DOI: 10.11895/j.issn.0253-3820.140659

食品接触聚丙烯塑料中抗氧化剂迁移模型研究

池海涛[1,2]　刘 颖[1]　高 峡[2]　刘伟丽[2]　胡光辉[2]　罗运军*[1]

[1](北京理工大学材料科学与工程学院，北京 100081)

[2](北京市理化分析测试中心，有机材料检测技术与质量评价北京市重点实验室，北京 100089)

摘　要　在聚丙烯(PP)树脂中加入不同浓度梯度的抗氧化剂 2，6-二叔丁基对甲酚(BHT)、四(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯丙酸季戊四醇酯(抗氧化剂 1010)，通过双螺杆塑料挤出机在 190 ℃混合挤出造粒并热压成膜，自制了食品包装用 PP 塑料膜(膜厚 0.1 mm)。通过高效液相色谱仪(HPLC)配二极管阵列(PDA)检测器(检测波长为 282 nm)测定 PP 样品中的两种抗氧化剂在食品模拟液(95% 乙醇溶液)中的迁移量，其中 BHT 迁移出，而抗氧化剂 1010 未迁移出。在实验数据基础上，利用软件对迁移数据进行迁移模型拟合，建立了抗氧化剂 BHT 的 Weibull 迁移模型和 Piringer 迁移模型，比较了所建立的两种模型的适用性，结果表明，Weibull 模型对实际测试结果的拟合优度(R^2)能达到 0.99 以上，Weibull 模型比 Piringer 模型更接近于实际迁移结果，同时，Weibull 模型和 Piringer 模型的参数间存在一定的数学关系，符合关系式 $\tau \approx 12.2(L^2/D)$。

关键词　迁移; 模型; 聚丙烯; 抗氧化剂

1　引　言

聚丙烯(PP)是广泛用于食品接触材料的塑料，PP 塑料在加工过程中必须加入一定量的抗氧化剂，以确保材料的耐用性。PP 塑料中最常用的抗氧化剂是受阻酚类抗氧化剂，具有代表性的是 2,6-二叔丁基对甲酚(简称 BHT，分子式为 $C_{15}H_{24}O$)和四(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯丙酸季戊四醇酯(简称抗氧剂 1010，分子式为 $C_{73}H_{108}O_{12}$)。研究表明，过量摄入抗氧化剂可能危害身体健康[1]。文献[2,3]对 PP 中上述两种抗氧化剂的测试方法及迁移规律进行了研究，对微波条件下的迁移规律及不同温度不同膜厚等因素对迁移的影响进行了阐述。若结合迁移实验研究，建立相应的迁移数学模型，用于理论分析和风险预测，可以减少实验工作量，对指导食品接触材料的使用及生产有重要意义。目前，欧美国家制定并修订了与食品接触材料相关的法规和标准，且均是在迁移实验和数学模型分析所得数据的基础上进行的[4,5]。现有的模型研究主要集中在确定性模型方面，多数从迁移数学模型及其重要参数分析方面展开，经验模型研究较少。但经验模型具有简便、限制条件少等优点，未来具有广泛的应用前景。有代表性的迁移模型研究都是国外学者进行的研究，如 Begley 等[6]对 PP 及 PE 塑料中抗氧化剂的 Piringer 模型参数取值进行了深入研究。Galotto 等[7]对 LDPE 中的抗氧化剂 1076 迁移性进行了研究，利用非线性拟合的方法进行了拟合，得出在酒精模拟液迁移的抗氧化剂 D 值。Pocas 等[8]搜集了 4 个实验室的 PP 与 PE 中抗氧化剂迁移数据，没有进行系统迁移实验，从数学模拟计算的角度利用 Weibull 模型进行了分析。基于 PP 材料中抗氧化剂迁移的实验数据，对两种模型的适用性对比还未见报道，本实验利用高效液相色谱仪(HPLC)对 PP 中抗氧化剂 BHT 和抗氧剂 1010 的迁移量进行测试，在实验数据的基础上建立模型，并比较两种迁移模型适用性。本方法通过设计添加不同质量比的助剂，制作一系列含有不同浓度梯度抗氧化剂的模拟实验样品; 利用模拟液对研究样品进行迁移实验，测试不同时间点的模拟液中特定迁移量，最后利用软件对分析数据进行分析建模，并比较两种模型适用性。

2　迁移数学模型

在食品接触材料助剂的迁移研究中，有确定性模型与经验模型，前者指的是基于物质迁移的物理与

2014-08-02 收稿; 2014-11-02 接受

* E-mail: yjluo@bit.edu.cn

化学规律而建立的数学模型。后者是一种基于概率与数理统计方法而建立的数学模型。

确定性模型主要的理论依据为描述非稳态分子扩散的 Fick 第二定律，表达式为二阶偏微分方程（公式(1)）[9]。结合塑料迁移实际情况，Baner 等[10]求解推导出了 Piringer 模型（公式(2)），PP 中抗氧化剂迁移可符合此模型。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1}$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left[-Dt\frac{(2n+1)^2\pi^2}{L^2}\right] \tag{2}$$

其中，t 为迁移时间；M_t 为 t 时刻特定迁移量（在食品接触材料迁移研究中，特定迁移量定义为由实验方法测得的迁移到模拟物中物质的质量[11]）；M_∞ 为迁移平衡时特定迁移量；D 为扩散系数；L 为材料厚度。公式(2)中 t 趋于无穷时，迁移级数展开后只取第一项，忽略后面的项数可推导出公式(3)[8,12]。减少样品间的误差，在样品具有相同的迁移面积时，定义：$C_t = M_t/M_P$，$C_\infty = M_\infty/M_P$，单位：mg/kg；M_p 为食品接触材料质量，公式(3)简化为公式(4)。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\exp\left(\frac{-\pi^2 Dt}{L^2}\right) \tag{3}$$

$$C_t = C_\infty - 0.811C_\infty\exp\left(\frac{-9.87Dt}{L^2}\right) \tag{4}$$

经验模型是对实验数据进行分析后得出的纯数学模型，其中最具代表性的是 Weibull 分布模型，它源于瑞士数学家 Waloddi Weibull 在研究轴承使用寿命时提出的概率模型，至今已被广泛应用于各个研究领域，模型公式如(5)所示[13]。其中，t 为迁移时间；M_0 为迁移起始时刻特定迁移量；M_∞ 为迁移平衡时特定迁移量；M_t 为 t 时刻特定迁移量；τ 为系统参数；β 为形状参数。在迁移初始阶段，模拟液中抗氧化剂含量为 0，$M_0=0$ 即 $C_0=0$，将 C_t 与 C_∞ 带入 Weibull 方程(5)中可推导出公式(6)。

$$\frac{M_t - M_\infty}{M_0 - M_\infty} = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \tag{5}$$

$$C_t = C_\infty - C_\infty\exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \tag{6}$$

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

HAAKE PolyLab OS 密炼机（美国 Thermo 公司）；平板硫化机（广东锡华公司）；LC-20A 高效液相色谱仪（HPLC）配 PDA（二极管阵列）检测器（日本岛津公司）。

甲醇、乙腈（HPLC 级，美国 Fisher Scientific 公司）；无水乙醇（HPLC 级，美国 J. T Baker 公司）；2，6-二叔丁基对甲酚（99.0%，美国 Sigma-Aldrich 公司）；四（3，5-二叔丁基-4-羟基）苯丙酸季戊四醇酯（98%，美国 Sigma-Aldrich 公司）；PP 树脂（上海赛科石油化工公司）；实验用水经 Milli-Q 纯水机制备。

3.2 实验样品制备

在 PP 树脂中加入不同浓度梯度的抗氧剂 1010 和 BHT，通过 HAAKE PolyLab OS 双螺杆塑料挤出机在 190 ℃混合挤出造粒。称取一定量母粒，热压机 190 ℃热压成膜，获得含有不同浓度抗氧化剂的 PP 塑料膜（膜厚约 0.1 mm）。这两种抗氧化剂在食品包装塑料生产中加入量一般为质量比 0.1% ~0.5%，为了实验中形成梯度浓度，制样加入的抗氧化剂含量见表 1。

3.3 抗氧化剂分析方法

色谱条件：流速 1.0 mL/min，流动相 A 为乙腈，流动相 B 为水。梯度洗脱：0 ~5 min，75% A；5 ~20 min，100% A；20 ~25 min，100% A；25 ~30 min，75% A。柱温：45 ℃，进样量：20 μL，检测波长为 282 nm。Phenomenex C_{18} 色谱柱（250 mm×4.6 mm，5 μm，美国菲罗门公司）。抗氧化剂 BHT 和抗氧化剂 1010 的保留时间分别为 10.28 和 21.43 min。

3.4　迁移实验方法

PP 膜样品剪成 4 cm ×3 cm 的长方形，每种 PP 膜取 2 个平行样放入 60 mL 封口玻璃瓶中，加入 40 mL 95% 乙醇模拟液浸没 PP 膜。将玻璃瓶放入烘箱（40 ℃）恒温加热。每隔一定时间取出 20 μL 模拟液，用 HPLC 检测其中的抗氧剂含量。

表 1　PP 塑料膜样品中抗氧化剂含量

Table 1　Content of antioxidants in polypropylene (PP) film sample

样品编号 Sample No.	抗氧剂 BHT 含量 BAT conc. (%)	抗氧剂 1010 含量 Irganox 1010 (%)
1#	0.1	0.1
2#	0.2	0.2
3#	0.4	0.4
4#	0.6	0.6

BHT: 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenol.; Irganox 1010: Penta-erythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate).

4　结果与讨论

4.1　迁移模拟物及迁移实验条件选择

关于食品接触材料迁移测试，国标 GB/T 23296.1-2009 规定采用食品模拟物替代真实食品进行迁移过程的模拟，根据标准选择了 4 种食品模拟物，分别为蒸馏水、3% (*w/V*) 醋酸、10% (*V/V*) 乙醇溶液、95% (*V/V*) 乙醇溶液[11]。标准规定对于对称、均匀的样品，可以进行全浸入式实验。同时迁移是基于 6 dm^2 塑料材料与 1 kg 食品接触物这样一个假设进行，所有食品密度可假定为 1 kg/L，因此 1 kg 食品模拟液体积为 1 L，在有些迁移实验中可以通过调整适当的表面积-体积比获得理想的实验浓度，在本实验中 6 dm^2/L 按比例可调整为 24 cm^2/40 mL，在迁移面积已知的情况下，可采用测试结果 mg/kg。选取 3#样品，比较了两种抗氧化剂在 4 种食品模拟物中的迁移水平。由迁移结果（表 2）可知，抗氧化剂 1010 在 4 种模拟液中都未检出，BHT 在蒸馏水中未检出，在 10% 乙醇溶液与醋酸溶液中迁移量较小，在 95% 乙醇溶液模拟液迁移量较大。原因可能为抗氧化剂 1010 分子体积较大，不易从 PP 中迁移出，因此后面的迁移模型分析以 BHT 为研究目标。依据国标 GB/T 23296.1-2009 规定，参考文献[3]在抗氧化剂迁移规律研究中的模拟液选取，使用 95% 乙醇溶液为食品模拟物，迁移温度选择为 40 ℃。

表 2　抗氧化剂 1010 与 BHT 在不同模拟液中迁移水平的比较（40 ℃，240 h）

Table 2　Migration level of Antioxidants 1010 and BHT in different food stimulants (40 ℃, 240 h)

	蒸馏水 Distilled water	3% (*w/V*) 醋酸溶液 3% Acetic acid (*w/V*)	10% (*V/V*) 乙醇溶液 10% Ethanol (*V/V*)	95% (*V/V*) 乙醇溶液模拟液 95% Ethanol (*V/V*)
BHT (mg/kg)	n. d.	0.07×10^3	0.154×10^3	2.06×10^3
Irganox1010	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.

n. d.: not detected.

4.2　迁移模型建立

用 HPLC 测试不同时间点的模拟液 BHT 浓度，将迁移时间 t 为横坐标，C_t 为纵坐标，做出迁移数据散点图（图 1）。使用 Origin 软件中的非线性拟合功能，利用 Piringer 模型公式（4）与 Weibull 模型公式（6）进行数据拟合，求出 Piringer 模型中参数 D、C_∞ 值及 Weibull 模型中参数 τ、β、C_∞ 值见表 3，并得出 4 个样品数据拟合结果见图 2。从表 3 可知，Weibull 模型拟合优度 R^2 值优于 Piringer 模型。从图 2a 可知，以 Piringer 模型对 PP 中抗氧化剂 BHT 的迁移进行预测会低于实验值，而图 2b 表明，Weibull 模型与实验值更接近。

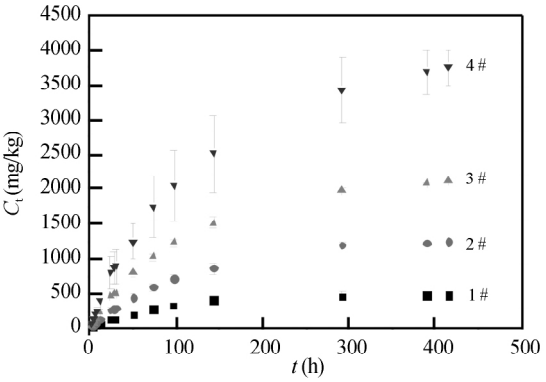

图 1　C_t 随时间变化的关系图

Fig. 1　C_t change over time graph

样品序号同表 1（The number is the same as in Table 1）。

4.3　Weibull 与 Piringer 迁移模型参数关系

由表 2 可知，参数 β 的平均值为 0.965，可近似设定为 1，由公式（5）与（6）可推导出公式（7）：

$$C_t = C_\infty - C_\infty \exp\left(-0.21 - \frac{t}{B}\right), \quad B = \frac{L^2}{9.87D} \tag{7}$$

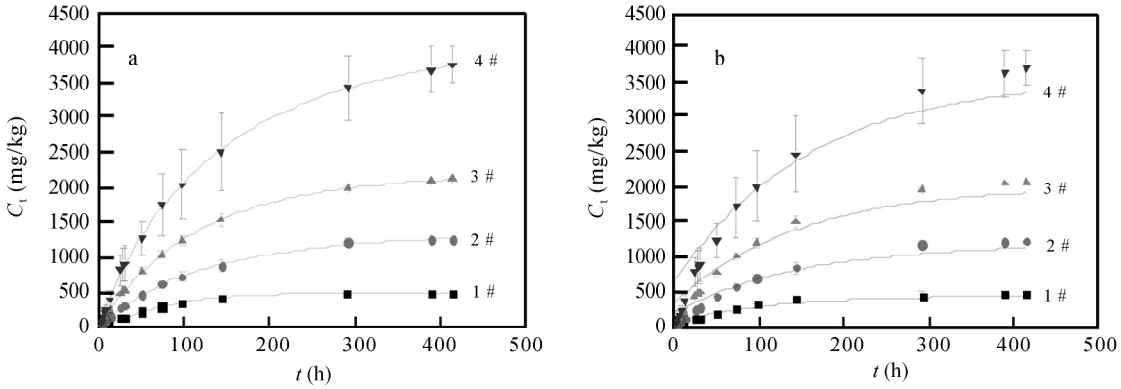

图2 模型拟合曲线图:(a) Weibull 模型;(b) Piringer 模型

Fig. 2 Model fitting curves: (a) Weibull model; (b) Piringer model

样品序号同表1(The number is the same as in Table 1)。

根据 Piringer **模型得出的参数代入公式**(7),**得出** B **值,与** Weibull **模型得出的** τ **值进行比较,得出的参数关系如图3所示。**

通过比较4个样品的 B **与** τ **值的数量关系得出两种模型中参数存在关系:** $\tau \approx 0.81B$,**进一步推导得出式**(8)。**文献**[8]**研究** Weibull **模型与** Piringer **模型的参数之间关系,设定** $\beta=1$ **时,推导得出** τ **参数与** L **及迁移常数** D **有关系见式**(9)[8]。

$$\tau \approx 12.2L^2/D \tag{8}$$

$$\tau \approx L^2/D \tag{9}$$

分析本实验数据发现,对于 PP **中的抗氧化剂** BHT,**两种模型参数间存在关系如式**(8),**比文献**[8]**的研究更加深入和具有实际指导意义。**

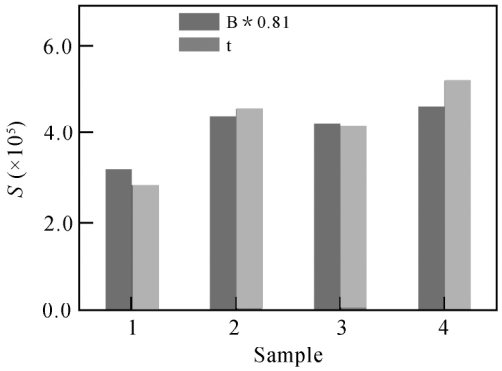

图3 Weibull 与 Piringer 迁移模型参数关系

Fig. 3 Relationship between Weibull and Piringer migration model parameters

表3 Piringer 模型拟合与 Weibull 模型拟合参数表

Table 3 Piringer model and Weibull model fitting parameters

编号 No.	Pringer 模型拟合结果 Piringer model fitting results				Weibull 模型拟合结果 Weibull model fitting results				
	迁移方程 Migrating equation	扩散系数 D Diffusion coefficient ($\times 10^{-9}$ mm^2/s)	迁移平衡量 Migration equilibrium quantity C_∞ ($\times 10^3$ mg/kg)	拟合度 Goodness of fit (R^2)	迁移方程 Migrating equation	系统参数 Scale parameter τ	形状参数 Shape parameter β	迁移平衡量 Migration equilibrium quantity C_∞ ($\times 10^3$ mg/kg)	拟合度 Goodness of fit (R^2)
1#	$C_t = C_\infty - 0.811 \cdot C_\infty \cdot \exp(\frac{-9.87 \cdot D \cdot t}{L^2})$	2.49	0.476	0.97	$C_t = C_\infty - C_\infty \cdot \exp[-(\frac{t}{\tau})^\beta]$	78.2	1.13	0.491	0.99
2#		2.77	1.23	0.99		128	0.910	1.34	0.999
3#		2.88	2.05	0.99		118	0.940	2.20	0.999
4#		3.96	3.60	0.99		147	0.880	4.07	0.999

样品序号同表1(The number is the same as in Table 1)。

5 结 论

针对目前食品接触材料中使用较多的聚丙烯(PP),**开展** PP **中常用的受阻酚类抗氧化剂迁移行为研究。两种数学模型** Weibull **模型和** Piringer **模型被用于** PP **中抗氧化剂的迁移研究,并比较了两种迁移模型与实测值的符合程度。结果表明,**Weibull **模型对实际测试结果的拟合优度较好,能更好地解释和说明迁移规律。同时发现,**Weibull **模型和** Piringer **模型参数间具有一定的数学联系。**

References

1 Gillet G, Vitrac O, Tissier D, Saillard P, Desobry S. *Food Additives and Contaminants*, **2009**, 26(12): 1556-1573

2 WANG Hui-Juan, DING Li, LI Zhong-Hai, REN Jia-Li, GUO Xiao-Bing. *Packaging Engineering*, **2013**, 34(13): 16-19
王会娟, 丁 利, 李忠海, 任佳丽, 郭筱兵. 包装工程, 2013, 34(13): 16-19

3 GUO Chun-Hai, CHEN Rui-Chun, MA Yu-Song, LÜ Hong-Ying, AI Lian-Feng. *Packaging Engineering*, **2011**, 32(17): 20-24
郭春海, 陈瑞春, 马育松, 吕红英, 艾连峰. 包装工程, 2011, 32(17): 20-24

4 Margarita A, Vera P, Canellas E. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(12): 4358-4370

5 Zeddam C N, Bensemra B. *International Journal of Polymeric Materials*, **2010**, 59(9): 318-329

6 Begleya T, Castleb L, Feigenbaumc A, Franzd R, Hinrichse K, Licklyf T, Merceag P, Milanah M, O´Brieni A, Rebrej S, Rijkk R, Piringer O. *Food Additives & Contaminants*, **2005**, 22(2): 73-90

7 Galotto M J, Torres A, Guarda A, Moraga N, Romero J. *Food Research International*, **2011**, 44(9): 3072-3078

8 Poças M F, Oliveira J C, Brandsch R, Hogg T. *Journal of Food Process Engineering*, **2012**, 35(4): 657-676

9 Crank J. *The Mathematics of Diffusion*. London: Oxford University Press, **1979**: 20-45

10 Baner B J, Franz A, Piringer R. *Food Additives & Contaminants*, **1996**, 13(5): 587-601

11 *Materials and Articles in Contact with Foodstuffs-Plastics Substances Subject to Iimitation-Guide to Test Methods for the Specific Migration of Substances from Plastics to Foods and Food Simulants and Determination of Substances in Plastics and the Selection of Conditions of Exposure to Food Stimulants*. National Standards of the People´s Republic of China. GB/T 23296. 1-2009
食品接触材料塑料中受限物质 塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南. 中华人民共和国国家标准. GB/T 23296. 1-2009

12 Poças M F, Oliveira J C, Oliveira F A R, Hogg T. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **2008**, 48(10): 913-928

13 Poças M F, Oliveira J C, Pereira J R. *Food Control*, **2011**, 22(2): 303-312

Study on Migration Model of Antioxidants in Food Contact Polypropylene Plastics

CHI Hai-Tao[1,2], LIU Ying[1], GAO Xia[2], LIU Wei-Li[2], HU Guang-Hui[2], LUO Yun-Jun[*1]

[1](*School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing* 100081, *China*)

[2](*Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing Key Laboratory of Organic Material Detection Technology and Quality Evaluation, Beijing* 100089, *China*)

Abstract A PP plastic film for food packaging (0.1 mm) was prepared by adding two antioxidants of 2, 6-di-tert-butyl-4-methyl-phenol (BHT) and pentaerythritol tetrakis (3-(3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate) (Irganox 1010) with different concentrations into polypropylene (PP) resin, then mixing extrusion granulate by the double screw plastic extruder and hot pressing the film at 190 ℃. The migration amount of the two antioxidants in food simulants (95% ethanol) was determined by high performance liquid chromatography (HPLC) with diode array detector (PDA) (detection wavelength is 282 nm). The migration of BHT was detected and Irganox 1010 was not detected. Based on the large amount of experimental data, the migration model was fitted by a software, then the migration model of antioxidant BHT was established, the applicability of the two migration model was compared with the actual data. The results showed that the fitting degree (R^2) of Weibull model to the actual migration result was greater than 0.99 and better than Piringer model. It was found that there was a mathematical relationship as $\tau \approx 12.2\ (L^2/D)$ between parameters of Weibull model and Piringer model.

Keywords Migration; Model; Polypropylene; Antioxidant

(Received 2 August 2014; accepted 2 November 2014)