

包裝飲用水及礦泉水塑膠容器之衛生安全調查

張美惠 林紹竹 蘇柳青 鄭秋眞

行政院衛生署藥物食品檢驗局

摘 要

近年來國民所得提高,對生活品質及健康愈來愈重視,因此以安全衛生、有益健康為主要訴求的礦泉水與包裝飲用水,深受追求自然、健康的現代人喜愛,且有快速成長的趨勢;為了解包裝飲用水與礦泉水容器之衛生安全狀況,自80年11月起配合各縣市衛生局至全省各包裝飲用水及礦泉水製造廠抽驗包裝飲用水及礦泉水容器共計97件;本計劃首先探討材質鑑別方法,比較紅外光譜分析法(infrared spectrophotometry, IR)與傳統之燃燒法及溶劑溶解法,結果發現以IR方法最為快速且正確。97件容器經材質鑑別分析結果:聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)30件、聚乙烯(polyethylene, PE)22件、聚丙烯(polypropylene, PP)1件、聚對苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate, PET)17件及多元碳酸酯(polycarbonate, PC)27件;其中除了多元碳酸酯未訂衛生標準,而僅依據行政院衛生署公告之食品器具、容器、包裝衛生標準之一般規定檢驗外,其他材質則分別依據衛生標準之一般規定及塑膠類規定進行檢驗,結果除PVC有13件與規定不符外,其它材質均符合容器之衛生標準。30件PVC材質中有9件之二丁錫化物含量與規定不符,其檢出量在152.6-21015.3 ppm, 7件之氯乙烯單體與規定不符,其檢出量在1.4-45.3 ppm;而兩項均與規定不符者有3件。

本調查之結果發現目前市售包裝飲用水及礦泉水之包裝容器材質,除PVC材質之與規定不符比率達43.3%,其衛生安全令人憂慮以外,其它材質均能符合衛生標準。

前 言

近年來國民所得提高,對生活品質及健康愈來愈重視,因此以安全衛生、有益健康為主要訴求的礦泉水與包裝飲用水,深受追求自然、健康的現代人喜愛,且有快速成長的趨勢;現在它不僅廣為國內各階層人士、公司和團體所接受,且亦已進入一般家庭的消費市場。鑑於礦泉水消費者的需求與產業間的競爭趨勢,礦泉水的品質必然成為雙方訴求重點,而建立一產銷雙方均能達到共視的礦泉水標準確為當務之急,於是我國於民國79年5月9日公布礦泉水之國家標準⁽¹⁾,以確保消費者權益,增進市場公平競爭條件。但由一般消費者對礦泉水的品質要求仍只停留在水質之品質上,如風味、外來雜物

及微生物污染等;而其包裝方面,則要求外觀印刷及容器外形是否美觀、大小是否適合等,至於包裝材質上頂多考慮到是否可再回收利用以免製造環境污染而已;確不知水質會因包裝材質的不同而影響品質,甚至危害健康。

目前市面上市售之礦泉水及包裝飲用水之容器除少數為玻璃瓶罐外,其餘大多數均為塑膠材質,而塑膠用於食品包裝上乃因其具有質輕、透明、容易加工、可著色、大量生產且成本低廉等特性,它已大量取代玻璃、金屬、紙及陶瓷等傳統之材料,預估到公元2005年時,塑膠在食品包裝上的佔有率將由目前的17%提高到42%,可見塑膠材料在食品包裝上發展深具潛力⁽²⁾。而塑膠類容器係由高分子化合物聚合製成,在加工時為配合特定材質需求而添加溶劑、安定劑與可塑劑等,而導致溶劑、安定劑、

可塑劑及未反應之單體等的殘留,因其均具有一定的毒性,故衛生署自民國73年至最近75年已陸陸續續增修定食品器具、容器、包裝衛生標準⁽³⁾,其中對各類的塑膠材質均有制定其衛生標準。

因此爲了解目前市售礦泉水及包裝飲用水之各類容器的衛生安全狀況,自80年7月至81年6月配合各縣市衛生局至全省各包裝飲用水及礦泉水工廠抽驗不同容器造廠所生產之各種包裝材質容器。由於市售礦泉水及包裝飲用水之包裝容器材質種類複雜,而目前行政院衛生署尚未公告塑膠類容器材質鑑別方法,因此本計劃首先探討材質鑑別方法,包括燃燒法、溶解度法及紅外光譜分析法(infrared spectrophotometry, IR);再以紅外光譜分析法鑑定材質的種類,依據其不同材質之衛生標準進行檢驗,以了解目前礦泉水及包裝飲用水容器之衛生安全現況,以維護國民健康。

材料與方法

一、檢體來源

自80年7月至81年6月配合各縣市衛生局至全省各包裝飲用水及礦泉水工廠抽驗不同容器製造廠所生產之各種包裝材質容器,其中包裝飲用水工廠抽驗51件,礦泉水工廠抽驗46件,共計97件(見表一及表二)。

二、檢驗方法

(一)材質鑑定

1. 儀器與器具

(1)霍氏轉換紅外光譜分析儀(Nicolet 510 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, Nicolet, USA)

(2)電熱板(Hot Plate-Stirrer Model PC-351, Iwaki Glass, Japan)

(3)酒精燈

(4)平面不銹鋼刀片

(5)小鑷子

2. 試藥與材料

四氫化呋喃(Tetrahydrofuran, THF)(BDH, England)爲Hiper Solv (LC)級,乙醇(臺灣菸酒公賣局)及鹽酸(日本大阪和光)均爲試藥級。鋁箔紙(長25碼,寬12吋,總面積75平方呎,Reynolds Metals Company, Virginia, USA)離形紙(塑膠材質取樣用)。

3. 方法

(1)燃燒法⁽⁴⁾

取一小片待測之塑膠片(以不燃傷手之長度),於酒精燈上燃燒,有5個觀測程序:

A.是否燃燒

B.觀察火焰之顏色

C.觀察塑膠的狀態

Table 1. Packaging materials of bottled water

Location	Numbers of sample	PVC	PC	PE	PET	PP
Hualian county	3	1	1	1	1	
Taipei county	9		4	3	1	
Taipei city	16		11	5		
Taoyuan county	6		2	3	1	
Hsinchu city	4		2	2		
Taichung county	1				1	
Taichung city	3		2		1	
Changhua county	1		1			
Tainan city	1	1				
Kaohsiung county	1		1			
Kaohsiung city	3		2	1		
Pingtung county	3	2			1	
Total	51	4	26	15	6	0

Table 2. Packaging materials of mineral water

Location	Numbers of sample	PVC	PC	PE	PET	PP
Ilan county	12	9		1	1	1
Taipei county	1				1	
Taipei city	14	2	1	1		
Hsinchu city	3	1			2	
Nantu county	11	1		5	5	
Changhua county	1	1				
Yunlin county	5	3			2	
Tainan county	1	1				
Tainan city	1	1				
Kaohsiung county	4	4				
Pingtung county	3	3				
Total	46	26	1	7	11	1

D.離開火焰後是否繼續燃燒

E.把火吹熄而嗅其氣味

將所觀察之結果並比對表三後,即可歸類其可能為何種材質。

(2)溶劑溶解法⁽⁴⁾

取約0.5 g的已剪碎之待測塑膠片,置於20 ml試管中,加10 ml溶劑,藉以進行溶解度試驗,如必要則可加熱(除乙酸乙酯及甲苯利用電熱板外,其它溶劑可利用熱水浴),偶而以玻璃棒攪拌,以便加速溶解,於溶劑之沸點加熱5分鐘後,溶液仍保持二相,或把熱溶液冷卻至室溫時便呈二相者,則表示其不溶解,反之,若呈均勻狀態(一相)者,表其可溶解,將所得之結果比對圖一後,即可歸類其可能為何種材質。

(3)紅外光譜分析法⁽⁵⁾(圖二)

A.塑膠容器或較厚樣品

取約1 g的已剪碎之待測塑膠片,加入10-15 ml四氫化呋喃(THF)加熱:

(A)若溶解,則就下列二種步驟擇一進行:

a.待冷卻後,加50-70 ml酒精使其產生沈澱,過濾,取沈澱物風乾後,測IR。

b.於微溫下,倒入離形紙上,並搖晃使其分佈均勻,並於微溫下待溶劑揮發後,用小鑷子挑起薄膜;或塗佈在鹽片上,再測IR。

(B)若不溶解:

取0.5-1 g已剪碎之待測檢體,置於鋪

有鋁箔紙之電熱板上,加熱至熔融狀態,瞬間以平面不銹鋼刀片壓平,並儘可能延伸成薄膜(約0.5-2 mil, 1 mil=千分之一吋),待冷卻後,置於2-6 N烯鹽酸中,使鋁箔紙反應分解,取出薄膜(film),風乾,直接測IR。

B.塑膠薄膜

(A)若為單層即可直接做紅外線穿透分析,如果太厚則可以採機械式拉薄或同上A(B)方法作成薄膜再測IR。

(B)若為積層材料可先行以機械方法破壞或利用適當的溶劑浸泡分離。尚無法分離者則可使用IR之ATR (attenuated total reflectance)或MIR (multiple internal reflectance)來分析不同層之材質。

(二)塑膠類材質試驗與溶出試驗

1.儀器與器具

(1)灰化爐(Muffle furnace thermolyne):

Type 6000 Programmable Furnace, Sybron, Iowa, USA

(2)烘箱(Oven)

(3)減壓濃縮裝置(Rotary evaporator)

(4)原子吸光分光譜儀(Atomic absorption spectrophotometer):

Hitachi Model Z-8000 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer, Hitachi Corp., Tokyo, Japan

(5)氣相層析儀(Gas chromatograph):

Varian 3700, Varian Associates, Walnut
Creek, CA, USA Shimadzu GC-9A, Shimadzu
Corp., Kyoto, Japan

(6)分光光度計(Spectrophotometer):

Milton Roy Spectronic 3000 Array, Milton Roy Company, NY, USA

(7)展開槽(Jar) : 20 cm×20 cm

(8)乾燥器(Desiccator)

(9) 納氏比色管(Nessler tubes) : 50 ml

2. 試藥

(1) 硫酸、硝酸、甲醇、四氯化碳、氫氧化鉀、乙醇、高錳酸鉀(Merck, Darmstadt, F.R., Germany) 及乙醚(Fluka, Switzerland)均為試藥特級。

(2)四氫化呋喃(Merck, Darmstadt, F.R., Germany)爲液相層析級。

(3)兒茶酚紫(Pyrocatechol)、草酸鈉、硝酸鉛、硫化鈉、甘油、鹽酸、氨水爲試藥級(日本大阪和光)。

(4)葛林納試劑(Grignard reagent, ethylmagnesium bromide, 3 mol/l)(日本東京化成),以乙醚為溶劑,為試藥特級。

(5)鄰甲酚(o-Cresol)、間甲酚(m-Cresol)、對甲酚(p-Cresol)(Merck, Darmstadt, F.R., Germany)爲試藥特級。

(6)二丁錫氯化物(Dibutyltin chloride)(Fluka, Switzerland): 99%以上。

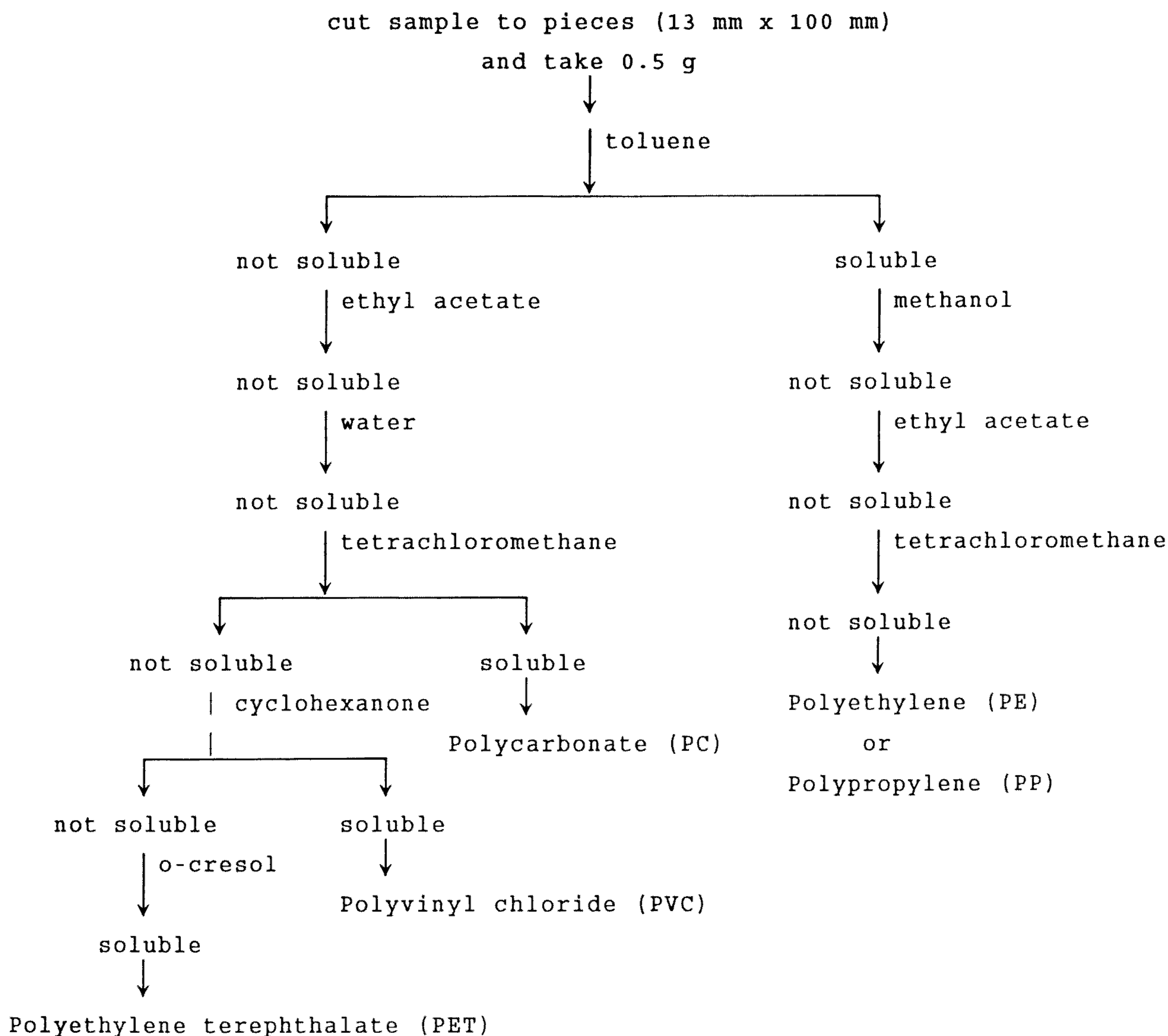


Figure 1. Procedure of solubility test for material identification of bottled and mineral water packaging.

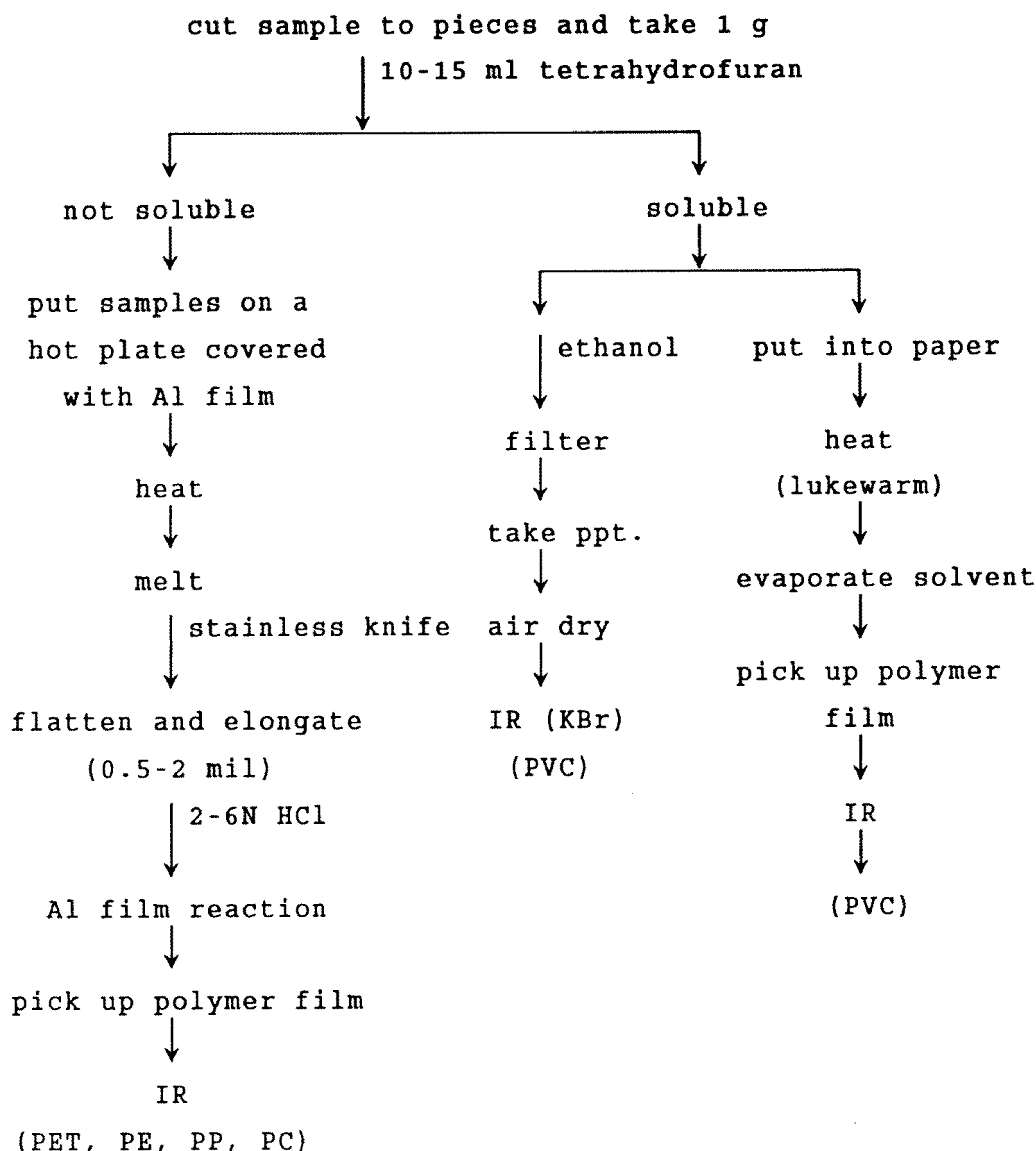


Figure 2. Preparation of sample subjected to IR for material identification of bottled and mineral water packaging.

(7) 氯乙烯單體 (Vinyl chloride monomer) (日本東京關東) 10 ppm及1 ppm。

(8) 鉛標準原液 (Merck, Darmstadt, F.R., Germany) : $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in HNO_3 0.5 mol/l。

(9) 銅標準原液 : (Merck, Darmstadt, F.R., Germany) : $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in HNO_3 0.5 mol/l。

3. 方法：依材質鑑別方法鑑別材質種類後，依據衛生署公告之食品器具、容器、包裝衛生標準⁽⁶⁾ (如表四)，分別進行材質試驗 (包括有鉛、銅、二丁錫化物、甲酚磷酸酯及氯乙烯單體) 與溶出試驗 (包括有高錳酸鉀消耗量、蒸發殘渣、重金屬、甲醇、銻及銻等)。

(1) 材質試驗與溶出試驗

本計劃綜合五種材質包括聚氯乙烯 (PVC)，聚乙烯 (PE)，聚丙烯 (PP)，聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 及多元碳酸酯 (PC) 之各項檢驗，依據衛生署公告之食品器具、容器、包裝衛生檢驗方法⁽⁷⁾；對於聚氯乙烯材質中以薄層層析法 (TLC) 定性方法檢出有二丁錫化物者，則作更進一步定量。

(2) 二丁錫化物之定量方法：參考日本衛生試驗法⁽⁸⁾ 及 Sasaki K. 等的方法⁽⁹⁾

A. 標準溶液之配製

精確稱取 10 mg 之二丁錫氯化物標準品，溶於正己烷使成 100 ml 為標準原液；使用時再

以正己烷稀釋成0.25-1.25 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 供作標準溶液。

B. 樣品處理

取已剪碎之檢體(約5 mm)約1 g, 精確稱之, 加四氫呋喃15 ml浸泡, 在水浴中加熱迴流1小時, 靜置冷後, 加乙醇150 ml使之沈澱, 過濾, 以乙醇洗沈澱物並定容至200 ml, 再依檢體所含二丁錫化物之濃度稀釋至0.25-1.25 ppm(使反應之濃度在檢量線濃度以內)

C. 檢液之調製

取上(2)B.之稀釋液1 ml置於50 ml之試管中, 於40 °C水浴中減壓濃縮至乾, 加乙醚2 ml溶解殘留物, 再加Grignard試劑2 ml, 靜置30分鐘後, 於冰浴中加冷水10 ml(逐漸加入), 加亞硫酸鈉約0.2 g, 振搖混合均勻後, 加濃鹽酸2 ml, 以每次正己烷5 ml抽取三次, 合併正己烷層, 加無水硫酸鈉脫水後, 於40 °C水浴中減壓濃縮至乾, 再以正己烷定容至2 ml, 供作檢液; 另如上之方法, 作一對照空白試驗。

D. 檢量線之製作

取二丁錫氯化物0.25, 0.5, 0.75, 1.0及1.25 ppm各2 ml, 如上(2)C.之方法反應, 按4.(3)之儀器條件, 作一檢量線(即反應成二乙基二丁錫化物), 如圖三, 其氣相層析圖譜, 見圖四。

4. 議員操作條件

(1) 檢驗鄰甲酚、間甲酚及對甲酚

氣相層析儀: Varian 3700

檢出器: FID

層析管: DB-608 Megabore column,

30 m $\times$ 0.53 mm id (J & W Scientific, Folsom, CA, USA)

溫度: column: 80-90 °C

injector: 220 °C

detector: 250 °C

注入量: 1 μl

(2) 檢驗氯乙烯單體

氣相層析儀: Shimadzu GC-9A

檢出器: FID

層析管: 20% PPG, Chromosorb WHP 80-100 mesh, 2 m $\times$ 3.2 mm id (Humboldt Ct., Sunnyvale, CA, USA)

溫度: column: 50 °C

injector: 150 °C

detector: 150 °C

注入量: 1 μl

(3) 檢驗二丁錫化物

氣相層析儀: Varian 3700

檢出器: FPD-S, max 394 nm

層析管: DB-608 Megabore column, 30 m $\times$ 0.53 mm id (J & W Scientific, Folsom, CA, USA)

溫度: column: 120 °C, 3'-20 °C/min-240 °C, 5'

injector: 280 °C

detector: 280 °C

注入量: 2 μl

結果與討論

一、材質鑑別

由於塑膠的種類繁多, 對檢驗食品容器是否符合衛生標準以爲民衆健康權益把關的我們, 如何悉予一一鑑別後, 再依各材質所規定之衛生標準項目予以檢驗, 是非常重要的。

以往鑑別塑膠材質之傳統方法, 包括有燃燒法與溶劑溶解度鑑別法⁽⁴⁾, 但由於以上之鑑別方法有些需要有經驗的人來判斷材質種類, 因而容易落於人爲的主觀的誤判; 或資料不全及只能粗略的歸類等, 且近年來由於國內塑膠業發達, 積層材料的廣泛應用, 若用如此粗略的鑑別方法判定可能的材質種類, 作爲檢驗或取締之依據, 易令業者不服或鑽漏洞的情形出現。在求精確及快速的現代科技下, 紅外線光譜儀已被公認是最佳, 也是應用最普及的鑑定方法⁽⁵⁾。

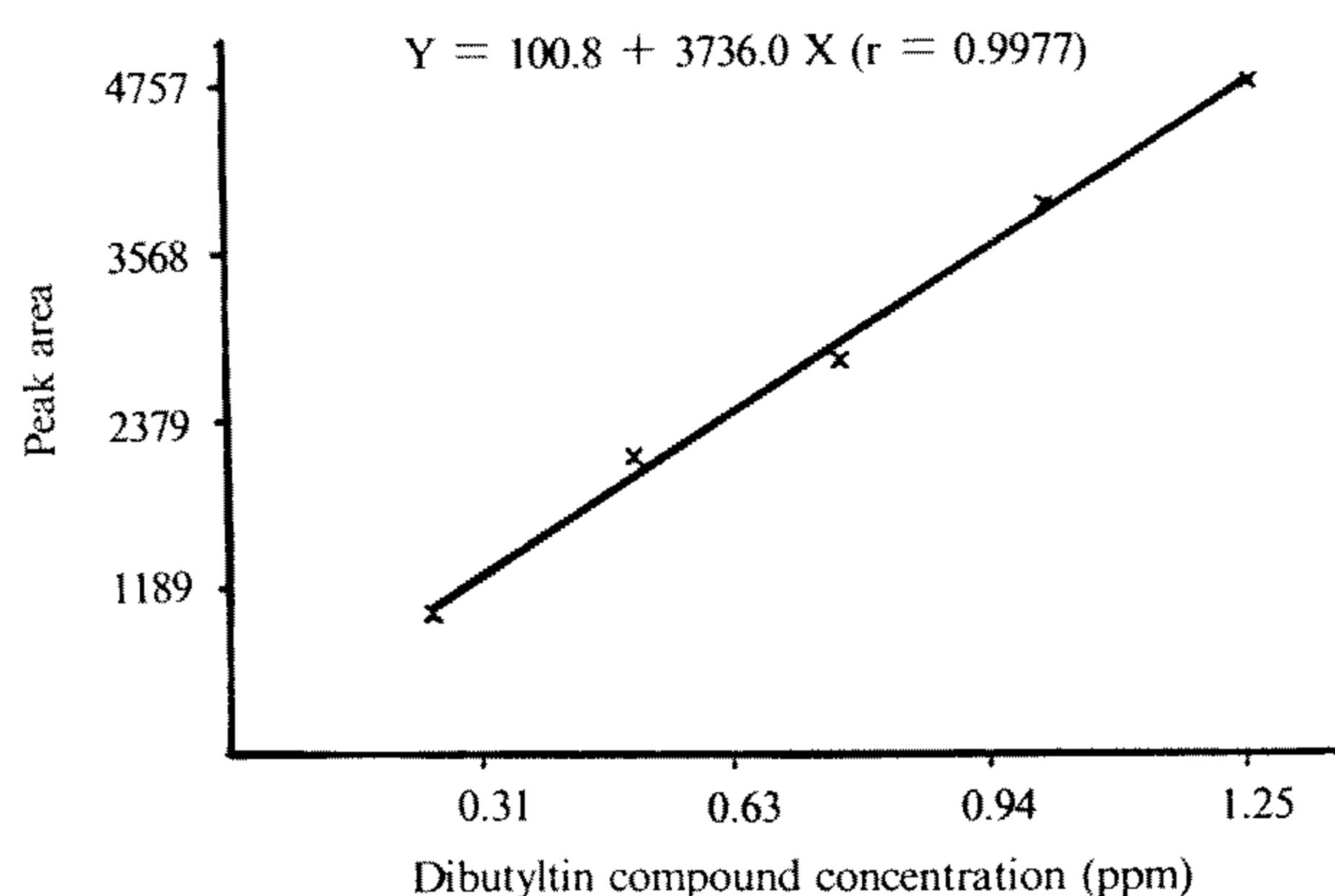


Figure 3. Calibration curve of dibutyltin compound which were ethylated by a Grignard reagent and analyzed by gas chromatography with flame photometric detection.

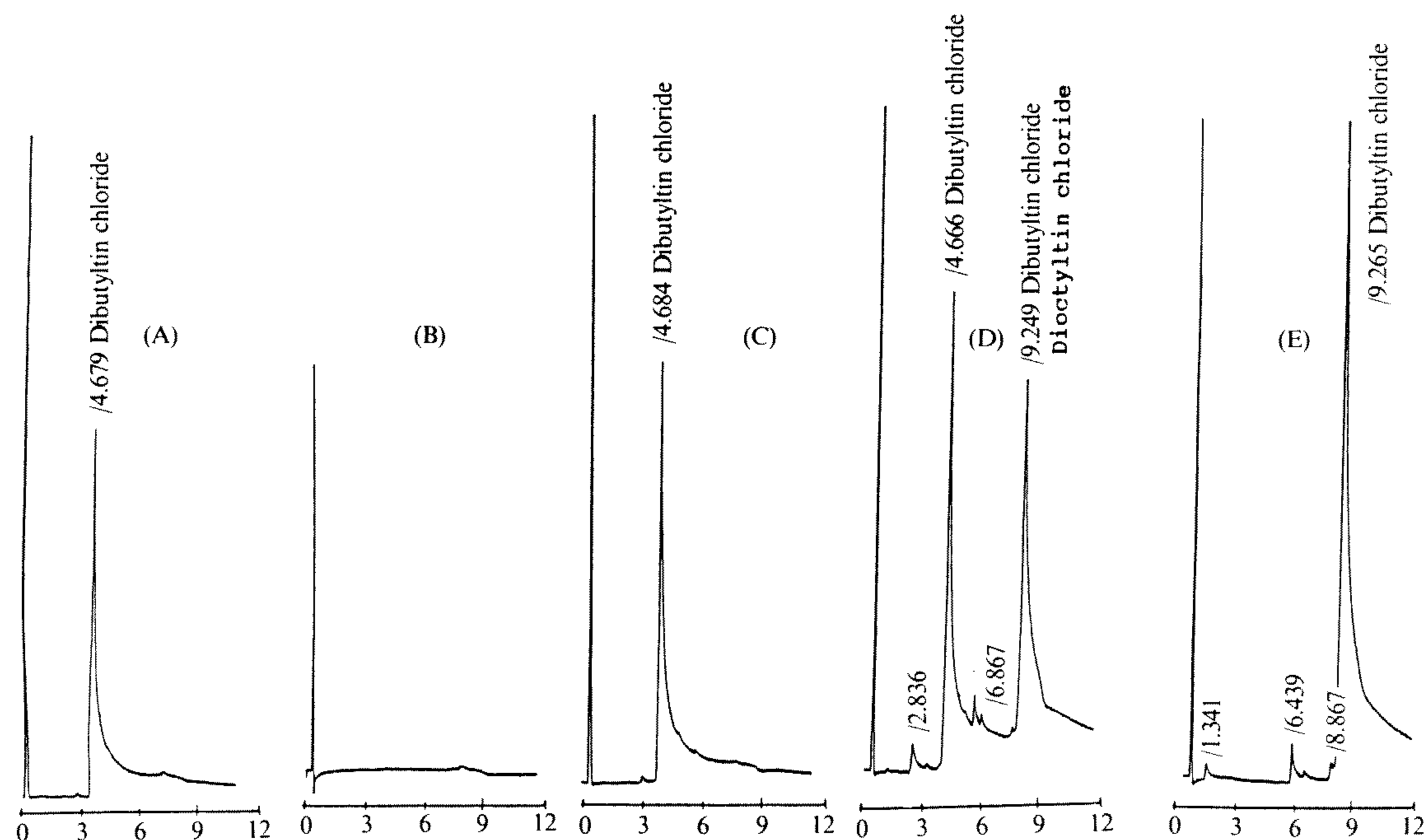


Figure 4. Gas chromatograms of dibutyltin compound and dioctyltin compound which were ethylated by a Grignard reagent: (A) standard of dibutyltin compound, (B) blank, (C) sample 1, (D) sample 2, and (E) sample 3.

Table 3. Burning test for material identification of bottled and mineral water packaging

Material	Easiness of burning	Continuation of burning after leaving fire	Color of flame	Appearance of sample	Odor
PVC	No	No	Yellow, green (b)	Soften	Stimulating sour
PET	Yes	Yes	Yellow, black (s)	Burned(dd)	Smelly
PE	Yes	Yes	Yellow, blue (b)	Burned(dd)	Paraffin-like
PP	Yes	Yes	Yellow, blue (b)	Burned (dd)	Petroleum-like
PC	Yes	Yes	Yellow, black (s)	BeBe voice	Fragrant

b : bottm, dd : drop down, s : smoke

紅外線分析樣品的前處理是非常重要的步驟。樣品前處理的好壞會決定紅外線圖譜的優劣,而影響到結果的判定。例如樣品與主體(matrix)或其他成份互相作用或反應而影響吸收帶的消長、轉移(shift)、變寬或改變吸引強度等。

本計劃針對包裝飲用水及礦泉水塑膠容器種類,除使用原有燃燒法(表三)及溶解度方法(圖一)作初步的分類外,再利用紅外線光譜儀作更精確的鑑別,且配合微電腦之適合軟體程式(Nicolet advantage 2.14版中Nicolet polymer library)及足夠的資料系統,可更快速而簡易地鑑定出包裝材料的

材質,以下為本計劃以紅外線光譜儀鑑別材質所得之光譜代表圖(見圖五~圖九),並依其聚合物之結構式加以解釋:(以下各圖譜之(A):檢體之代表圖;(B):由電腦尋得最相似之圖譜)

(一)圖五為聚氯乙烯(PVC)之IR光譜圖:

1450 cm^{-1} 為 methylene bending 吸收,600-700 cm^{-1} 為 aliphatic chloride 吸收;1735 cm^{-1} 左右之 carbonyl group 吸收,則可能來自於PVC材質內所滲入的聚醋酸乙烯酯(polyvinyl acetate, PVAc)材質,添加的目的主要是使PVC材質柔軟,

或亦有可能來自可塑劑等添加物。

(二)圖六為聚對苯二甲酸乙二酯(PET)之IR光譜圖：

1740 cm^{-1} 左右為carbonyl group吸收, 1600 cm^{-1} 左右為aromatic ring之C=C吸收, 730 cm^{-1} 為methylene在平面上之rocking吸收。

(三)圖七為聚乙烯(PE)之IR光譜圖：

2800-3000 cm^{-1} 為alkane之-CH stretching吸收, 1465 cm^{-1} 為methylene bending吸收, 730 cm^{-1}

為methylene在平面上之rocking吸收。

(四)圖八為聚丙烯(PP)之IR光譜圖：

2800-3000 cm^{-1} 為alkane之-CH stretching吸收, 1465 cm^{-1} 為methylene bending吸收, 1370 cm^{-1} 為methyl group bending吸收, 700-1200 cm^{-1} 為methyl group symmetric吸收。

(五)圖九為多元碳酸酯(PC)之IR光譜圖：

Table 4. Hygiene standards of bottled and mineral water packaging^a.

Material test	Laching test (60 °C, 30 min)	
Item and Hygiene standards	Leaching solution	Item and Hygiene standards
Lead: <100 ppm	Water	Consumption of potassium permanganate: <10 ppm
Cadmium: <100 ppm		Residue on evaportaion ^c : <30 ppm
Dibutyltin compound (as Dibutyltin chloride) ^b : <50 ppm		
Cresol ^b : <1000 ppm	4% Acetic acid	Heavy metals (as Pb): <1 ppm
Vinylchloride monomer ^b : <1 ppm		Methanol: not detected
		Antimony ^d : <0.1 ppm
		Germanium ^d : <0.05 ppm

^a including PVC (polyvinyl chloride), PET (polyethylene terephthalate), PE (polyethylene), PP (polypropylene) and PC (polycarbonate).

^b test for PVC only

^c not test for PC

^d test for PET only

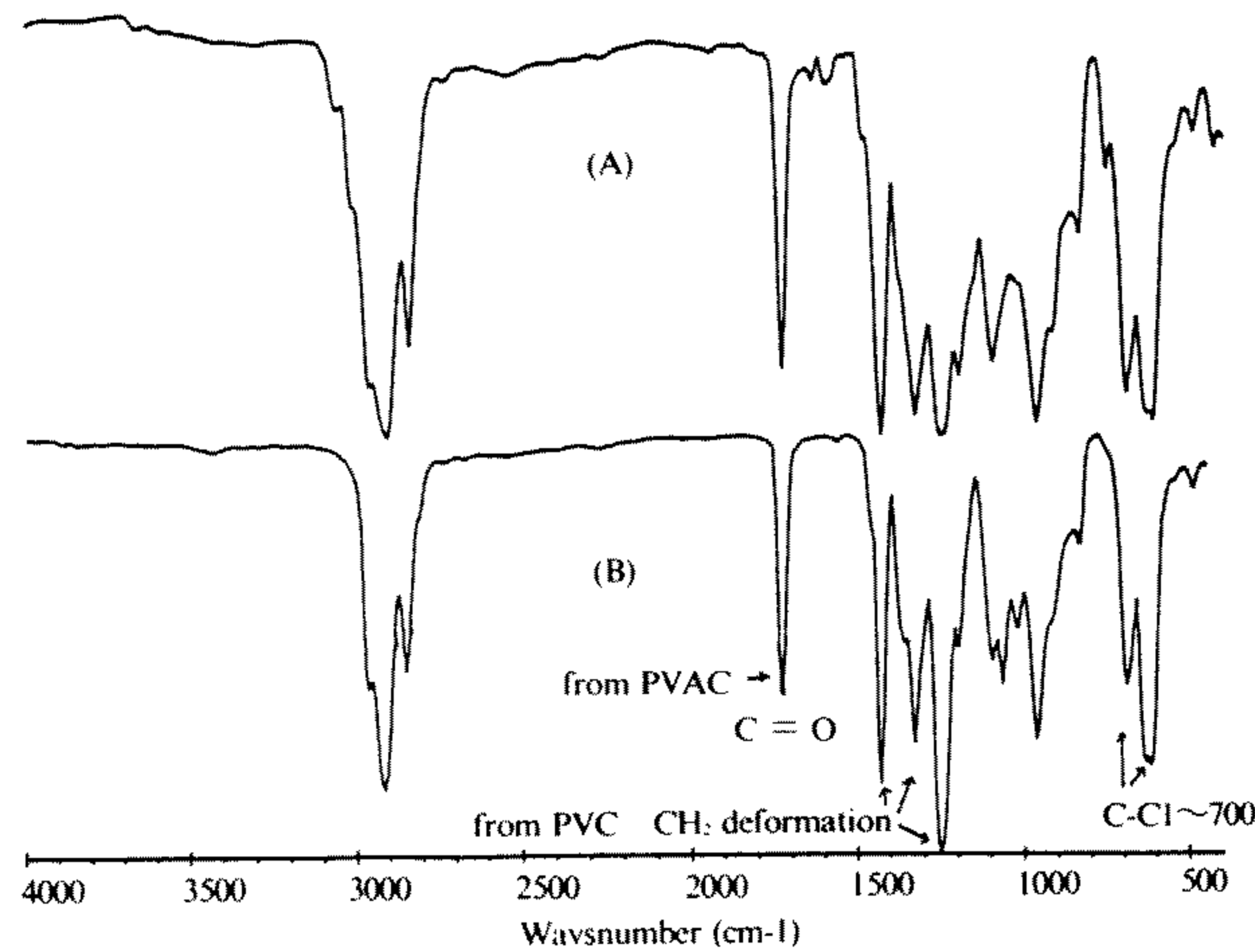


Figure 5. Infrared spectrum of polyvinyl chloride (PVC): (A) sample, (B) the most similar IR spectrum by computer screening.

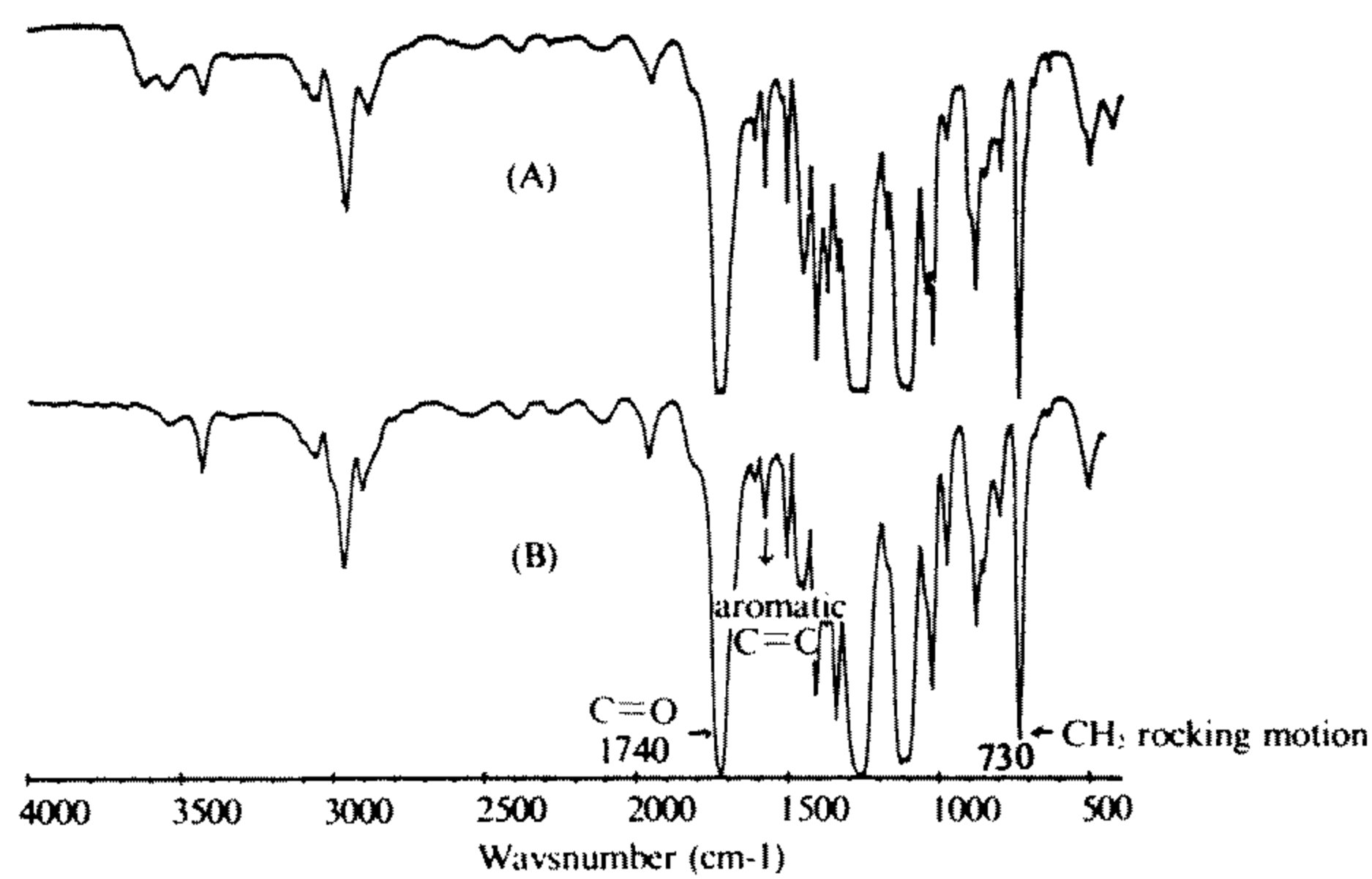


Figure 6. Infrared spectrum of polyethylene terephthalate (PET): (A) sample, (B) the most similar IR spectrum by computer screening.

Table 5. Resultes of material test of bottled and mineral water packaging.

	Lead	Cadmium	Dibutyltin compound	Cresol	Vinylchloride monomer
PVC	N.D.	N.D.-3.65	N.D.-21015.3	N.D.	N.D.-45.3
PET	N.D.	N.D.-0.75	-	-	-
PE	N.D.	N.D.-0.77	-	-	-
PP	N.D.	N.D.	-	-	-
PC	N.D.	N.D.-0.48	-	-	-

Table 6. Results of leaching test of bottled and mineral water packaging.

Solution	Water		4% Acetic acid			
Item	Consumption of potassium Permanganate	Residue on evaporation	Heavy metals	Methanol	Antimony	Germanium
PVC	0.2-1.9	0.5-8.0	N.D.	N.D.	-	-
PET	0.3-1.4	0.5-19.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PE	0.3-3.7	0.5-6.5	N.D.	N.D.	-	-
PP	0.6	1.0	N.D.	N.D.	-	-
PC	0.2-3.8	-	N.D.	N.D.	-	-

Table 7. PVC packages found with dibutyltin compound and vinylchloride monomer.

Item	Numbers of sample
Dibutyltin compound	9(9) ^a
Vinylchloride monomer	19(7)

^a Numbers in parenthesis is the failed to meet Hygienic sample.

1770-1780 cm^{-1} 爲 carbonyl group 吸收, 1000-1300 cm^{-1} 爲 酯類之 C-O group 吸收, 1600 cm^{-1} 左右爲 aromatic ring 之 C=C 吸收。

綜合以上三個方法, 我們認爲以 IR 方法爲鑑別塑膠材質之主要方法; 對於燃燒試驗法: 由表三得知不管是火焰顏色或氣味, 都是易受人爲主觀影響, 而如 PET 與 PC 及 PE 與 PP, 因除氣味外, 其它特徵均相同, 故易導致誤判; 溶解度試驗法: 由圖一得知 PE 與 PP 尙無法分辨; 而 IR 方法, 由圖五~圖九很明顯地, 我們可由其特殊的吸收頻率判斷可能的材質, 再加上電腦所儲存的資料比對之後, 更能增加鑑別材質的準確性, 所以對於塑膠材質之鑑別方

法, 我們是以 IR 方法爲主, 而燃燒法與溶解度法爲輔。

二、礦泉水與包裝飲用水容器之調查結果

自80年7月至81年6月配合各縣市衛生局至全省各包裝飲用水及礦泉水工廠抽驗不同容器製造廠所生產之各種包裝材質容器共97件, 經由材質鑑別方法鑑別, 結果容器材質包括 PVC, PET, PE, PP, PC 五類, 由包裝飲用水工廠抽驗之容器共有51件: PVC 4件, PC 26件(51.0%), PE 15件(29.4%), PET 6件; 由礦泉水工廠抽驗之容器共有46件: PVC 26件(56.5%), PC 1件, PE 7件, PET 11件(23.9%), PP 1件; 由上之分析可見 PC 及 PE 爲包裝飲用水工廠常用的材質(80.4%), PVC 及 PET 爲礦泉水工廠常用之材質(見表一及表二), 其中30件之 PVC 容器是由19家工廠製造、17件之 PET 容器是由7家工廠製造、22件之 PE 容器是由15家工廠製造、27件之 PC 容器是由12家工廠製造, 然後再依據其不同材質之衛生標準進行檢驗, 其中檢驗項目分爲材質與溶出試驗, 其結果見表五及表六; 其中材質試驗: 鉛均未檢出, 鎘含量由未檢出-3.65 ppm, 二丁錫化物檢出量由未檢出-21015.3 ppm, 甲酚磷

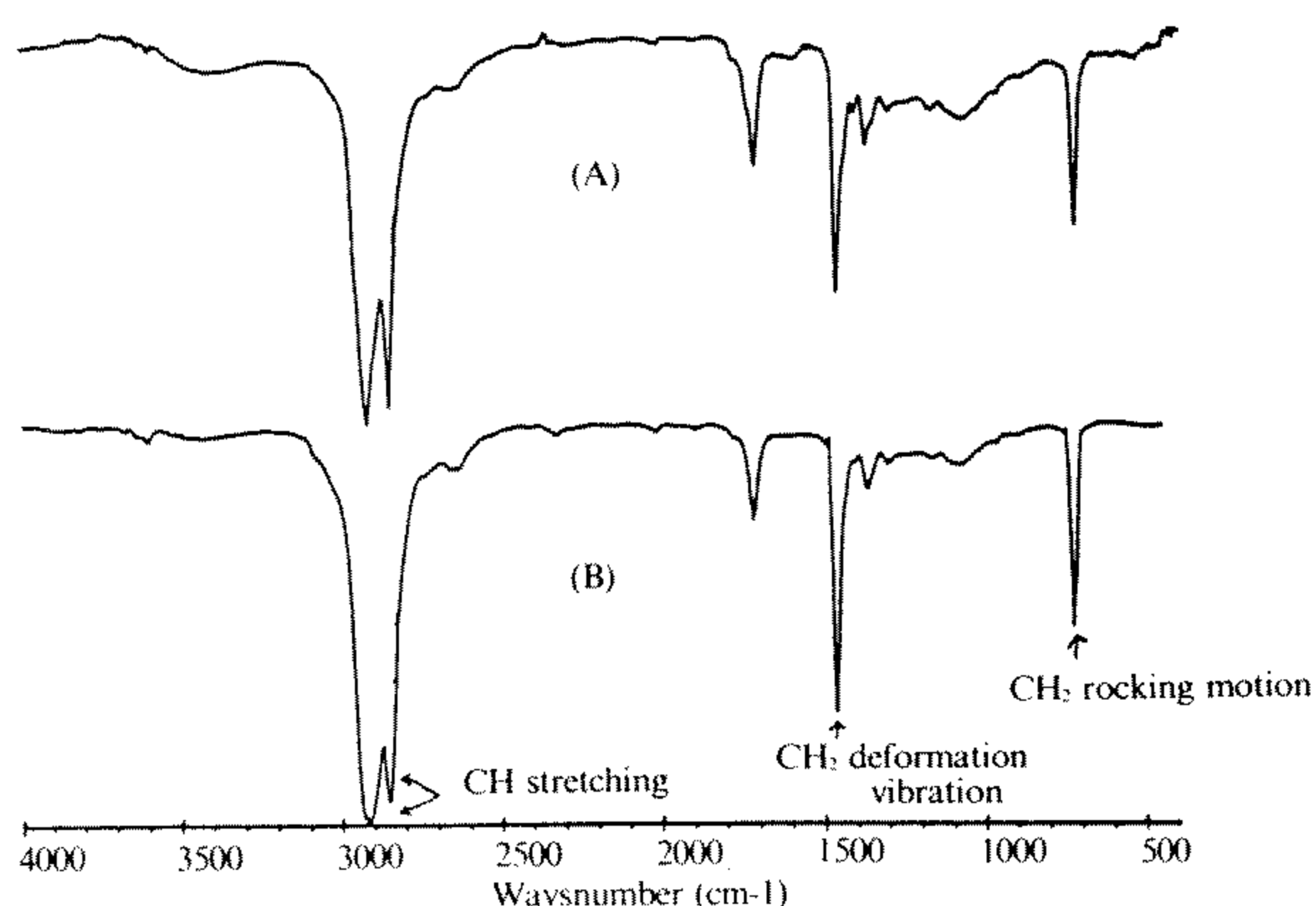


Figure 7. Infrared spectrum of polyethylene (PE): (A) sample, (B) the most similar IR spectrum by computer screening.

酸酯均未檢出，及氯乙烯單體檢出量由未檢出-45.3 ppm；溶出試驗：高錳酸鉀消耗量0.2-3.8 ppm，蒸發殘渣0.5-19.0 ppm，至於重金屬、甲醇、銻及銻均未檢出；其中不合衛生標準者均為PVC材質，共有13件(43.3%)，有9件之二丁錫化物含量與規定不符，其檢出量在152.6-21015.3 ppm，7件之氯乙烯單體與規定不符，其檢出量在1.4-45.3 ppm；而兩項均與規定不符者有3件(見表七)。

因為檢出與規定不符者均為PVC材質，我們為此更進一步地探討其之所以形成的原因與PVC製造廠之間的品質管理情況，特別分析其製造廠與檢出與規定不符項目之間的關係(見表八)：

(一)二丁錫化物

PVC是人造聚合物中使用最普遍的一種，主要是它具有很大的變異性，在製造PVC產品的過程中可藉加入各種添加劑來改變它的物理或化學性質，以配合不同的用途和需要。然而聚氯乙烯易受熱與光的影響而變質，但因在加工製造過程中需加溫至150~200 °C⁽⁴⁾而造成PVC的裂解(degradation)，故必須添加安定劑以避免品質的改變。

PVC工業上所使用的安定劑種類很多，包括金屬脂肪酸(如 $\text{Cd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ ……)、鉛鹽(如 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 PbCO_3 、……)、及二有機錫化合物(如 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SnCOOC}_{12}\text{H}_{23}_2$ ……)三種⁽¹⁰⁾。其中以鉛鹽和二有機錫安定效果最好；鉛鹽價格較低，使用上較經濟，但製品透明度很差⁽¹¹⁾；二有機錫的價格較貴，但是卻有優

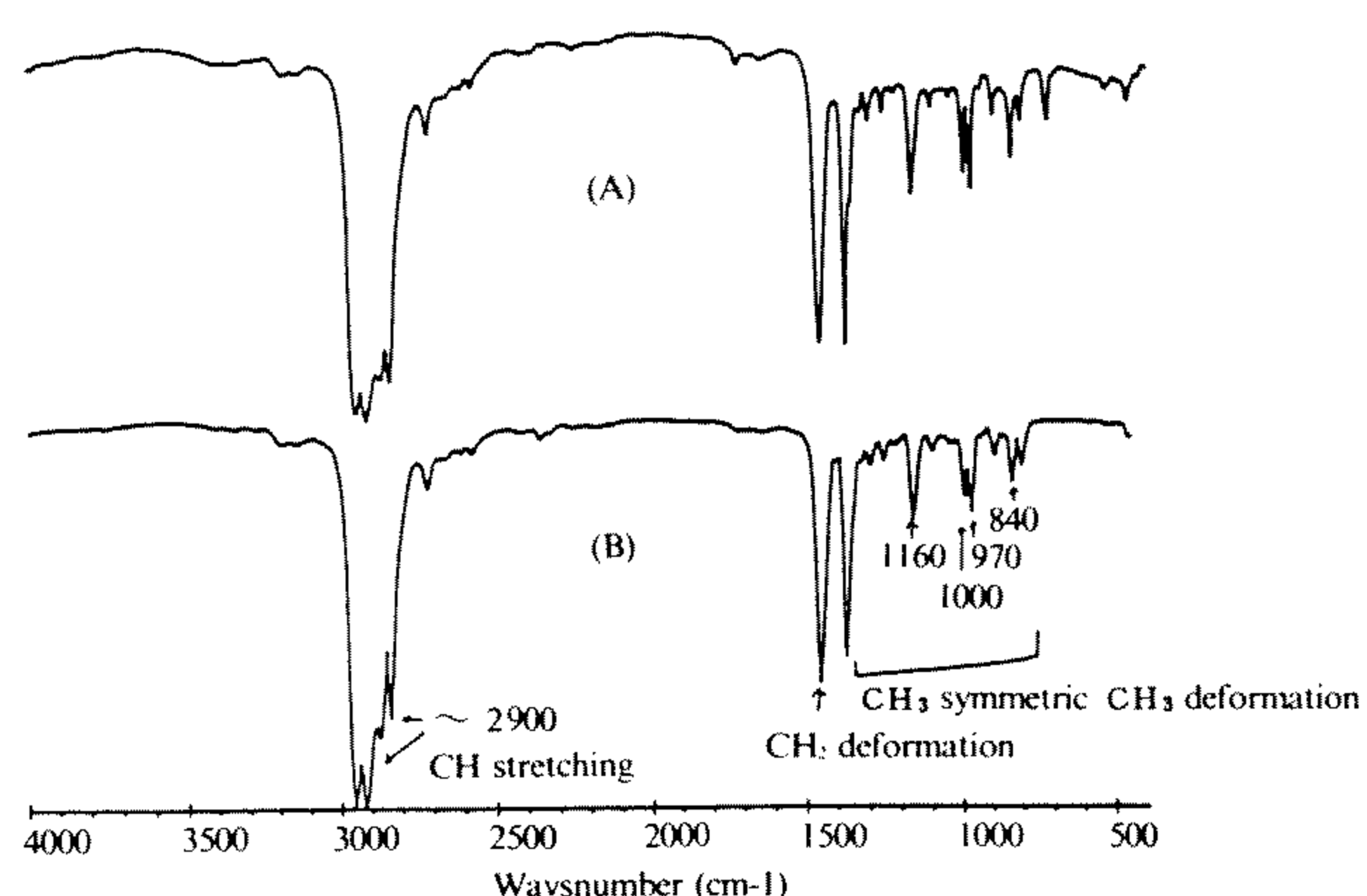


Figure 8. Infrared spectrum of polypropylene (PP): (A) sample, (B) the most similar IR spectrum by computer screening.

良的透明度，因此對於需具高透明度的PVC製品而言，二有機錫是很理想的安定劑。

PVC裂解時主要有兩個過程發生，一為氯化氫分子的失去，二為自發性氧化(autoxidation)，而第二個過程又會促使第一個過程加速進行；而有機錫化合物安定劑之主要功能有三點：(1)捕捉PVC裂解時所釋出的氯化氫，使其無法催化PVC更進一步脫除氯化氫；(2)抑制共軛雙鍵的形成，因取代氯原子使其不易行消去反應；(3)抗氧化作用，使其不易形成氯化過氧化物(hydroperoxide)，而發生自氧化反應⁽¹²⁾。但一般有機錫化合物(R_2SnX_2)均具有毒性，尤其以R基愈短者毒性愈高，因此二甲基錫及二丁基錫通常被禁止或限量用於食品容器上，而二辛基錫則較不具毒性，可用於食品容器上⁽¹³⁾。

有關有機錫化合物之分析方法有：Simpson, D. and Currell, B. R.於1971利用薄層層析法(silica gel F₂₅₄)於正丁醇/冰醋酸(97/3)展開液中分析有機錫化合物⁽¹⁴⁾。Maguire, R. J. and Huneault, H.於1981利用氣相層析儀(GC-FPD)於層析管OV-225偵測水中有機丁基錫系化合物，並利用質譜儀(MS)各別以m/e 179、193偵測 BuSnH_2^+ 及 PeSnH_2^+ ⁽¹⁵⁾。Muller, M. D.於1987利用Tropolon-C18萃取環境檢品(污泥、水及沈澱物)中的離子化合物(有機錫化物)，並利用GC-FPD及GC/MS偵測之⁽¹⁶⁾。Jackson, J. A. A. etc.於1982利用充氣捕留裝置(purge and trap)注入揮發性及不揮發性有機錫化合物再以氣相層析儀(GC-FPD)偵測⁽¹⁷⁾。Yu, T. H. and Arakawa, Y.於1983利用高效液相層析儀(HPLC)附螢光偵測器(ex. 420 nm, em. 500 nm)

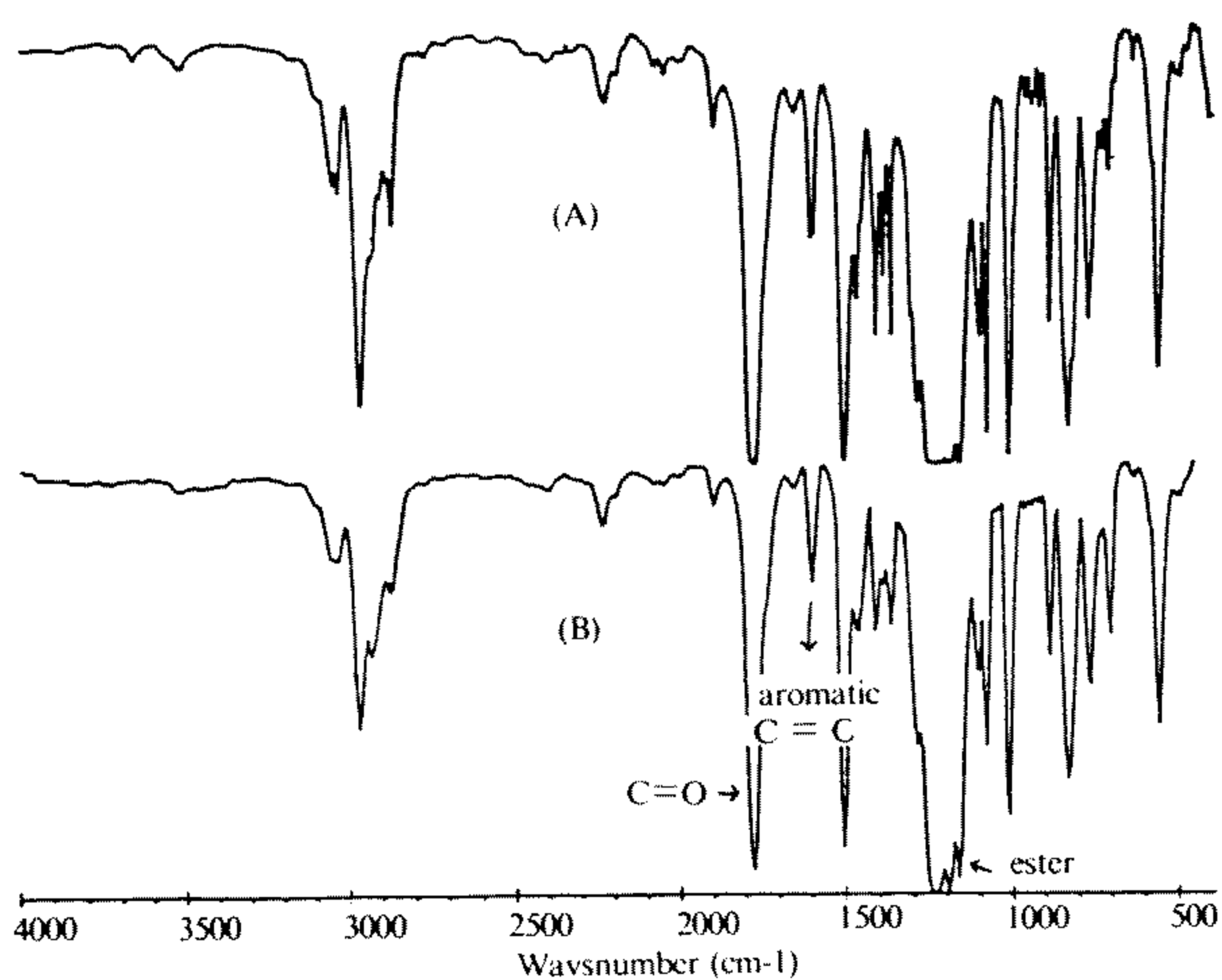


Figure 9. Infrared spectrum of polycarbonat (PC): (A) sample, (B) the most similar IR spectrum by computer screening.

偵測二有機錫化合物(dialkyltin)⁽¹⁸⁾。Ebdon, Les etc.於1985利用高效液相層析儀附火焰原子吸收光譜儀(HPLC-FAAS)偵測天然水(natural water)中的錫及有機錫⁽¹⁹⁾。而本計劃偵測有機錫化合物其定性方法採用日本衛生試驗法(薄層層析法);定量方法採用Sasaki K. etc.的方法(氣相層析法,GC-FPD),最低偵測極限可達0.25 ppm。

本調查抽驗19家PVC製造廠中,有9家添加過量安定劑即二丁錫化物之情形,檢出量由152.6-21015.3 ppm,檢出範圍差距甚大且超過限量50 ppm甚多,由檢出數據中可看出,國內PVC之製造業添加安定劑沒有一定的規範標準,才會出現超出限量達400倍之多,並由表八製造廠J及P中看出其品管不佳;至於由廠商O雖檢出二丁錫化物152.6 ppm(超出限量之3倍),但另檢出其他種類之錫化合物如二辛錫化合物作為安定劑;甚至表八中有些

Table 8. Residue level of dibutyltin compound and vinylchloride monomer found in PVC packages from various factories.

Factory	Numbers of sample	Dibutyltin compound (ppm)	Vinylchlorie monomer (ppm)
A	1(1) ^a	8785.7	0.2
B	3(1)	N.D.	N.D., N.D., 1.4
C	3(1)	N.D.	0.8, 0.9, 2.2
D	1(1)	10328.4	N.D.
E	1(1)	1432.4	0.2
F	4(1)	N.D.	0.2, 0.2, 0.8, 3.4
G	1	N.D.	0.3
H	1(1)	11131.4	N.D.
I	1(1)	6299.2	9.1
J	2 ^b (1)	N.D., 11414.0	N.D.
K	2	N.D.	N.D.
L	1	N.D.	0.8
M	1	N.D.	N.D.
N	1(1)	16083.4	0.7
O	1(1)	152.6	3.4
P	2(1)	N.D., 21015.3	N.D., 45.3
Q	1	N.D.	N.D.
R	1(1)	N.D.	14.3
S	2	N.D.	0.3

^a Numbers in Parenthesis is the failed to meet Hygienic sample.
^b Two samples from the same factory are different in volume and appearance.

未檢出有二丁錫化物者,也添加(甚至大量添加)其他種類錫化合物作為安定劑,圖四為檢出二丁錫化物及二辛錫化物之氣相層析圖譜;由圖中我們可看到廠商添加大量的其它有機錫化合物。

(二)氯乙烯單體

氯乙烯單體成為衛生安全上具有爭議的問題,過去一直被認為是無毒性的,但最近由於有報告指出動物實驗與PVC製造工廠的工人發現有致癌者而受到注意;目前在美國PVC瓶僅佔總塑膠瓶市場的百分之八,因其可能有VCM轉移至食品中,故美國FDA提議禁止聚氯乙烯作為食品容器⁽²⁰⁾;但另有報告認為氯乙烯的沸點為-14 °C,經加熱可說幾乎可揮散消失,安全問題應沒有想像中的可怕⁽²¹⁾。

Ernst, GF. and Lierop, JBH van.於1975利用m-xylene萃取後通過非極性過濾管,再於石英管中以氫氣還原成鹽酸測其導電度,結果發現PVC包裝容器中可能有VCM單體存在,且可能會轉移至其內容物中(包括酒、醋及碳酸飲料)。在荷蘭其管理公共健康當局已經規定食品中VCM單體限量及發展偵測食品中VCM單體的方法⁽²²⁾。Lierop, JBH Van and Stek, W.於1976利用MS及carbopack column於模擬食品(10%乙醇/水及3%醋酸/水)及沙拉油中添加VCM並偵測之,結果以m/e 62作為VCM濃度可得到很好的感度,甚至比現行之GC-FID的偵測方法更靈敏⁽²³⁾。Sato, K. etc.於1976發現含VCM 1 ppm以下之PVC,貯藏五個月不會有VCM轉移出來,若大於1 ppm,則VCM較容易轉移到沙拉油,而少量轉移到醬油和調味料,其中曾發現含有VCM 4.95 ppm的PVC,會有40% VCM轉移至沙拉油中⁽²⁴⁾。Zarembo, OK. and Gumennyi, VS.於1982利用含有VCM 30 mg/kg的瓶中裝水、汽水及啤酒並貯藏40天後,結果發現分別遷移VCM 0.02, 0.0002及0.08 mg/kg於各檢品中,另發現於酒精性飲料中殘留有VCM高達10-20 mg/kg,故建議對酒精性飲料之VCM飲料及貯藏時間須加以限制⁽²⁵⁾。

本調查發現於19家PVC製造廠中,13家檢出有氯乙烯單體殘留,其中有7家檢出量與規定不符,甚至有檢出量達45.3 ppm,超出規定限量1 ppm甚多;且由製造廠B、C、F及P中發現其品質管制不一(同一家製造廠有合格與不合格者),此種情形有待進一步加強改善。

結 論

由於塑膠材料科學的高度進步,面對複雜的包裝材料,材質的鑑定工作已無法如昔日以經驗來判定。紅外線光譜儀的發展及應用提供了一種快速且簡易的方法來鑑定,且經適當的前處理及使用各種技巧,紅外線光譜儀確實可提供許多寶貴且正確的資料。並經由本計劃之結果發現目前市售包裝飲用水及礦泉水之包裝器材質,除PVC材質之衛生安全令人憂慮以外,其它材質均能符合衛生標準。

誌 謝

本調查研究承蒙台灣省政府衛生處及各縣市衛生局協助,至全省各地抽驗包裝飲用水及礦泉水容器,在此一併致謝。

參考文獻

1. 經濟部中央標準局. 1980. 礦泉水(已包裝). 中國國家標準編號12700, N5225.
2. 中華民國產品包裝協會編印. 1991. 一九九一年臺北國際包裝展專刊. p.56. 中華民國產品包裝協會. 臺北.
3. 75.8.29衛署食字第619112號公告修正.
4. 郁仁貽. 1988. 實用聚合物化學及塑膠之成形與應用. p.718-722. 徐氏基金會. 臺北.
5. 林天貴, 馮臨惠. 1984. 紅外線光譜儀在塑膠包裝材料材質鑑定之應用. 食品工業. 16(2) : 19-24.
6. 行政院衛生署. 1984. 食品器具、容器、包裝衛生標準. 衛署食字第467593號公告.
7. 行政院衛生署. 1987. 食品器具、容器、包裝衛生標準. 衛署食字第664889號公告.
8. 日本藥學會. 1990. 日本衛生試驗法註解. 金原出版株式會社. 東京.
9. Sasaki, K., Ishizaka, T., Suzuki, T., and Saito, Y. 1988. Determination of tri-n-butyltin and di-n-butyltin compounds in fish by gas chromatography with flame photometric detection. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 71 : 360-363.
10. 楊思廉. 1982. 塑膠. pp. 176-177. 五洲出版社. 臺北.
11. 梁定澎. 1981. 塑膠添加劑. pp. 23-53. 復漢出版社. 台南.
12. Wirth, H. O. and Andress, H. 1977. The stabilization of PVC against heat and light.

- Pure & Appl. Chem. 49 : 627-648.
13. Evans, C. J. and Karpel, S. 1985. Organotin compounds in modern technology. Elsevier Science Publishers.
 14. Simpson, D. and Currell, B. R. 1971. The determination of certain antioxidants, ultraviolet absorbers and stabilisers in plastics formulations by thin-layer chromatography. Analyst. 96 : 515-521.
 15. Maguire, R. J. and Huneault, H. 1981. Determination of butyltin species in water by gas chromatography with flame photometric detection. Journal of Chromatography. 209 : 458-462.
 16. Muller, M.D. 1987. Comprehensive trace level determination of organotin compounds in environmental samples using high resolution gas chromatography with flame photometric detection. Anal. Chem. 59 : 617-623.
 17. Jackson, J. A. A., Blair, W. R., Brinckman, F. E. and Iverson, W. P. 1982. Gas chromatographic speciation of methylstannanes in the Chesapeake Bay using purge and trap sampling with a tin selective detector. Environ. Sci. Technol. 16 : 110-119.
 18. Yu, T. H. and Arakawa, Y. 1983. High performance liquid chromatographic determination of dialkyltin homologues using fluorescence detection. Journal of Chromatography. 258 : 189-197.
 19. Ebdon, Les, Hill S. J. and Jones, P. 1985. Speciation of tin in natural waters using coupled high performance liquid chromatography-flame atomic absorption spectrometry. Analyst. 110 : 515-517.
 20. Rawls, RL. 1975. PVC makers confident on food contact uses. Chemical and Engineering News. 53(37) : 11-12.
 21. 王有忠. 1989. 食品安全. pp. 214-216. 華香園出版社. 臺北.
 22. Ernst, GF. and Lierop, JBH van. 1975. A simple, sensitive determination and identification of vinyl chloride by gas chromatography with a Hall detector. Journal of Chromatography. 109(3) : 439-440.
 23. Lierop, JBH Van and Stek, W. 1976. Analysis of vinyl chloride in food simulants at low parts per billion levels by mass fragmentography. Journal of Chromatography. 128(1) : 183-187.
 24. Sato, K., Watanabe, Y., Yoshida, R., Fujii, T. and Endo, F. 1976. Residual vinyl chloride monomer in polyvinylchloride food containers and its possible migration into the contents. II. possible migration of Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health. 27(1) : 199-202.
 25. Zarembo, OK. and Gumennyi, VS.. 1982. Regulation concerning vinyl chloride monomer in PVC packs for food products. Rational'noe Pitanie, Respublikanskii Mezhvedomstvennyi Sbornik. 17 : 108-110.

Sanitation Status of Bottled and Mineral Water Packaging : A Survey

MEI-HWEI CHANG, SHAW-JWU LIN, LIU-CHING SU AND CHIN-CHEN CHENG

*National Laboratories of Foods and Drugs, Department of Health, Executive Yuan
161-2, Kuen Yang Street, Nanking, Taipei, Taiwan, R.O.C.*

ABSTRACT

To investigate the sanitary status and safety of bottled and mineral water packaging, from July 1991 to June 1992 a total of 97 samples were examined. These included 30 polyvinyl chloride (PVC), 22 polyethylene (PE), 1 polypropylene (PP), 17 polyethylene terephthalate (PET) and 27 polycarbonate (PC) containers.

In this study a simple and efficient infrared (IR) spectrophotometric method was used to analyze these various types of plastic products.

The results showed that 13 PVC samples out of 30(43.3%) failed to meet the R.O.C. Hygienic Standard for Food Containers. Among those 13 PVC samples, 9 contained 152.6-21015.3 ppm dibutyltin compounds, 7 had 1.4-45.3 ppm vinylchloride monomer, while 3 contained failed to meet Hygienic levels of both dibutyltin compounds and vinylchloride monomer. Plastic containers made of other materials were all found to comply with the Standard.

Key Words : Infrared spectrophotometry, Vinylchloride monomer, Dibutyltin compound, Safety of food containers.