

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

魏晓晓, 刘伟丽, 池海涛, 李琴梅, 沈上圯, 董海峰, 黄雯雯, 段艳, 高峡, 张梅*

(北京市理化分析测试中心, 北京市食品安全分析测试工程技术研究中心, 有机材料检测技术与质量评价
北京市重点实验室, 北京 100094)

摘要: 随着高分子材料工业的飞速发展, 塑料制品已广泛应用于食品包装行业, 同时食品包装塑料制品中掺杂回收塑料的问题也日益严重。本文综述了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, 重点讨论了红外光谱法、热分析法、分子量及其分布法、气相色谱-质谱联用法、机械性能法等分析方法的应用现状及可行性。同时对该领域的发展趋势进行了展望。

关键词: 食品包装塑料; 掺杂; 回收塑料

Research progress on detection methods for identification of recycled plastics adulteration in plastic food packaging

WEI Xiao-Xiao, LIU Wei-Li, CHI Hai-Tao, LI Qin-Mei, SHEN Shang-Yi, DONG Hai-Feng,
HUANG Wen-Wen, DUAN Yan, GAO Xia, ZHANG Mei*

(Beijing Key Laboratory of Organic Materials Testing Technology and Quality Evaluation, Beijing Engineering Research
Center of Food Safety Analysis, Beijing Centre for Physical & Chemical Analysis, Beijing 100094, China)

ABSTRACT: With the rapid development of high molecular industry, plastic production has been widely used in food packaging industry. However, the adulteration of recycled plastics in plastic food packaging is increasingly serious. The current detection methods for identification of food packaging plastic products adulteration with recycled plastics were reviewed. The application status and feasibility of several identification methods including infrared spectrometry, thermal analysis, molecular weight and its distribution analysis, gas chromatography-mass spectrometry analysis and mechanical properties analysis in identification process were discussed in detail. Farther trend in this field was also forecasted.

KEY WORDS: plastic food packaging; adulteration; recycled plastic

1 引言

在经历了几次食品安全危机后, 中国消费者越来越多地渴望得到食品安全的保障。而包装材料的安全性也是决定食品是否安全的重要因素之一^[1-5]。对于在食品包装材料中使用回收塑料, 主要的安全顾虑, 一是塑料的可渗透

性, 在循环利用材料中因为任意使用而残留化学污染物, 二是回收塑料中高分子材料和助剂的反应产物也有一定毒性。这些有害物质可能会迁移到食品中, 增加食品的不安全因素^[6-8]。我国早在1990年《食品用塑料制品及原材料卫生管理办法》^[9]中就规定: “凡加工塑料食具、容器、食品包装材料, 不得使用回收塑料”。然而, 法律条文的强制

*通讯作者: 张梅, 女, 助理研究员, 主要研究方向为有机分析。E-mail: zhmei@scbg.ac.cn

*Corresponding author: ZHANG Mei, Ph.D, Assistant Researcher, Beijing Centre for Physical & Chemical Analysis, Fuhua Building B, 7 Fengxian Middle Road, Haidian District, Beijing 100094, China. E-mail: zhmei@scbg.ac.cn

性规定并不能完全制止经济利益驱动下的铤而走险，关于使用废旧塑料袋制造食品用塑料袋、一次性劣质餐盒等问题的报道层出不穷。这些行为不仅扰乱了正常的市场秩序，还给消费者健康带来危害甚至造成生命威胁。为杜绝这种现象的发生，对食品用塑料制品中掺杂回收塑料的鉴别已经刻不容缓。但由于塑料回收产业起步晚，塑料种类繁多，目前国内外尚没有针对识别回收塑料的特异性分析方法。国外有少量对机械回收再利用的塑料和新料进行区分的研究，区分的指标主要是回收塑料存在氧化降解现象、残留低分子量化合物以及混杂其他聚合物^[10-15]。国内主要是各质检部门包括广东出入境检验检疫局、福建省产品质量检验研究院、国家塑料制品质量监督检验中心、青岛出入境检验检疫局、河北省食品质量监督检验研究院等在开展回收塑料监测方法的研究^[16-22]。本文重点介绍目前部分对回收塑料和新料进行区分的方法，包括红外光谱法、热分析法、分子量及其分布法、气相色谱质谱联用法、力学性能分析法、紫外分析法、流变分析法、X 射线光电子能谱法等。

2 分析方法

2.1 红外光谱法

红外光谱分析主要采用中红外(MIR)和近红外(NIR)技术。MIR 技术能够揭示出塑料样品的内部结构，NIR 技术联合化学计量学可快速完成定性定量的分析任务。聚合物在使用过程中受光、热、氧、水分等环境因素的影响及回收过程中高温熔融和机械力加工都会导致其分子结构发生不可逆的化学变化。郭燕芬等^[23]对聚苯乙烯(PS)老化前后的红外光谱进行分析，发现经过 12 个月的户外老化的 PS 在 900~1300、1500~1800 和 3000~3800 cm⁻¹ 出现较宽的吸收峰，分别对应的是光氧老化过程中产生的醚、酯、羰基化合物及羟基的特征吸收峰，同时老化的 PS 在 970 cm⁻¹ 处的碳碳反式双键及 950 cm⁻¹ 处的乙烯基封端的 CH₂C-H 的弯曲振动吸收峰减弱或消失。张娜等^[24]通过红外定量的方法，以聚丙烯(PP)特征吸收峰(1375 cm⁻¹)面积与高密度聚乙烯(HDPE)特征吸收峰(720 cm⁻¹)面积比为因变量，PP 百分含量为自变量建立了相关性良好的标准曲线，用来分析 HDPE 和 PP 共混回收料中 PP 的含量，误差小于 2%。谢兰桂^[25]以 PP 和聚乙烯(PE)新料为建模样品，建立近红外一致性检验模型准确识别市场收集到的 PP 新料和回收料、PE 新料和回收料。对于掺杂回收料加工的 PP 瓶和 PE 瓶，该方法可检出的掺杂比例分别低至 20% 和 10%。Carlsson 等^[26]和 Carrasco 等^[27]分别对 PP 和 PE 的老化过程进行研究，从羰基吸收带的形状可以辨别，材料在氧化过程中生成了一系列含羰基的产物：内酯(1780 cm⁻¹)、酯(1735 cm⁻¹)、羧酸(1715 cm⁻¹)、不饱和酸(1700 cm⁻¹)等。3400 cm⁻¹ 附近的羟基吸收带表明 PP 复合材料有氢过氧化物或

醇产生。聚合物在回收过程中由于分拣不完全会导致主体聚合物中掺杂有其他成分，Camacho 等^[28]使用主成分分析及最小二乘法校正对回收 PE 料的近红外光谱数据进行分析，数据准确度高，当 PP 在 PE 中的掺杂量在 0%~15% 之间时，该方法计算值的均方根误差小于 0.21%。

2.2 热分析法

熔融和玻璃化转变温度可以表征聚合物的结构特征，包括链的柔性、规整性和聚合物的分子量及其分布等。王美华等^[29]用差示扫描量热法(DSC)对低密度聚乙烯(LDPE)树脂新料和回收料的熔融性进行对比，回收料与新料相比一次升温曲线呈现较宽的熔融峰，二次升温曲线呈现双峰，表明回收料相对分子质量分布宽，回收料中有 2 种不同结晶结构的 LDPE 树脂。Stangenber 等^[30]记录了 0~140 d 不同热氧老化时间下的 LDPE 的 DSC 曲线，随着老化时间增长，熔融温度逐渐升高，熔融峰逐渐变宽，并且熔融峰呈现多峰状。聚合物回收过程中分子链断裂、链节被氧化，材料的氧化稳定性下降，评价热氧稳定性的指标有氧化温度 Tox 和氧化诱导期 OIT。徐焕翔等^[31]将 PP 新料与同牌号的回收料按不同比例混合，研究发现，随着回收料添加比例的增加，PP 体系氧化诱导期逐渐降低，即 PP 新料中添加的回收料越多其寿命越短。Vilaplana 等^[32]分别记录了多次加工及热氧老化的高抗冲聚丙烯(HIPS)的氧化温度及氧化诱导期，结果表明多次加工及热氧老化过程都会导致 HIPS 氧化温度及氧化诱导期下降，并且氧化诱导期的变化要比氧化温度敏感。

通过热失重分析法(TGA)可以比较聚合物的初始分解温度和对应特定失重率的温度，从而观测热稳定性变化情况。袁聪慧等^[33]采用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温度要高于新料，这是因为在老化过程中，材料发生了降解和交联，但是交联部分会随着老化时间的延长而不断增加，最后交联起主要作用。林伟等^[21]研究了聚碳酸酯(PC)原料及其多次加工后回收料的热失重变化规律。PC 经加工后，耐热等级显著降低，二次加工后回收料的起始分解温度、5% 失重温度、10% 失重温度和最大失重速率温度与 PC 原料相比降低 40~70 °C。Camacho 等^[34]分别测定新料 PP 和多次挤出加工的 PP 回收料在氧气和氮气气氛下的热失重行为。氮气气氛下 PP 的分解温度随挤出次数的增多逐渐降低；氧气气氛下前 4 次挤出 PP 的分解温度下降明显，挤出次数再增加 PP 的分解温度基本保持不变。Stangenberg 等^[30]记录了 LDPE 回收料，回收料再造粒料及用再造粒料加工而成的塑料袋成品三种样品的热失重曲线。发现塑料袋分解温度高于粒料，粒料分解温度高于直接回收 LDPE 回收料，可能是由于 LDPE 在成形过程中结晶度升高，而降解不明显。

2.3 分子量及其分布法

凝胶渗透色谱法(GPC)可利用高分子流体力学体积的不同测定相对分子质量及其分布。孙璐等^[35]采用双螺杆挤出机对PS和PC进行多次挤出加工, 模拟回收料所经历的加工历史, 使用GPC对新料和回收料的分子量及分子量分布分析, 发现在较少的加工次数下, PS和PC的分子量与PDI变化较复杂, 只有在多次加工后, 其分子量或多分散指数(PDI)才有明显下降或上升。赵雪艳^[36]采用高温GPC分析了LDPE回收料和新料的分子量分布, 发现低分子量部分, 新料的含量比回收料多, 高分子量部分, 回收料的含量比新料的要多。Jin等^[37]采用GPC分析LDPE245S新料及回收挤出料的相对分子质量及其分布。结果表明, 随着PE树脂挤出次数增多, 样品数均分子量降低, 重均分子量先增大后减小, 说明在重复挤出过程中PE分子链既发生了断裂也发生了交联。Pablos等^[38]研究了LDPE与线性低密度聚乙烯(LLDPE)在老化过程中的相对分子质量变化, 结果表明, 两者在老化过程中相对分子质量均下降, 相对分子质量分布范围均变宽。Ito等^[39]以四氢呋喃(THF)为溶剂用GPC研究了热氧及光氧老化对聚氯乙烯(PVC)分子量的影响, 结果表明, 2种条件下PVC分子量的变化都不大。

熔体流动速率(MFR)反映材料的熔融粘度, 熔融粘度反映分子量, 继而反映材料的降解程度。孙璐^[35]采用双螺杆挤出机对LDPE、PP、PS及PC等常用食品级塑料为研究对象进行多次挤出加工, 模拟回收料所经历的加工历史, 在多次加工后, LDPE的MFR逐渐下降, 而PP、PS和PC的MFR逐渐上升。刘能盛等^[40]研究了PVC回收料的熔体流动速率, 但结果存在明显的波动, 说明PVC回收料品质不稳定。Choudhury等^[41]对回收牛奶袋进行多次熔融挤出加工, LDPE-LLDPE的MFR在前2次加工过程中先下降之后又出现上升, 推测是由于前两次加工过程中分子链的交联作用大于断裂作用。Cruz等^[42]和Jin等^[37]分别测试了HDPE和LDPE的MFR, 结果表明随着加工次数增多, 材料的MFR降低。

2.4 气相色谱-质谱联用法

材料和助剂本身的氧化降解、添加剂、外来污染物都可能导致回收塑料中残留大量的低分子量化合物。常用的分析方法是先进行样品前处理, 后经气相色谱-质谱联用(GC-MS)进行定性分析。王美华等^[29]用乙醇回流LDPE新料和回收料, 将过滤液进行GC-MS分析, 回收料过滤液比新料中多了长链烷烃及抗氧剂叔二丁基羟基甲苯及其分解产物的峰。Vilaplana等^[43]采用MAE结合GC-MS测定了回收PS塑料中残留的低分子量化合物, 包括苯乙烯单体、二聚物、三聚物、抗氧剂、增塑剂及痕量的脂肪族污染物。Camacho等^[44]采用MAE结合GC-MS方法比较了PP新料和回收料及PE新料和回收料中的挥发性物质。在新料中主要检测到各种脂肪烃, 而在回收料中除了脂肪烃, 还检

测到芳香烃、羧酸、酯、酮、醇、醛等各种杂质。Stangenberg等^[30]采用固相微萃取(SPME)结合GC的方法研究了回收LDPE片材、片材加工后的粒料及粒料加工成的塑料袋中的低分子量化合物, 3种材料中都发现了大量小分子烃类物质, 塑料袋中小分子成分少于粒料, 粒料中小分子成分少于片材, 即加工过程可以移除部分回收料中的小分子物质。Espert等^[45]采用顶空固相微萃取气质联用技术(head-space SPME-GC-MS)研究了纤维增强PP复合回收材料中的小分子挥发物质, 检出包括PP断链、抗氧剂降解产物、纤维老化产物等杂质。

2.5 机械性能分析法

回收塑料物理机械性能的变化也能反映材料的降解程度。孙璐等^[35]研究了加工历史对食品级塑料回收性能的影响, 经过多次加工PP、PS和PC回收料的拉伸强度与新料相比均有所下降。王红梅^[46]研究了PE的热氧老化性能, 挤出40次后, PE的纵向拉伸强度保留率仅为61.22%, 纵向拉伸断裂应变保留率为72.81%。徐焕翔等^[31]通过在PP体系中添加不同比例的回收料, 研究了回收料用量对PP机械性能的影响。随着回收料比例的增加, 材料的拉伸强度、弯曲强度没有大的改变, 断裂伸长率和悬臂梁缺口冲击强度随着回收料添加比例增加呈下降趋势, 发生韧性向脆性的转变。Torres等^[47]采用注塑成型对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)进行加工, 并对PET新料及回收料的力学性能进行了表征, 结果表明: 回收料的弹性模量、伸长率以及冲击强度均低于新料, 这是由于结晶度及相对分子质量的改变影响聚合物的力学性能。詹建新^[48]研究发现由加工过程中所产生的水口料或由成型加工过程中所产生的次品经破碎所获得的丙烯丁-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)回收料与新料的力学性能(包括拉伸、弯曲、冲击)的差别不大。

2.6 其他方法

回收料经历了回收再生, 不可避免会地带进某些杂质, 包括残留的印刷油墨等, 使得回收料色泽发生变化。王美华等^[29]对PE新料和回收料进行色度分析, 结果表明: 回收料往往呈现灰暗的颜色而新料具有较好的白度和色泽。为了提高回收料的外观白度, 制造商在回收料的加工过程中往往添加荧光增白剂。王美华用正己烷浸泡HDPE回收料后, 发现浸泡液的紫外吸收曲线在250 nm附近出现属于荧光增白剂的特征吸收。X射线光电子能谱(XPS)主要用于获取物质结构组成等有关信息。与新料相比, 回收料因上一次使用周期和回收过程, 混入了大量的外来污染物, 元素品种更为复杂。谢兰桂^[25]研究发现聚丙烯回收料中存在新料中不具备的元素包括Na、Mg、K、Ti、Mn、Cu、Zn、As、Br、Sn、Sr、Ba、Zr、Pb等。Pimentel等^[49]则利用XPS作为表面分析手段研究PVC老化过程中Cl/C与O/C的变化, 用Cl/C表征HCl脱去程度, 用O/C表征氧

化程度。高分子回收过程中发生老化，其微观结构形貌也会发生变化，包括表面、断面及内部的微相分离结构，孔结构的分布，晶体尺寸的变化等。郭燕芬^[23]研究了PS在经过3个月、9个月和12个月自然老化后的SEM图，经过9个月老化的PS表面已可见明显的白斑和裂纹。流变学主要研究高分子熔体、高分子溶液在流动状态下的非线性黏弹行为，以及这种行为与材料结构及其物理、化学性质的关系。Cruz等^[42]采用锥板流变仪研究HDPE回收料的动态流变特性，表明经过多次加工，HDPE分子量变大，分子量分布变宽。

3 结论与展望

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。本文总结了目前国内外学者在区分回收塑料和新塑料的质量指标方面开展的相关研究，这些研究为回收塑料的识别提供了理论依据，但离分析方法的实际应用还有很大距离。其中热分析法、机械性能分析法、分子量及其分布法等传统的物理性能分析方法是将多种分析方法联用，耗时长、过程复杂、成本昂贵，更重要的是忽略了塑料本身就是由一定分子量分布的高分子组成的混合物这一特点，不同牌号批次的塑料在物理性能方面原本就存在较大的差异。因此，基于物理性能参数的变化无法直接给出回收料判定的数值界限。必须提供新料做对比才能对回收料开展分析，导致该方法只能停留在实验室阶段，而应用于实际成品检测工作中的可行性不大。另一方面回收塑料在之前的使用周期和加工过程中受光、氧、热、机械力等作用的影响，导致材料老化降解，材料内部已经发生了不可逆的化学变化。红外光谱法、气相色谱质谱联用等方法是基于回收塑料和新料的关键化学成分区别而提出的分析方法，有更高的灵敏度和可靠性，适宜在回收料的识别工作中推广应用。除了建立高灵敏度的分析方法，要识别掺杂回收料的成品还需要科学设立统计学意义上的限度值，因此，这些基于化学成分的分析方法用于现场检测也需要食品包装领域科学工作者的进一步研究和探索。

参考文献

- [1] 鲁奇林, 王月华, 徐方旭, 等. 影响食品安全包装因素的分析与建议[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(1): 287–293.
Lu QL, Wang YH, Xu FX, et al. Analysis and suggestion of package factors on food safety [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(1): 287–293.
- [2] 田益玲, 于志彬, 迟建, 等. 食品包装的安全隐患及检测[J]. 食品科技, 2008, 33(9): 206–208.
Tian YL, Yu ZB, Chi J, et al. Problems encountered for food safety with packages and control [J]. Food Sci Technol, 2008, 33(9): 206–208.
- [3] 刘宝圣, 段永生, 马育松, 等. 顶空进样气相色谱质谱法同时检测食品包装材料中的10种残留溶剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(6): 1853–1858.
Liu BS, Duan YS, Ma YS, et al. Determination of 10 residual solvents in food packaging material by headspace gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2013, 4(6): 1853–1858.
- [4] 秦蓓. 塑料食品包装材料安全性研究现状[J]. 包装工程, 2011, 32(19): 33–42.
Qin B. Progress of plastic food packaging safety research [J]. Pack Eng, 2011, 32(19): 33–42.
- [5] 陈杰, 李柄枝, 王长安. 食品接触材料的安全卫生问题及检验标准现状分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(11): 3553–3555.
Chen J, Li BZ, Wang CA. Analysis of hygiene safety problems and test standards of food contact materials [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(11): 3553–3555.
- [6] Nam SH, Seo YM, Kim MG. Bisphenol A migration from polycarbonate baby bottle with repeated use [J]. Chemosphere, 2010, 79: 949–952.
- [7] Bang DY, Kyung MJ, Kim MJ, et al. Human risk assessment of endocrine-disrupting chemicals derived from plastic food containers [J]. Compr Rev Food Sci F, 2012, 11(5): 453–70.
- [8] Grob K. Comprehensive analysis of migrants from food-packaging materials: a challenge [J]. Food Addit Contam, 2002, 19: 185–91.
- [9] 张玉霞. 国内外食品用塑料包装回收立法概况[J]. 河北化工, 2010, 33(11): 63–65.
Zhang YX. The review on the legal system of food plastic packaging recycling in China [J]. Hebei Chem Ind, 2010, 33(11): 63–65.
- [10] Vilaplana F, Greus AR, Karlsson S, et al. Analytical strategies for the quality assessment of recycled high-impact polystyrene: A combination of thermal analysis, vibrational spectroscopy, and chromatography [J]. Anal Chim Acta, 2007, 604: 18–28.
- [11] Johanna M, Emma S, Sigbritt K, et al. Comparison of extraction methods for sampling of low molecular compounds in polymers degraded during recycled [J]. Eur Polym J, 2008, 44: 1583–1593.
- [12] Xie LG, Sun HM, Jin SH. Screening adulteration of polypropylene bottles with postconsumer recycled plastics for oral drug package by near-infrared spectroscopy [J]. Anal Chim Acta, 2011, 706: 312–320.
- [13] Camacho W, Karlsson S. Simultaneous determination of molecular weight and crystallinity of recycled HDPE by infrared spectroscopy and multivariate calibration [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 85(2): 321–327.
- [14] Camacho W, Karlsson S. Quality assessment of co-mingled recycled resins by fourier transform raman spectroscopy and multivariate calibration [J]. Polym Recycl, 2001, 6(2/3): 89–99.
- [15] Sun L, Zhao XY, Sun ZY. Study on the properties of multi-extruded recycled PE and PP [J]. Adv Mater Res, 2014, 1003: 96–99.
- [16] 刘洪斌, 王磊. 食品用塑料制品掺杂回收塑料鉴别方法的研究[J]. 河北化工, 2012, 35(9): 79–82.
Liu HB, Wang L. Research on the identification methods of recycled plastics in food-related plastic products [J]. Hebei Chem Ind, 2012, 35(9): 79–82.
- [17] 谢兰桂, 汤龙, 孙会敏, 等. 再生塑料及其检测技术研究进展[J]. 药物分析杂志, 2010, 30(10): 1985–1988.
Xie LG, Tang L, Sun HM, et al. Review on recycled plastic and its detection technologies [J]. Chin J Pharm, 2010, 30(10): 1985–1988.

- [18] 孙璐, 赵雄燕, 孙占英, 等. 食品用塑料制品掺杂回收塑料鉴别技术的研究进展[J]. 塑料科技, 2013, 41(12): 91–95.
- Sun L, Zhao XY, Sun ZY, et al. Research progress in identification technologies for food-related plastic products doped with recycled plastics [J]. Plast Sci Technol, 2013, 41(12): 91–95.
- [19] 黄宏, 刘能盛, 余银浩, 等. 包装用聚氯乙烯再生料鉴别技术的研究[J]. 包装工程, 2014, 35(11): 63–66.
- Huang H, Liu NS, Yu YH, et al. Identification technology of recycled PVC plastics for packing [J]. Packag Eng, 2014, 35(11): 63–66.
- [20] 高建国, 陈世山, 高玫, 等. 废旧塑料鉴别方法的初步研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(2): 47–51.
- Gao JG, Chen SS, Gao M, et al. Initial study on the identifying method for the scrap and recovery plastics [J]. Eng Plast Appl, 2004, 32(2): 47–51.
- [21] 林伟, 张欣涛, 程氢, 等. 塑料饮用水桶安全性能检测方法的研究[J]. 合成材料老化与应用, 2014, 43(1): 17–22.
- Lin W, Zhang XT, Cheng Q, et al. Research on the safety testing method of plastic drinking buckets [J]. Synth Mater Aging Appl, 2014, 43(1): 17–22.
- [22] 张智力, 刘丞, 郭风, 等. 食品包装用 PET 再生料安全评价方法研究[J]. 轻工机械, 2014, 32(4): 101–104.
- Zhang ZL, Liu C, Guo F, et al. Safety evaluation method research of food grade PET renewable section [J]. Light Ind Mach, 2014, 32(4): 101–104.
- [23] 郭燕芬, 陶友季, 马坚, 等. 湿热环境户外自然老化对 PS 分子结构的影响[J]. 塑料, 2013, 42(3): 108–112.
- Guo YF, Tao YJ, Ma J, et al. Effect of weather degradation on molecular structure of polystyrene in humid and hot environment [J]. Plastics, 2013, 42(3): 108–112.
- [24] 张娜, 乔薇, 张宝砚, 等. 再生塑料的组成与热性能研究[J]. 材料研究学报, 2011, 25(6): 651–655.
- Zhang N, Qiao W, Zhang BJ, et al. Study on composition and thermal properties of the recycled plastics [J]. Chin J Mater Res, 2011, 25(6): 651–655.
- [25] 谢兰桂. 再生塑料的识别研究[D]. 北京: 北京协和医学院, 2011.
- Xie LG. Study on the identification of recycled plastics [D]. Beijing: Peking Union Medical College, 2011.
- [26] Carlsson DJ, Brousseau R, Wiles DM. Polyolefin Oxidation: Quantification of Alcohol and Hydroperoxide Products by Nitric Oxide Reactions [J]. Polym Degrad Stabil, 1987, 17: 303–318.
- [27] Carrasco F, Pages P, Pascual S, et al. Artificial aging of high-density polyethylene by ultraviolet irradiation [J]. Eur Polym J, 2001, 37: 1457–1464.
- [28] Camacho W, Karlsson S. NIR, DSC and FTIR as Quantitative Methods for Compositional Analysis of Blends of Polymers Obtained From Recycled Mixed Plastic Waste [J]. Polym Eng Sci, 2001, 41(9): 1626–1635.
- [29] 王美华, 丛林凤. 食品包装用聚氯乙烯树脂再生料鉴别技术研究[J]. 包装工程, 2009, 30(4): 27–30.
- Wang MH, Cong LF. Identification methods for the new and recycled polyethylene used as food packaging materials [J]. Packag Eng, 2009, 30(4): 27–30.
- [30] Stenberg F, Ågren S, Karlsson S. Quality Assessments of Recycled Plastics by Spectroscopy and Chromatography [J]. Chromatographia, 2004, 59: 101–106.
- [31] 徐焕翔, 叶南飚. 聚丙烯制品中回收料的鉴别及检测技术研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(6): 77–79.
- Xu HX, Ye NB. Identification and detection methods for recycled material in polypropylene products [J]. China Plast Ind, 2014, 42(6): 77–79.
- [32] Vilaplana F, Ribes A, Karlsson S. Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation [J]. Polym Degrad Stabil, 2006, 91: 2163–2170.
- [33] 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, 25(10): 81–84.
- Yuan CH, Wang SF, Zhang Y, et al. Study on structure and properties of recycled high density polyethylene [J]. China Plast, 2011, 25(10): 81–84.
- [34] Camacho W, Karlsson S. Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multiextruded recycled PP, HDPE and a blend thereof [J]. Polym Degrad Stabil, 2002, 78: 385–391.
- [35] 孙璐, 孙占英, 赵雄燕, 等. 基于加工历史的食品级塑料再生料鉴别方法可行性研究[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(2): 78–83.
- Sun L, Sun ZY, Zhao XY, et al. Feasibility study on discrimination of food-grade reclaimed plastics based on processing history [J]. Eng Plast Appl, 2014, 42(2): 78–83.
- [36] 赵雪艳. 低密度聚乙烯再生料改性基础研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2013.
- Zhao XY. Studies of the modification of recycled low density polyethylene materials [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2013.
- [37] Jin HY, Gonzalez J, Oblak P. The effect of extensive mechanical recycling on the properties of low density polyethylene [J]. Polym Degrad Stabil, 2012, 97: 2262–2272.
- [38] Pablos J, Abrusci C, Mar NI, et al. Photodegradation of Polyethylenes: Comparative Effect of Fe and Ca-stearates as Pro-oxidant Additives [J]. Polym Degrad Stabil, 2010, 95(10): 2057–2064.
- [39] Ito M, Nagai K. Analysis of degradation mechanism of plasticized PVC under artificial aging conditions [J]. Polym Degrad Stabil, 2007, 92: 260–270.
- [40] 刘能盛, 黄宏, 李政军, 等. 基于热分析技术对聚氯乙烯再生料的热稳定性研究[J]. 塑料科技, 2015, 43(2): 51–53.
- Liu NS, Huang H, Li ZJ, et al. Study on thermal stability of PVC recycled plastic based on thermal analysis technology [J]. Plast Sci Technol, 2015, 43(2): 51–53.
- [41] Choudhury A, Mukherjee M, Adhikari B. Thermal stability and degradation of the post-use reclaim milk pouches during multiple extrusion cycles [J]. Thermochim Acta, 2005, 430: 87–94.
- [42] Cruz SA, Zanin M. Evaluation and identification of degradative processes in post-consumer recycled high-density polyethylene [J]. Polym Degrad Stabil, 2003, 80(1): 31–37.
- [43] Vilaplana F, Ribes-Greus A, Karlsson S. Analytical strategies for the quality assessment of recycled high-impact polystyrene: A combination of thermal analysis, vibrational spectroscopy, and chromatography [J]. Anal Chim Acta, 2007, 604(1): 18–28.
- [44] Camacho W, Karlsson S. Quality-determination of recycled plastic packing waste by identification of contaminants by GC-MS after microwave assisted extraction(MAE) [J]. Polym Degrad Stabil, 2001, 71: 123–134.
- [45] Espert A, Karlsson S. Emission of possible odorous low molecular weight compounds in recycled biofibre/polypropylene composites

monitored by head-space SPME-GC-MS [J]. Polym Degrad Stabil, 2005, 90: 555–562.

- [46] 王红梅. 抗氧剂对PE滴灌带热氧老化性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2010, 27(3): 36–38.
Wang HM. Effect of antioxidant on thermo-oxidative degradation of PE for drip irrigation tape [J]. China Synth Resin Plast, 2010, 27(3): 36–38.
- [47] Torres N, Robin J, Boutevin B. Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding [J]. Eur Polym J, 2000, 36: 2075–2080.
- [48] 詹建新. 注塑级再生料与全新料的对比及应用[J]. 家电技术, 2013, 10: 84–86.
Zhan JX. Discussion on the contrast analysis between the recycled materials and the new materials [J]. China Appl Technol, 2013, 10: 84–86.
- [49] Pimentel LR, Ferraria A, Botelho A. Comparison of different photo-oxidation conditions of poly (vinyl chloride) for outdoor applications [J]. Polym Test, 2008, 27(6): 743–751.

(责任编辑: 李振飞)

作者简介



魏晓晓, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为食品包装材料安全性评价。

E-mail: xxwei@iccas.ac.cn



张梅, 博士, 助理研究员, 主要研究方式为未知物成分分析与有机结构鉴定。

E-mail: zhmei@scbg.ac.cn