

# 邻苯二甲酸酯增塑剂在可得然包装膜中的迁移研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.02.003

潘磊庆 朱静怡  
王茜 韩璐  
张充 彭菁  
屠康

南京农业大学  
食品科技学院  
江苏 南京 210095

**摘要:**以可得然包装膜代表生物基包装材料,选取邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)以及邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)为研究对象,使用气相色谱-质谱联用(GC-MS)法测定增塑剂的迁移量,研究了增塑剂质量分数分别为0.1%、0.5%、1%和3%的可得然薄膜,在低温(4℃)、常温(25℃)与高温(40℃)条件下向正己烷、50%乙醇、4%乙酸和蒸馏水食品模拟物中的迁移规律,并利用Weibull分布函数分别建立3种增塑剂在正己烷中的迁移模型。结果发现,3种增塑剂在4种食品模拟物中的迁移量由大到小依次为:正己烷、50%乙醇、4%乙酸、蒸馏水。随着时间的延长,增塑剂的迁移量先逐渐增加,在第3d达到迁移平衡,迁移量达到最大值。随着温度的升高,增塑剂的迁移量不断增加,初始添加量越大,其迁移量越大。3种增塑剂在正己烷中更易发生迁移,在实际应用中应避免接触油性食品。建立了DMP、DBP和DEHP基于 $C_m$ 、 $\tau$ 和 $\beta$ 三参数的Weibull迁移模型,具有一定的预测性,可用来快速预测邻苯二甲酸酯类增塑剂的迁移量。

**关键词:**增塑剂;可得然包装膜;迁移规律;Weibull迁移模型

**中图分类号:**TS206.4

**文献标志码:**A

**文章编号:**1674-7100(2021)02-0020-10

**引文格式:**潘磊庆,朱静怡,王茜,等.邻苯二甲酸酯增塑剂在可得然包装膜中的迁移研究[J].包装学报,2021,13(2):20-29.

## 1 研究背景

近年来,生物基包装材料以其安全性、可生物降解等特点,逐渐成为研究热点。可得然多糖(curdlan, CD)是一种理想的天然高分子膜材料,它是由农杆菌属中的粪产碱杆菌合成的次级代谢产物,是 $\beta$ -(1,3)糖苷键连接的D-葡聚糖,加热即可形成凝胶<sup>[1-2]</sup>。

单一成分的生物基包装材料难以达到包装材料的性能要求,需要通过物理方法将多种材料共混或向其中添加加工助剂,以改善其性能。Sun Y.等<sup>[3]</sup>制备了一种可得然多糖和壳聚糖复合薄膜,其抗拉强度、断裂伸长率等均比纯可得然多糖膜和纯壳聚糖膜高,具有较好的阻水性。但随着包装种类的日渐丰富,复合膜的包装性能依旧不能满足包装要求,而添加增

收稿日期:2020-11-19

基金项目:国家重点研发计划基金资助项目(2018YFD0400703)

作者简介:潘磊庆(1980-),男,湖北十堰人,南京农业大学教授,博士,博士生导师,主要从事农产品品质检测与质量控制方面的研究, E-mail: pan\_leiqing@njau.edu.cn

塑剂不仅可以降低生产成本, 还可以显著提高生物基材料的包装性能。

邻苯二甲酸酯类是塑料工业最主要的增塑剂之一, 广泛用于食品包装材料、医疗器械以及儿童玩具等领域<sup>[4-6]</sup>。但它是一种内分泌干扰物, 对生殖系统具有致癌作用, 同时能结合并激活雌激素受体的转录而破坏雌激素功能<sup>[7-8]</sup>。邻苯二甲酸酯类增塑剂是一个庞大的体系, 其中有 23 种被认为有害并限制使用<sup>[9]</sup>, 最常见且研究最多的有邻苯二甲酸二甲酯 (dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二正丁酯 (dibutyl phthalate, DBP) 及邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 (di (2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)。邻苯二甲酸酯类在塑料制品中含量高且常以游离状态存在, 故其容易通过多途径迁移至食品基质中, 迁移过量则会对人体健康造成危害。目前邻苯二甲酸酯类增塑剂在普通包装材料中迁移的报道较多, 还没有研究报道其在生物基包装材料中的迁移情况。因此, 研究可得然包装膜中 DMP、DBP 以及 DEHP 的迁移规律并建立迁移模型意义重大。

迁移模型主要分为 Fick 模型和非 Fick 模型。可得然生物基包装膜在与食品模拟物接触时通常会发生较为明显的溶胀现象, 膜厚在迁移过程中会随时间发生变化, 无法满足 Fick 扩散模型所假设的前提条件。Weibull 模型由瑞典数学家 Waloddi Weibull 提出, 是一种概率分布模型, 可以很好描述具有高可变性的复杂过程, 具有适应性强、参数少的特点。因此, 本研究选择 Weibull 模型描述增塑剂的迁移情况。

本文选取 DMP、DBP 及 DEHP 增塑剂作为主要研究对象, 将其添加至可得然多糖膜中, 并研究温度、时间、食品模拟物及增塑剂添加量对可得然薄膜中增塑剂迁移量的影响, 同时基于 Weibull 分布函数, 建立 3 种增塑剂在正己烷中的迁移模型, 并进行模型预测能力验证。

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

可得然多糖, 分析纯, 日本麒麟控股株式会社; 邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯, 色谱纯, 纯度不低于 99%,

上海瑞永生物科技有限公司; 吐温-80、正己烷、乙腈、乙酸乙酯, 均为色谱纯, 天津赛孚瑞科技有限公司; 聚四氟乙烯板, 尺寸为 10 cm × 10 cm, 东莞市优咖塑胶有限公司。

实验过程中所用的试剂及其溶解度参数如表 1 所示。

表 1 各试剂的溶解度参数

Table 1 Solubility parameter of the reagents

名称	溶解度参数 / (10 <sup>3</sup> (J/m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> )
DMP	22.1
DBP	19.3
DEHP	17.8
蒸馏水	47.7
乙酸	26.6
乙醇	37.1
正己烷	14.9

### 2.2 仪器与设备

电子精密天平, AR64-CN 型, 奥豪斯仪器有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱, DHG-9070A 型, 上海精宏实验设备有限公司; 恒温恒湿箱, CTHI-250B 型, 施都凯仪器设备(上海)有限公司; 可调高速匀浆机, FS-2 型, 常州国华仪器有限公司; 气相色谱质谱联用仪 (gas chromatography mass spectrometry, GC-MS), Agilent 7890A/5975C 型, 安捷伦科技有限公司; 恒温磁力搅拌器, HWJB-2100KJ 型, 常州国华仪器有限公司; 精密 pH 计, FE20 型, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; 涡旋混合仪, MX-S 型, 大龙兴创实验仪器(北京)有限公司。

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 可得然多糖膜的制备

先称取 4.0 g 可得然多糖、0.8 g 吐温-80, 并分别添加一定量的 3 种增塑剂 (DMP、DBP 和 DEHP) 至 100 mL 的去离子水中, 磁力搅拌器搅拌 30 min; 同时, 将聚四氟乙烯板放入 100 °C 的烘箱中预热; 待悬浊液搅拌均匀后, 用稀释后的乳酸调节其 pH 至 4, 均质 2 min; 再将成膜液倒入聚四氟乙烯板中, 放入 100 °C 烘箱中干燥 4 min; 最后, 将聚四氟乙烯板置于恒温恒湿箱中 (25 °C, 50% RH), 12 h 后揭膜<sup>[10]</sup>。制好的可得然多糖膜如图 1。



图1 自制的可得然多糖膜

Fig. 1 Self-made curdlan-based film

### 2.3.2 食品模拟物

食品中通常含有其他干扰物质,不利于迁移实验的进行,所以选择用食品模拟物替代。根据 GB 31604.1—2015《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》规定,选用蒸馏水、体积分数为4%的乙酸、体积分数为50%的乙醇和正己烷4种食品模拟物分别代表水性食品( $\text{pH} > 4.5$ )、酸性食品( $\text{pH} \leq 4.5$ 的水性食品)、含酒精食品和含油脂食品。

### 2.3.3 食品模拟物的预处理

为了确保迁移量测定数据的准确性,实验前需要对食品模拟物进行预处理<sup>[11-12]</sup>。蒸馏水、乙酸、乙醇中迁移量测定的预处理方法相同,操作如下:吸取2 mL样品至10 mL玻璃试管内,加入1 g氯化钠和2 mL的乙酸乙酯,涡旋2 min,静置分层,注射器吸取1 mL上清液,过孔隙大小为0.22  $\mu\text{m}$ 的有机滤膜,装入棕色进样瓶中,GC-MS待测。正己烷中迁移量测定的预处理方法:直接用注射器吸取1 mL样品,过0.22  $\mu\text{m}$ 有机滤膜,装入棕色进样瓶中,GC-MS待测。

### 2.3.4 迁移试验

根据 GB 31604.1—2015《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》规定,6  $\text{dm}^2$ 的包装材料接触1 L的食品模拟物,迁移温度设置低温(4  $^{\circ}\text{C}$ )、常温(25  $^{\circ}\text{C}$ )与高温(40  $^{\circ}\text{C}$ )3个温度。GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》中规定,3种增塑剂的最大质量分数为5%,但由前期预实验得知,添加质量分数为5%的增塑剂,其迁移量远远超出迁移限量,无实际意义。因此,本研究设置增塑剂的质量分数分别为0.1%、0.5%、1%和3%,制备不同添加量

的可得然多糖膜;将其完全浸泡在4种食品模拟物中,每个样品做3个平行试验,迁移时间设置为0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 5, 8 d。

### 2.3.5 迁移模型

与Fick模型相比,Weibull模型具有更好的S型迁移曲线,是一种应用广泛、简便、可靠地评估材料安全性的手段。此外,Weibull模型在描述变动性大且复杂的动力学模型方面也表现了独特的优势。Weibull模型最基本的公式为

$$F(t) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right], \quad (1)$$

式中: $\tau$ 为尺寸参数,与迁移物迁移快慢有关,受温度影响; $\beta$ 为形状参数,与介质的性质有关,不受温度影响,取一定值<sup>[13-14]</sup>;  $t$ 为时间。

结合包装材料迁移性研究的条件,令

$$F(t) = \frac{M_{F,0} - M_{F,t}}{M_{F,0} - M_{F,\infty}}, \quad (2)$$

食品模拟溶液中迁移量计算公式为

$$C_t = \frac{M_{F,t}}{M_p}. \quad (3)$$

式(2)~(3)中: $M_{F,0}$ 为初始时食品模拟物中迁移物的质量,mg; $M_{F,t}$ 为 $t$ 时刻食品模拟物中迁移物的质量,mg; $M_{F,\infty}$ 为迁移平衡时食品模拟物中迁移物的质量,mg; $M_p$ 为食品模拟物的质量,kg; $C_t$ 为 $t$ 时刻食品模拟物中的迁移量, $C_0=0$ ,mg/kg。

本研究中Weibull模型使用的公式为

$$C_t = C_m - C_m \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right], \quad (4)$$

式中: $C_m$ 是增塑剂添加量的函数; $C_m$ 、 $\tau$ 和 $\beta$ 为3个待拟合的参数,由Origin 9的非线性拟合功能模拟获得,3个参数均大于0。

## 3 结果与讨论

### 3.1 迁移量的影响因素分析

#### 3.1.1 食品模拟物和时间

图2是添加质量分数为3%的3种增塑剂在4种食品模拟物(40  $^{\circ}\text{C}$ )中的迁移情况。由图2可以看出,随着食品模拟物的不同,3种增塑剂迁移量的变化趋势大体一致,但迁移量差别较大。首先,在4种不同的食品模拟物中,DMP、DBP和DEHP的迁移量均

在前 3 d 内随着时间延长呈现显著增加趋势, 3 d 后达到迁移平衡, 迁移量达到最大值, 并保持稳定。这是因为在迁移初期, 大量的增塑剂迁移到模拟物中, 浓度逐渐增加; 但迁移一段时间后, 模拟物中的增塑剂也会反向迁移至可得然多糖膜中, 造成多糖膜溶胀; 当可得然多糖膜中的增塑剂的迁出速率与模拟物中增塑剂迁入速率相等时, 即达到迁移平衡, 此时, 在模拟物中的迁移量达到最大值, 不再随时间的延长而增加。

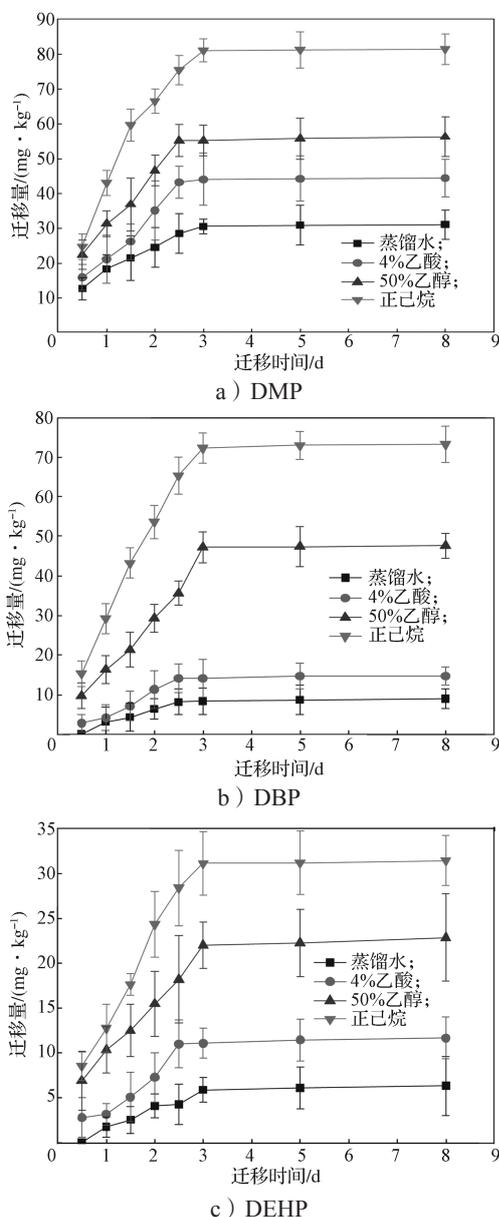


图 2 DMP、DBP 和 DEHP 在 4 种食品模拟物中的迁移情况

Fig. 2 Migration of DMP, DBP and DEHP in four food simulants

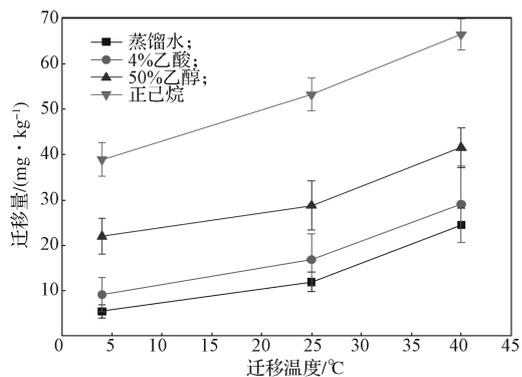
其次, 整体上增塑剂在 4 种不同食品模拟物中的迁移量从高到低依次为: 正己烷、50% 乙醇、4% 乙酸、蒸馏水, 3 种增塑剂均符合这一规律。DMP、DBP 和 DEHP 在正己烷中的最大迁移量分别为 81.38, 73.14, 31.47 mg/kg, 在蒸馏水中的最大迁移量分别为 30.96, 8.99, 6.34 mg/kg, 且在 0.5 d 时, DBP 和 DEHP 在蒸馏水中未发生迁移, 由此可见 3 种增塑剂在正己烷中的迁移量远远大于在蒸馏水中的迁移量。这是因为 3 种增塑剂均属于亲油脂类化合物, 所以在正己烷中迁移量最高, 也最容易溶出。不同基质的食品模拟物对邻苯二甲酸酯类增塑剂的迁移有着至关重要的影响。

最后, DMP 在蒸馏水、4% 乙酸、50% 乙醇和正己烷中的最大迁移量分别为 30.96, 44.38, 56.21, 81.38 mg/kg; DBP 在蒸馏水、4% 乙酸、50% 乙醇和正己烷中的最大迁移量分别为 8.99, 14.67, 47.59, 73.14 mg/kg; DEHP 在蒸馏水、4% 乙酸、50% 乙醇和正己烷中的最大迁移量分别为 6.34, 11.67, 22.89, 31.47 mg/kg。可以看出, 在 4 种不同食品模拟物中 DMP 的迁移量最大, 其次是 DBP, DEHP 的迁移量最小。这是因为 DMP 相对分子质量较小, 苯环上的两个支链较短, 容易发生迁移, 而 DBP、DEHP 的相对分子质量比 DMP 的大, 同时苯环上的两个支链较长, 不易发生迁移。在相同的迁移情况下, 增塑剂的分子结构对其迁移的影响较大<sup>[15-16]</sup>。

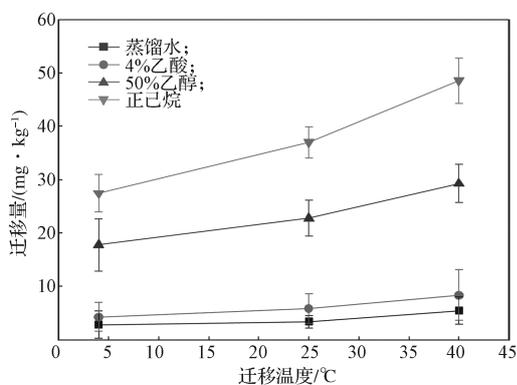
### 3.1.2 温度

图 3 是质量分数为 3% 的 DMP、DBP 和 DEHP 分别在 4, 25, 40 °C 条件下, 迁移 2 d 时的迁移量。由图 3 可以看出, 随着温度的升高, 3 种增塑剂的迁移量均增加, 但增加速率不同。DBP 和 DEHP 在蒸馏水和 4% 乙酸中的迁移量随温度的上升未有大程度增加, DMP 则增加较明显; 3 种增塑剂在 50% 乙醇和正己烷中的迁移量, 随温度的升高均增加较为明显, DEHP 在正己烷中迁移量增加最为显著。这是因为温度升高后, 可得然多糖膜内部一些增塑剂的分子链获得足够的自由能, 热运动能力增强, 并发生自由选择, 从而使生物基膜与增塑剂的结合力变弱, 促进了增塑剂朝着脂溶性的食品模拟物发生迁移, 迁出可得然多糖膜的速率加快, 故迁移量变大。其次, 受热使得可得然多糖膜发生膨胀, 膜中大分子链间距离增加, 更利于穿插于其中的小分子增塑剂溶出。因此, 在达到迁移平衡前, 温度升高增塑剂的迁移量大大增加,

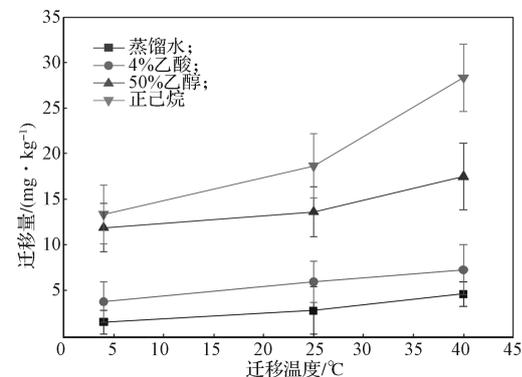
温度是影响增塑剂迁移的一个重要因素<sup>[17-18]</sup>。



a) DMP



b) DBP



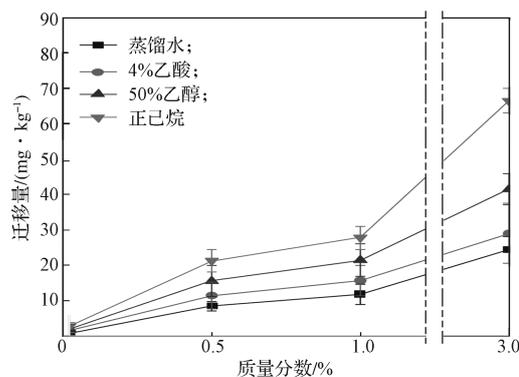
c) DEHP

图3 不同温度下DMP、DBP和DEHP的迁移情况

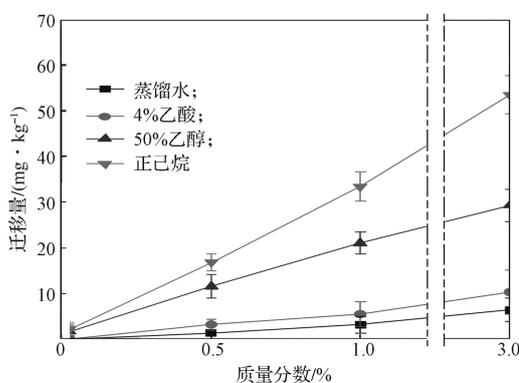
Fig. 3 Migration of DMP, DBP and DEHP at different temperatures

### 3.1.3 增塑剂的添加量

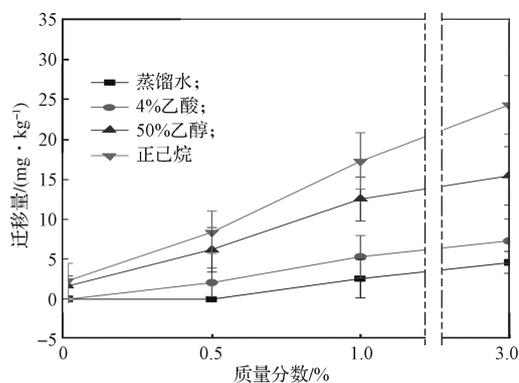
图4是在40℃时,质量分数分别为0.1%、0.5%、1%和3%的DMP、DBP和DEHP在4种食品模拟物中迁移2d时的迁移量。由图4可以看出,3种增塑剂的迁移量均随添加量的增加而增加,但在不同的食品模拟物中增加的幅度有所不同。



a) DMP



b) DBP



c) DEHP

图4 不同浓度下DMP、DBP和DEHP的迁移情况

Fig. 4 Migration of DMP, DBP and DEHP at different concentrations

图4a中,DMP是相对分子质量较小的增塑剂,其在蒸馏水及4%乙酸中的迁移量,随添加量的增加明显增加,尤其是质量分数从1%增至3%,较DBP和DEHP,其迁移量增加最大;在50%乙醇和正己烷中,质量分数由0.5%增至1%,迁移量增加不明显,但由1%增至3%,迁移量增加也最大。图4b~c中,随添加量的增加,DBP、DEHP在蒸馏水和4%

乙酸中迁移量增加的趋势不明显, 质量分数为 0.1% 的 DBP、DEHP 在蒸馏水和 4% 乙酸中均未发生迁移; 在 50% 乙醇和正己烷中, 两者的迁移量均变化显著, 几乎呈直线增长, 尤其由 0.5% 增至 1% 时, DBP 的迁移量增加最大。

由以上结论可以看出, 增塑剂的添加量越大, 其迁移量越大, 但迁移量并不与增塑剂的添加量成正比。通常情况下, 增塑剂的添加量越大, 单位面积包装材料中的增塑剂越多, 在迁移前期迁移量会越大。同时, 添加量低的 DBP 和 DEHP 在蒸馏水和 4% 乙酸中未发生迁移, 这是根据相似相溶原理, 增塑剂的溶度参数与溶剂的溶度参数越接近, 增塑剂越会发生迁移, 而 DBP 和 DEHP 都属于相对分子质量较大的增塑剂, 在脂肪含量越低的食品模拟物中越难迁移出。DBP 的溶解度参数为 19.3, 与正己烷的溶解度参数最接近<sup>[19]</sup>, 所以其在正己烷中的迁移现象越明显, 迁移量远远大于在其它 3 种食品模拟物中的。

## 3.2 Weibull 迁移模型

### 3.2.1 模型建立

在 4 °C 的正己烷中, 添加 DMP 质量分数为 1% 的可得然多糖膜发生迁移时, 利用 Origin 9 软件中的非线性拟合功能, 模拟的  $C_t-t$  曲线如图 5 所示, 其中  $a$ 、 $b$ 、 $c$  分别代表  $C_m$ 、 $\tau$  和  $\beta$ 。

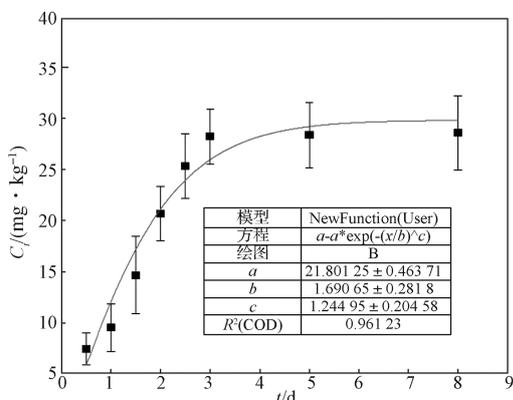


图 5 Origin 模拟正己烷中 DMP 迁移  $C_t-t$  图

Fig. 5  $C_t-t$  diagram of DMP migration in n-hexane simulated by Origin

由图 5 可知, 模拟的相关系数  $R^2$  为 0.961 23, 表明相关性良好。每次模拟都会得到一组  $C_m$ 、 $\tau$  和  $\beta$  的值, 再利用一系列拟合参数 (见表 2) 得到  $C_m$ 、 $\tau$  和  $\beta$  值与温度、增塑剂添加量之间的联系。

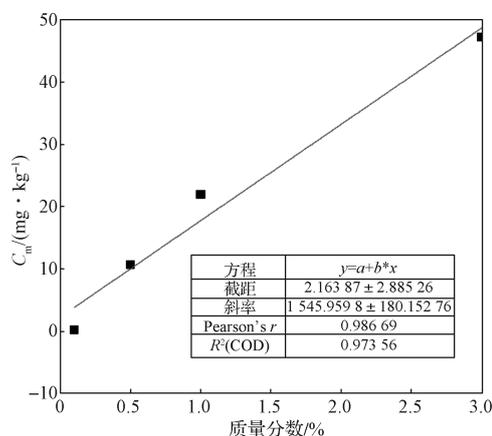
由表 2 可知,  $C_m$  与 DMP 添加量、温度相关, 不同温度下  $C_m$  与 DMP 添加量的关系如图 6 所示;  $\tau$

影响小分子的迁移速率, 受温度影响;  $\beta$  在传质过程中与 DMP 添加量、温度无关<sup>[20]</sup>, 不同温度、不同添加量对应的  $\beta$  值无大变化, 所以  $\beta$  取平均值, 约为 1.30; 拟合关系式得到的相关系数  $R^2$  均大于 0.95, 表明拟合效果较好。

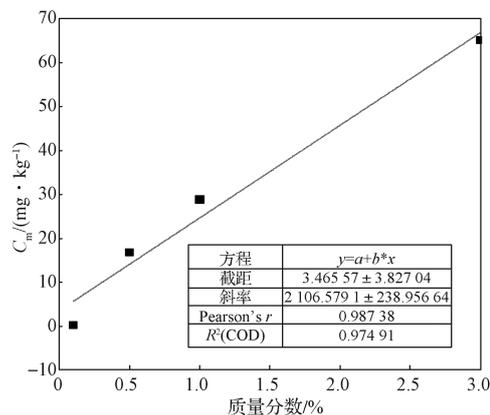
表 2 Origin 模拟正己烷中 DMP 迁移参数表

Table 2 DMP migration parameters in Origin's simulated n-hexane

温度 /°C	质量分数 /%	$C_m$	$\tau$	$\beta$	$R^2$
4	0.1	0.179 5	1.521 7	1.243 1	0.999 3
	0.5	10.623 3	1.938 2	1.350 7	0.985 6
	1.0	21.801 2	1.690 6	1.244 9	0.961 2
	3.0	47.145 4	1.525 6	1.393 5	0.995 5
25	0.1	0.259 9	1.395 6	1.337 8	0.955 5
	0.5	16.768 1	1.325 5	1.132 8	0.996 8
	1.0	28.773 3	1.338 8	1.300 5	0.998 7
	3.0	64.964 8	1.444 2	1.403 0	0.987 6
40	0.1	4.538 6	1.316 6	1.345 1	0.988 9
	0.5	26.828 5	1.286 1	1.059 0	0.997 8
	1.0	37.989 1	1.412 4	1.311 3	0.986 4
	3.0	82.951 6	1.256 7	1.214 9	0.988 9



a) 4 °C



b) 25 °C

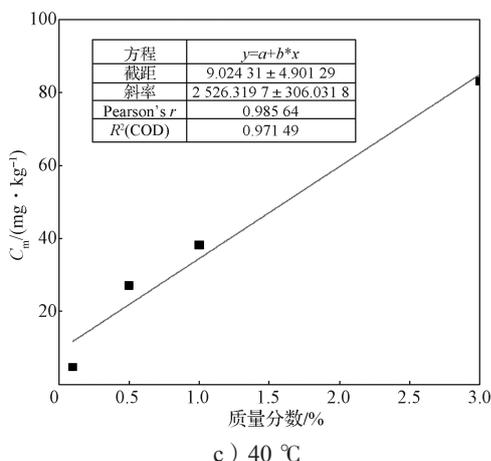


图6 不同温度下  $C_m$  与 DMP 添加量的关系

Fig. 6 Relationship between migration amount  $C_m$  and DMP addition at different temperatures

由图6可知,不同温度下,  $C_m$  与 DMP 添加量呈现线性相关,且相关系数  $R^2$  均在 0.97 以上,相关性良好。

根据表2中不同温度下 DMP 添加量对应的  $\tau$  值,以及 DMP 相对分子质量为 194,密度为 1.189 g/cm<sup>3</sup>,溶解度参数  $\delta=22.1$  (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>,  $R=8.314$ ,由式(5)可以得到对应的  $\tau_0$  值,结果如表3所示。

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (5)$$

表3 正己烷中 DMP 迁移参数  $\tau$  对应  $\tau_0$  及  $\ln\tau_0$  的值

Table 3 DMP migration parameter  $\tau$  corresponding to  $\tau_0$  and  $\ln\tau_0$  in n-hexane

温度 / °C	$\tau$	$\tau_0$	$\ln\tau_0$
	1.521 7	1.43E-15	-34.183 2
	1.938 2	1.82E-15	-33.941 2
	4	1.690 6	1.59E-15
	1.525 6	1.43E-15	-34.180 6
	1.395 6	1.82E-14	-31.636 5
	1.325 5	1.64E-14	-31.742 2
25	1.338 8	1.76E-14	-31.670 6
	1.444 2	1.66E-14	-31.730 0
	1.316 6	1.71E-13	-29.399 9
40	1.286 1	1.67E-13	-29.423 4
	1.412 4	1.83E-13	-29.329 7
	1.256 7	1.63E-13	-29.446 6

由表3可知,温度越高  $\tau$  越小,作  $\ln\tau_0$  与热力学温度( $T$ )的关系图(见图7),发现  $\ln\tau_0$  与  $T$  线性相关,相关系数为 0.993 14,相关性较好。

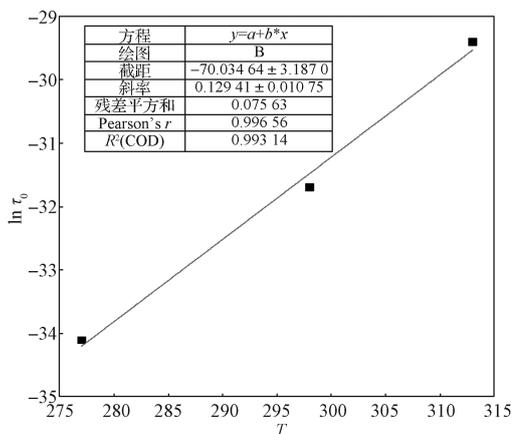


图7  $\ln\tau_0$  与  $T$  的关系

Fig. 7 Relationship between  $\ln\tau_0$  and  $T$

同理可得 DBP 和 DEHP 的 Weibull 迁移模型中各参数的拟合结果和关系式,其中 DBP 的  $\beta$  为 1.21, DEHP 的  $\beta$  为 1.29,  $\tau_0$  和  $C_m$  详见表4。至此,得到了可得然多糖膜中 DMP、DBP 和 DEHP 在正己烷中的迁移模型。其中  $\tau_0$  通过与  $T$  的指数关系式得出,  $C_m$  通过不同温度下与添加量( $w$ )的线性关系得出,再将得到的  $C_m$  与  $\tau_0$  带入式(4)中,即可得到  $t$  时刻下的迁移量。

表4 DMP、DBP 和 DEHP 在正己烷中迁移的参数关系式及相关系数

Table 4 Parameters relationship and correlation coefficient of DMP、DBP and DEHP migration in n-hexane

增塑剂	参数	关系式	相关系数	
DMP	$\tau_0$	$\tau_0 = \exp(0.129\ 4T - 70.034\ 6)$	0.993 1	
	$C_m$	4 °C	$C_m = 1\ 545.96w + 2.16$	0.973 5
		25 °C	$C_m = 2\ 106.58w + 3.46$	0.974 9
DBP	$\tau_0$	$\tau_0 = \exp(0.124\ 8T - 76.775\ 6)$	0.998 5	
	$C_m$	4 °C	$C_m = 1\ 251.82w - 0.39$	0.989 3
		25 °C	$C_m = 2\ 037.36w + 0.24$	0.985 2
DEHP	$\tau_0$	$\tau_0 = \exp(0.168\ 6T - 100.616\ 2)$	0.998 6	
	$C_m$	4 °C	$C_m = 679.29w + 3.89$	0.993 2
		25 °C	$C_m = 697.91w + 6.57$	0.998 4
		40 °C	$C_m = 703.44w + 11.45$	0.954 6

由表4可知,DMP、DBP 与 DEHP 的 Weibull 迁移模型中  $\ln\tau_0$  与  $T$  的关系比较,三者的斜率不同,表明不同的增塑剂对温度的响应不同。其中 DEHP 的斜率最大,表明升高相同温度的情况下,DEHP 迁移速率变化最大,达到平衡的时间最短。这与前文的结论一致,DEHP 随温度升高,迁移量的增加较明显。

### 3.2.2 模型验证

目前已得到 DMP、DBP 和 DEHP 在正己烷中的迁移模型, 为了验证模型的预测能力, 将可得然多糖膜用于包装酱状食品, 选用食品模拟物正己烷对应的油性酱状食品 (“老干妈” 油制辣椒酱) 来验证 Weibull 预测模型的准确性。

本研究以质量分数为 0.1% 的 DMP、DBP 在 4 °C 下, 以及 0.5% 的 DEHP 在 25 °C 下的迁移情况为例, 对同一时刻 DMP、DBP 和 DEHP 模型的预测值与真实食品测定值进行分析, 对比结果如图 8 所示。

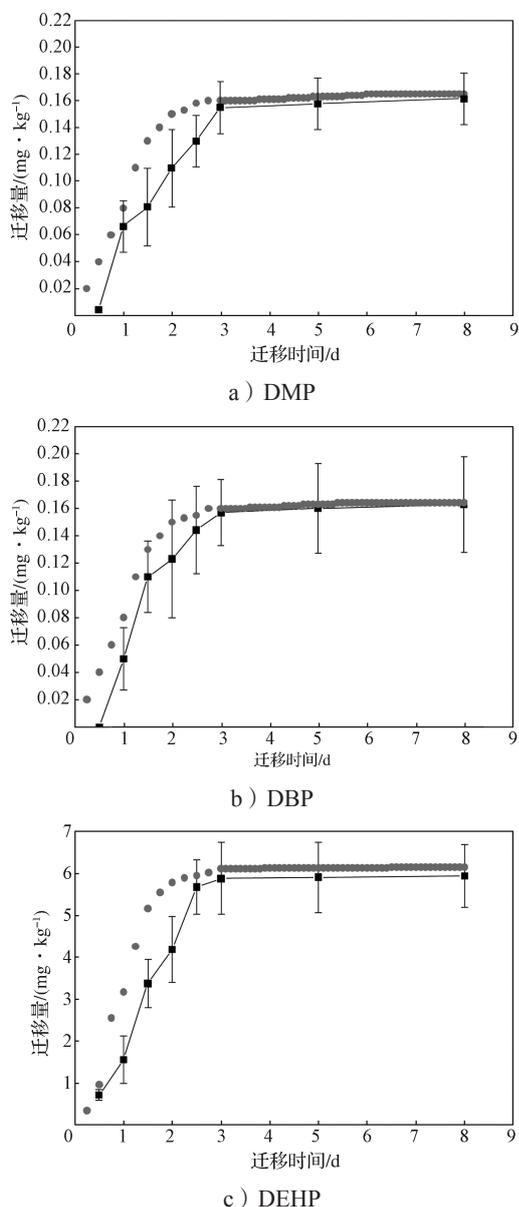


图 8 DMP、DBP 和 DEHP 在正己烷中迁移的模型验证  
Fig. 8 Model verification of DMP, DBP and DEHP migration in n-hexane

由图 8 可知, 散点为 Weibull 模型预测迁移量, 带误差线的折线图为迁移量实际测定值, 模型预测值与实际的迁移值较为接近, 尤其在迁移后期 (3 d 以后), 两者迁移值几乎吻合。由此说明, 本研究所建立的可得然多糖膜中 DMP、DBP 和 DEHP 在正己烷中迁移的 Weibull 模型可以反映迁移的整体趋势, 有较准确的预测能力。

## 4 结论

本研究制备了添加不同量 DMP、DBP 和 DEHP 的新型可得然多糖膜, 研究其在 4 种食品模拟物及不同温度中的迁移规律, 构建可得然多糖膜中 DMP、DBP 和 DEHP 在正己烷中的 Weibull 迁移模型, 并利用真实食品中的迁移量进行模型验证, 得到以下结论。

1) 在 4 种食品模拟物中增塑剂的迁移量由大到小依次为: 正己烷、50% 乙醇、4% 乙酸、蒸馏水。

2) 3 种增塑剂在前 3 d 内的迁移量呈现递增趋势, 在第 3 d 时达到迁移平衡, 迁移量达到最大值, 并保持稳定。

3) 随着温度的升高, 增塑剂的迁移量增加。

4) 增塑剂的添加量越大, 迁移量增加越大, 尤其是质量分数从 1% 增至 3% 时, 迁移量增加显著。

5) 本研究所建立的 DMP、DBP 和 DEHP 在正己烷中的迁移模型预测值与测定值吻合度高, 可以用此模型预测增塑剂在油性酱状食品中的迁移量。

### 参考文献:

- [1] WU C H, PENG S H, WEN C R, et al. Structural Characterization and Properties of Konjac Glucomannan/Curdlan Blend Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(2): 497-503.
- [2] MOHSIN A, ZAMAN W Q, GUO M J, et al. Xanthan-Curdlan Nexus for Synthesizing Edible Food Packaging Films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 162: 43-49.
- [3] SUN Y, LIU Y, LI Y Z, et al. Preparation and Characterization of Novel Curdlan/Chitosan Blending Membranes for Antibacterial Applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(3): 952-959.
- [4] 杜英英, 刘文栋, 郝晓红, 等. 儿童用品塑化材料中 6 种增塑剂在 4 种不同模拟物中的迁移行为 [J]. 塑料

- 科技, 2019, 47(5): 85-88.
- DU Yingying, LIU Wendong, HAO Xiaohong, et al. Study on Migration Behaviors of 6 Kinds of Plasticizers in Plastic Materials for Children's Products in 4 Different Simulates[J]. *Plastics Science and Technology*, 2019, 47(5): 85-88.
- [5] 许超, 曲明会, 徐珂, 等. 气相色谱-质谱法测定食品用塑料中二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮[J]. *塑料工业*, 2019, 47(7): 93-96.
- XU Chao, QU Minghui, XU Ke, et al. Determination of Benzophenone and 4-Methylbenzophenone in Plastics for Food by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. *China Plastics Industry*, 2019, 47(7): 93-96.
- [6] 潘宏华, 胡轶娟. 药品塑料包材中邻苯二甲酸酯类增塑剂向药品迁移的规律研究[J]. *中国现代医生*, 2018, 56(34): 38-42, 170.
- PAN Honghua, HU Yijuan. Study on the Law of Migration of Phthalic Acid Esters to Drugs in Pharmaceutical Plastic Packaging Materials[J]. *China Modern Doctor*, 2018, 56(34): 38-42, 170.
- [7] 徐毅, 薛山, 贺稚非, 等. 食品包装中增塑剂DEHP毒性特点及迁移研究进展[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(21): 385-389.
- XU Yi, XUE Shan, HE Zhifei, et al. Toxicity Characteristics and Migration Studies on Plasticizer DEHP in Food Packaging[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 34(21): 385-389.
- [8] QIU Y L, LI Y. A Theoretical Method for the High-Sensitivity Fluorescence Detection of PAEs Through Double-Substitution Modification[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(34): 34684-34692.
- [9] BOLAT G, YAMAN Y T, ABACI S. Molecularly Imprinted Electrochemical Impedance Sensor for Sensitive Dibutyl Phthalate (DBP) Determination[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 299: 127000.
- [10] 徐同林. 可得然多糖/壳聚糖复合膜的制备及其在冷鲜肉保鲜中的应用[D]. 南京: 南京农业大学, 2017.
- XU Tonglin. The Preparation of Curdlan and Chitosan Composite Membranes and Its Application on Chilled Meat[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2017.
- [11] HAN B, DING L, SU R X, et al. Migration of Photoinitiators from Paper to Fatty Food Simulants: Experimental Studies and Model Application[J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2016, 33(5): 876-884.
- [12] 杨悠悠, 谢云峰, 田菲菲, 等. 常见食品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量及食品包装材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定[J]. *色谱*, 2013, 31(7): 674-678.
- YANG Youyou, XIE Yunfeng, TIAN Feifei, et al. Determination of Phthalate Plasticizers in Daily Foods and Their Migration from Food Packages[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2013, 31(7): 674-678.
- [13] 池海涛. 食品包装材料中添加剂迁移规律及模型研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- CHI Haitao. Study on Additive Migration Rules and Models in Food Packaging Materials[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [14] XUE M G, CHAI X S, LI X D, et al. Migration of Organic Contaminants into Dry Powdered Food in Paper Packaging Materials and the Influencing Factors[J]. *Journal of Food Engineering*, 2019, 262: 75-82.
- [15] 焦逊, 赵鹏, 徐龙华, 等. PVC保鲜膜中DEHP和DEHA向猪肉中迁移规律研究[J]. *食品科学技术学报*, 2018, 36(4): 55-60.
- JIAO Xun, ZHAO Peng, XU Longhua, et al. Migration Behavior of DEHP and DEHA from PVC Wrap to Pork[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2018, 36(4): 55-60.
- [16] ZHONG Y P, LIU S Y, HUANG C, et al. Effect of Amylose/Amylopectin Ratio of Esterified Starch-Based Films on Inhibition of Plasticizer Migration During Microwave Heating[J]. *Food Control*, 2017, 82: 283-290.
- [17] 韦航, 邹强, 林春滢, 等. 饼干加工过程中6种邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移规律研究[J]. *中国食品学报*, 2018, 18(3): 53-58.
- WEI Hang, ZOU Qiang, LIN Chunying, et al. Study on Migration of Six Phthalate Plasticizers in Biscuit Products Processing[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2018, 18(3): 53-58.
- [18] YANG J L, SONG W Z, WANG X J, et al. Migration of Phthalates from Plastic Packages to Convenience Foods and Its Cumulative Health Risk Assessments[J]. *Food Additives & Contaminants Part B, Surveillance*, 2019, 12(3): 151-158.
- [19] SHAHZAD I, WITTCHEN S, CEPUS V. In Situ Migration Analysis and Diffusion Coefficient Determination of Bio-Based Plasticizer from NBR Using FTIR-ATR and Estimation of Migrated Plasticizer Contents by TGA Analysis[J]. *Macromolecular*

Symposia, 2019, 384(1): 1800158.

[20] FERNÁNDEZ A, LÓPEZ M, BERNARDO A, et al. Modelling Thermal Inactivation of *Listeria Monocytogenes* in Sucrose Solutions of Various Water

Activities[J]. Food Microbiology, 2007, 24(4): 372–379.

(责任编辑: 李玉华)

## Migration of Phthalate Plasticizers in Curdlan-Based Packaging Film

PAN Leiqing, ZHU Jingyi, WANG Qian, HAN Lu, ZHANG Chong, PENG Jing, TU Kang

( College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China )

**Abstract:** The curdlan-based packaging film was taken as the representative of bio-based packaging material, dimethyl phthalate (DMP), di-n-butyl phthalate (DBP) and di (2-ethylhexyl phthalate) (DEHP) were selected as the research objects. The migration of plasticizer was determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The migration into n-hexane, 50% ethanol, 4% acetic acid and distilled water food simulants from curdlan-based films with plasticizer mass fraction of 0.1%, 0.5%, 1% and 3% were studied at low temperature (4 °C), normal temperature (25 °C) and high temperature (40 °C). The migration models of three kinds of plasticizers in n-hexane were established by using Weibull distribution function. The results showed that the migration amount of the three plasticizers in the four food simulants was in the descending order: n-hexane, 50% ethanol, 4% acetic acid, water. With the extension of time, the migration of plasticizer increased gradually at first, the balance was reached on the third day to the maximum. With the increase of temperature, the migration of plasticizer increased, and the larger the initial amount was, the greater the migration. The three plasticizers were more likely to migrate in n-hexane and should avoid contacting with oily food in practical application. The Weibull migration model of DMP, DBP and DEHP based on three parameters of  $C_m$ ,  $\tau$  and  $\beta$  was established with certain predictability and could be used to quickly predict the migration amount of phthalate plasticizers.

**Keywords:** plasticizer; curdlan-based packaging film; migration law; Weibull migration model