

一次性餐饮具中微量甲醛的溶出实验研究

谢虹, 曾祥程, 黄志勇*

(集美大学生物工程学院, 福建厦门 361021)

摘要: 一次性餐饮具中甲醛的残留量倍受关注, 实验采用乙酰丙酮法测定在不同浸泡溶液(25℃水、95℃水和60℃ 4%乙酸)和不同浸泡条件(恒温静置、超声波作用、紫外照射和微波炉加热)下一次性餐饮具中甲醛的溶出情况。结果表明, 用60℃ 4%乙酸浸泡纸质餐饮具2h, 甲醛的溶出量最高可达0.102mg/L; 而用95℃水浸泡并经紫外照射后, 甲醛溶出量达到0.131mg/L; 当用60℃ 4%乙酸浸泡同时经紫外照射后, 甲醛的溶出量可增至0.213mg/L, 是95℃水恒温浸泡时的2倍。此外, 实验发现: 外表有印刷图案的纸质餐饮具在相同的浸泡溶液和浸泡条件下, 甲醛的溶出量均高于无印刷图案的餐饮具, 且溶出量随着浸泡时间的延长而增加。

关键词: 一次性餐饮具, 甲醛, 溶出实验, 测定

Determination of trace formaldehyde dissolving from disposable tableware and beverage containers

XIE Hong, ZENG Xiang-cheng, HUANG Zhi-yong*

(College of Bioengineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The residual formaldehyde in disposable tableware and beverage containers has been widely concerned due to its potential migration in foods. The trace formaldehyde dissolving out from the disposable tableware and beverage containers filled with solutions (including 25℃ water, 95℃ water and 4% acetic acid at 60℃) were investigated at the different conditions, such as ultrasonic agitation, ultraviolet radiation and microwave heating, etc. The results showed that the dissolving formaldehyde was 0.102mg/L when the paper tableware was filled with 4% acetic acid for 2h at 60℃, while, the value increased to 0.131mg/L when the tableware was filled with 95℃ water coupled with UV radiation. The highest concentration of dissolved formaldehyde was 0.213mg/L when the tableware was filled with 4% acetic acid (60℃) coupled with UV radiation. In addition, when the tableware was filled with the same solutions, more formaldehyde was found to dissolve out from the paper tableware with something printed on the outside than those without being printed. Moreover, for the printed paper tableware, the formaldehyde was found to dissolve increasingly with the soaking time of solutions.

Key words: disposable tableware; formaldehyde; dissolution test; determination

中图分类号: TS201.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)08-0049-03

近年来, 随着人们生活节奏的加快, 一次性餐饮具的用量剧增, 餐饮具的质量安全问题引起了人们广泛关注。其中, 甲醛是影响一次性餐饮具安全性的重要因素之一^[1]。由于一次性餐饮具中甲醛可能是由助剂和胶粘剂等原材料的残留而产生的^[2], 因而餐饮具或食品用包装材料中的微量甲醛会慢慢溶出并迁移到食物中, 从而对人体健康产生严重危害^[3]。本文研究一次性餐饮具在浸泡不同溶液和不同浸泡条件下甲醛的溶出特征, 对控制甲醛污染, 提高餐饮具的使用安全性具有较大的实用

价值。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

实验所选用的材料 均购自厦门市集美人人乐超市和厦门市集美食品批发市场, 包括一次性餐盒、一次性饮用纸杯和一次性饮用塑胶杯; 乙酸铵分析纯, 广东光华化学厂有限公司; 冰乙酸、乙酰丙酮、甲醛溶液、硫代硫酸钠、氢氧化钠、纯碘和碘化钾 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 重铬酸钾 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 实验用水 煮沸后除去挥发物的蒸馏水。

KQ-500DA 数控超声波清洗器 昆山超声仪器有限公司; 格兰仕 WG900 微波炉 顺德市格兰仕微波炉电器有限公司; UV-210 紫外可见分光光度计 北京莱伯泰科仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 溶液配制 乙酰丙酮溶液: 取 50g 乙酸铵、

收稿日期: 2011-05-18 * 通讯联系人

作者简介: 谢虹(1986-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品安全检测技术。

基金项目: 国家自然科学基金项目(40771185); 福建省基金项目(2009J01034); 厦门市科技计划项目(3502Z20113024); 集美大学创新团队基金资助项目(2010A007)。

6mL 冰乙酸及 0.5mL 乙酰丙酮,溶于 100mL 水中配制而成,置于冰箱中;1mg/mL 甲醛储备液:取 2.8mL 甲醛溶液,用水稀释至 1000mL,再逐级稀释法配制 10.0 μ g/mL 使用液(现用现配),临用前用碘量法标定其浓度;0.0500mol/L 重铬酸钾标准溶液:准确称取 2.4516g 重铬酸钾,用水溶解稀释至 1000mL;5mol/L 硫代硫酸钠:取 12.5g 硫代硫酸钠,用水溶解,加入 0.4g 氢氧化钠,用水稀释至 1000mL,贮于棕色瓶内,使用前须标定;0.05mol/L 碘溶液:取 0.635g 纯碘和 2.0g 碘化钾,用水溶解并稀释至 100mL,贮于棕色瓶放置在暗处。

1.2.2 溶出实验的方法 甲醛的溶出实验参照 GB/T 5009.156-2003 规定的浸泡方法和条件进行^[4],采用盛装 25 $^{\circ}$ C 水、95 $^{\circ}$ C 水和 60 $^{\circ}$ C 4% 乙酸三种溶液进行浸泡实验。此外,为考察一次性餐饮具在不同条件下甲醛的溶出情况,还将餐饮具在盛有浸泡液的情况下在烘箱中进行加热、微波炉加热(900W,0.5h)、超声波作用(80Hz,0.5h)和紫外辐射(800W,0.5h)的溶出实验。

为考察印刷油墨中甲醛的渗透迁移情况,对外壁印有文字或图案的一次性纸质餐饮具,用 95 $^{\circ}$ C 水和 4% 乙酸分别浸泡 2.5h,期间每半个小时测量一次甲醛的溶出量。

1.2.3 甲醛的测定方法 本实验采用乙酰丙酮法^[5]测定甲醛的含量。甲醛的最低检测浓度为 0.05mg/L,相对标准偏差为 2.4%。

2 结果与分析

2.1 不同浸泡溶液的甲醛溶出结果

实验参照 GB/T 5009.156-2003 规定的浸泡方法,比较了 25 $^{\circ}$ C 水、95 $^{\circ}$ C 水和 60 $^{\circ}$ C 4% 乙酸 3 种浸泡液对一次性餐饮具中甲醛的溶出能力,结果如表 1 所示。

表 1 不同浸泡溶液对甲醛溶出量的比较

Table 1 Comparison of the dissolving formaldehyde from tableware and beverage containers filled with different solutions

样品	浸泡液甲醛含量(mg/L)		
	25 $^{\circ}$ C 水, 2h	95 $^{\circ}$ C 水, 1h	60 $^{\circ}$ C 4% 乙酸,2h
一次性餐盒	-	0.041 \pm 0.014	0.054 \pm 0.013
一次性塑胶杯	-	-	-
一次性塑胶碗	-	-	-
一次性餐盒	-	0.049 \pm 0.011	0.061 \pm 0.009
一次性餐盒	-	0.051 \pm 0.009	0.069 \pm 0.007
一次性纸杯 (外表无印刷图案)	-	0.057 \pm 0.009	0.078 \pm 0.007
一次性纸杯 (外表有印刷图案)	-	0.062 \pm 0.007	0.086 \pm 0.008
一次性餐盒 (外表有印刷图案)	-	0.071 \pm 0.008	0.102 \pm 0.006

注:-表示未检出;表 2、表 3 同。

表 1 数据表明,一次性餐饮具在 25 $^{\circ}$ C 水中浸泡 2h,均未检出有甲醛溶出。当水温升高到 95 $^{\circ}$ C 时,塑胶餐具仍未检出有甲醛溶出,但纸质的餐饮具都检出有微量甲醛溶出。而当用 60 $^{\circ}$ C、4% 乙酸浸泡 2h

时,纸质餐饮具甲醛的溶出量明显增加,塑胶餐具仍未检出甲醛溶出。这可能是由于纸质餐饮具内壁涂层和粘合剂中微量甲醛的溶出引起的,且在酸性条件下溶出程度加剧。因此,建议避免使用塑胶或纸质的一次性餐饮具盛装酸性溶液。三种浸泡液对甲醛的溶出能力依次为 60 $^{\circ}$ C 4% 乙酸 > 95 $^{\circ}$ C 水 > 25 $^{\circ}$ C 水,本实验的研究结果与李慧勇^[6]的基本一致。此外,实验发现纸质餐饮具外壁印有图案的比没有印刷图案的甲醛溶出量要高。其原因可能是外壁印刷图案的油墨中含有甲醛引起的^[7]。此类餐饮具与食品长时间接触后,受酸、碱、盐和加热等因素的影响,甲醛会向容器内壁渗透并迁移至内表面,使甲醛溶出量升高。

2.2 不同浸泡方式的甲醛溶出结果

选择 25 $^{\circ}$ C 水、95 $^{\circ}$ C 水和 60 $^{\circ}$ C 4% 乙酸三种溶液,在恒温静置、超声波作用、微波加热和紫外照射四种条件下,测定甲醛的溶出量。结果表明,用 25 $^{\circ}$ C 水浸泡时,采用以上 4 种浸泡方式均未发现甲醛溶出。而表 2 和表 3 的结果表明,用 95 $^{\circ}$ C 水和 60 $^{\circ}$ C 4% 乙酸浸泡时,发现甲醛溶出现象明显增加。

对于一次性塑胶制品,用 95 $^{\circ}$ C 水浸泡时,在恒温静置、超声提取和微波加热条件下均未发现有甲醛溶出,而在紫外照射 0.5h 后,甲醛溶出量分别为 0.068mg/L 和 0.082mg/L;用 60 $^{\circ}$ C 4% 乙酸浸泡时,在恒温静置和超声波作用下也未检出有甲醛溶出,但经过微波加热和紫外照射后,甲醛溶出量明显增加,尤其是紫外照射后,甲醛检出量最高可达 0.159mg/L。说明在微波加热和紫外照射条件下的酸性溶液更易导致甲醛溶出。

对于一次性的纸质餐饮具,用 95 $^{\circ}$ C 水浸泡时均有微量甲醛溶出,在超声波作用和微波炉内加热条件下甲醛溶出量略有增加,而紫外照射 0.5h 后的甲醛溶出量比恒温静置增加 1~2 倍。当用 60 $^{\circ}$ C 4% 乙酸浸泡时,也得到相似的规律,且甲醛溶出量比 95 $^{\circ}$ C 水浸泡时更显著。

四种浸泡方式对甲醛溶出的作用为:紫外照射 > 微波加热 > 超声提取 > 恒温静置。而采用 60 $^{\circ}$ C 4% 乙酸浸泡时更加剧了甲醛的溶出。因此,使用一次性餐饮具时应避免在阳光下暴晒,尤其当盛有酸性溶液时。

2.3 甲醛溶出量随时间的变化

为考察一次性纸质餐饮具甲醛溶出量随时间的变化,实验在外壁印有图案的一次性纸质餐盒和纸杯中分别加入 95 $^{\circ}$ C 水和 60 $^{\circ}$ C 4% 乙酸进行浸泡,测定在恒温静置下不同浸泡时间甲醛的溶出情况^[8]。

从表 4 的结果可以看出,随着浸泡时间的延长,甲醛溶出量逐渐增加。95 $^{\circ}$ C 水浸泡时,甲醛溶出量在 1h 后趋于稳定;而采用 60 $^{\circ}$ C 4% 乙酸浸泡时,甲醛溶出量直到 2h 后才趋于稳定。因此,不要用一次性餐饮具长时间盛装溶液,尤其是盛装酸性液体。

3 结论

本实验采用 3 种浸泡液即 25 $^{\circ}$ C 水、95 $^{\circ}$ C 水和 60 $^{\circ}$ C 4% 乙酸,在 4 种不同浸泡方式(恒温静置、超声

表2 95℃水浸泡时的甲醛溶出量(mg/L)

Table 2 Dissolving formaldehyde from tableware and beverage containers filled with hot water(95℃, mg/L)

样品	恒温静置	超声提取	微波加热	紫外照射
一次性餐盒	0.041 ± 0.014	0.046 ± 0.014	0.051 ± 0.012	0.095 ± 0.006
一次性塑胶杯	-	-	-	0.068 ± 0.005
一次性塑胶碗	-	-	-	0.082 ± 0.006
一次性餐盒	0.049 ± 0.011	0.051 ± 0.009	0.054 ± 0.006	0.104 ± 0.006
一次性餐盒	0.051 ± 0.009	0.058 ± 0.005	0.059 ± 0.008	0.112 ± 0.005
一次性纸杯(外表无印刷图案)	0.057 ± 0.009	0.061 ± 0.006	0.065 ± 0.007	0.119 ± 0.004
一次性纸杯(外表有印刷图案)	0.062 ± 0.007	0.068 ± 0.006	0.071 ± 0.006	0.126 ± 0.004
一次性餐盒(外表有印刷图案)	0.071 ± 0.008	0.072 ± 0.006	0.079 ± 0.007	0.131 ± 0.005

表3 60℃ 4%乙酸浸泡时的甲醛溶出量(mg/L)

Table 3 Dissolving formaldehyde from tableware and beverage containers filled with 4% acetic water at 60℃ (mg/L)

样品	恒温静置	超声提取	微波加热	紫外照射
一次性餐盒	0.054 ± 0.009	0.058 ± 0.008	0.062 ± 0.008	0.152 ± 0.005
一次性塑胶杯	-	-	0.065 ± 0.005	0.154 ± 0.003
一次性塑胶碗	-	-	0.071 ± 0.005	0.159 ± 0.004
一次性餐盒	0.061 ± 0.007	0.067 ± 0.007	0.073 ± 0.004	0.162 ± 0.003
一次性餐盒	0.069 ± 0.007	0.071 ± 0.008	0.076 ± 0.003	0.172 ± 0.004
一次性纸杯(外表无印刷图案)	0.078 ± 0.007	0.079 ± 0.006	0.085 ± 0.005	0.189 ± 0.003
一次性纸杯(外表有印刷图案)	0.086 ± 0.007	0.094 ± 0.005	0.099 ± 0.004	0.195 ± 0.004
一次性餐盒(外表有印刷图案)	0.102 ± 0.005	0.103 ± 0.004	0.105 ± 0.003	0.213 ± 0.004

表4 甲醛溶出量随时间的变化(mg/L)

Table 4 Amounts of dissolving formaldehyde from tableware and beverage containers versus soaking time(mg/L)

样品	浸泡时间(h)				
	0.5	1	1.5	2	2.5
浸泡液为95℃水					
一次性纸杯	0.014 ± 0.009	0.026 ± 0.007	0.029 ± 0.008	0.031 ± 0.006	0.032 ± 0.005
一次性纸杯	0.025 ± 0.008	0.038 ± 0.005	0.041 ± 0.004	0.043 ± 0.006	0.046 ± 0.003
一次性餐盒	0.051 ± 0.005	0.074 ± 0.004	0.079 ± 0.005	0.082 ± 0.002	0.084 ± 0.004
浸泡液为60℃ 4%乙酸					
一次性纸杯	0.021 ± 0.008	0.027 ± 0.007	0.032 ± 0.006	0.036 ± 0.005	0.037 ± 0.005
一次性纸杯	0.030 ± 0.008	0.039 ± 0.006	0.046 ± 0.006	0.052 ± 0.003	0.054 ± 0.003
一次性餐盒	0.056 ± 0.005	0.084 ± 0.004	0.092 ± 0.003	0.106 ± 0.003	0.109 ± 0.002

提取、微波加热和紫外照射)条件下测定一次性餐饮具中微量甲醛的溶出特征。结果表明,酸性溶液易导致甲醛溶出。4种浸泡方式对甲醛溶出的作用依次为:紫外照射>微波加热>超声提取>恒温静置。而外壁有印刷图案的纸质餐饮具比没有图案的甲醛溶出量高。研究结果为一次性餐饮具的正确使用和甲醛残留量的控制提供了实验依据。

参考文献

[1] 俞其林, 励建荣. 食品中甲醛的来源与控制[J]. 现代食品科技, 2007, 23(10): 76-78.
 [2] 张文德, 王绍杰, 李信荣. 食品包装材料与容器涂料中甲醛的示波极谱测定方法的研究[J]. 分析科学学报, 2000, 16

(2): 149-152.
 [3] 张晓凤, 项锦欣, 付钰洁. 甲醛检测方法研究进展[J]. 重庆工学院学报, 2007, 21(1): 140-143.
 [4] 食品用包装材料及其制品的浸泡方法实验方法通则[S]. GB/T 5009.156-2003.
 [5] 水质甲醛的测定—乙酰丙酮分光光度法[S]. HJ 601-2011.
 [6] 李慧勇, 郑艳明, 谭建华, 等. 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.
 [7] 张文德. 食品中甲醛的来源及检测意义[J]. 中国食品卫生杂志, 2006, 18(5): 455-495.
 [8] 孙建伟. 分光光度法测定食品容器用三聚氰胺-甲醛成型品中甲醛单体迁移量[J]. 福建分析测试, 2010, 19(1): 93-95.

权威·全面·核心·实用·领先