

化妆品塑料包装容器析出物迁移研究

向斌, 操恺, 王凤玲, 高妹芬, 闻诚, 刘扬眉

(江苏省产品质量监督检验研究院 国家食品包装产品质量监督检验中心, 南京 210007)

摘要:以化妆品(模拟物)和塑料容器为研究对象,通过设置不同储存温度和储存时间,考察高锰酸钾消耗量、蒸发残渣、重金属迁移和脱色实验等指标的变化,以揭示化妆品与塑料容器间析出物的迁移规律。试验结果表明:油脂类化妆品与塑料容器间的迁移情况较为严重。

关键词:化妆品; 塑料; 析出物; 迁移

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)11-0038-03

Study on Precipitate Migration of Plastic Containers of Cosmetics

XIANG Bin, CAO Kai, WANG Feng-ling, GAO Mei-fen, WEN Cheng, LIU Yang-mei

(Institute for Food Packaging Products Quality, Jiangsu Provincial Supervising and Testing Research Institute for Products Quality, Nanjing 210007, China)

Abstract: Cosmetics (simulants) and plastic containers were taken as object of study. Different storage temperature and time were set, and consumption of potassium permanganate, evaporation residue, heavy metals migration and discoloration were observed to reveal precipitate migration between cosmetics and plastic containers. The results showed that serious migration happens when the plastic materials contact with oil.

Key words: cosmetics; plastic; precipitate; migration

化妆品以涂擦、喷洒或其他类似方法,散布于人体表面任何部位(皮肤、毛发、指甲、口唇等)。如果化妆品中存在有毒有害物质,则有可能通过长时间的皮肤接触,对人体造成无法估计的伤害^[1-4]。目前,国内外对迁移试验的研究主要集中于食品及其包装容器的有毒有害物质的迁移,对于化妆品包装的研究非常少,至于化妆品与塑料容器的相容性、安全性评价的研究成果更是鲜有提及。

化妆品的主要成分由基质和辅料组成,基质组成了化妆品的主体,是化妆品的主要功能物质,常用的基质有油脂、蜡、粉类、胶质类、溶剂类(水、醇、酯、酮等)。辅材的作用是赋予化妆品成型、稳定、色香和其他特定作用,常用的辅材有表面活性剂、香精香料、色素、防腐剂、抗氧化剂、生化制品和其他添加剂(保湿剂、爽滑剂、收敛剂、特殊功效添加剂)。化妆品是成分极其复杂的多元体系,种类繁多、性能各异。单独一种特定化妆品往往不能表征其他化

妆品,另外对化妆品的微量分析比较复杂,因此通常借助于化妆品模拟物而不是真实化妆品本身开展迁移实验研究。一般来说,食品包装的要求要严于化妆品包装,借鉴食品模拟物的分类,使用水、乙酸、乙醇、正己烷,实际模拟水性、酸性、醇类、油脂类化妆品。

文中针对3种不同塑料材质的包装容器(PE, PP和PET),通过设置不同储存温度和储存时间,初步研究化妆品与塑料容器间析出物迁移规律。

1 试验

1.1 仪器设备

梅特勒-托利多电子分析天平(十万分之一);电热鼓风干燥箱;恒温水浴锅。

常规分析仪器:托盘天平、滴定管、蒸发皿、比色管、电炉等。

收稿日期: 2011-03-18

作者简介: 向斌(1982-),男,江苏宝应人,江苏省产品质量监督检验研究院工程师,主要研究方向为食品包装材料。

通讯作者: 刘扬眉(1981-),女,湖北黄石人,南京大学博士生,主要研究方向为食品包装材料安全性。

1.2 试剂与材料

试剂:乙酸、乙醇、正己烷、硫酸、高锰酸钾、草酸、硫化钠、硝酸铅、硝酸,所有试剂均为分析纯。

化妆品材料(模拟物):水、乙酸、乙醇、正己烷。

塑料容器:PE,PP,PET。

1.3 方法

高锰酸钾消耗量、蒸发残渣、重金属和脱色试验等指标测试,参照 GB/T 5009.60—2003《食品包装用聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯成型品卫生标准分析方法》。

2 结果与讨论

2.1 包装材料材质对高锰酸钾消耗量的影响

分别选用3种不同材质的包装材料,以水作为模拟物,在不浸泡和等效接触时间10,180和1080 d的情况下^[5-7],按照 GB/T 5009.60—2003 的方法测定高锰酸钾的消耗量,结果见图1。

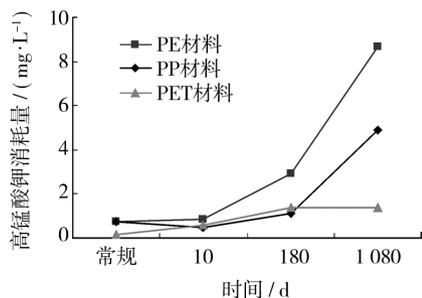


图1 PE/PP/PET材料的高锰酸钾消耗量随时间的变化

Fig. 1 The consumption of potassium permanganate of PE/PP/PET materials

从图1可以看出,3种材质的高锰酸钾消耗量均呈现出逐渐增加的趋势,其中PE材质的高锰酸钾消耗量随接触时间的延长增加较快,尤其是在6个月后,迁移量出现骤变,而PET材质的高锰酸钾消耗量增加较慢。这与文献所报道的温度大、时间长,则迁移量大,并且迁移量与时间和温度的关系是指数方式递增的结论相一致。

2.2 包装材料材质对蒸发残渣量的影响

选用PE,PP,PET3种不同材质,以4%乙酸、20%乙醇、水、正己烷作为模拟物,在不浸泡和等效接触时间10,180和1080 d的情况下,按照 GB/T 5009.60—2003 的方法测定蒸发残渣,结果见图2。

从图2a可以看出,PE和PET材质随着接触时间的增加,蒸发残渣基本保持不变,接触时间影响较

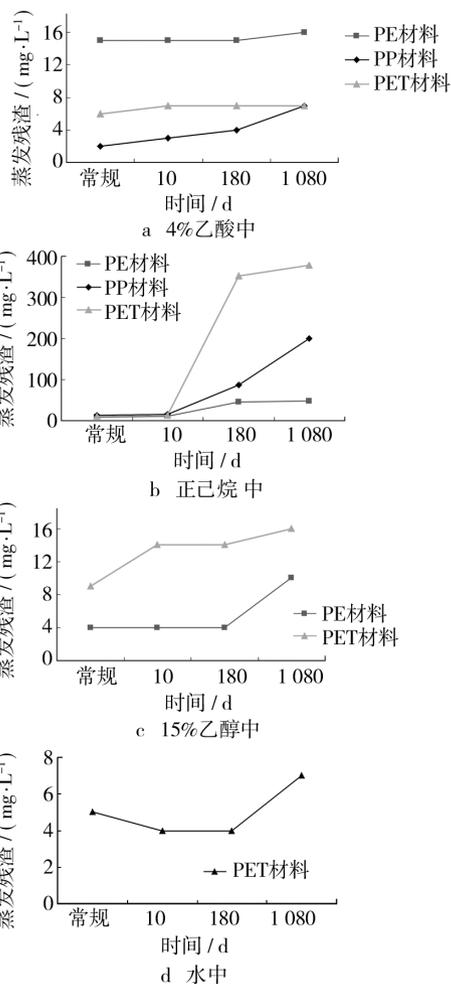


图2 不同材料在同种模拟物中的蒸发残渣的量

Fig. 2 The evaporation residue of different materials in different kinds of simulant

小;而PP随着时间变化较快,蒸发残渣增加2.5倍。

由图2b可以得到,3种材料在开始10 d蒸发残渣增加不明显,随后随时间变化较快。PP和PET材料蒸发残渣增加显著,接触180 d后,蒸发残渣分别为常规试验的7.3倍和35.3倍;接触1080 d后,蒸发残渣分别为常规试验的16.7倍和37.9倍。PE材料蒸发残渣量增加较为缓慢。

由图2c可得,PE材料在开始阶段蒸发残渣基本不变,在180 d后才会有所增加。PET材料蒸发残渣开始增加较快,随后基本保持平稳。

由图2d可得,PET材料随接触时间的增加,蒸发残渣基本保持平稳。

2.3 不同模拟物对蒸发残渣量的影响

考察不同模拟物(4%乙酸、20%乙醇、水、正己烷),在不同浸泡和等效接触时间10,180,1080 d的

情况下,按照 GB/T 5009.60—2003 的方法测定蒸发残渣,结果见图 3。

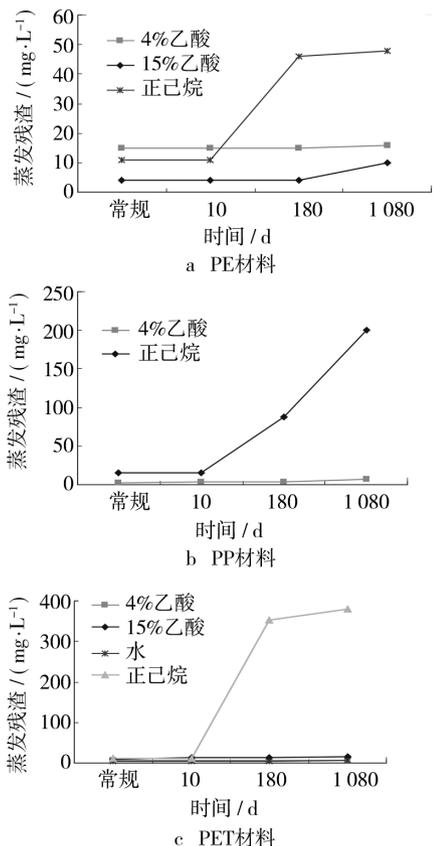


图 3 同种材料在不同模拟物中蒸发残渣的量

Fig. 3 The evaporation residue of same material in different kinds of simulant

从图 3a 可以看出,PE 材料与正己烷接触蒸发残渣最多,4%乙酸和 20%乙醇中物质迁移量很少,该实验结果与食品包装中物质的迁移结果一致。PE 材料与 4%乙酸接触,蒸发残渣基本不变;PE 材料与正己烷接触,开始阶段变化不明显,随后增加较快,在 180 d 后变化平稳;PE 材料与 20%乙醇接触,蒸发残渣增加较慢。

由图 3b 可以看出,PP 材料与正己烷接触蒸发残渣量增加明显,与 4%乙酸接触的蒸发残渣量变化不大。

由图 3c 可得,PET 材料与正己烷接触蒸发残渣量较高,随时间增加变化较快,在 180 d 后变化较慢;PET 材料与 4%乙酸、15%乙醇和水接触蒸发残渣较少,并且随时间增加变化不大。

2.4 不同材料脱色试验结果

选用 PE,PP,PET 3 种材质,用 4%乙酸、20%乙醇和水浸泡,在不同的迁移条件下,试验结果见表 1。

表 1 PE/PP/PET 材料的脱色试验结果

Tab. 1 The decolorization experiment result of PE/PP/PET materials

材质	迁移条件		标准值 (参考食品包装)	实验结果
	温度/°C	时间/d		
PE	室温	10	阴性	阴性
	40	10	阴性	阴性
	55	8	阴性	阴性
PP	室温	10	阴性	阴性
	40	10	阴性	阴性
	55	8	阴性	阴性
PET	室温	10	阴性	阴性
	55	8	阴性	阴性

从表 1 可以看出,在 3 种迁移条件下,3 种材质的化妆品包装均未出现变色现象,表明塑料容器中的色素没有向化妆品中迁移。

2.5 不同材质对重金属迁移的影响

选用 PE,PP,PET 3 种材质,以 4%乙酸为模拟物,在不同的迁移条件下,材料中重金属的迁移结果见表 2。

表 2 重金属的迁移试验结果

Tab. 2 The heavy metal migration experiment results

样品名称	迁移条件		试验条件		重金属 (以 Pb 计) /(mg·L ⁻¹)	标准值(参 考食品包装) /(mg·L ⁻¹)
	温度 /°C	时间 /d	温度 /°C	时间 /h		
PE	常规		60	2	<1	≤1
	室温	10	60	2	<1	≤1
	40	10	60	2	<1	≤1
	55	8	60	2	<1	≤1
PP	常规		60	2	<1	≤1
	室温	10	60	2h	<1	≤1
	40	10	60	2	<1	≤1
	55	8	60	2	<1	≤1
PET	常规		60	0.5	<1	≤1
	室温	10	60	0.5	<1	≤1
	40	10	60	0.5	<1	≤1
	55	8	60	0.5	<1	≤1

从表 2 可以看出,在所有常规和迁移实验中,样品重金属(以 Pb 计)指标均低于标准值 1 mg/L,远低于《化妆品卫生规范》中 40 mg/L 的限量值^[8]。表明塑料容器未向化妆品发生明显重金属迁移情况。

(下转第 44 页)

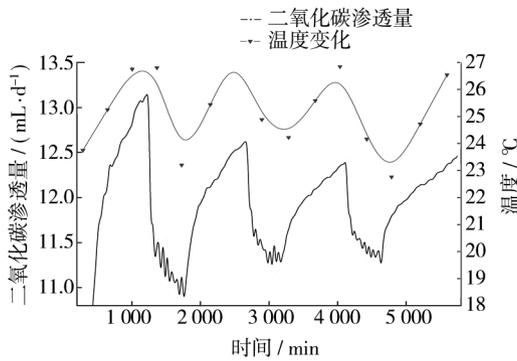


图3 温度变化对CO₂渗透率的影响

Fig. 3 Influence of temperature variation on carbon dioxide permeability

3 结论

就红外法而言,使用第3 d测试所得的CO₂渗透率通过Mocon的模拟公式进行计算,与实际测试所得的货架周期结果几乎一致,但是与常规方法相比,差异可能有20%,造成这一现象的原因是多方面的,测试方式的原理、检测数据和计算方法都对测试有影响。但在一段时间后,常规测试方法的数据波动性开始增加,因此其准确度可能有所干扰,而红外的测试方法无论是用时还是用料上都具有优势。

常规方法在测试后期其相对标准偏差有一定的变化,造成这一情况的原因可能是样品瓶间的差异在放置一段时间后有所放大。使用红外法的标准偏差

(上接第40页)

3 结论

1) PE,PP,PET 3种包装容器随着试验温度的增加、浸泡时间的延长,包装容器溶出物的迁移量大,并且这种迁移量与温度和时间的关系是以指数方式递增的,而非线性的。

2) 油脂类化妆品与塑料容器间迁移情况较为严重。

3) 未发现该3类塑料容器中的色素和重金属向化妆品发生明显迁移的情况。

参考文献:

[1] 裘炳毅. 化妆品化学与工艺技术大全[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.

优于常规方法,这是由于红外法可以有效避免机械等方面造成的读数差异。在高温环境下储存的碳酸饮料其货架周期将更短,而红外法可以有效地观察到这一情况,因此在碳酸饮料产品的检测标准中应该关注温度因素。

参考文献:

- [1] 承民联,刘春林. 阻隔性能测试方法[J]. 江苏石油化工学院学报, 1997, 9(4): 28-30.
- [2] 黄泽雄. 阻隔性塑料瓶材料与技术研发进展[J]. 国外塑料, 2005, 23(12): 38-40.
- [3] 李卫娜,杨云峰,王标兵,等. 高分子材料阻隔技术的研究进展[J]. 天津化工, 2008, 22(5): 15-17.
- [4] 谢新艺,薛华育. 高阻隔性塑料材料在食品包装中的应用[J]. 塑料包装, 2008, 18(1): 42-44.
- [5] 张卉子,张蕾. 高阻氧性PET果汁饮料瓶的研究发展趋势[J]. 包装工程, 2009, 30(8): 91-94.
- [6] 左晓峰. 碳酸饮料瓶的二氧化碳流失率的最新检测方法[J]. 检测与分析, 2009, 12(12): 35-37.
- [7] 段微微,王巍. 数据拟合技术在透气性测试方面的应用[J]. 辽宁化工, 2006, 35(3): 143-144.
- [8] 王巍,段微微. 瓶用聚酯薄膜气体渗透性能的比较[J]. 辽宁化工, 2006, 35(2): 79-81.
- [9] 陈黎敏,蔡惠平. 包装复合薄膜渗透性的模拟分析[J]. 包装工程, 2006, 27(204): 31-35.
- [10] 徐梅林. 阻隔性参数拟合——特殊温度下材料阻隔性参数的获取方法[J]. 印刷技术, 2005(2): 43.

- [2] 郭重山,钟炭,李小平. 化妆品包装材料微生物和有毒物质的检验研究[J]. 热带医学杂志, 2005(8): 517-519.
- [3] 侯常春,杨劲松,冯利红,等. 化妆品塑料容器有害物质释放的检测[J]. 中国公共卫生, 2004(3): 304.
- [4] 王志伟,孙彬青,刘志刚. 包装材料化学物迁移研究[J]. 包装工程, 2004, 25(5): 1-4.
- [5] CROSBY N T. Aspects of Analysis Migration of Contaminants[J]. Food Packaging Materials, 1981(4): 126.
- [6] HAO Y S. Simultaneous Screening and Determination Eight Phthalates in Plastic Products for Food Use by Sonication-assisted Extraction/GC-MS Methods[J]. Talanta, 2005, 66: 734-739.
- [7] 葛志荣,李元平,黄冠胜,等. 欧盟食品接触材料安全法规实用指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [8] 中华人民共和国卫生部. 化妆品卫生规范(2007版)[M].