

论著

食品包装用三聚氰胺成型品中甲醛迁移规律的研究

鲁杰 杨大进 王竹天 方从容 张兵

(中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京 100021)

摘要:目的 研究食品包装三聚氰胺成型品中甲醛迁移规律。方法 采用盐酸苯肼分光光度法测定 60、75 和 90 三个模拟温度下甲醛从食品包装用三聚氰胺成型品中迁移至 3%乙酸、15%乙醇两种模拟溶剂中的量。根据所得的实验数据,讨论了不同温度和不同食品模拟物的选择对甲醛迁移行为的影响,以及样本重复 10 次进行迁移实验时甲醛迁移量的变化规律。结果 3%醋酸作为模拟溶剂的甲醛迁移量较 15%乙醇作为模拟溶剂的高,且其迁移量随着模拟温度的升高而增多;3 个温度下,2 种模拟溶剂中单次迁移实验的甲醛迁移量均未超过我国国家标准的限量值和欧盟规定对其规定的特定迁移量(SML) 2.5 mg·dm⁻²,而以 3%醋酸作为模拟溶剂的甲醛的 10 次迁移实验的总量均超过欧盟对甲醛的特定迁移量。结论 食品包装用三聚氰胺成型品不宜在酸性和高温条件下使用。

关键词:食品包装;三聚氰胺;甲醛;迁移;浸泡

Study on Formaldehyde Migration Rules in Products of Tripolycyanamide for Food Packaging

LU Jie, YANG Da-jin, WANG Zhu-tian, FANG Cong-rong, ZHANG Bing

(National Institute for Nutrition and Food Safety, Chinese CDC, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective To study the migration amount of formaldehyde in products of tripolycyanamide for food packaging. **Methods** With diferent simulant solutions, temperatures exposure and long term use, the migration quantities of formaldehyde in products of tripolycyanamide for food packaging into 3% acetic acid and 15% ethanol were measured by phenylhydrazine hydrochloride spectrophotometry. **Results** The amounts of formaldehyde migrated to 3% acetic acid was higher than those of 15% ethanol. Exposed by higher temperature, amount of formaldehyde of the products of tripolycyanamide were migrated more. With the higher temperature exposure was done, the amount of formaldehyde migration reaches maximum in lower number of repeated exposures. And the total migrations of formaldehyde of 3% acetic acid in three of ten repeated exposures was beyond the EU specific migration limits for formaldehyde (2.5 mg·dm⁻²). **Conclusion** Products of tripolycyanamide for food packaging should not be used in long-term and high temperature.

Key words: Food Packaging; Tripolycyanamide; Formaldehyde; Migration Test; Exposures

食品包装用三聚氰胺成型品的成分为三聚氰胺甲醛树脂(melamine-formaldehyde resin MF),是三聚氰胺与甲醛反应所得到的聚合物。又称蜜胺甲醛树脂、蜜胺树脂^[1]。三聚氰胺甲醛树脂本身无毒。但甲醛作为主要反应物之一,可能残留未聚合部分而从食品包装中迁移至食品中。甲醛能使蛋白凝固,具有杀菌和防腐作用,是潜在的强致突变物之一,长期低剂量接触可引起慢性呼吸道疾病、引起新生儿体质降低、染色体异常。高浓度甲醛对神经系统、免疫系统、肝脏等都有毒害^[2]。

按照 GB 9690—1988《食品包装用三聚氰胺成型品卫生标准》规定,食品包装用三聚氰胺甲醛树脂的成品中游离甲醛的含量应控制在 30 mg/L 以下,相当于 5.0 mg·dm⁻²。欧盟塑料制品指令^[3]中批准甲醛作为单体使用于塑料中,食品中的特定迁移量(SML)为 15 mg/kg 食品或食品模拟物或 2.5 mg·dm⁻²。从限量值看,欧盟对甲醛的特定迁移量低于我国 GB 9690—1988《食品包装用三聚氰胺成型品卫生标准》中对其的要求。为了解我国食品包装用三聚氰胺成型品中甲醛迁移情况及其随温度、时间、模拟溶剂、重复利用后甲醛迁移变化规律等方面的内容,分别从市场上抽取部分食品包装材料做迁移实验。

作者简介:鲁杰 女 博士生
通讯作者:张兵 男 研究员

1 材料与方法

1.1 材料

0.1 mol/L 碘标准溶液购自国家化学试剂质检中心;0.100 4 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液购自国家化学试剂质检中心;甲醛(38%~40%)购自广东汕头市西陇化工厂。

盐酸苯肼溶液(10 g/L):称取 1.0 g 盐酸苯肼,加 80 ml 水溶解,再加 2 ml 盐酸(10+2),加水稀释至 100 ml,过滤,贮存于棕色瓶中;氢氧化钠、盐酸、乙醇、冰醋酸、硫酸、铁氰化钾均为国产分析纯试剂;实验用水为 GB/T 6682—2008 规定的二级水。

甲醛标准储备液:吸取 10 ml 甲醛(38%~40%)于 500 ml 容量瓶中,加入 0.5 ml 硫酸(1+35),加水稀释至刻度,混匀。吸取 5 ml,置于 250 ml 碘量瓶中,加 40 ml 碘标准溶液、15 ml 氢氧化钠溶液(40 g/L),摇匀,放置 10 min,加 3 ml 盐酸(1+1)酸化,再放置 10~15 min,加入 100 ml 水,摇匀,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至草黄色,加入 1 ml 淀粉指示液继续滴定至蓝色消失为终点,同时做试剂空白试验。最后稀释至每毫升相当于 100 μg 甲醛。

甲醛标准使用液:吸取 10.0 ml 甲醛标准储备液,置于 100 ml 容量瓶中,加水稀释至刻度。此溶液每毫升相当于 10.0 μg 甲醛。

分光光度计 Bio Spec-1601 Shimadzu 公司;恒温箱 上海一恒科技有限公司。

样品来源 从北京市物美超市购买 2 个样品,一个杯子,一个碗,为同一批次产品,产品标签上均标有 QS 标志。

1.2 方法

1.2.1 试样处理 采用国标 GB/T 5009.156—2003 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则,在杯子和碗中加入模拟溶剂(参考 1.4.2),并用铝箔膜覆盖于其顶端,将其放于恒温箱中,于相应的模拟温度、模拟时间下进行浸泡。时间达到后,迅速用冰水降温至室温,然后转移至锥形瓶中,密封待用。

1.2.2 迁移实验条件 模拟溶剂:15%乙醇、3%乙酸;模拟温度:60、75 或 90;模拟时间:30 min、2 h。模拟实验次数:1~10 次。

1.2.3 模拟溶剂中甲醛含量的测定 校正曲线的制作 吸取 0、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 ml 甲醛标准使用液(相当 0、2.0、4.0、8.0、10.0 μg 甲醛),分别置于 25 ml 比色管中,加水至 2 ml。各加 1 ml 盐酸苯肼溶液摇匀,放置 20 min,加铁氰化钾溶液 0.5 ml,放置 4 min,加 2.5 ml 盐酸(10+2),再加水至 10 ml,混匀(其中以甲醛含量为 0 μg 的试管中的试剂溶液作为试剂空白)。在 10~40 min 内以 1 cm 比色

杯,用试剂空白液调节零点,在 520 nm 波长处测定其吸光度值,以吸光度值和含量绘制校正曲线。

样品溶液的测定:吸取 2 ml 样品溶液于 25 ml 比色管中。按照校正曲线制作依次加入盐酸苯肼、铁氰化钾、盐酸(10+2)等试剂,于 520 nm 波长处测定其吸光度值,代入校正曲线中进行定量分析。

1.3 分析结果的表述

试样中甲醛单体迁移量下式进行计算。

$$X = \frac{m \times V_1 \times 100}{V_2 \times S \times 1000}$$

式中: X ——试样中甲醛单体迁移量, mg/dm²;

m ——测定时所取稀释液中甲醛的质量, μg;

V₁ ——试样浸泡液总体积, ml;

V₂ ——测定时所取浸泡液体积, ml;

S ——与浸泡液接触的试样面积, cm²。

2 结果与讨论

2.1 迁移实验条件的选择

我国 GB 9690—1988《食品包装用三聚氰胺成型品卫生标准》和 GB/T 5009.61—2003《食品包装用三聚氰胺成型品卫生标准的分析方法》中对于甲醛的迁移条件规定为 4% 乙酸, 60、2 h。日本(厚生省)的迁移条件为蒸馏水作为模拟溶剂, 60 浸泡 30 min。欧盟^[4]对于三聚氰胺成型品中甲醛的迁移条件则定为 3% 醋酸和 15% 乙醇两种溶剂作为模拟溶剂, (20±1) 浸泡 10 d 或 (40±1) 浸泡 24 h。鉴于食品包装用三聚氰胺成型品在我国应用用途的广泛性(如蜜胺碗在快餐馆中多用于盛装热的面条, 蜜胺盘子用于盛装热菜, 蜜胺杯子被用于盛装热饮或啤酒等)和所接触食物的特点, 并结合甲醛的物理化学性质, 拟采用 3% 乙酸, 15% 乙醇作为模拟溶剂, 分别考查模拟时间为 30 min、2 h、60、75、90 三个不同温度梯度下甲醛的迁移量变化规律。

2.2 甲醛测定方法的选定

文献报道的有关甲醛的测定方法很多, 有滴定法^[5]、气相色谱顶空直接法^[6]、高效液相色谱法^[7]、催化动力学法^[8]、化学发光法^[9]、极谱法^[10]、分光光度法^[11]等测定法, 其中滴定法、气相色谱顶空直接法虽具有简单、快速等优点, 但只能用于测定样品测定液中甲醛含量高的样品; 高效液相色谱法、催化动力学法、化学发光法和极谱法等方法则分别存在要采用化学试剂进行衍生或使用特殊的仪器设备等问题而不利于推广。本研究针对迁移实验中迁移至模拟溶剂中物质基质相对简单、干净, 采用传统的分光光度法作为食品包装用三聚氰胺成型品中甲醛的测定方法。

2.3 试剂干扰的消除

如果测定过程中所用试剂本身含有甲醛,或本身在 520 nm 处有吸收,那么就会使检测结果偏高。因此,我们在测定甲醛时必须排除试剂对检测结果的影响,在试验中采取扣除试剂空白的做法。

2.4 温度、模拟溶剂对甲醛迁移量的影响

模拟温度增高,甲醛的迁移量增多;相同浸泡温度下,甲醛迁移至 3% 乙酸模拟溶剂中的量较迁移至 15% 乙醇模拟溶剂的量高。模拟温度增高,模拟溶剂中的醋酸等溶剂在水中的溶解度变小,影响模拟溶剂的浓度,模拟温度为 90℃ 甲醛的迁移量和模拟温度为 75℃ 甲醛的迁移量值相差不多。具体试验结果见表 1、表 2,浸泡时间均为 2 h。

表 1 3% 乙酸作为模拟溶剂时不同模拟温度下

甲醛的迁移量	
模拟温度	甲醛迁移量(mg/dm ²)
60	1.68
75	2.26
90	2.35

表 2 15% 乙醇作为模拟溶剂时不同模拟温度下甲醛的迁移量

模拟温度	甲醛迁移量(mg/dm ²)
60	0.32
75	0.74
90	1.27

2.5 重复实验中甲醛迁移规律的研究

针对蜜胺制品重复使用的特点,分别对蜜胺制品进行重复 10 次的模拟实验,以考察重复使用过程中甲醛从蜜胺制品中的迁移规律。从图 1、图 2 中可以看出:以 3% 乙酸为模拟溶剂,在相同的温度下,10 次迁移的甲醛总量较以 15% 乙醇为模拟溶剂的甲醛迁移量高,约是其 4.0~19.1 倍,且随着温度的升高,甲醛的迁移量总量也增多。2 个不同的样品迁移实验所表现的结果一致。

图 3、图 4 中是 75℃ 条件下,甲醛迁移至 2 种模拟溶剂中的量随重复迁移次数变化的趋势,从图中可以看出:甲醛的迁移量在某次重复实验达到最大值后,迁移量会减少,甚至会降至接近于 0 mg/dm²;迁移至 3% 醋酸中的单次甲醛最大迁移量约为迁移到 15% 乙醇中最大迁移量的 4 倍。

2.6 和相关标准的对比情况

60℃、75℃、90℃ 三个温度下,以 15% 乙醇为模拟溶剂,不论是单次迁移实验还是 10 次迁移总量,甲醛迁移量均未超过我国国家标准的限量值和欧盟规定对其规定的特定迁移量(SML) 2.5

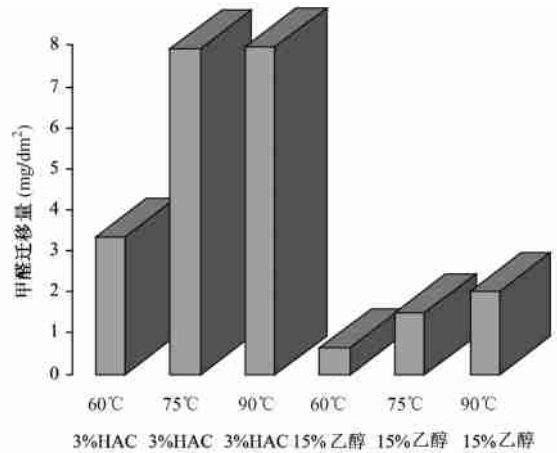


图 1 样品 1 不同温度、模拟溶剂下重复 10 次迁移实验甲醛迁移总量结果比较图

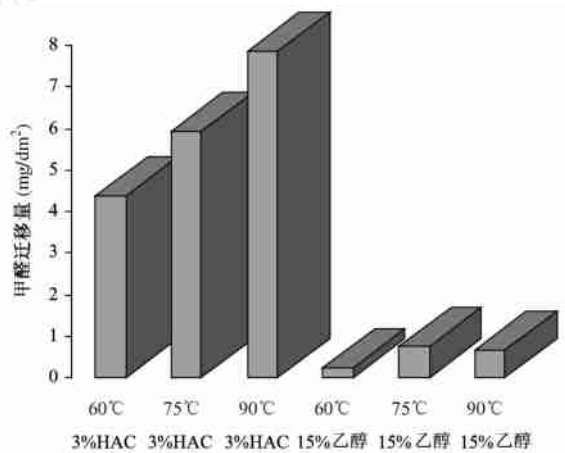


图 2 样品 2 不同温度、模拟溶剂下重复 10 次迁移实验甲醛迁移总量结果比较图

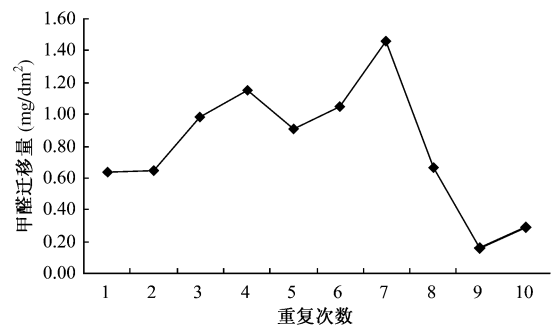


图 3 3% 醋酸、75℃ 下甲醛迁移量随重复次数变化的趋势图

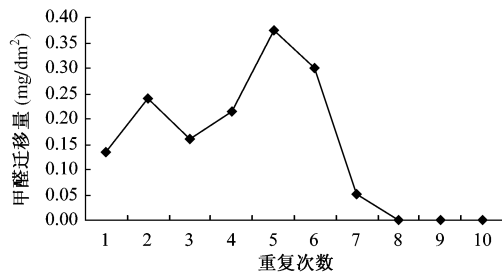


图 4 15% 乙醇、75℃ 下甲醛迁移量随重复次数变化的趋势图

论著

我国餐饮业食品添加剂使用现状与对策研究

徐亚南^{1,4} 张志强² 于 军³ 黄锦生⁵ 张 宏⁶ 刘洪德⁷ 时玉昌⁸

- (1. 中国疾病预防控制中心,北京 100050; 2. 卫生部卫生监督中心,北京 100007;
3. 卫生部卫生监督局,北京 100044; 4. 青岛市卫生监督局,青岛 266034;
5. 广东深圳市卫生监督所,深圳 518020; 6. 天津市卫生监督所,天津 300204;
7. 辽宁省卫生监督所,沈阳 110005; 8. 江苏省卫生监督所,南京 210009)

摘 要:目的 了解我国餐饮业使用食品添加剂的现状,发现存在的主要问题,并分析相关原因,为完善管理政策提供背景情况和科学依据。方法 采用三阶段分层随机抽样的方法,对我国 24 个省、市、区的 1 440 家餐饮业进行现场调查。结果 调查发现 860 家餐饮业在食品加工过程中使用食品添加剂,160 家餐饮业使用了食品添加剂以外的化学物质和其他可能危害人体健康的物质。共发现使用的食品添加剂 1 985 种(次),超范围使用食品添加剂 275 种(次),食品添加剂以外的化学物质和其他可能危害人体健康的物质 171 种(次)。在使用添加剂的餐饮业中,42.9% 采购添加剂时未索取任何证明,84.8% 未配备食品添加剂专用称量工具,94.0% 未建立食品添加剂使用记录,71.4% 未设置食品添加剂固定存放场所。结论 我国现行的法律法规和标准不完全适用于餐饮业食品添加剂的使用,餐饮业对安全使用食品添加剂认识不足,以至于目前餐饮业的食品添加剂使用存在较为严重的安全隐患,应尽快完善我国食品添加剂法律法规与标准,并加大培训与监管力度,严防餐饮业滥用食品添加剂造成的健康危害。

关键词:餐馆;食品添加剂;研究;参考标准;立法;食品;安全;有害物质

$\text{g} \cdot \text{dm}^{-2}$; 以 3% 乙酸为模拟溶剂甲醛单次迁移量也未超过上述标准限量值,单次最大迁移量为 $1.56 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$,但 10 次甲醛迁移的总量均超过了欧盟对其规定的特定迁移量,其值分别为 $3.36 \text{ mg}/\text{dm}^2$ 、 $7.94 \text{ mg}/\text{dm}^2$ 、 $7.99 \text{ mg}/\text{dm}^2$ 。另外,75、90 温度下的迁移总量从数值上超过国标限量。

参考文献

- [1] 杨惊,沈一丁. 三聚氰胺甲醛树脂及其衍生物的研究现状与应用前景[J]. 化工时刊,2004,18(12):12-15.
[2] 王美美,范璐,吴娜娜,等. 不同样品中甲醛含量的测定方法综述[J]. 河南工业大学学报,2007,28(4):84-88.
[3] EC 2002, Commission Directive 2002/72/EC of August 2002 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Official Journal of the European Communities L 220:18.
[4] CEN2004. EN 13130-1: Materials and articles in contact with foodstuffs-Plastics substances subject to limitation-Part 1: Guide to test

methods for the specific migration of substances from plastics to foods and food simulants and the determination of substances in plastics and the selection of conditions of exposure to food simulants. Brussels: CEN.

- [5] 何小青. 直接蒸馏滴定-AHMT法联合测定食品中的甲醛次硫酸氢钠[J]. 食品与发酵工业,2004,30(3):106-108.
[6] 徐天源,林太清,韩必红. 水产及水发食品中甲醛的气相色谱法测定[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(1):64-71.
[7] 王圣庆,郭瑛. 柱前衍生高效液相色谱法测定啤酒中微量甲醛[J]. 化学研究与应用,2006,18:214-216.
[8] 樊静,唐尧基,冯素玲,等. 催化荧光动力学法测定织物中痕量甲醛[J]. 分析化学,2002,8:942-945.
[9] 常薇,郁翠华,杨定国. 流动注射-化学发光法测定空气中微量甲醛[J]. 化学工程师,2003,32(2):22-23.
[10] 张文德,孙仕萍,马志东. 食品包装材料中甲醛的极谱快速测定[J]. 卫生研究,2003,32(7):391-393.
[11] GB 9690—1988. 食品包装用三聚氰胺成型品卫生标准[S].

[收稿日期:2009-01-07]

中图分类号:R15;R194;O657.2;TS201.6;TS206.4

文献标识码:A

文章编号:1004-8456(2009)03-0212-04

作者简介:徐亚南 女 硕士生