

用于食品包装材料成分迁移数学模型的研究进展

赵胜男¹, 丁从阳¹, 林勤保¹, 陈胜², 钟怀宁²

(1.暨南大学 包装工程研究所, 广东 珠海 519070; 2.广州海关检验检疫技术中心 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 510623)

摘要: **目的** 综述目前食品用包装材料中成分迁移的数学模型及相关研究进展, 为迁移数学模型的推广和进一步开发提供有价值的参考。**方法** 分析影响食品包装材料中化学成分向食品迁移的因素, 介绍几种应用较广的迁移模拟软件, 论述不同类型迁移数学模型的适用性及优缺点, 并说明其在食品包装材料法规标准及化学成分暴露风险评估中的应用。**结果** 许多学者的研究都证明迁移数学模型可部分代替迁移实验, 产生的结果可靠且具有代表性。**结论** 迁移模型是一种预测化学物质从食品包装材料迁移到食品中的有效工具, 虽可在一定程度上代替迁移实验从而节省成本, 但迁移模型的应用还存在许多问题亟需解决。

关键词: 食品包装材料; 迁移; 数学模型; 暴露风险

中图分类号: TS206 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)13-0063-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.13.009

Progress in Mathematic Model for the Migration of Food Packaging Material Components

ZHAO Sheng-nan¹, DING Cong-yang¹, LIN Qin-bao¹, CHEN Sheng², ZHONG Huai-ning²

(1.Packaging Engineering Institute, Jinan University, Zhuhai 519070, China; 2.Guangdong Provincial Key Laboratory of Import and Export Technical Measures of Animal, Plant and Food, Guangzhou Customs Inspection and Quarantine Technology Center, Guangzhou 510623, China)

ABSTRACT: The work aims to review the mathematic models for the migration of food packaging material components and relevant research progress, in order to provide a valuable reference for the promotion and further development of migration mathematic models. The factors affecting the migration of chemical components of food packaging materials into the food were analyzed herein. Several widely used migration simulation software was introduced. The applicability, advantages and disadvantages of different types of migration mathematic models were discussed, and their application in both regulatory standards of food packaging materials and risk assessment of chemical exposure was explained. Studies by many scholars proved that the migration mathematic models could partially replace the migration experiment, and the results were reliable and representative. Migration model is an effective tool to predict the migration of chemicals from food packaging materials into food. Although it can replace migration experiments to some extent to save costs, there are still many problems to be solved in the application of migration model.

KEY WORDS: food packaging materials; migration; mathematic model; risk of exposure

收稿日期: 2019-10-24

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1603204); 广东省动植物与食品进出口技术措施研究重点实验室开放课题(IQTC201804)

作者简介: 赵胜男(1996—), 女, 暨南大学硕士生, 主攻食品与药品包装。

通信作者: 林勤保(1968—), 男, 博士, 暨南大学研究员, 主要研究方向为食品与药品包装。

随着人们生活水平的日益提高,各类食品经加工制造后进入市场,供消费者选择,同时,不同种类的食品包装被用于保障食品安全,延长食品的货架期和提供产品信息。食品包装材料的广泛应用衍生出了一系列新问题,一些在食品包装材料生产过程中添加的塑料助剂^[1-3]、印刷油墨中的添加剂^[4]和粘合剂中的有机助剂^[5-7]等,都可能通过食品与食品包装材料的接触迁移到食品中,进而污染食品、危害消费者健康。由于食品包装材料及相关添加剂种类繁多,且在生产加工、运输流通以及最终到达消费者手中的整个过程中,食品都可能被污染,因此食品包装材料中因添加剂超量迁移引发的食品安全问题越来越受到人们关注。

传统的迁移实验往往需耗费大量的人力、物力及时间,且大部分检测方法和手段主要针对的是常见添加剂,对于一些应用较少的添加剂则需要开发新的检测方法,其过程繁冗复杂。迁移数学模型的引入能很好地避免这些问题,数学模型可以描述食品包装材料中化学物质向食品迁移的各个过程,这样的迁移模型可以在一定程度上替代昂贵且费时的迁移实验。目前,国内外学者对食品用包装材料中成分迁移的数学模型已有较多关注,如塑料单体^[8-9]、抗氧化剂^[10]、光引发剂^[11-12]以及生产过程中产生的中间产物^[13]等的迁移,甚至对纸包装材料印刷层油墨的迁移模型研究有所关注^[14]。另外,迁移模型也被运用于食品包装材料的暴露评估,欧美立法机构已使用确定性迁移数学模型作为预测消费者暴露评估的有效工具^[15-16]。

基于以上原因,文中拟对食品用包装材料成分迁移数学模型的研究进展进行综述,其中重点分析影响食品包装材料中化学成分向食品迁移的因素,并介绍目前应用较广的几种迁移模拟软件,详细地论述不同类型迁移数学模型的适用性及其优缺点,说明其在食品包装材料法规标准及化学成分暴露风险评估中的应用。希望使更多的科研工作者了解迁移数学模型的科学性和可靠性,节省部分迁移实验的时间成本和人力资源,为迁移数学模型的进一步推广提供动力,并为其进一步开发提供有价值的参考。

1 影响食品包装材料中化学成分向食品迁移的因素

食品包装材料中化学物质的迁移是指化学物质从较高浓度区域(食品包装材料)向较低浓度区域(食品)扩散的现象。一般来说,迁移过程可以被分解为4个主要步骤:迁移物质在包装材料基质里的扩散;迁移物质在包装材料表面的解吸过程;迁移物质在食品与包装材料交界面的吸附过程;迁移物质在食品中的扩散。这些过程通常受食品包装材料种类、迁移条

件^[17]、迁移物质的物理化学性质、迁移物质在包装材料中的浓度^[18]和扩散系数^[19]以及其在包装材料和食品之间的分配系数等因素影响。

1.1 食品包装材料的种类

不同种类包装材料的市场份额占比见图1。2018年中国包装材料市场前景调查分析报告显示包装材料的种类主要可以分为六大类别,其中占市场主要份额的包装材料主要是纸、塑料和金属。

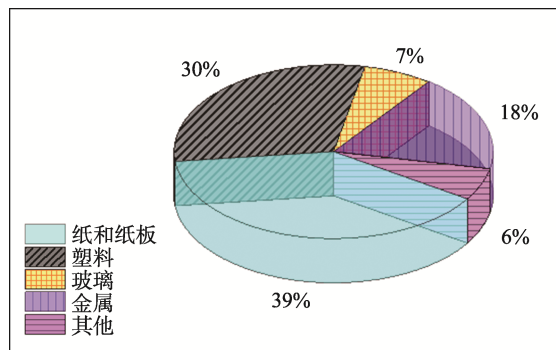


图1 不同种类包装材料的市场份额占比

Fig.1 Market share of different types of packaging materials

目前针对数学模拟迁移的研究主要集中在塑料包装材料领域,其中大部分迁移模型是基于Fick扩散定律^[20]建立的,并基于合理的科学假设,这些模型通过对实际迁移过程进行简化计算,预估严苛迁移条件(Worst Case)下的最高迁移量。这些假设主要包括:迁移物质在食品包装材料中是均匀分布的(初始浓度已知);迁移物质在食品中初始浓度为零;在迁移过程中,食品包装材料和食品之间的边际阻力可被忽略不计;迁移物质迁移到食品中后呈均匀分布;食品包装材料中剩余的迁移物质和迁移到食品中的迁移物质的总量保持不变。如果模拟计算所得的迁移量(会高估迁移量)低于特定迁移限量(SML),则可认为该迁移模型有效,不需要进一步改进,也不需要开展实际的迁移实验。

相对于塑料包装材料,关于纸和纸板包装材料中化学物质向食品中迁移数学模型的研究较少,主要是因为纸和纸板包装材料是多孔性的纤维材料。由于非极性物质与纸张纤维间没有亲和力,因此非极性物质在纸包装材料中的迁移过程很难利用数学模型描述。有一些学者通过调整经典的扩散模型,已成功适应了特定纸包装材料中极性化学物质的迁移情况^[21-24]。另一方面,在迁移模型研究中引入Weibull模型,已被证明能很好地描述纸包装材料中化学物质向固体食品模拟物的迁移^[25]。

由于关于其他种类包装材料的迁移模型研究非常少,Dong等^[26]利用传统的扩散迁移模型,研究了陶罐中有害金属元素向酸性食品中的迁移情况,在室

温条件下模拟的结果略高于实验结果,能较好地描述迁移过程。

1.2 迁移条件

迁移的温度对迁移过程有重要影响,升高温度及延长接触时间都会增加化学物质从食品包装材料中向食品中的迁移量^[17]。这是由于升高温度增加了迁移物质在包装材料中的扩散速率^[27];此外,接触时间越长,迁移物质达到迁移平衡的可能性也会增大。

食品种类也对迁移过程有很大影响,根据 2011 年欧盟颁布的法规,迁移测试使用的食品模拟物分别为 10% (体积分数) 乙醇 (水基模拟物)、50% (体积分数) 乙醇 (酒精性模拟物)、95% (体积分数) 乙醇和异辛烷 (脂肪类模拟物)、Tenax[®] (固体食品模拟物)、3% (体积分数) 乙酸 (酸性食品模拟物)。一般来说,迁移物质向液体食品模拟物中的迁移量要高于固体食品模拟物。若迁移物质越容易溶于食品模拟物,则迁移物质在食品包装材料和食品模拟物间的分配系数越小,迁移过程达到平衡时的迁移量也就越多。另外,包装材料与食品之间的接触面积与食品体积的比率也会影响迁移过程,较小尺寸的包装材料通常有较大的比率。

食品包装材料与食品的接触方式也在很大程度上影响着物质最终的迁移量。目前,很大一部分包装材料属于有阻隔层的复合包装材料,外层包装材料不直接与食品接触,这会大大降低外层包装材料中化学物质的迁移水平^[6]。

1.3 迁移物质的物理化学性能

迁移物质的化学结构决定了其物理化学性能,并影响着其分子间相互作用,从而控制了各种扩散和反应过程^[28]。例如,迁移物质的分子量对迁移过程的影响,一般来说分子量小于 1000 u 的化学物质拥有更高的扩散速率^[29]。此外,虽然迁移物质的溶解度、醇水分配系数 (Log P_{ow})、极性大小等都影响着其在不同相/介质中的分配行为,但分配行为的描述主要是通过分配系数完成,因此,分配系数对物质的整体迁移过程有重要作用。在数学模拟中,通常认为若迁移物质易溶于食品,则分配系数可设定为 1,反之则为 1000^[30]。目前,关于迁移物质在食品包装材料与食品模拟物间的分配系数研究较少,这是由于分配系数的估算主要采用了正规溶液理论和基团贡献法^[31],这 2 种方法均需进行大量运算,应用比较受限。综上,许多学者希望建立一些简单有效的方法来估算分配系数。

Tehrany 等^[32]通过定量结构性质相关性 (Quantitative Structure-property Relationships, QSPR) 开发了一种基于分子描述符来计算分配系数的方法,

预估了 44 种系统 (食物/移民/包装) 的分配系数; Gillet 等^[33]基于聚合物溶液的热力学理论建立了一种预测分配系数的方法; Ozaki 等^[34]通过研究发现化学物质的醇水分配系数与其在聚合物薄膜与食品模拟物之间的分配系数有较好相关性 (迁移温度低于 60 °C),因此通过迁移物质的醇水分配系数 P_{ow} 值可计算出分配系数的大小; 李敏雯等^[35]利用 Scatchard-Hildebrand 热力学模型预测了 PE 塑料中抗氧化剂向食品中迁移的分配系数,发现一定程度上能够预测 PE 中有害物质向脂肪类食品模拟物中迁移的分配系数。由于以上这些模型都不具有普适性,因此更为简单有效的模型依旧有待开发。

2 迁移数学模型及其在迁移研究中的应用

迁移数学模型主要应用于预测食品包装材料中化学物质与食品接触一定时间 (货架期) 后向食品中的迁移量,在迁移的合规测试上,数学模型已被认可为一种可靠的工具,用来高估真实的迁移水平^[31]。从目前的研究来看,用于食品接触材料中化学物质迁移的数学模型大致可以被分为确定性迁移模型、经验迁移模型、随机迁移模型、概率迁移模型等 4 种。

2.1 确定性迁移模型

确定性迁移模型通过数学建模的方式来描述迁移物质从食品包装材料向食品迁移现象背后的物理化学运行机制。大多数科学研究表明,迁移物质从食品包装材料迁移到食品的过程遵循可预测的物理化学特征,因此大部分迁移模型的研究集中于寻求建立确定性的方法。对于塑料包装材料,在许多情况下,迁移过程都被称为扩散的传质现象控制,这个过程可以用 Fick 扩散定律 (见式 1^[16,36-37]) 来描述。

$$\frac{\partial C_A^p}{\partial t} = D_A^p \frac{\partial^2 C_A^p}{\partial x^2} \quad (1)$$

式中: C_A^p 为迁移物质 A 在塑料中的浓度; D_A^p 为迁移物质 A 在塑料中的扩散系数; t 为时间; x 为距离。

在这种迁移过程中,迁移物质在食品包装材料中的扩散系数^[31]和迁移物质在食品包装材料与食品之间的分配系数^[38]需要被合理预测。目前针对基于 Fick 扩散定律的确定性迁移模型的应用和开发已开展了大量研究,见表 1。

由于扩散系数预测的准确性会很大程度上影响迁移模型模拟的有效性,因此 Piringer 模型^[39]和 Limm-Hollifield 模型^[40]的应用存在很多局限性。这 2 种模型一般只适用于聚烯烃类食品包装材料,对其他类别包装材料的迁移进行预测时,扩散系数会出现较

表1 用于塑料食品包装材料迁移预测的确定性数学模型
Tab.1 Deterministic mathematical models to predict the migration from plastic food packaging materials

数学迁移模型及相关假设	迁移实验条件	参考文献
$\frac{M_A^F}{M_A^F(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2q_n^2} \exp\left(-D_A^P t \frac{q_n^2}{L^2}\right)$ $\tan q_n = -\alpha q_n, \quad \alpha = \frac{V^F}{K_P V^P}$ (Piringer 模型)	迁移物质: Irganox1010, 1076, Irgafos168, BHT 食品包装材料: PP, LDPE, HDPE, EVA 接触条件: 40 °C/10 d 食品模拟物: Olive oil, HB307, Corn oil, Ethanol	[39]
$D = D_0 \exp\left(\alpha M_r^{1/2} - \frac{KM_r^{1/3}}{T}\right)$	迁移物质: Irganox, BHT, n-C18, n-C32 食品包装材料: PP, LDPE, HDPE 食品模拟物: Tributyrin, HB307, Corn oil, Ethanol 迁移温度: 30 ~ 60 °C	[40]
$D = D_0 \exp\left(A_p - 0.1351M_r^{2/3} - \frac{10454}{T}\right), A_p = A_p' - \frac{\tau}{T}$	迁移物质: Irganox1076, Irgafos168 食品包装材料: HDPE 食品模拟物: Ethanol/water mixtures 迁移温度: 40, 60, 80 °C	[30]
$D_p \leq 10000 \exp\left(A_p - \alpha M_r - b \frac{1}{T}\right)$	迁移物质: BHT 食品包装材料: HDPE/HDPE+LDPE/HDPE 食品模拟物: 100% (体积分数) Ethanol 和 50% (体积分) Ethanol 迁移温度: 23, 31, 40 °C	[41]
调整 Piringer 模型的相关参数来预测扩散系数	迁移实验数据源于其他作者和数据库	[17]
$M_t = C_{p0} aK \left(1 - e^{-Z^2} \operatorname{erfc}(Z)\right), \quad Z = \frac{(D_{pt})^{1/2}}{aK}$	迁移物质: 丙烯腈, 苯乙烯 食品包装材料: PVC, PS 迁移温度: 40, 70 °C	[42]

注: D 为扩散系数; C 为质量浓度 (mg/L); C_{p0} 为塑料中迁移物质的初始浓度, A_p, A_p', τ 都为预测扩散系数的聚合物参数; M 为相对分子质量; T 为温度; K 为分配系数

大偏差,导致结果的参考价值较小。当聚烯烃类包装材料与脂肪类食品模拟物(如95%(体积分数)乙醇和异辛烷)接触时,包装材料可能会发生溶胀现象,这种情况是迁移模型无法涵盖的,这些可认为是这类模型的一大缺点^[43]。另外,常用的“Worst Case”^[30]迁移模型并未能完全反应真实的迁移过程,研究表明,在此条件下预测得到的迁移量也并未始终高于实际测得的迁移量^[44-46]。

Gillet 等^[47]在基于 Piringer 模型^[39]和 Vitrac 等^[48-49]研究成果的假定条件下,模拟了 HDPE 包装材料中几种抗氧化剂(Irganox 1330, Irganox3114 和 BHT 等)向食品模拟物中的迁移过程,将迁移建模与迁移实验和迭代建模相结合,对迁移建模进行了修正,并提出了决策树,其包括了4个不确定性因素来源。当存在一个不确定源时,模型模拟迁移值与实际迁移值接近的可能性约为75%;当存在2个或3个不确定源时,接近的可能性低于50%或25%。

Welle 和 Franz^[50]利用 Piringer 模型研究了 PET 瓶中乙醛、苯、四氢呋喃向水的迁移,结果发现模拟迁移值比实验迁移值高出一个数量级,整体迁移值被

高估。

Reinas 等^[51]使用 Piringer 模型研究了2种抗氧化剂从包装材料向固体食品(大米)和食品模拟物(Tenax)的迁移情况,结果显示总体迁移值被高估了几个数量级。

最近,Maia 等^[52]使用基于 Fick 第二定律的扩散模型研究了迁移物质(BZP)从塑料(LDPE)向不同食品模拟物中的迁移值。结果显示,迁移物质在聚合物和食品中的扩散系数受温度和食物物理特性的影响较大;分配系数主要受食品特性的影响,特别是脂肪含量的影响。模型预测的迁移值存在较大不确定性,不能准确地反映整体迁移值。

2.2 经验迁移模型

经验迁移模型一般根据数学方程建立,虽然应用这种模型得到的迁移值与实际迁移实验的结果相差不大,但由于模型一般是纯数学的,因此未将模型常量的物理意义或迁移机制考虑在内。根据已有的迁移实验数据,Limm 和 Hollifield^[40]依据迁移物质的相关性以及包装材料的物理化学性能,建立了聚烯烃材

料中添加剂扩散的半经验模型。根据分子直径与活化能之间的关系,添加剂在聚合物基体中的分子扩散可由阿列纽斯公式(见式 2)描述^[36-53],该公式未考虑迁移过程中的传质、分配、聚合物形态、迁移物质的结构和极性等因素。

$$D = D' e^{\left(\frac{-E_p}{RT}\right)} \quad (2)$$

式中: D 为扩散系数; D' 为假设在非常高温下的扩散系数; E_p 为扩散的活化能; T 为温度; R 为气体常数。

Pennarun 等^[54]建立了经验迁移模型(见式 3)预测 PET 材料中一些添加剂向水性食品模拟物的迁移(温度为 40 °C),该式会过高估计扩散系数,这种模型也适用于其他聚烯烃材料。

$$\log D^* = AM + \frac{B}{T} + C \quad (3)$$

式中: A, B, C 都为常数; D^* 为极端情况下的扩散系数; M 为迁移物的相对分子质量; T 为温度。

另一方面,基于 Weibull 分布函数的 Weibull 模型^[55](见式 4)也被应用于食品包装材料的迁移预测。Weibull 模型不需要考虑迁移过程,只需对迁移结果进行建模研究。目前关于 Weibull 迁移模型在食品包装材料中应用的研究相对较少。

$$\frac{C(t) - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (4)$$

式中: $C(t)$ 为 t 时刻下食品模拟物中迁移物质的质量浓度 (mg/L); C_0 为接触刚开始时食品模拟物中迁移物质的质量浓度 (mg/L), 一般认为是 0; C_∞ 为迁移达到平衡时食品模拟物中迁移物质的质量浓度 (mg/L); τ 为系统参数,与迁移速度有关; β 为形状参数。

Pocas 等^[25]将 Weibull 模型用于模拟纸类包装材料中增塑剂的迁移,结果表明,相较于传统的 Piringer 模型,Weibull 模型能更准确地描述纸类食品包装材料中增塑剂的迁移规律。

池海涛^[56]根据 Weibull 模型并借鉴阿列纽斯方程,引入溶解度参数 δ 、温度 T 、密度 ρ 、分子量 M_w 等常数建立了迁移模型(见式 5)。根据材料和添加剂的实际迁移数据,通过数学拟合分析分别建立了 PVC, PP, PE, PC 等助剂在食品模拟液中的具体迁移模型,相较于传统的 Piringer 模型,Weibull 模型能更好地反映实际的迁移情况。

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_0 \exp\left(\frac{\delta^2 M_w}{\rho RT}\right)}\right)^\beta\right] \quad (5)$$

式中: C_t 为 t 时刻下食品模拟物中迁移物质的质量浓度 (mg/L); C_∞ 为迁移达到平衡时食品模拟物中迁移物质的质量浓度 (mg/L); τ_0 为系统参数,与迁

移速度有关; β 为形状参数; δ 为溶解度参数; ρ 为迁移物质的密度; M_w 为迁移物质的相对分子质量; R 为常数。

Cai 等^[11]利用 Weibull 模型研究了 4 种纸包装材料中 4 种光引发剂向固体食品模拟物的迁移,迁移模拟结果与实验情况较符合。

总的来说,Weibull 模型虽已经被证明可以用于预测纸和纸板这类多孔性非均质材料中极性化学物质向固体食品模拟物中的迁移,但没有阐明其迁移机制。

2.3 随机和概率迁移模型

随机迁移模型使用概率分布的数学函数,预测特定条件下迁移发生的概率,或者最有可能发生什么级别的迁移^[57]。随机模型基于正态分布等分布形式建立,Helmerth 等^[53]假设若迁移物质扩散系数的概率分布由迁移物质的相对分子质量决定,则可以根据迁移物质的相对分子质量预测扩散系数概率分布的模型。

概率模型是指考虑变量可能具有的可变性和不确定性以及其发生概率的模型,这包括混合效应模型,其将确定性模型与模型参数的可变性结合起来,因此,模型常量和模型输出由值的分布表示,而不是单个值。这类模型在迁移中应用的比较少,Brandsch^[58]通过 3 个案例研究介绍了概率迁移模型的功能,即灵敏度分析、功能阻隔效率、实验验证。基于概率迁移模型预测的迁移和相关的暴露评估,可以用于新材料在现有或新包装环境下的安全性评估。

综上所述,确定性迁移模型是以数学建模的方式,并根据 Fick 扩散定律建立的。经验迁移模型一般根据数学方程建立,未将模型常量的物理意义或迁移机制考虑在内。随机迁移模型是由概率分布的数学函数建立,可预测特定条件下迁移发生的概率,或者最有可能发生什么级别的迁移。概率迁移模型则是将确定性模型与模型参数的可变性结合起来。其中确定性迁移模型和经验迁移模型的应用较为广泛,概率迁移模型的应用较少。

3 迁移模拟软件

随着科技发展,越来越多科学工作者开始关注迁移模拟软件的开发,国内外用于迁移模拟的软件较多,应用较广的主要有以下几种。

由德国 Fabes GmbH 开发的迁移模拟软件 MIGRATEST Lite 2000/2001 在一些文献^[21,43]中被报道。瑞士高级动力学技术解决方案供应商 AG 和瑞士联邦公共卫生办公室 (SFOPH) 共同开发的 AKTS-SML 迁移模拟软件已得到广泛应用^[36,58-61],该软件主要用于模拟多层复合包装材料中化合物的迁移,

且包装材料的层数无限制；此外，其内置的数据库包含了种类丰富的添加剂，应用范围十分广泛。法国农业科学院开发了免费模拟溶胀效应迁移实验的软件 SMEWISE、模拟聚合物转化状态下传质现象的软件 MULTITEMP 和针对复合包装材料的模拟软件 MULTIWISE^[9,37]。

另一个工具是利用概率模型预测消费者暴露的来源于初级包装的相关物质，这个被称为 FACET (Flavours, Additives, and Food Contact Materials Exposure Task) 模型^[62-64]，该模型主要评估膳食中来源于风味物质、食品添加剂以及食品接触材料中的化合物暴露量，通过迁移模型或迁移实验来估算迁移到食物中化学物质的量。

4 迁移数学模型在食品接触包装材料法规中的应用

在美国，食品接触物质被认为是间接的食品添加剂，需要通过食品添加剂申请或食品接触物质公告方式获得食品用接触材料物质的授权，或通过发表证明某一物质安全的研究报告获得授权。美国 FDA 认可使用基于 Fick 扩散定律的迁移模型来替代迁移实验，其主要用于聚烯烃类材料中有机助剂在不同温度下迁移值的推断。

在欧洲，食品接触材料 (Food Contact Materials, FCM) 是根据欧洲共同体法律的框架规定进行管理，现阶段法规管理的对象主要是塑料材料及其制品。立法机构根据风险评估制定了一个塑料可用的化学物肯定清单，列出了可用于塑料包装的单体和添加剂，并规定了具体化合物的迁移限值和限制性要求。迁移模型被引入欧盟，最初是在 Directive 72/2002/EC^[65] 中出现，某些类型的塑料 (主要为聚烯烃材料) 允许使用一些公认的扩散模型来测算塑料中添加剂向食品中的迁移水平，避免耗时耗力的实际迁移实验，这部分内容在 10/2011/EC^[66] 中已经被重新修订，同时关于应用扩散模型来代替塑料包装材料实际迁移实验的相关规定和内容也在不断完善和发展。

在中国，迁移模型尚未成为食品安全国家标准认可的迁移测试方法，因此无法将其作为合规性的判定工具。为了减少由迁移测试带来的资源浪费，亟需推进相关标准的建立。

5 迁移数学模型在食品包装材料暴露风险评估中的应用

目前已知超过 6000 多种物质被添加到食品包装材料中，消费者每天要接触到几百种化学物质^[63]。在储存、加工和运输过程中，化学物质会从食品接触材

料迁移到食品中，如果不严加控制，这些物质被人体摄入后，可能存在安全隐患^[64]。迁移数学模型可以通过预测食品包装材料中化学成分向食品的迁移量，再结合消费者的消费行为以及不同种类包装材料的消费分配因子，估算出人体可能摄入的量。

Franz^[16]研究了迁移数学模型用于食品接触材料中添加剂暴露水平的预测；Oldring 等^[63]利用 FACET 模型评估了食品包装材料中迁移化学物的暴露水平。美国环境保护署 (EPA) 报告了一项关于消费者暴露的评估方案^[67]，该框架方案可通过高通量方法预测食物接触物质在膳食中的暴露水平。该方法可作为一种工具，对那些消费者可能接触的，且暴露量估算值高的化学品进行优先排序，以便随后进行详细的风险评估。主要是基于迁移经验模型与从美国国家健康与营养检查调查 (The National Health And Nutrition Examination Survey, NHANES) 数据库中获得的每日人均食品摄入量估计值^[43,68]，进而计算消费者的暴露量，并进行风险评估。

6 结语

综上所述，迁移模型是一种预测化学物质从食品包装材料迁移至食品的有效工具，可以在一定程度上代替迁移实验，从而节省时间和金钱。迁移模型的应用还面临着一些问题和挑战，如迁移模型应用于考察迁移过程时，针对食品包装材料种类和迁移物质物理化学性能的不同假设及简化条件，可能会导致高估或低估考察化学物质实际的迁移量。另外，迁移模型的应用也受到一些条件的限制，如一些迁移建模信息有时无法直接获得；同时一些在食品包装材料加工生产过程中产生的非有意添加物 (NIAS) 在被识别之前，无法通过迁移模型预测。目前大部分迁移模型的研究仍集中在塑料食品包装材料上，非塑料包装材料的迁移模型研究较少，这部分包装材料占据的市场份额很大，其研究亟待开展。

参考文献：

- [1] LAIQI-MAKOLLI V, KEROLLI-MUSTAFA M, MALOLLARI I, et al. Migration of Di-(2-ethylhexyl) Adipate (DEHA) and Acetyl Tributyl Citrate (ATBC) Plasticizers from PVC Film into the Food Stimulant of Isooctane[J]. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2015, 46(1): 16—23.
- [2] COLOTRO L, PITTA J B, DA COSTA P A, et al. Migration of Conventional and New Plasticizers from PVC Films into Food Simulants: a Comparative Study[J]. *Food Control*, 2014, 44: 118—129.
- [3] GUART A, WAGNER M, MEZQUIDA A, et al. Mi-

- gration of Plasticisers from Tritan and Polycarbonate Bottles and Toxicological Evaluation[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(1): 373—380.
- [4] VAN B M, VAN H E, VANHAECKE T, et al. Printed Paper and Board Food Contact Materials as a Potential Source of Food Contamination[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2016, 81: 10—19.
- [5] LOMMATZSCHA M, BIEDERMANN M, GROB K, et al. Analysis of Saturated and Aromatic Hydrocarbons Migrating from a Polyolefin-based Hot-melt Adhesive into Food[J]. *Food Additive and Contaminant Part A-chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2016, 33(3): 473—488.
- [6] NERIN C, GASPAR J, VERA P, et al. Determination of Partition and Diffusion Coefficients of Components of Two Rubber Adhesives in Different Multilayer Materials[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2013, 40: 56—63.
- [7] AZNAR M, VERA P, CANELLAS E, et al. Composition of the Adhesives Used in Food Packaging Multilayer Materials and Migration Studies from Packaging to Food[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(12): 4358.
- [8] MARTINEZ-LOPEZ B, GONTARD N, PEYRON S. Worst Case Prediction of Additives Migration from Polystyrene for Food Safety Purposes: a Model Update[J]. *Food Additive and Contaminant Part A-chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2018, 35(3): 563—576.
- [9] FANG X, VITRAC O. Predicting Diffusion Coefficients of Chemicals In and Through Packaging Materials[J]. *Critical Reviews Food Science Nutrition*, 2017, 57(2): 275—312.
- [10] GALOTTO M J, TORRES A, GUARDA A, et al. Experimental and Theoretical Study of LDPE Versus Different Concentrations of Irganox 1076 and Different Thickness[J]. *Food Research International*, 2011, 44(2): 566—574.
- [11] CAI H, JI S, ZHANG J, et al. Migration Kinetics of Four Photo-initiators from Paper Food Packaging to Solid Food Simulants[J]. *Food Additive and Contaminant Part A-chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2017, 34(9): 1632—1642.
- [12] HAN B, DING L, SU R, et al. Migration of Photoinitiators from Paper to Fatty Food Simulants: Experimental Studies and Model Application[J]. *Food Additive and Contaminant Part A-chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2016, 33(5): 876—884.
- [13] HOPPE M, FORNARI R, DE V P, et al. Migration of Oligomers from PET: Determination of Diffusion Coefficients and Comparison of Experimental Versus Modelled Migration[J]. *Food Additive and Contaminant Part A-chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2017, 34(7): 1251—1260.
- [14] WANG Z W, GAO S, HU C Y, et al. Modelling of Migration from Printing Inks on Paper Packaging[J]. *Packaging Technology and Science*, 2015, 28(4): 357—366.
- [15] PETERSON J H, TRIER X T, FABECH B. Mathematical Modelling of Migration: a Suitable Tool for the Enforcement Authorities?[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2005, 22(10): 938—944.
- [16] FRANZ R. Migration Modelling from Food-contact Plastics into Foodstuffs as a New Tool for Consumer Exposure Estimation[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2005, 22(10): 920—937.
- [17] BEGLEY T, CASTLE L, FEIGNBAUM A, et al. Evaluation of Migration Models That Might Be Used in Support of Regulations for Food-contact Plastics[J]. *Food Additive and Contaminant Part A-chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2005, 22(1): 73—90.
- [18] STOFFERS N H, STORMER A, BRADLEY E L, et al. Feasibility Study for the Development of Certified Reference Materials for Specific Migration Testing. Part 1: Initial Migrant Concentration and Specific Migration[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2004, 21(12): 1203—1216.
- [19] STOFFERS N H, STORMER A, BRADLEY E L, et al. Feasibility Study for the Development of Certified Reference Materials for Specific Migration Testing. Part 2: Estimation of Diffusion Parameters and Comparison of Experimental and Predicted Data[J]. *Food Additives & Contaminants*, 2005, 22(2): 173—184.
- [20] CRANK J. *The Mathematics of Diffusion*[M]. Oxford: Oxford University Press, 1975: 170—172.
- [21] BARNKOB L L, PETERSRN J H. Effect of Relative Humidity on the Migration of Benzophenone from Paperboard into the Food Simulant Tenax (R) and Modelling Hereof[J]. *Food Additive and Contaminant Part A-chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2013, 30(2): 395—402.
- [22] HAUDER J, BENZ H, RUTER M, et al. The Specific Diffusion Behaviour in Paper and Migration Modelling from Recycled Board into Dry Foodstuffs[J]. *Food Additive and Contaminant Part A-chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2013, 30(3): 599—611.
- [23] ZULCH A, PIRINGER O. Measurement and Modelling of Migration from Paper and Board into Foodstuffs and Dry Food Simulants[J]. *Food Additive and Contaminant Part A-chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2010, 27(9): 1306—1324.
- [24] HUANG C, DUAN D, YAN M, et al. Migration Prediction Model of Residual Contaminants from Food Packaging Paper and Its Experimental Verification[J]. *Packaging Technology and Science*, 2013, 26: 59—69.

- [25] POCAS M D F, OLIVERIRA J C, et al. Modelling Migration from Paper into a Food Simulant[J]. *Food Control*, 2011, 22(2): 303—312.
- [26] DONG Z, LU L, LIU Z. Migration Model of Toxic Metals from Ceramic Food Contact Materials into Acid Food[J]. *Packaging Technology and Science*, 2015, 28(6): 545—556.
- [27] GALOTTO M J, TORRES A, GUARDA A, et al. Experimental and Theoretical Study of LDPE: Evaluation of Different Food Simulants and Temperatures[J]. *Food Research International*, 2011, 44(9): 3072—3078.
- [28] SCHWARZENBACH R P. *Environmental Organic Chemistry*[M]. London: John Wiley & Sons, Inc, 2003: 68—71.
- [29] SCHAEFER A, OHM V A, SIMAT T J. Migration from Can Coatings: Part 2. Identification and Quantification of Migrating Cyclic Oligoesters Below 1000 Da[J]. *Food Additive and Contaminant Part A-chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2004, 21(4): 377—389.
- [30] BRANDSCH J, MERCEA P, RUTER M, et al. Migration Modelling as a Tool for Quality Assurance of Food Packaging[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2002, 19: 29—41.
- [31] PIRINGER O G, BANER A L. 食品用塑料包装材料: 阻隔功能、传质、品质保证和立法[M]. 范家起, 张玉霞, 译. 北京: 化学工业出版社, 2004: 161—162. PIRINGER O G, BANER A L. *Plastic Packaging Materials for Food: Barrier Function, Mass Transfer, Quality Assurance and Legislation*[M]. FAN Jia-qi, ZHANG Yu-xia, Translated. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 161—162.
- [32] 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.
- [33] GILLET G, VITRAC O, DESOBRY S. Prediction of Partition Coefficients of Plastic Additives between Packaging Materials and Food Simulants[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(16): 7263—7280.
- [34] OZAKI A, GRUNER A, BRANDSCH R, et al. Correlation between Partition Coefficients Polymer/Food Simulant, $K(P/F)$ and Octanol/Water $\log P(OW)$ -a New Approach in Support of Migration Modeling and Compliance Testing[J]. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 2010, 106(4): 203—208.
- [35] 李敏雯, 肖少军, 张钦发, 等. Scatchard-Hildebrand热力学模型在预测 PE 中有害物质迁移分配系数的应用[J]. *食品工业科技*, 2016(5): 86—90. LI Min-wen, XIAO Shao-jun, ZHANG Qin-fa, et al. Application of Scatchard-hildebrand Thermodynamic Model in Predicting the Partition Coefficient of Harmful Substances Migration in PE[J]. *Food Science Technology*, 2016(5): 86—90.
- [36] POCAS M F, OLIVEIRA J C, OLIVEIRA F A R, et al. A Critical Survey of Predictive Mathematical Models for Migration from Packaging[J]. *Critical Reviews Food Science Nutrition*, 2008, 48(10): 913—928.
- [37] PIRINGER O, BARNES A K. *Chemical Migration and Food Contact Materials*[M]. London: Woodhead Publishing Limited, 2007: 120—130.
- [38] TEHRANY E A, DESOBRY S. Partition Coefficients in Food/Packaging Systems: a Review[J]. *Food Additive and Contaminant Part A-chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2004, 21(12): 1186—1202.
- [39] PIRINGER O G. Evaluation of Plastics for Food Packaging[J]. *Food Additives and Contaminants*, 1994, 11(2): 221.
- [40] LIMM W, HOLLIDIELD H. Modelling of Additive Diffusion in Polyolefins[J]. *Food Additives and Contaminants*, 1996, 13(8): 949—967.
- [41] HAN J, SELKE S E, DOWNES T W, et al. Application of a Computer Model to Evaluate the Ability of Plastics to Act as Functional Barriers[J]. *Packaging Technology and Science*, 2003, 16(3): 107—118.
- [42] LICKLY T D, RAINEY M L, BURGERT L C, et al. Using a Simple Diffusion Model to Predict Residual Monomer Migration-considerations and Limitations[J]. *Food Additives and Contaminants*, 1997, 14(1): 65—74.
- [43] MEULENAER B D, COSTA R. *Migration from Packaging Materials* [M]. Berlin: Springer, 2009: 232—241.
- [44] ERNSTOFF A S, FANTKE P, HUANG L, et al. High-throughput Migration Modelling for Estimating Exposure to Chemicals in Food Packaging in Screening and Prioritization Tools[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2017, 109: 428—438.
- [45] GAVRIIL G, KANAVOURAS A, COUTELIERIS F A. Can Fick Law-based Models Accurately Describe Migration Within a Complete Food Product Life Cycle?[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2018, 42(2): e13520.
- [46] GAVRIIL G, KANAVOURAS A, COUTELIERIS F A. Food-packaging Migration Models: a Critical Discussion[J]. *Critical Reviews Food Science Nutrition*, 2018, 58(13): 2262—2272.
- [47] GILLET G, VITRAC O, TISSIER D, et al. Development of Decision Tools to Assess Migration from Plastic Materials in Contact With Food[J]. *Food Additive and Contaminant Part A-chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2009, 26(12): 1556—1573.
- [48] VITRAC O, HAYERT M. Identification of Diffusion Transport Properties from Desorption/Sorption Kinetics: an Analysis Based on a New Approximation of Fick Equation during Solid-liquid Contact[J]. *Industrial & Engi-*

- neering Chemistry Research, 2006, 45(23): 7941—7956.
- [49] VITRAC O, MOUGHARBEL A, FEIGENBAUM A. Interfacial Mass Transport Properties Which Control the Migration of Packaging Constituents into Foodstuffs[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 79(3): 1048—1064.
- [50] WELLE F, FRANZ R. Diffusion Coefficients and Activation Energies of Diffusion of Low Molecular Weight Migrants in Poly (Ethylene Terephthalate) Bottles[J]. *Polymer Testing*, 2012, 31(1): 93—101.
- [51] REINAS I, OIIVEIRA J, PEREIRA J, et al. Migration of Two Antioxidants from Packaging into a Solid Food and into Tenax®[J]. *Food Control*, 2012, 28(2): 333—337.
- [52] MAIA, RODRÍGUEZ-BERNALDO D Q, SENDÓN, et al. Determination of Key Diffusion and Partition Parameters and Their Use in Migration Modelling of Benzophenone from Low-density Polyethylene (LDPE) into Different Foodstuffs[J]. *Food Additive and Contaminant Part A-chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2016, 33(4): 710—715.
- [53] 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(3): 102—109.
- [54] PENNARUN P Y, DOLE P, FEIGENBAUM A. Overestimated Diffusion Coefficients for the Prediction of Worst Case Migration from PET: Application to Recycled PET and to Functional Barriers Assessment[J]. *Packaging Technology and Science*, 2004, 17(6): 307—320.
- [55] POÇAS M F, OLIVEIRA J C, BRANDSCH R, et al. Analysis of Mathematical Models to Describe the Migration of Additives from Packaging Plastics to Foods[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2012, 35(4): 657—676.
- [56] 池海涛. 食品包装材料中添加剂迁移规律及模型研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
CHI Hai-tao. Study on the Migration Law and Model of Additives in Food Packaging Materials[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [57] PETERSEN B J. Probabilistic Modelling: Theory and Practice[J]. *Food Additive and Contaminants*, 2000, 17(7): 591—599.
- [58] BRANDSCH R. Probabilistic Migration Modelling Focused on Functional Barrier Efficiency and Low Migration Concepts in Support of Risk Assessment[J]. *Food Additive and Contaminant Part A-chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2017, 34(10): 1743—1766.
- [59] FRANZ R, GMEINER M, GRUNER A, et al. Diffusion Behaviour of the Acetaldehyde Scavenger 2-aminobenzamide in Polyethylene Terephthalate for Beverage Bottles[J]. *Food Additive and Contaminant Part A-chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2016, 33(2): 364—372.
- [60] GEHRING C, WELLE F. Migration Testing of Polyethylene Terephthalate: Comparison of Regulated Test Conditions with Migration into Real Food at the End of Shelf Life[J]. *Packaging Technology and Science*, 2018, 31(12): 771—780.
- [61] 丁从阳, 林勤保, 钟怀宁, 等. AKTS-SML 软件预测 5 种塑料薄膜中有机助剂向脂肪食品模拟液的迁移[J]. *食品科学*, 2018(8): 256—261.
DING Cong-yang, LIN Qin-bao, ZHONG Huai-ning, et al. AKTS-SML Software Predicts Migration of Organic Additives to Fatty Food Simulants in Five Plastic Films[J]. *Food Science*, 2018(8): 256—261.
- [62] SEILER A, BACH A, DRIFFIELD M, et al. Correlation of Foodstuffs with Ethanol-water Mixtures with Regard to the Solubility of Migrants from Food Contact Materials[J]. *Food Additive and Contaminant Part A-chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2014, 31(3): 498—511.
- [63] OLDRING P K T, O'MAHONY C, DIXON J, et al. Development of a New Modelling Tool (FACET) to Assess Exposure to Chemical Migrants from Food Packaging[J]. *Food Additive and Contaminant Part A-chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2014, 31(3): 444—465.
- [64] MUNCKE J, BACKHAUS T, GEUEKE B, et al. Scientific Challenges in the Risk Assessment of Food Contact Materials[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2017, 125(9).
- [65] 2002/72/EC, Relating to Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs[S].
- [66] 2011/10/EC, Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food[S].
- [67] BIRYOL D, NICOLAS C I, WBAUAMGH J, et al. High-throughput Dietary Exposure Predictions for Chemical Migrants from Food Contact Substances for Use in Chemical Prioritization[J]. *Environmental International*, 2017, 108: 185—194.
- [68] WAMBAUGH J F, WANG A, DIONISIO K L, et al. High Throughput Heuristics for Prioritizing Human Exposure to Environmental Chemicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(21): 12760—12767.