

有限厚纸塑复合包装材料中化学物迁移预测模型及实验验证

黄秀玲¹, 王永国¹, 李明¹, 刘全校², 王志伟³

(1. 上海大学, 上海 200072; 2. 北京印刷学院 印刷包装材料与技术北京市重点实验室, 北京 102600; 3. 暨南大学 包装工程研究所, 珠海 519070)

摘要: 以真实纸塑包装-化学物-食品体系为依据, 基于一维 Fick 扩散理论, 给出了初始条件和边界条件, 引入了纸和塑料涂层界面处的分配系数 k_{CP} 等, 建立了迁移预测模型, 得到了解析解。同时, 实验研究了材料 4015 和 3312 中化学物 1-羟基环己基苯基甲酮(184)和 2,2-二甲氧基-苯基甲酮(651), 在 60 °C 条件下向不同食品模拟物的迁移, 并对实验值和模型预测值进行了对比分析。结果表明, 污染物在塑料中的扩散系数选用最安全值时, 模型预测值高于实测值, 即模型预测值能最大限度地保证包装的使用安全性。

关键词: 迁移; 分配系数; 纸塑包装; 模型

中图分类号: TB487; TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)11-0008-04

Migration Prediction Model of Chemical Substances from Limited Thickness Paper Plastic Packaging Material and Its Verification

HUANG Xiu-ling¹, WANG Yong-guo¹, LI Ming¹, LIU Quan-xiao², WANG Zhi-wei³

(1. Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. Lab. of Printing & Packaging Materials and Technology - Beijing Area Major Laboratory, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China; 3. Packaging Engineering Institute, Jinan University, Zhuhai 519070, China)

Abstract: According to actual system of paper/plastic packaging-compound-food, diffusion equations were built based on one-dimensional Fick diffusion theory. Partition coefficient k_{CP} between paper and plastic was considered in the prediction model. Analytical solutions were obtained under specific initial conditions and boundary conditions. In addition, the migration of migrant 1-hydroxycyclohexyl-1-phenyl ketone and benzyldimethyl ketal from paper-plastic materials 4015 and 3312 into different food simulant at 60 °C was studied. The experimental migration data based on experiment and calculated values based on the model were analyzed. The results showed that calculated values are higher than the experimental values. The higher calculated values were caused because of the “worst-case” values of DC. As far as this DC is concerned, this model can ensure the using safety of packaging.

Key words: migration; partition coefficient; paper and plastic packaging; model

纸塑复合材料作为食品包装材料使用由来已久, 可是这种包装材料中的有害物质引发的食品安全问题却没有引起人们的高度重视, 大量研究表明纸基包装材料中的化学污染物迁移到了食品中^[1-9]。然而, 目前对纸基包装材料中污染物的迁移进行的理论和实验研究非常缺乏。根据目前的研究现状, 研究人员针对纸塑复合包装材料中污染物向食品中的迁移进行了系统研究^[10-12]。

笔者针对纸塑复合包装材料中化学物的迁移, 以

真实纸塑包装-化学物-食品体系为基础, 建立有限包装-无限食品迁移预测模型, 同时通过实验对预测模型进行验证。

1 迁移预测模型的建立

1.1 假设条件

模型基本条件是化学污染物从有限厚纸层通过塑料功能层进入食品, 作为有限包装无限食品进行考

收稿日期: 2011-04-06

基金项目: 北京市重点实验室开放课题基金(KF201001); 中国博士后基金(D10010909051); 上海大学创新基金(A10010909904)

作者简介: 黄秀玲(1978—), 女, 青岛人, 博士(后), 上海大学讲师, 主要从事食品与药品包装、包装技术、运输包装等研究。

虑,假设如下:初始时刻,化学物均匀分布于纸层,塑料层中的化学物污染物浓度为 0;化学物经由包装材料与食品接触一侧进入食品,另一侧不发生传质;化学物在纸和塑料内的扩散系数 D_P 和 D_C 分别为常数;化学物在纸和塑料界面处的分配系数 k_{CP} 为常数;食品理想混合,化学物在食品内的扩散系数很大,无浓度梯度,不考虑分配的影响,即认为食品体积无限大;纸/塑-食品(模拟物)接触面处对流传质系数远大于扩散系数,不考虑传质阻力;纸和塑料内的迁移过程都符合 Fick 扩散定律;不考虑纸对污染物的吸附过程;忽略边界效应及包装材料与食品间的相互作用。

1.2 扩散模型

此预测模型引入纸和塑料界面处的分配系数 k_{CP} ,考虑化学物在纸和塑料内具有不同的扩散系数 D_P 和 D_C 。纸塑复合材料纸中化学物通过功能阻隔层塑料涂层向食品中的迁移模型系统见图 1。其中:

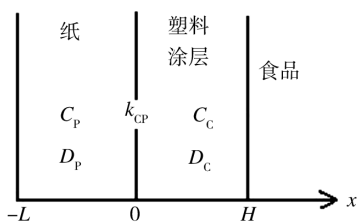


图 1 纸塑复合材料模型系统

Fig. 1 Scheme of paper-plastic material model system

C_C, C_P 分别为化学物在塑料和纸中的浓度; D_C, D_P 分别为化学物在塑料和纸中的扩散系数; k_{CP} 为化学物在纸和塑料界面处的分配系数(迁移平衡时塑料涂层内化学物浓度与纸内化学物浓度比值); L 为纸的厚度; H 为塑料涂层的厚度。其扩散方程如下:

$$\frac{\partial C_P(x,t)}{\partial t} = D_P \frac{\partial^2 C_P(x,t)}{\partial x^2} \quad (-L < x < 0) \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_C(x,t)}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C_C(x,t)}{\partial x^2} \quad (0 < x < H) \quad (2)$$

初始条件:

$$t = 0$$

$$C_P(x,0) = C_{p0} \quad (-L < x < 0) \quad (3)$$

$$C_C(x,0) = 0 \quad (0 < x < H) \quad (4)$$

边界条件:

$$t > 0$$

$$\left. \frac{\partial C_P}{\partial x} \right|_{x=-L} = 0 \quad (5)$$

$$D_P \left. \frac{\partial C_P(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = D_C \left. \frac{\partial C_C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (6)$$

$$C_C(0,t) = k_{CP} C_P(0,t) \quad (7)$$

$$C_C(H,t) = 0 \quad (8)$$

由式(1)–(8)得到:

$$C_C = 2C_{p0} k_{CP} \cdot$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(\beta_n L) \cos(\epsilon \beta_n H) \sin[\epsilon \beta_n (H-x)]}{\beta_n \left[\frac{k_{CP} L}{\epsilon} \cos^2(\epsilon \beta_n H) + \epsilon H \sin^2(\beta_n L) \right]} e^{-D_P \beta_n^2 t} \quad (9)$$

根据 $J_H = -D_C \frac{\partial C_C}{\partial x}$ 和 $M_{Fi} = \int_0^t A J_H dt$, 得到:

$$M_{Fi} = -2AC_{p0} k_{CP} \cdot$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(\beta_n L) \cos(\epsilon \beta_n H)}{\beta_n^2 \left[k_{CP} L \cos^2(\epsilon \beta_n H) + \epsilon^2 H \sin^2(\beta_n L) \right]} (e^{-D_P \beta_n^2 t} - 1) \quad (10)$$

式中: M_{Fi} 为食品内污染物质量(mg); A 为与食品的接触面积(cm^2); β_n ($n=1, 2, 3, \dots$) 为方程 $k_{CP} \cot(\beta L) = \epsilon \tan(\epsilon \beta H)$ (且需同时满足 $\sin(\beta L) = 0$, $\cos(\epsilon \beta H) = 0$) 的正根, $\epsilon = \sqrt{D_P/D_C}$ 。

2 实验验证

2.1 原料与仪器

材料: 4015, 3312 淋膜纸; 无水乙醇, 色谱纯; 对羟基苯甲醚(HQMME), 184, 651 标准品; 184, 651 工业品; 无水乙醇、二氯甲烷、95%乙醇、异辛烷分析纯。

仪器: 美国安捷伦 7890A 气相色谱仪, 氢火焰离子化检测器(GC-FID); TurboVaP II 浓缩工作站; DEF26020 型真空干燥箱; GDS2100 型恒温恒湿箱; 超声波清洗器; DBB2B 型热封仪。

2.2 迁移试验方法

将 4015, 3312 淋膜纸裁切成 $15 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ 大小, 在热封仪进行封口制袋, 放入 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥箱中至恒量, 移入干燥皿备用。用无水乙醇配制 0.5 g/L 同时含 184, 651 工业品、HQMME 标准品的溶液, 将干燥好的 4015, 3312 袋放入浸泡 3 h 后移入真空度 0.01 MPa 、温度 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱干燥至恒量。用自制迁移单元进行单面接触迁移实验, 加入的模拟物体积为 20 mL , 纸塑面积/模拟物体积为 $1.857 \text{ cm}^2/\text{mL}$ 。迁移单元放入设定好温度的恒温恒湿箱, 在固定的时间间隔取出样品, 前处理后检测从纸中通过

PE,PP 阻隔层迁移入模拟物的 184 和 651 的量。另外,检测浸泡干燥后淋膜 PE,PP 层初始时刻自带的污染物量,以使实验结果更准确。分配系数的测定参

见文献[11]。

2.3 实验结果与模型预测值的对比分析

实验中所用材料参数见表 1。

表 1 实验材料参数

Tab.1 Material parameters of the experiment

材料	塑料涂 厚度 /μm	塑料涂 层厚度 /μm	初始质量浓度 /(mg·cm ⁻³)		迁移物在食品模拟物中的分配系数(60℃)				迁移物在塑料涂层中的扩散 系数(60℃)/(cm ² ·s ⁻¹)		
			184	651	184	184	184	651	系数(60℃)/(cm ² ·s ⁻¹)		
					10%乙醇	异辛烷	95%乙醇	异辛烷	184	184	651
4015	54.0	13.3	0.299 6	0.385 0	0.25	0.12	—	—	3.96×10 ⁻⁷		
3312	46.2	14.3	0.2515	0.3240	—	—	0.47	0.90	—	1.72×10 ⁻⁸	9.38×10 ⁻⁹

其中污染物在塑料中的扩散系数 D_c 可根据方程 $D=10^4 \exp\left(A_p-0.135 1M^{\frac{2}{3}}+0.003M-\frac{10 454}{T}\right)$ 得到, 参见文献[12]。食品模拟物接触的纸塑包装材料表面积 A 为 37.144 cm²。另外,由于污染物在纸中的扩散系数 D_p 缺乏可靠的检测方法,此处根据参考文献[13]、误差敏感性分析及图 2 所示, D_p 值在一个

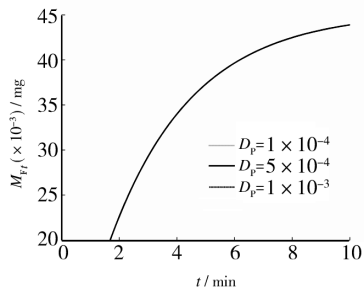


图 2 D_p 值对 60℃下 4015 中光引发剂 184 向 95%乙醇迁移量的影响

Fig.2 Effect of D_p values on migration of 184 from 4015 into 95% ethanol at 60℃

数量级内变化时对迁移量的影响很小,所以为了方便,最终选取 $D_p=1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

60℃温度条件下,纸塑复合材料 4015 中光引发剂 184 向 10%乙醇和异辛烷中迁移的实验值与理论值见图 3。可以看出,理论值大于实验值,主要因为预测模型中采用的污染物在塑料涂层中的扩散系数为高估扩散系数,这导致了理论值的增大。同时发现迁移短时间内,采用 10%乙醇作为食品模拟物时的理论值与实际迁移值的差距大于异辛烷作为食品模拟物,这可能是由于异辛烷对材料的溶剂化作用导致的结果。异辛烷是公认的“攻击性”溶剂,与淋膜层 LDPE 之间强烈的相互作用,使得异辛烷对 LDPE 产

生了溶胀并反迁移入其中,从而异辛烷溶解了 LDPE 内的部分迁移物,也使得迁移物在一定程度上向异辛烷中的迁移变的相对容易,最终导致迁移实验值变大。此理论预测值最大限度地保证了包装的使用安全性。

60℃温度条件下,纸塑复合材料 3312 中光引发剂 184 和 651 分别向 95%乙醇和异辛烷的迁移实验值与理论值见图 4。由图 4 可以看出,迁移开始阶段理论值与迁移实验值比较接近,预测模型塑料涂层中采用的高估的扩散系数并没有使得预测值远远高过迁移实验值,这可能是由于异辛烷对 PP 涂层的溶胀

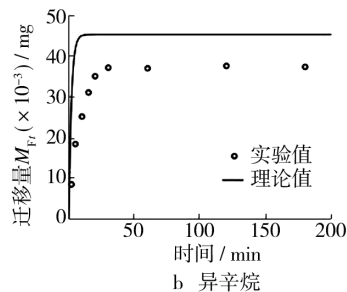
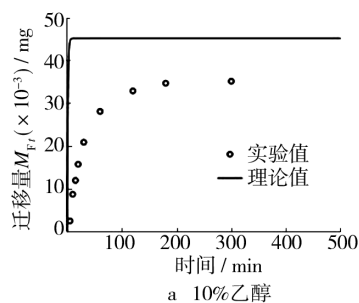


图 3 4015 中 184 于 60℃下向食品模拟物迁移量的理论和实验值

Fig.3 Comparison of experimental and calculated migration values of 184 from 4015 into 10% ethanol at 60℃

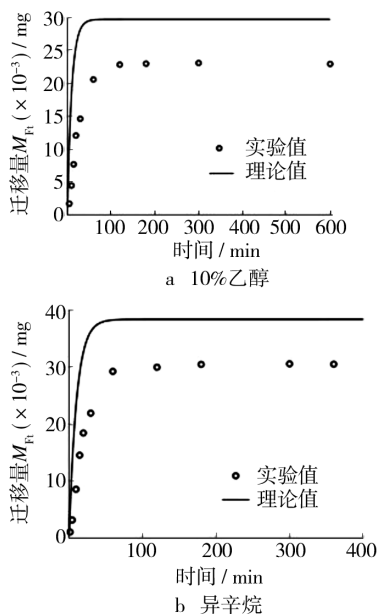


图4 3312中184于60℃下向食品模拟物迁移量的理论和实验值

Fig. 4 Comparison of experimental and calculated migration values of 184 from 3312 into 95% ethanol at 60 °C

作用仍然存在,同时由于建立的预测模型没有考虑溶胀的影响。

3 结论

基于一维 Fick 扩散理论,针对有限厚纸塑复合材料中污染物向食品的迁移,建立了迁移预测模型,可以有效预测污染物的迁移量。理论预测值与实验值的对比分析发现,污染物在塑料中的扩散系数选用最安全值时,模型理论预测值偏高于实测值,即模型预测值能最大限度地保证包装的使用安全性。

参考文献:

[1] CHOI J O, JITSUNARI F, ASAKAWA F, et al. Migration of Surrogate Contaminants in Paper and Paperboard into Water through Polyethylene Coating Layer[J]. Food Addit Contam, 2002, 19(12): 1200-1206.

[2] SONG Y S, BEGLEY T, PAQUETTE K, et al. Effectiveness of Polypropylene Film as a Barrier to Migration

from Recycled Paperboard Packaging to Fatty and High-moisture Food[J]. Food Addit Contam, 2003, 20(9): 857-883.

- [3] BONONI M, TATEO F. Identification of Diisobutyl Phthalate (DIBP) Suspected as Possible Contaminant in Recycled Cellulose for Take-away Pizza Boxes[J]. Packaging Technology and Science, 2009, 22(1): 53-58.
- [4] L-ESPINOSA M J, GRANADA A, ARAQUE P, et al. Oestrogenicity of Paper and Cardboard Extracts Used as Food Containers[J]. Food Additives and Contaminants, 2007, 24(1): 95-102.
- [5] OZAKI A, YAMAGUCHI Y, FUJITA T, et al. Safety Assessment of Paper and Board Food Packaging: Chemical Analysis and Genotoxicity of Possible Contaminants in Packaging[J]. Food Addit Contam, 2005, 22(10): 1053-1060.
- [6] TRIANTAFYLLOU V I, AKRIDA-DEMERTZI K, DEMERTZIS P G. A Study on the Migration of Organic Pollutants from Recycled Paperboard Packaging Materials to Solid Food Matrices[J]. Food Chemistry, 2007, 101(4): 1759-1768.
- [7] BEGLEY T H, HSU W, NOONAN G, et al. Migration of Fluorochemical Paper Additives from Food-contact Paper into Foods and Food Simulants[J]. Food Additives and Contaminants, 2008, 25(3): 384-390.
- [8] ANDERSON W A C, CASTLE L. Benzophenone in Cartonboard Packaging Materials and the Factors that Influence Its Migration into Food[J]. Food Addit Contam, 2003, 20(6): 607-618.
- [9] ASAKO O, TOMOKO O, YOSHIKI M. Migration of Dehydroabietic and Abietic Acids from Paper and Paperboard Food Packaging into Food-simulating Solvents and Tenax TA[J]. Food Addit Contam, 2006, 23(8): 854-860.
- [10] 黄秀玲, 王志伟. 纸塑复合材料纸中化学物迁移预测模型[J]. 化工学报, 2008, 59(6): 1578-1583.
- [11] 黄秀玲, 王志伟. 影响 PE 淋膜纸中化学迁移物分配系数的因素[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(8): 10.
- [12] BRANDSCH J, MERCEA P, RUETTER M, et al. Migration Modelling as a Tool for Quality Assurance of Food Packaging[J]. Food Addit Contam, 2002, 19(suppl): 29-41.
- [13] AURELA B, KETOJA J A. Diffusion of Volatile Compounds in Fibre Networks: Experiments and Modeling by Random Walk Simulation[J]. Food Addit Contam, 2002, 19(suppl): 56-62.