

食品包装瓶用 PET 树脂乙醛含量测定结果的 影响因素研究

孙文文*, 何秋旻, 董世蒙, 王 琼, 吴文婷

(常州进出口工业及消费品安全检测中心, 常州 213022)

摘 要: **目的** 探究氮气、水分、粉碎时间、粒径对食品包装瓶用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂粒子中残留乙醛含量测定结果的影响。**方法** 根据 SH/T 1817-2017《瓶用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂中残留乙醛含量的测定顶空气相色谱法》, 采用控制变量法, 考察氮气吹扫顶空瓶、样品含水量、粉碎时间、粒径对瓶用 PET 树脂粒子乙醛含量测试结果的影响。**结果** 经过氮气保护的测试结果高于未经氮气保护的测试结果; 含 5、10、15 μL 蒸馏水试样的测试结果高于干燥样品的测试结果, 且含水量越大测试结果越大; 粉碎时间对测试结果的影响不明显($P=95\%$); 粒径越小测试结果越大。**结论** 测试食品包装瓶用 PET 树脂粒子乙醛含量时, 样品须用氮气保护且保持干燥状态, 以获得准确的测试结果。建议 SH/T 1817-2017 中对于试样粒径的要求进一步细化, 以提高测试方法的统一性。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂; 乙醛; 氮气; 水分; 粉碎时间; 粒径

Research on influencing factors on determination of acetaldehyde content in polyethylene terephthalate resin used for food packaging bottle

SUN Wen-Wen*, HE Qiu-Min, DONG Shi-Meng, WANG Qiong, WU Wen-Ting

(Changzhou Safety Testing Center for Entry-Exit Industrial and Consumable Products, Changzhou 213022, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the effects of nitrogen, water, crushing time and particle diameter on determination of acetaldehyde content in polyethylene terephthalate (PET)resin used for food packaging bottles. **Methods** According to SH/T 1817-2017 *Plastics-Determination of residual acetaldehyde in polyethylene terephthalate (PET) resin for bottles-Headspace gas chromatography*, the controlled variable method was used to investigate the effects of nitrogen purging the headspace bottle, the water content of sample, different crushing time and different particle diameter on the test results of acetaldehyde content of PET resin particles used in bottles. **Results** The test results with nitrogen protection were higher than those without nitrogen protection. The test results of samples with 5, 10, 15 μL distilled water were higher than those of dry samples, and with the greater the water content, the greater the test results were. The impact of the crushing time on the test results was not obvious ($P=95\%$).The test result became larger as the particle size became smaller. **Conclusions** When testing the acetaldehyde content of PET resin particles used in food packaging bottles, the samples should be protected by nitrogen and kept dry to obtain accurate test results. It is suggested that the particle size requirement of the standard SH/T 1817-2017 should be further refined to improve the uniformity of the test method.

*通讯作者: 孙文文, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料安全检测和研发。E-mail: yingxue1735@163.com

*Corresponding author: SUN Wen-Wen, Engineer, Changzhou Testing Center for Import-Export Industrial and Consumable Products, No. 47, Qingyang North Road, Tianning District, Changzhou 213022, China. E-mail: yingxue1735@163.com

KEY WORDS: polyethylene terephthalate resin; acetaldehyde; nitrogen; water; crushing time; particle diameter

1 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate resin, PET), 是一种结晶性好、透明度高、密度小、膨胀系数小、成型收缩率低且韧性高的热塑性塑料, 其制品美观且尺寸稳定^[1]。另外, PET 制品因其无气味、不易碎、耐压性能良好、气密性能良好和较稳定的化学性能等特点, 成为一种理想的食品及饮料包装容器^[2,3]。

但 PET 在合成和增黏过程中由于氧化作用会生成乙醛, 乙醛是一类有强烈刺激性臭味、易挥发的无色液体, 微毒物质, 除对皮肤和黏膜的刺激作用外, 对中枢神经有抑制作用^[4,5],

会迁移到饮料或食品中^[6-8], 改变饮料、食品的口感^[9], 使其变质, 从而损害人体健康。一些大型饮料生产厂家、企业均通过严格控制 PET 瓶的乙醛释放量来保证饮料的口感与质量, 因此, 对 PET 容器中乙醛含量的控制十分重要。目前大多数厂家采用顶空气相色谱法进行乙醛含量测试, 该方法精度高、重现性好。国内学者对 PET 饮料瓶中的乙醛含量也有较多研究^[10-14], 但是对于 2019 年 11 月 1 日新实施的 GB/T 17931-2018《瓶用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂》^[15]中关于乙醛含量测试的影响因素鲜见报道。

GB/T 17931-2018《瓶用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂》中 6.5 引用 SH/T 1817-2017^[16]《瓶用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂中残留乙醛含量的测定 顶空气相色谱法》中给出的方法对乙醛残留量进行测试, 但是 SH/T 1817-2017 中对于粉碎时间要求不超过 30 s、测试试样的颗粒粒径小于 1 mm, 两个量值均为范围值, 给检测工作带来了较多的不确定性。

本研究采用常见食品包装瓶用 PET 塑料粒子, SH/T 1817-2017《瓶用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂中残留乙醛含量的测定 顶空气相色谱法》中给出的方法, 在顶空瓶是否经过氮气吹扫、粉碎过筛后的样品中是否添加水分、采用不同粉碎时间、选用粉碎后不同粒径试样的情况下分别进行乙醛含量的测试, 探究乙醛含量测试的影响因素, 以期食品包装瓶用 PET 树脂乙醛含量的准确测定提供参考。

2 材料与方法

2.1 材料及试剂

PET 塑料粒子(市售); 乙醛标准品[浓度 1 mg/mL(甲醇基质), 北京坛墨质检科技有限公司]。

2.2 仪器

7890A-7697A 气相色谱(配有氢火焰离子检测器, 美国 Agilent 公司); DC-12 氮吹仪(上海安谱实验科技股份有限公司); MM400 冷冻混合球磨机(粉碎机, 德国 RETSCH 公司); XS204 分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司)。

2.3 操作条件

气相色谱仪: 进样口温度 200℃; 色谱柱(毛细管柱)型号 HP-INNOWax, 长度 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚度 0.32 μm; 柱温 40℃; 检测温度 300℃; 载气为氮气, 流量 25 mL/min; 燃气为氢气, 纯度 99.999%, 流量 40 mL/min; 助燃气为空气, 流量 450 mL/min。

顶空进样器: 炉温 150℃; 进样环温度 160℃; 传输线温度 170℃; 样品瓶加热时间 60 min; 加压压力 15 psi; 进样时间 0.50 min。

2.4 标准溶液配制

用甲醇将乙醛标准溶液(1000 mg/L)分别稀释成 20、40、60、80、100 mg/L 系列标准使用液; 将 5 个顶空瓶用氮气吹扫置换空气后, 用微量注射器分别吸取上述不同浓度的乙醛标准使用液各 10 μL 注入顶空瓶中, 迅速用封盖器将垫片及铝盖封好瓶口。按照气相色谱及顶空仪器的方法进行测定。以乙醛含量为横坐标, 峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

2.5 样品前处理

参考 SH/T 1817《瓶用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂中残留乙醛含量的测定 顶空气相色谱法》中给出的方法: 将约 50 g 的样品置于装有液氮的液氮容器中冷却约 10 min, 取出样品后立即用样品粉碎机粉碎, 将样品全部粉碎成直径 1.0 mm 以下的颗粒, 粉碎时间不超过 30 s。用氮气吹扫顶空瓶, 然后在 20 mL 顶空瓶中加入约 0.5 g 的试样, 将试样质量记为 m , 迅速将称好的试样放入顶空瓶中, 用封盖器迅速将盖子压紧在顶空瓶上。在整个操作过程中要尽量避免空气进入顶空瓶内。

2.6 不同因素处理方法

2.6.1 有无氮气保护的影响

分别称取 10 g 试样置于液氮中冷冻 10 min, 用粉碎机将冷冻的试样粉碎 10 s。然后用筛网进行过筛处理, 取停留在 18~40 目间的试样, 用分析天平迅速称量约 0.5 g(精确到 0.1 mg)置于氮气吹扫过的顶空瓶和未用氮气吹扫的顶空瓶中。迅速用封盖器将垫片及铝盖封好瓶口, 分别对试样中乙醛释放量进行测定。

2.6.2 不同含水量的影响

分别称取10 g试样置于液氮中冷冻10 min,用粉碎机将冷冻的试样粉碎10 s。然后用筛网进行过筛处理,取停留在18~40目间的试样,用分析天平迅速称量约0.5 g(精确到0.1 mg)置于氮气吹扫过的预先加入5、10、15 μL蒸馏水的顶空瓶中。迅速用封盖器将垫片及铝盖封好瓶口,分别对试样中乙醛释放量进行测定。

2.6.3 不同粉碎时间的影响

分别称取5.0 g试样置于液氮中冷冻10 min,用粉碎机将冷冻的试样分别粉碎10、20、30 s。然后用筛网进行过筛处理,取直径小于1 mm的试样,用分析天平迅速称量约0.5 g(精确到0.1 mg)置于氮气吹扫过的顶空瓶中。迅速用封盖器将垫片及铝盖封好瓶口,分别对试样中乙醛释放量进行测定。

2.6.4 不同粒径的影响

为确定试样粒径对乙醛含量测试结果的影响程度,称取10.0 g试样置于液氮中冷冻10 min后,粉碎10 s。将试样用18、40、60目筛网过筛,分别取停留在18~40目、40~60目和大于60目的试样,用分析天平迅速称量约0.5 g(精确到0.1 mg)置于氮气吹扫过的顶空瓶中。迅速用封盖器将垫片及铝盖封好瓶口,分别对试样中乙醛释放量进行测定。

2.7 统计学方法

本次研究采用RB/T 141-2018《化学检测领域测量不确定度评定 利用质量控制和方法确认数据评定不确定度》^[17]中 h/k 检验方法。

检验值公式:

$$h = \frac{b_i}{s_{\bar{x}}}$$

式中:

b_i —第 i 个比较对象的偏倚,即平均值与参考值的差;
 $s_{\bar{x}}$ —各个比较对象平均值的标准偏差。

k 检验值公式:

$$k = \frac{s_i}{s_r}$$

式中:

s_i —第 i 个比较对象的标准偏差;

s_r —重复性标准差, $s_r = \sqrt{\frac{\sum s_i^2}{l}}$, l 为比较对象的数量。

3 结果与分析

3.1 氮气保护

有无氮气保护的乙醛含量测试结果见图1。

从图1可以看出,编号A~F 6个试样的等量样品有氮气保护时乙醛含量略高于无氮气保护,无氮气保护时进行乙醛测定可能会由于空气中的氧气将乙醛进一步氧化,使得测试结果偏低。因此,建议顶空瓶预先经过氮吹置换空

气后再盛装粉碎试样,以提高测试结果的准确性。

3.2 含水量

试样在干燥状态和不同含水量状态乙醛含量的测试结果见图2。

从图2可以看出,编号1~5 5个试样的等量样品在氮气保护下,含蒸馏水的试样乙醛含量均高于干燥试样,且乙醛含量随含水量的增加而增加。PET粒子在潮湿的环境中可能更容易释放乙醛,使得测试结果偏高。因此,为保证结果的准确性,建议粉碎后需要测试的试样保持干燥状态。

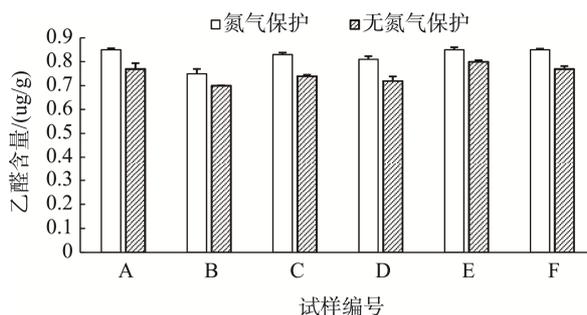


图1 有无氮气保护乙醛含量测试结果($n=3$)

Fig.1 Test results of acetaldehyde content with nitrogen protection or not(parallel times $n=3$)

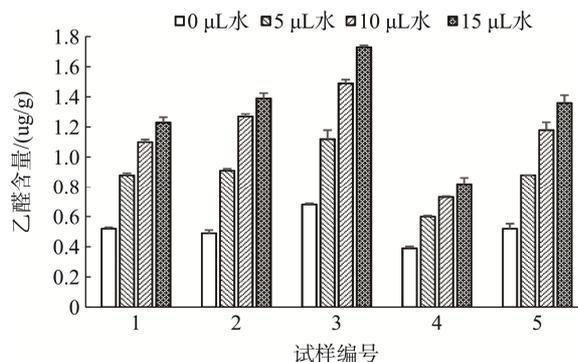


图2 干燥试样和不同含水量试样乙醛含量的测试结果($n=3$)

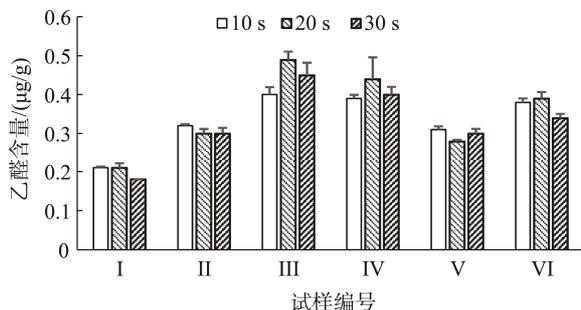
Fig.2 Test results for acetaldehyde content of dry samples and samples with different moisture contents(parallel times $n=3$)

3.3 粉碎时间

不同粉碎时间试样中乙醛含量的测试结果见图3。

从图3可以看出,编号I~VI 6个试样的等量样品分别粉碎10、20、30 s试样的乙醛含量结果没有明显变化规律。 h/k 检验结果见表1。

查RB/T 141-2018表A.2($P=95\%$)得出 $L=3$ 时的 h 临界值为1.15,同时 $m=3$ 时, k 临界值为1.53。由表1可看出,编号I~VI 6个试样的等量样品分别粉碎10、20、30 s乙醛含量的 h 和 k 值均小于 h 临界值和 k 临界值,说明6个试样粉碎10、20、30 s乙醛含量不存在显著差异。

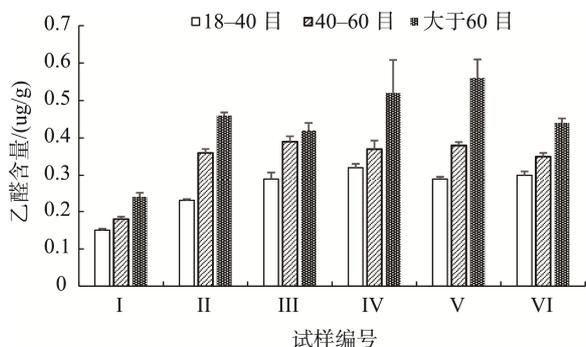
图 3 不同粉碎时间乙醛含量的测试结果($n=3$)Fig.3 Test results for acetaldehyde content at different crushing time(parallel times $n=3$)表 1 不同粉碎时间乙醛含量 h/k 检验结果Table 1 Results for h/k determination of Acetaldehyde content at different crushing time

粉碎时间/s	检验值	样品编号					
		I	II	III	IV	V	VI
10	h 值	0.58	1.13	-1.05	-0.77	0.58	0.44
	k 值	0	0	0.98	0.75	1.50	0.95
20	h 值	0.58	-0.38	0.94	1.13	-1.15	0.70
	k 值	1.50	1.04	1.08	0.87	0.87	1.45
30	h 值	-1.15	-0.76	0.11	-0.36	0.58	-1.14
	k 值	0.87	1.38	1.35	1.50	1.50	0.95

3.4 粒径

不同粒径试样中乙醛含量的测试结果见图 4。

从图 4 可以看出, 编号 I~VI 6 个试样的 18~40 目、40~60 目、大于 60 目等量样品中乙醛含量越来越大, 即试样粒径越小, 乙醛含量测试结果越大。说明试样颗粒越小, 乙醛越容易释放。由于 SH/T 1817-2017《瓶用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂中残留乙醛含量的测定 顶空气相色谱法》对于颗粒的粒径并没有给出具体的大小, 所以建议其对于试样粒径的要求进一步细化。

图 4 不同粒径试样乙醛含量的测试结果(平行次数 $n=3$)Fig.4 Test results for acetaldehyde content at different particle diameter(parallel times $n=3$)

4 结论与讨论

本文对食品包装瓶用 PET 树脂乙醛含量测定结果影响因素进行了研究, 发现有无氮气保护、水分含量以及样品粒径大小对实验结果有所影响, 而粉碎时间对乙醛含量测试结果的影响不明显。建议测试时样品须用氮气保护且保持干燥状态, 以保证测量结果的准确性, 同时建议 SH/T 1817-2017《瓶用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂中残留乙醛含量的测定 顶空气相色谱法》中对于试样粒径的要求进一步细化和具体, 以提高测试方法的统一性。

参考文献

- 王亨, 杨嘉伟, 严大迅. 聚酯(PET)食品包装材料安全研究进展[J]. 现代食品, 2018, (21): 13-17.
Wang H, Yang JW, Yan DX. Research progress on the safety of polyester(PET) food packaging materials [J]. Mod Food, 2018, (21): 13-17.
- Welle F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling-an overview [J]. Resour Conserv Recy, 2011, 55(11): 865-875.
- 刘燕, 高晓哲, 张蓓. 粉碎法测定 PET 瓶坯中乙醛含量的不确定度评定[J]. 轻工标准与质量, 2017, 45(10): 139-143.
Liu Y, Gao XZ, Zhang B. Evaluation of uncertainty for determination of acetaldehyde content in PET bottle stock by comminution method [J]. Stand Qual Light Ind, 2017, 45(10): 139-143.
- 陈璟士, 赵小敏. 大体积进样气相色谱法测定水中乙醛[J]. 工业用水与废水, 2011, 42 (3): 87-89.
Chen JS, Zhao XM. Detection of acetaldehyde in water by large volume injection-gas chromatography process [J]. Ind Water Wastewater, 2011, 42(3): 87-89.
- 蔡宏道. 环境卫生学[M].上海: 上海科学技术出版社,1987: 75.
Cai HD. Environmental Hygiene [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1987:75.
- 秦静, 陈荣荣. PET 瓶装水中乙醛含量测定方法及含量影响因素[J]. 现代食品, 2016, (1): 99-101.
Qin J, Chen RR. Determination of acetaldehyde content in PET bottled water and its influencing factors [J]. Mod Food, 2016, (1): 99-101.
- 田宇苏, 陈家琪. 食品包装 PET 中乙醛的迁移行为研究[J]. 中国塑料, 2014, 28(5): 97-101.
Tian YS, Chen JQ. Study on migration behavior of acetaldehyde from PET bottles [J]. China Plast, 2014, 28(5): 97-101.
- 刘容宏, 郭风, 张圣斌, 等. 不同使用温度下 PET 饮料瓶乙醛释放量的研究[J]. 塑料科技, 2017, 45(8): 86-88.
Liu RH, Guo F, Zhang SB, et al. Study on acetaldehyde release in PET beverage bottle at different temperatures [J]. Plast Sci Technol, 2017, 45(8): 86-88.
- 胡华峰, 张志刚, 徐蕊. PET 树脂及其制品中乙醛含量的测定不确定度评定[J]. 饮料工业, 2019, 22(4): 61-66.
Hu HF, Zhang ZG, Xu R. Uncertainty evaluation in determining acetaldehyde content in bottle grade pet resin and article [J]. Bever Ind, 2019, 22(4): 61-66.
- 徐军, 柴艳娟. 瓶聚酯切片中乙醛含量的控制[J]. 石化技术, 2003, 10(2): 31-34.

- Xu J, Chai YJ. Study on acetic aldehyde content in chips of bottle grade PET [J]. *Petrochem Ind Technol*, 2003, 10(2): 31–34.
- [11] 刘殿丽, 王明刚, 李维勇, 等. 瓶级聚酯切片中乙醛含量分析的误差来源及对策[J]. *聚酯工业*, 2003, 16(1): 7–9.
- Liu DL, Wang MG, Li WY, *et al*. Error origin and countermeasure on the analysis of acetaldehyde content in bottle grade PET chip [J]. *Polyst Ind*, 2003, 16(1): 7–9.
- [12] 杨琦, 刘世栋, 赵丽莉, 等. PET 碳酸饮料瓶与瓶坯中乙醛含量测定及其不确定度评估[J]. *中国酿造*, 2013, 32(1): 137–140.
- Yang Q, Liu SD, Zhao LL, *et al*. Determination and uncertainty assessment of the acetaldehyde content in PET bottle for carbonation drink and preform [J]. *China Brew*, 2013, 32(1): 137–140.
- [13] 赵丽莉, 王峰, 杨琦, 等. 毛细管柱法测定热灌装用PET瓶中的乙醛含量[J]. *农业机械*, 2013, (11): 63–64.
- Zhao LL, Wang F, Yang Q, *et al*. Determination of acetaldehyde in PET bottles for thermal filling by capillary column method [J]. *Farm Mach*, 2013, (11): 63–64.
- [14] 何胜军. 瓶级 PET 固相聚合乙醛变化规律研究[J]. *现代塑料加工应用*, 2010, 22(6): 42–45.
- He SJ, Study on acetaldehyde change rule of bottle grade PET in solid state polymerization [J]. *Mod Plast Process Appl*, 2010, 22(6): 42–45.
- [15] GB/T 17931-2018 瓶用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂[S].
GB/T 17931-2018 Polyethylene terephthalate(PET)resin for bottles [S].
- [16] SH/T 1817-2017 瓶用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂中残留乙醛含量的测定 顶空气相色谱法[S].
SH/T 1817-2017 Determination of residual acetaldehyde in polyethylene terephthalate(PET)resin for bottles-Headspace gas chromatography [S].
- [17] RB/T 141-2018 化学检测领域测量不确定度评定 利用质量控制和方法确认数据评定不确定度[S].
RB/T 141-2018 Evaluation of measurement uncertainty in the chemical testing field-Applying quality control and method validation data to evaluate measurement uncertainty[S].

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



孙文文, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料安全检测和研发。

E-mail: yingxue1735@163.com