

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2012.02.007

# 抗菌牛皮纸中载银沸石的迁移预测模型

李 婷, 钟泽辉

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

**摘 要:** 基于 Fick 扩散定律, 建立了载银沸石抗菌剂在蒸馏水、质量分数为 65% 的乙醇和体积分数为 4% 的乙酸中的迁移模型。结果表明: 该迁移模型不能准确反映蒸馏水中抗菌剂的迁移情况, 但其对质量分数为 65% 的乙醇有较好的模拟效果, 同时还能模拟抗菌剂在迁移时间不大于 240 h 时, 体积分数为 4% 的乙酸中的迁移情况。运用所建迁移模型能快速分析出不同初始质量浓度、有效扩散系数、纸张厚度和迁移时间下, 载银沸石在抗菌牛皮纸中的迁移情况, 为实际生产和生活中抗菌牛皮纸的安全性能评估提供参考。

**关键词:** 载银沸石; 抗菌牛皮纸; 迁移质量浓度; 迁移模型

中图分类号: TB484.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2012)02-0032-05

## Migration Model of Silver-Loaded Zeolite in Antibacterial Kraft Paper

Li Ting, Zhong Zehui

(School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** On the basis of the Fick's law, the migration model of silver-loaded zeolite antibacterial agent to distilled water, 65% ethanol, 4%(v/v) acetic acid has been built. Result shows that although the migration of antibacterial agent in distilled water can not be accurately reflected by the model, the migration of silver-loaded zeolite in 65% ethanol and 4%(v/v) acetic acid after 240h can be greatly simulated. Meanwhile, the migrations of silver-loaded zeolite in antibacterial kraft paper under different initial mass concentrations, effective diffusion coefficient, thickness of paper and migration time are discussed by the model in order to provide a new way to the safety assessment of antibacterial kraft paper.

**Key words:** silver-loaded zeolite; antibacterial kraft paper; migration mass concentration; migration model

## 0 引言

纸质材料在食品包装中应用较为广泛, 但是以纸材质包装的食品较易遭受微生物的侵扰而腐败变质。为改善纸材质包装的抗菌防霉性能, 减少因微生物侵扰而使食品变质所带来的损失, 一些安全环

保、抗菌持久的抗菌剂, 如载银沸石、壳聚糖、纳米银、壳聚糖季铵盐、ZnO 晶须复合抗菌剂等, 被用于纸张表面或内部<sup>[1-6]</sup>。抗菌纸的制备成为食品包装行业的研究热点, 但关于抗菌纸包装材料中抗菌剂的迁移研究较少。

目前, 迁移研究大多集中在塑料包装材料中化

收稿日期: 2011-12-06

基金项目: 湖南省科技厅基金资助项目(2011SK3131)

作者简介: 李 婷(1987-), 女, 湖南株洲人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为功能型包装与印刷材料,

E-mail: liting1988523@yahoo.com.cn

通信作者: 钟泽辉(1970-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要研究方向为印刷图形与图像处理, 包装印刷新材料, E-mail: zzehui@163.com

学物质的迁移上,并且建立了一系列相关的迁移模型,如 Laoubi-Vergnaud, Begley-Hollifield, Franz-Huber-Piringer, Feigenbaum-Laoubi-Vergnaud 和 Weibull 模型等,这些模型大多已得到普遍应用。另外,纸/塑复合和塑/塑复合包装中的迁移问题也有一些报道<sup>[8-12]</sup>,而关于抗菌纸包装中抗菌剂迁移的报道还较少见到,且纸张中的迁移研究主要集中在实验模拟分析上,较少建立迁移模型。因此,深入研究抗菌剂在纸包装材料中的迁移情况,并建立适当的迁移模型,以客观评价抗菌纸包装的安全性能,这对食品安全具有重要意义。

本文基于 Fick 扩散定律,考虑纸张的孔隙结构和表面施胶剂聚乙烯醇的阻滞作用,建立了载银沸石抗菌剂在牛皮纸中的迁移模型。

## 1 迁移模型

### 1.1 条件假设

由于抗菌剂从纸张表面向食品迁移时,食品和包装材料的体积常为有限值,因而考虑有限包装-有限食品体系<sup>[7]</sup>,作如下假设:

1) 初始时刻,抗菌剂均匀分布于纸层,在相同的添加量条件下,纸张间抗菌剂的偏差可忽略,食品模拟物中无污染物;

2) 抗菌剂经由包装材料与食品相接触的一面进入食品,忽略纸张与空气间的相互作用;

3) 由于抗菌牛皮纸中载银沸石抗菌剂的质量浓度不高,故忽略食品模拟液对抗菌牛皮纸的反作用;

4) 抗菌剂在食品模拟液中无质量浓度梯度;

5) 载银沸石在牛皮纸中的扩散系数、分配系数均为常数,载银沸石抗菌剂在牛皮纸中的迁移符合 Fick 第二定律;

6) 忽略边界效应,但考虑纸与食品模拟液之间的相互作用及纸张孔隙的影响。

### 1.2 模型构建

本文构建的抗菌牛皮纸中功能性组分载银沸石抗菌剂在牛皮纸中的迁移模型见图 1。

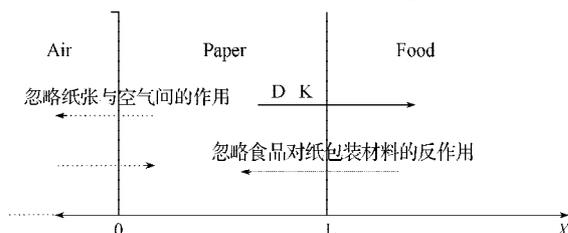


图 1 载银沸石抗菌剂在牛皮纸中的迁移模型

Fig. 1 Migration model of silver-loaded zeolite antibacterial agent in kraft paper

本研究中,对扩散系数不再采用塑料包装材料中迁移的恶劣环境估算法、确定性方法和随机性方法等进行估算,而是定义了一个新的有效扩散系数  $D_{\text{eff}}$ ,该扩散系数综合考虑了迁移过程中载银沸石传递受阻滞溶剂 PVA 的阻碍和纸张孔隙结构对抗菌剂迁移的影响<sup>[13-14]</sup>。

本研究依据的数学模型如下:

$$\frac{\partial \rho_p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{\text{eff}} \frac{\partial \rho_p}{\partial x} \right), \quad (1)$$

式中,  $\rho_p$ ,  $\rho_F$  分别为纸张和食品中的载银沸石抗菌剂的迁移质量浓度。

初始条件为

$$\rho_p(x, 0) = \rho_0, \quad (0 < x < L); \quad (2)$$

边界条件为

$$\rho_p(L, t) = 0; \quad (3)$$

$$\frac{\partial \rho_p}{\partial x} = 0, \quad (x = 0). \quad (4)$$

运用分离变量法,结合微分方程,对式(1)进行求解,可得到载银沸石抗菌剂在牛皮纸中的迁移质量浓度,其计算公式为

$$\rho_p(x, t) = \rho_0 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} e^{-D_{\text{eff}} t + [(n+1/2)\pi/L]^2} \cdot \sin(n+1/2)\pi x/L. \quad (5)$$

当  $x=L$  时,纸包装材料中抗菌剂的迁移质量浓度的计算公式为

$$\rho_p(L, t) = \rho_0 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} e^{-D_{\text{eff}} t + [(n+1/2)\pi/L]^2}. \quad (6)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 迁移数据的拟合

采用上述迁移模型,并结合前期的实验数据,运用 Matlab 软件,对不同食品模拟物中载银沸石的迁移质量浓度和迁移模型预测的迁移质量浓度数据进行最小二乘拟合。

蒸馏水常被作为中性食品的食品模拟物,化学物质在其中的迁移性能适用于广泛应用的包装环境,即包装材料不与安全性能要求较高的产品直接接触。

载银沸石在蒸馏水中的迁移质量浓度和迁移模型预测的迁移质量浓度见图 2。

由图 2 可以看出,牛皮纸中的载银沸石抗菌剂在蒸馏水中的迁移质量浓度较小,在迁移时间为 960 h 时,迁移质量浓度达到最大值(0.045 mg/L),低于人体最大容忍值(0.05 mg/L),故其中性食品包装中具有较高的安全性能。而由实验结果和模拟结果的拟合效果来看,两者拟合效果不佳,这可能与模型

中某些参数的界定不当有关。

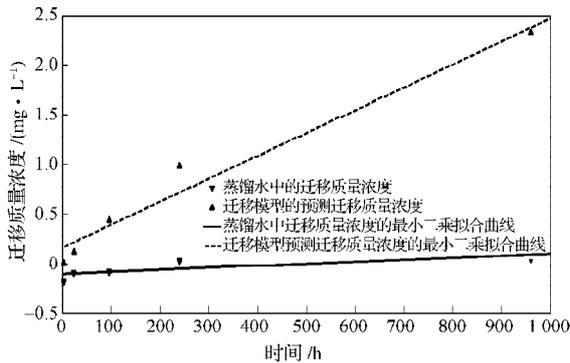


图2 载银沸石在蒸馏水中的迁移质量浓度及模型预测值

Fig. 2 Migration concentration of silver-loaded zeolite in distilled water and its model prediction

载银沸石在质量分数为65%的乙醇中的迁移质量浓度和根据迁移模型预测的迁移质量浓度,如图3所示。

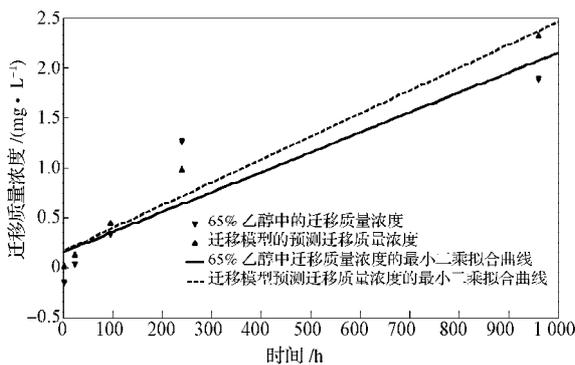


图3 载银沸石在质量分数为65%乙醇中的迁移质量浓度及模型预测值

Fig. 3 Migration concentration of silver-loaded zeolite in 65% ethanol and model prediction

由图3可看出,载银沸石在酒精类食品模拟物中的迁移质量浓度比在中性食品模拟物蒸馏水中的迁移质量浓度要高。在该模拟物中,实验结果和模型预测结果曲线拟合程度较好,在各个检测时间点上预测的质量浓度值和实验质量浓度值之间偏差不大,故运用该模型可较好地分析载银沸石在质量分数为65%的乙醇中的迁移情况。

载银沸石在体积分数为4%的乙酸中的迁移质量浓度和迁移模型预测的迁移质量浓度见图4。

由图4可以看出,以体积分数为4%的乙酸作为酸性食品代表的食品模拟物时,当迁移时间不大于240 h时,实验结果和模型结果拟合程度较好,但随着时间的增加,两者间的偏差越来越大。因此,该模型能较好地反映短期存储时抗菌包装纸中抗菌剂在酸性食品中的迁移情况。

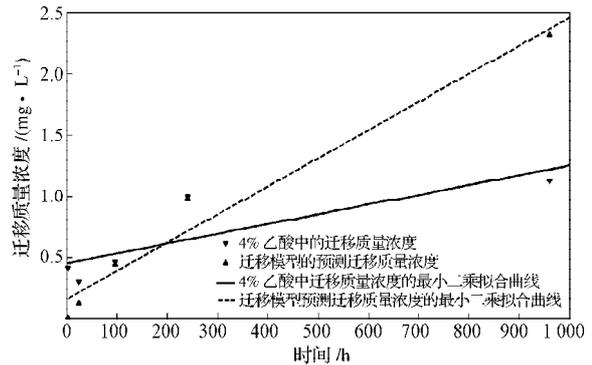


图4 载银沸石在体积分数为4%乙酸中的迁移质量浓度及模型预测值

Fig. 4 Migration concentration of silver-loaded zeolite in 4% acetic acid and model prediction

## 2.2 迁移模型预测

通过上述实验数据和迁移模型预测值的拟合分析可知,迁移模型能在一定范围内模拟纸张中载银沸石抗菌剂的迁移情况。因此,运用此模型能粗略估计不同初始质量浓度、有效扩散系数、纸张厚度和时间等条件下,纸张中载银沸石抗菌剂的残留质量浓度。

### 2.2.1 初始质量浓度对迁移质量浓度的影响

不同初始质量浓度条件下抗菌剂的残留质量浓度见图5。

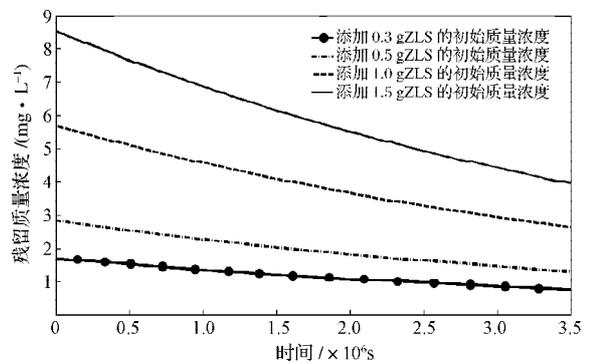


图5 不同初始质量浓度下抗菌剂的残留质量浓度  
Fig. 5 Residual concentration of antibacterial agent under different initial concentrations

由图5可以看出,当纸张中载银沸石抗菌剂的添加质量分别为0.3, 0.5, 1.0, 1.5 g时,随着时间的增加,纸张中抗菌剂的残留质量浓度逐渐降低,最后趋于平衡。抗菌剂的添加质量越大,抗菌牛皮纸中抗菌剂的初始质量浓度越高,抗菌牛皮纸与食品模拟物中的质量浓度梯度越大,从纸张向食品模拟物迁移的迁移质量浓度越高,纸张中抗菌剂的残留质量浓度也越高。

### 2.2.2 有效扩散系数对迁移质量浓度的影响

有效扩散系数在迁移模型的建立过程中用来补

偿由于纸张的孔隙结构、孔的相对尺寸形状、胶黏剂的阻滞作用等因素带来的影响。有效扩散系数可以根据不同的曲折度求得。

不同扩散系数条件下,牛皮纸中抗菌剂的残留质量浓度见图6。

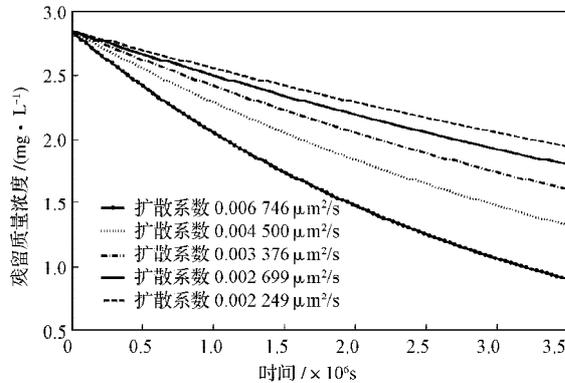


图6 不同扩散系数下抗菌剂的残留质量浓度

Fig. 6 Residual concentration of antibacterial agent under different diffusion coefficient

由图6可以看出,有效扩散系数越大,随着时间的增加,从纸张中迁移到食品模拟物中的抗菌剂的量越大,纸张中残留的抗菌剂质量浓度越低。这是由于扩散系数越大,从纸张迁移到食品模拟物中的载银沸石含量越高,残留在纸张中的抗菌剂含量相应逐渐减小。

### 2.2.3 纸张厚度对迁移质量浓度的影响

常用的不同型号的牛皮纸厚度一般为0.06~0.6 mm。本实验采用的牛皮纸厚度为0.225 mm,因而对不同厚度牛皮纸中载银沸石抗菌剂的迁移情况进行模拟分析十分必要。

不同纸张厚度条件下,牛皮纸中载银沸石抗菌剂的残留质量浓度见图7。

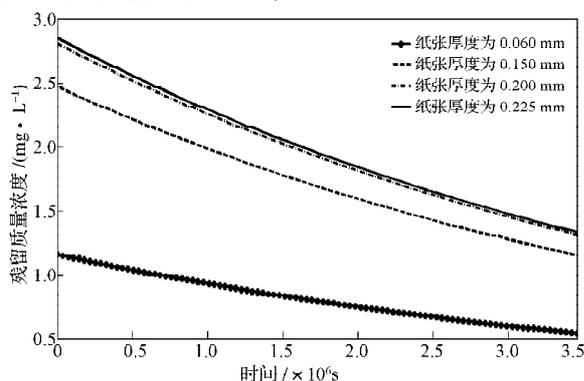


图7 不同纸张厚度下抗菌剂的残留质量浓度

Fig. 7 Residual concentration of antibacterial agent under different thickness of paper

由图7可知,相同时间条件下,纸张厚度越大,纸张中的载银沸石抗菌剂的迁移质量浓度越小,纸张中残留的抗菌剂质量浓度越大,最终,纸张中抗

菌剂质量浓度逐渐减小并与食品模拟物保持动态平衡。这是由于纸张厚度越大,抗菌剂从纸张中迁移到食品模拟物中需要经过的路程越远,相同时间内迁移到食品模拟物中的抗菌剂质量浓度就越少。

### 2.2.4 时间对迁移质量浓度的影响

商品包装后要经过库存、运输和销售等一系列程序,可能需要经历一个较长的时间周期,因此,对安全性能要求较高的产品而言,考察时间对包装纸张中抗菌剂的迁移影响极其重要。

图8为不同迁移时间下牛皮纸中抗菌剂的残留质量浓度变化情况。

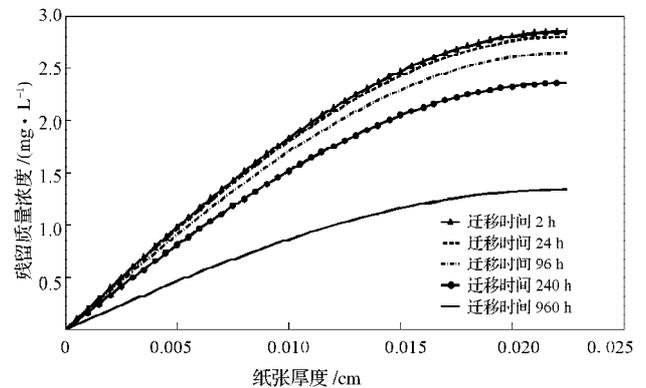


图8 不同迁移时间下抗菌剂的残留质量浓度

Fig. 8 Residual concentration of antibacterial agent under different time

由图8可以看出,当迁移时间分别为2, 24, 96, 240, 960 h时,同一厚度的纸张迁移发生时间越长,从纸张迁移出的抗菌剂量越多,纸张中残留的抗菌剂含量越低。因此,抗菌剂的迁移质量浓度随迁移时间的增加而增大,直到其在纸张和食品模拟物中达到平衡为止。

## 3 结论

通过对牛皮纸中载银沸石抗菌剂的迁移模型研究,可得出以下结论:

1) 基于Fick定律,建立了抗菌剂在不同食品模拟物中的迁移模型,并对实验模拟所得的迁移质量浓度与模型预测结果进行最小二乘拟合,得到两者的拟合结果。结果表明,迁移模型不能准确反映蒸馏水中抗菌剂的迁移情况,但其对质量分数为65%的乙醇有较好的模拟效果,同时还能模拟抗菌剂在迁移时间不大于240 h时,体积分数为4%的乙酸中的迁移情况。

2) 运用所建迁移模型,能快速分析出不同初始质量浓度、有效扩散系数、纸张厚度和迁移时间条件下,载银沸石在抗菌牛皮纸中的迁移情况,为实际生

产和生活中抗菌牛皮纸的安全性能评估提供参考。

### 参考文献:

- [1] 李 婷,钟泽辉.载银沸石抗菌剂的研究进展[J].包装工程, 2010, 31(3): 107-109.  
Li Ting, Zhong Zehui. Study on Development of Silver-Loaded Zeolite[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(3): 107-109.
- [2] 杨 飞,陈克复,杨仁党,等.载银沸石抗菌剂的性能及其对纸张性能的影响[J].中华纸业, 2007, 28(7): 58-60.  
Yang Fei, Chen Kefu, Yang Rendang, et al. The Antibacterial Properties of Inorganic Zeolite Carrier Antimicrobial Agent and Their Influence on the Paper Properties[J]. China Pulp & Paper Industry, 2007, 28(7): 58-60.
- [3] 杨 飞,陈克复,杨仁党,等.抗菌剂及其在抗菌纸中的应用[J].中国造纸, 2006, 25(8): 51-55.  
Yang Fei, Chen Kefu, Yang Rendang, et al. Antibacterial Agent and Its Application in Antibacterial Paper[J]. China Pulp & Paper, 2006, 25(8): 51-55.
- [4] 刘秉钺,姚姝妮,刘 阳.采用表面喷涂法生产抗菌纸的研究[J].上海造纸, 2006, 37(6): 53-57.  
Liu Bingyue, Yao Shuwei, Liu Yang. The Making of Antibacterial Paper by Surface Spraying[J]. Shanghai Pulp & Paper, 2006, 37(6): 53-57.
- [5] 刘秉钺,姚姝妮,刘 阳.采用浆内添加方法生产抗菌纸的研究[J].上海造纸, 2007, 38(1): 54-58.  
Liu Bingyue, Yao Shuwei, Liu Yang. The Making of Antibacterial Paper by Internal Adding[J]. Shanghai Pulp & Paper, 2007, 38(1): 54-58.
- [6] 张美云,郭惠萍.季铵盐壳聚糖的制备及其在抗菌纸中的应用[J].中国造纸, 2008, 27(2): 14-17.  
Zhang Meiyun, Guo Huiping. Preparation of Quaternary Ammonium Salt of Chitosan and Its Application in Antibacterial Paper[J]. China Pulp & Paper, 2008, 27(2): 14-17.
- [7] 黄秀玲,王志伟,李 明.纸塑复合包装材料中化学物迁移的改进预测模型及其通用性[J].化工学报, 2009, 60(12): 3153-3158.  
Huang Xiuling, Wang Zhiwei, Li Ming. Modified Migration Model of Chemical Substances from Paper through Plastic Coating Layer and Its Universality[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2009, 60(12): 3153-3158.
- [8] 刘志刚,王志伟.塑料食品包装材料化学物迁移的数值模拟[J].化工学报, 2007, 58(8): 2125-2131.  
Liu Zhigang, Wang Zhiwei. Numerical Simulation of Migration of Chemical Substances from Plastic Food Packaging Materials into Foods[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 58(8): 2125-2131.
- [9] 刘志刚,胡长鹰,庞冬梅,等.塑料包装材料迁移物在食品内不稳定性的数值模拟[J].高分子材料科学与工程, 2008, 24(5): 11-19.  
Liu Zhigang, Hu Changying, Pang Dongmei, et al. Numerical Simulation on Instability of Migrants in Foods (Simulants) from Plastic Packaging Materials[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(5): 11-19.
- [10] 朱 勇,郭新华,王志伟,等.塑料食品包装材料添加剂迁移的数值模拟[J].包装工程, 2009, 30(1): 8-10.  
Zhu Yong, Guo Xinhua, Wang Zhiwei, et al. Numerical Simulation on Migration of Additives from Plastic Food Packaging Materials into Foods[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(1): 8-10.
- [11] Maria de Fátima Poças, Jorge C Oliveira, Joel R Pereira, et al. Modelling Migration from Paper into a Food Stimulant [J]. Food Control, 2011, 22: 303-312.
- [12] Ana Sanches-Silva, Catarina Ander, Isabel Castanheira, et al. Study of the Migration of Photoinitiators Used in Printed Food-Packaging Materials into Food Simulants[J]. Agric. Food Chem., 2009, 57: 9516-9523.
- [13] 柯斯乐·卡斯勒.扩散: 流体系统中的传质[M].王宇新,姜忠义,译.北京: 化学工业出版社, 2002: 1-121.  
Cussler E L. Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems [M]. Wang Yuxin, Jiang Zhongyi, Translators. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 1-121.
- [14] 皮林格,巴 纳.食品用塑料包装材料: 阻隔功能、传质、品质保证和立法[M].范家起,张玉霞,译.北京: 化学工业出版社, 2004: 23-356.  
Piringer O G, Baner A L. Plastic Packaging Materials for Food: Barrier Function, Mass Transfer, Quality Assurance and Legislation[M]. Fan Jiaqi, Zhang Yuxia, Translators. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 23-356.

(责任编辑:徐海燕)