

# 聚碳酸酯饮水桶中掺杂再生料的判定方法研究

魏晓晓, 高 峡, 刘伟丽\*

(北京市理化分析测试中心, 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:** **目的** 建立聚碳酸酯饮水桶中掺杂再生料的判定方法。**方法** 将聚碳酸酯(polycarbonate, PC)新料双螺杆反复熔融挤出成型, 模拟食品接触用 PC 的循环再生过程, 通过对 PC 新料和模拟再生料的对比分析, 确定区分 PC 新料和 PC 再生料的关键成分酚类物质, 并采用紫外可见光谱法和气相色谱-质谱法快速检测酚类物质。最后在 PC 新料中掺杂不同含量的 PC 再生料, 验证建立方法的可靠性。**结果** 波长 288 nm 处紫外吸光值大于 0.75, 且气相色谱-质谱法检测出单酚 A、双酚 A 等酚类物质且小分子物质种类较多, 强度较大的样品, 视为掺杂再生料的样品。该分析检测系统可以对掺杂再生料比例低至 20% 的样品进行判定。**结论** 本文建立的紫外光谱筛查结合气相色谱-质谱联用确证的方法能够实现聚碳酸酯再生料的快速、准确的测定。

**关键词:** 聚碳酸酯饮水桶; 再生料; 判定

## Study on the identification of adulteration of polycarbonate drinking bottles with postconsumer recycled plastics

WEI Xiao-Xiao, GAO Xia, LIU Wei-Li\*

(Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing Key Laboratory of Detection Technology & Quality Evaluation of Organic Material, Beijing 100094, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a determination method for polycarbonate drinking water bucket adulterated with recycled material. **Methods** The polycarbonate (PC) new material twin screw is repeatedly melted and extruded to simulate the recycling process of PC for food contact. Through the comparative analysis of the new PC material and the simulated recycled material, the phenolic substance which were the key components of the PC new material and the PC recycled material were determined, and the phenolic substance were quickly detected by ultraviolet-visible spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry. Finally, the new PC material was mixed with PC recycled materials with different contents to verify the reliability of the established method. **Results** The ultraviolet absorption value at 288 nm was greater than 0.75, and the phenolic substances such as monophenol A and bisphenol A were detected by gas chromatography-mass spectrometry, and the samples with more kinds of small molecular substances and higher strength were regarded as the samples doped with recycled materials. The analysis and detection system could judge samples with a proportion of as low as 20% of doped recycled materials. **Conclusion** The UV spectrum screening combined with gas chromatography-mass spectrometry confirmed method established in this paper can realize the rapid and accurate determination of polycarbonate recycled materials.

**KEY WORDS:** polycarbonate drinking bottles; recycled plastics; identification

基金项目: 北京市科学技术研究院北科青年学者计划(YS202005)

**Fund:** Supported by Young Scholars Program of Beijing Academy of Science and Technology (YS202005)

\*通讯作者: 刘伟丽, 博士, 研究员, 主要研究方向为材料化学成分分析及检测。E-mail: liuweili@iccas.ac.cn.

\*Corresponding author: LIU Wei-Li, Ph.D, Professor, Beijing Center for Physical & Chemical Analysis, Fuhua Building B, 7 Fengxian Middle Road, Haidian District, Beijing 100094, China. E-mail: liuweili@iccas.ac.cn

## 1 引言

随着人们生活水平的不断提高,饮水机已经走进千家万户,与之配套的 18.9 L 聚碳酸酯(polycarbonate, PC)饮水桶,也几乎成了我们日常生活的必须用品。但是,长期以来,大部分消费者只关注水质的好坏,却忽视了饮水桶的卫生问题。一些不法商家为了节约成本,见利忘义,出现了不少使用或添加再生聚碳酸酯塑料制造饮用水劣质包装容器“黑桶”的现象。由于目前没有聚碳酸酯再生料的标准判定方法,导致这些“出身”不明的饮水桶大量流通于市场之中,给消费者健康埋下了隐患。

聚碳酸酯产品在整个储存和使用过程中,光、氧、热的作用必然会引起材料老化。同时,聚碳酸酯制作食品容器通常采用全自动注、吹或注、拉、吹生产工艺,加工成型是在 300 °C 左右的高温下进行的,而聚碳酸酯的回收再生也要经过粉碎、造粒、熔融再加工等过程,这些加工过程中的高温和剪切力也会使聚碳酸酯材料发生降解,从而影响材料的物理化学性能和安全使用性能<sup>[1-8]</sup>。

本研究通过将 PC 新料双螺杆反复熔融挤出成型,模拟食品接触用 PC 的循环再生过程。通过对 PC 新料和模拟再生料的对比分析,寻找到区分 PC 新料和 PC 再生料、PC 新桶和掺杂再生料的 PC 饮水桶的关键成分酚类物质,并确定了酚类物质快速可靠的检测方法紫外可见光谱法和气相色谱-质谱联用法,并在 PC 新料中掺杂不同含量的 PC 再生料,验证了建立方法的可靠性,为 PC 再生料的判定提供理论指导。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

XS205 分析天平(瑞士 METTLER 公司); UV-2550 紫外可见分光光度计(日本岛津公司)。

SHR 高速混合机(张家港市亚塑机械有限公司); TSE-30 同向双螺杆挤出机(南京瑞亚高聚物装备有限公司); Cryomill 冷冻研磨仪(德国 Retsch 公司); QP2010 plus 气相色谱-质谱联用仪(日本 Shimadzu 公司)。

四氢呋喃(色谱纯,国药集团化学试剂有限公司); 聚碳酸酯新料(食品级,美国 GE 公司); 聚碳酸酯饮水桶(批发市场); 聚碳酸酯再生料(临沂塑料城)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 双螺杆反复挤出实验

实验用物料在真空烘箱中于 120 °C 下干燥 24 h; 然后将干燥好的物料在双螺杆挤出机上熔融挤出,挤出机温度从加料段到机头分别为 290、290、290、290、300、300、

290、290、290、290 °C; 螺杆转速为 150 r/min, 制得的粒料再充分干燥后,以进行多步循环挤出。

#### 2.2.2 掺杂再生料的聚碳酸酯样品制备

分别按新料与再生料质量比例 90:10、80:20、70:30、60:40、50:50、60:40、30:70、20:80、10:90 将新料和再生料混合均匀; 混合后样品于 120 °C 下干燥 24 h; 然后将干燥好的样品在双螺杆挤出机上熔融挤出,挤出机温度从加料段到机头分别为 290、290、290、290、300、300、290、290、290 °C; 螺杆转速为 150 r/min, 制得的粒料再充分干燥用于下步实验。

#### 2.2.3 紫外可见吸收光谱分析

准确称取 0.25 g PC 桶样品于 25 mL 试管中,加入约 20 mL 四氢呋喃,水浴超声至完全溶解,加入四氢呋喃准确定容至 25 mL,震荡均匀,制成含样品的 1% 的四氢呋喃溶液,倒入比色皿进行检测,以四氢呋喃为参比溶液,首先用四氢呋喃调零,选择 270 nm 到 350 nm 波长范围测定样品吸收情况,并记录样品在 288 nm 处的吸光值。

#### 2.2.4 气相色谱-质谱联用分析

试样预处理: 将试样用洗涤剂清洗后,用自来水冲净,再用三级水淋洗 3 遍后晾干,备用。

样品制备: 将样品冷冻研磨至粒径小于 20 目,混匀。准确称取 1 g PC 样品与 25 mL 微波萃取管中,加入 20 mL 提取液(二氯甲烷: 甲醇=1: 1, V:V)。微波萃取: 匀速升温模式,升温时间 10 min,保持温度 70 °C,保持时间 30 min。提取液用 0.45 μm 滤膜过滤,收集滤液用于气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析。

仪器条件: 色谱柱: HP-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)或相当型号色谱柱; 进样口温度: 300 °C; 载气: 高纯氦气; 载气流速: 1.0 mL/min(恒流); 进样模式: 分流进样(分流比 10: 1); 进样体积 1 μL。升温程序: 80 °C 保持 5 min, 10 °C/min 升至 300 °C, 保持 5 min; 溶剂延迟: 6 min; 采集方式: 全扫描模式; 离子源温度: 230 °C; 传输线温度: 300 °C。

## 3 结果与分析

### 3.1 聚碳酸酯新料和模拟再生料的区别研究

#### 3.1.1 紫外可见光谱分析

将 PC 新料进行反复熔融挤出加工,对新料和加工后粒料进行紫外可见光谱扫描分析,结果见图 1。由图 1 可以看出,PC 新料(PC<sub>0</sub>)和不同挤出次数的 PC 再生料(PC<sub>1</sub>、PC<sub>2</sub>、PC<sub>3</sub>)在 270~350 nm 波长范围内的吸光值明显不同,随挤出次数增加吸光值逐渐增加,并且在 288 nm 处吸光值增加明显。推测由于 PC 老化降解后会生成一系列以双酚 A、苯酚、对叔丁基苯酚为代表的酚类物质,导致 PC 再生料在 270~350 nm 波长范围产生明显吸收<sup>[9-12]</sup>。

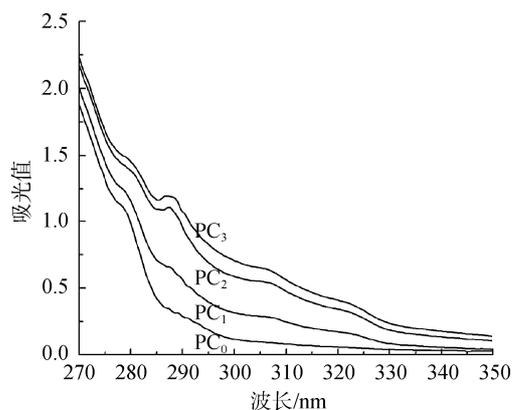


图 1 新料及反复熔融挤出加工后 PC 再生料的 UV-Vis 吸收谱  
Fig.1 UV-Vis absorption spectra of new material and PC recycled material after repeated melt extrusion processing

### 3.1.2 气相色谱-质谱分析

将 PC 新料及反复熔融挤出加工的再生料进行溶剂萃取后由气相色谱-质谱定量分析其析出物, 结果如图 2, 经多次加工后的再生料中酚类物质和小分子种类明显增多。通过 NIST 质谱库比对其其中 3, 5-二叔丁基苯酚、单酚 A、双酚 A 等物质的丰度较高, 并且随加工次数增加丰度增加。双酚 A 既可能是 PC 聚合过程中的单体残留也可能是 PC 加工过程中的降解产物, 单酚 A 和 3, 5-二叔丁基苯酚既可能是 PC 中作为封端剂的残留成分或抗氧化剂成分, 也可能是高温时降解生成的新成分<sup>[13-17]</sup>。

紫外光谱上再生料比新料的吸光度值增加明显。气相色谱-质谱联用分析表明再生料比新料中能检出更多的酚类物质和其它小分子物质。再生料与新料在紫外光谱和气相色谱-质谱总离子流图上的变化是一个从无到有的过程区别明显, 基于以上分析拟选择紫外光谱方法作为再生料判定的初步筛查方法, 气相色谱-质谱联用方法作为再生料判定的确证方法, 通过对大量聚碳酸酯饮水桶的检测, 考察该初步设定方法的可行性。

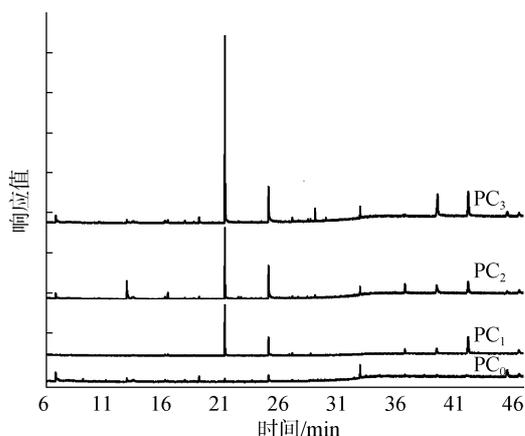


图 2 新料及反复熔融挤出加工后 PC 再生料的 GC-MS 总离子流图  
Fig.2 Total ion chromatogram (TIC) of virgin PC pellet and samples subjected to multiple processing cycles

## 3.2 聚碳酸酯饮水桶中掺杂再生料判定方法的建立

### 3.2.1 紫外光谱分析

对 200 余个 PC 饮水桶进行紫外可见光谱分析, 部分结果列于图 3。从图 3 中可以看出, 部分 PC 饮水桶在 270~350 nm 范围有明显吸收, 且在 288 nm 处部分 PC 饮水桶的吸光值增加明显, 另一部分 PC 饮水桶在 270~350 nm 范围无明显吸收。感官分析发现在 270~350 nm 波长范围吸收明显的样品桶体颜色深、色度差、气泡多、含杂质, 而在 270~350 nm 波长范围无明显吸收的样品桶体光滑、颜色浅。

结合 PC 粒料反复熔融挤出加工后的 UV-Vis 吸收谱和批量 PC 饮水桶的 UV-Vis 吸收谱, 认为在 270~350 nm 范围显示出明显的特征吸收, 且在 288 nm 处吸光值增加明显的样品中掺杂了再生料。因此可以将 UV-Vis 作为判定 PC 中是否添加了再生料的初步筛查方法。

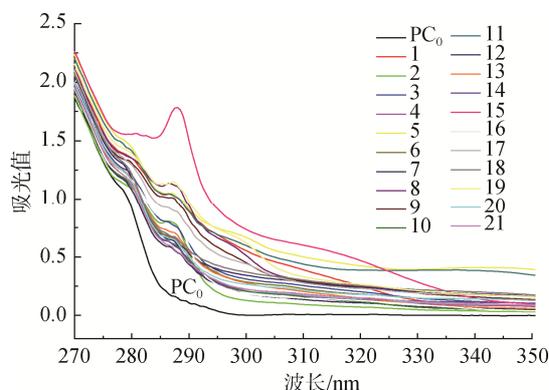


图 3 部分 PC 饮水桶的 UV-Vis 结果  
Fig.3 UV-Vis absorbance spectra of partial PC drinking bottles

由于产生 UV-Vis 吸收的主要是酚类化合物, 因此以双酚 A 绘制标准曲线并给出该方法的检出限和准确度。分别配制浓度为 800、600、400、200、100、80、60、40、20 mg/L 的双酚 A 四氢呋喃溶液, 于 288 nm 处测定其吸光度值。以浓度对吸光度值做工作曲线如图 4 所示, 曲线在 20~200 mg/L 范围内有良好的线性关系。选 50 mg/L 标液重复测 11 次, 得到相对标准偏差为 0.03%, 检出限为 0.5 mg/L。可知再生料质量越差, 再生料中酚类物质含量越高, 在紫外吸收曲线上吸收峰越高, 吸光度值越大。

将在再生塑料城购买的 PC 再生料掺混入制桶的 PC 新料中, 挤出 3 批次含再生料配比从 10% 到 100% 的掺杂再生料样品, 共计样品 30 个, 不同再生料含量的自掺杂 PC 粒料照片见图 5, 从图中可以看出, 再生料含量越高样品的颜色越深。

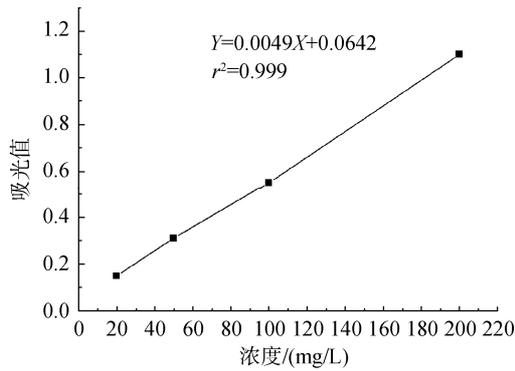


图 4 双酚 A 四氢呋喃溶液的标准曲线

Fig.4 Standard curve of bisphenol A

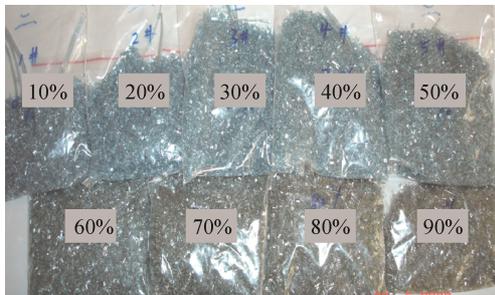


图 5 不同再生料含量的自掺杂 PC 粒料

Fig.5 PC pellet with different content of recycled plastic

不同再生料含量的自掺杂 PC 粒料的 UV-Vis 吸收光谱如图 6 所示。随再生料含量的增加, 270~350 nm 波长范围内的 UV-Vis 吸收值, 特别是 288 nm 附近的吸收值逐渐升高。掺杂再生料含量 20% 的样品在 288 nm 开始出现明显的吸收, 并且其吸光值在 0.75 左右。因此, 采用 UV-Vis 的方法进行 PC 饮水桶中掺杂再生料的情况判定, 将在 288 nm 处吸光值大于 0.75 做为判定 PC 中掺杂再生料的初步筛查方法, 此方法可以检测出掺杂再生料比例低至 20%。

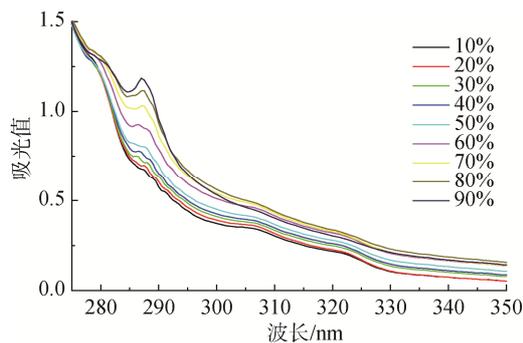


图 6 不同再生料含量的自掺杂 PC 粒料的 UV-Vis 结果

Fig.6 UV/Vis absorbance spectra with different content of recycled plastic

### 3.2.2 气相色谱-质谱联用分析

为了防止单一指标对再生料的判定出现误判的情况, 选择灵敏度更高的气相色谱-质谱联用方法对紫外光谱筛

查出的样品进行二次确证。图 7 列出了 5 个典型样品的 GC-MS 总离子流色谱图, 并将 GC-MS 分析结果与紫外光谱方法相结合列于表 1。可见, 紫外光谱 288 nm 处吸光度值大于 0.75 的样品的气相色谱-质谱联用分析中可以检出单酚 A、双酚 A 等酚类物质且小分子物质种类较多, 强度较大。可以推测出样品中掺杂再生料的量与可以检测到的杂质峰有一定的关系, 一般情况下可检测到的峰数量越多, 强度越大, 添加再生料的可能性越大。

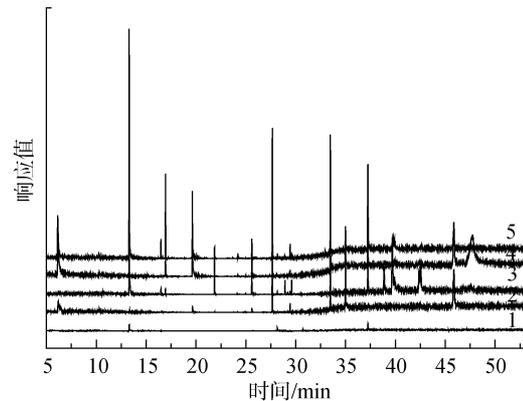


图 7 5 个典型 PC 饮水桶的总离子流色谱图

Fig.7 Total ion chromatogram of 5 typical PC drinking bottles

表 1 样品吸光度值和气相色谱-质谱联用分析结果

Table 1 Absorbance value and GC-MS results of samples

样品编号	288 nm 处吸光值	GC-MS 分析情况
1	0.46	无明显酚类杂质吸收峰
2	0.79	与未添加再生料的样品相比存在单酚 A、双酚 A 等酚类物质且小分子物质种类较多, 强度较大
3	0.82	与未添加再生料的样品相比存在单酚 A、双酚 A 等酚类物质且小分子物质种类较多, 强度较大
4	0.96	与未添加再生料的样品相比存在单酚 A、双酚 A 等酚类物质且小分子物质种类较多, 强度较大
5	1.00	与未添加再生料的样品相比存在单酚 A、双酚 A 等酚类物质且小分子物质种类较多, 强度较大

### 3.3 结果鉴别分析

综上所述, 本研究采用 UV-Vis 筛查和 GC-MS 确证方法对 PC 饮水桶中是否掺杂再生料进行鉴别分析。波长 288 nm 处紫外吸光值大于 0.75, 且气相色谱-质谱法检测出单酚 A、双酚 A 等酚类物质且小分子物质种类较多, 强度较大的样品, 视为掺杂再生料的样品, 不符合上述条件的, 不做判定, 此检测系统可检测出再生料掺杂比例低至 20% 的样品。聚碳酸酯饮水桶中掺杂再生料的分析检测系统如图 8 所示。

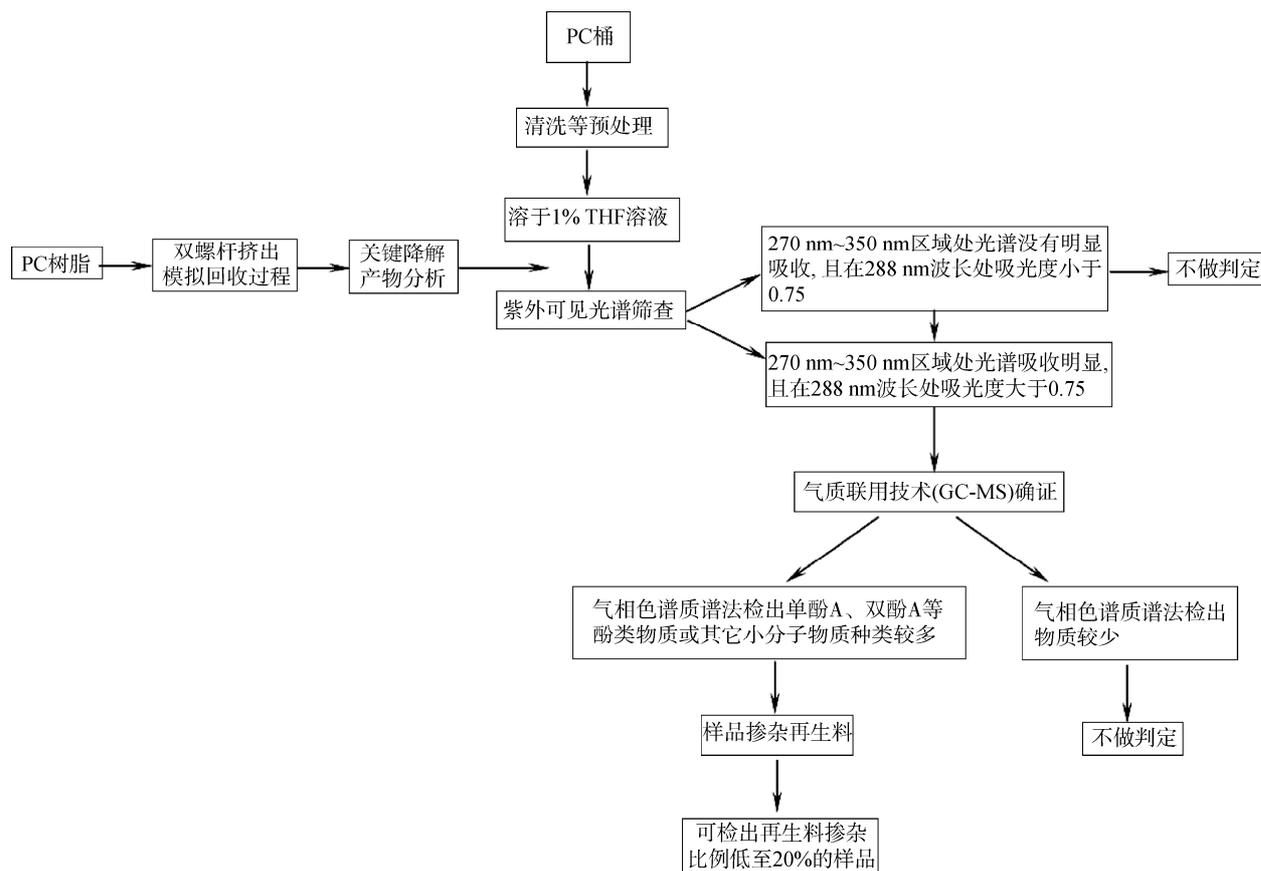


图 8 聚碳酸酯饮水桶中掺杂再生料的分析检测系统

Fig.8 Identification system of adulteration of polycarbonate drinking bottles with postconsumer recycled plastics

## 4 结 论

本研究建立了一套聚碳酸酯饮水桶中掺杂再生料的分析检测系统, 该系统将紫外光谱筛查和气相色谱/质谱联用确证的方法相结合, 可检出再生料掺杂比例低至 20% 的样品, 具有简单快捷、准确度高的特点。能够为监管部门在质量监管中提供技术手段支持, 保障食品安全。

## 参考文献

- [1] 谢海生, 曾伟华, 吴芮, 等. 聚碳酸酯反复加工稳定性与结构的关系[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(4): 42-48.  
Xie HS, Zeng WH, Wu R, *et al.* Changes of structure and properties of different polycarbonate after repeated processing [J]. Polymer Mater Sci Eng, 2020, 36(4): 42-48.
- [2] 张新兰, 张琴, 傅强, 等. 聚碳酸酯热降解与稳定性的研究进展[J]. 塑料工业, 2008, 36(9): 1-4.  
Zhang XL, Zhang Q, Fu Q, *et al.* Advance in study on thermoregulation and stability of polycarbonate [J]. China Plast Ind, 2008, 36(9): 1-4.
- [3] 张艳君, 毕静利, 张超, 等. 湿热老化对聚碳酸酯性能的影响[J]. 山东化工, 2019, 48(15): 27-29.  
Zhang YJ, Bi JL, Zhang C, *et al.* Effect of damp-heat aging on property and structure of polycarbonate [J]. Shandong Chem Ind, 2019, 48(15): 27-29.
- [4] 严谨, 苏莉莉, 张明, 等. 聚碳酸酯的高温剪切降解及其稳定化研究[J]. 高分子学报, 2018, 4: 499-506.  
Yan J, Su LL, Zhang M, *et al.* Degradation and stabilization of polycarbonate during high temperature shearing [J]. Acta Polymer Sin, 2018, 4: 499-506.
- [5] 安平, 陈金彪, 郭开, 等. 聚碳酸酯材料耐热氧化性能的研究[J]. 塑料助剂, 2019, 3: 29-32.  
An P, Chen JB, Guo K, *et al.* Research on polycarbonate anti-aging property [J]. Plast Addit, 2019, 3: 29-32.
- [6] 赵阳阳, 高建国, 赵永仙. 聚碳酸酯老化机理与研究方法进展[J]. 合成材料老化与应用, 2012, 42(1): 48-53.  
Zhao YY, Gao JG, Zhao YX. The advance in the research of aging mechanism and research methods of polycarbonate [J]. Synthet Mater Aging Appl, 2012, 42(1): 48-53.
- [7] Ozaki A, Yamaguchi Y, Fujita T. Improved method for determining bisphenol A in polycarbonate products without using dichloromethane [J]. J Jpn Soc Food Sci, 2003, 44(1): 39-43.
- [8] Hoekstra E, Simoneau C. Release of bisphenol A from polycarbonate: A review [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2013, 53(4): 386-402.
- [9] 卢丹, 薛丰, 薛勇, 等. 高效毛细管电泳-紫外检测法测定饮料等包装材料中的双酚 A[J]. 分析实验室, 2011, 30(9): 112-115.

- Lu D, Xue F, Xue Y, *et al.* Determination of bisphenol a in beverage packing materials by high performance capillary electrophoresis with UV detection [J]. *Chin J Anal Lab*, 2011, 30(9): 112–115.
- [10] 王君, 许超, 慕春玲, 等. 重复使用下聚碳酸酯饮水桶中双酚 A 的迁移规律[J]. *包装工程*, 2016, 37(9): 44–48.  
Wang J, Xu C, Mu CL, *et al.* Migration of bisphenol A from polycarbonate drinking bucket under the reused condition [J]. *Packag Eng*, 2016, 37(9): 44–48.
- [11] 杨俊, 季葛振, 石敏, 等. 液相色谱法测定聚碳酸酯纯净水桶中双酚 A 的迁移量[J]. *福建分析测试*, 2018, 27(6): 49–51.  
Yang J, Ji GZ, Shi M, *et al.* Determination of bisphenol A migration in PC pure water bucket by liquid chromatography [J]. *Fujian Anal Test*, 2018, 27(6): 49–51.
- [12] 仁雾晴, 贾大兵, 壮亚峰. 紫外分光光度法测定塑料制品中双酚 A[J]. *吉林化工学院学报*, 2007, 24(4): 40–42.  
Ren JQ, Jia DB, Zhuang YF. Determination of bisphenol-A in plastic product using ultraviolet adsorption spectroscopy [J]. *J Jilin Inst Chem Technol*, 2007, 24(4): 40–42.
- [13] 高亚婷, 刘桂华, 商贵芹. 聚碳酸酯水桶中 5 种酚类物质的残留量检测以及迁移风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(14): 4821–4828.  
Gao YT, Liu GH, Shang GQ. Residue detection and migration risk assessment of 5 kinds of phenolic substances in polycarbonate buckets [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(14): 4821–4828.
- [14] 王君, 张继斌, 武吉伟, 等. 聚碳酸酯饮水桶中回收料的鉴别及其质量安全[J]. *化学世界*, 2016, 6: 346–350.  
Wang J, Zhang JB, Wu JW, *et al.* Identification of polycarbonate drinking bucket with added recycled materials and its quality safety [J]. *Chem World*, 2016, 6: 346–350.
- [15] 张巍, 高峡, 王朝晖, 等. 食品级聚碳酸酯的热释放成分和热分解机理研究[J]. *高分子学报*, 2009, 12: 1282–1286.  
Zhang W, Gao X, Wang ZH, *et al.* Studies on thermal decomposition of food grade polycarbonate [J]. *Acta Polymer Sin*, 2009, 12: 1282–1286.
- [16] 马洁清, 丁枫芸, 徐坚琪, 等. HPLC-MS/MS 法测定聚碳酸酯食品包装材料中的酚类化合物[J]. *塑料科技*, 2018, 4: 113–116.  
Ma JQ, Ding FY, Xu JQ, *et al.* Determination of phenolic compounds in polycarbonate food packaging materials by HPLC-MS/MS [J]. *Plast Sci Technol*, 2018, 4: 113–116.
- [17] 勾新磊, 刘伟丽, 胡光辉, 等. 高效液相色谱法测定聚碳酸酯水桶中 6 种酚类物质[J]. *分析实验室*, 2014, 4: 448–451.  
Gou XL, Liu WL, Hu GH, *et al.* Determination of six phenolics in polycarbonate drinking buckets by high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Anal Lab*, 2014, 4: 448–451.

(责任编辑: 韩晓红)

## 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



刘伟丽, 博士, 研究员, 主要研究方向为材料化学成分分析及检测。  
E-mail: liuweili@iccas.ac.cn