

气相色谱质谱法测定聚乳酸食品接触材料中丙交酯的迁移量

曾莹, 陈燕芬, 曾铭, 陈胜, 潘静静, 李丹, 钟怀宁, 董犇, 郑建国

Determination of the Migration of Lactide in PLA Food Contact Materials by Gas Chromatography Mass Spectrometry

ZENG Ying, CHEN Yanfen, ZENG Ming, CHEN Sheng, PAN Jingjing, LI Dan, ZHONG Huaining, DONG Ben, and ZHENG Jianguo

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022050061>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

气相色谱-质谱法测定鱼油胶囊壳中22种邻苯二甲酸酯类含量及迁移量

Determination of 22 Kinds of Phthalate Esters in Fishoil Capsule Shells and Their Migration by Gas Chromatography-mass Spectrometry

食品工业科技. 2020, 41(11): 261-266 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.11.040>

纸质食品接触材料中七种多氯联苯的气相色谱法测定

Determination of 7 Polychlorinated Biphenyls in Food Contact Paper Materials by Gas Chromatography

食品工业科技. 2019, 40(3): 239-241,248 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.03.037>

食品接触用硅橡胶中3种环硅氧烷的测定及迁移规律

Determination and Migration of Three Kinds of Cyclosiloxanes in Food Contact Silicone Rubber

食品工业科技. 2020, 41(11): 245-250 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.11.038>

食品接触用再生PET制品中非有意/有意添加物迁移量的筛查及安全评估

Identification and Safety Assessment of the Migration of Intentionally and Non-intentionally Added Substances in Food Contact Recycled PET Product

食品工业科技. 2021, 42(18): 252-260 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021010103>

同位素稀释气相色谱-串联质谱法测定动物源食品中克霉唑残留量

Determination of Clotrimazole Residue in Animal-Derived Food by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry with Isotope Dilution

食品工业科技. 2021, 42(5): 216-220 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020030010>

分散固相萃取结合高效液相色谱串联质谱测定食品接触用纸中的6种季铵盐抑菌剂

Determination of Six Quaternary Ammonium Bacteriostatic Agents in Food Contact Paper by Dispersive Solid Phase Extraction Combined with High Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry

食品工业科技. 2021, 42(6): 271-275,317 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020050167>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

曾莹, 陈燕芬, 曾铭, 等. 气相色谱质谱法测定聚乳酸食品接触材料中丙交酯的迁移量 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(9): 281–286.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022050061

ZENG Ying, CHEN Yanfen, ZENG Ming, et al. Determination of the Migration of Lactide in PLA Food Contact Materials by Gas Chromatography Mass Spectrometry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(9): 281–286. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022050061

· 分析检测 ·

气相色谱质谱法测定聚乳酸食品接触材料中 丙交酯的迁移量

曾莹¹, 陈燕芬¹, 曾铭¹, 陈胜^{1,2}, 潘静静^{1,2}, 李丹^{1,2}, 钟怀宁^{1,2,*}, 董犇^{1,2,*}, 郑建国¹

(1. 广州海关技术中心, 国家食品接触材料检测重点实验室 (广东), 广东广州 510623;

2. 可持续塑料包装联合创新中心, 广东广州 510623)

摘要: 建立气相色谱质谱联用法 (GC-MS) 测定聚乳酸食品接触材料中丙交酯迁移量的方法。橄榄油模拟物经过乙腈提取, 离心分层与过滤后, 使用 GC-MS 测试分析; 异辛烷模拟物过滤后直接使用 GC-MS 测试分析。该方法实现了聚乳酸食品接触材料中丙交酯迁移量的测定, 检出限为 0.01 mg/kg, 加标回收率为 80.0%~120.0%, 相对标准偏差为 2.6%~6.6% (n=6)。运用该方法对 7 款聚乳酸 (PLA) 食品接触材料的实际样品进行测定, 丙交酯的整体检出率为 85.7%, 迁移量的检出范围为 0.033~1.1 mg/kg。该方法灵敏度、回收率和准确度高, 检测限能够满足法规判定要求, 可用于 PLA 食品接触材料中丙交酯迁移量的实际检验工作。实际样品检测结果表明, PLA 样品中的丙交酯迁移量检出率较高, 需引起安全关注。相对于替代溶剂异辛烷, 由于橄榄油迁移温度较高, 样品的橄榄油迁移量比替代条件下异辛烷的迁移量高。

关键词: 丙交酯, 迁移量, 聚乳酸食品接触材料, 油性食品模拟物, 气相色谱质谱

中图分类号: TS206.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)09-0281-06

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022050061



本文网刊:

Determination of the Migration of Lactide in PLA Food Contact Materials by Gas Chromatography Mass Spectrometry

ZENG Ying¹, CHEN Yanfen¹, ZENG Ming¹, CHEN Sheng^{1,2}, PAN Jingjing^{1,2}, LI Dan^{1,2},
ZHONG Huaining^{1,2,*}, DONG Ben^{1,2,*}, ZHENG Jianguo¹

(1. National Reference Laboratory for Food Contact Material (Guangdong), Guangzhou Customs Technology Center,
Guangzhou 510623, China;

2. Sustainable Plastic Packaging Joint Innovation Center, Guangzhou 510623, China)

Abstract: The method for the determination of migration of lactide in polylactic acid (PLA) food contact material by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was established. Olive oil simulants were extracted by acetonitrile, centrifuged and filtered, and then analyzed by GC-MS. Isooctane simulants were directly filtered and analyzed by GC-MS. The method could achieve the determination of lactide migration in PLA. The limit of detection was 0.01 mg/kg and the recoveries at spiked levels were 80.0%~120.0%. The relative standard deviations were 2.6%~6.6% (n=6). Seven PLA samples were analyzed by the method. The detection rate was 85.7% and the range of concentration were 0.033~1.1 mg/kg. The method had the advantages of high sensitivity, high recovery and accuracy. The detection limit can meet the requirements of regulations. The method was suitable for migration of lactide in PLA food contact materials. The results showed that the detection rate of migration of lactide in PLA samples was high and migration of lactide should be paid

收稿日期: 2022-05-09

基金项目: 中山大学低碳化学与过程节能广东省重点实验室开放基金 (20210106; 20220101) 广州海关科研项目 (2021GZCK 22; 2020GZCK-017)。

作者简介: 曾莹 (1990-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品接触材料污染物检测, E-mail: zengy@iqtc-fcm.com。

* 通信作者: 钟怀宁 (1972-), 男, 硕士, 研究员, 研究方向: 食品接触材料污染物检测与评估, E-mail: marco.zhong@iqtc-fcm.com。

董犇 (1984-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品接触材料高关注物质检测, E-mail: dongb@iqtc-fcm.com。

attention to. Compared with isooctane, the migration of olive oil in the sample was higher than that of isooctane under the substitution condition due to the higher migration temperature of olive oil.

Key words: lactide; migration; PLA food contact material; oily simulant; gas chromatography mass spectrometry

伴随着日益严重的塑料污染问题和 2020 新版限塑令的实施,可生物降解作为一个核心解决方案而备受重视,尤其是对于产量和消费量巨大的快消食品接触用刀叉,如果能够在消费后实现生物降解,将是实现食品接触材料领域减塑和可持续发展的重大突破^[1-3]。聚乳酸(Polylactic acid, PLA)是以乳酸为主要原料聚合而成的聚合物,目前被广泛应用于食品接触材料^[4-6],包括常见的一次性餐具(聚乳酸刀、叉、勺、吸管等)和食品包装^[7-9]等。近年来,有报道指出 PLA 还可以用作新型活性包装^[10-11]与抗菌包装^[12-14]的材料。然而不符合安全标准的 PLA 制品用于接触或包装食品极易带来安全风险。作为一种可降解材料,PLA 与食品接触时,除了需要考察添加剂、单体、杂质等的迁移风险,其降解产物的迁移风险也值得关注^[15]。因此,亟需开展聚乳酸食品接触用可生物降解材料中降解产物检测方法的相关研究。

根据文献^[16-18]报道,聚乳酸容易降解生成乳酸、丙交酯和其他低聚物,并且极易迁移到食品中^[19]。利用食品模拟物建立迁移实验,测定食品模拟物中三者的含量,不但可以对聚合物材料稳定性进行评价,也可以对材料的安全性进行评估^[20-21]。丙交酯对眼、皮肤有刺激作用^[22],无可见有害作用水平(NOEL)为 $100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{体重}\cdot\text{天}^{-1}$ ^[23]。目前丙交酯未在 GB 9685-2016^[24]的添加剂列表和 GB 4806.6-2016^[25]的特定迁移限量物质列表中,未在肯定列表上的物质其迁移限量为不得检出(检出限:0.01 mg/kg)。根据(EU) No 10/2011^[26],丙交酯也未在肯定物质列表上,其迁移限量也是不得检出(检出限:0.01 mg/kg)。为了满足法规要求与对材料稳定性评价,需要建立切实可行的丙交酯迁移量测试方法。然而关于丙交酯迁移量测试方法的报道较少,仅有 Mutsuga 等^[16]用液相色谱-质谱对水、4% 乙酸、20% 乙醇中丙交酯的含量与用气相色谱质谱对正庚烷中丙交酯含量进行测试,检出限为 0.04 mg/kg,不仅未能满足法规要求,而且缺少油脂性模拟物的测试方法。此外,PLA 食品接触材料如一次性刀叉勺可能会接触含油脂食物如方便面、炸鸡块、炸薯条等,PLA 食品接触材料在油性模拟物中的丙交酯迁移量对其安全评估不可或缺,因此,需要建立油性模拟物中丙交酯迁移量的检测方法。

在实际迁移测试中,植物油基质复杂,处理难度大,而且橄榄油成本较高,通常采用化学替代溶剂异辛烷和 95% 乙醇进行测试。如果其中一种替代溶剂中的迁移量不合规,需要继续采用橄榄油进行迁移实验作为合规判定依据。然而丙交酯容易水解与醇解^[27-30],丙交酯在水与 95% 乙醇中无法稳定地存在,

导致难以准确定量。考虑缺乏 95% 乙醇的迁移量数据,异辛烷作为替代溶剂之一,无法单独判定样品的合规性,因此本文选择橄榄油和化学替代溶剂异辛烷作为模拟物,建立丙交酯迁移量的 GC-MS 测定方法,并将该方法应用于实际样品检测,考察丙交酯的迁移水平,以期食品接触材料中丙交酯的风险管控提供有效可靠的技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

丙交酯 纯度 99%,上海安谱公司;二氯甲烷、正己烷、乙腈、异辛烷 色谱纯,德国 Merck 公司;橄榄油 分析纯,麦克林试剂公司;本研究所用 PLA 样品 为一次性刀、叉、勺,其中 1#~4#由企业提供,5#~8#购自于市场。

7890A 型气相色谱仪 [配 5975C 质谱检测器,5% 苯基-甲基聚硅氧烷毛细管色谱柱(长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm)和聚乙二醇毛细管色谱柱(长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm)] 均为安捷伦科技(中国)有限公司生产;XW-80A 型涡旋混合器 上海医科大学仪器厂;3K15 高速离心机 德国 Sigma 公司;ME204.XSR 分析天平 瑞士梅特勒-托利仪器公司;所有实验用水 均来自 Milli-Q 超纯水系统。

1.2 实验方法

1.2.1 丙交酯迁移量标准溶液的配制 使用二氯甲烷配制 1000 mg/L 丙交酯的标准储备溶液,正己烷稀释到 10 mg/L 作为迁移量标准中间溶液。称量(10 $\pm$ 0.1)g 橄榄油,分别加入对应体积迁移量标准中间溶液,配制 0.020、0.050、0.10、0.15、0.20 mg/kg 橄榄油标准工作溶液。使用异辛烷将迁移量标准中间溶液稀释到 0.020、0.050、0.10、0.15、0.20 mg/L,作为异辛烷标准工作溶液。以上作为迁移量分析的标准工作溶液。

1.2.2 迁移实验 迁移试验的要求参照 GB 31604.1-2015《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》^[31]及 GB 5009.156-2016《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》^[32]的规定,依据样品的预期使用条件,选定迁移条件为橄榄油,70 $^{\circ}\text{C}$,2 h。对应替代模拟物的条件为异辛烷,40 $^{\circ}\text{C}$,0.5 h。按照此条件,分别按照样品实际接触面积/体积比,使用样品整体全浸泡方式进行迁移试验,制得食品模拟物。

1.2.3 丙交酯迁移量前处理方法与仪器条件

1.2.3.1 迁移实验模拟物样品处理 对于橄榄油模拟物,称量(10 $\pm$ 0.1)g 模拟物于离心管中,加入 2 mL

乙腈,涡旋 1 min 后,7000 r/min 离心 5 min,快速取上层清液过滤到进样小瓶中;对于异辛烷模拟物,迁移实验结束后取 1 mL 直接过滤到进样小瓶中。

1.2.3.2 仪器条件 色谱条件:聚乙二醇毛细管色谱柱(长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm);载气为氦气,流速 1.5 mL/min;不分流进样,进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;质谱接口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;程序升温:初始温度 80 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min;20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min。进样量:1 μL 。

质谱条件:电子轰击离子源;离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$;选择离子模式;质谱采集离子:45、56、144。定量离子:56;定性离子:45、144。

待测液与标准品的选择离子在相同的保留时间处($\pm 0.5\%$)出现,并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品一致,可定性确证目标分析物。将系列标准工作液分别注入气相色谱质谱仪中,测定丙交酯的定量离子峰面积,以标准工作液的浓度为横坐标,以丙交酯定量离子的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,外标法定量。

1.2.4 丙交酯残留量标准溶液的配制 使用二氯甲烷将 1000 mg/L 丙交酯的标准储备溶液稀释到 10 mg/L,作为残留量标准中间溶液。使用二氯甲烷将残留量标准中间溶液稀释到 0.020、0.050、0.10、0.15、0.20 mg/L,作为残留量分析的标准工作溶液。

1.2.5 残留量测试前处理与仪器条件

1.2.5.1 残留量测试前处理 参考文献 [33],称量 100 mg PLA 样品于比色管中,准确加入 10 mL 二氯甲烷,等待样品溶解,混匀后过滤到进样小瓶中。

1.2.5.2 仪器条件 同 1.2.3.2 条件。

1.2.6 迁移量比较实验 样品按照 GB 5009.156-2016《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》^[32] 的规定,进行两个不同的迁移条件(1. 橄榄油,40 $^{\circ}\text{C}$,0.5 h;2. 异辛烷,60 $^{\circ}\text{C}$,2 h),采用与 1.2.2 相同的样品接触面积/体积比,使用样品整体全浸泡方式进行迁移试验,制得食品模拟物。

1.2.7 比较实验的丙交酯迁移量前处理方法与仪器条件 同 1.2.3 条件。

1.3 数据处理

所有样品平行测定两次,取两次测试平均值。数据使用 Agilent MassHunter Quantitative Analysis B.09.00 软件进行定性与定量分析。绘图使用 Origin 9.1 软件。

2 结果与分析

2.1 条件优化

2.1.1 色谱柱的选择 首先考察了目标物丙交酯在常见的 5% 苯基-甲基聚硅氧烷毛细管色谱柱(长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm)和聚乙二醇毛细管色谱柱(长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm)两

种色谱柱上的保留情况。研究结果表明,相同升温程序下丙交酯在后者的保留更强,峰型较好;而且在极性柱的出峰时间靠后,利于实现与溶剂的分离,减少溶剂的干扰。丙交酯色谱图如图 1 所示。因此,选择聚乙二醇毛细管色谱柱开展研究实验。

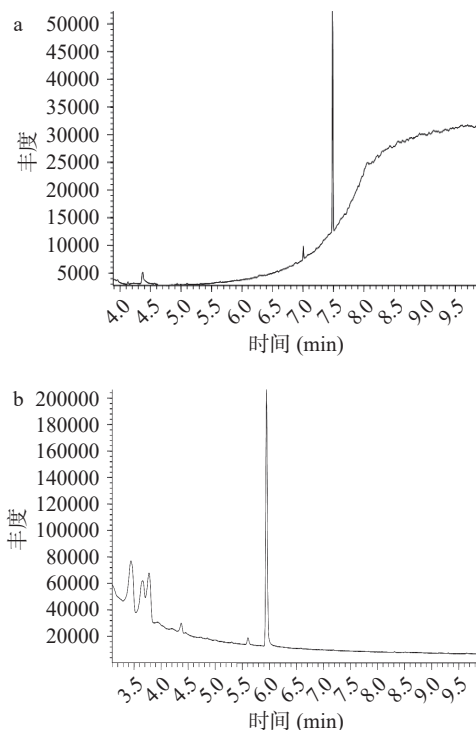


图 1 丙交酯的选择离子色谱图

Fig.1 The selected ion chromatograms of lactide

注: a: 聚乙二醇毛细管色谱柱; b: 5% 苯基-甲基聚硅氧烷毛细管色谱柱。

2.1.2 提取溶剂的选择 由于橄榄油基质复杂、沸点高且不能直接上机测试,需要使用溶剂对目标物提取后上机分析。其中水、甲醇、乙醇会引起丙交酯水解或醇解而不能作为提取溶剂^[27-30],因此,不选择这三种溶剂进行提取。选择其他常见的溶剂包括丙酮、乙腈、二氯甲烷,这三种溶剂不会引起丙交酯发生化学反应,可以对加标的橄榄油模拟物进行提取。研究结果表明二氯甲烷、丙酮与橄榄油混合后互相溶解,无法分层,不适宜作为提取溶剂;而使用乙腈提取橄榄油中的丙交酯,离心后明显分层,回收率为 91.00%。因此,选用乙腈作为提取溶剂。

2.2 方法学验证

2.2.1 线性范围、检出限、定量限 以丙交酯标准溶液的峰面积为纵坐标(y),对应的质量浓度为横坐标(x, mg/L)或(x, mg/kg)作线性方程。在 0.020~0.20 mg/kg(或 mg/L)浓度范围内,决定系数 $R^2 \geq 0.995$,峰面积与浓度呈良好线性关系。两种模拟物的线性方程与 R^2 见表 1。选取不含目标物经过食品接触用 PLA 迁移实验的模拟物为研究对象,添加一定量标准品,按“1.2.3.1”处理样品,考察检出限与定量限,以信噪比(S/N)等于 3 时计算检出限(Limit of detection, LOD),信噪比(S/N)等于 10 时计算定量限

表 1 模拟物的回归方程、线性范围及决定系数

Table 1 Regression equations, linear ranges and determination coefficient of simulant

模拟物	回归方程	R^2	线性范围(mg/kg或mg/L)
异辛烷	$y=23093.182503x+37.768905$	0.9977	0.020~0.20
橄榄油	$y=64490.193284x+1413.581534$	0.9959	

(Limit of quantitation, LOQ), 两个模拟物中的检出限均为 0.01 mg/kg, 定量限均为 0.02 mg/kg。以上研究表明, 该方法能满足法规限值要求, 可用于食品接触用 PLA 制品中丙交酯迁移量的检测。

2.2.2 回收率与精密度 采用不含目标化合物的经食品接触用 PLA 迁移实验的模拟物为研究对象, 分别进行 3 个水平下的加标回收率和精密度考察, 加标量分别为 0.020、0.10、0.15 mg/kg, 每个加标水平平行 6 份, 按 1.2.3.1 前处理方法制得待测液, 测得的回收率及相对标准偏差见表 2。结果表明, 回收率为 80.0%~120.0%, 相对标准偏差为 2.6%~6.6%, 方法具有较好的回收率和精密度, 满足 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》中的分析要求, 能够用于日常分析的检测。

表 2 不同模拟物中丙交酯的回收率及相对标准偏差
Table 2 Recoveries and relative standard deviations of lactide in different simulants

模拟物	加标量(mg/kg)	回收率(%)	相对标准偏差(%)
异辛烷	0.02	85.0~95.0	5.5
	0.10	81.0~90.0	4.7
	0.15	80.0~86.7	4.2
橄榄油	0.02	100.0~120.0	6.6
	0.10	96.0~114.0	6.4
	0.15	100.0~107.0	2.6

2.3 实际样品检测

按照 1.2.2 与 1.2.3 进行迁移实验与迁移实验的前处理, 按照 1.2.5 进行残留量测试的前处理, 利用 1.2.3.2 建立的仪器方法对 7 款 PLA 样品中丙交酯的迁移量与样品中丙交酯残留量进行测试。结果如表 3 所示。

表 3 实际样品检测结果
Table 3 Test result of actual samples

编号	测试结果		
	橄榄油迁移量(mg/kg)	异辛烷迁移量(mg/kg)	样品丙交酯残留量(%)
1#	1.1±0.10	0.068±0.003	0.27±0.02
2#	0.39±0.03	0.042±0.003	0.23±0.02
3#	0.42±0.02	0.039±0.003	0.19±0.02
4#	0.33±0.03	0.033±0.003	0.086±0.004
5#	0.76±0.05	0.12±0.010	0.17±0.01
6#	0.19±0.01	<0.01	0.16±0.01
7#	<0.01	<0.01	0.023±0.003

从表 3 的残留量结果可知, 样品均含有丙交酯。迁移量测试发现, 大部分样品检出丙交酯。迁移量中的丙交酯来源复杂, 可能是单体残留或者聚合物的降解, 包括迁移前的降解与迁移实验中的降解。对

比迁移量的结果可知, 阳性样品的橄榄油迁移量均比替代条件下异辛烷的迁移量高, 橄榄油是作为丙交酯迁移试验中更为严苛的油性模拟物。一方面可能是由于温度的影响, 橄榄油的迁移温度为 70 ℃, 而异辛烷的迁移温度为 40 ℃, PLA 在橄榄油中的降解速率大于在异辛烷中的降解速率, 从而导致降解产物丙交酯迁移量较高^[34-35], 或者温度增加使样品中残留丙交酯的迁移速率增加, 导致丙交酯迁移量增加。另一方面, 也有文献报道^[16]在水模拟物中, 超过 60 ℃ 后, PLA 开始分解, 随着温度升高, 丙交酯迁移量也会逐渐增加。实验中丙交酯在橄榄油模拟物中迁移量较高的原因也可能是橄榄油中的水分含量较高导致聚乳酸水解程度增加。市售橄榄油的水分在 0.023%~0.13%^[36-37], 而实验室异辛烷中水分含量小于 0.02%, 即比橄榄油中的水分低。因此, PLA 在水分较高的橄榄油中水解程度增加导致丙交酯迁移量升高。

总之, 样品在橄榄油与异辛烷模拟物中检出率分别为 85.7% 与 71.4%, 迁移量范围在 0.033~1.1 mg/kg。丙交酯不在法规 GB 9685 的允许列表上, 一旦检出丙交酯的 PLA 制品均属于不合格样品。由于油脂性模拟物应以植物油的数据而不是替代溶剂的数值作为判定依据。因此, 本批次样品的不合格率为 85.7%。以上研究结果表明, PLA 样品中丙交酯的迁移风险较高, 需要引起关注。厂家可以通过改善原料的分子量和构型^[27, 38], 或改变加工温度、增加有效阻隔层等方法减少丙交酯的迁移, 提高一次性聚乳酸食品接触材料的合规性与安全性。

2.4 不同迁移条件下丙交酯迁移量的比较

为了探究异辛烷与橄榄油模拟物中丙交酯迁移量差异的原因, 本文对四款 PLA 样品(样品编号分别为 1#、5#、6#、8#)进行不同迁移条件下丙交酯迁移实验。选取上文相同的迁移条件, 替换模拟物进行迁移实验, 研究温度是否为影响丙交酯迁移量的重要因素。考虑到实验的安全性, 异辛烷不适宜进行超过 60 ℃ 的迁移试验^[39], 因此将异辛烷 70 ℃ 的迁移温度改为 60 ℃, 其他条件不变。

对比图 2 中 40 ℃ 下两种模拟物迁移量的结果, 除了 6# 未检出以外, 其余三款样品异辛烷迁移量均高于橄榄油迁移量。所以模拟物的差异不是导致橄榄油迁移量高于替代条件下异辛烷迁移量的原因。另外, 4 款 PLA 样品在橄榄油模拟物和替代溶剂异辛烷中在 60~70 ℃ 条件下的丙交酯迁移量均高于它们在 40 ℃ 下的迁移量, 且数值超过 10 倍, 表明温度是影响迁移量高低的重要因素。而且, 随着温度增加, 丙交酯迁移量增加, 与文献报道^[16]中水模拟物

的规律一致。综合以上实验结果可知,温度是导致本次迁移实验中橄榄油的迁移量结果高于替代条件下异辛烷迁移量的主要原因。

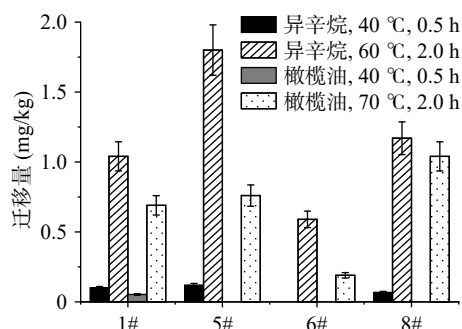


图2 样品在不同迁移条件下的迁移量

Fig.2 Migration of samples under different test condition

3 结论

本研究建立了气相色谱质谱法对聚乳酸食品接触材料中丙交酯迁移量的测定方法,模拟物包括橄榄油和异辛烷。该方法加标回收率为 80.0%~120.0%,相对标准偏差为 2.6%~6.6%(n=6),具有灵敏度高、回收率和准确度好的特点。该方法的检测限 0.01 mg/kg 能够满足国内与欧盟的法规限值要求,可以用于聚乳酸食品接触材料中丙交酯迁移量的实际检测工作,为丙交酯迁移风险监测工作提供技术支持。同时,也可以为建立聚乳酸食品接触材料相关的标准与法规要求提供数据支持。本次实验中丙交酯迁移量的整体检出率为 85.7%,检出率较高,需要引起安全关注。由于橄榄油迁移温度较高,因此相对于替代溶剂异辛烷,橄榄油是丙交酯迁移试验中更为严苛的油性模拟物。

参考文献

- [1] FILICIOTTO L, ROTHENBERG G. Biodegradable plastics: Standards, policies, and impacts[J]. *Chem Sus Chem*, 2021, 14: 56–72.
- [2] SONG J H, MURPHY R J, NARAYAN R, et al. Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B, Biological Sciences*, 2009, 364(1526): 2127–2139.
- [3] MOY C H, TAN L S, SHOPARWE N F, et al. Comparative study of a life cycle. Assessment for bio-plastic straws and paper straws: Malaysia's perspective[J]. *Processes*, 2021, 9: 1007.
- [4] TAYLOR P, AHMED J, VARSHNEY S K. Polylactides-Chemistry, properties and green packaging technology: A review[J]. *Int J Food Prop*, 2010, 14: 37–58.
- [5] ALFONSO J, PELTZER M, RUSECHAITE R. Poly (lactic acid) science and technology. Processing, properties, additives and applications[M]. UK: Royal Society of Chemistry, 2014.
- [6] ZAABA N F, JAAFAR M. A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2020, 60(9): 2061–2075.
- [7] LAGARON J M. Multifunctional and nanoreinforced polymers for food packaging[M]. Sawston: Woodhead Publishing, 2011.
- [8] AURAS R, HARTE B, SELKE S. An overview of polylactides as packaging materials[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4(9): 835.
- [9] SANGRONIZ A, SANGRONIZ L, HAMZEHIOU S, et al. Lactide-valerolactone copolymers for packaging applications[J]. *Polymers*, 2022, 14: 52.
- [10] BODODAK S, SHAHABI N, MOHAMMAID M, et al. Development of a novel antimicrobial electrospun nanofiber based on polylactic acid/hydroxypropyl methylcellulose containing pomegranate peel extract for active food packaging[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2021, 14: 2260–2272.
- [11] IGLESIAS-MONTES M L, LUZI F, DOMINICI F, et al. Migration and degradation in composting environment of active polylactic acid bilayer nanocomposites films: Combined role of umbelliferone, lignin and cellulose nanostructures[J]. *Polymers*, 2021, 13(2): 282.
- [12] ZHONG Y, YAO Q M, CAO C Y, et al. Improvement of β -cyclodextrin/cardanol inclusion complex for the thermal-oxidative stability and environmental-response antioxidation releasing property of polylactic acid[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2022, 33(2): 492–504.
- [13] OLIVEIRA W, AZEREDO H, NERI-NUMA I A, et al. Food packaging wastes amid the COVID-19 pandemic: Trends and challenges[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 16: 1195–1199.
- [14] HAVELT T, BRETTSCHEIDER S, SCHMITZ, M. Evaluation of practical applicability and synergistic effects of bio-based food packaging materials combined with plant-based stabilisers[J]. *Processes*, 2021, 9: 1838.
- [15] WRONA M, NERIN C. Analytical approaches for analysis of safety of modern food packaging: A review[J]. *Molecules*, 2020, 25(3): 752.
- [16] MUTSUGA M, KAWAMURA Y, TANAMOTO K. Migration of lactic acid, lactide and oligomers from polylactide food-contact materials[J]. *Food Additives and Contaminants Part A-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2008, 25(10): 1283–1290.
- [17] CONN R E, KOLSTAD J J, BORZELLECA D S, et al. Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 1995, 33(4): 273–283.
- [18] UBEDA S, AZNAR M, NERIN C, et al. Fabric phase sorptive extraction for specific migration analysis of oligomers from biopolymers[J]. *Talanta*, 2021, 233: 122603.
- [19] UBEDA S, AZNAR M, NERIN C. Determination of volatile compounds and their sensory impact in a biopolymer based on polylactic acid (PLA) and polyester[J]. *Food Chemistry*, 2019, 294: 171–178.
- [20] ZIMMERMANN L, DOMBROWSKI A, VOLKER C, et al. Are bioplastics and plantbased materials safer than conventional plastics? *In vitro* toxicity and chemical composition[J]. *Environment International*, 2020, 154: 106066.
- [21] MUNCKE J, ANDERSSON A M, BACKHAUS T, et al. Im-

- pacts of food contact chemicals on human health: A consensus statement[J]. *Environmental Health*, 2020, 19(1): 25.
- [22] MSDS.Safety data sheet[EB/OL]. Thermo Fisher Scientific, 2012, www. alfa. com/en/content/msds/USA/L09031. pdf.
- [23] HEBERT C D, GILES H D, HEATH J E, et al. Toxicity of lactide in dog after 2 and 13 weeks of daily oral dosing[J]. *Food Chem Toxicol*, 1999, 37(4): 335–342.
- [24] 中华人民共和国卫生部. 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[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [Ministry of Health of the People's Republic of China. GB 9685-2016 National food safety standard. Standard for use of additives in food contact materials and articles[S]. Beijing: China Standards Press, 2016.]
- [25] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 4806.6-2016 食品安全国家标准 食品接触用塑料树脂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, National Medical Products Administration. GB 4806.6-2016 National food safety standard. Food contact plastic resin[S]. Beijing: China Standards Press, 2016.]
- [26] The European Commission. (EU) 10/2011. Plastic food contact materials and articles[S]. European: the European Food Safety Authority, 2011.
- [27] FENG L, CHEN X S, SUN B, et al. Water-catalyzed racemisation of lactide[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2011(96): 1745–1750.
- [28] BOR Y, ALIN J, HAKKARAINEN M. Electrospray ionization-mass spectrometry analysis reveals migration of cyclic lactide oligomers from polylactide packaging in contact with ethanolic food simulant[J]. *Packaging Technology and Science*, 2012, 25(7): 427–433.
- [29] ROCCA-SMITH J R, CHAU N, CHAMPION D, et al. Effect of the state of water and relative humidity on ageing of PLA films[J]. *Food Chemistry*, 2017, 236: 109–119.
- [30] NIM B, OPAPRAKASIT P. Quantitative analyses of products from chemical recycling of polylactide (PLA) by alcoholysis with various alcohols and their applications as healable lactide-based polyurethanes[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 255: 119684.
- [31] 中华人民共和国卫生部. GB 31604.1-2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015. [Ministry of Health of the People's Republic of China. GB 31604.1-2015 National food safety standard. General rules for migration test of food contact materials and products[S]. Beijing: China Standards Press, 2015.]
- [32] 中华人民共和国卫生部. GB 5009.156-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [Ministry of Health of the People's Republic of China. GB 5009.156-2016 National food safety standard. Food contact materials and products migration test pretreatment method[S]. Beijing: China Standards Press, 2016.]
- [33] 刘智慧, 尹霞, 王燕清, 等. 气相色谱法测定药用辅料聚乳酸中丙交酯残留量[J]. *海峡药学*, 2020, 32(6): 50–51. [LIU Z H, YIN X, WANG Y Q, et al. Determination of residue of lactide in polylactides pharmaceutical adjuvant by gas chromatography[J]. *Straits Pharmaceutical Journal*, 2020, 32(6): 50–51.]
- [34] GORRASI G, PANTANI R. Hydrolysis and biodegradation of poly (lactic acid). In: DI LORENZO M, ANDROSCH R (eds) *Synthesis, structure and properties of poly (lactic acid)*[J]. *Advances in Polymer Science*, 2017, 279: 119–152.
- [35] JEFFREY J, KOLSTAD, ERWIN T H, et al. Assessment of anaerobic degradation of Ingeo™ polylactides under accelerated landfill conditions[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(7): 1131–1141.
- [36] KARUNATHILAKA S R, FAIDIN-KIA A R, ROBERTS D, et al. Determination of moisture in olive oil: Rapid FT-NIR spectroscopic procedure based on the Karl-Fischer reference method[J]. *Journal of Oleo Science*, 2020, 69(11): 1373–1380.
- [37] FAIDIN-KIA A R, KARUNATHILAKA S R, YAKES B J, et al. A rapid, univariate FT-NIR procedure to determine moisture concentration in olive oil[J]. *Journal of Oleo Science*, 2019, 68(11): 1105–1112.
- [38] BOR Y, ALIN J, HAKKARAINEN M. Polylactide stereo-complexation leads to reduced migration during microwave heating in contact with food simulants[J]. *Journal of Food Engineering*, 2014, 134: 1–4.
- [39] 朱蕾, 张俭波. 食品接触材料及制品迁移试验标准实施指南[M]. 北京: 国家食品安全风险评估中心, 2018. [ZHU L, ZHANG J B. Food contact materials and products migration test standards implementation guidelines[M]. Beijing: National Center for Food Safety Risk Assessment, 2018.]