

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2015.03.001

发泡聚苯乙烯中苯乙烯的迁移研究

陈文林, 刘 晔, 王家俊

(浙江理工大学 材料与纺织学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 采用单面浸泡的方式, 以蒸馏水和体积分数为 95% 的乙醇为食品模拟液, 研究发泡聚苯乙烯 (EPS) 中苯乙烯 (ST) 在不同温度 (25, 45, 65 °C) 和不同浸泡时间 (1~240 h) 下的迁移情况。结果表明: 在蒸馏水食品模拟液中, 很难检测到苯乙烯的迁移; 在体积分数为 95% 的乙醇食品模拟液中, 苯乙烯的迁移量要明显高于其在蒸馏水中的迁移量; 25, 45, 65 °C 条件下, EPS 中 ST 在体积分数为 95% 的乙醇食品模拟液中的扩散系数分别为 5.08×10^{-9} , 1.29×10^{-8} , 6.78×10^{-8} cm²/s, 对应的活化能为 53.9 kJ/mol。

关键词: 食品安全; 发泡聚苯乙烯; 苯乙烯; 迁移; 扩散系数; 活化能

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-7100(2015)03-0001-05

Study on Migration of Styrene from Expanded Polystyrene

Chen Wenlin, Liu Ye, Wang Jiajun

(School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Migration experiments with expanded polystyrene were performed in one-sided contact with distilled water and 95%(V/V) ethanol water as the food simulants at various temperatures(25, 45 and 65 °C) and the styrene migrating to the food simulants was tested from 1 to 240 h. The results show that styrene could hardly be measured in distilled water and the amount of styrene in the 95%(V/V) ethanol water was obviously greater than that of in distilled water. The diffusion coefficients of styrene in expanded polystyrene were 5.08×10^{-9} , 1.29×10^{-8} and 6.78×10^{-8} cm²/s at various temperatures(25,45 and 65 °C) and the corresponding activation energy of the migration process was 53.9 kJ/mol.

Key words : food safety; expanded polystyrene; styrene; migration; diffusion coefficient; activation energy

0 引言

食品安全问题已经成为社会的热点问题之一, 而食品包装材料的化学迁移是食品安全研究中的重要课题^[1-3]。塑料包装材料因具有质轻、易于加工和储存等特点, 被广泛应用于食品、药品等领域的包装。但是, 塑料包装材料在与食品接触的过程中, 其中的低分子物质, 包括残留单体、添加剂、有毒有

害物质等, 都可能会发生迁移, 进入食品中, 成为食品安全潜在的威胁^[4-5]。

目前, 特定有害物质的迁移研究已成为包装材料化学迁移研究的热点问题^[6-7]。作为被广泛使用的食品包装材料, 食品级发泡聚苯乙烯 (expand polystyrene, EPS) 在生产过程中残留的苯乙烯 (styrene, ST) 有可能会迁移到食品中。这在一定程度上增加了人们暴露于苯乙烯的机率以及人们对苯乙烯的

收稿日期: 2015-01-13

作者简介: 陈文林 (1990-), 男, 福建宁德人, 浙江理工大学硕士生, 主要研究方向为食品包装材料安全,

E-mail: 340395157@qq.com

通信作者: 王家俊 (1963-), 男, 浙江杭州人, 浙江理工大学教授, 博士生导师, 主要从事包装材料方面的教学与研究,

E-mail: wangjjhz@163.com

吸入量,给食品安全蒙上了一层阴影。长期的苯乙烯暴露与接触会对人的神经系统、血液循环系统以及细胞癌变等^[8-9]产生不同程度的危害。目前,EPS中ST迁移的研究主要集中于ST在不同条件下的迁移量^[6,10-11],而对其迁移规律的研究较少见。本文根据GB/T 23296.1—2009《食品接触材料塑料中受限物质 塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南》^[12],选取蒸馏水和体积分数为95%的乙醇,作为水性食品模拟液和脂肪类食品模拟液,研究EPS中ST在不同条件下的迁移量、重要参数(扩散系数 D 和活化能 E_a)和迁移规律,以进一步评估其安全性能,为食品包装材料的安全及其相应法律法规的制订和优化提供实验依据。

1 实验

1.1 试剂、原料与仪器

试剂与原料:苯乙烯、二硫化碳,均为色谱纯,阿拉丁试剂有限公司生产;无水乙醇、正己烷,均为分析纯,杭州市高晶精细化工有限公司生产;食品级EPS,厚度 $d=0.276$ cm,密度 $\rho=0.031$ g/cm³,潍坊昌泰新能源公司生产。

仪器:GC7800气相色谱仪、CHY-CA测厚仪,均为济南兰光机电技术有限公司生产;DHG-9140A电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产;PL-S电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;TGL-50台式高速离心机,昆山市超声仪器有限公司生产;TVOC(交联)玻璃毛细管柱,大连中汇达科技有限公司生产;火焰离子化检测仪(flame ionization detector, FID),上海精科有限公司生产;微量进样器,1 μ L,由宁波市镇海玻璃仪器厂生产。

1.2 实验方法

1.2.1 色谱条件的确定

色谱柱:TVOC(交联)玻璃毛细管柱(50 m \times 0.32 μ m \times 1.0 μ m);升温程序:初始温度为50 $^{\circ}$ C,保持3 min,然后以10 $^{\circ}$ C/min的速率升至120 $^{\circ}$ C,再以20 $^{\circ}$ C/min的速率升至220 $^{\circ}$ C,保持5 min;进样口温度:220 $^{\circ}$ C;FID检测温度:250 $^{\circ}$ C;氢气流速为30 mL/min,质量分数为99.99%;氮气流速为30 mL/min,质量分数为99.995%;空气流速为450 mL/min,质量分数为99.99%;尾吹气流速为50 mL/min;进样方式:分流进样,分流比为10:1,手动进样0.1 μ L。

1.2.2 苯乙烯标准曲线的测定

精确称取苯乙烯溶液,用二硫化碳CS₂溶液稀释

成每1 mL中含有苯乙烯0.01, 0.05, 0.10, 0.50, 1.00, 2.00和5.00 μ g的复合溶液,作为标准曲线的标准溶液。取以上7种不同质量浓度的苯乙烯溶液,按1.2.1中的色谱条件注入色谱仪,进行分析测试。积分方法为面积外标法,以苯乙烯质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制外标曲线。

1.2.3 迁移实验

剪取边长为6 cm的正方形样品,采取单面接触的方式,根据“特定迁移限量”原则,放入含有60 mL食品模拟液的高硼硅酸盐玻璃培养皿(含盖)中,同时用薄膜均匀包裹培养皿,增强容器的密封性能。将密封好的培养皿放入设定好温度的电热恒温鼓风干燥箱中。设定的温度为25, 45, 65 $^{\circ}$ C(本实验所采用的材料在75 $^{\circ}$ C及以上温度经较长时间浸泡接触后,样品会发生不同程度的变形,接触面积变得不可控制,影响测试结果的准确性,故本实验未进行高温下的迁移分析)。样品与食品模拟物的接触时间为1~240 h,共设置10个时间测试点。

1.2.4 迁移量的确定

样品在2种食品模拟液中按规定时间浸泡后,采用毛细玻璃滴管,取2 mL滴入10 mL容量的离心管中,然后加入3 mL的正己烷,盖上盖子,密封离心管。在转速为1 000 r/min的条件下,将其进行离心处理0.5 h,静置2 h,最后用微量进样器抽取上层液体,按1.2.1中的色谱条件进行测试。食品模拟液中迁移物的迁移量按照公式(1)^[12]进行确定:

$$M = \frac{C_1 V_1}{A_1 \times 1\,000} \quad (1)$$

式中: M 为迁移量,mg/dm²;

C_1 为样品迁移到食品模拟物中的迁移物的质量浓度,mg/mL;

V_1 为食品模拟物的体积,mL;

A_1 为样品与食品模拟物的接触面积,dm²。

1.2.5 EPS中ST初始含量 $M_{P,0}$ 的确定

精确称取0.1 g EPS样品,剪碎、研磨后放入试管中;加入6 mL CS₂,充分搅拌溶解后过滤;用微量进样器抽取清液,按1.2.1中的色谱条件进行测试,得到的响应峰面积由标准曲线确定迁移浓度,代入公式(1)进行计算,最终确定 $M_{P,0}$ 。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线和EPS中ST初始含量 $M_{P,0}$ 的确定

2.1.1 标准曲线

按1.2.2中苯乙烯标准曲线测定方法所确定的外标曲线为:

$$Y=1\ 578+6\ 636X, \quad (2)$$

式中: X 为苯乙烯的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

Y 为苯乙烯的响应峰面积;

对应的相关系数 R^2 为 0.994。

2.1.2 EPS 中 ST 初始含量 $M_{p,0}$

按 1.2.5 中的方法, 确定 EPS 中 ST 初始含量的平均值 $M_{p,0}=0.302\ \text{mg/dm}^2$ (样品数 $n=3$, 相对标准偏差 $R_{SD}=2.24\%$)。

2.2 迁移分析

2.2.1 蒸馏水食品模拟液

在蒸馏水食品模拟液中, EPS 中 ST 的迁移检测数据见表 1。

表 1 不同温度下蒸馏水食品模拟液中 ST 的迁移量

浸泡时间 / h	温 度 / $^{\circ}\text{C}$		
	25	45	65
0.5	-	-	-
1.0	-	-	-
4.0	-	-	-
8.0	-	-	-
16.0	-	-	-
24.0	-	-	-
48.0	-	-	0.013
72.0	-	-	0.018
120.0	-	-	0.023
168.0	-	0.060	0.025
240.0	-	0.070	0.030

由表 1 可知, 在本实验的大多数情况下未检测到 ST, 只有在较高温度和较长浸泡时间下才检测到 ST。在 $65\ ^{\circ}\text{C}$ 条件下, 浸泡 48 h 后才检测到 ST。这主要是因为: 1) EPS 中 ST 的残留量较少, 其初始含量的平均值 $M_{p,0}$ 仅为 $0.302\ \text{mg/dm}^2$; 2) 根据相似相溶原理, 苯乙烯易溶于有机溶剂, 在水中的溶解度较低, 不易溶于水。

2.2.2 体积分数为 95% 的乙醇食品模拟液

图 1 为在体积分数为 95% 的乙醇食品模拟液中不同温度 ($25, 45, 65\ ^{\circ}\text{C}$) 下 ST 的迁移量。从图 1 中可看出, 在体积分数为 95% 的乙醇食品模拟液中, 3 个不同温度所对应的苯乙烯迁移量与浸泡时间呈非线性变化关系。在 $0\sim 168\ \text{h}$, ST 的迁移量呈现快速增加趋势, 而在 $168\ \text{h}$ 后, 其增长速率有所减缓, 并逐步趋向于平衡; 随着温度的升高, EPS 中的 ST 迁移到食品模拟液中的量也随之增加; 与表 1 中 ST 在蒸馏水食品模拟液中的迁移量相比, 体积分数为 95% 的乙醇食品模拟液中 ST 的迁移量要明显高于蒸馏水中的迁移量。这主要是因为 ST 易溶于有机溶剂, 在乙醇

中的溶解度高于在水中的溶解度。

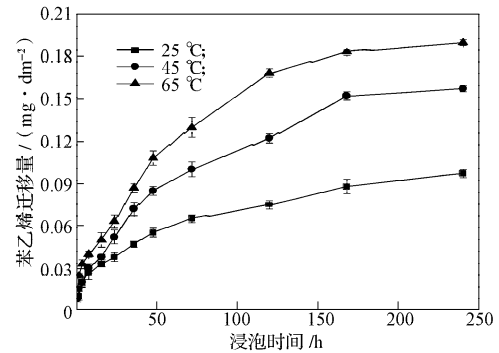


图 1 不同温度下体积分数为 95% 的乙醇食品模拟液中 ST 的迁移量

Fig. 1 The amount of styrene from polystyrene in 95% (V/V) ethanol at various temperatures

从图 1 中还可以得知, 在 $240\ \text{h}$ 的浸泡时间内, EPS 中 ST 的迁移量未明显达到迁移平衡, 即未达迁移平衡值。因此, 为了确定 EPS 中 ST 在体积分数为 95% 的乙醇食品模拟液中的迁移平衡值, 本研究根据曲线的变化趋势, 使用合适的非线性最小二乘法估计其迁移平衡值。采用的非线性拟合方程为

$$y=a-bc^x, \quad (3)$$

式中: x 为浸泡时间, h ;

y 为迁移量, mg/dm^2 ;

a, b 和 c 均为拟合方程的常数项, 都可通过计算得出, 每条曲线对应着不同的 a, b 和 c 值, 且当 $x \rightarrow \infty$ 时, a 值即为迁移平衡时迁移物的迁移量 ($M_{F,\infty}$)。

3 条拟合曲线所对应的相关系数 $R^2 > 0.99$, 说明了所选择的非线性拟合方程的准确性。其相应拟合估计值见表 2。

表 2 体积分数为 95% 的乙醇食品模拟液中迁移平衡时的迁移量 $M_{F,\infty}$ 、参数 α

Table 2 The amount of styrene from polystyrene in 95% (V/V) ethanol at infinite time, $M_{F,\infty}$ and parameter α

$T/^{\circ}\text{C}$	$M_{F,\infty}/(\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2})$	α
25	0.097	0.473
45	0.164	1.188
65	0.198	1.904

表 2 中 α 是通过公式 (4)^[12] 所确定的:

$$\alpha = \frac{M_{F,\infty}}{M_{P,0} - M_{F,\infty}}. \quad (4)$$

式中: α 为质量比, 表示迁移平衡时乙醇食品模拟液中 ST 的迁移量与 EPS 中剩余 ST 的量之比;

$M_{F,\infty}$ 为迁移平衡时乙醇食品模拟液中 ST 的迁移量, mg/dm^2 。

从表 2 可以得出, 在体积分数为 95% 的乙醇食品

模拟液中, α 值随着温度的升高而显著提高, 与温度呈现正相关关系。

EPS中ST的扩散系数是通过公式(5)^[12]与图2所示的坐标图曲线斜率计算得到的。所确定的扩散系数 D 见表3。

$$\left(\frac{1}{\pi} - \frac{1}{\alpha} \frac{M_{F,t}}{M_{P,0}}\right)^{0.5} = -\frac{D^{0.5}}{\alpha} \frac{t^{0.5}}{L} + \frac{1}{\alpha^{0.5}}, \quad (5)$$

式中: $M_{F,t}$ 为浸泡时间为 t 时乙醇食品模拟液中迁移物的迁移量, mg/dm^2 ;

L 为包装材料的厚度, cm 。

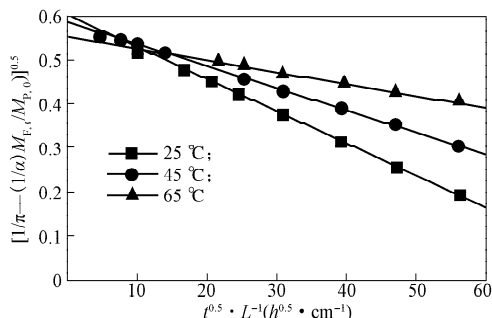


图2 不同温度下体积分数为95%的乙醇食品模拟液中ST的扩散系数曲线

Fig. 2 the evaluation of the diffusions coefficients of styrene from EPS in 95% (V/V) ethanol

表3 不同温度下体积分数为95%的乙醇食品模拟液中ST的扩散系数 D

Table 3 The diffusions coefficients of styrene from EPS in 95% (V/V) ethanol

$T/^\circ\text{C}$	$D \times 10^{-8}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
25	0.508
45	1.290
65	6.780

为了进一步研究体积分数为95%的乙醇食品模拟液中EPS中ST的迁移, 本研究使用阿伦尼乌斯方程确定ST在迁移体系中的活化能 E_a 。阿伦尼乌斯方程是迁移动力学中用于描述反应活化能、温度、扩散常数之间关系的方程式, 见公式(6)。

$$\ln D = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (6)$$

式中: D 为扩散系数, cm^2/s ;

A 为前因子, 即阿伦尼乌斯常数, cm^2/s ;

E_a 为活化能, kJ/mol ;

R 为摩尔常数, $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

T 为绝对温度, K 。

根据式(6), 建立 $\ln D$ 与 $1/RT$ 之间的线性关系, 如图3所示。从图3可得, 所确定的点具有较好的线性关系, 根据曲线斜率易于确定其迁移活化能 E_a , 为 $53.9 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。

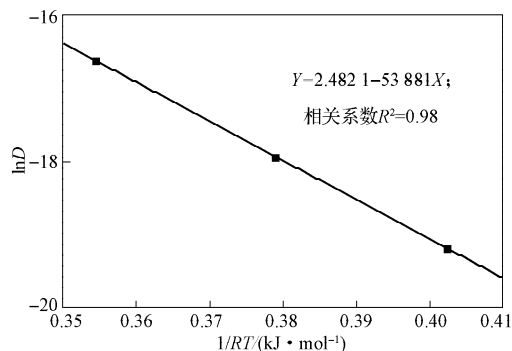


图3 体积分数为95%的乙醇食品模拟液中ST扩散系数的阿伦尼乌斯点

Fig. 3 Arrhenius-type plot of the diffusion coefficients of styrene from EPS to 95% (V/V) ethanol

化学物的迁移是一个遵循热力学和动力学的扩散过程^[14]。热力学部分表征迁移结束, 即体系达到平衡时化学物的转移速度, 动力学部分表征迁移发生速度。 D 表示在某一特定的迁移体系中(浓度梯度为一个单位), 单位时间内迁移物通过单位横截面积的迁移量, 是表征迁移物迁移快慢的物理量; E_a 是表征迁移物发生迁移难易程度的物理量, E_a 越大, 迁移物越难发生迁移。通过计算迁移体系中迁移物的扩散系数 D 和活化能 E_a , 可定量地描述迁移发生的速度以及难易程度。

在体积分数为95%的乙醇食品模拟液中, 不同温度(25, 45, 65 $^\circ\text{C}$)条件下, EPS中ST的扩散系数分别为: 5.08×10^{-9} , 1.29×10^{-8} , $6.78 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, 表明扩散系数随着温度的升高而增加, 与温度呈现正相关关系; ST在EPS中相应的活化能 E_a 为 $53.9 \text{ kJ}/\text{mol}$, 该值低于Choi等人^[11]研究的ST在脂肪类食品模拟液(正庚烷)中的活化能值($55.8 \text{ kJ}/\text{mol}$), 高于Parask等人^[15]研究的ST在脂肪类食品模拟液(异辛烷)中的活化能值($35.3 \text{ kJ}/\text{mol}$)。这可能是由于所选择的食品模拟液对聚合物基体的溶胀作用不同所导致的。

3 结论

采用单面浸泡的方式, 以实验与扩散理论模型相结合的方法, 研究了在不同条件下EPS中ST的迁移情况。

1) 同一迁移体系中, 在体积分数为95%的乙醇食品模拟液中, EPS中ST的迁移量要明显高于其在蒸馏水中的迁移量。在蒸馏水食品模拟液中, 在较高温度条件且接触较长时间下, 才能检测到苯乙烯的迁移。

2) 在体积分数为95%的乙醇食品模拟液中, 同一温度条件下, ST的迁移量随着时间变化呈现非线性

性的变化趋势,并趋向迁移平衡;EPS中ST的扩散系数与温度呈现正相关的关系,活化能为53.9 kJ/mol。

参考文献:

- [1] 王志伟,孙彬青,刘志刚.包装材料化学物迁移研究[J].包装工程,2005,25(5):1-4.
Wang Zhiwei, Sun Binqing, Liu Zhigang. On Migration of Constitutes of Packaging Materials[J]. Package Engineering, 2005, 25(5): 1-4.
- [2] 朱文亮.食品塑料包装材料污染物迁移的研究进展[J].食品与机械,2010,26(6):89-93.
Zhu Wenliang. Progress on Contaminants Migration from Food Plastics Packing Materials[J]. Food & Machinery, 2010, 26(6): 89-93.
- [3] 王志伟,黄秀玲,胡长鹰.多类型食品包装材料的迁移研究[J].包装工程,2008,29(10):1-6.
Wang Zhiwei, Huang Xiuling, Hu Changying. Study on Migration of Different Type Food Contact Materials[J]. Package Engineering, 2008, 29(10): 1-6.
- [4] 薛山,赵国华.食品包装材料中有害物质迁移的研究进展[J].食品工业科技,2012(2):404-409.
Xue Shan, Zhao Guohua. Research Progress on Migration of Harmful Substances from Food Packaging Materials[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012(2): 404-409.
- [5] 戴宏民,戴佩华,周一均.食品包装材料的迁移及安全壁垒研究[J].重庆工商大学学报:自然科学版,2009,26(1):40-48.
Dai Hongmin, Dai Peihua, Zhou Jun. Research into Migration and Security Barrier of Food Package Materials [J]. Journal of Chongqing Technology Business University: Natural Science Edition, 2009, 26(1): 40-48.
- [6] Bhunia K, Sablani S S, Tang Juming, et al. Migration of Chemical Compounds from Packaging Polymers During Microwave, Conventional Heat Treatment, and Storage[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2013, 12(5): 523-545.
- [7] Rosca I D, Vergnaud J M. Problems of Food Protection by Polymer Packages[J]. Journal of Chemical Health and Safety, 2007, 14(2): 14-20.
- [8] 张放,邵华.苯乙烯职业暴露危害研究进展[J].中国公共卫生,2006,22(9):1145-1146.
Zhang Fang, Shao Hua. Progress of Danger of Occupational Exposure to Styrene[J]. China Public Health, 2006, 22(9): 1145-1146.
- [9] Ska B, Vyskocil A, Tardif R, et al. Effects of Peak Concentrations on the Neurotoxicity of Styrene in Volunteers [J]. Human & Experimental Toxicology, 2003, 22(8): 407-415.
- [10] Kusch P, Knupp G. Analysis of Residual Styrene Monomer and Other Volatile Organic Compounds in Expanded Polystyrene by Headspace Solid-Phase Microextraction Followed by Gas Chromatography and Gas Chromatography/Mass Spectrometry[J]. Journal of Separation Science, 2002, 25(8): 539-545.
- [11] Choi J O K, Jitsunari F, Asakawa F, et al. Migration of Styrene Monomer, Dimers and Trimers from Polystyrene to Food Simulants[J]. Food Additives and Contaminants, 2005, 22(7): 693-699.
- [12] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 23296.1—2009 食品接触材料 塑料中受限物质 塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南[S].北京:中国标准出版社,2009:1-48.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine. GB/T 23296.1—2009 Materials and Articles in Contact with Foodstuffs: Plastics Substances Subject to Limitation: Guide to Test Methods for the Special Migration of Substances from Plastics to Food and Food Simulants and the Determination of Substances in Plastics and the Selection of Conditions of Exposure to Food Simulants[S]. Beijing: China Standard Publishing House, 2009: 1-48.
- [13] 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.
Liu Zhigang, Wang Zhiwei. Study on Mathematical Model for Predicting Migration of Chemical Substances from Plastic Packaging Materials[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(5): 19-23
- [14] Barnes K A, Sinclair C R, Watson D H. 食品接触材料及其化学迁移[M].北京:中国轻工业出版社,2011:126-128.
Barnes K A, Sinclair C R, Watson D H. Chemical Migration and Food Contact Materials[M]. Beijing: China Light and Industry Press, 2011: 126-128.
- [15] Paraskevopoulou D, Achilias D S, Paraskevopoulou A. Migration of Styrene from Plastic Packaging Based on Polystyrene into Food Simulants[J]. Polymer International, 2012, 61(1): 141-148.

(责任编辑:徐海燕)