

聚乳酸中丙交酯的迁移量方法开发及迁移规律初探

产品名称	聚乳酸中丙交酯的迁移量方法开发及迁移规律初探
公司名称	广东杰信检验认证有限公司
价格	.00/件
规格参数	
公司地址	广州市天河区中山大道建工路19号2楼
联系电话	13760668881 13760668881

产品详情

导读

PLA(聚乳酸)是一种可生物降解的基础聚合物树脂，且已被许可用于食品接触材料中。过往人们较为关注PLA的乳酸单体迁移产生的风险，并且对乳酸迁移量给出了明确限量要求。但IQTC研究发现，乳酸二聚体——丙交酯也会残留在PLA中并发生迁移，且文献报道这种二聚体可能会有潜在风险。

因此IQTC建立了PLA中丙交酯的迁移量检测方法，并对其迁移规律进行了初步研究。

01.

背景介绍

聚乳酸

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[1-3]，包括常见的一次性餐具（聚乳酸刀、叉、勺、吸管等）和食品包装[4-6]等。

近年来，有报道指出PLA还可以用作新型活性包装与抗菌包装的材料。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。

丙交酯

丙交酯是乳酸的环状二聚体。在进行二步法聚合生产PLA时，将玉米、甘蔗、甘薯等淀粉质原料经微生物发酵制得乳酸后，使乳酸生成环状二聚体的丙交酯，再开环缩聚生成PLA。目前二步法也是生产PLA较为成熟和主流的方法。

PLA二步合成法原理示意图

从PLA的合成工艺来看，PLA成品中可能会有残留的丙交酯。此外，PLA成品在储运、使用过程中也可能降解生成乳酸、丙交酯和其他低聚物，并且迁移到食品中。目前，日本和台湾标准中对PLA中的乳酸迁移量均给出了具体限量要求（30 mg/L），而对于丙交酯，并未给出明确的限量要求。据研究，丙交酯对眼、皮肤有刺激作用[7]，但目前我国GB 4806.6-2016和GB 9685-2016附录中的正面清单中均未给出PLA中丙交酯的限量要求。因此有必要关注丙交酯的安全性。

本研究建立了PLA材质类食品接触材料中丙交酯在各种食品模拟物中迁移量的测试方法，为丙交酯的后续安全评估提供技术支持。

02.

丙交酯迁移量的检测方法研究

方法原理

PLA按照GB31604.1和GB 5009.156进行迁移试验后，浸泡液按不同类型分别进行样品前处理。试样溶液用GC-MS法进行检测，根据色谱峰的保留时间和离子碎片进行定性，峰面积外标法定量。

分析步骤

样品进行迁移实验后，得到的浸泡液按照不同食品模拟物的类型进行相应的样品前处理：对于橄榄油模拟物，取10g浸泡液置于离心管中，加入2 mL乙腈，涡旋1 min后，再离心5 min，取上层清液过滤后，上GC-MS仪测定；对于异辛烷模拟物，取浸泡液直接过滤后，上GC-MS仪测定。

参考谱图

经GC-MS分析得到的丙交酯总离子流色谱图与质谱图如下图所示：

丙交酯的GC-MS法色谱图

丙交酯的质谱图

方法学验证

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, $R^2 = 0.995$ ，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 见下表。以信噪比(S/N)等于3时计算检出限，信噪比(S/N)等于10时计算定量限，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。采用基质空白加标的方式，分别考察3个不同浓度水平下的加标回收率和精密度。测得加标回收率范围为80.0%~120%，相对标准偏差为2.6%~6.6%。结果表明，该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。

回归方程、线性范围及相关系数

实际样品测试

研究组收集了市面购买的7款PLA样品，包括一次性刀、叉、勺。所有样品均进行了残留量和迁移量的测试，统计结果如下：

样品检测结果

从残留量结果可知，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。

03.

丙交酯在油性模拟物中的迁移规律初探

对于大多数塑料制品，一般认为在多数情况下，异辛烷是比橄榄油更为严苛的模拟物。但PLA中丙交酯的迁移数据却与之相反，为了探究其原因，研究组设计了一组试验：取四款PLA样品，在分别用橄榄油

和异辛烷不同迁移条件下进行丙交酯迁移实验，结果如下：

样品在不同迁移条件下的迁移量

对比图中40℃下两种模拟物的结果，4款样品中除了其中1款在油脂类模拟物中未检出总迁移量外，其余3款样品在异辛烷中的总迁移量均高于在橄榄油中的总迁移量。因此模拟物的差异不是导致橄榄油的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，温度增加，丙交酯迁移量增加，与文献[8]报道的水模拟物中丙交酯迁移量随温度增加而增加的规律一致。

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。

04.

IQTC建议

企业在生产聚乳酸食品接触材料制品时，需要关注丙交酯的迁移情况，尽量降低丙交酯的迁移水平。为此应该尽量优化配方和生产工艺，严格控制丙交酯的迁移，并在有该项目技术能力的检测机构对丙交酯的迁移量进行实际测试，掌握产品中丙交酯的迁移水平，并对其安全性进行相应的评估，本着对消费者健康安全切实负责的态度做好产品的质量与安全控制。

IQTC已将该研究成果整理成论文发表在核心期刊《食品工业科技》上。

来源 | 国家食品接触材料检测重点实验室（广东），IQTC

作者 | 曾莹 测试工程师

责编 | 李丹 研究员

参考文献

- [1] 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.
- [2] ALFONSO J, PELTZER M, RUSECHAITE R. Poly(lactic acid) science and technology. Processing, properties, additives and applications [M]. UK: Royal Society of Chemistry, 2014.
- [3] 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.
- [4] LAGARON J M. Multifunctional and nanoreinforced polymers for food packaging [M]. Sawston: Woodhead

Publishing, 2011.

[5] AURAS R, HARTE B, SELKE S. An overview of polylactides as packaging materials [J]. Macromolecular Bioscience. 2004, 4 (9): 835.

[6] SANGRONIZ A, SANGRONIZ L, HAMZEHIU S, et al. Lactide-Valerolactone copolymers for packaging applications [J]. Polymers 2022, 14, 52.

[7] MSDS, 2012. www.alfa.com/en/content/msds/USA/L09031.pdf

[8] 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.

以上内容转自“食品接触材料科学”微信公众号

我们总部食品接触材料实验室是国家测试重点实验室，可以做食品接触材料及制品的测试，有需求的企业可以与我们联系。

联系人：邹工