



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202304075 中图分类号 X5 文献标识码 A

康志鹏, 岳波, 林晔, 等. 典型进口再生塑料颗粒中重金属溶出特性及其影响因素[J]. 环境工程学报, 2023, 17(9): 3031-3037. [KANG Zhipeng, YUE Bo, LIN Ye, et al. Dissolution characteristics of heavy metals in typical imported recycled plastic granules[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(9): 3031-3037.]

典型进口再生塑料颗粒中重金属溶出特性及其影响因素

康志鹏^{1,2}, 岳波^{1,✉}, 林晔², 张颖^{1,2}, 孟棒棒¹, 王超^{1,2}, 梁宇廷^{1,2}

1. 中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所, 北京 100012; 2. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 沈阳 110168

摘要 为了解我国进口再生塑料颗粒中重金属溶出特性, 以某检测机构的 5 种再生塑料颗粒 PP、PE、PS、PET 和 ABS 为研究对象, 研究不同温度、不同接触时间和不同模拟液等条件下, 再生塑料颗粒中重金属溶出特性。结果表明, 在 25、40、70 °C 这 3 种温度下, PP、PE、PET 和 ABS 再生塑料颗粒中重金属铬、铅、锰、镉、汞和铜的溶出量随着温度的升高而增加, PS 中重金属浓度随温度升高变化不大; 随着接触时间的增长, 样品中的 6 种重金属 Cr、Pb、Mn、Cu、Cd、Hg 溶出量增长趋势由快至慢, 5 种再生塑料颗粒中重金属 Cr 的溶出浓度最高; PE、PS、PET 和 ABS 再生塑料颗粒在 4 种模拟液中重金属溶出量大小整体呈现出: 50%乙酸>3%乙酸>10%乙醇>95%乙醇, 但 PP 再生塑料颗粒中重金属 Cu 在 3% 乙酸中的溶出量比 10% 乙醇中的多。本研究结果可为建立塑料接触材料及制品中重金属溶出量的标准方法提供依据。

关键词 进口再生塑料颗粒; 溶出实验; 温度; 接触时间; 模拟液

我国是最大的塑料生产国和消费国, 2020 年我国塑料制品生产量已经超过 7.6×10^7 t^[1], 预计到 2030 年塑料的年消耗量将达到 7×10^8 t, 而每年塑料废弃量大概在 $2.6 \times 10^8 \sim 3 \times 10^8$ t^[2]。我国废塑料的回收方式主要有国内生产和国外进口, 废塑料进口量居世界首位, 但 2014-2017 年废塑料进口量逐渐降低。由于 2017 年《禁止洋垃圾入境推进固体废物进口管理制度改革实施方案》^[3] 的发布, 要求全面禁止“洋垃圾”入境, 使国内废塑料进口量大幅减少, 2018 年全国进口废塑料仅 7.6×10^4 t, 到 2019 年降为 0^[4]。

废塑料完全禁止进口后, 某些企业为了实现利益最大化, 往往会将含有大量重金属污染物的废塑料直接加工成塑料颗粒, 并以再生塑料颗粒原料的形式重新进口至国内。这些塑料颗粒含有一些铬、镉、铅、汞等重金属元素, 具有明显的毒性^[5], 因而研究再生塑料颗粒重金属溶出特性变得尤为重要。塑料中的重金属主要来自添加剂、颜料等, 这些重金属主要是 Pb、Cd、Sb 等。塑料制品中也可能残留一些油墨、染料, 这些残留物会悬浮在塑料颗粒基质中, 在一定条件下, 它会迁移到与之接触的食物中, 会对人体产生慢性损伤^[6-10]。周静等^[11]用 ICP-MS 检测方法检测了塑料吸管中 10 种重金属的迁移量, 发现铅、铝、镍等均超过国家《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)^[12] 规定的 0.01、0.2、0.02 mg·L⁻¹, 频繁使用会危害人体健康。许建林等^[13]从 16 个入境废塑料样品经检测发现锑、铅、铬元素超标, 存在重金属污染的风险。高向阳等^[14]检测塑料吸管浸泡液与消解液中重金属的含量, 发现各塑料吸管均检出微量重金属。姚春毅等^[15]采用 ICP-MS 测定方法研究了 PET 在水、10% 乙醇溶液、3% 乙酸溶液以及精炼橄榄油 4 种食品模拟物中锑的迁移量, 得出锑的溶出量没有超过标准规定的 0.05 mg·L⁻¹ 的限值。WESTERHOFF 等^[16]研究了美国西南部

收稿日期: 2023-04-18; 录用日期: 2023-07-03

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2019YFC1904802)

第一作者: 康志鹏 (1997—), 男, 硕士研究生, 2947431585@qq.com; ✉通信作者: 岳波 (1980—), 男, 博士, 研究员, yuebo@caes.org.cn

市场9种瓶装水,发现PET塑料瓶中会溶出重金属Sb,高温会加快Sb的溶出。

目前,在全面禁止进口废物政策实施后,尚缺乏基于进口再生塑料颗粒中重金属溶出特性的相关研究。本研究从不同温度、不同接触时间和不同模拟液等条件出发,在实验室对具有代表性的进口PP、PE、PS、PET和ABS进行模拟有毒有害物质溶出实验,比较其重金属的溶出特性,以探寻进口再生塑料颗粒中重金属在温度、接触时间和模拟液中的溶出规律,以为建立塑料接触材料及制品中重金属溶出量的标准方法提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究所采用的代表性进口再生塑料颗粒均来自于成都某检测机构,采用简单随机的5点采样法,在储存室分别采集PP、PE、PS、PET和ABS各500g,装入样品袋并做标记带回实验室。以采集的5种再生塑料颗粒为研究对象,各取100g样品(精确到0.1g)清洗5min,待烘干后,密封备用。

1.2 实验仪器

该实验仪器主要由高效液相色谱仪(Thermo Scientific™ DFS™,美国赛默飞世尔科技)、恒温恒湿箱(BE-TH-150,东莞贝尔有限公司)、电感耦合等离子体发射光谱仪(Agilent7500a,美国Agilent科技有限公司)及恒温水浴锅(SHJ-4AB(6AB),金坛市精达仪器制造有限公司)组成;在实验过程中用到了甲醇、正己烷、二氯甲烷、乙腈及乙醇试剂。

1.3 实验方法

根据国家标准《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则》(GB 5009.156-2016)^[17]和《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》(GB 31604.1-2015)^[18],通过试验测量,本实验的5种塑料颗粒直径约2~2.5mm,高2.5~3mm,按标准中规定S/V为6dm²的要求,计算得6mL的食物模拟物中需要加10个再生塑料颗粒。用ICP-MS检测仪(Agilent Technology Co, 1500 A, Ltd, USA)测定五种再生塑料颗粒模拟液中重金属含量最高的6种重金属元素的质量分数,分别为Cr、Pb、Mn、Cu、Cd、Hg,取3次实验的平均值,所有平行双样的分析误差均小于20%,加标回收率为85~115%,符合《水质32种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ776-2015)^[19]质量控制标准。

(1)温度对进口再生塑料颗粒中重金属释放的影响。选用PP、PE、PS、PET和ABS为研究对象,根据《食品安全国家标准 孕妇及乳母营养补充食品》(GB 31601.1-2015)^[20]中规定的试验条件,自变量温度选择25、40、70℃,分别代表室温、常见的加热温度、模拟加热温度,选择接触时间为240h,模拟液为pH较低的50%的乙酸溶液。

(2)接触时间对进口再生塑料颗粒中重金属释放的影响。选用PP、PE、PS、PET和ABS为研究对象,接触时间选为10d,并在24、48、96、120、144、168、240h7个时间点取样,选择25℃室温为代表温度,模拟液为pH较低的50%的乙酸溶液。

(3)模拟液对进口再生塑料颗粒中重金属释放的影响。选用PP、PE、PS、PET和ABS为研究对象,自变量选择3%乙酸、50%乙酸、10%乙醇、95%乙醇作为食品模拟溶液,分别代表2种酸性食品、1种酒精类食品、1种脂肪类食品,选择25℃室温为代表温度,接触时间为240h。

2 结果与讨论

2.1 温度对进口再生塑料颗粒中重金属溶出特性的影响

图1是以50%的乙酸作为模拟溶液,接触时间为240h,在25、40、70℃的温度下进行的对比实验。5种再生塑料颗粒中的重金属铬、铅、锰、镉、汞和铜的溶出量均随着温度的升高而增加,这是由于随着实验温度的升高,模拟液对塑料的溶胀作用增强,塑料的溶胀程度增大,分子间的间距变大,使得材料中的重金属更容易扩散到模拟溶液中^[21-22]。在PP再生塑料颗粒中铬、铜、汞3种重金属元素的溶出量增幅最大,在温度为25~40℃时增长平缓,70℃大幅度增加,其中铬的溶出量最大,在25~40℃时从295.27μg·L⁻¹增长到433.20μg·L⁻¹,温度为70℃时PP中的铬溶出量达到最大值为1050.12μg·L⁻¹,PP中的铅、锰、镉溶出量增幅较为平缓;在PE塑料颗粒中铅、锰、铜3种重金属元素的溶出量相较于铬、镉、汞的增幅较为明显,其中铜元素的增幅最大,在温度从25℃升到70℃时,溶出量从199.86μg·L⁻¹增长到1

244.04 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 增加了 6.22 倍; PS、PET 塑料颗粒中各重金属的溶出量在不同温度下增幅较小, PET 中的铬为 5 种再生塑料颗粒中含量最高的, 温度从 25 $^{\circ}\text{C}$ 升到 70 $^{\circ}\text{C}$ 时, 溶出量从 1 559.36 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增长到 1 963.69 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; ABS 中的铬、铅、锰、镉、汞等 5 种重金属元素在 25~40 $^{\circ}\text{C}$ 溶出速率较低, 其中的铬在 25~40 $^{\circ}\text{C}$ 的溶出量仅从 1 024.64 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增长到 1 089.62 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度升高这 5 种重金属溶出浓度效果明显。对于 5 种塑料中 6 种重金属元素在不同温度下取得的实验结果可知, 重金属从样品材料内部向模拟溶液的溶出依赖于材料大分子之间的空隙逐步向模拟溶液的另一个空隙迁移。因此, 在这个迁移过程中, 除了需要重金属原子或离子配合和充足的能量外, 要实现重金属的迁移还必须在附近出现一个足够大的空隙来容纳迁移过来的重金属^[23-24]。随着温度的升高, 材料的大分子链运动加剧, 重金属附近出现空隙的概率增加, 因

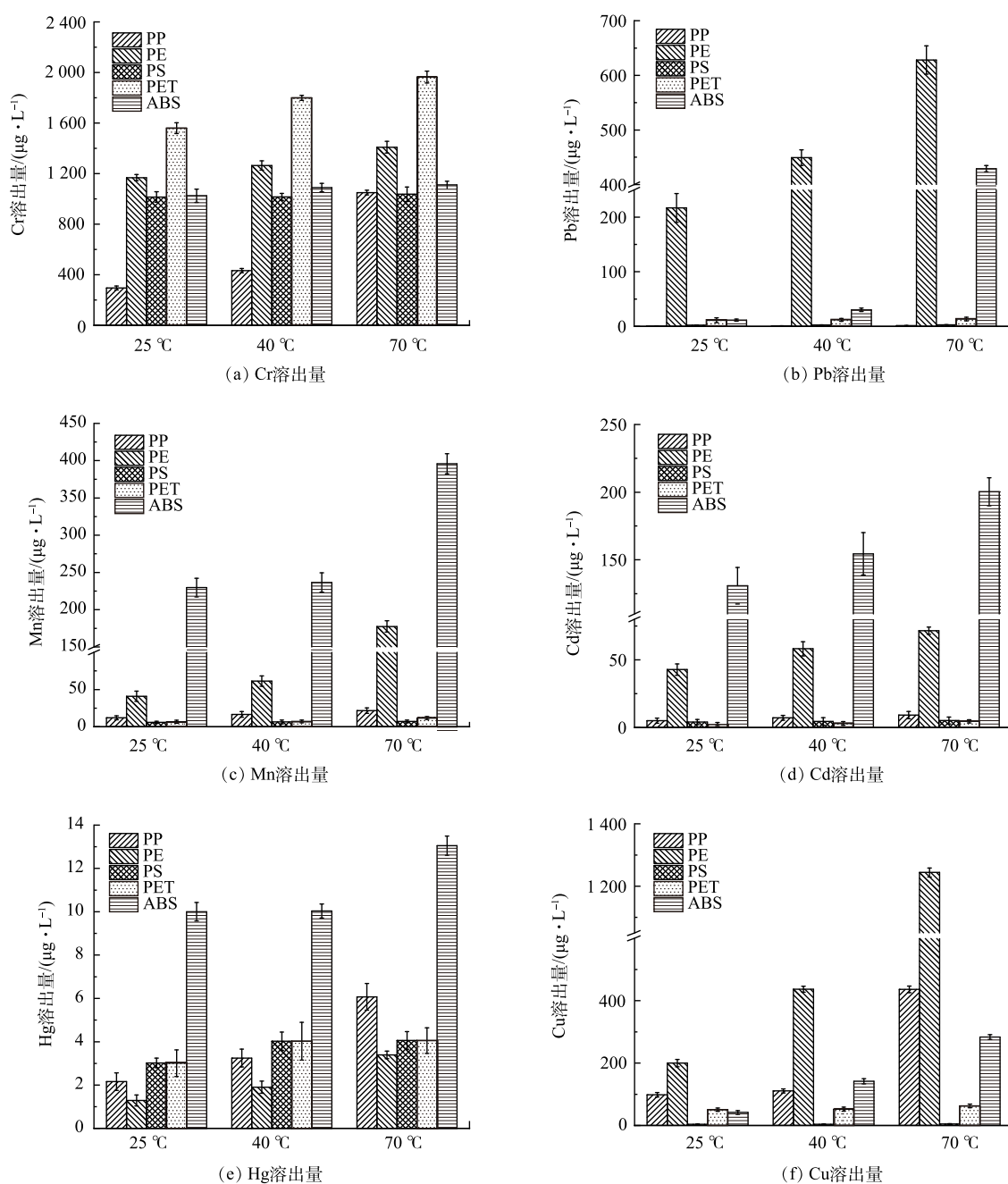


图 1 5 种再生塑料颗粒中的各重金属向不同温度 50% 乙酸的溶出量

Fig. 1 Dissolution amount of each heavy metal in 5 kinds of recycled plastic particles to 50% acetic acid at different temperatures

此重金属更容易迁移到模拟溶液中^[25]。

2.2 接触时间对进口再生塑料颗粒中重金属溶出特性的影响

图2是5种再生塑料颗粒在25℃, 50%乙酸模拟液中随着时间增长6种重金属的溶出情况。从图中可以看出PP再生塑料颗粒中除Cr外各重金属的溶出曲线较为平滑, 随着时间的增长, 样品中的5种重金属Pb、Mn、Cu、Cd、Hg溶出量总体上呈稳步上升的趋势, 在前100h内溶出量增长较快, 100h后溶出量增长变缓, 绝大多数重金属最终的溶出量趋于稳定, 重金属Cr在前168h内溶出量快速增长, 168h后溶出量增长缓慢。再生塑料颗粒PE中重金属Cr、Pb和Cu在前168h内溶出速度较快, 168h后溶出速度变缓, 其他3种重金属的溶出曲线在前100h呈稳步上升的趋势, 后140h无明显变化。在PS、PET再生塑料颗粒中的重金属在25℃、50%乙酸模拟液中各重金属随时间的溶出量均有增加, 时间对重金属的溶出量变化显著。在研究的6种目标重金属中, PET中的Cr溶出量要明显高于其他重金属。在ABS再生塑料颗粒中, 由图可知重金属Cr、Mn在前96h溶出量增加缓慢, 96~168h内溶出量快速增加, 168h后无明显增加。其他4种重金属的溶出量在前100h内呈稳步上升的趋势, 后140h逐渐趋于稳定。由5种进口再生塑料颗粒的溶出曲线可以看出6种重金属中的铬的初始浓度较大, 溶出量与其他5种重金属相比较多, 这与彭湘莲等^[26]的研究结论一致, 样品中本底含量是影响重金属溶出量的重要因素^[15]。

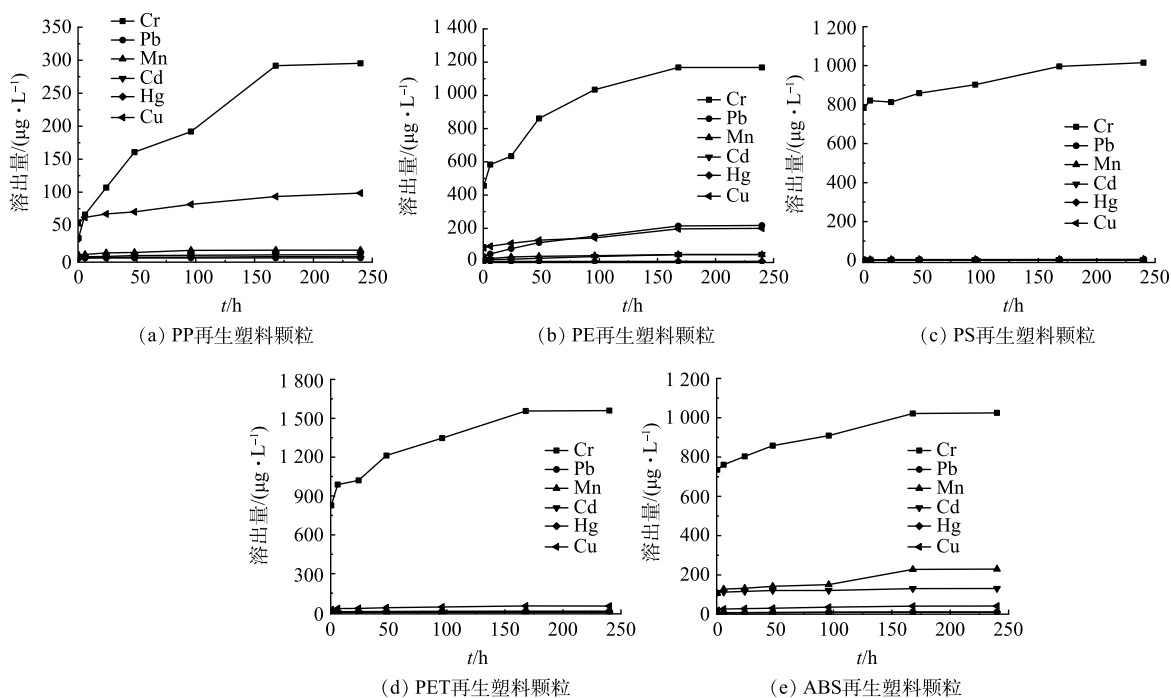


图2 25℃下5种再生塑料颗粒中重金属在50%乙酸条件下的溶出曲线

Fig. 2 Dissolution curves of heavy metals in recycled plastic granules in 5 kinds of recycled plastic particles under 50% acetic acid at 25 °C

2.3 模拟液对进口再生塑料颗粒中重金属溶出特性的影响

由图3可知, 不同种类的再生塑料颗粒中的重金属在不同的模拟液中均有一定的溶出, 且在相同温度(25℃)和接触时间(240h)条件下, 4种模拟溶液中的重金属的溶出量大小整体呈现出: 50%乙酸>3%乙酸>10%乙醇>95%乙醇。即重金属在酸性条件下更易溶出^[27-28], 这可能是由于模拟液对再生塑料颗粒的溶胀作用和酸溶解作用导致^[29]。其中PP、PE在3%乙酸溶液中重金属Pb、Cd、Cr的溶出量与张琳研究的结果大致相同^[30]。由图3可以看出, 再生塑料颗粒PP和PS在4种模拟液中重金属的溶出量相较于其他3种再生塑料颗粒的较低, 对人体危害相对较小。在25℃时, 重金属Cu在10%乙醇中的溶出量大于3%乙酸的溶出量, 其中PP再生塑料颗粒中的重金属Cu在3%乙酸中的溶出量达到 $60.04 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 而Cu在10%乙醇中的溶出量达到 $86.97 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此外, 在温度为25℃时, 部分重金属Cu、Cd、Cr在3%乙酸的溶出量高于50%乙酸中这3种重金属元素的溶出量, 其中再生塑料颗粒PE中的重金属Cr在3%乙酸中溶出量为

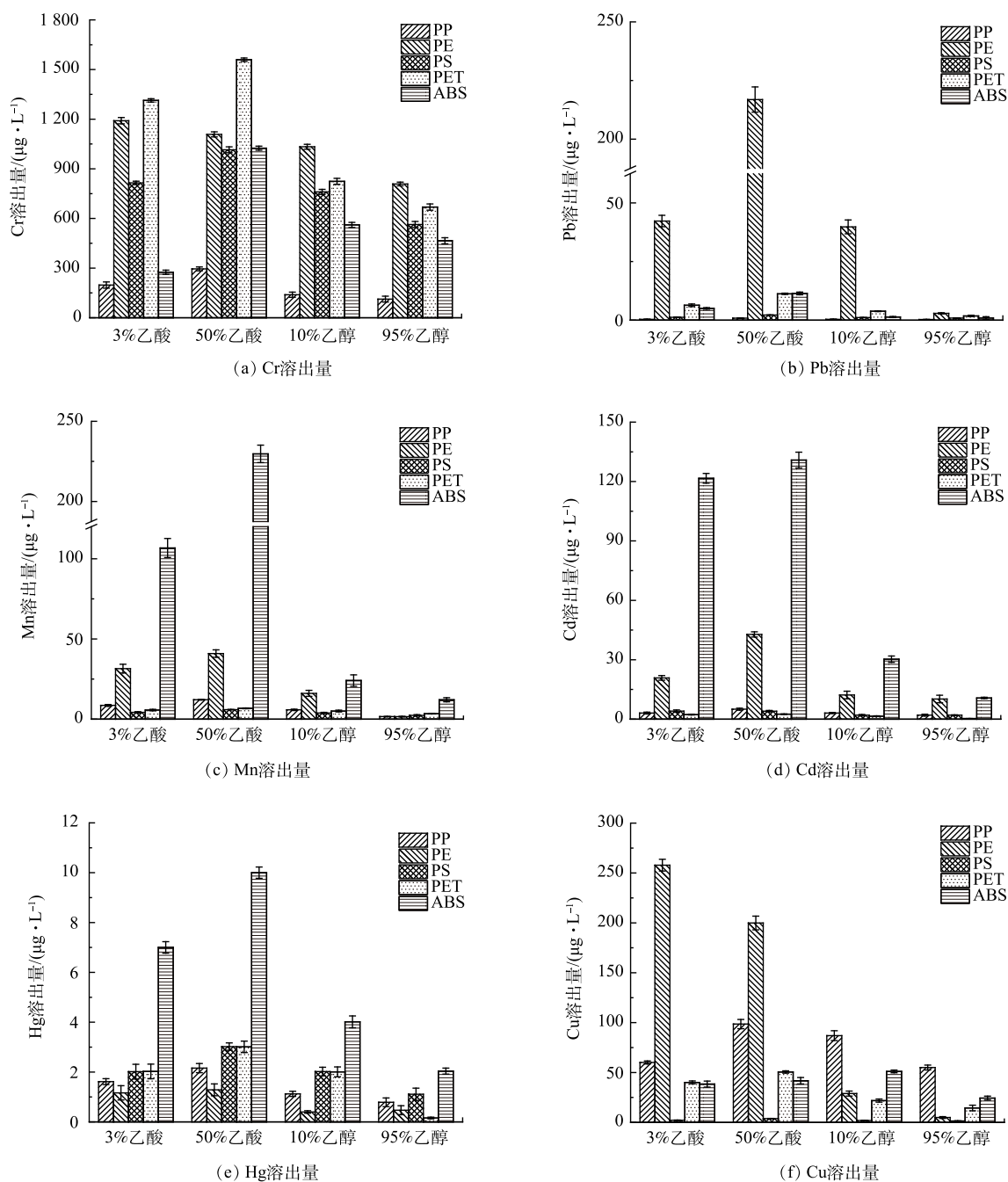


图 3 5 种再生塑料颗粒中的 6 种重金属在 25 °C 下向不同食物模拟液中的溶出量

Fig. 3 Dissolution amounts of 6 heavy metals from five kinds of recycled plastic particles into different food simulation solutions at 25 °C

1 190.87 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 比 50% 乙酸中 Cr 的溶出量多 82.49 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 再生塑料颗粒 PE 中重金属 Cu 在 3% 乙酸中溶出量为 257.87 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 比 50% 乙酸中 Cu 的溶出量多 57.71 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 这可能是由于所有重金属元素的最大溶出量对应着一个 pH 阈值^[31], 即在达到 pH 阈值前, 模拟液中重金属的溶出量随着 pH 的降低而升高直达到阈值, 而当溶出量达到最大值时, pH 继续降低, 重金属溶出量却随之降低。

3 结论

1) 温度是影响 5 种再生塑料颗粒的重要因素, 温度越高 6 种重金属溶出量越大。其中 Cr 的溶出量最大。

2) 接触时间是5种再生塑料颗粒中重金属溶出的因素之一,随着溶出时间增长,5种再生塑料颗粒样品中5种重金属Pb、Mn、Cu、Cd、Hg溶出量总体上呈稳步上升的趋势,在前100 h内溶出量增长较快,100 h后溶出量增长变缓。

3) 5种再生塑料颗粒中重金属溶出与模拟液种类有关,在相同温度和接触时间下,4种模拟溶液中重金属溶出量由大到小大致为:50%乙酸、3%乙酸、10%乙醇、95%乙醇。

参考文献

- [1] 孙小东,曹鼎,胡倩倩,等. 废弃塑料的化学回收资源化利用研究进展[J]. 中国塑料, 2021, 35(8): 44-54.
- [2] 再协. 废塑料行业发展空间巨大[J]. 中国资源综合利用, 2016, 34(4): 13.
- [3] 中华人民共和国国务院办公厅. 禁止洋垃圾入境推进固体废物进口管理制度改革实施方案[EB/OL]. [2017-07-27]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2017-07/27/content_5213738.htm.
- [4] 方胜杰. 中国塑料再生行业发展现状及未来展望[J]. 中国石油和化工经济分析, 2019(4): 30-34.
- [5] 赵付文,孙卓军,高国庆,等. 食品接触塑料材料中有害重金属迁移量测定方法综述[J]. 化学分析计量, 2015, 24(1): 101-105.
- [6] GIRI S, MAHATO M K, BHATTACHARJEE S, et al. Development of a new noncarcinogenic heavy metal pollution index for quality ranking of vegetable, rice, and milk[J]. Ecological Indicators, 2020, 113(1): 106214.
- [7] NUAPIA Y, CHIMUKA L, CUKROWSKA E. Assessment of heavy metals in raw food samples from open markets in two African cities[J]. Chemosphere, 2017: 339-346.
- [8] 王仑,孙卓军,宋晓云,等. 食品接触塑料中重金属在食品模拟液中迁移[J]. 合成树脂及塑料, 2015, 32(6): 74-81.
- [9] ARVANITTOYANNIS I S, BOSNEA L. Migration of substances from food packaging materials to foods[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2004, 44(2): 63-76.
- [10] LIU X M, SONG Q J, TANG Y, et al. Human health risk assessment of heavy metals in soil-vegetable system: a multimedial analysis[J]. Science of the Total Environment, 2013, 463/464(5): 530-540.
- [11] 周静,钱亮亮,冯洪燕,等. 电感耦合等离子体质谱法检测塑料饮用吸管中金属元素的迁移量[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 276-281.
- [12] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水卫生标准: GB5749-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [13] 许建林,阮建,孙大为. 入境废塑料17种重金属元素含量检测分析[J]. 浙江万里学院学报, 2011, 24(3): 76-79.
- [14] 高向阳,王长青,高适竹,等. 塑料饮用吸管中重金属及其迁移率的测定[J]. 河南农业大学学报, 2014, 48(6): 774-779.
- [15] 姚春毅,艾连峰,郭春海,等. 采用ICP-MS研究聚酯类食品包装材料中锑向食品模拟物的迁移规律[J]. 中国食品卫生杂志, 2013, 25(1): 12-15.
- [16] WESTERHOFF P, PRAPAIPONG P, SHOCK E, et al. Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water[J]. Water Research, 2008, 42(3): 551-556.
- [17] 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迁移试验预处理方法通则 GB 5009.156-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [18] 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迁移试验通则 GB 31604.1-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [19] 中华人民共和国环境保护部. 水质32种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法: GB HJ 776-2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [20] 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 孕妇及乳母营养补充食品: GB 31601.1-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [21] 李茜茜,吴常良. 光伏背板用PET薄膜湿热老化性能研究[J]. 太阳能, 2014(8): 50-52.
- [22] 杜斌,杨睿,谢续明. 聚对苯二甲酸乙二醇酯水热老化过程中的物理和化学变化[J]. 塑料, 2011, 40(5): 24-27.
- [23] 雷鸣,于中振,欧玉春,等. 无机填料对PET结晶行为、力学性能和流变性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2001(2): 105-108.
- [24] 杜斌,杨睿,谢续明. 热塑性聚酯的物理老化和化学降解及其相互作用[C]. 2012年全国高分子材料科学与工程研讨会, 2012: 233-234.
- [25] PIRZADEH E, ZADHOUSH A, HAGHIGHATI M. Hydrolytic and thermal degradation of PET fibers and PET granule: The effects of crystallization, temperature, and humidity[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(3): 1544-1549.
- [26] 彭湘莲. 食品纸塑复合包装材料中重金属的检测及迁移规律研究[D]. 中南林业科技大学, 2015.
- [27] 李波. 聚乙烯塑料食品包装材料中有害物质的测定及迁移研究[D]. 太原: 山西大学, 2011.
- [28] 徐争启,倪师军,滕彦国,等. 矿业活动固体废物中重金属元素释放机理的浸出实验[J]. 地质通报, 2012, 31(1): 101-107.
- [29] 卢任杰,刘燕娜. 聚酯类食品包装材料中二氧化钛在食品模拟物中的迁移规律[J]. 化学分析计量, 2013, 23(1): 35-38.
- [30] 张琳. 基于ICP-MS法测定食品包装材料中重金属迁移量[J]. 化学工程师, 2023, 37(4): 29-31.
- [31] 何绪文,李静文,张珊珊,等. 环境条件对采矿废石中重金属溶出特性的影响[J]. 生态环境学报, 2013, 22(3): 523-527.

(责任编辑:金曙光)

Dissolution characteristics of heavy metals in typical imported recycled plastic granules

KANG Zhipeng^{1,2}, YUE Bo^{1,*}, LIN Ye², ZHANG Ying^{1,2}, MENG Bangbang¹, WANG Chao^{1,2}, LIANG Yuting^{1,2}

1. Institute of Solid Waste Pollution Control Technology, Chinese Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China;

2. Shenyang Jianzhu University and Environmental Engineering, Shenyang 110168, China

*Corresponding author, E-mail:yuebo@craes.org.cn

Abstract In order to understand the dissolution characteristics of heavy metals in imported recycled plastic granules in my country, five recycled plastic granules PP, PE, PS, PET and ABS from a testing institution in Chengdu were used as the research objects. Dissolution characteristics of heavy metals in recycled plastic particles under conditions such as liquid. The results showed that the dissolved amounts of heavy metals chromium, lead, manganese, cadmium, mercury and copper in the five recycled plastic particles increased with the increase of temperature at three temperatures of 25, 40 and 70 °C. The concentration of heavy metals didn't change much with the increase of temperature; with the increase of contact time, the dissolution amount of six heavy metals Cr, Pb, Mn, Cu, Cd and Hg in the sample first increased rapidly and then increased slowly, and The dissolution concentration of the heavy metal Cr of in the five recycled particles is the highest; the dissolution of the five types of recycled plastic particles in the four simulated solutions showed the overall size: 50 % acetic acid > 3 % acetic acid > 10 % ethanol > 95 % ethanol, but the dissolved amount of heavy metal Cu of PP recycled plastic particles in 3 % acetic acid was more than that in 10 % ethanol. The results of this study can provide a basis for establishing the standard method and national standard of heavy metals in plastic contact materials and products in our country.

Keywords imported recycled plastic particles; dissolution test; temperature; contact time; simulated solution