

食品包装

掺杂废旧料聚乙烯塑料成型品的检测与鉴别

严欣, 张胜军

(新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院, 乌鲁木齐 830011)

摘要: 目的 利用 GB 9687—1988《食品包装用聚乙烯成型品卫生标准》国家标准鉴别聚乙烯成型品中聚乙烯废旧料的含量。方法 选用高密度(HDPE)聚乙烯、低密度(LDPE)聚乙烯混合料为主要原料, 其中掺杂 8 种不同比例的回收料, 经吹塑加工成成型品后, 分别进行感官指标、蒸发残渣、高锰酸钾消耗量、重金属及脱色试验。结果 废旧料添加质量分数从 0 逐渐增大至 100%时, 制品色泽逐渐由白色变成咖啡色, 蒸发残渣含量逐渐降低。结论 当废旧料添加质量分数大于 30%时, 可通过感官指标中色泽辨别产品中是否添加废旧料。建议在 GB 9687—1988《食品包装用聚乙烯成型品卫生标准》中量化感官指标, 同时增加荧光增白剂项目。

关键词: 废旧料; 聚乙烯成型品; 卫生性能

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)19-0074-04

Determination and Identification of Polyethylene Products Doped with Recycling Plastics

YAN Xin, ZHANG Sheng-jun

(Product Quality Supervision and Inspection Institute of Xinjiang Uygur Autonomous Region, Urumchi 830011, China)

ABSTRACT: The work aims to identify polyethylene recycling plastics in polyethylene products by GB 9687—1988 *Hygienic Standard for Polyethylene Products Used as Food Containers and Tablewares*. Eight kinds of different proportions of the recycled materials were mixed into the mixture of high density polythene (HDPE) and low density (LDPE) used as main raw materials. After blow molding and forming, sensory index test, evaporate test, potassium permanganate consumption test, heavy metal (by Pb) test and decolorization test were carried out respectively. When recycling plastics additive amount increased from 0% (mass fraction) to 100%, the color of product changed from white to brown, and evaporation residue gradually reduced. In conclusion, when recycling plastics additive amount exceeds 30%, recycling plastics can be identified by color in sensory index test. It is advised to increase quantitative sensory index and fluorescent whitening agent index in GB 9687—1988 *Hygienic Standard for Polyethylene Products Used as Food Containers and Tablewares*.

KEY WORDS: recycling plastics; polyethylene products; hygienic performance

近几年由于食品安全事件的频繁曝光, 大众对食品安全及食品相关产品的质量安全关注度越来越高。对于食品塑料包装类制品使用废旧回收料的安全隐患, 主要是塑料在加工过程中使用的添加剂和助剂中的有害物质会在食品塑料包装使用期间

迁移到食品中^[1-3], 存在危害人身健康的风险。目前国家尚未出台相应的废旧塑料鉴别方法的国家标准。研究者们已经进行的鉴别聚乙烯废旧料的方法主要有红外光谱法、热分析法、气相色谱质谱联用、机械物理性能分析等^[4-12]。袁聪慧等^[13]采用

收稿日期: 2016-03-29

基金项目: 国家自然科学基金(21364014); 乌鲁木齐市科学技术计划(G121110003)

作者简介: 严欣(1983—), 女, 新疆人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品塑料包装类产品的研究和检验。

热重分析仪分析了新料与多种市售高密度聚乙烯(HDPE)回收料的热失重行为,发现回收料的热失重重要高于新料。但值得注意的是对聚乙烯食品包装塑料制品中废旧料的鉴别也只是集中在原料树脂,而针对成型品方面的鉴别方法研究还比较少。

GB 9687—1988《食品包装用聚乙烯成型品卫生标准》作为聚乙烯成型品的通用卫生标准,现今被广泛应用于食品包装行业与质检行业,用来判定产品质量,其主要项目有感官指标、蒸发残渣、高锰酸钾消耗量、重金属及脱色试验。文中选用高密度(HDPE)聚乙烯、低密度(LDPE)聚乙烯混合料为主要原料,其中掺杂 8 种不同比例的回收料,经吹塑加工成成型品后,分别进行感官指标、蒸发残渣(4%乙酸、65%乙醇、正己烷)、高锰酸钾消耗量、重金属及脱色试验,研究掺杂不同比例聚乙烯废旧回收料的成型品的卫生性能指标变化并加以讨论。

1 实验

1.1 试剂与仪器

仪器:电子天平,型号 AL204,梅特勒-托利多仪器有限公司;数显式鼓风干燥箱,101-2A,天津市泰斯特仪器有限公司;玻璃蒸发皿、烧瓶、滴定管、色度仪,型号 ZB-A,杭州纸邦仪器有限公司。

试剂:蒸馏水、冰乙酸(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、正己烷(分析纯)、高锰酸钾标准滴定溶液(0.01 mol/L)、草酸标准滴定溶液(0.01 mol/L)、铅标准溶液(10 μg/mL)、硫化钠溶液等。

1.2 含有不同比例废旧回收料的成型品制备

聚乙烯成型品加工过程:原材料→挤出、吹塑或注塑、拉伸、吹塑(一次成型或二次加工)→检验→包装。原料选取高密度聚乙烯,牌号 6095;低密度聚乙烯,牌号 5502;市售聚乙烯废旧回收料。废旧料的添加质量分数依次为 0, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 100%, 对应样品编号为 1—8 号。

1.3 测试过程

1) 感官指标。目测及色度检测^[14],指标要求色泽正常,无异味、无异嗅、无异物。采用评定标

准为 GB 9687—1988《食品包装用聚乙烯成型品卫生标准》及 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的分析方法》,按照标准要求评定人为 3 人。

2) 蒸发残渣。试样经各种溶液浸泡后,模拟接触酸、酒、油等不同性质食品的情况。将试样分别用体积分数为 4%乙酸、体积分数为 65%乙醇以及正己烷浸泡,按接触面积每平方厘米加浸泡液 2 mL。具体分析步骤参见 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的分析方法》。浸泡条件为:乙酸(4%), 60 ℃, 120 min; 正己烷, 20 ℃, 120 min; 乙醇(65%), 20 ℃, 120 min。

3) 高锰酸钾消耗量。试样经用浸泡液浸泡后,测定其高锰酸钾消耗量,表示可溶出有机物质的含量。具体分析步骤参见 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的分析方法》。

4) 重金属。浸泡液中重金属(以铅计)与硫化钠作用,在酸性溶液中形成黄棕色硫化铅,与标准比较颜色不得更深,即表示重金属含量符合标准。具体分析步骤见 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的分析方法》。

5) 脱色试验。取洗净试样,用沾有冷餐油、乙醇(65%)的棉花,在接触食品部位的小面积内,用力往返擦拭 100 次,棉花上不得染有颜色。

1.4 数据处理

1) 蒸发残渣按照式(1)计算:

$$X = \frac{(m_1 - m_2)}{200} \times 1000 \quad (1)$$

式中: X 为试样浸泡液蒸发残渣的残留质量浓度(mg/L); m_1 为样品浸泡液蒸发残渣(mg); m_2 为空白浸泡液蒸发残渣(mg)。

2) 高锰酸钾消耗量按照式(2)计算:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)c \times 31.6 \times 1000}{100} \quad (2)$$

式中: X 为试样中高锰酸钾消耗量(mg/L); V_1 为样品浸泡液滴定时消耗高锰酸钾溶液的体积(mL); V_2 为空白滴定时消耗高锰酸钾溶液的体积(mL); c 为高锰酸钾溶液的实际浓度(mol/L); 31.6

为与 1.0 mL 高锰酸钾标准滴定标准溶液 ($c(1/5 \text{ KMnO}_4)=0.001 \text{ mol/L}$) 相当的高锰酸钾的质量(mg)。

2 结果讨论

2.1 感官指标

经过目测同时辅助色度检验, 含不同比例废旧料的聚乙烯成型品见图 1, 感官结果见表 1。

表 1 不同比例废旧料的聚乙烯成型品的感官结果
Tab.1 Sensory test results of polyethylene products with different recycling plastics content

编号	色泽	色度/%	异味	异嗅	异物
1	白色	61.56	无	无	无
2	乳白色	56.36	无	无	无
3	淡黄色	46.86	无	无	无
4	黄色	45.99	无	无	无
5	黄色	44.87	无	无	无
6	黄色	36.97	无	无	无
7	咖色	35.22	无	无	无
8	咖色	28.40	无	无	无

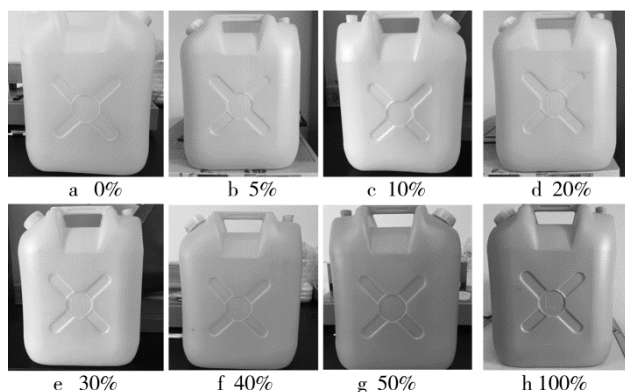


图 1 不同废旧料添加比例聚乙烯成型品

Fig.1 Polyethylene products with different recycling plastics contents

由图 1 和表 1 可以看出, 随着添加比例的增大, 目测样品颜色由白色变成黄色直至咖色, 这点也通过色度值由大变小进一步验证。异味、异嗅、异物无明显变化。颜色的变化主要是聚合物在加工过程中受到高温、剪切作用时的降解和氧化造成的。

2.2 蒸发残渣

添加不同比例废旧料的聚乙烯成型品蒸发残渣的结果见表 2 和图 2。由图 2 可以看出, 随着废旧料添加比例的增大, 3 种溶剂蒸发残渣的含量是

呈线性降低的。蒸发残渣是指在模拟制品与醋酸、乙醇、食用油接触时迁移出来的不挥发物质的量, 长期使用蒸发残渣超标的塑料包装容器势必然给身体带来极大伤害。聚乙烯树脂在成型过程中部分企业为了提高脱模生产效率, 使制品更易于加工, 添加碳酸钙等助剂, 而此类助剂与高分子材料的结合力较弱, 在高温等条件下容易溶出。而经过反复加工使用的废旧回收料, 其助剂、有机物质等成分挥发溶出更完全, 因而废旧回收料的蒸发残渣量较少。

表 2 添加不同比例废旧料的聚乙烯成型品蒸发残渣含量
Tab.2 Evaporation residue results of polyethylene products with different recycling plastics contents

编号	乙酸(4%)	乙醇(65%)	正己烷
1	27	25	28
2	23	23	24
3	21	20	23.5
4	20	19	20
5	17	18	17
6	15	18	14
7	13	15	13
8	8	12	10

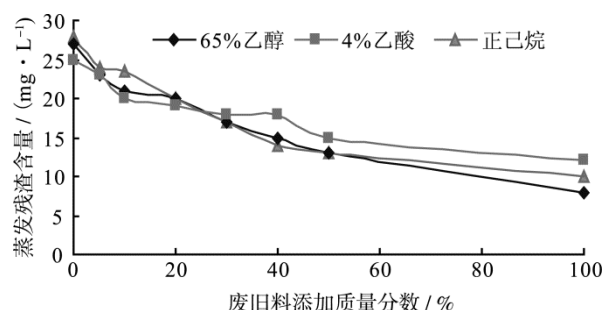


图 2 不同废旧料添加比例聚乙烯成型品蒸发残渣含量

Fig.2 Evaporation residue results of polyethylene products with different recycling plastics contents

2.3 高锰酸钾消耗量

添加不同比例废旧料的聚乙烯成型品高锰酸钾消耗量结果见图 3。由图 3 可以看出, 随着废旧料添加的质量分数从 0 增加至 40% 时, 成型品中高锰酸钾消耗量基本变化不大。当添加的质量分数为 50% 时, 高锰酸钾消耗量最大, 这与废旧料中含有的较多添加剂有关。高锰酸钾消耗量测试通过用蒸馏水浸泡塑料制品, 测其高锰酸钾消耗量表示可溶出有机物质的含量。导致高锰酸钾消耗量超标的原因很多, 如溶剂残留、添加剂游离析出等。

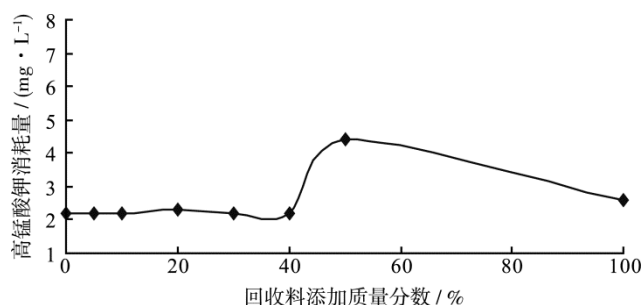


图3 不同比例废旧料聚乙烯成型品高锰酸钾消耗量结果

Fig.3 Potassium permanganate consumption results of polyethylene products with different recycling plastics contents

2.4 重金属和脱色试验

添加不同比例废旧料的聚乙烯成型品重金属(以Pb计)结果均浅于标准溶液。经过试验发现添加了不同比例废旧回收料的聚乙烯成型品均未检出重金属(以Pb计),也均未发现脱色现象。

3 结语

食品接触塑料制品中掺杂使用回收塑料会带来严重的食品安全隐患,因此,开展食品接触塑料制品中掺杂回收塑料的识别研究,建立食品接触塑料制品中掺杂回收塑料的判定方法,成为一个亟待解决的问题。

GB 9687—1988《食品包装用聚乙烯成型品卫生标准》作为现行的聚乙烯成型品卫生标准,是众多质检机构判别产品质量的重要依据。研究发现在废旧料添加的质量分数大于30%时,可通过感官指标中色泽辨别产品中是否添加废旧料,但当添加量较小时判别困难。同时发现通过蒸发残渣项目可对产品是否加入废旧料进行鉴别,但高锰酸钾消耗量、重金属及脱色试验等指标无法对产品是否加入废旧料进行鉴别。此外,建议标准制定部门对该标准进行修订,并将感官指标量化,辅助色泽及荧光增白剂检测^[15]。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] BANG D Y, KYUNG M J, KIM M J, et al. Human Risk Assessment of Endocrine-disrupting Chemicals Derived from Plastic Food Containers[J]. Compr Rev Food Sci F, 2012, 11(5): 453—470.
- [3] GROB K. Comprehensive Analysis of Migrates from Food-packaging Materials: A Challenge[J]. Food Addit

- Contam, 2002, 19(1): 185—191.
- [4] 徐长妍, 简伟程, 赵春玲. 利乐包装废弃物/HDPE 复合材料热重动力学研究[J]. 包装工程, 2015, 36(17): 1—7.
XU Chang-yan, JIAN Wei-cheng, ZHAO Chun-ling, et al. Thermo Gravimetric Kinetics of Tetra Pak/HDPE Flame Retardant Composites[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(17): 1—7.
- [5] 刘明华, 李小娟. 废旧塑料资源回收利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
LIU Ming-hua, LI Xiao-juan. Recycling Technology of Waste Plastics Resources[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [6] 刘英俊. 废旧塑料的利用及改性[J]. 塑料, 2002, 31(4): 8—14.
LIU Ying-jun. Utilization and Modification of Waste Plastics[J]. Plastics, 2002, 31(4): 8—14.
- [7] 庾利萍. 食品塑料包装的现状与发展趋势[J]. 塑料包装, 2005, 15(3): 1—8.
YU Li-ping. Present Situation and Development Trend of Food Plastic Packaging[J]. Plastics Packaging, 2005, 15(3): 1—8.
- [8] 王美华, 丛林凤. 食品包装用聚乙烯树脂再生料鉴别技术研究[J]. 包装工程, 2009, 30(4): 27—30.
WANG Mei-hua, CONG Lin-feng. Identification Methods for the New and Recycled Polyethylene Used as Food Packaging Materials[J]. Plastics Packaging, 2009, 30(4): 27—30.
- [9] 魏晓晓, 刘伟丽, 池海涛, 等. 食品包装塑料制品中掺杂回收塑料的分析及检测方法研究现状[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 9(6): 3323—3327.
WEI Xiao-xiao, LIU Wei-li, CHI Hai-tao, et al. Analysis and Detection Methods of Plastics in Food Packaging Plastic Product[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2015, 9(6): 3323—3327.
- [10] 童晓梅. 废旧塑料种类鉴别方法探讨[J]. 塑料科技, 2007, 35(3): 76—79.
TONG Xiao-mei. Discussion on the Identification Method of Waste Plastics[J]. Plastics Science and Technology, 2007, 35(3): 76—79.
- [11] 卫荣. 食品包装材料材质分析的方法探究[J]. 科技创新导报, 2012(25): 93—94.
WEI Rong. Method of Material Analysis of Food Packaging Materials[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2012(25): 93—94.
- [12] 曹国荣, 许文才, 彭立春, 等. 食品罐内涂膜蒸发残渣检测与分析[J]. 包装工程, 2007, 28(12): 96—97.
CAO Guo-rong, XU Wen-cai, PENG Li-chun, et al. Detection and Analysis of Film Evaporation Residue in Food[J]. Plastics Packaging, 2007, 28(12): 96—97.
- [13] 袁聪慧, 王仕峰, 张勇, 等. 回收高密度聚乙烯结构与性能的研究[J]. 中国塑料, 2011(10): 81—85.
YUAN Cong-hui, WANG Shi-feng, ZHANG Yong, et al. Study on Structure and Properties of High Density Polyethylene[J]. China Plastics, 2011(10): 81—85.
- [14] GB/T 7975—2005, 纸和纸板颜色的测定(漫反射法)[S].
GB/T 7975—2005, Paper and Board-determination of Color(Diffuse Reflectance Method)[S].
- [15] 罗磊, 乔辉, 吴立. 影响荧光增白剂在塑料中增白效果因素的研究[J]. 塑料, 2006, 35(4): 80—84.
LUO Lei, QIAO Hui, WU Li. Study on Factors Affecting the Whitening Effect of Fluorescent Whitening Agent in Plastics[J]. Plastics, 2006, 35(4): 80—84.