

JÜRI GÜMNAASIUM

ELISA TAMM

11. KLASS

FORMALDEHÜÜDI MIGRATSIOONI MÄÄRAMINE MELAMIINPLASTIST VALMISTATUD TOIDUNÕUDEST

JUHENDAJA: MAARIKA AVLOI

SISSEJUHATUS

Valitud teema on seotud reaalse igapäevase eluga. Keskkond on üha aktuaalsemaks muutuv teema ning toidunõusid kasutab iga inimene päevast päeva. Melamiinplastist toidunõud valiti töö teemaks just seetõttu, et tegu on plastiga, mida varasemalt kasutati pidevalt just lastenõude valmistamiseks, kuid mis viimasel ajal on asendatud klaasist nõudega. Samuti on meedias üha levinum plastnõudega kaasnevate ohtude väljendamine ja nendest loobumise propageerimine. Autor soovis võimalikke ohte uurida ning katseliselt saada tõendeid, mis vastavad väited ümber lükkavad või neid kinnitavad. Arvestati ka sellega, et valitud teemaga seonduvaid avaldatud uurimusi, eelkõige eestikeelseid, leidis väga vähe. Töö eesmärgiks oli:

- uurida formaldehüüdi migreerumist melamiinplastist valmistatud nõudest toiduainetesse.
- võrrelda usaldusväärse Euroopa kaubamärgiga ja Aasia päritoluga toidunõude kvaliteeti.
- teha kindlaks, kas Eesti poodides müüdavad melamiinist toidunõud võivad olla inimorganismile ohtlikud.

Uurimuse praktilises osas kasutati kokku üheksat eset: kolm Hiina päritolu ja kolm Rootsi firma kaussi ning kolme Hiina päritoluga kulpi. Esemetesse lisati toidusimulanti, milleks kasutati 3% äädikhapet. Formaldehüüdi sisaldus toidu mudelaines tehti kindlaks spektrofotomeetriliselt. Tulemusi kõrvutati Euroopa määrustele kohase formaldehüüdi migratsiooni piirnormiga, milleks on 15 mg/kg.

Uurimusliku osa hüpoteesid olid:

- Aasia päritoluga melamiinplastnõu ületab formaldehüüdi migreerumise piirnormi.
- Euroopa kaubamärgiga toode ei ületa formaldehüüdi migreerumise piirnormi.

Töö uurimuslikku osa aitasid teostada Terviseameti keemialabori töötajad.

SISUKORD

1. Kirjanduslik osa.....	3
1.1. Terminid.....	3
1.2. Formaldehüüd.....	3
1.3. Formaldehüüdiga kaasnevad ohud	4
1.4. Melamiin	4
1.5. Melamiinformaldehüüdvaigud	4
1.6. Spektrofotomeetria.....	5
1.7. Lastevanemate suhtumine melamiinplastist nõudesse	5
1.8. Katseline formaldehüüdi migratsiooni määramine melamiinplastist toidunõudest	5
1.9. Kokkuvõte 2005. aastal formaldehüüdi migratsiooni uurimisest Taanis	6
1.10. Kokkuvõte 2010. aastal Ühendkuningriigis tehtud formaldehüüdi migratsiooni uurimistööst	7
2. Uurimuslik osa	8
2.1. Katsevahendid	8
2.2. Analüüsitud esemed.....	8
2.3. Formaldehüüdi määramise metoodika	9
2.4. Analüüs	10
3. TULEMUSED.....	11
5. JÄRELDUSED	11
6. Kokkuvõte.....	12
7. Summary	13
8. Kasutatud allikad	14
Lisad	16
Lisa 1. Katseesemed	17
Lisa 2. Katsevahendid.....	19
Lisa 3. Katsetulemused.....	25

1. KIRJANDUSLIK OSA

Kirjanduslik osa koosneb teemat tutvustavast infost, ülevaatest lastevanemate suhtumisest melamiinnõudesse kui lastenõudesse ja eelnevalt erinevate autorite poolt läbi viidud kahe analoogilise uurimuse analüüsist. Teaduslike uurimuste leidmiseks kasutas autor otsingumootorit Google Scholar.

1.1. Terminid

Pipeteerimine – vedeliku kindla ruumala viimine ühest anumast teise pipeti abil [21, lk 156].

Destilleeritud vesi – vesi, mida on sooladest puhastatud aurustamisega [21, lk 34].

Vesimudellahus – toidusimulandi lahus, kuhu on eraldunud uuritav kemikaal.

Pentaan-2,4-dioon – atsetüülatseton, antud katsete jaoks kasutati kommertsiaalset analüütilise puhtusega ainet.

Reaktiiv – aine või ainete segu laboratoorseks või tööstuslikuks kasutamiseks [21, lk 173], antud katsetes reageerib pentaan-2,4-diooni ja ammooniumatsetaadi lahus formaldehüüdiga, et tekiks värvusreaktsioon.

Tühiproov – toidusimulandi lahus, mida kasutatakse katses negatiivse kontrollina.

Absorptsioon – aine, energialiigi või elementaarosakeste neeldumine teises aines [22, lk 8].

Kontsentratsioon – lahuste ja muude segude koostist väljendav suurus [21, lk 102].

Toidu mudelaine – aine, mis teatud omadustelt sarnaneb reaalse toiduainega, mille asemel seda katsetel kasutatakse.

Kalibreerimisgraafik – aine kontsentratsioonide kindlas vahemikus tehtud katseliste tulemuste graafik.

1.2. Formaldehüüd

Formaldehüüd ehk metanaal on värvitu, kergesti süttiv, tugevalõhnaline kemikaal, mida kasutatakse näiteks ehitusmaterjalides. Formaldehüüdi eraldub õhku maagaasi või lambiõli põlemisel, sõidukitest ja tubakatoodetest [1].

Seda kemikaali kasutatakse laialdaselt, kuid peamiselt meditsiinilaborites kudede säilitusainena, ravimite tootmisel, desinfitseeriva toime tõttu ruumide ja esemete desinfitseerimisel [2, lk 258]. Samuti on formaldehüüd melamiinformaldehüüdvaigu koostisosa. Migratsiooni piirnorm formaldehüüdil on 15 milligrammi kilogrammi kohta (mg/kg) [3]. Formaldehüüdi keemiline sümbol on CH_2O [1].

1.3. Formaldehüüdiga kaasnevad ohud

Metanaal põhjustab kõri-, nina-, ja verevähki. Suures koguses kemikaali alla neelamine võib põhjustada koomat, krampe, tugevat valu suus ja kõhus, iiveldust, oksendamist ja hingamiselundite tõrkeid, mille tagajärjeks võib olla surm. Väikese kogusega kokkupuutumine võib ärritada silmi, nina, kõri ja nahka ning naistel võib tekitada menstruatsioonihäireid [1].

1.4. Melamiin

Melamiin on orgaaniline, põlemiskindel, lämmastikurikas keemiline aine, mille värvus on põhiliselt valge. Melamiini kasutatakse põhiliselt plastide tootmisel selle ühe koostisosana. Sellest valmistatakse näiteks kappe, plaate, markeritahvleid ja nõusid [4].

Ajaleht USA Today avaldas aastal 2007. artikli melamiini kahjulikust toimest loomatoidus, mille tõttu haigestus ja suri üle terve riigi arvukalt koeri ning kasse. Kõrge lämmastikusisaldus, mida mõõdetakse toidu valgusisalduse kindlakstegemiseks, loob ettekujutuse suurest valgusisaldusest. Teooria kohaselt lisati melamiini loomatoitudesse tahtlikult ning just sellel eesmärgil. Melamiini sisaldus tehti kindlaks nisugluteenis, maisigluteenis ja riisivalgu kontsentraadis, mis kõik olid imporditud Hiinast. Ohtlikke aineid sisaldasid Natural Balance Pet Foods, Diamond Pet Foods, Royal Canin ja mitmete teiste firmade tooted [5].

1.5. Melamiinformaldehüüdvaigud

Melamiinformaldehüüdvaike ehk melamiinvaike saadakse metanaali ja melamiini kombineerimisel. Kahe monomeeri reaktsioonis moodustuv võrestikstruktuuriga termoreaktoplast on kuumus- ja niiskuskindel ning kriimustustele vastupidav. Materjali hind on kõrgem kui karbamiidformaldehüüdvaigul, kuid arvesse võttes materjali paremat välimust, kasutatakse melamiinformaldehüüdvaikusid kvaliteetsemate pinnakatete, laminaatide ja tarbekaupade valmistamiseks [6, lk 197–198].

Melamiinvaigul on hea soojuslik püsivus ning madal soojusjuhtivus. Materjali kasutustemperatuuriks saab pidada kuni 150 °C ja klaaskiu lisandiga kuni 200 °C. Lühiajaliselt võib materjalil olla kokkupuude leegiga. Melamiinvaigust valmistatud kiudu kombineeritakse tugevuse suurendamiseks teiste kvaliteetsete kiududega, et valmistada tuld tõkestavaid kangaid ja lennukite istmekatteid [6, lk 198].

1.6. Spektrofotomeetria

Spektrofotomeetria toimimispõhimõte on uuritava reaktsiooniproovi neeldumise mõõtmine. Analüüs koosneb järgmistest etappidest: uuritavale proovile lisatakse reaktiivi, mille tulemusel tekib värvuse muutumisreaktsioon, proov asetatakse proovianumasse, millest juhatakse läbi kindla lainepikkusega valgus. Uuritava reaktsioonisegu valguse neeldumise intensiivsust mõõdetakse ja võrreldakse kalibreerimisgraafikuga ning saadakse teada uuritava lahuse kontsentratsioon [7].

1.7. Lastevanemate suhtumine melamiinplastist nõudesse

Lapsevanemad näevad melamiinplastist nõusid positiivsetena, kuna nõud on väga vastupidavad, kerged ja kauni välimusega [8]. Melamiinnõusid kasutatakse põhjusel, et need on BPA- (bisfenool) vabad [9].

Kuigi on olemas vastandlikke arvamusi seoses nende ohutusega, peavad mõned vanemad melamiinnõusid kui lastenõusid praegusel hetkel kõige paremaks valikuks [9]. Siiski, arvestades 2007. aasta sündmusi (peatükk 1.3) ja suhteliselt vähest ohutusala uurimistööd, on üldine ja kaalukam arvamus, et melamiinplastist nõusid oleks targem vältida [10].

1.8. Katseline formaldehüüdi migratsiooni määramine melamiinplastist toidunõudest

Kuna melamiini sisaldavate toodete puhul kasutatakse erinevaid protsesse ning etappe ja tooted võivad üksteisest mõnevõrra erineda, siis on oluline, et ühe katse jaoks oleks olemas mitu eset. Vajalikud on viis identset eset iga mudelaine ja aja/temperatuuri režiimi kohta, millest kaks on vajalikud nõu pindala arvutamiseks ja kolm migratsioonitestiks. Kui soovitakse veenduda, et nõu materjal on melamiin, kasutatakse selleks üht nõud, mille puhul jäetakse pindala arvutamiseks samuti vaid üks nõu [11].

Polümeeri tüüpi määratakse, juhul kui on raskusi plastiku identifitseerimisega. Laiemalt levinud on Fourier' transformatsioon-infrapunaspektroskoopia (FT-IR), kus mõõdetakse analüüdi poolt neelatud infrapunakiirguse intensiivsust, mida võrreldakse melamiini standardiseeritud spektriga [11].

Köögi- ja sööginõude puhul arvutatakse eseme pindala nõu mõõtmeid arvesse võttes. Arvutatakse pinna ala, millel on toidusimulandiga kontakt. Kausside puhul on mõistlik kasutada tüvikoonuse pindala valemit. Raskemini arvutatavate köögitarvete (kulbid, lusikad) pindala arvutamiseks on võimalik kasutada empiirilisi meetodeid: tavaline paber sobitatakse proovi

kontaktpinnale, arvestades äärekontuure ning lõigatakse tasapinnaliseks. Paber kaalutakse ja arvestades 1 dm² pindalaga paberi massi, leitakse vastav pindala [11].

Toidu mudelaine (toidusimulant) valitakse vastavalt eseme kasutusale. Üldkasutatavaks mudelaineiks on 3% äädikhape, kuna omab toiduainetest kõige agressiivsemat mõju ning arvestab kõige karmimate kasutustingimustega, milleks on happelised toidud pH ≤ 4,5 (nt kissellid). Veel põhineva toidu mudelainena (nt piim), mille pH > 4,5, kasutatakse destilleeritud vett. Alkohoolse toidu/joogi jaoks etanooli 10% vesilahust ja rasvase toidu puhul rafineeritud oliiviõli, päevalilleõli või maisiõli [12].

Olenevalt analüüsitava eseme tüübist tehakse eseme migratsioonitest selle täitmise või sukeldamise teel. Kui ese on mõeldud toidu sisse panemiseks (spaatlid, kulbid, lusikad), ese sukeldatakse. Analüüsitavad esemed sukeldatakse toidusimulanti kohani, kus lõpeb eeldatav toiduga kokku puutuva pinna ala. Kui ese on mõeldud toiduga täitmiseks (tassid, kausid, taldrikud), täidetakse ese toidusimulandiga. Kõikidel analüüsitavatel esemetel, mis on mõeldud korduvkasutamiseks, tuleb migratsioonitesti korrata kolm korda, millest vaid kolmanda testi lahus võetakse analüüsimiseks [11].

Katse aeg ja temperatuur valitakse, mõeldes kõige karmimatele kasutamistingimustele. Esemetel, mida võidakse kasutada söögi valmistamisel (kulbid, lusikad, spaatlid), peaks katsetingimustes olema toidusimulandiga kontakti vee keemistemperatuuril (100 °C) 2 tundi. Esemeid, mis ei ole mõeldud söögi valmistamiseks (kausid, tassid, taldrikud), testitakse tingimusel 2 tundi 70 °C juures [11]. Spetsiifilisem katsetingimuste tabel on leitav allikast 12.

Formaldehüüdi sisaldus toidusimulandis määratakse kindlaks spektrofotomeetriliselt. Selleks on kaks võimalust. Esimesel juhul reageerib formaldehüüd pentaan-2,4-diooniga ammoniumatsetaadi juuresolekul. Tekib 3,5-diatsetüül-1,4-dihüdrolutidiin, mille neeldumist mõõdetakse spektrofotomeetriliselt lainepikkusel 400 nanomeetrit (nm) ja võrreldakse tühiprooviga (ei sisalda formaldehüüdi). Teise võimalusena kasutatakse formaldehüüdi reaktsiooni väävelhappega, mille käigus tekkinud produkti neeldumist mõõdetakse spektrofotomeetriliselt lainepikkusel 574 nm [11].

1.9. Kokkuvõte 2005. aastal formaldehüüdi migratsiooni uurimisest

Taanis

Uurimistöö tegid Kirsten H. Lund ja Jens Petersen. Uurimistöö pealkiri on „Migration of formaldehyde and melamine monomers from kitchen- and tableware made of melamine plastic“ ehk formaldehüüdi ja melamiini monomeeride migratsioon melamiinplastist tehtud köögi- ja lauanõudest [13].

Uuriti kümne erineva kaubamärgi melamiinnõusid, igast brändist osteti võimalusel kolm eksemplari. Lisaks testiti lasteaias pikemat aega kasutusel olnud 11 tassi. Et kinnitada plastiku tüüp, teostati nõudel FT-IR spektroskoopia. Toidu mudelainena kasutati 3% äädikhapet, mis asendas happelisi toite ja jooke. Kemikaalide migratsioon määrati kindlaks spektrofotomeetriliselt [13].

Proovianumaid kuumutati 3% äädikhappega 70 °C 2 tundi ja 95 °C 30 minutit. Kuna tooted olid mõeldud korduvaks kasutamiseks, tehti kolm kuumutamistsükli. Formaldehüüdi ja/või melamiini migreerumine leiti seitsmel nõul kümnest, kuid tulemused jäid alla kehtestatud piirnõrmi. Uurimuse tulemused kinnitasid, et monomeeride migratsioon, eriti kokkupuutel kuumade ja happeliste toitudega, jätkub selle kasutusaja lõpuni. Sellest tulenevalt soovitasid uurimuse autorid pöörata rohkem tähelepanu kasutatud nõude testimisele [13].

1.10. Kokkuvõte 2010. aastal Ühendkuningriigis tehtud formaldehüüdi migratsiooni uurimistööst

Uurimistöö autoriteks olid E. L. J. Potter, E. L. Bradley, C. R. Davies, K. A. Barnes ja L. Castle. Uurimistöö originaalpealkirjaks on „Migration of Formaldehyde from Melamine-Ware“ ehk formaldehüüdi migratsioon melamiinist nõudest [14].

Uurimiseks soetati viiskümmend melamiinplastist nõud. Igast nõust osteti võimalusel üheksa eksemplari, et vajadusel täiendavaid katseid läbi viia. Plastiku tüübi kinnitamiseks tehti nõude materjalile FT-IR spektroskoopia. Toidu mudelainena kasutati 3% äädikhapet, kuna vastavalt regulatsioonidele peetakse seda simulanti kõige agressiivsemaks ja seega kõige tõhusamaks võimaliku kemikaalide migratsiooni uurimisel. Formaldehüüdi migratsioon määrati kindlaks spektrofotomeetriliselt [14].

Proove kuumutati 3% äädikhappega 70 °C juures 2 tundi. Tooteid, mille märgised keelasid kuuma toiduga kokkupuute, kuumutati 40 °C juures 1 tund. Kuna tooted olid mõeldud korduvaks kasutamiseks, tehti kuumutamist järjest kolm korda. Formaldehüüdi migreerumist leiti 43 proovist, millest 8 proovis ületas formaldehüüdi hulk seadusega kehtestatud piirnõrmi [14].

2. UURIMUSLIK OSA

Uurimuslik osa koosneb teemaga ja uurimusküsimustega seotud katsetest ja nende tulemustest. Katsete tegemiseks kontakteeruti Tallinna Tehnikaülikooliga, kust soovitati pöörduda Terviseametisse, kes oli meelsasti nõus koostööd tegema. Uurimusliku osa kõik katsed on autor teinud koostöös Terviseameti keemialabori töötajatega. Katsetega seonduvad andmetabelid ja fotomaterjalid on esitatud töö lisades.

2.1. Katsevahendid

Selles peatükis on välja toodud formaldehüüdi migratsioonikatses vajalikud vahendid ja seletused.

Spektrofotomeeter – seade, mis võimaldab mõõta neeldumist lainepikkusel 400 nm, mida kasutatakse formaldehüüdi määramiseks [15].

Mikropipetid mahuga kuni 1,0 ml – väikesed klaasist või plastmassist gradueeritud torukesed vedeliku ülekandmiseks või mõõtmiseks [16].

Mõõtkolvid mahuga 50 ml – täpse kontsentratsiooniga lahuste valmistamiseks kasutatavad seisukolvid [17].

Klaasmensuur – 20 ml mahuga silindriline anum vedeliku ligikaudseks mõõtmiseks [18].

Vesivann – laboriseade, kus soojendatakse ainet [19].

Termostaat – seade püsiva temperatuuri hoidmiseks [20].

2.2. Analüüsitud esemed

Autor otsis katsematerjaliks eelkõige laste nõusid. Aasia päritoluga nõud valiti seetõttu, kuna need olid ühed vähesed, mida autoril Eesti kaubandusvõrgust leida õnnestus. Tuntud kaubamärgiga toodeteks valiti beebipoes müüdavad Rootsi päritolu kausid, mis paistsid silma praktilisuse ja tugevuse poolest. Kulbid otsustati võtta analüüsimiseks, kuna nende katsetingimuse hulka kuulub ka 100 °C kuumutamine.

Melamiinplastist kausil „Planes Hoops Bowl“, päritolumaa Hiina (lisa 1, joonis 1), oli mäрге, mis keelas kasutamise mikrolaineahjus. Kausid osteti poeketist Prisma, kus leidub erinevaid kodumajapidamises kasutamiseks mõeldud tooteid. Katseteks osteti kolm kaussi, koguväärtusega 14,37 €.

Rootsi päritoluga melamiinplastkaasil „Libisemiskindla põhjaga kauss“ (lisa 1, joonis 2) olev mäрге keelas kasutamise mikrolaineahjus, kuid lubas pesemise nõudepesumasinas. Kausid

osteti poest BeebiCenter, mis tegeleb beebikaupade müügiga. Katseteks osteti kolm kaussi, koguväärtusega 24,90 €.

Hiina päritolu melamiinplastist kulbil „Kulp, valge melamiin“ (lisa 1, joonis 3) ei täheldatud täiendavaid kasutamisalaseid märgiseid. Kulbid osteti kauplusest Gemoss, mis spetsialiseerub toiduga tegelevate ettevõtete varustamisele. Katseteks osteti kolm kulpi, koguväärtusega 4,50 €.

2.3. Formaldehüüdi määramise metoodika

Katsematerjal viidi kilekotis hoiustatult Terviseameti keemialaborisse. Kausside pindala arvutamiseks kasutati migratsioonitestil kasutatavaid eksemplare, millest tulenevalt ostetigi vaid kolm eset. Pindala arvutamiseks kasutati tüvikoonuse valemit. Polümeeri tüübi määramist antud juhul ei teostatud, kuna vastavad sildid olid olemas kõigil nõudel.

Katsetes kasutatud nõusid eelnevalt ei pestud ega loputatud. Rootsis ja Hiinas toodetud kausi üks kolmest eksemplarist täideti eelnevalt 100 °C ehk keemistemperatuurini kuumutatud toidusimulandiga (lisa 2, joonis 2), milleks kasutati 3% äädikhapet, arvestades võimalikku kokkupuudet happelise toiduga (nt kissell). Kesklabori vanemspetsialisti valmistatud äädikhappe lahus pärines Terviseameti keemialaborist ja oli eelnevalt destilleeritud vees lahjendatud. Toidusimulandiga täidetud kausid asetati termostaati (lisa 2, joonis 3), kus neid kuumutati 2 tundi 100 °C. Väärkasutamise tõestusena oli märgata Rootsis toodetud kaussidele tekkinud pragusid.

Kuna kausid olid mõeldud korduvaks kasutamiseks, korrati kuumutamist kolm korda vahepeal lahust vahetades. Kolmanda testi lahus (lisa 2, joonis 1) võeti analüüsimiseks vastavalt alapeatükis 2.4.1 toodud metoodikale, mille järgi tehti spektrofotomeetriline analüüs, kasutades formaldehüüdi reageerimist pentaan-2,4-diooniga ammooniumatsetaadi juuresolekul. Proovi tugeva kollaka värvuse tõttu, mis viitas võimalusele, et analüüsi tulemus jääb kalibreerimisgraafiku piiridest välja, tehti ka lahuse viiekordne lahjendus, kus töödeldud mudelainet lisati viis korda vähem, reaktiivi algses koguses ja vett viis korda rohkem.

Kahe allesjäänud Rootsi ja Hiina kausi eksemplari formaldehüüdi määramise protsess oli eelnevaga sarnane. Kausid täideti eelnevalt 70 °C kuumutatud toidusimulandiga, milleks samuti kasutati 3% äädikhapet. Kausid toidusimulandiga asetati termostaati (lisa 2, joonis 4), kus neid kuumutati 2 tundi 70 °C. Kuumutamist korrati kolm korda. Kolmanda testi lahus võeti analüüsimiseks alapeatükis 2.4.1 näidatud metoodikaga. Katse paralleelide arv on näidatud lisa 3.

Kulpide pindala arvutamiseks kasutati samuti migratsioonitestil kasutatavaid eksemplare. Pindala arvutamiseks kasutati empiirilist meetodit (peatükk 1.7). Polümeeri tüübi määramist ei teostatud, kuna vastav märgistus oli olemas kõikidel kulpidel.

Kulbid sukeldati toidusimulanti, milleks valiti 3% äädikhape. Eset kuumutati koos toidusimulandiga pidevalt 2 tundi 100 °C (lisa 2, joonis 8), kuumutamise tsüklit korrati kolm korda. Kolmanda kuumutamise lõpuks oli märgata kulpide värvuse tuhmumist. Kolmanda testi lahus võeti analüüsimiseks. Proovi väga tugeva kollaka värvuse tõttu, mis viitas võimalusele, et analüüsi tulemus ei jää kalibreerimisgraafiku piiridesse, lahjendati lahust kümme korda, kus mudelainet lisati kümme korda vähem, reaktiivi algses koguses ja vett kümme korda rohkem.

2.4. Analüüs

Alljärgnev informatsioon on võetud standardi CEN/TS 13130-23:2005 [23] eestikeelsest variandist, mida autor sai kasutada Terviseameti laboris. Analüüsitakse migratsioonitestis saadud toidusimulante.

Analüüsi käik

50 ml mõõtekolbi pipeteeriti 20 ml destilleeritud vett ja lisati 5,0 ml vesimudellahust. Lisati 5,0 ml pentaan-2,4-diooni reaktiivi (pentaan-2,4-diooni ja ammooniumatsetaadi lahus), mis oli laboris varem valmistatud vastavalt standardmetoodikale [11]. Järgnes lahuse soojendamine vesivannil 40 °C 30 minutit.

Tühiproovi ettevalmistus

Pipeteeriti 20 ml destilleeritud vett, lisati 5,0 ml pentaan-2,4-diooni reaktiivi. Mõõtekolbi lisati destilleeritud vett 50 ml märgistuseni. Järgnes soojendamine vesivannil 40 °C 30 minutit (lisa 2, joonis 10).

Absorbtsiooni mõõtmine

Absorbtsiooni mõõdeti tühiproovi vastu proovianumates (lisa 2, joonis 11) spektrofotomeetriliselt lainepikusel 400 nm (lisa 2, joonis 12).

Formaldehüüdi kontsentratsiooni arvutus

Kontsentratsioon saadi kas otse kalibreerimisgraafikult või kasutades kalibreerimisvõrrandit: $y = a \times x + b$, kus y – formaldehüüdi absorptsiooni väärtus, a – kalibreerimissirge tõusunurga tangens, b – kalibreerimissirge lõikepunkt ja x – formaldehüüdi kontsentratsioon (mg/kg). Autor kasutas kalibreerimisgraafikut, mis oli varem koostatud Terviseameti laboris.

Formaldehüüdi migratsiooni arvutus

Aluseks võeti uuritava eseme maht või materjali pindala ja toidu mudelaine mahu suhe. Valemiks oli: $M = \frac{C \times S}{V}$, kus M – migratsioon mg/kg kohta, C – kalibreerimisgraafikult saadud

kontsentratsioon mg/kg kohta, S – toiduga kontaktis olev pindala ruutdetsimeetrites (dm^2) ja V – eseme maht liitrites (l).

Kui uuritud eseme maht oli alla 500 ml, kohaldati arvutustes pindala ja mahu suhet 6 dm^2 1 kg toidu kohta. Seda kasutati uuritavate Rootsi (300 ml) ja Hiina (250 ml) kausside puhul.

Kui uuritud eseme maht oli üle 500 ml, kasutati tulemuste arvutamisel reaalselt pindala ja mahu suhet. Seda kasutati uuritavate kulpide puhul. Sukeldamiseks kasutati 800 ml lahust.

3. TULEMUSED

Migratsioonitesti tulemused saadi läbiviidud katsetest. Migratsioonikatsete tulemuste saamiseks tehtud arvutused on leitavad lisas 3.

Hiina päritoluga kausi formaldehüüdi migratsiooni tulemus 2 tundi 100°C kuumutades oli 14,9 mg/kg kohta. Sama toote formaldehüüdi migratsioon 2 tundi 70°C kuumutamise puhul oli 1,3 mg/kg.

Rootsi päritoluga kausi formaldehüüdi migratsiooni tulemus 2 tundi 100°C kuumutades oli 18 mg/kg kohta. Kausi formaldehüüdi migratsioon madalamal temperatuuril (2 tundi ja 70°C) oli 2,7 mg/kg.

Hiina päritoluga kulpide (kolme määramise keskmine) formaldehüüdi migratsioon 2 tunni jooksul keetes (100°C) oli 199,3 mg/kg.

Arvestades, et formaldehüüdi migratsiooni piirnorm Euroopa riikides ja Eestis on 15 mg/kg [3], ületas selle kaks katsetulemust viiest. Pidades silmas, et kausside kasutustingimused ei luba 100°C kuumust, ületas formaldehüüdi migratsioon ettenähtud piirnormi tegelikult vaid kulpidest.

Analüüside kvaliteedi tagas Terviseameti juhtivspetsialist K. Tammearu.

Võrreldes varasemate uurimistöödega [13, 14] viidi läbi vähem katseid. Vastupidiselt Taanis tehtud uurimusele [13] esines käesoleva töö katsetes piirnormi ületamist. Viimast täheldati ka Ühendkuningriigis tehtud töös [14]. Mõlemad uurimused sarnanesid autori omaga, kuid ei pööranud tähelepanu Hiina ja Euroopa päritolu nõude erinevusele. Samuti kasutati mõnevõrra erinevaid temperatuuri ja aja suhteid.

5. JÄRELDUSED

Uurimistöö käigus oli autoril võimalik avardada oma silmaringi ja tutvuda teemaga, mis on tõstatanud palju küsimusi ning usaldamatust.

Uurimistöö raames informatsiooni otsides pani autor tähele mitte ainult melamiinplastist nõudega ja formaldehüüdi migratsiooniga seotud muresid, vaid ka paljude teiste materjalide võimalikku ohtu laste, täiskasvanute ja ka loomade tervisele. See süvendas autori arvamust, et sarnaseid uurimusi on vaja ka tulevikus teha, et adekvaatselt hinnata oma pere, lähedaste ja tuttavate ohutust.

Antud uurimistöö tulemused näitavad, et melamiinplastist nõudest eraldub formaldehüüdi, mis piirnormi ületades ohustab tervist. Migreerunud formaldehüüdi hulk on oluliselt kõrgem, kui nõud kuumutatakse keemistemperatuuril. Tulemused näitavad, et söögi valmistamiseks kasutatavad melamiinplastist kulbid ei vasta määruste kohasele piirnormile ja seega ei tohiks neid kasutada.

6. KOKKUVÕTE

Melamiinplastist toidunõud sisaldavad potentsiaalselt ohtlikke aineid, mis kokkupuutel kuumuse või kuuma toiduga eralduvad. Mida suurem on kuumus ja pikem kontaktaeg, seda kõrgem on migratsiooni tase.

Aasia päritolu, kuid kõrgemast hinnaklassist kausside formaldehüüdi migratsioon oli väiksem ning näitas seega plasti veidi paremat kvaliteeti kui Rootsi kaubamärgi oma. Samas kumbki toode ei ületanud nõuetekohasel kasutamisel piirnorme. Aasia päritoluga madalast hinnaklassist kulbid näitasid potentsiaalselt tervisele ohtlikku formaldehüüdi sisaldust.

Kulunud või pragunenud plastist toidunõude kasutamisel võib olla oht inimese tervisele. Samuti ei ole soovitatav kasutada söögitegemisel plastesemeid (nt kulbid), mis on kontaktis tulikuuma toiduga.

Uurimusliku osa teine hüpotees pidas täielikult paika, sest Rootsi päritolu lastekausist eraldunud formaldehüüdi tase jäi oluliselt alla piirnormi, ning esimene hüpotees kehtis osaliselt. Nimelt üks kahest Aasia päritoluga nõust ületas formaldehüüdi migreerumise piirnormi, teine mitte.

Kui kasutada melamiinplastnõusid ainult sooja toidu puhul ja neid õigesti käsitseda, on need lastenõudena hea valik, kuna on vastupidavad ja kauni välimusega. Kui aga soovitakse nõusid pesta nõudepesumasinas ja kasutada kuuma toidu puhul, on parem valida mõnest muust materjalist nõu.

Edaspidiseks uurimiseks võiks analüüsitavateks esemeteks valida ka kasutatud nõusid, samuti võiks teha katseid melamiinplastnõudega, mida on pestud nõudepesumasinas ja kuumutatud mikrolaineahjus.

Uurimistöö valmimisel olid suureks abiks uurimistöö juhendaja Maarika Avloi, Terviseameti keemialabori juhataja Aare Laht, juhtivspetsialist Kristi Tammearu ja vanemspetsialist Anu Umbleja.

7. SUMMARY

Migration of Formaldehyde from Melamine-Ware

The aim of the research was to study the migration of formaldehyde from melamine plastic dishes. The comparison of dishes of Asian origin to dishes of a trustworthy company (from Sweden) was also planned.

To carry out the tests, dishes were exposed to the food simulant 3% acetic acid solution under conditions representing their worst foreseeable use. Formaldehyde in food simulants was determined spectrophotometrically. Tests were carried out in 70 °C and 100 °C heat.

Results showed that when exposed to extreme heat, the migration of formaldehyde will increase. That means if kitchen utensils made of melamine plastic remain in boiling food or are filled with it for a longer period of time, concentrations of the monomeric formaldehyde that can be dangerous for human health can transfer into the food.

When choosing between melamine plastic and other types of dishes, the consideration of proper use and dishwasher use shall be done. If using dishes for hot beverages as well as foods and washing them in a dishwasher is inevitable, then using melamine plastic dishes should be avoided.

8. KASUTATUD ALLIKAD

1. Sotsiaalministeeriumi veebileht. Kemikaalimaailm.
2. <http://kemikaalimaailm.sm.ee/kemikaalid/formaldehuud.html> (13.02.2016)
3. Karik, H. 1987. Üldine keemia. Tallinn: Valgus.
4. Riigi Teataja akt.
5. <https://www.riigiteataja.ee/akt/77521.txt> (13.02.2016)
6. Tarbijatele suunatud keemiliste analüüside sait. Labdoor.
7. <https://labdoor.com/article/melamine-an-in-depth-look-at-the-toxic-chemical-in-our-kitchen> (13.02.2016)
8. Ajaleht. USA Today.
9. http://usatoday30.usatoday.com/money/industries/2007-04-19-pet-food-usat_n.htm (27.02.2016)
10. Loog, O. Timotheus H. Järv J. 2012. Orgaanilised polümeerid. Tartu: Tartu Ülikooli Kirjastus
11. Tartu Tervishoiu Kõrgkooli e-õppe veebileht. Kliiniline keemia.
12. <https://sites.google.com/site/kliinilinekeemiaueldosai/ss/optilised-meetodid> (27.02.2016)
13. Lapsevanema blogi. Eat + Be + Live.
14. <http://eatbelive.com/2011/04/19/is-melamine-dinnerware-safe/> (27.02.2016)
15. Blogi. Apartment therapy.
16. <http://www.apartmenttherapy.com/melamine-madnes-140976> (27.02.2016)
17. Lapsevanema blogi. Safe Mama
18. <http://safemama.com/2008/10/07/what-is-melamine-a-crash-course/> (27.02.2016)
19. Katsete läbiviimise juhend.
20. <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC64903/lbna24815enn.pdf> (2.04.2016)
21. Põllumajandusministri määrus.
22. https://www.riigiteataja.ee/akt/1071/1201/4002/PM_m93_lisa3.pdf (2.04.2016)
23. Taani uurimistöö.
24. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00577569/document> (26.03.2016)
25. Ühendkuningriigi uurimistöö
26. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00593889/document> (26.03.2016)
27. Eesti keele seletav sõnaraamat.
28. <http://www.eki.ee/dict/ekss/index.cgi?Q=spektrofotomeeter&F=M> (23.01.2016)
29. Eesti keele seletav sõnaraamat.
30. <http://www.eki.ee/dict/ekss/index.cgi?Q=pipett&F=M> (23.01.2016)
31. Eesti keele seletav sõnaraamat.

32. <http://www.eki.ee/dict/ekss/index.cgi?Q=m%C3%B5%C3%B5tekolb&F=M>
(23.01.2016)
33. Eesti keele seletav sõnaraamat.
34. <http://www.eki.ee/dict/ekss/index.cgi?Q=mensuur&F=M> (23.01.2016)
35. Eesti keele seletav sõnaraamat.
36. <http://www.eki.ee/dict/ekss/index.cgi?Q=veevann&F=M> (23.01.2016)
37. Eesti keele seletav sõnaraamat.
38. <http://www.eki.ee/dict/ekss/index.cgi?Q=termostaat&F=M> (23.01.2016)
39. Tamm, L. Tamm, T. Tuulmets, A. 2009. Keemia mõisted gümnaasiumile. Tartu: Tartu Ülikooli Kirjastus.
40. Lippmaa, H. 2001. Polümeerisõnastik. Tallinn: Euroülikool
41. Metrology and Testing Czech Office for Standards. 2005. CSN P CEN/TS 13130-23 -
Materials and articles in contact with foodstuffs – Plastics substances subject to
limitation – Part 23: Determination of formaldehyde and hexamethylenetetramine in
foods.

LISAD

Lisa 1. Katseesemed

Lisa 2. Katsevahendid

Lisa 3. Katsetulemused

Lisa 1. Katseesemed



Joonis 1. Melamiinplastkauss „Planes Hoops Bowl“ (Hiina)



Joonis 2. Melamiinplastkauss „Libisemiskindla põhjaga kauss“ (Rootsi)



Joonis 3. Melamiinplastkulp „Kulp, valge melamiin“ (Hiina)

Lisa 2. Katsevahendid



Joonis 1. Formaldehüüdi sisaldavad lahused



Joonis 2. 3% äädikhappe kuumutamine



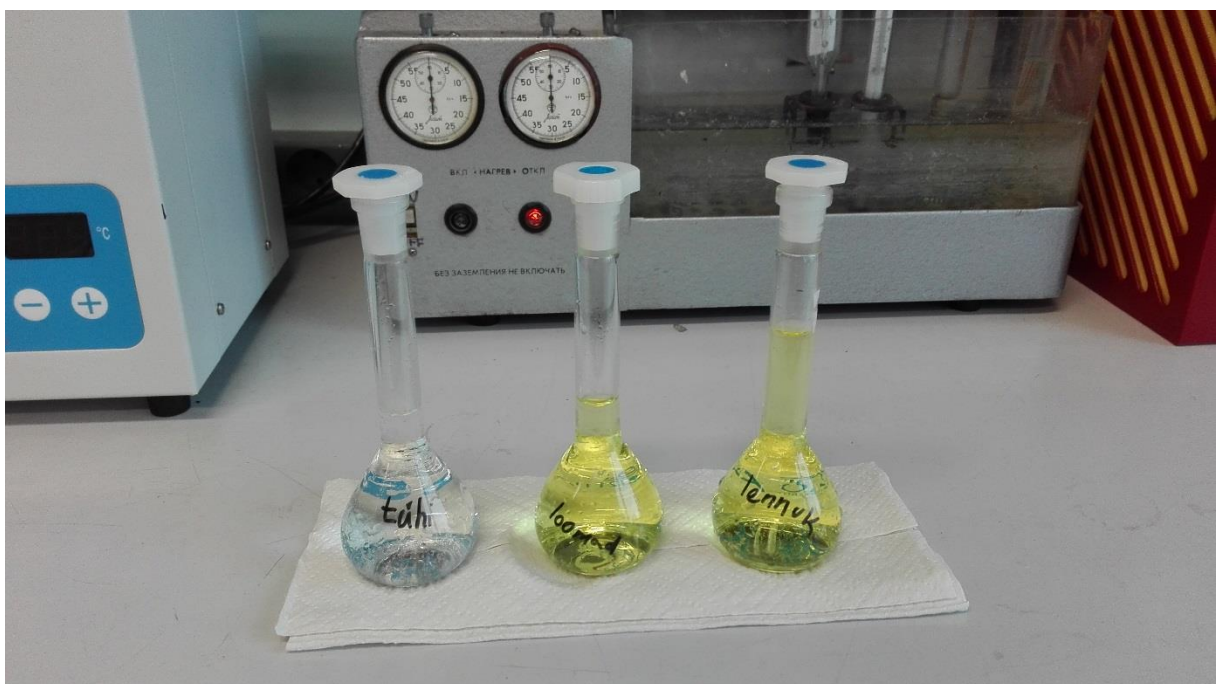
Joonis 3. Väike termostaat



Joonis 4. Suur termostaat



Joonis 5. Katsevahendid



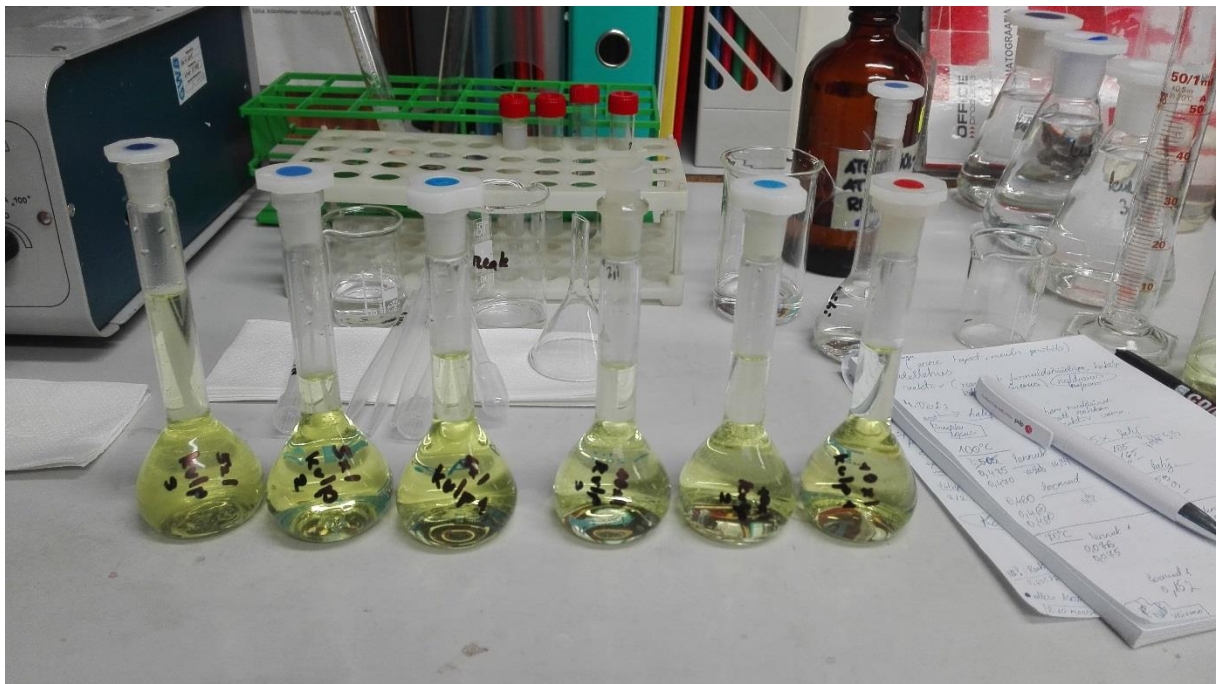
Joonis 6. Tühiproov ja kausside proovid



Joonis 7. Eelmise joonise proovid ja viiekordsed lahjendused



Joonis 8. Melamiinplastist kulbid



Joonis 9. Kulpide proovid



Joonis 10. Vesivann



Joonis 11. Proovianumad



Joonis 12. Спектрофотомеетер

Lisa 3. Katsetulemused

Tabel 1. „Planes Hoops Bowl“, temperatuur 70 °C

Lennuk	2 h 70 kraadi								
r suur	0,63	dm	S kül	1,76	dm2	S kogu	2,15	dm2	
r väike	0,35	dm	S (põhi)	0,38	dm2	S/V nom (mg/kg)	6	(mg/kg)	
h	0,5	dm							
	Katse pindala, dm2	V katse, L	Kalibr. Graafiku lt saadud tulemus , mgkg	S/V katse (mg/kg):	SUHE S/V nom : S/V katse	Kalibr. Graafikult saadud tulemus * SUHE, mg/kg	Kesk, mg/kg	MM 17%, mg/kg	Kesk - MM17% , mg/kg
1.paralleel	2,15	0,250	2,29	8,6	0,698	1,60	1,6	0,3	1,3
2.paralleel	2,15	0,250	2,32	8,6	0,698	1,62			

Tabel 2. „Planes Hoops Bowl“, temperatuur 100 °C

Lennuk	2 h 100 kraadi									
r suur	0,63	dm	S kül	1,76	dm2	S kogu	2,15	dm2		
r väike	0,35	dm	S (põhi)	0,38	dm2	S/V nom (mg/kg)	6	(mg/kg)		
l	0,5	dm								
	Katse pindala, dm2	V katse, L	Kalibr. Graafiku lt saadud tulemus , mgkg	Kalibr. Graafiku lt saadud tulemus * lahjend us, mgkg	S/V katse (mg/kg):	SUHE S/V nom : S/V katse	Kalibr. Graafikult saadud tulemus * SUHE, mg/kg	Kesk, mg/kg	MM 17%, mg/kg	Kesk - MM17%, mg/kg
1.paralleel	2,15	0,250	5,13	25,68	8,6	0,698	17,91	17,9	3,0	14,9
				5x lah						

Tabel 3. „Libisemiskindla põhjaga kauss“, temperatuur 70 °C

Loomad	2 h 70 kraadi								
r suur	0,6	dm	S kül	1,41	dm ²	S kogu	2,05	dm ²	
r väike	0,45	dm	S (põhi)	0,64	dm ²	S/V nom (mg/kg)	6	(mg/kg)	
h	0,4	dm							
	Katse pindala, dm ²	V katse, L	Kalibr. Graafiku It saadud tulemus, mg/kg	S/V katse (mg/kg):	SUHE S/V nom : S/V katse	Kalibr. Graafikult saadud tulemus * SUHE, mg/kg	Kesk, mg/kg	MM 17%, mg/kg	Kesk - MM17%, mg/kg
1.paralleel	2,05	0,300	4,72	6,8	0,880	4,15	3,3	0,6	2,7
2.paralleel	2,05	0,300	2,80	6,8	0,880	2,47			
Paralleelide erinevus		40,6 %	tingitud katsekehade mittehomogeensusest.						

Tabel 4. „Libisemiskindla põhjaga kauss“, temperatuur 100 °C

	Loomad	2 h 100 kraadi								
r suur	0,6	dm	S kül	1,41	dm2	S kogu	2,05	dm2		
r väike	0,45	dm	S (põhi)	0,64	dm2	S/V nom (mg/kg)	6	(mg/kg)		
l	0,4	dm								
	Katse pindala, dm2	V katse, L	Kalibr. Graafikult saadud tulemus, mgkg	Kalibr. Graafikult saadud tulemus* lahjendus, mgkg	S/V katse (mg/kg):	SUHES/V nom : S/V katse	Kalibr. Graafiku lt saadud tulemus * SUHE, mg/kg	Kesk, mg/kg	MM 17%, mg/kg	Kesk - MM17% , mg/kg
1.paralleel	2,05	0,300	4,941	24,70	6,8	0,880	21,74	21,7	3,7	18,0
				5x lah						

Tabel 5. „Kulp, valge melamiin“, temperatuur 100 °C

2 h 100 kraadi		kulp								
	Katse pindala, dm ²	V katse, L	Kalibr. Graafiku It saadud tulemus, mg/kg	Kalibr. Graafiku It saadud tulemus * lahjendus, mg/kg	S/V katse (mg/kg):	SUHE S/V nom : S/V katse	Kalibr. Graafikult saadud tulemus * lahjendus * SUHE, mg/kg	Kesk, mg/kg	MM 17%, mg/kg	Kesk - MM17%, mg/kg
1.paralleel	2,0	0,800	8,32	83,23	2,5	2,412	200,76	199,3	33,9	165,4
2.paralleel	2,0	0,800	8,23	82,27	2,5	2,400	197,46			
3.paralleel	2,0	0,800	8,32	83,23	2,5	2,400	199,75			
				10x lah						