

可降解聚乳酸吸管中 11 种抗氧化剂迁移量的测定及迁移规律研究

罗敏婷 伍志航 胡腾鑫 许庆鹏

(广东产品质量监督检验研究院, 广东 佛山 528300)

摘要: [目的] 为了评估可降解聚乳酸(PLA)吸管中抗氧化剂的迁移风险, 建立一种高效液相色谱法(HPLC)同时测定 PLA 吸管中 11 种抗氧化剂迁移量的方法。[方法] 分析 PLA 吸管中 11 种抗氧化剂在 10% 乙醇、4% 乙酸、95% 乙醇和橄榄油 4 种食品模拟物中的迁移规律, 同时以甲醇—水为流动相, 11 种抗氧化剂经 Agilent Poroshell 120 EC-C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) 色谱柱进行梯度洗脱分离; 以阳性样品为对象, 考察不同模拟物种类、温度、时间等对迁移行为的影响规律。[结果] 11 种抗氧化剂的色谱分离效果良好, 并在 0.5~15.0, 1.0~30.0 mg/L 范围内线性关系良好, 相关系数均 > 0.998, 加标回收率为 83.2%~102.8%, 相对标准偏差为 0.64%~8.59%。[结论] 试验方法操作简单, 灵敏度和准确性高, 适用于可降解 PLA 吸管中 11 种抗氧化剂迁移量的测定。11 种抗氧化剂在油基食品模拟物中的迁移量最高, 且迁移量与温度呈正相关, 并在约 60 °C (接近 PLA 玻璃化转变温度) 时达到平台期。

关键词: 可降解聚乳酸吸管; 抗氧化剂; 高效液相色谱法; 迁移规律

Migration volume determination and migration patterns of 11 antioxidants from degradable polylactic acid straws

Luo Minting Wu Zhihang Hu Tengxin Xu Qingpeng

(Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Foshan, Guangdong 528300, China)

Abstract: [Objective] To establish a high-performance liquid chromatography (HPLC) method for the simultaneous determination of the migration volumes of 11 antioxidants from polylactic acid (PLA) straws and to assess the migration risk. [Methods] The migration patterns of the 11 antioxidants from PLA straws are investigated in four food simulants: 10% ethanol, 4% acetic acid, 95% ethanol, and olive oil. Additionally, the 11 antioxidants are separated by gradient elution on Agilent Poroshell 120 EC-C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) chromatographic column with methanol-water as the mobile phase. Furthermore, the influence of different simulants, temperature, and time on migration behavior is investigated using a positive sample as the object. [Results] The 11 antioxidants demonstrate excellent performance in chromatographic separation and exhibit potent linearity in the ranges of 0.5 to 15.0 mg/L and 1.0 to 30.0 mg/L. The correlation coefficients exceed 0.998, the spiked recoveries range from 83.2% to 102.8%, and the relative standard deviations range from 0.64% to 8.59%. [Conclusion] This method is simple, sensitive, and accurate, thus suitable for the migration volume determination of the 11 antioxidants from degradable PLA straws. The highest migration volume of the 11 antioxidants is observed in oil-based food simulant. Also, the migration volume is positively correlated with temperature, reaching a plateau at about 60 °C (close to the glass transition temperature of PLA).

Keywords: polylactic acid (PLA) straw; antioxidant; high-performance liquid chromatography (HPLC); migration pattern

基金项目: 广东产品质量监督检验研究院内部项目 (编号: 2024GQ105)

通信作者: 罗敏婷 (1992—), 女, 广东产品质量监督检验研究院质量工程师, 硕士。E-mail: 815573335@qq.com

收稿日期: 2025-07-26 **改回日期:** 2026-02-07

引用格式: 罗敏婷, 伍志航, 胡腾鑫, 等. 可降解聚乳酸吸管中 11 种抗氧化剂迁移量的测定及迁移规律研究[J]. 食品与机械, 2026, 42 (7): 68-76.

Citation: Luo Minting, Wu Zhihang, Hu Tengxin, et al. Migration volume determination and migration patterns of 11 antioxidants from degradable polylactic acid straws[J]. Food & Machinery, 2026, 42(7): 68-76.

为应对“白色污染”这一全球性环境危机,多种生物可降解材料应运而生,其中聚乳酸(PLA)是典型的生物可降解材料之一,受到了社会的广泛关注^[1-3]。PLA主要是由可再生植物资源(如玉米、甘蔗等)经生物发酵和聚合反应制成的生物可降解热塑性塑料,具有良好的生物相容性、低毒性和可生物降解性,在自然环境下其降解产物为水和二氧化碳,不会对环境造成长期污染^[4-5]。同时,PLA还具备较好的机械性能和加工性能,能够满足多种产品的生产需求,因此被广泛应用于食品包装、一次性餐具等领域^[6-9],其中,生物可降解PLA吸管为其典型应用之一^[10]。

新型生物降解材料在食品接触材料领域的使用还处于起步阶段,其材料特性与传统塑料不同,存在原料和添加剂的降解产物、杂质、新形成的化合物带来的风险可能更加不确定^[11-14]。PLA吸管本身具有生物可降解性,但在制作过程中仍可能需要添加抗氧化剂等添加剂以改善其性能应用。近年来,张株瑞等^[15-18]采用靶向和非靶向的筛查工具分析了PLA吸管中挥发性成分及其在不同食品模拟液中的迁移情况,从发现的物质中均筛查出抗氧化剂。一旦PLA吸管中的抗氧化剂迁移入食品中,就可能对食品安全和人体健康产生潜在危害^[19-21]。刘泽

等^[21-23]研究表明,某些抗氧化剂具有潜在持久性、生物累积性、毒性和内分泌干扰作用,影响人体的激素平衡;还有一些抗氧化剂长期摄入可能对人体的肝脏、肾脏等器官造成损害,或具有致癌、致畸、致突变效应。为了保障消费者的安全,有必要对PLA吸管这种新型生物基食品接触材料在使用过程中迁出的抗氧化剂进行迁移测试和安全性评估^[24-26]。GB 31604.58—2023中的9种抗氧化剂是以传统石油基塑料为主要适配对象,对PLA吸管的差异化场景适配不足,标准适用范围受到一定限制。PLA吸管需接触冷饮、酸性饮品等差异化场景,试验选用的11种抗氧化剂既覆盖耐高温(抗氧化剂1290等)、耐酸性(没食子酸丙酯)、耐低温(2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚)、降解协同(抗氧化剂425)等核心功能,又均在国内外法规的核心清单中。目前,中国对PLA吸管中抗氧化剂迁移量的检测研究较少,现有研究多集中于PLA吸管中风险物质的筛查,或优化食品接触材料中抗氧化剂迁移量的测定方法,对于PLA吸管中可能使用的多种抗氧化剂的系统性迁移数据和规律的相关研究尚未见报道。试验拟采用高效液相色谱法分析PLA吸管中11种抗氧化剂(结构式见图1)在不同食品模拟物中的迁移量,分别采用不同的水基和油

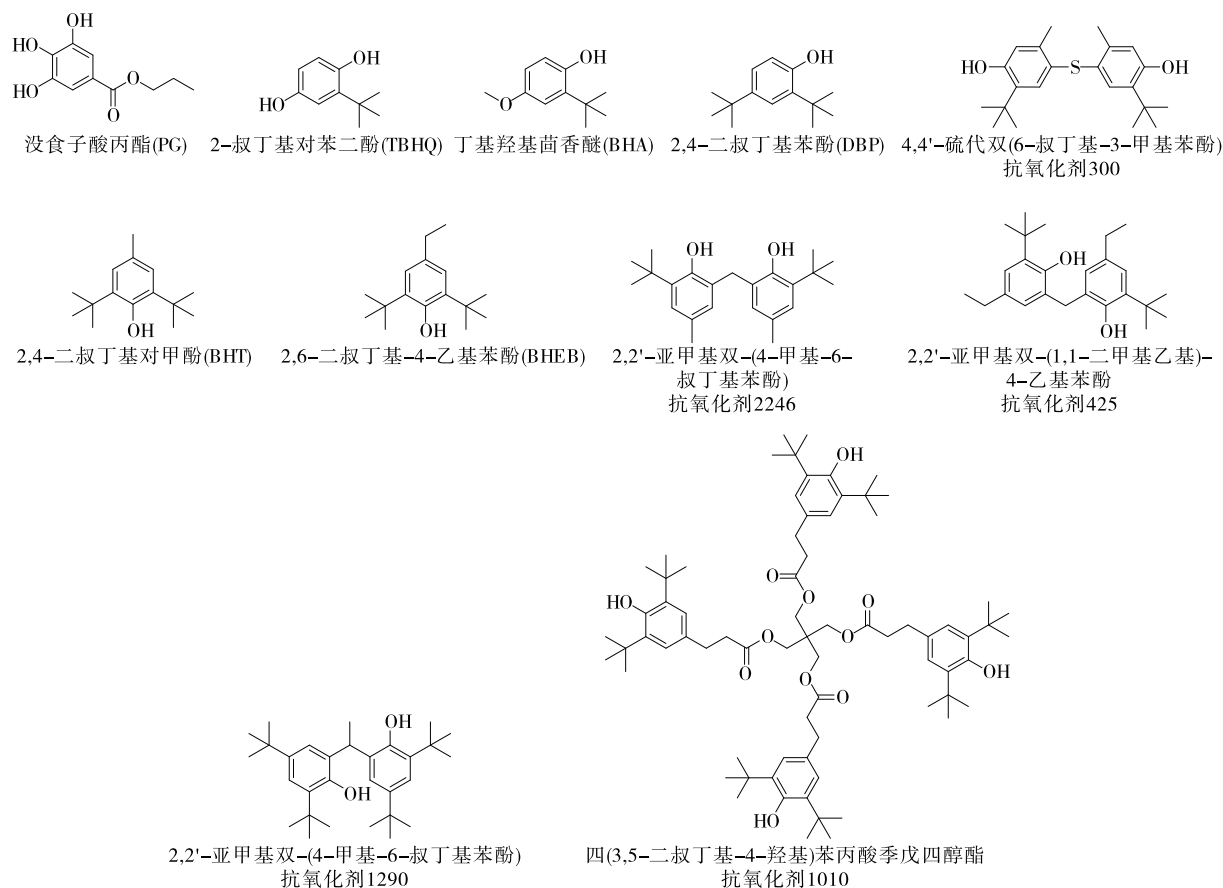


图1 11种抗氧化剂的化学结构

Figure 1 Chemical structures of 11 antioxidants

基模拟物进行迁移行为试验,并考察温度和时间对 PLA 吸管中抗氧化剂 1010 迁移过程的动力学影响,为 PLA 吸管中抗氧化剂的实际迁移风险评估提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

液相色谱仪: Agilent 1260 Infinity 型,配二极管阵列检测器,安捷伦科技有限公司;

电热恒温水浴锅:HWS-28型,上海一恒科学仪器公司;

电子分析天平:ML204型,梅特勒—托利多仪器公司;

涡旋振荡器:MS3型,艾卡(广州)仪器设备有限公司;

高速冷冻离心机:3k-15型,德国西格玛奥德里奇公司。

1.2 材料与试剂

聚乳酸 PLA 吸管、橄榄油:市售;

甲醇、乙腈:色谱纯,德国默克公司;

无水乙醇、冰醋酸:分析纯,广州化学试剂厂;

试验用水为一级水;

没食子酸丙酯(PG)、2-叔丁基对苯二酚(TBHQ)、丁基羟基茴香醚(BHA)、2,4-二叔丁基苯酚(DBP)、抗氧化剂 300、抗氧化剂 264(BHT)、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚(BHEB)、抗氧化剂 2246、抗氧化剂 425、抗氧化剂 1290、抗氧化剂 1010 标准品:纯度 $\geq 99\%$,上海安谱实验科技股份有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 标准曲线溶液的制备

(1) 标准储备液:准确称取 10.0 mg 各抗氧化剂标准物质,用甲醇溶解并定容,配制成质量浓度为 1 000 mg/L 的标准储备溶液,转移至棕色瓶中,于 4℃冰箱冷藏。

(2) 混合标准工作液:吸取各标准储备液进行逐级稀释,分别用 4% 乙酸、10% 乙醇、95% 乙醇和橄榄油等食品模拟液定容,制备标准工作曲线,橄榄油模拟物定容后,使用等体积甲醇进行提取。BHA 和抗氧化剂 300 配制质量浓度为 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0 mg/L 系列标准工作液,其余 9 种抗氧化剂配制质量浓度为 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0 mg/L 系列标准工作液。

1.3.2 试液的制备 按 GB 31604.1—2023 和 GB 5009.156—2016 进行迁移试验,采用 GB 5009.156—2016 中的全浸泡法,以 4% 乙酸、10% 乙醇、95% 乙醇和橄榄油为食品模拟物,70℃迁移 2 h,模拟食品在热灌装、巴氏杀菌或其他热处理等条件下的迁移环境,试验所得浸泡液过滤膜,上机待测。

(1) 水基模拟物(10% 乙醇、4% 乙酸)前处理:将浸泡液恢复至室温后,直接过膜待测。

(2) 油基模拟物(95% 乙醇、橄榄油):称取 5 g 浸泡或加标后的橄榄油,加入 5 mL 甲醇,涡旋 3 min,8 000 r/min 离心 4 min,将上层甲醇过滤膜后待测。

1.3.3 液相色谱条件 色谱柱为 Agilent Poroshell 120 EC-C₁₈(4.6 mm×250 mm, 5 μm);流动相 A 为水,流动相 B 为甲醇;梯度洗脱:0~2 min, 2% B;2~27 min, 2%~100% B;27~40 min, 100% B;40~40.1 min, 100%~2% B;40.1~50 min, 2% B;柱温 30℃;流速 0.8 mL/min;进样量 20 μL;TBHQ 和 BHA 提取波长为 287 nm,其余 9 种抗氧化剂提取波长为 280 nm。

1.3.4 橄榄油模拟物前处理条件优化 对橄榄油进行 11 种抗氧化剂混合标准添加,添加水平为 20 mg/kg,分别使用甲醇、乙醇和乙腈提取,选择回收率最高的溶剂进一步优化提取时间。

1.3.5 标准曲线的绘制及灵敏度确定 分别使用 10% 乙醇、4% 乙酸、95% 乙醇模拟物配制不同浓度的混合标准液,而橄榄油模拟物需通过加标后,使用优化后的最佳条件进行提取。所有浓度点于优化后的色谱条件下进行测定,测定结果使用一次函数拟合曲线。通过对低浓度混合标准液进行稀释,以及对橄榄油进行低水平加标,结合仪器信噪比的 3, 10 倍,分别确定方法的检出限和定量限。

1.3.6 回收率及精密度试验 选择 11 种抗氧化剂呈阴性的 PLA 吸管样品,按试验方法定量限的 1 倍, 2 倍, 10 倍进行标准添加,每个水平重复 6 次,按 GB 5009.156—2016 浸泡后,测定平均回收率,并计算出相对标准偏差。

1.3.7 数据处理 采用 Excel 软件进行数据处理,使用 Origin 8.5 软件绘制图表。

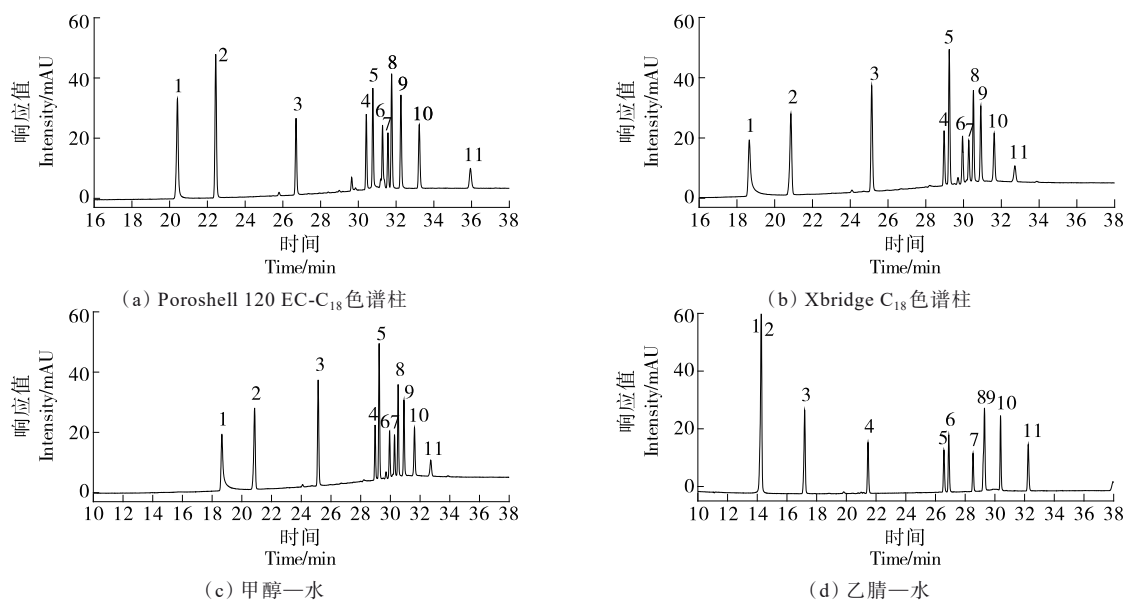
2 结果与分析

2.1 色谱柱和流动相的选择优化

从 11 种抗氧化剂的化学结构上分析,主体结构均为苯环,均具有极性较大的酚羟基,但同时也有醚基和甲基等疏水基团,在反相色谱中,属于中低极性化合物。考虑到其结构相似,选择 Poroshell 120 EC-C₁₈(4.6 mm×250 mm, 5 μm)和 Xbridge C₁₈(4.6 mm×250 mm, 5 μm)色谱柱进行分离效果对比。由图 2 可知,11 种抗氧化剂在 2 种色谱柱下均有较好的分离,Xbridge C₁₈色谱柱的压力小、用时短,但 PG 和 TBHQ 的峰型由于溶剂效应出现拖尾现象。故选择 Poroshell 120 EC-C₁₈色谱柱,11 种抗氧化剂于 39 min 前全部出峰,且均具有良好的响应。此外,采用甲醇—水和乙腈—水进行进一步分离。当以乙腈作为流动相有机相时,由于其极性相对甲醇较小,因此洗脱能力更强,11 种抗氧化剂出峰更早,分析时间更短,拖尾现象也更轻,但部分化合物难以完全分离,如 PG、TBHQ、抗氧化剂 2246 和抗氧化剂 425。当以甲醇—水作为流动相时,11 种抗氧化剂均能较好地分离,而拖尾现象也不明显,因此,确定甲醇—水为流动相。

2.2 橄榄油模拟物提取溶剂的选择

使用橄榄油作为油基模拟物时,由于橄榄油不能直



1. PG 2. TBHQ 3. BHA 4. DBP 5. 抗氧化剂 300 6. BHT 7. BHEB 8. 抗氧化剂 2246 9. 抗氧化剂 425 10. 抗氧化剂 1290 11. 抗氧化剂 1010

图2 11种抗氧化剂的色谱图

Figure 2 Chromatograms of 11 antioxidants ($\lambda=280\text{ nm}$)

接进样测定,因此需要使用溶剂进行提取,再进行测定。由图3可知,乙醇和乙腈的回收率较低,可能是其极性较低。11种抗氧化剂极性较低,在提取过程中能与溶剂形成稳定的作用力,但两相分散混合并再次分层后,部分油脂溶于乙醇和乙腈中,对目标物具有一定的物理吸附作用,导致回收率较低。甲醇的回收率较高,可能是其碳链相对于乙醇更短,因此极性较大,即使与橄榄油混合后,仍能与其有效分离,且极性也与11种抗氧化剂的相近,同时能与其酚羟基形成氢键作用力,因此提取效率也较高。因此,选择甲醇作为提取溶剂。

2.3 橄榄油模拟物提取时间优化

以甲醇为提取溶剂对橄榄油模拟物进行提取,提取时间较短时,目标物未能完全被提取;提取时间过长时,两相液滴分散程度大,影响分层效果,也可能影响回收率。由图4可知,随着提取时间的延长,11种抗氧化剂回收率上升明显,是由于采用涡旋提取的方式,在短时间内,由于橄榄油黏度较大,未能被充分分散,导致两相未充分混合,分配次数较低,所以回收率较低。当提取时间为3 min时,回收率基本达到最大值,说明甲醇和橄榄油通过充分混合,目标物在两相之间达到分配平衡。之后

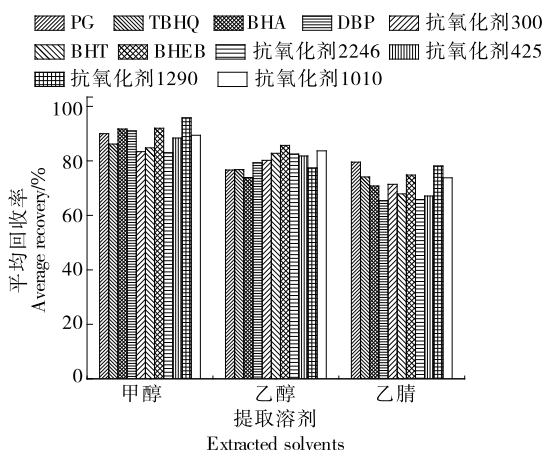


图3 提取溶剂对橄榄油中11种抗氧化剂回收率的影响
Figure 3 Effect of extracted solvents on recovery of 11 antioxidants in olive oil ($n=6$)

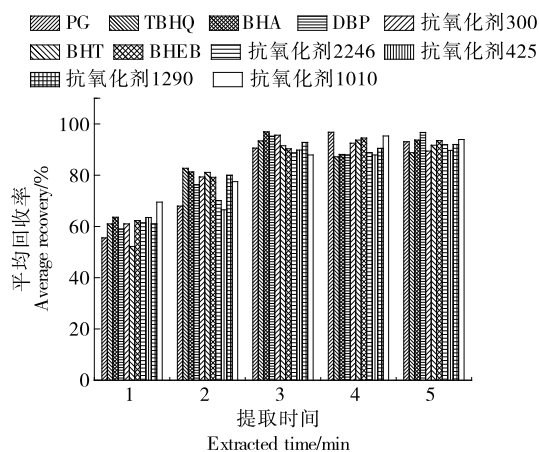


图4 提取时间对橄榄油中11种抗氧化剂回收率的影响
Figure 4 Effect of extracted time on recovery of 11 antioxidants in olive oil ($n=6$)

继续延长提取时间,回收率不再明显增加,考虑到提取 3 min 时,回收率基本 $\geq 85\%$,因此只对橄榄油模拟物提取一次即可,故选择提取时间为 3 min,提取次数为 1 次。

2.4 不同模拟物的线性关系和检出限

由表 1 和表 2 可知,11 种抗氧化剂均具有良好的线性关系,相关系数(R^2)均 ≥ 0.998 。11 种抗氧化剂的方法检出限和定量限分别为 0.15~0.40,0.5~1.5 mg/L。

2.5 回收率和精密度

由表 3 可知,11 种抗氧化剂在 4 种食品模拟物中的加标回收率为 83.2%~102.8%,相对标准偏差(RSD)为 0.64%~8.59%,表明试验方法的回收率和精密度良好,符合一般测定要求。

2.6 实际样品测定

采用试验方法对 5 款不同品牌(分别标记为 A、B、C、D、E)市售 PLA 吸管中 11 种抗氧化剂的迁移量进行测试,其中 A、B、C 品牌适用温度为 $-10\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、D 品牌适用温度为 $-5\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、E 品牌未明确标注适用温度,A、B、C、E 品牌均为乳白色、D 品牌为蓝色。结果表明,70 $^{\circ}\text{C}$ 下迁移 2 h,样品在 10% 乙醇和 4% 乙酸食品模拟物中均未检出抗氧

化剂,而在 95% 乙醇和橄榄油食品模拟物中有 2 个样品(A 和 C 品牌)检出抗氧化剂 1010,95% 乙醇中的迁移量分别为 9.45,10.91 mg/kg,橄榄油中的迁移量分别为 8.33,9.27 mg/kg。表明抗氧化剂在油基食品模拟物的溶解性更好,PLA 吸管与表面含油脂的食品接触时迁移出抗氧化剂的风险较高;抗氧化剂 1010 的检出与样品耐热宣称直接相关,检出的 A、C 品牌均明确标注适用温度上限 70 $^{\circ}\text{C}$,低耐热宣称(D 品牌,50 $^{\circ}\text{C}$ 上限)及无温度宣称(E 品牌)样品中均未检出,印证 PLA 吸管标注的耐热性需求是抗氧化剂 1010 添加的核心驱动;同一耐热宣称下 B 品牌未检出抗氧化剂 1010,反映不同品牌在抗氧化剂种类选择、添加量或加工工艺上的配方差异,是检出结果分化的关键。

3 迁移规律分析

3.1 模拟物对 11 种抗氧化剂迁移量的影响

按照 GB 31604.1—2023 和 GB 5009.156—2016 的要求,对样品进行批量迁移试验,经测定后发现,阳性样品中只测得抗氧化剂 1010 的迁移量,且在水基模拟物中均

表 1 不同模拟物中 11 种抗氧化剂的线性方程、相关系数、检出限和定量限
Table 1 Linear equation, correlation coefficients (R^2), limits of detection (LODs), and limits of quantitation (LOQs) of 11 antioxidants in different simulants

化合物	模拟物	线性方程	相关系数 R^2	LOD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
PG	10% 乙醇	$y=35.915\ 5x-33.297\ 6$	0.998 7	0.3	1.0
	4% 乙酸	$y=64.626\ 5x-10.626\ 1$	0.999 6		
TBHQ	10% 乙醇	$y=10.895\ 0x-6.850\ 7$	0.999 2	0.2	0.6
	4% 乙酸	$y=27.891\ 2x-24.547\ 7$	0.998 4		
BHA	10% 乙醇	$y=38.383\ 9x+1.614\ 7$	0.999 9	0.15	0.5
	4% 乙酸	$y=26.419\ 7x+0.346\ 9$	0.999 9		
DBP	10% 乙醇	$y=16.478\ 3x+9.896\ 2$	0.999 2	0.2	0.6
	4% 乙酸	$y=13.526\ 6x-0.437\ 5$	0.999 4		
抗氧化剂 300	10% 乙醇	$y=43.036\ 1x+4.195\ 5$	0.999 5	0.15	0.5
	4% 乙酸	$y=20.955\ 5x-4.710\ 4$	0.999 0		
BHT	10% 乙醇	$y=13.973\ 9x+0.254\ 7$	0.999 6	0.3	1.0
	4% 乙酸	$y=8.591\ 9x-1.361\ 1$	0.999 3		
BHEB	10% 乙醇	$y=12.026\ 3x-2.474\ 0$	0.999 5	0.3	1.0
	4% 乙酸	$y=8.507\ 0x-2.478\ 5$	0.999 2		
抗氧化剂 2246	10% 乙醇	$y=18.358\ 8x-3.125\ 6$	0.999 4	0.2	0.6
	4% 乙酸	$y=12.024\ 5x-4.326\ 8$	0.999 3		
抗氧化剂 425	10% 乙醇	$y=17.301\ 1x-2.536\ 8$	0.999 3	0.3	1.0
	4% 乙酸	$y=11.938\ 4x-5.187\ 3$	0.999 1		
抗氧化剂 129	10% 乙醇	$y=14.740\ 6x-2.952\ 9$	0.999 1	0.3	1.0
	4% 乙酸	$y=10.888\ 5x-5.000\ 9$	0.999 0		
抗氧化剂 1010	10% 乙醇	$y=8.311\ 7x-0.772\ 1$	0.999 8	0.3	1.0
	4% 乙酸	$y=5.637\ 6x-2.123\ 1$	0.999 0		

表 2 油基模拟物中 11 种抗氧化剂的线性方程、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Linear equation, correlation coefficients (R^2), limits of detection (LODs), and limits of quantitation (LOQs) of 11 antioxidants in oil-based stimulant

化合物	模拟物	线性方程	相关系数 R^2	LOD/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	LOQ/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
PG	95% 乙醇	$y=37.167\ 7x-11.772\ 6$	0.998\ 9	0.3	1.0
	橄榄油	$y=35.175\ 6x-15.777\ 8$	0.999\ 2	0.4	1.2
TBHQ	95% 乙醇	$y=18.815\ 9x+6.678\ 2$	0.999\ 4	0.2	0.6
	橄榄油	$y=23.862\ 4x-28.254\ 6$	0.999\ 5	0.3	1.0
BHA	95% 乙醇	$y=28.794\ 0x+2.515\ 8$	0.999\ 1	0.15	0.5
	橄榄油	$y=24.386\ 4x+2.686\ 4$	0.999\ 2	0.2	1.5
DBP	95% 乙醇	$y=17.868\ 8x+1.380\ 9$	0.999\ 4	0.2	0.6
	橄榄油	$y=12.088\ 1x+5.256\ 3$	0.999\ 7	0.3	1.0
抗氧化剂 300	95% 乙醇	$y=32.019\ 0x+18.514\ 0$	0.999\ 6	0.15	0.5
	橄榄油	$y=34.045\ 3x+5.226\ 6$	0.999\ 2	0.2	1.5
BHT	95% 乙醇	$y=15.758\ 6x+3.940\ 1$	0.999\ 0	0.3	1.0
	橄榄油	$y=12.421\ 7x+1.358\ 7$	0.999\ 2	0.4	1.2
BHEB	95% 乙醇	$y=11.457\ 8x+1.167\ 4$	0.999\ 1	0.3	1.0
	橄榄油	$y=14.531\ 2x+3.531\ 3$	0.998\ 8	0.4	1.2
抗氧化剂 2246	95% 乙醇	$y=20.555\ 3x+0.899\ 3$	0.999\ 7	0.2	0.6
	橄榄油	$y=14.538\ 6x-5.384\ 2$	0.999\ 2	0.3	1.0
抗氧化剂 425	95% 乙醇	$y=19.357\ 9x+3.711\ 0$	0.999\ 1	0.3	1.0
	橄榄油	$y=21.445\ 8x-2.564\ 7$	0.999\ 3	0.4	1.2
抗氧化剂 129	95% 乙醇	$y=13.848\ 8x+1.238\ 2$	0.999\ 3	0.3	1.0
	橄榄油	$y=10.867\ 4x-11.586\ 4$	0.999\ 0	0.4	1.2
抗氧化剂 1010	95% 乙醇	$y=9.139\ 3x+1.511\ 8$	0.999\ 1	0.3	1.0
	橄榄油	$y=8.457\ 5x-1.686\ 4$	0.999\ 7	0.4	1.2

未检出,因此,选择抗氧化剂 1010 迁移量较高的样品作为试验对象,同时使用油基模拟物进一步考察其迁移规律。

3.2 温度对抗氧化剂 1010 迁移量的影响

使用 95% 乙醇模拟物分别于 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 $^{\circ}\text{C}$ 下浸泡 2 h,以考察 PLA 吸管中抗氧化剂 1010 的迁移情况。由图 5 可知,温度越高,抗氧化剂 1010 迁移量越高。当温度为 10~50 $^{\circ}\text{C}$ 时,抗氧化剂 1010 的迁移量随温度上升呈明显的变化趋势,当温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 时,迁移量基本达到最大值。这可能是低温条件下,分子运动较慢,因此迁移速率低,同时,PLA 材料在常温下能保持一定的强度和刚性,继续升高温度后,材料脆性增加,开始发生断裂,加速释放抗氧化剂 1010,而当温度 $>60\ ^{\circ}\text{C}$ 时,材料进一步从玻璃态转为高弹态,弹性模量骤降,发生永久变形,抗氧化剂 1010 被完全释放^[27]。当温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 时,抗氧化剂 1010 的迁移量未明显下降,说明抗氧化剂 1010 在温度 $<70\ ^{\circ}\text{C}$ 时,热稳定性良好。

3.3 时间对抗氧化剂 1010 迁移量的影响

由图 6 可知,当温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,抗氧化剂 1010 的迁移速率在 2 h 内较快,5 h 后基本达到最大值。当温度为

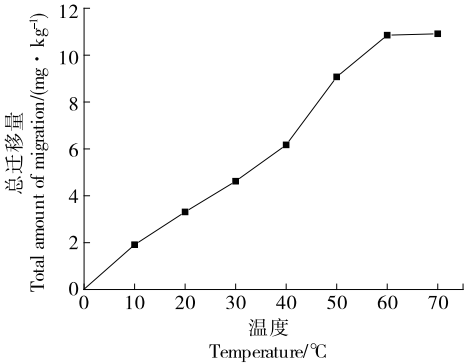


图 5 温度对抗氧化剂 1010 迁移量的影响

Figure 5 Effect of temperature on migration volume of antioxidant 1010

60 $^{\circ}\text{C}$ 时,抗氧化剂 1010 的迁移速率在 2 h 内更快,在 2 h 时达到最大值,后续延长时间,迁移量不再明显增加或降低。随着温度的上升,PLA 材料中的长链开始断裂,内部空间增大,且分子运动速率加快,减少了迁移过程所需的总时间。由于酚类抗氧化剂的热稳定性均较好,因此在

表 3 11 种抗氧化剂在不同食品模拟物中的回收率及相对标准偏差

Table 3 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) of 11 antioxidants in different food simulants				
模拟物	化合物	添加量	回收率/%	相对标准偏差/%
10% 乙醇	PG	1, 2, 10 mg/L	96.1, 94.6, 91.7	3.42, 0.64, 7.94
	TBHQ	1, 2, 10 mg/L	88.6, 95.8, 92.1	8.59, 8.43, 6.26
	BHA	0.5, 1.0, 5.0 mg/L	100.2, 98.3, 100.6	1.01, 1.16, 1.08
	DBP	1, 2, 10 mg/L	93.8, 90.5, 95.9	3.83, 6.23, 1.46
	抗氧化剂 300	0.5, 1.0, 5.0 mg/L	91.8, 88.7, 92.6	1.81, 1.82, 3.46
	BHT	1, 2, 10 mg/L	98.3, 93.7, 91.3	2.50, 1.65, 2.60
	BHEB	1, 2, 10 mg/L	95.2, 94.1, 98.5	1.24, 1.55, 2.72
	抗氧化剂 2246	1, 2, 10 mg/L	92.4, 93.2, 98.4	2.18, 1.98, 2.92
	抗氧化剂 425	1, 2, 10 mg/L	96.7, 96.1, 99.1	1.52, 2.10, 3.31
	抗氧化剂 1290	1, 2, 10 mg/L	96.2, 90.8, 99.6	2.05, 1.62, 3.62
	抗氧化剂 1010	1, 2, 10 mg/L	90.7, 94.2, 89.4	1.84, 2.93, 4.08
4% 乙酸	PG	1, 2, 10 mg/L	96.2, 88.9, 91.8	3.55, 0.99, 0.63
	TBHQ	1, 2, 10 mg/L	98.6, 91.1, 88.4	4.56, 2.38, 2.65
	BHA	0.5, 1.0, 5.0 mg/L	96.8, 98.7, 97.7	1.29, 2.61, 0.69
	DBP	1, 2, 10 mg/L	98.7, 101.2, 100.3	3.79, 2.21, 3.41
	抗氧化剂 300	0.5, 1.0, 5.0 mg/L	102.7, 90.8, 93.5	4.69, 6.32, 4.91
	BHT	1, 2, 10 mg/L	102.8, 98.0, 100.7	1.36, 3.95, 1.15
	BHEB	1, 2, 10 mg/L	96.8, 94.9, 96.9	1.79, 6.29, 4.39
	抗氧化剂 2246	1, 2, 10 mg/L	97.1, 89.9, 96.3	1.26, 2.64, 3.45
	抗氧化剂 425	1, 2, 10 mg/L	97.2, 99.1, 94.5	1.69, 2.71, 2.18
	抗氧化剂 1290	1, 2, 10 mg/L	99.8, 100.6, 94.5	1.96, 4.77, 1.98
	抗氧化剂 1010	1, 2, 10 mg/L	99.9, 96.2, 95.6	1.42, 4.84, 1.28
95% 乙醇	PG	1, 2, 10 mg/kg	89.4, 91.6, 95.2	3.38, 2.54, 1.63
	TBHQ	1, 2, 10 mg/kg	90.5, 91.3, 92.8	2.54, 2.87, 7.58
	BHA	0.5, 1.0, 5.0 mg/kg	94.5, 97.9, 99.1	1.78, 1.15, 1.02
	DBP	1, 2, 10 mg/kg	97.2, 101.6, 98.1	2.06, 0.51, 0.71
	抗氧化剂 300	0.5, 1.0, 5.0 mg/kg	92.4, 93.3, 98.6	2.70, 1.04, 0.84
	BHT	1, 2, 10 mg/kg	99.7, 94.9, 97.4	3.58, 1.26, 1.26
	BHEB	1, 2, 10 mg/kg	102.5, 96.1, 96.2	1.73, 1.21, 0.86
	抗氧化剂 2246	1, 2, 10 mg/kg	93.5, 95.6, 97.1	1.34, 0.78, 0.85
	抗氧化剂 425	1, 2, 10 mg/kg	94.8, 97.3, 97.9	2.10, 1.47, 0.92
	抗氧化剂 1290	1, 2, 10 mg/kg	89.3, 96.6, 97.5	5.53, 1.33, 0.87
	抗氧化剂 1010	1, 2, 10 mg/kg	91.4, 90.4, 96.2	4.03, 1.19, 1.04
橄榄油	PG	1, 2, 10 mg/kg	92.6, 94.8, 89.3	3.99, 3.53, 4.97
	TBHQ	1, 2, 10 mg/kg	93.2, 85.8, 91.5	7.37, 4.92, 4.96
	BHA	0.5, 1.0, 5.0 mg/kg	93.6, 90.6, 84.9	4.39, 3.14, 6.81
	DBP	1, 2, 10 mg/kg	89.6, 85.3, 88.5	2.62, 5.86, 5.19
	抗氧化剂 300	0.5, 1.0, 5.0 mg/kg	88.1, 85.9, 84.5	3.87, 2.84, 7.01
	BHT	1, 2, 10 mg/kg	83.9, 89.8, 85.3	6.61, 5.22, 5.11
	BHEB	1, 2, 10 mg/kg	90.1, 91.1, 94.8	6.15, 5.76, 5.47
	抗氧化剂 2246	1, 2, 10 mg/kg	83.2, 93.6, 90.0	6.16, 5.61, 5.44
	抗氧化剂 425	1, 2, 10 mg/kg	94.5, 85.6, 83.7	5.08, 2.62, 5.31
	抗氧化剂 1290	1, 2, 10 mg/kg	83.8, 84.1, 88.1	7.04, 7.33, 4.21
	抗氧化剂 1010	1, 2, 10 mg/kg	94.7, 91.7, 87.0	5.88, 4.68, 5.12

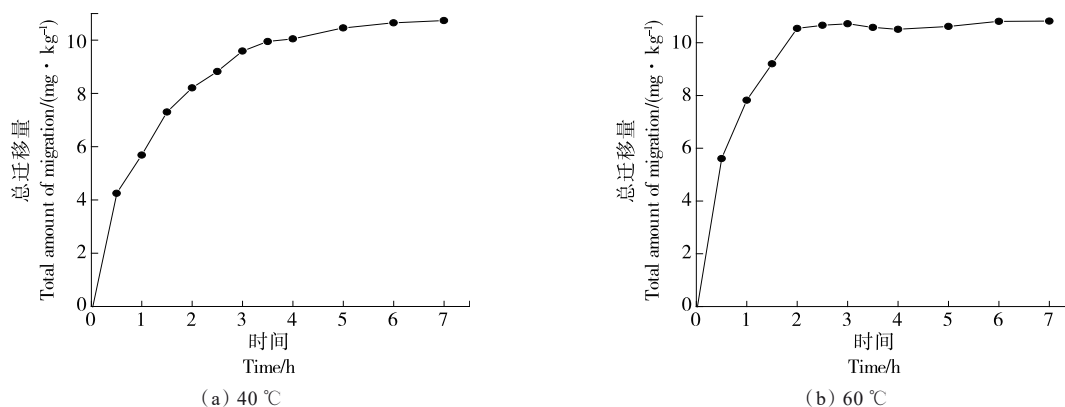


图6 时间对抗氧化剂1010迁移量的影响

Figure 6 Effect of time on migration volume of antioxidant 1010

迁移过程中,可使用更高的温度浸泡样品,但考虑到PLA吸管的实际应用场景,40,60 °C下的迁移规律更具有参考意义。

4 结论

建立了一种高效液相色谱法测定聚乳酸吸管中11种抗氧化剂在4种食品模拟物中迁移量的方法。结果表明,使用甲醇对橄榄油模拟物进行提取,11种抗氧化剂在最优的色谱洗脱条件下实现了完全基线分离,且峰型较好,响应度较高。该方法灵敏度高、准确度高且重现性好,能够满足食品模拟物中聚乳酸吸管中11种抗氧化剂迁移量的检测需求。酚类抗氧化剂在油基模拟物中的迁移总量更大,迁移速率也较快,且迁移总量与温度和时间呈对数函数关系。从食品安全角度考虑,需要对聚乳酸吸管进行更好规范、引导和监管。后续可通过标准添加的方法进一步模拟其他抗氧化剂的迁移规律,以完善行业对抗氧化剂在吸管中应用的理论基础。

参考文献

- [1] 刁晓倩, 翁云宣, 宋鑫宇, 等. 国内外生物降解塑料产业发展现状[J]. 中国塑料, 2020, 34(5): 123-135.
- [2] Diao X Q, Weng Y X, Song X Y, et al. Current development situation of biodegradable plastic industry in China and abroad [J]. China Plastics, 2020, 34(5): 123-135.
- [3] 朱天戈, 杨勇. 可生物降解塑料行业及标准化现状浅析[J]. 新材料产业, 2021(6): 21-25.
- [4] Zhu T G, Yang R. Brief analysis of the biodegradable plastics industry and standardization status[J]. Advanced Materials Industry, 2021(6): 21-25.
- [5] 彭强, 高挺, 劳志超, 等. 可生物降解塑料研究进展[J]. 橡塑技术与装备, 2024, 50(8): 56-64.
- [6] Peng Q, Gao T, Lao Z C, et al. Research progress on biodegradable plastics[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2024, 50(8): 56-64.

- [7] Auras R A, Lim L T, Selke S E M, et al. Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, applications, and end of life[M]. New York: John Wiley & Sons, 2022: 3-9.
- [8] 刘丰颖, 李伟, 彭新洋, 等. 聚乳酸的制备、改性及应用进展研究[J]. 塑料科技, 2024, 52(5): 156-160.
- [9] Liu F J, Li W, Peng X Y, et al. Study on preparation, modification and application progress of polylactic acid[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(5): 156-160.
- [10] 俞学如, 陈森, 梁思嘉, 等. 可降解塑料的使用现状及其潜在环境风险[J]. 环境化学, 2023, 42(1): 29-40.
- [11] Yu X R, Chen S, Liang S J, et al. Current use of biodegradable plastics and their potential environmental risks[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(1): 29-40.
- [12] De Albuquerque T L, Marques J E J, De Queiroz L P, et al. Polylactic acid production from biotechnological routes: a review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 186: 933-951.
- [13] 李鑫榕, 梁诗滢, 胥菲菲, 等. 新型生物可降解材料聚乳酸的研究进展[J]. 广州化工, 2024, 52(22): 10-12.
- [14] Li X R, Liang S Y, Xu F F, et al. Research progress on new biodegradable material polylactic acid[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2024, 52(22): 10-12.
- [15] 胡预龙, 张如强, 李文俊, 等. 生物可降解食品包装材料的进展[J]. 精细化工, 2025, 42(6): 1 211-1 220.
- [16] Hu Y L, Zhang R Q, Li W J, et al. Research progress on biodegradable food packaging materials[J]. Fine Chemicals, 2025, 42(6): 1 211-1 220.
- [17] 江星. 可降解材料在一次性吸管方面的应用研究趋势[J]. 大众标准化, 2025(12): 112-114.
- [18] Jiang X. Research trends in the application of degradable materials for disposable straws[J]. Popular Standardization, 2025(12): 112-114.
- [19] 胡云, 刘源. 可生物降解食品接触材料中非有意添加物的鉴定和风险评估研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(17): 363-372.
- [20] Hu Y, Liu Y. Research progress in the identification and health

- risk assessment of non-intentionally added substances in biodegradable food contact materials[J]. Food Science, 2023, 44(17): 363-372.
- [12] 曾莉, 林黛琴, 聂绍丽, 等. 可降解食品接触材料及制品性能和风险分析[J]. 江西化工, 2023, 39(5): 1-6.
- Zeng L, Lin D Q, Nie S L, et al. Performance and risk analysis of degradable food contact materials and products[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2023, 39(5): 1-6.
- [13] 朱李娜, 曹慧, 王瑾, 等. HPLC-MS/MS法测定可降解食品接触材料中有机磷阻燃剂向食品模拟物的迁移[J]. 食品与机械, 2025, 41(10): 223-234.
- Zhu L N, Cao H, Wang J, et al. Migration of organophosphate flame retardants from biodegradable food contact materials into food simulants by HPLC-MS/MS[J]. Food & Machinery, 2025, 41(10): 223-234.
- [14] Zhang L Y, Wei C Q, Yang J P. Application research of degradable materials for food contact products and related quality and safety requirements[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(7): 2 303-2 308.
- [15] 张株瑞, 杨青华, 童星, 等. 基于 FT-IR 和 GC-MS 分析市售 PLA 吸管中挥发性物质[J]. 食品科学, 2022, 43(24): 258-265.
- Zhang Z R, Yang Q H, Tong X, et al. Analysis of volatiles in commercially available polylactic acid straws using Fourier transform infrared spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2022, 43(24): 258-265.
- [16] 吴景杰, 叶蕾, 支朝晖, 等. 基于 UHPLC-QTOF MS 的 PLA 吸管中未知物的筛查识别[J]. 分析测试学报, 2021, 40(11): 1 627-1 632.
- Wu J J, Ye L, Zhi Z H, et al. Identification of migrants from polylactic acid straws by ultrahigh performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(11): 1 627-1 632.
- [17] 张株瑞. 聚乳酸吸管中挥发性有机物的筛查与初级芳香胺的迁移研究[D]. 广州: 暨南大学, 2023: 8-19.
- Zhang Z R. Screening of volatile organic compounds in polylactic acid straws and migration of primary aromatic amines[D]. Guangzhou: Jinan University, 2023: 8-19.
- [18] 诸葛海涛, 张阳, 闻诚, 等. LC-MS法测定可降解塑料包装产品中紫外吸收剂和抗氧化剂的迁移量[J]. 中国高科技, 2022(21): 131-133.
- Zhuge H T, Zhang Y, Wen C, et al. Determination of the migration of ultraviolet absorbers and antioxidants in biodegradable plastics packaging products by LC-MS[J]. China High-Tech, 2022(21): 131-133.
- [19] 蔡翔宇, 陈璐, 吴玉杰, 等. 高效液相色谱—串联质谱法同时测定聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚乙烯复合食品接触材料中 16 种抗氧化剂特定迁移量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(15): 5 974-5 982.
- Cai X Y, Chen L, Wu Y J, et al. Simultaneous determination of specific migration limits of 16 kinds of antioxidants in food contact polyethylene glycol terephthalate/polyethylene composite materials by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(15): 5 974-5 982.
- [20] 王燕飞, 郑伟龙, 张帅, 等. 食品塑料接触材料中有害物质的迁移研究现状[J]. 化工管理, 2023(12): 158-161.
- Wang Y F, Zheng W L, Zhang S, et al. Research status of migration of harmful substances in food plastic contact materials[J]. Chemical Enterprise Management, 2023(12): 158-161.
- [21] 刘泽, 王玮, 孙枫林, 等. 食品接触塑料中抗氧化剂迁移及潜在危害的研究进展[J]. 预防医学论坛, 2023, 29(3): 233-240.
- Liu Z, Wang W, Sun F L, et al. Research progress on migration and potential hazards of antioxidants in food contact plastics[J]. Preventive Medicine Tribune, 2023, 29(3): 233-240.
- [22] 董桦, 黎梓城, 汪龙飞, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法同时测定食品接触材料及制品中 9 种抗氧化剂迁移量[J]. 分析测试学报, 2021, 40(3): 377-382.
- Dong B, Li Z C, Wang L F, et al. Simultaneous determination of specific migration amounts of 9 antioxidants in plastic food contact materials by ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(3): 377-382.
- [23] 蒲晨露, 李根. 食品接触材料中污染物分析技术的研究进展[J]. 中国塑料, 2023, 37(2): 113-120.
- Pu C L, Li G. Research progress in analytic technology of contaminants in food packaging[J]. China Plastics, 2023, 37(2): 113-120.
- [24] 胡云, 邹勇平, 周元元, 等. 高效液相色谱法测定聚乳酸吸管中甲醛迁移量[J]. 食品与机械, 2024, 40(2): 51-56, 90.
- Hu Y, Zou Y P, Zhou Y Y, et al. Migration quality of formaldehyde in the polylactic acid straw detected by HPLC[J]. Food & Machinery, 2024, 40(2): 51-56, 90.
- [25] 陶强, 吴雄杰, 朱东波, 等. 食品接触用生物可降解塑料吸管的安全性分析[J]. 塑料工业, 2025, 53(5): 120-125.
- Tao Q, Wu X J, Zhu D B, et al. Safety analysis of biodegradable plastic straws for food contact[J]. China Plastics Industry, 2025, 53(5): 120-125.
- [26] 陈彦荣, 张博, 韩颜蓉, 等. 生物质基食品包装材料研究进展[J]. 食品与机械, 2025, 41(10): 203-212.
- Chen Y R, Zhang B, Han Y R, et al. Research progress of biomass-based food packaging materials[J]. Food & Machinery, 2025, 41(10): 203-212.
- [27] 母广明. 聚乳酸改性复合材料的制备及性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2025: 35-49.
- Mu G M. Study on the preparation and properties of polylactic acid modified composites[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2025: 35-49.