

Using Tablecurve 3D to Predict the Migration of Acrylonitrile in 3% Acetic Acid Simulants

Tingfei Liu*, Chunyan Sun, Danfeng Ye

Taizhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Taizhou
Email: *ltf@tz.ziq.gov.cn

Received: Jun. 14th, 2013; revised: Jul. 10th, 2013; accepted: Jul. 18th, 2013

Copyright © 2013 Tingfei Liu et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: The migration regularity of acrylonitrile in food simulant [3% (w/v) acetic acid] at different soak temperature and soak time was systematically studied by a GC-HS method. The three-dimensional surface fitting mode from tablecurve 3D software was adopted to form the fitted curve or the migration model by fitting the migration data. And the suitability of the model has also been validated by other 15 different samples. The experimental results indicate that, for all copolymerization of acrylonitrile plastic products, when the migration of acrylonitrile in one migration condition is known, the migration of acrylonitrile in other migration conditions can be calculated by using the model, which compared with the measured values are within 10% relative standard deviation. It shows that this model is reliable and widely applicable.

Keywords: Acrylonitrile; Plastic Products; Three-Dimensional Surface; Migration Model; GC-HS

利用 Tablecurve 3D 预测 3% 乙酸模拟物中丙烯腈迁移量值

刘艇飞*, 孙春燕, 叶丹凤

台州出入境检验检疫局, 台州
Email: *ltf@tz.ziq.gov.cn

收稿日期: 2013 年 6 月 14 日; 修回日期: 2013 年 7 月 10 日; 录用日期: 2013 年 7 月 18 日

摘要: 采用顶空气相色谱法, 系统研究了丙烯腈共聚塑料制品在 3% 乙酸水溶液(w/v, 下同)中不同浸泡温度、不同浸泡时间条件下丙烯腈的迁移规律。采用 Tablecurve3D 软件对迁移数据进行三维曲面拟合, 得到拟合曲面方程即迁移模型, 然后用另外 15 种不同的样品验证该模型的适宜性。实验结果表明, 对于丙烯腈共聚塑料制品, 在已知某一浸泡条件下的丙烯腈迁移量值, 即可根据该拟合曲面方程, 计算出其他浸泡条件下的丙烯腈迁移量值。该值与实测均值的相对差值在 10% 以内, 说明该拟合方程是可靠的、广泛适用的。

关键词: 丙烯腈; 塑料制品; 三维曲面; 迁移模型; 顶空气相色谱

1. 引言

(EU) NO 10/2011 法规^[1]对与食品接触的塑料制品中 800 多种物质的特定迁移量或特定总迁移量加以了限定。因此出口到欧盟的与食品接触塑料制品必须进行这些物质特定迁移量的检测, 并符合限量法规*通讯作者。

要求后才能顺利出口。而特定迁移量的检测要用合适的模拟物用于模拟该制品拟接触的食品种类, 选用合适的浸泡温度和浸泡时间进行迁移试验, 然后再检测迁移试验后模拟物中目标物的特定迁移量。当前, (EU) NO 10/2011 法规提出了几种可用于特定迁移量筛选的方案, 一种是通过检测塑料制品中的总迁移量; 另

一种是采用迁移效率更高的模拟物替代法规要求的常规模拟物；还有一种就是通过数学建模，建立计算结果高出实际迁移量的扩散模型来筛检相关物质的特定迁移量。前两种筛检方法并不能有效地解决浸泡条件复杂多变问题，而第三种筛检方法能通过研究得到的迁移模型，计算出不同浸泡温度和浸泡时间下的特定迁移量值，从而能有效地解决浸泡条件复杂多变的问题。

本研究主要针对丙烯腈共聚塑料制品(如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 ABS、丙烯腈-苯乙烯 AS 制品)，其中作为组分之一丙烯腈因聚合不完全而残留在制品中，在与食品接触的过程中会迁移进入食品，从而影响人体健康。(EU) NO 10/2011 法规规定其特定迁移量为不得检出，检出限为 0.01 mg/kg。丙烯腈具有挥发性，因此并不适合采用总迁移量筛检的方法；而且丙烯腈的检测是采用顶空气相色谱法，没有净化过程，很多提取效率较高的有机溶剂中会存在较大的干扰峰，因此也不适合第二种替代模拟物的筛检。因此本研究选择欧盟法规中规定的用来模拟酸性食品的 3% 乙酸水溶液(W/V)作为食品模拟物，来系统研究在该模拟物中丙烯腈在不同浸泡温度和不停浸泡时间条件下的迁移规律，并通过 Tablecurve 3D 数据分析软件进行迁移建模，并将建立的模型，成功应用于 3% 乙酸模拟物中丙烯腈迁移量的筛检。

2. 试验部分

2.1. 仪器与试剂

CP-3800 气相色谱仪，配备 TSD 氮磷检测器和 Combipal 顶空二合一自动进样器(美国 Bruker 公司)；FD 115 烘箱(德国 Binder 公司)；丙烯腈标准品(99.0%，德国 DR 公司)；丙腈标准品(99.5%，德国 DR 公司)；1,2-丙二醇碳酸酯为色谱纯；精制橄榄油、无水乙醇、冰乙酸均为分析纯；实验室用水为超纯水。

2.2. 丙烯腈迁移规律的研究

丙烯腈共聚制品参照 BS EN 13130-1:2004 或者 SN/T 2280-2009 标准^[2,3]中的实验条件浸泡后，参照 BS EN 13130-3:2004 或者 SN/T 2197-2008 标准^[4,5]用顶空气相色谱仪对迁移到食品模拟物中的丙烯腈进行分析。

本研究选择 3% 乙酸模拟物用于模拟酸性食品，分别选择浸泡温度为室温，20℃，40℃~100℃，每间隔 5℃，浸泡时间分别为 1 h 和 2 h。选择浸泡时间为 1 h~24 h，每间隔 1 h，浸泡温度分别为 40℃和 70℃。按照 3% 乙酸模拟物填充到塑料制品距边缘约 5 mm 处的填充法进行浸泡。然后使用配有氮磷检测器的顶空气相色谱测定各浸泡后模拟物中的丙烯腈含量，用于迁移规律的分析。

3. 结果与讨论

3.1. 不同浸泡条件下的丙烯腈迁移量值

按照丙烯腈迁移规律研究方案，分别对同一塑料制品进行不同浸泡条件下的丙烯腈迁移量进行检测，结果如表 1：

从上表可以看出，同一制品中丙烯腈迁移量随着浸泡温度的升高和浸泡时间的增加而增加，这也给后续迁移建模提供了必要条件。

3.2. 利用 Tablecurve 3D 软件进行迁移建模

将上表所得的迁移量数据输入到 Tablecurve 3D 软件^[6]中，选择三维曲面拟合，得到拟合后的三维曲面图(见图 1)。

3.3. 三维曲面拟合方程

根据图 1 从 Tablecurve 3D 软件中得出拟合方程如下：

$$Z = f_i \times (+7.1060585E - 003 - 3.4014686E - 004 \times X - 1.4376816E - 003 \times Y + 5.9472705E - 006 \times X^2 - 7.4832674E - 005 \times Y^2 + 7.7689293E - 005 \times XY - 1.221373E - 008 \times X^3 + 9.7145385E - 007 \times Y^3 - 5.4670037E - 007 \times X^2Y + 1.308372E - 006 \times XY^2)$$

其中 Z 为丙烯腈迁移量(mg/kg)， f_i 为拟合方程影响因子，X 为浸泡温度(℃)，Y 为浸泡时间(h)。

3.4. 拟合方程的验证

为验证拟合方程的适用性，即是否能满足其他塑料制品的要求，本研究选取了另外 15 种丙烯腈共聚制品，分别检测两种浸泡条件下的丙烯腈迁移量。利用其中一种浸泡条件和对应的丙烯腈迁移量值计算出该样品的 f_i 值，然后再通过拟合方程计算出另一种

利用 Tablecurve 3D 预测 3% 乙酸模拟物中丙烯腈迁移量值

Table 1. The migration regularity of acrylonitrile in 3% acetic acid stimulant
表 1. 3% 乙酸模拟物中丙烯腈迁移规律

序号	浸泡条件	丙烯腈迁移量(mg/kg)	序号	浸泡条件	丙烯腈迁移量(mg/kg)
1	20℃, 1 h	0.0024	37	40℃, 11 h	0.0099
2	40℃, 1 h	0.0029	38	40℃, 12 h	0.0104
3	45℃, 1 h	0.0038	39	40℃, 13 h	0.0113
4	50℃, 1 h	0.0047	40	40℃, 14 h	0.0116
5	55℃, 1 h	0.0057	41	40℃, 15 h	0.0126
6	60℃, 1 h	0.0069	42	40℃, 16 h	0.0134
7	65℃, 1 h	0.0078	43	40℃, 17 h	0.0144
8	70℃, 1 h	0.0092	44	40℃, 18 h	0.0148
9	75℃, 1 h	0.0115	45	40℃, 19 h	0.0157
10	80℃, 1 h	0.0131	46	40℃, 20 h	0.0167
11	85℃, 1 h	0.0146	47	40℃, 21 h	0.0181
12	90℃, 1 h	0.0163	48	40℃, 22 h	0.0187
13	95℃, 1 h	0.0194	49	40℃, 23 h	0.0201
14	100℃, 1 h	0.0215	50	40℃, 24 h	0.0223
15	20℃, 2 h	0.0026	51	70℃, 3 h	0.0134
16	40℃, 2 h	0.0033	52	70℃, 4 h	0.0146
17	45℃, 2 h	0.0047	53	70℃, 5 h	0.0164
18	50℃, 2 h	0.0057	54	70℃, 6 h	0.0183
19	55℃, 2 h	0.0069	55	70℃, 7 h	0.0206
20	60℃, 2 h	0.0079	56	70℃, 8 h	0.0124
21	65℃, 2 h	0.0091	57	70℃, 9 h	0.0239
22	70℃, 2 h	0.0116	58	70℃, 10 h	0.0254
23	75℃, 2 h	0.0127	59	70℃, 11 h	0.0277
24	80℃, 2 h	0.0141	60	70℃, 12 h	0.0286
25	85℃, 2 h	0.0157	61	70℃, 13 h	0.0303
26	90℃, 2 h	0.0172	62	70℃, 14 h	0.0323
27	95℃, 2 h	0.0201	63	70℃, 15 h	0.0346
28	100℃, 2 h	0.0230	64	70℃, 16 h	0.0368
29	40℃, 3 h	0.0039	65	70℃, 17 h	0.0400
30	40℃, 4 h	0.0048	66	70℃, 18 h	0.0430
31	40℃, 5 h	0.0058	67	70℃, 19 h	0.0471
32	40℃, 6 h	0.0063	68	70℃, 20 h	0.0498
33	40℃, 7 h	0.0067	69	70℃, 21 h	0.0524
34	40℃, 8 h	0.0072	70	70℃, 22 h	0.0555
35	40℃, 9 h	0.0080	71	70℃, 23 h	0.0583
36	40℃, 10 h	0.0089	72	70℃, 24 h	0.0638

浸泡条件下的丙烯腈迁移量值，拿该值和实测值比较以证明曲线的适用性。验证数据见表 2。

由表 2 可得，通过比较另外 15 种丙烯腈共聚塑料制品中丙烯腈迁移量在同一浸泡条件下的实测值

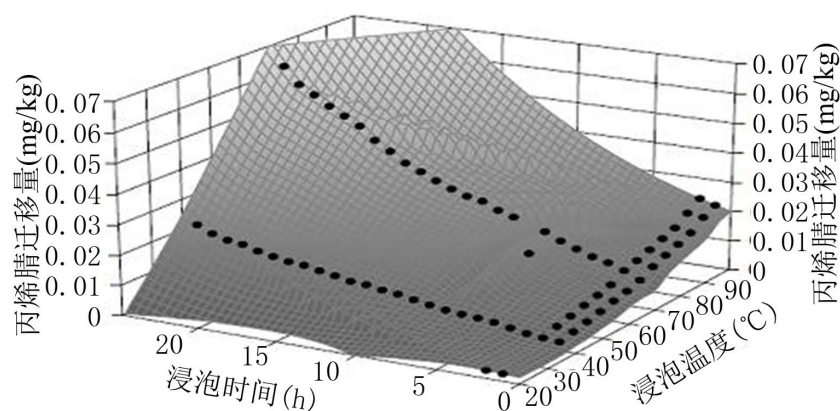


Figure 1. The Three-dimensional surface Chart of acrylonitrile in 3% acetic acid stimulant
图 1. 3% 乙酸模拟物中丙烯腈三维曲面图

Table 2. The validation data of acrylonitrile (3% acetic acid stimulant)
表 2. 丙烯腈迁移量验证数据(3% 乙酸模拟物)

样品名称	浸泡条件(1)	浸泡条件(2)	丙烯腈迁移量(1) (mg/kg)	丙烯腈迁移量(2) (mg/kg)	f_i 值	丙烯腈迁移量预 估值(mg/kg)	相对标准偏差(%)
样品 1	40°C, 2 h	100°C, 2 h	0.0045	0.0273	1.20	0.0268	1.83
样品 2	70°C, 2 h	40°C, 0.5 h	0.0126	0.0028	1.15	0.0030	7.14
样品 3	40°C, 2 h	100°C, 2 h	0.0059	0.0324	1.58	0.0351	8.33
样品 4	40°C, 2 h	60°C, 2 h	0.0077	0.0158	2.06	0.0165	4.43
样品 5	70°C, 2 h	100°C, 4 h	0.0019	0.0040	0.17	0.0043	7.50
样品 6	40°C, 2 h	100°C, 2 h	0.0044	0.0260	1.18	0.0262	7.69
样品 7	70°C, 2 h	40°C, 72 h	0.0086	0.225	0.78	0.238	5.78
样品 8	100°C, 2 h	40°C, 24 h	0.0229	0.0228	1.03	0.0224	1.75
样品 9	40°C, 4 h	70°C, 2 h	0.0036	0.0069	0.70	0.0077	11.6
样品 10	40°C, 24 h	70°C, 2 h	0.0228	0.0122	1.05	0.0115	5.73
样品 11	70°C, 2 h	60°C, 2 h	0.0037	0.0025	0.34	0.0027	8.00
样品 12	90°C, 2 h	70°C, 4 h	0.0346	0.0280	1.90	0.0263	6.07
样品 13	80°C, 6 h	100°C, 2 h	0.0455	0.0485	2.20	0.0491	1.24
样品 14	70°C, 2 h	50°C, 24 h	0.0106	0.0360	0.97	0.0362	0.56
样品 15	100°C, 4 h	70°C, 12 h	0.0296	0.0365	1.20	0.0338	7.40

注：表 2 中第 4 列对应第 2 列浸泡条件(1)下的丙烯腈迁移量(1)实测值，第 5 列对应第 3 列浸泡条件(2)下的丙烯腈迁移量(2)实测值，第 6 列影响因子 f_i 值是基于拟合方程以及第 2 列和第 4 列的值计算而得，第 7 列则是由计算得到的第 6 列 f_i 值并根据拟合方程和第 3 列浸泡条件(2)计算出来的丙烯腈迁移量预估值，最后比较第 7 列预估值和第 5 列实测值，得到第 8 列相对标准偏差。

和由拟合方程得到的预估值，除有 1 个样品的相对标准偏差大于 10% 外，其余均在 10% 以内，说明该拟合方程具有广泛的适用性和可靠性。

4. 结论

本研究通过一均匀的丙烯腈共聚塑料制品，系统

研究了在 3% 乙酸模拟物中丙烯腈迁移量关于不同浸泡温度和浸泡时间下的迁移规律，浸泡温度从室温，20°C，40°C~100°C(间隔 5°C)，浸泡时间从 1 h~24 h(间隔 1 h)，基本涵盖了日常检测中可能的浸泡温度和时间，研究结果表明丙烯腈迁移量随着浸泡温度的增高和浸泡时间的增大而增大。对所得到的迁移数据，采

用 Tablecurve 3D 软件进行三维曲面的拟合,得到拟合曲面方程,作为丙烯腈在 3% 乙酸模拟物中的迁移模型。通过另外 15 种不同丙烯腈共聚塑料制品分别在两种不同浸泡条件下的丙烯腈迁移量值,结合拟合曲面方程,比较由方程得到的预估值和实测值之间的相对标准偏差,基本上都在 10% 以内,能满足丙烯腈迁移量检测要求,可用于日常检测中丙烯腈的预估和筛选,从而能够大大地缩短检测周期,提高工作效率。

参考文献 (References)

- [1] EU. On plastic materials and articles intended to come into contact with food (Text with EEA relevance) [S]. (EU)10/2011.
- [2] BSI. Materials and articles in contact with foodstuffs—Plastics substances subject to limitation—Part 1: Guide to test methods for the specific migration of substances from plastics to foods and food simulants and the determination of substances in plastics and the selection of conditions of exposure to food simulants. [S]. BS EN 13130-1, 2004.
- [3] 周宇艳, 杨勇等. SN/T 2280-2009 食品接触材料——塑料中受限物质塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验方法和含量测定以及食品模拟物暴露条件选择的指南[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [4] BSI. Materials and articles in contact with foodstuffs—Plastics substances subject to limitation—Part 3: Determination of acrylonitrile in food and food simulants. BS EN 13130-3, 2004.
- [5] 林振兴, 鄂蓓蕾等. SN/T 2197-2008 食品接触材料——高分子材料食品及食品模拟物中丙烯腈的测定气相色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [6] 钟守炎, Y. S. Yang and C. Gao. 用 Tablecurve 3D 软件预测连续油管的直径增长[J]. 石油机械, 1999, 27(10): 22-23.