

聚烯烃塑料溶剂提取物影响因素研究

商贵芹^{1*}, 尹大伟², 杨心洁²

(1. 常州出入境检验检疫局, 常州 213000; 2. 常州进出口工业及消费品安全检测中心, 常州 213000)

摘要: **目的** 研究并建立测定聚烯烃树脂二甲苯和正己烷溶剂提取物的最佳方法。**方法** 通过实验研究试样质量与溶剂体积比、过滤方式、样品粒径、蒸干方式、残渣干燥方式和干燥时间对烯烃聚合物树脂正己烷和二甲苯溶剂提取物的影响, 确定最佳实验方案。**结果** 聚烯烃溶剂提取物实验的最佳条件为试样质量/溶剂体积比为 1 g/100 mL、试样粒径为小于 8 目筛网孔(二甲苯提取物可不受此限)、二甲苯物实验可不添加抗氧化剂、正己烷提取物过滤方式为滤纸过滤、二甲苯提取物过滤方式为布氏漏斗减压过滤、蒸干方式为水浴蒸干、干燥条件为普通烘箱干燥 2 h。**结论** 优化实验条件下所得结果与标准条件一致, 但优化实验条件成本低、且操作更为简单、快捷。

关键词: 聚烯烃; 食品接触材料; 溶剂提取物; 正己烷; 二甲苯

Influencing factors of solvent extracts of polyolefin plastic

SHANG Gui-Qin^{1*}, YIN Da-Wei², YANG Xin-Jie²

(1. Changzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changzhou 213000, China; 2. Changzhou Safety Testing Center for Entry-Exit Industrial and Consumable Products, Changzhou 213000, China)

ABSTRACT: Objective To investigate and establish the best method for the determination of the polyolefin resin xylene and n-hexane solvent extracts. **Methods** The best experimental program was obtained by investigating the effects of the ratio of samples' mass to solvent volume, filtering method, sample particle size, evaporative drying method, residue drying method and drying time on n-hexane and xylene solvent extracts of polyolefin resin. **Results** The optimal experimental conditions were as follows: the ratio of samples' mass to solvent volume was 1 g/100 mL, the sample particle size was less than 8 mesh holes (sample particle size of xylene extract could not be limited), xylene solvent extract could not add antioxidants, filtering methods of n-hexane solvent extract and xylene solvent extract were respectively paper filtration and vacuum filtration with Buchner funnel, evaporative drying method was water bath, and drying condition of residue was in ordinary oven for 2 h. **Conclusion** The same test results are obtained under optimal experimental conditions and standard conditions. However, optimal experimental conditions are less costly, and the operation is more simple and fast.

KEY WORDS: polyolefin; food contact material; solvent extracts; n-hexane; xylene

1 引言

由乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、

4-甲基-1-戊烯等 α -烯烃以及某些环烯烃单独聚合或共聚合而得到的聚烯烃树脂, 是食品包装、容器等食品接触材料以及诸多家居用品生产中使用最为广泛的一类材料。食品

*通讯作者: 商贵芹, 高级工程师, 主要研究方向为国内外食品接触材料法规研究和食品接触材料卫生安全性评估。E-mail: guiqinshang@126.com

*Corresponding author: SHANG Gui-Qin, Engineer, Changzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.1268, Longjin Road, Xinbei District, Changzhou 213022, China. E-mail: guiqinshang@126.com

接触材料在与食品接触的过程中,其成分或组分可能会迁移到食品中,进而影响食品健康。因此,各国食品接触材料相关的法规或标准中对生产食品接触材料用的聚烯烃树脂都给出了明确的要求。

我国国家标准 GB9691-1988《食品包装用聚乙烯树脂卫生标准》^[1]、GB9693-1988《食品包装用聚丙烯树脂卫生标准》^[2]和美国 FDA 21CFR 177.1520^[3,4]对食品接触材料用制聚烯烃材料的卫生安全要求主要体现在二甲苯和正己烷溶剂提取物两个指标上。2016 年新修订发布的塑料树脂食品安全国家标准 GB4806.6-2016^[5]仍然保留了这两个指标,但标准中规定的检测方法耗时较长,且规定较为模糊。为保证结果的准确性和再现性,提高检测效率,保障实验室检测数据的准确性和一致性,本文重点研究了试样量与溶剂体积比、过滤方式、样品形态、蒸干方式、残渣干燥方式和时间对聚烯烃聚合物树脂正己烷和二甲苯溶剂提取物的影响,优化了检测方法,为准确、高效地测定烯烃聚合物树脂溶剂提取物提供了参考依据。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

XS005 分析天平(精度 0.1 mg, 瑞士梅特勒托利多公司); MM400 粉碎机(德国莱驰公司); 不锈钢网筛; 砂芯漏斗, G2 10~15 μm; 布氏漏斗; HH-4 恒温油浴锅(常州凯航仪器有限公司); VDL53 真空干燥箱(德国宾得公司)。

正己烷、二甲苯(分析纯, 上海国药); 抗氧化苯基-β-萘胺-阿拉丁, 纯度: 97%。

抗氧化剂的二甲苯溶液: 取苯基-β-萘胺 0.020 g, 溶于 1 L 二甲苯。

2.2 实验方法

以聚丙烯均聚烯烃树脂为样品, 样品机械裁剪成小片或块后, 用粉碎机粉碎至不同粒径, 并用不同目数的网筛筛选样品粒径。

依据美国 FDA 21CFR 177.1520^[3,4], 取一定质量的试样, 加入一定体积的溶剂, 在一定温度和时间下进行提取(正己烷为: 回流, 2 h; 二甲苯为: 120 ℃, 2 h), 并

蒸发干燥后, 计算溶剂提取物。溶剂提取物以提取物的质量(mg)或质量百分数表示, 即溶剂从试样中提取物质质量占试样质量的百分比。计算方法参见 GB/T 5009.58-2003《食品包装用聚乙烯树脂卫生标准的分析方法》^[6]和 GB/T 5009.71-2003《食品包装用聚丙烯树脂卫生标准的分析方法》^[7]。

3 结果与分析

3.1 试样质量/溶剂体积比对溶剂提取物的影响

采用同一粒径试样, 相同过滤方式和干燥条件, 不同试样量/体积比样品所得的实验结果见表 1。

由表 1 可知, 在相同实验条件下, 同等质量聚烯烃试样的正己烷和二甲苯溶剂提取物的质量, 其差值均在 10% 以内。即正己烷和二甲苯溶剂提取物的量与试样质量/溶剂体积比没有关系。考虑到环保因素以及结果计算的便利性, 建议采用 1 g/100 mL 的试样质量/溶剂体积比。一般情况下, 取 1 g 试样, 加入 100 mL 溶剂即可, 但为降低实验误差, 可适当增加试样质量, 同时按照 1 g/100 mL 的试样质量/溶剂体积比加入相应量的溶剂。

3.2 样品粒径的影响

不同粒径试样, 在相同实验条件下所得实验结果见表 2。

表 2 数据显示, 正己烷提取物质量随着粒径的减小而增大, 当粒径小于 8 目筛网孔时, 提取物质量趋于稳定; 二甲苯提取物, 由于是在完全溶解的条件下的提取物, 所以其质量不受试样粒径大小的影响。因此, 为便于样品的前处理, 建议统一采用 8~10 目的粒径。

3.3 过滤方式对溶剂提取物的影响

FDA 21CFR 177.1520 规定正己烷提取溶液应采用玻璃棉趁热过滤, 二甲苯提取溶液应在 40 ℃ 条件下冷却放置 2 h 后采用砂芯漏斗减压抽滤, 这两种过滤方法操作麻烦且成本较高。因此, 本研究考察了普通过滤方式的可行性。对同一次提取试验中所得的提取溶液, 取同等体积溶液, 分别采用不同的过滤方式进行过滤, 相同蒸干和恒重方法所得提取物结果见表 3。

表 1 不同试样质量/溶剂体积比所得溶剂提取物的数据

Table 1 Solvent extracts data of different ratios of sample's mass to solvent volume

| 项目 | 试样质量/溶剂体积比 | 3 g:100 mL | | 2 g:100 mL | | 1 g:100 mL | | 1 g:150 mL | | 1 g:200 mL | |
|----------|------------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|
| | | ① | ② | ① | ② | ① | ② | ① | ② | ① | ② |
| 正己烷溶剂提取物 | 平行样 | | | | | | | | | | |
| | 提取物质量/mg | 89.4 | 90.4 | 61.4 | 62.8 | 30.3 | 31.1 | 30.5 | 31.0 | 31.1 | 32.4 |
| 二甲苯溶剂提取物 | 溶剂提取物/% | 2.94 | 2.98 | 3.02 | 3.09 | 2.94 | 3.01 | 2.95 | 3.00 | 3.01 | 3.14 |
| | 提取物质量/mg | 43.3 | 43.8 | 29.3 | 29.0 | 14.8 | 14.7 | 10.4 | 10.0 | 43.3 | 43.8 |
| | 溶剂提取物/% | 7.16 | 7.11 | 7.15 | 7.15 | 7.32 | 7.27 | 7.64 | 7.35 | 7.16 | 7.11 |

注: ①、②为同一测试条件下的平行样。

表 2 不同粒径试样所得提取物的结果
Table 2 Solvent extracts data of different particle size samples

| 试样粒径/目数 | 4~5 | | 6~7 | | 8~10 | | 10~12 | | 12~14 | | 16~18 | |
|-----------|------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| 平行样 | ① | ② | ① | ② | ① | ② | ① | ② | ① | ② | ① | ② |
| 正己烷提取物/mg | 20.1 | 21.3 | 25.3 | 24.9 | 28.3 | 28.7 | 29.5 | 26.9 | 29.7 | 28.7 | 29.3 | 28.1 |
| 二甲苯提取物/mg | 15.3 | 15.7 | 16.3 | 15.5 | 15.6 | 16.0 | 15.5 | 16.1 | 15.6 | 16.0 | 15.8 | 16.3 |

注: (1) 网筛目数为美国标准。4~5 目即粒径在 4 目~5 目筛网孔间的颗粒; (2) ①、②为同一测试条件下的平行样。

表 3 不同过滤方式所得的溶剂提取物结果
Table 3 Solvent extracts data obtained by different filtering methods

| 正己烷提取物 | 过滤方式 | 滤纸过滤 | | | | 玻璃棉过滤 | | | |
|-----------|------|---------|------|------|------|-------|------|------|------|
| | | ①热 | ②热 | ①冷 | ②冷 | ①热 | ②热 | ①冷 | ②冷 |
| 提取物质质量/mg | | 32.4 | 31.5 | 47.1 | 48.4 | 34.0 | 32.5 | 49.6 | 49.5 |
| 二甲苯提取物 | 过滤方式 | 普通的布氏漏斗 | | | | | | 砂芯漏斗 | |
| | | 一层滤纸 | | 二层滤纸 | | 三层滤纸 | | ① | ② |
| | | ① | ② | ① | ② | ① | ② | ① | ② |
| 提取物质质量/mg | | 19.6 | 19.9 | 17.7 | 18.9 | 16.2 | 18.0 | 17.6 | 19.7 |

注: ①、②为同一测试条件下的平行样。

表 3 中不同过滤方式所得溶剂提取物的结果显示, 对于正己烷提取物, 普通定量滤纸过滤和玻璃棉过滤所得结果基本一致, 但热过滤结果大于冷过滤; 二甲苯溶剂提取物, 布氏漏斗和砂芯漏斗减压抽滤所得结果也基本一致, 且布氏漏斗过滤时, 滤纸层数的多少对结果基本没有影响。因此, 建议正己烷溶剂提取采用简便的滤纸过滤, 二甲苯溶剂提取采用低成本的布氏漏斗减压抽滤, 同时考虑到抽滤可能会将滤纸抽破, 实验时可根据情况适当增加滤纸的层数。

3.4 残渣蒸干方式对溶剂提取物结果的影响

取同一提取试验所得溶液, 采用不同的蒸干方式处理, 相同的干燥恒重方式, 得到溶剂提取物实验结果见表 4。

表 4 蒸干方式对溶剂提取物结果的影响
Table 4 Effect of evaporative drying methods on solvent extracts

| 项目 | 直接于水浴锅中蒸干 | | 在氮气流下于蒸气浴上蒸干 | |
|-----------|-----------|------|--------------|------|
| | ① | ② | ① | ② |
| 正己烷提取物/mg | 45.0 | 45.4 | 46.5 | 45.9 |
| 二甲苯提取物/mg | 51.1 | 52.3 | 52.2 | 51.7 |

注: ①、②为同一测试条件下的平行样。

FDA 21CFR 177.1520 标准中规定溶剂提取物需采用氮气流下于蒸气浴上蒸干的方式, 这不仅需要消耗大量的

氮气且需要有人监控蒸干过程。为简化操作, 本文比较了这种蒸干方式与沸水浴蒸干的差别。由表 4 数据可知, 沸水浴蒸干所得实验结果与氮气流蒸气浴蒸干所得结果基本一致。为便于操作, 可采用沸水浴方式蒸干。

3.5 提取物干燥方式对结果的影响

FDA 21CFR 177.1520 仅规定了提取物的干燥温度为 105 °C, 二甲苯提取物需真空干燥箱中干燥 2 h, 对正己烷提取物则没有明确干燥方式。因此, 本研究考察了干燥方式对结果的影响, 不同干燥方式下, 所得实验结果见表 5。

表 5 不同干燥方式下的溶剂提取物结果
Table 5 Solvent extracts results by different drying methods

| 项目 | 正己烷提取物 | | 二甲苯提取物 | |
|-----------|-----------|----------|-----------|----------|
| | 在烘箱中常压下干燥 | 在真空烘箱中干燥 | 在烘箱中常压下干燥 | 在真空烘箱中干燥 |
| 平行样 | ① | ② | ① | ② |
| 提取物质质量/mg | 52.2 | 53.0 | 39.8 | 39.7 |

注: ①、②为同一测试条件下的平行样。

由表 5 可知, 正己烷和二甲苯溶剂提取物的实验结果并不受干燥方式的影响。因此, 实验选择在常压下, 使用普通烘箱干燥。

3.6 干燥时间对结果的影响

除考察干燥方式对结果的影响外, 还考察了干燥时

间对结果的影响。常压、普通烘箱 105 °C 下,干燥不同时间所得的实验结果见表 6。

表 6 不同干燥时间下所得的溶剂提取物结果
Table 6 Solvent extracts results obtained at different drying time

| 干燥时间/h | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2 | 3 | 4 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|
| 正己烷提取物/mg | 27.6 | 26.3 | 25.8 | 24.4 | 24.1 | 24.3 |
| 二甲苯提取物/mg | 51.4 | 50.2 | 48.3 | 48.4 | 48.4 | 48.3 |

分析表 6 可知,在 1.5 h 以后提取物质量已趋于稳定。因此,当急于得到实验结果时,干燥 1.5 h 即可恒重称量,不必等到标准规定的 2 h。

3.7 抗氧化剂对二甲苯溶剂提取物的影响

为防止二甲苯中溶剂提取物,在加热的条件下发生氧化,使提取物质量增加, FDA 21CFR 177.1520 不仅要求二甲苯提取溶液需在氮气流下蒸干,还要求使用添加了抗氧化剂苯基-β-萘胺的二甲苯溶剂进行试验。因此,本研究考察了抗氧化剂对实验结果的影响,见表 7。

表 7 抗氧化剂对二甲苯溶剂提取物的影响
Table 7 Effects of antioxidants on the results of xylene solvent extracts

| | 含抗氧化剂 | | 不含抗氧化剂 | |
|---------|-------|------|--------|------|
| 平行样 | ① | ② | ① | ② |
| 样品 1/mg | 71.8 | 70.1 | 72.3 | 69.5 |
| 样品 2/mg | 46.5 | 48.3 | 48.0 | 47.6 |

注:①、②为同一测试条件下的平行样。

由表 7 结果比较可知,二甲苯溶剂中是否添加抗氧化剂对实验结果基本无影响,故二甲苯溶剂中可不加抗氧化剂。

3.8 实验条件优化前后的比对

为综合分析优化后实验条件对结果的影响,我们比较了 FDA 21CFR 177.1520 标准规定试验条件和上述优化实验条件下的正己烷和二甲苯溶剂提取物结果,具体结果见表 8。

表 8 实验条件优化前后对正己烷溶剂提取物的影响
Table 8 Solvent extracts results before and after optimization of experimental conditions

| 项目 | 正己烷提取物 | | 二甲苯提取物 | |
|-------------|-------------------------|--------|-------------------------|-----------|
| | FDA 21CFR 177.1520 标准条件 | 优化实验条件 | FDA 21CFR 177.1520 标准条件 | 优化实验条件 |
| 过滤方式 | 玻璃棉过滤 | 滤纸过滤 | 布氏漏斗减压过滤 | 砂芯漏斗减压过滤 |
| 蒸干方式 | 氮气流下,蒸气浴蒸干 | 沸水浴蒸干 | 氮气流下,蒸气浴蒸干 | 沸水浴蒸干 |
| 苯基-β-萘胺的使用 | — | — | 加苯基-β-萘胺 | 不加苯基-β-萘胺 |
| 残渣干燥方式 | 在真空箱中干燥 | 普通烘箱干燥 | 在真空箱中干燥 | 普通烘箱干燥 |
| 正己烷提取物质量/mg | 32.8 | 31.5 | 53.7 | 51.9 |

由表 8 可知,优化后实验条件下所得溶剂提取物结果与标准条件下所得结果基本一致。

4 结 论

通过以上实验研究可以得出,聚烯烃树脂塑料正己烷和二甲苯溶剂提取物测定的最佳实验条件分别为:(1)正己烷提取物:试样质量/溶剂体积比为 1 g/100 mL,试样粒径为小于 8 目筛网孔,滤纸过滤,沸水浴蒸干,普通烘箱干燥,干燥时间为 2 h;(2)二甲苯提取物:试样质量/溶剂体积比为 1 g/100 mL,不加苯基-β-萘胺抗氧化剂,试样粒径不受限制(建议与正己烷保持一致),布氏漏斗减压过滤,沸水浴蒸干,普通烘箱干燥,干燥时间为 2 h。在优化实验条件下,能获得与标准条件一致的试验结果,且优化实验条件比标准条件简单、快捷、成本低、污染少。

参考文献

- [1] GB 9691-1988 食品包装用聚乙烯树脂卫生标准[S]. GB 9691-1988 Hygienic standard for polyethylene resin used as food packaging material [S].
- [2] GB 9693-1988 食品包装用聚丙烯树脂卫生标准[S]. GB9693-1988 Hygienic standard for polypropylene resin used as food packaging material [S].
- [3] FDA 21CFR 177.1520 聚烯烃[S]. 美国 FDA, 2015. The FDA 21 CFR 177.1520 Polyolefin [S]. FDA, 2015.
- [4] 中国轻工业上海设计院译. 美国联邦法规第 21 篇第一章第 70~74、100~199 部分[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003. Shanghai of China light industry design institute. The article first chapter 21 of federal regulations 74~70, 100~199 parts [M]. Beijing: China light industry press, 2003.
- [5] GB 4806.6-2016 食品安全国家标准食品接触材料用塑料树脂[S].

GB 4806.6-2016 National food safety standard [S].

- [6] GB/T 5009.58-2003 食品包装用聚乙烯树脂卫生标准的分析方法[S].
GB/T 5009.58-2003 Method for analysis of hygienic standard of polyethylene resin for food packaging [S].
- [7] GB/T 5009.71-2003 食品包装用聚丙烯树脂卫生标准的分析方法[S].
GB/T 5009.71-2003 Method for analysis of hygienic standard of polypropylene resin for food packaging [S].

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



商贵芹, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料法律法规、检测和安全性评估。

E-mail: guiqinshang@126.com