

纳米 ZnO/LDPE 食品包装膜及食品模拟物中 ZnO 含量的测定

史迎春¹, 胡长鹰^{2,3*}, 黄金宇⁴

1(暨南大学 包装工程研究所, 广东 珠海, 519070) 2(暨南大学, 食品科学与工程系, 广东 广州, 510632)

3(广东普通高校产品包装与物流重点实验室, 广东 珠海, 519070)

4(广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 广东 广州, 510623)

摘要 建立了微波消解/电感耦合等离子体原子发射光谱(inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, ICP-AES)及电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS)对纳米氧化锌/低密度聚乙烯(纳米 ZnO/LDPE)薄膜及食品模拟物中 ZnO 含量的检测方法。根据 EU10/2011 选择 30 g/L 乙酸及超纯水为食品模拟物, 将纳米 ZnO/LDPE 薄膜在 40 ℃ 下浸泡 10 d, 测定食品模拟物中的 ZnO 含量。结果表明: Zn 在 0.03 ~ 100 μg/L 及 0.1 ~ 5 mg/L 的浓度范围内线性关系良好, 相关系数不低于 0.999 8, 在低、中、高 3 个水平进行加标实验, 加标回收率在 91.2% ~ 110.2% 之间, 相对标准偏差(RSD, $n=6$)为 0.3% ~ 6.8%, 方法在消解液、30 g/L 乙酸及超纯水的检出限(LOD)分别为 0.015 mg/L, 0.03 mg/L 及 0.03 μg/L, 方法的定量限(LOQ)分别为 0.05 mg/L, 0.1 mg/L 及 0.1 μg/L, 方法精密度好, 灵敏度高, 定性定量准确。采用该方法测得, 实验室 3 种自制纳米复合薄膜中 ZnO 含量分别为(4.71 ± 0.19), (9.20 ± 0.49)及(12.87 ± 0.33) g/kg, 在 40 ℃ 10 d 后, 3% 乙酸(w/v)食品模拟物中 ZnO 的含量分别为(2.35 ± 0.02), (3.54 ± 0.01)及(4.12 ± 0.35) mg/kg, 在水食品模拟物中 ZnO 的含量分别为(24.65 ± 0.68), (24.80 ± 1.25)及(45.85 ± 0.32) μg/kg。

关键词 纳米氧化锌; 低密度聚乙烯; 微波消解; 电感耦合等离子体原子发射光谱; 电感耦合等离子质谱

纳米材料因其量子尺寸使纳米复合材料呈现出不同于普通聚合物复合材料的特性^[1], 改善了聚合物的强度, 刚性和阻隔性等性质^[2-3]。目前已有多种纳米复合材料应用于食品包装市场^[4], 纳米氧化锌(nano Zinc oxide, nano-ZnO)凭借自身优良的抗菌性能^[5-6]成为近年复合包装薄膜的研究热点。但是纳米复合薄膜包装材料在与食品接触过程中可能会出现纳米物质向食品中的迁移而导致食品安全隐患^[7-8]。美国食品药品监督管理局(FDA)认定氧化锌(Zinc oxide, ZnO)是安全的食品添加剂^[9], 但并没有提及纳米 ZnO, 欧盟塑料食品接触材料法规 EU10/2011^[10]也没有对纳米金属及其氧化物的特定迁移量(specific migration limit, SML)做出规定, 只规定了金属元素 Zn 的 SML 为 25 mg/kg。因此从食品安全角度考虑, 尽管已有纳米 ZnO 复合包装薄膜的研究和应用, 但纳米 ZnO 向食品的迁移研究还是十分必要。

目前, 关于纳米 ZnO 食品包装材料的研究主要

集中在生物基膜的研究^[11-12], 包括对其性能的改善以及其抑菌性能、抑菌机理等方面, 对于聚合物基膜研究比较少^[13-19]。目前纳米食品包装多用于包装非脂肪类食品^[5], 并且其他纳米金属复合材料(如, 纳米 Ag)的迁移研究集中在纳米金属向水基食品模拟物的迁移, 对于纳米 ZnO/聚合物食品包装材料及其迁移试验的研究比较少, 纳米 ZnO 的检测方法也仍不完善。本文建立了纳米 ZnO/LDPE 包装材料膜及水基食品模拟物中 ZnO 的检测方法, 根据欧盟标准 EU10/2011^[10]选取 30 g/L 乙酸及超纯水作为本实验的食品模拟物, 为后面迁移规律及机制的研究作准备。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

粒径为(50 ± 10) nm 的纳米 ZnO, 钛酸脂偶联剂(上海瀚思化工有限公司), 聚乙烯粒子(深圳塑料原料专营店)。HNO₃(分析纯)、H₂O₂(分析纯, ≥30%)、乙酸(分析纯), 广州东巨公司; 蒸馏水; Zn 单元标准溶液(1 000 μg/mL), 深圳市时得佳科技有限公司。

配制的溶液: 30 g/L 乙酸溶液(称取 30 g 乙酸溶液于 1 000 mL 容量瓶内, 用超纯水定容到刻度后摇

第一作者: 硕士研究生(胡长鹰教授为通讯作者, E-mail: huycy0000@sina.com)。

基金项目: 国家自然科学基金(31571762, 21277061); 国家质检总局科技项目(2014IK078)

收稿日期: 2016-07-08, 改回日期: 2016-08-31

匀);体积分数 5% 硝酸溶液(称量 50 mL 硝酸溶液于 1 000 mL 容量瓶内,用蒸馏水定容到刻度后摇匀)20 mg/L 标准储备液(将 Zn 单元素标准溶液取 2 mL 于 100 mL 容量瓶内,用 30 g/L 乙酸定容到刻度后摇匀)。

1.2 仪器与设备

35 型造粒机,科倍隆机械有限公司;FYC-25 型小型吹膜机,金方圆机械制造有限公司;Thermo iCAP6500 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪,美国 Thermo 公司;8500 型电感耦合等离子体质谱仪 美国 Agilent 公司;微波消化萃取仪,意大利 Ethos Touch Control 公司;HH-ZK4 型水浴锅,巩义予华仪器;超纯水器 MILLI-Q,德国密理博公司。

1.3 方法

1.3.1 薄膜的制备

纳米 ZnO/LDPE 薄膜样品及其空白样品,自制于暨南大学包装工程实验室,3 种薄膜中纳米 ZnO 的添加量分别为 10 g/kg(样品 1),20 g/kg(样品 2),20 g/kg 并添加 0.1% 钛酸酯偶联剂(样品 3)。样品 1,样品 2 及样品 3 按照相应含量的纳米 ZnO、钛酸酯偶联剂与 LDPE 母粒充分混合后通过双螺杆挤出造粒机造粒,工作条件如下:造粒机料桶 1 区至料桶 9 区的加热温度分别为 165、190、190、190、190、200、200、200 及 195 ℃,模头温度为 190 ℃,螺杆转速从 20 r/min 逐渐增加到 60 r/min,重复造粒 2 次。然后通过 FYC-25 型小型吹膜机进行吹塑成型,吹膜机进料端到模头的 4 段温度分别为 170、175、175 及 190 ℃。空白 LDPE 薄膜无需经过二次造粒,直接通过双螺杆挤出造粒机造粒后,通过吹塑机吹塑成型。

1.3.2 样品处理

1.3.2.1 微波消解处理

将纳米 ZnO/LDPE 复合薄膜裁至 1 cm × 1 cm 大小,使用电子天平称取约 0.1 g(精确到 0.001 g)薄膜碎片置于聚四氟乙烯消解罐中,向消解罐中添加 5 mL 硝酸及 2 mL 过氧化氢溶液后盖上内盖,将消解罐置于耐外压罐中拧紧螺帽,放入微波萃取仪中进行消解,微波消解程序如表 1 所示。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion parameters

步骤	时间/min	温度设置	功率/W
1	5	升温至 125 ℃	1 000
2	10	升温至 210 ℃	1 000
3	15	保持在 210 ℃	1 000
4	-	冷却至室温	-

消解完成后,将消解液移至 100 mL 容量瓶内,并用超纯水定容,待 ICP-AES 检测。

1.3.2.2 湿法消解处理

将纳米 ZnO/LDPE 复合薄膜裁至 1 cm × 1 cm 大小,使用电子天平称取约 0.1 g(精确到 0.001 g)置于平底烧瓶中,向平底烧瓶中加入 5 mL 硝酸及 2 mL 过氧化氢溶液后置于温度为 220 ℃ 的电热板上进行消解,待溶液消解至不足 1 mL 后将溶液移至 100 mL 容量瓶内,使用超纯水进行定容,待 ICP-AES 检测。

1.3.3 仪器的检测条件

ICP-AES 及 ICP-MS 的检测条件见表 2。

1.3.4 标准溶液的配制与标准曲线的绘制

消解液标准溶液:分别取一定量的 20 mg/L 标准溶液储备液于 25 mL 容量瓶内,用体积分数 5% 硝酸配制成 0、2、5、7、10 及 12 mg/L 的标准工作液。

表 2 ICP-AES 及 ICP-MS 的检测条件

Table 2 ICP-AES and ICP-MS operating conditions

ICP-AES		ICP-MS	
射频功率	1 150 W	射频功率	1 550 W
分析泵速	50 r/min	射频匹配	1.8 V
辅助气流量	0.5 L/min	蠕动泵	0.1 r/min
雾化器流量	0.5 L/min	载气气流	1.0 L/min
冷却气流量	14 L/min	雾化室温度	2 ℃
样品测定	3 次	样品测定	3 次

30 g/L 乙酸标准溶液:分别取一定量的 20 mg/L 标准溶液储备液于 25 mL 容量瓶内,用 30 g/L 乙酸配制成 0、0.2、0.5、1、2 及 5 mg/L 的标准工作液。

水标准溶液:分别取一定量的 20 mg/L 标准溶液储备液于 25 mL 容量瓶内,用体积分数 5% 的硝酸溶液配制成 0.5、10、20、500 及 100 μg/L 的标准工作液。

1.3.5 试验方法

总含量的测定:采用 ICP-AES 测定 1.3.1.1 中稀释后的消解液。

水基模拟物中 ZnO 的测定:根据 EU10/2011^[10] 中规定,每 0.6 dm² 的塑料薄膜对应 100 mL 的食品模拟物,将纳米 ZnO/LDPE 薄膜裁至 1 cm × 1 cm 大小,分别取 9 片裁好的薄膜放入 15 mL 的 30 g/L 乙酸食品模拟物中及超纯水,其中酸性模拟物 30 g/L 乙酸用来模拟酸性食物,超纯水用来模拟水性食物。40 ℃ 10 d 的测试条件可涵盖各种不同时间冷藏和冷冻的储存条件,包括最长 2 h、最高 70 ℃ 的加热或最长 15 min、最高 100 ℃ 的加热。置于 40 ℃ 下储存 10 d 后,取出酸性模拟物,使用 ICP-AES 测定 30 g/L

乙酸中 ZnO 浓度。取出水性模拟物,并向其滴入 1 mL HNO₃ 后,使用 ICP-MS 测定水中 ZnO 浓度。

1.6 计算

膜中纳米 ZnO 含量由式 1 求出。

$$m_{\text{ZnO}} = \frac{81}{65} \times (m_{\text{Zn}} - m_0) \quad (1)$$

式(1)中: m_{Zn} 为 ICP-AES 测得样品中 Zn 的含量,g; m_0 为 ICP-AES 测得空白样品中 Zn 的含量,g; m_{ZnO} 为纳米 ZnO 的含量,g。

纳米 ZnO 的迁移量由式 2 求出。

$$\text{纳米 ZnO 的迁移量 (mg/g)} = C_{\text{food simulant}} \times V / m_{\text{food simulant}} \quad (2)$$

式 2 中: $C_{\text{food simulant}}$ 为食品模拟物中纳米 ZnO 的浓度,mg/L; V 为待测食品模拟物的体积,L; $m_{\text{food simulant}}$ 为食品模拟物的质量,g。

纳米 ZnO 的迁移率由式 3 求出。

$$\text{纳米 ZnO 的迁移率/\%} = (C_{\text{food simulant}} \times V / m_{\text{ZnO}}) \times 100 \quad (3)$$

式(3)中: $C_{\text{food simulant}}$ 为食品模拟物中纳米 ZnO 的浓度,mg/L; V 为待测食品模拟物的体积,L; m_{ZnO} 为纳米 ZnO 的含量,g。

本文中数据处理采用 Minitab17 进行处理,数据比较采用 T 检验方法,取 95% 置信度,即当 $P < 0.05$ 时有 2 组数据有显著性差异。

2 结果与分析

2.1 样品前处理条件

目前常用于聚合物消解的有微波消解及湿法消解 2 种方法,本试验中对比微波消解法及湿法消解法,观察薄膜消解情况,1 h 后湿法消解的平底烧瓶中,纳米 ZnO/LDPE 薄膜仍存在未消解部分,而在相同的时间内,微波消解法将薄膜消解得更加彻底,效率更高。

2.2 方法的标准曲线、检出限及定量限

Zn 在消解液中对应的线性方程为 $y = 574x + 174$,相关系数(R)为 0.999 8。对试剂空白溶液连续测定 11 次,以其结果标准偏差值的 3 倍计算检出限为 0.03 mg/L,以其结果标准偏差的 10 倍计算定量限为 0.1 mg/L。

Zn 在 30 g/L 乙酸中对应的线性方程为 $y = 14\,093x + 1\,094$,相关系数(R)为 0.999 9,锌的质量浓度在 0.1 ~ 5 mg/L 范围内成线性,检出限为 0.015 mg/L,定量限为 0.05 mg/L。

Zn 在超纯水中对应的线性方程为 $y = 4\,390.8x + 17\,499$,相关系数(R)为 0.999 8,锌的质量浓度在 0.03 ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 范围内成线性,检出限为 0.03 $\mu\text{g/L}$,

定量限为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 。

其中 30 g/L 乙酸中的纳米 ZnO 通过 ICP-AES 测定,超纯水中纳米 ZnO 通过 ICP-MS 测定。ICP-MS 方法的检出限和定量限明显低于 ICP-AES 的检出限与定量限($P < 0.05$),由于水中 ZnO 的迁出量低于 ICP-AES 的定量限故采用 ICP-MS 进行检测。

2.3 方法的回收率及精密度

分别向聚四氟乙烯罐中放置 0.100 g (精确到 0.001 g) 1 cm × 1 cm 的空白膜及 2 种食品模拟物中放置 9 片 1 cm × 1 cm 空白膜,分别添加低、中、高 3 个水平的标样,进行回收率和精密度实验,每个浓度重复测定 6 次,进行结果分析,结果如表 3 所示,计算得薄膜中 Zn 含量的加标回收率为 91.2% ~ 110.2%,相对标准偏差(RSD)为 0.3% ~ 6.8%,ICP-AES 与 ICP-MS 在低、中、高 3 个浓度下的 RSD 有明显差异($P < 0.05$),ICP-AES 及 ICP-MS 检测方法都具有良好的准确性。

2.4 薄膜及食品模拟物中 ZnO 的含量

利用该检测方法对实验室自制纳米 ZnO/LDPE 薄膜及食品模拟物中的 ZnO 的含量进行测定,每个样品设定 3 个平行样品,取平均值,检测结果如表 4 所示。3 种不同样品膜中纳米 ZnO 的含量均低于添加量,主要是因为纳米材料粒径小、易吸附,在造粒与制膜的过程中吸附在造粒机与吹塑机的料筒中,造成纳米 ZnO 的损耗,因此在接下来的迁移研究中迁移率的计算应用此方法测得的添加量作为初始含量(C_0)。样品 3 中纳米 ZnO 含量显著高于样品 2 中纳米 ZnO 含量($P < 0.05$)是由于样品 3 中钛酸酯偶联剂的加入,表明偶联剂一方面可以改善复合膜中纳米颗粒的分散性、提高无机材料的填充性^[22],同时可能对迁移能力产生影响。纳米 ZnO 向酸性模拟物中的迁移量明显大于向水中的迁移量($P < 0.05$),这一结论与纳米 Ag 与纳米 TiO₂ 向食品模拟物中迁移研究相似^[20],这是由于酸性食品模拟物中氢离子促进了纳米 ZnO 的迁移。由于 3 种样品的初始含量不同,故通过比较迁移率的大小来比较纳米 ZnO 的迁移能力,在 40 °C 10 d 的迁移条件下样品 1、样品 2 及样品 3 向 30 g/L 乙酸中的迁移率分别为 22%、20% 及 18%,向超纯水中的迁移率分别为 0.3%、0.18% 及 0.18%。其中,样品 1 向酸性及水性模拟液的迁移率明显高于样品 2,其原因和机理正在进一步研究。样品 2 及样品 3 向水性食品模拟物的迁移率并没有差异($P > 0.05$),但向酸性食品模拟物,样品 2 的迁移能力明显

高于样品 3 ($P < 0.05$), 说明 40 ℃ 10 d 下, 在水性模拟液中偶联剂的加入对于纳米 ZnO 的迁移并没有明

显作用, 在酸性模拟物中, 偶联剂的加入降低了纳米 ZnO 的向酸性食品模拟物的迁移能力。

表 3 Zn 在食品模拟物及消解液中的加标回收和相对标准偏差 ($n = 6$)

Table 3 Recoveries and RSDs of Zn in food simulant and digestion solution ($n = 6$)

样品	0.2 mg/L		5 mg/L		10 mg/L	
消解液	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
	98.3	0.9	91.2	0.8	105.6	0.3
30 g/L 乙酸	0.2 mg/L		2 mg/L		5 mg/L	
30 g/L 乙酸	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
	104.7	1.4	99.1	0.6	102.1	0.6
超纯水	5 μg/L		20 μg/L		100 μg/L	
超纯水	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
	110.2	6.8	98.1	6	108.6	2.5

表 4 纳米 ZnO/LDPE 及食品模拟物中纳米 ZnO 的含量及其迁移率 ($n = 6$)

Table 4 Quantitative analysis of nano ZnO and its migration ratio ($n = 6$)

样品	膜中纳米 ZnO 的含量/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	30 g/L 乙酸中纳米 ZnO 的含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	30 g/L 乙酸中纳米 ZnO 的迁移率/%	超纯水中纳米 ZnO 的 含量/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	超纯水中纳米 ZnO 的迁移率/%
1	4.71 ± 0.19	2.35 ± 0.02	22	24.65 ± 0.68	0.3
2	9.20 ± 0.49	3.54 ± 0.01	20	24.80 ± 1.25	0.18
3	12.87 ± 0.33	4.12 ± 0.35	18	25.85 ± 0.32	0.18

3 结论

(1) 本文建立了纳米复合包装材料中 ZnO 的微波消解-ICP-AES 检测方法, 在水性食品模拟物中 ZnO 的 ICP-AES、ICP-MS 检测方法, 其中 ICP-MS 检测方法的检出限与定量限明显低于 ICP-AES 检测方法, 适合于更加痕量 ZnO 的定量测定。(2) 造粒及吹膜工艺会造成纳米 ZnO 的损失, 偶联剂的加入改善了纳米颗粒的分散性, 显著降低了纳米颗粒的损失, 并且在 40 ℃ 10 d 的迁移条件下降低了纳米 ZnO 向酸性食品模拟物的迁移能力。(3) 纳米 ZnO 在酸中迁移量明显高于在水中的迁移量, 即纳米 ZnO/LDPE 薄膜包装酸性食品的安全隐患可能高于包装水性食品。这一检测方法的建立为后期研究纳米 ZnO 向食品中迁移的规律和机制打下了基础。

参 考 文 献

- [1] 叶轻飏. 纳米粒子改性 LDPE 薄膜的研制和保鲜性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [2] LI B R, WANG X H, YAN M Y, et al. Preparation and characterization of nano-TiO₂ powder[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78(1): 184-188.
- [3] ESPITIA P J P, SOARES N F F, COIMBRA J S R, et al. Physical-mechanical and antimicrobial properties of nano-composite films with pediocin and ZnO nanoparticles[J].

Carbohydrate Polymer, 2013, 94(1): 199-208.

- [4] BUMBUDSANPHAROKE N, KO S. Nano-Food Packaging: An Overview of Market, Migration Research, and Safety Regulations[J]. Journal of Food Science, 2015, 80(5): 910-923.
- [5] STANKOVIĆ A, DIMITRIJEVIĆ S, USKOKOVIĆ D. Influence of size scale and morphology on antibacterial properties of ZnO powders hydrothermally synthesized using different surface stabilizing agents[J]. Colloids and Surfaces b-Biointerfaces, 2013, 102(2): 21-28.
- [6] ARFAT Y A, BENJAKUL S, PRODPRAN T, et al. Properties and antimicrobial activity of fish protein isolate/fish skin gelatin film containing basil leaf essential oil and zinc oxide nanoparticles[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 41(20): 265-273.
- [7] MARAMBIOJONES C, HOEK E M V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2010, 12(5): 1531-1551.
- [8] 刘颖, 陈春英. 纳米材料的安全性研究及其评价[J]. 科学通报, 2011, 56(2): 119-125.
- [9] Code of Federal Regulations Title 21 182.899[S]. Federal Food and Drug Administration, 2008.
- [10] European Commission. 2011. Commission Regulation (EU) No 1282/2011 of 28 November[S]. Official Journal of the European Union, 2011.
- [11] AABDORREZA M N, CHENG L H, KARIM A A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat seal-

- ability of sago starch films [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(1): 56–60.
- [12] NAFCHI A M, NASSIRI R, SHEIBANI S, et al. Preparation and characterization of bionanocomposite films filled with nanorod-rich zinc oxide[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 96(1): 233–239.
- [13] ELEN K, MURARIU M, PEETERS R, et al. Towards high-performance biopackaging: barrier and mechanical properties of dual-action polycaprolactone/zinc oxide nanocomposites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(10): 1 422–1 428.
- [14] DIEZ-PASCUAL A M, DIEZ-VICENTE A L. ZnO-Reinforced Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Bionanocomposites with Antimicrobial Function for Food Packaging[J]. Acs Applied Materials and Interfaces, 2014, 6(12): 9 822–9 834.
- [15] ESPITIA P J P, SOARES N F F, COIMBRA J S R. Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications [J]. Food and Bioprocess Technology. 2012, 5(5): 1 447–1 464.
- [16] BRAYNER R, FERRARIILIOU R, BRIVOIS N, et al. Toxicological impact studies based on *Escherichia coli* bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium[J]. Nano Letters, 2006, 6(4): 866–870.
- [17] EMAMIFAR A, KADIVAR M, SHAHEDI M, et al. Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on inactivation of *Lactobacillus plantarum* in orange juice[J]. Food Control, 2011, 3(22): 408–413.
- [18] ESMAILZADEH H, SANGPOUR P, SHAHRAZ F. Effect of nanocomposite packaging containing ZnO on growth of *Bacillus subtilis* and *Enterobacter aerogenes* [J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 58: 1 058–1 063.
- [19] PANEA B, RIPOLL G, GONZA'LEZ J, et al. Effect of nanocomposite packaging containing different proportions of ZnO and Ag on chicken breast meat quality[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 123(2): 104–112.
- [20] ECHEGOYEN Y, RODRÍGUEZS, NERÍN C. Nanoclay migration from food packaging materials[J]. Food Additives and Contaminants, 2016, 33(3): 530–539.
- [21] CUSHEN M, KERRY J, MORRIS M, et al. Silver migration from nanosilver and a commercially available zeolite filler polyethylene composites to food simulants[J]. Food Additives and Contaminants, 2014, 31(6): 1 132–1 140.
- [22] 李红玲, 董斌, 韩延, 等. 钛酸酯偶联剂的偶联机理及研究进展[J]. 表面技术, 2014, 41(4): 99–102.

Quantification of ZnO in nano ZnO /LDPE food packaging films and food simulant

SHI Ying-chun¹, HU Chang-ying^{2,3*}, HUANG Jin-yu⁴

1(Packaging Engineering Institute of Jina University, Zhuhai 519070, China) 2(Department of Food Science and Engineering of Jinan University, Guangzhou 510632, China)

3(Key Laboratory of Product Packaging and Logistics of Guangdong Higher Education Institutes, Zhuhai 519070, China)

4(Guangdong Inspection and Quarantine Technology Center, Guangzhou 510623, China)

ABSTRACT Zinc oxide (ZnO) was determined in nano-zinc oxide food packaging and food simulants by microwave digestion with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). According to the European Union regulation (EU 10/2011), 3% acetic acid was chosen and ultrapure water was used as food simulants, the test was carried out at 40 °C for 10 days. The amount of ZnO in food simulant was analyzed by ICP-AES and ICP-MS. The results showed the calibration curve of Zn was linear in the range of 0.1–5 mg/L with correlation coefficients no less than 0.9998. The spiked recoveries at three spiked levels were in the range of 91.2%–110.2% with relative standard deviations (RSD) of 0.3%–6.8%. The limit of detection (LOD) was 0.015 mg/L, 0.03 mg/L and 0.03 µg/L respectively; the limit of quantitation (LOQ) was 0.05 mg/L, 0.1 mg/L and 0.1 µg/L respectively. This method was precise, highly sensitive and accurate. This method was applied in determination of nano ZnO amount in three types of film and result was (4.71 ± 0.19) g/kg, (9.20 ± 0.49) g/kg and 12.87 ± 0.33 g/kg respectively. The amount of nano ZnO in 3% acetic acid food simulates at 40 °C for 10 days was (2.35 ± 0.02) mg/kg, (3.54 ± 0.01) mg/kg and (4.12 ± 0.35) mg/kg respectively; the amount of nano ZnO in ultrapure water simulate at 40 °C for 10 days was (24.65 ± 0.68) µg/kg, 2(4.80 ± 1.25) µg/kg and (45.85 ± 0.32) µg/kg, respectively.

Key words nano Zinc oxide (nano-ZnO); low density polyethylene (LDPE); microwave digestion; inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES); inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)