

# 食品包装用 PET 容器中二甘醇的检测及迁移研究

王君, 王微山, 杨学军, 许超, 张智力, 武吉伟

(山东省产品质量监督检验研究院 山东省材料化学安全检测技术重点实验室, 济南 250103)

**摘要:** 采用气相色谱, 结合红外光谱技术, 对食品包装用 PET 容器中二甘醇的存在状态、含量以及迁移规律进行了系统研究, 同时建立了一种快速准确检测 PET 食包容器中二甘醇总量和单体含量的外标方法。结果表明, 二甘醇以链间醚键和游离单体 2 种形态并存于 PET 中, 并以醚键形式为主; 迁移结果表明, 在最苛刻的条件下, 二甘醇在酸类食品中的迁移量最大, 并且随温度的升高和迁移时间的延长而增加。

**关键词:** 二甘醇; 存在状态; 气相色谱; 迁移; 食品模拟液

**中图分类号:** TB487; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)19-0028-05

## Study on Detection and Migration of Diethylene Glycol in PET Food Packaging Containers

WANG Jun, WANG Wei-shan, YANG Xue-jun, XU Chao, ZHANG Zhi-li, WU Ji-wei

(Shandong Supervision and Inspection Institute for Product Quality, Shandong Provincial Key Laboratory of Test Technology for Material Chemical Safty, Jinan 250103, China)

**Abstract:** By combining GC and FTIR characterization, the existing form, content and migration of diethylene glycol (DEG) in PET container for food packaging were investigated. In addition, a fast and accurate external standard method was established to determine the total quantity and monomer quantity of DEG remained in PET container. The results showed that DEG molecules existed in the PET are in the form of interchain aether bonds and monomers, and the previous form dominates. Furthermore, the DEG migration results revealed that the migration quantity is the highest in an acid food simulant under the most severe condition; the migration quantity increases with temperature rising and time extending.

**Key words:** diethylene glycol; existing form; GC; migration; food simulant

食品安全已成为当前社会的热点问题, 甚至牵涉到食品包装材料的安全性探讨。PET 作为热塑性饱和聚酯树脂中一种产量最大、应用最广的食品包装材料, 在其生产过程中容易产生各种小分子, 其中二甘醇(DEG)就是在其酯化或酯交换阶段产生的一种有害物质<sup>[1-2]</sup>。另外, 部分厂家出于工艺的需要, 还会在 PET 生产中人为加入二甘醇<sup>[3]</sup>。如果 PET 成品中残留有过量二甘醇或该物质迁移到被包装的食品中, 就会造成污染, 甚至威胁人体健康。

理论上, PET 生产副反应阶段产生的二甘醇以游离单体、链内与链端分子 3 种形式存在<sup>[4]</sup>, 其中能迁移到食品中的应为二甘醇单体。现有的方法(包括

国家现行标准)大都是对纤维级 PET 切片中的二甘醇总量进行检测<sup>[5-8]</sup>, 却对 PET 食品包装容器中的二甘醇存在状态和游离单体含量的检测缺乏研究。

同样, 对于食品用 PET 包装材料中二甘醇的迁移研究, 国内外关注也较少。早期, Freire 等人研究发现二甘醇等挥发物和低聚物在 3 种水性食品模拟液中的迁移量都很低<sup>[9]</sup>。随着 PET 再生产业的诞生, Bentayeb 等人研究了 PET 再生料中二甘醇的特定迁移, 发现在 3 种水性食品模拟液中二甘醇迁移量均小于 1 mg/kg<sup>[10]</sup>, 远低于欧盟规定的特定迁移限量 20 mg/kg<sup>[11]</sup>。我国还没有这方面的限量规定, 对食品用 PET 包装材料中化学物的迁移研究也较少<sup>[12]</sup>, 特别对二甘

收稿日期: 2011-08-22

基金项目: 山东省质量技术监督局科研项目(2009KYZ06)

作者简介: 王君(1980—), 女, 河北人, 博士, 山东省产品质量监督检验研究院中级工程师, 主要从事包装材料的安全检测与研究。

醇的迁移研究更是寥寥无几,只是参考欧盟技术标准提供了食品模拟液中二甘醇的检测方法<sup>[13]</sup>。

笔者首先研究了食品包装用 PET 容器中二甘醇的存在状态,同时制定了二甘醇总量和残留单体含量的检测方法,进而系统研究了 PET 食包中二甘醇的迁移规律,为迁移模型的预测提供一定的实验数据。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

仪器:气相色谱仪(SATURN2200,美国瓦里安有限公司);超声波清洗器(KQ-500DB,昆山超声仪器有限公司);分析天平(BS224S,赛多利斯科学仪器有限公司);不锈钢反应管(上海法孚莱能源技术有限公司);红外光谱仪 FTIR (Nicolet710,美国尼高力公司)。

试样:500 mL 无色洁净食品用 PET 瓶。试剂:甲醇、乙醇、二甘醇均为色谱纯,购自百灵威化学技术有限公司;乙酸、正己烷等其他试剂均为国产分析纯;实验用水为 3 次蒸馏水。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 试样的红外表征

将 PET 试样瓶直接压置于样品座上,在 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内扫描,采集样品的红外光谱图。

#### 1.2.2 试样中二甘醇总量和单体含量的测定

将试样粉碎至单个颗粒 $\leq 0.02$  g 的细小颗粒,混合均匀,准确称取 1.0 g 样品于不锈钢反应管中,加入 30 mL 酯交换液(质量浓度为 0.03 mg/mL 乙酸的甲醇溶液),将不锈钢反应管拧紧,放入烘箱中,在 210  $^{\circ}\text{C}$  反应 2 h 后取出,冷却、过滤至 50 mL 棕色容量瓶中,并用甲醇定容,吸取 0.8  $\mu\text{L}$  滤液进行色谱分析,所测即为试样中二甘醇总量。

同样,准确称取粉碎后的试样 5.0 g 于具塞三角瓶中,加入 15 mL 乙醇,超声提取 20 min,再用 5 mL 乙醇重复超声 2 次,合并提取液并用乙醇定容至 25 mL,吸取 1  $\mu\text{L}$  滤液进行色谱分析,即为试样中二甘醇单体含量。

#### 1.2.3 气相色谱条件

气相色谱仪,带有氢火焰离子化检测器(FID)。色谱柱:DB-FFAR 毛细管柱(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.50  $\mu\text{m}$ );氮气流速:25 mL/min;氢气流速:30 mL/min;空气流速:300 mL/min;柱温:200  $^{\circ}\text{C}$ ;进样口温度:250

$^{\circ}\text{C}$ ;检测器温度:250  $^{\circ}\text{C}$ ;分流进样,分流比为 100:1。

#### 1.2.4 试样中二甘醇的迁移

食品模拟物的选取:依据 GB/T 23296.1—2009<sup>[14]</sup>、美国食品药品监督管理局(FDA)<sup>[15]</sup>和欧盟法规及其修改案<sup>[16-18]</sup>中对迁移实验条件及食品模拟液的系列规定,确定以蒸馏水、4%(体积分数)乙酸水溶液、15%(体积分数)乙醇水溶液、95%(体积分数)的乙醇作为食品模拟液,分别模拟水性食品、酸性食品、酒精类食品和脂肪类食品。

迁移实验:按 GB 5009.60—2003<sup>[19]</sup>的浸泡方法,将 PET 试样分别置于上述 4 类模拟液中,考察浸泡温度(25,40,60,80,100  $^{\circ}\text{C}$ )和时间(1,2,3,4 h)对二甘醇迁移的影响。依据 GB/T23296.18—2009<sup>[13]</sup>对水性食品模拟液中二甘醇的测定方法进行检测分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PET 容器中二甘醇的存在状态

为了验证二甘醇在 PET 成品中的存在形态,采用红外光谱对食品包装用 PET 容器进行了表征,结果见图 1,各峰的归属见表 1。

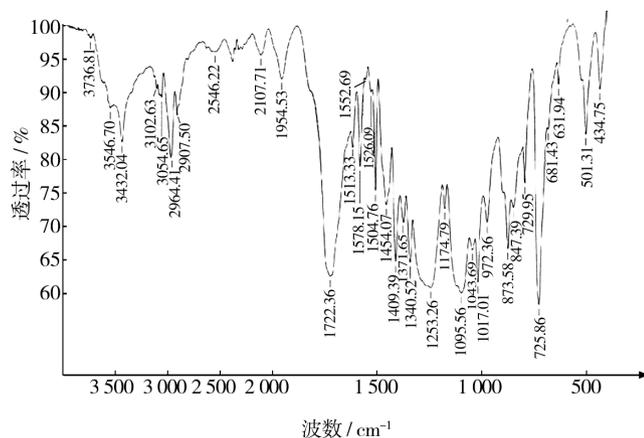


图 1 食品包装用 PET 容器的红外光谱  
Fig. 1 Infrared spectrum of PET container used for food packaging

根据波谱分析<sup>[20]</sup>,3 432  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰应为 O—H 伸缩振动峰,考虑到 PET 分子结构,该峰应为 PET 中二甘醇的末端基。波数为 1 722  $\text{cm}^{-1}$  的强吸收峰归属于 PET 分子链内特征基团“C=O 伸缩振动”峰,为 PET 分子的典型特征峰。1 243  $\text{cm}^{-1}$  处宽而强的吸收峰为酯链中“C—O 伸缩振动”峰,实际上

表 1 食品包装用 PET 红外谱图中特征峰的归属

Tab.1 Band assignments for the infrared spectrum of PET used for food packaging

波数/ $\text{cm}^{-1}$	归属
3432	DEG 分子末端基 O—H 伸缩振动
3054	芳香环 C—H 伸缩振动
2964, 2907	脂肪链 C—H 伸缩振动
1954	PET 芳环振动
1722	PET 中 C=O 伸缩振动
1613, 1454, 1409, 1341	PET 中芳环骨架伸缩振动
1243	PET 中 C—O 伸缩振动
972	PET 链内 O—CH <sub>2</sub> 伸缩振动

是有 2 个不对称耦合振动 C—C—O 和 O—C—C 共同组成。972  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰归属于 PET 链内 O—CH<sub>2</sub> 伸缩振动峰, 该基团可能为 PET 分子链中的二甘醇链内醚键。通过分析初步推断 PET 聚酯链中含有游离的二甘醇单体(或链端 DEG)以及以链间醚键形式存在的 DEG。

为了进一步验证 PET 容器内是否存在游离单体, 采用甲醇酯降解提取 PET 容器中的全部二甘醇, 以及用超声提取游离单体, 并通过对比两者含量对二甘醇的存在状态做进一步分析研究。

## 2.2 食品包装用 PET 容器中二甘醇的检测

### 2.2.1 PET 容器中二甘醇总量的测定

将 PET 链内全部二甘醇在高温条件下, 利用甲醇降解成游离单体, 通过气相色谱柱将单体分离, 并测其含量。所测得的二甘醇应包括以所有形式存在的分子, 即为 PET 容器中二甘醇的总含量。通过方法的对比验证, 实验最终确定了一种外标方法: 采用气相色谱对系列二甘醇的甲醇标准溶液进行检测, 将二甘醇质量浓度与峰面积分别作横、纵坐标绘制标准曲线, 见图 2, 线性拟合方程为:

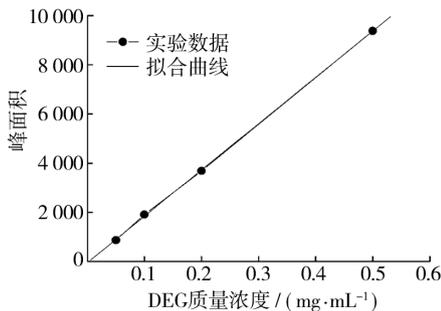


图 2 气相色谱检测 PET 容器中 DEG 总含量的外标曲线

Fig. 2 External standard curve of the total quantity of DEG in PET containers determined by GC

$$Y = 1.883 \times 10^4 - 45.333 X \quad (1)$$

线性相关系数  $R = 0.99992$ , 方法回收率为 101%。

根据制定的该外标法对 PET 试样瓶中二甘醇含量进行了测定, 见图 3, 依据式(1)计算二甘醇总含量为 12.5 g/kg, 即 1.25%。

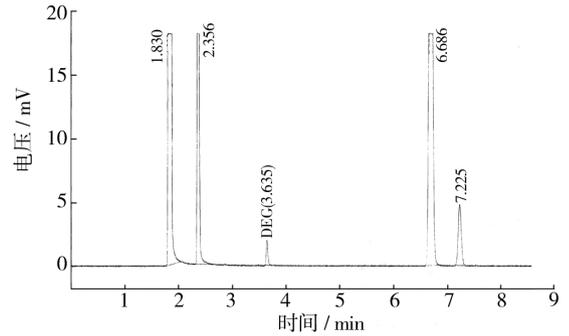


图 3 PET 容器中二甘醇总含量测定的气相色谱图

Fig. 3 Gas chromatography for determination of the total quantity of DEG in PET containers

出峰顺序依次为: 甲醇(1.830 min)、乙二醇(2.356 min)、二甘醇(3.635 min)、对苯二甲酸二甲酯(6.686 min)、异丙醇(7.225 min)。

### 2.2.2 PET 容器中二甘醇单体含量的测定

为了检测 PET 容器中的游离二甘醇, 采用乙醇做提取溶剂, 超声处理样品, 然后通过气相色谱柱分离, 并测其含量, 因在该过程中无降解反应, 所测结果应为游离单体含量。试验首先配置二甘醇的系列乙醇标准溶液, 采用气相色谱进行测定, 同时绘制标准曲线, 见图 4。线性拟合方程为:

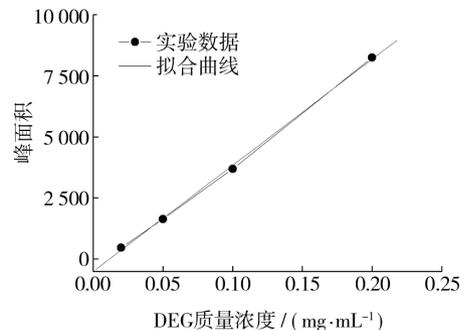


图 4 气相色谱检测 PET 容器中二甘醇单体含量的外标曲线

Fig. 4 External standard curve of the quantity of DEG monomers in PET containers determined by gas chromatography

$$Y = 4.341 \times 10^4 - 506.4 X \quad (2)$$

线性相关系数  $R = 0.999\ 48$ , 方法回收率为 109%。

同样将 PET 试样瓶粉碎处理, 采用气相色谱对游离二甘醇进行检测, 根据式(2)计算得到 PET 试样瓶中二甘醇单体含量为 0.1 g/kg, 即 0.01%。

通过对比, PET 容器中二甘醇总含量(1.25%)远高于单体含量(0.01%), 结合上述红外光谱结果, 可得出以下结论: 食品包装用 PET 容器中存在以醚键形式的二甘醇以及低量的游离单体; 研究建立了外

标-气相色谱法检测食品包装用 PET 容器中的二甘醇总量和单体含量的方法, 线性相关系数分别为  $R = 0.999\ 92$  和  $R = 0.999\ 48$ , 方法回收率为 101% 和 109%。

### 2.3 食品包装用 PET 容器中二甘醇的迁移规律

为进一步考察 PET 食品包装容器中二甘醇单体是否迁移进被包装食品中, 采用气相色谱方法检测并总结了不同条件下二甘醇的迁移规律, 结果见图 5。

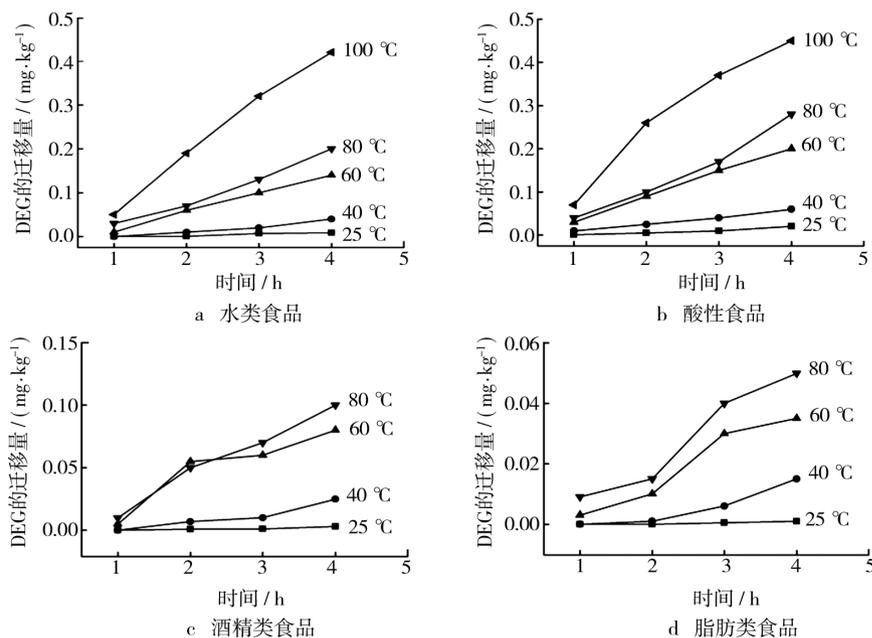


图 5 不同条件下 PET 容器中二甘醇在 4 类食品模拟液中的迁移量

Fig. 5 Migration mass of DEG from PET container to four food simulants under different conditions

从图 5 可知, 4 类食品模拟液中都程度不同地检测出了二甘醇。在最苛刻的条件下, 二甘醇在 95% 乙醇(脂肪类食品模拟液)中的迁移量是很低的, 仅约为 0.05 mg/kg; 而在 4% 乙酸水溶液(酸性食品模拟液)中的迁移量可达 0.45 mg/kg。综合试验结果发现, 在相同迁移温度和时间下, 二甘醇的迁移量大小关系为: 4% 乙酸 > 蒸馏水 > 15% 乙醇 > 95% 乙醇, 即酸类食品 > 水类食品 > 酒精类食品 > 油类食品, 其迁移速率也遵循这个规律。理论上, 二甘醇属于水溶性醇类物质, 含有羟基基团( $-OH$ ), 在高温条件下有可能与酸类物质的羧基( $-COOH$ )发生微量的酯化反应或者存在强烈的氢键作用, 因此 DEG 较易迁移进酸类食品中, 而根据“相似相容原理”, 水溶性的二甘醇在油类食品中较难发生迁移。

另外, 从图 5 中还可明显看出, 对于每种食品模

拟液, 在实验所测温度范围、相同迁移时间下, 二甘醇的迁移量随温度的升高而增加, 特别是在较长迁移时间下(如图 5 中 4 h), 迁移量随温度升高而急剧增加。

同样, 在同类食品模拟液和相同温度下, 随着迁移时间的增加, 二甘醇的迁移量也逐渐增加, 且温度越高(见图 5 中 80 °C 或 100 °C 曲线), 曲线斜率越大, 表明二甘醇的迁移速率越大。然而, 在实验所测时间内(4 h), 二甘醇的迁移仍未达饱和。下一步的工作重点正是对 PET 食品包装中二甘醇饱和迁移的研究以及迁移模型的建立。

### 3 结论

对食品包装用 PET 容器中二甘醇的存在状态、含量以及迁移规律进行了系统研究。主要得出以下

结论:(1) 食品包装用 PET 容器中二甘醇以链间醚键和游离单体 2 种形态存在,并以醚键形式为主;(2) 在最苛刻条件下,PET 容器中的二甘醇在水、4%乙酸、15%乙醇、95%乙醇 4 种食品模拟液中,二甘醇在 4%乙酸模拟液中的迁移量最大,并且迁移量随浸泡时间的延长和温度的升高而增加;(3) 分别建立了食品包装用 PET 容器中二甘醇总量和单体含量的快速准确的外标检测方法,线性相关系数分别为  $R = 0.999\ 92$  和  $R = 0.999\ 48$ ,方法回收率分别为 101% 和 109%。

### 参考文献:

- [1] 张忠安,王金堂. PET 酯化反应过程中的二甘醇生成[J]. 合成树脂及塑料,2004,21(5):44-46.
  - [2] 何仁文,严枫,何进章,等. 聚酯合成中二甘醇生成动力学及其在反应器设计和运转中的控制[J]. 合成纤维工业,1982(2):4-10.
  - [3] 王朝生,李建武,韩庆祥,等. 二甘醇对涤纶染色性能的影响[J]. 合成纤维工业,2009,32(5):33-35.
  - [4] 刘方,于宝辉. 聚酯中二甘醇的影响因素及控制方法[J]. 聚酯工业,2004,17(3):41-43.
  - [5] 王怀功,兰晓丽. 聚酯切片中二甘醇的气相色谱分析[J]. 分析化学,2000,28(5):658-658.
  - [6] 王怀功,张富刚. 气相色谱法分析 PET 中 DEG[J]. 聚酯工业,2000,13(4):24-26.
  - [7] 上海合成纤维研究所. 气相色谱法测定聚对苯二甲酸乙二醇酯中二甘醇含量[J]. 合成纤维,1977(1):48-55.
  - [8] GB/T 14190-2008,纤维级聚酯切片(PET)试验方法[S].
  - [9] FREIRE M T D, DAMANT A P, CASTLE L, et al. Thermal Stability of Polyethylene Terephthalate(PET): Oligomer Distribution and Formation of Volatiles[J]. Packaging Technology and Science,1999,12:29-36.
  - [10] BENTAYEB K, BATLLE R, ROMERO J, et al. UPLC-MS as a Powerful Technique for Screening the Nonvolatile Contaminants in Recycled PET[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry,2007,388:1031-1038.
  - [11] EN 13130-7:2004, Materials and Articles in Contact with Foodstuffs-plastics Substances Subject to Limitation-Part 7: Determination of Monoethylene Glycol and Diethylene Glycol in Food Simulants[S].
  - [12] 孙彬青,王志伟,刘志刚. 用气相色谱分析 PET 瓶中化合物的迁移[J]. 包装工程,2006,27(5):79-81.
  - [13] GB/T 23296.18-2009,食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中乙二醇与二甘醇的测定 气相色谱法[S].
  - [14] GB/T 23296.1-2009,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和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南[S].
  - [15] Food and Drug Administration. Guidance for Industry: Preparation of Premarket Submissions for Food Contact Substances: Chemistry Recommendations. (余不详)
  - [16] Council Directive 82/711/EEC, Laying Down the Basic Rules Necessary for Testing Migration of the Constituents of Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs[S].
  - [17] Council Directive 93/8/EEC, Amending Council Directive 82/711/EEC, Laying Down the Basic Rules Necessary for Testing Migration of Constituents of Plastic Materials and Articles Intended to Come Into Contact with Foodstuffs[S].
  - [18] Council Directive 97/48/EC, Amending Annex II (Technical Regulations Standards Testing and Certification) to the EEA Agreement[S].
  - [19] GB 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的分析方法[S].
  - [20] HOLLAND B J, HAY J N. Analysis of Comonomer Content and Cyclic Oligomers of Poly(ethylene terephthalate)[J]. Polymer,2002,43:1797-1804.
- ~~~~~
- (上接第 7 页)
- [2] 王军,王志伟. 半正弦波激励下考虑易损件的正切型包装系统冲击特性研究[J]. 振动与冲击,2008,27(1):167-168.
  - [3] 王军,王志伟. 考虑易损件的正切型包装系统冲击破边界面研究[J]. 振动与冲击,2008,27(2):166-167.
  - [4] 王振林,吴长富,奚德昌. 物品包装系统位移损坏边界[J]. 振动工程学报,1998,11(4):434-441.
  - [5] 张英世. 斜支承弹簧系统的振动[J]. 机械强度,1992,14(2):54-59.
  - [6] 吴晓,罗佑新,吴扬. 斜支承弹簧减振系统竖向非线性自振研究[J]. 振动与冲击,2008,27(8):85-87.
  - [7] 吴晓,杨立军. 斜支承弹簧减振系统的固有振动[J]. 空间结构,2008,14(4):50-52.
  - [8] 陈安军. 斜支承弹簧包装系统非线性振动特性分析[J]. 包装工程,2009,30(11):20-22.
  - [9] 陈安军. 矩形脉冲激励下斜支承弹簧系统冲击特性的研究[J]. 振动与冲击,2010,29(10):225-227.