

# 塑料饮料瓶加工过程中的乙醛分析及其控制措施

## Acetaldehyde analysis of beverage plastic bottle and control measures

艾莉 陈昌松

AI Li CHEN Chang-song

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640)

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

**摘要:**采用气相色谱的检测方法,对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)原料加工成塑料饮料瓶的乙醛含量进行监控并分析;最终根据实际控制措施,证实塑料瓶装饮料对人体的危害程度处于可控状态。

**关键词:**塑料;饮料瓶;乙醛;聚对苯二甲酸乙二醇酯;气相色谱

**Abstract:** The method of gas chromatography was used on acetaldehyde detection, and the data was analyzed, from the PET raw material to plastic bottles. According to the practical control measures, it was proved that the impact of plastic bottle on human body is in a controllable state.

**Keywords:** plastic; beverage bottle; acetaldehyde(AA); polyethylene glycol terephthalate (PET); gas chromatography(GC)

一直以来,塑料瓶装饮料以其方便、卫生的形式得到广大消费者的青睐。经过笔者多年的市场调研表明,塑料瓶装饮料的主要投诉仅限于肉眼可辨的产品缺陷,如异物、包装外观缺陷等,消费者对塑料瓶装饮料中乙醛含量却知之甚少。近期,网络不断传出塑料饮料瓶有“毒”的消息,使塑料瓶装饮料遭到了公众的质疑,而毒性的本质正是乙醛<sup>[1]</sup>。作为塑料瓶加工的副产物,乙醛是一种无色有刺激性气味,可溶于水的微毒性物质,具有抑制神经的作用,甚至会与某些物质结合产生其他有害物质<sup>[2]</sup>。

在欧美等发达国家,塑料瓶装饮料的乙醛含量被生产厂家及政府部门严格把关。中国 GB 17931—2003 等相关标准也对原料 PET、半成品瓶坯及产品塑料瓶的乙醛含量作了明确的要求,但由于中国塑料瓶装饮料起步较晚,鲜少有对饮料塑料瓶的乙醛含量进行系统分析的研究<sup>[3]</sup>。本试验拟对塑料

饮料瓶加工的关键环节进行监控与分析,并结合实际生产控制及中国相应标准判断塑料瓶装饮料的乙醛含量的受控性。

### 1 材料与方 法

#### 1.1 材料与试剂

PET 料:聚对苯二甲酸乙二醇酯,华润包装材料有限公司;

瓶坯:19 g PET 瓶坯,哈尔滨佳怡饮料有限公司;

塑料瓶:555 mL 塑料瓶,哈尔滨佳怡饮料有限公司。

#### 1.2 检测设备

顶空进样器:7697A 型,安捷伦科技公司;

气相色谱仪:7820A 型,安捷伦科技公司;

氮氢空一体机:NHA300 型,北京中惠普分析技术研究所;

电子天平:MP3002 型,上海精密仪器仪表有限公司。

#### 1.3 检测方法

(1) PET 原料:按 GB/T 17931—2003《瓶用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂》的顶空气相色谱法执行;

(2) 瓶坯:按 BB/T 0060—2012《包装容器聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)瓶坯》的粉碎法执行;

(3) 塑料瓶:按 QB/T 1868—2004《聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)碳酸饮料瓶》的粉碎法执行。

#### 1.4 生产工艺

PET 原料到塑料瓶的加工过程,主要由原料验收、注塑成坯、吹塑成瓶 3 个工序组成。

PET 原料可以呈现为 76 °C 以下的玻璃态,76~245 °C 的高弹态,245 °C 以上的粘流态<sup>[4]</sup>。在加工过程中,PET 先被加热成粘流态,注塑成管状瓶坯;然后再加热成高弹态,高压气吹塑成瓶。研究<sup>[5]</sup>表明,乙醛的产生是 PET 原料加热到 180 °C 左右发生热氧化反应才会析出的副产物,而吹塑成瓶工序的温度一般在 90~120 °C,远远小于 AA 析出的温度,瓶坯和塑料瓶的气相色谱检测结果基本一致(图 1),所以吹瓶工序不是 PET 乙醛析出的主要因素。

**作者简介:**艾莉(1986—),女,华南理工大学在读硕士研究生。

E-mail:396805035@qq.com

**收稿日期:**2015—09—15

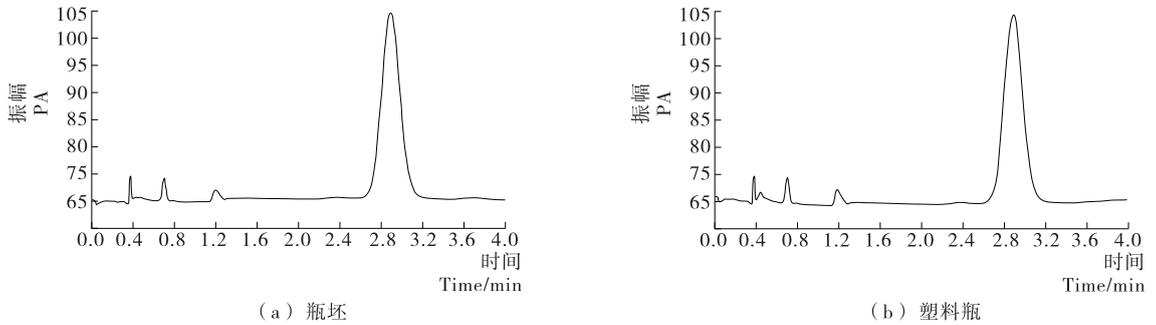


图1 瓶坯与塑料瓶的乙醛图谱

Figure 1 The AA map of perform and plastics bottle

在注塑成坯工序中,PET原料处于粘流态时的温度会远远超过乙醛析出的温度,所以注坯是乙醛析出的关键工序<sup>[6]</sup>。注坯的主要工艺过程:PET料→除湿干燥→熔融挤压→注塑保压→背压冷却→开模取出,除湿干燥和熔融挤压是对PET原料持续加温的过程,而注塑保压和背压冷却处于温度下降阶段且持续时间较短,所以除湿干燥和熔融挤压是本试验研究分析的关键参数。

除湿干燥是注坯的预处理过程,是通过对原料进行加温干燥来降低原料中的水分含量的,并为熔融加热做提高PET原料温度的准备工作,干燥时间和干燥温度是除湿干燥工序对PET原料加热的关键参数。

熔融挤压是将原料进行加热达到PET原料的熔点使之变成粘流态的过程,整个过程在炮筒中进行且主要分为加热段、熔融段和计量段3个区间(见图2)。为了防止PET原料过度加热,炮筒的加热温度和加热时间尤为关键,其中加热时间取决于挤压PET前进的推动力——背压压力,所以炮筒温度和背压压力是熔融挤压工序对PET原料加热的关键参数。

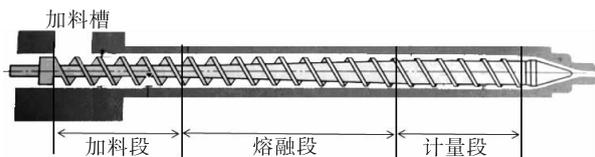


图2 注塑机炮筒

Figure 2 The barrel of perform injection

## 2 结果与分析

### 2.1 PET原料对乙醛含量的影响

PET原料中含有微量乙醛,且乙醛含量是PET来料入厂的必检项目<sup>[7]</sup>。为了研究PET原料和瓶坯中乙醛含量的关系,采用华润PET料加工生产,且保持基本一致的生产环境和设备等外界条件,选取不同乙醛含量的PET原料并注塑成瓶坯,对相应的PET料和瓶坯做乙醛含量检测,数据见表1。

由表1可知:PET原料中乙醛含量高的,注塑成坯的乙醛含量相对高;反之,PET原料中乙醛含量低的,注塑成坯的乙醛含量也相对较低。经过日常每批原料的入厂监控,正规供应商PET原料的乙醛含量相对较稳定,大大低于GB/T

表1 不同PET原料的瓶坯乙醛含量

Table 1 The AA value of preforms made of different PET raw material

试样编号	来料乙醛含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	试样称重/g	峰值面积对应乙醛含量/ $\mu\text{g}$	试样乙醛含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
1	0.3	0.200	0.476	2.382
2	0.3	0.200	0.488	2.440
3	0.3	0.200	0.383	1.914
4	0.3	0.200	0.587	2.933
5	0.3	0.200	0.401	2.004
6	0.4	0.200	0.627	3.136
7	0.4	0.200	1.231	6.157
8	0.4	0.200	0.532	2.658
9	0.4	0.200	1.265	6.325
10	0.4	0.200	0.629	3.147
11	0.5	0.200	1.473	7.367
12	0.5	0.200	1.176	5.880
13	0.5	0.200	1.031	5.154
14	0.5	0.200	1.245	6.225
15	0.5	0.200	1.659	8.294
16	0.6	0.200	1.425	7.125
17	0.6	0.200	1.679	8.395
18	0.6	0.200	1.591	7.956
19	0.6	0.200	1.452	7.261
20	0.6	0.200	1.675	8.374

17931—2003标准的限值( $1.0 \mu\text{g}/\text{g}$ ),正常加工的瓶坯及瓶也完全可以满足标准要求,所以PET原料处于受控状态。

### 2.2 干燥时间和温度对乙醛含量的影响

为了研究除湿干燥过程中的干燥时间及温度与瓶坯中乙醛含量的关系,使用同一批华润PET原料进行实际生产,同时保持生产环境和注塑设备参数基本一致,采用不同干燥时间和干燥温度进行加工生产,对相应的瓶坯做乙醛含量检测,数据见表2。

由表2可知:延长干燥时间或升高干燥温度,瓶坯的乙醛含量会略有增加;反之,缩短干燥时间或降低干燥温度,瓶坯的乙醛含量会略有降低。经过工厂的实际检测与经验总结,将干燥温度 $160 \sim 175 \text{ }^\circ\text{C}$ ,干燥时间 $4 \sim 6 \text{ h}$ 纳入到日常监

表 2 不同干燥温度和时间下瓶坯乙醛含量

Table 2 The AA value of preforms in different drying temperature and time

试样编号	干燥温度/℃	干燥时间/h	试样承重/g	峰值面积对应乙醛含量/ $\mu\text{g}$	试样乙醛含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
1	165.0	4.0	0.200	0.640	3.201
2	165.0	4.5	0.200	0.874	4.368
3	165.0	5.0	0.200	0.966	4.831
4	165.0	5.5	0.200	1.103	5.514
5	165.0	6.0	0.200	1.297	6.487
6	170.0	4.0	0.200	0.659	3.293
7	170.0	4.5	0.200	0.943	4.714
8	170.0	5.0	0.200	0.950	4.751
9	170.0	5.5	0.200	1.094	5.472
10	170.0	6.0	0.200	1.343	6.714
11	175.0	4.0	0.200	0.880	4.401
12	175.0	4.5	0.200	0.987	4.937
13	175.0	5.0	0.200	1.468	7.341
14	175.0	5.5	0.200	1.715	8.574
15	175.0	6.0	0.200	1.965	9.825
16	180.0	4.0	0.200	1.314	6.571
17	180.0	4.5	0.200	1.414	7.072
18	180.0	5.0	0.200	1.463	7.314
19	180.0	5.5	0.200	1.631	8.154
20	180.0	6.0	0.200	1.939	9.695

表 3 不同炮筒加热温度和背压压力的瓶坯乙醛含量

Table 3 The AA value of preforms in different temperature and back pressure

试样编号	炮筒温度/℃	背压压力/MPa	试样承重/g	峰值面积对应乙醛含量/ $\mu\text{g}$	试样乙醛含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
1	275.0	4.5	0.200	0.442	2.208
2	275.0	4.0	0.200	0.624	3.118
3	275.0	3.5	0.200	1.053	5.266
4	275.0	3.0	0.200	1.466	7.332
5	280.0	4.5	0.200	0.678	3.388
6	280.0	4.0	0.200	0.989	4.947
7	280.0	3.5	0.200	1.179	5.897
8	280.0	3.0	0.200	1.549	7.746
9	285.0	4.5	0.200	0.637	3.186
10	285.0	4.0	0.200	0.989	4.945
11	285.0	3.5	0.200	1.239	6.197
12	285.0	3.0	0.200	1.769	8.846
13	290.0	4.5	0.200	1.021	5.103
14	290.0	4.0	0.200	1.419	7.097
15	290.0	3.5	0.200	1.579	7.893
16	290.0	3.0	0.200	1.860	9.301
17	295.0	4.5	0.200	1.315	6.575
18	295.0	4.0	0.200	1.471	7.355
19	295.0	3.5	0.200	1.623	8.115
20	295.0	3.0	0.200	1.917	9.585

控的标准中,确保实际生产的有效执行;在长期的日常监控中,正常加工的瓶坯完全可以满足 BB/T 0060—2012 标准要求( $\leq 15.0 \mu\text{g}/\text{g}$ ),所以正规的日常监控下除湿干燥过程处于受控状态。

### 2.3 炮筒温度和背压压力对乙醛含量的影响

为了研究熔融挤压过程中的炮筒温度及背压压力与瓶坯中乙醛含量的关系,使用同一批干燥的华润 PET 原料,同时保持生产环境和其他设备参数基本一致,采用不同炮筒温度和背压压力,并对相应的瓶坯做乙醛含量检测,数据见表 3。

由表 3 可知:升高加热温度或降低背压压力,瓶坯的乙醛含量会略有增加;反之,降低加热温度或升高背压压力,瓶坯的乙醛含量会略有降低。经过工厂的实际检测与经验总结,将炮筒温度 270~300 ℃,背压压力 3~5 MPa(不同机器有所不同)纳入到日常监控的标准中,确保实际生产的有效执行;在长期的日常监控中,正常加工的瓶坯可以满足 BB/T 0060—2012 标准要求( $\leq 15.0 \mu\text{g}/\text{g}$ ),所以正规的日常监控下熔融挤压过程处于受控状态。

## 3 总结

本试验通过实际加工对塑料饮料瓶中乙醛产生的关键参数分析,证实干燥时间温度、炮筒温度、背压压力以及 PET 原料等关键参数均会对成品瓶的乙醛含量产生一定的影响。

同时结合实际加工过程,正规工厂已经把影响乙醛含量的关键参数纳入到日常监控中执行,并严格监控 PET 来料、半成品瓶坯及成品瓶的乙醛含量检测,确保各个环节均满足相关标准。综上所述,塑料饮料瓶进行正规加工生产是完全处于受控状态的。

### 参考文献

- 张鑫. 瓶级聚酯切片乙醛含量的控制[J]. 管理学家, 2014(1): 438~438.
- 陈璟士, 赵晓敏. 大体积进样气相色谱法测定水中乙醛[J]. 工业用水及废水, 2011, 42(3): 87~89.
- 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.
- 赵志恒. PET 瓶生产技术[J]. 包装与食品机械, 2004, 22(4): 20~24.
- 杨始堃. 聚酯瓶问题分析(二)[J]. 聚酯工业, 2005, 18(2): 1~5.
- 何胜君. 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.
- Barbara Gantillon, Roger Spitz, Timothy F McKenna. The solid state polycondensation of PET. 1. A review of the physical and chemical processes taking place in the solid state[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2004(289): 88~105.