

抗氧化剂从聚丙烯向食品模拟液中迁移的 深层影响因素研究

李佳媛¹, 黄奕娜², 张钦发¹, 杨婷²

(1.华南农业大学 食品学院, 广州 510640; 2.广东省潮州市质量计量监督检测所, 潮州 521011)

摘要: **目的** 研究影响有害物质向食品中迁移的因素, 以有效预测包装材料对食品的污染风险。**方法** 研究温度、模拟液的溶解度参数和抗氧化剂的相对分子质量分别对抗氧化剂 BHA, BHT, 1076 和 168 从聚丙烯向乙醇模拟液中迁移焓变、分配系数和扩散系数的影响, 并把 Scatchard-Hilderbrand 热力学理论模型预测的平衡分配系数 (D_{r0}) 与实验值 (D_r) 进行比较分析。**结果** 4 种抗氧化剂从 PP 向无水乙醇中迁移的平衡分配系数对数 ($\ln D_r$)、扩散系数对数 ($\ln D_f$) 与温度倒数 ($1/T$) 成直线关系, 符合吉布斯-亥姆霍兹方程和阿累尼乌斯方程, 迁移为吸热反应, 焓变随抗氧化剂相对分子质量的增大而减小, 扩散系数随着相对分子质量和模拟液溶解度参数的减小而增大。同时, 抗氧化剂从聚丙烯中迁移到不同溶解度参数模拟液中的平衡分配系数 (模拟液质量浓度/塑料质量浓度) 实验值, 与 Scatchard-Hilderbrand 热力学理论模型计算值随模拟液溶解度参数的变化趋势基本一致。**结论** 模拟液与 PP 的溶解度参数越接近, 抗氧化剂初始迁移扩散系数越大, 抗氧化剂相对分子质量对迁移扩散系数的影响越小, 4 种抗氧化剂从 PP 中迁移平衡分配系数变化符合 Scatchard-Hilderbrand 热力学理论模型。

关键词: 抗氧化剂; 迁移; 聚丙烯; 溶解度参数; Scatchard-Hilderbrand 热力学

中图分类号: TS201.1; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)13-0078-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.13.014

Underlying Influencing Factors of Migration of Antioxidants from Polypropylene Plastics to Food-simulating Solvents

LI Jia-yuan¹, HUANG Yi-na², ZHANG Qin-fa¹, YANG Ting²

(1.College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China;

2.Guangdong Chaozhou Institute of Quality & Metrology Supervision & Inspection, Chaozhou 521011, China)

ABSTRACT: The work aims to study the factors that affect migration regulation of harmful compounds in food, so as to effectively predict the risk of pollution of packaging material on food. The effect of temperature, solubility parameter of food-simulating solvents and molecular weight of antioxidants on enthalpy change, migration partition coefficient value (D_{r0}) and diffusion coefficient value of BHA, BHT, 1076 and 168 from polypropylene plastics into food-simulating solvents (ethyl alcohol) was studied. The migration partition coefficient value (D_{r0}) was predicted with Scatchard-Hilderbrand thermodynamic theoretical model and was contrasted with experiment value (D_r). The logarithms of migration partition coefficient value ($\ln D_r$) and migration diffusion coefficient value ($\ln D_f$) of 4 kinds of antioxidants from PP into ethyl alcohol absolute exhibited a linear relationship with reciprocal of temperature ($1/T$) and followed Gibbs-helmholtz equation and Arrhenius equation, respectively. Migration was an endothermic reaction. The py change decreased with the increase of molecular weight of antioxidants, and migration diffusion coefficient value increased as molecular weight of antioxidants and solubility parameter of food-simulating solvents decreased; meanwhile,

收稿日期: 2017-08-10

基金项目: 广东省质量技术监督局计划 (2016ZZ05)

作者简介: 李佳媛 (1992—), 女, 华南农业大学硕士生, 主攻食品包装安全。

通信作者: 张钦发 (1963—), 男, 博士, 华南农业大学教授, 主要研究方向为包装新材料、新工艺及食品包装安全。

migration partition coefficient (food-simulating solvents mass concentration/plastics mass concentration) experiment value of the antioxidant from polypropylene into the food-simulating solvents with various solubility parameters was basically consistent with Scatchard-Hilderbrand thermodynamic calculating value in variation trend of solubility parameter of food-simulating solvents. The less the solubility parameter difference value between stimulants and PP is, the larger diffusion coefficient value is, and the smaller influence of molecular weight of antioxidants on diffusion coefficient value is. The variation on migration partition coefficient of 4 kinds of antioxidants from PP into various food-simulating solvents accords with Scatchard-Hilderbrand thermodynamic theoretical model.

KEY WORDS: antioxidants; migration; polypropylene (PP); solubility parameter; Scatchard-Hilderbrand thermodynamic

塑料及其复合材料因具有良好的阻隔性、保香性、耐油性、防水性以及优良的加工性能而被广泛用于食品和药品包装,已成为当今使用最为普遍的食品包装材料之一。塑料中的助剂或添加剂,以及聚合物单体、低聚体、大分子老化分解产物等有害化学物质,在食品包装和药品加工、贮藏以及烹饪过程(如蒸煮、微波等)中向食品进行迁移^[1],是污染食品的主要途径之一^[2],严重危害消费者健康^[3-4]。有效预测有害物质从包装中向食品迁移的平衡分配系数即可预测最大迁移量,可有效指导食品安全包装材料的选择以及包装材料助剂的选择和合成。

多年来,国内外开展了大量关于包装材料化学物迁移的理论与实验研究^[5-9],主要集中在不同塑料的有害物质向不同的食品模拟液中的迁移规律及其扩散系数的研究^[10-12]。研究资料表明,有害物从塑料向食品模拟液中迁移的平衡分配系数,与迁移物、塑料和模拟液的分子结构特性之间存在关联性^[13-15]。Tehrany^[16]对一些研究数据建立了分配系数值与模拟液的极性、模拟液的相对分子质量、塑料的极性、迁移物的相对分子质量以及 HLB 值等参数的模拟方程,预测结果与实验结果在一定的范围内有较好的吻合性。溶解度参数是分子间的色散力、极化力以及氢键力组成物质分子内聚能基础的三维分子结构性能的综合参数,常用于两相相溶性评价。Scatchard-Hildebrand 理论^[17]以混合溶液内分子间作用能(体系的位能)统计热力学理论为基础,以溶解度参数作为评价指标,建立两相或多相平衡中平衡分配系数与体系各组分物质分子特性的关系,预测多相体系间物质的组成。Srebrenik 和 Cohen^[18]把 Scatchard-Hildebrand 理论用于药物在两溶剂间的分配系数预测,预测结果与实验结果有良好的吻合性。Mohamad^[19]应用 Scatchard-Hildebrand 理论预测白藜芦醇在两溶剂间的分配比,选

择提取白藜芦醇的最佳溶剂。Scatchard-Hildebrand 理论在溶剂液-液萃取中平衡分配系数的预测研究较多,预测结果与实验结果有良好的吻合性^[17]。肖少军^[13]、张艳^[14]、李敏雯^[15]分别以 Scatchard-Hildebrand 统计热力学理论为基础,对现有的一些关于有害物质从 PVC、油墨和 PP 中向食品模拟液中迁移研究的论文数据进行统计分析,发现有害物从塑料向食品模拟液中的迁移平衡分配系数与迁移物、塑料和模拟液的溶解度参数之间存在一定的规律。

这里针对 4 种不同相对分子质量和溶解度参数的抗氧化剂,分析其从聚丙烯塑料向乙醇等 6 种不同溶解度参数的模拟液中迁移的扩散系数和分配系数,研究影响迁移速率和最大迁移量的因素,并与 Scatchard-Hildebrand 理论计算值进行比较,研究该理论在预测包装材料有害物质迁移的最大迁移量的实用性及其影响预测值准确性的因素。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:聚丙烯(PP),等规均聚体,型号为 Z30S,熔融指数(MFI)(230℃,2.16 kg)为每 10 min 26 g,密度为 0.88 g/cm³,由石化镇海炼化化工股份有限公司生产;丁基羟基茴香醚(抗氧化剂 BHA),2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(抗氧化剂 BHT),β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八碳醇酯(抗氧化剂 1076),三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯(抗氧化剂 168),由 Sigma-Aldrich 公司(德国)提供,纯度大于 99.5%,溶解度参数采用综合基团贡献法计算^[20],结果见表 1;甲醇、乙醇、乙酸乙酯、环己烷、正己烷、正丙醇、异丁醇等模拟液,色谱纯,由天津科密欧化学试剂有限公司提供,其溶解度参数^[21]见表 2。其

表 1 4 种抗氧化剂的分子特性
Tab.1 Molecular characteristics of 4 kinds of antioxidants

抗氧化剂名称	分子质量/(g·mol ⁻¹)	摩尔体积/(mL·mol ⁻¹)	溶解度参数/(cal·cm ⁻³) ^{0.5}
BHA	180.2	177.76	10.4
BHT	220.3	210.26	10
1076	531	520.59	9.7
168	646.9	628	9.1

表 2 6 种模拟液溶解度参数
Tab.2 Solubility parameters of 6 kinds of food-simulating solvents (cal/cm³)^{0.5}

模拟液或塑料名称	聚丙烯	无水乙醇	正丙醇	异丁醇	乙酸乙酯	环己烷	正己烷
溶解度参数	7.9	13.4	11.9	10.8	9.1	8.2	7.3
模拟液与塑料溶解度 参数差值的绝对值 $\Delta\delta$	0	5.5	4	2.9	1.2	0.3	0.6

中 1 (cal/cm³)^{0.5} = 2.048(J/cm³)^{0.5}。

主要仪器：高效液相色谱仪 (HP-LC16)，日本岛津；氮吹仪 (GN-12A)，上海谷宁仪器有限公司；低温恒温水槽 (MP-20C)，上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

含抗氧化剂 BHA、BHT、1076、168 的聚丙烯 (PP) 母粒制备：分别把抗氧化剂 BHA、BHT、1076、168 与 PP 按质量比 1 : 9 混合均匀，采用双螺杆挤出机共混拉成圆柱体丝，并切成一定长度母粒 (比表面积为 26.58 cm²/g)，分别制成 BHA、BHT、1076、168 初始质量分数均为 10% 的 4 种聚丙烯母料，真空包装备用。

1.2.2 迁移研究工艺过程

1.2.2.1 样品的浸泡和取样

分别称取 12.0 g 含质量分数为 10% 的 BHA、BHT、1076、168 的 PP 母粒，先用模拟液清洗 1 次后放入 150 mL 直径为 47 mm 的玻璃瓶中，加入 120 mL 模拟液，并在瓶表面作液面刻度标记，盖紧后放入恒温水浴槽进行恒温 25 °C (控温精度 ±0.1 °C) 浸泡，每天搅拌 1~2 次，每隔一定的时间取样 (不同的模拟液时间间隔不同)，每次取样 0.1 mL，每次取 2 个样。

1.2.2.2 取样后的处理

取样乙醇、丙醇和丁醇浸泡液后，根据浓度的大小直接采用甲醇稀释、定容，然后用液相色谱进行分析。取样乙酸乙酯、正己烷、环己烷浸泡液后，先采用氮吹仪 (30 °C) 氮吹至干，再采用甲醇稀释定容后用液相色谱分析，每个样分析 3 次取平均，得到每个样的平均值，然后针对 2 个样的平均值再取平均，即为实验点的平均值，当 2 个样平均值的差值超过平均值的 10% 时，重新取样分析。

1.2.2.3 数据处理

作出模拟液中抗氧化剂 BHA、BHT、1076、168 的浓度与迁移时间的关系曲线，直至模拟液中的质量浓度增加量小于 1% 时达到迁移平衡，迁移平衡分配系数计算公式为：

$$D_r = \frac{\rho_\infty}{(m_0 \cdot \omega_0 - \rho_\infty \cdot V_\infty) / V_s} \quad (1)$$

式中： m 为塑料 PP 的质量 (g)； ω_0 为塑料 PP 中抗氧化剂初始质量分数 (%)； ρ_∞ 为模拟液平衡时抗氧化剂的质量浓度 (g/L)； V_∞ 为迁移平衡时模拟液的体积 (L)； V_s 为塑料 PP 体积 (L)。

扩散系数的计算采用单层迁移模型的包装有限体积-食品无限体积简化模型方程^[12]：

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = \frac{2}{L} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5} = 2\rho S \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5} = 2\rho S \left(\frac{D}{\pi} \right)^{0.5} \cdot t^{0.5} = A \cdot t^{0.5} \quad (2)$$

$$A = 2\rho S \left(\frac{D}{\pi} \right)^{0.5} \quad (3)$$

式中： $m_{F,t}$ 为时间 t 时抗氧化剂迁移到模拟液中的质量； $m_{F,\infty}$ 为迁移平衡时抗氧化剂迁移到模拟液中的质量； D 为扩散系数 (cm²/h)； t 为迁移时间 (h)； ρ 为聚丙烯密度 (g/cm³)； S 为聚丙烯母粒比表面积 (cm²/g)。

根据测得的迁移曲线 (模拟液中质量浓度 (ρ_t) 和迁移时间 (t) 的关系曲线)，选取较短时间内 ($m_{F,t}/m_{F,\infty}$ 为 0~0.4) 的迁移曲线，以迁移时间 (t) 为横坐标， $m_{F,t}/m_{F,\infty}$ 为纵坐标作图，采用 Origin 9.0 软件，按 $y=At^{0.5}$ 进行曲线拟合，拟合度达到 0.98 以上，得出 A 值，则扩散系数 $D = \pi \left(\frac{A}{2\rho S} \right)^2$ 。

1.2.3 模拟液中 BHA、BHT、1076、168 浓度的测定

采用高效液相色谱仪分析，色谱柱为 WondaSli C18-WR，5 μm，4.6 mm×150 mm，抗氧化剂 BHA、BHT、1076、168 的检测波长分别为 270，275，275，275 nm，流动相为体积分数为 100% 的甲醇 (色谱纯)，进样量为 20 μL，流速为 1.0 mL/min，柱温为 30 °C。

2 实验结果与分析

2.1 温度对 4 种抗氧化剂从 PP 中向无水乙醇迁移规律的影响

4 种抗氧化剂的平衡分配系数 (D_r) 和扩散系数 (D_f) 与温度的关系见图 1—2，可以看出，随着温度的增加，4 种抗氧化剂的平衡分配系数和初始迁移扩散系数均增加， $\ln D_r$ 和 $\ln D_f$ 与 $1/T$ 均成直线关系，这与苯和四氢呋喃从 PET 瓶向碳酸矿泉水中迁移的规律相近^[22]。不同的抗氧化剂其直线斜率不同，抗氧

化剂分子质量越小, $\ln D_r-1/T$ 曲线的斜率越大, 而 $\ln D_r-1/T$ 曲线的斜率却越小, 分别符合吉布斯-亥姆霍兹和阿累尼乌斯方程^[23]。根据吉布斯-亥姆霍兹和阿累尼乌斯方程可计算出抗氧化剂 BHA, BHT, 1076 和 168 从 PP 迁移至乙醇模拟液中的焓变和初始迁移扩散反应的活化能。焓变和扩散活化能与迁移物分子质量的关系见图 3, 结果表明, 4 种抗氧化剂从塑料向无水乙醇模拟液中的迁移反应均为吸热反应, 其焓变随迁移物分子质量的增加而下降, 活化能随分子质量的增加而增加, 这可能是由于分子质量越大, 分子运动越难, 迁移所需的能量越高。

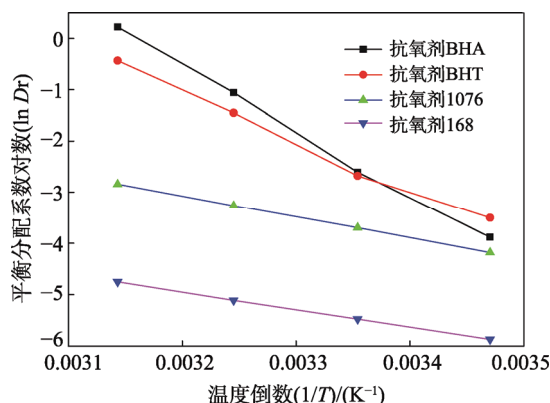


图 1 不同抗氧化剂从 PP 迁移至无水乙醇模拟液的平衡分配系数与温度的关系

Fig.1 Plot of partition coefficient value of different antioxidants migrated into ethyl alcohol simulant from PP vs. temperature

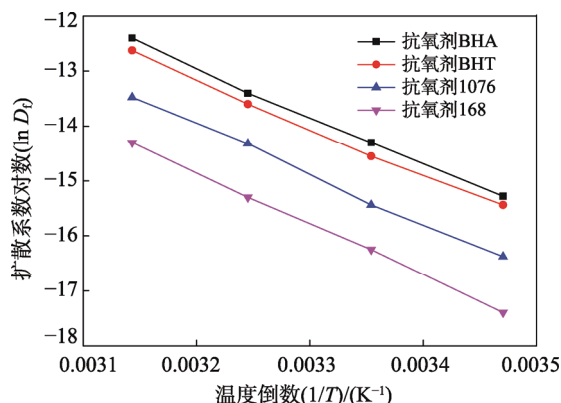


图 2 不同抗氧化剂从 PP 迁移至无水乙醇模拟液的扩散系数与温度的关系

Fig.2 Plot of diffusion coefficient value of different antioxidants migrated into absolute ethyl alcohol simulant from PP vs. temperature

2.2 模拟液特性对 4 种抗氧化剂从 PP 中向模拟液迁移的影响

25 °C 条件下, 4 种抗氧化剂从聚丙烯分别向乙醇、正丙醇、异丁醇、乙酸乙酯、环己烷、正己烷这 6 种不同溶解度参数的模拟液中迁移, 其初始扩散系数测试结果与抗氧化剂分子质量的关系见图 4。结果

表明, 所有的抗氧化剂从 PP 中向 6 种不同溶解度参数的模拟液中迁移的初始扩散系数均随抗氧化剂分

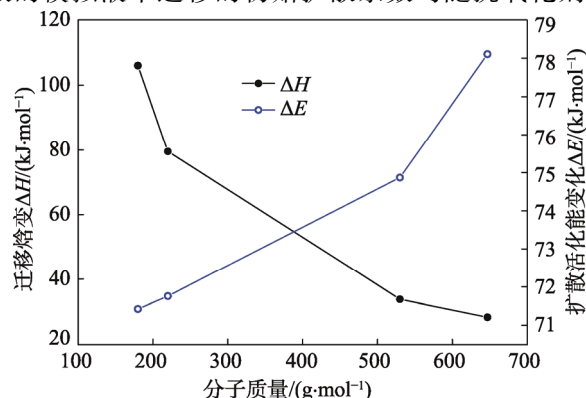


图 3 抗氧化剂向无水乙醇模拟液中迁移焓变 (ΔH) 和扩散活化能 (ΔE) 与其分子质量的关系

Fig.3 Plot of migration enthalpy change (ΔH) and diffusion activation energy (ΔE) of antioxidants migrated into absolute ethyl alcohol simulant vs. molecular weight

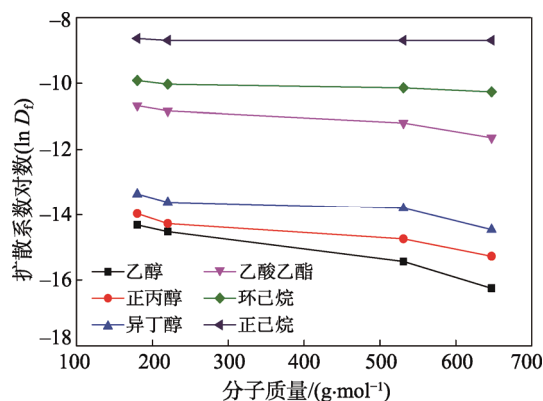


图 4 抗氧化剂从 PP 中向极性不同的模拟液中迁移扩散系数与其分子质量的关系

Fig.4 Plot of diffusion coefficient value of antioxidants migrated from PP into various food stimulant of different polarities vs. molecular weight

子质量的增加而下降, 同时模拟液的溶解度参数越小, 其初始迁移扩散系数越大, 且其扩散系数受分子质量的影响减小。这是由于分子质量越大, 在塑料中迁移阻力越大, 从而其扩散迁移速率越慢, 扩散系数越小。由于聚丙烯的溶解度参数较小, 当模拟液的溶解度参数越大时, 模拟液较难渗入塑料中, 此时扩散系数的大小主要由分子迁移阻力决定, 而分子的大小是决定扩散阻力的关键因素, 因此扩散系数受分子质量的影响较大。随着模拟液溶解度参数的降低 (越接近 PP 的溶解度参数), 模拟液越容易渗入到塑料中溶胀, 大大降低了塑料分子对迁移物的阻力, 从而使扩散系数迅速提高, 由于阻力的降低, 分子大小的影响作用下降。

根据表 2 可计算出不同模拟液与聚丙烯塑料的溶解度参数绝对值 $|\Delta\delta|$, 4 种抗氧化剂向不同溶解度参数的模拟液中迁移的扩散系数试验结果与 $|\Delta\delta|$ 的关

系见图5。结果表明,除环己烷外($|\Delta\delta|=0.3$),其他模拟液均随着其与聚丙烯的溶解度参数差别的增大,扩散系数迅速减小。这是因为随着模拟液溶解度参数与聚丙烯的接近,模拟液向塑料中的渗入溶胀越容易,大大降低了迁移阻力,可加速迁移物质向模拟液的扩散和迁出。虽然环己烷的溶解度与聚丙烯最接近,但可能因为环己烷的环状结构没有直线性分子容易渗入。当 $|\Delta\delta|\geq 3$ 时,随着抗氧化剂分子的减少。其溶解度参数差值对扩散系数的影响程度减小。这可能是因为较小的抗氧化剂分子在塑料中迁移阻力较小,所以溶解度参数对其影响程度下降。

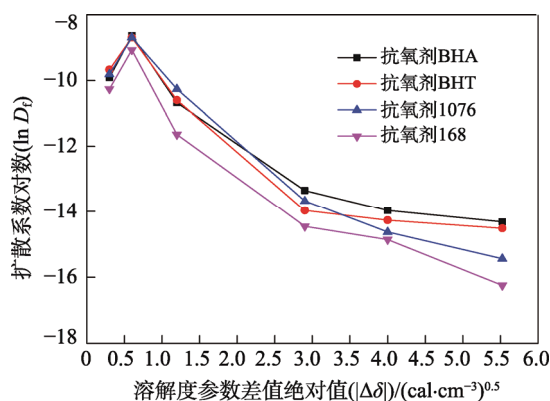


图5 扩散系数与模拟液和聚丙烯间溶解度参数差值($|\Delta\delta|$)的关系

Fig.5 Plot of diffusion coefficient value vs. solubility parameter difference value ($|\Delta\delta|$) between stimulants and PP

2.3 Scatchard-Hilderbrand 热力学理论模型在PP中抗氧化剂迁移的预测应用

Scatchard-Hilderbrand 热力学理论认为^[17],当组分1与组分2混合时,混合体系内能增加,体系不稳定。组分间的溶解度参数相差越大,其体系的内能越高,体系越不稳,当混合体与其他组分3(如食品)相接触时,混合体中的组分1就向组分3中迁移,以降低组分1和2混合体系的内能,因此内能的降低是迁移发生的动力。随着组分1向组分3中迁移,形成的组分1和3混合体系内能升高,且组分1和3的溶解度参数相差越大时,组分1和3混合体系内能越高。当2个接触的混合体系内能不再发生变化时,即达到热力学平衡,此时组分1在组分1和3混合体系和组分1和2混合体系的浓度比即为平衡分配系数^[13—15, 17]:

$$\ln D_{r0} = \frac{V_{\text{迁移物}}}{RT} [\omega_{\text{PP}}^2 (\delta_{\text{迁移物}} - \delta_{\text{PP}})^2 - \omega_{\text{模拟液}}^2 (\delta_{\text{迁移物}} - \delta_{\text{模拟液}})^2] \quad (4)$$

式中: D_{r0} 为平衡分配系数理论值; $\delta_{\text{迁移物}}$, $\delta_{\text{模拟液}}$, δ_{PP} 分别为迁移物、模拟液、聚丙烯的溶解度参数; $V_{\text{迁移物}}$ 为迁移物摩尔体积; ω_{PP} 和 $\omega_{\text{模拟液}}$ 分别为聚丙烯和模拟液中质量分数。当 $\delta_{\text{迁移物}}$ 和 δ_{PP} 相差较大, $\delta_{\text{迁移物}}$ 和 $\delta_{\text{模拟液}}$ 相差较小时,迁移平衡分配系数较大,即塑

料中的化合物容易向模拟液中迁移。实验测试结果见图6,再根据式(4)中4种抗氧化剂从PP向不同模拟液中迁移的平衡分配系数计算结果可知,虽然计算结果比实验值高,但两者的变化趋势均一致,说明塑料中化合物的迁移符合 Scatchard-Hilderbrand 热力学理论。造成计算值比实验值高的原因有很多,如粒度的影响。塑料颗粒迁移模型见图7,可以看出^[24],实验测出的分配系数 $D_r = C_{\text{Fe}}/C_{\text{Pe}}$, 其中 C_{Pe} 为塑料中迁移物的平均浓度, C_{Fe} 为模拟液中迁移物的本体溶液浓度,而 Scatchard-Hilderbrand 热力学理论迁移平衡分配系数 $D_{r0} = C_{\text{Fs}}/C_{\text{Ps}}$, 其中 C_{Fs} 是模拟液\塑料界面处模拟液端的浓度, C_{Ps} 是模拟液\塑料界面的塑料端的浓度。由于塑料对迁移物的迁移存在阻力,因此当迁移达到平衡时,迁移物从塑料颗粒中心到塑料表面存在一定的浓度梯度,而从塑料\模拟液界面到溶液本体也存在一定的浓度差,即 $C_{\text{Pe}} \geq C_{\text{Ps}}$, $C_{\text{Fe}} \leq C_{\text{Fs}}$, 且粒度越大(比表面积越小), C_{Pe} 与 C_{Ps} 的差异越大,模拟液搅拌强度越差, C_{Fe} 与 C_{Fs} 的差异也越大,从而使得 D_r ($C_{\text{Fe}}/C_{\text{Pe}}$) 随粒度的增加(比表面积减小)

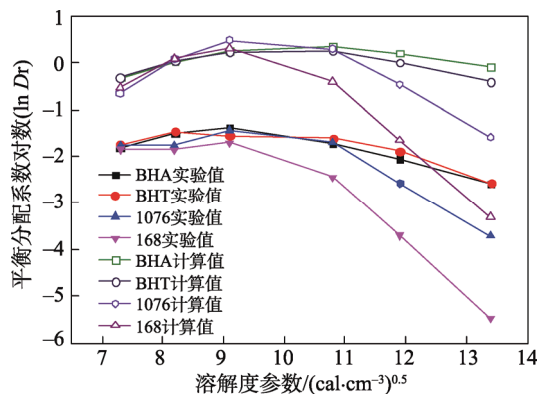


图6 平衡分配系数与模拟液溶解度参数的关系
Fig.6 Plot of partition coefficient value vs. solubility parameter of food simulants

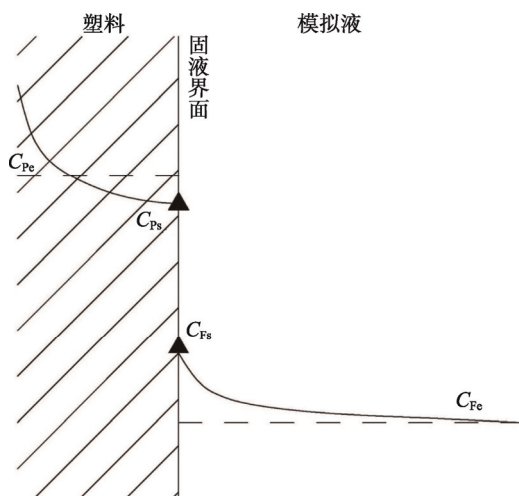


图7 塑料中化学物质向模拟液迁移模型
Fig.7 The migration model from chemicals in plastics into simulant

而降低。如果迁移时加强溶液的搅拌, 可减小 C_{Fe} 与 C_{Fs} 的差异, 使 $C_{Fe} \approx C_{Fs}$, 而当塑料粒度 (比表面积的倒数) 趋于 0, $C_{Pe} \approx C_{Ps}$, 这时迁移量达到最大, 即模拟液中迁移物浓度达到最大。

3 结语

4 种抗氧化剂从聚丙烯向无水乙醇中迁移, 其平衡分配系数的对数 ($\ln D_r$)、扩散系数的对数 ($\ln D_f$) 与温度倒数 ($1/T$) 均成直线关系, 其相关系数 R^2 大于 99%, 分别符合吉布斯-亥姆霍兹和阿累尼乌斯方程, 抗氧化剂 BHA, BHT, 1076, 168 从 PP 中迁移至无水乙醇模拟液中为吸热反应, 且随抗氧化剂分子质量的增加其焓变下降, 活化能上升。模拟液溶解度参数对 4 种抗氧化剂的初始扩散系数有较大的影响, 模拟液溶解度参数越小 (越接近 PP), 其初始扩散系数越大, 抗氧化剂分子质量对扩散系数的影响程度越小。4 种抗氧化剂从 PP 中向不同极性的模拟液中迁移的平衡分配系数实验值与 Scatchard-Hilderbrand 热力学理论模型计算值, 随模拟液溶解度参数的变化趋势基本一致, 即 4 种抗氧化剂从 PP 向溶解度参数为 $7.3 \sim 13.4(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 范围内的模拟液中迁移的平衡分配系数符合 Scatchard-Hilderbrand 热力学理论模型。

参考文献:

- [1] ALIN J, HAKKARAINEN M. Migration from Polycarbonate Packaging to Food Simulants during Microwave Heating[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(8): 1387—1395.
- [2] 王成涛. 塑料食品包装材料的化学物迁移与危害[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2011, 29(5): 8—9. WANG Cheng-tao. Migration and Harmfulness of Chemical Materials in Plastic Food Packaging Materials[J]. *Journal of Beijing Technology and Business University (Natural Science Edition)*, 2011, 29(5): 8—9.
- [3] 汪仕韬, 邵卫卫, 薛娜娜, 等. 食品塑料包装材料危害物安全风险分析[J]. 塑料包装, 2015, 25(6): 41—43. WANG Shi-tao, SHAO Wei-wei, XUE Na-na, et al. Safety Risk Analysis of Harmful Substances in Food Plastic Packaging Material[J]. *Plastic Package*, 2015, 25(6): 41—43.
- [4] 黎盛, 徐丹, 徐毅, 等. 塑料食品包装安全性分析[J]. 食品工业科技, 2011, 32(12): 391—393. LI Sheng, XU Dan, XU Yi, et al. Security Analysis of Plastic Food Packaging[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2011, 32(12): 391—393.
- [5] 郭春海, 陈瑞春, 马育松, 等. 食品接触材料聚乙烯和聚丙烯中 9 种抗氧化剂在食品模拟物中的迁移规律研究[J]. 包装工程, 2011, 32(9): 20—28. GUO Chun-hai, CHEN Rui-chun, MA Yu-song, et al. Research for Migration Rule of 9 Kinds of Antioxidants in Food Contact PE and PP Film to Food Simulants[J]. *Packaging Engineering*, 2011, 32(9): 20—28.
- [6] 刘宇飞, 李忠海, 黎继烈, 等. 塑料食品包装材料中常用抗氧化剂迁移研究进展[J]. 食品与机械, 2012, 28(6): 251—255. LIU Yu-fei, LI Zhong-hai, LI Ji-lie, et al. Analysis of Research Status on Common Antioxidants Migration from Food Plastic Packaging Materials[J]. *Food & Machinery*, 2012, 28(6): 251—255.
- [7] ERDEM Y K, ACAR F. Migration of Bis-phenol-A into the Natural Spring Water Packaged in Polycarbonate Carboys[J]. *International Journal of Applied Science and Technology*, 2012, 2(1): 152—156.
- [8] 林勤保, 李小梅, 宋欢, 等. 聚乙烯塑料包装材料中 4 种抗氧化剂向脂肪食品模拟物迁移的研究[J]. 分析科学学报, 2010, 26(6): 631—635. LIN Qin-bao, LI Xiao-mei, SONG Huan, et al. Four Types of Anti-barking Fatty Food Mimetic Transfiguration Study in Plastic Packaging Material[J]. *Journal of Analytical Science*, 2010, 26(6): 631—635.
- [9] NERÍN C, GASPÁR 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.
- [10] 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.
- [11] 池海涛, 刘颖, 高峡, 等. 食品接触聚丙烯塑料中抗氧化剂迁移模型研究[J]. 分析化学, 2015, 43(6): 399—403. CHI Hai-tao, LIU Ying, GAO Xia, et al. Study on Migration Model of Antioxidants in Food Contact Polypropylene Plastics[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(6): 399—403.
- [12] 刘志刚, 王志伟. 塑料包装材料化学物向食品迁移的模型研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5): 20—23. LIU Zhi-gang, WANG Zhi-wei. Study on Mathematical Model for Predicting Migration of Chemical Substances from Plastic Packaging Materials[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2007, 23(5): 20—23.
- [13] 肖少军, 张钦发, 向红, 等. 热力学数学模型对塑料中化学物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): 1747—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): 1747—1750.
- [14] 张艳, 张钦发, 肖少军. 影响 Scatchard-Hildebrand 统计热力学理论预测 PVC 中增塑剂迁移平衡分配系数

- 的因素[J]. 食品工业科技, 2016, 37(17): 138—141.
- ZHANG Yan, ZHANG Qin-fa, XIAO Shao-jun. Influencing Factors of Predicting Migration Partition Coefficient of Plasticizers in PVC by Scatchard-Hildebrand Thermodynamic Model[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(17): 138—141.
- [15] 李敏雯, 肖少军, 张钦发. 热力学模型在塑料印刷层中有害物质迁移分配系数预测的应用研究[J]. 包装工程, 2016, 37(5): 121—125.
- LI Min-wen, XIAO Shao-jun, ZHANG Qin-fa. Application of Scatchard-Hildebrand Thermodynamic Model in Predicting Migration of PA Printing Layer[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(5): 121—125.
- [16] 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, 2005, 77(1): 135—139.
- [17] 李以圭. 金属溶剂萃取热力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1988.
- LI Yi-gui. Thermodynamics of Solvent Extraction of Metals[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1988.
- [18] SREBRENİK S, COHEN S. Theoretical Derivation of Partition Coefficient from Solubility Parameters[J]. Journal of Physical Chemistry, 1976, 80(9): 996—999.
- [19] BALKHI M H A, MOHAMMAD M A, TISSERANT L P, et al. Development of A Liquid-liquid Extraction Method of Resveratrol from Cell Culture Media Using Solubility Parameters[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 170: 138—145.
- [20] FEDORS R. A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids[J]. Polymer Engineering & Science, 1974, 14(2): 147—154.
- [21] HANSEN C. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook[M]. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [22] WELLE F, FRANZ R. Diffusion Coefficients and Activation Energies of Diffusion of Low Molecular Weight Migrants in Poly (Ethylene Terephthalate) Bottles[J]. Polymer Testing, 2011, 31(1): 93—101.
- [23] 印永嘉, 奚正楷. 物理化学简明教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- YIN Yong-jia, XI Zheng-kai. Concise Physical Chemistry Course[M]. Beijing: Higher Education Press, 2009.
- [24] GALOTTO M J, TORRES A, GUARDA A. Experimental and Theoretical Study of LDPE Versus Different Concentrations of Irganox 1076 and Different Thickness[J]. Food Research International, 2010, 44(2): 566—574.