

发泡餐盒中苯乙烯单体和低聚物的测定 及迁移风险评估

李波^{1,2,3*}, 白艳红^{1,2,3}, 栗俊广^{1,2,3}, 许泽宇^{1,2,3}, 朱沛源¹

(1. 郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 郑州 450001; 2. 食品生产与安全河南省协同创新中心, 郑州 450001;
3. 河南省冷链食品质量安全控制重点实验室, 郑州 450001)

摘要: **目的** 建立发泡聚苯乙烯(expanded polystyrene, EPS)餐盒中苯乙烯单体和低聚物的检测方法, 并对其向食品的迁移进行风险评估。**方法** 采用二氯甲烷溶解-甲醇沉淀法提取 EPS 样品中的苯乙烯单体和低聚物, 采用气相色谱-质谱联用法测定目标物向水、酒精和脂肪食品模拟物的迁移量, 通过比较各物质的估计日摄入量和毒理学安全阈值评估迁移风险。**结果** 苯乙烯单体和低聚物在 0.02~1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内线性良好(r 均大于 0.99), 在 EPS 样品及食品模拟物中的加标回收率为 80.5%~101.2%, 相对标准偏差为 1.6%~10.5% ($n=3$); 各物质向脂肪食品模拟物的迁移量明显大于向水和酒精食品模拟物的迁移量($P<0.05$), 扩散系数为 1.3×10^{-15} ~ 1.4×10^{-9} cm^2/s , 迁移活化能为 33.5~53.3 kJ/mol ; 目标分析物的估计日摄入量均未超过其毒理学关注阈值。**结论** 该方法简单、可靠, 可用于测定发泡餐盒中苯乙烯单体和低聚物的含量。聚苯乙烯发泡餐盒不适合在高温条件下盛放脂肪食品。

关键词: 发泡聚苯乙烯餐盒; 苯乙烯单体及低聚物; 迁移; 风险评估

Determination and migration risk assessment of styrene monomer and oligomers in expanded polystyrene food containers

LI Bo^{1,2,3*}, BAI Yan-Hong^{1,2,3}, LI Jun-Guang^{1,2,3}, XU Ze-Yu^{1,2,3}, ZHU Pei-Yuan¹

(1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. Collaborative Innovation Center of Food Production and Safety of Henan Province, Zhengzhou 450001, China;
3. Henan Key Laboratory of Cold Chain Food Quality and Safety Control, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of styrene monomer and oligomers in expanded polystyrene (EPS) food containers, and to assess the safety issues of their migration further. **Methods** EPS samples were extracted by dichloromethane, and the migration amount of target analytes from packaging to aqueous, alcohol and fatty food simulants were determined by gas chromatography-mass spectrometry. Migration risk was assessed by comparing estimated daily intakes and toxicological safety thresholds for each substance. **Results** Styrene monomer and oligomers had good linearity in the range of 0.02–1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ($r>0.99$). Average spiked recoveries in EPS samples and food simulants were between 80.5% and 101.2%, the relative standard deviations were in the range from 1.6% to 10.5% ($n=3$). The transfer of styrene monomer and oligomers to fatty food simulant were significantly greater than that to aqueous and alcoholic food simulants ($P<0.05$). Diffusion coefficient of considered chemicals ranged from 1.3×10^{-15}

*通信作者: 李波, 博士, 讲师, 主要研究方向为食品包装安全与质量控制。E-mail: libo7016945@163.com

*Corresponding author: LI Bo, Ph.D, Lecturer, College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China. E-mail: libo7016945@163.com

to $1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, and active energies ranged from 33.5 to 53.3 kJ/mol. The estimated daily intake of styrene monomer and oligomers were below their safety threshold. **Conclusion** This method is simple and sensitive, which is suitable for the determination of styrene monomer and oligomers in food packaging. EPS food packaging are not suitable for holding fatty foods at high temperature.

KEY WORDS: expanded polystyrene food containers; styrene monomer and oligomers; migration; risk assessment

0 引言

聚苯乙烯是由苯乙烯单体经自由基缩聚反应合成的聚合物,按照制作工艺不同主要分为通用聚苯乙烯、发泡聚苯乙烯(expanded polystyrene, EPS)和抗冲击聚苯乙烯。其中,发泡聚苯乙烯由苯乙烯单体、发泡剂、助剂等制成发泡粒子,经加热发泡制作而成,广泛用于一次性餐具、快餐饭盒、方便面盒等食品接触材料及箱式包装容器。

聚苯乙烯生产过程中未参与聚合的苯乙烯单体是材料中的主要污染物,随着包装与食品的直接接触,会迁移进入食品^[1-2]。苯乙烯单体对人体具有刺激麻痹作用,对中枢神经系统和心血管系统有毒副作用^[3],国际癌症研究机构将其列为 2B 类致癌物^[4]。鉴于此,美国食品与药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)和我国均规定与食品接触的聚苯乙烯材料中残留苯乙烯单体不得超过 0.5%^[5]。目前国内外对食品接触材料中苯乙烯单体的检测及迁移研究较多,主要通过气相色谱法测定苯乙烯的含量以及向食品或模拟物的迁移量^[6-10]。

另一方面,由于高温、光照等因素,聚苯乙烯生产和使用过程中会产生一些副产物,如苯的衍生物、苯乙烯氧化物和低聚物等,这些物质属于材料中的非有意添加物(non-intentionally added substance, NIAS),具有安全隐患,受

到广泛关注^[11-14]。苯乙烯低聚物是聚苯乙烯食品包装中 NIAS 的重要潜在组分,主要为二聚物和三聚物^[15]。然而,现有研究多为苯乙烯低聚物的结构鉴定和含量测定,其向食品或食品模拟物迁移的研究较少。迁移数据的缺乏和动力学行为的不明晰,限制了这类物质的迁移风险评估。鉴于此,本研究首先建立发泡餐盒中苯乙烯单体和 4 种低聚物的检测方法,进一步研究各物质向水、酒精和脂肪食品模拟物的迁移特性,分析和比较各物质的迁移量和扩散系数,最后基于毒理学安全阈值法评估各物质的迁移风险,以为发泡餐盒中苯乙烯单体及低聚物的检测及迁移风险评估提供参考依据,同时为建立聚苯乙烯食品接触材料相关标准提供数据支撑。

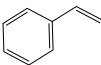
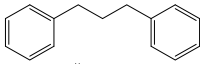
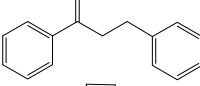
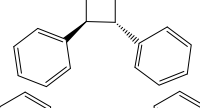
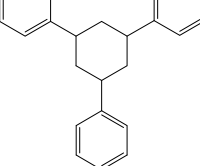
1 材料与方法

1.1 材料与试剂

5 种聚苯乙烯发泡餐盒由郑州轻工业大学食堂提供,购自当地超市,厚度为 2.51~2.76 mm,密度为 0.040~0.052 g/cm³。苯乙烯单体及低聚物的信息见表 1。

二氯甲烷、甲醇、正己烷(色谱纯,天津科密欧化学试剂厂);乙醇、异辛烷(色谱纯,美国 Tedia 公司);超纯水(18.25 MΩ/cm)由超纯水制备系统 Milli-Q (美国 Millipore 公司)制得。

表 1 苯乙烯单体及低聚物的信息
Table 1 Detailed information of styrene monomer and oligomers

名称	CAS	分子量	化学结构	厂家
苯乙烯	100-42-5	104.15		Sigma-Aldrich Trading Co., Ltd (中国)
1,3-二苯基丙烷	1081-75-0	196.29		
2,4-二苯基-1-丁烯	16606-47-6	208.30		Toronto Research Chemicals Inc. (加拿大)
反式-1,2-二苯基环丁烷	20071-09-4	208.30		
1,3,5-三苯基环己烷	28336-57-4	312.45		BOC Sciences (美国)

1.2 仪器与设备

Agilent 7890B 气相色谱仪(配有 5977B 型质谱检测器和 7650A 型自动进样器, 美国 Agilent 公司); AL204 电子分析天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; DHG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱(上海培因实验仪器有限公司); Milli-Q 超纯水制备系统(美国 Millipore 公司)。

1.3 标准溶液配制

准确称取苯乙烯单体及低聚物各 0.01 g, 用 1 mL 二氯甲烷溶解, 并用正己烷定容至 10 mL, 配制成 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液。准确量取 5 种标准溶液各 1 mL, 用正己烷定容至 10 mL, 配制成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的中间工作液。标准储备液和中间工作液于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中冷藏保存, 使用时根据需要进行稀释。

1.4 样品前处理

将发泡餐盒用蒸馏水冲洗、晾干、剪碎。称取 0.1 g 样品置于具塞锥形瓶中, 加入 20 mL 二氯甲烷, 不断摇晃锥形瓶至餐盒样品完全溶解。然后沿锥形瓶壁缓慢加入 20 mL 甲醇, 用于沉淀苯乙烯塑料, 静置一段时间直至上层液变清。将上清液转移至另一玻璃试管, 45 $^{\circ}\text{C}$ 条件下氮气吹干, 加入 2 mL 正己烷定容, 溶液经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后进行气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析。同时作空白对照, 每组样品进行 3 次平行。

1.5 迁移实验

根据欧盟 No 10/2011《关于预期与食品接触的塑料材料和制品的法规》, 选用 10% (V:V)乙醇、50% (V:V)乙醇和异辛烷作为食品模拟物, 分别模拟水、酒精和脂肪食品。用蒸馏水冲洗发泡餐盒、擦拭晾干, 剪成 2 cm \times 3 cm 大小, 完全浸泡于装有 20 mL 食品模拟物的具塞锥形瓶中, 将锥形瓶密封并置于电热鼓风干燥箱中进行不同温度的特定迁移实验, 迁移条件设为 20 $^{\circ}\text{C}/10$ d、40 $^{\circ}\text{C}/10$ d 和 70 $^{\circ}\text{C}/2$ h。每个温度设定一系列取样时间, 用于研究在一定时间范围内苯乙烯单体及低聚物的迁移动力学行为。20 和 40 $^{\circ}\text{C}$ 2 种迁移温度实行隔天取样, 70 $^{\circ}\text{C}$ 下的取样时间为 20、40、60、80、100 和 120 min。每组实验包含 3 个平行, 同时进行空白对照。

到达特定迁移时间后, 用镊子将餐盒样品从迁移单元中取出, 食品模拟物逐渐冷却至室温, 随即进行处理:

(i)乙醇/水溶液, 加入 10 mL 正己烷, 剧烈振荡 20 min 后静置 1 h, 待溶液分层后, 将上层的正己烷转移至玻璃试管, 45 $^{\circ}\text{C}$ 条件下氮气吹干, 再用 2 mL 正己烷定容, 溶液经滤膜过滤后进行 GC-MS 分析;

(ii)异辛烷, 将迁移单元中的异辛烷全部转移至玻璃试管中, 45 $^{\circ}\text{C}$ 条件下氮气吹干, 用 2 mL 正己烷定容, 振荡均匀后过 0.22 μm 滤膜, 经 GC-MS 分析。每组实验包含 3 个平行, 同时用不含餐盒样品的模拟溶液作为空白对照。

迁移出的苯乙烯单体和低聚物的含量用公式(1)进行计算:

$$C_f = \frac{2C_d}{m_f} \quad (1)$$

式中 C_f 为苯乙烯单体或低聚物迁移到食品模拟物中的浓度, $\mu\text{g}/\text{g}$; C_d 为 GC-MS 检测到的各迁移物的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; m_f 为食品模拟物的质量, g。

1.6 GC-MS 条件

色谱柱: HP-5MS 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 进样方式: 无分流; 进样量: 1 μL ; 载气为氦气, 纯度大于等于 99.999%, 流速 1 mL/min; 色谱柱升温程序: 初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 80 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 200 $^{\circ}\text{C}$, 并保持 1 min; 电离方式: (electron impact source, EI); 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 电子碰撞能量为 70 eV。

1.7 苯乙烯单体和低聚物的迁移风险评估

特定迁移限量(specific migration limit, SML)是评估食品包装化学物迁移安全问题的有效方法, 然而由于实验数据的缺乏, 包括苯乙烯低聚物在内的多数 NIAS 的 SML 尚未确定。毒理学关注阈值法根据分子结构将化合物分为 I、II、III 3 类, 分别对应低、中和重度毒性, 安全阈值依次为 1800、540 和 90 $\mu\text{g}/(\text{人 d})$ ^[16]。FDA 建议通过比较估计日摄入量(estimated daily intake, EDI)和毒理学安全阈值对化学物的迁移进行风险评估, 计算公式见公式(2)和(3):

$$\text{EDI} = \text{migration} \times \text{food consumption} \times \text{CF} \quad (2)$$

$$\text{migration} = f_{\text{aqueous and acidic}} \times M_{10\% \text{ ethanol}} + f_{\text{alcohol}} \times M_{50\% \text{ ethanol}} + f_{\text{fatty}} \times M_{\text{isooctane}} \quad (3)$$

式中 EDI 表示每人每天对某一物质的估计摄入量, mg/(人 d); food consumption 表示食品摄入量, 这里假设每人每天摄入 3 kg 食品; CF 表示某一特定材料暴露在消费者日常饮食中的比例, FDA 规定聚苯乙烯对应的 CF 为 0.14; $M_{10\% \text{ ethanol}}$ 、 $M_{50\% \text{ ethanol}}$ 、 $M_{\text{isooctane}}$ 分别表示化学物向 10% 乙醇、50% 乙醇和异辛烷的迁移量, mg/kg; $f_{\text{aqueous and acidic}}$ 、 f_{alcohol} 、 f_{fatty} 分别表示水、酸性、酒精和脂肪类食品的分佈因子, 对于聚苯乙烯材料而言, 其值分别为 0.67、0.01、0.01 和 0.31; migration 表示某一化学物向不同类型食品模拟物迁移量与分佈因子乘积的加和, mg/kg。

2 结果与分析

2.1 方法学验证

2.1.1 线性范围及方法检出限

依次进样质量浓度为 0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的苯乙烯单体及低聚物混合标准溶液, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 建立标准曲线。从高浓度到低浓度

依次进样混合标准溶液,根据信噪比为 3 和 10 得到各物质的检出限和定量限。苯乙烯单体和低聚物的回归方程、相关系数、检出限及定量限见表 2。结果表明苯乙烯单体和低聚物在 0.02~1.00 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性良好,相关系数均大于 0.99,检出限(limits of detection, LODs)为 1.5~5.0 $\mu\text{g/L}$,定量限(limits of quantitation, LOQs)为 5.0~15.0 $\mu\text{g/L}$,所建方法灵敏度较高。

2.1.2 方法的精密度及准确度实验

准确称取 0.1 g 餐盒样品,分别添加 2、8 和 20 μL 浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液,使得塑料中苯乙烯单体和低聚物的添加量为 2、8 和 20 $\mu\text{g/g}$ 。按照 1.4 节进行处理,2 mL 正己烷定容后采用 GC-MS 检测。同时,移取食品模拟物各 10 mL 于具塞锥形瓶中,向每种模拟物分别添加 2、8 和 20 μL 质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液,使得食品模拟物中苯乙烯单体及低聚物的添加量为 20、80 和 200 $\mu\text{g/L}$,将锥形瓶密封,并于 70 $^{\circ}\text{C}$ 放置 2 h,取出冷却至室温。按照

1.5 节处理食品模拟物,采用 GC-MS 分析。苯乙烯单体和低聚物在餐盒及食品模拟物中的回收率及相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs),如表 3 所示。

各物质在餐盒及食品模拟物中的加标回收率为 80.5%~101.2%,RSDs 在 1.6%~10.5%之间,说明该方法有较好的准确性和精密度。

2.2 餐盒中苯乙烯单体和低聚物的初始含量

二氯甲烷溶解-甲醇沉淀提取检测 5 种发泡餐盒中苯乙烯单体和低聚物的初始含量见表 4。可以看出不同餐盒中苯乙烯单体的含量均显著高于苯乙烯低聚物的含量。FDA 规定与脂肪食品接触的聚苯乙烯材料中苯乙烯单体的残留量不得超过 5000 mg/kg,与非脂肪食品接触的材料中苯乙烯单体不得超过 10000 mg/kg。本研究所用 5 种餐盒样品均符合这一要求。

表 2 苯乙烯单体和低聚物的回归方程、相关系数、检出限以及定量限

Table 2 Regression equations, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantitation of styrene monomer and oligomers

物质	回归方程	相关系数(<i>r</i>)	检出限/ $(\mu\text{g/L})$	定量限/ $(\mu\text{g/L})$
苯乙烯	$Y=36744X+1128$	0.9997	1.5	5.0
1,3-二苯基丙烷	$Y=52685X+6150$	0.9990	2.0	6.5
2,4-二苯基-1-丁烯	$Y=58929X+5736$	0.9985	2.0	6.5
反式-1,2-二苯基环丁烷	$Y=100043X+1942$	0.9992	2.5	8.0
1,3,5-三苯基环己烷	$Y=126015X+7802$	0.9994	5.0	15.0

表 3 苯乙烯单体和低聚物的加标回收率与相对标准偏差[平均回收率/%,(RSDs/%), $n=3$]

Table 3 Recoveries and RSDs of styrene monomer and oligomers [mean recoveries/%,(RSDs/%), $n=3$]

物质	发泡餐盒		食品模拟物									
			10% (V:V)乙醇			50% (V:V)乙醇			异辛烷			
	2 $\mu\text{g/g}$	8 $\mu\text{g/g}$	20 $\mu\text{g/g}$	20 $\mu\text{g/L}$	80 $\mu\text{g/L}$	200 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	80 $\mu\text{g/L}$	200 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	80 $\mu\text{g/L}$	200 $\mu\text{g/L}$
苯乙烯	93.4 (2.6)	95.8 (1.6)	97.2 (1.7)	90.9 (3.9)	92.1 (4.7)	94.4 (5.5)	93.8 (2.7)	95.0 (5.3)	98.9 (6.5)	97.3 (2.3)	101.2 (3.6)	99.6 (4.8)
1,3-二苯基丙烷	89.2 (3.6)	92.6 (2.0)	90.5 (2.8)	87.2 (2.8)	89.1 (4.2)	90.5 (5.3)	91.2 (3.8)	89.6 (6.3)	92.0 (4.0)	94.6 (7.6)	93.7 (4.1)	96.2 (2.8)
2,4-二苯基-1-丁烯	87.3 (4.6)	85.4 (3.0)	88.9 (2.1)	86.0 (4.7)	88.4 (5.2)	89.1 (3.3)	88.5 (5.0)	87.2 (4.3)	90.3 (4.0)	91.6 (3.2)	89.7 (6.3)	95.4 (5.8)
反式-1,2-二苯基环丁烷	88.4 (5.0)	89.2 (4.1)	86.1 (3.8)	84.6 (3.7)	87.2 (5.9)	85.6 (2.3)	86.5 (4.0)	86.9 (6.0)	88.7 (7.4)	86.1 (5.0)	89.3 (10.5)	88.9 (7.9)
1,3,5-三苯基环己烷	84.3 (6.8)	82.6 (3.9)	85.7 (2.8)	80.5 (3.1)	83.9 (4.0)	84.2 (2.9)	83.8 (3.5)	85.0 (4.9)	87.3 (4.4)	82.6 (3.8)	85.1 (4.2)	86.0 (6.7)

表 4 5 种发泡餐盒中苯乙烯单体和低聚物的初始含量($n=3$)

Table 4 Initial concentrations of styrene monomer and oligomers in 5 kinds of expanded polystyrene food containers ($n=3$)

物质	含量/(mg/kg)				
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
苯乙烯	101.9 \pm 3.8	93.4 \pm 4.0	79.5 \pm 2.3	82.0 \pm 3.7	90.7 \pm 3.2
1,3-二苯基丙烷	6.8 \pm 0.7	5.9 \pm 0.8	5.2 \pm 0.6	3.5 \pm 0.4	4.0 \pm 0.5
2,4-二苯基-1-丁烯	5.7 \pm 0.9	4.9 \pm 0.6	4.0 \pm 0.4	3.8 \pm 0.5	4.1 \pm 0.5
反式-1,2-二苯基环丁烷	6.7 \pm 0.8	5.1 \pm 0.2	3.1 \pm 0.3	4.9 \pm 0.3	4.0 \pm 0.6
1,3,5-三苯基环己烷	2.1 \pm 0.4	1.8 \pm 0.4	1.1 \pm 0.2	1.5 \pm 0.4	1.3 \pm 0.3

2.3 苯乙烯单体和低聚物向食品模拟物的迁移

在研究的温度-时间内, 苯乙烯单体和低聚物均向 10% 乙醇、50%乙醇和异辛烷进行了迁移, 且随着温度的升高和时间的延长迁移量逐渐增加直至达到平衡。表 5 总结了 5 种发泡餐盒中苯乙烯单体和低聚物向 3 种食品模拟物的最大迁移量。(1)统计分析发现, 对于任一迁移条件苯乙烯单体的迁移量显著大于苯乙烯二聚物和三聚物的迁移量 ($P < 0.05$), 这是因为苯乙烯具有较小的分子量, 同时在材料中有较高的初始含量。(2)在相同的温度和时间下, 5 种物质向 3 种食品模拟物迁移量的大小顺序基本为异辛烷 > 50%乙醇 > 10%乙醇, 这与不同模拟物与聚苯乙烯材料之间的亲和性有关, 这种亲和性可以用溶解度参数反映^[17]。苯乙烯材料的溶解度参数约为 $17.4 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, 水、乙醇、异辛烷的溶解度参数分别为 47.9、26.5、 $14.3 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ 。10%乙醇和 50%乙醇混合溶液的溶解度参数可用公式(4)计算。

$$\delta_{\text{mix}} = \delta_A \phi_A + \delta_B \phi_B \quad (4)$$

其中 δ_{mix} 、 δ_A 、 δ_B 分别表示混合溶液、组分 A、组分 B 的溶解度参数, ϕ_A 、 ϕ_B 分别表示 2 种组分在混合溶液中的质量分数。经计算 10%乙醇和 50%乙醇的溶解度参数分别为 46.2 和 $38.5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ 。通常具有相近溶解度参数的两种物质结合性更好, 所以相比于乙醇溶液, 异辛烷对于聚苯乙烯材料的作用更强(例如吸附和溶胀), 使得材料中的物质更容易发生迁移。(3)各物质的迁移显著依赖于迁移条件($P < 0.05$), $70 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ 条件下的迁移量最大, $40 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ d}$ 的迁移量次之, $20 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ d}$ 的迁移量最小。由此可知温度对迁移动力学过程起决定性作用, 而时间的影响较小。分析

其原因, 温度的升高可以为迁移物质的运动提供更多的能量, 同时能够加剧聚合物链段的运动, 产生更多供迁移分子运动的通道。

2.4 扩散系数与迁移活化能

扩散系数是重要的迁移动力学参数, 用以表征迁移分子运动的快慢, 可以通过公式(5)进行计算^[18]。

$$\frac{M_{f,t}}{M_{f,\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2q_n^2} \exp\left(\frac{-Dq_n^2t}{d^2}\right) \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{M_{f,\infty}}{M_{p,0} - M_{f,\infty}} \quad (6)$$

式中 $M_{f,t}$ 为迁移物经过 t 时间后进入到食品模拟物的量, μg ; $M_{f,\infty}$ 为迁移平衡时迁移物进入食品模拟物的量, μg ; d 为包装材料的厚度, cm ; D 为扩散系数, cm^2/s ; α 表示迁移平衡时迁移物在食品模拟物和材料中的质量比, 可由公式(6)计算; $M_{p,0}$ 为迁移物在包装材料中的初始质量, μg ; q_n 为 $\tan q_n = -\alpha \cdot q_n$ 的正解。

苯乙烯单体和低聚物在餐盒中的初始含量以及不同时间和迁移平衡后在模拟物中的含量可由 GC-MS 测得, 因此可通过最小二乘法拟合得到不同条件下各物质迁移的扩散系数, 结果见表 6。 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 苯乙烯低聚物向乙醇溶液迁移的扩散系数以及任意条件下三聚物(1,3,5-三苯基环己烷)的迁移扩散系数无法获得, 这与它们较低的初始含量和有限的迁移性有关。比较得到的扩散系数, 可以看出对于同一种物质和模拟物, 随着温度的升高, 扩散系数逐渐增大; 在相同温度下, 各物质向异辛烷迁移的扩散系数大于向乙醇溶液迁移的扩散系数。这些变化趋势与迁移量变化相一致。

表 5 5 种发泡餐盒中苯乙烯单体和低聚物向食品模拟物的最大迁移量

Table 5 Maximum migration amounts of styrene monomer and oligomers from 5 kinds of EPS samples to food simulants

迁移条件	最大迁移量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$				
	苯乙烯	1,3-二苯基丙烷	2,4-二苯基-1-丁烯	反式-1,2-二苯基环丁烷	1,3,5-三苯基环己烷
10%乙醇					
20 $^\circ\text{C}/10 \text{ d}$	22.6~34.8	<LOD~2.7	<LOD~3.3	<LOD~3.1	<LOD~1.8
40 $^\circ\text{C}/10 \text{ d}$	36.1~45.7	2.6~4.8	3.0~4.3	<LOD~4.0	<LOD~2.6
70 $^\circ\text{C}/2 \text{ h}$	45.6~57.8	3.2~6.0	4.0~6.1	3.0~5.3	<LOD~3.1
50%乙醇					
20 $^\circ\text{C}/10 \text{ d}$	54.7~67.8	<LOD~4.2	<LOD~4.9	<LOD~4.2	<LOD~2.0
40 $^\circ\text{C}/10 \text{ d}$	66.1~80.6	3.9~7.2	3.6~6.3	3.1~5.7	<LOD~2.9
70 $^\circ\text{C}/2 \text{ h}$	81.9~99.3	5.1~9.3	6.2~8.7	5.2~7.9	<LOD~3.6
异辛烷					
20 $^\circ\text{C}/10 \text{ d}$	99.4~124.8	6.3~8.5	5.5~7.9	4.2~6.8	<LOD~3.0
40 $^\circ\text{C}/10 \text{ d}$	117.6~140.5	8.0~10.7	7.1~9.4	6.0~8.6	<LOD~4.1
70 $^\circ\text{C}/2 \text{ h}$	147.5~175.3	10.3~12.1	9.9~13.2	7.1~10.5	<LOD~4.8

表 6 苯乙烯单体和低聚物的扩散系数
Table 6 Diffusion coefficients of styrene monomer and oligomers

物质	扩散系数/(cm ² /s)								
	10%乙醇			50%乙醇			异辛烷		
	20 °C	40 °C	70 °C	20 °C	40 °C	70 °C	20 °C	40 °C	70 °C
苯乙烯	1.3×10 ⁻¹⁴	4.6×10 ⁻¹⁴	1.5×10 ⁻¹³	9.6×10 ⁻¹²	2.5×10 ⁻¹¹	8.6×10 ⁻¹¹	1.9×10 ⁻¹⁰	4.3×10 ⁻¹⁰	1.4×10 ⁻⁹
1,3-二苯基丙烷	-	3.5×10 ⁻¹⁵	2.1×10 ⁻¹⁴	-	1.5×10 ⁻¹⁴	8.2×10 ⁻¹⁴	6.5×10 ⁻¹³	2.2×10 ⁻¹²	9.1×10 ⁻¹²
2,4-二苯基-1-丁烯	-	1.3×10 ⁻¹⁵	7.4×10 ⁻¹⁵	-	1.6×10 ⁻¹⁴	7.8×10 ⁻¹⁴	5.8×10 ⁻¹³	3.1×10 ⁻¹²	7.2×10 ⁻¹²
反式-1,2-二苯基环丁烷	-	-	4.0×10 ⁻¹⁵	-	1.0×10 ⁻¹⁴	5.1×10 ⁻¹⁴	7.8×10 ⁻¹⁴	4.2×10 ⁻¹³	1.2×10 ⁻¹²
1,3,5-三苯基环己烷	-	-	-	-	-	-	-	-	-

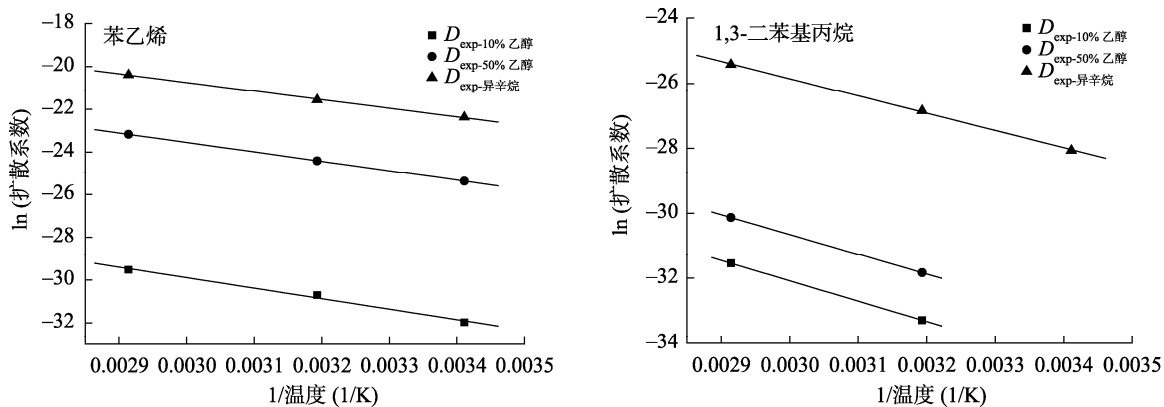
注: -表示没有通过迁移实验获得扩散系数。

将实验所得各物质扩散系数与文献值进行比较, PARASKEVOPOULOU 等^[19]研究 25 °C/10 d 和 40 °C/10 d 条件下苯乙烯向异辛烷的迁移, 测得扩散系数分别为 1.6×10⁻⁸ cm²/s 和 2.6×10⁻⁸ cm²/s, 高于本研究所得的苯乙烯扩散系数。这是由于不同的迁移时间所致, 长时间的接触加剧了异辛烷对聚苯乙烯材料的溶胀, 使苯乙烯的迁移加快, 从而产生了较大的扩散系数。GENUALDI 等^[20]测得 40 °C 抗冲击聚苯乙烯中三种苯乙烯二聚物(1,3-二苯基丙烷、2,4-二苯基-1-丁烯、反式-1,2-二苯基环丁烷)向 95%乙醇迁移的扩散系数为 8.0×10⁻¹⁷~5.3×10⁻¹² cm²/s。这些结果低于本研究中 3 种物质向脂肪食品模拟物迁移的扩散系数(1.3×10⁻¹⁵~1.4×10⁻⁹ cm²/s)。这可以归因于材料和模拟物的不同。首先相比于本研究中的发泡聚苯乙烯, 抗冲击聚苯乙烯材料具有更加致密的微观结构, 不利于小分子运动, 故迁移物扩散系数较小; 其次不同类型食品模拟物与聚合物材料的相互作用不同, 会影响迁移分子的扩散。

为了进一步分析发泡餐盒中苯乙烯单体和低聚物的迁移, 本研究使用 Arrhenius 方程确定各物质在迁移体系中的活化能, 见公式(7)。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

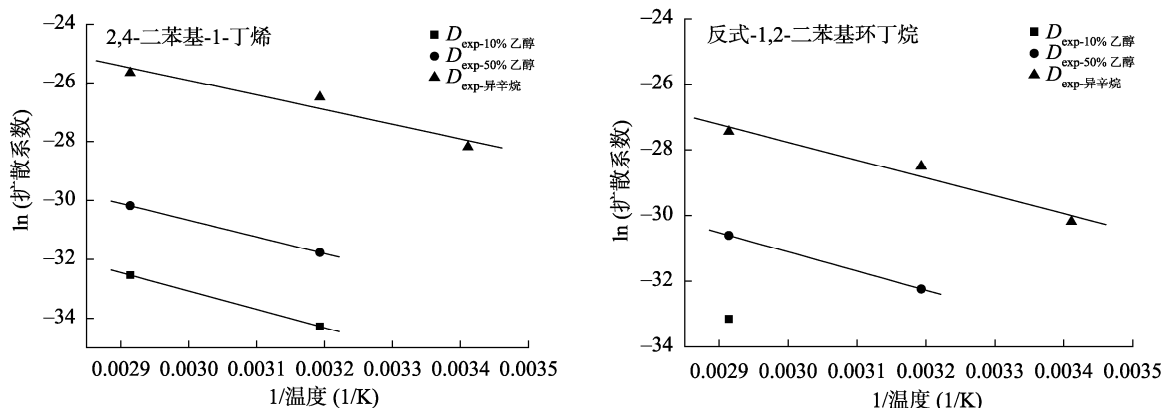
D 为扩散系数(cm²/s); D_0 为指前因子; E_a 为迁移活化能, kJ/mol; R 是气体常数, 8.3145 J/(mol K); T 是迁移温度, K。各物质扩散系数与温度的关系如图 1 所示, 可以看出扩散系数的对数值与温度的倒数具有良好的线性关系, 表明温度与扩散系数遵循 Arrhenius 关系式。据此, 可以计算各物质的迁移活化能(表 7)。活化能可以表征迁移的难易程度, 活化能越大, 表明迁移过程需要克服的能量壁垒越高, 迁移越难发生。从表 7 可以看出苯乙烯迁移活化能小于低聚物迁移活化能, 同时各物质向异辛烷迁移的活化能低于向乙醇溶液迁移的活化能。这与各物质迁移量及扩散系数反映的结果相一致。本研究所得苯乙烯向异辛烷迁移的活化能最低值为 33.5 kJ/mol, 与 PARASKEVOPOULOU 等^[19]的研究结果接近(35.3 kJ/mol); 最高值为 53.3 kJ/mol, 低于陈文林等^[21]研究的苯乙烯在 95%乙醇中的活化能(53.9 kJ/mol), 这可能是不同食品模拟液对聚合物基体的溶胀作用不同所导致。



注: $D_{\text{exp-10\%乙醇}}$ 、 $D_{\text{exp-50\%乙醇}}$ 、 $D_{\text{exp-异辛烷}}$ 代表各物质向 10%乙醇、50%乙醇和异辛烷迁移的扩散系数。

图 1 不同食品模拟物中苯乙烯单体和低聚物扩散系数与温度的 Arrhenius 关系

Fig.1 Arrhenius plots for diffusion coefficients of styrene monomer and oligomers



注: $D_{exp-10\%乙醇}$ 、 $D_{exp-50\%乙醇}$ 、 $D_{exp-异辛烷}$ 代表各物质向 10%乙醇、50%乙醇和异辛烷迁移的扩散系数。

图 1(续) 不同食品模拟物中苯乙烯单体和低聚物扩散系数与温度的 Arrhenius 关系

Fig. 1 Arrhenius plots for diffusion coefficients of styrene monomer and oligomers

表 7 苯乙烯单体和低聚物迁移活化能

Table 7 Activation energies of styrene monomer and oligomers

食品模拟物	物质	迁移活化能/(kJ/mol)
10%乙醇	苯乙烯	40.6
	1,3-二苯基丙烷	53.3
	2,4-二苯基-1-丁烯	51.7
50%乙醇	苯乙烯	36.6
	1,3-二苯基丙烷	50.5
	2,4-二苯基-1-丁烯	47.1
	反式-1,2-二苯基环丁烷	48.5
异辛烷	苯乙烯	33.5
	1,3-二苯基丙烷	44.0
	2,4-二苯基-1-丁烯	41.3
	反式-1,2-二苯基环丁烷	45.0

值为 1800 $\mu\text{g}/(\text{人} \cdot \text{d})$, 而 4 种苯乙烯低聚物属于 III 类化学物, 具有更高毒性, 安全阈值为 90 $\mu\text{g}/(\text{人} \cdot \text{d})$ 。从图 2 可以看出, 苯乙烯单体和 4 种低聚物的估计日摄入量远远低于它们的安全阈值, 表明这些物质的暴露程度较低, 可以认为研究的发泡餐盒中苯乙烯单体和低聚物的迁移不会引起安全问题。

3 结论

本研究基于二氯甲烷溶解-甲醇沉淀提取和 GC-MS 检测建立了聚苯乙烯发泡餐盒中苯乙烯单体和 4 种低聚物的分析方法, 系统研究了各物质向 10%乙醇、50%乙醇和异辛烷迁移的动力学特征, 并对其迁移风险进行了评估。结果表明所建方法具有良好的准确性和精密度, 可以实现对目标物的痕量和微量检测; 温度和食品模拟物显著影响各物质的迁移, 在高温以及脂肪食品模拟物(异辛烷)中, 各物质具有较大迁移量、较高的扩散系数和较小的迁移活化能, 因此聚苯乙烯发泡餐盒不适合在高温条件下盛放脂肪食品; 苯乙烯单体和 4 种低聚物的迁移尚不构成健康风险, 但仍需要持续开展非有意添加物的筛查和风险评估以应对包装化学物的食品迁移风险。

2.5 迁移风险评估

基于发泡餐盒中苯乙烯单体和低聚物向不同食品模拟物的最大迁移量, 根据公式(2)和(3)计算得到各物质的估计日摄入量, 结果如图 2 所示。苯乙烯单体属于 I 类化学物, 安全阈

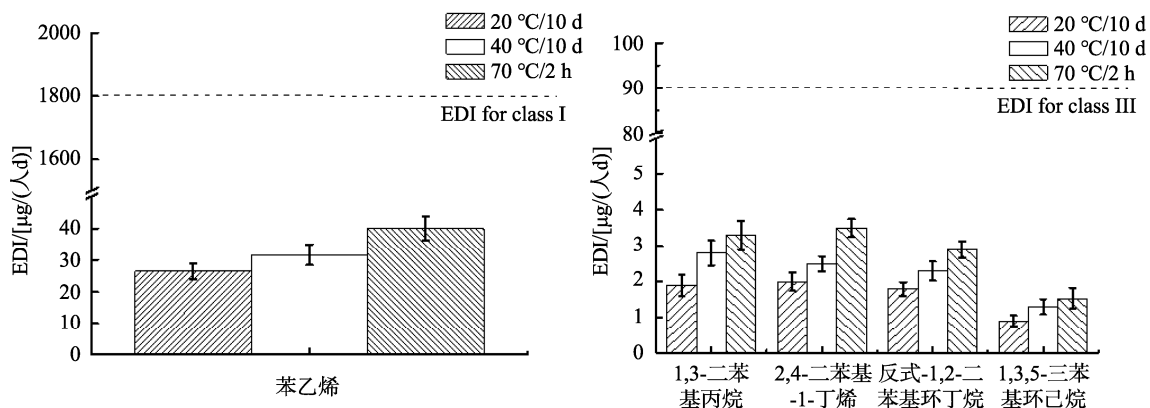


图 2 发泡餐盒中苯乙烯单体和低聚物的估计日摄入量(n=3)

Fig.2 EDI of styrene monomer and oligomers from EPS food packaging (n=3)

参考文献

- [1] GELBKE HP, BANTON M, FAES E, *et al.* Derivation of safe health-based exposure limits for potential consumer exposure to styrene migrating into food from food containers [J]. *Food Chem Toxicol*, 2014, 64: 258–269.
- [2] CAO XL, SPARLING M, PELLETIER L, *et al.* Styrene in foods and dietary exposure estimates [J]. *Food Addit Contam A*, 2018, 35(10): 2045–2051.
- [3] BANTON MI, BUS JS, COLLINS JJ, *et al.* Evaluation of potential health effects associated with occupational and environmental exposure to styrene-An update [J]. *J Toxicol Environ Health B*, 2019, 22(1-4): 1–130.
- [4] Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Volume 82, some traditional herbal medicines, some mycotoxins, naphthalene and styrene [EB/OL]. [2018-01-31]. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol82/mono82.pdf> [2021-05-31].
- [5] 宋雪超, 林勤保, 方红. 聚苯乙烯包装材料中苯乙烯检测及迁移的研究进展[J]. *包装工程*, 2017, 38(1): 1–6.
SONG XC, LIN QB, FANG H. Research progress on detection and migration of styrene in polystyrene packaging materials [J]. *Packag Eng*, 2017, 38(1): 1–6.
- [6] 俞晔, 陈朝方, 刘海珍, 等. 顶空-气相色谱/质谱法测定与食品接触的聚苯乙烯塑料成型品中苯乙烯迁移量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2012, 3(2): 112–115.
YU Y, CHEN CF, LIU HZ, *et al.* Determination of migration of styrene of polystyrene plastic moldings in directly contact with food stuffs by HS-GC/MS [J]. *J Food Saf Qual*, 2012, 3(2): 112–115.
- [7] JIN YY, LI ZY, YANG L, *et al.* A porous aromatic framework 48/Gel hybrid material-coated solid-phase microextraction fiber for the determination of the migration of styrene from polystyrene food contact materials [J]. *Anal Chem*, 2017, 89(2): 1290–1298.
- [8] LEILA AF, BABAK G, JALAL D, *et al.* Styrene monomer migration from polystyrene based food packaging nanocomposite: Effect of clay and ZnO nanoparticles [J]. *Food Chem Toxicol*, 2019, 129: 77–86.
- [9] LIN QB, SONG XC, FANG H, *et al.* Migration of styrene and ethylbenzene from virgin and recycled expanded polystyrene containers and discrimination of these two kinds of polystyrene by principal component analysis [J]. *Food Addit Contam A*, 2017, 34(1): 126–132.
- [10] PILEVAR Z, BAHRAMI A, BEIKZADEH S, *et al.* Migration of styrene monomer from polystyrene packaging materials into foods: Characterization and safety evaluation [J]. *Trend Food Sci Technol*, 2019, 91: 248–261.
- [11] 王红松, 商贵芹, 刘君峰, 等. 顶空气相色谱法测定聚苯乙烯制品中的挥发性组分[J]. *检验检疫学刊*, 2010, (3): 12–14.
WANG HS, SHANG GQ, LIU JF, *et al.* Determination of volatile compound in polystyrene articles by headspace gas chromatography [J]. *J Inspect Quarant*, 2010, (3): 12–14.
- [12] HOPPE M, DE VOOGT P, FRANZ R. Identification and quantification of oligomers as potential migrants in plastics food contact materials with focus in polycondensates-A review [J]. *Trend Food Sci Technol*, 2016, 50: 118–130.
- [13] GELBKE HP, BANTON M, BLOCK C, *et al.* Risk assessment for migration of styrene oligomers into food from polystyrene food containers [J]. *Food Chem Toxicol*, 2019, 124: 151–167.
- [14] SONG XC, WRONA M, NERIN C, *et al.* Volatile non-intentionally added substances (NIAS) identified in recycled expanded polystyrene containers and their migration into food simulants [J]. *Food Packag Shelf*, 2019, 20: 100318.
- [15] FUNKE T, GOLDBECK C, PUETH T, *et al.* Styrene oligomers from food commodities: Detection and determination of styrene oligomers in food products and simulants [J]. *Deut Lebensm-Rundsch*, 2018, 114(8): 239–249.
- [16] MUNRO IC, RENWICK AG, DANIELEWSKA-NIKIEL B. The threshold of toxicological concern (TTC) in risk assessment [J]. *Toxicol Lett*, 2008, 180(2): 151–156.
- [17] LI B, WANG ZW, BAI YH. Determination of the partition and diffusion coefficients of five chemical additives from polyethylene terephthalate material in contact with food simulants [J]. *Food Packag Shelf*, 2019, (21): 100332.
- [18] BRANDSCH J, MERCEA P, RÜTER M, *et al.* Migration modelling as a tool for quality assurance of food packaging [J]. *Food Addit Contam*, 2002, 19: 29–41.
- [19] PARASKEVOPOULOU D, ACHILIAS DS, PARASKEVOPOULOU A. Migration of styrene from plastic packaging based on polystyrene into food simulants [J]. *Polym Int*, 2012, 61(1): 141–148.
- [20] GENUALDI S, NYMAN P, BEGLEY T. Updated evaluation of the migration of styrene monomer and oligomers from polystyrene food contact materials to foods and food simulants [J]. *Food Addit Contam A*, 2014, 31(4): 723–733.
- [21] 陈文林, 刘晔, 王家俊. 发泡聚苯乙烯中苯乙烯的迁移研究[J]. *包装学报*, 2015, (3): 1–5.
CHEN WL, LIU Y, WANG JJ. Study on migration of styrene from expanded polystyrene [J]. *Packag J*, 2015, (3): 1–5.

(责任编辑: 李磅礴 张晓寒)

作者简介



李波, 博士, 讲师, 主要研究方向为食品包装安全与质量控制。
E-mail: libo7016945@163.com