

食品包装中化学物迁移的有限元分析

宋卫生, 魏庆葆

(河南牧业经济学院, 郑州 450046)

摘要: **目的** 根据非稳态质量扩散方程和瞬态热传导方程在数学形式上的相似性, 研究利用商业有限元软件 Ansys 的热分析模块来模拟分析食品包装内化学物向食品迁移过程的方法。 **方法** 在 Ansys 中将扩散过程和热传导过程中的相关参数对应替代后, 通过 2D 实体模型和 plane55 单元类型模拟单层包装材料的化学物向内装食品迁移的过程, 并将分析结果与数据模拟以及现有迁移分析软件所得出的结果进行对比分析。 **结果** 数据模拟与现有迁移分析软件所得出的曲线基本吻合, 但是有限元软件 Ansys 分析得出的曲线在前期和上述 2 条曲线没有完全吻合度, 后期的吻合度较高。 **结论** Ansys 能够模拟化学物迁移到食品之后在食品内的扩散过程, 是一种值得进一步挖掘的预测方法。

关键词: 食品; 包装; 迁移; 有限元

中图分类号: TS207 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)11-0042-04

Migration of Chemical Constitutes in Food Packages with Finite Element Method

SONG Wei-sheng, WEI Qing-bao

(Henan University of Animal Husbandry and Economy, Zhengzhou 450046, China)

ABSTRACT: Based on the similarity of the unstable diffusion equation and the transient heat conduction equation in mathematical form, this paper studied the thermal analysis module of the software Ansys to simulate the migration process of chemical compositions from food packages to food. The related parameters of diffusion process were substituted for those of heat conduction in Ansys, simulating the migrating process from monolayer packaging materials to food through building a 2D solid model and using a plane55 element type. And the results were compared with those of the data simulation and the existing migration analysis software. The results showed that the curve by data simulation fit well with that by the existing migration analysis software Akts SML, however, the curve by the finite element software Ansys did not completely fit with the former two curves in early stage, while it highly fit in late stage. As Ansys can simulate the diffusion process in food after migration, the analysis method of Ansys is worthy of further research.

KEY WORDS: food; package; migration; finite element

近些年来, 食品安全问题时有发生, 产生原因多种多样, 和食品包装相关的食品安全问题主要来源于食品包装材料向食品内部迁移的对人体有害的化学成分。特别是近两年发生的白酒和食用油内塑化剂超标问题更是把食品包装推到了前台, 故而, 食品包

装内化学物的迁移问题也逐渐成为了国内外包装界的研究热点^[1]。文中根据非稳态质量扩散方程和瞬态热传导方程在数学形式上的相似性^[2], 研究利用商业有限元软件 Ansys 的热分析模块来模拟分析食品包装内化学物向食品迁移的过程, 并将分析结果与数据模

收稿日期: 2014-11-12

作者简介: 宋卫生(1980—), 男, 河南人, 硕士, 河南牧业经济学院讲师, 主要研究方向为包装工程与有限元仿真分析。

拟和现有的迁移分析软件所得出的分析结果进行对比。

1 基于单层包装材料简化迁移数学模型的数据模拟

现有的迁移数学模型是在Fick扩散定律的基础上引入不同的假设、初始条件和边界条件演化而来,其控制微分方程^[3]为:

$$\frac{\partial c_{x,t}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{x,t}}{\partial x^2} \tag{1}$$

式中: D 为包装材料的扩散系数; $c_{x,t}$ 为在坐标 x 处、 t 时刻包装材料内化学物的质量浓度; x 为包装材料厚度方向的坐标; t 为迁移时间。

为了简化迁移数学模型,一般情况下对迁移单元作一定的假设^[4]:包装内化学物的迁移过程符合Fick扩散定律;未发生迁移时,化学物在包装内均匀分布;包装内化学物只向食品一侧扩散渗透,另一侧不发生传质,也就是说不考虑化学物可能发生的挥发以及向另一个材料扩散等现象;化学物在包装内的扩散系数 D_p 在一定温度条件下保持常数;忽略包装与食品间的边界效应及相互作用;迁移化学物在食品内的扩散系数很大,无浓度梯度;迁移过程的任一时刻,包装和食品都分配平衡,分配系数为常数;包装与食品接触面处传质系数远大于扩散系数,不考虑传质阻力。

将以上假设、初始条件和边界条件代入方程(1)后,经多次推导并简化后可以得到描述单层包装材料中的化学物经过长时间迁移后的某时刻迁入食品化学物质量的方程^[5]:

$$\frac{m_{F,t}}{L_p \cdot \pi} = \frac{2}{L_p} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5} \tag{2}$$

式中: $m_{F,t}$ 为 t 时刻迁移物进入食品中的质量; $m_{F,\infty}$ 为整个过程中迁移物进入食品中的总质量; L_p 为薄膜厚度; D 为包装材料的扩散系数; t 为迁移时间。

由假设条件“迁移过程的任一时刻,包装和食品都分配平衡,分配系数为常数”可知,分配系数 $K_{p,F}$ 为迁移平衡时包装内化学物的质量浓度 $c_{p,\infty}$ 与食品内化学物质量浓度 $c_{F,\infty}$ 的比值,其描述公式为:

$$K_{p,F} = \frac{c_{p,\infty}}{c_{F,\infty}} \tag{3}$$

由假设条件“包装内化学物只向食品一侧扩散渗透,另一侧不发生传质,也就是说不考虑化学物可能发生的挥发以及向另一个材料扩散等现象”可知,包装内化学物只向食品一侧扩散渗透,另一侧不发生传质,也就是说在迁移单元中,迁移物的质量守恒,可由

公式(4)描述:

$$c_{p,\infty} m_p + c_{F,\infty} m_F = c_{p,0} m_p \tag{4}$$

式中: m_p 为与食品接触的包装物的质量; m_F 为食品的质量; $c_{p,0}$ 为未发生迁移时,包装物内化学物的初始质量浓度。将公式(3)和(4)结合可得到平衡时食品内化学物质量浓度 $c_{F,\infty}$ 的求解公式(5):

$$c_{F,\infty} = \frac{c_{p,0} m_p}{K_{p,F} m_p + m_F} \tag{5}$$

通过公式(5)可以得到迁移平衡时向食品内迁入化学物的质量 $m_{F,\infty}$,可由公式(6)描述:

$$m_{F,\infty} = \frac{c_{p,0} m_p m_F}{K_{p,F} m_p + m_F} \tag{6}$$

将式(2)和式(6)结合,可以得到 t 时刻迁移物进入食品中的质量 $m_{F,t}$ 的描述公式(7):

$$m_{F,t} = \frac{2 c_{p,0} m_p m_F D^{\frac{1}{2}}}{(K_{p,F} m_p + m_F) L_p \pi^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}} \tag{7}$$

在式(7)中, $m_F, m_p, c_{p,0}, D, L_p, K_{p,F}$ 均为已知或可求的初始条件和边界条件,其中的扩散系数 D 可以用式(8)来求解。

$$D = D_0 \left(A_p' - \frac{\tau}{T} - 0.1351 M^{\frac{1}{2}} + 0.003 M - \frac{10\,454}{T} \right) \tag{8}$$

式中: D_0 为初始扩散系数, $D_0=10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$; A_p' 为聚合物的特定参数; τ 为聚合物的特定温度参数; M 为发生迁移的化学物的摩尔质量; T 为迁移单元的热力学温度。各种聚合物在不同温度与初始质量浓度下的 A_p' 与 τ 均可查,见表1^[6]。

表1 几种聚合物的 A_p' 与 τ 值

Tab.1 The value of A_p' and τ of several polymers

聚合物	A_p'	τ	T/K
LDPE	11.5	0	< 353
LLDPE	11.5	0	< 373
HDPE	14.5	1577	< 363
PP(均聚)	13.1	1577	< 393
PP(无规共聚)	13.1	1577	< 393

利用上述迁移模型对一个算例进行分析,在算例中,包装材料为LDPE,密度为 0.945 g/cm^3 ,迁移单元的温度为 $5 \text{ }^\circ\text{C}$,LDPE内迁移物的初始含量为 5000 mg/kg , A_p' 与 τ 均可在表1中查到,包装材料厚度为 0.01 cm ,迁移物为丙酸正十八烷醇酯抗氧剂,摩尔质量 M 为 531 g/mol ,包装材料与内装食品的接触面积为

600 cm², 内装食品的体积为 1 L, 密度为 1 g/cm³, 分配系数 $K_{P,F}$ 为 1, 分析 10 d 内包装材料中的丙酸正十八烷醇酯抗氧化剂向内装物的迁移量^[7]。

利用以上已知条件和公式(8)可以算出丙酸正十八烷醇酯抗氧化剂在 LDPE 中的扩散系数为 3.3×10^{-11} cm²/s, 即 2.85×10^{-6} cm²/d。由已知条件可以算出接触食品的包装材料的质量为 5.67 g, 内装食品的质量为 1 kg。

将以上算出的 $m_F, m_P, C_{P,0}, D, L_P, K_{P,F}$ 各参数的值代入公式(7)可得:

$$m_{F,t} = 5.3561t^{1/2} \quad (9)$$

将不同时间代入式(9)可以得出不同时间点迁移物进入包装内装物的质量, 在 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 d 时, 食品内部迁移物的迁入量分别为 1.69, 2.40, 3.79, 5.36, 7.57, 9.28, 10.71, 11.98, 13.12, 14.17, 15.15, 16.07, 16.9 mg, 食品内部迁移物的含量分别为 1.69, 2.40, 3.79, 5.36, 7.57, 9.28, 10.71, 11.98, 13.12, 14.17, 15.15, 16.07, 16.9 mg/kg。

2 化学物迁移的有限元模拟

2.1 现有的分析软件

近些年国外出现了不少用于分析食品包装迁移的专业软件, 比如 INRA 2002, Mercea et al. 2000, BAG 2001, Akts SML 等^[8-13], 这些软件采用有限元法或有限差分法进行分析, 均能对多层包装材料在非恒温情况下的迁移情况进行分析。在国内, 朱勇等人也尝试过用有限元方式进行模拟分析^[14-15]。

用 Akts SML4.35 版本软件对以上算例进行模拟, 图 1 为迁移化学物质量比随时间变化的曲线。如数据结果所示, 经过 10 d 迁移, 包装材料向内装食品迁移的化学物的总质量为 16.9 mg, 占迁移化学物总质量的 59.7%。因为设置内装食品的总质量为 1 kg, 所以 10 d 后食品内化学迁移物的含量为 16.9 mg/kg。

2.2 用 Ansys 软件进行模拟分析

Ansys 有限元分析软件集结构、传热、流体、电场、磁场、声场及多场耦合分析于一体, 功能强大, 广泛用于工程分析。虽然 Ansys 软件中没有扩散分析模块, 但是根据非稳态质量扩散方程(1)和瞬态热传导方程(10)在数学形式上的相似性, 可以用 Ansys 有限元软件的热分析模块对迁移物的扩散进行求解。

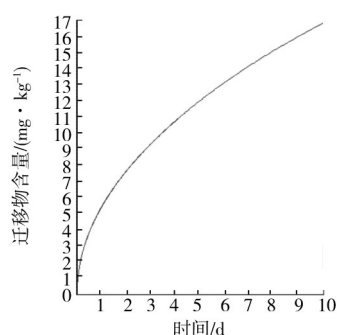


图1 Akts SML软件的分析结果

Fig.1 The analysis results by Akts SML

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (10)$$

式中: T 为温度; t 为时间; x 为热量扩散的距离; a 为热扩散率。

在利用热分析模块模拟化学物迁移时, 相关的参数需要进行替代。具体是将化学物迁移中的扩散系数(cm²/d)、包装内化学迁移物的含量(mg/kg)、迁移物质量(mg)、密度(g/cm³)、尺寸(cm), 依次替换热分析模块中的导热系数(J/(m·K·s))、温度(K)、热量(J)、密度(kg/m³)、尺寸(m)。

在利用 Ansys 软件进行扩散分析过程中所用的假设和边界条件与利用数学模型进行分析时的假设和边界条件有不同之处, 主要表现在: 需要迁移物在食品中的扩散系数; 迁移物在食品中存在浓度梯度; 分配系数只作为界定迁移过程是否终结的参数, 而不参与分析过程中的计算。

使用 Ansys 软件对迁移单元建模, 为了提高计算速度, 文中建立的是 2 维实体模型, 所使用的单元类型为 plane55, 各种参数仍按照上述算例进行设置。此外需要将热容比设置为 1, 迁移物在食品中的扩散系数为 2.85×10^{-3} cm²/d。为了节省计算时间, 在建模过程中, 食品的厚度不按实际尺寸设置, 只需保证在一定时间的分析过程中内装食品最右端节点的迁移浓度趋于 0, 具体的食品厚度尺寸需要不断尝试直到合适为止, 为了减小计算量, 模型的整体厚度越薄越好。

在分析过程中, 采用瞬态热分析的方式进行操作, 分析时间为 10 d, 分析时间步长为 0.1 d, 分析之后, 提取有限元模型中包装材料下端各节点在不同时间的质量浓度值, 然后将各节点质量浓度值求平均后得出某时刻迁移物在包装材料中的质量浓度 $C_{P,t}$, 那么该时刻食品内迁移物质量浓度 $C_{F,t}$ 为:

$$C_{F,t} = (C_{P,0} - C_{P,t}) \times m_P / m_F \quad (11)$$

按照该方法对上述算例进行分析, 得到 0.11,

0.14, 0.18, 0.25, 0.36, 0.52, 0.78, 1.18, 1.58, 1.98, 2.38, 2.48, 3.18, 3.58, 3.98, 4.38, 4.78, 5.18, 5.58, 5.98, 6.38, 6.78, 7.18, 7.58, 9.78, 8.38, 8.78, 9.18, 9.58, 10 d时食品内部迁移物的含量分别为 2.21, 2.48, 2.71, 3.1, 3.6, 4.26, 5.08, 6.09, 6.96, 7.74, 8.45, 9.1, 9.71, 10.3, 10.8, 11.3, 11.8, 12.3, 12.8, 13.2, 13.6, 14.04, 14.4, 14.8, 15.2, 15.5, 15.9, 16.2, 16.6, 16.89 mg/kg。

3 结果分析

根据上述数据分析、Ansys 有限元分析数据得出的食品内迁移物含量与迁移时间关系的曲线,以及在用 Akts SML4.35 版本软件中自行分析得出的曲线见图 2,对比 3 条曲线可以看出,数据分析的曲线和用 Akts SML4.35 版本软件中自行分析得出的曲线基本吻合,而且二者在运算过程中所使用的数据也都一致。Ansys 有限元分析结果得出的曲线在前期的值相对偏高,后期能较好的吻合。

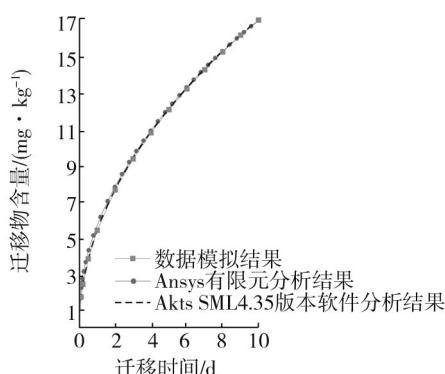


图2 3种不同方式得出的含量-时间曲线

Fig.2 Concentration-time curves by the three different methods

4 结语

文中通过 3 种不同的方式对同一个算例进行了分析,并对分析结果进行了对比。由于 Ansys 有限元分析方法使用分析模型的边界条件和假设与当前主流运算模型之间存在差异,所以利用 Ansys 软件分析结果所得出的曲线与数据模拟得出的曲线存在差异也在所难免。在利用 Ansys 软件进行分析时可以模拟化学物迁移到食品之后在食品内的扩散过程,因为食品内的扩散系数以及可以代表包装材料内化学物向外部挥发性能的对流系数均能在 Ansys 中进行设置,所以通过 Ansys 可以分析迁移物在食品内部扩散系数对整个扩散过程的影响,同时也能考虑包装

材料与食品的非接触面所发生的传质情况。利用 Ansys 软件来辅助分析食品包装的化学物迁移这种方法值得进一步挖掘。

参考文献:

- [1] 刘志刚,王志伟. 塑料食品包装材料化学物迁移的数值模拟[J]. 化工学报, 2007, 58(8): 2125—2132.
LIU Zhi-gang, WANG Zhi-wei. Numerical Simulation of Migration of Chemical Substances from Plastic Food Packaging Materials into Foods[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 58(8): 2125—2132.
- [2] 施钢. 混凝土中氯离子三维扩散模型及参数拟合[J]. 厦门理工学院学报, 2014, 22(1): 80—85.
SHI Gang. A 3D Model of Chloride Ion Diffusion in Concrete and Determination of Its Parameters[J]. Journal of Xiamen University of Technology, 2014, 22(1): 80—85.
- [3] 李波平,林勤保. PVC 包装材料中化学物向食品迁移的研究[J]. 食品工业科技, 2007, 28(8): 197—200.
LI Bo-ping, LIN Qin-bao. Research on Migration of Constituents of PVC Food Package Material[J]. Science and Technology of Food Industry, 2007, 28(8): 197—200.
- [4] 王红松,陈烨,刘君峰,等. 金属食品包装罐中三聚氰胺迁移规律的研究[J]. 检验检疫学刊, 2014, 24(2): 48—51.
WANG Hong-song, CHEN Ye, LIU Jun-feng, et al. Research of Melamine Migration Rules in Metal Packaging Cans[J]. Journal of Inspection and Quarantine, 2014, 24(2): 48—51.
- [5] RODUIT B, BORGEAT C H, CAVIN S, et al. Application of Finite Element Analysis (FEA) for the Simulation of Release of Additives from Multilayer Polymeric Packaging Structures [J]. Food Additives and Contaminants, 2005, 22(10): 945—955.
- [6] 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): 26—28.
LIU Zhi-gang, LU Li-xin, WANG Zhi-wei. Models for Prediction of Diffusivity of Small Substances in Plastic Packaging Materials[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(12): 26—28.
- [7] 王楠,胡长鹰,程娟,等. 纸质包装材料中邻苯二甲酸酯类物质向 Tenax 和奶粉的迁移[J]. 食品工业科技, 2014, 35(9): 63—67.
WANG Nan, HU Chang-ying, CHENG Juan, et al. Migration of Phthalate Acid Esters of Paper-Made Food Packaging into Tenax and Milk Powder[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(9): 63—67.
- [8] BANERA L, FRANZ R, PIRINGER O. Alternative Methods for the Determination and Evaluation of Migration Potential

(下转第 113 页)

- 补前瞻控制方法[J]. 组合机床与自动化加工技术, 2009(11):41—49.
- LI Jian-wei, LIN Hu, SUN Yu-e. A Real-time Looking-forward NURBS Interpolation Algorithm Based on S-shape[J]. Modular Machine Tool & Automatic Manufacturing Technique, 2009(11):41—49.
- [12] 韩俊昭, 任锃, 潘骏, 等. 玻璃成形抛光相对线速度基本恒定控制算法研究[J]. 中国机械工程, 2013, 24(24):3271—3277.
- HAN Jun-zhao, REN Kun, PAN Jun, et al. Research on Limited Relative Velocity Fluctuation in Glass Shaping Polishing[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2013, 24(24):3271—3277.
- [13] 李智国, 李萍萍, 刘继展, 等. 不同加减速控制算法的能耗分析与比较[J]. 农业机械学报, 2009, 40(8):193—197.
- LI Zhi-guo, LI Ping-ping, LIU Ji-zhan, et al. Research on Acc/Dec Algorithms Based on Energy Optimization[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(8):193—197.
- [14] CHEN Jin-hung, YEH Syh-shiuh, SUN Jin-tsu. An S-curve Acceleration/Deceleration Design for CNC Machine Tools Using Quintic Feedrate Function[J]. Computer-Aided Design and Applications, 2011, 8(4):583—592.
- [15] JUN Cha-soo, CHA K, LEE Yuan-shin. Optimizing Tool Orientations for 5-axis Machining by Configuration-space Search Method[J]. Computer-Aided Design, 2002, 35(6):549—566.
- [16] 王彦利, 李斌. 实时Linux下数控系统多任务的结构与实现[J]. 制造业自动化, 2003, 25(3):9—11.
- WANG Yan-li, LI Bing. Realization and Structure of Multi Task under RT-Linux CNC System[J]. Manufacturing Automation, 2003, 25(3):9—11.
- [17] PATEL J J, REDDY N, KUMARI P, et al. Linux Platform for Data Acquisition Systems[J]. Fusion Engineering and Design, 2014.
- [18] 沈军达. 运动控制模块在数控机床中的运用[J]. 机电工程, 2005(3):54—57.
- SHEN Jun-da. Application of Movement Control Module in CNC Machine Tools[J]. Mechanical & Electrical Engineering Magazine, 2005(3):54—57.

(上接第45页)

- from Polymeric Food Contact Materials[J]. Deutsche Lebensmittel Rundschau, 2003, 90:137—143.
- [9] TEHRANY E A, DESOBRY S. Partition Coefficients in Food/Packaging Systems[J]. Food Additives and Contaminants, 2004, 21(12):1186—1202.
- [10] HAN J K. Development of a Computer Model to Evaluate the Ability of Plastics to Act as Functional Barriers[D]. East Lansing: Michigan State University, 2002.
- [11] REYNIER A, DOLE P, FEIGENBAUM A. Migration of Additives from Polymers into Food Simulants: Numerical Solution of a Mathematical Model Taking into Account Food and Polymer in Teractions[J]. Food Additives & Contaminants, 2002, 19(1):89—102.
- [12] REYNIER A, DOLE P, FEIGENBAUM A. Integrated Approach of Migration Prediction Using Numerical Modelling Associated to Experimental Determination of Key Parameters[J]. Food Additives & Contaminants, 2002, 19(S1):42—55.
- [13] KALITA P K. Transient Finite Element Method Solution of Oxygen Diffusion in Soil[J]. Ecological Modelling, 1999, 118(2/3):227—236.
- [14] 朱勇, 王志伟. 再生塑料内污染物迁移的有限元分析[J]. 包装工程, 2005, 26(5):88—90.
- ZHU Yong, WANG Zhi-wei. Analysis on Migration of Pollutant in Recycled Plastics with Finite Element Method[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(5):88—90.
- [15] 朱勇, 郭新华, 王志伟, 等. 塑料食品包装材料添加剂迁移的数值模拟[J]. 包装工程, 2009, 30(1):8—10.
- ZHU Yong, GUO Xin-hua, WANG Zhi-wei, et al. Numerical Simulation on Migration of Additives from Plastic Food Packaging Materials into Foods[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(1):8—10.

(上接第95页)

- [10] PEPIN van R. Advanced Packaging[M]. Amsterdam: The Pepin Press, 2010.
- [11] PEPIN van R. Complex Packaging[M]. Amsterdam: The Pepin Press, 2010.
- [12] PEPIN van R. Fancy Packaging[M]. Amsterdam: The Pepin Press, 2010.
- [13] GEORGE L, WYBENGA L R. The Packaging Designer's Book of Patterns (3rd Edition)[M]. America: John Wiley & Sons, 2006.
- [14] JOSEP M G. Structural Greetings[M]. Singapore: PAGEONE Press, 2007.
- [15] CHEN Jin-ming. 1000 Packaging Structure[M]. Hong Kong: Design Media Publishing Limited, 2011.