包装纸表面有机污染物向食品迁移性能分析

薛美贵1, 王双飞2, 林春烨1

(1. 东莞理工学院城市学院, 东莞 523419; 2. 广西大学, 南宁 530004)

关键词:纸质食品包装;迁移;扩散系数;纸张孔隙率;吸附

中图分类号: TB484.1; TS206 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2016)01-0019-06

Migration of Organic Contaminants from the Surface of Food Packaging Paper to Food

XUE Mei-gui¹, WANG Shuang-fei², LIN Chun-ye¹
(1. City College of Dongguan University of Technology, Dongguan 523419, China;
2. Guangxi University, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: The migration of three organic contaminants, namely phenol, 2,6–DIPNs and DPB, from the surface of food packaging paper into food stimulant was studied. Meanwhile, the partition of these three organic pollutants between the paper and air was surveyed and the partition coefficient ($K_{p,o}$) was calculated. For the organic contaminants that could be adsorbed on the surface of the interlaced fibers of the paper, the retardation coefficient (R_m) was introduced to correct the Fick's law to establish the predictive migration model. Comparing the results of the predictive migration model and the migration tests, the diffusion coefficient (D_p) of the organic contaminants in the paper could be obtained. It turned out that the values of D_p were in range of $10^{-5} \sim 10^{-4}$ at 75 °C and 100 °C, which were consistent with the existing research results. Therefore, like diffusion coefficient, retardation coefficient is also a significant parameter to describe the migration properties of organic contaminants in paper packaging material.

KEY WORDS: food packaging paper; migration; diffusion coefficient; paper porosity; adsorption

纸质包装材料以其具有稳定的性能(如不易因为温度等环境因素的改变而产生危害人体健康的化学物质),易于腐化,可以降解,利于环境保护等优点,所以各种类型的纸制品和容器(如纸盒、纸袋、纸杯等),被越来越多的人所青睐。然而,纸质食品包装材料在制造、后续加工等过程中都可能会引入不同的污染物质,如造纸过程中添加的各种助剂、印刷过程中使用

的油墨等。有研究表明^[1-16],纸质食品包装材料中确实存在能够向包装食品迁移的有害物质。

过去几十年的研究表明,与食品接触的包装材料与食品之间发生的相互作用是一种可以预见的物理过程^[17-23],包装材料迁移测试的标准化都是基于这些物理过程。在很多情况下,这种物理过程符合菲克定律。不过与具有聚集态结构的塑料不同,纸张是由大

收稿日期: 2015-06-15

基金项目: 广东省高校优秀青年创新人才培养计划(2013LYM-0106)

作者简介: 薛美贵(1984—),女,山东临沂人,博士,东莞理工学院城市学院讲师,主要研究方向为印刷包装材料。

量纤维交织而成的、具有孔隙状结构的物质。由于其孔隙结构内部表面具有不均匀性,表面层具有过剩自由能,为降低表面过剩自由能,纤维表面会利用分子间的范德华力把孔隙气相中的污染物分子拉到其表面,即有机物质在穿过纸张,进入与纸张直接接触的食品的过程中,除了受到浓度差的推动作用外,还会受到孔隙结构内部表面的吸附作用[24—26],从而会对其扩散过程产生一定的阻滞性。另有研究表明[27],污染物质在纸质包装材料与食品之间的传质过程是一个侵蚀与吸附的过程。

污染物质在纸质包装材料中的扩散过程与在塑料包装材料中的存在很大差异,在对纸质包装材料中有机污染物的迁移规律进行分析时,不能简单套用已有的迁移模型。文中通过实验模拟有机污染物Phenol,2,6-DIPNs以及DBP穿过纸张向所包装食品迁移的过程,同时对以上3种有机污染物在纸张与空气之间的分配系数 $K_{P,a}$ 进行测定。根据纸张具有孔隙结构的特点,引进线性阻滞系数 R_m 的概念对菲克第二定律进行修正,即得到有机污染物在纸质包装材料中迁移的数学模型。根据模型设定的边界条件、初始条件等,拟合得到有机污染物穿过纸张进入所包装食品的迁移曲线,将拟合曲线与迁移实验曲线进行分析,得到有机污染物在纸质包装材料中的扩散系数值 D_P ,从而可以很好地预测有机污染物在纸质包装材料中的扩散系数值 D_P ,从而可以很好地预测有机污染物在纸质包装材料中的迁移性能。

1 实验

1.1 仪器与材料

仪器:气相色谱仪(GC),Trace GC 2000, DB-5MS, 美国 Thermo 公司;质谱仪(MS),Trace DSQ,美国 Thermo 公司;全自动顶空取样器,Agilent Technologies G1888A,美国安捷伦公司。迁移槽,根据欧洲标准 BS EN13130-1:2004(E)-迁移槽类型E制造的迁移单元(见图1),实验时,将纸样置于上硅胶垫圈与钢圈之间,并将食品(模拟物)填充于钢圈内,该迁移单元可以模拟包装材料与食品单面接触的实际情形。

材料:正己烷,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;乙醚,分析纯,广东汕头市西陇化工厂; Phenol(相对分子质量86,沸点182 $^{\circ}$,极性),分析纯,重庆川东化学试剂厂; 2,6-DIPNs(相对分子质量212,沸点279 $^{\circ}$,非极性),优级纯,日本东京化成工业株式会社

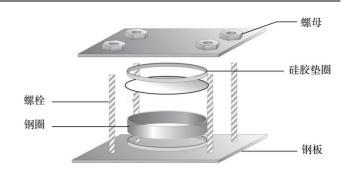


图1 迁移测试实验用迁移单元

Fig.1 Migration cell used in the migration test

TCI; DBP(相对分子质量 278,沸点 340 ℃,极性),分析纯,成都金山化学试剂厂;食品模拟物米粉,购于当地超市;牛皮纸板(定量 229 g/m²,厚度 0.369 mm,孔隙率7.9%,相对湿度 5.54%),无印刷、无涂布处理。

1.2 方法

1.2.1 纸样的污染预处理

按照迁移槽的规格,将纸样裁切成直径为48 mm 的圆形纸片(表面积约为36 cm²),存放于恒温恒湿实验室,实验时,将其放入盛有质量浓度为250 mg/L混合模拟污染物正己烷溶液的具塞玻璃瓶中,浸泡24 h后,取出,风干30 min,以备以下迁移实验使用。

1.2.2 食品(模拟物)的预处理

迁移实验前,将米粉用正己烷以索式抽提的方法,抽提8h后,晾干,备用。

1.2.3 预处理后的纸片中各模拟污染物的含量测定

GC条件:色谱柱为DB-5MS毛细管柱,进样口温度为250℃,进样方式为自动、不分流进样,进样量为1μL,载气为氦气,载气流速为1 mL/min。

柱子升温程序:从60 ℃开始以8 ℃/min 的速率升温到240 ℃,保温4 min,然后以10 ℃/min 的速率升温到280 ℃,保温2 min。

MS条件:四极杆型,电子轰击电离源,电离能量为70 eV,离子源温度为230℃,扫描方式为全扫描,扫描范围为30~450 amu。

1.2.4 迁移测试实验

为了模拟包装材料与食品单面接触的实际情形, 根据参考文献[28—30],将迁移槽的下钢圈中填充1.29 g 的米粉。考虑到迁移过程中存在时温等效性,文中只 在75 ℃与100 ℃的条件下展开,温度为75 ℃时,采样时间为10,20,40,60,90,120,180,300,480 min;温度为100 ℃时,采样时间为5,10,15,20,30,40,50,60,90,120,180 min,并假设在每个温度条件下,实验最终都达到了平衡状态。迁移实验后,分别用5 mL正己烷对纸片(剪成1 cm × 1 cm 碎片)与米粉进行彻底抽提,最后用GC-MS对抽提液进行检测,GC条件如上。

1.2.5 微量点滴法测定 $K_{p,a}$ 值

将纸样裁成 $1 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$ 的纸片,称量后将纸片放入22.4 mL的顶空瓶中密封,然后用微量进样器取 $1 \text{ }\mu\text{ }L$ 乙醚混合液 (含有设定浓度的 Phenol, 2, 6–DIPNs, DBP)加入到顶空瓶中。溶液要小心地滴在壁上,以避免直接沾到纸片上。具体方法及原理见图 2。在设定温度条件下放置一定时间,采用体系内吸附平衡技术,使纸-空气系统达到平衡后,直接用HS-GC/FID检测顶空中有机模拟污染物。顶空瓶置于电热恒温鼓风干燥箱中的平衡条件:温度为75 $^{\circ}$ C,保温时间为4h;温度为 $100 ^{\circ}$ C,保温时间为 1 h,每个实验重复 $3 ^{\circ}$ 次。顶空—气相色谱条件:HS条件,炉温为 $40 ^{\circ}$ 100 $^{\circ}$ C,振荡 $10 ^{\circ}$ C,条件如上。

$$K_{p,a} = \frac{c_{p,\infty}}{c_{a,\infty}} = \frac{V_0 c_0 - V_a c_{a,\infty}}{V_p c_{a,\infty}}$$
(1)

式中: $c_{p,\infty}$ 为平衡状态下纸样中模拟污染物的浓度(μ g/cm³); $c_{a,\infty}$ 为平衡状态下顶空部分模拟污染物的浓度(μ g/cm³); V_0 为顶空瓶的体积(cm³); c_0 为顶空瓶中模拟污染物的初始浓度(μ g/cm³); V_p 为纸样的体积(cm³); V_a 为空气的体积,可以表示为 V_0 - V_p (cm³)。

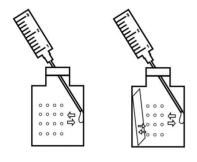


图 2 微量点滴法测定 $K_{p,a}$ 值的方法及原理

Fig.2 Test procedure and principle for determination of partition coefficients using micro drip method

2 理论模型

2.1 模型的假设

为简化模型方便计算,假设:初始时,模拟污染物

均匀地分布于纸张的表面,浓度为 c_{in};纸张体积有限,食品体积无限;实际情况下,纸张中含有的有机污染物质的浓度较低,所以,可以认为扩散系数 D_i不随浓度变化而变化,并且扩散只发生在垂直于纸张与食品接触面的方向上,即扩散为一维非稳态扩散;各模拟污染物在纸张与食品模拟物中的扩散是相互独立的,不受彼此的影响;由于纸质包装材料通常用于固体食品的包装,所以在相同相系之间的传质阻力,并忽略相界面上的扩散阻力^[31];不考虑纸质包装材料与食品之间的相互作用;污染物质在纸张中的扩散遵循质量守恒定律和连续性原理;纸张在整个过程中不发生变形,所以在此认为纸张孔隙率 n 为常数。根据以上假设,可以将迁移过程图简化为图3。

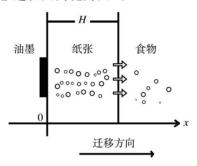


图 3 印刷油墨中有机污染物穿过纸张向食品迁移的简化过程 Fig.3 Simplified migration diagram of organic contaminants in printing inks from paper to food

2.2 模型的建立

由于纸张是由大量纤维交织而成的、具有孔隙状结构的物质,则污染物质在孔隙中的含量为nc(c) 为吸附平衡时,污染物质在孔隙中的浓度),同时污染物质在穿过纸张,进入包装食品的过程中,会有一部分被粗糙的纤维表面所吸附,其吸附量为(1-n) $\rho_s F(\rho_s)$ 纸张的密度,F 为吸附平衡时污染物质在纸张中的浓度),所以,根据"进入"纸张与"流出"纸张的污染物的质量平衡原理得:

$$\frac{\partial(nc)}{\partial t} + \frac{\partial[(1-n)\rho_{s}F]}{\partial t} = nD_{p}\frac{\partial^{2}c}{\partial x^{2}}$$
 (2)

由于孔隙率n为常数,式(2)可以变形为:

$$n\frac{\partial c}{\partial t} + (1 - n)\rho_{s}\frac{\partial F}{\partial t} = nD_{p}\frac{\partial^{2} c}{\partial x^{2}}$$
 (3)

根据参考文献[32—33], 当污染物浓度较低时,纸 张对其吸附为线性 Langmuir 吸附, 所以有:

$$F = K_{p,a} \cdot c \tag{4}$$

将式(4)代入式(3)得:

$$n\frac{\partial c}{\partial t} + (1 - n)\rho_{s}K_{p,a}\frac{\partial c}{\partial t} = nD_{p}\frac{\partial^{2}c}{\partial x^{2}}$$
 (5)

整理式(5)得:

$$\left(1 + \frac{1 - n}{n} \rho_{s} K_{p,a}\right) \frac{\partial c}{\partial t} = D_{p} \frac{\partial^{2} c}{\partial x^{2}}$$
 (6)

$$\diamondsuit R_{\text{m}} = 1 + \frac{1 - n}{n} \rho_s K_{p,a}$$
,则式(6)可简化为:

$$R_{\rm m} \frac{\partial c}{\partial t} = D_{\rm p} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{7}$$

式(7)即是有机挥发性物质在纸张中扩散的数学模型,其实质上是修正后的菲克第二定律。

2.3 初始条件与边界条件

根据以上假设,得到模型的初始条件以及边界条件。

初始条件:
$$c(x>0,t=0)=0$$
 (8)

边界条件:
$$c(x=0,t=t)=c_{in}$$
 (9)

$$\frac{\partial c}{\partial t}\Big|_{x=H} = 0 \tag{10}$$

根据以上假设、初始条件以及边界条件,使用 Maple 计算软件对偏微分方程式(7)进行求数值解。 R_{m} 为表征纸张纤维对挥发性、半挥发性有机污染物吸 附性能的物理量,称为线性阻滞系数[34-35]。

3 结果与讨论

3.1 纸片中各模拟污染物的初始含量

经测定,各模拟污染物在纸片中的初始含量, Phenol的质量浓度为23.718 mg/L,2,6-DIPNs的质量 浓度为9.132 mg/L,DBP的质量浓度为28.568 mg/L。

3.2 线性阻滞系数 R_m 的求解

文中对 Phenol, 2, 6-DIPNs 以及 DBP 分别在 75 $^{\circ}$ C, 4 h 与 100 $^{\circ}$ C, 1 h 条件下的 $K_{p,a}$ 值进行测定, 结果见表 1, 测定结果与已知文献的结果相符合 [36]。

根据表1所列各物质在相应条件下的 $K_{p,q}$ 值以及

表 1 模拟污染物在纸样与空气之间的分配系数

Tab.1 Values of partition coefficient of surrogates between paper and air

序号	Phenol– $K_{p,a}$		$2,6$ -DIPNs- $K_{p,a}$		$\mathrm{DBP} extsf{-}K_{p,a}$	
	75 ℃,4 h	100 ℃,1 h	75 ℃,4 h	100 ℃,1 h	75 ℃,4 h	100 ℃,1 h
1	1001	167	183	50	850	721
2	684	145	220	45	983	560
3	840	199	206	65	1002	564
4	843	178	230	53	859	600
5	522	156	226	66	866	542
平均值	778.0	169.0	213.0	55.8	912.0	597.4

纸张的密度 ρ 、孔隙率n,对各有机污染物在相应条件下的线性阻滞系数 R_m 值进行计算,75 °C时,Phenol,2,6-DIPNs 和 DBP 受纸张吸附作用的线性阻滞系数 R_m 值分别为 3.11,1.57,3.44,迁移的扩散系数 D_p 值分别为 9.5×10⁻⁵,6×10⁻⁵,5×10⁻⁵ cm²/s;100 °C时,Phenol,2,6-DIPNs 和 DBP 受纸张吸附作用的线性阻滞系数 R_m 值分别为 1.45,1.15,2.60,迁移的扩散系数 D_p 值分别为 1.0×10⁻⁴,9.5×10⁻⁵,8.5×10⁻⁵ cm²/s。对各 R_m 值进行分析发现,对于同种有机污染物,当温度升高时,其从纸张中脱附的能量加大,从而纸样对其阻滞性降低,即 R_m 值随着温度的升高而减小;对于不同有机污染物之间,相同温度条件下相对分子质量大的物质,其 R_m 值越大,极性强的物质,其 R_m 值也越大,这可能是因为纸张是一种典型的极性物质,而极性物质相互之间有较好的亲和性。

3.3 迁移实验结果与扩散系数D。的求解

迁移实验测得75 ℃与100 ℃条件下,食品中各模拟污染物随时间变化的情况见图4。从图4可以看出,75 ℃条件下,Phenol,2,6-DIPNs 以及 DBP 从纸张向食品的迁移,分别从60,90,180 min 时起开始达到迁移平衡状态;100 ℃条件下,分别在40,40,60 min 处即达到了迁移平衡。将各 R_m 值以及各物质在纸样中的初始浓度 c_m 值代人式(6)与设定的初始条件以及边界条件,通过设定不同的扩散系数 D_p 值,对式(6)进行数值求解,根据各物质在75 ℃与100 ℃条件下达到迁移平衡的时间,得到迁移实验的拟合图像,见图4。从图4可以发现,拟合曲线与实验数据曲线之间具有较好的吻合性,所以根据拟合曲线即可确定各有机污染物在牛皮纸板中的扩散系数 D_p 值,75 ℃时,Phenol,2,

6-DIPNs 和 DBP 迁移的扩散系数 D_p 值分别为 9.5 × 10^{-5} , 6×10^{-5} , 5×10^{-5} cm²/s; 100 °C时,迁移扩散系数 D_p 值分别为 1.0×10^{-4} , 9.5×10^{-5} , 8.5×10^{-5} cm²/s。可知, 75 °C以及 100 °C条件下,Phenol,2,6-DIPNs 以及 DBP 在牛皮纸板中的扩散系数 D_p 值的数量级介于 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 之间,这与已有的研究结果[23 , 34 , 37]相吻合。对比 R_m 值与 D_p 值发现,二者成反比关系,即对相同有机污染物而言,随着温度的升高, D_p 值有所增加, R_m 值则是减小的;温度相同的条件下, D_p 值随着相对分子质量的增大而减小,而 R_m 值则随着相对分子质量的增大而减小,而 R_m 值则随着相对分子质量的增大。

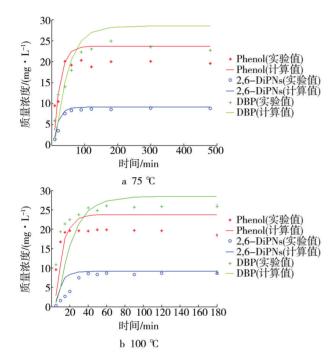


图 4 各模拟污染物从纸张向米粉迁移量对比

Fig.4 Comparison of experimental and calculation data of the migration amounts of three surrogates from paper to food simulant

4 结语

1) 考虑到纸张具有孔隙结构的特点,对菲克第二定律进行了修正,建立了有机污染物在纸质包装材料中的迁移数学模型 $R_{\rm m}$ $\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\rm p}$ $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ 。在设定的边界条件与初始条件下,对模型进行数值求解,发现扩散系数 $D_{\rm p}$ 值的数量级介于 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 之间时,迁移模型拟合曲线与实验数据曲线吻合性较好,所以在75 %与100 %条件下,Phenol,2,6-DIPNs 以及 DBP 在牛皮纸板中的扩散系数 $D_{\rm p}$ 的数量级介于 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 之间,这与已有的研究结果相符合。

- 2) 扩散系数D,是研究纸质包装材料中有机污染物迁移的重要参数,同样,修正迁移模型时引入的线性阻滞系数R,也是需要考虑的一个重要参数。
- 3) 对于同种有机污染物,当温度升高时,纸样对其阻滞性降低,即 R_m 值是随着温度的升高而减小的;对于不同有机污染物而言,在温度相同的条件下,相对分子质量较大的物质,其 R_m 值较大,极性越强的物质,其 R_m 值也越大,这可能与纸张也是极性物质有关。

参考文献:

- [1] MAFF. Curing Agents in Carton-board Food Packaging[C]//
 Food Surveillance Information Sheet. London, 1995.
- [2] STURARO A, PARVOLI G, RELLA S. Food Contamination by Diisopropylnaphthalene from Cardboard Packages[J]. International Journal of Food Science and Technology, 1994, 29:593—603.
- [3] BEBIOLKA H, DUNKEL K. Von Diisopropylnaphthalin Aus Karton-verpackungen Auf Lebensmittel[J]. Lebensmittelchemie, 1997, 51:53—61.
- [4] AURELA B, KULMALA H, S DERHJELM L. Phthalates in Paper and Board Packaging and Their Migration into Tenax and Sugar[J]. Food Additives and Contaminants, 1999, 16 (12):571—577.
- [5] BOCCACI M M, CHIACCHIERINI E, GESUMUDO C. Potential Migration of Diisopropyl Naphthalenes from Recycled Paperboard Packaging into Dry Foods[J]. Food Additives and Contaminants, 1999, 16(5):207—213.
- [6] MAFF. Diisopropylnaphthalenes in Food Packaging Made from Recycled Paper and Board[C]// Food Surveillance Information Sheet, London, 1999.
- [7] AURELA B, OHRA-AHO T, SODERHJELM L. Migration of Alkylbenzenes from Packaging into Food and Tenax[J].Packaging Technology and Science, 2001, 14:71—77.
- [8] NER N C, ASENSIO E. Behaviour of Organic Pollutants in Paper and Board Samples Intended to Be in Contact with Food [J]. Analytical Chimmica Acta, 2004, 508:185—191.
- [9] CASTLE L. Surveillance Results on Residues in Paper and Board[C]// Paper in Contact with Foodstuffs Pira Conference. Edinburgh, 1999.
- [10] JOHNS S M, GRAMSHAW J W, CASTLE L. Transfer of Benzophenone from Printed Paperboard to Microwaved Food[J]. Deutsche Lebensmittel Rundschau, 1995(3):69—73.
- [11] JOHNS S M, JICKELLS S M, READ W A. Studies on Functional Barriers to Migration; use of Model Substances to Investigate Transfer from Paper and Board Packaging to Food[J]. Deutsche Lebensmittel Rundschau, 1996(9):273—278.
- [12] CASTLE L, DAMAN A P, HONEYBONE C A. Survey for Residues of Dialkylamino Benzophenone UV-curve Ink Pho-

- toinitiators[J]. Food Additives and Contaminants, 1997, 14 (1):45—52.
- [13] CASTLE L, MAYO A, GILBERT J. Migration of Plasticizers from Printing Inks into Foods[J]. Food Additives and Contaminants, 1989,6(4):437—443.
- [14] NERIN C, CACHO J, GANCEDO P. Plasticizers from Printing Inks in a Selection of Food Packagings and Their Migrations to Food[J]. Food Additives and Contaminants, 1993, 10 (4): 453—460.
- [15] TAWFIK M S, HUYGHEBAERT A. Plasticizers from Printing Inks and Their Migration from Food Packaging into Foods[C]// 10th LAPRI Conference on Packaging, Melbourne, 1997.
- [16] 黄崇杏,王志伟,王双飞. 纸质食品包装材料中的残留污染物[J]. 包装工程,2007,28(7):12—15.

 HUANG Chong-xing, WANG Zhi-wei, WANG Shuang-fei.
 Contaminants in Paper and Board Food Contact Materials[J].
 Packaging Engineering, 2007,28(7):12—15.
- [17] FIGGE K. Migration of Components from Plastics Packaging Materials into Packed Goods-test Methods and Diffusion Models[J]. Progress in Polymer Science, 1980(6):187—262.
- [18] BIEBER W D, FIGGE K, KOCH J. Interaction between Plastics Packaging Materials and Foodstuffs with Different Fat Content and Fat Release Properties[J]. Food Additives and Contaminants, 1985(2):113—124.
- [19] TILL D, SCHWOPE A D, EHNTHOLI D J. Indirect Food Additive Migration from Polymeric Food Packaging Materials [J]. CRC Critical Reviews in Toxicology, 1987, 18:215—243.
- [20] GOYDAN R, SCHWOPE A D, REID R C. High-temperature Migration of Antioxidants from Polyolefins[J]. Food Additives and Contaminants, 1990(7):323—338.
- [21] CASTLE L, MERCER A J, GILBERT J. Identification of Individual Species in a Polymeric Plasticizer and Their Migration to Food[J]. Food Additives and Contaminants, 1991(8):565—576.
- [22] VERGNAUD J M. General Survey on the Mass Transfer Taking Place between a Polymer and a Liquid[J]. Journal of Polymer Engineering, 1995, 96(15):57—77.
- [23] KATAN L L. Migration from Food Contact Materials[M]. Frederick; Aspen Press, 1996.
- [24] 金世勋. 物理化学[M]. 北京:高等教育出版社,1989. JIN Shi-xun. Physical Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press,1989.
- [25] 范康年. 物理化学[M]. 北京:高等教育出版社,2005. FAN Kang-nian. Physical Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press,2005.
- [26] 傅玉普. 物理化学简明教程[M]. 大连:大连理工大学出版 社,2005.

- FU Yu-pu. Concise Course of Physical Chemistry[M]. Dalian: Dalian University of Technology Press, 2005.
- [27] CASTLE L, KELLY M, GILBERT J. Polystyrene, ABS, and Waxed Paperboard Containers for Dairy Products[J]. Food Additives and Contaminants, 1993, 10(2):167—174.
- [28] NER N C, CONT N E, ASENSIO E. Kinetic Migration Studies
 Using Porapak as Solid-food Simulant to Assess the Safety of
 Paper and Board as Food-packaging Materials[J]. Anal
 Bioanal Chem, 2007, 387; 2283—2288.
- [29] NER N C, ASENSIO E. Selection of Solid Food Simulants for Migration Test from Paper and Board[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387(6):2283—2288.
- [30] AURELA B, KETOJA J A. Diffusion of Volatile Compounds in Fiber Networks: Experiments and Modeling by Random Walk Simulation[J]. Food Additives and Contaminants, 2002, 19(s1):56—62.
- [31] 李汝辉. 传质学基础[M]. 北京:北京航空学院出版社,1987. LI Ru-hui. Mass Transfer Theory Basis[M]. Beijing: Beijing College of Aeronautics Press,1987.
- [32] 黄崇杏. 食品包装纸中残留污染物的分析及其迁移行为研究[D]. 无锡:江南大学,2008.
 HUANG Chong-xing. Study on the Residual Contaminants in Paper and Board Food Packaging Materials and Their Migrations[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.
- [33] 段丹丹. 食品包装纸中内分泌干扰物的迁移研究及数值模拟[D]. 南宁:广西大学,2010.

 DUAN Dan-dan. Study on the Migration of EDCs in Food Packaging Paper and Numerical Simulation[D]. Nanning: Guangxi University,2010.
- [34] 王洪涛. 多孔介质污染物迁移动力学[M]. 北京:高等教育出版社,2008.
 WANG Hong-tao. Dynamics of Fluid Flow and Contaminants
 Transport in Porous Media[M]. Beijing: Higher Education
 Press,2008.
- [35] 仵彦卿. 多孔介质污染物迁移动力学[M]. 上海:上海交通大学出版社,2007.
 WU Yan-qing. Dynamics of Fluid Flow and Contaminants
 Transport in Porous Media[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong
 University Press,2007.
- [36] TRIANTAFYLLOU V I, AKRIDA-DEMERTZI K, DEMERTZIS P G. Determination of Partition Behavior of Organic Surrogates between Paperboard Packaging Materials and Air[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1077:74—79.
- [37] BIRGIT A. Migration of Substances from Paper and Board Food Packaging Materials[D]. Spain: Faculty of Science of the University of Helsinki, 2001.