

活性塑料瓶盖中抗氧化剂的特定迁移与模拟迁移对比研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.01.009

任纪州¹ 张珍红²
林勤保² 汪钰文¹
李忠³

1. 武汉轻工大学
机械工程学院
湖北 武汉 430023
2. 暨南大学
包装工程研究所
广东 珠海 519070
3. 珠海拱北海关
技术中心
广东 珠海 519020

摘要: 为了验证抗氧化活性塑料瓶盖的安全性,以及采用迁移模拟软件替代迁移试验的可行性,在高密度聚乙烯(HDPE)中添加丁基羟基茴香醚(BHA)和2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)制备抗氧化活性瓶盖。用高效液相色谱(HPLC)法检测瓶盖中抗氧化剂的初始含量,以及两种抗氧化剂在体积分数分别为50%、95%的乙醇作食品模拟液中的特定迁移量;同时利用AKTS-SML软件,分别根据Piringer模型和Brandsch模型的扩散系数,在70℃、2h和40℃、10d条件下进行迁移模拟。研究表明,该测定方法的加标回收率在78.8%~111.0%之间,相对标准偏差在0.1%~4.0%范围内;瓶盖中的BHA与BHT的实际迁移量均小于模拟迁移量;抗氧化剂的浓度、迁移时间、迁移物质的分子量和体积以及模拟液的极性都会对迁移结果产生较大影响;在抗氧化活性瓶盖安全评估中,用数学模拟代替迁移实验的可行性仍有待进一步研究。

关键词: 塑料瓶盖;高密度聚乙烯;丁基羟基茴香醚;2,6-二叔丁基对甲酚;迁移;数学模拟

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2022)01-0060-10

引文格式: 任纪州,张珍红,林勤保,等.活性塑料瓶盖中抗氧化剂的特定迁移与模拟迁移对比研究[J].包装学报,2022,14(1):60-69.

1 研究背景

高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)传热性能好,具有较短的成型周期,被广泛应用于塑料瓶单件盖和封口的制造^[1-2]。近年来,为满足消费者对食品安全更高的需求,活性包装等新型食品保存

技术迅猛发展。例如为防止氧气对敏感食品的氧化,采用加入抗氧化剂的抗氧化活性包装,是当前主要抗氧化技术之一^[3-5]。

在食品行业中,丁基羟基茴香醚(butyl hydroxyanisole, BHA)和2,6-二叔丁基对甲酚(butylated hydroxytoluene, BHT)是目前使用最为

收稿日期: 2021-08-02

基金项目: 国家重点研发计划基金资助项目(2018YFC1603204);珠海进出口公共技术服务平台产学研协同创新计划基金资助项目(IETP202001006)

作者简介: 任纪州(1996-),男,河南驻马店人,武汉轻工大学硕士生,主要研究方向为生物可降解活性包装材料,
E-mail: 762755715@qq.com

通信作者: 林勤保(1968-),男,山西临县人,暨南大学研究员,博士,主要从事食品与药品包装研究,
E-mail: 7899966@qq.com

广泛的两种酚类抗氧化剂^[6]。迄今为止,国内外有许多研究人员采用BHA和BHT制备塑料膜,并研究其抗氧化性与抗氧化剂的迁移特性^[3, 7-9];而对于该类抗氧化剂在HDPE瓶盖中的使用及迁移方面的研究甚少。

通常抗氧化剂迁移到食品中,可产生一定的毒性,BHA、BHT的迁移有致癌的风险。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》^[10]和欧盟法规NO10/2011对食品接触用添加剂种类、最大使用量和特定迁移量均有明确规定。

迁移实际上是指化学物从高浓度区向低浓度区的传质过程,该过程极易受包装中化学物含量、材料厚度、温度和时间等因素的影响^[11-13],通常用菲克(Fick)扩散定律^[14]描述。用传统的迁移实验来评估抗氧化性瓶盖的安全性,具有过程繁琐、耗时长、费用高等缺点;而采用模拟迁移试验更加便捷、低耗。

美国与欧盟已开始广泛使用数学模型模拟迁移实验,为满足实际使用还专门设计了界面友好的模拟软件,例如法国的AKTS-SML软件、瑞士的EXDIF软件和德国Migratest Lite软件等。其中,AKTS-SML软件具有丰富的聚合物和添加剂种类,可模拟多种包装材料结构,应用范围较广,但其分配系数的数学模型较少而难以适应不同条件^[12]。A. O' Brien等^[15-16]使用Migratest Lite软件中的Piringer迁移模型,预测在各种塑料包装中助剂向橄榄油的迁移量,发现95%的结果超过实际迁移值;同时又对比分析了Migratest Lite软件中Piringer模型和FDA模型对HDPE瓶中添加剂的迁移;丁从阳等^[12]用AKTS-SML软件,预测了5种塑料薄膜中有机助剂向脂肪食品模拟液的迁移,均验证了迁移软件的适用性。

本文先制备抗氧化活性瓶盖,再对其进行迁移实验和模拟迁移实验,研究抗氧化剂的迁移规律,以及用数学模拟代替具体化学实验的可行性。

2 实验

2.1 实验材料、试剂与仪器设备

2.1.1 材料与试剂

丁基羟基茴香醚(BHA),纯度为98%,上海麦克林股份有限公司。2,6-二叔丁基对甲酚(BHT),色谱纯,纯度大于99.0%,上海麦克林股份有限公司。

色母粒(白),牌号为R41411A,东莞金富科技有限公司。高密度聚乙烯(HDPE),牌号为2200JP,中国石油化工股份有限公司茂名分公司。甲醇,色谱纯,纯度大于99.9%,上海麦克林股份有限公司。乙醇,高效液相色谱纯,纯度大于99.8%,上海麦克林股份有限公司。无水甲酸,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。乙腈,色谱纯,上海麦克林股份有限公司。乙酸乙酯,色谱纯,纯度为99.9%,阿拉丁试剂(上海)股份有限公司。

2.1.2 仪器与设备

双螺杆造粒实验线,MEDU-22/40,广州市普同实验分析仪器有限公司。注塑机,HTF60W2-II,东莞东华机械有限公司。电热鼓风干燥箱,GZX-9420MBE,上海博讯实业有限公司。超纯水器,EPED-10TS,南京易普达科技发展有限公司。Agilent InfinityLab LC/MSD单四极杆HPLC-MS,安捷伦科技(中国)有限公司。样品自动浓缩工作站,Turbo VAP II,美国Caliper公司。AKTS-SML软件,Advanced Version 5.231,法国凯璞公司。

2.2 实验方法

将自制抗氧化性瓶盖进行迁移实验和模拟迁移实验,再将二者的实验数据进行对比,以评估模拟的准确性。模拟迁移实验采用AKTS-SML软件,并将瓶盖简化为平板结构。对比实验具体流程如图1所示。

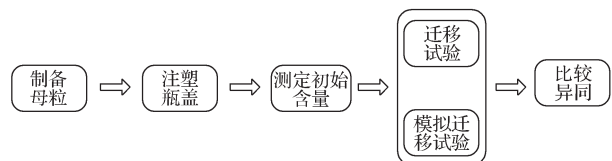


图1 对比实验流程图

Fig. 1 Comparative experimental flow chart

2.2.1 瓶盖样品制备

1) 用双螺杆挤出机制备出复合材料母粒。挤出时各段挤出温度分别为160, 165, 165, 170, 175, 175, 175, 175 °C, 进料速度为10 r/min, 螺杆转速为30 r/min。

2) 将制得的复合材料母粒倒入注塑机中,制备出含抗氧化剂的瓶盖。设置注塑机各区温度,一、二、三、四区分别为:200, 210, 220, 220 °C;射胶时间为0.3 s,射胶压力为8 MPa。

3) 按上述类似的方法,制备不含抗氧化剂的HDPE瓶盖样品作为空白对照组。

各瓶盖样品配方如表1所示。

表1 瓶盖样品配方

Table 1 Bottle cap sample formula

| 样品编号 | 各成分质量分数 /% | | | HDPE |
|------|------------|-----|-----|------|
| | BHA | BHT | 色母粒 | |
| 1 | 1 | 0 | 2 | 97 |
| 2 | 2 | 0 | 2 | 96 |
| 3 | 0 | 1 | 2 | 97 |
| 4 | 0 | 2 | 2 | 96 |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 100 |

2.2.2 标准溶液的配制

准确称取 BHA、BHT 标准品各 0.02 g 置于 20 mL 的容量瓶中,用乙醇定容配制成质量浓度为 1 g/L 的标准溶液母液,于 4 °C 下冷藏。使用时再根据标准曲线质量浓度范围,用不同的食品模拟液,即体积分数为 50% 和 95% 乙醇,稀释成不同质量浓度的标准溶液待测。

2.2.3 食品模拟液

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》^[17]和 GB 5009.156—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则》^[18],选用体积分数为 50% 和 95% 的乙醇分别作为含酒精饮料和含油脂食品的模拟液。

2.2.4 样品中抗氧化剂初始含量萃取

分别将 4 种含有抗氧化剂的瓶盖样品剪碎,精确称取 0.2 g 置于试管内,用 20 mL 乙酸乙酯振荡萃取,室温下超声 3 h;取 10 mL 萃取液氮吹至 1 mL,用食品模拟液定容至 20 mL,并取 1 mL 经 0.22 μm 滤膜过滤后,待高效液相色谱 (high performance liquid chromatography, HPLC) 分析。为防止微波温度过高造成抗氧化剂的损失,在超声过程中放入冰袋降温。用不含抗氧化剂的 HDPE 瓶盖样品作为对照,每种样品做 3 组平行样。

先分别用甲醇、乙腈和乙酸乙酯 3 种溶剂进行萃取预试验,对比发现乙酸乙酯溶剂的萃取效果最佳。

2.2.5 高效液相色谱法工作条件

用高效液相色谱 (HPLC) 法检测瓶盖中抗氧化剂的初始含量,以及两种抗氧化剂在食品模拟物中的特定迁移量,其工作条件如下。

Agilent EC-C18 色谱柱 (2.7 μm, 4.6 mm × 100 mm),柱温为 36 °C;进样量为 4 μL,流速为 0.8 mL/min;流动相: A 为甲醇, B 为体积分数为 0.1% 的甲酸水溶液;洗脱程序:用体积分数为 85% 和

15% 的 A、B 等梯度洗脱 0~6 min;波长: 278 nm (BHA)、280 nm (BHT),无参比波长。

2.2.6 迁移试验

选用体积分数为 50% 和 95% 乙醇分别作为含酒精饮料和含油脂食品的模拟液。将厚度为 680 μm、表面积为 40.38 cm² 的抗氧化瓶盖,分别用 60 mL 的两种食品模拟液分别在 70 °C、2 h 和 40 °C、不同时间 (1, 2, 5, 10 d) 下全浸泡,以不含抗氧化剂的瓶盖作空白对照,每个条件下制作 3 个平行样。待迁移完成后取迁移液并根据标准曲线范围稀释到合适倍数后,用 0.22 μm 滤膜过滤,上机检测。

2.3 迁移模拟参数设置

1) 扩散系数。扩散系数决定模拟迁移的动力学过程,扩散系数越大表示达到平衡的时间越短。本实验采用软件配置的普适性广的 Piringer 模型和欧美众多专家及学者所认同的 Brandsch 模型^[19-20],由模型计算抗氧化剂从 HDPE 瓶盖向食品模拟物迁移的扩散系数。

2) 分配系数。分配系数表示聚合物中的物质向食品或食品模拟物迁移达到平衡时,聚合物中该物质的浓度与食品或食品模拟物中该物质浓度的比值。本文中代表 BHA、BHT 在瓶盖中和食品模拟液中的浓度比,其数值取决于聚合物和迁移物的极性差异。一般采用数学模拟预测迁移量时,若迁移物易溶于食品模拟物,分配系数的取值为 1,若难溶则取值为 1000。BHA、BHT 均不溶于水,但易溶于乙醇,因此本实验选择分配系数 $K=1$ 。

3) 其他参数。软件的数据库具有 HDPE、BHA 和 BHT 的相关参数,具体如表 2 所示。

表2 抗氧化剂的相关参数

Table 2 Related parameters of antioxidants

| 抗氧化剂 | 相对分子质量 | 密度 / (gcm ⁻³) | 扩散系数 |
|------|--------|---------------------------|------|
| BHA | 180.24 | 1.000 | 3.5 |
| BHT | 220.36 | 1.031 | 5.1 |

3 结果与分析

3.1 标准曲线的建立与检验

3.1.1 线性关系、定量限和检出限

在保证仪器为最优状态下选取合适的线性范围,对体积分数为 50% 和 95% 的乙醇标准溶液进行分析,分别以标准溶液中 BHA 或 BHT 的质量浓度 (mg/L) 为横坐标,响应的峰面积为纵坐标,绘制出 BHA、

BHT 各自的标准曲线, 使相关系数 (r) 均大于 0.999, 同时根据信噪比值为 3 和 10, 确定出检出限与定量限, 具体结果如表 3 所示。

表 3 两种食品模拟物中 BHA 和 BHT 的标准曲线、定量限和检出限
Table 3 Linear equation, LOD and LOQ of BHA and BHT in two food simulants

| 抗氧化剂 | 食品模拟物 | 线性方程 | 线性范围/(mg·L ⁻¹) | 相关系数 | 定量限/(mg·L ⁻¹) | 检出限/(mg·L ⁻¹) |
|------|---------------|--------------------------|----------------------------|--------|---------------------------|---------------------------|
| BHA | 体积分数为 50% 的乙醇 | $y=2.358\ 01x+0.243\ 79$ | 0.3~50.0 | 0.9999 | 0.28 | 0.05 |
| | 体积分数为 95% 的乙醇 | $y=2.166\ 50x+0.519\ 21$ | 0.5~100.0 | 0.9998 | 0.48 | 0.17 |
| BHT | 体积分数为 50% 的乙醇 | $y=2.627\ 83x+0.701\ 48$ | 0.2~50.0 | 0.9999 | 0.11 | 0.05 |
| | 体积分数为 95% 的乙醇 | $y=2.251\ 16x-0.156\ 35$ | 0.5~100.0 | 0.9999 | 0.52 | 0.16 |

3.1.2 加标回收率与相对标准偏差

根据外标法分别采用体积分数为 50% 和 95% 的乙醇进行加标回收实验。在 50% 乙醇中抗氧化剂的添加水平为 0.4, 15.0, 40.0 mg/L, 95% 乙醇中抗氧化剂的添加水平为 4.0, 25.0, 80.0 mg/L。上机测定结果如表 4 所示。由表 4 可知, BHA、BHT 的加标平均回收率为 78.8%~111.0%, 相对标准偏差为 0.10%~4.00%, 表明本文采用的分析方法较好。

表 4 食品模拟液中抗氧化剂的加标平均回收率与相对标准偏差

Table 4 The recoveries and RSD of antioxidants in food simulants

| 抗氧化剂 | 食品模拟物 | 添加水平 / (mg·L ⁻¹) | 平均 回收率 /% | 相对标准 偏差 /% |
|------|---------|---------------------------------|--------------|---------------|
| BHA | 50% 的乙醇 | 0.4 | 78.8 | 4.0 |
| | | 15.0 | 94.4 | 2.0 |
| | | 40.0 | 99.0 | 1.1 |
| | 95% 的乙醇 | 4.0 | 100.9 | 1.5 |
| | | 25.0 | 97.4 | 0.1 |
| | | 80.0 | 99.6 | 0.2 |
| BHT | 50% 的乙醇 | 0.4 | 98.8 | 2.2 |
| | | 15.0 | 107.2 | 1.7 |
| | | 40.0 | 111.0 | 0.9 |
| | 95% 的乙醇 | 4.0 | 108.6 | 0.7 |
| | | 25.0 | 107.2 | 0.3 |
| | | 80.0 | 110.0 | 0.3 |

3.2 样品中抗氧化剂的初始含量

瓶盖样品中 BHA 和 BHT 的初始含量检测结果如表 5 所示。

表 5 抗氧化瓶盖中 BHA 或 BHT 的初始含量
Table 5 Initial concentration of BHA or BHT in antioxidative bottle caps

| 样品编号 | 抗氧化剂初始含量/(mg·kg ⁻¹) | 相对标准偏差 /% |
|------|---------------------------------|-----------|
| 1 | 2 668.0 | 13.9 |
| 2 | 5 993.5 | 4.6 |
| 3 | 1 966.4 | 4.0 |
| 4 | 3 596.8 | 6.0 |

由表 5 可知, 抗氧化瓶盖样品中, 抗氧化剂 BHA 或 BHT 的初始含量为 1 966.4~5 993.5 mg/kg, 相对标准偏差为 4.0%~13.9%。这表明瓶盖中 BHA 或 BHT 的初始含量比制备时的添加量小, 可能是由以下原因所造成: 一是抗氧化剂与 HDPE 的混合不均匀^[21]; 二是瓶盖挤出时的高温导致抗氧化剂挥发或副反应产生其他物质; 三是 BHA 和 BHT 均为相对分子量较小的受阻酚类抗氧化剂, 二者结构也相近, 在聚合物基体中容易挥发释放^[22]; 四是所用的检测方法未将瓶盖中的抗氧化剂完全萃取。

抗氧化瓶盖中检测出 BHT 的初始含量小于 BHA 的, 这与 Granda-Restrepo 等^[23]研究的抗氧化剂在挤出膜中的残留结果相同。二者在 HDPE 瓶盖中残留量的差异, 可能的原因是: 1) 在相同的加工温度下, BHT 具较高的挥发性, 同时高温导致了 BHT 的热降解及自身氧化作用; 2) 二者结构的差异, BHA 的分子结构中增加了一个醚键, 而 BHT 分子更为对称, 导致了 BHT 的稳定性不如 BHA^[24]; 3) BHT 的抗氧化机制是通过捕获自由基形成稳定的苯氧基自由基, 所以当 BHT 从 HDPE 链中捕获自由基时, 自身可能发生变化^[24-25]。

3.3 迁移实验结果与分析

瓶盖样品在食品模拟液中, 70 °C、2 h 条件下, 抗氧化剂向食品模拟液的迁移结果如表 6 所示。

表 6 70 °C、2 h 条件下瓶盖中抗氧化剂向食品模拟液中的迁移结果

Table 6 Migration results of antioxidants from HDPE caps into food simulants in samples at 70 °C, 2 h

| 瓶盖样品 | 食品模拟液中的迁移量/(mg·kg ⁻¹) | |
|------|-----------------------------------|-------------|
| | 50% 乙醇 | 95% 乙醇 |
| 1 | 7.70 (0.4) | 32.35 (0.9) |
| 2 | 11.46 (0.9) | 74.20 (3.5) |
| 3 | 5.88 (1.0) | 31.89 (2.1) |
| 4 | 20.82 (1.2) | 91.56 (2.2) |

注: 括号中数据为相对标准偏差, %。

由表6可知,抗氧化剂BHA与BHT在食品模拟液中的迁移量,与其在瓶盖样品中的含量变化趋势相似。对比抗氧化剂质量分数为2%的样品2和样品4可知,BHT的释放速度比BHA快,这可能是由于分子量较大的BHT难以插入HDPE基体中而附着在瓶盖表面,导致在70℃、2h的加速试验中,BHT迁移量更高。

在40℃下,抗氧化剂BHA与BHT在食品模拟液中的迁移量,随时间的变化规律如图2所示。

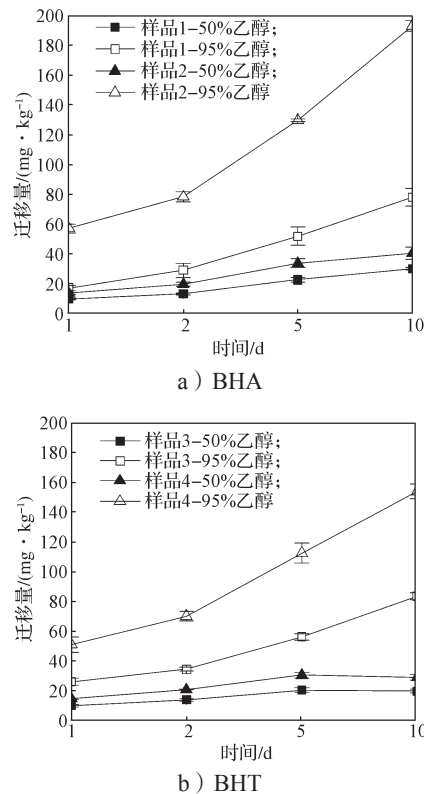


图2 40℃下BHA和BHT在食品模拟液中迁移量的变化情况

Fig. 2 Changes in the migration amount of BHA and BHT in food simulant at 40 °C

由图2可知,随着时间的延长BHA和BHT在食品模拟液中的迁移量逐渐增多,且两种抗氧化剂迁移趋势相似,说明实验结果符合一般的迁移规律。在40℃、10d的条件下,BHA的释放速度比BHT快,这是因为BHT具有更大的相对分子质量和体积(即多了两个丁基),在聚合物内阻碍了BHT的迁移。在相同实验条件下,质量分数为2%的BHA、BHT(样品2、样品4)的迁移量明显高于1%的(样品1、样品3),表明瓶盖中抗氧化剂的含量对抗氧化剂的迁移有很大的影响,初始含量越高,迁移量越大。无

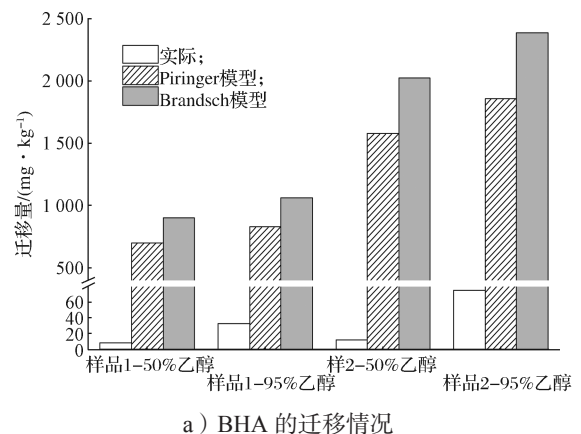
论瓶盖中抗氧化剂是BHA还是BHT,当其他变量保持一致时,在脂肪模拟物(95%乙醇)中的迁移量远高于50%乙醇中的迁移量。根据相似相溶定理,BHA和BHT的溶解度参数与95%乙醇的溶解度参数更为接近,从而加速了抗氧化剂的迁移^[26-30]。

由图2b可知,在40℃时,BHT在50%乙醇模拟液中第10d的迁移量低于第5d的,这可能是由于BHA与BHT抗氧化作用的机制不同:前者放出氢原子阻断氧化反应,而后者通过自身氧化起作用,因此在该条件下BHT发生了自动氧化变成其他化合物,使测得的抗氧化剂迁移量降低。也可能是水分的含量变化增加了模拟液的极性,从而对抗氧化剂的氧化反应有促进作用^[22,31-32],这些问题值得以后进一步研究。

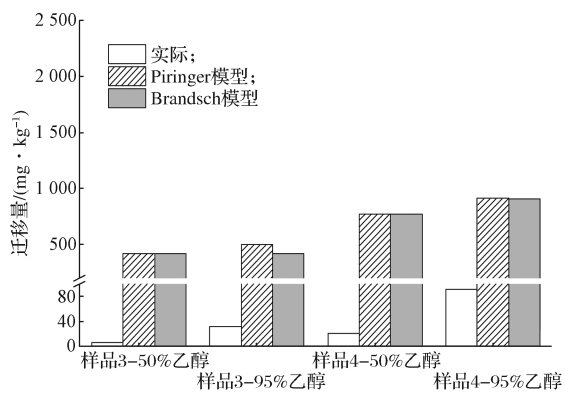
根据GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》^[10]和GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[33],允许在食品接触材料及其制品中使用BHA和BHT的最大迁移限量(specific migration substances, SML)分别为30 mg/kg、3 mg/kg;在食品中两种抗氧化剂允许最大使用量为200 mg/kg。本研究中将抗氧化剂添加到包装中是为了起到活性包装的作用,其中抗氧化剂的迁移限量应综合两者来看,即可以超过其规定的SML,但不得超过食品中允许的最大使用量。因此抗氧化剂的迁移量不仅可以达到抗氧化的效果,同时还符合国家食品安全标准,不会产生食品安全风险。

3.4 数学模拟结果与分析

通过AKTS-SML软件对迁移进行数学模拟得到的结果与实际迁移实验结果的对比如图3~5所示。采用Brandsch模型预测时,为提高模型的适用性,在经验公式中引入了附加项,使得迁移条件比未引入附加项时更为严格^[34-35]。



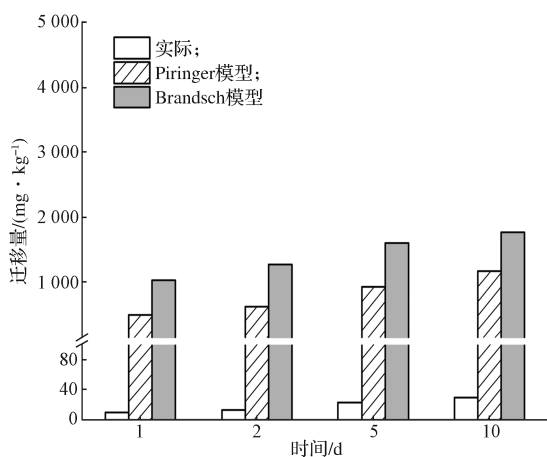
a) BHA的迁移情况



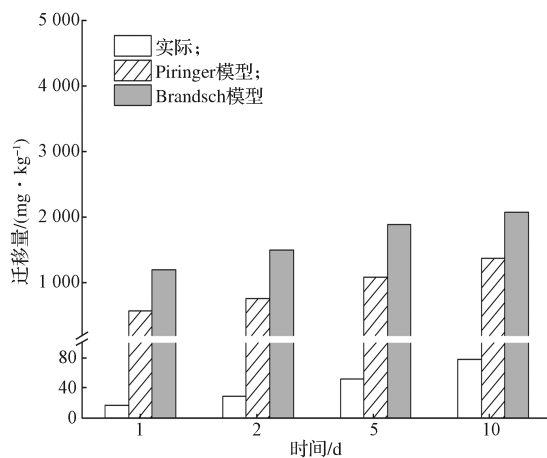
b) BHT 的迁移情况

图3 70 °C、2 h 条件下 BHA 和 BHT 在食品模拟液中迁移的实验值与模拟值对比

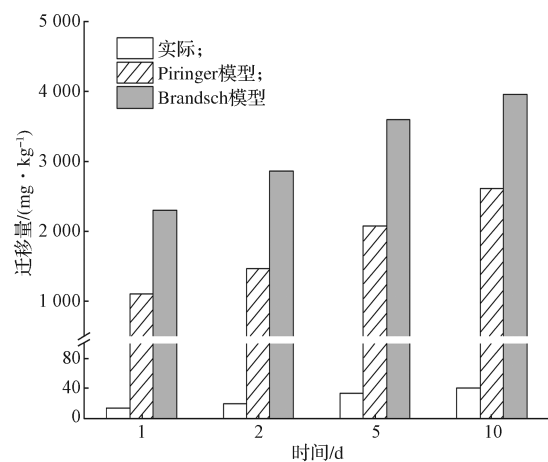
Fig. 3 Comparison of the actual and simulated values of migration of BHA and BHT in food simulant solution at 70 °C / 2 h



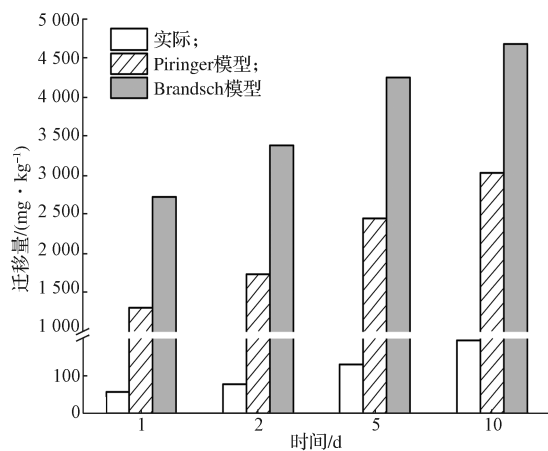
a) 样品 1 在 50% 乙醇中



b) 样品 1 在 95% 乙醇中



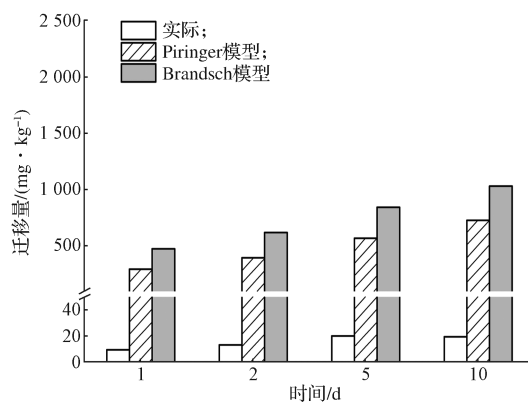
c) 样品 2 在 50% 乙醇中



d) 样品 2 在 95% 乙醇中

图4 40 °C 下 BHA 在食品模拟液中迁移的实验值与模拟值对比

Fig. 4 Comparison of the actual and simulated values of migration of BHA in food simulant solution at 40 °C



a) 样品 3 在 50% 乙醇中

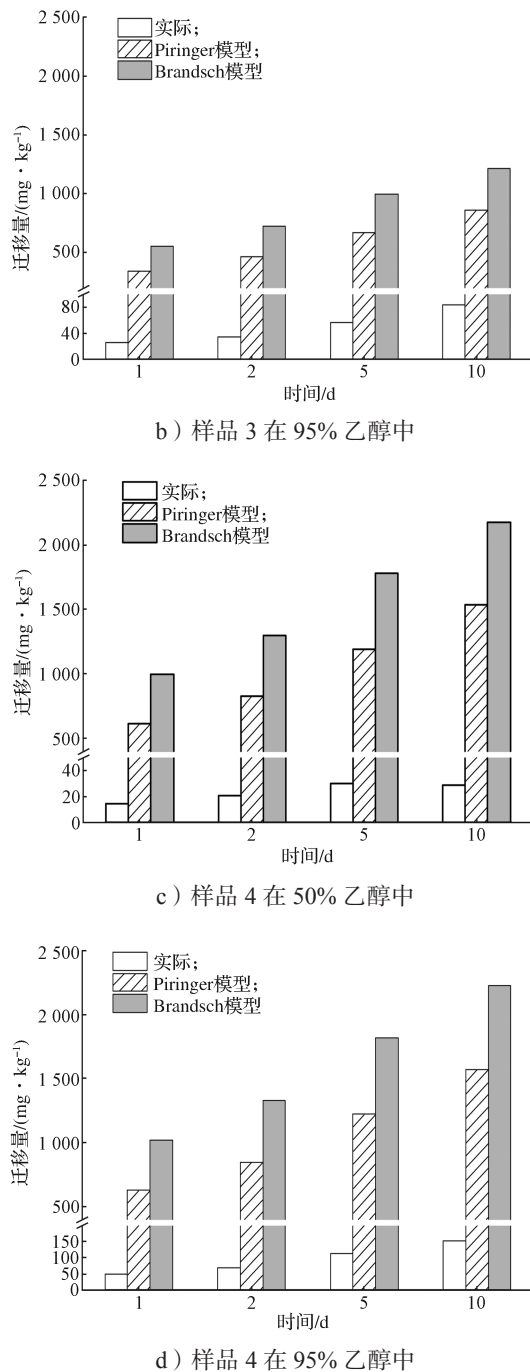


图 5 40 °C 下 BHT 在食品模拟液中迁移的实验值与模拟值对比

Fig. 5 Comparison of the actual and simulated values of migration of BHT in food simulant solution at 40 °C

由图 3~5 可知, 两种抗氧化剂的模拟迁移量都远大于实际迁移量, 这是由于 Brandsch 模型和 Piringer 模型在预估迁移量时采用最为苛刻的模拟条件, 其中 Brandsch 预测模型采用了经验公式的附加项, 较多的公式条件导致 Brandsch 模型模拟迁移量普遍高

于 Piringer 模型。此外抗氧化剂在 HDPE 瓶盖中的迁移不同于其在一般的薄膜或是塑料平板中的迁移。瓶盖的不规则结构使其具备阻隔功能^[36], 该结构限制了抗氧化剂从包装到食品模拟液中的迁移; 而软件中的平板模型, 并未考虑包装结构的功能屏障, 从而导致了模拟结果与实际结果的偏差较大。

由图 5a 和 5c 可知, 第 5~10 d 的迁移趋势与实际迁移有所差异, 表明软件模拟未考虑抗氧化剂可能会在迁移过程中发生反应。

由图 3b 可知, BHT 在 70 °C、2 h 条件下向乙醇中迁移的结果与图 3a、图 4 和图 5 显示 Brandsch 模型与 Piringer 模型的差异有所不同, 可能是迁移时间过短、温度过高和模拟液极性低三者综合作用的结果, 致使 Piringer 模型预测值比 Brandsch 模型预测值偏大。

在 95% 乙醇食品模拟物条件下, Piringer 模型的模拟结果是迁移实验结果的 20~30 倍, 而在 50% 乙醇条件下的 Piringer 模型的模拟迁移量与实验结果相差更大。这是由于模拟实验对于两种模拟液中抗氧化剂的分配系数选用的都是 1, 实际上两种抗氧化剂更易溶于 95% 乙醇。文献 [28~29] 表明, 一些通过基团贡献法算出的不同浓度乙醇溶液的分配系数存在差异, 同时计算得出的分配系数与实际测量的分配系数存在偏差。而目前获取模拟物的分配系数主要是借助于基团贡献法以及正规溶液理论^[37], 这两种方法的应用较为局限, 对于较复杂的化合物需要通过大量计算才得以获得参数。因此建立更为有效的方法估算化合物的扩散系数和分配系数, 将是下一步研究的课题。

总之, 抗氧化塑料瓶盖中抗氧化剂迁移的数学模拟结果要大于实验测定结果, 其原因主要有: 1) 数学模拟本身会考虑到极端情况, 一般会高估迁移量; 2) 瓶盖这种不规则结构的包装, 在数学模拟时计算偏差会比规则、平板等包装结构的大; 3) 抗氧化剂会发生降解, 使得检测出的迁移量减小, 而数学模拟目前并未考虑这个因素。

4 结论

综上所述, 可得如下结论:

- 1) 在采用 BHA、BHT 制作抗氧化瓶盖的过程中, 抗氧化剂存在较大程度的损失, 且 BHT 的损失更严重。
- 2) BHA 和 BHT 在两种食品模拟液中的迁移符合一般的迁移规律, 迁移结果受抗氧化剂的浓度、

迁移时间、相对分子质量和体积以及模拟液极性的影响。

3)根据特定迁移实验条件采用 AKTS-SML 软件,对 BHA 和 BHT 在两种食品模拟液中的迁移进行模拟,模拟迁移值均大于实验值。这说明利用数学软件,对 HDPE 瓶盖这类不规则包装中抗氧化剂向食品模拟物迁移情况的模拟,还需要进一步研究和完善。

参考文献:

- [1] DULAL N, SHANKS R, CHALMERS D, et al. Migration and Performance of Erucamide Slip Additive in High-Density Polyethylene Bottle Caps[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(43): 46822.
- [2] BRANDAU O. Bottles, Preforms and Closures: A Design Guide for PET Packaging[M]. [S. l.]: William Andrew Publishing, 2012: 157-159.
- [3] 卢莉璟. HDPE/LDPE 基抗氧化复合膜的制备与性能研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2016.
LU Lijing. Preparation and Properties Research of HDPE/LDPE-Based Antioxidant Composite Film[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016.
- [4] OZDEMIR M, FLOROS J D. Active Food Packaging Technologies[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2004, 44(3): 185-193.
- [5] TIAN F, DECKER E A, GODDARD J M. Controlling Lipid Oxidation of Food by Active Packaging Technologies[J]. *Food & Function*, 2013, 4(5): 669-680.
- [6] CAROCHO M, MORALES P, FERREIRA I C F R. Antioxidants: Reviewing the Chemistry, Food Applications, Legislation and Role as Preservatives[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2018, 71: 107-120.
- [7] FASHNIA S H, PEIGHAMBARDUST S H, PEIGHAMBARDUST S J, et al. Migration Analysis, Antioxidant, and Mechanical Characterization of Polypropylene-Based Active Food Packaging Films Loaded with BHA, BHT, and TBHQ[J]. *Journal of Food Science*, 2020, 85(8): 2317-2328.
- [8] DOPICO-GARCÍA M S, LÓPEZ-VILARIÑÓ J M, GONZALEZ-RODRÍGUEZ M V. Antioxidant Content of and Migration from Commercial Polyethylene, Polypropylene, and Polyvinyl Chloride Packages[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(8): 3225-3231.
- [9] 林勤保, 李小梅, 宋欢, 等. 聚乙烯塑料包装材料中 4 种抗氧化剂向脂肪食品模拟物迁移的研究 [J]. *分析科学学报*, 2010, 26(6): 631-635.
- LIN Qinbao, LI Xiaomei, SONG Huan, et al. Research on the Migration of Four Antioxidants from Polyethylene Film into Fatty Food Simulants[J]. *Journal of Analytical Science*, 2010, 26(6): 631-635.
- [10] 国家卫生和计划生育委员会. 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: GB 9685—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 6, 86.
National Health and Family Planning Commission. National Food Safety Standard: Standard for the Use of Additives in Food Contact Materials and Products: GB 9685—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017: 6, 86.
- [11] BHUNIA K, SABLANI S S, TANG J M, 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.
- [12] 丁从阳, 林勤保, 钟怀宁, 等. AKTS-SML 软件预测 5 种塑料薄膜中有机助剂向脂肪食品模拟液的迁移 [J]. *食品科学*, 2018, 39(8): 256-261.
DING Congyang, LIN Qinbao, ZHONG Huaining, et al. Prediction of Organic Additives Migration from Five Kinds of Plastic Films into Fatty Food Simulants by AKTS-SML Software[J]. *Food Science*, 2018, 39(8): 256-261.
- [13] 赵胜男, 丁从阳, 林勤保, 等. 用于食品包装材料成分迁移数学模型的研究进展 [J]. *包装工程*, 2020, 41(13): 63-71.
ZHAO Shengnan, DING Congyang, LIN Qinbao, et al. Progress in Mathematic Model for the Migration of Food Packaging Material Components[J]. *Packaging Engineering*, 2020, 41(13): 63-71.
- [14] CRANK J. The Mathematics of Diffusion[M]. Oxford: Oxford University Press, 1975: 170-172.
- [15] O'BRIEN A, COOPER I. Practical Experience in the Use of Mathematical Models to Predict Migration of Additives from Food-Contact Polymers[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2002, 19(S1): 63-72.
- [16] O'BRIEN A, GOODSON A, COOPER I. Polymer Additive Migration to Foods: A Direct Comparison of Experimental Data and Values Calculated from Migration Models for High Density Polyethylene (HDPE)[J]. *Food Additives & Contaminants*, 1999, 16(9): 367-380.
- [17] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则: GB 31604.1—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 3.

- National Health and Family Planning Commission. National Food Safety Standard: General Guidelines for Migration Testing of Food Contact Materials and Products: GB 31604.1—2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 3.
- [18] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则: GB 5009.156—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 4. National Health and Family Planning Commission. National Food Safety Standard: General Guidelines for Migration Test Pre-Treatment Methods for Food Contact Materials and Products: GB 5009.156—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017: 4.
- [19] 丁从阳, 林勤保, 罗九天, 等. 淋膜纸杯中 Al、Mg 向酸性食品模拟物的迁移及数学模拟 [J]. 食品与机械, 2018, 34(10): 95-99. DING Congyang, LIN Qinbao, LUO Jiutian, et al. Migration and Mathematical Simulation of Aluminum and Magnesium from Coated Paper Cup into Acid Food Simulants[J]. Food & Machinery, 2018, 34(10): 95-99.
- [20] 刘志刚, 卢立新, 王志伟. 塑料包装材料内的小分子物质扩散系数模型 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(12): 25-28, 33. LIU Zhigang, LU Lixin, WANG Zhiwei. Models for Prediction of Diffusivity of Small Substances in Plastic Packaging Materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(12): 25-28, 33.
- [21] ORTIZ-VAZQUEZ H, SHIN J, SOTO-VALDEZ H, et al. Release of Butylated Hydroxytoluene (BHT) from Poly(Lactic Acid) Films[J]. Polymer Testing, 2011, 30(5): 463-471.
- [22] 江帆. 水体系中酚低聚物的酶催化合成及抗氧化性能研究 [D]. 开封: 河南大学, 2017. JIANG Fan. Enzymatic Synthesis of Phenolic Oligomers in Aquatic System and Investigations on Their Antioxidant Properties[D]. Kaifeng: Henan University, 2017.
- [23] GRANDA-RESTREPO D, PERALTA E, TRONCOSO-ROJAS R, et al. Release of Antioxidants from Co-Extruded Active Packaging Developed for Whole Milk Powder[J]. International Dairy Journal, 2009, 19(8): 481-488.
- [24] WILLCOCKSON M G, TOTEVA M M, STELLA V J. Hydrolysis of the Quinone Methide of Butylated Hydroxytoluene in Aqueous Solutions[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2013, 102(10): 3579-3585.
- [25] SOTO-CANTÚ C D, GRACIANO-VERDUGO A Z, PERALTA E, et al. Release of Butylated Hydroxytoluene from an Active Film Packaging to Asadero Cheese and Its Effect on Oxidation and Odor Stability[J]. Journal of Dairy Science, 2008, 91(1): 11-19.
- [26] 黄奕娜, 张钦发, 李佳媛, 等. 影响聚丙烯塑料中抗氧化剂 BHA 向食品中迁移规律因素研究 [J]. 食品工业, 2018, 39(8): 204-208. HUANG Yina, ZHANG Qinfa, LI Jiayuan, et al. Study on Influencing Factor of Migration Regulation of BHA Antioxidants from Polypropylene Plastics to Food Stimulant[J]. The Food Industry, 2018, 39(8): 204-208.
- [27] 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): 4716-4722. YANG Ting, ZHANG Qinfa, LI Jiayuan, et al. Study on Influencing Factor of Migration Regulation of BHT Antioxidants from Polypropylene Plastics to Food Stimulant[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2017, 8(12): 4716-4722.
- [28] 孙彬青. 软塑膜包装液体食品特征风味物质吸附扩散规律的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2019. SUN Binqing. Research on Adsorption and Diffusion of Characteristic Flavor Substances from Liquid Foods into Flexible Plastic Packaging Film[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019.
- [29] 李波. PET 和 PP 材料中添加剂向食品迁移的分子动力学模拟及实验研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2017. LI Bo. Molecular Dynamics Simulation and Experiment Investigation on Migration of Additives from PET and PP Materials into Food[D]. Guangzhou: Jinan University, 2017.
- [30] 张艳. 聚丙烯塑料中五种抗氧化剂迁移规律及迁移模型对分配系数预测的研究 [D]. 广州: 华南农业大学, 2017. ZHANG Yan. Research of the Migration Regulation of Five Antioxidants in Polypropylene Plastics and the Application of Thermodynamic Model in Partition Coefficient Prediction[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2017.
- [31] YEHYE W A, RAHMAN N A, ARIFFIN A, et al. Understanding the Chemistry Behind the Antioxidant Activities of Butylated Hydroxytoluene (BHT): A Review[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2015, 101: 295-312.
- [32] 黄进, 杨国宇, 李宏基, 等. 抗氧化剂作用机制研究进展 [J]. 自然杂志, 2004, 26(2): 74-78. HUANG Jin, YANG Guoyu, LI Hongji, et al. Progress in Mechanism Studies of Antioxidants[J]. Nature

- Magazine, 2004, 26(2): 74-78.
- [33] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准: GB 2760—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015: 11-13.
National Health and Family Planning Commission. National Food Safety Standard: Standards for the Use of Food Additives: GB 2760—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015: 11-13.
- [34] BRANDSCH J, MERCEA P, PIRINGER O. Modeling of Additive Diffusion Coefficients in Polyolefins[M]// ACS Symposium Series: Vol. 753. Washington DC: American Chemical Society, 2000: 27-36.
- [35] BARNES K A, RICHARD SINCLAIR C, WATSON D H. 食品接触材料及其化学迁移 [M]. 宋 欢, 林勤保, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 2011: 125-141.
BARNES K A, RICHARD SINCLAIR C, WATSON D H. Chemical Migration and Food Contact Materials[M]. SONG Huan, LIN Qinbao, Translated. Beijing: China Light Industry Press, 2011: 125-141.
- [36] PIRINGER O, FRANZ R, HUBER M, et al. Migration from Food Packaging Containing a Functional Barrier: Mathematical and Experimental Evaluation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46(4): 1532-1538.
- [37] PIRINGER O G, BANER A L. Plastic Packaging Materials for Food: Barrier Function, Mass Transfer, Quality Assurance and Legislation[M]. FAN Jiaqi, ZHANG Yuxia, Translated. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 161-162.

(责任编辑: 邓光辉)

Comparison of Mathematical Simulation with Experiment of Antioxidants Migration from Active Plastic Caps into Food Simulants

REN Jizhou¹, ZHANG Zhenhong², LIN Qinbao², WANG Yuwen¹, LI Zhong³

(1. School of Mechanical Engineer, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;

2. Packaging Engineering Institute, Jinan University, Zhuhai Guangdong 519070, China;

3. Gongbei Customs Technology Center, Zhuhai Guangdong 519020, China)

Abstract: In order to verify the safety of antioxidant active plastic bottle caps and the feasibility of using mathematical simulation to replace migration tests, the antioxidant active caps were prepared by adding butyl hydroxyanisole (BHA) and butylated hydroxytoluene (BHT) to high-density polyethylene (HDPE). The initial content of antioxidants in HDPE antioxidative bottle caps was detected by HPLC. The migration of BHA and BHT from the caps into food simulants 50% ethanol and 95% ethanol was determined. In addition, AKTS-SML software was used to simulate the migration with the diffusion coefficient of Piringer model and Brandsch model respectively under the migration conditions of 70 °C /2 h and 40 °C /10 d. The results showed that the recovery rate of the detection method was 78.8%~111.0%, and the relative standard deviation was in the range of 0.1%~4.0%. The actual migration amount of BHA and BHT in the bottle cap was less than the simulated migration amount. The concentration of antioxidant, migration time, molecular weight and the polarity of the simulated liquid all had a great influence on the migration results. The feasibility of using mathematical simulation to replace the migration experiment in the safety assessment of the antioxidant active bottle caps remained to be improved.

Keywords: plastic bottle cap; high density polyethylene(HDPE); butyl hydroxyanisole(BHA); butylated hydroxytoluene(BHT); migration; mathematical simulation