

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240305007

食品包装材料微塑料污染及其暴露风险研究进展

蒋一帆, 宣 洋, 钱佳怡, 陈 雪, 金文钦, 俞乐聪, 吕欣岚, 张超帆, 陈 瑾*

(浙江中医药大学医学技术与信息工程学院, 杭州 310053)

摘 要: 随着塑料制品使用量的增加, 其不当处置使得塑料污染问题日益严峻。近年来, 微塑料(microplastics, MPs, <5 mm)和纳米塑料(nanoplastics, NPs, <1 μm)污染作为新型污染物已成为研究焦点。通过饮食途径摄入的微/纳米塑料(micro/nanoplastics, M/NPs)对人体健康构成了严重威胁。越来越多的研究表明食品包装材料使用中所产生的微塑料丰度远高于食品中本身存在的, 然而目前尚未有对包装材料塑料颗粒的检测标准, 其随食品一同摄入的健康风险亟待明确。本文综述了食品包装材料 M/NPs 的污染情况, 包括颗粒浓度、粒径、形状及其他溶出成分, 据此进一步过论了温度、搅拌时间、溶剂性质、材质等因素对于包装材料 M/NPs 污染的影响; 同时阐述了包装材料溶出 M/NPs 的生物安全性及人体暴露风险, 为塑料食品包装安全评估及塑料制品使用标准制定提供参考依据。

关键词: 包装材料; 微塑料; 影响因素; 生物毒性

Research progress on microplastics contamination and exposure risk of food packaging materials

JIANG Yi-Fan, XUAN Yang, QIAN Jia-Yi, CHEN Xue, JIN Wen-Qin, YU Le-Cong,
LV Xin-Lan, ZHANG Chao-Fan, CHEN Jin*

(School of Medical Technology and Information Engineering, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 310053, China)

ABSTRACT: With the increasing utilization of plastic products, their improper disposal exacerbates the problem of plastic pollution. In recent years, there has been a growing focus on researching microplastics (microplastics, MPs, <5 mm) and nanoplastics (nanoplastics, NPs, <1 μm) as emerging pollutants. The ingestion of micro/nanoplastics (M/NPs) through diet poses a serious threat to human health. Numerous studies have shown that food packaging materials contribute significantly more to the abundance of microplastics than the actual food content itself. However, there is currently no standardized method for detecting plastic particles in packaging materials, and further research is needed to clarify the health risks associated with their ingestion along with food. This paper provided an overview of M/NPs contamination in various food packaging materials, included the concentration, size, shape and other

基金项目: 国家自然科学基金项目(22306174)、国家级大学生创新创业训练计划项目(202310344083)、浙江省基础公益研究计划项目(LTGY23B070001)、浙江省大学生科技创新活动计划项目(新苗人才计划)(2023R410052)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (22306174), the National College Students Innovation and Entrepreneurship Training Program (202310344083), the Basic Public Welfare Research Program of Zhejiang Province (LTGY23B070001), and the College Students Science and Technology Innovation Activity Plan (New Talent Plan) of Zhejiang Province (2023R410052)

*通信作者: 陈瑾, 博士, 副教授, 主要研究方向环境健康与毒理。E-mail: chenjin0425@zcmu.edu.cn

*Corresponding author: CHEN Jin, Ph.D, Associate Professor, School of Medical Technology and Information Engineering, Zhejiang Chinese Medical University, 548 Binwen Road, Hangzhou 310053, China. E-mail: chenjin0425@zcmu.edu.cn

dissolved components. Additionally, it discussed how factors like temperature, stirring time, solvent properties, and material composition affect M/NPs contamination in packaging materials. Furthermore, this review explored the biosafety and human exposure risk posed by dissolved M/NPs from packaging materials while also addressing potential risks involved. These findings serve as a reference for safety assessment regarding food packaging and establishing usage standards for plastic products.

KEY WORDS: packaging materials; microplastics; influencing factors; biotoxicity

0 引言

塑料由于密度较低、价格低廉以及透明性良好等优点,被广泛应用于食品包装、医疗耗材、工业制造等多个领域,全球塑料产量每年超过 3.9 亿吨^[1],而塑料废品的不当管制引起的微/纳米塑(micro/nanoplastics, M/NPs)环境污染问题日益严峻,其广泛且持续地存在于土壤^[2]、水^[3]和大气环境^[4]中甚至食物和饮用水中。M/NPs 可以通过呼吸、饮食、皮肤接触等方式被人类摄入,其中饮食摄入是 M/NPs 进入人体的主要途径^[5]。一系列研究表明人类可通过食用海鲜^[6]、食盐^[7]、糖^[8]、饮用水^[9]、茶^[10]、蜂蜜^[11]、啤酒、牛奶和点心、水果和蔬菜^[12]等食品摄入微塑料(microplastics, MPs, < 5 mm),成人 MPs 的每日摄入量为 13.6~417 颗粒/kg,而新生儿 MPs 的每日摄入量为 0.14~1120 颗粒/kg^[1]。目前已在人类胎盘、胎粪、母乳、粪便、血液、血栓、痰液、呼吸道、肺、肝硬化组织中均观察到 MPs 的存在,其中粒径>150 μm 的 MPs 会截留在胃肠道表面并随着排泄物一同被排出体外,其余部分可通过循环系统积累在各组织器官内^[13-14],引起多器官损伤。然而相比于食品中本身存在的塑料颗粒,由塑料包装所带来的 MPs 摄入风险引起了人们更大的担忧。常用的塑料食品包装材料有聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, PP)、聚苯乙烯(polystyrene,

PS)、聚氨酯(polyurethane, PU)、聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene glycol terephthalate, PET)、聚偏二氯乙烯(polyvinylidene chloride, PVDF)、聚碳酸酯(polycarbonate, PC)、聚酰胺(polyamides, PA)和聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)等^[15-16]。最近的研究发现塑料包装材料如外卖容器、一次性纸杯、食品级无纺包、婴儿奶瓶、饮用水塑料瓶等在使用过程中均检测到 M/NPs 溶出,其浓度在 $1.012\sim 429.3\times 10^7$ 颗粒/L 不等, M/NPs 随水或食物等一同摄入的健康风险有待明确^[17-18](图 1)。

尽管 M/NPs 对人体的毒作用未有报道,通过小鼠、鱼类、人源细胞系等多种体内外毒性研究表明摄入 M/NPs 后会引起神经、生殖、免疫、代谢等生物毒性效应^[19-22](图 1)。然而前期毒性研究均采用标准工程化塑料微球,光滑的表面以及均一的表面化学性质可能使其毒性远被低估,而实际溶出塑料颗粒毒性受到浓度、粒径大小、溶出颗粒形状、溶出颗粒成分等因素的影响^[23],因此实际场景所接触 M/NPs 的生物安全性亟待研究。

本文聚焦塑料包装的食品安全问题,系统阐明常见食品包装材料使用时释放的 M/NPs 浓度、粒径、形状等特性,揭示了温度、机械外力、溶剂性质、包装材质对溶出颗粒性质的影响,并首次探讨了实际溶出塑料颗粒的生物毒性,以推进 M/NPs 对人类的暴露风险研究。

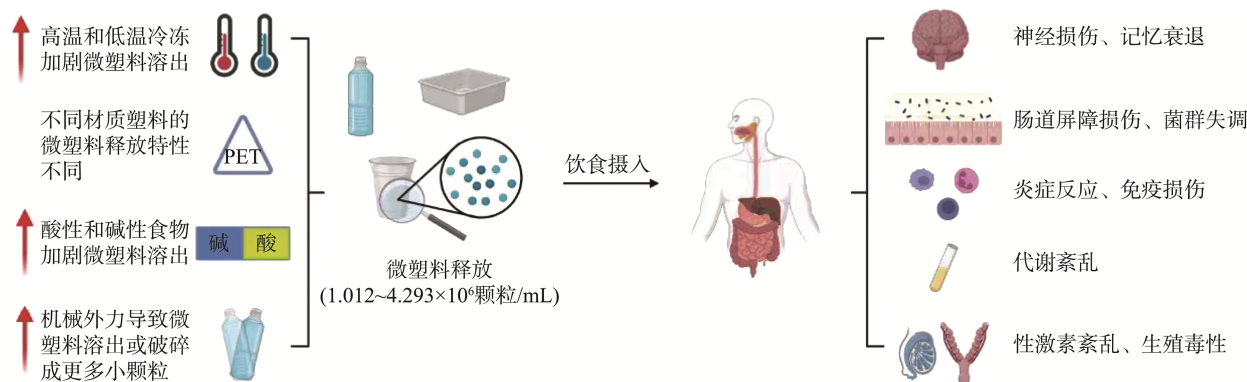


图 1 食品包装材料微塑料污染途径与暴露风险

Fig.1 Pathways of microplastic contamination in food packaging materials and exposure risk

1 包装材料溶出 M/NPs 颗粒的理化特征

1.1 溶出 M/NPs 的浓度

目前, 在外卖容器、一次性纸杯、食品级无纺包、婴儿奶瓶、饮用水塑料瓶等使用中均发现 M/NPs 的溶出, 其浓度见表 1。快节奏生活时代, 外卖订单越来越多, 然而商家通常用一次性塑料包装盛装热的食物, 为 M/NPs 的释放提供有利的条件。通过傅里叶红外光谱仪分析了 7 种常用外卖食品容器的 MPs 含量, 丰度为 1~41 颗粒/只^[24]。MPs 颗粒浓度与材质相关, 在一项对不同材质外卖容器 MPs 释

放的研究中, PP、PE 和 PET 容器分别释放 9、5 和 3 颗粒/只, 由于 PS 容器结构松散, 表面粗糙, 总 MPs 丰度最高达 29 颗粒/只^[24]。但在 100℃热水浸泡 60 min 的模拟研究中, PP 透明盒释放的 MPs 浓度高于 PE 塑料包装和 PS 可膨胀盒^[25], 这可能由于 PP 材质中 MPs 的溶出对高温的敏感性比 PS 材质更高, 而对外力刺激的敏感性比 PS 材质更低。通常外卖容器在正常使用条件下受到的高温刺激持续时间较少但受到的机械外力强度更大, 因此 PS 比 PP 外卖容器溶出 MPs 更显著; 而 100℃热水浸泡 60 min 保持了长时间高温的状态, 因此 PP 透明盒比 PS 可膨胀盒释放的 MPs 更多。

表 1 几种常见食品包装材料 M/NPs 释放情况
Table 1 Relevance of MPs release from several common food packaging materials

样品种类	处理条件	塑料类型	粒径大小	MPs 浓度分布	参考文献
外卖容器	直接冲洗容器内部, 或在容器中放入热水 30 min 后冲洗	PP、PS、PE、PET	<500 μm 的 MPs 占 55%, 最小粒径 43 μm	1~41 颗粒/只	[24]
塑料包装	100℃热水浸泡 60 min, 基于焦平面阵列的显微傅里叶变换红外显微镜和扫描电镜	PE	2~4 μm	(1.07±0.507)万个颗粒/mL	
塑料杯		PP	4~6 μm	(1.44±0.147)万个颗粒/mL	[25]
透明盒	热水浸泡, 搅拌 60 min	PP	2~4 μm	(2.24±0.719)万个颗粒/mL	
可膨胀盒		PS		(1.57±0.599)万个颗粒/mL	
PP 婴儿奶瓶	PPIFBs 的 21 d 试验	PP	10~200 μm	1.62 万个颗粒/mL	[26]
食品级无纺包	500 mL 水中煮沸	PP	>1 μm	2.4~6.6 万个颗粒/mL	[27]
带有塑料衬垫的 100 mL 一次性纸杯	热水放置 15 min, 显微镜观察	PP、PE、PET、PA	25.9~764.8 μm	(102.3±21.1)万个颗粒/mL	[28]
一次性 PET 瓶装水	用 0.45 μm 的硝酸纤维素膜过滤器和 20 μm 的纤维素过滤器来保留颗粒	PET	主要分 6.5~20 μm, 20~50 μm 和 ≥50 μm 3 类	粒径在 6.5~20 μm: (8.10±0.30)万个颗粒/mL 粒径在 20~50 μm: (2.60±0.20)万个颗粒/mL 粒径 ≥50 μm: (1.20±0.10)万个颗粒/mL	[29]
波斯和德国袋泡茶茶包	在 95℃下加入 250 mL 去离子水 5 min, 用铝箔覆盖, 在室温下保存 3 h 后滤过	尼龙、PE	100~250 μm	波斯 412.32 粒/只 德国 147.28 粒/只	[30]
热饮杯(300 mL)	接触水	LDPE	平均颗粒直径在 30~80 nm 之间, 少数颗粒>200 nm	>1.012 颗粒/mL 热饮杯的 7 倍	[31]
一次性食品级 PA 袋	机械应力处理	PE	≥3 μm	(0.148±0.253)颗粒/mL	[32]
PP 杯	室温下静止在水中暴露 5 min 和 30 min 后	PP		5 min 后: 723~1489 颗粒/杯, 即 180.8~372.3 万个颗粒/mL	
PET 杯		PET	10~50 μm	30 min 后: 1211~1717 颗粒/杯, 即 302.8~429.3 万个颗粒/mL	
PE 杯		PE			[33]
PP 杯	120 r/min 振荡 5 min, 热处理的	PP		(1612±216)颗粒/杯	
PET 杯	连续四个浸泡循环	PET	暴露 5~30 min, >50 μm 减少, <50 μm 增加	(1161±393)颗粒/杯	
PE 杯	120 r/min 振荡 5 min, 老化处理	PE		(1482±408)颗粒/杯	

除外卖盒外, 婴儿奶瓶、塑料水杯和水瓶也是广泛使用的塑料制品。婴儿奶瓶常用塑料材质为 PP, 使用过程中 MPs 溶出浓度高达 1.62 万个颗粒/mL^[26]。PP 聚合物的热解程度随温度升高而增加, 当 PP 聚合物吸附足够的热能超过其能障时, 在长链中发生随机断链, 从而使 PP 纤维断裂并进入水中^[27], 因此对于这类塑料制品应该避免长时间煮沸和反复使用, 因为反复高温和冻融均能促进 MPs 溶出, 提高食品包装中 M/NPs 的溶出的浓度。日常使用的一次性塑料杯也存在大量 MPs 的溶出。在 95°C 纯水中静置 20 min, PE 杯、PP 杯和 PS 杯释放的 MPs 平均浓度分别为 2718、2720 和 2629 颗粒/L^[33]。此外, 用带有塑料衬垫的一次性纸杯(100 mL)盛装 85~90°C 热水 15 min, 释放的 MPs 和纳米塑料(nanoplastics, NPs, < 1 μm)浓度分别为(102.3 $\pm$ 21.1)万个颗粒/mL 和(102 $\pm$ 21.1)百万个颗粒/mL^[28], 远高于报道的饮用水中 MPs 浓度(每升几个单位到数千个单位不等)^[34]。饮用瓶装水同样增加了 MPs 的暴露风险, 据报道 PET 塑料水瓶的溶出 MPs 浓度范围为 113~253 颗粒/L, 且颗粒浓度随粒径增大呈下降趋势^[29]。

近来研究表明茶包因完全浸没在热水中且持续时间较长, 其释放的 M/NPs 不容忽视。单个塑料茶包最高释放出大约 116 亿个 MPs 颗粒和 31 亿个 NPs 颗粒到热水中^[35]。不同材质的塑料茶包释放的 M/NPs 有很大差异, 在波斯和德国袋泡茶样本中 MPs 的平均丰度分别为 412.32 和 147.28 粒/只^[30]; 而尼龙茶包在 10 mL 95°C 的纯水中释放量为 (1.13 $\pm$ 0.07) mg^[35]; 每个聚酰胺茶包释放出约 100 万个聚乳酸纳米塑料(polylactic acid nanoplastics, PLA-NPLs)^[35]; PP 食品级无纺包在 500 mL 水中可释放 0.12~0.33 亿 MPs 和 176~306 亿 NPs, 相当于 2.4~6.6 万个颗粒/mL^[27]。

综上, 常见食品包装材料中 MPs 释放浓度与生产厂家、使用方法、盛装的食物等有关, 其中一次性瓶装水释放的颗粒最少, 可能与其材质为 PET, 结构较稳定有关; 其次是饮用水塑料瓶和外卖容器, 而透明盒、塑料茶包、一次性塑料杯、PP 食品级无纺包等释放的 MPs 浓度显著增高, 与其盛装高温水和食物, 且存在搅拌等操作有关。

1.2 溶出 M/NPs 的粒径

源自包装材料的 M/NPs 粒径大小因材质、处理方式等的不同而呈现出显著差异。常见的几种食品包装中释放的 MPs 粒径大小见表 1。对于外卖容器, 其溶出的 MPs 颗粒中粒径小于 500 μm 的 MPs 占 55%, 其中粒径最小的为 43 μm ^[24]。PP、PE、PET、PA 等制成的塑料纸杯所释放的 MPs 粒径范围为 25.9~764.8 μm , 中位数为 53.65 μm ^[28]。PP 婴儿奶瓶溶出的 MPs 粒径在 10~200 μm , 食品级无纺包的溶出颗粒中检测到 0.043~86.100 μm 的 M/NPs^[27]。低密度聚乙烯(low-density polyethylene, LDPE)衬里的一次性食品级 PA 袋和热饮杯溶出 NPs 居多, 直径在 30~80 nm 之间, 少数颗粒>200 nm^[31]。

经统计发现包装材料溶出的塑料颗粒大多数在微米范围内, 且浓度随粒径减小呈上升趋势。但目前不少实验数据只涵盖了 MPs 丰度的统计, 因检测方法局限, NPs 的报道较少, 但从现有报道中 NPs 的含量可能远高于 MPs, 因此 NPs 的健康风险尤为值得关注。

1.3 溶出 M/NPs 的形状

通过镜检, 食品包装溶出塑料的形状包括规则的圆形、棒状、立方、球形和不规则的薄膜、纤维状、片状等, 不规则碎片是主要形状。外卖容器中观察到的塑料形状包括纤维、不规则碎片和球形^[36]; 而饮料杯和一次性杯中 PET 和 PP 颗粒呈圆形, 而 LDPE 和 PS 颗粒呈不规则形状^[37]; 从 PS 泡沫容器和 PE 保鲜膜中释放的 MPs 多呈不规则形^[38]。PP 食品无纺包通过沸水处理后发生断裂产生大量纤维^[27], 而 PP 奶瓶释放的 MPs 多数呈片状^[26]。

不同形状的塑料可能是由于材质、制作工艺的差异或环境条件等不同导致的, 相对于规则的颗粒, 不规则形状占主要部分, 可能更容易损伤细胞引起一系列的生物毒性效应, 会大大增加溶出 MPs 带来的健康隐患。

1.4 其他溶出成分

重金属和其他塑化剂等作为添加剂往往会添入食品包装材料^[39], 并可能会伴随 MPs 一同溶出^[35]。并且添加剂、增塑剂和填料可以促进塑料无定形区域和更多非均质或多孔形态的形成, 从而增加材料降解或磨损时释放 MPs 的可能性^[17]。与有机化学物质的释放类似, 一旦与热水接触, 金属添加剂可能从塑料中浸出到水中, 在不同类型的塑料材料中, 重金属的浓度存在差异^[25]。在塑料包装、透明盒、塑料杯和可膨胀盒的塑料材料渗滤液中砷(As)、铬(Cr)和铅(Pb)占主要比例, 质量浓度范围分别为 0~2.2, 0.17~1.50 和 0.05~0.70 ng/L; 而 85~90°C 热水处理后的一次性纸杯中 Cr 和 Pb 浓度更高^[25]; 采用电感耦合等离子体质谱法测出抗菌食品容器和婴儿奶瓶、奶嘴中有银(Ag)溶出, 含量分别为(70 $\pm$ 30)、(19.5 $\pm$ 0.6)、(3 $\pm$ 1)、(0.08 $\pm$ 0.02) mg/kg^[40]。除重金属外, 在食品储存容器和厨房用具中检测出抗菌添加剂三氯生(triclosan, TCS), 通过对 4 种品牌的抗菌食品容器进行高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)分析发现, 其含量最高达(4.2 $\pm$ 0.2) mg/dm³^[41]。塑料中重金属和其他有机添加剂增加了 M/NPs 的复合暴露风险^[42]。

2 包装材料 M/NPs 溶出的影响因素

根据对多种塑料制品的溶出特性对比发现, 在不同的处理条件下 M/NPs 的溶出浓度、粒径、形状、成分均存在显著差异, 包括温度、溶剂性质、包装材料和机械外力等的影响。

2.1 温度对于 M/NPs 溶出的影响

塑料一般为热敏性材料,即材料的固体度可以通过加热改变^[43],研究表明温度的升高会增加 MPs 的释放,如 PP 婴儿奶瓶暴露于不同温度的去离子水中时,MPs 释放量从 25℃时 0.6 万个颗粒/L 增加到 95℃时的 5500 万个颗粒/L^[26]。PP、PE、PS、PET 一次性塑料杯在温度从 10℃ 增加至 40℃ 时 MPs 的释放量急剧增加^[43]。温度对于 MPs 释放的增强作用可能是由于在高温下塑料材料经历热降解或水解引发链断裂,最后导致表面开裂引起塑料破碎。然而反复的高温处理并不会显著增加 MPs 的释放,在对 PET 塑料样品进行的 4 次浸泡循环中,其单次释放的 NPs 浓度逐渐降低,从 5000 万个颗粒/mL 降至 60 万个颗粒/mL,可能是因为 PET 的结构从表面到内部越来越稳定,因此在高温处理导致大部分表面 MPs 剥落之后,内部溶出 NPs 越来越少,总体 NPs 释放量降低。相反,PP 样品的颗粒浸出在 4 个热循环中基本一致(4000 万~5000 万个颗粒/mL),表明表面和内部侵蚀是连续和一致的^[37]。

另有研究表明温度降低也会导致 MPs 释放量增加,碳酸饮料塑料瓶中的 MPs 在-18℃、4℃和 25℃下的释放量分别为(307±30.39)、(159±18.98)和(91±17.74)颗粒/L,低温下 MPs 浓度明显增加^[44],低温和富含冰的环境会限制分子的流动性,导致塑料脆性增加,使塑料破碎,MPs 释放的可能性变大^[44]。并且冻融循环次数增加时,塑料瓶中 MPs 和 NPs 的释放量也显著增加,原因是冰晶在冻结过程中的膨胀会引起其与塑料的摩擦,从而破坏聚合物分子,导致在解冻过程中 M/NPs 的释放^[44]。因此反复冻融过程会加速塑料的降解,导致 M/NPs 丰度增加,颗粒尺寸也减小。

2.2 溶剂性质对于 M/NPs 溶出的影响

塑料具有一定的耐腐蚀性,但在接触一些特定物质时会导致结构变化,如酸性物质。酸性物质与塑料接触时,可能会和塑料中的成分发生化学反应,导致塑料表面氧化、软化和起泡。如 PE 涂层纸杯在装碳酸饮料时比装纯水时释放的塑料增加,在两种商业品牌的碳酸饮料浸泡下 PE MPs 释放量分别为 4591 和 4444 颗粒/L,是装纯净水时的 5 倍,饮料的酸性特性和 CO₂ 的存在可能会加速塑料表面 MPs 的浸出^[43]。

碱性溶剂也可以腐蚀塑料,使 MPs 溶出加快。例如常见的矿泉水瓶,材质一般为 PET,弱碱性的矿泉水可以破坏酯键,长时间存放在 PET 塑料瓶中会不断溶出塑料颗粒。此外,pH 也会影响溶出的成分。在酸性条件下,随着 pH 的降低,浸出的重金属 Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb 和 Mn 的浓度显著增加,其中锌的浓度最高,可能是其在塑料中添加最多^[44]。

因此为减少 MPs 的摄入,应避免酸性或者碱性食物接触塑料包装。

2.3 包装材质对于 M/NPs 溶出的影响

不同类型外卖容器中 MPs 丰度的差异与不同材料制造工艺有关,目前塑料成型加工工艺主要有模压成型、挤出成型、注射成型、中空吹塑、压延等类型^[45]。由于理化结构、制作工艺等的差异,不同材质塑料的耐热性不同,如在经过 60 min 搅拌热处理后,PE 塑料包装、PP 塑料杯、PP 透明盒和 PS 可膨胀盒的颗粒释放量分别为(1.07±0.507)万个、(1.44±0.147)万个、(2.24±0.719)万个和(1.57±0.599)万个/mL,其中 PE 塑料包装释放出的 MPs 显著低于 PP、PS 材质塑料制品^[25]。这可能由于 PE 比 PP 和 PS 具有更高的稳定性,其中 PP 和 PS 主链中每一个其他碳原子中的叔碳比 PE 中的仲碳更容易受到非生物攻击^[46]。此外,PET 是一种具有延展性的聚合物,挤压 1 min 和未经处理的 PET 水瓶在材料形态上没有任何差异,而且经过 10 min 机械应力处理也没有出现断裂或磨损的迹象^[47],说明 PET 对机械外力抗性非常优越,可以在生产生活中替代 PP 制作需要受到多次大量机械外力的塑料制品。

包装材质对 M/NPs 溶出的影响主要取决于塑料包装的结构,塑料包装结构越紧密,表面越光滑,溶出的 MPs 颗粒越少;而热处理后表面粗糙度高、有裂纹和巨大凸起的包装材料会破裂和剥落,更容易产生 MPs。此外具有吸水膨胀作用的塑料颗粒可以通过直接冲洗处理轻松分离。塑料迁移率则受包装厚度的影响很大,较薄的包装具有更高的迁移率^[17]。因此密度大、表面光滑的材料更适合用于外卖食品包装,可以减少容器内的 MPs 剥落^[24]。

2.4 机械外力对于 M/NPs 溶出的影响

机械外力可影响溶出 MPs 的浓度、粒径大小和化学组分,通常受到外力可导致 MPs 溶出浓度增加、粒径变小。MPs 可能来源于附着在杯壁上的松散 MPs,液体冲击的剪切作用导致大尺寸 MPs 的破碎^[33]。通过搅拌、振荡等物理方式模拟机械应力处理后的塑料制品研究发现,在 120 r/min 下,PP 杯、PE 杯和 PET 杯随着处理时间的增加,粒径<50 μm 颗粒增加^[33],说明处理时间越长,越容易引起小粒径的 M/NPs 溶出。类似的,在电镜下观察到开闭循环 100 次的高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)瓶盖摩擦产生的 MPs 远多于未处理的瓶盖,且 3 种塑料水瓶的瓶盖磨损和颗粒脱落状态存在差异,说明不同的厂家、材料和工艺也会对机械外力造成的 MPs 溶出存在影响^[47]。

当 MPs 上存在长裂纹等缺陷时,施加低于最小应力要求的外力即可加重裂纹扩展,这种特性是机械外力破碎 MPs 的重要机制。研究显示 PP 杯、PET 杯和 PE 杯振荡处理后释放的 MPs 均比未经振荡的丰度高,因此延长搅拌时间、增强振荡频率,均可能通过裂纹扩展使 MPs 颗粒破碎成更小的微粒,导致 MPs 数量增加^[33]。MPs 在振荡过程中所受到的不同的剪切应力能够提供额外的能量,增加 MPs

的破碎程度, 在不同程度上改变其粒径大小^[35]。

综上, 机械外力的大小、作用时间和作用部位等差异可不同程度地影响 MPs 的溶出特性。所以在使用一次性塑料材料盛装热食或热饮时, 减少食用时间和磨损频率将有助于减少 MPs, 特别是 NPs 的摄入。

3 包装材料溶出 M/NPs 的生物安全性

大量包装材料中存在 M/NPs 颗粒的溶出现象, 可能随饮食摄入进入人体不同组织器官。目前在人体多种组织器官及代谢物中均检测到 M/NPs 的存在, 浓度范围为 0~134.3 颗粒/g^[14]。动物试验表明 MPs 会损伤小鼠肠道显微结构和肠道屏障基因的表达, 从而调节肠道屏障功能^[48], 进而使塑料颗粒通过血液循环蓄积于心、肝、脾、肺肾和睾丸等器官中, 引起炎症反应、氧化应激、免疫损伤、菌群失调、代谢紊乱等, 甚至可能产生神经毒性和生殖跨代毒性^[14]。细胞毒性试验表明, M/NPs 可以吸附在细胞表面, 从而干扰细胞与外部环境之间的营养交换^[26], 甚至可透过细胞膜进入细胞质中, 引起细胞形态及功能改变, 导致细胞活力下降, 从而影响细胞生长与增殖^[49]。M/NPs 还可诱导活性氧(reactive oxygen species, ROS)生成, 引起线粒体损伤, 细胞凋亡, 甚至产生 DNA 氧化损伤等基因毒性^[26,50-51]。但前期研究中多选用标准工程化塑料颗粒作为模型, 对源自真实场景下释放的塑料颗粒毒性研究较少, 标准塑料颗粒光滑的表面形貌和均一的粒径可能会导致毒性被低估。

近来研究表明, 小鼠巨噬细胞 RAW 264.7 暴露于 PET 食品容器研磨所得的 MPs 和 NPs (4 µg/mL) 40 h, 其溶酶体活性被显著抑制, 并伴有炎症^[37]。人肠道细胞(Caco-2 细胞)暴露于 PP 婴儿奶瓶浸出所得 MPs 溶液(0.62~1.56 颗粒/mL)暴露 12 h 后, 导致 Caco-2 细胞氧化应激损伤和炎症, 这种细胞反应与 ROS/NLRP3/Caspase-1/IL-1 β 通路的激活有关^[52]。PP 食品级无纺布释放的 M/NPs (14.4±0.8 mg/L)对斑马鱼进行 2 d 和 14 d 的暴露发现, 其可被斑马鱼摄食, 导致鱼鳃和肝脏中 ROS 和丙二醛(malonaldehyde, MDA)水平升高。随着暴露时间的增加, M/NPs 对斑马鱼鳃和肝脏的氧化损伤也相应增加; 而暴露 14 d 后谷胱甘肽(glutathione, GSH)水平升高, 过氧化氢酶(catalase, CAT)和超氧化物歧化酶(superoxide dismutase, SOD)活性升高, 抗氧化酶被激活^[27]。相较于标准塑料微球毒性试验, 实际溶出塑料在低浓度下亦可导致细胞毒性, 表明塑料颗粒的最大无毒性反应剂量可能更低。

4 结束语

多种食品包装材料存在 M/NPs 的溶出, 但由于材质、处理条件等不同, 其溶出颗粒浓度在 1.012~429.3×10⁷ 颗粒/L 不

等, 粒径在 30 nm~500 µm 范围, 形状主要为不规则形。高温或冻融、机械应力、材料本身特性及接触溶液的酸碱性等因素都可能会影响 M/NPs 的释放量、粒径、化学组成, 作为食品接触材料应尽量选用耐热、结构致密、表面光滑的材料, 并减少物理作用。此外各种添加剂如重金属和塑化剂使得溶出的化学成分更复杂, 加剧其生物安全性评估的难度。尽管前期大量体内外研究揭示 M/NPs 的潜在生物毒性, 但标准塑料颗粒暴露模型均一的成分和形态可能导致毒性风险低估, 现实环境中的塑料暴露风险及毒性效应有待进一步研究:

(1)由于 M/NPs 的检测方法还没有标准化且存在一定技术限制, 对食品包装中溶出塑料颗粒的浓度、成分和结构特征还不明确, 尤其是 NPs, 故而更便捷、更高灵敏度和分辨率的塑料检测方法有待进一步研发。

(2)实验模拟的 M/NPs 标准颗粒理化特性与真实环境溶出颗粒存在一定差异, 溶出颗粒存在粒径不均一、形态多样等特征, 且伴随各类塑料添加剂的存在, 不同理化特性对塑料颗粒生物安全性影响及与塑化剂的复合毒性需进一步探究。

(3)目前 MPs 溶出颗粒的毒性效应研究对象大多集中在水生生物和少量的哺乳类动物如小鼠等, 不同生物对 M/NPs 的毒性响应敏感性和致毒分子机制存在差异, 需明确其毒代动力学和作用靶分子, 为人类健康风险评估提供依据。

参考文献

- [1] ZURI G, KARANASIOU A, LACORTE S. Microplastics: Human exposure assessment through air, water, and food [J]. *Environ Int*, 2023, 179: 108150.
- [2] HORTON AA, WALTON A, SPURGEON DJ, *et al.* Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities [J]. *Sci Total Environ*, 2017, 586: 127-141.
- [3] NIU L, WANG Y, LI Y, *et al.* Occurrence, degradation pathways, and potential synergistic degradation mechanism of microplastics in surface water: A review [J]. *Curr Pollut Rep*, 2023, 9(2): 312-326.
- [4] LUO D, CHU X, WU Y, *et al.* Micro-and nano-plastics in the atmosphere: A review of occurrence, properties and human health risks [J]. *J Hazard Mater*, 2024, 465: 133412.
- [5] YANG Z, WANG M, FENG Z, *et al.* Human microplastics exposure and potential health risks to target organs by different routes: A review [J]. *Curr Pollut Rep*, 2023, 9(3): 468-485.
- [6] DING J, SUN Y, HE C, *et al.* Towards risk assessments of microplastics in bivalve mollusks globally [J]. *J Mar Sci Eng*, 2022, 10(2): 288.
- [7] KIM JS, LEE HJ, KIM SK, *et al.* Global pattern of microplastics (MPs) in commercial food-grade salts: Sea salt as an indicator of seawater MP pollution [J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(21): 12819-12828.
- [8] AFRIN S, RAHMAN MM, HOSSAIN MN, *et al.* Are there plastic particles in my sugar? A pioneering study on the characterization of

- microplastics in commercial sugars and risk assessment [J]. *Sci Total Environ*, 2022, 837: 155849.
- [9] PÉREZ-GUEVARA F, ROY PD, ELIZALDE-MARTÍNEZ I, *et al.* Human exposure to microplastics from urban decentralized pay-to-fetch drinking-water refill kiosks [J]. *Sci Total Environ*, 2022, 848: 157722.
- [10] AFRIN S, RAHMAN MM, AKBOR MA, *et al.* Is there tea complemented with the appealing flavor of microplastics? A pioneering study on plastic pollution in commercially available tea bags in Bangladesh [J]. *Sci Total Environ*, 2022, 837: 155833.
- [11] DIAZ-BASANTES MF, CONESA JA, FULLANA A. Microplastics in honey, beer, milk and refreshments in Ecuador as emerging contaminants [J]. *Sustainability*, 2020, 12(14): 5514.
- [12] CONTI GO, FERRANTE M, BANNI M, *et al.* Micro- and nano-plastics in edible fruit and vegetables. The first diet risks assessment for the general population [J]. *Environ Res*, 2020, 187: 109677.
- [13] MALAFAIA G, BARCELÓ D. Microplastics in human samples: Recent advances, hot-spots, and analytical challenges [J]. *Trac-Trends Anal Chem*, 2023, 161: 117016.
- [14] 孙香莹, 庄银, 王玉邦, 等. MPs 环境暴露与人体健康效应研究进展[J]. *环境科学研究*, 2023, 36(5): 1020–1031.
- SUN XY, ZHONG Y, WANG YB, *et al.* Advances in the study of environmental exposure and human health effects of microplastics [J]. *Res Environ Sci*, 2023, 36(5): 1020–1031.
- [15] 李继鸿. 塑料材质对食品包装产品的安全影响分析[J]. *塑料工业*, 2019, 47(2): 153–156.
- LI JH. Analysis of the safety impact of plastic materials on food packaging products [J]. *Plast Ind*, 2019, 47(2): 153–156.
- [16] 孙秋菊, 辛土刚. 塑料食品包装材料与食品安全[J]. *沈阳师范大学学报(自然科学版)*, 2014, 32(2): 151–155.
- SUN QJ, XIN TG. Plastic food packaging materials and food safety [J]. *J Shenyang Normal Univ (Nat Sci Ed)*, 2014, 32(2): 151–155.
- [17] SHRUTI VC, KUTRALAM-MUNIASAMY G. Migration testing of microplastics in plastic food-contact materials: Release, characterization, pollution level, and influencing factors [J]. *Trac-Trends Anal Chem*, 2024, 170: 117–421.
- [18] MUHIB MI, UDDIN MK, RAHMAN MM, *et al.* Occurrence of microplastics in tap and bottled water, and food packaging: A narrative review on current knowledge [J]. *Sci Total Environ*, 2023, 865: 161274.
- [19] SHIWAKOTI S, KO JY, GONG D, *et al.* Effects of polystyrene nanoplastics on endothelium senescence and its underlying mechanism [J]. *Environ Int*, 2022, 164: 107248–107248.
- [20] ALLEN S, ALLEN D, KARBALAEI S, *et al.* Micro (nano) plastics sources, fate, and effects: What we know after ten years of research [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 6: 100057.
- [21] KIRAN BR, KOPPERI H, VENKATA MS. Micro/nano-plastics occurrence, identification, risk analysis and mitigation: Challenges and perspectives [J]. *Rev Environ Sci Bio*, 2022, 21(1): 169–203.
- [22] MEDLEY EA, SPRATLEN MJ, YAN B, *et al.* A systematic review of the placental translocation of micro- and nanoplastics [J]. *Curr Env Hlth Rep*, 2023, 10(2): 99–111.
- [23] PELEGRINI K, PEREIRA TCB, MARASCHIN TG, *et al.* Micro- and nanoplastic toxicity: A review on size, type, source, and test-organism implications [J]. *Sci Total Environ*, 2023, 878: 162954.
- [24] DU F, CAI H, ZHANG Q, *et al.* Microplastics in take-out food containers [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 399: 122969.
- [25] LIU G, WANG J, WANG M, *et al.* Disposable plastic materials release microplastics and harmful substances in hot water [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 818: 151685.
- [26] LI D, SHI Y, YANG L, *et al.* Microplastic release from the degradation of polypropylene feeding bottles during infant formula preparation [J]. *Nat Food*, 2020, 1(11): 746–754.
- [27] LI J, WANG Q, CUI M, *et al.* Release characteristics and toxicity assessment of micro/nanoplastics from food-grade nonwoven bags [J]. *Sci Total Environ*, 2023, 883: 163642.
- [28] RANJAN VP, JOSEPH A, GOEL S. Microplastics and other harmful substances released from disposable paper cups into hot water [J]. *J Hazard Mater*, 2021, 404: 124118.
- [29] KANKANIGE D, BABEL S. Smaller-sized micro-plastics (MPs) contamination in single-use PET-bottled water in Thailand [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 717:137232.
- [30] KASHFI FS, MOHAMMADI A, ROSTAMI F, *et al.* Microplastics and phthalate esters release from teabags into tea drink: Occurrence, human exposure, and health risks [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2023, 30(47): 104209–104222.
- [31] ZANGMEISTER CD, RADNEY JG, BENKSTEIN KD, *et al.* Common single-use consumer plastic products release trillions of sub-100 nm nanoparticles per liter into water during normal use [J]. *Environ Sci Technol*, 2022, 56(9): 5448–5455.
- [32] WINKLER A, SANTO N, ORTENZI MA, *et al.* Does mechanical stress cause microplastic release from plastic water bottles? [J]. *Water Res*, 2019, 166: 115082.
- [33] ZHOU GY, WU QD, TANG P, *et al.* How many microplastics do we ingest when using disposable drink cups? [J]. *J Hazard Mater*, 2023, 441: 129982.
- [34] NEGRETE VA, RAMSEIER GS, ZIMMERMANN S, *et al.* Contamination and removal efficiency of microplastics and synthetic fibres in a conventional drinking water treatment plant in Geneva, Switzerland [J]. *Sci Total Environ*, 2023, 880: 163270–163270.
- [35] BANAIE G, GARCÍA-RODRÍGUEZ A, TAVAKOLPOURNAGARI A, *et al.* The release of polylactic acid nanoplastics (PLA-NPLs) from commercial teabags. Obtention, characterization, and hazard effects of true-to-life PLA-NPLs [J]. *J Hazard Mater*, 2023, 458: 131899.
- [36] ZHOU X, WANG J, REN J. Analysis of microplastics in takeaway food containers in China using fpa-flir whole filter analysis [J]. *Molecules*, 2022, 27(9): 2646.
- [37] DENG J, IBRAHIM MS, TAN LY, *et al.* Microplastics released from food containers can suppress lysosomal activity in mouse macrophages [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 435: 128980.
- [38] GUAN QF, YANG HB, ZHAO YX, *et al.* Microplastics release from victuals packaging materials during daily usage [J]. *Ecomatematico*, 2021, 3(3): e12107.
- [39] CELLA C, LA SPINA R, MEHN D, *et al.* Detecting micro- and nanoplastics released from food packaging: Challenges and analytical strategies [J]. *Polymers-Basel*, 2022, 14(6): 1238.
- [40] MORENO-GORDALIZA E, DOLORES MM, MILAGROS GM. Risk assessment of silver and microplastics release from antibacterial food

- containers under conventional use and microwave heating [J]. Food Chem, 2023, 420: 136097.
- [41] MARAZUELA MD, KLAIBER M, MORENO-GORDALIZA E, *et al.* Safety assessment of commercial antimicrobial food packaging: Triclosan and microplastics, a closer look [J]. Food Packag Shelf, 2022, 31: 2214–2894.
- [42] SUN N, SHI H, LI X, *et al.* Combined toxicity of micro/nanoplastics loaded with environmental pollutants to organisms and cells: Role, effects, and mechanism [J]. Environ Int, 2022, 171: 107711.
- [43] CHEN H, XU L, YU K, *et al.* Release of microplastics from disposable cups in daily use [J]. Sci Total Environ, 2023, 854: 158606.
- [44] CHEN Y, XU H, LUO Y, *et al.* Plastic bottles for chilled carbonated beverages as a source of microplastics and nanoplastics [J]. Water Res, 2023, 242: 120243.
- [45] 李雪松. 塑料成型加工工艺及应用探究[J]. 低碳世界, 2016, 4: 189–190.
- LI XS. Exploration of plastic moulding processing technology and application [J]. Low Carbon World, 2016, 4: 189–190.
- [46] SONG YK, HONG SH, JANG M, *et al.* Combined effects of uv exposure duration and mechanical abrasion on microplastic fragmentation by polymer type [J]. Environ Sci Technol, 2017, 51(8): 4368–4376.
- [47] WINKLER A, SANTO N, ORTENZI MA, *et al.* Does mechanical stress cause microplastic release from plastic water bottles? [J]. Water Res, 2019, 166: 115082.
- [48] 苏绮玲, 黄安琪, 黄敏仪, 等. 聚碳酸酯、聚乙烯微塑料对小鼠小肠结构与屏障基因的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(3): 265–276.
- SU YL, HUANG AIQ, HUANG MY, *et al.* Effects of polycarbonate and polyethylene microplastics on the structure and barrier genes of mouse small intestine [J]. J Food Saf Qual, 2024, 15(3): 265–276.
- [49] GOODMAN KE, HARE JT, KHAMIS ZI, *et al.* Exposure of human lung cells to polystyrene microplastics significantly retards cell proliferation and triggers morphological changes [J]. Chem Res Toxicol, 2021, 34(4): 1069–1081.
- [50] CHEN J, CHEN XW, XUAN Y, *et al.* Surface functionalization-dependent inflammatory potential of polystyrene nanoplastics through the activation of MAPK/NF- κ B signaling pathways in macrophage Raw 264.7 [J]. Ecotox Environ Safe, 2023, 251: 0147–6513.
- [51] LIN S, ZHANG H, WANG C, *et al.* Metabolomics reveal nanoplastic-induced mitochondrial damage in human liver and lung cells [J]. Environ Sci Technol, 2022, 56(17): 12483–12493.
- [52] XU Z, SHEN J, LIN L, *et al.* Exposure to irregular microplastic shed from baby bottles activates the ROS/NLRP3/Caspase-1 signaling pathway, causing intestinal inflammation [J]. Environ Int, 2023, 181: 108296.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)

作者简介



蒋一帆, 主要研究方向为环境健康与毒理。
E-mail: 202112212001028@zcmu.edu.cn



陈瑾, 博士, 副教授, 主要研究方向环境健康与毒理。
E-mail: chenjin0425@zcmu.edu.cn