

食品包装安全研究

液态食品包装用 PET 和 PE 瓶的迁移研究

闫杨娟¹, 黄亮^{1,2}, 赖芳超²

(1. 中南林业科技大学, 长沙 410004; 2. 稻谷及副产物深加工国家工程实验室, 长沙 410004)

摘要: 为了确保人们的饮食安全, 对长沙市 2 种液态食品塑料包装材料(PET 和 PE)进行总迁移量的检测, 抽取了 12 种不同品牌的 PET 和 2 种不同品牌的 PE 材质的液态食品进行检测。通过检测这些样品与包装材料间都没有发生明显的迁移, 但油脂类与塑料容器间迁移的情况要比其他液态食品要严重些。

关键词: 液态食品; 塑料包装; 安全性评价

中图分类号: TB487; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)17-0030-04

Study of Migration in PET and PE Bottle for Liquid Food Packaging

YAN Yang-juan¹, HUANG Liang^{1,2}, LAI Fang-chao²

(1. Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. State Engineering Laboratory of Rice, Changsha 410004, China)

Abstract: Total migration amount test was carried out on two liquid food plastic packaging materials, PET and PE. Twelve different brands of PET and 2 kinds of PE material were extracted for the test. The results showed that migration of the materials into ordinary liquid food is insignificant, but serious migration happens in oil food.

Key words: liquid food; plastic packaging; safety evaluation

塑料由于其良好的性能和低廉的价格已经广泛应用于食品包装。然而与食品接触时, 塑料内部的化学物(塑料单体、低聚体、添加剂、加工助剂、降解产物等)会向食品发生迁移, 这引发了人们对食品包装安全的关注^[1]。PVC 保鲜膜事件、国产奶瓶双酚 A 事件以及台湾塑化剂事件等已让人们对包装食品毛骨悚然。从目前国内外的报道来看, 塑料包装材料的危害主要是材料内部残留的有毒有害化学污染物的迁移与溶出而导致食品污染^[2]。

目前, 对于食品及其包装容器的有毒有害物质的迁移试验的研究很多, 但大多数研究致力于特殊物质的迁移, 在总迁移量方面的研究相对少一些。向斌^[3]等人(2011)研究了化妆品塑料包装容器析出物的迁移; 宋欢^[4]等人(2009)研究了 PVC 塑料包装中化学物的总迁移, 结果表明, 在不同模拟物中迁移量顺序

为 3%醋酸溶液<蒸馏水<10%乙醇溶液<异辛烷; Widen H, Leufven A, Nielsen T 等人^[5]研究了 20℃和 40℃下 2 种模拟物(3%醋酸、95%乙醇)以及可乐饮料中的 PET 瓶中的化学物迁移量, 结果表明: 40℃下迁移量高于 20℃, 95%乙醇中的化学物最高, 其次是 3%醋酸, 最后是可乐饮料; Nawrocki 等人^[6]研究了 PET 中烷基化合物向矿泉水中的迁移, 发现碳酸化、光照、高温等作用均会强化迁移过程; 孙彬青等人^[7]采用先污染后浸泡的方法, 用气相色谱分析了 PET 瓶中氯苯和苯酚的迁移情况。符方非等人^[8]研究了聚酯瓶的迁移, 根据 GB/T 5009.60-2003, 采用灌装法进行加速试验, 结果表明: 通过对高锰酸钾消耗量、蒸发残渣等指标的检测, 发现聚酯瓶几乎没有发生迁移。

本实验结合实际, 尽量最大程度模拟超市中液态

收稿日期: 2012-05-05

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(200910011-2)

作者简介: 闫杨娟(1988-), 女, 云南人, 中南林业科技大学硕士生, 主攻食品包装。

通讯作者: 黄亮(1964-), 男, 湖南人, 中南林业科技大学研究员、硕士生导师, 主要从事农产品加工的教学与研究。

食品储藏温度、时间等条件,选择最佳的食物模拟物进行样品的浸泡(按照^[9]GB/T 5009.156—2003 进行浸泡),采用^[10]GB/T 5009.60—2003 中的实验方法进行检测,并对液态食品塑料包装安全性进行评价。剪切或任何机械制样,都会对样品的成分和边缘形态有不可逆的作用^[11]。为了能最大限度地接近迁移的真实量,检测试样都是瓶装材料,实验采用灌装法直接把模拟物装进液态食品容器中进行浸泡迁移。

1 实验

1.1 材料

主要收集长沙市场上 PET 和 PE 2 种材质的共 14 种不同品牌的液态食品进行检测,主要有水瓶、饮料瓶、酸奶瓶和油瓶,并分别代表接触水、酸和油的不同性质的食品。

1.1.1 PET 瓶

(1)纯净水水瓶:怡宝、农夫山泉。(2)矿泉水瓶:康师傅、景田百岁山。(3)饮料瓶:碳酸饮料(可口可乐、百事可乐);酸性饮料(美汁源果粒橙、农夫果园);茶饮料(统一绿茶、康师傅绿茶)。(4)油瓶:金龙鱼、道道全。

1.1.2 PE 瓶

伊利发酵乳;农夫山泉水瓶(4 L)。

1.2 仪器与试剂

1) 仪器:电热恒温水浴锅,DZKW-4,京中兴伟业仪器有限公司;恒温培养箱,DH6000B,天津市泰斯特仪器有限公司;101-型电热鼓风干燥箱,上海实验仪器厂有限公司;电子分析天平(十万分之一),岛津 AuY220;紫外可见分光光度计,岛津 UV-1800;蒸发皿、滴定管、电炉、分液漏斗、移液管等。

2) 试剂:乙酸、乙醇、正己烷、高锰酸钾、草酸、硫酸、硫化钠、硝酸铅、硝酸、磷酸、乙酸异戊酯、无水硫酸钠等、铈粉、孔雀绿、柠檬酸钠、氯化亚锡、尿素等(所有试剂均为分析纯,均采购于湖南汇虹试剂有限公司)。

1.3 样品处理

1) 样品清洗。先收集所需的样品,用自来水冲洗后用餐具洗涤剂(GB 9985)清洗,再用自来水反复冲洗后,用蒸馏水冲 2~3 次,晾干。

2) 样品的浸泡。按照 GB/T 5009.156—2003 中的塑料制品浸泡试验项目及试验条件进行浸泡。

1.4 方法

14 种试样的高锰酸钾消耗量、蒸发残渣、重金属以及脱色试验指标测试均按照 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》进行,12 种 PET 材质的试样的铈含量的检测均按照^[12]GB/T 5009.101—2003。

1.4.1 高锰酸钾消耗量

计算公式如下:

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

式中: X 为试样中高锰酸钾消耗量(mg/mL); V_1 为试样浸泡液滴定时消耗高锰酸钾溶液的体积(mL); V_2 为试剂空白滴定时消耗高锰酸钾溶液的体积(mL); c 为高锰酸钾标准滴定溶液的实际浓度(mol/L); 31.6 为与 1.0 mL 高锰酸钾标准滴溶液相当的高锰酸钾的质量(mg)。

1.4.2 蒸发残渣

计算公式如下:

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

式中: X 为试样浸泡液(不同浸泡液)蒸发残渣量(mg/L); m_1 为试样浸泡液蒸发残渣质量(mg); m_2 为空白浸泡液的质量(mg)。

1.4.3 铈含量的测定

计算公式如下:

$$X = \frac{A - A_0}{V} F$$

式中: X 为浸泡液或回流液中铈的含量($\mu\text{g/mL}$); A 为所测试样中铈的含量(μg); A_0 为空白浸泡液的质量(μg); V 为所取试样溶液的体积(mL); F 为浸泡液或回流液稀释倍数(不稀释时 $F=1$)。

2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾消耗量

分别选用 2 类不同材质 14 种不同品牌的液态食品塑料包装材料,以水作为模拟物,在 30 °C 浸泡 3 个月的条件下,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。

由图 1 可以看出,PE 材质的 2 种产品的高锰酸钾消耗量是最大的,其他的 PET 瓶消耗量都在 0.48 mg/mL 左右。但这与 PE 材料中高锰酸钾消耗量限

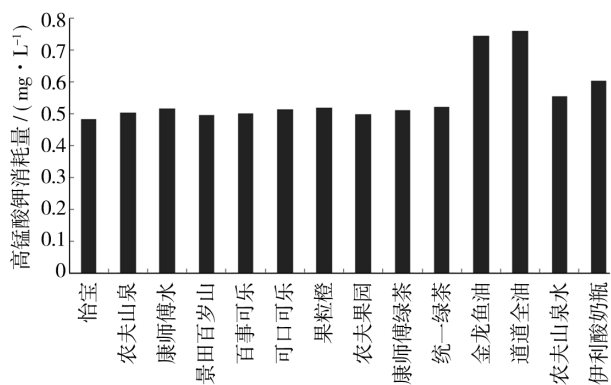


图1 高锰酸钾的消耗量

Fig. 1 Consumption of KMnO_4

制 $\leq 10 \text{ mg/L}$ 相差甚远,这说明这2种材料在 30°C 下浸泡3个月后的安全的。

2.2 蒸发残渣

分别选用2类不同材质14种不同品牌的液态食品塑料包装材料,以水作为模拟物,在 30°C 下浸泡3个月的条件下,按照GB/T 5009.60—2003的方法测定蒸发残渣量,结果见图2。

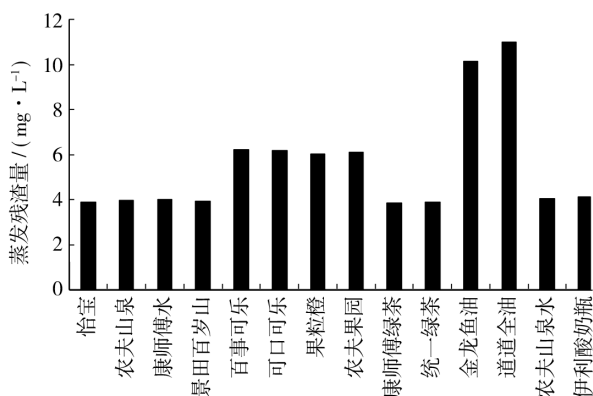


图2 蒸发残渣量

Fig. 2 Evaporation residue

由图2可以看出14种产品中,2种油瓶的蒸发残渣比较多,其次是饮料类的瓶子,最后是水瓶。在选用的不同模拟物中蒸发残渣量的大小顺序为:正己烷 $>4\%$ 乙酸 $>$ 水。这说明:在塑料的迁移中,迁移物的量与模拟物有着很大的关系,脂肪模拟物的蒸发残渣量最大,这可能是由于迁移物在正己烷中的溶解率比较高。

2.3 重金属(以铅计)

14种不同品牌的塑料包装产品以 4% 乙酸为模

拟物,在 30°C 浸泡3个月的条件下,材料中重金属(以铅计)的迁移量均小于 1 mg/L ,即指标均低于标准值 1 mg/L 。表明这14种液态食品塑料包装容器未向各种食品发生明显的重金属迁移情况。

2.4 脱色实验

14种不同品牌的塑料包装产品用 4% 乙酸、 65% 乙醇、正己烷和水浸泡为模拟物,在 30°C 浸泡3个月的条件下,试验结果均为阴性,和标准值相同。即2种材质的14种液态食品的塑料包装均未出现变色现象,表明14种塑料容器中的色素没有向食品中迁移。

2.5 锡含量的测定

PET材质中锡的测定采用孔雀绿分光光度法,具体操作按照食品容器及包装材料用聚酯树脂及其成型品中锡的测定标准^[13](GB/T 5009.101—2003)。

1) 标准曲线的制作。标准曲线见图3。

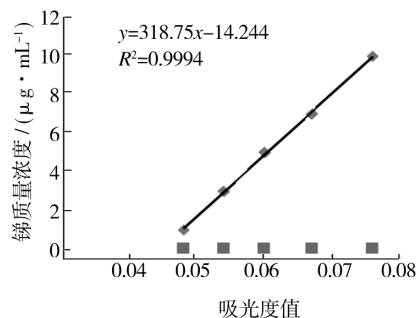


图3 吸光度-锡浓度标准曲线

Fig. 3 Standard curve of absorbency-antimony concentration

2) 试样的测定结果。经测定长沙市场上12种PET材质的液态食品的塑料包装都没有发生明显的锡迁移,见图4。但是在这些样品中,酸性饮料中锡

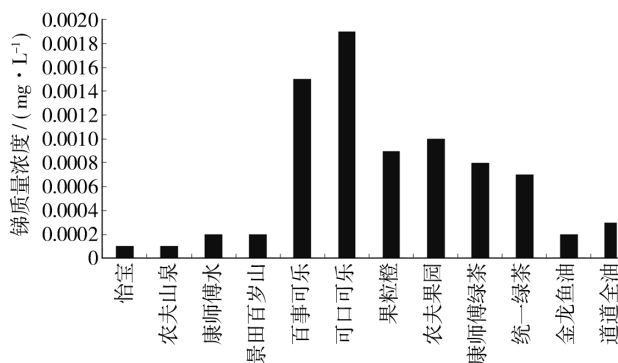


图4 锡质量浓度测定结果

Fig. 4 Test result of antimony concentration

的浓度明显大于其他的,这也许是由于一定的酸性条

件下锑能够被酸浸提的缘故。相对于锑的限量 0.5 mg/L 来说,这些包装材料是安全的。

3 结论

1) 抽检的 2 种材质(PE 和 PET)的 14 种产品经过检测,其蒸发残渣、高锰酸钾消耗量、脱色试验、重金属以及 PET 材质的锑的含量都符合国家标准,说明这批产品在 30 ℃ 下放置 3 个月后,包装材料没有发生明显的迁移。

2) 实验发现不同模拟物迁移量不同,相对来说 2 种油瓶的迁移量稍微多些,且不同的模拟物的蒸发残渣量也不同:正己烷>4%乙酸>水。

参考文献:

- [1] 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):1-2.
WANG Zhi-wei, SUN Bin-qing, LIU Zhi-gang. Research on Chemicals Migration of Packing Materials[J]. Packing Engineering, 2004, 25(5): 1-2.
- [2] 邵栋梁. 塑料食品包装材料的卫生安全性分析 [J]. 包装与食品机械, 2010, 28(1): 51.
SHAO Dong-liang. The Health Safety Analysis of Plastic Packaging Material of Food [J]. Food and Machinery, 2010, 28(1): 51.
- [3] 向斌,操恺. 化妆品塑料包装容器析出物迁移研究[J]. 包装工程, 2011, 32(11): 38-40.
XIANG Bin, CAO Kai. Study on Precipitate Migration of Plastic Containers of Cosmetics [J]. Packing Engineering, 2011, 32(11): 38-40.
- [4] 宋欢,李波,李波平,等. PVC 塑料包装中化学物总迁移的研究[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(6): 934-936.
SONG Huan, LI Bo, LI Bo-ping, et al. Research on Chemicals Overall Migration of PVC Plastic Packing Materials[J]. Chemical Research and Application, 2009, 21(6): 934-936.
- [5] WIDEN H, LEUFVEN A, NIELSEN T. Migration of Model Contaminants from PET Bottles: Influence of Temperature, Food Stimulant and Functional Barrier [J]. Food Additives & Contaminants, 2004, 10(21): 993-1006.
- [6] NAWROCKI J, BOREZ A. Investigation of Carbonyl Compounds in Bottled Waters from Poland[J]. Water Research, 2002, 36: 489-490.
- [7] 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.
SUN Bin-qing, WANG Zhi-wei, LIU Zhi-gang. Migration Analysis of Components from PET Bottles Using GC [J]. Packing Engineering, 2006, 27(5): 79-81.
- [8] 符方非,张光彩. 聚酯瓶的迁移性试验[J]. 中国药业, 2008, 17(16): 45-46.
FU Fang-fei, ZHANG Guang-cai. Migration Test of the PET Bottles[J]. China Pharmaceuticals, 2008, 17(16): 45-46.
- [9] GB/T 5009.156-2003, 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则[S].
GB/T 5009.156-2003, General Principle for the Determination of Migration of Packaging Materials and Their Products[S].
- [10] 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[S].
GB/T 5009.60-2003, Methods for Analysis of Hygienic Standard of Products of Polyethylene, Polystyrene and Polypropylene for Food Packaging[S].
- [11] DB13/T 1081.1-2009, 食品用包装材料及制品塑料第 1 部分: 化学物质迁移量和含量的测定指南[S].
DB13/T 1081.1-2009, Food Packaging Materials and Articles-Plastics-Guide to Test Methods for the Specific Migration of Chemical Substances from Plastics Material and Article to Food Simulants and the Determination of Substances in Plastics[S].
- [12] GB/T 5009.1-2003, 食品卫生检验方法理化部分总则[S].
GB/T 5009.1-2003, Methods of Food Hygienic Analysis Physical and Chemical Section-general Principles[S].
- [13] GB/T 5009.101-2003, 食品容器及包装材料用聚酯树脂及其成型品中锑的测定[S].
GB/T 5009.101-2003, Determination of Antimony in Polyester Resin and Products for Food Containers and Packaging Materials[S].