

影响 Scathard-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

张 艳 张钦发 肖少军 汪雪雁 蒋利珍
(华南农业大学食品学院, 广东广州 510642)

摘要: 为探究 Scathard-Hildebrand 热力学模型对 PVC 塑料中有害物迁移预测的适用性和准确性。搜集相关文献中有效迁移实验数据, 将计算得出的分配系数实验值 F_{exp} 与模型预测分配系数模拟值 F_{sim} 进行对比, 并探讨温度、迁移物分子量、迁移物醇-水分配系数、模拟液特性等因素对分配系数校正因子(模拟值与实验值之比的对数值 $\ln(F_{sim}/F_{exp})$) 的影响。结果表明 PVC 材料中迁移物分配系数校正因子 $\ln(F_{sim}/F_{exp})$ 与以上几种因素均存在着一定的线性关系。影响因素的分析可为预测模型的修正提供有力的依据。

关键词: Scathard-Hildebrand 热力学理论, PVC 迁移, 分配系数

Influencing factors of predicting migration partition coefficient of plasticizers in PVC by Scatchard-Hildebrand thermodynamic model

ZHANG Yan, ZHANG Qin-fa, XIAO Shao-jun, WANG Xue-yan, JIANG Li-zhen

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

Abstract: In order to explore the applicability and accuracy of the Scatchard-Hildebrand thermodynamic model in predicting the partition coefficient of harmful compounds in PVC migrant to food. The relevant number of effective migration experiment data were collected, then the partition coefficients of experiment data were calculated and compared with the modeling values. The relationship of correction partition coefficient (logarithm the ratio of simulation value and experiment value) between temperature, molecular weight of migrants, alcohol-water distribution coefficient of migrants, polarity of simulants was studied. The results showed that the correction value $\ln(F_{sim}/F_{exp})$ of migrants in PVC was linear correlated with the described factors. The analysis of influencing factors provided the powerful basis for correcting predicting model.

Key words: Scatchard-Hildebrand thermodynamic theory; PVC; migrant; partition coefficient

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2016)17-0138-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2016.17.018

聚氯乙烯(PVC)是一种被广泛使用的食品包装材料,其在加工过程中常加入增塑剂、稳定剂、抗氧化剂等来改变其功能特性^[1]。塑料包装与食品接触过程中,这些添加剂会迁移至食品中,影响食品风味,甚至危害消费者健康。单纯的迁移实验检测较复杂,通过迁移实验建立模型来预测和估算有害化合物迁移平衡量,可为安全食品包装材料的选择和加工提供依据^[2]。

目前,塑料中有害物质迁移平衡时分配系数的估算方法主要基于 Scatchard-Hildebrand 统计热力学理论建立的数学模型^[3-7]。这些数学模型能够很好的描述塑料包装材料中单体分子的迁移行为,从而可用来估算迁移平衡时的分配系数^[8]。由于数学模

型都是基于理想状态下建立的,忽略了实际迁移中的很多影响因素,导致分配系数的模拟值与实验值有一定的差距。随着实验条件的改进和先进仪器的发展,实际迁移量的测定也得到了很大的发展^[9-13],得到了很多可靠的实际迁移数据。研究各影响因素与分配系数校正因子(模拟值与实验值之比的对数值 $\ln(F_{sim}/F_{exp})$) 之间的数量关系,是一种对所建模型进行修正的有效方法。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

PVC 2 型 北京化工二厂; 邻苯二甲酸二甲酯

收稿日期: 2016-03-14

作者简介: 张艳(1993-)女,硕士研究生,研究方向:食品包装材料,E-mail: 15039077004@163.com。

* 通讯作者: 张钦发(1963-)男,博士,教授,研究方向:包装新工艺和新材料,E-mail: zqfzgn@163.com。

(DMP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)均为分析纯(北京市化学试剂公司);甲醇(色谱纯)、乙醇(分析纯)(天津市北方天医化学试剂厂)。

LC-6A 高效液相色谱仪(日本岛津);CS501-SP 型超级恒温水浴槽、AS200 电子分析天平、固相萃取装置(美国安捷伦公司)。

1.2 实验方法

当包装材料(高聚物)与食品(或食品模拟物)相接触时,聚合物中低分子化合物(迁移物)会向食品(或模拟液)中迁移。根据 Scatchard-Hildebrand 统计热力学理论,当迁移达到平衡时,迁移物在聚合物和食品(或模拟液)中理想状态下分配系数为 F_{sim} (模拟液中迁移物的量/聚合物中迁移物的量)^[14-15]:

$$\ln F_{sim} = \frac{V_{迁移物}}{RT} [\varphi_{模拟液}^2 (\delta_{迁移物} - \delta_{模拟液})^2 - \varphi_{聚合物}^2 (\delta_{迁移物} - \delta_{聚合物})^2] \quad (1)$$

$V_{迁移物}$ 为迁移物的摩尔体积, $\varphi_{聚合物}$ 、 $\varphi_{迁移物}$ 、 $\varphi_{模拟液}$ 分别为塑料、迁移物、模拟液的体积分数, $\delta_{聚合物}$ 、 $\delta_{迁移物}$ 、 $\delta_{模拟液}$ 分别为塑料、迁移物、模拟液的溶解度参数;由于迁移物的体积相对于聚合物和模拟液都非常小,因此实际计算时,聚合物和模拟液的体积分数 $\varphi_{聚合物}$ 、 $\varphi_{模拟液}$ 一般都设为 1^[14], R 为气体常数, T 为温度。

根据文献资料查询或计算可得 PVC、各迁移物和食品模拟物的相关参数如表 1 所示^[16],把各相关参数代入式(1)中,可计算出 PVC 中各种增塑剂向

不同食品模拟液中迁移平衡的模拟分配系数 F_{sim} 。同时根据 PVC 中化合物向食品模拟液迁移的相关文献中的研究结果^[9,17-19]可计算出 PVC 中增塑剂在各种条件下迁移平衡时分配系数实验值 F_{exp} ,计算结果列于表 2。

表 1 物质特征参数

Table 1 Material characteristic parameters list

物质名称	分子量 M	摩尔体积 V_m	溶解度参数 $(J/cm^3)^{1/2}$	醇-水分配系数 $\log P^c$
DBP	278.34	267.121	9.52 ^a	4.429
DEHP	390.55	397.709	9.1 ^a	7.937
DMP	194.19	163.322	10.95 ^a	1.544
DINP	418.61	430.226	9.86 ^b	8.36
PVC			9.82 ^a	极性 P_s^d
蒸馏水			23.39 ^a	16
10% 乙醇			22.35 ^a	15.28
3% 乙酸			23.0 ^a	15.75
正己烷			7.28 ^a	0.06

注: a 为资料查询值(Hansen CM^[16] 2000), b 位基团贡献法计算值, c, d 均为软件程序计算值,其中 c 为(molinspiration), d 为(Molecular Modeling Pro)。

2 结果与分析

Scatchard-Hildebrand 统计热力学理论模拟分配系数与实验实际分配系数的比值对数值 $\ln(F_{sim}/F_{exp})$,即为 Scatchard-Hildebrand 统计热力学理论分配系数预测模型的修正系数 K 。表 2 表明, PVC 中不

表 2 PVC 中增塑剂迁移分配系数实验值 F_{exp} 与模拟值 F_{sim} 及其比值对数值 $\ln(F_{sim}/F_{exp})$

Table 2 Partition coefficient experimental values F_{exp} , simulated values F_{sim} and correction coefficients $\ln(F_{sim}/F_{exp})$ of plasticizers in PVC material

迁移物	模拟液	温度(K)	$F_{exp} (10^{-3})$	$\ln F_{sim}$	$\ln(F_{sim}/F_{exp})$
DBP ^a	正己烷	293.15	1.69	0.54	7.45
		308.15	1.82	0.51	6.82
		323.15	3.46	0.49	6.16
		338.15	8.03	0.47	5.29
		293.15	0.18	19.9	28.52
	3% 乙酸	308.15	0.2	18.94	27.46
		323.15	0.3	18.06	26.17
		338.15	0.622	17.26	24.64
		293.15	0.24	18.04	26.37
		308.15	0.3	17.16	25.27
10% 乙醇	323.15	0.6	16.37	23.79	
	338.15	1.39	15.64	22.22	
	293.15	0.92	0.47	7.48	
	308.15	1.01	0.43	7.33	
	323.15	2.02	0.41	6.61	
DEHP ^a	正己烷	338.15	4.67	0.39	5.76
		293.15	0.515	10.28	17.85
		293.15	0.838	21.07	28.15
DMP ^b	蒸馏水	293.15	0.604	32.31	39.54
DBP ^b	蒸馏水	293.15	0.445	33.24	40.96
DEHP ^c	蒸馏水	293.15			
DINP ^c	蒸馏水	293.15			

注: a、b、c 表示实验分配系数 F_{exp} 的文献来源,其中 a(刘芃岩^[17]等 2010); b(黄丽^[9]等 2001); c(郑文芝^[18]等 2006)。

同迁移物向不同模拟物及在不同的温度下迁移物分配系数的修正系数 K 都不相同。

2.1 温度对修正系数 K 的影响

由图1可以看出,PVC中增塑剂DBP在3%乙酸、10%乙醇和正己烷中,DEHP在正己烷中的迁移修正系数 K 均随温度升高而降低。这是因为无论实验分配系数还是模拟分配系数均因温度升高而降低,但模拟分配系数并未考虑摩擦阻力、界面张力、溶胀性等因素对迁移造成的影响。随着温度的升高,PVC会产生膨胀现象,且两相之间的界面作用力会随温度升高而降低,从而导致迁移物更易迁出,实际迁移量增大,实际分配系数(F_{exp})增大,修正系数 K 与温度呈负相关。

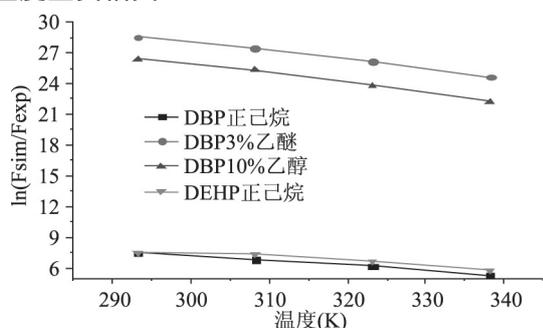


图1 修正系数 K 随温度变化情况

Fig.1 Effect of temperature on correction coefficients K

2.2 增塑剂分子量对修正系数 K 的影响

由图2可以看出,PVC中增塑剂DMP(M194)、DBP(M267)、DEHP(M397)、DINP(M430)在蒸馏水中迁移平衡时修正系数 K 随增塑剂分子量增大而增大。这是由于理论模型认为迁移物只是一质点,但实际迁移中增塑剂分子量越大,其分子结构越庞大,在PVC中所占据的空间也就越大,在同一条件下扩散和迁移受到阻力也就越大,增塑剂迁出也就越困难最终导致实际分配系数 F_{exp} 减小而 K 值增大。

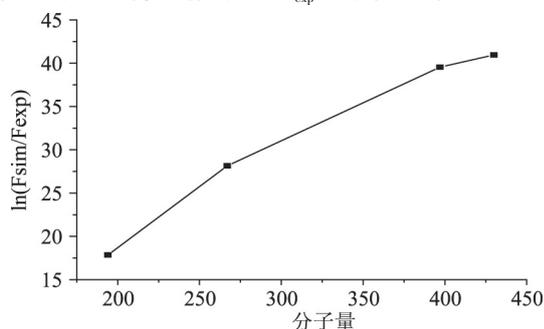


图2 修正系数 K 随增塑剂分子量变化情况

Fig.2 Effect of plasticizers molecular weight on correction coefficients K

2.3 增塑剂醇-水分配系数修正系数 K 的影响

邻苯二甲酸酯类增塑剂的极性一般较弱,那么衡量物质疏水能力大小的参数醇-水分配系数 $\log P$ 就会对其迁移平衡时的分配系数造成影响。图3为PVC中四种邻苯二甲酸酯类增塑剂DMP($\log P_{1.5}$)、DBP($\log P_{4.4}$)、DEHP($\log P_{7.9}$)、DINP($\log P_{8.3}$)在蒸馏水中迁移各增塑剂醇-水分配系数与 $\ln(F_{sim}/F_{exp})$

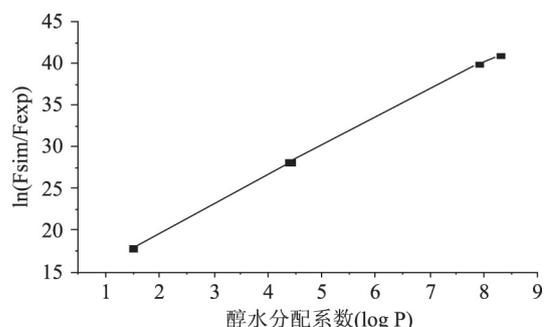


图3 修正系数 K 随增塑剂醇-水分配系数变化情况

Fig.3 Effect of plasticizers alcohol-water partition coefficient on correction coefficients K

的关系。

由图3可以看出,随着增塑剂醇-水分配系数的增大,PVC中增塑剂向水中迁移时分配系数校正系数 $\ln(F_{sim}/F_{exp})$ 也不断增大。这是因为增塑剂的醇-水分配系数越大,说明其极性越弱,根据相似相容原理,迁移物在水中的溶解性也越差,导致PVC中增塑剂向水中迁移的也就更少,实际分配系数 F_{exp} 就会随之而减小。而理论模型计算时只考虑到迁移物的溶解度参数,并未涉及醇-水分配系数的影响。

2.4 模拟液极性对修正系数 K 的影响

由图4可知,在各温度下,PVC中增塑剂DBP迁移平衡时分配系数校正系数 K 随着模拟液极性(正己烷 $P_s 0.06$, 10%乙醇 $P_s 15.28$, 3%乙酸 $P_s 15.75$)的增大而增大。这是因为模拟液极性越大,聚合物与模拟液的极性相差越大,两相之间的界面张力会随之增大而不利于迁移物的迁出,从而使实验分配系数 F_{exp} 降低。所建模型并未考虑模拟液与聚合物材料间的相互作用,从而使修正系数 K 与模拟液极性呈正相关。

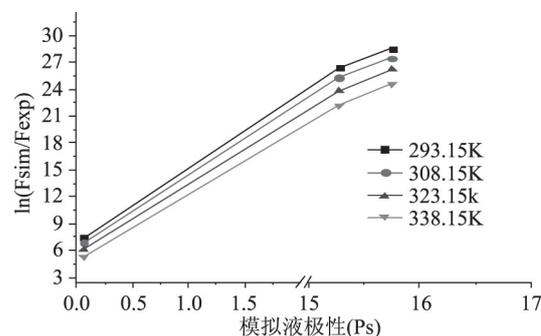


图4 修正系数 K 随模拟液极性变化情况

Fig.4 Effect of simulation liquid polarity on correction coefficients K

3 结论

PVC材料中迁移物分配系数由Scathard-Hildebrand统计热力学理论计算的模拟值与实验值有一定的差异,其比值的对数值 $\ln(F_{sim}/F_{exp})$ 随着迁移物分子量、迁移物醇-水分配系数、模拟液极性的增大而增大,即分配系数实验值与模拟值相差越大;温度越高,校正系数 $\ln(F_{sim}/F_{exp})$ 越小,即分配系数实验值与模拟值越接近。

参考文献

- [1]蔡晶,柴丽月,胡秋辉.食品中邻苯二甲酸酯的检测及安全评价[J].食品科学,2005,26(1):242-245.
- [2]E.Helmroth,R.Rijk,M.Dekker,et al.Predictive modeling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes[J].Trends in Food Science & Technology,2002(13):102-109.
- [3]Cheng F L.Research of mathematical model for plastic packaging materials migration[J].Jilin Inst Chem Tech,2011,28(7):77-78.
- [4]D.Chung,S.E.Papadakis,K.L.Yam.Simple Models for Assessing Migration from Food - packaging Films [J].Food Additives & Contaminants,2002,19(6):611-617.
- [5]Welle F.Research of mathematical model for plastic packaging materials migration[J].Package Technol Sci,2013,26(4):56-59
- [6]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):19-23.
- [7]Frank Welle.A New Method for the Prediction of Diffusion Coefficients in Poly (ethylene terephthalate) [J].Journal of Applied Polymer Science,2013,129(4):63-70.
- [8]Lau Wong.Mathematical model for the migration of plasticisers from food contact materials into solid food[J].Analytica Chimica Acta,1997,347(3):249-256.
- [9]黄丽,姜志国,张金生.PVC薄膜中增塑剂在水环境中迁移规律研究[J].中国塑料,2001,15(4):51-53.

(上接第137页)

- [7]陈义勇,龚祥龙,黄友如,等.响应面法优化超声-微波协同辅助提取茶多糖工艺[J].食品科学,2012,33(4):100-103.
- [8]郭艳红.从茶籽中提取茶籽油、茶皂素和茶籽多糖研究[D].上海:上海师范大学,2009.
- [9]胡平平,李加兴,李忠海,等.油茶饼粕茶皂素与多糖综合提取工艺[J].食品科技,2012,37(2):196-200;204.
- [10]陶俊,文汉.油茶籽多糖分离纯化和结构分析[J].食品工业科技,2011,32(6):132-135.
- [11]CHEN Haixia,WANG Zhaoshuai,LU Xueming,et al.Isolation and chemical characterization of a polysaccharide from green tea(*Camellia sinensis* L.) [J].Journal of the Science of Food and Agriculture,2008,88:2523-2528.
- [12]Maria P C,Alessio C,Alessia C.Ion chromatography characterization of polysaccharides in ancient wall paintings [J].Journal of Chromatography A,2002,968(1):79-88.
- [13]王瑾.水溶性油茶籽多糖的提取、分离纯化及功能性研究[D].长沙:湖南农业大学,2009.
- [14]Xi X G,Wei X L.Determination of tea polysaccharides in *Camellia sinensis* by a modified phenol - sulfuric acid method [J].Archives Biological Sciences,Belgrade,2010,62(2):669-676.
- [15]Gabriela C,Norma S,Maria I B,et al.Quantitative

- [10]朱勇,王志伟.食品包装用PVC膜增塑剂迁移的研究[J].包装工程,2006,27(1):40-41.
- [11]郭春海,薄海波,贾海涛,等.食品接触材料PVC中32种增塑剂在4种食品模拟物中的迁移规律研究[J].包装工程,2011,32(7):9-14.
- [12]王君,许超,杨学军,等.食品包装用PVC中的物质在5种介质中总迁移规律的研究[J].包装工程,2012,33(19):79-84.
- [13]李波平,林勤保.PVC包装材料中化学物向食品迁移的研究[J].食品工业科技,2007,28(1):197-200.
- [14]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):1746-1750.
- [15]李敏雯,肖少军,张钦发,等.Scatchard-Hildebrand热力学模型在预测PE中有害物质迁移分配系数的应用[J].食品工业科技,2016(5):86-88.
- [16]Charles M.Hansen.Hansen solubility parameters - A User's Handbook [M].CRC,1999,12(17):280-287.
- [17]刘芑岩,王有旺,李睿,等.不同食品模拟物对塑料中酞酸酯溶出效果研究[J].安徽农业科学,2010,38(27):15078-15080.
- [18]郑文芝,周勇强,张霖霖.PVC塑料制品中增塑剂PAEs在水环境中迁移规律的研究[J].广东化工,2006,33(3):29-30.
- [19]李喜宏,袁军伟,马骏,等.PVC保鲜膜中增塑剂DOP在水中迁移规律研究[J].食品科技,2007,32(6):219-221.

- determination of pneumococcal capsular polysaccharide serotype 14 using a modification of phenol - sulfuric acid method [J].Journal of Microbiological Method,2003,52(1):69-73.
- [16]胡建国,赵玲,戴干策,等.黄原胶水溶液的流变性能[J].华东理工大学学报:自然科学版,2011,37(1):16-19.
- [17]侯万国,苏延磊,孙德军,等.Mg-F-MNH-钡质蒙脱土分散体系的触变性研究[J].化学学报,2000,58(6):722-726.
- [18]Nussinovich A.Hydrocolloid applications Blackie Academic and Professional [M].London:Chapman and Hall,1997(1):83-101.
- [19]华侨大学化工系.食品胶和工业胶手册[M].福州:福建人民出版社,1987:183-196.
- [20]周祖康,顾惕人,马季铭.胶体化学基础[M].北京:北京大学出版社,1996.
- [21]高春燕,卢跃红,田呈瑞.枸杞多糖流变学特性研究[J].食品科学,2009,30(21):28-31.
- [22]Molina JIFF.Isolation and physicochemical characterization of soluble scleroglucan from *Sclerotium rolfsii*. Rheological properties, molecular weight and conformational characteristics [J].Carbohydrate Polymers,2001,44:41-50.
- [23]李全阳,夏文水.酸乳流变学特性的初步研究[J].食品发酵与工业,2003,29(12):35-38.