

聚碳酸酯中双酚A向乙醇溶液中迁移规律和扩散系数研究

曹雪慧¹, 纪淑娟², 励建荣^{1,*}

(1.渤海大学化学化工与食品安全学院, 辽宁 锦州 121013; 2.沈阳农业大学食品学院, 辽宁 沈阳 110866)

摘要:选取聚碳酸酯塑料为研究对象, 分析双酚A单体在不同体积分数乙醇溶液中溶出情况, 考察其在75、60、40、20℃下的迁移行为, 在此基础上, 计算相应的扩散系数, 并对材料基体特征参数 A_p 值进行估算。结果表明: 在相同的加热时间和温度下, 乙醇体积分数越高双酚A的迁移率越大; 相同体积分数乙醇溶液中, 双酚A迁移率随着接触时间的延长、接触温度的升高而增加; 双酚A向溶液中的扩散系数(D_p)大小依次为95%乙醇>65%乙醇>15%乙醇>蒸馏水, 根据 D_p 从而估算聚碳酸酯的基体特征参数 A_p 值范围为-1.02~7.54。

关键词:聚碳酸酯; 扩散系数; 双酚A; 乙醇; 迁移

Diffusion Coefficient and Migration of Bisphenol A from Polycarbonate to Ethanol Solution

CAO Xue-hui¹, JI Shu-juan², LI Jian-rong^{1,*}

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Jinzhou 121013, China;
2. Food Science College, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

Abstract: The migration behavior of bisphenol A monomer from polycarbonate plastic container to ethanol solution at various concentrations was studied at 75, 60, 40 and 20℃. The diffusion coefficients were calculated. The polymer specific A_p -values were also estimated. The results showed that the migration of bisphenol A increased with an increase in ethanol concentration at the same heating time and temperature, and was positively related to contact time and temperature at the same ethanol concentration. The diffusion coefficient D_p of bisphenol A in different solvent media followed the decreasing order: 95% ethanol, 65% ethanol, 15% ethanol, and distilled water. According to the D_p , the polycarbonate specific A_p -values were estimated in the range of -1.02 to 7.54.

Key words: polycarbonate; diffusion coefficient; bisphenol A; ethanol; migration

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)19-0111-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201419023

双酚A(bisphenol A, BPA)作为一种重要的有机中间体, 是合成聚碳酸酯、环氧树脂及聚砜等的重要原料^[1-2]。聚碳酸酯(polycarbonate, PC)塑料由于其韧性好、透明度高、耐热等特点广泛用于婴儿奶瓶, 水瓶等生产中^[3-4]。研究表明双酚A是一种内分泌干扰物, 可以从PC等材料中迁移到食品从而进入人体内^[5]。化学物迁移是食品包装及其他食品接触材料安全性亟待解决的问题, 进行迁移实验分析需要大量的时间和费用, 迁移模型可预测塑料材料中单体或添加剂向食品或食品模拟物的传质过程, 在食品包装安全方面有着广阔的前途^[6]。

目前, 对于迁移模型的研究主要是基于菲克扩散定律的原理^[7], 其中扩散系数作为迁移模型中主要参数, 表征了聚合物体系中化合物迁移扩散的特性。聚碳酸酯属

于一种非聚烯烃类物质, 大部分非聚烯烃的玻璃化温度(T_g)较高, 而塑料从玻璃态到橡胶态的转化区域, 通常会发生扩散活化能的显著变化, 且目前对于非聚烯烃类物质的研究数据较聚烯烃类少^[8]。

本实验利用高效液相色谱-荧光检测法对聚碳酸酯塑料中双酚A在不同体积分数乙醇溶液中迁移量进行测定, 根据其迁移率计算扩散系数值, 研究温度、乙醇体积分数等对扩散系数的影响, 并根据实验所得迁移数据估算特征参数 A_p 值, 从而更加准确地预测和控制有害物质污染食品。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

收稿日期: 2013-11-07

作者简介: 曹雪慧(1978—), 女, 讲师, 博士, 研究方向为果蔬贮藏加工与质量控制。E-mail: caoxuehuisnow@126.com

*通信作者: 励建荣(1964—), 男, 教授, 博士, 研究方向为水产品贮藏加工及安全控制。E-mail: lijrb491@163.com

双酚A (纯度 $\geq 99.5\%$) 德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司; 甲醇 (色谱纯) 美国Dikma公司; 无水乙醇 (分析纯) 天津天力化学试剂有限公司; 超纯水 实验室超纯水仪制备; 聚碳酸酯塑料 (厚度为1.08 mm) 锦州广汇塑料制品有限公司。

1.2 仪器与设备

1260Infinity高效液相色谱仪 (配G1321B荧光检测器和B.04.03工作站) 美国Agilent公司; RE-52AA旋转蒸发仪 上海亚荣生化仪器厂; SHB-循环水式多用真空泵 郑州长城科工贸有限公司; DHG-9055A电热鼓风干燥箱 上海一恒科学仪器有限公司; TDL-5A型离心机 上海安亭科学仪器有限公司; FA2004型电子分析天平 上海恒平科学仪器有限公司; BCD-V冰箱 博西华家用电器有限公司; Milli-Q Reference超纯水机 美国Millipore公司。

1.3 方法

1.3.1 双酚A初始含量测定

将聚碳酸酯塑料样品切割成面积为 $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 小块, 平均厚度为 0.108 cm , 准确称取 2.0 g 小块样品于锥形瓶中, 加入 40 mL 二氯甲烷至塑料完全溶解, 加入 100 mL 甲醇使高分子物质沉淀, 离心取上清液至鸡心瓶中, 旋转蒸发至干^[9], 以甲醇溶解定容至 5.0 mL , 经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 进样测定其中双酚A初始含量。

1.3.2 迁移实验

样品切割方法同1.3.1节, 分别称取4份 2.0 g 小块样品置于 100 mL 的具塞三角瓶中, 分别加入 40 mL 蒸馏水、 15% 、 65% 、 95% 乙醇溶液, 考虑乙醇与水形成恒沸物的恒沸点为 $78.15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 选择温度为 (20 ± 2) 、 (40 ± 2) 、 (60 ± 2) 、 $(75 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中加热3、6、9、12、24、48、72 h, 每个时间点上均设置一个迁移单元, 平行进行3次。迁移实验结束后, 将浸泡液旋转蒸发至干, 用甲醇溶解定容至 5.0 mL , 经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 进样测定。

1.3.3 色谱条件

HPLC柱: ZORBAX SB-C₁₈柱 ($150\text{ mm} \times 4.6\text{ mm}$, $5.0\text{ }\mu\text{m}$); 流动相: 甲醇-水 ($70:30$, V/V); 流速: 1.0 mL/min ; 荧光检测器激发波长为 281 nm , 发射波长为 312 nm ; 柱温: $30\text{ }^{\circ}\text{C}$; 进样量: $10\text{ }\mu\text{L}$ 。

1.3.4 标准曲线的绘制

将双酚A标准品储备液用色谱甲醇逐级稀释成质量浓度为 0.01 、 0.1 、 0.5 、 1.0 、 2.0 、 3.0 、 4.0 、 5.0 mg/L 的系列标准溶液, 以色谱峰面积 y 为纵坐标, 双酚A的质量浓度 $x\text{ (mg/L)}$ 为横坐标绘制工作曲线, 得到线性回归方程为 $y=38.544x-0.2703$, 采用外标峰面积法定量测定样品, 根据3倍信噪比计算检出限为 $1.5\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

1.3.5 计算公式

迁移量通常以迁移率 (M) 来表示, 即迁移后食品

模拟物中双酚A的含量 ($m_{\text{食品}}$, mg) 与塑料中双酚A的初始含量 ($m_{\text{初始}}$, mg) 的比值, 即:

$$M/\% = \frac{m_{\text{食品}}}{m_{\text{初始}}} \times 100 \quad (1)$$

控制化合物迁移最重要的变量是接触时间和温度, 菲克扩散定律被广泛用于评估添加剂或污染物从食品包装中的迁移, 可以用聚合物中有害物质向食品的迁移率与接触时间的平方根成正比例关系计算其扩散系数^[10-14]。

$$\frac{M_{F,t}}{M_{p,0}} = \frac{2}{L_p} \left(\frac{D_p t}{\pi} \right)^{0.5} \quad (2)$$

式中: $M_{F,t}$ 为 t 时刻双酚A的迁移量/ mg ; $M_{p,0}$ 为初始时刻包装材料中双酚A的含量/ mg ; L_p 为包装材料厚度/ cm ; D_p 为双酚A在聚碳酸酯中的扩散系数/ (cm^2/s) 。

Brien^[15]和Baner^[16]等将扩散系数与迁移质的相对分子质量以及温度的特性参数对扩散系数 D_p 值进行估算, 从而得到适用于所有塑料材料的通用公式, 即:

$$D_p = 10^4 \exp \left(A_p - 0.135 \frac{1}{M_r^{2/3}} + 0.003 M_r - \frac{10454}{T} \right) \quad (3)$$

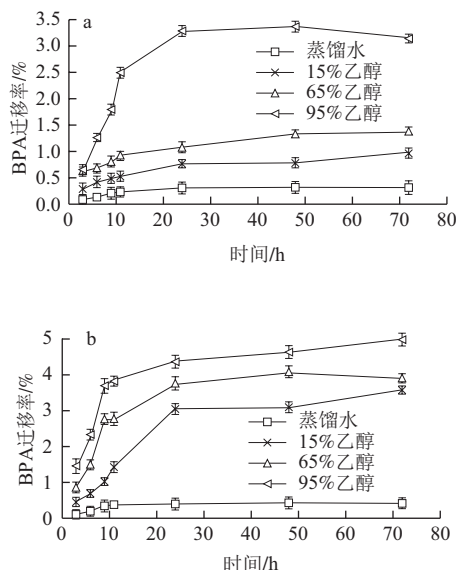
式中: A_p 代表聚合物基体向迁移质扩散的通路, 是塑料材料对扩散过程的特定贡献; 0.135 、 0.003 代表迁移质的特定贡献; T 为温度/ K ; M_r 为迁移物的相对分子质量。

1.4 数据处理

数据分析采用Origin8.0软件进行统计分析和作图, 所得数据为3次平均值。

2 结果与分析

2.1 不同体积分数乙醇溶液中双酚A的迁移趋势



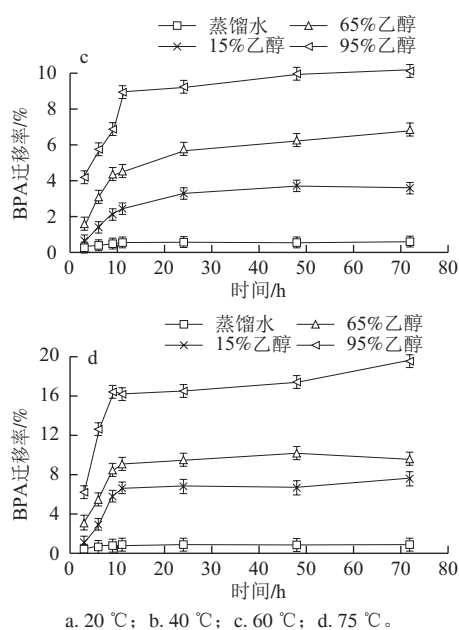


图1 不同温度下双酚A向不同体积分数乙醇溶液中的迁移曲线

Fig.1 Migration curves of BPA from polycarbonate to ethanol at various concentrations under different temperatures

图1a~1d为双酚A在不同体积分数乙醇溶液、不同温度下的迁移情况。在相同温度和时间条件下,乙醇体积分数越高双酚A的迁移率越大,这是因为双酚A不溶于水、脂肪烃,而易溶于乙醇、甲醇、乙醚等有机溶剂,根据相似相溶原理,聚碳酸酯中的双酚A更容易向乙醇含量高的溶液中迁移。

塑料由合成树脂、稳定剂、增塑剂、润滑剂、色料等组成^[17],塑料中的成分在一般情况下不会溶出,但加工过程也会有部分残留的单体物质,在与食品接触时,可能会迁移到食品中,由图1a~1d可知,除蒸馏水外,温度越高,双酚A的迁移率越大,这是因为聚碳酸酯塑料温度升高,双酚A分子的活化能增大,分子更容易迁移,随着接触时间的延长,迁移率在前期快速增加,达到一定时间后,趋于平衡状态。

2.2 聚碳酸酯中双酚A向乙醇溶液的扩散系数

根据公式(2),以双酚A的迁移率对时间的平方根通过最小二乘法进行线性拟合,计算其扩散系数,结果见表1,其中 x 表示迁移时间的平方根($h^{1/2}$), y 表示双酚A迁移率 $\%$ 。由于本实验中为双面浸泡处理, L_p 按照实际厚度的 $1/2$ 计算。

由表1可知,同一温度下,聚碳酸酯塑料中双酚A向各体积分数乙醇溶液中的扩散系数大小依次为95%乙醇>65%乙醇>15%乙醇>蒸馏水。同一体积分数乙醇溶液中,扩散系数随着温度的升高而增加,蒸馏水中,75 °C时双酚A扩散系数是其他温度时的1.59~7.21倍;95%乙醇中,75 °C时双酚A的扩散系数是其他温度的5.54~37.95倍。可见,温度越高,乙醇体积分数越大,对扩散系数的影响越显著,双酚A从聚碳酸酯中溶出越容易。

表1 不同体积分数乙醇溶液中双酚A的迁移线性方程和扩散系数
Table 1 Linear equation and diffusion coefficients of bisphenol A in ethanol at various concentrations

溶液	温度/°C	线性方程	R^2	D_l (cm^2/s)
蒸馏水	20	$y=0.095\ 3x-0.082\ 6$	0.959\ 2	5.77×10^{-13}
	40	$y=0.195\ 8x-0.253\ 2$	0.964\ 0	2.44×10^{-12}
	60	$y=0.203\ 1x-0.127\ 1$	0.992\ 6	2.62×10^{-12}
	75	$y=0.255\ 8x-0.017\ 1$	0.970\ 6	4.16×10^{-12}
15%乙醇	20	$y=0.152\ 7x+0.037\ 1$	0.979\ 0	1.48×10^{-12}
	40	$y=0.587\ 5x-0.635\ 1$	0.889\ 5	2.20×10^{-11}
	60	$y=1.167\ 5x-1.412\ 5$	0.996\ 6	8.67×10^{-11}
	75	$y=3.655\ 6x-5.466\ 9$	0.965\ 6	8.50×10^{-10}
65%乙醇	20	$y=0.206\ 3x+0.222\ 5$	0.904\ 4	2.71×10^{-12}
	40	$y=1.331\ 2x-1.518\ 3$	0.909\ 9	1.13×10^{-10}
	60	$y=1.982\ 7x-1.797\ 8$	0.977\ 6	2.50×10^{-10}
	75	$y=4.020\ 7x-4.035\ 2$	0.977\ 6	1.03×10^{-9}
95%乙醇	20	$y=1.102\ 6x-1.335\ 9$	0.935\ 8	7.73×10^{-11}
	40	$y=1.606\ 8x+1.381\ 5$	0.947\ 2	1.64×10^{-10}
	60	$y=2.803\ 3x+0.867\ 9$	0.896\ 3	5.00×10^{-10}
	75	$y=6.601\ 7x+4.450\ 1$	0.909\ 1	2.77×10^{-9}

2.3 聚碳酸酯基体特征参数 A_p 值

对于不同的聚合物基体 A_p 的取值不同,一般通过大量的迁移实验数据获得。通过表1的计算结果,利用公式(3),可以初步计算得到,温度在20~75 °C时,蒸馏水中聚碳酸酯基体的 A_p 范围值为-1.02~2.65;15%乙醇溶液中为3.37~4.30;65%乙醇溶液中为4.19~5.64;95%乙醇溶液中为5.12~7.54。

关于聚碳酸酯塑料的 A_p 值,Piringer等^[18]并未给出,本实验估算的 A_p 为-1.02~7.54之间,与Baner等^[16]的估算值(约为-3)相比偏高,可能是由于材料的边缘切割情况和塑料的老化程度等均会对实验测定的结果产生影响,且通用扩散系数模型仅以温度为函数,并未考虑模拟液的影响,不同的模拟液对塑料中溶出物的溶解能力、结合能力等也是不同的。

3 结论

本实验测定蒸馏水、15%乙醇、65%乙醇和95%乙醇溶液中双酚A的迁移量,得出温度、接触时间和乙醇体积分数对双酚A的迁移率有很大影响,其中,温度和乙醇体积分数因素影响较大,这可能与双酚A为脂溶性物质有关。通过实验测得的扩散系数得知,随着温度的升高,扩散系数不断增加,温度越高,上升速率越快;乙醇体积分数越高,扩散系数越高,双酚A溶出越容易。根据实验得到的迁移数据初步确定扩散系数 D_p 值,从而估算出聚碳酸酯基体特征参数 A_p 值范围为-1.02~7.54。

参考文献:

- [1] COOPER J E, KENDIG E L, BELCHER S M. Assessment of bisphenol A released from reusable plastic, aluminium and stainless steel water bottles[J]. Chemosphere, 2011, 85(6): 943-947.

- [2] NAM S H, SEO Y M, KIM M G. Bisphenol A migration from polycarbonate baby bottle with repeated use[J]. *Chemosphere*, 2010, 79(9): 949-952.
- [3] KUBWABO C, KOSARAC I, STEWART B, et al. Migration of bisphenol A from plastic baby bottles, baby bottle liners and reusable polycarbonate drinking bottles[J]. *Food Additives & Contaminants*, 2009, 26(6): 928-937.
- [4] BREDE C, FJELDAL P, SKJEVRÅK I, et al. Increased migration levels of biphenol A from polycarbonate baby bottles after dishwashing, boiling and brushing[J]. *Food Additives & Contaminants*, 2003, 20(7): 684-689.
- [5] GOODSON A, ROBIN H, SUMMERFIELD W, et al. Migration of bisphenol A from can coatings-effects of damage, storage conditions and heating[J]. *Food Additives & Contaminants*, 2004, 21(10): 1015-1026.
- [6] HELMROTH E, RIJK R, DEKKER M, et al. Predictive modeling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2002, 13(3): 102-109.
- [7] SILVA A S, CRUZ J M, GARCIA R S, et al. Kinetic migration studies from packaging films into meat products[J]. *Meat Science*, 2007, 77(2): 238-245.
- [8] PIRINGER O G, BANER A L. 食品用塑料包装材料阻隔功能、传质、品质保证和立法[M]. 范家起, 张玉霞, 译. 北京: 化学工业出版社, 2004: 395-396.
- [9] 田泉, 刘英丽, 王静, 等. 高效液相色谱法测定PC奶瓶中双酚A的含量及其迁移量[J]. *食品科学*, 2012, 33(22): 255-258.
- [10] HALDIMANN M, ALT A, BLANC A, et al. Migration of antimony from PET trays into food stimulant and food: determination of Arrhenius parameters and comparison of predicted and measured migration data[J]. *Food Additives & Contaminants*, 2013, 30(3): 587-598.
- [11] RUNGCHANG S, NUMTHUAM S, QIU Xiaoli, et al. Diffusion coefficient of antimony leaching from polyethylene terephthalate bottles into beverages[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 115(3): 322-329.
- [12] CHUNGY D, PAPADAKIS S E, YAMY K L. Simple models for assessing migration from food-packaging films[J]. *Food Additives & Contaminants*, 2002, 19(6): 611-617.
- [13] LICKLY T D, RAINEY M L, BURGERT L C, et al. Using a simple diffusion model to predict residual monomer migration considerations and limitations[J]. *Food Additives & Contaminants*, 1997, 14(1): 65-74.
- [14] HAMDANI M, FEIGENBAUM A, VERGNAUD J M. Prediction of worst case migration from packaging to food using mathematical models[J]. *Food Additives & Contaminants*, 1997, 14(5): 499-506.
- [15] BRIEN A O, 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.
- [16] BANER A, BRANDSCH J, FRANZ R, et al. The application of a predictive migration model for evaluating the compliance of plastic materials with European food regulations[J]. *Food Additives & Contaminants*, 1996, 13(5): 587-601.
- [17] 李颖, 张静, 郭莉, 等. 食品包装用塑料标识的现状和改进的必要性[J]. *塑料科技*, 2013, 41(6): 79-82.
- [18] PIRINGER O G, BANER A L. Plastic packaging: interaction with food and pharmaceuticals[M]. 2nd ed. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008: 501-503.