸正丁酯作为聚丙烯酸酯类胶粘剂中具有代表性的残留单体物质,具有易挥发易迁移的特点,可作为迁移试验研究的目标物质。

为验证某食品接触材料及制品的迁移量,GB 31604.1<sup>[2]</sup>和欧盟法规 EN 13130-1<sup>[15]</sup>规定“迁移试验条件应尽可能反映实际使用条件,在可预见的使用情形下应选择最严苛的实验条件(如最高使用温度和/或最长使用时间)”,并指出在选择油脂类食品模拟物的替代溶剂时应选择“有科学证据的、测试结果比规定的食品模拟物高的化学替代溶剂”。对此,欧盟<sup>[15]</sup>设立了化学溶剂和 Tenax 替代油脂模拟物(植物油)的技术措施及相互转换条件。但是,多种模拟物在转换条件下的迁移结果是否能真实反映实际的迁移情况、测试所得结果是否过于严苛、能否作为合规判定的科学依据,一直是国内外争论的焦点。特别是对于挥发性物质,高温和长时间是否与迁移量值存在正相关关系,还有待进一步的研究。因此,本研究选用丙烯酸正丁

酯作为研究对象,为减少复杂材质本身及添加剂等带来的干扰,选取金属为基材制备阳性样品,分析不同温度和时间下丙烯酸正丁酯在 Tenax 中的迁移行为和机理,并研究 EN 13130-1<sup>[15]</sup>中转化条件下多种油脂替代模拟物的迁移情况,考察不同条件下迁移的差异性和科学性,评估干性模拟物在迁移模拟条件中的适用性,为包装材料的风险评估和将干性模拟物纳入食品安全国家标准提供基础数据支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

镀锌金属片材:直径8.0 cm,厚度0.38 mm,单面面积0.5 dm<sup>2</sup>,质量约15 g,由某金属加工企业提供。

聚丙烯酸酯类水性胶粘剂:含丙烯酸正丁酯,由某胶粘剂生产企业提供。

橄榄油、分析纯,上海麦克林公司;异辛烷、无水乙醇、色谱纯,赛默飞世尔公司;Tenax, 60~80目,丙烯酸正丁酯标准品,99%,上海安谱公司;N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF),色谱纯, Sigma公司。

丙烯酸正丁酯标准储备液(1000 mg/L):称取25 mg(精确到0.1 mg)溶解后转移至25 mL容量瓶中,分别用DMF或乙醇定容到刻度。

丙烯酸正丁酯标准中间液(100 mg/L):移取储备液2.5 mL于25 mL容量瓶中,分别用DMF或乙醇定容到刻度。

丙烯酸正丁酯标准中间液(10 mg/L):移取储备液0.25 mL于25 mL容量瓶中,分别用DMF或乙醇定容到刻度。

### 1.2 仪器与设备

7890A-5975C 气相色谱-质谱仪,美国 Agilent 公司;BSC-300T 恒温箱,上海博讯公司;101-3AB 型电热鼓风干燥箱,天津泰斯特仪器公司;ME204 电子天平,梅特勒-托利仪器公司。

### 1.3 阳性样品的制备

在经过恒重的金属片材上均匀涂布0.2 g胶粘剂,置于通风橱中自然晾干1 h,即为含丙烯酸正丁酯残留单体的试验用阳性样品。

## 1.4 迁移试验

依据食品常见包装和存储温度<sup>[2]</sup>,以Tenax为模拟物,分别选用20℃(冷藏和冻藏)、70℃(热罐装或热接触)、100℃和175℃(高温蒸煮、灭菌或煎炸烘焙)模拟包装材料在不同使用情况下目标物质的迁移情况。采用迁移测试池,按照每4g模拟物与1dm<sup>2</sup>面积接触的比例<sup>[16]</sup>,每片材采用2g Tenax进行迁移实验。监测不同时间下丙烯酸正丁酯的迁移情况,直到目标物的迁移达到平衡为止。

橄榄油、异辛烷和95%乙醇,依据EN 13130-1<sup>[15]</sup>中规定的转化条件进行迁移试验,采用迁移测试池,按照每6dm<sup>2</sup>对应1kg或1L食品模拟物的比例进行迁移试验。

## 1.5 胶粘剂中丙烯酸正丁酯初始含量的测定

准确称取0.050g胶黏剂于20mL的顶空瓶中,加入5mL的一级水和25μL的DMF,振荡溶解,混匀,即为待测样品。

## 1.6 模拟物中丙烯酸正丁酯迁移量的测定

### 1.6.1 待测样品的制备

依据指定条件完成迁移试验后,将全部Tenax转移至顶空瓶中,加入25μL的DMF;橄榄油则在混匀后取5g于20mL顶空瓶中,加入50μL的DMF;95%乙醇和异辛烷经滤膜过滤后,即为待测溶液;同时进行空白实验。

### 1.6.2 标准曲线的绘制

含量测定用:取用5个顶空瓶,分别加入5mL的一级水,分别移入25、50μL 100mg/L标准中间液(DMF配制)和10、25、50μL标准储备液(DMF配制),以配制标准曲线为0.5、1、2、5、10mg/kg的标准工作溶液。

Tenax迁移量测定用:准确称取2g Tenax于顶空瓶中,分别移入10、20、100μL的10mg/L标准中间液(DMF配制),40、80μL的100mg/L标准中间液(DMF配制)和20μL的标准储备液(DMF配制),获得浓度为0.05、0.1、0.5、2、4、10mg/kg的标准工作溶液。

橄榄油迁移量测定用:准确称取5g橄榄油于顶空瓶中,分别移入25、50μL的10mg/L标准中间液(DMF配制),25μL的100mg/L标准中间液(DMF配制)和10、20、50μL的标准储备液(DMF配制),获得浓度为0.05、0.1、0.5、2、4、10mg/kg的标准工作溶液。

95%乙醇和异辛烷迁移量测定用:在5个5mL容量瓶中分别加入3mL的乙醇或异辛烷,分别准确移入

25、50μL的10mg/L标准中间液(乙醇配制),25μL的100mg/L标准中间液(乙醇配制)和10、25μL的标准储备液(乙醇配制),再用对应的模拟物定容至刻度,配制浓度0.05、0.1、0.5、2、5mg/kg的标准工作溶液。

### 1.6.3 仪器条件

借鉴已有的研究方法<sup>[12,17]</sup>建立丙烯酸正丁酯在四种模拟物中迁移量的仪器测定方法。

以Tenax和橄榄油为食品模拟物:顶空进样,顶空温度120℃,平衡时间40min,定量环1mL。

95%乙醇和异辛烷为模拟物:液体不分流进样,进样量1μL。

色谱柱:DB-624,60m×0.25mm×1.4μm石英毛细管柱(美国Agilent公司),进样口温度200℃;程序升温:70℃保持1min,以10℃/min升至200℃,保持1min,以20℃/min升至220℃,保持2min。

离子源温度230℃,四极杆温度150℃,电子能量70eV;载气(He)流速0.8mL/min;选择离子模式(SIM):丙烯酸正丁酯的选择离子: $m/z$  55(定量离子), $m/z$  56, 85(定性离子)。

## 1.7 数据处理

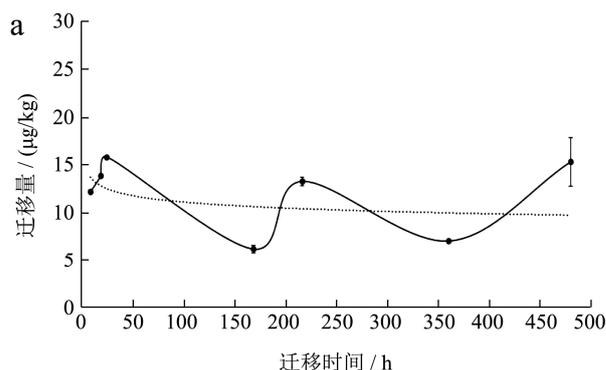
经气相-质谱仪测定,通过以下公式计算Tenax中丙烯酸正丁酯迁移量。

$$C_T = \frac{2 \times C'_T}{0.5 \times 1000} \times 6$$

式中: $C_T$ :丙烯酸正丁酯在Tenax中的迁移量( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ); $C'_T$ :仪器测定试验样品所得到的丙烯酸正丁酯的浓度( $\mu\text{g}/\text{kg}$ );2:每片材所使用的Tenax的质量为2g;0.5:每片材的接触面积为0.5dm<sup>2</sup>;1000:单位换算系数;6:样品实际接触面积和食品体积未知,按照每6dm<sup>2</sup>对应1kg或1L食品模拟物的比例进行换算。本试验中的其他模拟物均采用6dm<sup>2</sup>/kg或L的比例进行迁移试验,因此仪器测试所得结果即为对应模拟物下目标物的迁移量。

## 2 结果与分析

### 2.1 Tenax中丙烯酸正丁酯的迁移行为



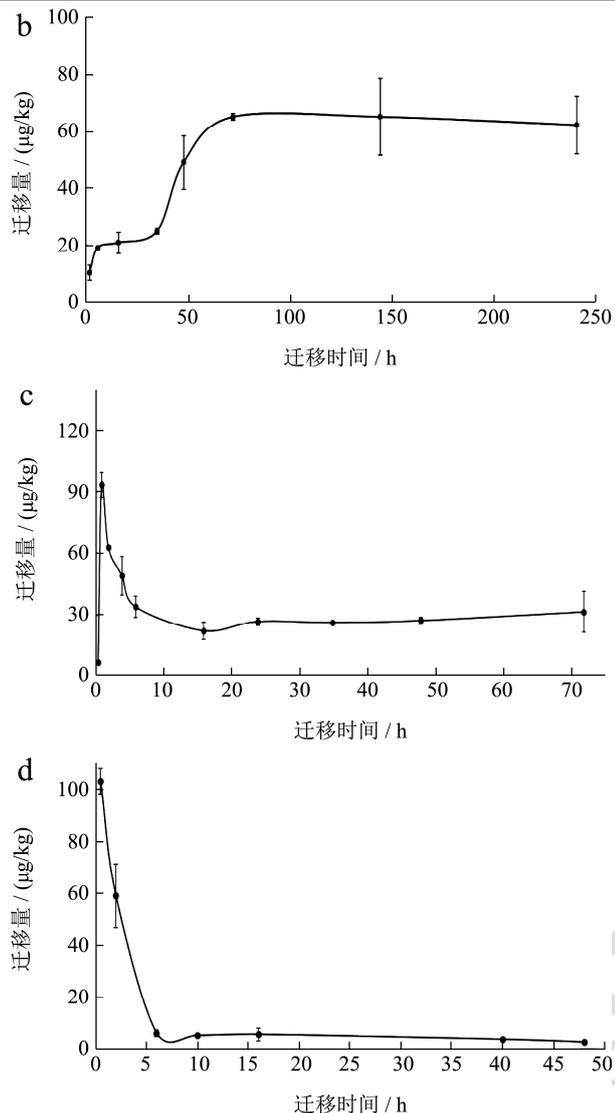


图1 不同温度下丙烯酸正丁酯在Tenax中的迁移趋势

Fig.1 Migration trends of butyl acrylate in Tenax at different temperatures

注: a: 20 °C; b: 70 °C; c: 100 °C; d: 175 °C。

图1表示不同温度和时间下, 胶粘剂中残留丙烯酸正丁酯向 Tenax 迁移的情况。

2.1.1 不同温度对迁移的影响

温度对迁移量峰值和时间的影 响: 由表1可见温度越高, 丙烯酸正丁酯迁移量达到顶峰时的数值越大, 所需的时间越短。这是由于在迁移初始阶段, Tenax

的吸附能力最强, 目标物在样品和模拟物间的浓度差也最大, 并且高温促进了分子的热运动, 使目标物在模拟物与材料接触过程中发生快速地转移。然而, 当 Tenax 吸附的丙烯酸正丁酯的量达到一定的峰值后, Tenax 开始发生脱附。温度越高, 脱附也越快, 如 175 °C 下, Tenax 在 0.5 h 吸附达到迁移量峰值 102.79 µg/kg, 0.5~6 h 迅速脱附。100 °C 次之。而常温 20 °C 下, 丙烯酸正丁酯的分子热运动较为迟缓, 吸附与脱附在迁移的过程中同时进行, 使得目标物在接触材料与模拟物之间不断地进行物质分配。70 °C 作为中等温度, 目标物则逐渐被 Tenax 吸附, 在 72 h 达到峰值后, 维持相同的吸附和脱附水平。

温度对迁移平衡时迁移量的影响: 当达到迁移平衡时, 温度或时间和迁移量并非呈现正比关系。迁移达到平衡时的迁移量如表1所示, 70 °C~175 °C 下温度越高, 吸附量越大, 解吸时释放的量也越大, 达到迁移平衡时的迁移量也越低。如 100 °C 下丙烯酸正丁酯在短时间内经历“吸附-脱附”快速达到迁移平衡, 脱附时迁移量减少了 65.51 µg/kg, 平衡时的迁移量为 28.03 µg/kg, 而 20 °C 在“吸附-脱附”过程中, 迁移量的变化值仅为 9.59 µg/kg。对于挥发性物质而言, 除了涂层与 Tenax 进行直接接触所发生的吸附迁移外, 目标物也会扩散到迁移单元内的空间中<sup>[7,18]</sup>, 过度高温甚至超过目标物沸点 (146 °C) 的温度 (如 175 °C) 会促使目标物损失, 目标物逐渐转移到环境中, 使吸附量减少直至降到检出限以下。相比于高温下的大量脱附和损失行为, 20 °C 下, 在 Tenax 与片材接触的 24 h 内, 丙烯酸正丁酯的迁移量不断增加, 之后迁移量随着时间逐渐减少, 一定时间后再次回升, 之后再次回落, 该迁移遵循有机化合物向多孔介质迁移的规律, 长时间内处于“吸附-脱附-吸附”的动态平衡中<sup>[19]</sup>。丙烯酸正丁酯在 70 °C 时可得到最大程度的迁移, 随着时间的延长目标物不断被 Tenax 吸附, 无明显的脱附现象, 迁移量不断增加, 在 72 h 时达到峰值之后吸附和脱附水平相当, 迁移趋于平衡, 迁移量为 64.20 µg/kg。

表1 迁移最大值及平衡时丙烯酸正丁酯的迁移量和迁移时间

Table 1 Migration amounts and time of butyl acrylate at the peak and the migration equilibrium (n=3)

温度/°C	最大迁移量/(µg/kg)	最大迁移量时时间/h	平衡时迁移量/(µg/kg)	达到平衡时间/h
20	15.81±0.02	24	6.22±0.41~15.31±2.53	24
70	65.16±1.10	72	64.20±11.62	72
100	93.54±6.14	1	28.03±3.96	10
175	102.79±4.96	0.5	-	-

### 2.1.2 时间对迁移的影响

同一温度下，并非时间越长，迁移量越大。从迁移量曲线来看，在高温的情况下，目标物迁移量会在较短时间内随时间延长，迁移量增加；当目标物开始解吸时，迁移量随时间逐渐减少，直至达到平衡。如 100 °C，1 h 内迁移量随时间不断增加，1 h~10 h 迁移量随脱附逐渐减少，最终迁移量达到一个常数。而 175 °C，随着迁移时间的不断延长，丙烯酸正丁酯则在不断地发生损失，时间越长，Tenax 中获得的迁移量越小。20 °C 下，迁移量在一定范围内则随着时间上下波动，如截取不同时间下的迁移量，可得到不同的迁移数据，如 2 d，4 d，7 d 分别对应的迁移量为 6.22，13.26，7.06 μg/kg。70 °C 下，72 h 内丙烯酸正丁酯随时间延长不断迁移到 Tenax 中，72 h 后迁移达到平衡，之后随着时间延长，迁移量无明显变化，这是由目标物本身的性质、温度和时间共同作用的结果。丙烯酸正丁酯在 Tenax 中的迁移规律与已有的研究“Tenax 中甲醛、乙醛的迁移行为”<sup>[18]</sup>相似，各温度下均呈现迁移率随迁移时间延长先迅速增大，后又减小达到一个常数，且在 70 °C 和 50 °C 的中等温度下达到最高。

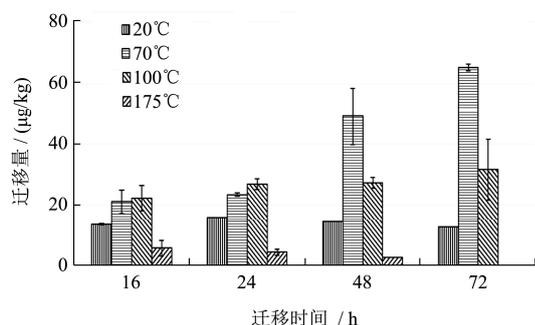


图 2 各时间点不同温度下丙烯酸正丁酯的迁移量

Fig.2 Migration of butyl acrylate at different temperatures of different time points

注：175 °C，72 h 下丙烯酸正丁酯的迁移量低于检出限。

对比相同的迁移时间，各温度下的丙烯酸正丁酯处于迁移的不同阶段，迁移情况存在较大的差异。如图 2 所示，16 h 时目标物的迁移量为 100 °C>70 °C>20 °C>175 °C，结合图 1 可知此时 20 °C 和 70 °C 下处于迁移量的攀升阶段，而 100 °C 下目标物已经达到迁移平衡，175 °C 下目标物处于迁移量逐渐下降的阶段。如 48 h，目标物的迁移量为 70 °C>100 °C>20 °C>175 °C，此时 20 °C 下目标物迁移量处于动态平衡中，70 °C 仍然处于迁移量的攀升阶段，而 175 °C 中目标物的迁移量已经降至很低水平。

综上所述，针对类似于丙烯酸正丁酯的挥发性物质，当选择干性模拟物进行迁移试验时，迁移的温度和时间对迁移结果都具有显著的影响。但并非温度越高风险越大，高温也可降低挥发性物质被大量吸附到食品/食品模拟物中的风险<sup>[20]</sup>。在相同温度下，迁移量也可能不与时间呈现正相关的关系。这也证明“相同贮存或使用温度下，较长时间下的测试结果可以代替和涵盖短时间下的测试结果”的说法<sup>[2]</sup>并非适用于所有的情况。因此，在采用迁移实验对食品接触材料进行风险评估时，应对迁移条件进行科学的分析和评估。

### 2.2 不同食品模拟物/替代物的迁移量比较

依据标准规定<sup>[2,12]</sup>，迁移结果应尽可能反映实际使用情况，即要求作为油脂替代模拟物的迁移结果需与油脂模拟物迁移结果处于相同的水平。本研究依据 EN 13130-1<sup>[15]</sup>选择多种模拟物的不同迁移条件（表 2）进行迁移试验。迁移试验结果如图 3 所示，转化条件下 95%乙醇、异辛烷和 Tenax 作为橄榄油的替代模拟物，与丙烯酸正丁酯的迁移量存在明显差异。

表 2 替代实验的转化迁移条件

Table 2 Conventional migration conditions for substitute conditions

迁移条件 (组别)	模拟物/替代溶剂			
	橄榄油	异辛烷	95%乙醇	干性模拟物 (Tenax)
A	20 °C, 3 d	20 °C, 8 h	20 °C, 3 d	20 °C, 3 d
B	20 °C, 10 d	20 °C, 1 d	20 °C, 10 d	20 °C, 10 d
C	70 °C, 2 h	40 °C, 0.5 h	60 °C, 2 h	70 °C, 2 h
D	100 °C, 0.5 h	60 °C, 0.5 h	60 °C, 2.5 h	100 °C, 0.5 h
E	100 °C, 2 h	60 °C, 1.5 h	60 °C, 3.5 h	100 °C, 2 h
F	175 °C, 2 h	60 °C, 4 h	60 °C, 6 h	175 °C, 2 h

注：A，B，C 中 Tenax 非标准指定条件，为研究需要而设定的条件（与橄榄油条件相同）。

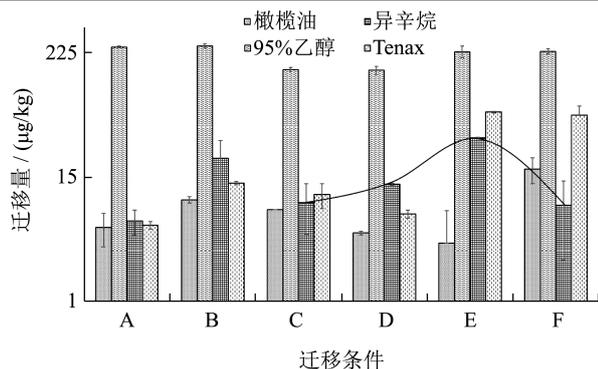


图3 转化条件下丙烯酸正丁酯的迁移量

Fig.3 The migration of butyl acrylate in conventional condition

从总体上来看, 95%乙醇中丙烯酸正丁酯的迁移量远远大于其他模拟物。低温长时间(A和B)和高温(E和F)下的迁移率几乎都达到了100%。这是由于该胶粘剂涂层为水溶性, 高温或长时间地接触95%乙醇导致涂层大部分或完全溶解于溶液中, 实现了化学替代溶剂的完全“抽提”。目前在常规迁移试验也常常遇到相似的情况, 在未知样品具体性质时, 不当的模拟物或模拟条件的选择, 可能会导致样品发生非预期的变化, 如溶解、变形等, 从而使迁移结果失真或不具有实际的参考价值。

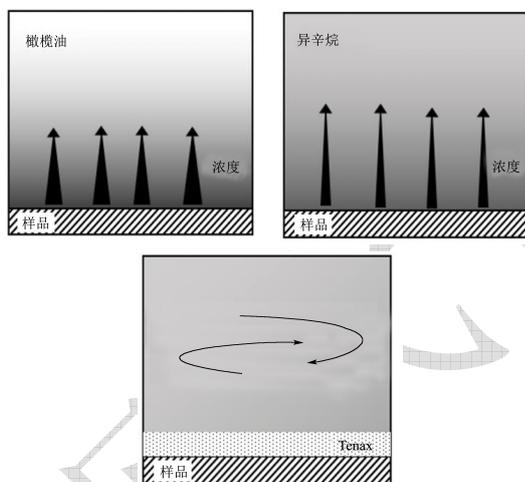


图4 不同模拟物中丙烯酸正丁酯的迁移方式

Fig.4 The migration mode of butyl acrylate in simulants

对比橄榄油与异辛烷的迁移结果, 在大部分的情况下(除了F), 丙烯酸正丁酯在异辛烷中的迁移量明显高于其在橄榄油中的迁移量, 选用异辛烷的条件更为严苛。橄榄油和异辛烷同为脂溶性的介质, 而异辛烷中丙烯酸正丁酯的迁移量更高, 可能是相对于异辛烷而言橄榄油更为粘稠, 流动性较差, 导致目标物在发生迁移后靠近接触面油层中的浓度较高, 在指定时间内无法及时扩散到周围介质中, 使迁移受到了抑制(图4)。另外, 根据相似相容的原理, 由于目标物可溶于有机溶剂异辛烷, 大量的目标物被抽提出来。异

辛烷作为挥发性溶剂, 在较高温、较长时间的作用下(条件F), 会挥发导致丙烯酸正丁酯损失。如图3中曲线所示, 异辛烷在60℃下0.5h, 1.5h和4h迁移量分别为12.94, 35.27, 8.18 µg/kg, 随着时间延长先升高后降低, 与Tenax在高温情况下的迁移规律类似。这再次说明高温或长时间的接触, 对于挥发性类物质而言, 并非会增加迁移的风险, 也可能导致目标物的大量损失而降低迁移风险。

对比橄榄油与Tenax, 在相同迁移条件下, Tenax中丙烯酸正丁酯的迁移量均高于橄榄油。与其他替代物相比, 迁移量与橄榄油最为接近。在低温条件下(A、B、C)差距较小, 相对偏差在0.6%~5.1%之间。如上文所述, 由于丙烯酸正丁酯本身的挥发性, 除了直接接触所发生的迁移外, 目标物也在干性模拟物的间隙和模拟物上方的空间中通过气相进行扩散传质(图4), 这与已有的研究<sup>[20]</sup>所得结果相似, 并且该研究还发现, 物质通过气相扩散的速率比在液体或固体介质中的扩散速率快。因此, 扩散到顶部空气中的目标物越多, 被Tenax吸附的物质就越少。同时, 在高温的促进下, Tenax中目标物的迁移量与橄榄油的差异更大, E条件下Tenax中的迁移量为35.27 µg/kg约为橄榄油的10倍。从上述的丙烯酸正丁酯在Tenax的迁移趋势可知, 在100℃下, 2h时的迁移量处于较高水平, 即还有大量的目标物暂时吸附在Tenax中, 因此导致对应时间下, 迁移量检出较大。

总的来说, 针对水溶性胶粘剂中的丙烯酸正丁酯, 转化条件下模拟物的迁移量为95%乙醇>异辛烷>Tenax>橄榄油, 基本符合“替代溶剂测试结果需比植物油结果更严苛”<sup>[3]</sup>的原则。但同时也看出, 选择不同的替代模拟物时, 迁移量测试结果存在较大的差异, 这与目标物本身的性质、基材的溶解性、模拟物的性质和迁移条件等密切相关。因此在进行替代物的选择时, 需充分考虑以上的多种因素, 才能选择出科学、有效的迁移条件, 获取可反映实际情况的迁移量, 避免过高或过低地评估物质的迁移水平。

### 3 结论

3.1 研究了不同温度和时间下胶粘剂中丙烯酸正丁酯向Tenax的迁移行为和机理, 并分析了欧盟法规中转化条件下多种油脂替代模拟物的迁移情况。结果表明, 低温(20℃)情况下, 目标物在长时间内呈现动态平衡; 在70℃下迁移量随时间不断增大, 72h后达到迁移平衡; 高温情况下, 目标物在Tenax中经过快速的吸附和脱附, 100℃下最终达到平衡; 而175℃下目标物逐渐损失减少; 丙烯酸正丁酯达到迁

移平衡时,最严苛的迁移条件为 70 °C, 72 h。对于挥发性物质,高温也可降低挥发性物质被大量吸附到食品/食品模拟物中的风险。一般情况下的“温度越高、时间越长,则所得的迁移结果越严苛,因此较长时间下的测试结果可以代替和涵盖短时间下的测试结果”被广泛使用,然而由本研究可见,该理论并不完全适用于所有情况。

3.2 转化条件下目标物在各模拟物中的迁移量均大于其在橄榄油中的迁移量,且结果差异较大,其中由 Tenax 所获得的迁移结果与橄榄油最接近,能更科学的反映包装材料的真实迁移情况。这表明,对于替代溶剂转化条件的设定和适用范围,仍有进一步改善的空间。

3.3 迁移情况受目标物性质、基材溶解性、模拟物性质和迁移条件等多种因素的影响。因此,在采用迁移试验对食品接触材料进行风险评估时,为避免过高或过低地评估物质的迁移水平,应充分考虑以上因素对迁移条件进行科学的评估和选择。

## 参考文献

- [1] 国家食品安全风险评估中心.食品接触材料及制品迁移试验标准实施指南[M].北京,中国标准出版社,2018:5  
China National Center for food Safety Risk Assessment. Guidelines for the Implementation of Migration Test Standards for Food Contact Materials and Products [M]. Beijing, China Standards Press, 2018:5
- [2] GB 31604.1-2015,食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S]  
GB 31604.1-2015, National Food Safety Standard General Rules for Migration Test of Food Contact Materials and Products [S]
- [3] (EU) No 10/2011, On Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food [S]
- [4] 李波.PET和PP材料中添加剂向食品迁移的分子动力学模拟及实验研究[D].广州:暨南大学,2017  
LI Bo. Molecular dynamics simulation and experiment investigation on migration of additives from PET and PP materials into food [D]. Guangzhou: Jinan University, 2017
- [5] 韩博,食品包装纸中有害物的迁移行为与模型[D].天津:天津大学,2016  
HAN Bo, Migration of harmful substances from paper food packages: Experimental studies and model application [D]. Tianjin: Tianjin University, 2016
- [6] 陈燕芬,钟怀宁,易蓉,等.PVC密封圈中环氧大豆油在食品模拟物中的迁移行为研究[J].现代食品科技,2015,31(8): 219-225  
CHEN Yan-fen, ZHONG Huai-ning, YI Rong, et al. Migration analysis of epoxidized soybean oil from PVC gaskets into food simulants [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(8): 219-225
- [7] Rubio L, Valverde-Som L, Sarabia L A, et al. The behaviour of Tenax as food simulant in the migration of polymer additives from food contact materials by means of gas chromatography/mass spectrometry and PARAFAC [J]. Journal of Chromatography A, 2019, 1589: 18-29
- [8] 李克亚,胡长鹰,钟怀宁,等.食品包装纸中的饱和烃矿物油向食品模拟物Tenax的迁移和安全评估[J].现代食品科技, 2016,32(2):302-308  
LI Ke-ya, HU Chang-ying, ZHONG Huai-ning, et al. Migration and safety assessment of mineral oil saturated hydrocarbons from food packaging paper into Tenax [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(2): 302-308
- [9] Van D H K, Van L J, Lynen F, et al. The use of Tenax® as a simulant for the migration of contaminants in dry foodstuffs: A review [J]. Packaging Technology and Science, 2018, 31(12): 781-790
- [10] Zurfluh M, Biedermann M, Grob K. Simulation of the migration of mineral oil from recycled paperboard into dry foods by Tenax® [J]. Food Additives and Contaminants: Part A, 2013, 30(5): 909-918
- [11] Van D H K, Evrard C, Van L J, et al. Migration of photoinitiators from cardboard into dry food: Evaluation of Tenax® as a food simulant [J]. Food Additives and Contaminants: Part A, 2016, 33(5): 913-920
- [12] 李英,李成发,陈枝楠,等.气相色谱-质谱法同时测定食品模拟物中多种丙烯酸酯类单体[J].中国卫生检验杂志,2015, 25(14):2272-2276  
LI Ying, LI Cheng-fa, CHEN Zhi-nan, et al. Simultaneous determination of acrylate monomers in food simulants by GC-MS [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2015, 25(14): 2272-2276
- [13] Canellas E, Vera P, Nerin C. Risk assessment derived from migrants identified in several adhesives commonly used in food contact materials [J]. Food and Chemical Toxicology, 2015, 75: 79-87

(下转第 249 页)