

食品接触用聚乳酸降解性及其中的化学物质迁移

张株瑞¹, 胡长鹰^{1,2}

(1.暨南大学 包装工程学院, 广东 珠海 510000; 2.暨南大学 食品科学与工程系, 广州 510000)

摘要: **目的** 介绍食品接触用聚乳酸 (PLA) 的降解行为及其中的化学物质的迁移情况, 为食品接触用 PLA 的安全性和环保性, 以及完善相关法规提供资料。**方法** 对 PLA 的特性, 食品接触用 PLA 中重金属、添加剂和低聚物的迁移, PLA 及其复合材料的降解等方面进行分析和总结。**结果** PLA 不仅有与传统塑料一样的安全隐患, 还具有其自身降解产物迁移带来的安全问题。PLA 的降解性受到多种因素的影响, 除了受到自身性质的影响, 还与共聚物的性质有关。**结论** 目前食品接触用 PLA 仍存在多种挑战, 随着食品接触用 PLA 越来越广泛的应用, 对其安全性和环保性进行深入研究非常必要。

关键词: 聚乳酸; 迁移; 降解; 食品安全; 环保

中图分类号: TS201.6; TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)17-0047-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.17.006

Degradability of Polylactic Acid for Food Contact and the Migration of Its Chemical Substances

ZHANG Zhu-rui¹, HU Chang-yong^{1,2}

(1.College of Packaging Engineering, Jinan University, Zhuhai 519000, China;

2.Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510000, China)

ABSTRACT: The work shows the research related to the degradation behaviour of PLA for food contact and the migration of its chemical substances. The work aims to provide information for the safety and environmental protection of polylactic acid (PLA) for food contact and the improvement of relevant laws and regulations. In addition in the work, the characteristics of PLA, the migration of heavy metals, additives and oligomers in PLA for food contact, and the degradation of PLA together with its composites are analyzed and summarized. Results show that PLA not only bears the same potential safety hazards as traditional plastics, but also has the safety problems caused by the migration of self-degradation products. The degradability of PLA is affected by a variety of factors, not only by its own properties, but also by the properties of copolymers. Conclusions could be drawn that there are still many challenges in the utilization of PLA for food contact. With the increasingly extensive application of PLA for food contact, it is necessary to carry out in-depth research on its safety and environmental protection.

KEY WORDS: polylactic acid; migration; degradation; food safety; environmental protection

2020 年 1 月, 国家发展改革委、生态环境部印发《关于进一步加强塑料污染治理的意见》, 提出到 2020 年底, 在地级以上城市建成区、景区景点的餐

饮堂食服务中禁止使用不可降解的一次性刀、叉、勺, 全国范围餐饮行业禁止使用不可降解的一次性塑料吸管。随着限塑令的执行, 不少商家使用由可降解材

收稿日期: 2021-05-17

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFC1603205, 2018YFC1603200); 国家自然科学基金 (31571762)

作者简介: 张株瑞 (1998—), 女, 暨南大学硕士生, 主攻食品包装技术与安全。

通信作者: 胡长鹰 (1968—), 女, 博士, 暨南大学教授、博导, 主要研究方向为食品包装技术与安全、功能性食品。

料制备的一次性餐具来代替原有的一次性塑料餐具。

在评估可降解材料和制品时,经常会忽略其在使用阶段的性能,特别是当其用于食品接触时,是否会引起食品安全问题。我国目前也尚无针对食品接触用可降解材料和制品的国家食品安全标准,并且可降解材料的相关标准、可降解认证体系并不完善,使得现有的可降解制品鱼龙混杂,也出现了假冒可降解材料的行为。

目前市面上存在较多的是由聚乳酸(Polylactic Acid, PLA)制成的一次性可降解餐具。聚乳酸是一种非常有潜力的绿色包装材料,可由生物质资源中的多糖和淀粉等物质糖化、发酵后产生乳酸,乳酸再经聚合制备而成^[1-3],并且聚乳酸分子的酯键易水解成醇和酸,在自然条件下降解生成二氧化碳和水,具有良好的降解性能^[4]。使用 PLA 可以减少对石油资源的依赖和对环境的破坏。食品接触用 PLA 的安全性尚未得到很好的验证,并且对其使用后的完全降解行为也没有进行深入研究。文中对 PLA 的特性、食品接触用 PLA 中化学物质迁移、PLA 及其复合材料的降解等方面进行综述,以期为食品接触用 PLA 的安全性和环保性,以及完善相关法规提供资料。

1 聚乳酸

聚乳酸属于热塑性、脂肪族聚酯,构成单元为乳酸单体,其分子式结构见图 1^[5]。由于乳酸具有旋光性,因此 PLA 也存在聚 D-乳酸(PDLA)、聚 L-乳酸(PLLA)和聚 DL-乳酸(PDLLA)等旋光异构体^[6]。其中,PLLA 和 PDLA 均为热塑性结晶性聚合物,结晶度可高达 60%,PDLLA 是无定形的透明材料,不同 PLA 旋光异构体的结构和性质差异见表 1^[7-9]。

聚乳酸的分子结构中存在对称性的结晶结构,使其具有良好的力学性能和物理性能,可以满足不

同产品的使用要求^[10]。受其分子结晶性的影响,聚乳酸的耐热性一般,非结晶型和半结晶型聚乳酸的玻璃化温度为 50~60 ℃,超过这个温度,强度和模量都会下降,结晶型聚乳酸的熔点可达 180 ℃,具有较好的耐热性^[11]。由于聚乳酸的熔融温度、熔体粘度适中,适用于多种成型加工方法,如吹塑、热塑、模压等^[12]。此外聚乳酸还具有很好的溶液成膜性,可以采用流延制膜法制备薄膜。聚乳酸结晶行为对聚乳酸的分子结构,改善材料的加工、使用和降解性能都有着重要作用^[13-14]。相对于非结晶型、半结晶型聚乳酸,结晶型聚乳酸的分子链立构规整度高,表现出坚硬、脆性大、韧性弱的特点,同时分子链的解聚降解困难、降解速率较慢^[15-16]。

PLA 具有良好的加工性能、机械强度、透气性和生物相容性,以及在堆肥条件下和在土壤中均可生物降解^[17]。PLA 的力学性能与聚苯乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯类似^[18-19],这也为其作为食品接触材料在包装上的应用奠定了基础^[20]。PLA 较弱的阻隔性、较低的热变形温度和固有的脆性使其在应用上受到了一定的限制^[21-23]。为了改善 PLA 的性能,增加其在包装领域的应用范围,通常会对 PLA 进行改性^[24-25]。如 Xu 等^[26]将不同比例的纳米原纤化纤维素(NFC,质量分数为 0~8%)、乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC,质量分数为 0~10%)和 PLA 熔融共挤出制备薄膜,使复合材料的延展性和柔韧性增加,改善了 PLA 复合材料的热稳定性。Rasheed 等^[27]通过热压技术制备了聚乳酸、聚乳酸-聚丁二酸丁二醇酯

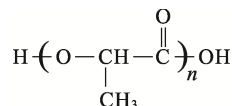


图 1 聚乳酸分子结构式

Fig.1 Molecular structure of polylactic acid

表 1 聚乳酸的性质
Tab.1 Properties of polylactic acid

性能	分子结构式	固体结构	熔点/℃	玻璃化转变温度/℃	热分解温度/℃	断裂伸长率/%	断裂强度/MPa	溶解度
PLDA (d-PLA)	$\left(\text{O}-\underset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right)_n$	结晶性	180		215	24~30	4.0~5.0	都可以溶于氯仿、二氯甲烷、乙腈、四氢呋喃;都不溶于乙醇、脂肪烃;其中 PDLLA 的溶解性最好
PLLA (l-PLA)	$\left(\text{O}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right)_n$	半结晶性	170~180	56	215	24~30	5.0~6.0	
PDLLA (dl-PLA)	$\left(\text{O}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right)_m \left(\text{O}-\underset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right)_n$	无定型		58	185~200			

(PLA-PBS) 和聚乳酸-聚丁二酸丁二醇酯-微晶纤维素 (PLA-PBS-MCC) (质量分数为 0.5%, 1%, 1.5%) 复合材料, PBS 的加入会阻碍 PLA 的结晶, 降低 PLA 的脆性, 增加其断裂伸长率。Qiu 等^[28]通过熔融挤出吹塑制备了亚丁基己二酸酯共丁烯对苯二甲酸酯 (PBAT)/聚乳酸 (PLA) 膜和掺入纳米多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS_{epoxy8}, 质量分数为 0.5%~5%) 复合膜, 其具有良好的拉伸强度、韧性和水蒸气渗透性。

2 食品接触用 PLA 中化学物质迁移

食品安全不仅需要食物本身健康可靠, 配套的餐具和包装也需要无毒无害、健康环保。其中食品接触材料的质量往往能直接影响食品的质量, 质量低劣或者不合适的材料非但无法对食品起到保护作用, 而且材料本身的有害物质还可能迁移到食品中, 最终对人体健康造成危害^[29-30]。通常为了使可降解材料具备更良好的性能, 满足更多场景的使用, 会在制备过程中添加一些助剂, 这些物质属于有意添加物 (Intentionally Added Substance, IAS)^[31]。同时, 材料中会存在残余单体、低分子量聚合物、材料降解产生的杂质和其他污染物等非有意添加物 (Non Intentionally Added Substance, NIAS)^[32-34]。其中许多物质对人体健康的影响还没有得到充分的评估^[35]。当可降解材料与食品直接接触时, 这些有意添加物和非有意添加物可能会向食品中迁移, 从而产生安全隐患^[36]。德国法兰克福歌德大学 Zimmermann 课题组^[37]对 31 种由生物基和/或可生物降解材料制成的食品接触材料 (FCM) 进行了生物测定和化学分析。结果表明, 大多数样品 (80%) 包含超过 1000 种化学特征, 产品中存在大量低分子化学物质; 29 种样品含有引起基线毒性的化学物质, 18 种样品含有引起氧化应激的化学物质, 10 种样品含有抗雄激素, 1 种样品含有雌性激素。与传统常用的食品接触用塑料相比, 生物基和/或可生物降解材料具有相似或更多的安全隐患, 并且随着对生物基和/或可生物降解材料制品使用量的增加, 其暴露水平也会增加, 需要更多关注其安全性方面的问题。

2.1 重金属的迁移

人体内重金属含量超过一定的限量值会对人体健康产生严重影响。在合成过程中使用无机金属类催化剂或引发剂会导致材料中存在重金属离子, 在使用过程中重金属会迁移到食品中, 从而带来安全隐患^[38-40]。He 等^[41]采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定了 PLA 餐盘中的金属元素, 并研究了这些金属元素在 40, 60, 70 °C 下从 PLA 餐盘向 3% (体积分数) 乙酸食品模拟物中的迁移情况。实验结果显示, PLA 餐盘中包含铝、钡、钙、铁、镁、

钛和锌等金属元素, 高温和酸性环境会导致 PLA 水解, 使金属元素的迁移量增加, 特别是当迁移温度高于 PLA 的玻璃化转变温度 (60 °C) 时, 金属元素的迁移量显著增加, 其中钙、镁、钡在 70 °C 下迁移 6 d 比在 40 °C 下迁移 6 d 的迁移量增加 10 倍。在 70 °C 下迁移 6 d, 钡的迁移量为 1.52 mg/kg, 超过其特定迁移限值 (1 mg/kg), 其余迁移条件下 (40 °C、10 d, 60 °C、6 d, 70 °C、6 d) 金属元素的迁移量都没有超过它们的特定迁移限值。在长时间的迁移条件 (40 °C、10 d, 60 °C、6 d, 70 °C、6 d) 下, 钙、钡、镁的迁移没有出现平衡趋势。PLA 餐盘中的金属元素在应用条件下的迁移量没有超出相应的特定迁移限值和可耐受最高摄入量。Fan 等^[42]将 PLA/纳米银复合材料经过不同高压和时间处理后, 测定其浸泡于油性食品模拟物 (异辛烷) 中 49 d 的纳米银迁移量。实验结果表明, 在 40 °C 的储存条件下, 随着初始纳米 Ag 含量、压力和处理时间的增加, 这些复合膜中的纳米银向油性食品模拟液中的迁移量均增加。笔者认为 PLA/纳米银复合膜长时间包装油性食品时, 其性能会受到破坏, 因此保存期间不应该超过 35 d。

2.2 添加剂的迁移

由于 PLA 自身存在脆性大、热稳定性差、阻隔性差等缺陷, 为改善其品质和特性, 满足预期用途, 通常会在制备过程中使用添加剂, 如成核剂、增塑剂、稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂等。添加剂会在使用过程中向食品迁移, 造成安全隐患。Hanafi 等^[43]测定了不同储存温度下, 合成抗氧化剂 (抗氧化剂丁基羟基甲苯 (BHT) 和叔丁基羟基喹啉 (TBHQ)) 修饰的 PLA 材料向不同食品模拟物中的苯酚迁移量和总迁移量。实验结果表明, PLA-BHT 和 PLA-TBHQ 膜中总迁移量受温度和食品模拟物的影响很大, 温度越高, 迁移量越多; 温度为 40 °C 时, 在体积分数为 15% 的乙醇和体积分数为 3% 的乙酸中, 2 种膜的总迁移量远高于水性食品模拟物。PLA-BHT 膜向任何食品模拟物中的总迁移量均大于 PLA-TBHQ 膜。何金凤等^[44]采用气相色谱-质谱联用仪, 研究了聚乳酸发泡餐盒中 2 种爽滑剂 (硬脂酰胺和芥酸酰胺) 在 40 °C 和 70 °C 下向异辛烷、无水乙醇和体积分数为 95% 乙醇的迁移, 并对这 2 种爽滑剂进行了风险评估。实验结果表明, 硬脂酰胺比芥酸酰胺更易迁移, 具有更高的迁移率。硬脂酰胺和芥酸酰胺向无水乙醇和体积分数为 95% 乙醇的迁移量几乎相同, 且均高于在异辛烷中的迁移量。这是由于乙醇对 PLA 具有较大的溶胀和渗透作用。风险性评估发现, 在该生物可降解餐盒中, 这 2 种爽滑剂的迁移量远超过安全阈值。钱浩杰等^[45]采用紫外分光光度法, 研究了麝香草酚/聚乳酸包装材料中抗菌剂麝香草酚在 4, 10, 20, 30 °C 条件

下向蒸馏水溶液、体积分数为4%的乙酸溶液、正己烷溶液和体积分数为10%的乙醇溶液中的迁移情况。实验结果表明,麝香草酚迁移量随着迁移温度升高和迁移时间延长而逐渐上升直至平衡。在4种食品模拟物中,麝香草酚的迁移量由大到小依次为:正己烷、体积分数为10%的乙醇、体积分数为4%的乙酸、蒸馏水。

2.3 低聚物的迁移

低聚物通常是制品中的未知组分,它们可能来自聚合物自身的降解、添加剂的降解、不同成分之间发生反应产生的新物质等。相对于大分子物质,低聚物具有分子量小、易迁移等特点,并且低聚物存在很多不确定性和未知性,这很有可能影响食品的特性,并对消费者的健康造成风险。西班牙萨拉戈萨大学 Aznar 等^[46]采用 ULPC-MS (QTOF) 对聚乳酸食品包装材料中非挥发性成分及其向食品模拟物中的迁移情况进行了分析测定。在颗粒样品中检测到23种化合物,在薄膜中检测出19种化合物,这19种化合物与样品颗粒中检测到的化合物一致,这说明从粒料到薄膜的基础过程不会生成新的化合物。在向3种不同食品模拟液的迁移过程中,仅检测到23种化合物中的14种,这可能是由于PLA与食品模拟物之间发生了反应,形成了新的化合物。在样品和迁移中检测到强度最高的化合物是由己二酸、邻苯二甲酸和丁二醇组成的环状低聚物,并且检测出一些增塑剂和其他添加剂。Ubeda 等^[47]采用二氯甲烷/乙醇的溶解/沉淀程序分析了PLA颗粒和薄膜样品中的低聚物,还对PLA低聚物向不同食品模拟物中的迁移情况进行了分析。实验结果表明,在PLA颗粒和薄膜的总溶解提取物中鉴定出39种不同的环状和线性低聚物,在迁移过程中检测到10种低聚物和15种PLA与食品模拟物反应形成的新低聚物,并且所有低聚物为线性低聚物。笔者认为线性低聚物可能是由于水解过程产生的低聚物或由模拟物与PLA的相互作用产生。

PLA除了有与传统塑料相似的安全隐患,其迁移可能还包括自身的降解产物,如乳酸、乳酸聚乳酸、聚丙交酯和丙交酯的其他寡聚物等^[33]。EU 10/2011对食品接触塑料和容器进行了相关规定,没有对低聚物进行了特别规定。乳酸在授权的单体列表中可以无限制使用,PLA的降解产物环状丙交酯和线性或环状低聚物不在该列表中。根据毒理学关注阈值(Threshold of Toxicological Concern, TTC)原则,线性丙交酯低聚物的迁移量不应超过0.01 mg/kg^[48]。由于PLA的降解性能可能会使其在使用过程中有更多物质甚至大分子物质迁出,因此需对PLA复合材料中可能迁移的物质,尤其是其中的高关注物质,给予更多的关注,以保证其作为食品接触材料的安全性。

3 PLA及其复合材料的降解

PLA是一种可完全降解物质,废弃后在自然条件下可完全降解生成二氧化碳和水,回归到自然界,重新进入生态系统,参与光合作用,其具有良好的可循环性,不会对环境产生污染,其循环周期见图2^[49—50]。

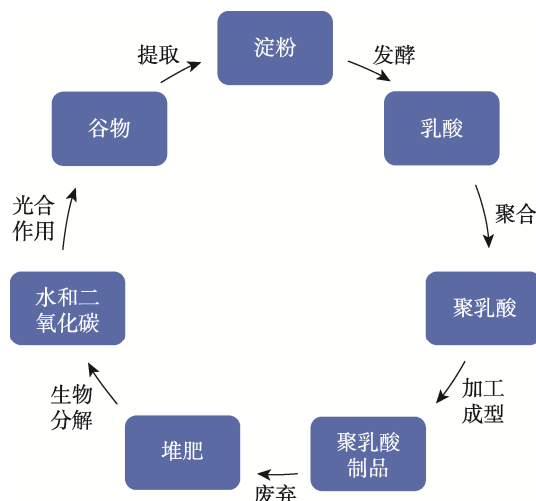


图2 PLA在大自然的循环周期
Fig.2 Cycle of PLA in nature

3.1 PLA的降解

聚乳酸的降解有多种途径,如水解降解、光降解、土壤/微生物降解和酶降解等^[51—53]。此外,PLA在100~150℃下会发生热氧化降解^[54]。聚乳酸最常见的降解过程可分为简单水解降解和生物降解^[55—56]。首先,小分子的水移至样品的表面,扩散进入酯键或亲水基团的周围,在介质中酸、碱的作用下,PLA的酯键发生水解断裂,见图3,其相对分子质量有所降低,分子骨架有所破裂,形成较低相对分子质量的组分,在微生物的作用下生成水和二氧化碳^[57—58]。

PLA的水解速率受其材料本身的分子结构、结晶度、分子量以及环境中的pH、湿度等因素的影响^[59]。PLA降解过程总是从无定形区到结晶区,当大部分无定形区已经降解时,才由边缘向结晶区的中心开始降解^[60]。末端基团在降解过程中生成的羧基末端会对水解起到自催化作用^[61]。无定形区的水解使得剩余材料中结晶相比比例增加,同时生成的短链产物进行重排会导致结晶度增加,延缓水解的进行^[62—63]。总的来说,非结晶型PLA的降解性能最好,结晶型PLA降解最慢。聚乳酸在不同环境中的降解速率也不相同,在碱性条件下的降解速率>在酸性条件下的降解速率>在中性条件下的降解速率。环境温湿度也对其降解速率有影响,环境湿度越大,温度越高,水解就越快,降解时间越短。法国勃艮第大学ROCCA-SMITH课题组^[64]研究了液态或气态水分子对PLA薄膜水解降解

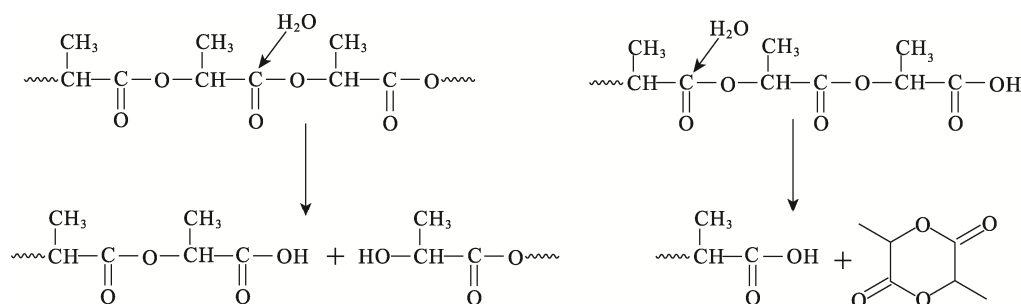


图 3 PLA 水解的断链反应

Fig.3 Reaction of the chain scission of PLA's hydrolysis

的影响,在低湿(相对湿度 50%)条件下,PLA 不会发生水解,仅发生物理老化。在高湿(相对湿度 100%或浸入水中)条件下,PLA 发生水解,透明度降低,微观结构、晶相和非晶相发生变化。在相对湿度 100%的条件下,PLA 的降解产物(如乳酸、低聚物等)会残留在膜中,进一步催化水解反应。

3.2 PLA 复合材料的降解

PLA 混合改性是目前 PLA 改性中使用较多的一种方法,许多制品以 PLA 复合材料的形式出现,其复合材料的降解性能对于环保性起到重要影响。Chen 等^[65]对各种比例的 PLA/PBAT 混合膜在 70 °C、相对湿度 70%的条件下的降解过程,以及降解对性能的影响进行了研究。实验结果表明,PLA/PBAT 膜的性能受降解的影响很大,拉伸应变随着降解的进行而急剧下降。薄膜降解的本质是酯键的水解。随着降解的进行,初始分解温度降低,最终分解温度没有明显变化。初始温度降低是由于降解过程中会出现分子量较小的聚合物。薄膜在降解初期会产生更多的自由体积孔,从而使孔洞的平均尺寸略微减小,随着降解的进行,孔洞逐渐发展成更大尺寸,自由体积孔的数量逐渐减少。Huang 等^[66]将水溶性的 PVA 加入 PLA 中,通过简单的熔融共混制备了 PLA/PVA 共混物,并在天然海水中进行了为期 180 d 的海水降解性能测试。与纯 PLA 相比,天然海水中 PVA/PLA 共混物的质量损失率显著提高,并且 PLA 相的降解率也得到明显改善。天然海水中 PVA/PLA 共混物的质量损失包括 2 个过程: PVA 的溶胀/溶解和 PLA 的降解。PVA 溶胀引起的裂纹和溶解留下的孔促进了水和微生物的进入,从而促进了 PLA 的降解。Palai 等^[67]对聚乳酸吹塑薄膜(VPLA)、聚乳酸和聚丁二酸己二酸丁二酯共混吹塑薄膜(PLA/PBSA)、聚乳酸和热塑性淀粉共混吹塑薄膜(PLA/TPS)在土壤中的降解性进行了持续 90 d 的研究。实验结果表明,3 种薄膜的降解速率由大到小依次为 PLA/TPS, PLA/PBSA, VPLA。VPLA 和 PLA/PBSA 吹塑薄膜的降解主要是非生物过程,由酯键的水解驱动。膜的降解由水解引发,水分进入膜发生水解,将较大的分子破碎为低聚物,低聚物进一

步被土壤中可用的微生物菌落吸收。PLA/TPS 膜的降解通过土壤微生物同化易于降解的淀粉颗粒,然后再通过土壤微生物协同水解 PLA 来进行。笔者认为结晶度是影响降解发生的重要因素,因为结晶度更高,水分更难侵入,薄膜就不易水解降解。Radu 等^[68]对 PLA/PHB 复合膜及其中间层包含纤维素纸的复合材料在自然土壤环境中的生物降解行为进行了为期 8 个月的研究,并对材料的降解过程进行分析。实验结果表明,降解从非晶区开始,通过酯键的断裂发生降解。土壤埋藏后,PLA/PHB 混合物略有变黑,并且纤维素纸板中间层持续崩解。由于纤维素的降解产物使 PHB 从更低的温度开始发生分解,并且其溶解会形成孔,增加水的吸收,通过水解作用促进复合材料的降解,因此纤维素的添加使材料变得更易降解。生物降解后,材料表面形态变得粗糙,具有侵蚀的痕迹。

PLA 与可降解材料共聚形成的复合材料具有很好的降解性,并且由于共聚物质的性能和含量不同,复合膜的降解速率也会不一样。无论是纯 PLA 还是 PLA 复合材料,PLA 的降解都由水解引发。可以通过控制材料所处的环境条件和 PLA 复合材料的组成成分控制 PLA 的降解速率。

4 结语

相较于传统塑料,PLA 具有来源可再生、使用后可降解、不会对环境造成污染等优势。PLA 优良的力学性能、加工性能使其非常适用于食品包装,PLA 具有易脆、热稳定差等缺点,通常在产品制作过程中添加助剂以改善其性能。当 PLA 与食品直接接触时,PLA 中的添加剂和自身降解产生的低聚物会向食品中迁移,从而引发安全隐患。目前,我国食品接触用 PLA 制品主要是一次性餐具,关于产品的完整成分表、使用寿命等信息很少,这对相关监管部门提出了挑战。我国现有的针对市售食品接触用 PLA 制品的安全性相关研究,以及与传统塑料制品的比较研究基本处于空白状态。由于 PLA 性能受温度、湿度影响较大,在日常条件下储存极易引发水解,从而使材料发生较大变化,因此不同存储条件和使用环境对其性

能、总迁移量和使用寿命的影响非常值得深入探讨。

环境污染是整个社会可持续发展的重要关注点, PLA 的可降解性是其被认定为绿色环保材料的重要因素之一。PLA 复合材料的降解性能不仅与自身的特征,还与共聚物质的性能有关。目前市面上出现了向 PLA 中添加不可降解塑料以提高其性能的行为,这样的制品并不能完全降解,还会产生微塑料,给环境带来污染。随着 PLA 越来越广泛的应用,了解掌握其降解机理,控制其降解速率,并且筛选出真正可降解的产品显得非常必要。

参考文献:

- [1] JAMSHIDIAN M, TEHRANY E A, IMRAN M, et al. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites and Release Studies[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2010, 9(5): 552—571.
- [2] RASAL R M, JANORKAR A V, HIRT D E. Poly(Lactic Acid) Modifications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(3): 338—356.
- [3] OKADA M. Chemical Syntheses of Biodegradable Polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2002, 27(1): 87—133.
- [4] 马晓妍. 聚乳酸及其共聚物的制备和降解性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2004: 14—16.
MA Xiao-yan. Preparation and Degradation Properties of Polylactic Acid and Its Copolymers[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2004: 14—16.
- [5] AURAS R, HARTE B, SELKE S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4(9): 835—864.
- [6] SODERGARD A, STOLT M. Properties of Lactic Acid based Polymers and Their Correlation with Composition[J]. *Progress in Polymer Science*, 2002, 27(6): 1123—1163.
- [7] GUPTA B, REVAGADE N, HILBORN J. Poly(Lactic Acid) Fiber: An Overview[J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(4): 455—482.
- [8] CHEN C, CHUEH J, TSENG H, et al. Preparation and Characterization of Biodegradable PLA Polymeric Blends[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(7): 1167—1173.
- [9] SAEIDLOU S, HUNEAULT M A, LI H, et al. Poly(Lactic Acid) Crystallization[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(12): 1657—1677.
- [10] LIM L, AURAS R, RUBINO M. Processing Technologies for Poly(Lactic Acid)[J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(8): 820—852.
- [11] GARLOTTA D. A Literature Review of Poly (Lactic Acid)[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2001, 9(2): 63—84.
- [12] NOFAR M, SACLIGIL D, CARREAU P J, et al. Poly (Lactic Acid) Blends: Processing, Properties and Applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 125: 307—360.
- [13] KARAMANLIOGLU M, PREZIOSI R, ROBSON G D. Abiotic and Biotic Environmental Degradation of the Bioplastic Polymer Poly(Lactic Acid): A Review[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 137: 122—130.
- [14] DAI Su-yang, JIANG Ni, NING Zhen-bo, et al. Relationship Between Crystallization State and Degradation Behavior of Poly(L-Lactide)/Four-Armed Poly(D,L-Lactide)-Block-Poly(D-Lactide) Blends with Different Poly(D-Lactide) Block Lengths[J]. *Polymer International*, 2020, 70(5): 667—678.
- [15] TSUJI H. Poly(Lactide) Stereo Complexes: Formation, Structure, Properties, Degradation and Applications[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2005, 5(7): 569—597.
- [16] AURAS R, HARTE B, SELKE S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4(9): 835—864.
- [17] SCARFATO P, DI MAIO L, INCARNATO L. Recent Advances and Migration Issues in Biodegradable Polymers from Renewable Sources for Food Packaging[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(48): 42597.
- [18] WEHRENBURG, R H. Lactic Acid Polymers: Strong, Degradable Thermoplastics[J]. United States, 1981, 94(3): 63—66.
- [19] 徐亚雷, 侯连龙, 夏鹏. 聚乳酸高性能化的研究进展[J]. *塑料工业*, 2012, 40(10): 14—19.
XU Ya-lei, HOU Lian-long, XIA Peng. Study Progress on the Performance Promotion of PLA[J]. *Plastics Industry*, 2012, 40(10): 14—19.
- [20] FARAH S, ANDERSON D G, LANGER R. Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications—A Comprehensive Review[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107: 367—392.
- [21] FORTUNATI E, PELTZER M, ARMENTANO I, et al. Effects of Modified Cellulose Nanocrystals on the Barrier and Migration Properties of PLA Nano-Biocomposites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(2): 948—956.
- [22] HENRICKS J, BOYUM M, ZHENG W. Crystallization Kinetics and Structure Evolution of a Polylactic Acid during Melt and Cold Crystallization[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 120(3): 1765—1774.
- [23] 欧亚梅. 绿色塑料的制备及其在包装领域的应用[J]. *食品工业*, 2020, 41(11): 250—252.
OU Ya-mei. Preparation of Green Plastics and Its Application in Packaging[J]. *The Food Industry*, 2020, 41(11): 250—252.
- [24] LIU Hong-zhi, ZHANG Jin-wen. Research Progress in Toughening Modification of Poly(Lactic Acid)[J].

- Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011, 49(15): 1051—1083.
- [25] OKSMAN K, SKRIFVARS M, SELIN J F. Natural Fibres as Reinforcement in Polylactic Acid (PLA) Composites[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(9): 1317—1324.
- [26] XU Lin-qiong, ZHAO Jing-jing, QIAN Shao-ping, et al. Green-Plasticized Poly(Lactic Acid)/Nanofibrillated Cellulose Biocomposites with High Strength, Good Toughness and Excellent Heat Resistance[J]. Composites Science and Technology, 2021, 203: 108613.
- [27] RASHEED M, JAWAID M, PARVEEZ B, et al. Morphology, Structural, Thermal and Tensile Properties of Bamboo Microcrystalline Cellulose/Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Succinate) Composites[J]. Polymers, 2021, 13(3): 465.
- [28] QIU S, ZHOU Y, WATERHOUSE G I N, et al. Optimizing Interfacial Adhesion in PBAT/PLA Nanocomposite for Biodegradable Packaging Films[J]. Food Chemistry, 2021, 334: 127487.
- [29] 李宁. 食品接触材料潜在风险物质关键检测技术研究[D]. 江苏: 南京农业大学, 2018: 1—9.
LI Ning. Research on Key Detection Technology of Potential Risk Substances in Food Contact Materials[D]. Jiangsu: Nanjing Agricultural University, 2018: 1—9.
- [30] ARVANITOYANNIS 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.
- [31] VANDENBURG H J, CLIFFORD A A, BARTLE K D, et al. Critical Review: Analytical Extraction of Additives From Polymers[J]. The Analyst, 1997, 122(9): 101—116.
- [32] NERIN C, ALFARO P, AZNAR M, et al. The Challenge of Identifying Non-Intentionally Added Substances from Food Packaging Materials: A Review[J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 775: 14—24.
- [33] MUTSUGA M, KAWAMURA Y, TANAMOTO K. Migration of Lactic Acid, Lactide and Oligomers from Polylactide Food-Contact Materials[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2008, 25(10): 1283—1290.
- [34] CONN R E, KOLSTAD J J, BORZELLECA J F, et al. Safety Assessment of Polylactide (PLA) for Use as a Food-Contact Polymer[J]. Food and Chemical Toxicology, 1995, 33(4): 273—283.
- [35] MUNCKE J, ANDERSSON A, BACKHAUS T, et al. Impacts of Food Contact Chemicals on Human Health: A Consensus Statement[J]. Environmental Health, 2020, 19(1): 1—12.
- [36] 李进卫. 国外食品包装的安全与保鲜技术[J]. 肉类工业, 2015(9): 36—42.
LI Jin-wei. Safety and Preservation Technology of Food Packaging in Foreign Countries[J]. Meat Indus-
- try, 2015(9): 36—42.
- [37] ZIMMERMANN L, DOMBROWSKI A, VÖLKER C, et al. Are Bioplastics and Plant-Based Materials Safer than Conventional Plastics? In Vitro Toxicity and Chemical Composition[J]. Environment International, 2020, 145: 106066.
- [38] RICHARD F C, BOURG A C M. Aqueous Geochemistry of Chromium: A Review[J]. Pergamon, 1991, 25(7): 807—816.
- [39] 卞建春, 王林, 陈大伟, 等. 铅镉联合暴露对大鼠肾脏的氧化损伤[J]. 中国兽医学报, 2009, 29(12): 1617—1619.
BIAN Jian-chun, WANG Lin, CHEN Da-wei, et al. Effects of Exposure to Lead and Cadmium on the Oxidative Damage of Kidney in Rats[J]. Chinese Journal of Veterinary Science, 2009, 29(12): 1617—1619.
- [40] 张宁, 牛承辉, 秦朝秋. 石墨炉原子吸收法测定食品接触材料制品中有害重金属迁移量[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(12): 4762—4766.
ZHANG Ning, NIU Cheng-hui, QIN Chao-qiu. Determination of Harmful Heavy Metals in Food Contact Materials by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[J]. Journal of Food Safety Quality, 2015, 6(12): 4762—4766.
- [41] HE Jin-feng, LYU Xin-guang, LIN Qin-bao, et al. Migration of Metal Elements from Polylactic Acid Dinner Plate into Acidic Food Simulant and Its Safety Evaluation[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2019, 22: 100381.
- [42] FAN C, CUI R, LU W, et al. Effect of High Pressure Treatment on Properties and Nano-Ag Migration of PLA-Based Food Packaging Film[J]. Polymer Testing, 2019, 76: 73—81.
- [43] HANAFI H, NURDIANI N, MELATI SIRAIT S, et al. Migration Test of Polylactic Acid Packaging that Modified with (Butyl Hydroxy Toluene) and (Tert Butyl Hydroxy Quinon) Synthetic Antioxidant in Food Simulant[J]. Oriental Journal of Chemistry, 2019, 35(2): 552—556.
- [44] 何金凤, 吕新广, 林勤保, 等. 聚乳酸发泡餐盒中两种爽滑剂向食品模拟物的迁移[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(7): 123—129.
HE Jin-feng, LU Xin-guang, LIN Qin-bao, et al. Migration of Two Slipping Agents from Polylactic Acid Foaming Containers to Food Simulants[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(7): 123—129.
- [45] 钱浩杰, 穆宏磊, 邵海燕, 等. 聚乳酸抗菌包装中麝香草酚在食品模拟物中迁移规律[J]. 食品科学, 2018, 39(3): 274—281.
QIAN Hao-jie, MU Hong-lei, GAO Hai-yan, et al. Migration Behavior of Thymol from Polylactic Acid Packaging Material to Food Stimulant[J]. Food Science, 2018, 39(3): 274—281.

- [46] AZNAR M, UBEDA S, DREOLIN N, et al. Determination of Non-Volatile Components of a Biodegradable Food Packaging Material Based on Polyester and Polylactic Acid (PLA) and Its Migration to Food Simulants[J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1583: 1—8.
- [47] UBEDA S, AZNAR M, ALFARO P, et al. Migration of Oligomers from a Food Contact Biopolymer Based on Polylactic Acid (PLA) and Polyester[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411(16): 3521—3532.
- [48] EU 10/2011, Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food[S].
- [49] VINK E T H, RÁBAGO K R, GLASSNER D A, et al. Applications of Life Cycle Assessment to Nature-Works™ Polylactide (PLA) Production[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 80(3): 403—419.
- [50] 陈静雯. 聚乳酸改性及其在食品包装中的应用研究[J]. *塑料包装*, 2019, 29(2): 10—15.
CHEN Jing-wen. Modification of Polylactic Acid and Its Application in Food Packaging[J]. *Plastic Packaging*, 2019, 29(2): 10—15.
- [51] QI Xiang, REN Yi-wei, WANG Xing-zu. New Advances in the Biodegradation of Poly(Lactic) Acid[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 117: 215—223.
- [52] IKADA E. Photo-and Bio-Degradable Polyesters. Photodegradation Behaviors of Aliphatic Polyesters[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 1997, 10(2): 265—270.
- [53] 史可, 苏婷婷, 王战勇. 可降解塑料聚乳酸(PLA)生物降解性能进展[J]. *塑料*, 2019, 48(3): 36—41.
SHI Ke, SU Ting-ting, WANG Zhan-yong. Progress on Biodegradability of Degradable Plastic Polylactic Acid (PLA)[J]. *Plastics*, 2019, 48(3): 36—41.
- [54] RASSELET D, RUELLAN A, GUINAULT A, et al. Oxidative Degradation of Polylactide (PLA) and Its Effects on Physical and Mechanical Properties[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 50: 109—116.
- [55] NAMPOOTHIRI K M, NAIR N R, JOHN R P. An Overview of the Recent Developments in Polylactide (PLA) Research[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(22): 8493—8501.
- [56] 张敏, 崔春娜, 宋洁, 等. 聚乳酸降解的影响因素和降解机理的分析[J]. *包装工程*, 2008, 29(8): 16—18.
ZHANG Min, CUI Chun-na, SONG Jie, et al. Analysis of the Factors Influencing Degradability and Degradation Mechanism of Polylactic Acid[J]. *Packaging Engineering*, 2008, 29(8): 16—18.
- [57] ELSAWY M A, KIM K, PARK J, et al. Hydrolytic Degradation of Polylactic Acid (PLA) and Its Composites[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 79: 1346—1352.
- [58] GÖPFERICH A. Mechanisms of Polymer Degradation and Erosion[J]. *Biomaterials*, 1996, 17(2): 103—114.
- [59] 韦云涛. 聚乳酸包装材料的抗菌及降解性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020: 13.
WEI Yun-tao. Research on Antibacterial and Degradation Properties of Polylactic Acid Packaging Materials[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2020: 13.
- [60] 吴之中, 张政朴, 鲁格, 等. 聚乳酸的合成降解及在骨折内固定材料的应用[J]. *高分子通报*, 2000(1): 73—79.
WU Zhi-zhong, ZHANG Zheng-pu, LU Ge, et al. Synthesis, Degradation and Application in Internal Fixation Materials of Polylactic Acid[J]. *Polymer Bulletin*, 2000(1): 73—79.
- [61] LEE S, HYUN KIM S, HAN Y, et al. Synthesis and Degradation of End-Group-Functionalized Polylactide[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39(7): 973—985.
- [62] CAIRNCROSS R A, BECKER J G, RAMASWAMY S, et al. Moisture Sorption, Transport, and Hydrolytic Degradation in Polylactide[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2006, 131(1): 774—785.
- [63] 王华林, 盛敏刚, 史铁钧, 等. PLA 及 PLA 复合材料降解性能研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004(6): 20—23.
WANG Hua-lin, SHENG Min-gang, SHI Tie-jun, et al. Advance in the Studies on Degradation of PLA and PLA Composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2004(6): 20—23.
- [64] 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.
- [65] CHEN Wen-wen, QI Chen-ze, LI Yao, et al. The degradation Investigation of Biodegradable PLA/PBAT Blend: Thermal Stability, Mechanical Properties and PALS Analysis[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2021, 180: 109239.
- [66] HUANG D, HU Z, LIU T, et al. Seawater Degradation of PLA Accelerated by Water-Soluble PVA[J]. *E-Polymers*, 2020, 20(1): 759—772.
- [67] PALAI B, MOHANTY S, NAYAK S K. A Comparison on Biodegradation Behaviour of Polylactic Acid (PLA) Based Blown Films by Incorporating Thermoplastified Starch (TPS) and Poly (Butylene Succinate-co-Adipate) (PBSA) Biopolymer in Soil[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 29(9): 2772—2788.
- [68] RADU E R, PANAITESCU D M, NICOLAE C A, et al. The Soil Biodegradability of Structured Composites Based on Cellulose Cardboard and Blends of Polylactic Acid and Polyhydroxybutyrate[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 29(7): 2310—2320.