DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240206006

不同材质的一次性生物基餐具中 22 种元素 迁移及其安全风险分析

张京伟1,王丽倩1,李倩1,李雪艳1,李田华2,封棣1*

(1. 北京工商大学轻工科学与工程学院,北京 100048;2. 北京工商大学塑料卫生与安全质量评价技术 北京市重点实验室,北京 100048)

摘 要:目的分析 39 个聚乳酸(polylactic acid, PLA)基、淀粉基、纤维基材质的一次性生物基餐具中的 22 种元素迁移,并评估其安全风险。**方法**样品经迁移实验得到迁移液,使用电感耦合等离子体质谱法 对迁移液中的 22 种元素进行分析。**结果**锑、铊未检出, 20 种元素(铍、硼、镁、铝、钛、钒、铬、锰、铁、 钴、镍、铜、锌、镓、砷、锶、镉、锡、钡、铅)均有检出,其中铝、锰、锌、镓、锶、钡迁移的检出率为 100%。 各元素迁移量范围为 1.0×10⁻⁴~6.9×10¹ mg/kg,镁的平均迁移量最高为 3.5 mg/kg。22 种元素在 PLA 基与淀粉 基制品中的迁移水平整体低于纤维基制品且不存在元素迁移的安全风险。纤维基样品中铝、铬、锰、锌、铅 超出特定迁移限量,锌、镉、铅的日暴露量可能存在潜在的安全风险,而且还出现了多个金属元素迁移同时超 标的现象。**结论**部分纤维基样品中金属迁移存在超标现象及潜在安全风险,需要重点对纤维基样品的金属 迁移加强关注和监管。本研究为不同材质一次性生物基餐具中金属迁移的安全性研究及监管提供了科学依据。 **关键词:** 电感耦合等离子体质谱法;一次性生物基餐具;元素;迁移;安全性

Analysis of migration and safety risk of 22 kinds of elements in disposable biobased tableware made of different materials

ZHANG Jing-Wei¹, WANG Li-Qian¹, LI Qian¹, LI Xue-Yan¹, LI Tian-Hua², FENG Di^{1*}

 School of Light Industry Science and Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;
 Beijing Key Laboratory of Plastic Hygiene and Safety Quality Evaluation Technology, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the migration of 22 kinds of elements in 39 disposable biobased tableware made of polylactic acid (PLA), starch-based, and fiber-based materials, and evaluate their safety risks. **Methods** The migration solution was obtained from the sample through migration experiments, and 22 kinds of elements in the migration solution were analyzed using inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Results** Antimony and thallium were not detected, while 20 kinds of elements (beryllium, boron, magnesium, aluminum, titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, gallium, arsenic, strontium, cadmium, tin, barium, lead) were detected. The detection rate of aluminum, manganese, zinc, gallium, strontium, and barium migration was 100%. The migration range of each element was 1.0×10^{-4} – 6.9×10^{1} mg/kg, with the highest average

基金项目: 国家自然科学基金项目(31871722)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31871722)

^{*}通信作者:封棣,博士,教授,主要研究方向为食品接触材料安全性研究。E-mail: fengdi0618@126.com

^{*}Corresponding author: FENG Di, Ph.D, Professor, Beijing Technology and Business University, No.11, Fucheng Road, Haidian District, Beijing 100048, China. E-mail: fengdi0618@126.com

migration of magnesium being 3.5 mg/kg. The migration levels of 22 kinds of elements in PLA and starch-based products were generally lower than those in fiber-based products, and there was no safety risk of element migration. Aluminum, chromium, manganese, zinc and lead in fiber-based samples exceed specific migration limits. The daily exposure levels of zinc, cadmium, and lead may pose potential safety risks, and there have also been instances of multiple metal elements exceeding the migration limit simultaneously. **Conclusion** Some fiber-based samples have excessive metal migration and potential safety risks, and it is necessary to focus on strengthening attention and supervision of metal migration in fiber based samples. This study provides a scientific basis for the safety research and supervision of metal migration in disposable biobased tableware made of different materials.

KEY WORDS: inductively coupled plasma-mass spectrometry; disposable biobased tableware; elements; migration; safety assessment

0 引 言

近年来, 传统塑料带来的环境问题日益突出, 世界多个 国家和地区开展"禁塑"行动^[1]。在此背景下, 生物基材料日益 成为传统石化基材料的可靠环保替代品^[2]。根据 GB/T 39514—2020《生物基材料术语、定义和标识》规定, 生物基 材料是指利用生物质为原料或(和)经过生物制造得到的材 料。生物基材料可以按照来源分为三类^[3]: (1). 直接从天然材 料中获得, 例如淀粉、纤维素、壳聚糖等; (2). 由可再生生 物衍生单体进行化学合成, 聚乳酸(polylactic acid, PLA)、聚 乙醇酸均属于此类; (3). 由微生物发酵产生, 比如聚羟基链 烷酸酯、聚羟基丁酸酯等。生物基材料具有可持续、可降解、 可再生、无污染、用途广泛的突出优点^[4-5], 已经在市场中得 到广泛应用^[6-7], 尤其在食品接触制品(food contact products, FCPs)中, 已经出现了大量 PLA 基、淀粉基、纤维基材质的餐 具流通于市场。

重金属是 FCPs 中常见的有害迁移物, 具有潜在危 害^[8-9]。重金属的过量摄入可能会对人体造成慢性中毒、 致癌^[10-11]、免疫力下降和神经系统受损等不良影响,威胁 人体健康^[12-15]。正因如此,已有对 FCPs 中的金属元素 测定与迁移的研究,常采用电感耦合等离子体质谱法 (inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)^[16-21] 和电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma-optical emission spectrometer, ICP-OES)^[22-25]。不仅 是重金属受到广泛关注,各国法规也对钙、镁等轻金属以 及砷、汞等非金属做出了规定。欧盟委员会关于与食物接 触塑料材料及物品的 EU10/2011 号条例中, 对 FCPs 中 24 种元素的特定迁移限量(specific migration limits, SML)做 出了规定。在我国 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》中,规定了7种金 属元素的 SML; 而最新出台的 GB 31604.49-2023《食品 接触材料及制品 多元素的测定和多元素迁移量的测定》 中,规定了16种元素迁移量的测定方法。这一方面反映了 FCPs 中元素迁移研究的必要性, 另一方面也为 FCPs 中元 素迁移研究及监管提供了重要依据。

生物基材料作为餐具的新材质,由于其食品接触的 性质, 对餐具的安全性也产生了新挑战^[26], 元素迁移就是 其中之一。生物基 FCPs 中的元素迁移研究已受到一定关 注。王君等^[27]检测了3批生物基可降解餐盒中21种元素 的含量,其中有8种元素(铜、锌、钴、铁、锰、锡、锑、 钡)含量高,可能存在元素迁移超标现象或迁移风险。HU 等^[28]使用 ICP-MS 对 15 个甘蔗浆外卖容器中的 10 种元素 进行了检测,发现有5种元素(铝、铁、铅、钛、锶)含量较 高,认为需要加强对甘蔗浆、秸秆浆等纤维基 FCPs 的关 注。HE 等^[29]使用 ICP-OES 研究了 PLA 餐盘中 7 种金属元 素的迁移规律,并没有发现有超标现象及安全风险。综合 来看,目前仍存在对一次性生物基餐具关注不足、测试样 品数量少、对元素迁移研究欠缺等问题, 尤其是对不同类 别大批量生物基餐具的元素迁移及安全性风险研究较少。 本研究拟收集中国市场中 3 类(PLA 基、淀粉基、纤维基) 共 39 种一次性生物基餐具, 采用 ICP-MS 对其中的元素迁 移进行研究,并对其进行初步的安全风险分析,以期为生物 基餐具的安全性评价与监管提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品与试剂

从中国市场上随机采购 39 个一次性生物基餐具,其 中包括 10 个 PLA 基样品、15 个淀粉基样品和 14 个纤维 基样品,样品信息见表 1。

22 种元素标准贮备液(铝、砷、硼、钡、铍、镉、钴、 铬、铜、铁、镓、镁、锰、镍、铅、锑、锡、锶、钛、铊、 钒、锌,浓度为 100 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析 测试中心);硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司); 乙酸(优级纯,天津市风船化学试剂科技有限公司);内标 储备液(锂、镁、钇、铈、铊、钴,浓度为 1 μg/mL)、仪器 调谐液(锂、钪、锗、铑、铟、铽、镥,浓度为 1 μg/mL)[安 捷伦科技(中国)有限公司];实验室用水为 GB/T 6682 规定 的一级水;高纯氩气、高纯氦气(纯度 99.995%,北京天利 仁和物资贸易有限责任公司)。

Table 1Information on 3 types of 39 kinds of disposable biobased tableware										
PLA 基				淀粉基		纤维基				
编号	制品	产品宣称	编号	制品	产品宣称	编号	制品	产品宣称		
1	餐盒	PLA	11	盘	玉米淀粉	26	餐盒	麦秸秆浆		
2	餐盒	PLA	12	盘	玉米淀粉	27	纸杯	竹纤维+PE 膜		
3	餐盒	PLA	13	叉	玉米淀粉	28	纸杯	纸+PE 膜		
4	吸管	PLA	14	餐盒	淀粉+PP	29	纸杯	纸+PE 膜		
5	吸管	PLA	15	餐盒	淀粉+PP	30	碗	木浆竹浆		
6	餐盒	PLA	16	餐盒	淀粉+PP	31	盘	甘蔗纸浆/竹浆		
7	叉	PLA	17	餐盒	淀粉+PP	32	纸杯	纤维素+PE 膜		
8	膜	PLA	18	餐盒	淀粉+PC	33	纸杯	纸+PLA 膜		
9	茶包袋	PLA	19	餐盒	淀粉	34	盘	甘蔗浆		
10	杯	PLA	20	盘子	生物基淀粉	35	盘	甘蔗/麦草浆		
			21	碗	生物基	36	盘	甘蔗浆		
			22	勺	淀粉基	37	盘	甘蔗+竹浆		
			23	勺	生物淀粉基	38	吸管	木浆纸		
			24	勺	玉米淀粉	39	碗	纸浆		
			25	袋	淀粉+PE					

表 1 3 类 39 种一次性生物基食品接触材料的信息 ale 1 Information on 3 types of 39 kinds of disposable biobased tableway

1.2 仪器与设备

ICP-MS 7700 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 科技有限公司); ME104E 万分之一电子分析天平(瑞士梅特 勒-托利多公司); DHF-9246A 恒温干燥箱(上海精宏实验设 备有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液配制

将质量浓度为 100 μg/mL 的 22 种元素标准贮备液用 5%(体积分数)稀硝酸梯度稀释并定容至棕色容量瓶内,分 别得到质量浓度为 500.0、100.0、50.0、10.0、5.0、0.5 ng/mL 的混合标准工作溶液,待上机检测。

1.3.2 样品制备

采用 4%(体积分数)乙酸溶液作为食品模拟物^[30]。根 据 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》、取9 cm²样品置于50 mL 具塞锥形瓶中,使用 15 mL 4%乙酸溶液将样品完全浸没, 在 70°C中保持 2 h。同时进行溶剂空白实验。迁移结束后, 将迁移液通过 0.45 μm 的水系滤膜进行过滤,待 ICP-MS 进行分析。实验所用锥形瓶和样品瓶均提前经过稀硝酸溶 液浸泡过夜,并在使用前用水洗净。

1.3.3 仪器条件

射频功率: 1500 W; 取样锥/截取锥: 镍锥; 雾化室 温度: 2℃; 等离子体气流量: 15.0 L/min; 载气(氩气)流速: 1 L/min; 辅助气(氩气)流速: 1 mL/min; 氦气流速: 1 mL/min; 等离子体频率: 27.4 MHz; 样品提升时间: 40 s; 稳定时 间: 30 s。 1.3.4 标准曲线绘制及样品测定

将上述制备的不同浓度的多元素混合标准工作溶液和 内标混合溶液,分别引入 ICP-MS 进行检测,绘制标准曲线, 得到线性方程、相关系数与检出限(limit of detection, LOD)。 根据信噪比为 3 对应 LOD,信噪比为 10 对应定量限(limit of quantitation, LOQ),通过 LOD 计算得到 LOQ。以 9 号样品 迁移液为本底,分别按低、中、高 3 个浓度水平加入一定量 的元素标准溶液(2.5~100.0 ng/mL),做平行加标实验(n=9), 计算得到加标回收率与精密度。

将过滤后的样品溶液与内标混合溶液,分别引入 ICP-MS 进行检测,通过线性方程计算样品溶液中元素的 浓度,得到迁移量。

1.4 估计每日摄入量计算

根据欧盟法规 EU10/2011^[31], 假定 60 kg 体重的人每 天消费 1 kg 包装于相应食品接触材料的食物, 按照公式(1) 通过迁移量计算出每日摄入量(estimated daily intake, EDI) (mg 每人每天)。

1.5 数据处理

使用美国安捷伦公司 ICP-MS MassHunter Ver5.1 软件和 Origin 2021 软件进行相关数据处理和分析。

2 结果与分析

2.1 仪器性能及方法评价

22 种元素的质量数、对应的内标元素、线性方程、相

关系数与线性范围、LOD 与 LOQ、方法回收率及精密度如 表 2 所示。该法的相关系数 R²≥0.9959, LOD≤4.58 ng/mL。 各元素的方法平均回收率为 92%~120%,以 RSD 为精密 度,范围是 0.2%~2.7%(表 2)。结果表明,方法线性关系良 好、灵敏度高,方法可靠,重现性好,能够满足批量检测 需求。方法满足现行 GB/T 31604.49—2016《食品安全国 家标准 食品接触材料及制品 砷、镉、铬、铅的测定和 砷、镉、铬、镍、铅、锑、锌迁移量的测定》测试要求。

当加标质量浓度为 2.5~100.0 ng/mL 时, 砷的回收率都 在 221%~248%之间, 原因主要是基体干扰, 其可能的主要 来源是乙酸, 杨振宇等^[32]发现随着乙酸浓度的增加, 相同 浓度溶液中检测出砷的含量也随之升高。因此, 本研究将 4%乙酸浸泡液稀释 10 倍后再进行回收率的测定, 这时, 乙 酸的基质干扰降低, 回收率在 117%~122%, 满足测试要求。

2.2 样品检测结果及分析

在设计迁移实验条件时,考虑到一次性餐具的预 期使用情况,根据 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》,以 70℃中保 持 2 h 的条件进行迁移实验。同时,根据 SU 等^[30]的研究,乙酸模拟物更容易使金属离子从材料中迁移。选用 乙酸溶液作为模拟物更容易迁移出金属离子,进而可以 为风险评估提供依据。

使用 ICP-MS 检测 3 类样品中元素检出率的结果见 图 1。在 39 个样品中,除未检出锑和铊元素外,其余 20 种元素均有检出。铝、锰、锌、镓、锶、钡这 6 种元素 迁移的检出率较高(51%~97%),铍、锡、镍、硼、砷、 钛迁移的检出率较低(3%~36%),与王君等^[33]在中国市售 可降解塑料制品中的金属检出结果一致。对比 22 种元素 在 3 类样品中迁移的检出率,可以看出,铝、锰、锌、锶、 钡、铜、镁、铬、铁 9 种元素是生物基可降解制品中常 见的金属,且金属迁移在 PLA 基制品中检出率较低,在 纤维基制品中较高。这样的差异反映出了不同材质无机 添加剂使用及生产加工过程的区别。因此需要关注这些 具有高检出率的金属(尤其是纤维基制品)可能迁移至食 品中所带来的风险。

表 2 22 种元素的线性相关系数、检出限、定量限、方法平均回收率、精密度 Table 2 Linear correlation coefficients and linear ranges, LOD, LOQ, method average recovery rates, RSDs, of 22 kinds of elements

元素	质量数	内标物	相关 系数	线性范围/(ng/mL)	LOD/(ng/mL)	LOQ/(ng/mL)	平均回收率/%	RSDs/%
铍(Be)	9	⁴⁵ Sc	0.9997	1.4~500.0	0.42	1.38	116	0.5
硼(B)	11	⁴⁵ Sc	0.9998	0.7~500.0	0.22	0.72	108	0.8
镁(Mg)	24	⁴⁵ Sc	0.9982	15.1~500.0	4.58	15.11	92	2.6
铝(Al)	27	⁴⁵ Sc	0.9959	0.9~500.0	0.27	0.88	105	2.1
钛(Ti)	47	⁴⁵ Sc	0.9992	1.2~500.0	0.36	1.18	101	0.5
钒(V)	51	⁴⁵ Sc	0.9975	0.5~500.0	0.14	0.46	104	0.4
铬(Cr)	52	⁴⁵ Sc	0.9987	1.6~500.0	0.47	1.56	104	0.2
锰(Mn)	55	⁴⁵ Sc	0.9963	2.0~500.0	0.60	1.98	105	1.0
铁(Fe)	56	⁷² Ge	0.9962	3.2~500.0	0.97	3.22	117	1.8
钴(Co)	59	⁷² Ge	0.9984	0.5~500.0	0.13	0.44	101	0.5
镍(Ni)	60	⁷² Ge	0.9972	4.0~500.0	1.22	4.03	106	0.5
铜(Cu)	63	⁷² Ge	0.9959	0.5~500.0	0.04	0.12	104	0.5
锌(Zn)	66	⁷² Ge	0.9996	2.4~500.0	0.71	2.36	108	2.7
镓(Ga)	71	⁷² Ge	0.9987	0.5~500.0	0.10	0.33	110	0.2
砷(As)	75	⁷² Ge	0.9976	0.6~500.0	0.17	0.55	120	0.7
锶(Sr)	88	⁷² Ge	0.9998	0.9~500.0	0.28	0.91	103	0.4
镉(Cd)	111	¹¹⁵ In	0.9999	0.5~500.0	0.03	0.10	104	0.3
锡(Sn)	118	¹¹⁵ In	0.9987	0.6~500.0	0.18	0.60	103	0.8
锑(Sb)	121	¹¹⁵ In	0.9984	2.4~500.0	0.73	2.42	114	0.9
钡(Ba)	138	¹¹⁵ In	0.9991	0.5~500.0	0.06	0.18	102	1.0
铊(Tl)	205	¹⁷⁵ Lu	0.9990	0.5~500.0	0.05	0.15	101	1.0
铅(Pb)	207	¹⁷⁵ Lu	0.9989	1.4~500.0	0.42	1.40	105	1.1

注: 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。





22 种元素在 3 种材质的样品中迁移量结果如图 2 所 示,各元素迁移量范围在 1.0×10⁻⁴~6.9×10¹ mg/kg 之间。其 中,30 号纤维基样品中锌的迁移量最大(68.9 mg/kg),铁和 镁的最大迁移量(5.5 mg/kg 和 29.5 mg/kg)与 HE 等^[29]的结 果一致;镁元素的平均迁移量最高(3.5 mg/kg);铝、锰、铁、 锌的平均迁移量次之(0.2~1.9 mg/kg);钛、钡、锶的平均迁 移量再次之(1.3×10⁻²~8.3×10⁻² mg/kg);12 种元素(锡、砷、 硼、镉、钴、钒、铅、镓、铍、铜、铬、镍)的平均迁移量 较低,均小于 1×10⁻² mg/kg。对比 3 种材质制品中的金属 迁移水平发现,铝、钒、锰、铁、钴、锌、钡这 7 种金属 在纤维基制品中的最大迁移量与平均迁移量,比 PLA 基及 淀粉基制品高出至少一个数量级。因此,相比而言,纤维 基制品金属迁移水平高于 PLA 基和淀粉基制品(尤其是上 述 7 种元素),需要更多关注。

2.3 合规性评估与风险分析

在本研究关注的22种金属中,欧盟法规EU10/2011^[31] 对 14 种金属(镁、铝、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、 镉、锑、钡、铅)、我国 GB 9685—2016 对 6 种元素(锰、 铁、钴、铜、锌、钡)给出了限量要求。采用欧盟方法计算 EDI 值已被要求用于 FCPs 中化学迁移的风险评估^[31],也 是 FCPs 安全性研究中被广泛使用的评估方法^[34]。根据欧 盟法规 EU10/2011^[31],计算食品接触材料的暴露量有几个 基本的前提假设:(1)一个正常成年人体重为 60 kg;(2)每人 每天消耗的食品重量为 1 kg;(3) 1 kg 食品和食品接触材料 面积为 6 dm²。而且计算暴露时采用的迁移数据需要是待 测物质在最坏情况下的最高迁移水平。HE 等^[29]将 EDI 与 WS/T 578.2—2018《中国居民膳食营养素参考摄入量》第 2 部分常量元素与第 3 部分微量元素进行了对比。本研究 不仅将检出元素的 EDI 与上述标准中元素的可耐受最高摄 入量(tolerable upper intake level, UL)、适宜摄入量(adequate intake, AI)、推荐摄入量(recommended nutrient intake, RNI)进行对比,还根据人用药品技术要求国际协调理事会提出的元素杂质指南,给出的11种元素口服途径的每日允许暴露量(permitted daily exposure, PDE)进行更多元素的风险分析。在本研究中,对于没有规定 SML 的金属,通过计算EDI,并与其 UL、AI、RNI、PDE 比较来初步评估其潜在风险。22 种元素的迁移量、检出率,相关标准及风险评估见表 3。

39 个样品中铁、钴、镍、铜、砷、镉、锑、钡、铅 的迁移量均未超过 EU 和国家标准 SML 要求, 而铝、铬、 锰、锌、铅这5种金属,在8个纤维基制品中出现超标情 况,超标率分别为3%、5%、15%、3%和5%。纤维基样品 中有 57%的样品存在超标现象, 值得注意的是, 30 号纤维基 样品还出现了锰、锌、铬、铅多元素超标的现象。此外,30 号纤维基样品中锌的迁移量(68.9 mg/kg)约是欧盟 SML 限量 的 13 倍, 26 号纤维基样品中锰的迁移量(2.4 mg/kg)约为欧 盟 SML 限量的 4 倍, 需要高度关注。根据 EDI 与 UL、AI、 RNI、PDE 比较发现, 39个样品中镁、钒、铬、锰、铁、钴、 镍、铜、砷、锡、锑、钡、铊这 13 种金属无潜在风险,同 时 PLA 基、淀粉基餐具中也未出现潜在风险样品。HE 等^[29] 评估了 PLA 基餐具的风险,同样发现没有潜在风险。而在 30号纤维基样品中, 锌的 EDI (68.9 mg/d)高于 UL (40 mg/d); 镉的 EDI (6.2×10⁻³ mg/d)高于 PDE (每人 5×10⁻³ mg/d)。而 26、30、31、36 号纤维基样品中,铅的 EDI (6.5×10⁻³~ 1.2×10⁻² mg/d)也高于 PDE (5×10⁻³ mg/d)。根据国际协调理 事会的规定, 镉与铅是对人体有害的元素, 在药品生产中 禁用或限制使用,因此也需要加强对纤维基样品中锌、镉、 铅元素的关注。





总而言之, PLA 基与淀粉基制品未出现超标现象, 纤 维基制品超标情况频发且具有安全风险。纤维基样品中, 8 个样品中的金属存在潜在的安全风险。其中, 铝、铬、锰、 锌、铅 5 种金属超出 SML, 锌、镉、铅 3 种金属的日暴露量 存在潜在的安全风险, 此外, 还存在多金属迁移量同时超标 的情况, 因此需要对纤维基样品中的金属元素加强监管。

金属	迁移量/(mg/kg)	DR/%	EU10/2011		GB 9685—2016		口服摄入风险评估		
			SML/ (mg/kg)	OSR/%	SML/ (mg/kg)	OSR/%	UL/AI/RNI/PDE/ (mg/d)	潜在风险/%	潜在风险样品
铍	4.2×10^{-3}	3							
硼	$7.2{\times}10^{-4}{\sim}1.9{\times}10^{-3}$	26							
镁	$1.8 \times 10^{-2} \sim 29.5$	95	无				330 ^a	0	
铝	$5.4 \times 10^{-4} \sim 1.8$	100	1	3					39号(纤维基)
钛	$1.5 \times 10^{-3} \sim 5.6 \times 10^{-2}$	36							
钒	$4.8{\times}10^{-4}{\sim}1.9{\times}10^{-2}$	62					0.1^{d}	0	
铬	$2.6 \times 10^{-3} \sim 1.8 \times 10^{-2}$	97	0.01	5			0.03 ^b	0	31/37号(纤维基)
锰	6.6×10 ⁻⁴ ~2.4	100	0.6	15	0.6	15	11°	0	26/27/28/29/30/31 号(纤维基)
铁	$2.8 \times 10^{-2} \sim 5.5$	97	48	0	48	0	42 ^c	0	
钴	$4.7 \times 10^{-4} \sim 6.5 \times 10^{-3}$	59	0.05	0	0.05	0	0.05^{d}	0	
镍	$4.6 \times 10^{-3} \sim 2.4 \times 10^{-2}$	21	0.02	0			0.2 ^d	0	
铜	$1.2 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-2}$	77	5	0	5	0	3 ^d	0	
锌	$1.3 \times 10^{-2} \sim 68.9$	100	5	3	25	3	40°	3	30号(纤维基)
镓	$1.7 \times 10^{-4} \sim 2.6 \times 10^{-2}$	100							
砷	$6.0 \times 10^{-4} \sim 4.1 \times 10^{-3}$	33	0.01	0			0.015 ^d	0	
锶	$4.6 \times 10^{-4} \sim 0.4$	100							
镉	$1.0 \times 10^{-4} \sim 6.2 \times 10^{-3}$	51	0.01	0			5×10^{-3d}	3	30号(纤维基)
锡	$6.0 \times 10^{-4} \sim 9.9 \times 10^{-4}$	5					6^{d}	0	
锑	—	0	0.04	0			1.2 ^d	0	
钡	$1.2 \times 10^{-3} \sim 0.1$	100	1	0	1	0	1.4^{d}	0	
铊	_	0					8×10^{-3d}	0	
铅	$1.4 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-2}$	62	0.01	5			5×10^{-3d}	10	26/30/31/36号 (纤维基)

表 3 22 种元素的迁移量、检出率、SML 与超标率及口服摄入风险评估

注: —表示未检出; 检出率(detect rate, DR); 超标率(over-standard rate, OSR); a: RNI(推荐摄入量, 18~50岁); b: AI(适宜摄入量, 18~50岁); c: UL(可耐受最高摄入量, 18~50岁); d: PDE(每日允许暴露量)。

有研究表明, PLA 材质的 FCPs 的重金属常出现超标 问题^[35],其原因是由于工业 PLA 生产时,使用了金属有机 催化剂^[36]。但在本研究收集的 10 种 PLA 基餐具中均未发 现元素超标现象及安全风险,说明目前对 PLA 基餐具的安 全监管和质量控制是行之有效的。

纤维基制品中金属元素的主要来源为原材料、添加剂 和污染^[13,37]。为了提高产品的性能,食品接触材料在生产过 程中会加入含有某些金属的添加剂^[38]以及金属催化剂^[35]。 同时,纤维基制品的原料多来自天然植物,例如木纤维、 秸秆、甘蔗等^[2],这些植物可能会吸附土壤中重金属污染 物,进而导致纤维基材料中重金属含量较高^[39]。WANG等^[39] 研究了中国南方地区土壤以及甘蔗中重金属的浓度,发现 镉、锌、铜、铬、镍 5 种元素在甘蔗中有一定水平的生物 富集。CUI等^[40]对玉米秸秆重金属污染进行评估发现,土 壤中的锌元素更容易被玉米秸秆吸收。不同的土壤中存在 的金属元素不同,尤其是受到重金属污染的土壤中金属含 量高,植物本身富集了许多金属离子,进而导致以植物纤 维为原料的纤维基制品中容易引入金属^[36]。结合本研究结 果可以推测,纤维基原料对金属的生物富集可能是导致纤 维基制品中金属含量超标的原因之一。

3 结 论

本研究使用 ICP-MS 对 3 种不同材质的 39 个一次性 生物基餐具中 22 种金属迁移进行了分析。结果发现, 20 种 金属(铍、硼、镁、铝、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、 锌、镓、砷、锶、镉、锡、钡、铅)均有不同程度的检出。 铝、锰、锌、锶、钡、铜、镁、铬、铁检出率高,是一次 性生物基制品中的常见金属。PLA 基样品与淀粉基样品的 金属迁移水平均低于纤维基制品,不存在金属迁移的安全 风险。但纤维基样品中,有 8 个样品的铝、铬、锰、锌 SML 超标, 4 个样品中的锌、镉、铅的日暴露量存在潜在的安全 风险。此外,纤维基样品中还出现了多元素迁移量同时超 标的现象。植物对金属的生物富集可能是导致纤维基制品 中金属超标的原因之一。综上所述,与 PLA 基和淀粉基餐 具相比,纤维基餐具存在金属迁移的安全风险,需要着重 关注并加强监管。

参考文献

- [1] 程昊, 陈龙, 徐振林, 等. 天然可降解材料的研究进展[J]. 食品安全质 量检测学报, 2023, 14(11): 205–213.
 CHENG H, CHEN L, XU ZL, *et al.* Research progress of natural biodegradable materials [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(11): 205–213.
- [2] 胡毅, 余稳稳, 胡长鹰. 植物基可降解一次性餐具及其潜在危害研究 进展[J]. 包装工程, 2022, 43(7): 63-74.
 HU Y, YU WW, HU CY. Research progress of plant-based degradable and disposable tableware and its potential hazards [J]. Packag Eng, 2022, 43(7): 63-74.
- [3] SOUZA VGL, FERNANDO AL. Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food-A review [J]. Food Packag Shelf, 2016, 8: 63–70.
- [4] 梅志凌,孙昊,张新昌.环保生物质包装材料的制备及性能研究[J]. 包装工程, 2014, 35(9): 56–60.
 MEI ZL, SUN H, ZHANG XC. Preparation and performance evaluation of environmental biomass packaging material [J]. Packag Eng, 2014, 35(9): 56–60.
- [5] PETROVICS N, KIRCHKESZNER C, PATKÓ A, et al. Effect of crystallinity on the migration of plastic additives from polylactic acid-based food contact plastics [J]. Food Packag Shelf, 2023, 36: 11.
- [6] 侯冠一,翁云宣,刁晓倩,等. 生物降解塑料产业现状与未来发展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(1): 52-67.
 HOU GY, WENG YX, DIAO XQ, *et al.* The current development situation and future development of biodegradable plastic industry [J]. Mater China, 2022, 41(1): 52-67.
- [7] 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.
 DIAO XQ, WENG YX, SONG XY, *et al.* Current development situation of biodegradable plastic industry in China and abroad [J]. China Plast, 2020, 34(5): 123–135.
- [8] 李金凤, 邵晨杰. 食品接触纸质包装材料中有害物质的迁移及潜在危害的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1040–1047.
 LI JF, SHAO CJ. Research progress on the migration and potential harm of hazardous substances in food contact paper packaging materials [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(4): 1040–1047.
- [9] 施思倩,姚卫蓉.外卖食品接触材料中有害物质迁移研究进展[J].食品安全质量检测学报,2020,11(18):6504-6510.
 SHI SQ, YAO WR. Research progress on the migration of harmful substances in takeaway food contact materials [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(18):6504-6510.
- [10] LI Y, YU Y, LI Y, *et al.* A combined method for human health risk area identification of heavy metals in urban environments [J]. J Hazard Mater, 2023, 449: 10.
- [11] ADEWUMI AJ, OGUNDELE OD. Hidden hazards in urban soils: A meta-analysis review of global heavy metal contamination (2010-2022), sources and its ecological and health consequences [J]. Sustain Environ, 2024, 10(1): 42.

[12] 徐静. 食品塑料包装中重金属检测技术的应用[J]. 化工管理, 2021, (32): 70-71.

XU J. Application of heavy metal detection technology in food plastic packaging [J]. Chem Eng Manag, 2021, (32): 70–71.

- [13] 王敏,邢伟齐,即卫卫,等. 食品接触材料及制品中重金属检测技术研究[J]. 塑料包装, 2023, 33(4): 26–30, 40.
 WANG M, XING WQ, SHAO WW, *et al.* Study on the detection method of solvent residues in food packaging materials [J]. Plast Packag, 2023, 33(4): 26–30, 40.
- [14] RAI PK, SONNE C, KIM KH. Heavy metals and arsenic stress in food crops: Elucidating antioxidative defense mechanisms in hyperaccumulators for food security, agricultural sustainability, and human health [J]. Sci Total Environ, 2023, 874: 23.
- [15] WANG Z, LUO PP, ZHA XB, *et al.* Overview assessment of risk evaluation and treatment technologies for heavy metal pollution of water and soil [J]. J Clean Prod, 2022, 379: 15.
- [16] 孙衎, 万峰, 禄春强, 等. 食品接触用硅橡胶中 8 种金属元素的迁移分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(24): 6420-6424.
 SUN K, WAN F, LU CQ, *et al.* Analysis of 8 migratory metal elements in food contact silicone rubber [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(24): 6420-6424.
- [17] 贺鹏, 陈练, 吕小园, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定与食品接 触陶瓷制品中12种元素溶出量[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(1): 177-181.

HE P, CHEN L, LV XY, *et al.* Simultaneous determination of 12 elements extraction from ceramic articles in contact with foodstuffs by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(1): 177–181.

[18] 禄春强,周耀斌,杨建平.电感耦合等离子体质谱法分析铜材质食品 接触用品中 8 种金属元素迁移量[J].食品安全质量检测学报,2019, 10(21):7163-7167.

LU CQ, ZHOU YB, YANG JP. Migration analysis of 8 metal elements in copper-based food contact products by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(21): 7163–7167.

[19] 禄春强,温士强,罗婵,等. 电感耦合等离子体质谱法测定食品接触用 搪瓷制品中 16 种元素的迁移量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(13): 4191-4195.

LU CQ, WEN SQ, LUO C, *et al.* Determination of migration of 16 elements in enamel products for food contact by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(13): 4191–4195.

[20] 许士明,刘晓,唐孔科,等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定食品接触用金属制品中 16 种金属元素的迁移量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020,11(20): 7304-7309.

XU SM, LIU X, TANG KK, *et al.* Simultaneous determination of the migration of 16 metal elements in metal products for food contact by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(20): 7304–7309.

[21] 谢苍昊,陈燕芬,刘易烨,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测 定食品接触用纸制品中 42 种无机元素[J].食品安全质量检测学报, 2021,12(11):4602-4607.

XIE CH, CHEN YF, LIU YY, *et al.* Determination of 42 kinds of inorganic elements in food contact paper articles by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(11): 4602–4607.

- [22] 罗文婷,胡亮,刘泓昱. 电感耦等离子体发射光谱法在竹筷重金属检测中的应用[J]. 江西化工, 2021, 37(1): 53-55.
 LUO WT, HU L, LIU HY. Application of inductance coupled plasma emission spectrometry in detecting metals in bamboo chopsticks [J]. Jiangxi Chem Ind, 2021, 37(1): 53-55.
- [23] 胡伟,马俊辉,张晓飞,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定食品接 触用无机材料及制品中 13 种重金属迁移量[J].食品安全质量检测学 报,2018,9(21):5743-5748.

HU W, MA JH, ZHANG XF, *et al.* Determination of 13 heavy metals migration in food contact inorganic materials and products by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(21): 5743–5748.

[24] 胡伟,马俊辉,张晓飞,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定食品接触用搪瓷制品中 11 种重金属迁移量[J].食品安全质量检测学报,2018,9(24):6430-6436.

HU W, MA JH, ZHANG XF, *et al.* Determination of 11 kinds of heavy metals migration in food contact enamel products by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(24): 6430–6436.

[25] 曹瑜, 钟泽辉, 唐聪. 食品接触材料中有害物质迁移的研究进展[J]. 包装工程, 2023, 44(15): 112–121.

CAO Y, ZHONG ZH, TANG C. Research progress on the migration of harmful substances in food contact materials [J]. Packag Eng, 2023, 44(15): 112–121.

- [26] NERIN C, BOURDOUX S, FAUST B, et al. Guidance in selecting analytical techniques for identification and quantification of non-intentionally added substances (NIAS) in food contact materials (FCMS) [J]. Food Addit Contam Part A-Chem, 2022, 39(3): 620–643.
- [27] 王君,许士明,李林林,等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定典型可 降解塑料制品中 21 种特定元素的含量及相应安全风险分析[J]. 理化 检验-化学分册, 2022, 58(8): 919–926.

WANG J, XU SM, LI LL, *et al.* Simultaneous determination of 21 specific elements in typical degradable plastic products by ICP-MS and corresponding safety risk analysis [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2022, 58(8): 919–926.

- [28] HU Y, MO CR, WANG ZW, et al. Sugarcane pulp take-out containers produce more microparticles in acidic foods [J]. Foods, 2023, 12(13): 16.
- [29] HE JF, LV XG, LIN QB, et al. Migration of metal elements from polylactic acid dinner plate into acidic food simulant and its safety evaluation [J]. Food Packag Shelf, 2019, 22: 7.
- [30] SU QZ, LIN QB, CHEN CF, et al. Effect of antioxidants and light stabilisers on silver migration from nanosilver-polyethylene composite packaging films into food simulants [J]. Food Addit Contam Part A-Chem, 2015, 32(9): 1561–1566.
- [31] Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [EB/OL]. [2023-08-31]. https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2011/10/oj/eng [2024-02-29].
- [32] 杨振宇,杨克成,黄俊. ICP-MS 法快速测定食品容器浸出元素[J].中 国卫生检验杂志,2005,(12):1454-1456. YANG ZY, YANG KC, HUANG J. Rapid determination of extracted

PANG ZY, YANG KC, HUANG J. Rapid determination of extracted elements in food containers by ICP-MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2005, (12): 1454-1456.

- [33] 王君,李林林,武吉伟,等. 4 类降解塑料制品光降解性能及 16 种元素 安全风险[J]. 包装工程, 2022, 43(3): 61-68.
 WANG J, LI LL, WU JW, *et al.* Photo degradation performance of four degradable plastics and safety risks of 16 elements [J]. Packag Eng, 2022, 43(3): 61-68.
- [34] 张小明,张玉萍,陶晓琳,等. 纸吸管中铝元素迁移量的风险分析与评估[J]. 现代食品, 2021, (1): 195–199.
 ZHANG XM, ZHANG YP, TAO XL, *et al.* Risk analysis and evaluation of the migration of aluminum in paper straws [J]. Mod Food, 2021, (1): 195–199.
- [35] 陈夫志,李晓,赵毓郎,等.纤维原料聚乳酸用于食品接触产品的安全 现状及监管风险控制[J].食品安全质量检测学报,2023,14(10): 287-294.

CHEN FZ, LI X, ZHAO YL, *et al.* Safety status and regulatory risk control of fiber material polylactic acid used in food contact products [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(10): 287–294.

- [36] 辛颖, 王天成, 金书含, 等. 聚乳酸市场现状及合成技术进展[J]. 现代 化工, 2020, 10: 71–74, 78.
 XIN Y, WANG TC, JIN SH, *et al.* Present market situation and synthesis technology advances of PLA [J]. Mod Chem Ind, 2020, 10: 71–74, 78.
- [37] 潘沛玲. 食品塑料包装中重金属检测技术的应用现状[J]. 塑料助剂, 2023, (1): 36-38, 43.

PAN PL. Application status of heavy metal detection technology in food plastic packaging [J]. Plast Addit, 2023, (1): 36–38, 43.

- [38] LAHIMER MC, AYED N, HORRICHE J, et al. Characterization of plastic packaging additives: Food contact, stability and toxicity [J]. Arab J Chem, 2017, 10: S1938–S1954.
- [39] WANG XF, DENG CB, SUNAHARA G, et al. Risk assessments of heavy metals to children following non-dietary exposures and sugarcane consumption in a rural area in southern China [J]. Expo Health, 2020, 12(1): 1–8.
- [40] CUI YB, BAI L, LI CH, et al. Source and migration patterns of heavy metals and human health risk assessment of heavy metals in soil-corn straw-flue gas system [J]. Environ Geochem Health, 2023, 45(11): 8043–8061.

(责任编辑:张晓寒 于梦娇)

作者简介



张京伟,硕士研究生,主要研究方向为 食品接触材料安全性研究。 E-mail: 1543069819@qq.com

封 棣,博士,教授,主要研究方向 为食品接触材料安全性研究。 E-mail: fengdi0618@126.com