

# 有机涂层食品接触材料中甲醛在食品模拟物中迁移规律的研究

姜欢\*, 商贵芹, 季玮玉, 杨心洁, 赵敏

(常州出入境检验检疫局, 常州 213002)

**摘要:** **目的** 研究有机涂层食品接触材料中有害物质甲醛在食品模拟物中的迁移规律。**方法** 根据产品的实际使用条件, 以食品模拟物对样品进行模拟浸泡, 以乙酰丙酮分光光度法对食品模拟物中甲醛迁移量进行测定。**结果** 在相同的使用条件下, 酸性模拟物中甲醛的迁移量最大; 在接触同种食品模拟物时, 甲醛的迁移量随着高压灭菌时间的延长和灭菌温度的升高而增加。**结论** 通过对甲醛迁移规律的考察, 得出了有机涂层食品接触中甲醛的迁移风险。

**关键词:** 有机涂层食品接触材料; 甲醛; 迁移规律

## Migration rules of formaldehyde in food simulants from organic coating of food contact materials

JIANG Huan\*, SHANG Gui-Qin, JI Wei-Yu, YANG Xin-Jie, ZHAO Min

(Changzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changzhou 213002, China)

**ABSTRACT: Objective** To investigate the migration of formaldehyde from the organic coating of food contact materials. **Methods** Samples were soaked in accordance with regulatory requirements, and the formaldehyde emissions were measured by acetylacetone spectrophotometry. **Results** Under the same condition, the migration of formaldehyde was largest in acidic food simulants. In the same food simulants, the migration of formaldehyde was increased with sterilizing time and temperature. **Conclusion** The migration risk of organic coating was obtained through the study of formaldehyde migration rules.

**KEY WORDS:** organic coating of food contact materials; formaldehyde; migration rules

## 1 引言

有机涂层食品接触制品, 指将食品级涂料经施涂工艺后在金属、塑料、竹木或纸等基材表面所形成固态连续膜的产品。该类产品的使用条件(使

用温度和与食品接触的时间)较为苛刻, 如涂层金属食品罐与食品接触时一般都会在罐内杀菌, 使用温度高达 121 °C, 且与食品接触的时间一般在 1~3 年。这意味着该类制品在与食品相互接触时, 可能会有更多的有害物质向食品中发生迁移。由此

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2013IK209)

**Fund:** Supported by Technical Plan of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China (2013IK209)

\*通讯作者: 姜欢, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料检测和研发。E-mail: huanjiang\_jill@163.com

\*Corresponding author: JIANG Huan, Engineer, Changzhou Testing Center for Import-Export Industrial and Consumable Products, No. 1268, Longjin Road, Xinbei District, Changzhou 213022, China. E-mail: huanjiang\_jill@163.com

可见, 此类涂层制品在方便我们生活的同时, 也在不断挑战着食品安全的警戒线, 如特氟龙事件的爆发, 使人们对特氟龙内胆电饭煲和不粘锅的安全性产生了大大的质疑, 同属于有机涂层制品的内壁涂层的易拉罐、马口铁罐等食品罐的安全性<sup>[1,2]</sup>也引起了人们的广泛关注。

本文采用乙酰丙酮分光光度法<sup>[3-5]</sup>测定有机涂层食品接触材料在不同的食品模拟物中、不同灭菌条件下甲醛的释放量, 并对数据进行统计分析, 得出甲醛在不同食品模拟物和使用条件下的迁移规律。

## 2 材料与方法

### 2.1 试剂与仪器

蒸馏水(GB/T 6682 中规定的二级水); 乙酰丙酮(分析纯, 上海安谱科技仪器有限公司); 冰乙酸(分析纯, 上海试四赫维化工); 无水乙醇(分析纯, 上海试四赫维化工); 正戊烷(优级纯, 上海安谱科技仪器有限公司); 丙酮(分析纯, 江苏彤晟化学试剂有限公司); 甲醛(标准溶液, 美国 O2si 公司); 乙酸铵(分析纯, 江苏彤晟化学试剂有限公司)。

热鼓风循环干燥箱(上海人和科学仪器有限公司); 可调式移液器(德国艾道夫公司); 立式压力蒸汽灭菌器(上海申安医疗器械厂); 电子天平(德国 Mettler Toledo 公司); 紫外分光光度计(美国 Varian(瓦里安))。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 样品的前处理和浸泡条件的选择

参照欧盟(EU)No 10/2011<sup>[6]</sup>对食品模拟物以及浸泡条件的确定原则对样品进行前处理和浸泡。

为全面考察有机涂层制品中甲醛<sup>[7]</sup>的迁移规律, 同时考虑到该类产品的实际使用条件, 最终选定了包含蒸馏水、3%乙酸、4%乙酸、10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇及葵花籽油的7种食品模拟物进行迁移实验。考察相同迁移条件下, 甲醛在上述7种食品模拟物中的迁移情况, 再以迁移量最大的食品模拟物为主线, 考察不同灭菌时间和温度对甲醛迁移量的影响。具体检测条件见表1。

#### 2.2.2 试样的模拟浸泡

本次试验样品为委托企业生产的金属涂层罐, 样品信息见表2, 样品处理和浸泡应符合 GB/T

23296.1-2009《食品接触材料 塑料中受限物质 塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南》<sup>[8]</sup>, 试样必须是干净, 表面无污染(无静电吸附的灰尘)的。在准备试样之前用无绒布或柔软的刷子轻轻除去样品表面污物。每种测试条件下, 进行3个平行样试验。

表1 拟考察的检测条件  
Table 1 Detection condition

温度 时间	90 °C	100 °C	110 °C	121 °C	134 °C
30 min	※	※	※	※	※
60 min	※	※	※	※	※
90 min	×	※	×	※	※
120 min	※	※	※	※	※

注: “※”为拟考察的条件, “×”为不考察的条件

表2 样品信息  
Table 2 Sample information

样品名称	编号	接触食品类型	浸泡体积 (mL)	浸泡面积 (cm <sup>2</sup> )
凉茶罐	LC	酸性水性食品	330	267
牛奶罐	NN	水性食品、乳制品	160	165
杏仁露罐	XRL	水性食品	260	205

将配制好的食品模拟物于烧杯中, 将其加热至指定温度, 在尽可能短的时间内, 将相同体积的食品模拟物分别注入3个平行样品中至距离上边缘(溢出面)5 mm处, 并以铝箔纸将其封口, 进行灭菌, 灭菌结束后, 用相应的食品模拟液补充至初始体积, 混匀后进行后续检测。

#### 2.2.3 食品模拟液中甲醛含量的测定

目前, 国内外甲醛的测定方法有多种, 包括分光光度法<sup>[9,10]</sup>、色谱法<sup>[11,12]</sup>、极谱法、荧光法、化学发光法等, 其中分光光度法因其操作简单且灵敏度高被广泛使用, 本研究也采用分光光度法。经浸泡所得的食品模拟液按照 GB/T 23296.26-2009《食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中甲醛和六亚甲基胺的测定 分光光度法》<sup>[13]</sup>选用乙酰丙酮比色法进行测定。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 相同使用条件下, 不同模拟物中甲醛迁移量及其迁移规律

图 1 为甲醛在不同食品模拟物中的迁移情况, 由于 50% 乙醇模拟液的沸点为 81.9 °C, 为避免挥发损失带来的误差, 故选择 70 °C, 24 h 的条件进行迁移实验。

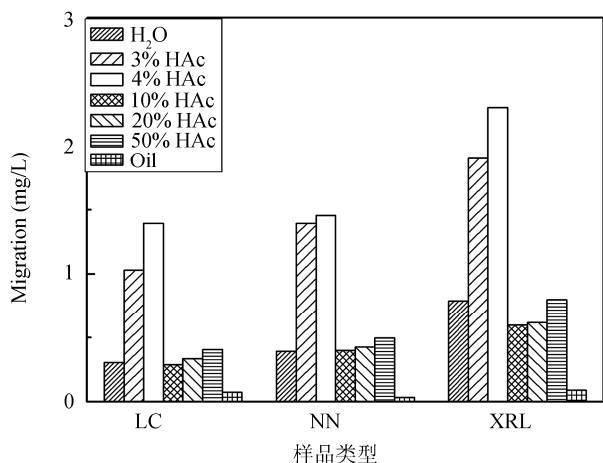


图 1 不同食品模拟物中甲醛的迁移量

Fig. 1 The migration of formaldehyde in different food simulants

从图 1 中可以看出, 甲醛在七种食品模拟物中的迁移量大小顺序为: 酸性食品模拟物 > 蒸馏水食品模拟物、醇类食品模拟物、乳制品食品模拟物 > 脂肪类食品模拟物。甲醛在植物油中的溶解性较差, 故在植物油中甲醛的迁移量也相应最小。从上述测定结果可知, 甲醛在酸性模拟物中迁移量最大, 因此我们以 3% 乙酸钠酸性模拟物为主线, 考察其在不同接触条件下甲醛的迁移规律。

#### 3.2 相同食品模拟物和接触温度, 不同高压灭菌时间下的甲醛迁移量及其迁移规律

3% 乙酸钠模拟物中, 在 100 °C、121 °C 和 134 °C 灭菌条件下, 甲醛的迁移量随灭菌时间的变化规律见图 2。由图 2 可以得出, 在相同的食品模拟物中, 相同接触温度下, 甲醛迁移量随灭菌时间的延长呈非线性增长。更值得我们注意的是, 当灭菌时间超过 30 min, 灭菌温度高于 100 °C 时, 甲醛的迁移量均大于国标规定的 0.1 mg/L 的迁移限量。同时迁移实验温度越高、时间越长甲醛迁移量超标风险越大。

以 XRL 样品为例, 当在 134 °C 温度条件下, 灭菌 120 min 时, 甲醛迁移量高达 7.9 mg/L, 远远超出甲醛的安全限量。

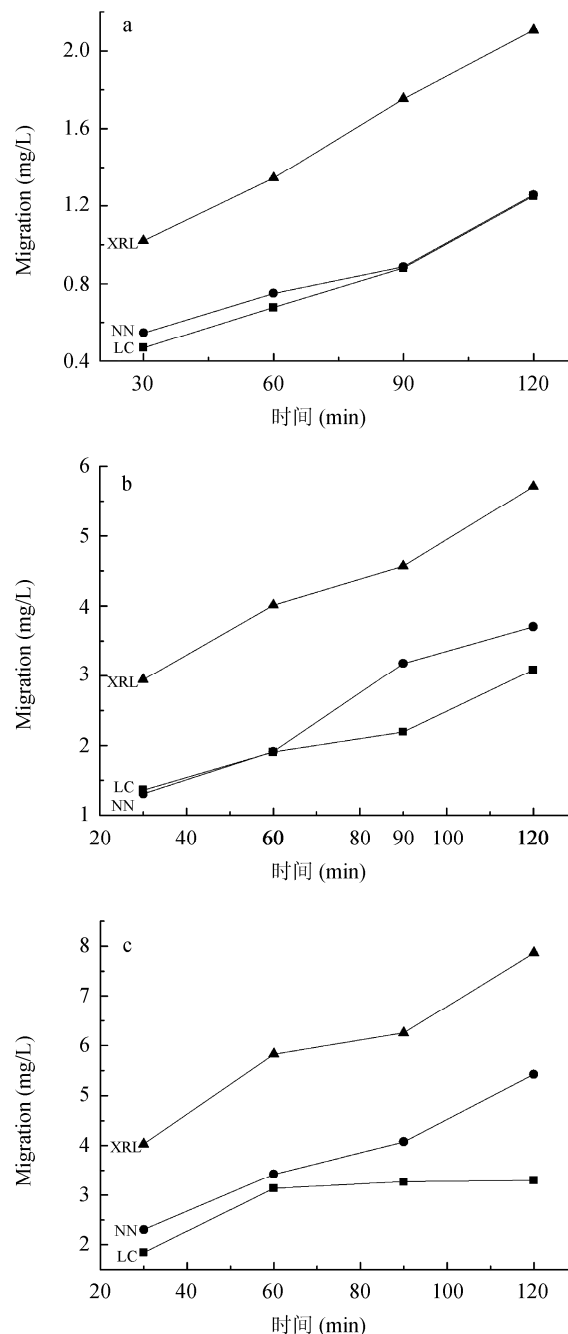


图 2 接触温度分别为 100 °C(a)、121 °C(b)、134 °C(c) 时, 甲醛的迁移量随时间的变化趋势图

Fig. 2 The changing trend diagram of migration of formaldehyde when sterilization temperatures were 100 °C (a), 121 °C (b) and 134 °C (c).

### 3.3 相同食品模拟物和接触时间,不同高压灭菌温度下的甲醛迁移量及其迁移规律

3%乙酸食品模拟物中,在30 min、60 min和120 min的灭菌时间下,甲醛的迁移量随灭菌温度的变化规律见图3。由图3可以得出,在相同的食品模拟物

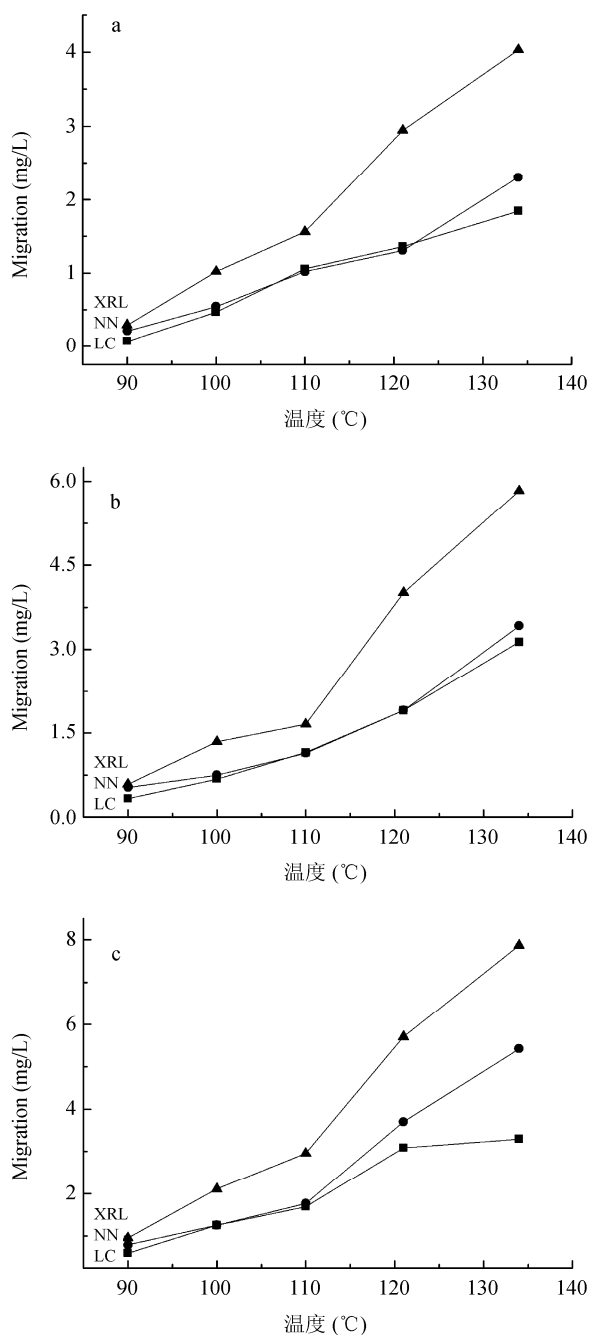


图3 接触时间分别为30 min(图3(a))、60 min(图3(b))、120 min(图3(c))时,甲醛的迁移量随温度的变化趋势图  
Fig. 3 The changing trend diagram of migration of formaldehyde when sterilization time were 30 min (a), 60 min (b) and 120 min (c).

中,相同接触时间下,甲醛迁移量随灭菌温度的升高呈明显递增趋势,通过对样品的观察发现,在121 °C和134 °C条件下,当灭菌时间达到120 min时,罐内表面涂层有鼓泡,基材部分暴露同时罐口外檐有不同程度的锈蚀,因此可以推断,在灭菌过程中,内壁涂层和浸泡液发生反应释放出气体,部分基材和浸泡液发生直接接触,灭菌条件越苛刻,此反应越剧烈,甲醛迁移量越大。

## 4 结论

本文以金属涂层罐作为研究对象,分析了不同食品模拟物、不同灭菌条件下甲醛的迁移规律。为了确保以上结论的普适性,我们对不同厂家生产的三种不同类型的金属涂层制品进行了验证试验,试验结果与所得结论基本一致。因此,我们可以得出结论:在相同的使用条件下,甲醛在酸性模拟物中迁移量最大;在相同的食品模拟物中,甲醛的迁移量随着灭菌时间的延长和灭菌温度的升高呈明显上升趋势。因此建议消费者慎重选择灌装食品,尤其是盛装酸性食物的灌装食品。

## 参考文献

- [1] 张旭龙, 田延河, 全小盾, 等. 超高压液相色谱-串联质谱法对马口铁罐内涂层中双酚A及其模拟迁移的测定[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(4): 999-1004.  
Zhang XL, Tian YH, Quan XD, *et al.* Determination of bisphenol A migration from inside coating of tinplate can by ultra pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(4): 999-1004.
- [2] 张旭龙, 封顺, 黄艳, 等. 超高效液相色谱法快速测定马口铁罐包装内涂层中痕量游离甲醛[J]. 四川大学学报, 2014, 51: 1262-1264.  
Zhang XL, Feng S, Huang Y, *et al.* Determination of trace free formaldehyde in tin can by high performance liquid chromatography [J]. *J Sichuan Univ*, 2014, 51: 1262-1264.
- [3] Chimpalee N, Chimpalee D, Keawpasert P, *et al.* Flow injection extraction spectrophotometric determination of nickel using bis(acetylaceton)ethylenediimine [J]. *Anal Chim Acta*, 2000, 1: 123-127.
- [4] 鲁敏, 董宜玲. 乙酰丙酮分光光度法测定水中甲醛时影响空白值的因素[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(4): 56-57.  
Lu M, Dong YL. The factors affecting blank of formaldehyde determination in water [J]. *Environ Monit Manag Technol*, 2007,

- 19(4): 56–57.
- [5] 王文军, 张春之, 林立, 等. 乙酰丙酮法测空气中甲醛的实验室内质量控制[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(4): 808–809.  
Wang WJ, Zhang CZ, Lin L, *et al.* A Quality control study on determination of formaldehyde in air by acetylacetone spectrophotometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2009, 19(4): 808–809.
- [6] Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [S]. 2011.
- [7] GB/T 9690-2009 食品容器、包装材料用三聚氰胺-甲醛成型品卫生标准[S].  
GB/T 9690-2009 Hygienic standard for melamine-formaldehyde products used as food containers and packaging materials [S].
- [8] GB/T23293.1-2009 食品接触材料 塑料中受限物质 塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南 [S].  
GB/T23293.1-2009 Materials and articles in contact with foodstuffs --Plastics substances subject to limitation-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 [S].
- [9] 柏林洋, 李方实. 微量甲醛检测方法的研究进展[J]. 化工时刊, 2005, 19(5): 58–51.  
Bai LY, Li FS. Advance in research for the determination of Microformaldehyde [J]. *Chem Ind Time*, 2005, 19(5): 58–51.
- [10] 邓鹞, 蔡英. 乙酰丙酮分光光度法测定甲醛方法的改进研究[J]. 黑龙江环境通报, 2012, 36(4): 74–76.  
Deng L, Cai Y. Improvement research on determining formaldehyde with acetylacetone spectrophotometry method [J]. *Heilongjiang Environ J*, 2012, 36(4): 74–76.
- [11] 孙静, 邓力, 卢益. 高效液相色谱法测定水中甲醛[J]. 中国环境监测, 2011, 27(10): 74–76.  
Sun J, Deng L, Lu Y. Determination for formaldehyde in water by high performance liquid chromatography [J]. *Environ Monit China*, 2011, 27(10): 74–76.
- [12] 陈笑梅, 施旭霞, 朱卫建, 等. 高效液相色谱直接测定甲醛衍生物反应条件的研究[J]. 分析化学, 2004, 32(11): 1421–1425.  
Chen XM, Shi YX, Zhu WJ, *et al.* Study on the direct determination of the reaction conditions of formaldehyde by HPLC [J]. *Chin J Anal Chem*, 2004, 32(11): 1421–1425.
- [13] GB/T 23296.26-2009 食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中甲醛和六亚甲基四胺的测定 分光光度法[S].  
GB/T 23296.26-2009 Food contact materials-polymer- determination of formaldehyde and hexamethylenetetramine in food simulants-Spectrophotometry [S].

(责任编辑: 白洪健)

## 作者简介



姜 欢, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料检测和研究。  
E-mail: huanjiang\_jill@163.com