

密胺餐具中甲醛迁移行为的研究

黄伟, 杨雪娇, 邹定波, 黎群娣

(东莞出入境检验检疫局, 广东东莞 523072)

摘要: 研究了浸泡液类型、浸泡温度、浸泡时间、剪切程度、微波加热时间等五种试验条件对美耐皿餐具中甲醛迁移量的影响, 探讨了甲醛单体迁移行为的规律。结果表明, 甲醛单体在酸性溶液中更易迁出; 在高于 80 °C 时甲醛含量呈现跃式增长; 甲醛迁移量与浸泡时间呈现良好的正比线性关系; 样品剪切得越细, 浸泡接触面积越大, 甲醛迁移量越高; 微波炉内加热时间较长时 (大于 15 min), 甲醛迁移量明显增加。

关键词: 美耐皿; 甲醛; 迁移

文章编号: 1673-9078(2012)7-746-748

Study on Migration of Formaldehyde in Melamineware

HUANG Wei, YANG Xue-jiao, ZOU Ding-bo, LI Qun-di

(Dongguan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dongguan 523072, China)

Abstract: The migration of formaldehyde in melamineware were analyzed by investigating the influence of different marinating solutions, temperature, time, cutting size, microwave treatment on the migration quality of formaldehyde from melamineware. Higher quality of migrated formaldehyde was found in the acid solution than in other solutions. Migration quality of formaldehyde rose abruptly above 80 °C. A linearity relationship between soaking-treatment time and migration quality of formaldehyde was found. In addition, decreasing the granularity of melamineware or increasing the microwave-treatment time (above 15 min) led to higher content of the migrated formaldehyde.

Key words: melamineware; formaldehyde; migration

美耐皿餐具又称三聚氰胺甲醛树脂, 密胺甲醛树脂, 仿瓷餐具等, 是由三聚氰胺与甲醛加上部分添加剂反应所得到的聚合物, 由于加工成型时发生交联反应, 制品为不溶不熔的热固性树脂^[1]。密胺餐具因结实轻巧、便于携带、颜色鲜艳、款式别致而受到消费者欢迎, 特别受到广大幼儿的喜爱。据中国塑料加工工业协会统计, 中国密胺行业年产量达 40 万 t, 密胺餐具出口额超过 10 亿美元, 占国际市场份额 80% 以上^[2]。

由于美耐皿的生产原料含有甲醛, 如在制造过程中控制不恰当, 则在使用过程中易析出甲醛单体。甲醛是细胞原生质毒物, 进入人体后可使蛋白质凝固, 破坏细胞蛋白质, 损害肝脏肾脏^[3], 在我国有毒化学品优先控制名单上高居第二位。甲醛已被国际癌症研究所确定为致癌物质, 10 g 即可引起死亡^[4]。

作为与食品密切接触的重要的食品接触材料-美耐皿餐具, 近年来其甲醛迁移问题亦日益受到界的关注^[5]。本文通过模拟消费者使用习惯, 研究了美耐皿在酸性、水性、油性等各类浸泡液类型; 浸泡温度、浸泡时间、破碎程度、微波加热时间等多种试验条件

下甲醛迁移量的影响, 探讨了甲醛单体的迁移行为。

1 材料与amp;方法

1.1 主要材料与试剂

甲醛标准溶液 (国家标物中心, 分析纯), 乙酰丙酮、乙酸、乙醇、乙酸铵均为分析纯, 水为蒸馏水。

显色剂: 称取 150 g 乙酸铵溶于适量水, 吸取 3 mL 乙酸和 2 mL 乙酰丙酮, 用去离子水定容至 1 L 容量瓶。

1.2 主要仪器与设备

Varian Cary50 型紫外可见分光光度计, 恒温水浴锅。

1.3 试验条件

1.3.1 样品处理

对于杯、碗、盘等可以盛装液体的餐具, 采用直接浸泡法, 将浸泡液倒入餐具中至容积 3/4~4/5 处。对于勺、板、碟等无法盛装液体的餐具, 将样品剪切成一定面积的板材, 放入玻璃烧杯中, 按照 6 dm² 溶液于 1 L 溶液的比例进行浸泡。

1.3.2 实验操作

取 5 mL 样品浸泡液至比色管, 加 20 mL 水和 5 mL 显色剂, 60 °C 水浴 10 min 后迅速冷却, 上机, 同时作空白, 并制作 1.50、6.0、10.5、15.0、30.0 mg/kg

收稿日期: 2012-04-10

作者简介: 黄伟 (1964-), 男, 高级工程师, 主要从事分析检验工作

等 5 个浓度的标准工作曲线。

2 结果与分析

2.1 浸泡溶液的影响

模拟消费者习惯, 选取蒸馏水、3%乙酸、15%乙醇、异辛烷为实验浸泡液, 分别替代水性食品、酸性食品(如果汁、碳酸饮料等)、酒精类食品(如红酒、啤酒等)、油脂类食品(食用油等)。选取 70 °C 水浴 2 h, 检测甲醛单体迁移量, 结果见表 1。

表 1 浸泡溶液对甲醛迁移量的影响

Table 1 Effect of marinade solution on migration of formaldehyde

浸泡液类型	甲醛迁移量/(mg/kg)		
	样品 1 (杯)	样品 2 (碗)	样品 3 (勺)
蒸馏水	2.69	3.51	4.21
3%乙酸	6.32	8.12	10.02
15%乙醇	2.98	4.01	4.66
异辛烷	0.58	0.88	1.02

由表 1 可知, 采用蒸馏水、15%乙酸和异辛烷浸泡的结果数据较小, 且差异不大, 而采用 3%乙酸浸泡的结果明显偏高。

分析原因, 在弱碱性条件下生成的羟甲基化的三聚氰胺-甲醛树脂成型粉在中性或弱碱性条件下是稳定的, 而在酸性条件下, 聚合不好的树脂会在高温长时间的浸泡中溶出, 导致甲醛迁移量偏高。可见 3%乙酸作为浸泡液是较为苛刻的条件。另由于甲醛是水溶性物质, 在水性溶剂中溶解较在油性溶剂中的溶解度大, 所以异辛烷浸泡液甲醛迁移量很低。

2.2 浸泡温度对结果的影响

选取 3%乙酸为浸泡液, 在不同温度下水浴浸泡 2 h, 分析不同浸泡温度对甲醛迁移量的影响, 结果见表 2。

表 2 不同浸泡温度对甲醛迁移量的影响

Table 2 Effect of temperature on migration of formaldehyde

浸泡温度/°C	甲醛迁移量/(mg/kg)		
	样品 1 (杯)	样品 2 (碗)	样品 3 (勺)
冷藏	未检出	未检出	未检出
60	1.02	1.11	1.24
70	2.32	2.1	2.34
80	4.66	3.56	3.86
90	13.49	12.87	11.17
100	34.25	32.29	32.04

由表 2 可知, 浸泡温度对美耐皿餐具中甲醛迁移量的影响非常大。冷藏条件下, 美耐皿中基本无甲醛单体迁移, 而随着温度的不断升高, 甲醛迁移量也越

来越大, 在高于 80 °C 时甲醛含量呈现突跃式增长, 在 100 °C 时达到最大。

分析原因, 由于原料纯度、成型温度、抛光打磨等一系列加工工艺的影响, 密胺成型品在高温中较长时间浸泡时, 表面的树脂结果发生裂解, 释放大量的甲醛单体至浸泡液中, 然而在冷藏及较低温度条件下, 密胺树脂结构稳定, 甲醛迁移较少, 甚至不迁移。

2.3 浸泡时间对结果的影响

选取 3%乙酸为浸泡液, 在不同时间内 70 °C 水浴浸泡, 分析不同浸泡时间对甲醛迁移量的影响, 结果见表 3。

表 3 不同浸泡时间对甲醛迁移量的影响

Table 3 Effect of time on migration of formaldehyde

浸泡时间/h	甲醛迁移量/(mg/kg)		
	样品 1 (杯)	样品 2 (碗)	样品 3 (勺)
0.5	0.33	0.19	0.21
1	1.11	1.02	1.84
2	4.99	6.32	3.51
4	9.84	8.24	4.51
6	12.72	11.59	8.25
8	18.45	17.52	15.21
24	22.71	20.59	19.23

由表 3 可知, 浸泡时间是影响密胺成型品中甲醛迁移量的重要因素。浸泡时间与甲醛迁移量的大小成较好的正比线性关系, 随着浸泡时间的不断延长, 甲醛单体迁移也逐渐增大。

分析原因, 密胺成型品是热固性塑料, 在 70 °C 浸泡较长时间时, 其内部结构中的某些交联键分离, 从而甲醛单体迁移至浸泡液中, 而且甲醛单体按一定速率溶出, 导致浸泡液中甲醛单体含量增大。

2.4 剪切程度对结果的影响

选取 3%乙酸为浸泡液, 在 70 °C 水浴下浸泡 2 h, 将密胺成型品剪切成 5 cm×6 cm、2 cm×3 cm、1 cm×1 cm 等不同面积的板材, 分析不同剪切程度对甲醛迁移量的影响, 结果见表 4。

表 4 不同剪切程度对甲醛迁移量的影响

Table 4 Effect of pieces degree on migration of formaldehyde

剪切程度	甲醛迁移量/(mg/kg)	
	样品 1 (杯 1)	样品 2 (杯 2)
整体浸泡	2.13	2.98
5cm×6cm	3.26	4.67
2cm×3cm	4.76	5.49
1cm×1cm	5.11	7.43

由表 4 可知, 相同的浸泡接触面积, 不同的剪切程度, 甲醛迁移量结果对比填充浸泡的值要更高, 而

且剪切程度越大, 甲醛迁移量也越大。

相对于填充浸泡, 样品被剪切后, 其内层密胺树脂直接浸泡在溶液内, 由于样品在成型过程中内层温度较低, 固化不完全, 所以内层的树脂更容易析出甲醛单体。

2.5 微波加热时间对结果的影响

选取 3% 乙酸为浸泡液, 在不同时间内用微波炉大火加热, 分析不同微波加热时间对甲醛迁移量的影响, 结果见表 5。

表 5 不同微波加热时间对甲醛迁移量的影响

Table 5 Effect of microwave time on migration of formaldehyde

微波时间/min	甲醛迁移量/(mg/kg)		
	样品 1 (杯)	样品 2 (碗)	样品 3 (勺)
1	未检出	未检出	未检出
2	未检出	未检出	未检出
4	0.12	0.09	0.11
8	2.13	2.16	1.97
15	7.12	7.69	7.26

由表 5 可知, 在微波加热低于 4 min 时, 密胺成型品中甲醛单体几乎没有迁移, 当微波加热达到 15 min 时, 甲醛迁移量陡增, 而且微波加热时间越长, 浸泡液中甲醛含量越大。

微波条件下, 美耐皿成型品中内部分子结构获得微波能量, 长时间的加热后, 产品的体型交联结构破坏, 甲醛更易迁移, 同时在微波炉内长时间加热后, 浸泡液温度增大, 可达 100 °C, 所以甲醛迁移增加。

3 结论

3.1 由上述五个试验结果可知, 密胺成型品在酸性溶

液中更容易迁出甲醛单体, 而且甲醛迁移量与浸泡温度、时间、剪切程度、微波加热时间等均有密切的关系。在温度高于 80 °C 时甲醛含量呈现跃式增长; 甲醛迁移量与时间呈现明显的正比线性关系; 样品剪切得越细, 浸泡接触面积越大, 甲醛迁移量越高; 微波炉内短时间 (4 min 以下) 加热, 甲醛单体微量析出, 当时间较长时 (大于 15 min), 甲醛迁移量明显增加。

3.2 为了确保消费者在使用美耐皿产品时的安全, 避免甲醛对人体特别是青少年造成不必要的伤害。建议: 第一, 在购买美耐皿产品时, 应选择表面光滑、密致、不粗糙的产品; 第二, 使用时, 尽量避免盛装含酸类食品, 包括果汁、醋、可乐等; 第三, 尽量不盛装高温食品, 更不能在高温条件下较长时间使用 (如蒸、煮等); 第四, 如产品破碎或表面出现凹凸不平的现象, 则必须停止使用; 第五, 禁止将密胺成型品放入微波炉中长时间加热使用。

参考文献

- [1] 杨惊, 沈一丁. 三聚氰胺甲醛树脂及衍生物的研究现状与应用前景[J]. 化工时刊, 2004, 18(12): 12-15
- [2] 中国塑料加工工业协会. 中国仿瓷餐具业的发展与前景[J]. 国外塑料, 2011, 18(1): 36-42
- [3] 黄晓兰, 黄芳, 林晓珊, 等. 气相色谱-质谱法测定食品中的甲醛[J]. 分析化学, 2004, 32(12): 1617-1620
- [4] 朱春红. 浅谈甲醛检测的常用方法及影响因素[J]. 黑龙江科技信息, 2009, 17: 58
- [5] 李慧勇, 郑艳明, 谭建华. 食品纸包装产品中微量甲醛的测定研究[J]. 现代食品科技, 2009, 25(3): 324-326