

密胺餐具中重金属铅、镉的风险评估研究

余秀娟^{1,2}, 杨天宇¹, 樊继鹏^{1,2}, 朱振华¹, 顾娟红¹

(1. 苏州市出入境检验检疫局 检验检疫综合技术中心, 江苏 苏州 215104;

2. 苏州华博日化品检测服务有限公司, 江苏 苏州 215104)

摘要: 以密胺餐具为研究对象, 模拟研究密胺餐具中重金属铅、镉的迁移规律, 对密胺餐具中的铅、镉进行安全风险
评估研究, 并提出密胺餐具中铅、镉的安全卫生标准建议值。

关键词: 密胺餐具; 铅; 镉; 风险评估

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 1006-3757(2018)01-0007-05

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2018.01.002

Risk Assessment of Pb, Cd in Melamine Tableware

YU Xiu-juan^{1,2}, YANG Tian-yu¹, FAN Ji-peng^{1,2}, ZHU Zhen-hua¹, GU Juan-hong¹

(1. Suzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Suzhou 215104, Jiangsu China;

2. Suzhou Huabo Daily Chemicals Testing & Service Co., Ltd, Suzhou 215104, Jiangsu China)

Abstract: The migration regularities of lead and cadmium in melamine tableware were investigated. The safety risk
assessment of lead and cadmium in melamine tableware were studied, and the suggested values of lead and cadmium in
melamine tableware were put forward to protect the safety and health of people.

Key words: melamine tableware; Pb; Cd; risk assessment

密胺餐具, 又称仿瓷餐具, 是由三聚氰胺和甲醛聚合形成树脂, 用于制造食品包装材料中密胺碗、盘、筷子等食品容器。密胺餐具等食品接触材料带来的食品安全问题引起了社会各界的广泛关注^[1-6]。因此, 对密胺餐具的质量安全进行风险评估是非常必要的^[7-11]。目前对于密胺餐具中重金属的研究侧重于测量仪器和方法的改进^[12], 而对于密胺餐具在与不同食品接触条件下重金属的迁移情况的研究则未见报道, 同时密胺餐具中重金属迁移对人体的安全性评价也未引起重视。

本研究以密胺餐具为研究对象, 通过对密胺餐具中重金属铅和镉的不同食品模拟液接触条件下迁移规律进行研究, 并对市售密胺餐具中铅、镉迁移情况进行调查, 运用膳食暴露评估的方法对密胺餐具

中重金属铅、镉进行风险评估, 提出密胺餐具中重金属铅、镉的安全卫生标准建议值。

1 试验部分

1.1 主要仪器和设备

Agilent 7500 电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦科技公司); HSS 型电热恒温水浴锅(上海博迅实业有限公司医疗设备厂); Milli-Q 超纯水机(Merck Millipore 中国有限公司); ME204 分析天平(瑞士梅特勒-托利多中国有限公司)。

1.2 主要试剂与材料

铅标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$, 中国计量科学研究院); 镉标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$, 中国计量科学研究院); 乙醇、正己烷(色谱纯, 国药集团化学试剂有限

收稿日期: 2018-01-15; 修订日期: 2018-03-30.

基金项目: 江苏出入境检验检疫局科技计划项目(编号: 2014KJ61)

作者简介: 余秀娟(1986-), 女, 硕士, 主要从事环境和食品检测分析与研究工作, E-mail: yuxiujuan666@163.com.

公司);乙酸、硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);试验用水为超纯水(电阻率 $\geq 18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$);白色密胺碗(内部无花纹,购于超市)。

1.3 试验步骤

称取 NY-2601 型餐具水性 PU 涂料 100 g,经电感耦合等离子体质谱仪检测该涂料中不含重金属铅和镉。向该涂料中分别添加质量浓度均为 $1\,000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的重金属铅和镉的标准溶液,使得涂料中铅、镉的重金属质量分数为 50 mg/kg ,加标后的涂料用玻璃棒搅拌均匀,放置于聚乙烯瓶中封口保存于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中。

白色密胺碗(高 5.2 cm ,上口半径 5.7 cm ,碗底半径 3.2 cm)根据标准 GB 5009.156-2016 中的计算方法,计算出密胺碗内表面积为 160 cm^2 ,计算容积为 300 mL (上口留出 0.5 cm 高度后),准确称量其质量。在碗内均匀的刷上加标后的涂料,准确记录刷涂料前后密胺碗的质量差,计算涂料的质量,控制涂料质量在 10 g 左右,刷完涂料后放置于烘箱中 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干,备用。

参照标准 GB/T5009.100-2003 要求,对刷过加标涂料的密胺碗进行不同迁移条件下的模拟浸泡试验。试验选用蒸馏水模拟中性条件,4%乙酸模拟苹果醋等酸性条件,65%乙醇模拟酒等极性条件,正己烷模拟油性条件,参照标准 GB/T 5750.6-2006 中电感耦合等离子体质谱法和相关研究^[12-14]进行测定。

2 结果与讨论

2.1 试验结果

2.1.1 不同食品模拟物浸泡下的重金属铅、镉迁移情况

选用蒸馏水、4%乙酸、65%乙醇以及正己烷,对加标后的密胺碗进行浸泡处理,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,浸泡 2 h 条件下研究了重金属铅、镉的浸出情况。刷过加标涂料后的密胺碗中铅和镉的含量均在 0.31 mg/dm^2 左右,铅和镉的迁出情况用迁移率来表示,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,不同模拟物对重金属铅、镉的迁移量影响不同,食品模拟物中重金属铅的迁移量大小为 4%乙酸>65%乙醇>水>正己烷,重金属铅和镉的迁移规律相似,在 4%乙酸中迁移率分别为铅 47.8%、镉 48.5%。

2.1.2 不同温度浸泡下的重金属铅、镉迁移情况

选用浸出率较高的 4%乙酸作为浸泡液,测定

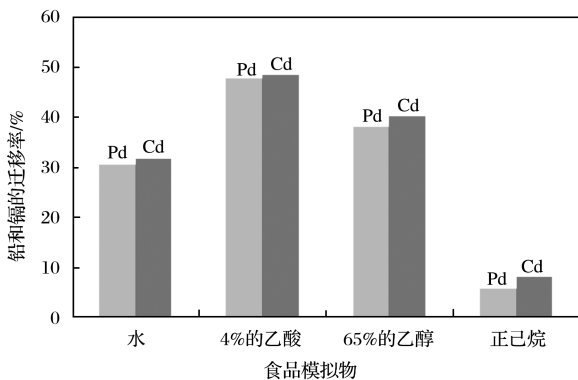


图 1 不同食品模拟物中铅和镉的迁移率

Fig.1 Migration rates of Pb and Cd in different imitated food

密胺餐具中重金属铅、镉在 $20\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的迁移情况,试验结果如图 2 所示。从测定结果可知,随着测定温度的升高,铅、镉的迁移率呈现增加的趋势,从 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升到 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,铅和镉的迁移量呈现急剧上升的趋势,随着温度升高迁移增幅变大,增幅趋于平缓。因此,建议在实际使用过程中,应尽量避免盛放高温食品。

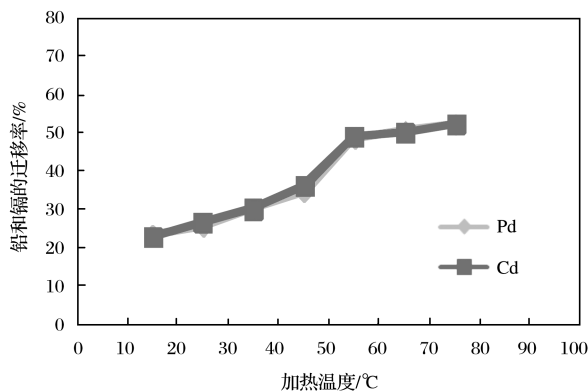


图 2 不同加热温度下铅和镉的迁移率

Fig.2 Migration rates of Pb and Cd at different heating temperatures

2.1.3 不同浸泡时间下的重金属铅、镉迁移情况

在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,以 4%乙酸为浸泡液,测定密胺餐具中重金属铅、镉在 $1\sim 8\text{ h}$ 内的迁移情况,试验结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着时间的增加,浸出量逐渐增加,浸泡 3 h 时后重金属浸出趋势趋于平缓,重金属的释放逐渐缓慢增加。因此,建议在使用密胺餐具时尽量避免长时间盛放酸性食品。

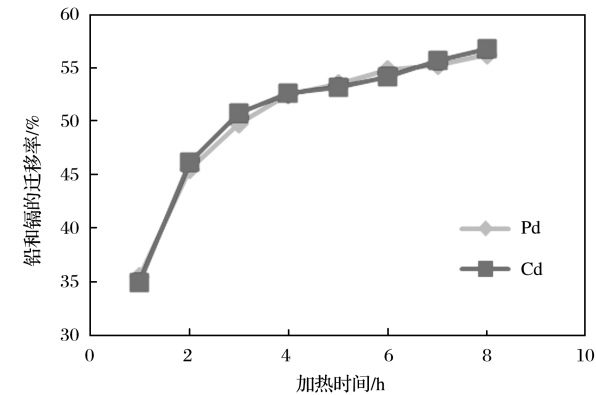


图 3 不同加热时间下铅和镉的迁移率

Fig.3 Migration rates of Pb and Cd at different heating times

表 1 市售密胺餐具中铅、镉迁移量

Table 1 Migration amounts of Pb and Cd in melamine tableware

序号	样品量	检出率/%	铅(镉)迁移量/(mg/dm ²)		
			低值	高值	均值
1	30	3.3	0.001(/)	/	0.001(/)
2	30	0	/	/	/
3	30	6.6	0.001(/)	0.03(0.09)	0.016(0.09)
4	30	6.6	0.002(0.005)	0.07(0.02)	0.038(0.013)
均值	30	4.2	0.001(0.005)	0.05(0.055)	/

注:1-大型超市,2-母婴店,3-杂货店,4-淘宝网,括号外数据为铅的含量,括号内数据为镉的含量

2.2 风险评估

2.2.1 风险评估模型

本研究对密胺餐具中铅、镉进行简单模型评估。假设所有食物的加工因子为 1,食品模拟物中 4%乙酸条件下重金属铅、镉的迁移量最大。假设所有食物均处于 4%乙酸环境下,所调查人群每天使用密胺餐具进食,所有食物均盛装在密胺餐具中,且每公斤食品与密胺餐具的接触表面积为 6 dm²[15]。

假设食品消费量为 1 个固定值(如取平均消费量或高水平消费量)。在此基础上,建立的安全风险评估模型为:

$$y = 6 \times \frac{c \times x \times CF}{\overline{W}}$$
 (1)

其中,y 为铅或镉的人群每日摄入量,单位为 mg/(kg·bw);c 为某种条件下密胺餐具中铅或镉的迁移量,单位为 mg/dm²;x 为食物每日平均消费量,单位为 kg;CF 为密胺餐具的消费指数,根据欧盟的相

2.1.4 市售密胺餐具中铅、镉迁移量

分别在大型超市、母婴店、杂货店和淘宝网店购买密胺餐具 30 批进行铅、镉迁移情况调查,其中分别购买母婴用密胺餐具用品 5 批。以 4%乙酸为浸泡液,在 60 ℃下浸泡 3 h,用 ICP-MS 测定浸泡液中重金属铅、镉的迁移量,试验结果如表 1 所列。

结果显示,120 个样品中有 5 个检出铅、镉,检出率为 4.2%,铅、镉迁移量均值分别为 0.020 8、0.038 3 mg/dm²,铅、镉迁移量最大值分别为 0.07、0.09 mg/dm²,均未超出标准要求,20 批母婴用密胺餐具用品中未检测到铅、镉。

关规定,本研究中 CF 推荐使用 0.05; $\overline{W}$ 为被评估人群的平均体重,单位为 kg;6 为迁移量的单位 mg/dm²转换为 mg/kg 的换算系数。

本研究分别以使用密胺餐具较敏感特殊的 1~3 岁婴儿和较为频繁的 18 岁以上成年女性作为调查人群代表。根据 2002 年全国营养调查结果,全国范围内,1~3 岁婴儿的平均体重为 13.624 kg,平均膳食摄入量为 0.416 6 kg,膳食摄入量与体重的比值为 0.030 6,则模型公式(1)可换算为:

$$y = 0.009\ 15c$$
 (2)

18 岁以上成年女性的平均体重为 56.006 kg,平均膳食摄入量为 0.645 5 kg,膳食摄入量与体重的比值为 0.011 5,则模型公式(1)可换算为:

$$y = 0.003\ 45c$$
 (3)

2.2.2 密胺餐具中铅、镉的暴露评估

联合国 FAO/WHO、食品法典委员会(CAC)1993 年食品添加剂与污染联合专家委员会

(JECFA)建议:铅、镉每周耐受摄入量(PTWI)分别为0.025和0.007 mg/kg·bw^[18].则每天允许最大摄入量:铅为3.57 μg/kg·bw,镉为1.00 μg/kg·bw.

本研究模拟条件下,涂刷加标涂料后的密胺餐具中铅、镉含量分别为0.31 mg/dm²,密胺餐具中铅、镉向食品模拟物中的迁移率均低于60%.现假设按最大迁移率60%计算,得出铅、镉迁移量为0.186 mg/dm²,接近0.2 mg/dm²(GB 9690-2009).这可能由于涂刷加标涂料的密胺餐具模拟涂层没有实际生产的密胺餐具牢固,相对于实际样品更容易有铅、镉迁出.假设铅、镉的迁移量均达到最大迁移量0.2 mg/dm²,分别按公式(2)和(3)计算,得出1~3岁婴儿每日摄入量为1.83 μg/kg·bw(铅、镉),其中镉超出了联合国FAO/WHO规定的每日允许最大摄入量;18岁以上成年女性每日摄入量为0.69 μg/kg·bw(铅、镉),均未超出了联合国FAO/WHO规定的每日允许最大摄入量.

本研究进行的市售密胺餐具中铅、镉迁移情况调查结果中,铅、镉最大迁移量分别为0.07、0.09 mg/dm²,按公式(2)和(3)计算,1~3岁婴儿每日摄入量为铅0.64 μg/kg·bw,镉0.82 μg/kg·bw;18岁以上成年女性每日摄入量为铅0.24 μg/kg·bw,镉0.31 μg/kg·bw.调查所得到1~3岁婴儿每日摄入量和18岁以上成年女性每日摄入量均未超出联合国FAO/WHO规定的每日允许最大摄入量.

2.2.3 密胺餐具中铅、镉的安全卫生标准建议值

假设铅、镉迁移量均为0.2 mg/dm²,铅、镉迁移率为本研究中的最大迁移率60%,计算得出密胺餐具中铅、镉含量均为0.33 mg/dm².

假设消费者每天允许最大摄入量:铅为3.57 μg/kg·bw,镉为1.00 μg/kg·bw.按公式(2)计算,得出铅、镉的迁移量分别为0.39、0.11 mg/dm².假设铅、镉迁移率为本研究中的最大迁移率60%,得出密胺餐具中铅、镉含量分别为0.65、0.18 mg/dm².按公式(3)计算,得出铅、镉的迁移量分别为1.03、0.29 mg/dm²;假设铅、镉迁移率为本研究中的最大迁移率60%,得出密胺餐具中铅、镉含量分别为1.72、0.48 mg/dm².

综合以上数据,为同时满足GB 9690-2009对重金属迁移量的要求和联合国FAO/WHO对铅、镉每日最大允许摄入量的要求.本研究中推荐的密胺餐具安全卫生标准中铅的建议值为0.33 mg/dm²,

镉的建议值为0.18 mg/dm².

3 结论与建议

膳食暴露评估结果表明,参照现行每日允许摄入量衡量标准,在正常使用条件下,密胺餐具中的铅、镉对于成人和1~3岁婴幼儿总体是安全的.建议消费者在今后使用密胺餐具时,选择正规厂家购买,严格按照密胺餐具上标明的使用条件正确使用密胺餐具.不要将密胺餐具作为长期盛放食品的容器,尤其是酸性食品.不要在60℃以上使用密胺餐具,不要在微波条件下使用密胺餐具,及时更换使用次数过多的密胺餐具.建议相关部门加强行业监管,排查监管漏洞,加强对“三无”产品的检查与处罚,防止不合格产品冒充合格品流入市场.

参考文献:

- [1] 吴玉华.论密胺餐具潜在安全隐患与群众健康安全[J].管理观察,2010(401):45.[WU Yu-hua. Discussion of the potential safety of melamine tableware and public health and safety. [J]. Management Observer, 2010(401): 45.]
- [2] 刘淑君,杨丽,平庆杰.三聚氰胺餐具中有毒有害物质迁移危害的研究现状[J].工程塑料应用,2012(6):105-108.[LIU Shu-jun, YANG Li, PING Qing-jie. Current status of study on migration hazards of toxic and hazardous substances in melamine-formaldehydesin dishwares [J]. Engineering Plastics Application, 2012(6): 105-108.]
- [3] 刘淑君,平庆杰,杨丽.密胺餐具中毒害物质迁移现状研究[J].理化测试,2012(40):75-79.[LIU Shu-jun, PING Qing-jie, YANG Li. Research progress on migration of toxic and harmful substances in melamine tableware [J]. Physical Chemistry Test, 2012(40): 75-79.]
- [4] 鲁杰.密胺餐具在餐饮业使用情况的调查分析及其聚合起始物危险性评估[D].中国疾病预防控制中心,2009.[LU Jie. Sureying on use MF tableware in catering and risk assessment on two initial monomers of MF by simple exposure assessment models [D]. Chinese Center for Disease Control and Prevention, 2009.]
- [5] 魏宇曦,肖燕茂.出口密胺餐具的行业现状及风险管理初探[J].中国检验检疫,2011(3):21-22.[WEI Yu-xi, XIAO Yan-mao. The current situation and risk management of export melamine tableware [J]. China Inspection and Quarantine, 2011(3): 21-22.]

- [6] 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): 112-115. [HU Yun, YAN Zhi-gang, ZHANG Lin. Research progress in migration of formaldehyde and melamine from melamine tableware [J]. Packaging Engineering, 2011(32): 112-115.]
- [7] 罗晓玲. 快速检测密胺餐具品质及其甲醛迁移风险评估的研究[D]. 浙江工商大学, 2013. [LUO Xiao-ling. Study on rapid detection of the quality of melamine tableware and the migration of formaldehyde risk assessment [D]. Zhejiang Gongshang University, 2013.]
- [8] 隋海霞,刘兆平,李凤琴. 不同国家和国际组织食品接触材料的风险评估[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, 23(1): 36-40. [SUI Hai-xia, LIU Zhao-ping, LI Feng-qin. Risk assessment on food contact materials in different countries and organizations [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2011, 23(1): 36-40.]
- [9] 姜欢,商贵芹,寇海娟,等. 脲醛树脂食品接触材料卫生安全性的研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(2): 268-273. [JIANG Huan, SHANG Gui-qin, KOU Hai-juan, et al. Research of the hygienic safety of urea-formaldehyde resin in contact with food [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(2): 268-273.]
- [10] 朱蕾,樊永祥,徐海滨,等. 欧美和日本等国食品包装材料膳食暴露评估方法的比较分析[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(5): 479-480. [ZHU Lei, FAN Yong-xiang, XU Hai-bin, et al. Comparison and analysis on dietary exposure assessment methods of food packing materials in relevant countries [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2012, 24(5): 479-480.]
- [11] 倪敏,吕水源,戴金兰,等. 食品接触产品中三聚氰胺的安全风险评估[J]. 中国食品学报, 2014, 14(2): 234-239. [NI Min, LV Shui-yuan, DAI Jin-lan, et al. Safety risk assessment of melamine in food contact products [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2014, 14(2): 234-239.]
- [12] 陈高群,唐熙. 电感耦合等离子体发射光谱法测定密胺餐具中的铅和镉[J]. 河南科技, 2010: 27-68. [CHEN Gao-qun, TANG Xi. Determination of lead and cadmium in melamine tableware by inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. Henan Science and Technology, 2010: 27-68.]
- [13] 邓云,陈贺海,邹苗章. ICP-MS 法测定中提取条件对食品接触容器重金属溶出量的影响[J]. 检验检疫科学, 2008, 18(5): 18-22. [DENG Yun, CHEN He-hai, ZOU Miao-zhang. Study of the extracting conditions' impact on heavy metallic migration of food containers with ICP-MS [J]. Inspection and Quarantine Science, 2008, 18(5): 18-22.]
- [14] 洪灯,许菲菲,姜石磊,等. 电感耦合等离子体-质谱法测定食品容器搪瓷中可溶性铅、镉、锑含量[J]. 分析测试技术与仪器, 2014, 20(1): 38-42. [HONG Deng, XU Fei-fei, JIANG Shi-lei, et al. Determination of soluble lead, cadmium and antimony in food containers by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2014, 20(1): 38-42.]
- [15] 陆秋艳,田玲玲. 福建省居民海域鲜活海产品中铅、镉的膳食暴露研究[J]. 海峡预防医学杂志, 2015, 21(5): 12-14. [LU Qiu-yan, TIAN Ling-ling. Study on dietary exposure of lead and cadmium in fresh sea foods from Fujian coast area [J]. Strait J Prev Med, 2015, 21(5): 12-14.]