

## Scatchard-Hildebrand热力学模型 在PA印刷层迁移预测中的应用

李敏雯<sup>1,2</sup>, 肖少军<sup>2</sup>, 张钦发<sup>2</sup>, 向红<sup>2</sup>

(1. 无限极(中国)有限公司, 广州 510623; 2. 华南农业大学, 广州 510640)

**摘要:**目的 探讨Scatchard-Hildebrand热力学模型对塑料印刷层中有害物质迁移分配系数预测的适用性和准确性。方法 以聚酰胺(PA)印刷层中5种迁移物为代表,选取相关文献中PA印刷层中有害物质向不同模拟液中迁移的实验测试结果数据,对分配系数实验值 $F_{exp}$ 与模型预测计算值 $F_{sim}$ 作对比分析,并用实验数据对Scatchard-Hildebrand统计热力学模型进行校正,研究了模型修正系数 $K_s$ ( $K_s = \ln(F_{sim}/F_{exp})$ )与迁移物相对分子质量( $M$ )及其醇-水分配系数( $\log P$ )以及模拟液极性( $P_s$ )间的关系。结果 PA印刷层中有害物质迁移分配系数的预测模型修正系数 $K_s$ 与 $M$ 和 $P_s$ 间呈现显著的线性关系,得到了修正后的分配系数预测模型。结论 修正后的Scatchard-Hildebrand热力学模型对预测塑料PA印刷层中有害物质迁移分配系数具有一定的适用性。

**关键词:** 印刷层; 迁移; 分配系数; 预测

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2016)03-0121-05

### Application of Scatchard-Hildebrand Thermodynamic Model in Predicting Migration of PA Printing Layer

LI Min-wen<sup>1,2</sup>, XIAO Shao-jun<sup>2</sup>, ZHANG Qin-fa<sup>2</sup>, XIANG Hong<sup>2</sup>

(1. Infinitus(China) Co., Ltd., Guangzhou 510623, China;

2. South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China)

**ABSTRACT:** To explore the applicability and accuracy of the Scatchard-Hildebrand thermodynamic model in predicting the partition coefficient of compounds in printing lay of plastic migrant to food, the related literatures were collected, represented by five kinds of migrants in printing layer of Polyamide (PA), the experimental test data of harmful chemicals in printing layer of PA migrant to different food simulations were selected. Then the experimental partition coefficient value  $F_{exp}$  and the predict one  $F_{sim}$  by the model were comparatively analyzed. And the Scatchard-Hildebrand thermodynamic model was corrected with experimental values. The correlations between the correction coefficient  $K_s$  ( $K_s = \ln(F_{sim}/F_{exp})$ ) and migration molecular weight ( $M$ ), migration alcohol/water partition coefficient ( $\log P$ ) and simulation liquid polarity ( $P_s$ ) were investigated. The results showed that significant linear correlations were found between the correction coefficient  $K_s$  of the partition coefficient predictive model of chemicals in printing layer of PA migrant to food simulations and  $M$  and  $P_s$ . And the corrected Scatchard-Hildebrand thermodynamic model was set up. To some extent, the corrected Scatchard-Hildebrand thermodynamic model could predict the partition coefficient of harmful compounds in printing layer of PA migrant to food simulations.

**KEY WORDS:** printing layer; migration; partition coefficient; prediction

收稿日期: 2015-07-14

作者简介: 李敏雯(1973—),女,广东人,华南农业大学硕士生,无限极(中国)有限公司包装研发与工程部经理,主要从事日化和保健品新包装开发研究。

通讯作者: 张钦发(1963—),男,博士,华南农业大学教授,主要从事包装新工艺和新材料的研究。

食品塑料包装材料表面印刷层在美化外观、传递产品信息的同时,其本身含有的诸如重金属、残留溶剂和有机挥发物等有毒有害物质在包装食品过程中会渗透迁移进入食品,影响食品风味,甚至还可能危害人体健康<sup>[1-2]</sup>。目前国外有大量的文献分别从污染物种类<sup>[3]</sup>、食品(模拟液)及迁移单元的选择<sup>[4-5]</sup>、印刷方式<sup>[6]</sup>(真实油墨或油墨污染物)、包装材料<sup>[4-7]</sup>(纸、塑料和纸塑复合材料)以及检测方法<sup>[8]</sup>等多角度研究测试了印刷油墨中有害物质的迁移情况,而国内目前只有王志伟教授及其团队刚刚涉及对包装材料印刷层油墨成分向食品的迁移研究。黄秀玲等人<sup>[9-11]</sup>对纸塑复合材料印刷UV油墨中两种光引发剂的迁移进行了深入研究,建立了相应的检测方法及迁移预测模型。目前国内外研究印刷层油墨迁移已积累了一定可靠的实验数据,以这些数据为基础建立相关的迁移模型来对印刷层有害物质迁移情况进行预测是目前及未来的研究热点。印刷油墨发生迁移主要是由于迁移物分子结构特性、印刷基材塑料分子特性、印刷后期残留溶剂、塑料助剂和印品贮存环境的温湿度及静电现象等共同作用以达到整个体系内能平衡的结果,这与冶金工业中金属溶剂萃取过程在原理上有相似之处。有研究发现在冶金行业运用广泛的预测有机萃取分配系数的Scatchard-Hildebrand热力学模型能够在一定条件下对塑料PE中有害物质向脂肪类食品模拟液迁移分配系数进行预测<sup>[12]</sup>。那么,研究该模型预测塑料印刷层中有害物质迁移分配系数的适用性和预测效果,对食品塑料包装油墨印刷安全具有一定的指导意义。

## 1 研究方法

表1中物质的醇-水分配系数利用ChemOffice Ultra 2004软件(美国剑桥公司)进行分子模拟得到,其他各物质特征参数来源于文献<sup>[13-15]</sup>。

按优先选取经典方法测试出的数据,其次尽量选取同一实验室或者科研团队测试得出数据的筛选原则,从大量文献中搜集并选取了出文献[15-17]中PA塑料印刷层中5种有害物质在常温下(293.15 K)向不同模拟液迁移的分配系数实验值 $F_{exp}$ ,同时将表1中各物质参数代入Scatchard-Hildebrand热力学模型公式<sup>[12]</sup>:

$$\ln F_{sim} = \frac{V_{迁移物}}{RT} [\varphi_{模拟液}^2 (\delta_{迁移物} - \delta_{模拟液})^2 - \varphi_{聚合物}^2 (\delta_{迁移物} - \delta_{聚合物})^2] \quad (1)$$

其中: $F_{sim}$ 为迁移物的模拟分配系数; $V_{迁移物}$ 为迁移

表1 物质特征参数

Tab.1 Material characteristic parameters list

物质名称	相对分子质量 $M$	摩尔体积分 $V_m$	溶解度参数/ ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2}$ )	醇-水分配系数 $\log P$
乙酸乙酯(EA)	88.11	97.9	18.1 <sup>[13]</sup>	0.67
乙醛(AA)	44.05	58.8	21.07 <sup>[13]</sup>	-0.22
乙腈(AN)	41.05	51.96	24.35 <sup>[13]</sup>	-0.39
乙酸异丙酯(IP)	102.13	117.39	17.6 <sup>[13]</sup>	1.2
甲乙酮(MEK)	72.1	90.16	19.03 <sup>[13]</sup>	0.26
聚酰胺(PA)	—	—	23 <sup>[14]</sup>	极性 $P_s$
水	—	—	47.88 <sup>[14]</sup>	16 <sup>[15]</sup>
乙醇(10%)	—	—	45.68 <sup>[14]</sup>	15.28 <sup>[15]</sup>
乙酸(3%)	—	—	47.21 <sup>[14]</sup>	15.75 <sup>[15]</sup>
乙醇(95%)	—	—	27.07 <sup>[14]</sup>	9.16 <sup>[15]</sup>

物的摩尔体积( $cm^3/mol$ );  $\delta_{聚合物}$ ,  $\delta_{模拟液}$ ,  $\delta_{迁移物}$ 分别为聚合物、模拟液和迁移物的溶解度参数( $(J/cm^3)^{0.5}$ );  $\varphi_{模拟液}$ ,  $\varphi_{聚合物}$ 分别为模拟液在模拟液/迁移物混合体系中、聚合物在聚合物/迁移物混合物体系中所占的体积分数,因为迁移物在各混合体系中所占体积都非常小,所以 $\varphi_{模拟液}$ ,  $\varphi_{聚合物}$ 一般都设为1; $R$ 为气体常数( $8.314 J/(mol \cdot K)$ ); $T$ 为温度(K)。

计算出分配系数模拟值 $F_{sim}$ ,由于模型在诸多假设下成立<sup>[6]</sup>,与实际迁移结果有差距,需利用实验值对模型进行修正。为方便计算,将实验值 $F_{exp}$ 取对数,然后将模拟值对数与实验值对数相减得到修正系数 $K_s$ (即 $K_s = \ln(F_{sim}/F_{exp})$ ),研究修正系数( $K_s$ )与迁移物相对分子质量( $M$ )、迁移物醇-水分配系数( $\log P$ )以及模拟液极性( $P_s$ )间的数学关系,最后通过软件SPSS16.0(SPSS公司)利用多元线性回归分析所有参数( $M$ ,  $\log P$ ,  $P_s$ )与修正系数 $K_s$ 的关系,得到最终修正系数方程,即 $K_s = \ln(F_{sim}/F_{exp}) = f(M, \log P, P_s)$ ,其中 $f(M, \log P, P_s)$ 表示与温度、迁移物相对分子质量醇-水分配系数以及模拟液极性相关的函数。迁移平衡时分配系数就可通过修正后的模型公式(2)进行预测:

$$F'_{sim} = F_{sim} / \exp(K_s) = \exp(V_{迁移物} / RT \cdot [\varphi_{模拟液}^2 (\delta_{迁移物} - \delta_{模拟液})^2 - \varphi_{聚合物}^2 (\delta_{迁移物} - \delta_{聚合物})^2] - f(M, \log P, P_s)) \quad (2)$$

## 2 结果与分析

### 2.1 计算结果

PA印刷层中有害物质向模拟液中迁移分配系数

实验测试值<sup>[16]</sup>、Scatchard-Hildebrand热力学模型预测分配系数的模拟值及修正系数 $K_s(=\ln(F_{sim}/F_{exp}))$ 见表2。

表2 PA印刷层中有害迁移物分配系数实验值 $F_{exp}$ 与模拟值 $F_{sim}$ 及修正系数 $K_s$

Tab.2 Partition coefficient experimental values  $F_{exp}$ , simulated values  $F_{sim}$  and correction coefficients  $K_s$  of five migrants in printing layer of PA

迁移物	模拟液	$F_{exp}$	$\ln F_{exp}$	$\ln F_{sim}$	$K_s$
	水	5.04	1.62	34.63	33.02
	乙醇(10%)	8.51	2.14	29.58	27.45
	乙酸(3%)	6.48	1.87	33.07	31.2
EA	乙醇(95%)	15.55	2.74	2.27	-0.48
	水	20.66	3.03	17.24	14.21
AA	乙醇(10%)	64.52	4.17	14.52	10.35
	乙酸(3%)	46.73	3.84	16.4	12.55
AN	水	2.29	0.83	11.98	11.15
	乙醇(10%)	10.14	2.32	9.86	7.55
	乙酸(3%)	3.21	1.17	11.32	10.15
IP	水	32.26	3.47	42.73	39.25
	乙醇(10%)	7.74	2.05	36.57	34.53
	乙酸(3%)	20.24	3.01	40.82	37.82
	乙醇(95%)	7.34	1.99	2.91	0.92
MEK	水	21.1	3.05	30.24	27.19
	乙醇(10%)	16.72	2.82	25.74	22.92
	乙酸(3%)	23.31	3.15	28.85	25.7
	乙醇(95%)	8.24	2.11	1.82	-0.29

表2表明,PA印刷层中不同小分子物质向不同食品模拟液中迁移的分配系数实验值与Scatchard-Hildebrand热力学模型模拟计算值都不同,特别是随着迁移物和模拟液种类的不同,分配系数模拟值与实验值比值,即 $K_s$ 值差异也越明显,其中在乙醇(95%)中 $K_s$ 值最小,说明此时实验值与预测值接近。这可能是由于模型预测值不考虑迁移过程中因迁移物、PA和模拟液间相互作用的传质阻力等实际因素而使得预测值与实验值有偏差,而在乙醇(95%)中这种偏差是由于PA的溶胀使得实际迁移过程中传质阻力很小造成的。在其他模拟液中,研究 $K_s$ 值与迁移物及模拟液特征参数间的数学关系,以实现Scatchard-Hildebrand热力学模型的修正,从而使该热力学模型可以对塑料印刷层中的有害物质迁移分配系数进行准确预测。

## 2.2 结果分析

### 2.2.1 迁移物相对分子质量对 $K_s$ 的影响

根据表2,探讨不同迁移物在同一模拟液中迁移

物相对分子质量 $M$ 对修正系数 $K_s$ 的影响,见图1。

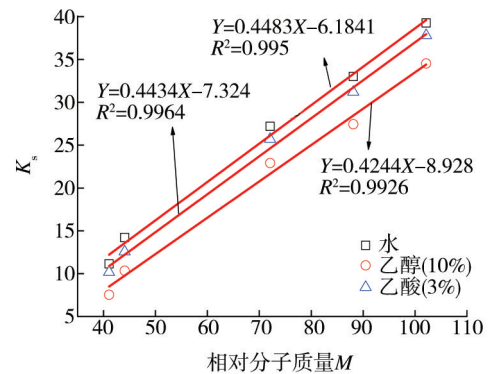


图1 迁移物相对分子质量 $M$ 对 $K_s$ 的影响

Fig.1 Effect of relative migration molecular weight  $M$  on  $K_s$

图1表明,迁移物相对分子质量增大, $K_s$ 值也随之线性增大,这是由于所建分配系数预测模型只是从热力学理论角度考虑了迁移物与聚合物、食品(模拟液)间的相容性。一般迁移物相对分子质量越大,其空间结构也就越庞大复杂,其迁移过程中所受的阻力越大,也越容易滞留于塑料材料中导致最终分配系数 $F_{sim}$ 越大,而实际上迁移物除了受自身结构影响外,还会受到周围物质对其作用力的影响,使得实验测得分配系数 $F_{exp}$ 与迁移物相对分子质量无明显的数学联系。通过将 $K_s$ 值与迁移物的分子质量进行数学拟合达到对预测模型修正的目的。

### 2.2.2 迁移物醇-水分配系数对 $K_s$ 的影响

醇-水分配系数 $\log P$ 反映的是物质在油水两相中的分配情况, $\log P$ 越大,该物质的疏水性更强,越小则亲水性越好。根据表2,探讨不同迁移物在同一模拟液中迁移物醇-水分配系数 $\log P$ 对修正系数 $K_s$ 造成的影响,其结果见图2。

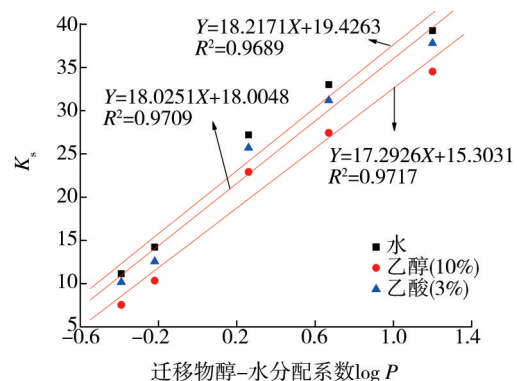


图2 迁移物醇-水分配系数对 $K_s$ 的影响

Fig.2 Effect of migration alcohol/water partition coefficient  $\log P$  on  $K_s$

由图2可知,随着迁移物醇-水分配系数的不断增



大,  $K_s$  值基本呈线性增大, 这可能是由于迁移物醇-水分配系数越大, 其与疏水性物质 PA 间的亲和力越强, 则理论上迁移物越倾向滞留在材料 PA 中, 使得分配系数  $F_{sim}=C_p/C_f$  会随迁移物醇-水分配系数增大而增大, 而实际上迁移物除与塑料 PA 间有作用力外, 相互之间或者与模拟液及其他添加物间也会产生作用力, 从而使得  $F_{exp}$  并未随迁移物  $\log P$  值增大而增大。

### 2.2.3 模拟液极性对 $K_s$ 的影响

根据表 2, 探讨同种迁移物在不同模拟液中模拟液极性值  $P_s$  对修正系数  $K_s$  的影响, 其结果见图 3。

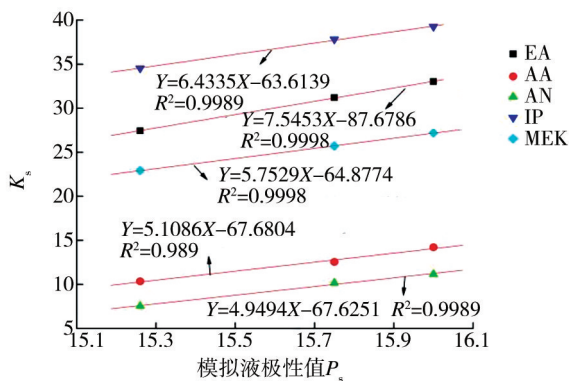


图3 模拟液极性值对  $K_s$  的影响

Fig.3 Effect of simulation liquid polarity on  $K_s$ .

由图 3 可以看出, 同种迁移物在不同模拟液中  $K_s$  值随着模拟液极性值增大而呈线性增大, 这可能是由于这些迁移物基本属于弱极性化合物, 材料和模拟液极性由小到大排列如下: PA(4.83) < 乙醇(10%) (15.28) < 乙酸(3%) (15.75) < 水(16), 根据相似相容原理, 迁移物越倾向滞留在材料 PA 中, 在迁移物与模拟液不发生化学反应的前提下, 理论上随着模拟液极性增强, 迁移物对模拟液的亲和力就越弱, 从而使分配系数  $F_{sim}$  不断增大, 而实际迁移过程中聚合物结晶情况、聚合物厚度等会对实际迁移分配系数  $F_{exp}$  造成影响。

### 2.2.4 综合因素的影响

综合以上各因素的影响, 在统计软件 SPSS 中采用多元线性回归分析法 (MLR) 对迁移物相对分子质量 ( $M$ )、迁移物醇-水分配系数 ( $\log P$ ) 以及模拟液极性值  $P_s$  与修正系数  $K_s$  进行多元线性回归, 并用逐步回归 (SLR) 筛选出 2 个最优变量 ( $M, P_s$ ), 得到如下修正方程:

$K_s = -78.444 + 1.541P_s + 0.419M$ , 其中  $N=18$ ; 调整  $R^2=0.970$ ;  $F=294.678$ ;  $\text{sig.}=0.000$ 。

多元线性结果表明,  $M, P_s$  和修正系数  $K_s$  具有显著的相关性, 而  $\log P$  与  $K_s$  不具明显相关性。那么, 根据

式(2)可得修正后的分配系数预测模型如下:

$$F'_{sim} = \exp(V_{迁移物}/RT[\varphi_{模拟液}^2(\delta_{迁移物} - \delta_{模拟液})^2 - \varphi_{聚合物}^2(\delta_{迁移物} - \delta_{聚合物})^2] + 78.444 - 1.541P_s - 0.419M) \quad (3)$$

为验证所得修正方程的稳定性及预测能力, 将文献<sup>[18]</sup>中 PA 材料印刷层中迁移物在不同模拟液中迁移平衡时  $K_s$  计算值按从小到大编号, 与采用修正分配系数预测模型对各迁移情形的预测值进行比较, 结果见图 4, 结果表明分配系数预测值  $F'_{sim}$  与计算值  $F_{exp}$  多数比较接近, 而个别点出现较大偏差, 但在可接受范围内, 其原因可能是塑料材料本身的差异, 也可能是在数据收集过程中出现误差或者其他未知因素的影响, 但整体上说明修正后分配系数模型对 PA 印刷层中有害物质迁移预测具有一定的适用性。

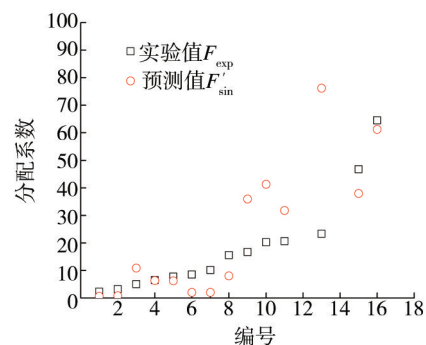


图4 塑料 PA 印刷层中有害物质迁移分配系数实验值  $F_{exp}$  与预测值  $F'_{sim}$  对比

Fig.4 Contrast of experimental partition coefficient value  $F_{exp}$  and predicted one  $F'_{sim}$  of harmful substances migrating from printing layer of plastic

## 3 结语

基于 Scatchard-Hildebrand 热力学理论建立的预测模型, 对 PA 印刷层中有害物质向食品模拟液中迁移平衡分配系数进行计算预测, 受迁移物相对分子质量 ( $M$ )、醇-水分配系数 ( $\log P$ ) 以及模拟液极性 ( $P_s$ ) 等因素影响, 经多元线性回归分析, Scatchard-Hildebrand 热力学理论预测模型的修正系数  $K_s$  (其中  $K_s = \ln(F_{sim}/F_{exp})$ ) 与  $M, P_s$  呈显著相关, 并得到最终的分配系数预测模型为  $F'_{sim} = \exp(V_{迁移物}/RT[\varphi_{模拟液}^2(\delta_{迁移物} - \delta_{模拟液})^2 - \varphi_{聚合物}^2(\delta_{迁移物} - \delta_{聚合物})^2] + 78.444 - 1.541P_s - 0.419M)$ , 其在一定范围内能够良好的预测 PA 印刷层中有害物质迁移分配系数, 对于实际包装材料的生产和印刷有一定的指导意义。

## 参考文献:

- [1] 高松,王志伟,胡长鹰,等. 食品包装油墨迁移研究进展[J]. 食品科学,2012,33(11):317—321.  
GAO Song, WANG Zhi-wei, HU Chang-ying, et al. Research Progress in Ink Migration from Packaging Materials to Foods and Food Simulants[J]. Food Science, 2012, 33(11): 317—321.
- [2] 戴宏民,戴佩燕. 食品包装油墨迁移污染及安全性对策[J]. 中国包装,2011(12):37—42.  
DAI Hong-min, DAI Pei-yan. Food Packaging Ink Transfer Pollution and Safety Measures[J]. China Packaging, 2011(12):37—42.
- [3] DUPAKOVA Z, DOBIAS J, VOTAVOVA L, et al. Occurrence of Extractable Ink Residuals in Packaging Materials Used in the Czech Republic[J]. Food Additives and Contaminants Part A: Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2010, 27(1):97—106.
- [4] JOHNS S M, JICKELLS S M, READ W A, et al. Studies on Functional Barriers to Migration. 3. Migration of Benzophenone and Model Ink Components from Carton Board to Food during Frozen Storage and Microwave Heating[J]. Packaging Technology and Science, 2000, 13(3):99—104.
- [5] PAPILOUD S, BAUDRAZ D. Analysis of Food Packaging UV Inks for Chemicals with Potential to Migrate into Food Simulants[J]. Food Additives and Contaminants, 2002, 19(2):168—175.
- [6] AURELA B, OHRA-AHO T, SODERHJELM L. Migration of Alkyl-benzenes from Packaging into Food and Tenax[J]. Packaging Technology and Science, 2001, 14(2):71—77.
- [7] BRADLEY E L, CASTLE L, DINES T J, et al. Test Method for Measuring Non-visible Set-off from Inks and Lacquers on the Food-contact Surface of Printed Packaging Materials[J]. Food Additives and Contaminants, 2005, 22(5):490—502.
- [8] SANCHES-SILVA A, PASTORELLI S, CRUZ J M, et al. Development of an Analytical Method for the Determination of Photo-initiators Used for Food Packaging Materials with Potential to Migrate into Milk[J]. Journal of Dairy Science, 2008, 91(3):900—909.
- [9] 黄秀玲. 纸塑复合包装材料UV墨光引发剂的迁移研究[D]. 无锡:江南大学,2009.
- HUANG Xiu-ling. Research of Migration of UV Ink Photo-initiators from Paper-plastic Composite Packaging Materials[D]. Wuxi:Jiangnan University, 2009.
- [10] 黄秀玲,王志伟. UV墨光引发剂在迁移实验条件下的稳定性[J]. 包装工程,2008,29(5):8—10.  
HUANG Xiu-ling, WANG Zhi-wei. Stability of Photo-initiators in UV Ink under the Condition of Migration[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(5):8—10.
- [11] 黄秀玲,王志伟,胡长鹰,等. 毛细管气相色谱法分析UV墨中光引发剂Irgacure-184和Irgacure-651[J]. 包装工程,2008,29(10):96—98.  
HUANG Xiu-ling, WANG Zhi-wei, HU Chang-ying, et al. Analysis of Photo-initiators Irgacure-184 and Irgacure-651 in UV Ink by Capillary Gas Chromatography[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(10):96—98.
- [12] 肖少军,张钦发,向红,等. 热力学数学模型对塑料中化学物质向食品模拟液中迁移平衡时分配系数的预测研究[J]. 食品安全质量检测学报,2014,5(6):1746—1750.  
XIAO Shao-jun, ZHANG Qin-fa, XIANG Hong, et al. Study of Predicting Equilibrium Partition Coefficient of Migrants in Food Simulants from Plastic by Thermodynamic Mathematical Modeling[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2014, 5(6):1746—1750.
- [13] HANSEN C M. Hansen Solubility Parameters—A User's Handbook[M]. New York: CRC Press, 2000.
- [14] 柳玉堂. 溶解度参数[J]. 武汉化工,1994(3):1—21.  
LIU Yu-tang. Solubility Parameters[J]. Wuhan Chemical, 1994(3):1—21.
- [15] TEHRANY E A, FOURNIER F, DESOBRY S. Simple Method to Calculate Partition Coefficient of Migrant in Food Simulant/Polymer System[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 77(1):135—139.
- [16] ELMIRA A T, STEPHANE D. Partition Coefficient of Migrants in Food Simulants/Polymers Systems[J]. Food Chemistry, 2007(101):1714—1718.
- [17] ELMIRA A T, CHARBEL M, STEPHANE D. Determination of Partition Coefficient of Migrants in Food Simulants by the PRV Method[J]. Food Chemistry, 2007(105):1571—1577.