

# 密胺餐具中甲醛、重金属的迁移量研究及风险分析

严欣, 冉文生, 李漫江, 李良, 龙泽荣

(新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院, 乌鲁木齐 830001)

**摘要:** **目的** 研究餐具的使用和清洗方法对餐具中甲醛、重金属迁移量的影响, 降低消费者的使用风险。**方法** 通过研究密胺餐具经过极端不当条件使用后甲醛迁移量的变化和有、无图案印刷密胺餐具的重金属迁移量, 对各种条件下密胺餐具的使用方式进行风险评估。**结果** 经过微波炉使用(中火)、钢丝球擦洗(10次)、模拟蒸煮温度使用(100℃)后, 密胺餐具的甲醛迁移量均显著增高。食品接触面有图案印刷和无图案印刷密胺餐具中的重金属(As, Pb, Cd)迁移量变化不大, 均低于国家标准要求。**结论** 不正确的使用密胺餐具, 如微波炉使用、反复利器擦洗、蒸煮使用后, 甲醛迁移量均会明显增大, 甚至超过标准限量值, 造成极大的安全隐患, 存在极高风险。

**关键词:** 密胺餐具; 甲醛; 重金属; 风险分析

中图分类号: TS972.23 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)13-0086-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.13.012

## Formaldehyde and Heavy Metal Migration of Melamine Tableware and Its Risk Analysis

YAN Xin, RAN Wen-sheng, LI Man-jiang, LI Liang, LONG Ze-rong

(Xinjiang Uygur Autonomous Region Product Quality Supervision and Inspection Institute, Urumqi 830011, China)

**ABSTRACT:** The paper aims to study the effects of the use and cleaning methods of tableware on the migration of formaldehyde and heavy metals in tableware, and reduce the risk of consumer use. By studying the change of formaldehyde migration amount and heavy metal migration amount of melamine tableware with and without pattern printing after using in extreme improper conditions, the risk assessment of the use mode of melamine tableware under various conditions was carried out. The formaldehyde migration amount of melamine tableware was significantly increased after microwave oven with medium fire, steel wire ball scrubbing for 10 times or simulated cooking temperature c.a. 100 °C. Migration of heavy metals (As, Pb and Cd) from melamine tableware with printing pattern against food contact surface was far lower than the limit of national standards, as well as those without printing pattern. Improper use of melamine cutlery such as microwave ovens, repeated sharp scrubbing, cooking use of formaldehyde migration will obviously increase the formaldehyde migration, or even make it exceed the standard limit value, resulting in great safety risks. There is a very high risk.

**KEY WORDS:** melamine tableware; formaldehyde; heavy metal; risk analysis

密胺餐具, 即通常所说的仿瓷餐具, 因其具有美观、质轻、抗摔等优点, 多被用来制作儿童餐具、日用餐具等。密胺餐具主要材质是三聚氰胺甲醛树脂(又称密胺甲醛树脂, MF), 是由密胺甲醛树脂及适

收稿日期: 2018-12-14

基金项目: 新疆维吾尔自治区天山青年计划(2017Q063); 新疆维吾尔自治区质监局科技项目(2018-02)

作者简介: 严欣(1983—), 女, 硕士, 主要研究方向为食品相关产品检测与安全。

通信作者: 龙泽荣(1974—), 女, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

量的木浆纤维素填料、着色剂等辅助料（又称氨基模塑料）加工制成。密胺餐具在光照、加热、酸接触或其他不当使用后，基体中残留的甲醛或分解的甲醛单体会向与之接触的食品发生迁移<sup>[1]</sup>，从而污染食品、危害健康。《危害化学品安全技术全书》<sup>[2]</sup>中指出长期接触甲醛可引起眼、鼻、咽、喉刺激症状，皮肤干燥、皲裂等，重度接触则有致癌风险。此外，长期食用重金属污染食品会导致儿童智力下降、引发骨骼疾病等。

密胺塑料餐具的安全风险主要来源于2个方面。

1) 由于不合格的原料、不合理的加工工艺、不规范操作等原因导致的产品质量不合格，给消费者带来的人身安全风险。

2) 消费者对密胺餐具的使用方法和注意事项不了解，由于不正确使用而引发的安全风险。如某些餐具标识为不能微波炉加热，若使用中不注意，放入微波炉中使用，则导致有害物质如甲醛等迁出。

目前我国发布了系列标准，如 GB 31604.1<sup>[6]</sup>、GB 5009.156<sup>[7]</sup>及 GB 31604.48<sup>[8]</sup>等，主要通过模拟日常使用条件，对密胺餐具进行甲醛迁移量和重金属的测定。而对极端使用条件下（如微波炉、高温、高频次使用等）的密胺餐具中甲醛及重金属的迁移缺乏相关研究<sup>[1-16]</sup>。文中拟通过在设定的各种极端使用条件下（如：微波炉使用、钢丝球擦洗、蒸煮使用等）使用不同颜色、形状的密胺餐具（碗、盘等），进而比较使用前后甲醛和重金属的迁移量，获取有害物质的释放规律，并对密胺餐具使用方式进行风险分析，最终制定消费者如何正确清洗和使用密胺餐具的指南。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

材料主要有甲醛标准溶液（100 μg/mL），购自北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司；冰乙酸（分析纯），购自天津市致远化学试剂有限公司；蒸馏水；密胺餐具，样品来源于企业、网络及商场超市；砷标准溶液（1 g/L）、铅标准溶液（1 g/L）、镉标准溶液（1 g/L），均来自中国计量院。

仪器主要有 T6 新世纪紫外可见分光光度计，北京普析通用仪器有限公司；DZKW-D-6 恒温水浴锅，北京市永光明医疗仪器厂；LHS-250HC-1 恒温恒湿箱，上海一恒科技有限公司；BSA224S (0~220 g) 电子天平，赛多利斯科学仪器（北京）有限公司；OPTIMA8000DV 电感耦合等离子体发射光谱仪，美国 PE 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 样品前处理

1) 微波炉使用。虽然现行 GB 4806.6—2016《食

品安全国家标准 食品接触用塑料树脂》<sup>[9]</sup>附录表 A.1 中及 GB 9685—2015《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》<sup>[10]</sup>明确指出三聚氰胺甲醛树脂（或称密胺树脂）生产的材料或制品不得用于微波炉加热使用，但消费者仍不清楚微波炉使用前餐具有何变化。为此选取2组（白色5个、黄色5个）市售密胺餐碗，将其放入微波炉加热，加热条件为中火加热2 min。

2) 反复钢丝球擦洗10次。为研究钢丝球擦洗密胺餐具表面对甲醛迁移量的影响，选取2组（10个）市售密胺餐具通过钢丝球利器擦洗10次。

3) 模拟蒸煮温度使用。温度为100℃，保持10 min。

4) 选取有图案印刷（5个）和无图案印刷（5个）共2组密胺餐具进行迁移实验（详见1.2.3节）。

#### 1.2.2 甲醛迁移实验

将样品按1.2.1节中的极端使用方法使用后，按照 GB 31604.48—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 甲醛迁移量的测定》中的实验方法进行甲醛迁移实验。有研究表明<sup>[2]</sup>，在水基、酸性、酒精类以及油基等食品类别中酸性模拟液的甲醛含量最高，故选用4%（体积分数）乙酸为模拟液，70℃，2 h 作为迁移条件进行迁移实验。

测试步骤：分别吸取5.0 mL 模拟液和空白溶液至10 mL 比色管中，再分别加入5.0 mL 乙酰丙酮溶液，随后盖上瓶塞并充分摇匀。将比色管置于40℃水浴中30 min，取出后静置于室温下冷却。将经显色反应后的试样溶液和空白溶液装入10 mL 比色皿中，以显色后的空白溶液为参比，于波长为410 nm 的紫外光下测定试样溶液的吸光度值，再由标准曲线计算试样溶液中甲醛的浓度（mg/L）。

#### 1.2.3 重金属测试

将2组（食品接触面有图案的5个；食品接触面无图案的5个）样品于70℃下放置2 h 随后进行迁移实验，随后进行重金属（砷、铅、镉）测试。

### 1.3 数据处理

除特别注明外的所有样品均重复3次测试，实验结果为3次测定结果的平均值。空白标准偏差的3倍确定为甲醛的最低检出限。

## 2 结果与分析

通过模拟不同使用条件下，如微波炉加热、钢丝球等利器擦洗、模拟蒸煮使用，测定样品的甲醛迁移量，并对使用前后进行比较。同时对食品接触面有图案印刷和无图案印刷密胺餐具中的重金属（砷、铅、镉）迁移量进行比较。

## 2.1 微波炉加热使用

2组样品平行放入微波炉中,调至中火,加热2 min后,发现样品均出现变色现象。经微波炉加热前后的密胺餐具见图1,可知,放入微波炉加热后,白色一组可以观察到样品底部发黄,并有裂痕;黄色一组也有裂纹现象,由于本身颜色干扰,没有白色组显著。



图1 微波炉使用前后密胺餐具

Fig.1 Melamine tableware before and after use of microwave oven

经微波炉加热前后的2组样品餐具再经食品模拟液浸泡,并在70℃条件下保温2h,进行甲醛迁移量测试,测试结果见图2。微波炉使用前黄色组样品的平均甲醛迁移量为3.32 mg/kg,白色组样品的平均甲醛迁移量为1.15 mg/kg,均小于GB 4806.6—2016《食品安全国家标准 食品接触用塑料树脂》中的限量(15 mg/kg)。微波炉加热后黄色组样品的平均甲醛迁移量为5.51 mg/kg;白色组样品则上升为4.40 mg/kg。由图2可以直观看出,2组样品微波炉使用后比使用前甲醛迁移量均有显著增加。其原因可能是由于受热不均匀导致餐具底部发黄、裂开,且餐具表面的釉面被破坏,进而导致内层的三聚氰胺-甲醛树脂原料中的有害物质甲醛迁出。

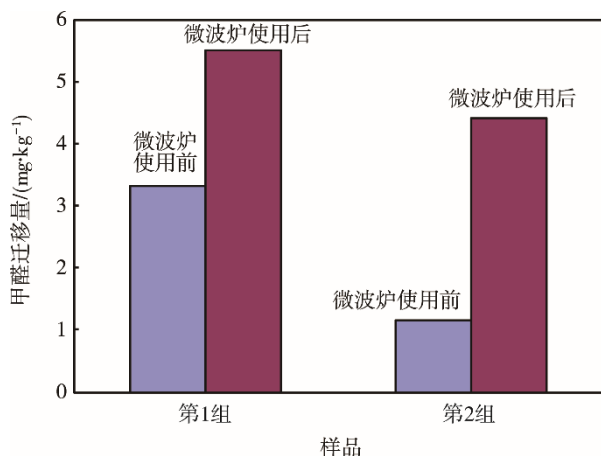


图2 微波炉使用前后密胺餐具甲醛迁移量结果  
Fig.2 Results of formaldehyde migration in melamine tableware before and after use of microwave oven

## 2.2 钢丝球反复擦洗

在日常生活中的碗、盘、勺、筷等餐具会经历多次清洗和使用。有些食物残渣在餐具表面残留,不易清洗干净,多数消费者会选择用钢丝球、百洁布或钢丝棉反复擦洗。餐具经过多次这种刮擦后,一方面会影响餐具的美观,另一方面加速了餐具中有害物质的释放。

样品经10次刮擦清洗后,表面已布有轻微的刮痕。2组样品采用钢丝球擦洗前后甲醛的迁移量变化十分显著,擦洗10次后样品中的甲醛迁移量为未擦洗样品的2倍。其中网购的一款花色组样品的平均甲醛迁移量达到9.9 mg/kg,经10次擦洗后,其平均甲醛迁移量则高达23.4 mg/kg,远超过标准限量值<sup>[10]</sup>(见图3)。其原因可能是由于表层被刮伤,导致在热、酸性条件下内层中甲醛单体的释放。

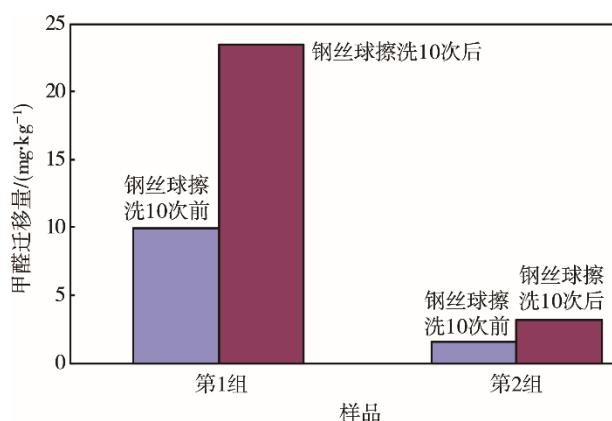


图3 钢丝球擦洗10次密胺餐具前后的甲醛迁移量结果  
Fig.3 Results of formaldehyde migration in tableware wiped with steel wire ball for 10 times

## 2.3 模拟蒸煮温度使用

为了模拟餐具盛装过热食品可能带来的质量安全问题,文中选择了2组样品(浅黄色组和黑色组,共计10个)分别在设温100℃的烘箱中保温10 min。探究经过较高温度使用后,密胺餐具甲醛迁移量的变化。

2组样品经较高温度处理后,其外观并无明显变化。再经食品模拟液浸泡,并在70℃条件下保温2h,随后进行甲醛迁移量测试。

蒸煮使用前后密胺餐具的甲醛迁移量结果见图4,2组样品加热前后甲醛迁移量变化十分显著,浅黄色组样品加热后的甲醛迁移量为未加热样品的3.4倍;黑色组则为1.3倍。其中购自商场超市的一款黑色组样品未加热时的平均甲醛迁移量达到了17.7 mg/kg,经加热后,其平均甲醛迁移量则高达23.7 mg/kg,远超过标准限量值<sup>[10]</sup>。浅黄色组样品(购自企业)加热后其平均甲醛迁移量也达到了7.3 mg/kg,虽然没有超过标准限量,但也可以看出,密胺餐具在

较高温度下蒸煮使用后, 甲醛迁移量有增大的趋势, 增加了使用风险。

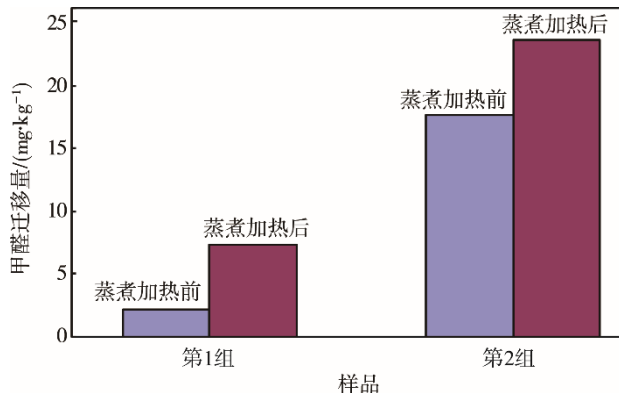


图4 蒸煮使用前后密胺餐具的甲醛迁移量结果  
Fig.4 Results of formaldehyde migration in melamine tableware before and after cooking

## 2.4 重金属的迁移量分析

密胺塑料餐具通常印刷有彩色图案, 尤其是儿童用密胺餐具。由于使用的着色剂中可能存在重金属超标问题, 因此随机选择了无图案印刷和有图案印刷等2组样品(分别购自企业、网络), 共10个, 采用酸性水基食品模拟物(4%乙酸水溶液)浸泡, 并在70℃条件下保温2h, 分别测定砷、铅、镉的迁移量, 测试结果见表1。可以看出, 此次选择的2组(10个)密胺餐具样品中铅、砷、镉迁移量极低。重金属的迁移量均低于0.03 mg/kg, 远低于GB 4806.7-2016的限量值(重金属(以铅计)<1 mg/kg)。该研究选用的无图案印刷和有图案印刷样品中重金属(铅、砷、镉)迁移量均处于较低水平, 属于安全使用范畴。

表1 密胺餐具样品中铅、砷、镉的迁移量

Tab.1 Results of lead, arsenic and cadmium migration in melamine tableware samples

重金属	迁移量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	
	网络采样 (有图案)	企业采样 (无图案)
砷	0.01~0.02	0.01~0.02
铅	0.02	0.02~0.03
镉	<0.001	<0.001

## 3 结语

不正确地使用密胺餐具(如微波炉使用、反复利器擦洗、蒸煮使用), 会导致甲醛迁移量明显增大, 甚至超过标准限量值, 造成极大的安全隐患。

不当使用餐具会出现裂纹、变形及变色等现象, 缩短了产品使用寿命。

实验样品中重金属(铅、砷、镉)的迁移量均处于较低水平, 属于安全使用范畴。

## 参考文献:

- [1] 吴俐, 韩家才, 陈高群. 密胺餐具总迁移量和甲醛迁移量研究[J]. 现代商贸工业, 2013, 25(1): 195—196.  
WU Li, HAN Jia-cai, CHEN Gao-qun. Study on the Total Mobility and Formaldehyde Mobility of Melamine Tableware[J]. Modern Trade Industry, 2013, 25(1): 195—196.
- [2] 张海峰. 危险化学品安全技术全书[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.  
ZHANG Hai-feng. Safety Technologies for Hazardous Chemicals[D]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [3] 王蓉佳, 张芳芳, 刘小慧. 密胺餐具的鉴别及其三聚氰胺和甲醛迁移风险调查[J]. 中国食品卫生杂志, 2017, 29(5): 584—587.  
WANG Rong-jia, Zhang Fang-fang, LIU Xiao-hui. Identification of Melamine Tableware and Investigation on the Risk of Melamine and Formaldehyde Migration[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2017, 29(5): 584—587.
- [4] 郁强, 李颖, 仲召昊, 等. 密胺餐具产品质量分析[J]. 现代食品, 2017(23): 78—81.  
YU Qiang, LI Ying, ZHONG Zhao-hao, et al. Analysis of Product Quality of Melamine Tableware[J]. Modern Food, 2017(23): 78—81.
- [5] 孟令伟, 董占华, 刘志刚, 等. 浸泡时间对陶瓷包装容器有害物溶出量的影响[J]. 包装工程, 2012, 33(7): 28—30.  
MENG Ling-wei, DONG Zhan-hua, LIU Zhi-gang, et al. Effect of Soaking Time on the Dissolution of Harmful Substances in Ceramic Packaging Containers[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(7): 28—30.
- [6] 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[S].  
GB 31604.1—2015, General Rules for Migration Testing of Food Contact Materials and Products under National Food Safety Standards[S].
- [7] 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[S].  
GB 5009.156—2016, General Rules for Pretreatment of Food Contact Materials and Products in National Standards for Food Safety[S].
- [8] GB 31604.48—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 甲醛迁移量的测定[S].  
GB 31604.48—2016, National Standards for Food Safety-determination of Formaldehyde Migration in Food Contact Materials and Products[S].
- [9] GB 4806.6—2016, 食品安全国家标准 食品接触用塑料树脂[S].  
GB 4806.6—2016, Standard for Food Safety Plastic Resin for Food Contact[S].
- [10] GB9685—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[S].  
GB9685—2016, Food Safety National Standard Food

- Contact Materials and Products Used as Additives Use Standards[S].
- [11] 贾芳, 席绍峰, 李慧勇, 等. 密胺餐具中三聚氰胺单体的迁移研究[J]. 包装工程, 2012, 33(5): 77—79.  
JIA Fang, XI Shao-feng, LI Hui-yong, et al. Study on the Migration of Melamine Monomer in Melamine Tableware[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(5): 77—79.
- [12] 胡云, 严志刚, 张林. 密胺餐具中甲醛和三聚氰胺单体的迁移率研究进展[J]. 包装工程, 2011, 32(11): 112—115.  
HU Yun, YAN Zhi-gang, ZHANG Lin. Research Progress on Mobility of Formaldehyde and Melamine Monomers in Melamine Tableware[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(11): 112—115.
- [13] 余秀娟, 杨天宇, 樊继鹏, 等. 密胺餐具中重金属铅、镉的风险评估研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2018, 24(1): 7—11.  
YU Xiu-juan, YANG Tian-yu, FAN Ji-peng, et al. Risk Assessment of Heavy Metals Lead and Cadmium in Melamine Tableware[J]. Analytical Testing Techniques and Instruments, 2018, 24(1): 7—11.
- [14] 杨天宇, 余秀娟, 朱振华, 等. 层次分析法在密胺餐具安全风险评估中的应用[J]. 轻工科技, 2018, 34(3): 98—99.  
YANG Tian-yu, YU Xiu-juan, ZHU Zhen-hua, et al. Application of Analytic Hierarchy Process in Safety Risk Assessment of Melamine Tableware[J]. Light Industry Science and Technology, 2018, 34(3): 98—99.
- [15] 谢永萍, 李慧勇, 席绍峰, 等. 高效液相色谱法测定密胺餐具中甲醛单体迁移量[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(6): 810—813.  
XIE Yong-ping, LI Hui-yong, XI Shao-feng, WANG Ji-cai, et al. Determination of Formaldehyde Monomer Migration in Melamine Tableware by High Performance Liquid Chromatography[J]. Physical and Chemical Examination, 2015, 51(6): 810—813.
- [16] 王建玲, 刘艇飞, 陈彤, 等. 密胺餐具中三聚氰胺单体在 4 种食品模拟物中浸泡后的迁移规律[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(9): 1081—1086.  
WANG Jian-lin, LIU Ting-fei, CHEN Tong, et al. Migration of Melamine Monomers in Melamine Tableware after Immersion in Four Food Simulants[J]. Physical and Chemical Examination, 2012, 48(9): 1081—1086.