纸杯中有机模拟污染物分配系数的研究

岳青青，王建清，金政伟
（天津科技大学，天津 300222）

摘要：以3种纸杯样品为研究对象，使用微量点滴样法研究了有机模拟污染物邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、二苯甲酮在纸杯样品和空气间的分配系数（$K_{paper/air}$）。研究发现，分配系数值随着温度的升高而减小。70 ℃时，DBP、二苯甲酮的$K_{paper/air}$值范围分别为105.723～1638.894和67.469～991.849；而100 ℃时$K_{paper/air}$值范围分别为28.661～360.978和7.506～407.225。$K_{paper/air}$值不仅与污染物的沸点有关，还与纸杯样品的厚度、定量及紧度有很大的关系，厚度、定量、紧度越大，分配系数越大，纸杯样品中的DBP越不易发生迁移。

关键词：纸杯；邻苯二甲酸二丁酯（DBP）；二苯甲酮；分配系数（$K_{paper/air}$）
中图分类号：TB484.1；TB487 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-3563(2011)21-0030-04

Study of Partition Coefficients of Simulated Organic Contaminants in Paper Cup

YUE Qing-qing, *WANG Jian-qing*, *JIN Zheng-wei*
（Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China）

Abstract: The partition coefficients $K_{paper/air}$ of DBP and benzophenone between three kinds of paper cups and air were studied using microsamping. The results showed that $K_{paper/air}$ decreases with temperature increasing. At 70 ℃, the range of $K_{paper/air}$ of DBP and benzophenone is 105.723～1638.894 and 67.469～991.849 respectively; while at 100 ℃, the range is 28.661～360.978 and 7.506～407.225. $K_{paper/air}$ value is not only related to the boiling point of the compound, but also to the thickness, ration and tightness of paper cup. $K_{paper/air}$ increases with thickness, ration and tightness increasing, and this leads to lower migration of DBP in paper cups.

Key words: paper cup; DBP; benzophenone; partition coefficients ($K_{paper/air}$)

纸和纸板有原料来源广、生产成本低、印刷装潢适性好、安全卫生、绿色环保、易于回收处理等优点，因此纸和纸板已经成为人们日常生活和工业生产中不可缺少的材料，特别是在包装工业中占有重要的地位。在我国纸、纸板及其制品已经占所有包装材料的40%以上，发达国家甚至达到50%。欧洲食品包装纸和纸板的生产使用44%的原木浆、40%的回收浆，但是，根据材料的种类，回收浆的比例会上升到90%[1-2]。为了保证这种材料的安全，欧洲食品包装法规规定：要保证不会造成包装材料中有害物质迁移进入食物[3]。

纸和纸板基材料常被用作食品包装材料，但纸张是有孔隙的材料，其中的污染物会通过气态的形式向食品中扩散，从而对人体造成危害。近年来国内外学者已经开始这方面的研究。Castle[4]等人对纸包装材料中的化学物质进行了分析，并提到了详细的分析方法。Triantafyllou[5]等人研究了回收纸包装材料的迁移：有机模拟物从纸板向空气中的迁移检测；有机污染物从回收纸包装材料向固体食品的迁移等。Maria[6]等人研究了有机污染物从纸向食品模拟物的迁移模型。这些都为预测食品包装纸中有害物质向食品中的迁移作出了巨大的贡献，但并没有对日常生活中最常见的与食品直接接触的纸质包装材料（如纸杯等）进行研究。

分配系数（$K_{paper/air}$）是预测有机模拟污染物向食品中迁移的重要参数，能反应污染物从包装纸向食品迁移的能力，其定义为相平衡时化学物质在包装材料内的浓度C_{paper}与其在空气中的浓度C_{air}之比，即：

收稿日期：2011-08-13
作者简介：岳青青（1988－），女，山西人，天津科技大学硕士生，主攻包装材料。

$$K_{paper/air}=\frac{C_{paper}}{C_{air}} \quad (1)$$

$K_{paper/air}$越大说明有机污染物在纸张中的浓度较高,即越不易迁移进入空气中,迁移能力较弱。笔者研究了3种纸杯样品的$K_{paper/air}$,所选的纸杯样品有不同的厚度、定量、紧度,并且选择了不同化学结构、分子量、沸点等的邻苯二甲酸二丁酯、二苯甲酮作为有机模拟污染物进行研究。其中平衡时间(70 ℃,4 h;100 ℃,1 h)是根据欧盟委员会条令93/8/EEC中所制定的检验特定迁移和/或总体迁移系统的标准选定的。

1　实验

1.1　材料

主要药品:邻苯二甲酸二丁酯(DBP)(沸点:340 ℃),分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司;二苯甲酮(沸点:304.5 ℃),化学纯,天津博迪化工股份有限公司;乙醚,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂。

纸杯样品的特性及来源见表1。

表1　纸杯样品的特性及来源

Tab.1 The property and source of paper cups

样品	厚度/mm	定量/(g·m^{-2})	紧度/(g·cm^{-3})	性质	来源
1	0.2708	200.9	0.7419	淋膜PE,有印刷	市售
2	0.3056	240.4	0.7866	淋膜PE,有印刷	市售
3	0.2512	157.6	0.6274	淋膜PE,有印刷	市售

1.2　主要仪器及设备

气相色谱仪,GC-2010,日本岛津仪器公司;电热恒温水浴锅,HWS12,上海-恒科仪器有限公司;数显恒温磁力搅拌器,85-2,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司。

气相色谱条件如下。

1) 色谱柱:型号,DB-1(0.53 mm×15 m×1.5 μm);柱温,200 ℃;平衡时间,3.0 min。

2) FID检测器:温度,300 ℃。

3) 进样口:温度,300 ℃;载气,N_2;进样模式,直接进样;总流量,8.0 mL/min;柱流量,5.01 mL/min;分流比,5∶1;进样量,100 μL。

1.3　方法

1.3.1　溶液的配制

以乙醚为溶剂,配制邻苯二甲酸二丁酯、二苯甲酮质量浓度为20 mg/mL的乙醚溶液,并将其逐级稀释到8,4,2,0.5,0.3,0.1 mg/mL备用。

1.3.2　$K_{paper/air}$的测定

1) 将3种纸杯样品裁成1 cm×5 cm的纸片,称量后放入20 mL的顶空瓶中密封。

2) 使用微量进样器各取2 μL上述7个浓度点的乙醚溶液加入到顶空瓶中。溶液要小心地滴在瓶壁上,以避免直接沾到纸片上。

3) 将顶空瓶在70 ℃条件下平衡4 h(水浴加热),100 ℃条件下平衡1 h(甘油浴加热),使纸杯样品-空气系统达到平衡。

4) 系统平衡后,使用气密性微量进样器取顶空中气体100 μL进行GC-FID检测。

1.3.3　$K_{paper/air}$的计算

分配系数可使用式(1)和(2)进行计算:

$$K_{paper/air}=\frac{C_{paper,\infty}}{C_{air,\infty}}=\frac{V_0C_0-V_{air}C_{air,\infty}}{V_{paper}C_{air,\infty}} \quad (2)$$

$$C_{paper,\infty}=\frac{V_0C_0-(V_0-V_{paper})C_{air}}{V_{paper}} \quad (3)$$

式(2)和(3)中:$C_{paper,\infty}$表示平衡时纸杯样中模拟物质量浓度(μg/cm^3);$C_{air,\infty}$表示平衡时顶空部分模拟物质量浓度(μg/cm^3)(GC检测);V_0表示空瓶体积(cm^3);C_0表示空瓶中模拟物的初始质量浓度(μg/cm^3);V_{paper}表示纸杯样品的体积(cm^3);V_{air}表示空气体积,$V_{air}=V_0-V_{paper}$(cm^3)。

2　结果与讨论

分配系数表示纸杯样品的吸附能力,是研究纸杯样品中有机污染物迁移的一个重要的理化参数。分配系数值越大,纸杯样品的吸附能力越强,越不易发生迁移。相反,分配系数越小,越易发生迁移。3种纸杯样品中有机模拟污染物在不同温度及平衡时间条件下检测的C_{air}结果及计算的C_{paper}结果见表2和3。

从表2和3中可以看出,随着初始浓度C_0的逐渐增大,平衡状态下顶空部分模拟污染物浓度C_{air}及纸杯样品中模拟污染物的浓度C_{paper}均随之增大。

2.1　纸杯样品中DBP的$K_{paper/air}$

3种纸杯样品中DBP在不同温度、时间条件下的分配系数见图1。

从图1可知,同一温度条件下,不同纸杯样品中

表 2 3 种纸杯样品中 DBP 的 C_{air} 及 C_{paper} 值

Tab. 2 C_{air} and C_{paper} of DBP in three kinds of paper cup sample μg/cm³

			浓度点	1	2	3	4	5	6	7
1			C_0	0.01	0.03	0.05	0.2	0.4	0.8	2
2	纸杯样品 1	70 ℃	C_{air}	0.001 2	0.004 1	0.004 7	0.102 4	0.174 0	0.321 1	0.928 8
3			C_{paper}	1.301 1	3.829 8	6.696 0	14.520 2	33.556 6	71.054 8	159.156 1
4		100 ℃	C_{air}	0.004 4	0.007 6	0.014 2	0.131 1	0.320 4	0.625 3	1.638 1
5			C_{paper}	0.831 9	3.574 3	5.322 1	10.323 0	12.137 2	26.473 8	55.109 4
6	纸杯样品 2	70 ℃	C_{air}	0.000 7	0.003 5	0.003 7	0.048 4	0.079 3	0.255 4	0.857 5
7			C_{paper}	1.218 0	3.472 1	6.063 9	19.896 8	42.050 0	71.534 9	150.393 1
8		100 ℃	C_{air}	0.003 3	0.007 0	0.008 1	0.101 9	0.210 5	0.455 3	1.378 4
9			C_{paper}	0.880 0	3.017 2	5.504 9	12.929 3	25.079 1	45.612 4	82.792 1
10	纸杯样品 3	70 ℃	C_{air}	0.002 5	0.005 0	0.008 3	0.120 7	0.220 2	0.380 1	1.116 2
11			C_{paper}	1.196 8	3.985 9	6.648 4	12.755 6	28.848 5	67.246 1	141.850 4
12		100 ℃	C_{air}	0.004 8	0.009 2	0.026 2	0.134 8	0.323 3	0.648 5	1.704 1
13			C_{paper}	0.833 4	3.321 0	3.848 1	10.484 7	12.521 0	24.852 2	48.837 6

表 3 3 种纸杯样品中二苯甲酮的 C_{air} 及 C_{paper} 值

Tab. 3 C_{air} and C_{paper} of benzophenone in three kinds of paper cup sample μg/cm³

			浓度点	1	2	3	4	5	6	7
1			C_0	0.01	0.03	0.05	0.2	0.4	0.8	2
2	纸杯样品 1	70 ℃	C_{air}	0.002 4	0.005 1	0.007 3	0.130 2	0.210 4	0.411 2	1.027 8
3			C_{paper}	1.125 0	3.683 1	7.240 5	10.440 4	28.216 3	57.841 0	144.631 9
4		100 ℃	C_{air}	0.005 7	0.008 0	0.025 0	0.153 1	0.350 0	0.713 2	1.698 0
5			C_{paper}	0.641 1	3.257 8	3.717 9	7.080 7	7.735 6	13.534 7	46.306 5
6	纸杯样品 2	70℃	C_{air}	0.001 3	0.004 7	0.006 5	0.061 4	0.175 2	0.342 3	0.968 0
7			C_{paper}	1.140 0	3.316 1	5.700 3	18.202 9	29.599 5	60.250 7	136.047 0
8		100 ℃	C_{air}	0.004 1	0.007 5	0.017 2	0.148 0	0.314 3	0.690 0	1.522 0
9			C_{paper}	0.776 2	2.952 2	4.310 2	6.954 2	11.531 4	15.087 7	64.087 7
10	纸杯样品 3	70 ℃	C_{air}	0.002 7	0.006 3	0.009 2	0.141 1	0.230 7	0.510 0	1.145 0
11			C_{paper}	1.164 8	3.780 3	6.560 4	9.519 9	27.189 5	46.688 7	137.291 4
12		100 ℃	C_{air}	0.006 2	0.009 5	0.031 3	0.165 0	0.384 3	0.763 1	1.840 0
13			C_{paper}	0.611 5	3.273 9	3.009 6	5.738 1	2.884 6	6.638 5	27.317 7

DBP 的分配系数值有很大的差别；同时，温度升高时同一纸杯样品中 DBP 的分配系数值均减小。

2.2 纸杯样品中二苯甲酮的 $K_{paper/air}$

3 种纸杯样品中二苯甲酮在不同温度、时间条件下的分配系数见图 2。

从图 2 中可得到与图 1 相似的趋势。

从图 1－2 可以看出，不同纸杯样品在相同温度及平衡时间条件下，其分配系数值 $K_{paper/air}$ 有很大的区别。这是由纸杯样品的物理性质所决定的。从表 1 可知 3 种纸杯样品的厚度、定量、紧度均有如下趋势：纸杯样品 2＞样品 1＞ 样品 3，而分配系数值也呈现相同的趋势。因此，定量、厚度、紧度越大，分配系数值越大，有机模拟污染物越易留在纸杯样品中；相反，定量、厚度、紧度小的样品中，有机模拟污染物比较容易从纸杯中释放出来。

从图 1－2 中还可知，温度越高有机模拟物染污物的分配系数值 $K_{paper/air}$ 越低。100 ℃时的分配系数值均小于 70 ℃时的值。这说明温度升高时，纸杯样品对这 2 种物质的吸附能力下降。反过来说，温度升高时有机污染物更容易从纸杯样品中脱附出来，以更快的速度迁移到食品中。

有机模拟污染物的分配系数不仅与温度及纸杯

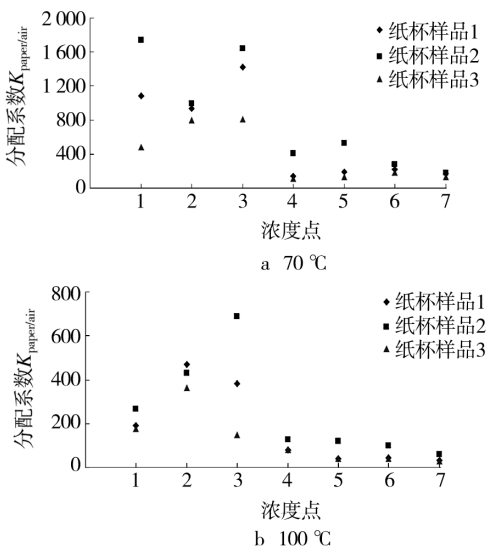


图 1　温度对 DBP 在纸杯样品与空气间的分配系数的影响

Fig. 1 Values of partition coefficients of DBP at 100 ℃ between paper cup sample and air

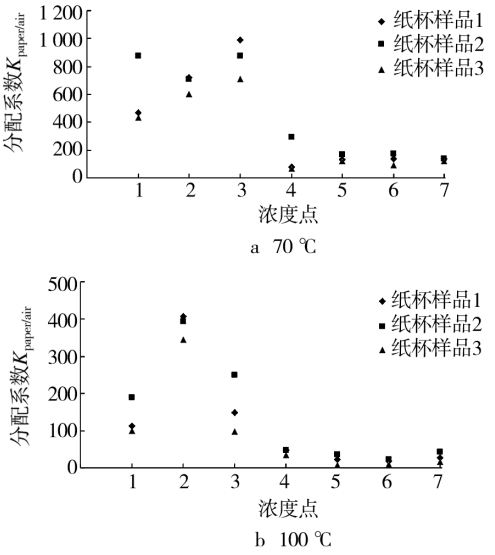


图 2　温度对二苯甲酮在纸杯样品与空气间的分配系数的影响

Fig. 2 Values of partition coefficients of benzophenone at 100 ℃ between paper cup sample and air

备注：图 1 和 2 的横坐标 1～7 分别对应表 2 和 3 中，1～7 对应的质量浓度值。

样品的性质有关，还与污染物本身的化学结构、化学性质等有关。二苯甲酮($C_{13}H_{10}O$，沸点为 305.4 ℃)的沸点与 DBP($C_{16}H_{22}O_4$，沸点为 340 ℃)相比较低，其分配系数值 $K_{paper/air}$ 也较小。沸点低的物质，挥发性较好，高温下容易从纸杯样品中脱附出来，所以在纸杯样中的质量浓度较低，相应的分配系数值也较小。因此，二苯甲酮与 DBP 相比更易从纸杯样中脱附迁移进入食品中，进而对人体造成危害。

3　结论

1）初始浓度 C_0 增大时，C_{air} 及 C_{paper} 也随之增大。

2）$K_{paper/air}$ 与温度有很大的关系，温度越高，分配系数值越小，模拟污染物越易从纸杯样中脱附。70 ℃ 时，DBP、二苯甲酮的 $K_{paper/air}$ 值范围分别为 105.723～1638.894，67.469～991.849；而 100 ℃ 时 $K_{paper/air}$ 值范围分别为 28.661～360.978 和 7.506～407.225。低温时的分配系数是高温时的 2～5 倍。

3）$K_{paper/air}$ 与纸杯样品的特性有关。不同纸杯样品对模拟污染物的吸附能力不同。纸样的厚度、定量、紧度越大，分配系数越大，污染物越不易从纸样中脱附。

4）$K_{paper/air}$ 还与污染物的化学性质等有关。沸点较低的物质，分配系数值较小。二苯甲酮比 DBP 更易从纸杯样品中脱附迁移进入食品。

参考文献：

[1] 王建清. 包装材料学[M]. 北京：中国轻工业出版社，2009.

[2] 刁艳，苟进胜. 纸包装材料的现状及发展趋势[J]. 中国包装工业，2008(9)：17－20.

[3] TRIANTAFYLLOU V I，AKRIDA-DEMERTZI K，DEMERTZIS P G. Determination of Partition Behavior of Organic Surrogates between Paperboard Packaging Materials and Air[J]. Journal of Chromatography A，2005，1077(1)：74－79.

[4] ANDERSON W A C，CASTLE L. Benzophenone in Cartonboardpackaging Materials and the Factors that Influence Its Migration into Food[J]. Food Additives and Contaminants，2003(20)：607－618.

[5] TRIANTAFYLLOU V I，AKRIDA-DEMERTZI，DEMERTZIS P G. A Study on the Migration of Organic Pollutants from Recycled Paperboard Packaging Materials to Solid Food Matrices[J]. Food Chemistry，2007，101：1759－1768.

[6] de FÁTIMA Maria POÇAS，OLIVEIRA J C，PEREIRA J R，et al. Modelling Migration from Paper into a Food Stimulant[J]. Food Control，2011，22：303－312.