

再生塑料包装的安全性检验与分析

许超, 王君, 申丽霞, 张智力, 刘丞, 王望舒

(国家包装产品质量监督检验中心(济南) 山东省材料化学安全检测技术重点实验室, 济南 250103)

摘要: 选取了在食品包装领域常见的再生 PET、再生 PE、再生 PC 三类产品, 按照食品级原生产品的标准要求, 对其进行了检验分析, 验证了其是否满足食品包装的卫生要求, 另外对可能存在安全隐患的项目进行了探索性检验。在检验的基础上, 对我国再生塑料的安全使用提出了几点建议。

关键词: 再生塑料; 塑料包装; 安全; 检验; 分析

中图分类号: TB487; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)19-0085-04

Safety Inspection and Analysis of Recycled Plastic Packaging Materials

XU Chao, WANG Jun, SHEN Li-xia, ZHANG Zhi-li, LIU Cheng, WANG Wang-shu

(Shandong Provincial Key Laboratory of Test Technology for Material Chemical Safety, National Packaging Products Quality Supervision and Inspection Center (Jinan), Jinan 250103, China)

Abstract: Recycled PET, PE, and PC, which is common in food packaging, were selected for inspections and analysis according to the requirement of food class product. The fulfillment of sanitation requirements of food packaging was validated. A few exploratory inspections were carried out for potential safety hazards. Some suggestions were put forward on the safely use of recycled plastics based on the above inspections.

Key words: recycled plastic; plastic packaging; safety inspection; analysis

目前,处理废旧塑料的方法大致有焚烧、填埋和再生利用^[1],从环保和节约资源角度来讲,再生利用是最理想的方法。回收再生的塑料主要用于纤维制造、地膜、服装等非食品包装领域^[2],但也有部分再生塑料产品出现在食品包装领域。调研发现,部分公司出于降低成本的考虑,尤其在在我国经济相对落后地区以及城乡结合部,依然存在着大量的再生塑料食品包装制品,其中应用最为普遍的再生塑料为 PET, PE, PC。对普通百姓来说,有时候很难从外观上区分再生料和原生料,这使得更多的再生产品出现在食品包装上,这些再生产品是否安全是应该关注的问题。从循环经济和环境保护的角度出发,应该鼓励塑料产品的重复使用,但如果用在食品包装领域,就必须要求再生塑料产品具有和原生塑料同样的卫生安全性能,不会对人体产生危害。

基于此,针对食品包装的再生塑料产品进行了安

全检验与分析,检验再生产品是否满足原生产品的相应标准要求。并且在常规检验项目之外,进行了一些探索性的检验项目。

1 常规检验

所谓常规检验,是指依据现行有效的产品标准或卫生标准去检验某产品的性能。另外,按照原生塑料的相关标准去检验再生塑料的卫生安全性,看其是否满足标准要求。再生 PET 检测项目:蒸发残渣、高锰酸钾消耗量、重金属、锑;再生 PE 检测项目:蒸发残渣、高锰酸钾消耗量、重金属;再生 PC 检测项目:蒸发残渣、高锰酸钾消耗量、酚、重金属。

1.1 再生 PET 产品的检验与分析

对再生 PET 成型品和再生 PET 树脂进行了检验分析,检测结果及分布情况见表 1-4。

收稿日期: 2012-06-08

基金项目: 国家质检总局公益性行业科研专项项目(201110205)

作者简介: 许超(1980—),男,山东人,硕士,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。

表 1 再生 PET 成型品检测值(X)分布情况

Tab.1 Distribution of the measured value (X) of recycled PET products

检测值	蒸发残渣/(mg·L ⁻¹)				KMO ₄ 消耗量/(mg·L ⁻¹)
	水	4%乙酸	65%乙醇	正己烷	
0≤X≤2	2	0	3	8	49
2<X≤5	6	5	18	9	11
5<X≤10	31	27	24	20	0
10<X≤15	16	20	14	20	0
15<X≤20	4	7	1	1	0
20<X≤30	0	1	0	0	0
X>30	1	0	0	2	0
总计	60	60	60	60	60

表 2 再生 PET 成型品检测结果

Tab.2 Measured results of recycled PET products

检测项目	最小值	最大值	\bar{x}	S	
水	2	32	9.7	4.8	
蒸发残渣	4%乙酸	1	20	10.4	4.1
/(mg·L ⁻¹)	65%乙醇	2	29	7.1	3.8
	正己烷	2	22	8.6	6.8
KMO ₄ 消耗量/(mg·L ⁻¹)	0.3	5	1.9	1.0	
重金属/(mg·L ⁻¹)	<1	<1	<1		
镉/(mg·L ⁻¹)	<0.05	<0.05	<0.05		

表 3 再生 PET 树脂检测值(X)分布情况

Tab.3 Distribution of measured value (X) of recycled PET resins

检测值	蒸发残渣/(mg·L ⁻¹)			
	水	4%乙酸	65%乙醇	正己烷
0≤X≤0.2	0	0	8	4
0.2<X≤0.3	1	3	31	36
0.3<X≤0.4	26	31	1	0
0.4<X≤0.5	13	6	0	0
X>0.5	0	0	0	0
总计	40	40	40	40

表 4 再生 PET 树脂检测结果

Tab.4 Results of determination of recycled PET resins

检测项目	最小值	最大值	\bar{x}	S	
水	0.30	0.48	0.38	0.04	
蒸发残渣	4%乙酸	0.26	0.42	0.36	0.03
/(mg·L ⁻¹)	65%乙醇	0.15	0.35	0.24	0.04
	正己烷	0.18	0.29	0.25	0.03
铅/(mg·L ⁻¹)	未检出	未检出	未检出		
镉/(mg·L ⁻¹)	<0.05	<0.05	<0.05		

在检测的 60 个再生 PET 成型品中:检测不合格样品共 3 个,产品不合格率为 5.0%。其中蒸发残渣(水)有 1 个产品不合格,蒸发残渣(正己烷)有 2 个产品不合格;来自某公司的 PET 再生树脂中,所检的 40 个批次产品均合格,产品合格率为 100%,原因在于该公司通过了国家卫生部及国家质检总局有关专家的评估,其再生工艺也获得了国外权威机构的认可,具备完善的质量保障体系。

1.2 再生 PE 产品的检验与分析

再生 PE 成型品检测结果与分布情况见表 5 和 6。

表 5 再生 PE 成型品检测值(X)分布情况

Tab.5 Distribution of the measured value (X) of recycled PE products

检测值	蒸发残渣/(mg·L ⁻¹)				KMO ₄ 消耗量/(mg·L ⁻¹)
	水	4%乙酸	65%乙醇	正己烷	
0≤X≤2	0	0	0	25	
2<X≤5	1	6	5	5	
5<X≤10	8	12	13	0	
10<X≤15	8	10	10	0	
15<X≤20	5	2	2	0	
20<X≤30	5	0	0	0	
X>30	3	0	0	0	
总计	30	30	30	30	

表 6 再生 PE 成型品检测结果

Tab.6 Determination results of recycled PE products

检测项目	最小值	最大值	\bar{x}	S	
蒸发残渣	4%乙酸	2.5	157.5	20.6	27.9
/(mg·L ⁻¹)	65%乙醇	2.5	18	9.1	4.2
	正己烷	3	16	9.2	4.0
KMO ₄ 消耗量	0.5	2.8	1.6	0.5	
重金属/(mg·L ⁻¹)	<1.0	<1.0			

在检测的 30 个再生 PE 成型品中:有 3 个产品不合格,不合格率为 10.0%。其中不合格项目均为蒸发残渣(乙酸),最大检出值达到 157.5 mg/L,是国家规定检出限^[3](30 mg/L)的 5 倍多,另外 2 个不合格产品检出值也远超国家规定检出限。

1.3 再生 PC 产品的检验与分析

再生 PC 成型品检测结果及分布情况见表 7-8。

在检测的 30 个再生 PC 成型品中不合格产品为 2 个,不合格率为 6.7%。再生 PC 成型品中,蒸发残渣(水)和蒸发残渣(正己烷)均有一个产品不合格。

表 7 再生 PC 成型品检测值(X)分布情况

Tab.7 Distribution for the measured value (X) of recycled PC products

检测值	蒸发残渣/(mg·L ⁻¹)				KMO ₄ 消耗量 /(mg·L ⁻¹)
	水	4%乙酸	65%乙醇	正己烷	
0≤X≤2	0	0	1	6	19
2<X≤5	4	3	1	4	11
5<X≤10	7	12	14	7	0
10<X≤15	11	10	9	8	0
15<X≤20	3	3	4	2	0
20<X≤30	4	2	1	2	0
X>30	1	0	0	1	0
总计	30	30	30	30	30

表 8 再生 PC 成型品检测结果

Tab.8 Determination results of recycled PC products

检测项目	最小值	最大值	\bar{x}	S	
水	4.5	34.5	12.6	6.7	
蒸发残渣	4%乙酸	3.5	22	10.4	4.9
/(mg·L ⁻¹)	65%乙醇	1.5	21.5	10.3	5.0
	正己烷	1	36	9.7	7.9
KMO ₄ 消耗量/(mg·L ⁻¹)		1	5	2.1	1.1
重金属/(mg·L ⁻¹)	<1	<1	<1		
酚(mg·L ⁻¹)	<0.05	<0.05	<0.05		

2 探索性检验与分析

2.1 酸性条件下再生 PET 中锑的迁移检测

重金属对环境以及人体健康有很大影响^[4]。通过 X 能谱图发现, PET 瓶中含有锑, 锑可导致视觉神经受损、眼色素层炎、视网膜出血, 一般还有头痛、咳嗽、丧失食欲、睡眠异常和眩晕等症状。此外, 锑很容易被植物吸收并进入植物体, 对植物等产生一定的毒害作用^[5]。针对这种金属, 对其在不同条件下向食品模拟液中的迁移量进行测定。

检测设备: 电感耦合等离子光谱发生仪(ICP)。检测条件: IRIS Advantage; RF Power: 1150 W, Pump rate: 1.85 mL/min, Nebulizer Pressure: 27 (psi)。检测结果见表 9。

从表 9 可以看出, 在常温下使用 PET 容器存放食品, 锑的迁移量很低, 但是在高温酸性条件下存放, 锑的迁移量很大。目前我国 PET 生产中普遍使用锑催化剂, 在 PET 成型品中不同程度地存在锑, 虽然常规使用条件下迁移量很小, 但是在高温、酸性以及长

表 9 再生 PET 中锑的检测结果

Tab.9 Determination results of stibium in recycled PET

编号	迁移条件	锑含量 /(mg·kg ⁻¹)	设备检出限 /(mg·kg ⁻¹)
1	3%乙酸回流 4 h(参照欧盟标准 ^[6])	<0.03	0.03
2	4%乙酸 60 °C 浸泡 0.5 h, (参照我国标准 ^[7])	<0.03	0.03
3	4%乙酸 70 °C 浸泡 2 h, 然 后再在 40 °C 浸泡 10 d(参 照美国 FDA 浸泡标准)	0.22	0.03

时间存放时, 锑迁移量成倍增长, 因此在这些条件下必须要重视锑的迁移问题。

2.2 再生 PE 中钙(Ca)质填料含量的检测

调研发现, 部分 PE 再生企业为了降低成本, 在再生过程中会加入大量的碳酸钙及滑石粉等无机矿物填充料。这种填料的使用, 不仅降低了塑料的阻隔性能等, 同时容易迁移入食品中, 如果被人长期食用, 容易导致结石等, 危害人体健康。通过 X 能谱检测发现, 再生 PE 瓶中含有较多的钙, 针对这种情况, 对其在食品模拟液中的含量进行测定。

检测设备: 电感耦合等离子光谱发生仪(ICP)。检测条件: IRIS Advantage; RF Power: 1150 W, Pump rate: 1.85 mL/min, Nebulizer Pressure: 27 (psi)。浸泡条件: 蒸馏水、4%乙酸于 60 °C 浸泡 2 h。检测结果表明, 按照国标方法迁移处理后的 Ca 含量达到 3.54 mg/kg(蒸馏水)以及 15.19 mg/kg(4%乙酸)。由此可见, 加入过量 Ca 质填料的再生 PE 袋, 容易迁移出大量 Ca 元素, 给人们身体带来了潜在危害。

2.3 再生 PC 的双酚 A 检测

国外曾报道婴儿用奶瓶检测出双酚 A, 自此双酚 A 引起了广泛关注, 并有诸多文献报道了双酚 A 物质的残留与迁移规律^[8-9]。如果在再生 PC 产品中有大量游离双酚 A 残留, 其作为食品包装材料可能对食品安全造成危害, 鉴于此, 对再生 PC 中的双酚 A 进行了检测。

检测设备: 高效液相色谱仪。检测方法: 取 0.10 g 的样品放入 200 mL 的锥形烧瓶中, 并加入 20 mL 二氯甲烷, 待样品溶解后, 再滴加 100 mL 的丙酮, 混合均匀, 在 3000 r/min 条件下离心 10 min, 再用真空浓缩机浓缩上层清液至约 2 mL, 添加 10 mL 的乙腈, 然后加水定容至 20 mL。取 1 mL 此溶液并且用不超

过 0.5 μm 孔径的薄膜过滤,此溶液作为样品溶剂,用单体测试方法实施双酚 A 测试。

检测得到再生 PC 中双酚 A 含量为 80 $\mu\text{g/g}$,说明再生 PC 含有一定量的双酚 A,由于该物质安全性尚未被完全确认,需要进一步进行研究。

3 结论

使用简单加工清洗等工艺生产的再生 PET,PE,PC 产品用于食品包装时,安全性不稳定,超标项目大部分是蒸发残渣,再生塑料产品的蒸发残渣项目普遍高于原生产品,有些虽然在标准规定的要求范围内,但很接近于允许范围的上限,这种现象在再生 PE 产品中更为显著,可见在再生过程中或多或少的会引入某些可能有害的物质,用于食品包装时可能存在着更大的安全隐患。

探索性实验表明,再生 PET 在高温和酸性条件下锑迁移、再生 PE 中钙(Ca)质填料迁移,再生 PC 中的双酚 A 含量等问题应引起广泛关注。建议有条件的技术机构开展先期工作,加强食品用再生料安全评价研究,以保证再生料的安全使用,未经过安全评价的再生料,不得用于食品包装。另外,要尽快开展再生料鉴别方法的相关研究,实施回收标志制度,同时希望检测数据能够为将来我国再生塑料相关政策的出台提供帮助。

参考文献:

- [1] 彭富昌,邹建新,叶蓬,等.废旧塑料的复合再生利用新进展[J].中国资源综合利用,2005(7):11-14.
PENG Fu-chang, ZOU Jian-xin, YE Peng, et al. New Progress for Recycle of Waste Plastics by Producing Composites[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2005(7):11-14.
- [2] 孙小红,那天海,宋春雷,等.废旧塑料回收再生利用技术的新进展[J].高分子通报,2006(4):29-34.
SUN Xiao-hong, NA Tian-hai, SONG Chun-lei, et al. Progress of the Reusing and Recycling Technologies of the Waste Plastics[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2006(4):29-34.
- [3] GB 9687-1988,食品包装用聚乙烯成型品卫生标准[S].
GB 9687-1988, Hygienic Standard for Polyethylene Products Used as Food Containers and Tablewares[S].
- [4] 高蓓蕾.改良剂修复重金属污染土壤及环境风险评价[J].中国资源综合利用,2011,29(10):46-48.
GAO Bei-lei. Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils Using Amendments and Environmental Risk Assessment[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2011,29(10):46-48.
- [5] 童方平,李贵,杨勿亭,等.改良剂对锑矿区土壤锑形态和生物可利用性影响的研究[J].中国农学通报,2011,27(25):25-30.
DONG Fang-ping, LI Gui, YANG Wu-xiang, et al. Study on the Effect of Amendment on Sb Form and Bioavailability in Antimony Mine Area[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011,27(25):25-30.
- [6] EN 13130-1-2004, Materials and Articles in Contact with Foodstuffs-Plastics Substances Subject to Limitation-Part 1: Guide to Test Methods for the Specific Migration of Substances from Plastics to Foods and Food Simulants and the Determination of Substances in Plastics and the Selection of Conditions of Exposure to Food Simulants[S].
- [7] GB 13113-1991,食品容器及包装材料用聚对苯二甲酸乙二醇酯成型品卫生标准[S].
GB 13113-1991, Hygienic Standard for Polyethylene Terephthalate Products Used as Food Containers and Packaging Materials[S].
- [8] 郭春海,陈瑞春,赵安康,等.聚碳酸酯奶瓶中双酚 A 单体向食品模拟物迁移规律的研究[J].食品科学,2011,32(12):246-250.
GUO Chun-hai, CHEN Rui-chun, ZHAO An-kang, et al. Migration of Bisphenol a from Polycarbonate Milk Bottle to Food Simulants[J]. Food Science, 2011,32(12):246-250.
- [9] 焦艳娜,丁利,李晖,等.加速溶剂萃取-GC-MS/MS法测定食品接触材料中双酚 A、双酚 F 及其衍生物的残留量[J].包装工程,2011,32(8):53-57.
JIAO Yan-na, DING Li, LI Hui, et al. Determination of Bisphenol A, Bisphenol F and Their Derivatives Residues in Food Contact Materials by Accelerated Solvent Extraction and GC-MS/MS[J]. Packaging Engineering, 2011,32(8):53-57.