

研究论文

纸塑复合包装材料纸中化学物迁移预测模型

黄秀玲^{1,2}, 王志伟^{1,2}, 胡长鹰³, 朱 勇²

¹ 江南大学包装工程系, 江苏 无锡 214122; ² 暨南大学包装工程研究所, 广东 珠海 519070;

³ 暨南大学食品工程系, 广东 广州 510632)

摘要: 基于一维 Fick 扩散理论, 考虑了纸和塑料涂层界面处的分配系数及纸和塑料涂层中不同的扩散系数, 建立了迁移预测模型, 得到了其解析解。分析了各参数如分配系数、扩散系数、纸中化学污染物初始浓度和量纲 1 时间对迁移行为的影响。结果表明, 随纸塑界面处分配系数 k_{CP} 的增大, 从纸中迁移入功能阻隔层塑料中的化学污染物量和通过功能阻隔层塑料迁移进入食品中的化学污染物量明显增多; 塑料中扩散系数 D_C 的变化显著影响了塑料和食品中化学污染物的量, 而纸中扩散系数 D_P 的改变对迁移的影响不显著。

关键词: 迁移; 模型; 扩散系数; 分配系数; 纸塑包装; 食品包装安全

中图分类号: O 552.2; TS 206.4

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 06-1578-06

Migration model of chemical substances from paper and paperboard through plastic coating layer

HUANG Xiuling^{1,2}, WANG Zhiwei^{1,2}, HU Changying³, ZHU Yong²

¹ Department of Packaging Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China;

² Packaging Engineering Institute, Jinan University, Zhuhai 519070, Guangdong, China; ³ Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, Guangdong, China)

Abstract: Migration of chemical substances from paper and paperboard through plastic coating layer into foods contaminates foods and endangers people's health. It is important to carry out theoretical and experimental researches on the migration of chemical substances. Analytical solutions were obtained based on one-dimension Fick diffusion theory by taking into account partition coefficient between paper and plastic (k_{CP}) and different diffusion coefficients of paper and plastic (D_P and D_C). The influences of various parameters, such as partition coefficient, diffusion coefficient, initial concentration of migrants in paper, dimensionless time, on migration behavior were analyzed. The results showed that the partition coefficient was critical to the migration of chemical substances in the functional barrier and foods. Diffusion coefficient of plastic D_C had great influence on the amount of migrants in plastic and foods. On the contrary, the influence of diffusion coefficient D_P on migration was not evident. The concentration of migrants in plastic and the amount of migrants in foods increased with increasing initial concentration in paper or paperboard. Migration time reflected the migration trends of chemical substances in materials and foods.

Key words: migration; model; diffusion coefficient; partition coefficient; paper and plastic packaging; food packaging safety

2007-10-25 收到初稿, 2007-12-06 收到修改稿。

联系人: 王志伟。第一作者: 黄秀玲 (1978—), 女, 博士研究生。

基金项目: 广东省自然科学基金项目 (07005952); 北京市重点实验室开发研究课题基金项目 (KF060402); 珠海市科技计划项目 (PB20051013); 暨南大学引进人才基金项目。

Received date: 2007-10-25.

Corresponding author: Prof. WANG Zhiwei. E-mail: wangzw@jnu.edu.cn

Foundation item: supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province (07005952).

引言

纸和纸板因其环境友好性而大量用作食品包装材料。目前再生纸和纸板也已作为食品包装材料使用，但由纸的后处理和再生纤维中有害物质引起的食品安全问题没有引起人们高度重视，大量研究表明纸和纸板包装材料中的化学污染物迁移到了食品中^[1-8]。为了改善纸制包装的阻隔性能，减少纸或纸板中有害物质的迁移，塑料作为具有特殊作用的功能层被大量用于包装材料与食品接触的表面，如汉堡包装用纸、薯条袋和汉堡盒等包装。然而纸和纸板包装材料的迁移研究不如塑料材料那么广泛^[9-15]，理论研究缺乏。理解食品包装材料中的有机化合物通过包装向食品中迁移的扩散过程是十分重要的，这个过程通常用经典的一维扩散理论描述^[16]。以往带功能阻隔层的塑料迁移预测模型，根据实际加工的需要，大多考虑的是同种材料的复合，功能层和再生层具有相同的扩散系数，不考虑两者界面处的分配。本文基于一维 Fick 扩散理论，不仅考虑了纸和塑料中不同的扩散系数，而且考虑了纸和塑料界面处的分配系数，分析了纸塑复合材料纸中化学污染物通过塑料向食品中的迁移过程。

1 理论模型

1.1 假设条件

模型基本条件是化学污染物从纸层通过塑料功能层进入食品，作为有限包装无限食品进行考虑，可作如下假设：

- (1) 初始时刻，污染物均匀分布于纸层，塑料层中的污染物浓度为零；
- (2) 污染物经由包装材料与食品接触一侧进入食品，另一侧不发生传质；
- (3) 污染物在纸和塑料内的扩散系数 D_P 和 D_C 分别为常数；
- (4) 食品理想混合，污染物在食品内的扩散系数很大，无浓度梯度，不考虑分配的影响，即认为食品体积无限大；
- (5) 纸/塑-食品接触面处传质系数远大于扩散系数，不考虑传质阻力；
- (6) 纸和塑料内的迁移过程都符合 Fick 扩散定律；
- (7) 不考虑纸对污染物的吸附过程；
- (8) 忽略边界效应及包装材料与食品间的相互

作用；

(9) 纸的厚度相对于塑料而言为无限厚，但包装仍为有限包装。

1.2 数学模型 (Fick 扩散定律)

带有功能阻隔层的塑料食品包装材料的迁移模型研究已很广泛^[17-19]。基于 Fick 第二定律对迁移过程进行预测大多考虑的是阻隔层与再生层为同种材料，两者扩散系数相同，不考虑再生层与原生层界面处的分配。本论文研究了纸塑复合材料纸中化学污染物通过功能阻隔层塑料向食品中的迁移^[16,20]，其模型系统图参照图 1，其中 C_P 、 C_C 分别代表化学污染物在纸和塑料中的浓度， D_P 、 D_C 分别代表化学污染物在纸和塑料中的扩散系数。研究的数学模型如下：

$$\frac{\partial C_P(x,t)}{\partial t} = D_P \frac{\partial^2 C_P(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_C(x,t)}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C_C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

初始条件：

$$C_P(x,0) = C_{P0} \quad (x < 0) \quad (3)$$

$$C_C(x,0) = 0 \quad (0 < x < H) \quad (4)$$

边界条件：

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} C_P(x,t) = C_{P0} \quad (5)$$

$$D_P \frac{\partial C_P(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = D_C \frac{\partial C_C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (6)$$

$$C_C(0,t) = k_{CP} C_P(0,t) \quad (7)$$

$$C_C(H,t) = 0 \quad (8)$$

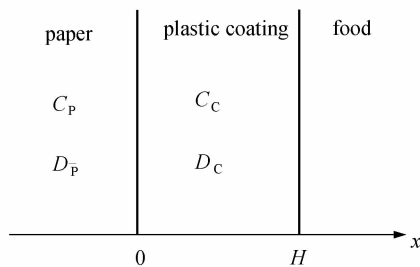


图 1 模型系统图

Fig. 1 Scheme of model system

采用拉普拉斯变换和反变换求解上述方程得到了纸中污染物浓度 C_P 、塑料中污染物浓度 C_C 和包装材料与食品界面 $x=H$ 处的污染物通量 J_H 的解析解。

$$C_P = C_{P0} - \frac{k_{CP} C_{P0} \sqrt{D_C/D_P}}{1 + k_{CP} \sqrt{D_C/D_P}} \times \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \alpha^n \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{2(n+1)H - x \sqrt{D_C/D_P}}{2 \sqrt{D_C t}} \right) + \right.$$

表 1 纸塑复合包装材料-化学物迁移体系参数

Table 1 Parameters of paper/plastic packaging-migrants system

Fig.	Partition coefficient, k_{CP}	Thickness of plastic, $H/\mu\text{m}$	Initial concentration, $C_{P0}/\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$	Diffusivity, $D_C/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Diffusivity, $D_P/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Migration time /s
Fig. 2		16 ^①		10^{-8}	10^{-4}	10
Fig. 3				10^{-8}	10^{-4}	
Fig. 4(Fig. 5)	0.2	16	5		10^{-4}	100(Fig. 4)
Fig. 6(Fig. 7)	0.2	16	5	10^{-8}		10(Fig. 5)
Fig. 8(Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11)	0.2	16		10^{-8}	10^{-4}	

① Because the plastic layer of this material is coating layer, the amount of coating is $15 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, the thickness of theory is $16 \mu\text{m}$.

$$\text{erfc} \left(\frac{2nH - x \sqrt{D_C/D_P}}{2 \sqrt{D_C t}} \right) \quad (9)$$

$$C_C = \frac{k_{CP} C_{P0}}{1 + k_{CP} \sqrt{D_C/D_P}} \times \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \alpha^n \left[\text{erfc} \left(\frac{2nH + x}{2 \sqrt{D_C t}} \right) - \text{erfc} \left(\frac{2(n+1)H - x}{2 \sqrt{D_C t}} \right) \right] \quad (10)$$

$$J_H = \frac{2k_{CP} C_{P0} \sqrt{D_C}}{(1 + k_{CP} \sqrt{D_C/D_P}) \sqrt{\pi t}} \times \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \alpha^n \exp \left(-\frac{(2n+1)^2 H^2}{4D_C t} \right) \quad (11)$$

其中, $\alpha = \frac{k_{CP} - \sqrt{D_P/D_C}}{k_{CP} + \sqrt{D_P/D_C}}$, $\text{erfc}(w)$ 为补偿误差函数

数, $\text{erfc}(w) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_w^{\infty} e^{-t^2} dt$

2 结果与讨论

2.1 纸与塑料界面处的分配系数 k_{CP}

分配系数是影响迁移的重要因素,但对包装材料与食品间分配系数的研究要远少于扩散系数,对复合材料界面处分配系数的研究未见报道。目前塑料包装材料的迁移研究提到的分配系数是指平衡时刻薄膜与食品内化学物浓度的比值。本预测模型考虑的分配系数 k_{CP} 是指平衡时刻塑料与纸内化学污染物浓度的比值。为了更直观地反映实际情况,选取了典型纸塑复合材料-化学物系统参数,见表 1,图 2~图 11 中用到的变量具体取值都概括在此表中。分配系数 $k_{CP} \leq 1$ 可描述近乎所有分配情形,如图 2。分配系数越高污染物越易进入塑料同时对食品的安全危害越大,如图 3 所示, k_{CP} 的增大使功能塑料层和食品中的化学污染物量明显增多。另外可以看到,阻隔层塑料起到了一定作用,因为通量并不是从扩散过程开始而开始,而是在一定的时

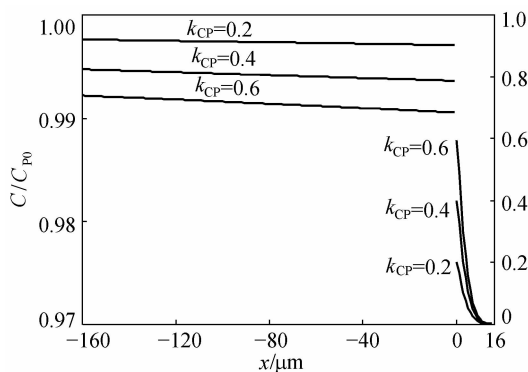


图 2 分配系数对浓度的影响

Fig. 2 Effect of partition coefficient on concentration

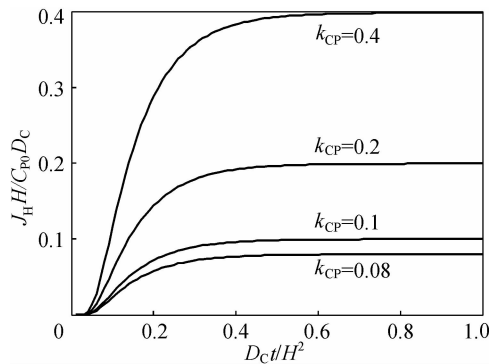


图 3 分配系数对量纲 1 通量的影响

Fig. 3 Effect of partition coefficient on dimensionless flux

间后才开始增大至平衡。

2.2 扩散系数

扩散系数是迁移模型中最重要的参数之一,与材料本身的物理化学特性、污染物特性、接触的食品特性及温度等因素有关。很多学者对扩散系数进行了大量研究,并建立了著名的半经验预测模型^[21-24]。对单层塑料或同种塑料复合的双层或多层塑料而言,扩散系数显著地影响了材料和食品中化学污染物的量^[25]。由于纸塑材质的差异,情况更复杂一些。此处假定纸和塑料界面处的分配系数

k_{CP} 为定值，图 4 和图 5 为纸中扩散系数 D_P 一定，内层淋膜的功能阻隔塑料层扩散系数 D_C 发生变化时的影响效果；图 6 和图 7 为内层的功能阻隔层塑料淋膜层扩散系数 D_C 一定，纸中扩散系数 D_P 发生变化时的影响效果，结果发现塑料层中扩散系数的改变起主要作用，且迁移速度对扩散系数的敏感程度随着扩散系数数量级的增大而显著提高，纸中扩散系数 D_P 的改变对迁移的影响不显著。

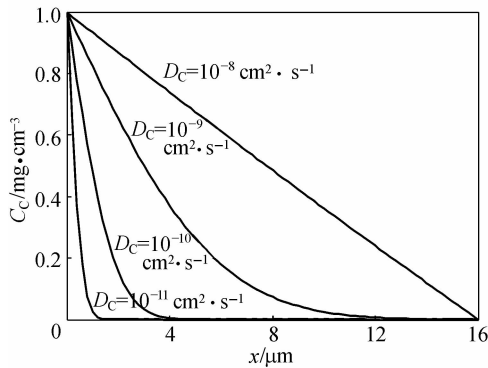


图 4 扩散系数 D_C 对塑料内污染物浓度的影响

Fig. 4 Effect of diffusion coefficient D_C on migrants concentration of plastic

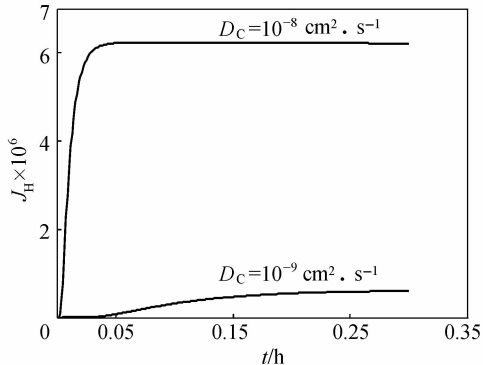


图 5 扩散系数 D_C 对通量的影响

Fig. 5 Effect of diffusion coefficient D_C on flux

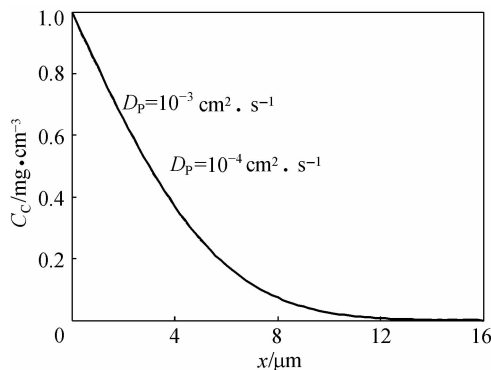


图 6 扩散系数 D_P 对塑料内污染物浓度的影响

Fig. 6 Effect of diffusion coefficient D_P on migrants concentration of plastic

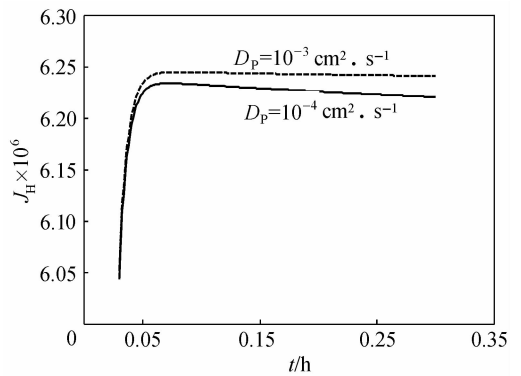


图 7 扩散系数 D_P 对通量的影响

Fig. 7 Effect of diffusion coefficient D_P on flux

2.3 初始浓度 C_{P0}

污染物初始浓度的存在是迁移发生的根源，食品中污染物含量的高低与包装材料中污染物初始浓度的高低有着必然的联系。O'Brien 等^[26]研究了包装材料中化学物初始浓度与特定迁移 SM (specific migration) 的关系，发现迁移到食品中的化学污染物量与初始浓度呈线性关系，但同时指出结果仍需进一步验证。平衡时塑料层内和食品内化学污染物的浓度随化学污染物在纸层内的初始浓度的增加而增加，见图 8 和图 9。据此可以通过控制纸内污染物的初始浓度而提高食品的食用安全性。

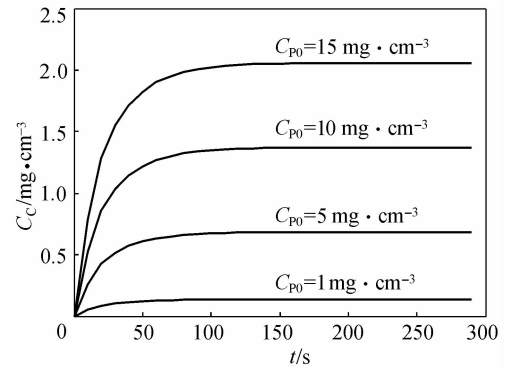


图 8 初始浓度对塑料内污染物浓度的影响

Fig. 8 Effect of initial concentration on migrants concentration of plastic ($x = 5 \mu\text{m}$)

2.4 量纲 1 时间 $D_C t / H^2$

污染物浓度在材料厚度方向上的变化受时间的影响也是比较显著的，时间可以直观地反映迁移的整个变化过程。随着时间的延长，含污染物层的纸中的污染物量在不断地减少，而功能阻隔层塑料层中的污染物量逐渐增多，如图 10、图 11 所示。图 11 在厚度 $16 \mu\text{m}$ 处即包装材料与食品界面处，浓度集中于一点 0，这是因为食品体积无限大，与前提

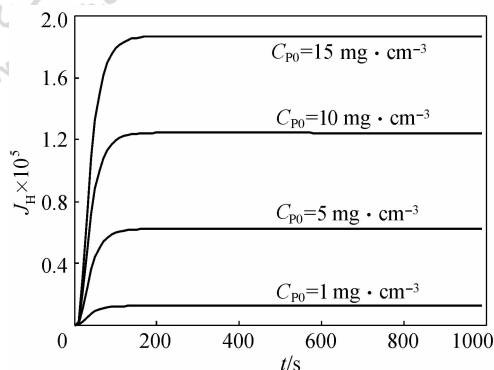


图 9 初始浓度对通量的影响

Fig. 9 Effect of initial concentration on flux

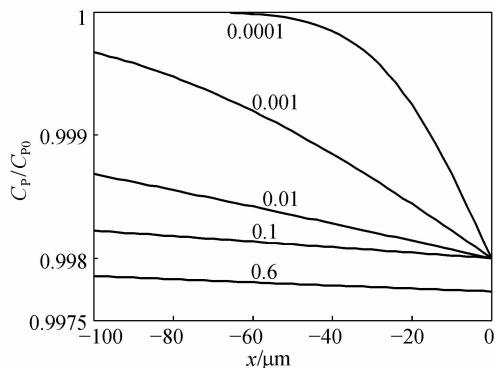


图 10 量纲 1 时间 $D_c t / H^2$ 对纸中浓度的影响

Fig. 10 Effect of dimensionless $D_c t / H^2$ on concentration of paper

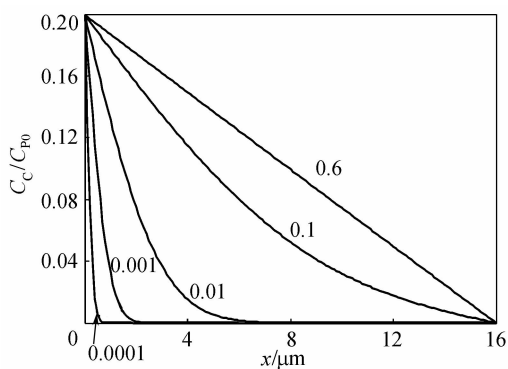


图 11 量纲 1 时间 $D_c t / H^2$ 对塑料中浓度的影响

Fig. 11 Effect of dimensionless $D_c t / H^2$ on concentration of plastic

假设一致。

3 结 论

(1) 考虑了纸和塑料涂层界面处的分配系数及纸和塑料涂层中不同的扩散系数，建立了迁移数学模型。

(2) 利用拉普拉斯变换和反变换得出纸中污染

物浓度 C_p 、塑料中污染物浓度 C_c 和包装材料与食品界面处的污染物通量 J_H 的解析解。

(3) 分析了各参数如分配系数、扩散系数、纸中污染物初始浓度和量纲 1 时间对迁移行为的影响。

结果表明迁移模型很好地预测了污染物的迁移行为，发现纸塑界面处的分配系数 k_{CP} 对功能阻隔层塑料和食品中迁移的污染物量有很大影响， k_{CP} 越大对食品的安全危害越大；塑料中扩散系数 D_c 的变化显著影响塑料内和食品中污染物的量，且迁移速度对扩散系数的敏感程度随着扩散系数数量级的增大而显著提高，而纸中扩散系数 D_p 的改变对迁移的影响不显著。功能阻隔层塑料中的化学污染物浓度和食品中化学污染物量随纸中化学污染物初始浓度 C_{p0} 的增加而增加。

符 号 说 明

C_c ——塑料内化学物浓度， $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$

C_p ——纸内化学物浓度， $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$

C_{p0} ——纸内化学物初始浓度， $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$

D_c ——塑料内化学物扩散系数， $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

D_p ——纸内化学物扩散系数， $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

H ——塑料厚度， cm

J_H ——塑料和食品界面处化学物通量， $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

k_{CP} ——纸和塑料界面处的分配系数

References

- [1] Choi J O, Jitsunari F, Asakawa F, Park H J, Lee D S. Migration of surrogate contaminants in paper and paperboard into water through polyethylene coating layer. *Food Addit. Contam.*, 2002, **19** (12): 1200-1206
- [2] Song Y S, Begley T, Paquette K, Komolprasert V. Effectiveness of polypropylene film as a barrier to migration from recycled paperboard packaging to fatty and high-moisture food. *Food Addit. Contam.*, 2003, **20** (9): 857-883
- [3] Ozaki A, Yamaguchi Y, Fujita T, Kuroda K, Endo G. Safety assessment of paper and board food packaging: chemical analysis and genotoxicity of possible contaminants in packaging. *Food Addit. Contam.*, 2005, **22** (10): 1053-1060
- [4] Triantafyllou V I, Akrida-Demertzi K, Demertzis P G. A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices. *Food Chemistry*, 2007, **101** (4): 1759-1768
- [5] John S M, Jickells S M, Read W A, Castle L. Studies on

- functional barriers to migration (Ⅲ): Migration of benzophenone and model ink components from cartonboard to food during frozen storage and microwave heating. *Packag. Technol. Sci.*, 2000, **13** (3): 99-104
- [6] Anderson W A C, Castle L. Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food. *Food Addit. Contam.*, 2003, **20** (6): 607-618
- [7] Triantafyllou V I, Akrida-Demertzi K, Demertzis P G. Migration studies from recycled paper packaging materials: development of an analytical method for rapid testing. *Analytica Chimica Acta*, 2002, **467** (1/2): 253-260
- [8] Asako Ozaki, Tomoko Ooshima, Yoshiaki Mori. Migration of dehydroabietic and abietic acids from paper and paperboard food packaging into food-simulating solvents and Tenax TA. *Food Addit. Contam.*, 2006, **23** (8): 854-860
- [9] Garde José A, Catalá Ramón, Gavara R, Hernandez R J. Characterizing the migration of antioxidants from polypropylene into fatty food simulants. *Food Addit. Contam.*, 2001, **18** (8): 750-762
- [10] Nerin C, Acosta D, Rubio C. Potential migration release of volatile compounds from plastic containers destined for food use in microwave ovens. *Food Addit. Contam.*, 2002, **19** (6): 594-601
- [11] Chung D, Papadakis S E, Yam K L. Simple models for assessing migration from food-packaging films. *Food Addit. Contam.*, 2002, **19** (6): 611-617
- [12] Monteiro M, Nerin C, Reyes F G R. Migration of tinuvin P, a UV stabilizer, from PET bottles into fatty-food simulants. *Packag. Technol. Sci.*, 1999, **12** (5): 241-248
- [13] Caner C, Hernandez R J, Harte B R. High-pressure processing effects on the mechanical, barrier and mass transfer properties of food packaging flexible structure: a critical review. *Packag. Technol. Sci.*, 2004, **17** (1): 23-29
- [14] Galotto M J, Guarda A. Suitability of alternative fatty food simulants to study the effect of thermal and microwave heating on overall migration of plastic packaging. *Packag. Technol. Sci.*, 2004, **17** (4): 219-223
- [15] López-Cervantes J, Paseiro-Losada P. Determination of bisphenol A in, and its migration from, PVC stretch film used for food packaging. *Food Addit. Contam.*, 2003, **20** (6): 596-606
- [16] Crank J. The Mathematics of Diffusion. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1975
- [17] Laoubi S, Vergnaud J M. Process of contaminant transfer through a food package made of a recycled film and a functional barrier. *Packaging Technology and Science*, 1995, **8** (2): 97-110
- [18] Rosca I D, Verganud J M. Transfer of contaminant into solid food from a bottle made of bilayer polymers with a recycled and a virgin layer: effect of the thicknesses of these polymer layers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, **66** (7): 1291-1301
- [19] Laoubi S, Vergnaud J M. Theoretical treatment of pollutant transfer in a finite volume of food from a polymer packaging made of a recycled film and a functional barrier. *Food Addit. Contam.*, 1996, **13** (3): 293-306
- [20] Carslaw H S, Jaeger J C. Conduction of Heat in Solids. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1986
- [21] Piringer O G. Evaluation of plastics for food packaging. *Food Addit. Contam.*, 1994, **11** (2): 221-230
- [22] Limm W, Hollifield H C. Modelling of additive diffusion in polyolefins. *Food Addit. Contam.*, 1996, **13** (8): 949-967
- [23] Brandsch J, Mercea P, Piringer O. Modelling of additive diffusion coefficients in polyolefins//Food Packaging. ACS Symposium Series. No. 753. Washington D C: ACS, 2000: 27-36
- [24] Helmroth I E, Varekamp C, Dekker M. Stochastic modelling of migration from polyolefin. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2005, **85** (6): 909-916
- [25] Liu Zhigang (刘志刚), Wang Zhiwei (王志伟). Numerical simulation of migration of chemical substances from plastic food packaging materials into foods. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 2007, **58** (8): 2125-2132
- [26] O'Brien A P, Cooper I, Tice P A. Correlation of specific migration (C_t) of plastics additives with their initial concentration in the polymer (C_p). *Food Addit. Contam.*, 1997, **14** (6/7): 705-719