

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2019.02.012

# 模拟液的极性对聚丙烯中抗氧化剂迁移的影响

## Effect of the polarity of simulated liquid on migration of antioxidants in polypropylene

刘悦悦 张钦发 菅田田 莫宜澄

LIU Yue-yue ZHANG Qin-fa JIAN Tian-tian MO Yi-cheng

(华南农业大学食品学院, 广东 广州 510642)

(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou, Guangdong 510642, China)

**摘要:**研究了 4 种抗氧化剂 BHA、BHT、Irganox1076、Irgafos168 从聚丙烯塑料迁移至 6 种不同极性的模拟液时,模拟液极性对抗氧化剂迁移规律的影响。结果表明,抗氧化剂与聚丙烯塑料相容性越差,与模拟液相容性越好,迁移平衡分配系数越大;同时,模拟液极性越接近聚丙烯时,迁移扩散系数越高,扩散系数受分子量影响越小,反之,则迁移扩散系数受分子量影响较大,扩散系数随分子量的增大而减小;无水乙醇模拟液中,抗氧化剂分子量越大,平衡分配系数受温度影响越大,迁移焓变随分子量增大而增大,而正己烷模拟液中变化正好与之相反。

**关键词:**抗氧化剂;模拟液极性;迁移规律

**Abstract:** The effects of the polarities of the simulated liquids were investigated on the migration of four antioxidants BHA, BHT, Irganox1076, and Irgafos168 migrated from polypropylene plastics to six different polar simulating solutions. Results, the solubility of antioxidant with polypropylene plastics was worse, the intermiscibility of antioxidant with simulated liquid was better, and the migration equilibrium distribution coefficient was higher. Beyond that, the closer the simulated liquid polarity was to polypropylene, the higher the migration diffusion coefficient was, and the smaller influence of molecular weight on the migration diffusion coefficient of antioxidants was. Conversely, the migration diffusion coefficient would be greatly affected by the molecular weight, and the diffusion coefficient decreased with the increase of the molecular weight. When anhydrous alcohol was used as food simulated liquid, the larger the molecular weight of the antioxidant was, the greater the equilibrium partition coefficient was affected by temperature, and the migration enthalpy increases with the increase of the molecular weight, while the

change in n-hexane used as food simulated liquid was exactly the opposite.

**Keywords:** antioxidants; simulated liquid polarity; migration regulation

聚丙烯 (polypropylene, PP) 原料是主要的食品包装材料之一,具有良好的加工性,耐化学性和防潮性,目前聚丙烯塑料在食品包装中主要用于食物保鲜膜、奶瓶和饮料包装等方面<sup>[1-2]</sup>。聚丙烯包装在使用过程中受到光、热等因素影响会发生氧化和变黄,导致包装性能下降<sup>[3]</sup>,因此其加工过程中会加入抗氧化剂等化学助剂,增加其抗氧化性和稳定性<sup>[4-5]</sup>。很多研究表明,这些抗氧化剂等助剂会从包装材料中迁移到食物中<sup>[6-7]</sup>,并对人体健康产生影响<sup>[8-9]</sup>,而影响这些抗氧化剂迁移的主要因素有温度、时间、材料的类型、食品的性质等<sup>[10-11]</sup>,但是,目前关于食品模拟液的极性对抗氧化剂迁移的影响没有系统性的研究。本试验拟以分别加入 4 种抗氧化剂 BHA、BHT、Irganox1076、Irgafos168 的聚丙烯为原料,研究 6 种不同极性(不同溶解度参数)的模拟液对抗氧化剂从 PP 向模拟液迁移的影响,旨在为预测塑料中迁移物向食品迁移时的迁移规律提供理论依据,指导包装食品的储存和包装材料及其使用助剂的选择。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

聚丙烯: Z30S 型, 熔融指数(最终 MFI) (230 °C, 2.16 kg) 26 g/10 min, 石化镇海炼油化工股份有限公司;

Irganox1076、BHT、Irgafos168、BHA: 纯度 99.5%, 溶解度参数(采用综合基团贡献法计算<sup>[12]</sup>)如表 1 所示, 德国 Sigma-Aldrich 公司;

正己烷、环己烷、乙酸乙酯等: 分析纯;

异丁醇、正丙醇、甲醇、乙醇等: 色谱纯, 溶解度参数如表 2 所示;

作者简介: 刘悦悦, 女, 华南农业大学在读硕士研究生。

通信作者: 张钦发(1963—), 男, 华南农业大学教授, 博士。

E-mail: zhangqinfa@scau.edu.cn

收稿日期: 2018-09-03

表 1 4 种抗氧化剂的分子特性

Table 1 Molecular properties of four antioxidants

抗氧化剂名称	分子量/ (g · mol <sup>-1</sup> )	摩体积/ (mL · mol <sup>-1</sup> )	溶解度参数 $\delta$ / (J · cm <sup>-3</sup> ) <sup>1/2</sup>
BHA	180.2	177.76	21.39
BHT	220.3	210.26	20.57
Irganox1076	531.0	520.59	19.95
Irganox168	646.9	628.00	18.71

表 2 6 种模拟液溶解度参数<sup>[13]</sup>

Table 2 Six simulated solubility parameters

模拟液名称	溶解度参数 $\delta$ /(J · cm <sup>-3</sup> ) <sup>1/2</sup>
聚丙烯	16.25
正己烷	15.01
环己烷	16.87
乙酸乙酯	18.72
异丁醇	22.22
正丙醇	24.48
无水乙醇	27.57

低温恒温水槽:MP-20C 型,控温精度 $\pm 0.1$  °C,上海一恒科学仪器有限公司;

氮吹仪:GN-12A 型,上海谷宁仪器有限公司;

高效液相色谱仪:LC-16 型,日本岛津仪器有限公司。

## 1.2 试验方法

1.2.1 色谱条件 液相色谱柱:WondaSliC18-WR, 4.6 mm $\times$ 150 mm, 5  $\mu$ m;检测波长:275 (Irganox168), 275 (Irganox1076), 275 (BHT), 270 (BHA) nm; 流速:1.0 mL/min; 流动相:100% 甲醇(色谱纯); 进样量:20  $\mu$ L; 柱温:30 °C。

1.2.2 样品前处理 PP 与 4 种抗氧化剂均按质量比 1:9 混合均匀,采用双螺杆挤出机拉成抗氧化剂初始含量均为 10 g/100 g 的圆柱体丝,并将之切成一定长度母粒,真空包装备用。

### 1.2.3 迁移研究工艺过程

(1) 样品选用:试验统一使用比表面积为 26.58 cm<sup>2</sup>/g 的塑料颗粒。

(2) 样品处理:各取 12.0 g 含 10% BHA、BHT、Irganox1076、Irganox168 的 PP 母粒,放入高 120 mm、径宽 47 mm 的玻璃瓶中,用模拟液冲洗 1 次后倒入 120 mL 模拟液,拧紧瓶盖放入 25 °C 恒温水槽中。每 24 h 搅拌 1~2 次,隔一定时间取 1 次样(时间间隔由迁移速度决定),根据不同稀释浓度决定取样量,每次取 2 个样。

(3) 取样后的处理:环己烷、乙酸乙酯、正己烷模拟液首先于 30 °C 下用氮气吹干,然后甲醇定容稀释至一定浓度进行液相色谱分析;正丙醇、乙醇和异丁醇模拟液直接

用甲醇定容稀释到一定浓度后进行液相色谱分析;每个样品做 3 次平行,计算其平均值,然后将 2 个样平均值再平均得试验平均值,当 2 个样平均值差值超过试验平均值的 10% 时,重新取样分析。

(4) 扩散系数计算: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<sup>[14]</sup>:

$$\frac{M_{F,t}}{M_{F,\infty}} = \frac{2}{L} \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5} = 2\rho S \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5} = 2\rho S \left( \frac{D}{\pi} \right)^{0.5} t^{0.5} = At^{0.5},$$

$$\text{则 } A = 2\rho S \left( \frac{D}{\pi} \right)^{0.5}, \quad (1)$$

式中

$\rho$ ——聚丙烯密度, g/cm<sup>3</sup>;

$D$ ——扩散系数, cm<sup>2</sup>/h;

$S$ ——聚丙烯母粒比表面积, cm<sup>2</sup>/g;

$t$ ——迁移时间, h;

$M_{F,\infty}$ ——迁移平衡时迁移到模拟液中的量, mg/L;

$M_{F,t}$ —— $t$  时迁移到模拟液中的量, mg/L。

根据试验得到的迁移曲线(迁移时间和迁移浓度的曲线关系),选取较短时间内( $M_{F,t}/M_{F,\infty}$  为 0.0~0.4)的迁移曲线以  $M_{F,t}/M_{F,\infty}$  为纵坐标,迁移时间为横坐标作图,利用 Origin 9.0 软件按  $y = A \times t^{0.5}$  进行曲线拟合,拟合度达到 0.98 以上,得出  $A$  值,则扩散系数  $D = \pi \left( \frac{A}{2\rho S} \right)^2$ 。

(5) 平衡分配系数的计算:制作迁移时模拟液中抗氧化剂(Irganox168、Irganox1076、BHA、BHT)的浓度随时间的变化曲线,直至浓度变化趋于平缓(浓度增加量 $<1\%$ ),平衡分配系数按式(2)计算:

$$D_r = \frac{C_\infty}{(m_0 \times C_0 - C_\infty \times v_s) \div v_s}, \quad (2)$$

式中:

$C_\infty$ ——迁移平衡时模拟液中 4 种抗氧化剂的浓度, g/L;

$C_0$ ——PP 中抗氧化剂的初始质量浓度, %;

$m_0$ ——PP 的质量, g;

$V_s$ ——PP 的体积, L;

$V_\infty$ ——平衡时模拟液的体积, L。

## 2 结果与分析

### 2.1 模拟液极性(溶解度参数)对迁移平衡分配系数的影响

图 1 为 4 种抗氧化剂从聚丙烯迁移至 6 种不同极性的模拟液时,其平衡分配系数与模拟液溶解度参数的关系。结果表明,4 种抗氧化剂的平衡分配系数均随着模拟液溶解度的增大先上升后下降,这与图 2 中抗氧化剂与模拟液溶解度参数差的绝对值的变化相对应,抗氧化剂的平衡分配系数随着抗氧化剂与模拟液溶解度差的绝对

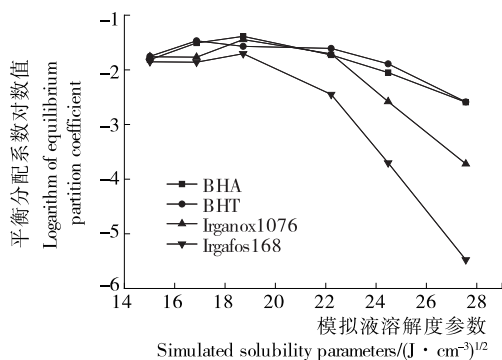


图 1 平衡分配系数与模拟液溶解度参数的关系

Figure 1 Plot of equilibrium partition coefficient and simulated liquid solubility parameters

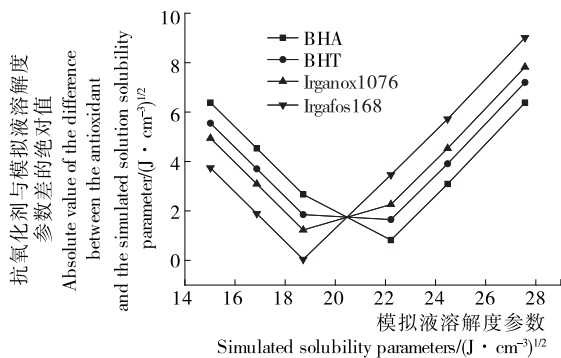


图 2 抗氧化剂与模拟液溶解度参数差的绝对值和模拟液溶解度参数的关系

Figure 2 Plot of simulants parameters and absolute value of the difference between solubility parameter of antioxidants and the simulants

值的减小而上升,随着二者差的绝对值的增大而下降。这是由于抗氧化剂的迁移与两相相容性有关,抗氧化剂与塑料的相容性越差,与模拟液相容性越好,越容易迁移出来,迁移平衡分配系数越大。

### 2.2 模拟液极性(溶解度参数)对扩散系数和初始迁移速度的影响

图 3 表现了抗氧化剂分子量和模拟液极性对迁移扩散系数的影响,由图 3 可以看到,4 种抗氧化剂从 PP 中向模拟液迁移时,迁移扩散系数随着抗氧化剂分子量的增大而减小,模拟液极性与 PP 越接近,迁移扩散系数越大,且分子量大小对扩散系数的影响越小。这是因为分子在迁移过程中主要受分子阻力影响,且迁移阻力随着分子量的增大而增大<sup>[15]</sup>,因此迁移速率降低,扩散系数逐渐减小;由于 PP 的溶解度较小(表 2),当模拟液的极性(溶解度)越小,即越接近 PP 时,模拟液越容易渗入 PP 中,产生溶胀,大大降低了分子的阻力作用,有利于分子的迁移,故扩散系数越大,且迁移扩散系数受分子量的影响越小。

图 4 表现了模拟液极性对抗氧化剂初始迁移速度的

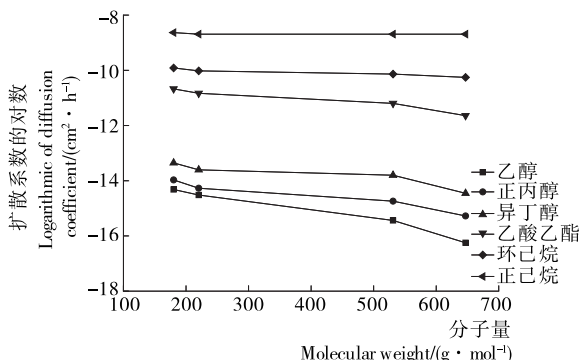


图 3 扩散系数与抗氧化剂分子量的关系

Figure 3 Plot of diffusion coefficient and molecular weight of antioxidants

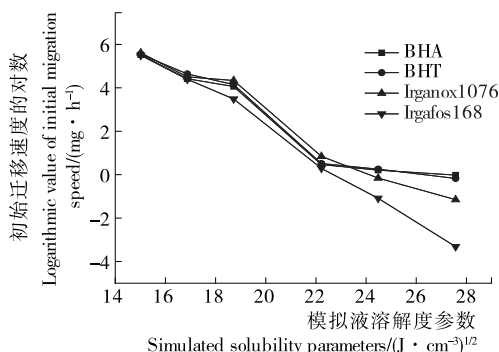


图 4 初始迁移速度与模拟液溶解度参数的关系

Figure 4 Plot of initial migration speed and simulants parameters

影响,由图 4 可以看出,初始迁移速度随着模拟液溶解度参数的增加而一直呈下降趋势。这与图 3 模拟液极性对扩散系数的影响相似,由此可得抗氧化剂的迁移扩散系数和初始迁移速度均受模拟液与 PP 溶解度的影响。

### 2.3 温度对迁移的影响

图 5 为 2 种极性相差较大的模拟液(无水乙醇和正己烷),温度与抗氧化剂的迁移平衡分配系数的关系。由图 5 可见,平衡分配系数的对数与温度的倒数呈直线关系,在无水乙醇模拟液中,随着分子量增大,直线的斜率逐渐减小,直线的变化趋势逐渐减缓,而正己烷中的变化正好与之相反,与图 6 所示迁移焓变随分子量的变化相对应,即随着抗氧化剂分子量的增大,无水乙醇中抗氧化剂的迁移焓变逐渐增大,正己烷中的迁移焓变逐渐减小。这可能是在无水乙醇模拟液中,温度升高,塑料孔隙增大,使分子动能增加,有利于小分子抗氧化剂的迁移,由于温度变化有限,塑料孔隙不足以大到大分子抗氧化剂也容易通过,因此分子量越大,平衡分配系数受温度影响越小,迁移焓变随分子量的增大而增大;而由于正己烷本身易渗入塑料产生溶胀,温度升高,使塑料在溶胀的基础上进一步加大塑料孔隙,有利于大分子抗氧化剂的迁

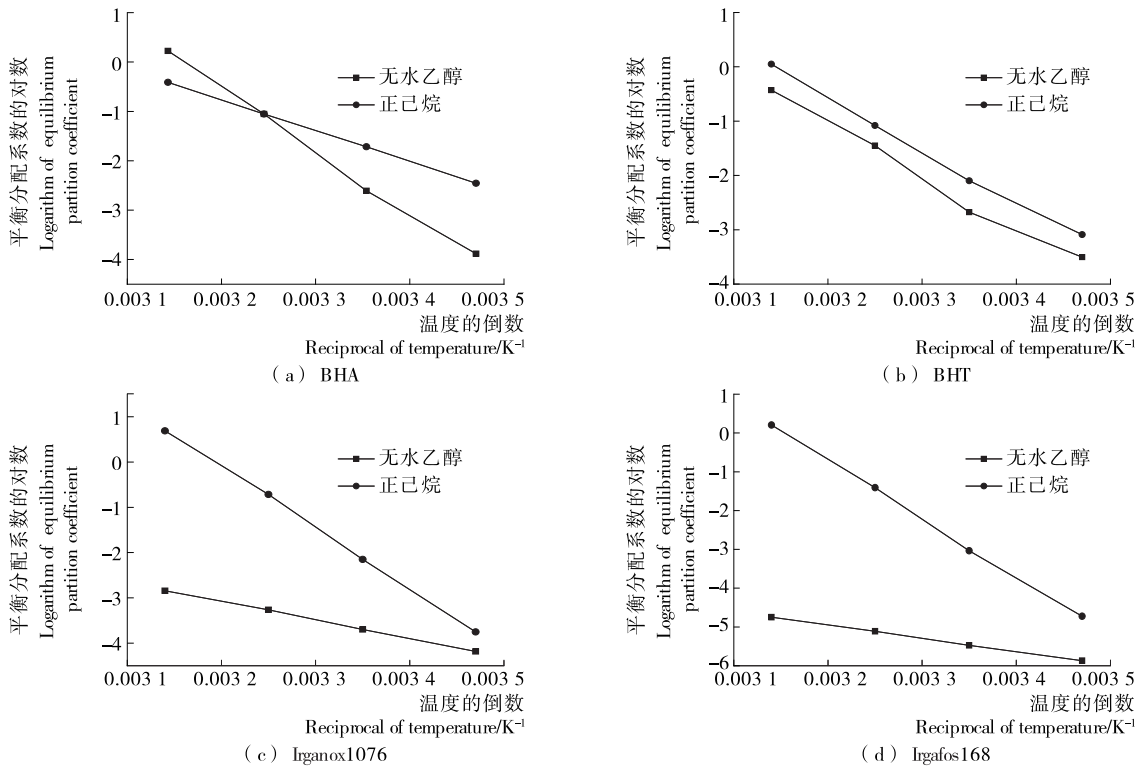


图5 不同极性模拟液中4种抗氧化剂的平衡分配系数与温度的关系

Figure 5 Plot of equilibrium partition coefficient of four antioxidants and temperature under different polarity simulation liquids

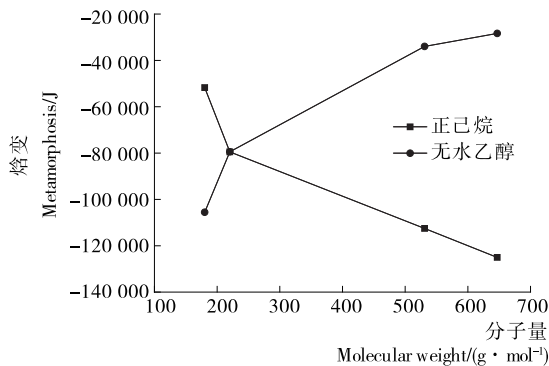


图6 抗氧化剂的迁移焓变与分子量的关系

Figure 6 Plot of migration enthalpy change of antioxidants and molecular weight

移,故分子量越大,平衡分配系数受温度影响越大,迁移焓变随分子量的增大而减小。

### 3 结论

抗氧化剂从聚丙烯塑料迁移至模拟液时,除受迁移阻力的影响外,主要影响因素是抗氧化剂、聚丙烯塑料和模拟液三者之间的关系,而且在聚丙烯塑料中,极性较小(溶解度参数较小的,如正己烷)的模拟液迁移量受温度影响远大于极性较大(溶解度参数较大的,如无水乙醇)的模拟液。因此,在塑料包装的实际使用和生产中降低

温度,选择极性或溶解度参数与塑料相近的添加剂进行添加,增大模拟液与塑料的溶解度差别等途径可以有效降低有害物质的迁移。除以上影响因素外,塑料的结晶度、分子量的分布均匀性、加工工艺等也会对塑料中添加剂的迁移产生影响,这些还需要后续试验的进一步验证。

### 参考文献

[1] VERA P, CANELLAS E, NERIN C. Identification of non volatile migrant compounds and NIAS in polypropylene films used as food packaging characterized by UPLC-MS/QTOF[J]. Talanta, 2018, 188; 750-762.

[2] 周新军. 聚丙烯的应用研究进展[J]. 乙醛醋酸化工, 2018 (6): 23-31.

[3] 姜兴亮. 聚丙烯老化及抗氧化剂的应用和发展[J]. 化学工程与装备, 2016(4): 207-210.

[4] WANG Zhi-wei, LI Bo, LIN Qin-bao, et al. Two-phase molecular dynamics model to simulate the migration of additives from polypropylene material to food[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 122; 694-706.

[5] LI Cheng-fa, LI Ying, CHEN Zhi-nan, et al. Simultaneous Determination of Antioxidants and Ultraviolet Absorbers by Ultra-Performance Liquid Chromatography in Food Simulants[J]. Food Analytical Methods, 2014, 7(9): 1 755-1 762.

(下转第76页)

- 2017, 65(30): 6 274-6 281.
- [11] 郭成, 马月, 梁梦醒, 等. 基于近红外光谱结合波长优选检测单颗葡萄的 SSC 含量[J]. 食品与机械, 2016, 32(9): 39-43.
- [12] TURZA S, TOTH A, VARADI M. Multivariate classification of different soyabean varieties[J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 1998, 6(1): 183-187.
- [13] 王茜, 吴习宇, 庞兰, 等. 枇杷内部品质近红外光谱无损检测[J]. 食品与机械, 2016, 32(5): 67-70, 97.
- [14] 陈建, 陈晓, 李伟, 等. 基于近红外光谱技术和人工神经网络的玉米品种鉴别方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(8): 1 806-1 808.
- [15] ESTCBAN D, GONZALEZ J M, PIZARRO C. An evaluation of orthogonal signal correction methods for the characterisation of arabica and robusta coffee varieties by NIRS[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 514(1): 57-67.
- [16] 莫欣欣, 孙通, 刘木华, 等. 基于近红外光谱的食用植物油中反式脂肪酸含量快速定量检测及模型优化研究[J]. 分析化学, 2017, 45(11): 1 694-1 702.
- [17] DE M M, MANUELIAN C L, TON S, et al. Prediction of sodium content in commercial processed meat products using near infrared spectroscopy[J]. Meat Science, 2017, 125(2 017): 61-65.
- [18] 管骁, 饶立, 刘静, 等. 结合数据融合技术与近红外光谱的休闲苹果脆片综合品质评价[J]. 食品与机械, 2016, 32(12): 45-49.
- [19] 赵昕, 张任, 王伟, 李春阳. 基于近红外光谱快速定量检测面粉中曲酸的方法建立[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 249-255.
- [20] 赵秀芳, 李卫建, 黄伟, 等. 燕麦干草品质的近红外光谱定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(9): 2 094-2 097.
- [21] 阴佳鸿, 毛培胜, 黄鸾, 等. 不同含水量劣变燕麦种子活力的近红外光谱分析[J]. 红外, 2010, 31(7): 39-44.
- [22] ALBANELL E, MINARRO B, CARRASCO N. Detection of low-level gluten content in flour and batter by near infrared reflectance spectroscopy (NIRS)[J]. Journal of Cereal Science, 2012, 56(2): 490-495.
- [23] LI Pao, DU Guo-rong, MA Yan-jun, et al. A novel multivariate calibration method based on variable adaptive boosting partial least squares algorithm[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2018, 176(176): 157-161.
- [24] JORDAN D, MIKSAD R W, POWERS E J. Implementation of the continuous wavelet transform for digital time series analysis[J]. Review of Scientific Instruments, 1997, 68(3): 1 484-1 494.
- [25] 陈达, 苏庆德, 邵学广, 等. 近红外光谱技术用于复杂植物样品中无机离子测定的新方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(12): 1 540-1 542.
- [26] 梁逸曾, 吴海龙, 沈国励, 等. 分析化学计量学的若干新进展[J]. 中国科学: B 辑 化学, 2006, 36(2): 93-100.
- [27] CHEN Da, SHAO Xue-guang, HU Bin, et al. Simultaneous wavelength selection and outlier detection in multivariate regression of near-infrared spectra [J]. Analytical Sciences, 2005, 21(2): 161-166.
- [28] LI Pao, DU Guo-rong, CAI Wen-sheng, et al. Rapid and non-destructive analysis of pharmaceutical products using near-infrared diffuse reflectance spectroscopy[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2012, 70(21): 288-294.
- [29] 张初, 刘飞, 何勇, 等. 近红外光谱技术用于豆浆粉品牌与劣质豆浆粉的鉴别[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(7): 1 826-1 830.

(本文系 2018 年湖南省研究生创新论坛二等奖论文)

(上接第 65 页)

- [6] GAO Ya-li, GU Yan-xiang, WEI Yun. Determination of Polymer Additives-Antioxidants and Ultraviolet (UV) Absorbers by High-Performance Liquid Chromatography Coupled with UV Photodiode Array Detection in Food Simulants[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(24): 12 982-12 989.
- [7] SANCHIS Y, YUSA V, COSCOLLA C. Analytical strategies for organic food packaging contaminants [J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1 490: 22-46.
- [8] YANG Jin-ling, LI Yong-xin, WANG Yu, et al. Recent advances in analysis of phthalate esters in foods[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2015, 72: 10-26.
- [9] SZCZEPANSKA N, KUDŁAK B, NAMIESNIK J. Recent advances in assessing xenobiotics migrating from packaging material: A review [J]. Analytica Chimica Acta, 2018, 1 023: 1-21.
- [10] ARVANITTOYANNIS I S, KOTSANOPOULOS K V. Migration Phenomenon in Food Packaging: Food-Package Interactions, Mechanisms, Types of Migrants, Testing and Relative Legislation: A Review[J]. Food and Bioprocess Technology, 2014, 7(1): 21-36.
- [11] 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(6): 251-255.
- [12] FERNANDES A R, ROSE M, CHARLTON C. 4-Nonylphenol (NP) in food-contact materials: Analytical methodology and occurrence[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2008, 25(3): 364-372.
- [13] 周文苑, 王军. 烷基酚聚氧乙烯醚的毒性和法规现状(英)[J]. 日用化学品科学, 1998(4): 20-23.
- [14] SAJIKI J, MIYAMOTO F, FUKATA H, et al. Bisphenol A (BPA) and its source in foods in Japanese markets[J]. Food Additives and Contaminants, 2007, 24(1): 103-112.
- [15] 杨婷, 张钦发, 李佳媛, 等. 影响聚丙烯塑料中抗氧化剂 BHT 向食品中迁移规律因素研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(12): 4 716-4 722.