

## 调查 研究

## 聚亚苯基砜树脂奶瓶质量研究与初步评价

谢文斌,戴航,贾芳,陈伟萍,胡晓露,李珮斯,陈瑞敏,侯向昶,吴玉璠  
(广州质量监督检测研究院,广东 广州 510110)

**摘要:**目的 研究市售的PPSU奶瓶质量状况并对其安全性进行初步评价。方法 参考国内外标准要求并结合可能存在的质量安全隐患,从蒸发残渣、高锰酸钾消耗量、重金属、增塑剂、材质鉴定等维度对PPSU奶瓶进行研究。结果 检验的28批次PPSU奶瓶中,其蒸发残渣、高锰酸钾消耗量、重金属(以Pb计)等项目均符合所参照标准GB 14942—1994的要求,但有17.86%标称为PPSU的奶瓶其主要成分为较便宜的PES,大部分奶瓶外包装上违规、超范围标注QS号。结论 从检验结果可知,市面上销售的PPSU奶瓶整体上质量状况良好,但存在利用PES冒充PPSU的情况,且产品的标示不规范。在国家标准缺失的情况下,企业标准并未能及时跟进,给日常监管制造了障碍。

**关键词:**聚亚苯基砜树脂;奶瓶;新型塑料;食品容器;包装材料;聚醚砜树脂;PC树脂;鉴定

中图分类号:R155 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2015)S-0014-05

DOI:10.13590/j.cjfh.2015.S.005

## Initial evaluation and study on quality of PPSU feeding-bottle

XIE Wen-jian, DAI Hang, JIA Fang, CHEN Wei-ping, HU Xiao-lu, LI Pei-si, CHEN Rui-min,  
HOU Xiang-chang, WU Yu-luan

(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangdong Guangzhou 510110, China)

**Abstract: Objective** To study the quality and initial evaluate the safety of PPSU feeding-bottle. **Methods** In the standard system of food contact materials in regular inspection items, from the evaporation residue, Potassium Permanganate consumption, heavy metal, content of plasticizer and material identification, such as the dimension of tests were carried out on the PPSU feeding-bottle. **Results** For the testing of 28 batch PPSU feeding-bottle, its evaporation residue, potassium permanganate consumption, heavy metal, content of plasticizer and other projects are within the requirements of GB 14942-1994, but there are 17.86% of the feeding-bottle that nominal for PPSU whose main component is the cheaper PES, most products violate compasses with QS number on the outer packing. **Conclusion** The result showed that the quality of the PPSU feeding-bottle on the market is good, but there exist the phenomenon that using PES as PPSU, and product labeling is not standardized. In the case of lack of national standards, corporate standards failed to make up the shortfall, which create obstacles to the daily supervision.

**Key words:** Polyphenylene sulfone resins; feeding-bottle; newly plastic; food container; packing material; PES; PC; identification

奶瓶是喂养婴幼儿不可缺少的用品,随着聚合材料的快速发展,奶瓶的材质由原来单一的玻璃发展出了多种材质,目前主要材质有玻璃、硅胶、不锈钢、塑料等。前几年,市面上塑料奶瓶的主要材质为聚碳酸酯(PC),执行的国家卫生标准为GB 14942—1994《食品容器、包装材料用聚碳酸酯成型品卫生标准》。但聚碳酸酯中含有有害物质双酚A,我国卫生部等部门

于2011年6月1日发布公告(卫生部公告2011年第15号),禁止生产聚碳酸酯婴幼儿奶瓶和其他含双酚A的婴幼儿奶瓶。随后大部分企业开始生产聚丙烯(PP)塑料奶瓶,执行的国家卫生标准为GB 9688—1988《食品包装用聚丙烯成型品卫生标准》。

近年,市面上出现了一种新型塑料奶瓶—PPSU奶瓶,PPSU学名为聚亚苯基砜树脂,其拥有高强度、高刚性、高耐磨性、良好的透明性等,甚至有人称其为塑料中的“黄金”。PPSU奶瓶的售价是普通PP奶瓶的5~10倍,随着人民生活水平的不断提高,昂贵的PPSU奶瓶越来越受到年轻妈妈的青睐和追捧。我国卫生部曾于2011年10月11日发布了2011年第23号公告《聚己二酰丁二胺等107种可

收稿日期:2015-06-11

基金项目:广州市质量技术监督局科研基金项目(2015kj11)

作者简介:谢文斌 女 高级工程师 研究方向为食品相关产品化学检测与监测 E-mail:xwj6633@163.com

通讯作者:吴玉璠 女 教授级高级工程师 研究方向为食品、食品相关产品检测与监测 E-mail:docwu@126.com

用于食品包装材料的树脂名单》,该公告将 PPSU 列入了可用于食品包装材料的树脂名单,意味着 PPSU 奶瓶正式进入中国市场。但目前国内并没有针对与食品接触用 PPSU 树脂或 PPSU 奶瓶的相关标准,使得我国 PPSU 奶瓶质量安全状况一片空白,为了弥补这一空缺,本文参考国内外相关标准要求,并结合可能存在的质量安全隐患,从多个维度对 PPSU 奶瓶质量安全进行研究和评价。

## 1 对象与方法

### 1.1 评价因子的选择

#### 1.1.1 蒸发残渣、高锰酸钾消耗量、重金属

蒸发残渣、高锰酸钾消耗量、重金属(以 Pb 计)3 类项目是我国食品塑料容器卫生标准体系中的常规指标,所有的食品塑料容器卫生标准均有这 3 类项目,其中蒸发残渣是反映产品在使用过程中遇水、醋、酒、油等液体时析出的化学物质质量<sup>[1-3]</sup>;高锰酸钾消耗量表示的是浸泡液中可溶出的有机物的含量<sup>[4]</sup>;重金属(以 Pb 计)考核的是样品在 4% 乙酸浸泡液中会与硫化钠反应形成沉淀的元素总和,它们都是衡量塑料容器在使用过程中化学物质溶出的情况,通过该类指标可以初步掌握 PPSU 奶瓶在日常使用过程中化学物质溶出的风险。

#### 1.1.2 邻苯二甲酸酯类增塑剂

邻苯二甲酸酯类增塑剂是一种普遍用于塑料的增塑剂,可以增强塑料的可塑性和柔韧性,提高塑料的强度和稳定性,一般应用于食品包装材料、容器、医疗用品及人造革等方面,也是近年来食品相关产品的重点关注项目<sup>[5-7]</sup>,而 GB 9685—2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》中规定婴幼儿用品中不得添加邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP),本文也将对市面上售卖 PPSU 奶瓶中 DBP、DIBP、DEHP 的含量进行监测研究。

#### 1.1.3 材质鉴定

PPSU 奶瓶售价很高,消费者认可度与销量也在

逐年上涨,但是作为一种新型材料,消费者对其了解还不深入,从外观上也不容易区分 PPSU 以及其他类似材料聚醚砜树脂(PES)、添加了色粉的 PC 之间的区别。从原材料价格来看食品级 PC 树脂的价格大约为 2~3 万元/吨,食品级 PES 大约为 10~15 万元/吨,食品级 PPSU 价格要高于 PES,约 20 万元/吨,3 种材质之间的价格差异较大,存在巨大成本差和利益空间,可能导致市面上出现了用低成本材质塑料假冒 PPSU 的情况,甚至可能存在用 PC 加色粉冒充 PPSU 的现象,因此对市面上售卖的 PPSU 奶瓶进行材质鉴定也势在必行。

#### 1.1.4 标签、标示

根据我国《产品标识标注规定》中要求国内生产并在国内销售的产品,应当标明企业所执行的国家标准、行业标准、地方标准或者经备案的企业标准的编号;实行生产许可证管理的产品,应当标明有效的生产许可证标记和编号;生产者、销售者不得伪造或者冒用生产许可证标志、产品条码和认证标志、名优标志等质量标志以及其他质量证明。目前,婴幼儿奶瓶中使用最多的质量标志为“QS”即生产许可标识,但我国还未将 PPSU 纳入生产许可证制度管理目录。标签、标示是消费者了解产品基本信息的重要途径,对标签、标示是否规范进行调查也非常必要。

### 1.2 实验方法的选择

我国不同塑料材质制成的食品容器其卫生标准中规定的检验项目、提取条件和限量要求有所差异。目前最常用于生产塑料奶瓶或饮水杯的原材料是聚碳酸酯(PC)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、聚丙烯(PP),对应的卫生标准分别为 GB 14942—1994《食品容器、包装材料用聚碳酸酯成型品卫生标准》、GB 17327—1998《食品容器、包装材料用丙烯腈-苯乙烯成型品卫生标准》、GB 9688—1988《食品包装用聚丙烯成型品卫生标准》,将以上标准中蒸发残渣、高锰酸钾消耗量、重金属(以 Pb 计)的检验条件及限量要求进行对比,具体信息见表 1。

表 1 不同标准中检验项目对比表

Table 1 Different standard test comparison table

检验项目	GB 17327—1998(AS)			GB 14942—1994(PC)			GB 9688—1988(PP)			
	浸泡温度 /℃	浸泡时间 /h	标准要求 /(mg/L)	浸泡温度 /℃	浸泡时间 /h	标准要求 /(mg/L)	浸泡温度 /℃	浸泡时间 /h	标准要求 /(mg/L)	
蒸发残渣	4% 乙酸	60	6	15	95 ± 5	6	30	60	2	30
	正己烷	室温	6	15	20 ± 5	6	30	20	2	30
	20% 乙醇	60	6	15	95 ± 5	6	30	—	—	—
	蒸馏水	60	6	15	95 ± 5	6	30	—	—	—
高锰酸钾消耗量	水	60	6	10	95 ± 5	6	10	60	2	10
重金属	4% 乙酸	60	6	1	95 ± 5	6	1	60	2	1

注:—表示该标准中对该项目未做要求

从表1可知,GB 14942—1994规定的高锰酸钾消耗量、重金属(以Pb计)以及蒸发残渣项目的检测条件以及限量要求最为严苛。本次试验参考GB 14942—1994《食品容器、包装材料用聚碳酸酯成型品卫生标准》,对市面上购买的PPSU奶瓶的蒸发残渣、高锰酸钾消耗量、重金属(以Pb计)项目进行了检测,更能客观、全面评价其安全性。对增塑剂DBP、DIBP、DEHP的评价则按照GB/T 21928—2008《食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定》的规定进行。

塑料产品的材质鉴定是目前检测技术研究的热点,我国暂未有对PPSU进行材质鉴定的国家标准,但是利用红外光谱仪对聚合物的主要官能团进行定性是目前材质鉴定的有效方法之一<sup>[8-10]</sup>。本文中利用红外光谱仪对购买的PPSU奶瓶进行材质鉴定。

## 2 结果与分析

### 2.1 蒸发残渣

使用溶剂分别为蒸馏水、4%乙酸、正己烷和20%乙醇,PPSU奶瓶样品的蒸发残渣监测结果见图1—4。

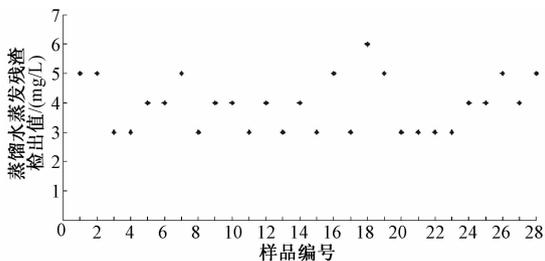


图1 蒸馏水蒸发残渣项目监测结果

Figure 1 Monitoring results of evaporation residue of food-contact distilled water

分析以上数据可知,本次购买的28批次PPSU奶瓶其蒸发残渣(蒸馏水)其检出值范围为3~6 mg/L,仅为GB 14942—1994限量要求30 mg/L的1/5。

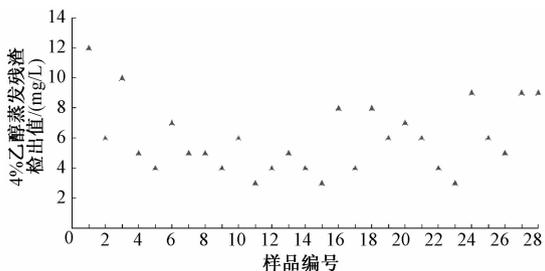


图2 4%乙酸蒸发残渣项目监测结果

Figure 2 Monitoring results of evaporation residue of food-contact 4% acetic acid

从图2可知,样品中蒸发残渣(4%乙酸)其检出值范围为3~12 mg/L,远低于GB 14942—1994限量要求。

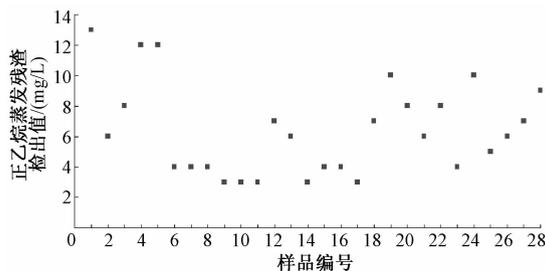


图3 正己烷蒸发残渣项目监测结果

Figure 3 Monitoring results of evaporation residue of food-contact N-hexane

图3数据显示,PPSU奶瓶其蒸发残渣(正己烷)其检出值范围为3~13 mg/L,均低于GB 14942—1994限量要求的一半。

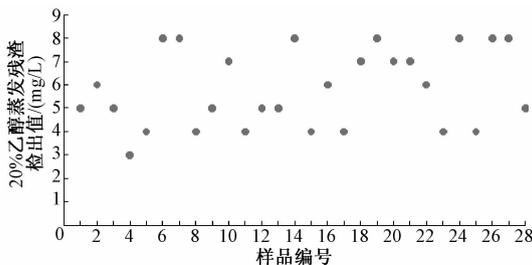


图4 20%乙醇蒸发残渣项目监测结果

Figure 4 Monitoring results of evaporation residue of food-contact ethanol

由图4可知,本次检测的28批次PPSU奶瓶其蒸发残渣(20%乙醇)其检出值范围为3~8 mg/L,低于GB 14942—1994限量要求。从目前的检测数据可知,市面上销售的PPSU奶瓶在水性、酸性、酒、油性等液体中化学性能非常稳定,化学物质溶出风险低,检出值均处于所参照检验的国家标准规定的安全范围内。

### 2.2 高锰酸钾消耗量

本次参考GB 14942—1994《食品容器、包装材料用聚碳酸酯成型品卫生标准》对PPSU奶瓶高锰酸钾消耗量(蒸馏水)项目进行监测,具体结果见图5。

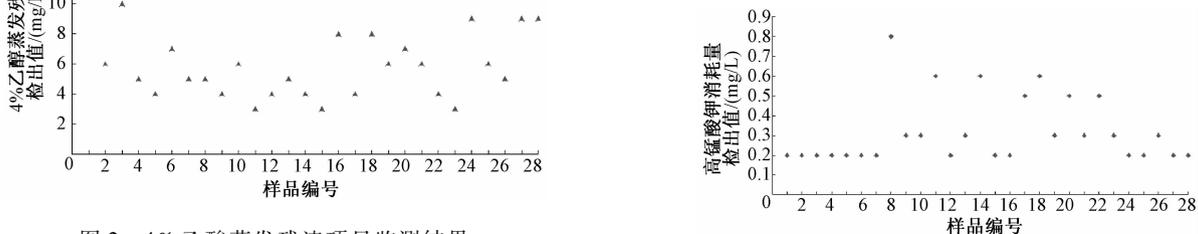


图5 高锰酸钾消耗量项目监测结果

Figure 5 Monitoring results of potassium permanganate consumption

从以上数据可知,28 批次奶瓶的检测结果均小于 1 mg/L,检出范围在 0.2 ~ 0.8 mg/L 之间,远低于标准的限量要求 10 mg/L 的,说明其在 95 ± 5 °C 水中浸泡液 6 h 后,有机物溶出风险较低,处于我国标准规定安全范围内。

### 2.3 重金属(以 Pb 计)

本次购买的 28 批次奶瓶其重金属(以 Pb 计)含量均小于 1 mg/L,低于 GB 14942—1994 中的限量要求(1 mg/L)。说明 PPSU 奶瓶在 4% 乙酸浸泡液中析出的会与硫化钠反应形成沉淀的元素的总和在所参照的标准规定的安全范围内。

### 2.4 增塑剂(DIBP、DBP、DEHP)

本次检测的 28 批次 PPSU 奶瓶中仅 1 批次检出含有邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP),其检出值较低为 0.38 mg/kg。GB 9685—2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》中规定婴幼儿用品中不得添加 DBP、DIBP、DEHP,而不得添加并不等同于不得检出。邻苯二甲酸酯类增塑剂的污染可能来自于人为添加、使用非食品级原料或者加工污染带入。由于本次试验中 DEHP 的检出值较低,企业刻意添加的可能性很低,主要原因很可能是原料带入或者加工污染。

### 2.5 材质鉴定

利用红外光谱仪对 28 批次不同厂家生产的标称为 PPSU 奶瓶的产品进行材质鉴定,结果发现有 5 批次标称为 PPSU 的产品其主要材质实际为 PES,存在虚假宣传、欺骗消费者的情况。PPSU、PES 属于聚砜树脂类,均可用于生产奶瓶,两者颜色、性能相近,从视觉上较不容易区分,但其每吨原料价格则相差几万元,使得假冒产品存在着巨大的利润空间。

在企业走访调研时发现,目前国内使用的 PPSU 原料主要来源于国外 2 家知名企业巴斯夫和苏威。2014 年全国范围内 PPSU 原料都处于供不应求的状况,除几家大型生产企业与巴斯夫等签订了原料供应合同外,其他企业均从代理商处拿货。这次试验发现用 PES 奶瓶假冒 PPSU 奶瓶的主要原因可能有以下 3 点:1) 由于 PPSU 原料缺货,企业利用相似 PES 代替;2) 企业受利益驱使,使用较便宜的 PES 代替 PPSU;3) 树脂代理商将 PES 作为 PPSU 销售给生产企业,而企业自身又没有能力鉴别其真伪。

### 2.6 标签、标示

标签、标示是消费者了解产品基本信息的重要途径,通常包括产品材质、用途、使用环境等,如果标签、标示不规范则可能误导消费者,甚至存在某些不法商家刻意夸大宣传、欺骗消费者的情况。笔

者本次购买的 28 批次 PPSU 奶瓶其外包装均非常精美,但从内容上看则主要存在以下 2 个比较普遍的问题:

1) 28 批次 PPSU 奶瓶中有 19 批次在外包装上标注了 QS 号,比例高达 67.86%。我国食品相关产品的主要监管手段是生产许可证制度,我国在 2006 年开始推行,但进展较为缓慢,目前仅有 5 类 100 多种食品相关产品纳入生产许可制度管理目录,常用于生产奶瓶的材质中仅 PP、不锈钢纳入了该目录。PPSU 还未有国家标准,因此并没有纳入发证范围,不属于生产许可证制度管理范畴。企业在 PPSU 奶瓶上标注 QS 属于超范围使用 QS 标示,是刻意误导消费者的行为。

2) 根据《中华人民共和国标准化法》第六条规定,企业生产的产品没有国家标准和行业标准的,应当制定企业标准,作为组织生产的依据。企业的产品标准须报当地政府标准化行政主管部门和有关行政主管部门备案。但本次仅有 15 批次 PPSU 奶瓶外包装上标示了所执行的企业标准,有 31.8% 的企业并没有根据产品的实际情况制定企业标准,而是使用了 GB 9688—1988《食品包装用聚丙烯成型品卫生标准》和 GB 9685—2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》等并不匹配的标准,更有部分企业宣称产品符合 FDA、欧盟等要求但却没有具体的标准信息。目前,监督抽查仍然是监管的主要手段,而其检验及判定均需有相对应的标准作为依据,PPSU 奶瓶执行标准的混乱,使得监督抽查的执行难度加大,给监管带来了不必要的麻烦。

## 3 小结

参考国家标准 GB 1494—1994 对 28 批次 PPSU 奶瓶的蒸发残渣、高锰酸钾消耗量、重金属(以 Pb 计)等项目进行检测,结果表明所检项目均符合要求,质量状况良好。但利用红外光谱仪进行材质鉴定时发现,有 17.86% 标称为 PPSU 的奶瓶其主要成分为较便宜的 PES,存在欺骗消费者的情况。此外,大部分 PPSU 奶瓶有在外包装上违规、超范围标注 QS 号的情况,并且产品执行标准标注混乱的情况也普遍存在。

根据试验结果并参照我国目前对塑料制品的安全卫生标准要求初步评价,可知我国市面上 PPSU 奶瓶产品质量状况良好,但是仍存在一些质量安全隐患,尤其是在国家标准缺失的情况下,企业标准并未能及时跟进,弥补不足,日常监管缺乏方面支撑。此外,还发现部分企业将 PES 奶瓶标称为 PPSU

奶瓶,扰乱市场秩序,不利于我国 PPSU 奶瓶行业的健康、持续发展。建议有关监管部门应及时制定 PPSU 的材质鉴定方法标准和 PPSU 奶瓶产品标准,规范 PPSU 奶瓶的标签、标示,并结合风险监测、监督检查等手段为 PPSU 奶瓶质量安全保驾护航。

## 参考文献

- [1] 杜润峰,朱文亮,卢珊.与食品接触硅橡胶密封圈正己烷蒸发残渣不确定度的分析评估[J].食品科学,2014,35(16):222-226.
- [2] 张智力,王微山,许超,等.食品用密封圈正己烷蒸发残渣影响因素研究[J].包装工程,2011,32(7):51-54.
- [3] Brandsch J, Mercea P, Ruter M, et al. Migration modelling as a tool for quality assurance of food packaging[J]. Food Additives and Contaminants, 2002, 19(s):29-41.
- [4] 向斌,操恺,王凤玲,等.化妆品塑料包装容器析出物迁移研

究[J].包装工程,2011,32(11):38-44.

- [5] 黄英杰.浅析食品包装中的邻苯二甲酸酯类塑化剂[J].品牌与标准化,2012(Z2):84-85.
- [6] 肖乃玉,陆杏春,郭清兵,等.塑料食品包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移研究进展[J].包装工程,2010,31(11):123-127.
- [7] Goulas A E. Overall migration from commercial coextruded food packaging multilayer films and plastics containers into official EU food simulants[J]. European Food Research and Technology, 2001, 212(5):597-602.
- [8] 孟玲,付露,桂玉梅.红外光谱仪在鉴定塑料材质的应用[J].广东化工,2013,40(10):54-55.
- [9] 郭慧玲,邓文怡,李晓英.基于近红外光谱技术的常见塑料快速分类方法研究[J].现代科学仪器,2012(5):28-31.
- [10] 张娜,乔徽,孙会敏,等.红外图像与热分析法联合分析药品包装材料成分[J].东北大学学报:自然科学版,2011,32(11):1619-1622.

## 调查研究

# 2013年河北省食品中金黄色葡萄球菌污染状况调查

关文英,史红,韩艳青,侯凤伶,张淑红,申玉学,申志新  
(河北省疾病预防控制中心,河北石家庄 050021)

**摘要:**目的 了解河北省食品中金黄色葡萄球菌的污染状况,对食源性金黄色葡萄球菌进行调查,并确定高危食品的种类。方法 2013年从河北省11个设区市餐饮环节和流通环节采集8类4251份食品样品。按照GB 4789.10—2010《食品安全国家标准 食品微生物学检验 金黄色葡萄球菌检验》方法进行检验。结果 8类4251份食品样品中检出金黄色葡萄球菌77株,检出率为1.81%,除婴幼儿食品外均有检出,检出率在0%~3.37%之间;不同包装类型和不同类型采样地点阳性检出率比较差异有统计学意义。结论 河北省8类食品中的速冻米面食品、流动早餐和烧烤食品等金黄色葡萄球菌污染较重,街头食品、零售加工店和学校周边小商铺是重点关注治理环节。

**关键词:**食品;金黄色葡萄球菌;食品安全;污染;调查;食源性致病菌;检出率

中图分类号:R155;R446.5 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2015)S-0018-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2015.S.006

## Investigation of *Staphylococcus aureus* pollution condition in food in Hebei Province in 2013

GUAN Wen-ying, SHI Hong, HAN Yan-qing, HOU Feng-ling, ZHANG Shu-hong,  
SHEN Yu-xue, SHEN Zhi-xin

(Hebei Province Center for Disease Prevention and Control, Hebei Shijiazhuang 050021, China)

**Abstract: Objective** To investigation the *Staphylococcus aureus* and investigate the pollution level and distribution in food, so as to identify the variety of high-risk food. **Methods** In 2013, a total of 4 251 food samples were collected from 11 cities in Hebei Province to detect *Staphylococcus aureus* in *National Food Safety Standard Food Microbiological Examination*: *Staphylococcus aureus*. **Results** The investigation showed that 77 strains of *Staphylococcus aureus* were

收稿日期:2015-01-30

基金项目:河北省重大医学科研资助项目(zd2013067)

作者简介:关文英 女 主任医师 研究方向为食源性致病菌的检测、药敏监测及分子生物学 E-mail:guanweny67@163.com

通讯作者:申志新 男 主任技师 研究方向为生物学 E-mail:shen8789@163.com