

# PET 碳酸饮料瓶货架期的快速评估测试方法研究

刘峻<sup>1</sup>, 李耀东<sup>1</sup>, 秦紫明<sup>1</sup>, 何志勇<sup>2</sup>

(1. 上海市质量监督检验技术研究院, 上海 200233; 2. 美国膜康公司, 上海 200120)

**摘要:** 针对瓶装碳酸饮料流转迅速、货架期长、检验周期无法满足生产和销售需要这一问题, 使用红外传感检测二氧化碳浓度, 建立了快速检测碳酸饮料货架期的方法。试验表明: 使用红外传感测试和数学推导可以大大缩短检测时间, 同时测试重复性有所提高, 该方法可以满足企业快速生产、销售的需要, 也可以保证下游灌装企业能够准确地预估产品的货架周期, 保护消费者利益; 红外传感法还可以测试温度对于二氧化碳渗透量的影响, 从而为碳酸饮料较严峻储存环境下的存放周期提供测试分析方法。

**关键词:** 碳酸饮料瓶; 阻隔性; 货架周期; 红外传感; 渗透量

**中图分类号:** TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)11-0041-04

## Study of Rapid Test and Evaluation Method of Carbonated Beverage Bottle Shelf-life

LIU Jun<sup>1</sup>, LI Yao-dong<sup>1</sup>, QIN Zi-ming<sup>1</sup>, HE Zhi-yong<sup>2</sup>

(1. Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China; 2 Mocon Inc., Shanghai 200120, China)

**Abstract:** Polyethylene terephthalate (PET) bottles for carbonation drink were produced rapidly and had long shelf life normally. The present inspection can not meet the needs of marketing. Infrared sensor method was used to detect concentrations of carbon dioxide, which was a rapid detection method for shelf life of carbonated beverages. Test results showed that using the infrared sensor testing and mathematical derivation can greatly shorten test and evaluation time with improved repeatability. This method was useful for the production enterprises and downstream companies to accurately forecast the shelves cycle. It is also useful to protect the consumers' interests. Infrared sensor method can also test the temperature effect on the permeation of carbon dioxide, thus the tough storage environment and the storage cycle can be analyzed.

**Key words:** carbonated beverage bottles; barrier; shelf life; infrared sensor; permeation

碳酸饮料是中国软饮料工业中最主要的产品之一, 在全国软饮料年总产量中占居第 2 位, 约占 30% 的市场份额, 年产量近千万吨。目前碳酸饮料瓶主要是由 PET 加工而成, 随着碳酸饮料市场的不断发展, 碳酸饮料瓶市场也不断扩大。2009 年 1—2 月中国碳酸饮料产量的增长率达到 21.8%, 据 Euro-monitor 的调研数据显示, 2009 年全球 PET 瓶生产商的年产量达 3 500 亿个, 且未来将保持以每年 7% 的速度增长。

目前的碳酸饮料瓶运输和安全性能主要通过堆码和跌落实验测试, 这 2 项测试可以快速反映产品的

物理机械强度, 而除此之外, 对于消费者和生产企业而言最重要的, 就是饮料瓶的阻隔性和气密性。碳酸饮料瓶阻隔性在饮料包装中起到非常重要的作用, 如果材料阻隔性差, 那么产品很快就会失去汽水的口感。目前企业普遍把从灌装碳酸饮料到碳酸气体逃逸到一定程度的时间称为碳酸饮料的保存期或货架期。碳酸饮料瓶阻隔性差则保存期减小, 即货架期减小, 这就会造成未销售产品下架处理, 对企业造成损失; 同时 CO<sub>2</sub> 流失会使碳酸饮料口感变差甚至出现变质, 影响消费者的身体健康<sup>[1-5]</sup>。

碳酸饮料瓶阻隔性能的测试方法是 QB/T 1868

收稿日期: 2010-12-10

作者简介: 刘峻(1979—), 男, 上海人, 博士, 上海市质量监督检验技术研究院, 主要从事高分子材料及包装材料性能分析。

—2004 中的密封性能试验,该方法需要将内压为 4 倍大气压的碳酸饮料瓶放置 6 个星期,通过测试压力变化判定阻隔效果;而 1 L 以上的碳酸饮料瓶,检测时间需要 12 个星期。这一规定远远超出了企业能够承受的货物周转期,是企业和检测机构都迫切关注的难题。在国外,对于 PET 碳酸饮料瓶,美国主要采用 Zahm Nagle 法(参照标准:ASTM F-1115-1995)和红外法(参照标准:ASTM F 2476-2005)进行检测<sup>[6]</sup>。Zahm Nagle 法基本与我国 QB/T 1868-2004 中的检测方法相同,通过测量内压随时间的变化来分析碳酸饮料瓶的阻隔效果;红外法就是测试通过红外探头的 CO<sub>2</sub> 量与时间的关系来分析饮料瓶的阻隔效果,而红外法又可以分为空瓶法、半瓶法和满瓶法,就是通过瓶外向瓶内渗透 CO<sub>2</sub> 以及瓶内向瓶外渗透 CO<sub>2</sub> 的方法测定阻隔效果。

笔者主要针对瓶装碳酸饮料流转迅速、货架期长、检验周期无法满足生产和销售需要这一问题,使用红外传感检测 CO<sub>2</sub> 浓度,通过数学模拟,建立快速检测碳酸饮料货架期的方法。

## 1 设备与试验方法

### 1.1 测试仪器与材料

YRC-A 型饮料 CO<sub>2</sub> 含量测试仪(上海检测仪器厂生产);PERMATRAN-C® Model 10 CO<sub>2</sub> 渗透快速测试仪(美国 MOCON 公司生产);1.2 L PET 碳酸饮料瓶(企业提供)。

### 1.2 测试方法与计算公式

YRC-A 型饮料 CO<sub>2</sub> 含量测试仪测试方法为:取足够的样瓶,注入(23±2)°C,CO<sub>2</sub>(4.0±0.1)倍体积的碳酸水溶液后用盖密封,在(23±2)°C 下放置 24 h,取出 3 瓶测量压力、温度,按 GB/T 10792-1995 查出相应的体积。瓶在(23±2)°C 下存放,每隔 5 d 测试一次 CO<sub>2</sub> 损失率,按式(1)计算,直到 CO<sub>2</sub> 损失率大于 17.5%。

$$x = (G_0 - G_1) / G_0 \times 100 \quad (1)$$

$x$  为 CO<sub>2</sub> 损失率%; $G_0$  为室温放置 24 h 后,样瓶内的 CO<sub>2</sub> 体积的平均值(mL); $G_1$  为存放期之后,样瓶内的 CO<sub>2</sub> 体积的平均值(mL)。

PERMATRAN-C® Model 10 测试方法:准备 6 个样品,注入(23±2)°C,CO<sub>2</sub>(4.0±0.1)倍体积的碳

酸水溶液后用盖密封,将平衡 1 d 后的样品放入 PERMATRAN C10 中封闭后测试渗透率和货架周期:

$$P_{CO_2} = \frac{(V_{capture} - V_{bottle,ex})\varphi_{CO_2}}{100t} \quad (2)$$

式中: $P_{CO_2}$  为 CO<sub>2</sub> 渗透率(mL/d); $V_{capture}$  为装载测试样品的测试腔体体积(mL); $V_{bottle,ex}$  为测试样品的外部体积(ml); $\varphi_{CO_2}$  为感应器读数(%); $t$  为测试时间(d)。

$$\text{货架周期(d)} = \frac{\log \frac{G_{exp}}{G_{init}}}{\log \frac{G_{init} V_{bottle,in} - R_{CO_2}}{G_{init} V_{bottle,in}}} \quad (3)$$

式中: $G_{exp}$  为货架终期气体体积; $G_{init}$  为测试初期气体体积; $V_{bottle,in}$  为样品瓶内部体积(mL); $R_{CO_2}$  为 1 d 内 CO<sub>2</sub> 扩散量(mL)。

## 2 结果与分析

### 2.1 货架周期分析与 CO<sub>2</sub> 损失率测试比对

货架周期的计算利用的是基于红外传感器对于 CO<sub>2</sub> 透过率的精确读取,再转换为 CO<sub>2</sub> 的体积,再通过公式拟合的方法,式(3)是 Mocon 公司提供的经验公式,为验证这一公式的可行性,首先使用 Model 10 设备对样品进行长时间的连续记录,以测试 CO<sub>2</sub> 渗透的规律,结果见图 1。由图 1 可知,随着时间的增

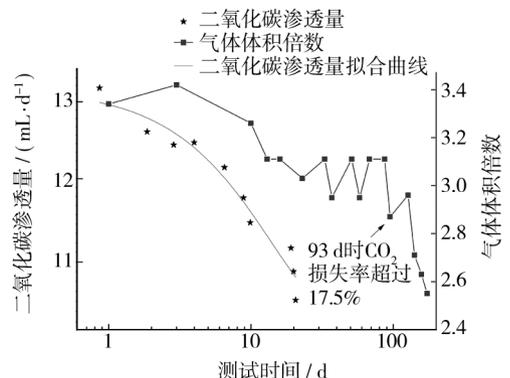


图 1 PET 瓶中 CO<sub>2</sub> 渗透量与气体体积倍数

Fig. 1 CO<sub>2</sub> permeation and volume ratio in PET bottle

加,CO<sub>2</sub> 的渗透率呈指数下降,这是由于随着气体的不断渗透,瓶中内压减小,同时由于气压作用,PET 瓶可能存在一定的体积上的变化,因此渗透量逐渐减小。通过对于测试结果的非线性拟合,得到 CO<sub>2</sub> 的渗透率与时间的关系为:

$$Y = 2.9467 \exp(-X/12.755) + 10.237 \quad (4)$$

式中:  $Y$  为  $\text{CO}_2$  渗透量( $\text{mL/d}$ );  $X$  为时间( $\text{d}$ )。

在平衡 3 d 后,取相应的读数输入公式进行计算, $\text{CO}_2$  的渗透率为  $12.43 \text{ mL/d}$ ,设货架周期为  $17.5\% \text{ CO}_2$  损失。使用式(3)计算的结果为 77 d;使用式(4)计算每天的气体损失率,再进行加和后可以计算出  $\text{CO}_2$  气体损失  $17.5\%$  需要的时间为 79 d。由此可以认为,Mocon 公司所使用的模拟预测公式与实际测试的数据是基本一致的<sup>[7-10]</sup>。

但是如图 1,使用常规的  $\text{CO}_2$  损失率的测试方法测试发现,其可测得的过期时间为 93 d,与红外法测试相差了将近  $20\%$ 。由此认为红外法与常规方法之间的测试结果仍然存在区别,而造成方法间存在差异的原因是多方面的,2 种测试方式的原理、检测数据和计算都不相同。红外法测试的是每天  $\text{CO}_2$  渗透后泄漏的累积量,再通过公式拟合,这个数值受到公式拟合方法的影响;而  $\text{CO}_2$  损失率测试的是通过充分振荡样品瓶后测试  $\text{CO}_2$  在瓶中的压力值的变化,这个方法测试中可能的影响因素是人工摇动瓶子的频率、压力表读数滞后以及  $\text{CO}_2$  泄漏后瓶中压力的变化和  $\text{CO}_2$  在溶液中的溶解性能等因素的综合作用。由图 1 可以发现,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,无论是在用时还是用料上都具有优势。

## 2.2 测试方法精确度对比

为测试 2 种方法之间的精确度差异,对 2 种方法分别进行重复行测试,对于常规方法,分别选取 2 组各 10 个样品瓶在第 3 d 和第 93 d 时测试其气体压差,并计算相对标准偏差。试验数据见表 1,由表 1 可以发现,在第 3 d 测试时样品瓶之间的差异并不明显,标准偏差值为  $9.6\%$ ;而在 93 d 测试时可以发现,其样品瓶之间的差异开始有较明显的增加,达到  $14.6\%$ 。造成这一现象的原因可能是在较长的时间段中,其各种因素的累积导致瓶与瓶之间的差异性增加。这也在一定程度上可以解释模拟计算与实际测试中存在的偏差。

对于红外法,选择 3 个标准样瓶在第 3 d 时进行测试,试验数据见图 2,通过计算后其相对标准偏差为  $4.3\%$ ,小于常规检测方法。

## 2.3 温度对测试值的影响

温度对阻隔性测试结果的影响十分显著,温度的波动能引起阻隔性能的大幅度变化。要准确、科学地

表 1 常规方法与红外法精确度对比

Tab.1 Accuracy difference between conventional method and infrared method

常规测试法第 3 d 测试结果				
1# 样品	2# 样品	3# 样品	4# 样品	5# 样品
3.42	3.34	3.18	3.42	3.42
6# 样品	7# 样品	8# 样品	9# 样品	10# 样品
3.34	3.50	3.26	3.34	3.26
平均值:3.34			标准偏差 9.6%	
常规测试法第 93 d 测试结果				
1# 样品	2# 样品	3# 样品	4# 样品	5# 样品
2.79	2.87	2.96	2.87	2.79
6# 样品	7# 样品	8# 样品	9# 样品	10# 样品
2.79	3.04	2.71	2.63	2.55
平均值:2.8			标准偏差 14.6%	
红外法测试结果				
1# 样品	2# 样品	3# 样品		
平均值	平均值	平均值		
11.51667	11.35143	10.61286		
平均值 11.16032			相对标准偏差 4.3%	

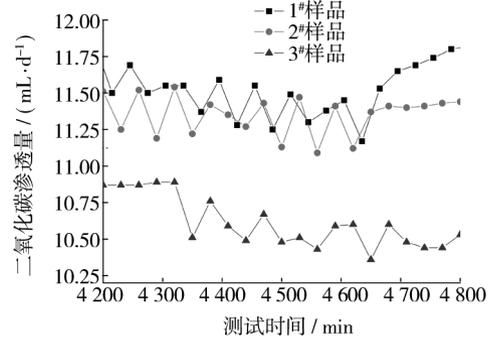


图 2 平衡 3 d 后样品在 10 h 内的  $\text{CO}_2$  渗透性测试结果  
Fig. 2 10 hours of  $\text{CO}_2$  permeability test after balanced 3 days

获得阻隔性数据,最理想的方法是在标准温度下测试,目前 QB/T 1868-2004 测试中明确要求样品须在  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$  环境下测试;而红外检测法的测试可以通过跟踪温度的变化对于  $\text{CO}_2$  渗透量的影响进行分析。通过记录室内温差变化,同时比对  $\text{CO}_2$  渗透率量的变化,结果见图 3。由图 3 可以发现,温度升高  $3^\circ\text{C}$ ,其  $\text{CO}_2$  的渗透率可以提高  $15\%$  以上。由此可以认为,在高温环境下储存的碳酸饮料,其货架周期将更短,而这一点在碳酸饮料产品的检测标准中应该值得关注<sup>[4]</sup>。

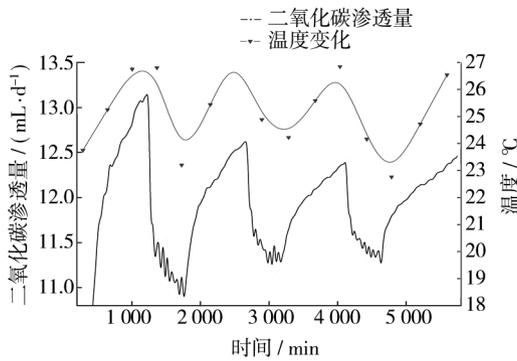


图3 温度变化对CO<sub>2</sub>渗透率的影响

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CO<sub>2</sub>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].