

聚丙烯塑料食品接触材料中再生料的鉴别探析

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.06.002

陈茹¹ 姜鹤²

刘佳腾¹ 卢永桢¹

姜浩³ 李颖³

1. 大连工业大学

纺织与材料工程学院

辽宁 大连 116034

2. 上海乐朗检测技术有限公司

化学分析实验室

上海 201201

3. 大连市产品质量检测研究院

包装中心

辽宁 大连 116021

摘要:对常用的食品接触材料聚丙烯(PP)制品中,再生料的鉴别进行了探析。首先,采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、差示扫描量热(DSC)和热失重分析(TGA)法对样品的组成、结构和热性能进行对比分析,筛选异常数据。利用场发射扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)相结合的技术对样品的形貌和元素组成进行分析,从微观组成形貌对样品进行精确分析。进一步对筛选出的样品进行荧光增白剂、重金属、增塑剂等有害物质的含量和迁移进行测试研究。研究表明,待测样品中的1#样品为PP材质,但热性能不佳,其基体中无其他杂质,未检出重金属和荧光增白剂有害物质,备受关注的邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测结果也达标。

关键词:食品接触材料;聚丙烯;塑料;再生料

中图分类号: TQ327

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2020)06-0009-09

引文格式: 陈茹,姜鹤,刘佳腾,等.聚丙烯塑料食品接触材料中再生料的鉴别探析[J].包装学报,2020,12(6):9-17.

1 研究背景

聚丙烯(polypropylene, PP)因其性能优良、质轻价廉、加工方便等特点而广泛用于食品接触材料。食品接触材料是食品安全的一个重要环节,《食品用塑料制品及原材料卫生管理办法》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,在利益驱动下,部分企业将掺杂废弃塑料的再生料用于食品包装材料,这样加大了食品安全风险。再生塑料由于经历多次加工以及在储存、使用过程中的自动氧化,会出现不同程度的降解,产生羰基、羧基、短链小分子化合物,这些氧化物会加速聚丙烯的降解,导致制品的物理机械性能降低^[1]。再生料中的助剂在二次加工过程中会衍生出有毒物质。为了提高

加入再生料后制品的外观和性能,厂家会加入更多的改性剂或助剂,例如定制的荧光增白剂复配产品中,会加入增塑剂、改性剂、颜料、填充剂等。这样,掺杂再生料的PP制品中,再生料带入的氧化降解的有害小分子产物、添加助剂中的有害物质以及PP本身未完全聚合的单体或低聚物,在制品的生产、流通和使用过程中,迁移到被包装食品中,从而造成食品安全问题。

由于塑料回收产业起步晚,塑料的种类繁多,目前国内外尚没有识别再生料的特异性分析方法。再生料来源众多,结构成分复杂,存在不饱和双键、含氧官能团、小分子物质及毒性物质等。传统的检测技术(观察外观、火焰试验、热解试验、溶解性试验、显色反应等)很难有效识别新料中掺杂的再生料。

收稿日期:2020-08-02

基金项目:国家质量监督检验检疫总局科技计划基金资助项目(2014QK109)

作者简介:陈茹(1977-),女,大连工业大学工程师,博士,主要研究方向为功能聚合物复合材料,

E-mail: chenru2003@163.com

相关研究从结构组成^[2-5]、机械性能^[6-7]、热性能^[8]、流变性能^[9]等存在的差异,进行了再生塑料和新料的鉴别。

傅里叶变换红外光谱(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)分析是基于聚合物样品各基团所对应的特征振动吸收峰,来确定样品的大致组成。再生料由于光氧化、老化等因素,其结构会在原有基础上产生新的基团,如酯、醚、酮、过氧基、羟基等含氧基团。对于聚丙烯降解程度,学者们利用红外光谱测定羰基指数,羰基指数与氧化程度呈正相关。金晶晶等^[3]选取 $1\ 665\text{ cm}^{-1}$ 作为聚丙烯的定量分析波数,对聚乙烯/聚丙烯再生料中组分比例进行检测。

再生料在反复熔融加工过程中受热氧化,分子链极易发生断裂重组,改变其分子量及分子量分布,材料的各项热性能也会随之发生变化。利用差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)对新旧聚丙烯的DSC曲线进行对比,分析其结晶度、熔点、结晶温度等参数的异同。

再生工艺中温度越高,聚丙烯的降解和氧化速度越快,经历多次加工的聚丙烯的氧化诱导期将显著降低。凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)可对聚丙烯的再生料和新料进行分子量和分子量分布的对比分析。塑料分子结构的改变会影响其性能,由于其力学性能、熔体流动性等受其他因素影响,可以作为间接反映塑料降解程度,区分再生料和新料的辅助评价指标。

由于食品接触材料中再生料掺杂量较少,或掺杂I级(初级)的再生料,这增加了再生料鉴别工作的难度,需要质谱、色谱、光谱仪等高灵敏度的分析仪器和检测方法^[10-12]。随着人们对食品接触材料安全问题的日益关注,对其中增塑剂、荧光增白剂、抗氧化剂等低分子量有害化合物的迁移等进行了大量研究^[13-19]。

目前的研究大多集中在原料树脂,或者常见塑料的某一种或几种的检测方法上,而对成型品中再生料的鉴别方法缺乏系统研究。在产品质量监督和检测中,建立一套科学规范的检测流程,对加强质量监管,避免具有危害性的产品流入市场具有重要意义。本文采用FTIR、DSC、TGA(热失重分析, thermogravimetric analyzer)、SEM/EDS(扫描电子显微镜和能量色散光谱, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy)等技术对收集的

样品先进行材质分析和样品筛选,再进行有害物的含量和迁移研究,以期在积累大量数据的基础上,形成一套科学规范的检测流程和数据库,为再生料的鉴别提供理论和数据支持。

2 实验

2.1 实验仪器与设备

实验所用主要仪器与设备如表1所示。

表1 实验仪器与设备

Table 1 Laboratory instruments and equipment

| 名称 | 型号 | 生产厂商 |
|------------|-------------------|-----------------|
| 傅里叶红外光谱仪 | Nicolet IS50 | 赛默飞世尔科技(中国)有限公司 |
| 差示扫描量热仪 | DSC 8500 | 珀金埃尔默仪器(上海)有限公司 |
| 热失重分析仪 | TGA2 | 梅特勒托利多集团 |
| 场发射扫描电镜 | JSW-7800F | 日本电子株式会社 |
| 液相色谱仪 | QTRAP5500 | 美国 AB SCIEX 公司 |
| 电感耦合等离子体质谱 | 7700x | 美国 Agilent 公司 |
| 气相色谱-质谱联用仪 | Agilent-7980/5975 | 美国 Agilent 公司 |

2.2 实验材料

样品均来自日常检测工作中的企业来样或抽样,本文实验选择部分具有代表性样品进行分析,1#~4#样品均为PP材质,分别为塑料托、一次性餐盒、水杯和微波餐盒。

2.3 FTIR 测试

将片状样品裁剪成适当的大小,清洁表面后,采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱法(fourier transform attenuated total reflection infrared spectroscopy, ATR-FTIR),对样品进行定性分析,频数范围为 $500\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 。

2.4 DSC 测试

剪切并称取5~10 mg样品,放置于仪器样品室。炉体升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,从 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,稳定5 min,消除热历史;然后降温至室温,再从室温升温至熔点以上。结晶度 X_c 按照以下公式计算:

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_0 \times 100\%$$

式中: ΔH_m 为试样的熔融吸热焓; ΔH_0 为聚合物100%结晶的熔融焓。

2.5 TGA 测试

称取5~10 mg样品,放置于仪器样品室。炉体升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围为 $40\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$,氮气流速为 $50\text{ mL}/\text{min}$ 。

2.6 SEM 测试

样品于液氮中淬断,粘附到样品台上,断面镀金。用场发射扫描电镜观察断面形貌,采用 EDS 模式进行元素分析。

2.7 荧光增白剂测试

目前,我国还没有塑料制品中荧光增白剂检测方法的相关标准。根据相关文献[20],本研究采用高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)对 11 种双三嗪氨基二苯乙烯型荧光增白剂(C.I.220、C.I.24、C.I.210、C.I.85、C.I.113、C.I.264、C.I.353、C.I.357、C.I.90、C.I.71、5BM)的含量进行测定。色谱柱测定条件:色谱柱 C18 (250 nm×4.6 nm, 5.0 μm), 设定柱温 35 ℃。混合流动相(A 相:乙腈/甲醇, B 相:含 25 mmol 四丁基溴化铵的甲醇/水),流速为 1.0 mL/min。检测器为氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID),样品进样量为 20 μL。

2.8 重金属测试

根据 GB 31604.9—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 食品模拟物中重金属的测定》,对 PP 样品进行砷、锑、铅 3 种重金属迁移量的检测。首先配制砷、锑、铅 3 种重金属元素的混合标准溶液。分别提取一定量的单元素标准溶液,砷、锑、铅分别取 0.25, 0.5, 0.75, 1.00 mL 于 4 个 50 mL 容量瓶中,用质量分数为 2% 的 HNO₃ 定容至刻度;再配制成质量浓度为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 μg/mL 的混合标准溶液。然后采用电感耦合等离子体方法,测定样品在体积分数为 4% 的乙酸溶液中,于 60 ℃、2 h 条件下重金属的迁移量。

2.9 增塑剂测试

1) 增塑剂含量测试。根据 GB 31604.30—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定》,将样品裁切成 0.5 cm×0.5 cm 的碎片,称取 0.5 g 放于锥形瓶中,加入 50 mL 正己烷溶剂,放入超声波清洗器中萃取,定容,上机。

2) 增塑剂迁移测试。根据 GB 31604.30—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定》,采用异辛烷为脂肪性食品模拟溶液,设定不同温度、时间参数,针对增塑剂含量较高的样品进行增塑剂的迁移测定。

图 1 为 0.5 μg/mL 的 16 种邻苯二甲酸酯类

(phthalate esters, PAEs) 增塑剂的混合标准溶液的总离子流图。

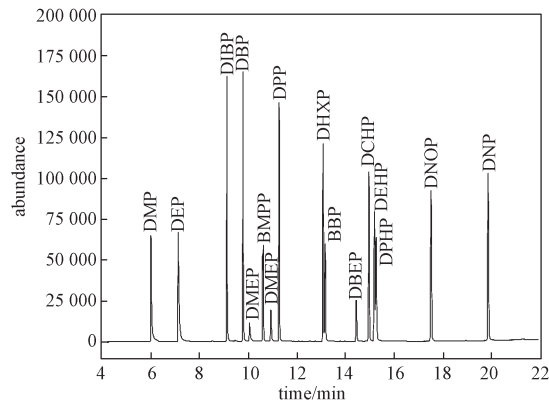


图 1 0.5 μg/mL 的 16 种 PAEs 混合标准溶液的总离子流图

Fig. 1 Total ion flow diagram of 16 PAEs mixed standard solutions at 0.5 μg/mL

3 结果与讨论

3.1 样品材质鉴别

首先采用 FTIR 与 DSC 相结合的技术对收集的样品进行材质分析和筛选。

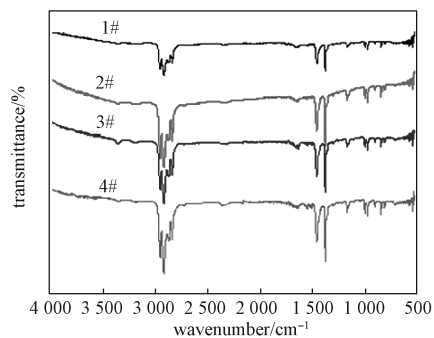
图 2a 是不同种类 PP 样品的傅里叶变换红外光谱图,频数范围为 500~4 000 cm⁻¹。由图 2a 可知:PP 的特征谱峰在 2 800~2 960 cm⁻¹ 处,4 个尖峰为 CH、CH₂、CH₃ 的 C—H 多重叠合的伸缩振动吸收峰;在 1 460, 1 376 cm⁻¹ 处为 C—H 的弯曲振动吸收峰;在 1 165 cm⁻¹ 处为甲基的面外摇摆弯曲振动吸收峰;在 998, 975, 900, 840 cm⁻¹ 处谱带只与聚丙烯的结晶有关,而在 1 230, 1 199, 1 131 cm⁻¹ 处为间规 PP 的非晶带。PP 的结晶谱带显著,而非晶谱带较弱。1# 样品谱峰强度较小,而各样品在 1 600~1 750 cm⁻¹ 区域均出现 C=O 弱吸收峰,这可能存在再生料的氧化,或者存在含羰基官能团的助剂。由于 PP 分子结构中叔碳键极易断裂,产生游离自由基和过氧自由基;过氧自由基进一步夺取 PP 分子链上的氢原子,形成氢过氧化物;氢过氧化物进一步分解为羰基化合物、烷基自由基和羟基等,从而造成 PP 的大量氧化降解^[21]。

聚丙烯包括等规、间规和无规 3 种立体构型。等规 PP 结晶度较高(50%~80%),熔点较高(160~176 ℃),具有 α、β、γ、δ 和拟六方 5 种结晶结构^[22],占 PP 产量的 90% 以上,主要用于塑料制品。等规 PP 主要是 α 晶,熔点约为 176 ℃;少量 β 晶,熔点

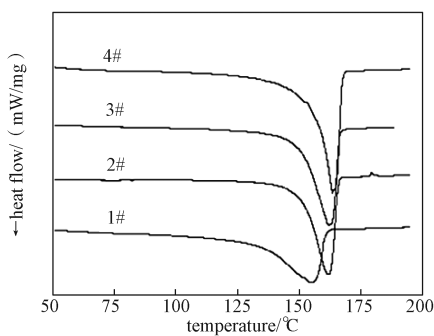
约为 150 °C。

图 2b 是不同种类 PP 样品的 DSC 曲线。由图 2b 可知：各样品的 DSC 曲线只有一个熔融峰，这说明无其它材质掺杂。由 4# 到 1# 的熔点依次降低，分别为 169.81, 169.00, 166.47, 160.38 °C；结晶度也依次降低，均小于 41%。1# 样品的熔限较宽，熔点较低。结合红外谱图（图 2a），1# 样品可能含有再生料或助剂，需要进一步分析。

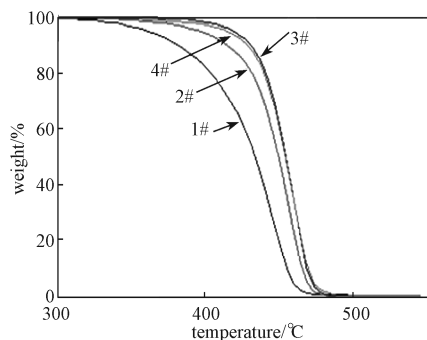
接着对样品进行热失重测试，测试温度为室温至 550 °C，升温速率为 10 °C /min，测试结果如图 2c 和图 2d 所示。由图 2c 可知：1# 样品热分解温度最低，2# 样品热稳定性明显好于 1# 样品，而 3# 和 4# 样品热稳定性大致相当。由样品的微分热失重曲线（图 2d）可清晰地分辨各样品的热分解温度，分别为 446.0, 455.3, 458.5, 458.5 °C。



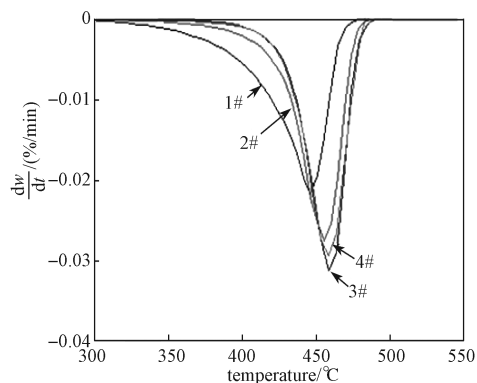
a) FTIR



b) DSC 曲线



c) TGA 曲线

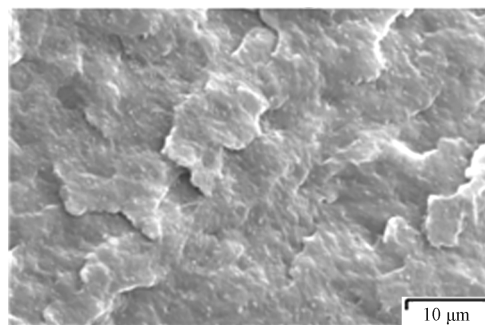


d) DTA 曲线

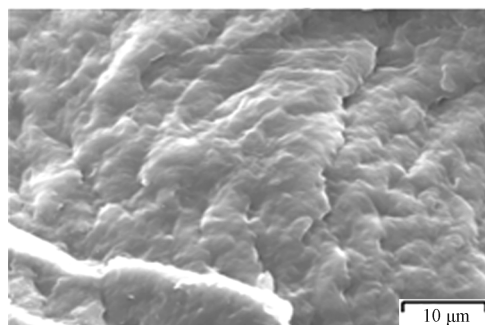
图 2 样品的红外和热性能曲线
Fig. 2 Infrared and thermal performance curves of the samples

3.2 样品断面形貌和元素分析

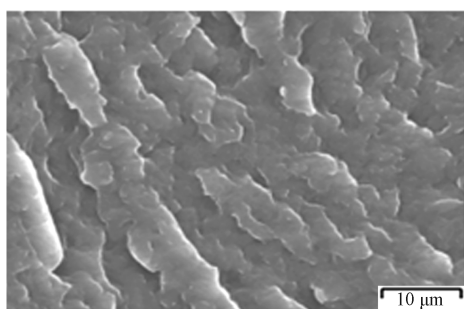
利用扫描电子显微镜（SEM）观察和 X-射线能量色散谱（EDS）方法^[23]是对样品微观结构的组成、形貌等的分析方法，能快速对试样微区内的所有元素进行定性、定量分析。图 3 为各样品断面的扫描电镜图和能谱图，其放大倍数为 1 000 倍。由图 3a~3d 可以看出，样品的断面结构致密均匀，可见淬断痕迹，无可见的填充物。由图 3e~3h 的分析可知，样品基体中碳元素含量高于 99.75%，无其他元素填充杂质。



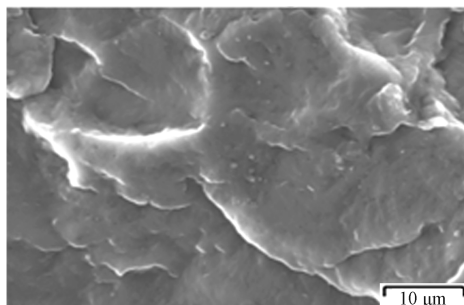
a) 1# 样品 SEM 图



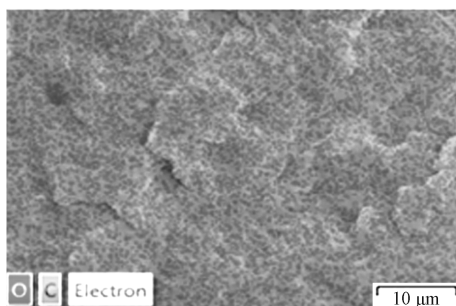
b) 2# 样品 SEM 图



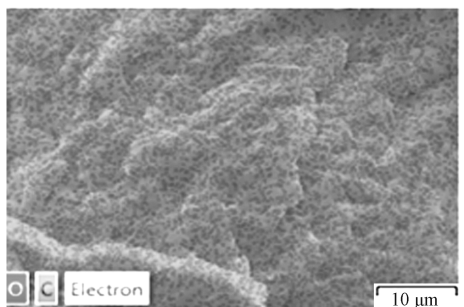
c) 3# 样品 SEM 图



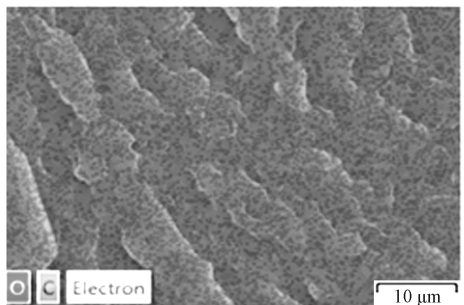
d) 4# 样品 SEM 图



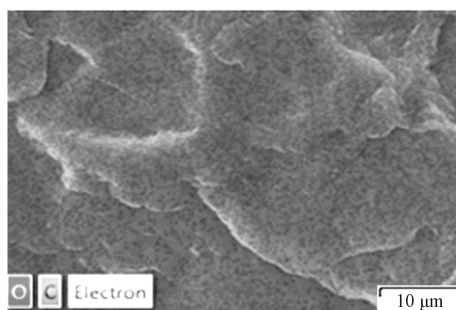
e) 1# 样品 EDS 图



f) 2# 样品 EDS 图



g) 3# 样品 EDS 图



h) 4# 样品 EDS 图

图 3 样品的扫描电镜图和能谱图

Fig. 3 SEMs and EDSs of the samples

3.3 样品荧光增白剂和重金属检测

如果食品包装材料中存在荧光增白剂,在包装材料与食品的接触过程中,荧光增白剂会以渗透、迁移等形式进入食品,对食用者的健康造成严重危害。HPLC 法自动化程度高,可用于对荧光增白剂进行定性和定量分析。焦艳娜等^[20]采用 HPLC 法对食品接触材料塑料制品(食品包装袋)中 4 种荧光增白剂进行了测定,证实了该方法的重现性和线性关系均能满足定量分析要求。本研究采用 HPLC 方法对筛选出的样品进行了定量检测,结果表明,PP 样品中均未检测出设定的 11 种荧光增白剂。由于目前塑料用复配荧光增白剂的复杂性、保密性,检测其组分或主要荧光增白剂的成分并非易事,这已成为荧光增白剂定性定量检测的研究课题^[24]。

我国相关标准规定聚丙烯成型品中砷(As)、铅(Pb)和锑(Sb)的迁移限量值,不超过 1.00, 1.00, 0.05 mg/L,检出限为 0.01 μg/L。表 2 为不同 PP 样品中 As、Sb、Pb 元素的迁移测定结果。结果表明,样品中关注的 3 种重金属元素迁移量值均小于 0.01 μg/L,因此,样品的重金属 As、Sb、Pb 迁移量检测结果均合格。

表 2 样品中 As、Sb、Pb 元素的迁移量

Table 2 Migration of As, Sb and Pb in samples

| 样品编号 | 元素迁移量 | | |
|------|-------|----|----|
| | As | Sb | Pb |
| 1# | ND | ND | ND |
| 2# | ND | ND | ND |
| 3# | ND | ND | ND |
| 4# | ND | ND | ND |

注: ND 表示未检出。

3.4 样品增塑剂含量和迁移量检测

近年来,用于提高塑料包装透明性、可塑性和柔

韧性的增塑剂，尤其是邻苯二甲酸酯类（PAEs）增塑剂引发了不少食品安全事故，引起了国际社会的广泛关注^[25-28]。PAEs是一种典型的环境内分泌干扰物，具有神经毒性、生殖发育毒性和潜在致癌作用^[29]。在塑料食品接触材料中，使用频率和检出频次较高的是低分子量的邻苯二甲酸二正丁酯（di-n-butyl phthalate, DBP）和邻苯二甲酸二（2-乙基）己酯（di (2-ethyl) hexyl phthalate, DEHP），而且其毒性相对较强，邻苯二甲酸二异丁酯（diisobutyl phthalate, DIBP）也有少量检出。

3.4.1 增塑剂含量测试

表3为PP样品中增塑剂含量的测试结果。GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》^[26]规定，DBP和DEHP仅可用于聚氯乙烯（polyvinyl chloride, PVC）塑料，且其质量分数最高为5%，特定迁移限量为1.5 mg/kg，不得用于接触脂肪性食品、酒精的质量分数大于20%的食品和婴幼儿食品。表3中的结果表明，样品中3种增塑剂均未超标。

表3 样品中3种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量

Table 3 Contents of three kinds of PAEs plasticizers in samples

| 样品编号 | 增塑剂质量分数/(mg·kg ⁻¹) | | | |
|------|--------------------------------|---------|---------|---------|
| | DEHP | DBP | DIBP | 总量 |
| 1# | 0.030 2 | 0.089 4 | 0.132 5 | 0.252 1 |
| 2# | 0.100 6 | 0.090 1 | 0.056 9 | 0.247 6 |
| 3# | 0.110 3 | 0.032 8 | 0.047 8 | 0.190 9 |
| 4# | 0.025 7 | 0.039 8 | 0.025 8 | 0.091 3 |

3.4.2 增塑剂迁移测试

在上述分析基础上，针对1#PP样品中的增塑剂（DBP、DIBP和DEHP）向脂肪类食品模拟溶液异辛烷的迁移进行了研究。图4为在异辛烷模拟溶液中，1#样品中3种增塑剂随温度和时间的迁移情况，其中，迁移实验温度分别为40，60，100℃。由图4可知，随着温度的提高及迁移时间的延长，增塑剂的迁移量均明显增加，而温度对增塑剂的迁移影响更大。由于增塑剂分子与聚合物分子之间为范德华力，随温度升高分子间的热运动加大，导致样品中增塑剂的迁移量增大。在40℃时，三者的迁移量无明显差别；60℃时，DEHP的迁移最显著；100℃时，DBP的迁移也显著提高，但均低于其特定迁移限量^[26]，其中DEHP和DBP的特定迁移限量分别为1.5，0.3 mg/kg。迁移量增长大概经历两个阶段，先是迅

速增长，后缓慢增长，最后达到平衡。

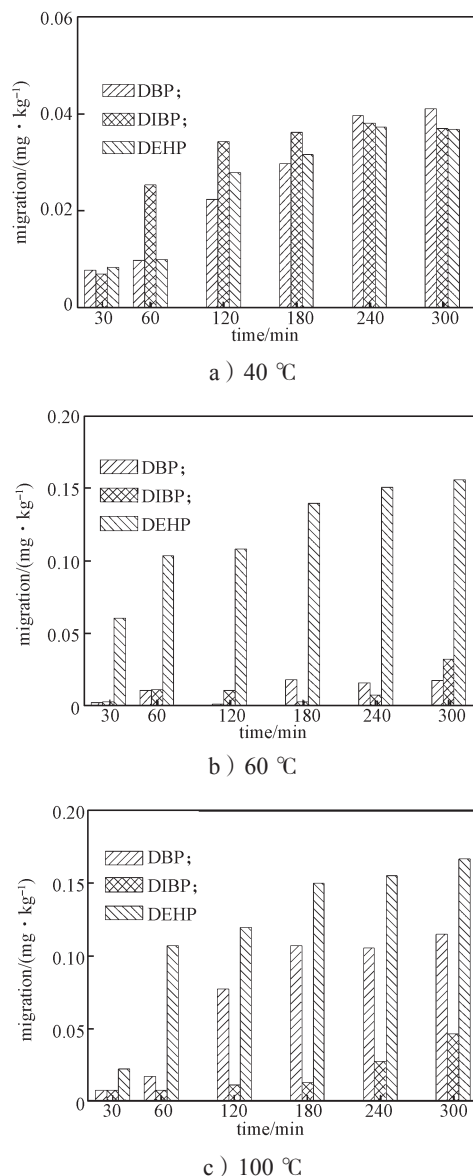


图4 异辛烷模拟溶液中1#样品中PAEs增塑剂随温度 and 时间的迁移结果

Fig. 4 Migration results of PAEs plasticizer in sample 1# changing with temperature and time in isooctane simulated solution

4 结语

再生料的鉴别需综合运用多种仪器的分析方法，从不同角度进行材质的组成成分、理化性能指标、机械力学性能等的分析。首先对样品进行材质分析和鉴别，采用DSC、FTIR和TGA等表征技术，分析样品中是否存在再生料或可疑有害物质；再对筛选出的

样品进行进一步的有害物质检测分析, 包括荧光增白剂、重金属和增塑剂。本研究尝试在日常检测工作中, 积累汇总大量数据, 为再生料的鉴别提供数据和理论支撑, 目前工作还在进行中。

参考文献:

- [1] 汤桂兰, 胡 彪, 康在龙, 等. 废旧塑料回收利用现状及问题 [J]. 再生资源与循环经济, 2013, 6(1): 31-35.
TANG Guilian, HU Biao, KANG Zailong, et al. Current Status and Problems on Waste Plastic Recycling[J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2013, 6(1): 31-35.
- [2] YANG J L, HUANG Y J, LÜ Y, et al. The Synergistic Mechanism of Thermally Reduced Graphene Oxide and Antioxidant in Improving the Thermo-Oxidative Stability of Polypropylene[J]. Carbon, 2015, 89: 340-349.
- [3] 金晶晶, 俞雄飞. 傅里叶变换红外光谱结合差示扫描量热法分析 PE/PP 再生料 [J]. 化学分析计量, 2018, 27(4): 47-50.
JIN Jingjing, YU Xiongfei. Analysis of PE/PP Reworked Plastic by Fourier Transform Infrared Spectrography and Differential Scanning Calorimetry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 27(4): 47-50.
- [4] 黄爱萍, 赵金尧, 万 富, 等. 红外光谱衰减全反射法结合热分析法分析 PP 再生料 [J]. 绿色包装, 2020(5): 48-50.
HUANG Aiping, ZHAO Jinyao, WAN Fu, et al. ATR-FTIR Combined with Thermal Methods to Analyze PP Recycled Materials[J]. Green Packaging, 2020(5): 48-50.
- [5] XIE L G, SUN H M, JIN S H. Screening Adulteration of Polypropylene Bottles with Postconsumer Recycled Plastics for Oral Drug Package by Near-Infrared Spectroscopy[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 706(2): 312-320.
- [6] 卢晓英, 王宇杰, 徐春燕, 等. 回收料对聚乙烯管材专用料及制品性能的影响研究 [J]. 中国塑料, 2019, 33(8): 89-94.
LU Xiaoying, WANG Yujie, XU Chunyan, et al. Study on Effect of Recycled Materials on Properties of Polyethylene Raw Material Specially Used for Pipes and Its Products[J]. China Plastics, 2019, 33(8): 89-94.
- [7] SUN L, ZHAO X Y, SUN Z Y. Study on the Properties of Multi-Extruded Recycled PE and PP[J]. Advanced Materials Research, 2014, 1003: 96-99.
- [8] SCHULTZ-FALK V, AGERSTED K, JENSEN P A, et al. Melting Behaviour of Raw Materials and Recycled Stone Wool Waste[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018, 485: 34-41.
- [9] AL-MULLA A, SHABAN H. Study on Compatibility of Recycled Polypropylene/High-Density Polyethylene Blends Using Rheology[J]. Polymer Bulletin, 2014, 71(9): 2335-2352.
- [10] 王欣如, 张 乐, 葛子盼, 等. Au@Ag 纳米三棱锥的制备及对塑化剂的快速检测 [J]. 现代化工, 2020, 40(2): 222-225.
WANG Xinru, ZHANG Le, GE Zipan, et al. Preparation of Au@Ag Nanopyramid and Its Application in Fast Detection of Plasticizers[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(2): 222-225.
- [11] 张 放, 刘丽萍, 宋茂江, 等. 基于太赫兹时域光谱的塑化剂定量分析 [J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(3). DOI: 10.3788/LOP54.033002.
ZHANG Fang, LIU Liping, SONG Maojiang, et al. Quantitative Analysis of Plasticizer Based on Terahertz Time-Domain Spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(3). DOI: 10.3788/LOP54.033002.
- [12] LI C, XU J, CHEN D, et al. Detection of Phthalates Migration from Disposable Tablewares to Drinking Water Using Hexafluoroisopropanol-Induced Catanionic Surfactant Coacervate Extraction[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2016, 6(5): 292-299.
- [13] HUBER M, FRANZ R. Identification of Migratable Substances in Recycled High Density Polyethylene Collected from Household Waste[J]. Journal of High Resolution Chromatography, 1997, 20(8): 427-430.
- [14] 祝华明. 塑包山茶油中邻苯二甲酸酯类增塑剂危害安全水平及迁移规律的研究 [J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(4): 1415-1420.
ZHU Huaming. Research on Safety Level and Migration Law of Phthalic Acid Esters in Camellia Oil Packaged with Different Plastics[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2015, 6(4): 1415-1420.
- [15] 王会娟, 丁 利, 李忠海, 等. 微波条件下聚丙烯塑料中抗氧化剂的迁移研究 [J]. 包装工程, 2013, 34(13): 16-19.
WANG Huijuan, DING Li, LI Zhonghai, et al.

- Migration of Antioxidants from Polypropylene Under Microwave Conditions[J]. *Packaging Engineering*, 2013, 34(13): 16-19.
- [16] 安莹, 周颖. 食品接触材料中荧光增白剂 VBL 和 APC 的迁移规律研究[J]. *食品工业*, 2015, 36(11): 105-108.
AN Ying, ZHOU Ying. Study on the Migration Property of Fluorescent Whitening Agents VBL and APC in Paper Food Container[J]. *The Food Industry*, 2015, 36(11): 105-108.
- [17] 周松华, 林勤保, 李波, 等. 不同结构聚丙烯包装材料中 6 种添加剂向脂肪食品模拟物的迁移研究[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(14): 330-334, 362.
ZHOU Songhua, LIN Qinbao, LI Bo, et al. Study on 6 Additives of Polypropylene Packaging Materials with Different Structure Migrate to Fatty Food Simulant[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2015, 36(14): 330-334, 362.
- [18] 毛志毅, 滕藤, 徐一飞, 等. 红外光谱法鉴别塑料管材中的再生塑料[J]. *理化检验: 化学分册*, 2017, 53(12): 1370-1374.
MAO Zhiyi, TENG Teng, XU Yifei, et al. Differentiation of Regenerated Plastics in Plastic Pipe Materials by Infrared Spectroscopy[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2017, 53(12): 1370-1374.
- [19] 刘能盛. 再生塑料检验鉴别技术的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2016.
LIU Nengsheng. Study on Identification Technology of Recycled Plastics[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2016.
- [20] 焦艳娜, 丁利, 朱绍华, 等. 高效液相色谱-荧光检测法测定食品接触材料塑料制品中荧光增白剂[J]. *色谱*, 2013, 31(1): 83-87.
JIAO Yanna, DING Li, ZHU Shaohua, et al. Determination of Fluorescent Whitening Agents in Plastic Food Contact Materials by High Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detector[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2013, 31(1): 83-87.
- [21] 陈键, 张桂云, 黄仕锋, 等. 聚丙烯热氧老化机理的研究[J]. *中国塑料*, 2015, 29(7): 63-66.
CHEN Jian, ZHANG Guiyun, HUANG Shifeng, et al. Study on Aging Mechanism of Polypropylene[J]. *China Plastics*, 2015, 29(7): 63-66.
- [22] LOTZ B, WITTMANN J C, LOVINGER A J. Structure and Morphology of Poly(Propylenes): A Molecular Analysis[J]. *Polymer*, 1996, 37(22): 4979-4992.
- [23] 翟青霞, 黄海蛟, 刘东, 等. 解析 SEM&EDS 分析原理及应用[J]. *印制电路信息*, 2012, 20(5): 66-70.
ZHAI Qingxia, HUANG Haijiao, LIU Dong, et al. Analysis the Theory and Application of SEM and EDS Analytical Method[J]. *Printed Circuit Information*, 2012, 20(5): 66-70.
- [24] 宋艳茹, 胡娟, 黄玮. 塑料用荧光增白剂的定性定量分析[J]. *染料与染色*, 2019, 56(6): 50-54.
SONG Yanru, HU Juan, HUANG Wei. Qualitative and Quantitative Analysis of Fluorescent Whitening Agents for Plastics[J]. *Dyestuffs and Coloration*, 2019, 56(6): 50-54.
- [25] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品总迁移量的测定: GB 31604.8—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-3.
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National Food Safety Standard, Determination of Total Migration of Food Contact Materials and Products: GB 31604.8—2016[S]. Beijing: China Standard Press, 2016: 1-3.
- [26] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准: GB 9685—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 5-8.
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National Food Safety Standard, Use Standard of Additives for Food Contact Materials and Products: GB 9685—2016[S]. Beijing: China Standard Press, 2016: 5-8.
- [27] 王笑妍, 薛燕波, 者东梅, 等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂概况及法规标准现状[J]. *中国塑料*, 2019, 33(6): 95-105.
WANG Xiaoyan, XUE Yanbo, ZHE Dongmei, et al. Overview of Phthalate Plasticizers, Current Regulations and Standards[J]. *China Plastics*, 2019, 33(6): 95-105.
- [28] 周龙龙, 薛秋红, 罗忻, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱法测定消费品中 20 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. *分析测试学报*, 2019, 38(11): 1301-1309.
ZHOU Longlong, XUE Qiuhong, LUO Xin, et al. Determination of 20 Phthalates in Consumer Products by Two-Dimensional Gas Chromatography-Time-of-Flight Mass Spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*,

2019, 38(11): 1301-1309.

[29] 张 景, 王竹天, 樊永祥, 等. 邻苯二甲酸酯类的毒性、分析方法及使用规定 [J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(5): 504-517.

ZHANG Jing, WANG Zhutian, FAN Yongxiang, et al. A Review of Toxicity, Analytical Methods and

Regulations on Phthalic Acid Esters[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2012, 24(5): 504-517.

(责任编辑: 邓光辉)

Identification of Recycled Materials in Polypropylene Plastic Food Contact Materials

CHEN Ru¹, JIANG He², LIU Jiateng¹, LU Yongzhen¹, JIANG Hao³, LI Ying³

(1. School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian Liaoning 116034, China;

2. Chemical Analysis Laboratory, Shanghai Lelang Testing Technology Co., Ltd, Shanghai 201201, China;

3. Packaging Center, Dalian Institute of Product Quality Inspection, Dalian Liaoning 116021, China)

Abstract: The identification of recycled materials in common food contact materials of polypropylene (PP) products was researched. Firstly, Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), differential scanning calorimetry(DSC) and thermogravimetric analyzer(TGA) were used to analyze the composition, structure and thermal properties of the samples, from which abnormal data were obtained. Then field emission scanning electron microscopy(SEM) and energy dispersive spectroscopy(EDS) were utilized to accurately analyze the micro morphology and element composition of the samples. Furthermore, the contents and migration of harmful substances such as fluorescent brightener, heavy metal and plasticizer in the samples selected were examined. The results showed that sample 1# was made of PP, but its thermal properties were poor. There were no other impurities in the matrix of sample 1#, in which harmful substances of heavy metals and fluorescent brightener were not detected. The testing results of great concern of phthalate plasticizers also met the standard.

Keywords: food contact material; polypropylene; plastics; recycled material